



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ



YENİ MOLEKÜLER İYON ALGILAYICILARIN
SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Ömer Kaan KOÇ

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ MOLEKÜLER İYON ALGILAYICILARIN
SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Ömer Kaan KOÇ

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 16/06/2017

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Hava ÖZAY

ÇANAKKALE

Ömer Kaan KOÇ tarafından Doç. Dr. Hava ÖZAY yönetiminde hazırlanan ve 16/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Yeni Moleküler İyon Algılayıcıların Sentezi ve Uygulamaları” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

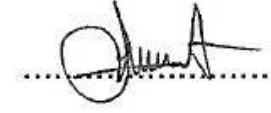
Doç Dr. Hava ÖZAY

Başkan



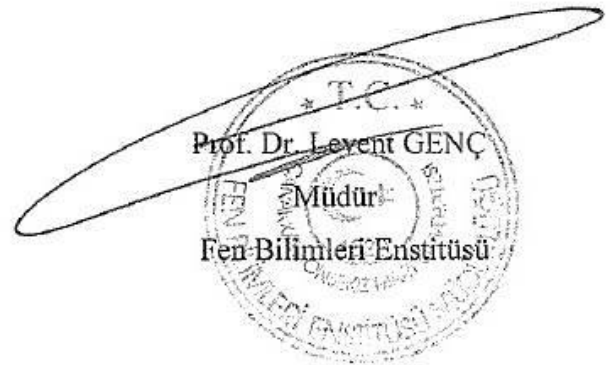
Doç. Dr. Sema EKİCİ

Üye



Yrd. Doç. Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Üye



Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2016-1060

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Ömer Kaan KOÇ


TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Hava ÖZAY'a, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen sevgili arkadaşlarıma ve hayatımın her evresinde bana maddi ve manevi destek olan değerli babam Yurdaer KOÇ'a, değerli annem Suzan KOÇ'a ve sevgili kardeŐim Hakan KOÇ'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Ömer Kaan KOÇ
anakkale, Haziran 2017



SİMGELER VE KISALTMALAR

λ	Lamda
μL	Mikrolitre
μM	Mikromolar
ν	Frekans
π	Pi
σ	Sigma
ϵ	Molar absorptivite
%	Yüzde
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
^{13}C	Karbon 13
^1H	Hidrojen 1
A	Absorbans
ACN	Akrilonitril
Ag^+	Gümüş
Al^{3+}	Alüminyum(III)
ark.	Arkadaşları
As^{3+}	Arsenik(III)
As^{5+}	Arsenik(V)
b	Işın yolu
Ba^{2+}	Baryum(II)
Br^-	Bromür
$\text{C}=\text{N}$	İmin
$\text{C}=\text{O}$	Karbonil
$\text{C}\equiv\text{N}$	Nitril
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etil alkol (etanol)
Ca^{2+}	Kalsiyum(II)
Ca_2CO_3	Kalsiyum karbonat
Cd^{2+}	Kadmiyum(II)
CDCl_3	Döterokloroform
CH_3CN	Asetonitril
CH_3COO^-	Asetat
CH_3OH	Metil alkol (metanol)

CHCl ₃	Kloroform
Cl ⁻	Klorür
cm	Santimetre
cm ⁻¹	Santimetre üzeri -1
CN ⁻	Siyanür
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
Co ²⁺	Kobalt(II)
CO ₃ ²⁻	Karbonat
Cr ³⁺	Krom(III)
Cr ⁶⁺	Krom(VI)
Cu ²⁺	Bakır(II)
CuI	Bakır(I) iyodür
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribo nükleik asit
ekiv.	Ekivalent
EN	Erime noktası
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etil alkol (etanol)
F ⁻	Florür
Fe ²⁺	Demir(II)
Fe ³⁺	Demir(III)
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
g	Gram
H ₂ O	Hidrojen dioksit (su)
H ₂ PO ₄ ⁻	Dihidrojen fosfat
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat
HEPES	4-(2-Hidroksietil)piperazin-1-ethansülfonik asit
Hg ²⁺	Civa(II)
HN _{a2} PO ₄ .2H ₂ O	Sodyum fosfat dibazik dihidrat

HNO ₂	Nitröz asidi
HSO ₄ ⁻	Bisülfat
I ⁻	İyodür
I _{max}	Yoğunluk maksimum (insensity maximum)
İTK	İnce tabaka kromatografisi
K ⁺	Potasyum
K _{ass}	Etkileşim sabiti
KBr	Potasyum bromür
KMnO ₄	Potasyum permanganat
KOH	Potasyum hidroksit
M	Molar
mg	Miligram
Mg ²⁺	Magnezyum(II)
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
Mn ²⁺	Mangan(II)
N=N	Azo
Na ⁺	Sodyum
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaCN	Sodyum siyanür
NaN ₃	Sodyum azit
NaNO ₂	Sodyum nitrit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaSO ₄	Sodyum sülfat
NH ₃	Amonyak
Ni ²⁺	Nikel(II)
nm	Nanometre
nM	Nanomolar
NMR	Nükleer manyetik rezonans
NO ₂ ⁻	Nitrit
NO ₃ ⁻	Nitrat
o-	Orto

OH	Hidroksi
örn	Örneğin
P	Işın gücü
p-	Para
Pb ²⁺	Kurşun(II)
pH	Hidrojen gücü (Power of hydrogen)
pKa	Asitlik sabiti
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin
PO ₄ ³⁻	Fosfat
ppm	Milyonda bir birim (parts per million)
RNA	Ribo nükleik asit
S ²⁻	Sülfür
SCN ⁻	Tiyosiyonat
SO ₂	Kükürt dioksit
SO ₄ ²⁻	Sülfat
T	Geçirgenlik
TBTA	Tris[(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]amin
TCEP	Tris(2-karboksietil)fosfin
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
v/v	Hacim/hacim
Zn ²⁺	Çinko(II)

ÖZET

YENİ MOLEÜLER İYON ALGILAYICILARIN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Ömer Kaan KOÇ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hava ÖZAY

16/06/2017, 111

Bu çalışmada, sulu ortamda iyonik türlere seçimli ve literatürde daha önce uygulaması gerçekleştirilmemiş yeni moleküler iyon algılayıcıları sentezlendi. Moleküler algılayıcılar anyon ve katyon seçimli olacak şekilde iki ayrı grupta tasarlandı. Anyon seçimli olan (35), (36), (37) ve (39) moleküler algılayıcıları yapılarında azo kromofor grubu içeren bileşikler iken, katyon seçimli olan (42) moleküler algılayıcısı ise yapısında 1,2,3-triazol halkası içeren rhodamin 6G türevi bileşiktir. Sentezlenen tüm moleküler algılayıcıların yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektroskopisi ve element analizi yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

Yapıları aydınlatılan moleküler algılayıcıların sulu ortamda sensör özellikleri ayrı ayrı araştırıldı. Bu doğrultuda (35), (36), (37) ile (39) için EtOH/H₂O (1:1) ve (42) için CH₃CN/H₂O (9:1) çözücü karışımı ortamı kullanıldı. Sensör özellikleri kapsamında moleküler algılayıcıların görsel ve spektrofotometrik olarak seçimli oldukları türler, bu seçimliliklere yarışmalı anyon ve katyonların etkileri, moleküler algılayıcıların seçimli oldukları türlere ait tayin limitleri ve seçimli oldukları türler ile stokiyometrik bağlanma oranları belirlendi. Tüm bu çalışmalar sonucunda moleküler algılayıcıların etkileşimde buldukları iyonik türe karşı son derece hassas ve yüksek seçimli birer sensör oldukları belirlendi.

Anahtar sözcükler: Moleküler Algılayıcı, İyonik Tür, Anyon, Katyon, Seçimlilik, Spektrofotometrik Yöntem.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF NEW MOLECULAR ION SENSORS

Ömer Kaan KOÇ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hava ÖZAY

16/06/2017, 111

In this study, novel molecular ion sensors, which have not been synthesized before and are selective for ionic species in aqueous medium, were obtained. Molecular sensors were designed in two separate groups as anion and cation selective. The anion-selective compounds (**35**), (**36**), (**37**) and (**39**) contain compounds of the azo chromophore group in their molecular recognition. The molecular sensor (**42**), which is cation-selective, is the rhodamin 6G derivative compound containing 1,2,3-triazole ring in its structure. Structures of all synthesized molecular sensors were characterized using FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spectroscopy and element analysis methods.

The sensor properties of the molecular sensors were investigated separately in the aqueous environment. In this direction, EtOH/H₂O (1:1) solvent mixture was used for (**35**), (**36**), (**37**) and (**39**), and CH₃CN/H₂O (9:1) solvent mixture was used for (**42**). Within the scope of the sensor properties, the types of molecular sensors were chosen visually and spectrophotometrically, the selectivities were determined by the effects of competitive anions and cations, the limits of choice for the species of molecular sensors, and the species of choice and the stoichiometric binding ratios. As a result of all these studies, it has been determined that molecular sensors are highly sensitive and highly selective sensors against the ionic species they interact with.

Keywords: Molecular Sensor, Ionic Species, Anion, Cation, Selectivity, Spectrophotometric Method.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Algılayıcılar.....	1
1.1.1. Algılayıcı Çeşitleri.....	1
1.1.1.1. Algılama Türüne (Giriş Büyüklüğüne) Göre Algılayıcı Çeşitleri.....	2
1.1.1.2. Beslenme İhtiyacına Göre Algılayıcı Çeşitleri.....	6
1.1.1.3. Çıkış Büyüklüğüne Göre Algılayıcı Çeşitleri.....	7
1.1.2. Moleküler Algılayıcıların Genel Yapısı	8
1.1.2.1. Moleküler Algılayıcıların Algılama Birimleri.....	8
1.1.2.2. Moleküler Algılayıcıların Sinyal Birimleri	12
1.2. İyonik Türler	15
1.2.1. Yeraltı Sularında Bulunan İyonik Türler.....	15
1.2.2. İyonik Türlerin Canlı Organizmalardaki Etkileri	16
1.3. Diazonyum Tuzlarının Oluşumu ve Kenetlenme Reaksiyonları	19
1.3.1. Diazonyum Tuzlarının Oluşumu	20
1.3.2. Diazonyum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları	21
1.4. "Click" Kimyası ve Metal Katalizli Azit-Alkin "Click" Reaksiyonları	22
1.4.1. "Click" Kimyası	22
1.4.2. Metal Katalizli Azit-Alkin "Click" Reaksiyonları	23
1.5. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	26
1.5.1. Elektronik Geçiş Türleri	28
1.5.2. Organik Bileşiklerin Belirgin Mor Ötesi-Görünür Bölge Soğurmaları.....	30
1.5.2.1. Sadece σ Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları	31
1.5.2.2. n Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları.....	31

1.5.2.3. π Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları.....	31
1.5.3. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları	32
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	37
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT	46
3.1. Materyal	46
3.1.1. Kullanılan Malzemeler	46
3.1.2. Kullanılan Araç, Gereç ve Cihazlar.....	47
3.2. Yöntem.....	48
3.2.1. Moleküler Algılayıcıların Sentezi	48
3.2.1.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sentezi	48
3.2.1.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sentezi	48
3.2.1.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sentezi	49
3.2.1.4. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'un Sentezi	50
3.2.1.5. Bisrhodaminksilen (42)'in Sentezi	51
3.2.2. UV-Vis Spektrum Deneyleri İçin Genel Prosedür	53
3.2.3. ¹ H-NMR Deneyleri İçin Genel Prosedür.....	53
3.2.4. Test Kâğıdı Uygulamaları	54
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	55
4.1.Moleküler Algılayıcıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	55
4.1.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu	55
4.1.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu	56
4.1.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu ..	57
4.1.4. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'un Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu	57
4.1.5. Bisrhodaminksilen (42)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	58
4.2.Moleküler Algılayıcıların Sensor Uygulamaları.....	59
4.2.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sensor Uygulamaları	60
4.2.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sensor Uygulamaları	67
4.2.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sensör Uygulamaları	74
4.2.4. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'un Sensör Uygulamaları	83
4.2.5. Bisrhodaminksilen (42)'in Sensör Uygulamaları	91

BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR	103
EKLERİ	I
EK 1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in FT-IR Spektrumu.....	II
EK 2. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in ¹ H NMR Spektrumu	III
EK 3. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in ¹³ C NMR Spektrumu	IIV
EK 4. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in FT-IR Spektrumu.....	V
EK 5. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in ¹ H NMR Spektrumu.....	VI
EK 6. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in ¹³ C NMR Spektrumu	VII
EK 7. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in FT-IR Spektrumu	VIII
EK 8. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in ¹ H NMR Spektrumu.....	IX
EK 9. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in ¹³ C NMR Spektrumu.....	X
EK 10. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'ün FT-IR Spektrumu	XI
EK 11. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'ün ¹ H NMR Spektrumu.....	XII
EK 12. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'ün ¹³ C NMR Spektrumu	XIII
EK 13. Bisrhodaminksilen (42)'in FT-IR Spektrumu.....	XIV
EK 14. Bisrhodaminksilen (42)'in ¹ H NMR Spektrumu	XV
EK 15. Bisrhodaminksilen (42)'in ¹³ C NMR Spektrumu	XVI
ÖZGEÇMİŞ	XVII

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Konum anahtarında kullanılan bir mekanik algılayıcının şematik gösterimi.....	2
Şekil 1.2. Foto elektriksel algılayıcının şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Manyetik algılayıcının şematik gösterimi	3
Şekil 1.4. Elektrokimyasal algılayıcının şematik gösterimi	5
Şekil 1.5. Biyo algılayıcının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.6. Analog sinyalin şematik gösterimi	7
Şekil 1.7. Dijital sinyalin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.8. Moleküler algılayıcının şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.9. Algılama birimi olarak yapısında tiyöüre grubu içeren (1)'in anyon ile etkileşimi.....	9
Şekil 1.10. Algılama birimi olarak yapısında fenol grubu içeren (2)'nin anyon ile etkileşimi.....	10
Şekil 1.11. Algılama birimi olarak yapısında pirol türevi grup içeren (3)'ün anyon ile etkileşimi.....	10
Şekil 1.12. Algılama birimi olarak nükleofilik katılma merkezi içeren (4)'ün anyon ile etkileşimi.....	11
Şekil 1.13. Algılama birimi olarak elektrostatik etkileşime girebilen donör atomlar içeren (5)'in katyon ile etkileşimi.....	12
Şekil 1.14. Sinyal birimi olarak yapısında nitrofenil grupları içeren (6)'nın anyon ile etkileşimi.....	13
Şekil 1.15. Sinyal birimi olarak yapısında azo kromofor grubu içeren (7)'nin anyon ile etkileşimi.....	14
Şekil 1.16. Sinyal birimi olarak yapısında rhodamin türevi grup içeren (8)'in katyon ile etkileşimi.....	15
Şekil 1.17. Karasız alifatik diazonyum tuzunun elde edilme reaksiyonu.....	19
Şekil 1.18. Kararlı aromatik diazonyum tuzunun elde edilme reaksiyonu.....	20
Şekil 1.19. Farklı asitler kullanılarak nitröz asidinin elde edilme reaksiyonları	20
Şekil 1.20. Azo boyar madde olan (10)'un sentez şeması	21
Şekil 1.21. Azo boyar madde olan (11a) ve (11b)'nin sentez şeması	22
Şekil 1.22. Fenolat anyonu olan (12) ile azo boyar madde sentezi	22
Şekil 1.23. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda gerçekleşen “click” reaksiyonları.....	24
Şekil 1.24. “Click” reaksiyonlarında en fazla kullanılan ligandların yapıları	25
Şekil 1.25. Cu(I) katalizörlüğünde gerçekleşen “click” reaksiyonunun ayrıntılı mekanizması	26
Şekil 1.26. Elektronik geçiş türleri	28
Şekil 1.27. C-C kromoforu için geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi	29
Şekil 1.28. C-NH ₂ kromoforu için $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi.....	29
Şekil 1.29. İzole C=C kromoforu için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi	30
Şekil 1.30. İzole C=O kromoforu için $n \rightarrow \pi^*$ geçişi.....	30
Şekil 2.1. (15)'in sentez şeması	36
Şekil 2.2. (16)'nın sentez şeması	36
Şekil 2.3. (18)'in sentez şeması	37
Şekil 2.4. (20)'nin sentez şeması	38
Şekil 2.5. (23)'ün sentez şeması	39
Şekil 2.6. (24)'ün sentez şeması	40
Şekil 2.7. (27)'nin sentez şeması	41
Şekil 2.8. (29)'ün sentez şeması	42

Şekil 2.9. (31)'in sentez şeması	43
Şekil 2.10. (34)'ün sentez şeması	45
Şekil 3.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sentez Şeması.....	48
Şekil 3.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sentez Şeması.....	49
Şekil 3.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sentez Şeması	50
Şekil 3.4. 2-Amino-9-Fluorenon (38)'un Sentez Şeması	50
Şekil 3.5. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'un Sentez Şeması.....	51
Şekil 3.6. 1,2-Bis(Azidometil)-Benzen (40)'in Sentez Şeması	52
Şekil 3.7. (41)'e ait sentez şeması.....	52
Şekil 3.8. Bisrhodaminsilen (42)'in Sentez Şeması.....	53
Şekil 4.1. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri	60
Şekil 4.2. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 4.3. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 490 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (35), 2: (35)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	61
Şekil 4.4. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (35)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 490 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (35), 2: (35)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	62
Şekil 4.5. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki CN ⁻ iyonunu (0–100 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 4.6. (35)'in CN ⁻ iyonları için önerilen algılama mekanizması	64
Şekil 4.7. (35) (25 µM) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 490 nm dalga boyunda okunan maksimum absorpsiyon değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği	64
Şekil 4.8. (35) ile CN ⁻ iyonlarının bağlanma stokiometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği	65
Şekil 4.9. (35) ile CN ⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği	66
Şekil 4.10. (35)'in test kâğıdı uygulaması	67
Şekil 4.11. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri	67
Şekil 4.12. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	68
Şekil 4.13. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 412 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (36), 2: (36)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	68
Şekil 4.14. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (36)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 412 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (36), 2: (36)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	69
Şekil 4.15. EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki CN ⁻ iyonunu (0–100 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları	70
Şekil 4.16. (36)'nın CN ⁻ iyonları için önerilen algılama mekanizması	71
Şekil 4.17. (36) (25 µM) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 412 nm	

	dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği	71
Şekil 4.18.	(36) ile CN ⁻ iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği	72
Şekil 4.19.	(36) ile CN ⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği	73
Şekil 4.20.	(36)'nın test kâğıdı uygulaması	74
Şekil 4.21.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünümleri	74
Şekil 4.22.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	75
Şekil 4.23.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 480 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (37), 2: (37)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻ , 13: S ²⁻).....	75
Şekil 4.24.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı CN ⁻ tuzları varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	76
Şekil 4.25.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 480 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (37), 2: (37)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻ , 13: S ²⁻).....	77
Şekil 4.26.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki CN ⁻ iyonunu (0–140 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları	78
Şekil 4.27.	(37) (25 µM) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 480 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği.....	79
Şekil 4.28.	(37) ile CN ⁻ iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği	80
Şekil 4.29.	(37) ile CN ⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği	81
Şekil 4.30.	(37) ile farklı ekivalentte CN ⁻ iyonu eklenerek elde edilen (37)-CN'ye ait ¹ H NMR spektrumları	82
Şekil 4.31.	(37)'nin CN ⁻ iyonları için önerilen algılama mekanizması	82
Şekil 4.32.	(37)'nin test kâğıdı uygulaması	83
Şekil 4.33.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (39) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv) gün ışığındaki görünümleri	84
Şekil 4.34.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (39) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	84
Şekil 4.35.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (39) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 450 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (39), 2: (39)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	85
Şekil 4.36.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (39)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 450 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (39), 2: (39)-CN, 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11:NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	86
Şekil 4.37.	EtOH/H ₂ O (1:1) çözücü karışımında bulunan (39) (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki CN ⁻ iyonunu (0–150 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları	87
Şekil 4.38.	(39) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı, λ= 450 nm dalga boyunda artan ve λ= 350 nm dalga boyunda azalan maksimum absorbans	

değerleri	87
Şekil 4.39. (39)'un CN ⁻ iyonları için önerilen algılama mekanizması	88
Şekil 4.40. (39) (25 µM) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 350 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği	88
Şekil 4.41. (39) (25 µM) çözeltisinin artan CN ⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 450 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği	89
Şekil 4.42. (39) ile CN ⁻ iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği	90
Şekil 4.43. (39) ile CN ⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği	90
Şekil 4.44. (39)'un test kâğıdı uygulaması	91
Şekil 4.45. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri	92
Şekil 4.46. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) λ= 360 nm dalga boylu UV lamba altındaki görünüşleri (Diğer metal iyonları: Ag ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺)	92
Şekil 4.47. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	93
Şekil 4.48. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) λ= 550 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (42), 2: (42)-Fe(III), 3: Hg ²⁺ , 4: Fe ²⁺ , 5: Ag ⁺ , 6: Na ⁺ , 7: K ⁺ , 8: Ca ²⁺ , 9: Ba ²⁺ , 10: Mg ²⁺ , 11: Mn ²⁺ , 12: Ni ²⁺ , 13: Co ²⁺ , 14: Cd ²⁺ , 15: Zn ²⁺ , 16: Pb ²⁺ , 17: Cu ²⁺ , 18: Cr ³⁺)	93
Şekil 4.49. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42)-Fe(III) çözeltisinin yarışmalı katyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 550 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (42), 2: (42)-Fe(III), 3: Hg ²⁺ , 4: Fe ²⁺ , 5: Ag ⁺ , 6: Na ⁺ , 7: K ⁺ , 8: Ca ²⁺ , 9: Ba ²⁺ , 10: Mg ²⁺ , 11: Mn ²⁺ , 12: Ni ²⁺ , 13: Co ²⁺ , 14: Cd ²⁺ , 15: Zn ²⁺ , 16: Pb ²⁺ , 17: Cu ²⁺ , 18: Cr ³⁺)	94
Şekil 4.50. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42)-Fe(III) çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 550 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (42), 2: (42)-Fe(III), 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CN ⁻ , 8: SCN ⁻ , 9: NO ₂ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11: HSO ₄ ⁻ , 12: H ₂ PO ₄ ⁻ , 13: CH ₃ COO ⁻)	95
Şekil 4.51. CH ₃ CN/H ₂ O (9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki Fe(III) iyonunu (0–210 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları	96
Şekil 4.52. (42)'nin Fe(III) iyonları için önerilen algılama mekanizması	96
Şekil 4.53. (42) (20 µM) çözeltisinin artan Fe(III) iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 550 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği	97
Şekil 4.54. (42) ile Fe(III) iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği	98
Şekil 4.55. (42) ile Fe(III) iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği	99
Şekil 4.56. (42)'nin test kâğıdı uygulaması	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Lambert-Beer yasasında yer alan terimler ve açıklamaları.	29
Çizelge 2.1. Bazı kromofor grupların sahip oldukları elektronik geçişler ve belirgin soğurma değerleri.....	34



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Algılayıcılar

Endüstri, kimya ve çevre mühendisliği alanındaki gelişmeler, gün geçtikçe bu alanlarda kullanılan kimyasal türleri ve bu türleri tespit edebilecek yeni yöntemlere olan ihtiyacı da artırmaktadır. Kimyasal türler özellikle endüstrinin her alanında birçok proseste sıkça kullanılmaktadır. Kimyasal türler içinde yer alan iyonların endüstrinin; metalürji, polimer üretimi, boya-tekstil üretimi, otomotiv sanayi, fotoğrafçılık ve film sanayi, elektrokimya ve madencilik sektörü gibi alanlarında kullanımları artmaktadır. Bu artışla beraber proses işleme süreçlerinden sonra oluşan atıkların arıtma işlemleri uygulanmadan doğaya salınımı, öncelikle toprağı ve sonrasında yeraltı sularını iyonik türlerce sürekli kirletmektedir (Isermann; 2006).

Son derece önemli olan iyonik türlerin tespit edilmesi için birçok analitik yöntem geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu yöntemler içerisinde voltametrik, titrimetrik ve kromatografik yöntemleri içeren çeşitli analiz teknikleri yer almaktadır. Bu teknikler, gelişen teknoloji ve bilimsel birikim karşısında yetersiz ve zayıf kalmaktadır. Günümüzde var olan bu yöntemlerin yerini popüler araştırma konuları arasında yer alan algılayıcılar (sensörler) almaktadır. Algılayıcılar en basit tanımı ile ortamdaki değişimleri algılayıp sinyal olarak yanıt veren sistem veya sistemlere denilmektedir. Daha kapsamlı bir tanım yapılırsa algılayıcılar, analiz edilecek tür ile seçimli bir şekilde etkileşime giren aktif bir bileşenin, bu etkileşim sonucunda ortaya çıkan sinyali ileten bir iletici sistemi içeren ve bunların bir ölçüm sistemiyle uyumlu olduğu kombinasyon bütünüdür (Wang, 1997).

Algılayıcılar, endüstri, savunma sanayi, tıp, fizik, kimya, biyoloji gibi birçok önemli alanda kullanılmakta ve gelişimini sürdürmektedir. Bu gelişim süreci içerisinde algılayıcıları farklı sınıflara ayırmak mümkündür.

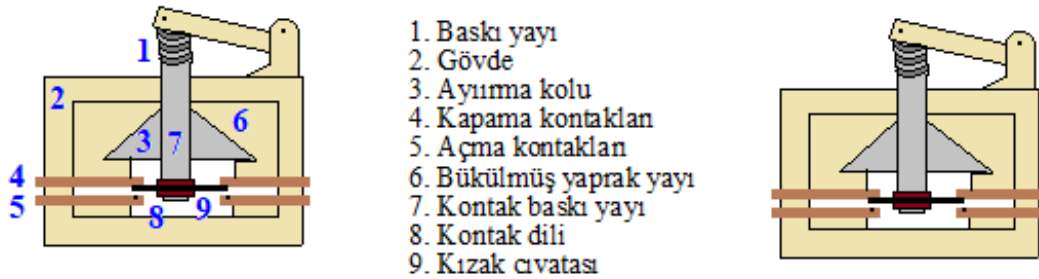
1.1.1. Algılayıcı Çeşitleri

Algılayıcıların kullanım alanlarının her geçen gün daha da fazla artmasıyla doğru orantılı olarak algılayıcıların çeşitliliğı de artmaktadır. Hemen hemen her alanda bir algılayıcı türü bulunabilmekte ve o algılayıcı türü sürekli geliştirilmektedir. Genel olarak algılayıcıları üç ana başlıkta birleştirmek mümkündür. Bunlar aşağıda verildiğı gibi sıralanabilir.

- Algılama türüne (giriş büyüklüğüne) göre algılayıcılar
- Besleme ihtiyacına göre algılayıcılar
- Çıkış büyüklüğüne göre algılayıcılar

1.1.1.1. Algılama Türüne (Giriş Büyüklüğüne) Göre Algılayıcı Çeşitleri

Algılama türüne göre algılayıcıları kendi içerisinde farklı gruplarda sınıflandırmak mümkündür. Bu gruba giren ilk algılayıcı çeşidi mekanik algılayıcılardır. Mekanik algılayıcılar endüstri alanında fazlaca kullanılan algılayıcı çeşididir. Mekanik konum anahtarları olarak da isimlendirilmektedir. Yani endüstride kullanılan robotlara yerleştirilen bu algılayıcı, robotun bir yüzeye temas edip etmediğini veya komutu verilen hareketin yapıp yapılmadığını algılamaktadır (Şekil 1.1). Bununla beraber mekanik algılayıcıların uzunluk, alan, hız, ivme ve ses gibi büyüklükleri de algılayan çeşitleri bulunmaktadır (Güler ve Hiçyılmaz; 2004).

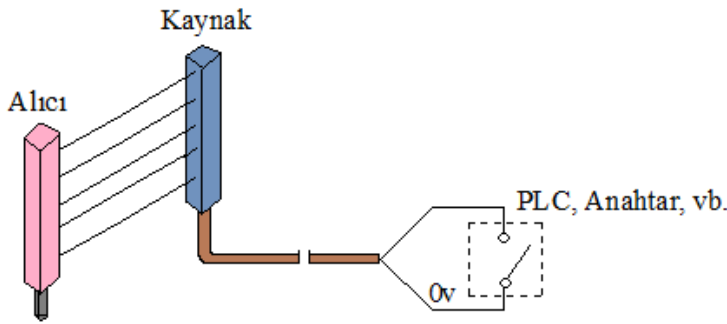


Şekil 1.1. Konum anahtarında kullanılan bir mekanik algılayıcının şematik gösterimi

Bir diğer algılayıcı çeşidi termal algılayıcılarıdır. Termal algılayıcıların temel prensibi ortamdaki ısı değişimini algılamaya dayanmaktadır. Bunun nedeni ise bazı elektronik malzemelerin dirençleri sıcaklık ile değişmektedir. Özellikle hemen hemen her elektronik eşyada kullanılan ve işlem birimi olarak adlandırılan işlemciler yarı-iletken malzemelerden yapılmakta olup sıcaklığa karşı fazlasıyla hassas malzemelerdir. Bu devrelerin fazlaca ısınmaları, yapılan işlemlerin hatalı sonuçlar vermesine ya da işlemin tamamen durmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu yüzden ısıya karşı hassas olan bu donanımlar termal sensörler sıkça kullanılmaktadır (Mallik; 1994).

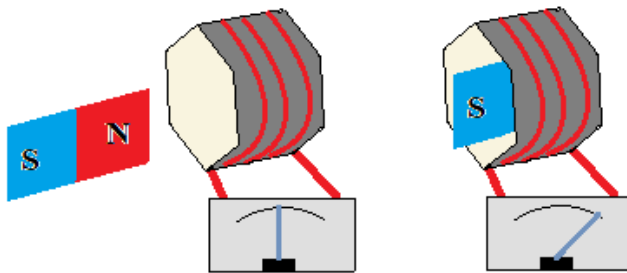
Özellikle gündelik yaşamımız içinde sıkça kullanılan algılayıcı çeşitlerinden bir tanesi de foto elektriksel algılayıcılarıdır. Otomatik kapı olarak adlandırılan ve önüne geldiğimizde açılan kapılarda foto elektriksel algılayıcılar kullanılmaktadır. Bu algılayıcılarda elektriksel

bir infrared ışık yayımlanmaktadır ve bir hareketi algıladıklarında sinyal birimini çalıştırarak tepki vermektedirler. Bunun yanında foto elektriksel algılayıcılar alarm sistemlerine entegre edilmektedirler. İki birim arasında bir foto elektriksel akım oluşturulur ve bu akım devam ettiği sürece algılayıcının sinyal birimi çalışmamaktadır (Şekil 1.2). Fakat bu akımı kesici bir hareket olduğunda veya iki birim arasında bir engel girdiğinde akım bir birimden diğerine aktırılamaz ve algılayıcının sinyal birimi devreye girerek alarm çalışmaya başlamaktadır (Huang; 2008).



Şekil 1.2. Foto elektriksel algılayıcının şematik gösterimi

Endüstride ve elektronik cihazlarda kullanılan bir diğer algılayıcı çeşidi manyetik algılayıcılardır. Manyetik algılayıcılar aralarında bağlantının olmadığı veya algılayıcının seçimli olduğu cismi göremediği durumlarda oluşan akım farklılıklarının ölçülmesinde, hareket halinde olan sistem veya sistemlerin hızlarının ve hareket yönlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Şekil 1.3). Ayrıca manyetik algılayıcılar güvenlik sektöründe de sıkça kullanılan metal detektörlerinde de bulunmaktadır. Tel bobin içerisinde akım geçirilmesi sonucunda oluşan manyetik alan ile birlikte bobin içerisinde meydana gelen hareket veya etrafında oluşan manyetik alana dış etkinin (örn, metaller) yaklaştırılması sonucu hareketin veya alanın bozulmasından yararlanılarak oluşturulan algılayıcı grubudur (Zeng; 1999).



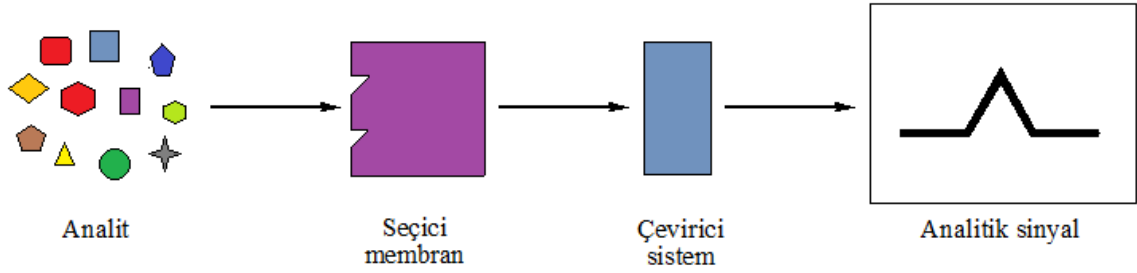
Şekil 1.3. Manyetik algılayıcının şematik gösterimi

Algılama türüne göre algılayıcı çeşitlerinden en önemli sınıfı oluşturan, son yılların popüler araştırma konuları arasında yer alan ve sürekli bir gelişim gösteren kimyasal algılayıcılar. Kimyasal algılayıcılar genel bir ifade ile kimyasal bir reaksiyon veya kimyasal bir etkileşim sonucunda seçimli olunan analite sürekli olarak cevap veren ve ayrıca bu analiti kalitatif veya kantitatif olarak analiz edebilen algılayıcılar olarak tanımlanmaktadır.

Kimyasal algılayıcıların temelinde analit ile sürekli etkileşim bulunmaktadır. Bununla birlikte kimyasal algılayıcıların kendi içerisinde farklı çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar; optik algılayıcılar, elektrokimyasal algılayıcılar, gaz algılayıcıları, biyo algılayıcılar ve moleküler algılayıcılar olarak sıralanabilmektedir.

Optik algılayıcıların temelinde ortama verilen ışık bulunmaktadır. Bu ışık yardımıyla algılayıcının verdiği tepki ölçülmektedir. Optik algılayıcılarda ölçüm sistemi, maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak absorpsiyon veya lüminesans şiddetindeki değişime dayanmaktadır. Yapılan ışığa türüne bakıldığında ise flüoresans, infrared, hiperspektral ve lazer görülmektedir. Bu ışıkların olabilmesi için algılayıcının veya algılayıcının analit ile birlikte bir elektromanyetik ışığa yapması gerekmektedir (Ceylan; 2010).

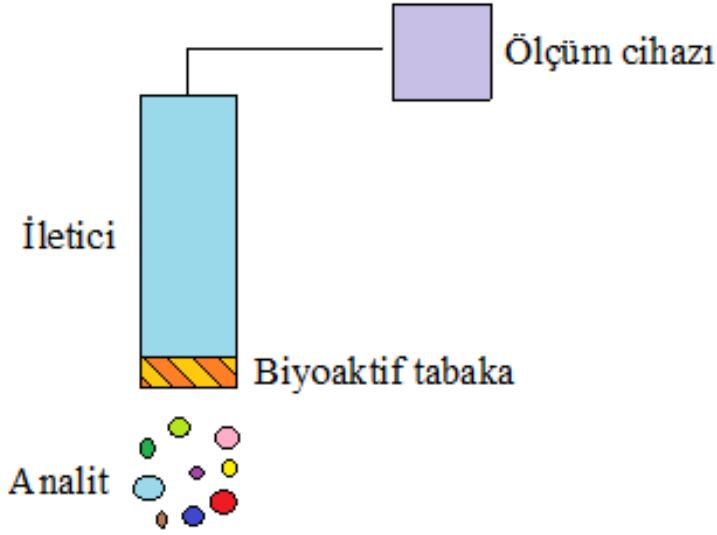
Bir diğer kimyasal algılayıcı çeşidi elektrokimyasal algılayıcılardır (Şekil 1.4). Bilindiği üzere elektrik ve kimyanın etkileşimi elektrokimyanın temelinde yer almaktadır. Elektrokimyasal algılayıcılar, kimyasal algılayıcıların en eski grubunu oluşturmaktadır. İlk uygulamaları gerçekleştirilen elektrokimyasal algılayıcılar 1950 yılında oksijen ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Günümüzde sınırlı alan uygulamaları bulunan yanabilen gazlar ve toksik gazların kontrollerinde daha seçici olan elektrokimyasal algılayıcılar geliştirilmiştir. Elektrokimyasal algılayıcıların gelişmesinde en önemli etmen kuşkusuz ki ilgili analitin ile iyi bir seçimlilik göstermesidir. Bu durum elektrokimyasal algılayıcılar için başarılı uygulamalar gerçekleştirilmesine sebebiyet vermektedir. Elektrokimyasal algılayıcılar bir elektrot yüzeyinin analite seçimli madde ile kaplanması sonucu elde edilmektedir. Kaplanan elektrot, analitin bulunduğu ortama koyulması ile birlikte madde ile analit etkileşime geçerek elektrokimyasal bir sinyal oluşturmaktadır. Özellikle son yıllarda metal iyonlarına seçimli elektrokimyasal algılayıcıların çalışma alanı gelişmektedir (Özen ve Ebeoğlu, 2011).



Şekil 1.4. Elektrokimyasal algılayıcının şematik gösterimi

Gaz algılayıcılar, havadaki toksik gazların tayininde yaygın olarak kullanılan, üretim aşamasının basit ve ucuz olduğu algılayıcı cihazlardır. Gaz algılayıcıların basit ve ucuz olması son yıllarda bu algılayıcıların geliştirilmesini hızlandırmıştır. En fazla kullanılan gaz algılayıcılar, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), kükürt dioksit (SO₂) ve amonyak (NH₃) gaz algılayıcılarıdır. Gaz algılayıcılar suda veya diğer çözücü sistemlerinde çözünmüş gazların tayininde kullanılmaktadır. Temelinde gazların seçici membrandan geçip veya burada tutulması yatmaktadır. Bu membranın özelliği analiti çözücü ortamında ayırarak elektrot tarafından algılanmasını sağlamaktadır. Bu membran kolay değiştirilebilir özelliğe sahiptir. Elektrotlara ulaşan analit burada derişimi ile birlikte analiz edilebilmektedir (Ford ve ark., 1992.).

Biyo algılayıcılar genel olarak; biyoloji, kimya, fizik, biyokimya ve mühendislik gibi çok sayıda bilimin yıllarca biriktirdikleri bilgi sonucu disiplinler arası çalışma sonucunda biyolojik moleküllerin tespit edilmesini sağlamak için geliştirilen biyo analitik algılayıcılar olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.5). Fazla sayıda bilimin sonucu olarak ortaya çıkar biyo algılayıcılar son yıllarda önemli gelişmeler göstermiştir. Canlı organizma söz konusu olduğu için kullanılan her sistemin bu organizmaya uyum sağlaması son derece önemlidir. Biyo algılayıcılar canlı organizmada bulunan ve analit ile etkileşime geçecek biyoaktif bir bileşen ile sinyal biriminden oluşmaktadır (Li ve ark., 2006).



Şekil 1.5. Biyo algılayıcının şematik gösterimi

Moleküler algılayıcılar günümüzün ve geleceğin en önemli algılayıcı grubunu oluşturmaya aday bir çalışma alanıdır. İstenilen tasarımın gerçekleştirilmesi ve bu sayede istenilen analite cevap vermesi sağlanmaktadır. Moleküler algılayıcıların temelinde analit ile etkileşime geçen bir algılama ünitesi, bu algılama sonunda ise cevap veren bir sinyal ünitesi bulunmaktadır.

1.1.1.2. Beslenme İhtiyacına Göre Algılayıcı Çeşitleri

Beslenme ihtiyacına göre algılayıcılar iki ana sınıfta toplanabilmektedir. Bu algılayıcılar pasif algılayıcılar ve aktif algılayıcılardır.

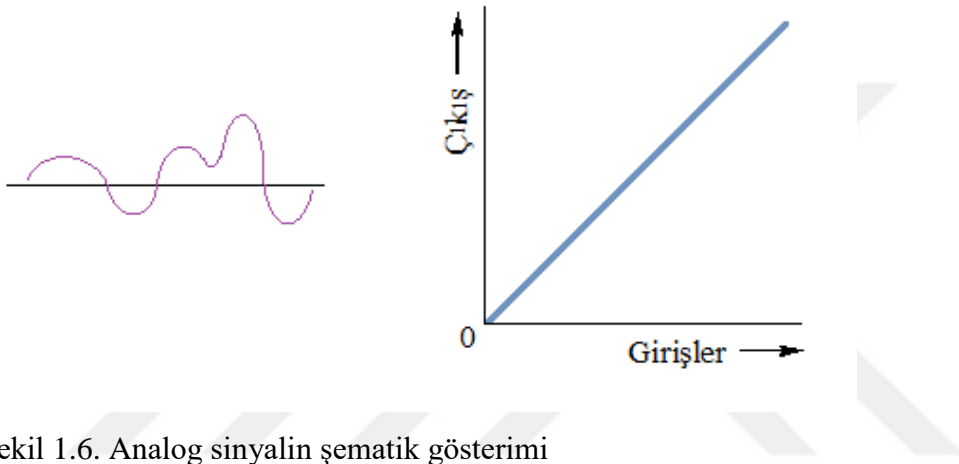
Pasif algılayıcılar, dışarıdan hiçbir durumda harici bir enerji almadan fiziksel ya da kimyasal değerleri başka bir büyüklüğe çeviren algılayıcılardır. Pasif algılayıcı çeşitlerine örnek verilecek olunursa; anahtar tipi algılayıcılar, ışık algılayıcılar, potansiyometre, piezoelektrik film algılayıcılar, sıcaklık algılayıcılar ve basınç algılayıcılar örnek verilebilir.

Aktif algılayıcılar, sistemin çalışması için dışarıdan harici enerji alması gereken algılayıcılardır. Bu gruba giren algılayıcılar zayıf sinyalleri ölçmek için fazlasıyla kullanılmaktadır. Aktif algılayıcılarda üretilen sinyalin tipi önemlidir. Çünkü bu sistemlerde üretilen sinyal analog veya dijital olabilmektedir. Aktif algılayıcılara örnek olarak şaft pozisyon algılayıcılar, infrared algılayıcılar, yakınlık algılayıcıları ve ultrasonik uzaklık algılayıcılar verilebilmektedir (Grupta ve ark., 2005).

1.1.1.3. Çıkış Büyüklüklerine Göre Algılayıcı Çeşitleri

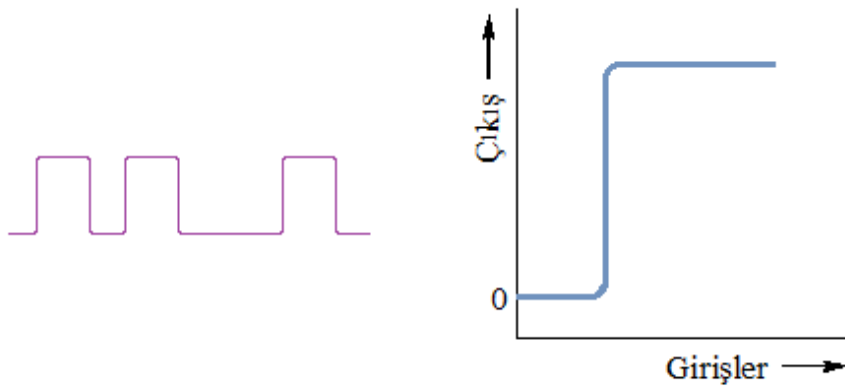
Çıkış büyüklüğüne göre algılayıcılarda alınan veri ve bu verinin sinyale dönüştürülmesi esastır. Bu nedenle alınan verinin analog veya dijital olmasına göre farklı algılayıcılar üretilmektedir.

Analog veri, giriş sinyalinin bazı başka sinyaller ile toplama, çarpma veya faz farkı gibi elektriksel işlemler geçirilerek değiştirilmesi ile elde edilmektedir. Alınan bu analog sinyal işleme birimi tarafından analog sinyale dönüştürülmektedir (Şekil 1.6). Analog sinyaller gerilim, sıcaklık, akım gibi ölçümler verilebilmektedir.



Şekil 1.6. Analog sinyalin şematik gösterimi

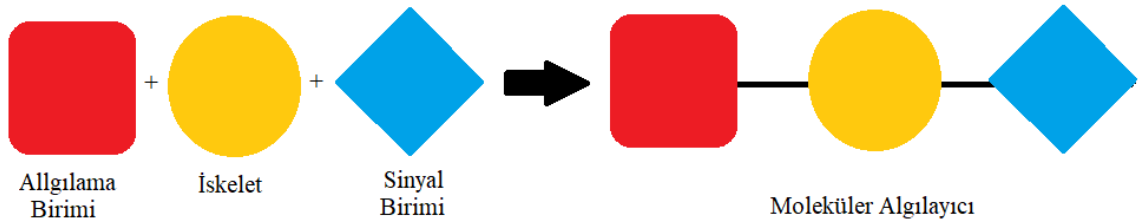
Dijital veri sayılaştırılabilen veridir. Burada temel amaç analog sinyallerin dijital sinyaller ile gösterilmesidir (Şekil 1.7). Dijital sinyalde 1, açık ya da ON ve 0, kapalı ya da OFF turları gözlenmektedir. Bu turlar alınan analog sinyaller ile çevrilmektedir (Ralf ve ark., 2000).



Şekil 1.7. Dijital sinyalin şematik gösterimi

1.1.2. Moleküler Algılayıcıların Genel Yapısı

Moleküler algılayıcıların genel yapısı incelendiğinde iki önemli grubun varlığı göze çarpmaktadır. Bunlar algılama birimi ve sinyal birimidir. Moleküler algılayıcıların sentezinden önce akıllı tasarımları gerçekleştirilmektedir. Bu tasarımlar sayesinde algılayıcının istenilen analit ile etkileşime girmesi ve bu etkileşim sonucunda istenilen sinyalin verilmesi sağlanmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak uygun bir algılama birimi ile uygun bir sinyal birimi reaksiyona sokularak istenilen moleküler algılayıcı elde edilmiş olur. Kimi moleküler algılayıcıların tasarımları gerçekleştirilirken iskelet birimine de yer verilmektedir. İskelet birimi yer alan moleküler algılayıcılar genellikle birden fazla algılama birimi içeren algılayıcılardır (Şekil 1.8) (Banerjee ve ark., 2016).



Şekil 1.8. Moleküler algılayıcının şematik gösterimi

Şekil 8’de görüldüğü üzere tipik bir moleküler algılayıcıda olması gereken birimler gösterilmektedir. Bu şekilden yola çıkarak tipik bir moleküler algılayıcıda olması gereken algılayıcı ve sinyal birim çeşitleri aşağıda açıklanan başlıklarda işlenmektedir.

1.1.2.1. Moleküler Algılayıcıların Algılama Birimleri

Algılama birimleri moleküler algılayıcının en önemli birimlerinden bir tanesidir. Moleküler algılayıcının hangi analiti tespit edeceğini belirleyen gruptur. Bu nedenle moleküler algılayıcıların tasarımları yapılırken uygun fonksiyonel grubun seçilmesi gerekmektedir.

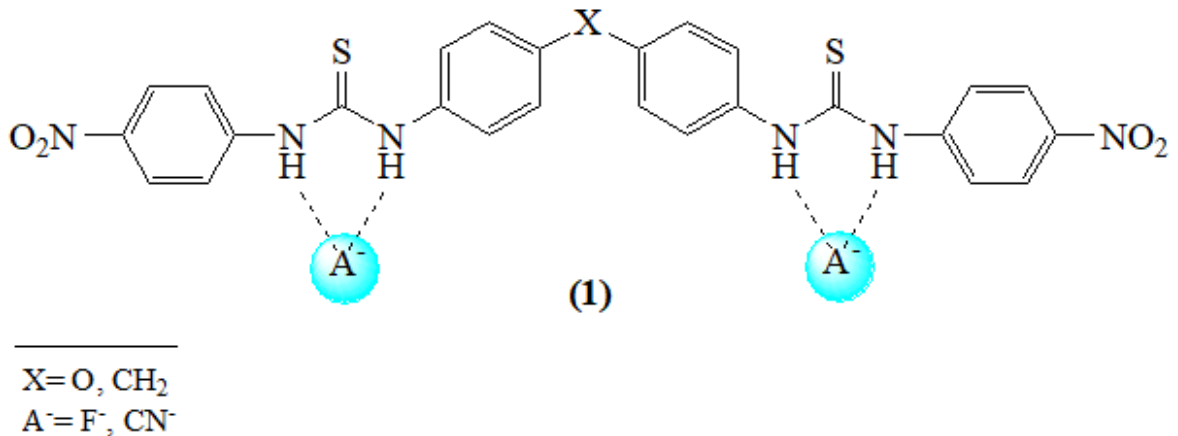
Moleküler algılayıcılar sahip oldukları algılama birimleri neticesinde farklı türler ile etkileşime geçebilmektedir. Bu analitler arasında, önemli bir yere sahip olan iyonik türler (anyonlar ve katyonlar) ve biyolojik türler (substratlar, inhibitörler, enzimler, hormonlar, antijenler, nükleik asitler ve mikroorganizmalar) yer almaktadır.

Özelliklerinden ayrıntılı olarak ilerleyen konularda bahsedilecek olan iyonik türler, yaşayan tüm canlı varlıklar için kritik düzeyde önemli türlerdir. Birçok biyolojik proseste

görev almaları ve yüksek miktarlarının yine canlı organizmalar için toksik etki yaratabilmesi nedeniyle tespit edilmeleri gerekmektedir. İyonik türlerden anyonlar ile algılama birimleri; hidrojen bağı motifleri ve nükleofilik katılma reaksiyonlarını kullanarak etkileşime geçmektedir (Li ve ark., 2016).

Bilindiği üzere anyonik türlerden bazılarının elektronegatifliği yüksektir. Bu sayede moleküler algılayıcıların algılama birimleri ile ya hidrojen bağı etkileşime girerek ya da nükleofilik merkeze atak yaparak etkileşime geçmektedir. Bu etkileşimlerden ilki hidrojen bağı etkileşimidir. Hidrojen bağı, bir molekülde yer alan oksijen, azot veya flor gibi elektronegatif bir atoma bağlı hidrojenin kısmi artı (+) yükle yüklenmesi sonucu başka ya da aynı molekülde bulunan elektronegatif bir atom ile yaptığı kuvvetli bağ olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım doğrultusunda etkileşime geçecek elektronegatif atomun elektronegatifliği yüksek olan anyonlardır. Bu atomların moleküler algılayıcılar ile hidrojen bağı yapabilmeleri için algılama birimlerinde hidrojen bağı yapabilecek özellikte grupların bulunması gerekmektedir. Bu gruplar ise üre-tiyooüre, fenol, pirol ve porfirin gibi çeşitli grupları içerebilmektedir (Ghosh ve ark., 2016).

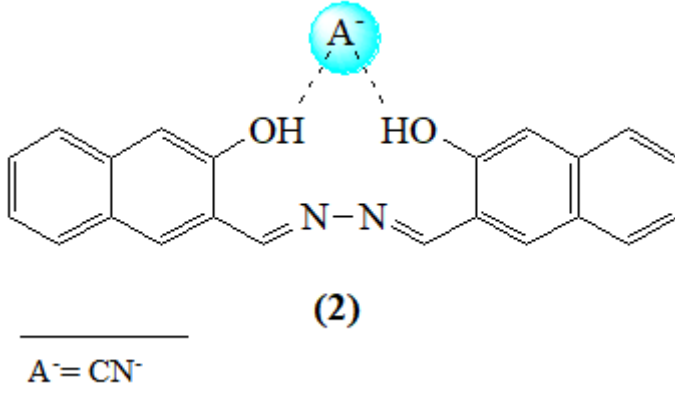
Algılayıcı birimi üre-tiyooüre grubu içeren moleküler algılayıcıya örnek olarak Kumar ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve tiyooüre türevi olan (1) verilebilir. (1), anyonik türlerden F^- , CN^- ile algılayıcı birimi olan tiyooüre grubunun hidrojen bağı verici $-NH$ protonları ile etkileşime girmektedir (Kumar ve ark., 2010).



Şekil 1.9. Algılama birimi olarak yapısında tiyooüre grubu içeren (1)'in anyon ile etkileşimi

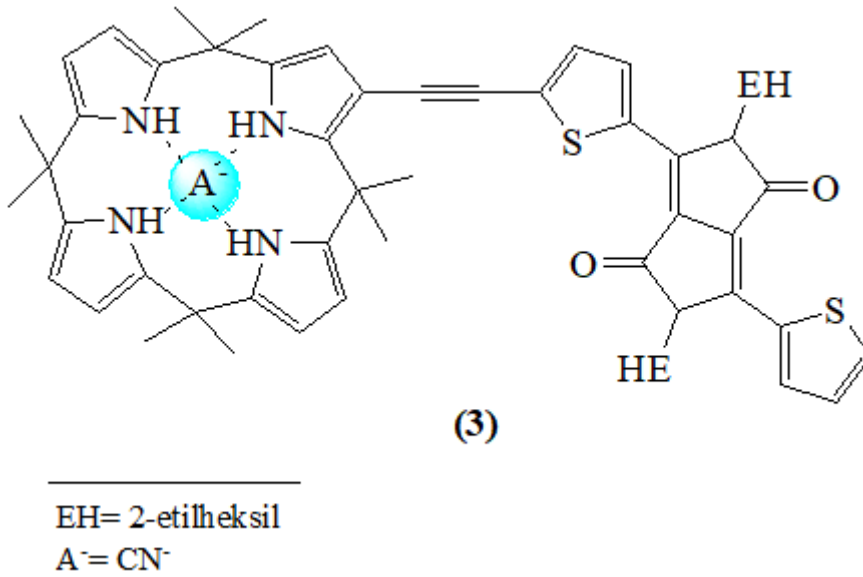
Algılayıcı birimi fenol halkası içeren moleküler algılayıcıya Gong ve arkadaşlarının sentezledikleri (2) örnek verilebilir. (2), yapısında iki adet benzen halkasında bulunan

hidroksi grubu (-OH) protonları sayesinde anyonik türlerden CN^- ile etkileşime geçmektedir (Gong ve ark., 2013).



Şekil 1.10. Algılama birimi olarak yapısında fenol türevi grup içeren (2)'nin anyon ile etkileşimi

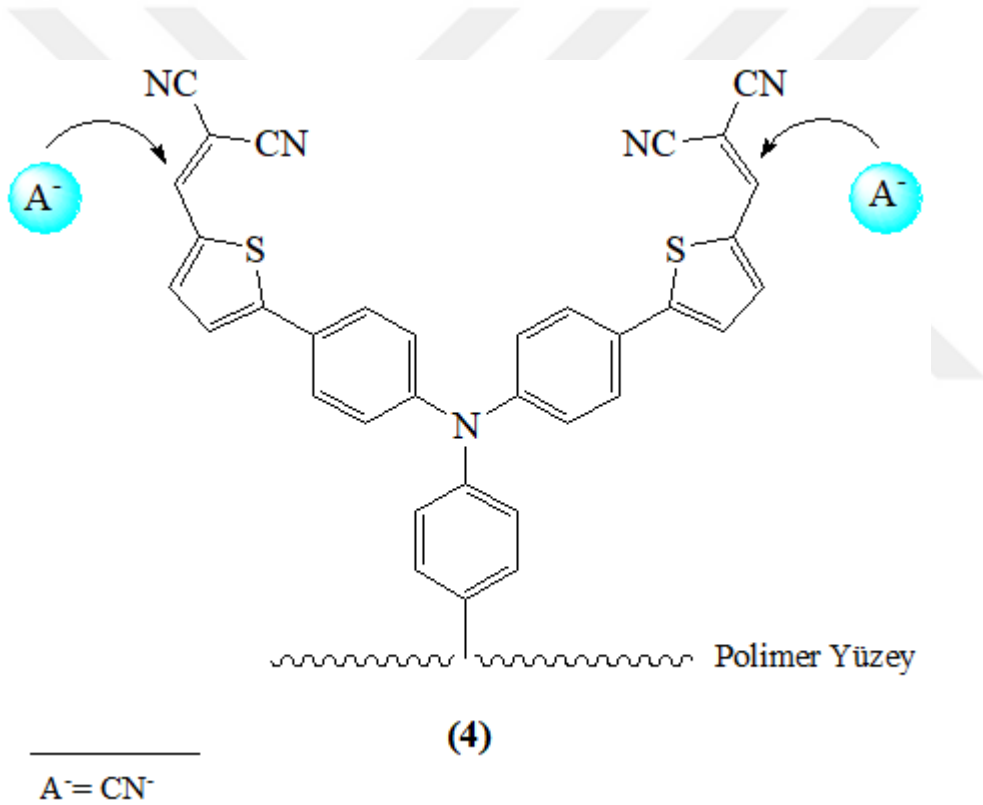
Algılama birimi pirol grubu içeren moleküler algılayıcılara örnek olarak Ghorpade ve arkadaşlarının çalışması olan (3) verilebilir. Moleküler algılayıcı olan (3) sahip olduğu kaliks[4]pirol grubu ile pirol halkasında bulunan -NH protonları sayesinde CN^- iyonu ile etkileşime geçip seçimlilik göstermektedir (Ghorpade ve ark., 2016).



Şekil 1.11. Algılama birimi olarak yapısında pirol türevi grup içeren (3)'ün anyon ile etkileşimi

Moleküler algılayıcıların anyonlar ile algılama birimi üzerinden etkileşime geçtiği diğer bir yol ise nükleofilik katılma reaksiyonlarıdır. Bu etkileşim türünde de elektronegatif anyon, nükleofilik katılma yapılacak merkezi bulunan algılama birimine atak yaparak bağlanmaktadır. Nükleofilik katılma merkezi bulunduran algılama birimleri genellikle imidazolyum veya malonnitril türevi gruplar içermektedir. Bu gruplara elektronegatif anyonlar atak yaparak molekül ile etkileşime geçmektedir (Gunnlaugsson ve ark., 2006).

Algılama birinde malonnitril grubu içeren moleküler algılayıcı olarak, Wu ve arkadaşlarının çalışması sonucunda literatüre kazandırılan (4) örnek verebilir. (4)'ün yapısında sahip olduğu disiyano vinil gruplarına CN^- iyonlarının nükleofilik atağı sonucunda moleküler algılayıcı anyon ile etkileşime geçmekte ve seçicilik göstermektedir (Wu ve ark., 2015).

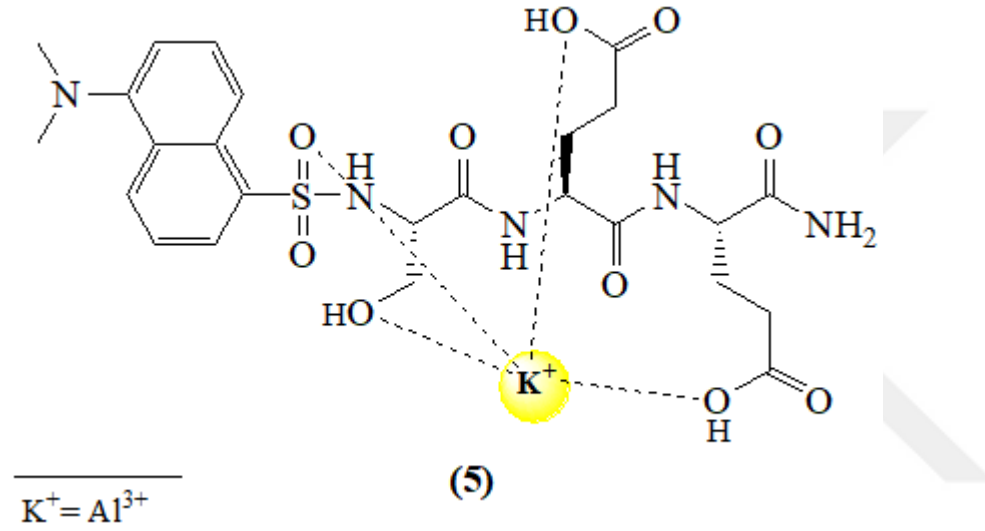


Şekil 1.12. Algılama birimi olarak yapısında nükleofilik katılma merkezi içeren (4)'ün anyon ile etkileşimi

Moleküler algılayıcılar katyon türleri ile etkileşime geçtikleri algılama birimlerinde genellikle elektrostatik etkileşime girecek gruplar barındırmaktadırlar. Katyonik türün sahip olduğu pozitif yük (+) ile elektrostatik etkileşime girecek algılama birimleri, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti barındıran (n elektronları olan) donör atom grupları

içermektedir. Böylelikle bu elektron çiftleri ile katyonun pozitif yükü arasında etkileşim meydana gelmekte ve moleküler algılayıcı katyona karşı seçimli duruma gelmektedir (Kaur ve Kumar, 2011).

Algılama biriminde katyon ile elektrostatik etkileşime girecek gruplar içeren moleküler algılayıcı olan (5) In ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır. (5)'te bulunan birden fazla oksijen, alüminyum iyonu ile üzerinde bulundurduğu elektron çiftleri ile etkileşime geçerek moleküler algılayıcının katyon seçimli olmasını sağlamaktadır (In ve ark., 2016).



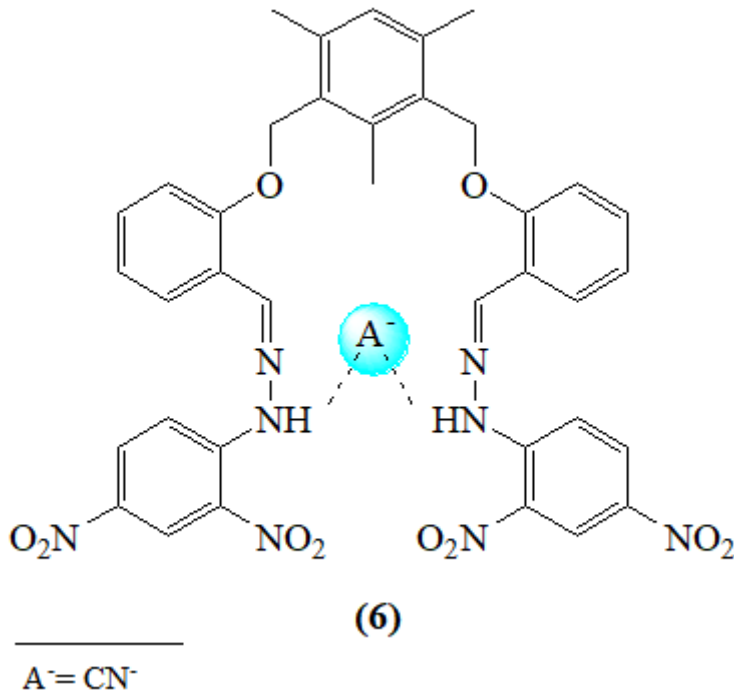
Şekil 1.13. Algılama birimi olarak yapısında elektrostatik etkileşime girebilen donör atomlar içeren (5)'in katyon ile etkileşimi

1.1.2.2. Moleküler Algılayıcıların Sinyal Birimleri

Algılama biriminin seçimli olduğu tür ile etkileşime geçmesi üzerine moleküler algılayıcının yapısında bir takım değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler, π elektronları vasıtasıyla meydana gelen konjugasyonun artması veya azalması, molekülün sahip olduğu ışımaların (flüoresans, fosforesans) kesilmesi veya artması, molekülde bir ışımaya olmamasına karşın iyonik türle etkileşme sonucunda ışımaların olması, kromofor gruplarının etkisi vb. durumlar olabilmektedir. Algılama biriminin iyonik tür ile etkileşmesi sonucunda molekülde meydana gelen değişimleri bildirecek olan grup sinyal birimidir. Sinyal birimleri, algılama birimlerinde olduğu gibi anyon ve katyon türlerine karşı farklı gruplar içermektedir (Laramie ve ark., 2017).

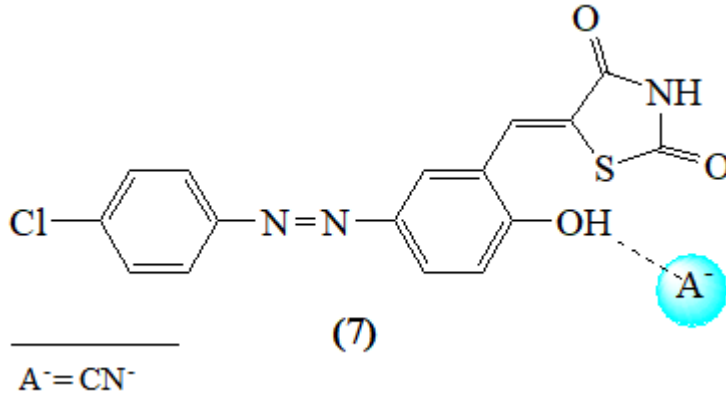
Anyon seçimli moleküler algılayıcılarda genellikle anyonun molekülle etkileşmesi sonucunda molekülde ya konjugasyon artışı gözlenmektedir ya da var olan konjugasyonun kesilmesi gözlenmektedir. Bu duruma bağlı olarak molekülde farklı sinyal türleri gözlenebilmektedir. Bunlar kolorimetrik moleküler algılayıcılarda renk değişimi veya renk sönümlenmesi olarak gözlenirken, flüoresans ışınması yapan veya etkileşme sonucu flüoresans ışınması yapacak olan moleküler algılayıcılarda ışımının artması veya kesilmesi olarak gözlenmektedir. Başka bir durum olarak moleküler algılayıcı tasarımı gereği hem kolorimetrik hem de fluorometrik özellikte olabilmektedir. Bu moleküler algılayıcılarda etkileşme sonucu yukarıda bahsedilen durumlar birlikte de gerçekleşebilmektedir. Anyon türlerine seçimli moleküler algılayıcılarda sinyal birimleri olarak nitrofenil grupları, azo kromoforu içeren boyalar ve antrokinon gibi grupları kullanılmaktadır (Suslick ve ark., 2004).

Yapısında sinyal birimi olarak nitrofenil grubu içeren moleküler algılayıcılara, Sharma ve arkadaşları tarafında geliştirilen (6) örnek verilebilir. Sharma ve arkadaşları (6)'yı yapıda var olan -NH protonları üzerinden CN⁻ iyonu ile etkileştirdikten sonra yapıda konjugasyon artışının gözlendiğini molekülde var olan nitrofenil sinyal birimi üzerinden gözlendiğini belirtmişlerdir (Sharma ve ark., 2016).



Şekil 1.14. Sinyal birimi olarak yapısında nitrofenil grupları içeren (6)'nın anyon ile etkileşimi

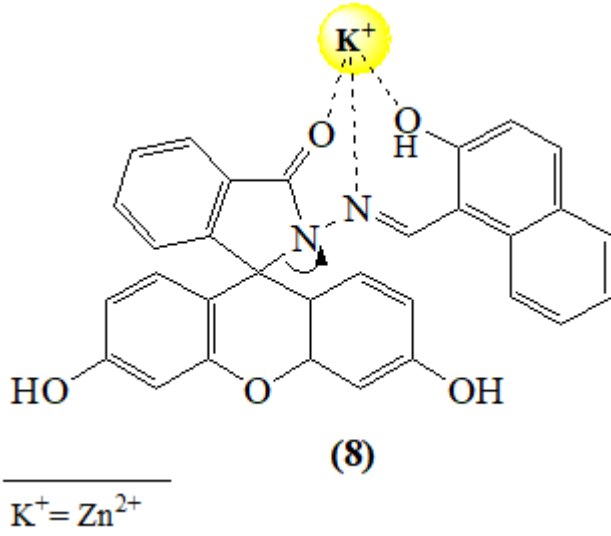
Sinyal birimi azo kromofor olan (7) ise Mohammadi ve arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır. (7) fenol grubunda bulunan –OH protonları ile CN⁻ iyonuyla etkileşime geçtikten sonra molekülde konjugasyon artışı gözlenmiştir. Bu artış kromofor grubunun etkisiyle çözelti ortamının renk değiştirmesine sebebiyet vererek sinyal elde edilmiştir (Mohammadi ve ark., 2016).



Şekil 1.15. Sinyal birimi olarak yapısında azo kromofor grubu içeren (7)'nin anyon ile etkileşimi

Katyonlar ile etkileşen moleküler algılayıcılarda sinyal birimleri olarak genellikle halka açılması sonucu yapıda konjugasyon artışı gözlenen rhodamin türevleri kullanılmaktadır. Rhodamin molekülünde var olan donör atomlarla katyonik türün elektrostatik etkileşimi sonucu rhodamin'in spirosiklik halkası açılmakta ve bu açılma ile birlikte molekülde konjugasyon artışı gözlenmektedir. Konjugasyon artışıyla çözelti ortamı renklenmekte ve molekülde flüoresans ışınması oluşmaktadır (Peng ve ark., 2016).

Yapısında sinyal birimi olarak rhodamin türevi bulunduran moleküler algılayıcıya örnek olan (8) Goswami ve grubu tarafından sentezlenmiştir. (8) katyonik türlerden Zn²⁺ ile etkileşime geçtikten sonra spirosiklik halkanın açılması ile çözelti ortamı renklenmiş ve molekülde flüoresans artışı gözlenmiştir (Goswami ve ark., 2014).



Şekil 1.16. Sinyal birimi olarak yapısında fluorescein türevi grup içeren (8)'in katyon ile etkileşimi

1.2. İyonik Türler

Bir elementin ya da molekülün elektron almış yapısına anyon, elektron vermiş yapısına ise katyon denilmektedir. Doğada serbest halde bulunabilen bu anyon ve katyonlar tuzları, mineralleri veya bileşik oluşturmuş halleri ile de bulunabilmektedir. Hayati sürecin devamlılığında birçok önemli rolleri bulunan bu iyonik türlerin yeryüzünde yaşayan en önemli canlı tür olan insanları yakından ilgilendirmektedir. Çünkü insan vücudunda biyolojik faaliyetleri doğrudan veya dolaylı olarak iyonik türler etkilemektedir. Kimi durumlarda bir enzimin çalışmasında kilit görevi gören iyonlar, kimi durumlarda ise bir reaksiyonun ilerlemesinde görevlidirler (Song ve ark., 2017).

Kanda oksijen taşınması, kemiklerin güçlenmesi, dişlerin sağlıklı olması, enzim aktiviteleri gibi birçok biyolojik proseste görev almaktadırlar. Bununla beraber iyonik türler insanların yanı sıra yaşayan tüm canlılar için önemli ve gereklidir. Fakat bu yararlarının yanı sıra iyonik türler gerekli miktarlarının üstündeki değerlerde bulunmaları durumunda taraf değiştirerek zararlı konuma geçmektedirler. İyonik türler çoğunlukla suda çözünmektedir ve suda bulunmaları durumunda çoğunlukla kirletici olarak adlandırılmaktadır (Varol ve ark., 2008).

1.2.1. Yeraltı Sularında Bulunan İyonik Türler

Yeraltı suları, yerkabuğunun geçirimli olduğu jeolojik ortamların yoğun olduğu bölgelerde bulunan ve ayrıca yüzey su kaynaklarını, akarsularını, gölleri ve denizleri besleyen

sudur. Çok eski uygarlık zamanlarından beri insanoğlu, yeraltı sularını birçok ihtiyacı için kullanmıştır. Bu kullanımlardan en önemlisi kuşkusuz ki içme için olanıdır. Halen günümüzde içme suyu kaynağı olarak yeraltı suları kullanılmaktadır. Yeraltı sularında bulunan en önemli iyonlar Ca^{2+} (kalsiyum-II), Na^+ (sodyum), K^+ (potasyum), Mg^{2+} (magnezyum-II), Cl^- (klorür), CO_3^{2-} (karbonat), SO_4^{2-} (sülfat) ve HCO_3^- (bikarbonat)'tır. Bununla beraber sanayinin gelişmesi ve bu sanayi kuruluşlarından biyolojik arıtma uygulanmadan çevreye salınan atıklar, insanoğlunun doğayı sürekli kirletmesi ve varolan asit yağmurları toprağı ve dolayısı ile içme suyu kaynakları olan yeraltı sularını sürekli kirletmektedir. Bu kirlenme, gerek iyonik türlerin direk suda çözünmeleri ile gerekse de farklı zamanlarda ve farklı ortamlar vasıtasıyla bileşiklerden ayrışarak oluşan ve suya karışan iyonlar ile olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Bu kirlenme ile sulara karışan en önemli kirletici ve zararlı iyonlar ise Al^{3+} (alüminyum-III), As^{3+} (arsenik-III), Cu^{2+} (bakır-II), Hg^{2+} (cıva-II), Zn^{2+} (çinko-II), Fe^{2+} (demir-II), Fe^{3+} (demir-III), Cd^{2+} (kadmium-II), Cr^{6+} (krom-VI), Pb^{2+} (kurşun-II), Br^- (bromür), F^- (florür), I^- (iyodür), CN^- (siyanür) ve PO_4^{2-} (fosfat)'tır (Dönderici ve ark., 2010).

1.2.2. İyonik Türlerin Canlı Organizmalardaki Etkileri

Bilindiğı üzere iyonik türlerin geniş bir kısmının biyolojik birçok proseste önemli rolleri bulunmaktadır. Hayati sürecin devamlılığı için son derece önemli olan bu proseslerde görev alan iyonik türlerin eksikliği bu proseslerin doğru işlememesine veya tamamen durmasına sebebiyet verebilmektedir. Bununla beraber bu iyonik türlerin vücuttaki güven sınırı miktarlarını aşmaları durumunda birçok organizmayı etkileyebilmekte, kalıcı hasarlar bırakabilmekte ve hatta ölümlere neden olabilmektedir. Bu iyonik türlerin vücuda alınımı ise öncelikli olarak içme suları vasıtasıyla olmakla birlikte gıdalar ve kullanılan alet ve eşyaların vücuda uzun süre temas etmeleri sonucunda da olabilmektedir (Altıkatoğlu ve Işıldak, 2016).

Yeraltı sularında bulunan veya doğal ya da yapay nedenler ile yeraltı sularının kirlenmesine sebep olan bu iyonik türlerden bazılarının insan vücudunda ki etkileri aşağıda belirtildiğı gibidir.

Alüminyum, doğada en yaygın olarak bulunan üçüncü elementtir. Ayrıca biyosferdeki en bol metaldir (toplam mineral bileşenlerinin yaklaşık %8'ini oluşturur). Alüminyum ve alüminyum bileşikleri; kâğıt endüstrisinde, boya üretiminde, tekstil endüstrisinde ve kozmetik sanayisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alüminyum doğada ve canlı organizmalarda alüminyum-III (Al^{3+}) formunda bulunmaktadır. İnsan vücudunda ki yüksek

konsantrasyonu toksik etki yaratabilmekte ve beyine direk hasar verebilmektedir (Liu ve ark., 2016).

Arsenik, çeşitli ağır metaller arasında insan yaşamını tehdit eden en toksik iyonlardan bir tanesidir. Suda arsenik-III (As^{3+}) ve arsenat-V (As^{5+}) formunda bulunabilen arsenik, minerallerin çözünmesinden ya da sanayi atıklarından suya, direk kirletici olarak karışabilmektedir. Vücuda alınımı ile birlikte direk kana karışan arsenik zamanla karaciğer, böbrek, dalak ve deri hücrelerinde birikmeye başlamaktadır. Güven sınırını aşması durumunda toksik etki göstererek belirtilen bu organlara ağır hasarlar verebilmektedir. Bunun yanı sıra arsenik hücre sinyal iletimini bozabilmekte ve bazı enzimleri baskılayabilmektedir (Kempahanumakkagari ve ark., 2017).

Bakır, suda bakır-II (Cu^{2+}) formunda bulunabildiği gibi bileşikleri halinde de bulunabilmektedir. Bakır ayrıca insan vücudunda esas elementlerden birisidir. Vücutta bağ doku gelişiminde, doku demirinin serbest bırakılmasında, kemik ve merkezi sinir sisteminde önemli rolleri bulunmaktadır. Vücuda aşırı bakır(II) iyonu alınımında bakır, damar hastalıkları, karaciğer hastalıkları, böbrek hastalıkları ve mukoza iltihaplanması neden olabilmektedir. Ayrıca bakır kan basıncını ve solunum hızını arttırabilmektedir (ReddyPrasad ve ark., 2017).

Civa, bitkilere, hayvanlara ve insanlara toksik etkisi fazla olan iyonik türlerdir bir tanesidir. Su kaynaklarına kirletici olarak geçişi özellikle insan kaynaklı olarak bilinmektedir. Civanın +2 yükseltgenme basamaklı formu olan civa-II (Hg^{2+}) suda çözünmesi ile daha uzun süre çevrede kalıcı olarak kalabilmektedir. İnsan vücudunda da yüksek konsantrasyonu baş ağrısı, sağırılık, görme bozuklukları, beyin ve merkezi sinir sistemlerinde geri dönüşümsüz hasarlar gibi rahatsızlıklara sebebiyet verebilmektedir (Song ve ark., 2017).

Çinko, yer kabuğundan fazla miktarda bulunan bir elementtir. Bu nedenle yeraltı sularında da bulunmaktadır. Çinko-II, insan ve hayvanlar için gerekli olan esansiyel bir elementtir. Çünkü çinko-II, biyokimyasal olarak önemli proseslerden karbonik anhidraz, alkol ve laktat dehidrogenaz enzimlerinin aktivasyonu için gerekli bir metal iyonudur. Bunun yanında insan vücudunda fazla miktarda çinko bulunması halinde çinko zehirlenmesi görülebilmektedir. Ayrıca çinko-II iyonunun fazlası Parkinson hastalığına ve çeşitli nörolojik bozukluklara sebebiyet verdiği de bilinmektedir (Borthakur ve ark., 2015).

Demir, doğada demir-II (Fe^{2+}) ve demir-III (Fe^{3+}) yükseltgenme basamaklarında bulunan geçiş metal iyonudur. Canlı organizmada demir-III iyonu hücresel seviyede çeşitli enzimlerin yapısında, DNA ve RNA sentezinde görev almaktadır. Demir-III iyonu ayrıca

kan hücreleri olan alyuvarların yapısında bulunan hemoglobinin fonksiyonel bir parçasıdır. Son derece önemli olan bu iyonun vücuttaki güven sınırı üstündeki konsantrasyonu kalp, pankreas ve karaciğer gibi organlarda işlev bozukluklarına neden olmaktadır. Demir-III iyonunun yüksek konsantrasyonu bunlarla sınırlı kalmayıp hemokromatoz, diyabet, Alzheimer hastalığı ve Parkinson hastalığı gibi önemli rahatsızlıklara da sebep olabilmektedir (Lin ve ark., 2016).

Kadmiyum, doğada kadmiyum-II (Cd^{2+}) formunda bulunan ve toksik etkiye sahip bir metal iyonudur. Endüstriyel açıdan plastik sanayinde sıkça kullanılan kadmiyum-II, endüstri atıkları vasıtası ile suya kirletici olarak karışabilmektedir. Galvanize mutfak eşyalarından gıdalara geçebilen kadmiyumun insan vücudunda fazlaca birikmesi sonucunda barsak bozuklukları olduğu gözlenmektedir. Ayrıca içme suları ile vücuda alınan ve konsantrasyonu güven sınırının üstüne çıkan kadmiyum-II, amfizem, kansızlık ve böbrek taşı oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca erkeklerin vücudunda fazla miktarda kadmiyum bulunması prostat kanseri riskini arttırabilmektedir (Ivari ve ark., 2017).

Krom, suda krom-III (Cr^{3+}) ve krom-VI (Cr^{6+}) değerlikli formlarda bulunmaktadır. Fakat suda en fazla rastlanan formu krom-VI değerlikli formudur. Krom-VI son derece toksik etkisi olan bir metal iyonudur. Endüstriyel proseslerde kullanılmasıyla beraber atıklar vasıtasıyla suya karışabilmektedir. İnsan vücudunda genellikle düşük konsantrasyonunda krom-VI'nın varlığı hemoliz, renal, karaciğer yetmezliği ve çeşitli kanser türlerine sebebiyet verebilmektedir (Guo ve ark., 2016).

Kurşun, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bir element olmasının yanı sıra su kaynaklarında da belli bir miktarda kurşun-II (Pb^{2+}) bulunmaktadır. Bununla beraber kurşun-II endüstriyel proseslerde kullanılmakta ve atıklar ile toprağa ve dolayısıyla yer altı sularına kirletici olarak karışabilmektedir. Kurşun-II'nin vücuttaki konsantrasyonu yüksek değerlere ulaşması durumunda kansızlık, karın ağrıları, halsizlik ve çocuklarda davranış bozuklukları gibi rahatsızlıklar görülebilmektedir (Buica ve ark., 2017).

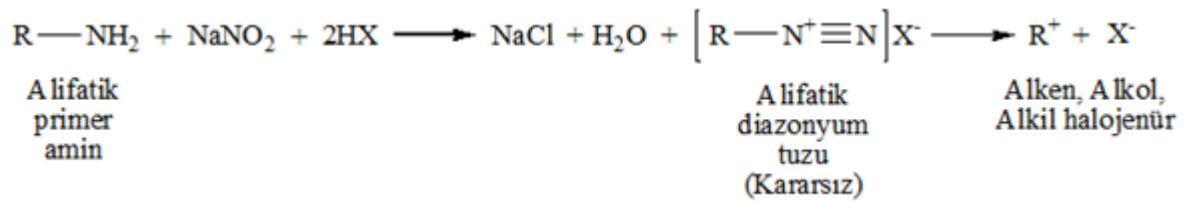
Flor, su kaynaklarında tuzlarının çözülmesi ile bulunmaktadır. Florür elektronegatifliği yüksek ve çeşitli verici atomlarla hidrojen bağı yapabilen bir elementtir. Florür iyonunun vücutta özellikle diş çürüklerinin ve diş taşlarının önlenmesinde yararlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kullanılan diş macunlarında florür iyonu bulunmaktadır. Fakat bu yararlarının yanı sıra florür iyonunun fazla miktarı ekolojik hasar ile nefrotoksik ve ürolitiaz hastalıkları görülmesine neden olabilmektedir. Ayrıca çok yüksek konsantrasyonlardaki florür kanserojenik etki gösterebilmektedir (Wu ve ark., 2017).

İyot, su kaynaklarından özellikle deniz sularında bulunmaktadır. Vücutta iyot eksikliği tiroit bezlerini etkileyerek guatr hastalığının oluşmasına neden olduğu bilinmektedir. Bunun için yemek tuzlarına iyot eklenmektedir. Fakat iyodun vücuttaki güven sınırı üstündeki konsantrasyonu toksik etki göstererek gastrointestinal sistem irritasyonuna, aşırı sıvı kaybına ve şoka yol açmaktadır. Bununla beraber yüksek konsantrasyonlardaki iyot, öldürücü etki gösterebilmektedir (Kormosh ve ark., 2012).

Siyanür, endüstriyel birçok proseste sıkça kullanılmasının yanı sıra atıklarla doğaya salınmakta ve suya bu vasıta ile kirletici olarak bulaşmaktadır. Vücutta B12 vitamini olarak bilinen siyanokobalamin'in yapısında bulunmaktadır. Ayrıca siyanür yüksek nükleofilik özelliği ile geçiş metallerine güçlü bir şekilde koordine olmaktadır. Vücuttaki miktarı güven sınırının üzerine çıkması durumunda siyanür bu nükleofilik özelliği ile sitokrom-c'nin aktif bölgesinde bulunan demir-III iyonuna bağlanmakta ve birkaç dakika içerisinde mitokondriyal elektron taşıma zincirinin inhibe ederek oksidatif metabolizmayı ve oksijen kullanımı azaltmaktadır (Promchat ve ark., 2017; Shamsipur ve ark., 2017).

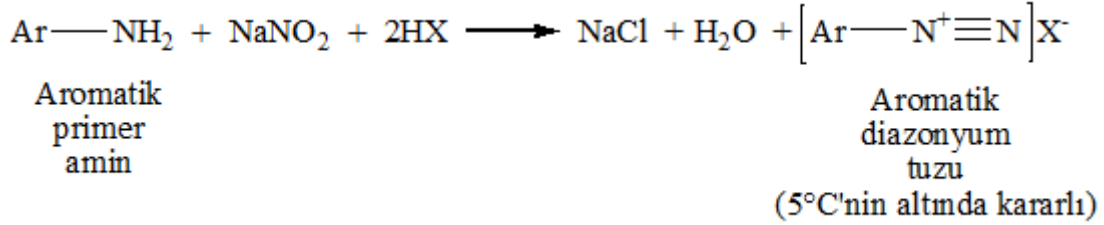
1.3. Diazonyum Tuzlarının Oluşumu ve Kenetlenme Reaksiyonları

Alifatik veya aromatik olarak bulunabilen amin bileşiklerinin primer, sekonder ve tersiyer olmalarına göre nitroz asidi ile farklı tepkime ve farklı ürünler vermektedir. Tersiyer amin bileşiklerinden alifatik olanları nitroz asidi ile amin tuzu ve N-nitrozo amonyum tuzu karışımını verirken aromatik olanları p-nitrozo amin bileşiğini vermektedir. Sekonder amin bileşiklerinden hem alifatik hem de aromatik olanları nitroz asidi ile N-nitrozo amin bileşiğini vermektedir. Son olarak primer amin bileşiklerinden alifatik olanları nitroz asidi ile diazonyum tuzunu oluştururlar. Fakat oluşan bu alifatik diazonyum tuzu kararsızdır ve bozunması çabuk gerçekleşmektedir. Bozunmaları sonucunda ortam şartlarına bağlı olarak alkil halojenür, alken veya alkol oluşabilmektedir (Şekil 1.17) (Al-Azmi ve Kalarikkal, 2013).



Şekil 1.17. Kararsız alifatik diazonyum tuzunun elde edilme reaksiyonu

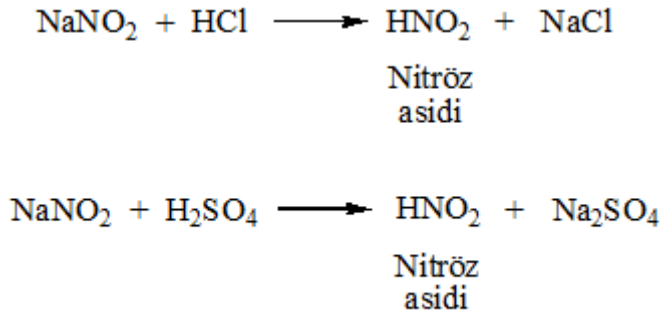
Primer aromatik aminlerde primer alifatik aminler gibi nitroz asidi ile tepkimesinden diazonyum tuzunu oluşturmaktadır. Ancak oluşan bu aromatik diazonyum tuzları çözelti formunda 5°C'nin altında tutulması durumunda kararlıdır ve organik sentezlerde ara bileşik olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 1.18) (Ledenyova ve ark., 2014).



Şekil 1.18. Kararlı aromatik diazonyum tuzunun elde edilme reaksiyonu

1.3.1. Diazonyum Tuzu Oluşumu

Diazonyum tuzunun eldesinde kullanılmakta olan nitroz asidi (HNO₂) kararsız bir asittir ve bu asit önceden oluşturulup ortama eklenmemektedir. Nitroz asidi diazolama gerçekleştirileceği ortamda oluşturulmaktadır. Nitroz asidi oluşumunda sodyum nitrit (NaNO₂) ile hidroklorik asit (HCl) veya sülfürik asit (H₂SO₄) karışımı kullanılmaktadır (Şekil 1.19) (Showler ve ark., 1965).



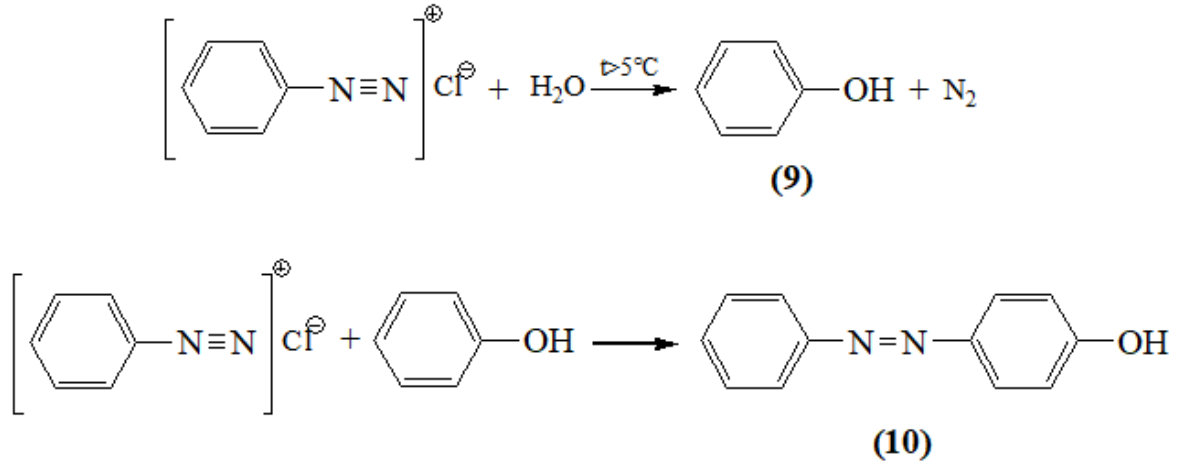
Şekil 1.19. Farklı asitler kullanılarak nitroz asidinin elde edilme reaksiyonları

Aromatik diazonyum tuzu eldesi için öncelikle nitroz asitinden (HNO₂) gelen NO⁺ elektrofil azot atomuna bağlanmaktadır. Bu bağlanma ile birlikte azottaki hidrojenlerden birisi yapıdan ayrılır ve bileşik N-nitrozo amine dönüşmektedir. N-nitrozo amin bir süre sonra ortamdaki hidroksi diazo bileşiği ile tautomerik dengeye gelmekte ve çözeltide bulunan asit protonları ile diazonyum tuzu oluşmaktadır (Reichert ve ark., 1972).

Azolama işleminde ilk olarak amin bileşiği asit içerisinde çözülür ve çözelti karışımı 0-5°C aralığına soğutulur. Bu sırada amin tuzu ortamın soğukluğu nedeniyle

kristalleşebilmektedir. Sonrasında çözelti karışımına damla damla sodyum nitrit çözeltisi ilave edilir. Azolama işleminde dikkat edilecek en büyük hususlardan birisi ortamın asitlik derecesidir. Ortamın asitliği fazla olmaması durumunda serbest amin, amin tuzu ile birleşerek yan ürün oluşuna neden olabilmektedir (Riordan ve ark., 1965).

Diazonyum tuzları genelde patlayıcıdır. Bununla beraber sulu çözeltileri halinde kararsızdırlar. Diazonyum tuzlarının bu patlayıcı özelliğini önlemek için çözelti karışımının sıcaklığının 5°C'nin altında tutulması ve oluşan diazonyum tuzlarının çok fazla bekletilmeden kullanılması gerekmektedir. Dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi kesinlikle sıcaklıktır. Sıcaklığın yükselmesi durumunda diazonyum tuzları bozunabilmekte ve fenol türevi olan (9)'u oluşturabilmektedir. Bu fenol bileşikleri de ortamda hala var olan diazonyum tuzları ile kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilerek boyar madde olan (10)'a dönüşebilmektedir (Chng ve ark., 2017).



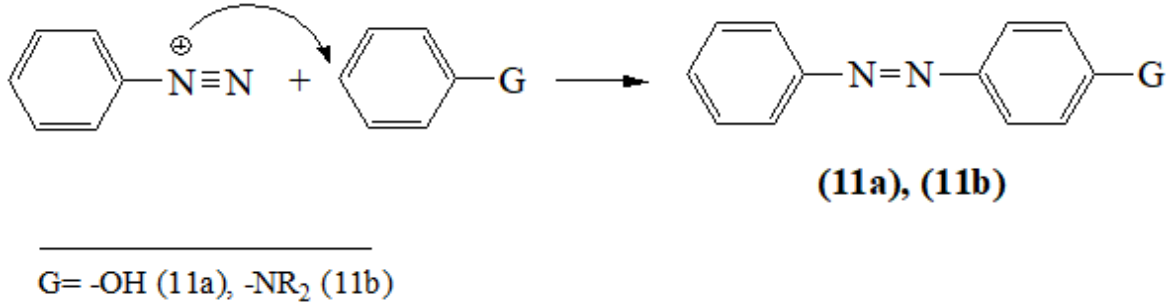
Şekil 1.20. Azo boyar madde olan (10)'un sentez şeması

Diazonyum tuzları birçok aromatik bileşiğin eldesinde kullanılmaktadır. Bunun nedeni kararsız olan diazonyum grubunun halojenür (-F, -Cl, -Br, -I), siyano (-CN) ve hidroksi (-OH) grupları ile kolay yer değiştirebilmesidir. Diazonyum tuzlarının diğer kullanım amacı azo boyar maddelerin sentezidir. Diazonyum tuzları azo maddelerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır.

1.3.2. Diazonyum Tuzunun Kenetlenme Reaksiyonu

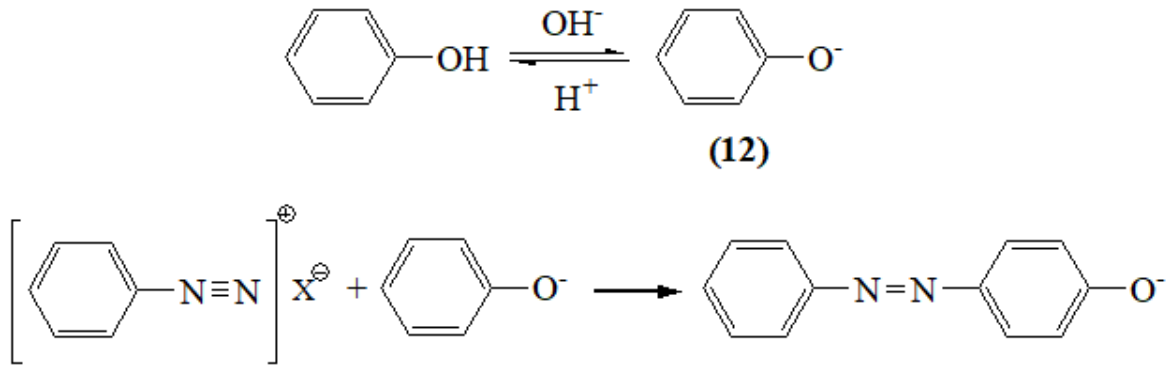
Diazonyum tuzlarının kenetlenme reaksiyonlarında diazonyum tuzu zayıf elektrofil grubu oluşturmaktadır. Zayıf elektrofil olan diazonyum tuzu, halkasına -NR₂ veya -OH

bağlı başka bir aromatik bileşiğin o- (orto) veya p- (para) konumuna bağlanarak **(11a)** ve **(11b)** azo maddeleri oluşturabilmektedir (Koukabi ve ark., 2016).



Şekil 1.21. Azo boyar madde olan **(11a)** ve **(11b)**'nin sentez şeması

Kenetlenme reaksiyonlarında en çok kullanılan organik bileşikler fenol türevleridir. Fenol türevlerinin kullanılması durumunda ortamın bazik olması gerekmektedir. Bazik ortamda fenol kısmen fenolat anyonu olan **(12)**'ye dönüşmekte ve bu sayede daha kolay kenetlenme reaksiyonu gerçekleşebilmektedir.



Şekil 1.22. Fenolat anyonu olan **(12)** ile azo boyar madde sentez şeması

1.4. “Click” Kimyası ve Metal Katalizli Azit-Alkin “Click” Reaksiyonu

1.4.1. “Click” Kimyası

Son yılların fazlasıyla önemli araştırma konuları arasında yer alan “click” kimyasının temelleri 2001 yılına dayanmaktadır. 2001 yılında Dr. Sharpless “click” kimyasını birçok avantajı olan bir reaksiyon olarak tanımlamıştır. Bu tanım doğrultusunda “click” kimyası; geniş bir kullanım alanı olan, yüksek verimli ürünler elde edilen, saflaştırma işlemlerinde kromatografik yöntemlerin kullanılmadığı, oluşan yan ürünlerin zararsız olduğu reaksiyonlar olarak açıklanmaktadır. “Click” kimyasının diğer reaksiyonlar ile

karşılaştırıldığında bir takım avantajları bulunmaktadır. Başlangıç maddelerinin kolay bulunabilir olması, çözücüsüz ortamda reaksiyonun gerçekleşebilmesi ve oluşan ürünün kolayca saflaştırılabilmesi bu avantajların arasında yer almaktadır. Saflaştırma işlemlerinin kolay olmasının sebebi ise kromatografik yöntemler yerine destilasyon veya kristalizasyon gibi yöntemlerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Çalışkan, 2015; Tao ve ark., 2017).

“Click” kimyası adı altında gerçekleşen birçok reaksiyon bulunmaktadır. Bu reaksiyonlar kapsamında halka katılma reaksiyonları, karbon-karbon çoklu bağına katılma reaksiyonları, nükleofilik halka açılma reaksiyonları ve metal katalizli azit-alkin siklo katılma reaksiyonları bulunmaktadır (Yoon ve ark., 2017).

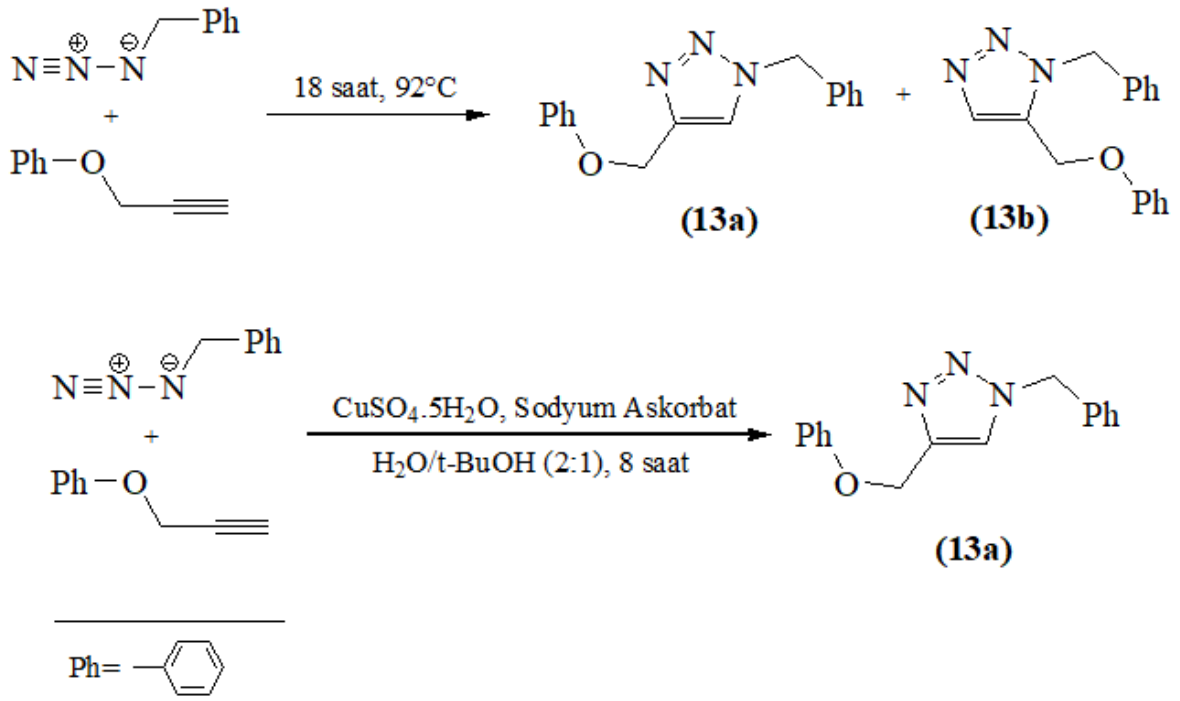
1.4.2. Metal Katalizli Azit-Alkin “Click” Reaksiyonu

Bu reaksiyonun başlatıcısı olarak bilinen kişi Huisgen'dir. Huisgen reaksiyonu olarak ta bilinen bu reaksiyon, bir azit grubu ile bir uç alkin grubu arasında 1,3-dipolar halkalaşması sonucunda 1,2,3-triazol eldesidir. 1,2,3-triazol veren bu reaksiyonun çok fazla tercih edilmesinin birçok nedeni vardır. Bu gerekçeleri sıralayacak olursak;

- “Click” kimyasının tüm koşullarını mükemmel şekilde yerine getirmektedir.
- Reaksiyon koşullarında genellikle yüksek sıcaklık gerektirmez. Geniş sıcaklık aralığı sunabilmektedir (0-160 °C).
- Çözücü çeşitliliği fazladır ve çözücü olarak su kullanılabilir.
- Reaksiyon koşullarında geniş pH aralığında çalışma sunmaktadır (pH= 5-12).
- Katalizör kullanımı ile reaksiyon çok daha hızlı gerçekleşmektedir.
- Katalizör kullanımı olmaması durumunda saflaştırma işlemi sadece süzme ile sınırlıdır.
- Sterik faktörlerden etkilenmez.
- Oluşan ürün normal şartlar altında bozunmadan durabilmektedir.

Huisgen, bu reaksiyonun mimarı olarak bilirse de Huisgen reaksiyonunda katalizör kullanılmadığı için genellikle yavaş gerçekleşmektedir. Bunun yanında istenmeyen yan ürünlerde oluşabilmektedir. Var olan bu sorunları ortadan kaldırmak için reaksiyon ortamında çeşitli metal katalizörleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu katalizörler ile reaksiyon önemli ölçüde hızlandırılmış, yan ürünlerin oluşumu en aza indirilmiş ve yüksek verimler elde edilmiştir. Şekil 1.23'te verilen reaksiyonlarda bir uç alkin ile azit grubu arasında “click” reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların ilkinde ortamda katalizör

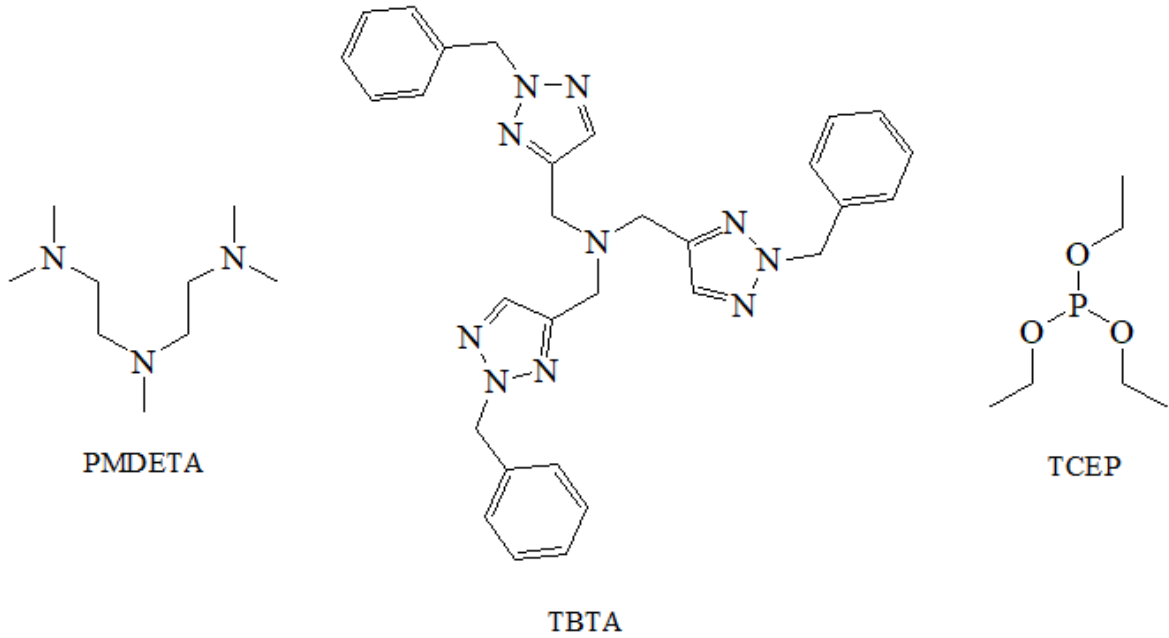
bulunmadığı için reaksiyon hem uzun sürede gerçekleşmekte hem de istenilen ürün olan (13a)'nın yanı sıra ortamda (13b)'de oluşmaktadır. Fakat ikinci reaksiyonda ortamda katalizör bulunmaktadır ve katalizör varlığında reaksiyon daha kısa sürede gerçekleşip istenilen ürün olan (13a)'nın yanında diğer ürün oluşmamaktadır (Michallik-Onichimowska ve ark., 2017).



Şekil 1.23. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda gerçekleşen “click” reaksiyonları

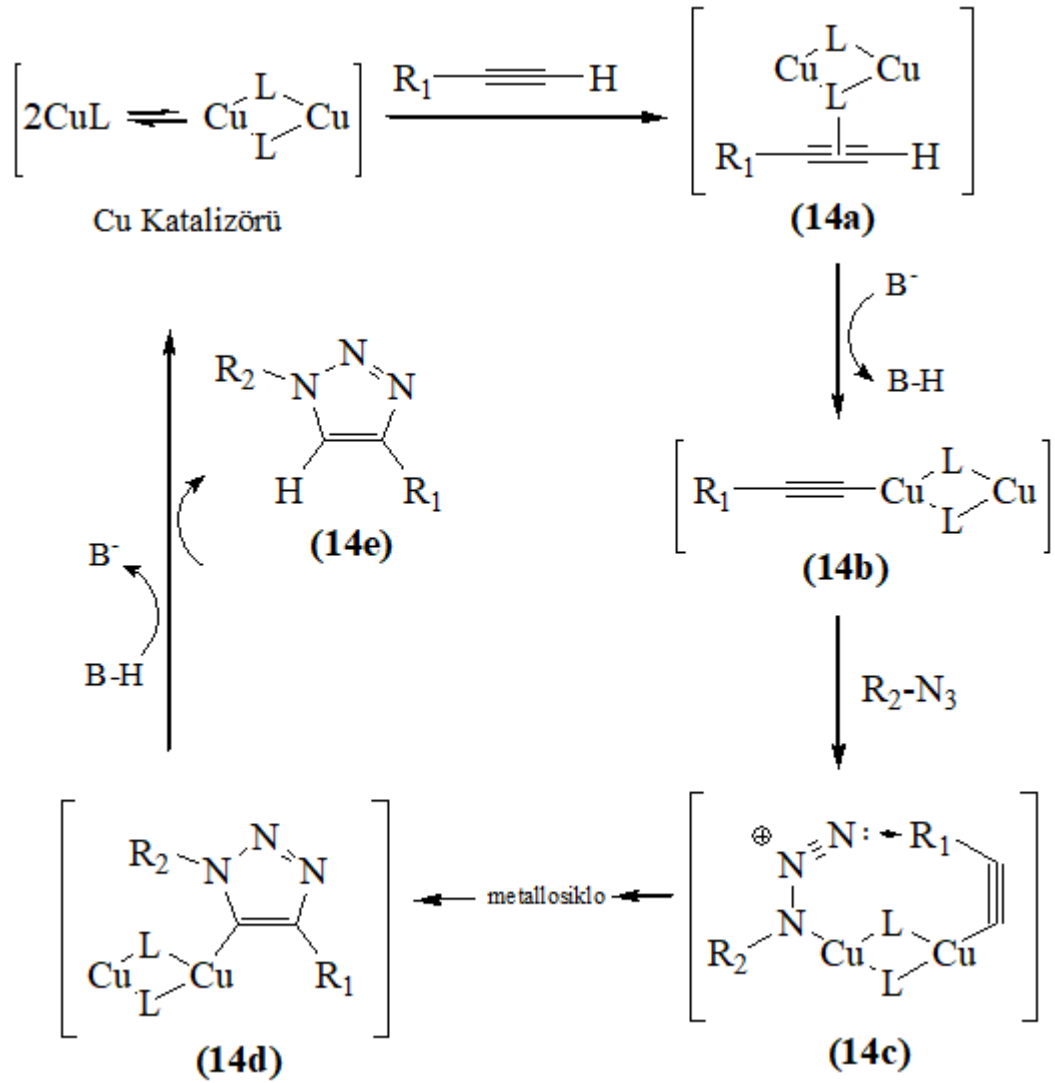
Katalizör olarak en çok kullanılan metal iyonu Cu(I)'dir. Cu(I) katalizörlüğünde 1,2,3-triazol sentezini ilk gerçekleştiren Sharpless ve arkadaşlarıdır. Sharpless öncülüğünde gerçekleştirilen bu reaksiyon neticesinde birçok araştırma grubu Cu(I) katalizli “click” reaksiyonları gerçekleştirmiştir.

“Click” reaksiyonlarında Cu(I)'in tuzları direk olarak kullanılabilirdiği gibi Cu(II) tuzlarının Cu(I)'e indirgenmesi ile de kullanılabilir. Cu(I)'in direk kullanıldığı sistemlerde indirgeyici ajana gerek yoktur. Fakat reaksiyon ortamı inert olmalı ve çözücü olarak organik çözücüler kullanılmalıdır. Ayrıca reaksiyon ortamında Cu(I)'in oksidasyon basamağının kararlı halde kalması için Cu(I) ile kompleks oluşturulacak ligandlar kullanılmaktadır. Kullanılan bu ligandlardan bazılarının yapısı Şekil 1.24'te gösterilmiştir (He ve ark., 2017; Sarkar ve ark., 2017).



Şekil 1.24. “Click” reaksiyonlarında en fazla kullanılan ligandların yapıları

Cu(I) kullanılarak gerçekleştirilen “click” reaksiyonlarında önerilen mekanizma Şekil 1.25’te gösterilmiştir. Bu mekanizmada öncelikle Cu(I) ile uç grup asetilen, π -kompleksi olan (**14a**)’yı meydana getirmektedir. Bu kompleks üzerinden sonrasında bakır asetilen oluşumu (**14b**) gözlenmektedir. Bakır asetilen oluşumu, uç grubunun pKa’sının azalması neden olmakta ve buradan bir proton ayrılması gerçekleşmektedir. Bakır asetilen kompleksinde ikinci bakıra bağlı ligandlardan birinin yerine geçer ve (**14c**), alkin türevindeki (**14d**)’ye kolaylıkla bağlanabilir. Triazolü oluşturmak için (**14a**) üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti (**14e**) ile bağ yaptığından metalohalka daralır ve bakır dimerine bağlı triazol halkası oluşur oluşmaz bağlı bakır dimeri ikinci bir alkin ile kompleks oluşturur. Fakat, bu ikinci alkin kompleksi kararsız yapısından dolayı siklo katılmasına dahil olmaz ve (**14d**)’yi tekrar oluşturmak için protonlanarak yapıdan ayrılır. Gerçekleşen bu son protonlama ile Cu(I) katalizörü, farklı maddeler ile yeniden aynı döngüyü gerçekleştirmek için 1,2,3-triazol halkasından ayrılmaktadır (Tabacaru ve ark., 2017).



Şekil 1.25. Cu(I) katalizörlüğünde gerçekleşen “click” reaksiyonunun ayrıntılı mekanizması.

1.5. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, mor ötesi (ultraviyole) ve görünür bölgeyi kapsayan ve 200 – 800 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışınları kullanan spektrometrik bir yöntemdir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanmaktadır. Absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıda belirtilen eşitlikteki gibi doğrusal olarak ilişkilidir (Baykurt, 1987).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Verilen bu eşitlik Lambert-Beer yasasının matematiksel bir gösterimidir. Lambert-Beer yasası normalde iki farklı yasanın birleştirilmesi ile türetilmiş bir yasadır. Bu bağlamda “Beer yasası; gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır” demekle birlikte “Lambert yasası; gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır” demektir. Lambert-Beer yasası pek çok madde için geniş derişim aralığında uygulanabilmektedir.

Çizelge 1.1. Lambert-Beer yasasında yer alan terimler ve açıklamaları.

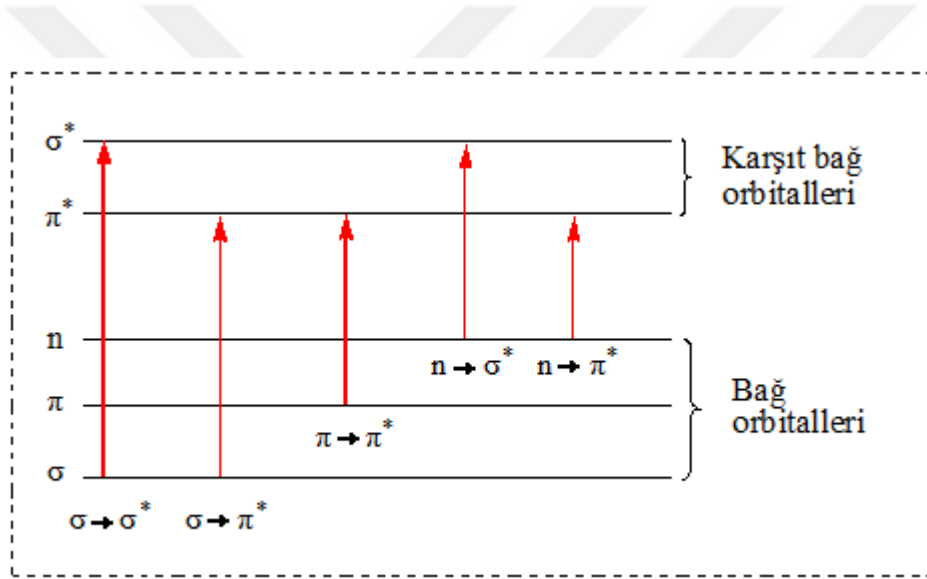
Terim	Sembol	Tanım	Diğer İsim	Diğer Sembol
Işın gücü	P, P_0	Detektörün 1 cm ² 'lik alanına 1 saniyede düşen ışımın enerjisi	Işın şiddeti	I, I_0
Absorbans	A	$\log \frac{P_0}{P}$	Optik yoğunluk	D
Geçirgenlik	T	$\frac{P}{P_0}$	Transmittans	T
Işın yolu	b	-	-	l, d
Absorptivite	α	$\frac{A}{bc}$	Ekstinksiyon katsayısı	k
Molar absorptivite	ϵ	$\frac{A}{bc}$	Molar ekstinksiyon katsayısı	-

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin temelinde elektronik uyarılma vardır. Elektronik uyarılma, mor ötesi ve görünür bölgede yapılan ışımının soğurulması molekülde bir elektronun düşük enerjili seviyeden yüksek enerjili seviyeye çıkmasına yol açması durumudur. Bu kadar basit görünmesine karşın elektronik uyarılmada elektronların temel ve uyarılmış durumları arasında izinli ve izinsiz geçişler mevcuttur. Şöyle ki bir molekülde bazı elektronik geçişler izinli iken geri kalan elektronik geçişler izinsizdir. Bu geçişlerin izinli veya izinsiz olma durumu molekülün simetrisine, temel ve uyarılmış elektronların çokluğuna bağlıdır (Dölen, 2002).

Bahsedilen moleküler algılayıcılar organik yapıli bileşikler olduklarından, yapıda halkalı dienler, konjuge dienler ve atomlar arası farklı bağlanma türleri bulunabilmektedir.

Molekülde bulunan bu etkiler elektronik uyarılmanın enerjisi arttırabilmektedir. Özellikle atomların bağlanma türleri bu durumu bire bir etkileyen bir faktördür. Bu atom grupları, molekülün geneli haricinde kendi sahip olduğu elektronları soğurma yapmaktadır. Söz konusu bu soğurmaları yapan elektronları bulunduran atom gruplarına kromofor denilmektedir (Chen ve ark., 2016).

Temel bir molekülde soğurma yapan değerlik elektronları üç farklı türde bulunmaktadır. Bunlar, bağ yapmış sigma (σ) elektronları, bağ yapmış pi (π) elektronları ve bağ yapmamış n elektronlarıdır. Bunlarla birlikte bu elektronların uyarılması ile oluşan uyarılmış elektron düzeyleri bulunmaktadır. Bu elektron düzeyleri ise * ile gösterilmektedir. Molekülde bağ yapan elektronlar σ ve π elektronları olduğundan uyarılma sonucu oluşan elektron düzeyleri de σ^* ve π^* uyarılmış enerji düzeyleridir (Baykurt, 1974).

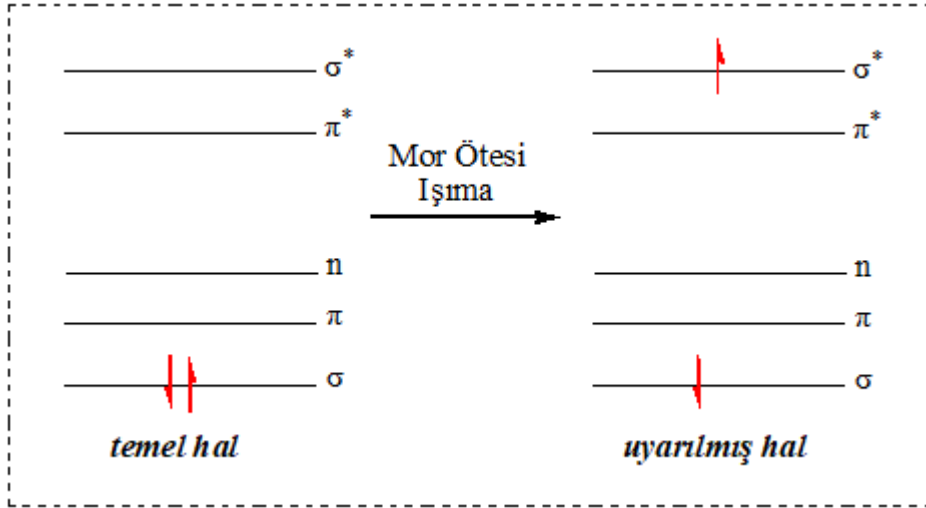


Şekil 1.26. Elektronik geçiş türleri

Şekil 1.26'da görüldüğü gibi var olan elektronik geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

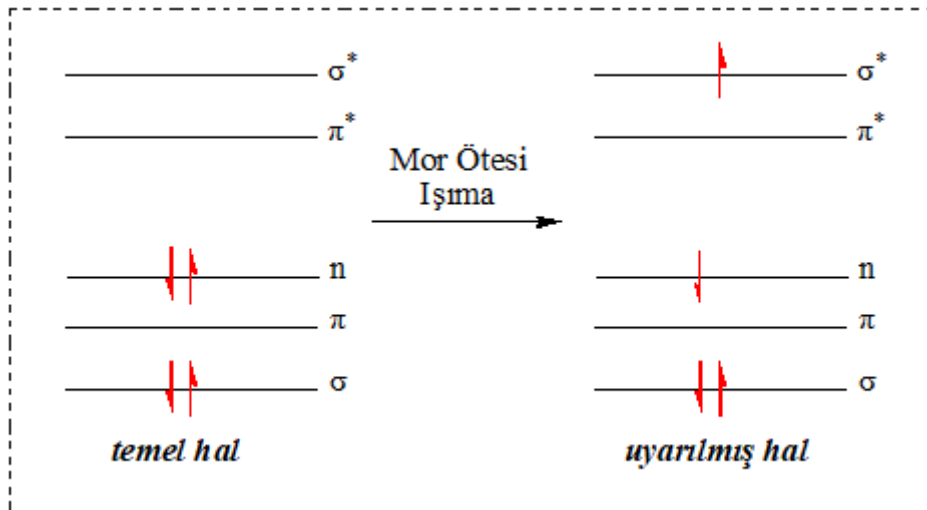
1.5.1. Elektronik Geçiş Türleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi diğer elektronik geçişlere kıyasla oldukça yüksek enerji ile gerçekleşmektedir. Molekülde σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron uzak mor ötesi bölgesinde yer alan bir ışını absorplayarak σ^* karşıt bağ orbitaline uyarılır. Alkan bileşiklerinde tüm bağlar σ karakterlidir. Dolayısıyla alkanlara ait C-C ve C-H bağlarının σ elektronları $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi yapmaktadır (Şekil 1.27). Bu nedenle alkanların mor ötesi bölgesinde soğurma yapmamaktadır (Hamamoto ve ark, 2015).



Şekil 1.27. C-C kromoforu için $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi (Erdik, 1998)

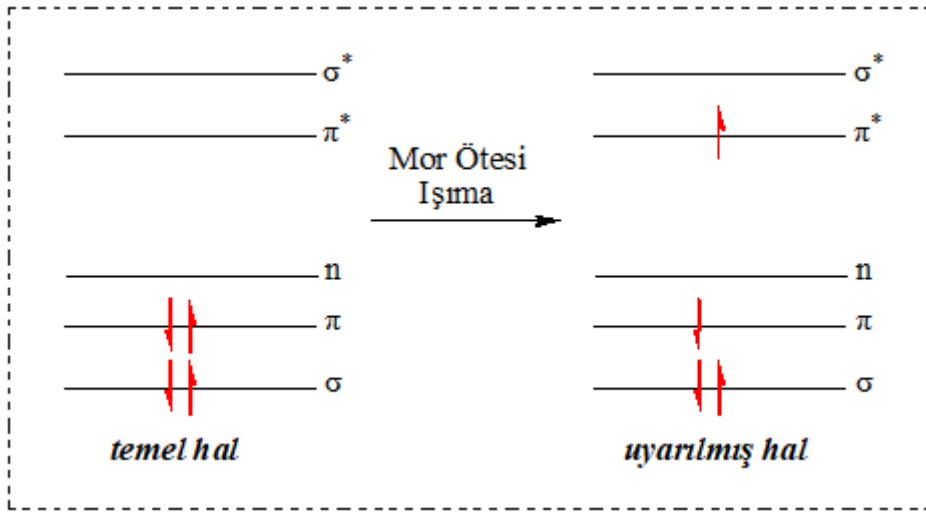
$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi ortaklanmamış elektron çifti ve çiftleri içeren (n bağ yapmayan orbitalinde elektron bulunduran moleküller) moleküllerde gözlenmektedir. Bir başka ifade ile heteroatom bulunduran moleküllerde $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi gözlenmektedir. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişine oranla daha az enerji gerektirmektedir. Soğurmalar genelde 150-200 nm aralığında görülmektedir. Oksijen, azot, kükürt ve halojen içeren doymuş moleküllerdeki elektronlar $n \rightarrow \sigma^*$ geçişini gerçekleştirmektedir (Şekil 1.28) (Hamamoto ve ark., 2015).



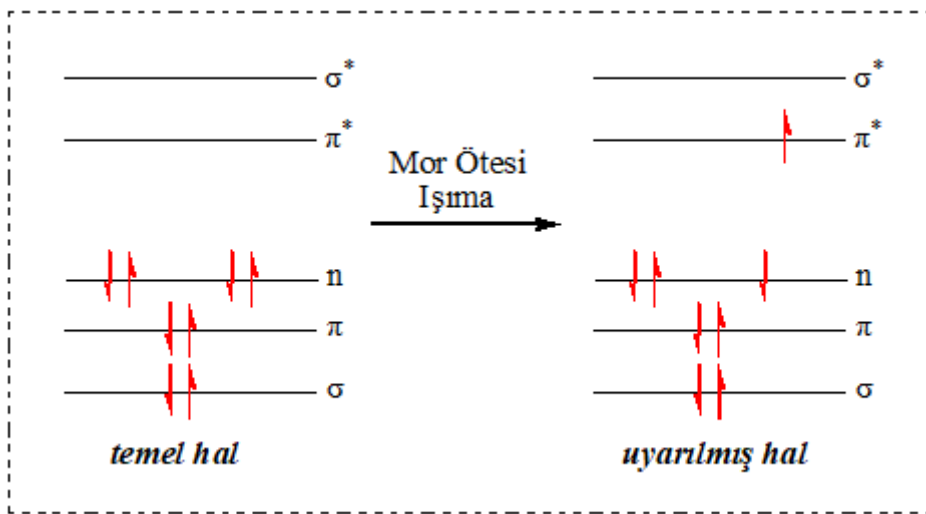
Şekil 1.28. C-NH₂ için $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi (Erdik, 1998)

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri doymamış fonksiyonel grup içeren moleküllerde gözlenmektedir. Bu geçişlerin gerçekleşebilmesinde en büyük etken kromofor grupların varlığıdır. Var olan bu iki elektronik geçiş 200-700 nm dalga boyu arasındaki bölgede

soğurma yaptıklarından moleküler absorpsiyon spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir (Şekil 1.29 ve Şekil 1.30). Bu iki elektronik geçişlere ait absorpsiyon tipi arasındaki en büyük fark çözücünün etkisiyle kendini göstermektedir. $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait soğurma pikleri ortamda bulunan çözücünün artan polarlığı ile daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kaymaktadır. $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait soğurma pikleri ise çoğu kez karşıt bir eğilim gözlenir ve çözücünün artan polarlığı ile daha yüksek dalga boylarına kayma (kırmızıya kayma) gözlenmektedir (Skoog ve ark., 1998).



Şekil 1.29. İzole C=C kromoforu için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi (Erdik, 1998)



Şekil 1.30. İzole C=O kromoforu için $n \rightarrow \pi^*$ geçişi (Erdik, 1998)

1.5.2. Organik Bileşiklerin Belirgin Mor Ötesi – Görünür Bölge Soğurmaları

Organik bileşikler içerdikleri farklı fonksiyonel gruplar sayesinde çeşitliliğini

arttırmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar içerisinde özellikle kromofor grupların varlığı, organik bileşiklerin alınan mor ötesi-görünür bölge spektroskopisinde ki absorpsiyon şiddetinin veya bu belirgin soğurmaların bulunduğu dalga boyu değerlerinin değişmesine neden olmaktadır. Bu doğrultuda farklı elektron türü içeren organik bileşiklerin var olan soğurmaları ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir.

1.5.2.1 Sadece σ Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları

Yapısında sadece σ elektronları içeren organik bileşikler alkan ve sikloalkan bileşikleridir. Alkanlar ve sikloalkanlar buldukları σ elektronları nedeniyle sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişini yapmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişinin gerçekleşebilmesi için yüksek enerjili ışımaya ihtiyaç vardır. Bu ışıma ile gerçekleşen elektronik geçişlerin soğurmaları uzak mor ötesi bölgesinde gözlenmektedir. Bu nedenle alkan ve sikloalkan bileşikleri genellikle çözücü olarak kullanılmaktadır (Erdik, 1998).

1.5.2.2. n Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları

Yapısında n elektronları içeren organik bileşikler doymuş bileşiklerdir. Ayrıca bu grupta yer alan organik bileşikler heteroatom içermektedir. n elektronları içeren heteroatomlu doymuş bileşiklerde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişi gözlenmektedir. Bu gruba giren bileşiklerin büyük bir çoğunluğu görünür bölgede soğurma yapmaktadır. Uzak mor ötesinde soğurma yapan bileşikler ise alkoller ve eterlerdir. Bu nedenle alkoller ve eterlerde mor ötesi ve görünür bölgede çözücü olarak kullanılmaktadır (Erdik, 1998).

1.5.2.3. π Elektronları İçeren Bileşiklerin Soğurmaları

Yapısında π elektronları bulduran organik bileşiklerin sahip oldukları elektronik geçişleri, diğer elektron çeşidi gruplarından farklıdır. Çünkü π elektronları içeren bileşikler yapısında ayrıca σ ve n elektronlarını da bulunmaktadır. Bu nedenle sahip oldukları elektronik geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleridir. Bu elektronik geçişlerden $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri uzak mor ötesi bölgesinde soğurma yapmalarına karşın $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri mor ötesi ve görünür bölgede soğurma yapmaktadır.

Farklı elektron grupları içeren organik bileşiklerin soğurmaları hakkında bilgi verilmiş iken bu soğurmaları etkileyen kromofor grupları etkisi göz ardı edilemez. Özellikle çalışması yapılan azo bileşiklerinde yer alan azo kromoforuna ait $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi soğurması uzak mor ötesi bölgesinde gözlenirken $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinin soğurma mor ötesi

bölgesinde olan 320-350 nm dalga boyu aralığında gözlenmektedir. Çizelge 1.2’de organik bileşiklerde yer alan önemli kromoforların elektronik geçiş türleri ve bu geçişlere ait soğurma bilgilerine yer verilmiştir (Erdik, 1998).

Çizelge 1.2. Bazı kromofor grupların sahip oldukları elektronik geçişler ve belirgin soğurma değerleri.

Kromofor	Fonksiyonel Grup	Örnek	Elektronik Geçiş	λ_{\max} (nm)	Çözücü
Karbonil	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	n-Hekzan
			$n \rightarrow \pi^*$	280	n-Hekzan
İmin	C=N	(CH ₃) ₂ C=NOH	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	Su
			$n \rightarrow \pi^*$	232	Su
Nitril	C≡N	CH ₃ C≡N	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	Su
Azo	N=N	CH ₃ N=NCH ₃	$n \rightarrow \pi^*$	347	Dioksan
Nitroazo	NO	n.C ₄ H ₉ NO	$n \rightarrow \pi^*$	300	Eter
			$n \rightarrow \pi^*$	665	Eter
Nitro	NO ₂	CH ₃ NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	275	Heptan
Aromatik	C ₆ H ₅	C ₆ H ₆	$\pi \rightarrow \pi^*$	184	Hekzan
			$\pi \rightarrow \pi^*$	204	Hekzan
			$\pi \rightarrow \pi^*$	256	Hekzan

1.5.3. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulamaları

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bileşiklerin yapı analizinde ve kantitatif analizde kullanılmaktadır. Moleküler absorpsiyon spektrumları ile kantitatif analiz yapılabilen, yapıda bulunan fonksiyonel gruplar bulunabilen, fotometrik titrasyonları yapılabilen ve hidrojen bağı şiddeti bulunabilmektedir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, yapı analizi yapılırken kromofor grupların varlığının ortaya koyulmasında fazlasıyla yararlı olan bir yöntemdir. Organik bir bileşiğin mor ötesi bölgesinde var olan soğurmalarından bahsedilmiştir. Bununla beraber molekülde kromofor bir grubun varlığı ile bu soğurmalar görünür bölgeye veya uzak mor ötesi bölgesine kayabilmekteydi. Bu özellik yardımı ile kromofor bir grubun varlığı ortaya çıkartılabilmektedir. Bunun için izlenecek yol aşağıdaki gibidir (House, 2018):

- Kromofor grubun varlığı araştırılacak bileşiğin öncelikle element analizi yapılır

ve fonksiyon grupları belirlenir.

- Yapıda olması düşünülen kromofor gruplar için soğurma değerleri belirlenir ve bu değerler alınan spektrum değerleri ile karşılaştırılır.
- Olması düşünülen kromofor grup için bir model bileşik belirlenir ve bu bileşiğin mor ötesi-görünür bölge spektrumu alınır ve analizi yapılacak yapının spektrum değerleri ile karşılaştırılır.

Bu sıra izlenerek kromofor grup genellikle bulunabilmektedir. Fakat analiz için çok fazla basamak uygulanması ve diğer spektroskopik yöntemlere kıyasla daha kısıtlı çalışma alanının olmasından dolayı çok fazla çalışma alanı bulunamamaktadır.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin bir diğer uygulama alanı ise kantitatif analizdir. Kantitatif analiz uygulanırken izlenecek yol Lambert-Beer yasasından geçmektedir. Bu yasaya göre analiz edilecek maddenin derişiminin çalışılacak derişim aralığında olduğu kabul edilmektedir. Bunun için miktar analizi yapılacakken öncelikle o maddeye ait bir dizi seyreltilmiş çözeltileri hazırlanır ve mor ötesi-görünür bölge spektrumları alınır. Bileşiğin var olan maksimum soğurma değerleri okunarak seyreltilen derişine karşı grafiğe geçirilir ve kalibrasyon doğrusu elde edilir. Sonrasında analiz edilecek maddenin maksimum soğurma noktasında ki değeri okunarak grafikte incelemeler yapılır ve maddenin derişimi bulunabilir (Skoog ve ark., 1998).

Bir diğer uygulama fotometrik titrasyonlardır. Fotometrik titrasyonlar doğru sonuçlar elde edilmesinde fazlasıyla kullanılmaktadır. Çünkü bu uygulamada birden fazla ölçümler alınmakta ve bu ölçümlerden elde edilen veriler yardımıyla dönüm noktaları ve çalışma aralığı belirlenmektedir. Madde miktarının bilinen oranda arttırılması yardımıyla alınan spektrumlar ile bu titrasyon grafiği elde edilebilmektedir. Bu uygulamada dikkat edilecek nokta çalışma aralığı belirlenecek maddenin alınan spektrumunun mor ötesi-görünür bölge aralığında olması gerekmektedir. Birçok metal iyonu, anyon, organik bileşik ve supramoleküler kimyada (konak-konuk ilişkileri) fotometrik titrasyonlar kullanılmaktadır.

Karbonil bileşiklerinin uygulamalarında kullanılan çözücünün polarlığı artması durumunda $n \rightarrow \pi^*$ soğurması maviye kaymaktadır. Protik bir çözücüde karbonil grubunda bulunan oksijen çözücü ile hidrojen bağı oluşturacaktır. Bu etkileşim sebebiyle molekül daha kararlı bir yapıya geçecek ve temel enerji düzeyi düşecektir. Bu düşüş ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için gerekli olan enerji artacaktır. Bu artış miktarı hidrojen bağının şiddetine eşit olacaktır. Bu nedenle hidrojen bağının şiddetinin ölçümünde moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılmaktadır. Öncelikle karbonil bileşiğinin apolar çözücüdeki spektrumu alınmakta ve

daha sonrasında bu karbonil bileşiminin polar çözücüdeki spektrumu alınmaktadır. İki spektrum arasındaki gözlenen kaymanın enerjisi hidrojen bağının enerjisine eşit olacaktır (Skoog ve ark., 1998).



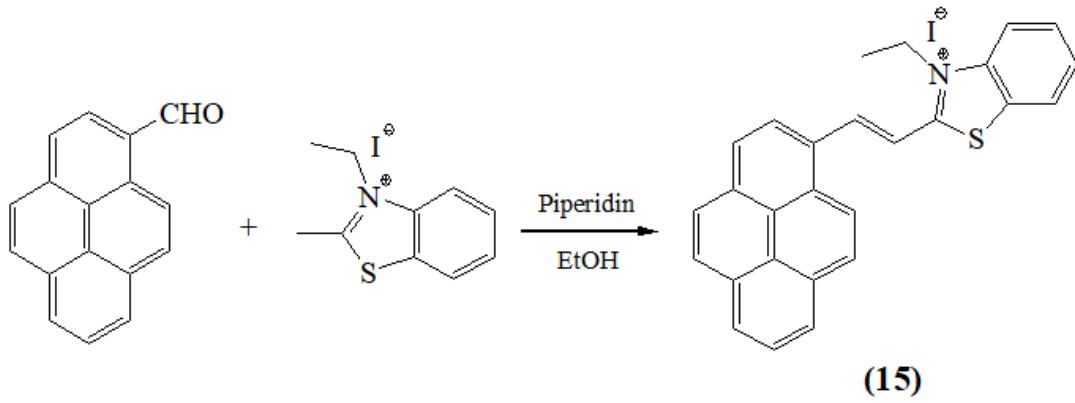
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde, iyonik türlere seçimli birçok moleküler algılayıcının sentezi ve uygulamaları bulunmaktadır. Bu moleküler algılayıcılar içinde, özellikle son yıllarda sulu ortamda iyonik türlere seçimlilik gösterenleri popülerliğini her geçen gün arttırmaktadır. Bu doğrultuda önceki çalışmalar bölümünde, yapılan bu çalışmaya yardımcı olan literatür kaynaklarına yer verilmiştir.

Li ve arkadaşları sulu ortamda CN⁻ iyonu tespiti için 1-pirenkarboksaldehit ile 3-etil-2-metil-1,3-benzotiyazol-3-yum iyodür'ün reaksiyonundan **(15)**'i sentezlemişlerdir. Sentezlenen **(15)**'in uygulamaları kapsamında, DMSO/H₂O (1:1, 0,01 M HEPES, pH 7,2) çözücü karışımı ortamında bulunan **(15)**'in (25 µM) çözeltilerine farklı anyonlar (50 ekiv.) eklenerek görsel ve spektrofotometrik incelemeler gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucunda moleküler algılayıcının CN⁻ iyonu varlığında turuncu olan çözelti renginin renksizliğe döndüğü ve ayrıca λ= 483 nm dalga boyu olan soğurma bandının da eş zamanlı olarak sönmüldüğü gözlenmiştir. Molekül algılayıcı **(15)**, flüoresans ışımaya da sahiptir ve CN⁻ iyonu varlığında pembe renkli flüoresans ışımalarının mavime döndüğü bununla beraber I= 604 nm dalga boyu olan emisyon bandının oluştuğu gözlenmiştir. **(15)**'in kolorimetrik ve fluorometrik seçimliliğine rekabet eden anyonların etkisini araştırmak için yarışmalı anyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve bu anyonların seçimliliğe etkisinin olmadığı rapor edilmiştir.

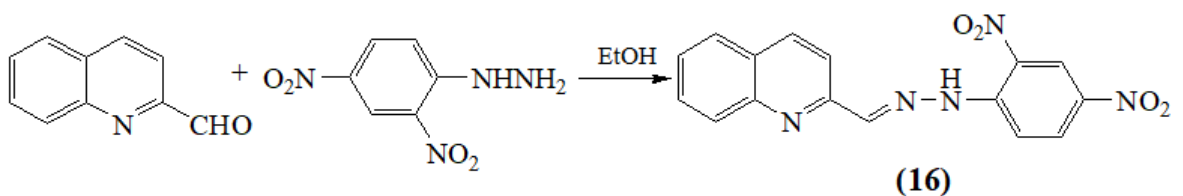
Tespit limiti çalışmalarında UV-Vis titrasyonu kullanılmış ve lineer doğru CN⁻ iyonunun 0–40 mM konsantrasyon aralığında belirlenmiştir. Bu doğru yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucu tespit limiti 0,28 µM (2,8x10⁻⁷ M) olarak hesaplanmıştır. ¹H NMR titrasyonu yardımıyla CN⁻ iyonunun **(15)**'in yapısında bulunan benzotiyazol'e ait C=N grubuna nükleofilik atak yaparak etkileşime geçtiği ve 1:1 (ligand/anyon) bağlanma yaptığı belirlenmiştir (Li ve ark., 2016).



Şekil 2.1. **(15)**'in sentez şeması

Dong ve arkadaşları sulu ortamda CN^- iyonuna kolorimetrik seçimli olan **(16)**'yı sentezlemişlerdir. **(16)**'nın sentezini kinolin-2-karbaldehit ile 2,4-dinitrofenil hidrazin'in reaksiyonu üzerinden gerçekleştirmişlerdir. **(16)**'nın seçimlilik denemeleri, DMSO/ H_2O (7:3) çözücü karışımı ortamında bulunan **(16)**'nın ($25 \mu\text{M}$) çözeltilerine farklı anyonların (16 ekiv.) eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Seçimlilik denemeleri sonucunda **(16)**'nın sadece CN^- iyonu varlığında sarı olan çözelti renginin pembeye döndüğü ve ayrıca $\lambda = 520$ nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlenmiştir. Bu seçimliliğe rekabet eden anyonların etkisi araştırılmış ve SO_4^{2-} iyonunun kısmi etkisinin olduğu, diğer anyonların seçimliliğe etki göstermediği belirlenmiştir. Bununla beraber Ag^+ iyonu varlığında moleküler algılayıcının yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

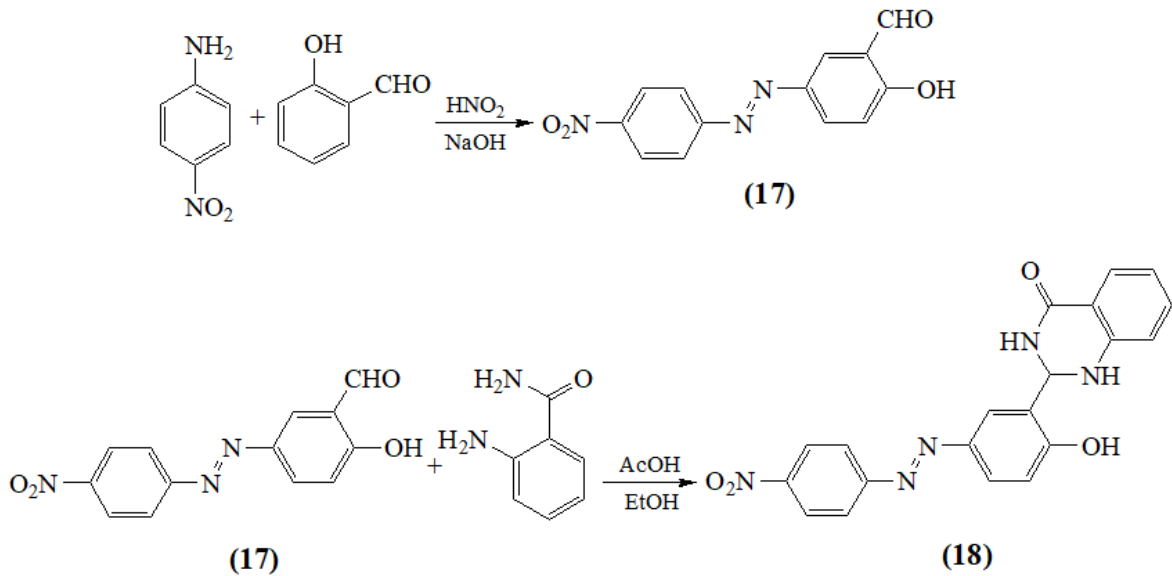
Tespit limiti hesabı için UV-vis titrasyonu çalışılmış ve lineer doğru CN^- iyonunun 0–1,2 mM konsantrasyon aralığında belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda **(16)**'nın sulu ortamda CN^- iyonları tespit limiti $0,37 \mu\text{M}$ ($0,37 \times 10^{-6} \text{ M}$) olarak bulunmuştur. Job's grafiği uygulaması ile moleküler algılayıcı ve CN^- iyonu arasındaki stokiyometrik bağlanma oranının 1:1 (ligand/anyon) olduğu belirlenmiştir. Son olarak ^1H NMR titrasyonu gerçekleştirilerek CN^- iyonunun, **(16)**'nın $-\text{NH}-\text{H}-$ grubunda bulunan NH protonu ile etkileşime geçtiği rapor edilmiştir (Dong ve ark., 2017).



Şekil 2.2. **(16)**'nın sentez şeması

Mohammadi ve Yaghoubi gerçekleştirdikleri çalışmada iki aşama sonucunda **(18)**'i sentezlemiştir. İlk aşamada 4-nitroanilin ile salisilaldehit'in reaksiyonundan **(17)**, sonrasında **(17)** ile 2-aminobenzamit'in reaksiyonundan da bir azo boyar madde olan **(18)**'i elde etmişlerdir. **(18)**'in seçicilik denemelerinde, CH₃CN/H₂O (9:1) çözücü karışımı ortamında bulunan **(18)**'in (31,25 µM) çözeltilerine farklı anyon çözeltileri (10 ekiv.) eklenerek görsel ve spektrofotometrik incelemeler gerçekleştirilmiştir. Görsel incelemeler sırasında **(18)**'in turuncu olan çözelti renginin CN⁻ ve CH₃COO⁻ anyonları varlığında mora döndüğü gözlenmiştir. Aynı şekilde bu iki anyon varlığında **(18)**'in λ= 368 nm dalga boyunda olan soğurma bandının sönümlenerek λ= 535 nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlenmiştir. Bununla beraber **(18)**'in yeniden kullanılabilirliği için Cu²⁺ iyonu kullanılmıştır.

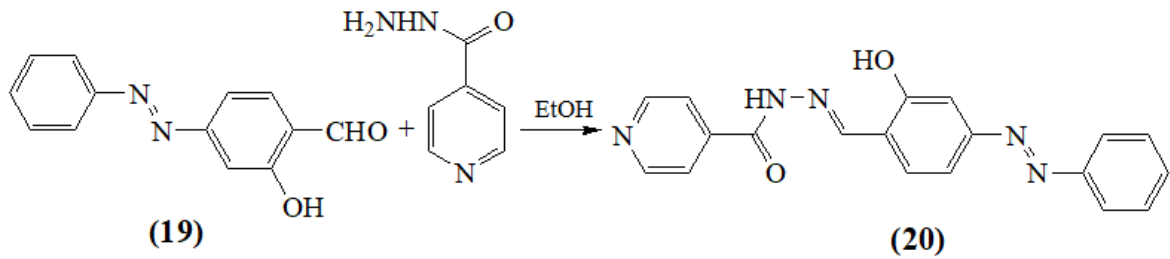
Tespit limiti çalışmaları için her iki anyonla UV-vis titrasyonu denenmiştir. Hesaplamalar sonucunda, **(18)**'in CH₃CN/H₂O (9:1) ortamında CN⁻ iyonları tespit limiti 3,1x10⁻⁶ M (3,1 µM) ve CH₃COO⁻ iyonları tespit limiti ise 5,7 µM (5,7x10⁻⁶ M) olarak bulunmuştur. Her iki anyon için Job's grafiği çalışılmış ve **(18)** ile stokiyometrik bağlanma oranları 1:1 (ligand/anyon) olarak hesaplanmıştır. ¹H NMR titrasyonu uygulaması ile seçimli anyonların **(18)** ile etkileşime geçtikleri grup belirlenmiştir. Bunun sonucunda CN⁻ ile CH₃COO⁻ iyonlarının **(18)**'ün yapısında bulunan OH grubunun protonu ile etkileşime girdikleri gösterilmiştir (Mohammadi ve Yaghoubi, 2017).



Şekil 2.3. **(18)**'in sentez şeması

Kalpna ve arkadaşları, literatürde daha önce sentezlenen ve azo boyar madde olan (19) ile izoniazid'in reaksiyonundan bir Schiff bazı olan (20)'yi sentezlemişlerdir. (20)'nin seçimlilik denemelerinde, DMSO/H₂O (7:3) çözücü karışımı ortamında bulunan (20)'nin (25 µM) çözeltilerine farklı anyon çözeltileri (60 ekiv.) eklenerek incelemeler yapılmıştır. İncelemeler sonucunda (20)'nin CN⁻ iyonu eklenen çözeltisinde açık sarıdan koyu sarıya belirgin bir renk değişimi ile birlikte λ= 415 nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlenmiştir. Rekabet eden anyonlar ortamında seçimlilik incelemeleri gerçekleştirilmiş ve rekabet eden anyonların seçimliliğe etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Kaplama ve arkadaşları ayrıca çeşme suyu ile de denemeler gerçekleştirmişler ve DMSO/H₂O (7:3, çeşme suyu) ortamında seçimlilikte olumlu sonuçlar almışlardır.

Tespit limiti için UV-vis titrasyonu gerçekleştirilmiş ve lineer doğruyu CN⁻ iyonunun 0,1–3,5 µM konsantrasyon aralığında elde etmişlerdir. Yapılan hesaplamalar sonucunda (20)'nin DMSO/H₂O (7.3) çözücü karışımı ortamında CN⁻ iyonu tespit limiti 2,72 µM (2,72x10⁻⁶ M) olarak belirlenmiştir. (20)'nin CN⁻ iyonları ile stokiyometrik bağlanma oranını belirlemek için Job's grafiği kullanılmış ve bağlanma oranı 1:1 (ligand/anyon) olarak hesaplanmıştır. ¹H NMR titrasyonu uygulaması ile CN⁻ iyonunun (20)'nin yapısında var olan OH protonu ile etkileşime geçtiği bildirilmiştir (Kalpna ve ark., 2017).

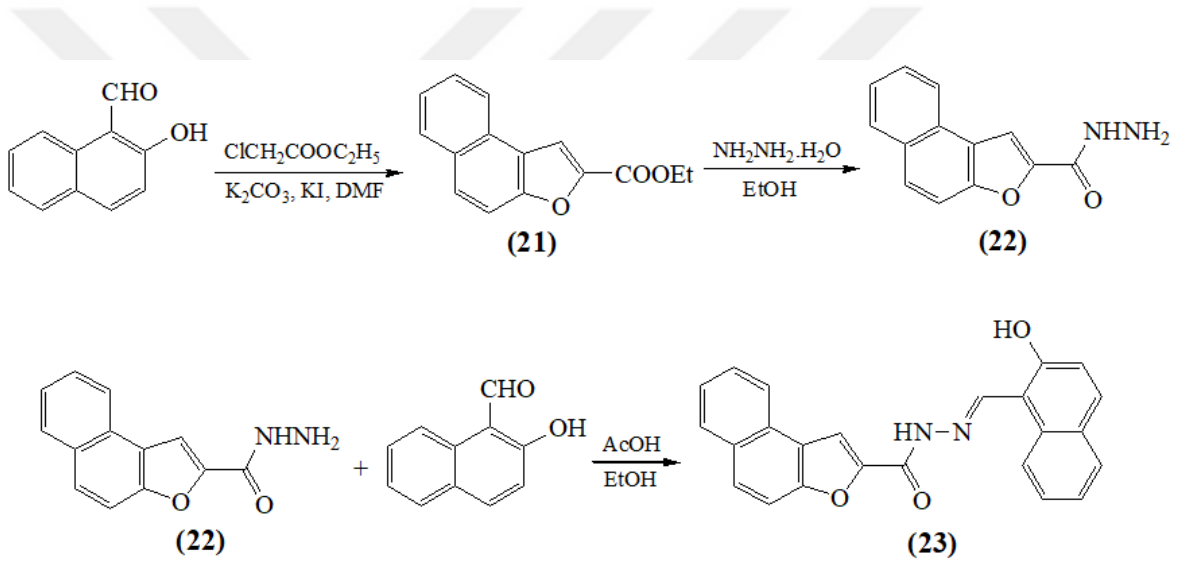


Şekil 2.4. (20)'nin sentez şeması

Qu ile arkadaşları, CN⁻ iyonuna fluorometrik ve kolorimetrik seçimli olan (23)'ü üç adımda sentezlemişlerdir. İlk olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit'in etil-kloroasetat ile reaksiyonundan (21)'i, (21)'in hidrazin monohidrat ile reaksiyonundan ise (22)'yi sentezlemişlerdir. Hidrazin türevi olan (23)'ü ise (22)'nin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan elde etmişlerdir. (23)'ün seçimlilik denemeleri için EtOH/H₂O (7:3) çözücü karışımı ortamında bulunan (23)'ün (20 µM) çözeltilerine farklı anyon çözeltilerinin (50 ekiv.) eklenmesi ile gözlenen görsel ve spektrofotometrik değişimler incelenmiştir. İncelemeler sonucunda (23)'ün sadece CN⁻ iyonu varlığında seçimlilik gösterdiği ve çözelti

renginin renksizden sarıya döndüğü, ayrıca yine CN⁻ iyonu varlığında $\lambda = 473$ nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bununla beraber (23)'ün anyonlar varlığındaki çözeltilerinin flüoresans spektrumları da alınmıştır. Aynı şekilde CN⁻ iyonu varlığında I= 495 nm dalga boyu olan yeni bir emisyon bandı gözlemlenmiştir. Rekabet eden anyonların hem kolorimetrik seçimliliğe hem de fluorometrik seçimliliğe etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Tespit limiti çalışmalarında UV-Vis titrasyonu ile birlikte flüoresans titrasyonu da uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda (23)'ün CN⁻ iyonları tespit limiti UV-vis titrasyonu ile 2,8125 μ M ($2,8125 \times 10^{-6}$ M) ve flüoresans titrasyonu ile 1,7090 nM ($1,7090 \times 10^{-9}$ M) olarak bulunmuştur. ¹H NMR titrasyonu uygulaması ile CN⁻ iyonunun (23)'ün -NH ve -OH protonları ile etkileşime geçtiği bildirilmiştir (Qu ve ark., 2017).

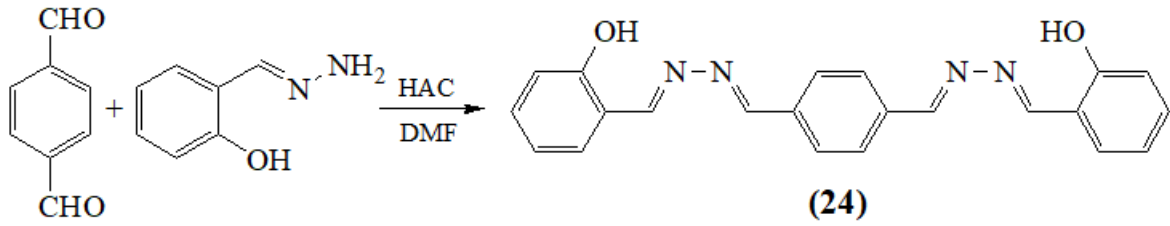


Şekil 2.5. (23)'ün sentez şeması

Pei ve arkadaşları iki merkezli moleküler algılayıcı olan (24)'ü salisilaldehit hidrazon ile 1,4-fitalaldehit'in reaksiyonundan sentezlemişlerdir. (24)'ün sulu ortamda seçimlilik denemeleri için DMSO/H₂O (4:1, pH= 7,2) çözücü karışımında bulunan (24)'ün çözeltilerine (20 μ M) farklı anyon çözeltileri (50 ekiv.) eklenerek kolorimetrik, fluorometrik ve spektrometrik incelemeler gerçekleştirmişlerdir. İncelemeler sonucunda, (24)'ün sulu ortamda bulunan çözeltisi CN⁻ iyonuna kolorimetrik seçimlilik göstererek sarı olan çözelti rengi turuncuya dönmesiyle beraber $\lambda = 500$ nm dalga boyunda yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlemlenmiştir. Sarı flüoresans ışınması yapan (24) çözeltisinin CN⁻ iyonu varlığında fluorometrik seçimlilik göstererek bu ışınması kesilmekte ve I= 554 nm dalga boyunda olan emisyon bandının sönümlendiği belirtilmiştir. Yarışmalı anyon denemelerinde rekabet eden

anyonların, (24)'ün CN⁻ iyonu seçimliliğine kolorimetrik ve fluorometrik bir etki göstermediğini gözlenmiştir.

Tespit limiti çalışmalarında flüoresans titrasyonu uygulaması gerçekleştirilmiş ve lineer doğru CN⁻ iyonunun 0–60 µM konsantrasyon aralığında belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu fluorometrik tespit limitini 0,947 µM (9,47x10⁻⁷ M) olarak bulmuşlardır. (24) ile CN⁻ iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanma oranını belirlemek için Job's grafiği kullanılmış ve 1:2 (ligand/anyon) bağlanma bulunmuştur. Son olarak CN⁻ iyonlarının moleküler algılayıcı üzerinde bulunan hangi grupla etkileşime geçtiğini belirlemek için ¹H NMR titrasyonu gerçekleştirilmiş ve uygulama sonucunda CN⁻ iyonlarının (24)'ün –OH protonları ile etkileşime geçtiği belirtilmiştir (Pei ve ark., 2017).

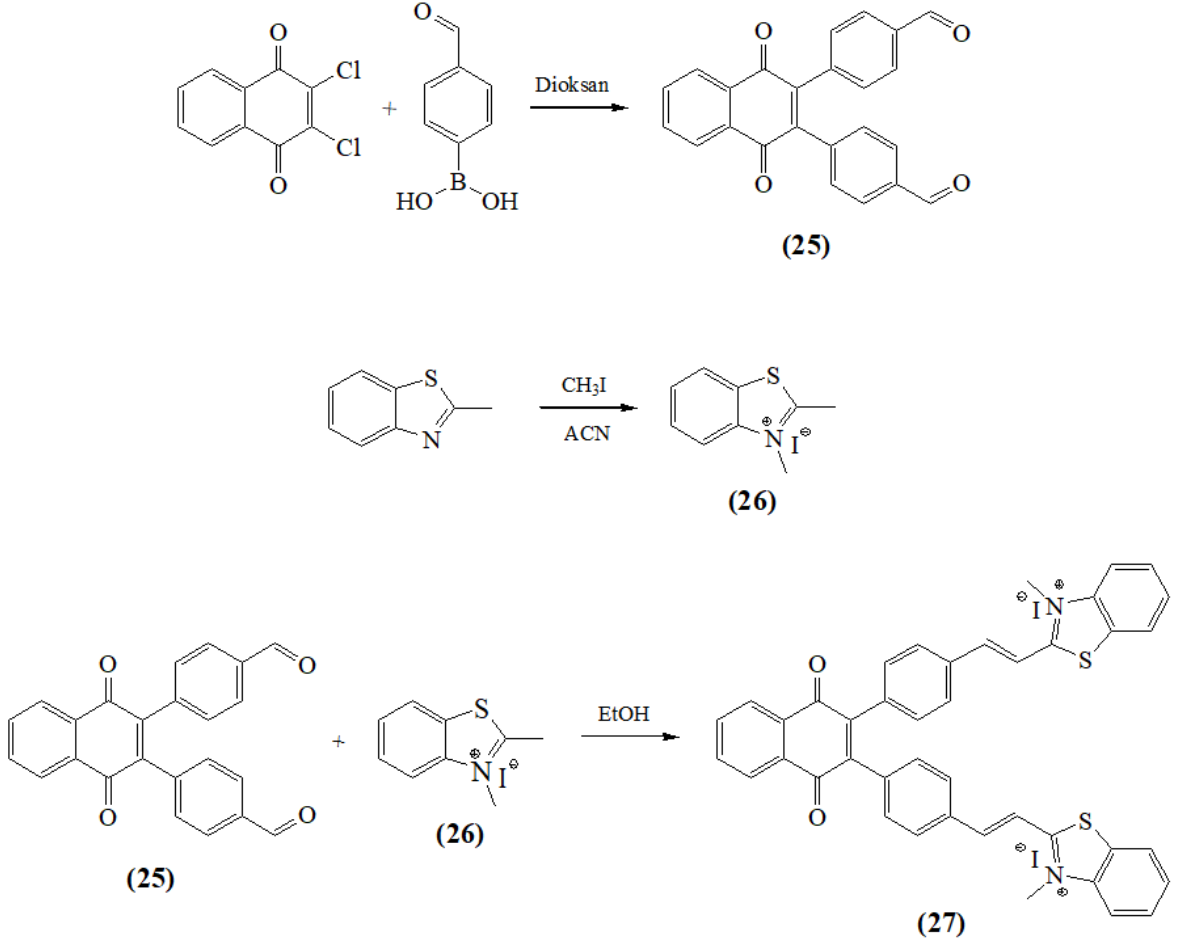


Şekil 2.6. (24)'ün sentez şeması

Kim ve arkadaşları reaksiyon bazlı kolorimetrik ve fluorometrik moleküler algılayıcı olan (27)'yi üç adımda sentezlemişlerdir. 2,3-diklorofitalen-1,4-dion ile (4-formilfenil)boronikası'nın reaksiyonundan (25)'i, 2-metilbenzotiyazol ile metil iyodür'ün reaksiyonundan (26)'yü sentezlemişlerdir. (25) ile (26)'nın reaksiyonundan da (27)'yi elde etmişlerdir. Görsel incelemeler için (27)'nin (62,5 µM) HEPES-buffer/DMF (8:2) çözücü karışımında bulunan çözeltilerine farklı anyon çözeltileri eklemişlerdir. Gün ışığında sarı olan (27) çözeltisi CN⁻ iyonu varlığında renksizleşmekle beraber UV ışık altında turuncu flüoresans ışınması yapan (27)'nin yine CN⁻ iyonu varlığındaki çözeltisinde ışımının kesildiğini gözlemlemişlerdir. Alınan spektrumlarında λ= 382 nm dalga boyunda olan (27)'nin soğurma bandının ve I= 566 nm dalga boyunda olan emisyon bandının CN⁻ iyonu varlığında sönümlendiği gözlenmiştir. Rekabet eden anyonların varlığında (27)'nin CN⁻ iyonu seçimliliğinin etkilenmediği rapor edilmiştir.

Tespit limiti çalışmaları için flüoresans titrasyonu çalışılmış ve lineer doğru CN⁻ iyonunun 0–125 µM konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda tespit limiti 0,497 µM (4,97x10⁻⁷ M) olarak belirlenmiştir. Stokiyometrik bağlanma çalışmaları Job's grafiği üzerinden gerçekleştirilmiş ve (27) ile CN⁻ iyonları

arasındaki bağlanma oranının 1:2 (ligand/anyon) olduğu bildirilmiştir. ^1H NMR titrasyonu ile CN^- iyonunun nükleofilik katılma yaptığı grup belirleme çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda CN^- iyonlarının (27)'nin benzotiyazol birimlerinde bulunan $\text{C}=\text{N}$ gruplarına nükleofilik atak yaparak bağlandığı gösterilmiştir (Kim ve ark., 2017).

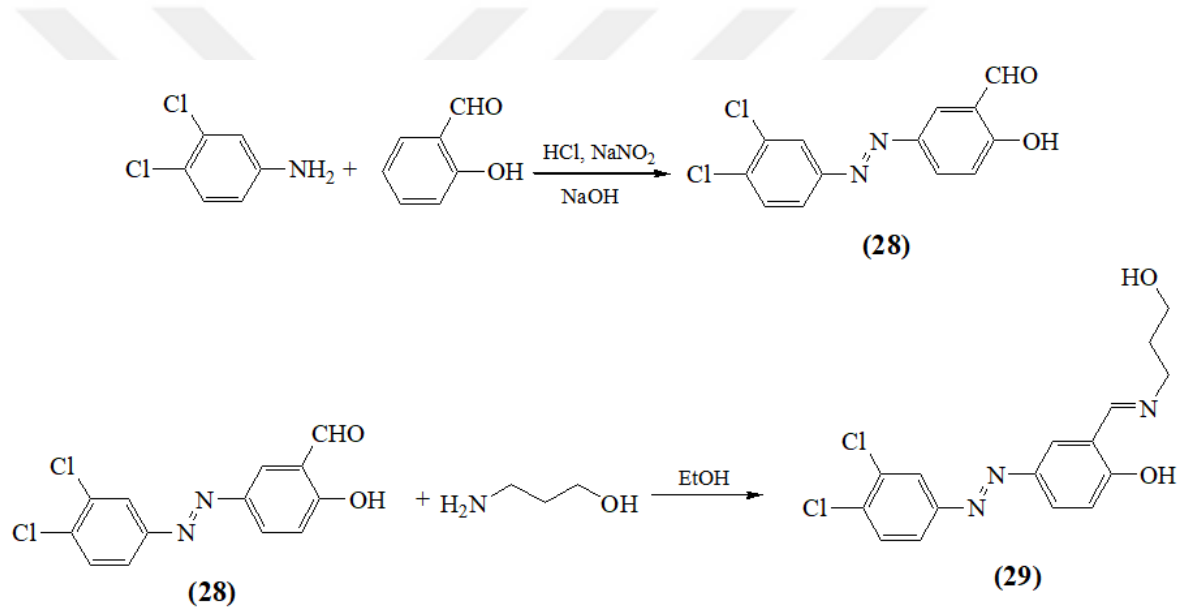


Şekil 2.7. (27)'nin sentez şeması

Orojloo ve Amani, daha önce sentezlenmiş olan ve literatürde yer alan prosedürleri izleyerek 2,4-dikloroanilinin ile salisilaldehit'in reaksiyonundan (28)'i ve (28) ile 3-aminopropanol'ün reaksiyonundan bir azo boyar madde olan (29)'u sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu moleküler algılayıcının görsel ve spektrofotometrik seçiciliklerini incelemişlerdir. Bu doğrultuda (29)'un ($50 \mu\text{M}$) DMSO/ H_2O (95:5) çözücü ortamında bulunan çözeltilerine farklı anyonların çözeltileri (10 ekiv.) eklenmiştir. İncelemeler sonucunda (29)'un sarı renkte olan çözeltisinin sadece CN^- iyonu varlığında turuncuya döndüğünü ve bununla beraber $\lambda = 505 \text{ nm}$ dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Rekabet eden anyonlar varlığında (29)'un CN^- iyonu

seçimliliğinin bir miktar azaldığını rapor etmişlerdir.

Tespit limiti çalışmaları için uygulanan UV-Vis titrasyonunda lineer doğru CN⁻ iyonunun 1–50 µM konsantrasyon aralığında elde edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda (29)'un sulu ortamda CN⁻ iyonları tespit limitini 1,03 µM (1,03x10⁻⁶ M) olarak belirlemişlerdir. (29) ile CN⁻ iyonu arasındaki stokiyometrik bağlanma oranını belirlemek için Job's grafiği çalışılmıştır. Çalışma sonucunda stokiyometrik bağlanma oranının 1:2 (ligand/anyon) olduğu bulunmuştur. ¹H NMR titrasyonu denemesi ile CN⁻ iyonlarının (29) üzerinde yer alan hangi grupla etkileşime geçtiği araştırılmıştır. Araştırma sonucunda CN⁻ iyonlarından birisinin azo-metin grubunun karbon atomuna nükleofilik katılma gerçekleştirildiği ve diğer CN⁻ iyonunun ise fenolik –OH protonuyla etkileşime geçtiği bildirilmiştir (Orojloo ve Amani, 2017).

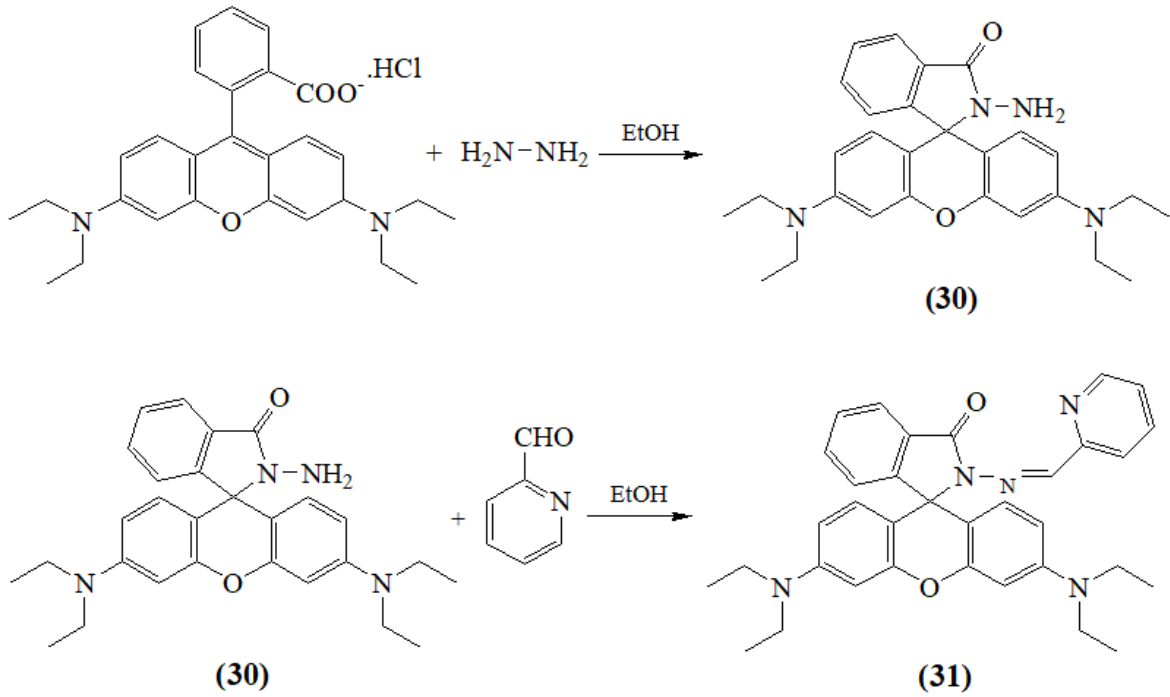


Şekil 2.8. (29)'un sentez şeması

Maniyazagan ve arkadaşları rhodamin B baz türevi yeni bir moleküler algılayıcı olan (31)'i sentezlemişlerdir. Rhodamin B'nin hidrazin hidrat ile reaksiyonundan (30)'u ve (30)'un 2-piridinkarboksaldehit ile reaksiyonundan (31)'i sentezlemişlerdir. Seçimlilik denemelerinde (31)'in (100 µM) ACN/HEPES-buffer (2:8, 0,001 M, pH= 7.2) çözücü karışımında bulunan çözeltilerine farklı metal iyon çözeltileri (2 ekiv.) eklenerek kolorimetrik ve fluorometrik incelemeler gerçekleştirmişlerdir. Kolorimetrik incelemeler sırasında renksiz olan (31) çözeltilisinin Cd(II) metal iyonu varlığında pembe renge döndüğü ve λ= 560 nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bununla beraber fluorometrik incelemeler sırasında flüoresans ışıması yapmayan (31)

çözeltilisinin Cd(II) metal iyonu varlığında turuncu ışıma yaptığı ve $\lambda = 590$ nm dalga boyunda olan yeni bir emisyon bandının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Seçimliliğe rekabet eden metal iyonlarının etkisi araştırılmış ve rekabet eden metal iyonlarının seçimliliğe etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Tespit limiti çalışmalarında flüoresans titrasyonu kullanılmış ve lineer doğru Cd(II) iyonunun 1×10^{-8} – 20×10^{-8} M konsantrasyon aralığında bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda tespit limiti $0,01025 \mu\text{M}$ (1.025×10^{-8} M) olarak belirlenmiştir. (31) ile Cd(II) iyonu arasındaki stokiyometrik bağlanma oranını belirlemek için Job's grafiği kullanılmış ve bağlanma oranı 1:1 (ligand/metal iyon) olarak hesaplanmıştır (Maniyazagan ve ark., 2017).

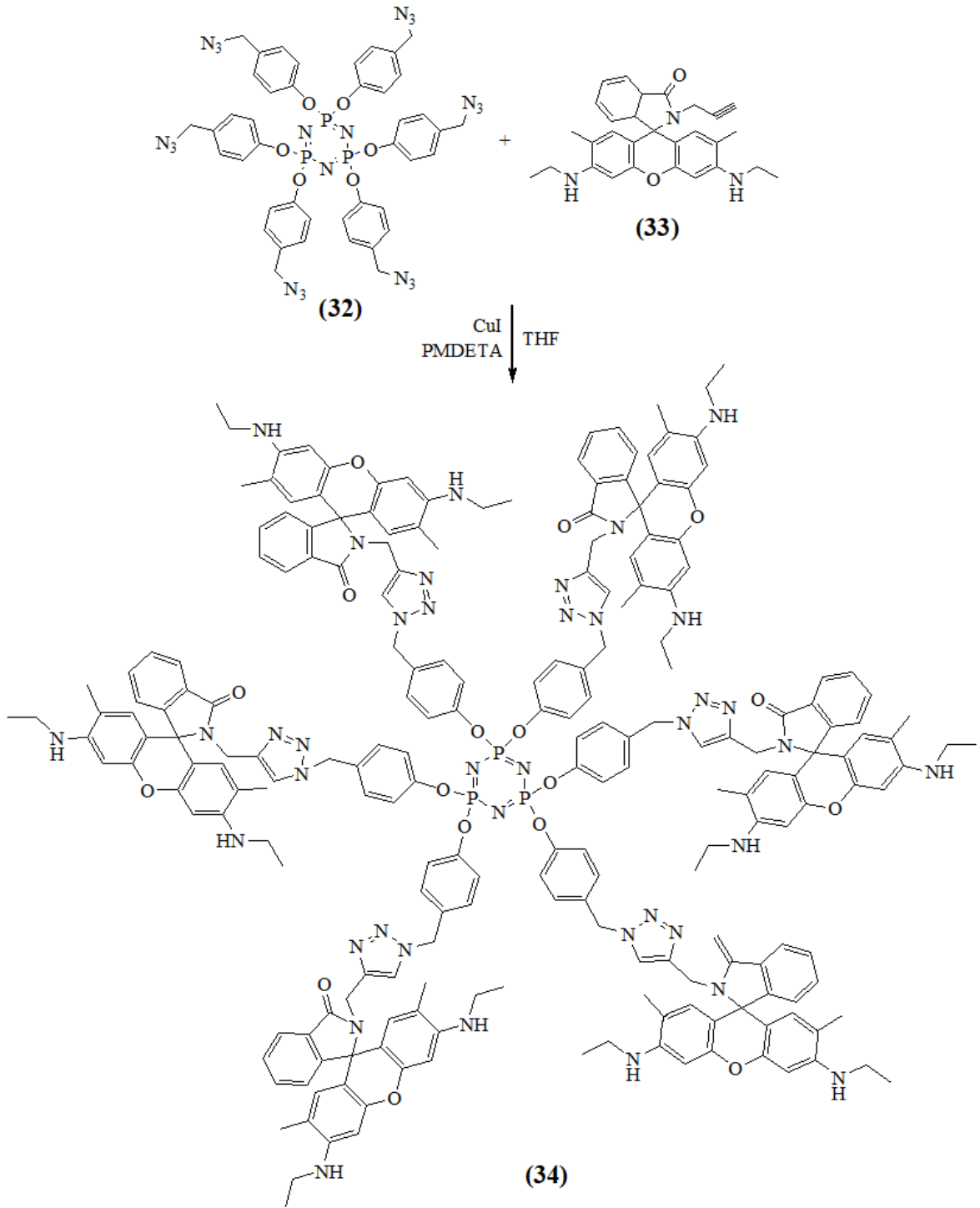


Şekil 2.9. (31)'in sentez şeması

Özay ve arkadaşları sulu ortamda Fe(III) iyonuna seçimli, çekirdeğinde fosfazen halkası bulunan çok merkezli moleküler algılayıcı olan (34)'ü sentezlenmişlerdir. (34)'ün sentezini (32) ile (33)'ün reaksiyonundan gerçekleştirmişlerdir. (34)'ün seçimlilik denemeleri için THF/ H_2O (99:1, 0,01 M HEPES-buffer, pH= 7,4) çözücü karışımı ortamında bulunan (34)'ün ($5 \mu\text{M}$) çözeltilerine farklı metal iyonlarının çözeltileri (10 ekiv.) eklenerek çözeltilerin kolorimetrik ve fluorometrik incelemelerini gerçekleştirmişlerdir. Kolorimetrik incelemelerde (34)'ün renksiz olan çözeltilisinin Fe(III) iyonu varlığında pembeye döndüğü

ve ayrıca $\lambda = 532$ nm dalga boyunda olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu rapor edilmiştir. Bununla beraber fluorometrik incelemelerde flüoresans ışımaya göstermeyen **(34)** çözeltisinin Fe(III) iyonu varlığında sarı flüoresans ışımaya yaptığı ve $\lambda = 550$ nm dalga boyunda olan yeni bir emisyon bandının oluştuğu belirtilmiştir. **(34)**'ün Fe(III) iyonun seçiciliğine rekabet eden katyon ve anyonların etkinlikleri araştırılmış ve katyonların seçiciliğe belirgin bir etkisinin olmadığı gözlemlenirken anyonların seçiciliğe etkisi olduğu belirlenmiştir.

Tespit limiti çalışmaları için UV-vis titrasyonu kullanılmış ve lineer doğru Fe(III) iyonunun $4-50 \mu\text{M}$ konsantrasyon aralığında bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar sonucunda tespit limiti $4,8 \mu\text{M}$ ($4,8 \times 10^{-6}$ M) olarak bildirilmiştir. **(34)** ile Fe(III) iyonları arasındaki stokiometrik bağlanma oranını belirlemek için Job's grafiği kullanılmış ve 1:3 (ligand/metal iyon) bağlanma bulunmuştur (Özay ve ark., 2014).



Şekil 2.10. **(34)**'ün sentez şeması

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar boyunca kullanılan 2-aminobenzotiyazol (% 98, Merck), 2-amino-9-fluoren (% 98, Sigma), 3-amino-9-etilkarbazol (% 95, Sigma), 8-hidroksikinolin (% 99, Sigma-Aldrich), α,α' -dibromo-o-ksilen (% 97, Sigma), salisilaldehit (% 99, Sigma-Aldrich), anilin (% 99,5, Sigma-Aldrich), N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA, % 99, Sigma-Aldrich), fenol (% 99, Merck), sodyum fosfat dibazik dihidrat ($\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % 99,5, Sigma-Aldrich), sodyum sülfat (NaSO_4 , % 99, Sigma-Aldrich), sodyum nitrit (NaNO_2 , % 99,5, Sigma), sodyum azit (NaN_3 , % 99,5, Sigma), sodyum karbonat (Na_2CO_3 , % 99,5, Reidel-de Haen), sodyum hidroksit (NaOH , % 99, Reidel-de Haen), sodyum siyanür (NaCN , % 99,5, Sigma), kalsiyum karbonat (Ca_2CO_3 , % 99, Acros Organics), potasyum hidroksit (KOH , % 85, Merck), bakır(I) iyodür (CuI , % 99,99, Sigma), hidroklorik asit (HCl , % 37, Reidel-de Haen), tetrahidrofuran (THF, % 99,9, Sigma-Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO, % 99,9, Sigma-Aldrich) ve etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, % 99,9, Merck) belirtilen firmalardan satın alındı ve yeniden saflaştırma işlemleri uygulanmadan kullanıldı. Saflaştırma işlemlerinde kullanılan etil asetat (EtOAc , % 99,5, Sigma-Aldrich), kloroform (CHCl_3 , % 99, J.T. Baker) ve metil alkol (CH_3OH , % 99,9, Merck) belirtilen firmalardan temin edildi.

Sensör uygulamalarında anyonların tetrabütilamonyum, metal iyonlarının ise perklorat tuzları kullanıldı. Bu doğrultuda tetrabütilamonyum florür (TBAF, % 95, Aldrich), tetrabütilamonyum bromür (TBABr, % 99, Aldrich), tetrabütilamonyum klorür (TBACl, % 97, Aldrich), tetrabütilamonyum iyodür (TBAI, % 99, Aldrich), tetrabütilamonyum siyanür (% 95, Aldrich), tetrabütilamonyum tiyosiyonat (% 98, Aldrich), tetrabütilamonyum nitrit (% 97, Aldrich), tetrabütilamonyum nitrat (% 97, Aldrich), tetrabütilamonyum bisülfat (% 99, Aldrich), tetrabütilamonyum dihidrojen fosfat (% 97, Aldrich), tetrabütilamonyum asetat (% 97, Aldrich), sodyum perklorat (% 98, Aldrich), kalsiyum perklorat (% 99, Aldrich), potasyum perklorat (% 99, Aldrich), baryum perklorat (% 97, Aldrich), gümüş perklorat (% 98, Aldrich), çinko perklorat (% 98, Aldrich), magnezyum perklorat (% 98, Aldrich) kadmiyum(II) perklorat (% 98, Aldrich), bakır(II) perklorat (% 98, Aldrich), cıva(II) perklorat (% 99, Aldrich), kobalt(II) perklorat (% 98, Aldrich), kurşun(II) perklorat (% 98, Aldrich), krom(II) perklorat (% 98, Aldrich), mangan(II) perklorat (99%, Aldrich), nikel(II)

perklorat (% 98, Aldrich), demir(II) perklorat (% 98, Aldrich) ve demir(III) perklorat (% 98, Aldrich) belirtilen firmalardan satın alındı ve yeniden saflaştırma işlemleri uygulanmadan analitik saflıkta kullanıldı.

Kolon kromatografisi için Aldrich firmasından satın alınan silika jeller ve ince tabaka kromatografisi (İTK) için Merck firmasından satın alınan silika plakalar kullanıldı. UV ışık altında kontrol edilen ince tabakalar gerek duyulması halinde bazik potasyum permanganat (% 97, Sigma-Aldrich) ile renklendirildi.

Tüm deneysel uygulamalarda iyonlarından arındırılmış su kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Araç, Gereç ve Cihazlar

Deneysel aşamalarda karıştırma ve ısıtma işlemleri, Heidolph (model no: MR3001) marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Tartım işlemleri için Shimadzu (model no: ATX224) marka elektronik terazi kullanıldı. Çözücü uzaklaştırmaları, Heidolph (model no: Basis Hei-VAPML) marka döner buharlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi.

Çözeltilerin pH değerleri, Portable (model no: PH-013) marka pH metreye bağlı ve gerektiğinde kalibre edilebilir cam elektrot ile ölçüldü. Erime noktası tayinlerinde Electrothermal (model no: IA9000) marka dijital erime noktası tayin cihazı kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi incelemeleri için Micron (λ : 360nm, model no: MN1011) marka UV lamba kullanıldı.

Küçük ölçekli hacimlerle yapılan çalışmalarda Labart (2-20 μ l, 20-100 μ l, 100-1000 μ l) marka mikro pipetler kullanıldı.

UV-vis spektrumları; spektrum, kinetik ve kantitatif çalışma alanı üzerinde, bant genişliğinin 0,5 nm ile 5 nm arasında ayarlanabildiği PG Instruments (model no: T80+) marka spektrofotometre ile kaydedildi.

İnfrared spektrumları, ÇOMÜ Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer (model no: Spectrum 100) markalı FT-IR spektrofotometresi ile kaydedildi.

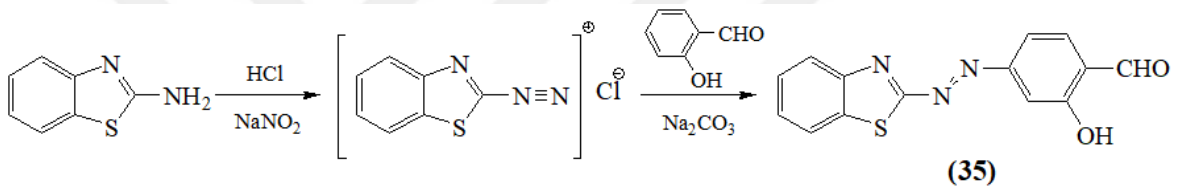
^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, ÇOMÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇOBİLTUM, ÇOMÜ Merkez Laboratuvarı) Jeol (model no: ECS-400) marka 400 MHz'lik NMR cihazı kullanılarak alındı. Ölçümler, kimyasal kaymaların ppm ($\delta_{\text{TMS}}=0$) olarak rapor edildiği ve iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak döterodimetilsülfoksit (DMSO- d_6) ve döterokloroform (CDCl_3) organik çözücüleri içinde gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Moleküler İyon Algılayıcıların Sentezi

3.2.1.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sentezi

2-aminobenzotiyazol'ün (0,751 g; 5,00 mmol) 10,00 mL sudaki çözeltisine damla damla % 37'lik HCl (1,00 mL) ilave edildi. 0 °C'de karışan bu çözeltiye % 20'lik NaNO₂ çözeltisi (2,00 mL) 1 saat sürede damla damla ilave edildi. Bu süre içinde karışımın sıcaklığının 5 °C'yi geçmemesine dikkat edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışıma salisilaldehit'in (533,00 µL; 5,00 mmol) 1,80 g Na₂CO₃ içeren sudaki (15,00 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 4 saat daha karıştırıldıktan sonra HCl ile nötrleştirildi. Oluşan kahverengi katı süzülerek ayrıldı. Ham ürün iki kez etil alkolden kristallendirildi ve açık kahverengi katı olarak **4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)** elde edildi (1,2197 g, % 86,20, EN: 114-116 °C).



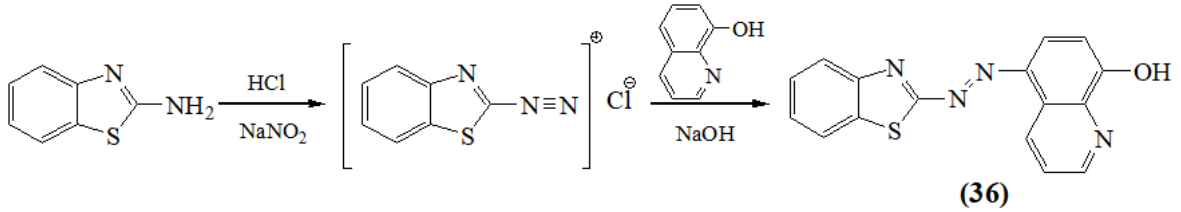
Şekil 3.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'e ait sentez şeması

FT-TR (KBr Disk) ν cm⁻¹: 3400-2500 (OH), 3052 (CH, aromatik), 2990 ve 2913 (CHO), 1605 (C=O, aldehit), 1566 (C=C), 1504 (N=N), 1430 (C=N), 1282 (C-N), 1178 (C-O); δ ¹H (400 MHz, CDCl₃): 12,23 (1H, s, OH), 9,25 (1H, s, CHO), 7,96 (1H, d), 7,84 (1H, d), 7,51-7,47 (1H, m), 7,38 (1H, d), 7,30 (1H, d), 7,04 (1H, d); δ ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 169,13 (C-OH), 167,50 (CHO), 162,08, 151,58, 135,52, 134,16, 126,79, 125,36, 123,14, 121,83, 120,99, 119,89, 118,45, 117,78; Element analizi C₁₄H₉N₃O₂S, Hesaplanan (%): C: 59,35, H: 3,20, N: 14,83, Bulunan (%): C: 59,22, H: 3,17, N: 14,86.

3.2.1.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sentezi

2-aminobenzotiyazol'ün (1,00 g; 6,66 mmol) 20,00 mL sudaki çözeltisine damla damla % 37'lik HCl (3,20 mL) ilave edildi. 0 °C'de karışan bu çözeltiye % 20'lik NaNO₂ çözeltisi (10,00 mL) 1 saat sürede damla damla ilave edildi. Bu süre içinde karışımın sıcaklığının 5 °C'yi geçmemesine dikkat edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışıma 8-hidroksikinolin'in (0,97 g; 6,66 mmol) 0,70 g NaOH içeren sudaki (30,00 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 4 saat daha karıştırıldıktan sonra HCl ile nötrleştirildi.

Oluşan koyu mor renkli katı süzülerek ayrıldı. Ham ürün silika jel dolgulu kolondan, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (EtOAc/THF, 9:1 v/v, UV ve KMnO₄ aktif) ve mor renkli katı olarak **5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)** elde edildi (1,407 g, % 68,96, EN: 233 °C).

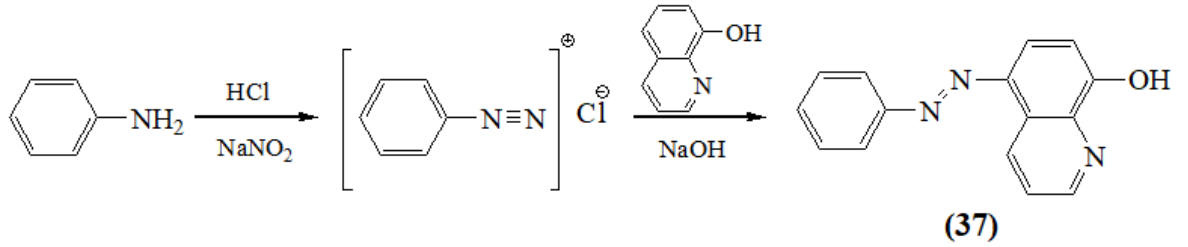


Şekil 3.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (**36**)'e ait sentez şeması

FT-IR (KBr Disk) ν cm⁻¹: 3250-2600 (OH), 3052 (CH, aromatik), 1655 (C=C), 1562 (N=N), 1457 (C=N), 1127 (C-N), 1092 (C-O); δ ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): 11,82 (1H, s, yayvan, OH), 8,82 (1H, d), 8,34 (2H, d), 8,14 (1H, d), 7,44-7,39 (2H, m), 7,28-7,26 (2H, m), 7,12 (1H, d); δ ¹³C (100 MHz, d₆-DMSO): 166,99 (C-OH), 153,05, 151,83, 136,79, 132,16, 131,30, 129,86, 128,96, 127,35, 125,95, 124,20, 123,04, 121,39, 121,38, 118,16, 111,88; Element analizi C₁₆H₁₀N₄OS, Hesaplanan (%): C: 62,73, H: 3,29, N: 18,29, Bulunan (%): C: 62,53, H: 3,37, N: 18,09.

3.2.1.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (**37**)'in Sentezi

Anilin'in (0,56 g; 6,00 mmol) 10,00 mL sudaki çözeltisine damla damla % 37'lik HCl (2,00 mL) ilave edildi. 0 °C'de karışan bu çözeltiye % 20'lik NaNO₂ çözeltisi (4,00 mL) 1 saat sürede damla damla ilave edildi. Bu süre içinde karışımın sıcaklığının 5 °C'yi geçmemesine dikkat edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışıma 8-hidroksikinolin'in (0,88 g; 6,00 mmol) 0,40 g NaOH içeren sudaki (20,00 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 4 saat daha karıştırıldıktan sonra HCl ile nötrleştirildi. Oluşan kahverengi katı süzülerek ayrıldı. Ham ürün iki kez etil alkolden kristallendirildi ve sarı renkli katı olarak **5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)** elde edildi (0,42 g, % 90,00, EN: 190 °C).

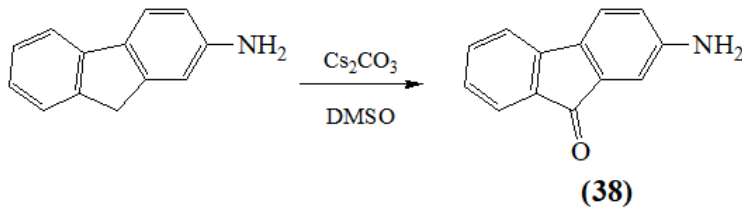


Şekil 3.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (**37**)’e ait sentez şeması

FT-IR (KBr Disk) ν cm^{-1} : 3378 (OH), 3013 (CH, aromatik), 1570 (C=C), 1514 (N=N), 1232 (C-N), 1193 (C-O); δ ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): 10,86 (1H, s, yayvan, OH), 9,33 (1H, d), 8,97 (1H, m), 7,96 (3H, t), 7,76 (1H, d), 7,57 (2H, t), 7,50 (1H, t), 7,23 (1H, d); δ ^{13}C (100 MHz, d_6 -DMSO): 157,50 (C-OH), 152,97 (C=N), 148,98, 139,00, 137,09, 133,98, 131,44, 129,99, 128,21, 123,84, 123,04, 115,75, 112,95; Element analizi $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$, Hesaplanan (%): C: 72,28, H: 4,45, N: 16,86, Bulunan (%): C: 72,19, H: 4,58, N: 16,81.

3.2.1.4. 4-(9-Fluorenilazo)-Fenol (**39**)’un Sentezi

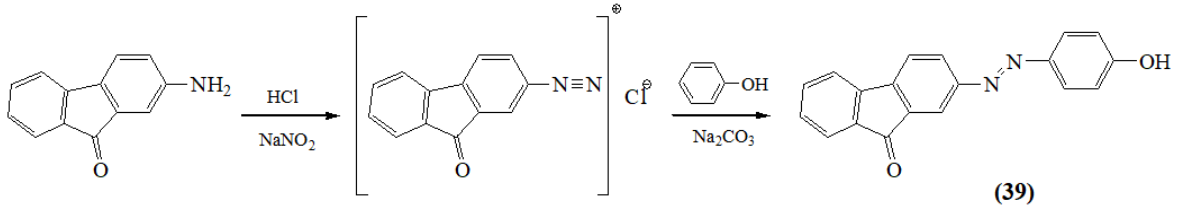
4-(9-Fluorenilazo)-Fenol’un sentezi için ilk basamak olan 2-Amino-9-Fluorenon, Pablos ve arkadaşlarının 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada verilen prosedür izlenerek sentezlendi. Bu doğrultuda 2-aminofluoren’in (0,25 g; 1,38 mmol) 10,00 mL DMSO’daki çözeltisine Cs_2CO_3 (1,35 g; 4,14 mmol) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında ve karanlıkta 7 gün boyunca karıştırıldı. Süre sonunda karışım suda (400,00 mL) çöktürüldü ve elde edilen mor renkli katılar süzülerek **2-Amino-9-Fluorenon (38)** elde edildi (0,2098 g, % 83,92, EN: 160 °C) (Pablos ve ark., 2014).



Şekil 3.4. 2-Amino-9-Fluorenon (**38**)’a ait sentez şeması

2-Amino-9-Fluorenon (**38**)’un (0,25 g; 1,28 mmol) 10,00 mL sudaki çözeltisine damla damla % 37’lik HCl (0,20 mL) ilave edildi. 0 °C’de karışan bu çözeltiye % 20’lik NaNO_2 çözeltisi (5,00 mL) 1 saat sürede damla damla ilave edildi. Bu süre içinde karışımın sıcaklığının 5 °C’yi geçmemesine dikkat edildi. İlave tamamlandıktan sonra karışım

fenol'ün (0,12 g; 1,28 mmol) 0,35 g Na₂CO₃ içeren sudaki (10,00 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 4 saat daha karıştırıldıktan sonra HCl ile nötrleştirildi. Oluşan kahverengi katı süzülerek ayrıldı. Ham ürün iki kez etil alkolden kristallendirildi ve turuncu renkli katı olarak **4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)** elde edildi (0,3157 g, % 82,21, EN: 147 °C).

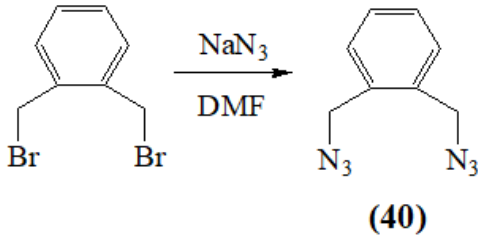


Şekil 3.5. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (**39**)'e ait sentez şeması

FT-IR (KBr Disk) ν cm⁻¹: 3289 (OH), 3054 (CH, aromatik), 1694 (C=O, fluorenon), 1585 (C=C), 1504 (N=N), 1278 (C-N), 1135 (C-O); δ ¹H (400 MHz, d₆-DMSO): 10,42 (1H, s, yayvan, OH), 8,05-8,03 (1H, m), 7,96-7,94 (1H, m), 7,87 (2H, d), 7,78 (3H, d), 7,63-7,61 (1H, m), 7,40-7,37 (1H, m), 7,69 (2H, d); δ ¹³C (100 MHz, d₆-DMSO): 192,80 (C=O, fluorenon), 162,12 (C-OH), 153,47, 145,45, 143,84, 136,03, 134,96, 134,54, 131,55, 130,18, 125,69, 124,02, 122,61, 122,27, 116,82, 116,36, 115,67; Element analizi C₁₉H₁₂N₂O₂, Hesaplanan (%): C: 75,99, H: 4,03, N: 9,33, Bulunan (%): C: 75,67, H: 4,07, N: 9,46.

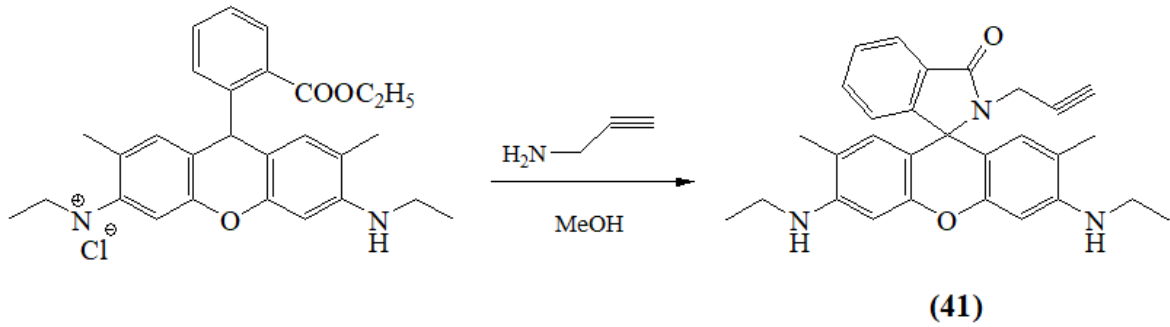
3.2.1.5. Bisrhodaminksilen (**42**)'in Sentezi

Bisrhodaminksilen sentezi üç aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada Gansaeuer ve arkadaşlarının 2014 yılındaki yayınlarında verilen prosedür uygulanarak 1,2-bis(azidometil)benzen sentezlendi. Sentez için 1,2-bis(bromometil)benzen'in (0,50 g, 1,90 mL) 5,00 mL DMF'deki çözeltisine NaN₃ (0,493 g, 7,58 mmol) ilave edildi. Karışım 80°C'de 5 saat boyunca karıştırılıp oda sıcaklığına soğutuldu ve karışıma saf su (150,00 mL) ilave edildi. Sulu faz önce EtOAc (3x25,00 mL) ve sonra doymuş tuz çözeltisi (brine) (1x25,00 mL) ile ekstrakte edilip organik fazlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılıp ham ürün silika jel dolgulu kolondan, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (CHCl₃/Hekzan, 1:1 v/v, UV ve KMnO₄ aktif) ve renksiz yağimsı madde olarak **1,2-Bis(Azidometil)-Benzen (40)** elde edildi (0,384 g, % 76,80) (Gansaeuer ve ark., 2014).



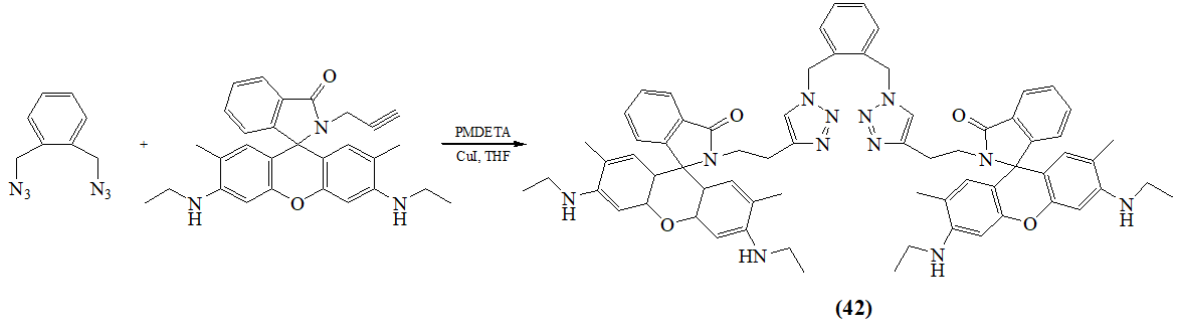
Şekil 3.6. 1,2-Bis(Azidometil)-Benzen (**(40)**)'e ait sentez şeması

İkinci aşamada Wu ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada ki prosedür esas alınarak, rhodamin 6G'nin (0,96 g; 2,00 mmol) 20,00 mL metanoldeki çözeltisine 2-proparjilamin (0,22 g; 4,00 mmol) ilave edildi. Karışım argon atmosferi altında 24 saat boyunca kaynatıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel dolgulu kolondan, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Eter/CH₂Cl₂, 1:1 v/v, UV ve KMnO₄ aktif) ve beyaz renkli katı olarak (**(41)**) elde edildi (0,36 g, %40,00, EN: 260-263 °C) (Wu ve ark., 2007).



Şekil 3.7. (**(41)**)'e ait sentez şeması

Son aşamada (**(40)**) (0,10 mL; 0,40 mmol), (**(41)**) (0,433 g; 0,96 mmol) ve PMDETA (0,30 mL) THF (20,00 mL) içinde çözüldü ve çözeltiliden 10 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Argon gazı geçirilmesi devam eden çözelti karışımına CuI (0,015 g; 0,08 mmol) ilave edilerek çözelti karışımı 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel dolgulu kolondan, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (CHCl₃/CH₃OH; 95:5 v/v) ve pembe renkli katı olarak **Bisrhodaminksilen (42)** elde edildi (0,3031g, % 71,12, EN: 215-218 °C).



Şekil 3.8. Bisrhodaminksil (42)'in sentez şeması

FT-IR (KBr Disk) ν cm^{-1} : 3379 (NH, amin), 3080 (CH, aromatik) 2971 ve 2928 (CH, alifatik), 2097 ($\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$, triazol halkası), 1678 (C=O, laktam halkası), 1515 (C=C); δ ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): 7,98-7,91 (1H, m), 7,41 (1H, m), 7,23 (5H, t), 7,01 (1H, m), 6,91 (1H, m), 6,77 (2H, s), 6,27 (3H, s), 6,02 (3H, s), 5,18 (2H, s), 4,39 (2H, s), 3,54 (1H, s, yayvan), 3,17 (2H, m); δ ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 168,01, 153,62, 151,88, 147,42, 144,68, 133,40, 132,69, 129,82, 129,41, 128,52, 128,13, 123,91, 123,01, 122,57, 117,79, 105,72, 96,62, 65,21, 50,69, 38,43, 16,65, 14,78: Element analizi $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{O}_4$, Hesaplanan (%): C: 72,64, H: 6,10, N: 15,40, Bulunan (%): C: 72,52, H: 6,01, N: 15,48.

3.2.2. UV-Vis Spektrumu Deneyleri İçin Genel Prosedür

UV-vis spektral seçicilik deneyleri; EtOH- H_2O (1:1, v/v, (35), (36), (37) ve (39) moleküler algılayıcıları için) ve $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (9:1, v/v, (42) moleküler algılayıcısı için) çözücü karışımı içinde gerçekleştirildi. Anyonların (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- ve CH_3COO^- ve S^{2-}) tetrabutilamonyum tuzları, katyonların (Na^+ , K^+ , Ba^+ , Ca^+ , Ag^+ , Mg^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+}) ise perklorat tuzları kullanıldı. UV-vis titrasyon deneyleri için moleküler algılayıcıların (1×10^{-3} M) ve iyonların (1×10^{-2} M) stok çözeltileri hazırlandı. Moleküler algılayıcıların ve iyonların stok çözeltilerinin uygun konsantrasyonlar için gerekli miktarları 1 cm'lik kuartz küvetlerde bulunan çözücü karışımlarına mikro pipetler ile eklendi ve elde edilen karışımların UV-Vis spektrumları kaydedildi.

3.2.3. ^1H NMR Deneyleri İçin Genel Prosedür

^1H NMR titrasyon deneyleri için moleküler algılayıcıların çözeltileri gerekli görülen miktar doğrultusunda döterodimetilsülfoksit ($\text{DMSO}-d_6$) çözücüsü içinde hazırlandı. Moleküler algılayıcıların seçimli oldukları iyonik türler, moleküler algılayıcıların hazırlanan

çözeltilerine farklı miktarlarda (0,5 ekiv. ve 1,0 ekiv.) eklenerek elde edilen karışımlar ayrı ayrı NMR tüplerine eklenerek spektrumlar alındı.

3.2.4. Test Kâğıdı Uygulamaları

Nötr filtre kâğıtları uygun boyutlarda kesilerek moleküler algılayıcıların hazırlanan çözeltilerine ((**35**), (**36**), (**37**) ve (**39**) için 25 μM ; (**42**) için 20 μM) daldırıldı ve etüvde kurutuldu. Kurutulan filtre kâğıtları, seçimlilik deneyleri için kullanılan anyon ve katyon çözeltilerine daldırılarak filtre kâğıtlarında ki görsel değişimler incelendi.



BÖLÜM 4

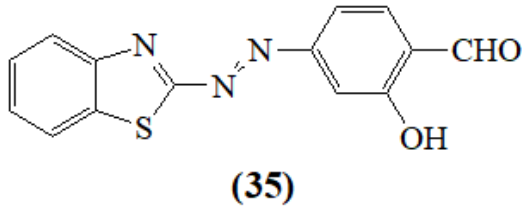
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde sentezlenen moleküler algılayıcıların; yapısal karakterizasyonlarına, seçimlilik incelemelerine, iyonik türlere kolorimetrik tepkilerine, tespit limiti çalışmalarına, seçimlilik süre hesaplarına, iyonik türlere bağlanma çalışmalarına ve test kâğıt uygulamalarına yer verilmiştir.

4.1. Moleküler Algılayıcıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Azo boyalar uzun zamanlardan beri sentezi yapılan ve birçok alanda sıklıkla kullanılan maddelerdir. Bu sentezlerin hepsi diazonyum tuzu üzerinden gerçekleşmektedir (Cheng ve ark., 2017). Bu doğrultuda (35)'in sentezinde ilk aşamada 2-aminobenzotiyazol sulu ortamda HCl ile çözüldü. Sonrasında diazolama işlemi için gerekli olan nitroz asidini oluşturmak için ortama NaNO_2 'in çözeltisi damla damla ilave edildi. Bu süre içerisinde oluşacak aromatik diazonyum tuzunu çözelti ortamında karalı halde tutmak için sıcaklığın 5°C 'yi geçmemesine dikkat edildi. Kenetlenme reaksiyonu ile azo boyar maddeyi elde etmek için salisilaldehit'in bazik çözeltisi ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma HCl ilave edilerek ortam nötrleştirildi ve kahverengi katı süzülerek ayrıldı. İTK ile ürün oluşumu kontrolleri sonucunda saflaştırma işlemi uygulandı açık kahverengi katı olarak (35) elde edildi.

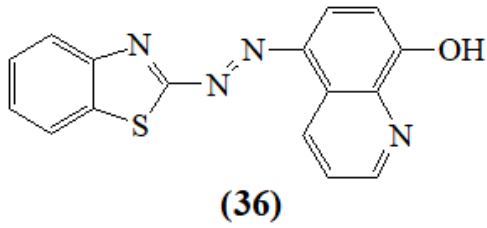


Ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 1), $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan soğurma bandının O-H gerilmesine, 2990 ve 2913 cm^{-1} 'deki iki soğurma bandının ise H-C=O (aldehit) gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. Ayrıca spektrumda 1605 cm^{-1} soğurma bandının aldehit grubunun C=O gerilmesine, 1566 cm^{-1} soğurma bandının C=C gerilmesine, 1504 cm^{-1} soğurma bandının azo grubunun N=N gerilmesine ve 1430 cm^{-1} soğurma bandının da imidazol halkasının C=N gerilmesine ait olduğu belirlendi. ^1H NMR spektrumuna

bakıldığında (EK 2), gözlenen dokuz pik, yapıda var olan protonlara karşılık geldiği belirlendi. Bunun birlikte bu pikler içerisinde 12,23 ppm'de gözlenen fenolik (-OH) proton ve 9,25 ppm'de ki pikin ise aldehit grubunun (CHO) protonuna ait olduğu belirlendi. Spektrumda aromatik halkalara ait protonların pikleri 7,96-7,02 ppm arasında gözlemlendi. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 3) ise 14 karbon sinyali gözlemlendi. Bu pikler moleküldeki 14 karbonun varlığını desteklemektedir. Ayrıca 169,13 ppm'de hidroksi grubuna bağlı karbon atomunun (C-OH) pikinin ve 167,50 ppm'de ise aldehit grubunda yer alan karbon atomunun (CHO) pikinin geldiği belirlendi.

4.1.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

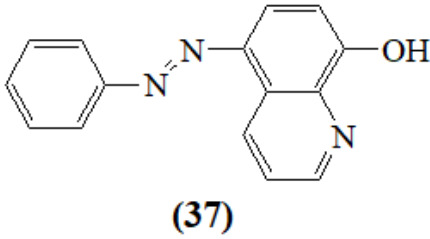
Diğer bir azo boyar madde olan (36)'nın sentezinde de aynı sentez yöntemi uygulandı (Cheng ve ark., 2017). 2-aminobenzotiyazol ile diazonyum tuzu oluşturuldu. Bu diazonyum tuzunun kenetlenme reaksiyonunda diğerinden farklı olarak 8-hidroksikinolin'in bazik çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon süresi sonunda HCl ile nötrleştirilerek süzülen katı silika jel dolgululu kolon kromatografisi üzerinden saflaştırıldı ve mor renkli katı olarak (36) elde edildi.



Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 4), 3250-2600 cm⁻¹ yayvan soğuma bandının O-H gerilmesine ait olduğu belirlendi. Bununla birlikte 1655 cm⁻¹ soğurma bandının C=C gerilmesine, 1562 cm⁻¹ soğurma bandının azo grubunun N=N gerilmesine ve 1457 cm⁻¹ soğurma bandının ise C=N gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. ¹H NMR spektrumunda (EK 5), 11,82 ppm'de yayvan bir şekilde gelen pikin fenolik (-OH) protona ait olduğu belirlendi. Bileşiğin diğer protonları 8,82-7,10 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşiğin EK-6'da verilen ¹³C NMR spektrumunda bileşiğin yapısında bulunan kimyasal çevre bakımından farklı 16 karbona ait 16 sinyal gözlenmiştir. Bununla birlikte bu pikler arasında 166,99 ppm'de hidroksi grubuna bağlı karbon atomu (C-OH) pikinin ve 153,05 ppm'de kinolin halkasında azot atomuna bağlı karbon atomu (C=N) pikinin geldiği belirlenmiştir.

4.1.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

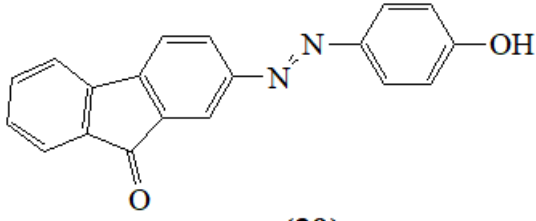
Azo boyar madde olan (37) literatürde daha önceden sentezi gerçekleştirilmiş bir maddedir (Shoair ve ark., 2016). Sentez aşaması yukarıda belirtilen yöntemle aynıdır. Anilin çözelti ortamında oluşturulan nitroz asidi yardımıyla diazonyum tuzuna dönüştürüldü. Sonrasında 8-hidroksikinolin'in bazik çözeltisi reaksiyon karışımına damla damla eklenerek kenetlenme ürünü olarak (37) elde edildi. Ürün etil alkol ile iki kez saflaştırıldı ve literatürde verilen kaynaklara benzer verim elde edildi.



Saflaştırılan ürünün FT-IR spektrumunda (EK 7), 3378 cm^{-1} soğurma bandının O-H gerilmesine ait olduğu belirlenirken 1570 cm^{-1} soğurma bandının C=C gerilmesine ve 1514 cm^{-1} soğurma bandının azo grubunun N=N gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. (37)'nin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (EK 8), $10,86\text{ ppm}$ 'de fenolik (-OH) proton pikinin geldiği belirlendi. Spektrumda $9,33-7,23\text{ ppm}$ arası gelen diğer piklerin ise aromatik halkaların protonlarına ait olduğu gözlemlendi. Molekülün yapısına bakıldığında (36) moleküler algılayıcısında da var olan kinolin grubunun olduğu bilinmektedir. Bu doğrultuda spektrumda kinolin halkasına ait benzer piklerin gelmesi beklenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 9) bu benzer pikler görülmektedir. $157,50\text{ ppm}$ 'de hidroksi (-OH) grubuna bağlı karbon atomu (C-OH) pikinin geldiği ve $152,97\text{ ppm}$ 'de kinolin halkasında ki azot atomuna bağlı karbon atomu (C=N) pikinin geldiği belirlendi. Ayrıca spektrumda yer alan piklerin sayısının molekülde ki karbon atomu sayısına eşit olması beklenen yapıyı desteklemektedir.

4.1.4. 4-(9-Fluorenilazo)-Fenol (39)'un Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

(39)'un sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada literatürde yer alan prosedür izlenerek 2-aminofluoren, Cs_2CO_3 ile DMSO ortamında 7 gün boyunca karıştırılarak (38) elde edildi. Sonrasında (38)'in bulunduğu karışımda nitroz asidi oluşturularak diazonyum tuzu oluşturuldu. Son aşamada fenolün bazik çözeltisi ortama damla damla eklenerek (39) elde edildi.

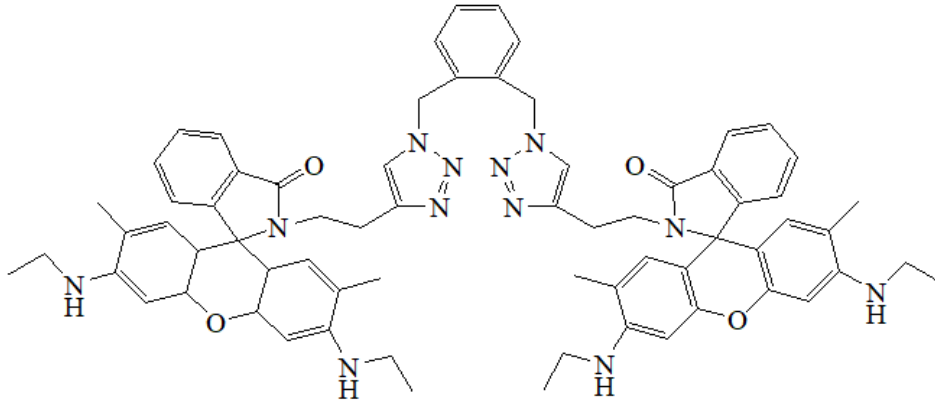


(39)

Turuncu renkli katı olan (39)'un FT-IR spektrumu incelendiğinde (EK 10), 3289 cm^{-1} soğurma bandının O-H gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. Ayrıca 1694 cm^{-1} 'deki soğurma bandının fluorenon halkasının C=O gerilmesine, 1585 cm^{-1} 'deki soğurma bandının C=C gerilmesine ve 1504 cm^{-1} 'de soğurma bandının ise azo grubunun N=N gerilmesine ait olduğu belirlendi. Molekülün ^1H NMR spektrumunda (EK 11), $10,42\text{ ppm}$ 'de yayvan bir şekilde fenolik (-OH) proton pikinin geldiği anlaşıldı. Yapıda özellikle fluorenon halkasında yer alan protonların kimyasal çevrelerinin birbirine yakın olması bu protonların benzer kimyasal kayma değerlerinde gelmesine neden olmaktadır. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (EK 12), $192,80\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik karbonil grubunun karbon atomuna (C=O) ve $162,12\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik hidroksi grubuna bağlı karbon atomuna (C-OH) ait olduğu belirlendi. ^{13}C NMR spektrumunda önemli nokta yapıda yer alan karbon atomu sayısı kadar karbon sinyalinin gözlenmesidir.

4.1.5. Bishodaminksilen (42)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Rhodamin türevi olan yapısında 1,2,3-triazol halkası içeren (42)'nin sentezinde “click” reaksiyonu uygulandı (Özay ve ark., 2014). Yapısında alkin grubu içeren (41) ile yapısında azit grubu içeren (40), THF çözücüsü ortamında ve Cu(I) katalizörlüğünde reaksiyona sokuldu. İnert atmosfer altında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan katı, silika jel dolgululu kolondan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve pembe renkli katı olarak (42) elde edildi.



(42)

Ürünün FT-IR spektrumuna bakıldığında (EK 13), 3379 cm^{-1} soğurma bandının amin grubunun N-H gerilmesine ve 2097 cm^{-1} soğurma bandının ise triazol halkasının $\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$ gerilmesine ait olduğu belirlendi. Bununla beraber 1678 cm^{-1} soğurma bandının laktam halkasının C=O gerilmesine ve 1515 cm^{-1} soğurma bandının C=C gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. (42)'nin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında (EK 14), 7,91-6,02 ppm arası gelen sinyallerin molekülün aromatik halkalarında yer alan protonlara, 5,18 ppm'de gelen sinyalin triazol halkasında yer alan metilen grubu protonlarına ve 3,54 ppm'de gelen yayvan sinyalin NH protonlarına ait olduğu belirlendi. Ayrıca 1,78 ppm'de benzen halkasına bağlı metil grubunun ($-\text{CH}_3$) protonlarına ve 1,29-1,26 ppm arası NH grubuna bağlı alifatik metil grubunun ($-\text{CH}_3$) protonlarına ait sinyallerin geldiği anlaşıldı. Molekülün simetrik yapıda olması gelen piklerin şiddetli olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte ^{13}C NMR spektrumunda (EK 15), 168,01 ppm'de karbonil grubunun karbon atomu (C=O) piki geldiği gözlemlendi. Ayrıca spektrumda yer alan karbon atomu yarıma piki sayıları, molekülün simetrik yapısı da göz önüne alındığında, yapıyı desteklemektedir.

4.2. Moleküler Algılayıcıların Sensör Uygulamaları

Sentezi ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilen moleküler algılayıcılardan (35), (36), (37) ve (39)'un iyonik türlerden anyonlara; (42)'nin ise katyonlara (metal iyonlarına) seçimlilik göstermesi beklenmektedir. Bunun nedeni (35), (36), (37) ve (39) moleküler algılayıcılarının yapılarında asidik protonun (R-OH); (42) moleküler algılayıcının yapısında ise literatürde sıkça çalışılan rhodamin grubunun bulunmasıdır. Yapıda var olan asidik proton (R-OH) nükleofilik özelliği güçlü olan anyonlar ile etkileşime geçmektedir. Donör atomlar ise uygun metal iyonu ile etkileşime geçmekte ve bu etkileşim molekülde konjugasyon değişimine neden olmaktadır.

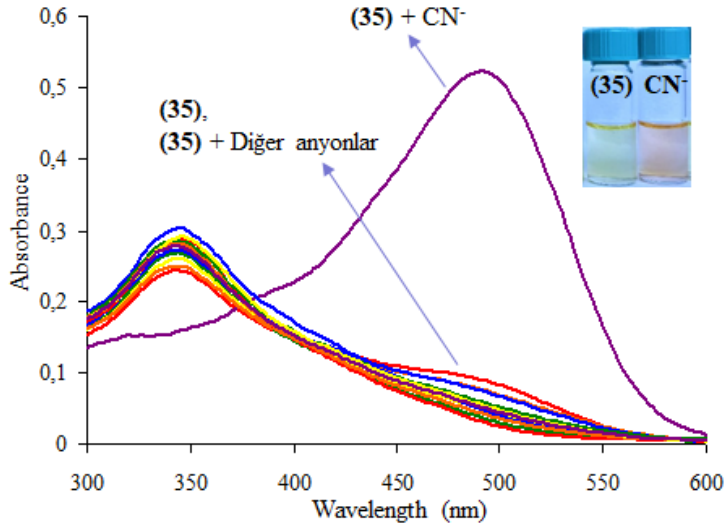
Bu bilgiler doğrultusunda moleküler algılayıcıların sulu ortamda seçimli olduğu iyonik türü belirlemek ve bu seçimliliğe diğer iyonik türlerin etkilerini incelemek amacıyla her bir moleküler algılayıcının çözeltilerinde görsel ve spektral incelemeler gerçekleştirildi.

4.2.1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in Sensör Uygulamaları

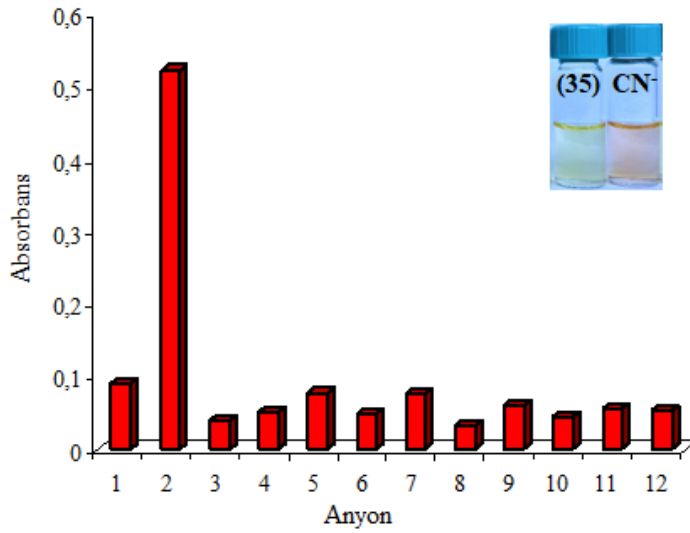
(35)'in seçimlilik denemeleri için EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı bulunan viallere 50,00 µL stok (35) çözeltisi (25 µM) ve 50,00 µL stok anyon çözeltisi (250 µM, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ ve CH₃COO⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SCN⁻) eklendi. Yapılan görsel incelemeler sonucunda (35)'in CN⁻ iyonuna yüksek seçimlilik göstererek çözelti renginin sarıdan turuncuya döndüğü gözlemlendi (Şekil 4.1). Bununla beraber aynı değişimin diğer anyonlar varlığında gerçekleşmediği ve çözelti renginin aynı kaldığı belirlendi. Görsel seçimlilikle beraber bu seçimliliği destekleyecek olan spektrofotometrik seçimlilik denemesi yapıldı ve hazırlanan çözeltilerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Spektrofotometrik incelemeler sırasında (35)'in λ= 345 nm dalga boyu olan soğurma bandının CN⁻ iyonu varlığında sönmülenerak λ= 490 nm'de yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.2).



Şekil 4.1. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışındaki görünüşleri



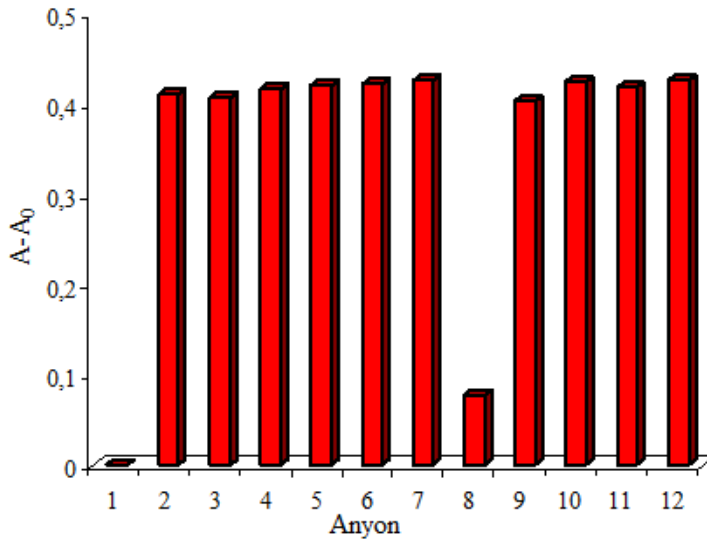
Şekil 4.2. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.3. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 490$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (35), 2: (35)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

(35)'in CN⁻ iyonuna olan seçimliliğine diğer anyonların etkisinin araştırılması için yarışmalı anyon deneyi gerçekleştirildi. Seçimlilik incelemelerin yapıldığı EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı ortamında (35)'in (25 µM) CN⁻ iyonu (10 ekiv.) eklenmiş çözeltilerine yarışmalı anyonlar (10 ekiv.) ilave edildi. Elde edilen yeni çözeltilerin

spektrofotometrik seçimliliğin belirlendiği $\lambda = 490$ nm dalga boyundaki absorpsiyon şiddetindeki değişimler ölçüldü. Ölçümler sonucunda yarışma anyonlardan HSO_4^- iyonu hariç geri kalan anyonların seçimliliğe etkisi olmadığı belirlendi (Şekil 4.4). HSO_4^- iyonunun seçimliliğe olan bu etkisinin nedeni sahip olduğu pKa değeridir. Literatürde yer alan çalışmada da aynı etki gözlenmiş ve bunun sebebinin HSO_4^- iyonunun pKa değeriyle ilişkili olduğu bildirilmiştir (Kim ve ark., 2016). HSO_4^- iyonunun sahip olduğu pKa= 1,92 değeri, CN^- iyonlarının (35)'in hidroksi (-OH) protonları yerine HSO_4^- iyonunun protonlarıyla etkileşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle ortama HSO_4^- iyonu eklenmesiyle absorpsiyon değeri düşmekte yani seçimlilik azalmaktadır (Park ve ark., 2012).

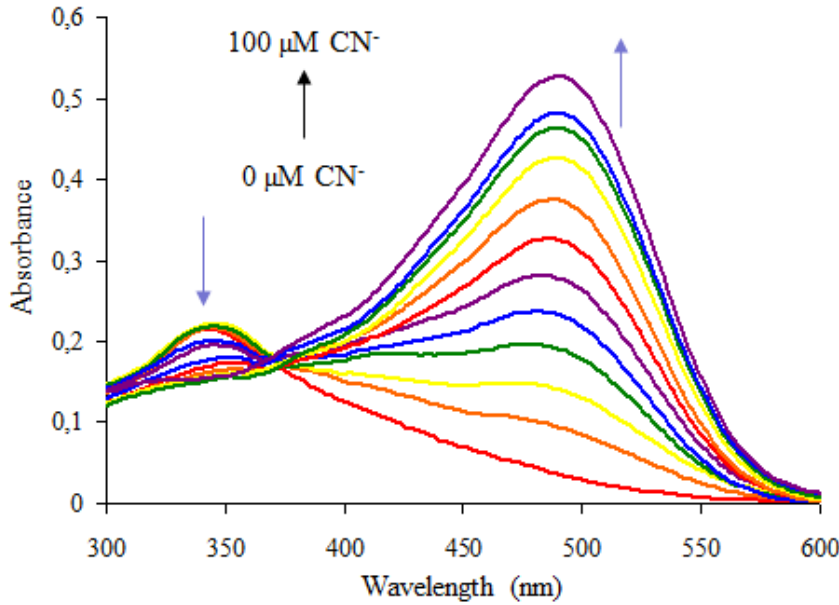


Şekil 4.4. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (35)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 490$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (35), 2: (35)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

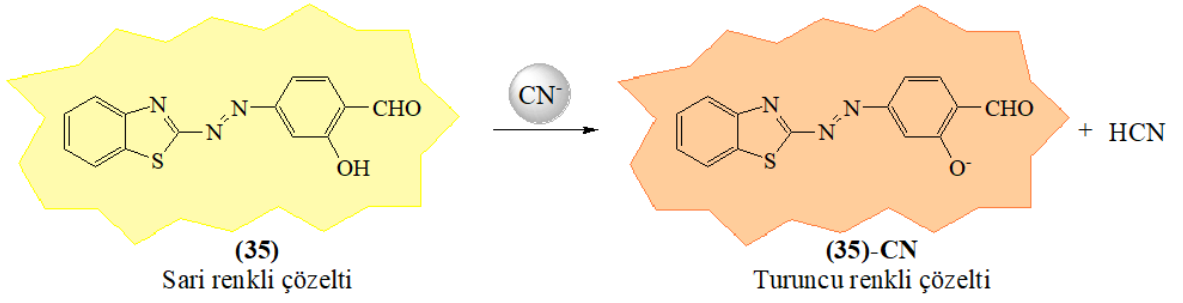
Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik incelemelerinden sonra (35)'in CN^- iyonları tespit limitini belirlemek amacıyla UV-vis titrasyonu gerçekleştirildi. UV-Vis titrasyonu için EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı içinde farklı konsantrasyonlarda CN^- iyonu (0-100 μM) ilave edilmesi üzerine (35)'in (25 μM) absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler kaydedildi (Şekil 4.5). Serbest (35), var olan molekül içi konjugasyonu nedeniyle belli bir renge ve $\lambda = 345$ nm'de soğurma bandına sahiptir. Ortama CN^- iyonu ilave edilmesiyle beraber (35)'in bu soğurma bandının yavaş yavaş sönümlenmeye başladığı ve aynı zamanda $\lambda = 490$ nm'de yeni bir soğurma bandının da eş zamanlı olarak oluşmaya başladığı

gözlemlendi. CN^- iyonu miktarı arttırıldıkça (35) çözeltisinin renginde de sarıdan turuncuya doğru belirgin bir renk değişimi gözlemlendi. Bunun nedeni CN^- iyonunun (35)'in asidik protonuyla (R-OH) öncelikle güçlü hidrojen bağı yapması sonrasında bu asidik protonunun yapıdan kopararak oksijen atomu üzerinde elektron çiftinin kalmasıdır. Oksijen atomu üzerinde kalan bu elektron çiftinin halkaya delokalizasyonu ile beraber (35) molekülünde konjugasyonun artması ve bu duruma bağlı olarak ortamın renklenmesi veya bir başka deyişle soğurma bandında kırmızıya kayma gözlenmesidir (Lee ve ark., 2014).

Mohammadi ve arkadaşlarının CN^- iyonlarına seçimli azo boyar madde esaslı kolorimetrik sensör çalışmasında da rapor edildiği gibi CN^- iyonları öncelikle molekülün asidik protonu ile (R-OH) etkileşmekte sonra bu protonu yapıdan kopararak oksijen atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftinin kalmasına neden olmaktadır. (35) yapısı gereği CN^- iyonları ile aynı etkileşime geçmekte ve sensör özelliğini bu sayede göstermektedir. Molekül ile CN^- iyonları arasında gerçekleşen algılama mekanizması Şekil 4.6'da gösterilmektedir (Mohammadi ve ark., 2017).



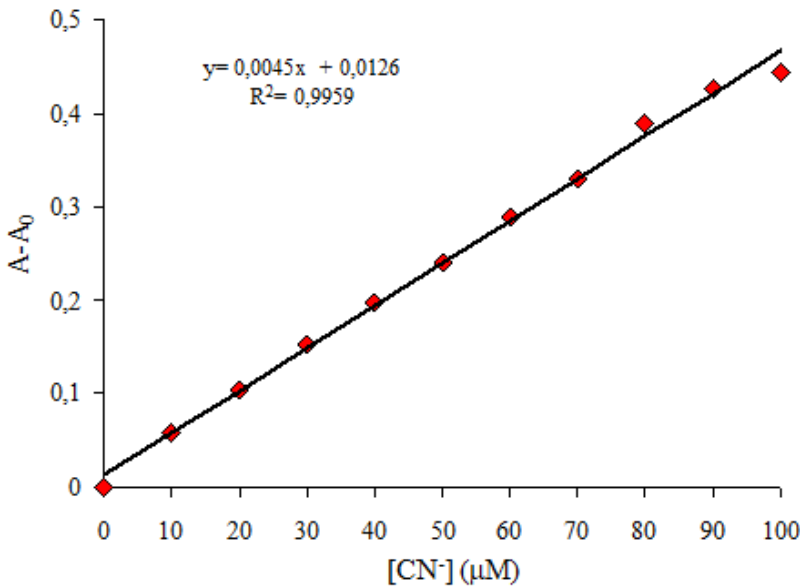
Şekil 4.5. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (35) (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ki CN^- iyonu (0–100 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.6. (35)'in CN^- iyonları için önerilen algılama mekanizması

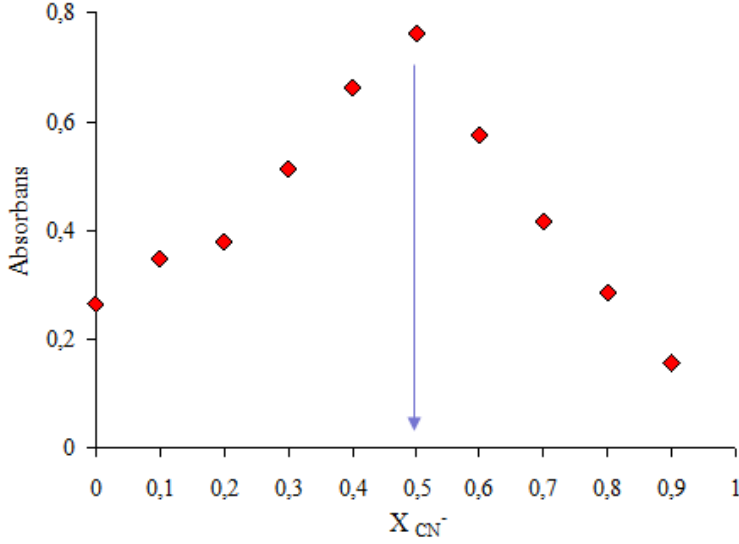
(35)'in tespit limiti çalışması için UV-Vis titrasyonu deneyleri kullanıldı. Bu amaçla, CN^- iyonunun artan her konsantrasyon (0-100 μM) değerine karşın $\lambda = 490$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorptans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.7). Elde edilen grafikte doğrusal aralık CN^- iyonunun 0-100 μM konsantrasyon aralığına denk gelmektedir. Bulunan doğrusal aralık yardımıyla grafiğin doğru denklemi, $y = 0,0045x + 0,0126$ ($R^2 = 0,9959$) olarak bulundu. Tespit limiti için (4.1)'de verilen denklem kullanıldı (Sb: boş ölçümlerin standart sapması, m: doğrusal aralığın eğimi) ve (35)'in sulu ortamda CN^- iyonları tespit limiti (LOD) ise 2,046 μM ($2,046 \times 10^{-6}$ M) olarak belirlendi (Yu ve ark., 2017).

$$CDL = \frac{3 \times Sb}{m} \quad (4.1)$$



Şekil 4.7. (35) (25 μM) çözeltisinin artan CN^- iyonu konsantrasyonuna karşın $\lambda = 490$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorptans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği

(35) ile CN^- iyonları arasındaki stokiyometrik oranı belirlemek amacıyla sürekli değişim yöntemi olan Job's metodu kullanıldı. $\lambda = 490$ nm dalga boyunda kaydedilen absorptans değerleri, CN^- iyonunun mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilerek oluşturulan eğrinin maksimum absorptans değeri CN^- iyonunun 0,5 mol fraksiyona denk gelmektedir. Bulunan bu değer yardımıyla (35) ile CN^- iyonu arasındaki stokiyometrik oranının 1:1 olduğu belirlendi (Şekil 4.8) (Tsui ve ark, 2012).

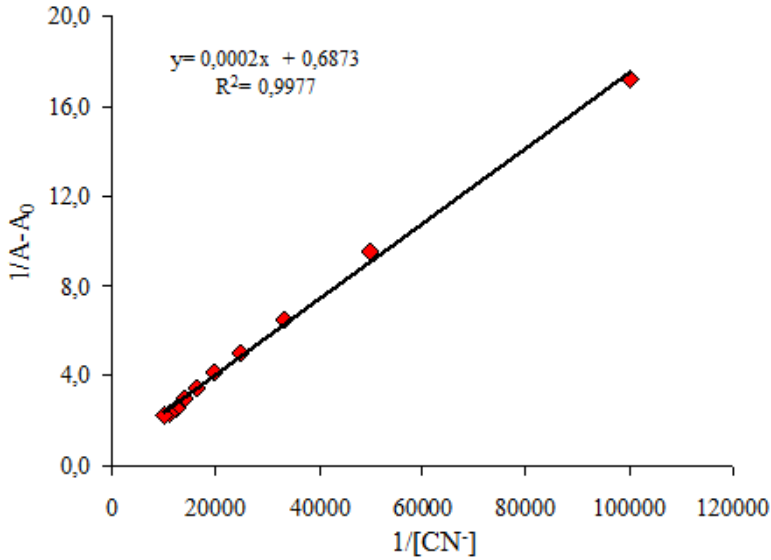


Şekil 4.8. (35) ile CN^- iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği

Etkileşim sabiti olan K_{ass} 'yi belirlemek amacıyla Benesi-Hildebrand metodu esas alındı. (35) ile CN^- iyonu arasındaki etkileşim için gerekli olan Benesi-Hildebrand metodu UV-Vis spektroskopisi ile birlikte (4.2)'de verilen denklem üzerinden uygulandı (K_{ass} : etkileşim sabiti, A: konak-konuk etkileşimi sırasında okunan absorptans değeri, A_0 : konak-konuk etkileşiminden önceki başlangıç absorptans değeri) (Khanmohammadi ve ark., 2015). Alınan absorpsiyon spektrumlarından elde edilen değerler Şekil 4.9'da gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. Oluşturulan doğru (35) ile CN^- iyonu arasındaki bire bir stokiyometrik bağlanmayı desteklemektedir. Bununla beraber (4.3)'de verilen denklem üzerinde yapılan hesaplamalar sonucu etkileşim sabiti (K_{ass}) $3,4 \times 10^4$ olarak belirlendi.

$$\frac{A_0}{A-A_0} = \frac{1}{K_{\text{ass}} [\text{CN}]} + A \quad (4.2)$$

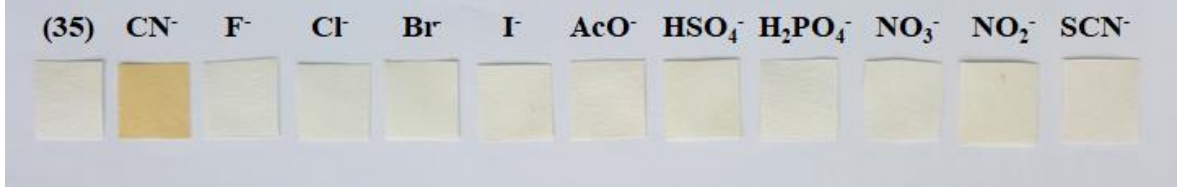
$$K_{ass} = \frac{1}{m} \quad (4.3)$$



Şekil 4.9. (35) ile CN^- iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği

(35)'in CN^- iyonlarına seçimlilik tepkisi çok kısa bir zamanda gerçekleşmektedir. Öyle ki (35)'in bulunduğu EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) ortamına CN^- iyonlarının ilave edilmesiyle beraber renk değişimi gözlenmektedir. Spektrofotometrik tepki süresi bu nedenle yapılamamaktadır. Bununla beraber (35)'in seçimlilik denemeleri sulu ortamda gerçekleştirildiği için ortamda bulunan suyun pH değeri de önemlidir. Çünkü (35)'in CN^- iyonlarıyla etkileşime geçen kısmı asidik protondur (R-OH). Bu asidik proton ortamın pH değerine göre tautomerleşme gösterebilmektedir (Cho ve ark., 2015). Bu nedenle (35)'in sensör denemelerinin doğru bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için pH değeri 6 olan su kullanıldı.

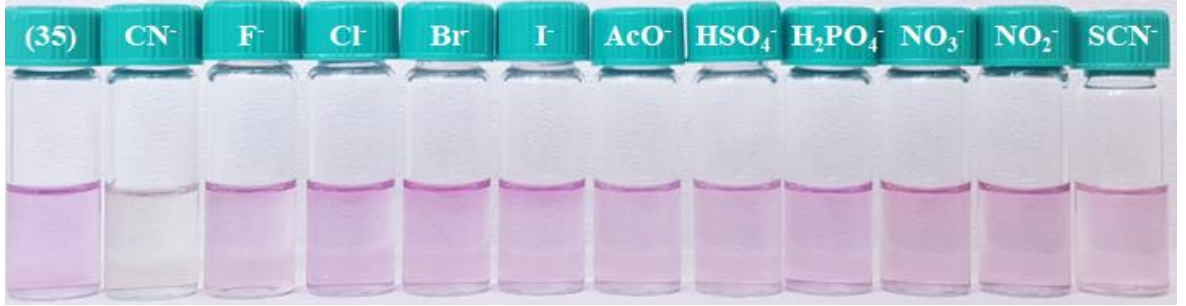
Şekil 4.10'da gösterildiği gibi (35)'in CN^- iyonlarını saptamada pratik uygulama alanını genişletmek için test kâğıdı uygulaması gerçekleştirildi. Filtre kâğıtları (35)'in sensör denemelerinin gerçekleştirildiği çözeltilisine daldırıldı ve etüvde kurutuldu. Kuruma aşamasından sonra filtre kâğıtları anyon çözeltilerine daldırılıp görsel incelemeler yapıldı. Görsel incelemeler sırasında (35) tutturulmuş filtre kâğıtlarından sadece CN^- iyonuna daldırılan filtre kâğıdında renk değişimi olduğu gözlemlendi. Bu çalışma (35)'in CN^- iyonlarının tespitinde kullanılabilecek hızlı bir yöntemdir.



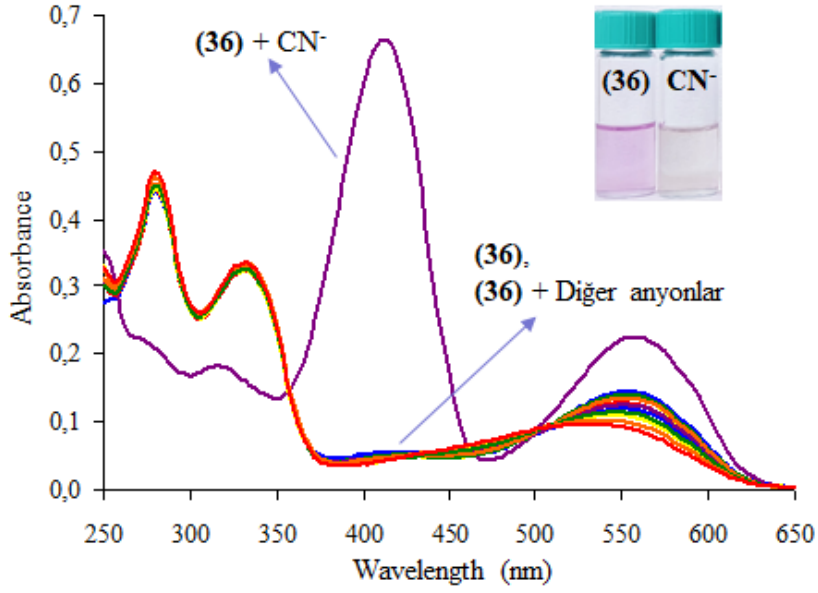
Şekil 4.10. (35)'in test kâğıdı uygulaması.

4.2.2. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in Sensör Uygulamaları

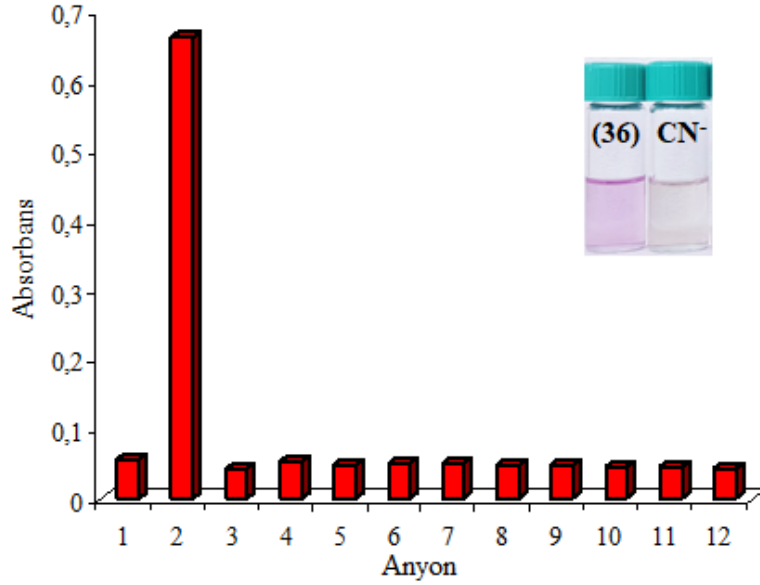
(36)'nın seçicilik denemeleri için EtOH/H₂O (2,00 mL; 1:1) çözücü karışımı eklenmiş viallere 50,00 µL stok (36) çözeltisi (25 µM) ve 50,00 µL stok anyon çözeltisi (250 µM, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ ve CH₃COO⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SCN⁻) ilave edildi. Görsel incelemeler sırasında (36)'nın CN⁻ iyonuna seçimli olduğu ve çözelti renginin mordan griye döndüğü gözlemlendi (Şekil 4.11). Bu incelemenin ardından hazırlanan çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı. Yapılan spektrofotometrik incelemeler sırasında λ= 285 nm'deki (36)'nın soğurma bandı CN⁻ iyonu varlığında sönümlenerek λ= 412 nm'de yeni bir soğurma bandı oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.12).



Şekil 4.11. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışındaki görünüşleri

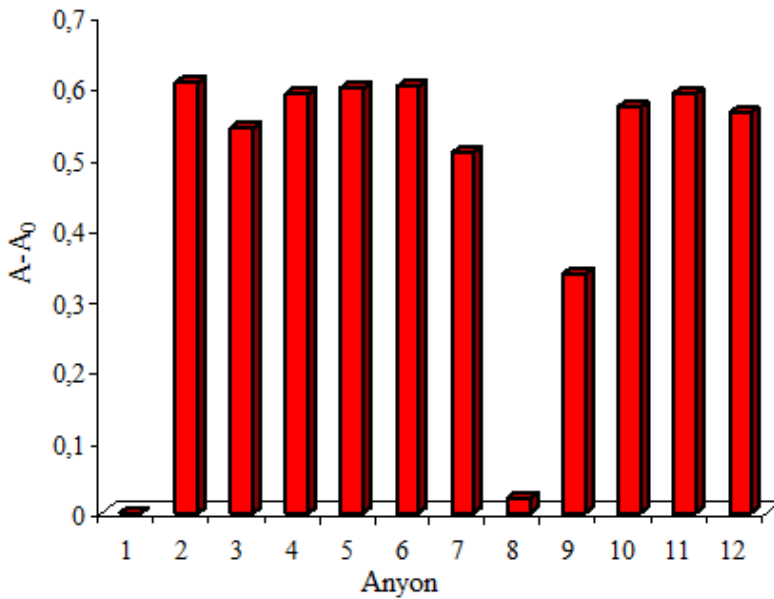


Şekil 4.12. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.13. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (36) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ = 412 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (36), 2: (36)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

(36)'nın CN^- iyonuna olan seçimliliğine yarışmalı anyonların etkisini araştırmak için (36) (25 μM) ve CN^- iyonu (10 ekiv.) bulunan seçimlilik deneyinin yapıldığı EtOH/ H_2O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı ortamına diğer anyonlar (10 ekiv.) ilave edildi. Hazırlanan çözeltilerin $\lambda = 412$ nm dalga boyunda absorpsiyon yoğunlukları ölçüldü. Elde edilen sonuçlar yarışmalı anyonlardan HSO_4^- ve H_2PO_4^- iyonlarının seçimliliğe belirgin etkileri olduğunu göstermektedir (Şekil 4.14). Bunun nedeni daha öncede bahsedildiği gibi bu anyonların sahip oldukları pKa değerlerinden kaynaklanmaktadır. Ortama HSO_4^- ve H_2PO_4^- iyonlarının ilave edilmesiyle CN^- iyonu moleküler algılayıcı ile etkileşmek yerine bu anyonların protonları ile etkileşmektedir (Park ve ark., 2012; Kim ve ark., 2016).

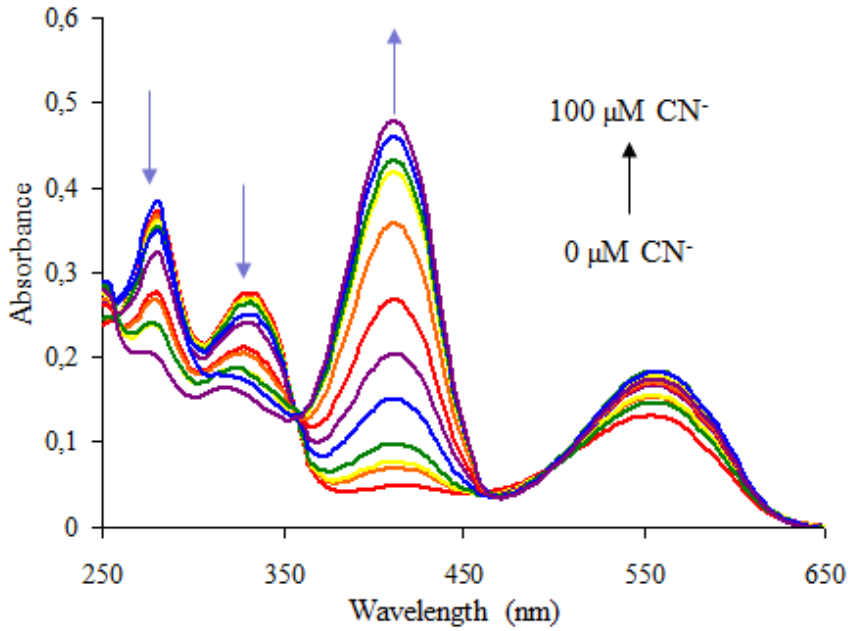


Şekil 4.14. EtOH/ H_2O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (36)-CN çözeltilisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 412$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (36), 2: (36)-CN, 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: CH_3COO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)

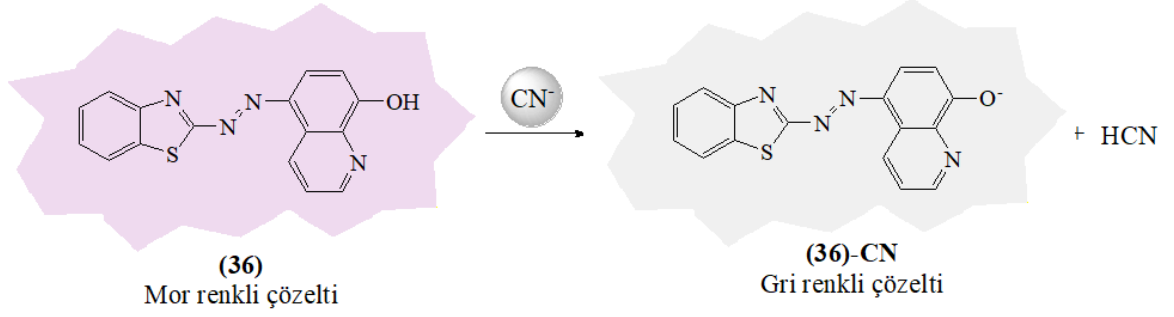
Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik incelemelerinden sonra (36)'nın CN^- iyonları tespit limitini belirlemek amacıyla UV-Vis titrasyonu çalışmaları gerçekleştirildi. UV-Vis titrasyonu için EtOH/ H_2O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı içinde farklı konsantrasyonlarda CN^- iyonu (0-100 μM) ilave edilmesi üzerine (36)'nın (25 μM) absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler kaydedildi (Şekil 4.15). Moleküler algılayıcı (36)'nın yapısı incelendiğinde var olan molekül içi konjugasyon nedeniyle molekül belli bir renge sahiptir.

Ayrıca bu renk nedeniyle $\lambda = 285 \text{ nm}$ 'de belli bir soğurma bandı da bulunan **(36)** çözeltisine CN^- iyonu ilave edilmesiyle beraber bu soğurma bandının yavaş yavaş sönümlenmeye başladığı ve eş zamanlı olarak $\lambda = 412 \text{ nm}$ olan yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlemlendi. CN^- iyonu miktarı arttırıldıkça **(36)** çözeltisinin renginde de mordan griye doğru belirgin bir renk değişimi de gözlemlendi. Bu görsel ve spektrofotometrik değişimlerin nedenleri **(35)**'te gözlenen sebeplerle aynıdır. CN^- iyonunun asidik protonu molekülden koparması sonucu **(36)**'da konjugasyon artışı nedeniyle molekülün rengi ve soğurma bandı değişmektedir (Lee ve ark., 2014).

Ayrıca literatür kaynaklarından elde edilen bilgiler ışığında **(36)** ile CN^- iyonları arasındaki algılama mekanizması oluşturuldu (Şekil 4.16). Ortama CN^- iyonu ilavesiyle CN^- iyonları molekülün asidik protonu ile güçlü bir hidrojen bağı sonucu yapıdan bu protonu kopartıp HCN olarak ayrılmaktadır. Molekülden asidik protonun ayrılması ile oksijen atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti kalmaktadır (Mohammadi ve ark., 2017).

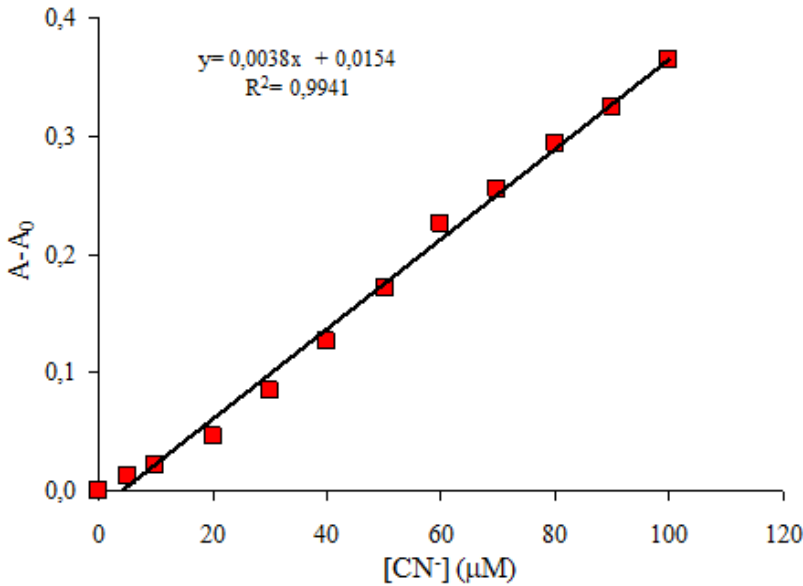


Şekil 4.15. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan **(36)** (25 µM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ki CN^- iyonu (0–100 µM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları



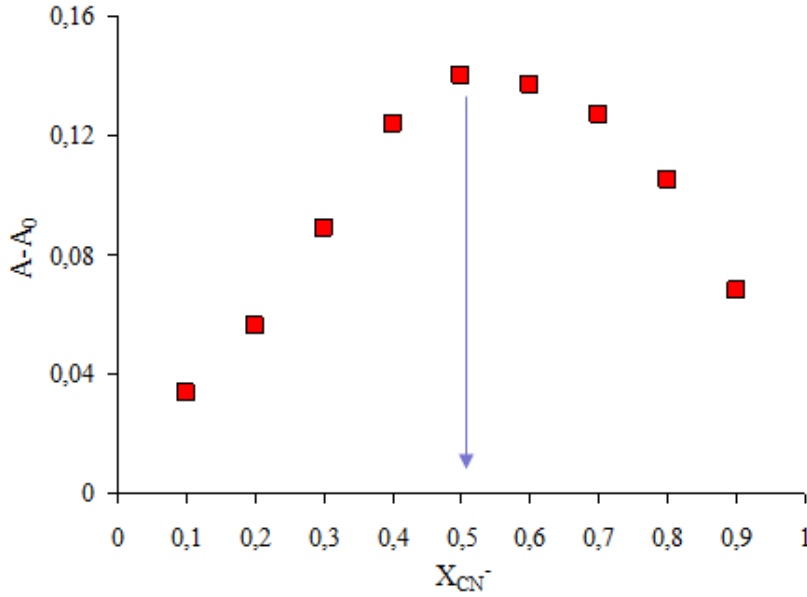
Şekil 4.16. (36)'nın CN^- iyonları için önerilen algılama mekanizması

(36)'nın tespit limiti çalışması için UV-vis titrasyonu kullanıldı ve kolorimetrik tepkime incelemelerinde kaydedilen spektrumlar esas alındı. CN^- iyonunun artan her konsantrasyon (0-100 μM) değerine karşın $\lambda = 412$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.17). Elde edilen grafikte doğrusal aralık CN^- iyonunun 0-100 μM konsantrasyon aralığına denk gelmektedir (Şekil 4.17). Oluşturulan grafiğin doğru denklemi $y = 0,0038x + 0,0154$ ($R^2 = 0,9941$) olarak bulundu. (4.1)'de verilen denklem yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda (36)'nın sulu ortamda CN^- iyonları tespit limiti (LOD) 2,147 μM ($2,147 \times 10^{-6}$ M) olarak hesaplandı.



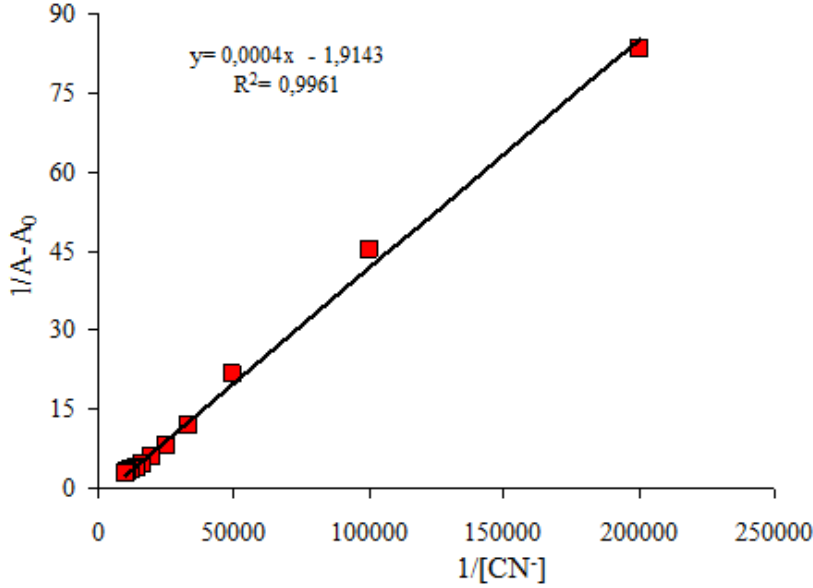
Şekil 4.17. (36) (25 μM) çözeltisinin artan CN^- iyonu konsantrasyonuna karşın $\lambda = 412$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği

(36) ile CN^- iyonları arasındaki stokiometrik oranı belirlemek amacıyla sürekli değişim yöntemi olan Job's metodu kullanıldı. $\lambda = 412$ nm dalga boyunda kaydedilen absorbans değerleri, CN^- iyonunun mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilerek oluşturulan eğrünün maksimum absorbans değeri CN^- iyonunun 0,5 mol fraksiyonuna denk gelmektedir. Bulunan bu değer yardımıyla (36) ile CN^- iyonu arasındaki stokiometrik oranın 1:1 olduğu belirlendi (Şekil 4.18) (Tsui ve ark., 2012).



Şekil 4.18. (36) ile CN^- iyonlarının bağlanma stokiometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği

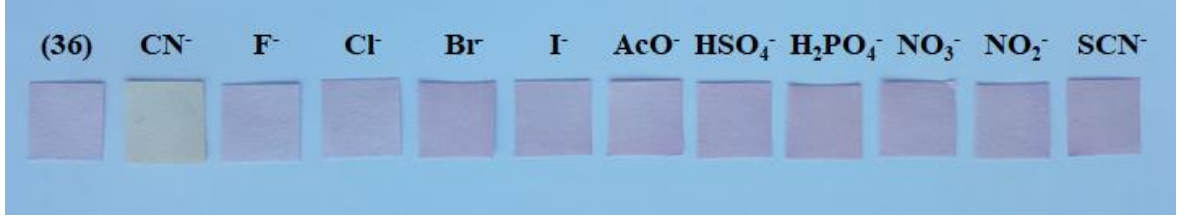
Etkileşim sabiti K_{ass} 'yi belirlemek amacıyla Benesi-Hildebrand metodu kullanıldı. (36) ile CN^- iyonu arasındaki etkileşim için gerekli olan Benesi-Hildebrand metodu UV-vis spektroskopisi ile birlikte (4.2)'de verilen denklem üzerinden uygulandı (Khanmohammadi ve ark., 2015). Alınan absorpsiyon spektrumlarından elde edilen değerler Şekil 4.19'da gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. Elde edilen veriler yardımıyla (36) ile CN^- iyonları arasındaki etkileşim sabiti $4,8 \times 10^4$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.19. (36) ile CN⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği

(36)'nın CN⁻ iyonlarına tepki süresini belirlemek için görsel ve spektral incelemeler gerçekleştirildi. Ancak (36)'nın CN⁻ iyonlarına olan seçiciliği çok kısa bir zamanda gerçekleşmektedir. Öyle ki (36)'nın bulunduğu EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) ortamına CN⁻ iyonlarının ilave edilmesiyle eş zamanlı olarak renk değişimi gözlenmektedir. Spektrofotometrik takip, CN⁻ eklenmeden önce ve eklendikten sonra okunan absorpsiyon değerleri minimum ve maksimum değerleri kapsadığı ve aradaki değerler gözlenemediği için yapılamamaktadır. Bununla beraber (36)'nın seçicilik denemeleri sulu ortamda gerçekleştirildiği için ortamda bulunan suyun pH değeri de önemlidir. Suyun pH'sının önemli olmasının nedeni (36)'nın yapısında bulunan asidik protondur (R-OH). Bu proton tıpkı (35)'te olduğu gibi ortamın pH değerine göre yapıdan ayrılabilir (Cho ve ark., 2015). Bu nedenle sensör denemeleri sırasında kullanılan suyun pH değeri 6'da sabit tutulmuştur.

Son olarak (36)'nın kullanım alanını geliştirecek olan test kâğıdı uygulaması gerçekleştirildi. Bu doğrultuda (36) çözeltisine daldırılıp ve sonrasında etüvde kurutulmuş olan filtre kâğıtları anyon çözeltilerine daldırılıp filtre kâğıtlarındaki renk değişimleri gözlemlendi. Gözlemler sırasında mor renkli olan filtre kâğıtlarından CN⁻ çözeltisine daldırılan filtre kâğıdında renk değişimi belirlendi. Aynı renk değişimi geri kalan anyonlar varlığında gerçekleşmedi (Şekil 4.20).



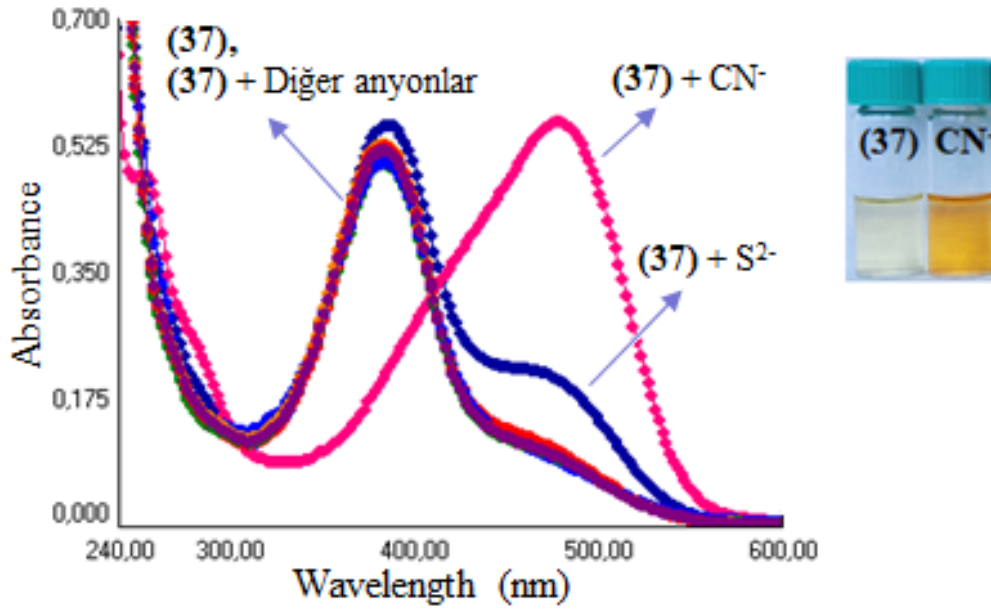
Şekil 4.20. (36)'nin test kâğıdı uygulaması.

4.2.3. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (37)'in Sensör Uygulamaları

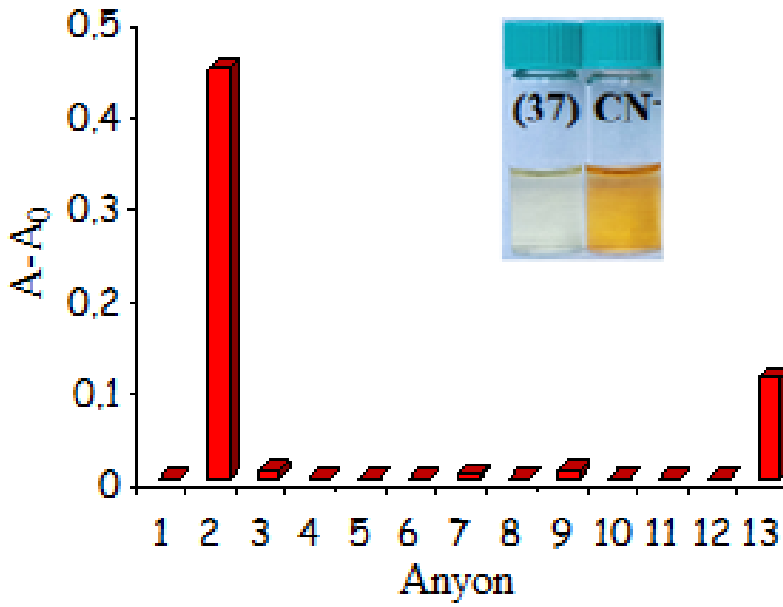
(37)'nin seçicilik denemelerinde EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı bulunan viallere 50,00 µL stok (37) çözeltisi (25 µM) ve 50,00 µL stok anyon çözeltisi (250 µM, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ ve CH₃COO⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SCN⁻, S²⁻) ilave edildi. İncelemeler sonucunda (37) çözeltisinin sadece CN⁻ iyonu varlığında renk değiştirdiği ve çözeltinin sarıdan turuncuya döndüğü gözlemlendi (Şekil 4.21). Ayrıca S²⁻ iyonunu varlığında çok az bir renk değişimi olduğu belirlendi. Görsel seçicilik ile birlikte çözeltilerin absorpsiyon spektrumu alınarak spektrofotometrik incelemelerde gerçekleştirildi. λ = 380 nm'deki (37)'nin soğurma bandının CN⁻ iyonu varlığında sönmülenerak λ = 480 nm'de yeni bir soğurma bandının oluştuğu belirlendi. Spektrofotometrik inceleme sırasında görsel seçicilikte olduğu gibi S²⁻ iyonu varlığında λ = 480 nm dalga boyunda şiddeti çok düşük bir soğurma bandının oluştuğu da gözlemlendi (Şekil 4.22).



Şekil 4.21. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışındaki görünüşleri

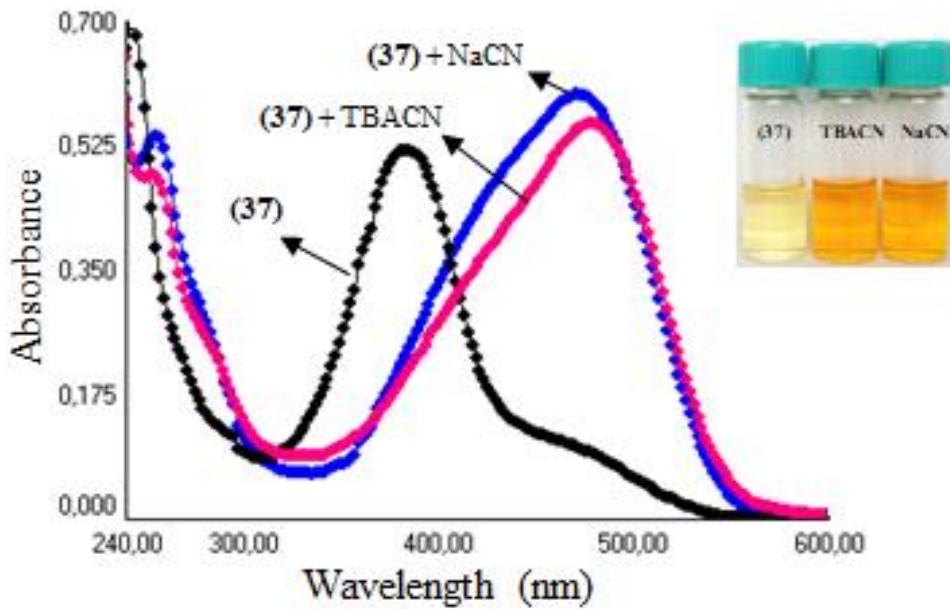


Şekil 4.22. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları



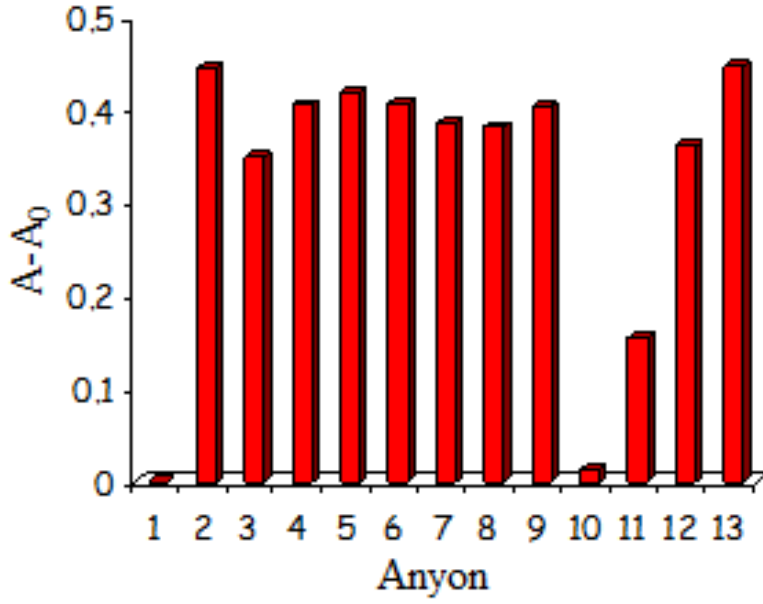
Şekil 4.23. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 480$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (37), 2: (37)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻, 13: S²⁻)

CN⁻ iyonunun farklı tuzlarının kullanılmasının (37)'nin seçimliliğinin üzerine etkisini araştırmak amacıyla seçimlilik denemelerinin gerçekleştirildiği EtOH/H₂O (1:1) çözücü karışımı ortamına (37) (25 µM) ve CN⁻ iyonunun tetrabutylamonyum (TBACN) tuzu (10 ekiv.) ile sodyum (NaCN) tuzu (10 ekiv.) çözeltileri ayrı ayrı eklendi. Elde edilen çözeltilerin görsel incelemelerinde her iki siyanür tuzunun bulunduğu ortamda renk değişiminin gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı ve her iki siyanür tuzu eklenen (37)-CN çözeltilerinin aynı soğurma bantlarının oluştuğu gözlemlendi. Böylelikle (37)'nin seçimliliği için CN⁻ iyonunun farklı tuzlarının kullanılabilceği belirlenmiş oldu (Şekil 4.24).



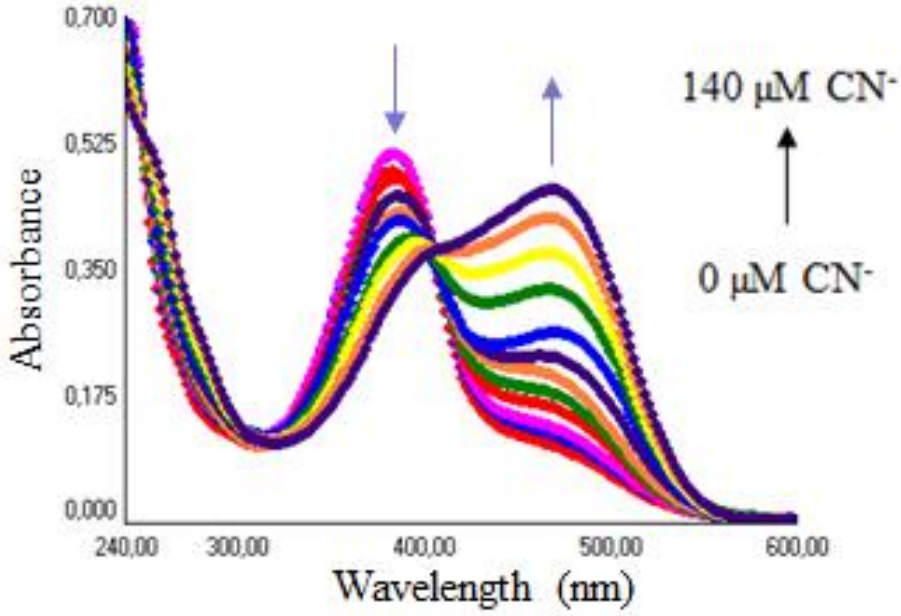
Şekil 4.24. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) çözeltisinin farklı CN⁻ tuzları varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Seçimliliğe diğer anyonların etkisini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon denemesi yapıldı. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37) (25 µM) ve CN⁻ iyonuna (10 ekiv.) yarışmalı anyonları (10 ekiv.) eklenerek çözeltilerin λ= 480 nm dalga boyunda ki absorpsiyon şiddetleri kaydedildi (Şekil 4.25). İncelemeler sonucunda seçimliliğe HSO₄⁻ ve H₂PO₄⁻ iyonlarının etkileri olduğu belirlendi. Bunun nedeni ise bu anyonların pKa değerlerinin asidik değerde ve asidik değere yakın olmalarıdır. HSO₄⁻ iyonunun pKa değeri 1,92; H₂PO₄⁻ iyonunun pKa değeri 7,21'dir (Park ve ark., 2012; Kim ve ark., 2016).



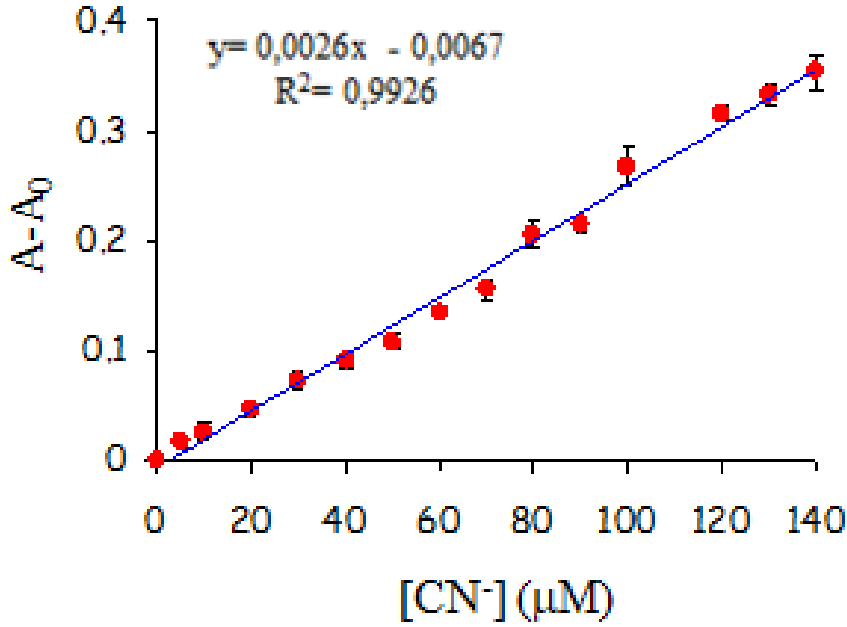
Şekil 4.25. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (37)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 480$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (37), 2: (37)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: NO₃⁻, 9: NO₂⁻, 10: HSO₄⁻, 11: H₂PO₄⁻, 12: SCN⁻, 13: S²⁻)

(37)'nin CN⁻ iyonları tespit limitini belirlemek amacıyla UV-Vis titrasyonu gerçekleştirildi. UV-Vis titrasyonu uygulaması için EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı içinde farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-140 μ M) ilave edilmesi ile (37)'nin (25 μ M) absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler kaydedildi (Şekil 4.26). Ortama CN⁻ iyonu ilave edilmesiyle beraber (37)'nin sahip olduğu soğurma bandının her CN⁻ iyonu konsantrasyonu artışıyla beraber yavaş yavaş sönümlendiği ve aynı zamanda $\lambda = 480$ nm olan yeni bir soğurma bandının da eş zamanlı olarak oluşmaya başladığı gözlemlendi. CN⁻ iyonunun (37)'nin yapısında bulunan asidik proton (-OH) etkileşime geçmesi sonucu moleküldeki konjugasyon artışı ortamın muhteşem bir şekilde renklenmesini sağlamaktadır (Lee ve ark., 2015). Ayrıca spektrofotometrik seçicilikte maksimum sinyale ulaşmak için CN⁻ iyonunun 5 ekivalent eklenmesi yetmektedir.



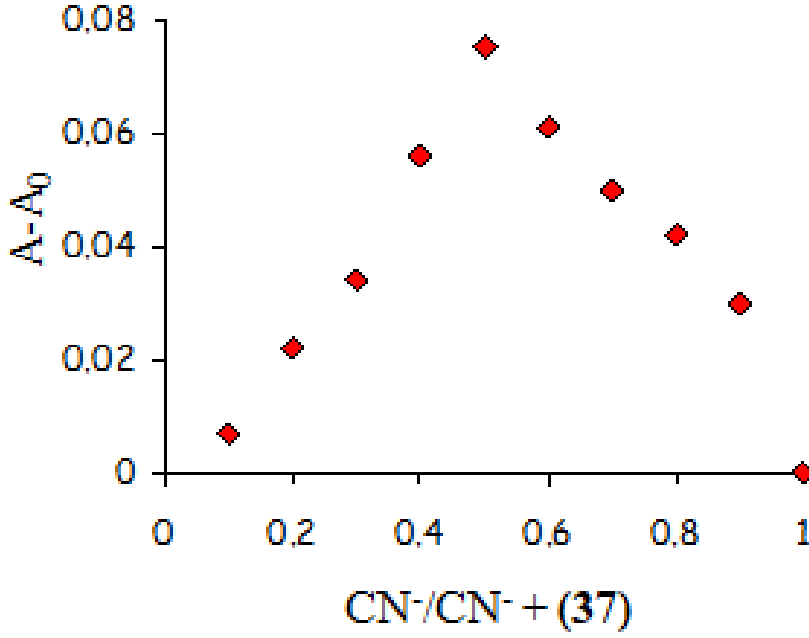
Şekil 4.26. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan **(37)** (25 μM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ki CN⁻ iyonu (0–140 μM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları

UV-vis titrasyonu çalışması için kaydedilen spektrumlar yardımı ile **(37)**'nin tespit limiti çalışması gerçekleştirildi. CN⁻ iyonunun artan her konsantrasyon (0-140 μM) değerine karşı $\lambda = 480$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorpsiyon değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.27). Elde edilen grafikte doğrusal CN⁻ iyonunun 0-140 μM konsantrasyon aralığına denk gelmektedir. Elde edilen bu doğrunun denklem hesabı yapıldı ve doğru denklemi $y = 0,0026x - 0,0067$ ($R^2 = 0,9926$) olarak belirlendi. Doğru denklemi oluşturulan **(37)**'nin sulu ortamda CN⁻ iyonları tespit limiti (LOD) 2,6 μM ($2,6 \times 10^{-6}$ M) olarak hesaplandı.



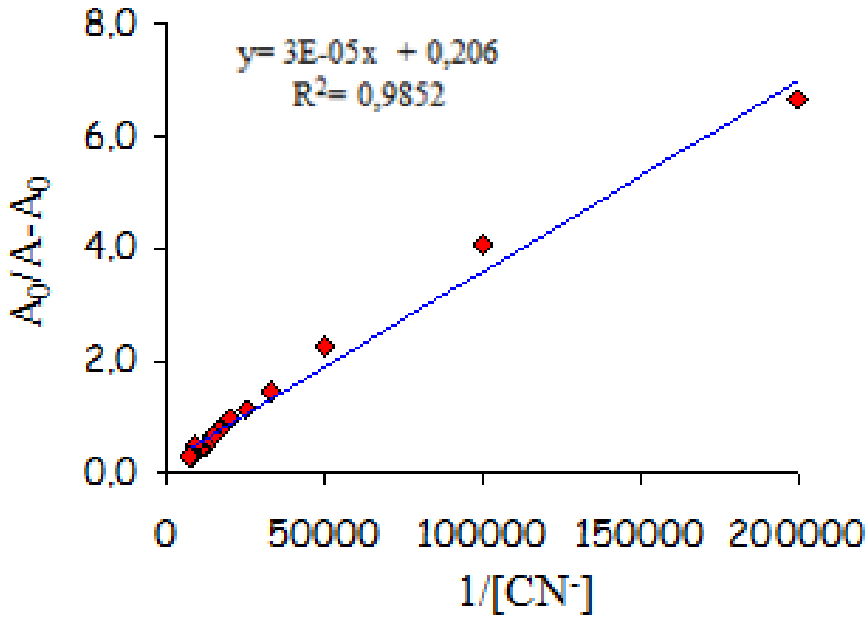
Şekil 4.27. (37) (25 μM) çözeltisinin artan CN⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 480 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği

(37) ile CN⁻ iyonları arasındaki stokiyometrik oranı belirlemek amacıyla sürekli değişim yöntemi olan Job's metodu kullanıldı. Bunun için toplam molaritesi ve hacmi sabit olan 10 farklı (37)-CN çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı ve 480 nm dalga boyunda kaydedilen absorbans değerleri CN⁻ iyonunun mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilerek bir eğri oluşturuldu (Şekil 4.28). Bu eğrinin maksimum absorbans değeri CN⁻ iyonunun 0,5 mol fraksiyonuna denk gelmektedir. Bulunan bu değer (37) ile CN⁻ iyonu arasındaki stokiyometrik oranın 1:1 olduğunu göstermektedir (Tsui ve ark., 2012).



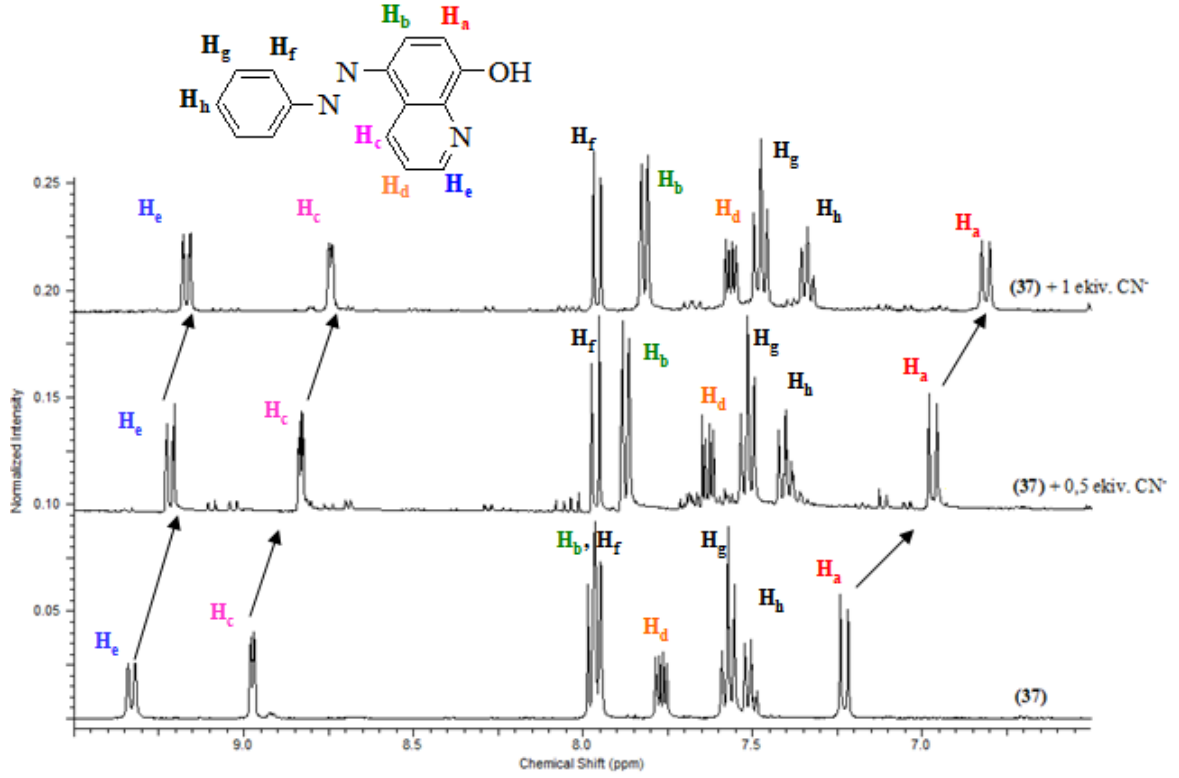
Şekil 4.28. (37) ile CN^- iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği

Konak-konuk etkileşimi içerisinde olan moleküler iyon algılayıcıları için etkileşim sabiti (bağlanma sabiti) olan K_{ass} , önemli bir parametredir. Etkileşim sabitinin ölçümü için en çok kullanılan yöntem Benesi-Hildebrand metodudur. Benesi-Hildebrand metodu UV-Vis spektroskopisi ile birlikte (4.2)'de verilen denklem üzerinden uygulanmaktadır (Khanmohammadi ve ark., 2015). Elde edilen veriler Şekil 4.29'da verildiği gibi grafiğe geçirilmektedir. Grafikte gözlenen doğru, tek bir konak ve tek bir konuk arasındaki bire bir bağlanmayı gözlemlemek için yardımcı bir parametredir (1:1 stokiyometrik oran). (4.3)'de verilen denklem üzerinde hesaplamalar yapıldığında etkileşim sabiti K_{ass} $3,33 \times 10^4$ olarak belirlendi.

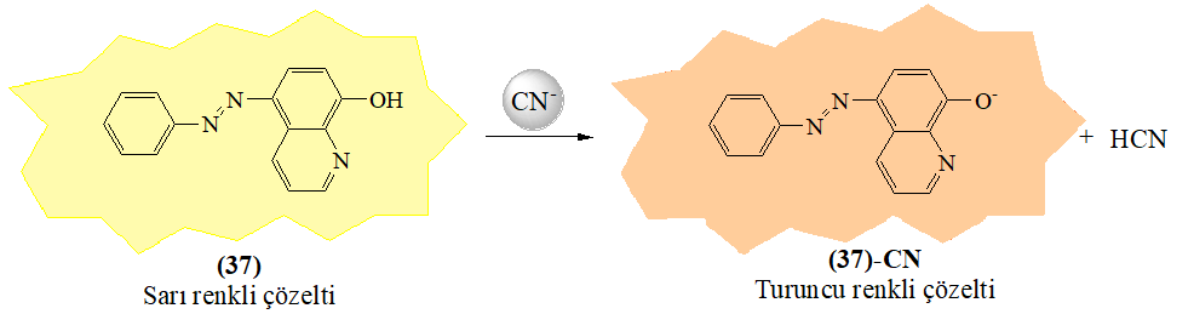


Şekil 4.29. (37) ile CN⁻ iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği

(37) ile CN⁻ iyonu arasındaki algılama mekanizmasını belirlemek amacıyla ¹H NMR titrasyonu gerçekleştirildi. Şekil 4.30'da (37)'nin kendisine ve CN⁻ iyonları varlığındaki (0,5 ekiv. ve 1,0 ekiv.) (37)-CN⁻'ye ait ¹H NMR spektrumları gösterilmektedir. Beklenen durum CN⁻ iyonunun asidik protonla etkileşime geçip bu protonu koparması sonucu oksijen atomu üzerinde kalan elektron çiftinin kinolin halkasında konjugasyona katılması ve belirtilen H_a, H_b ve H_c protonları üzerinde elektron yoğunluğunun artmasıdır. Bununla beraber belirtilen protonlar etrafında sekonder alan şiddeti dolayısıyla perdeleme şiddeti artması ve sekonder alan şiddetinin artması neticesinde H_a, H_b ve H_c protonları rezonans olmak için daha kuvvetli bir dış alana ihtiyaç duymasıyla yukarı alana kaymasıdır. Alınan ¹H NMR spektrumları bu durumu desteklemektedir. CN⁻ iyonu miktarı arttıkça H_a protonu 7,25 ppm'den (0 ekiv. CN⁻) önce 6,95 ppm'e (0,5 ekiv. CN⁻) sonra 6,80 ppm'e (1,0 ekiv. CN⁻); H_b protonu 8,99 ppm'den (0 ekiv. CN⁻) önce 8,80 ppm'e (0,5 ekiv. CN⁻) sonra 8,70 ppm'e (1,0 ekiv. CN⁻) ve son olarak H_c protonu 9,35 ppm'den (0 ekiv. CN⁻) önce 9,20 ppm'e (0,5 ekiv. CN⁻) sonra 9,15 ppm'e (1,0 ekiv. CN⁻) kaymaktadır. Yapılan tüm bu işlemler sonucunda (37) ile CN⁻ iyonu arasındaki algılama mekanizması belirlendi (Şekil 4.31).



Şekil 4.30. (37) ile farklı miktarda CN^- iyonu eklenerek elde edilen (37)- CN^- 'ye ait ^1H NMR spektrumları

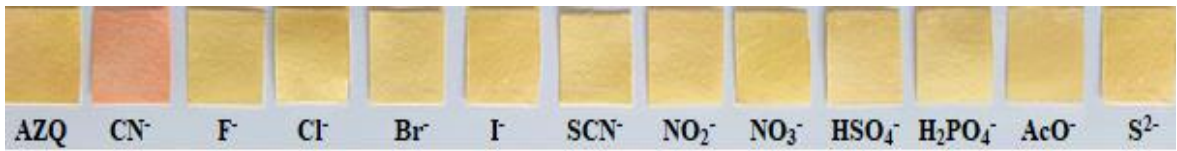


Şekil 4.31. (37)'nin CN^- iyonları için önerilen algılama mekanizması

(37)'nin CN^- iyonlarına seçimliliği çok kısa bir süre içerisinde gerçekleşmektedir. Öyle ki (37)'nin bulunduğu EtOH/ H_2O (2,00 mL, 1:1) ortamına CN^- iyonlarının ilave edilmesiyle beraber ortam anında renklenmektedir. Bu kolorimetrik tepkinin gerçekleşmesi spektrofotometrik olarak incelenememektedir. Çünkü etkileşimin hızlı olması birden fazla gerekli olan absorbans değerleri ölçümünün yapılamamasına neden olmaktadır. Ayrıca (37)'nin seçimlilik denemelerinin yapıldığı sulu ortamın pH değeri de çok önemlidir. (37) yapısında var olan asidik proton (R-OH) ortamın pH değerinden etkilenebilmektedir (Cho

ve ark., 2015). Bu nedenle (37)'nin sensör denemelerinin doğru bir sonuçla elde edilebilmesi için sulu ortamın pH değeri 6'da sabitlenmiştir.

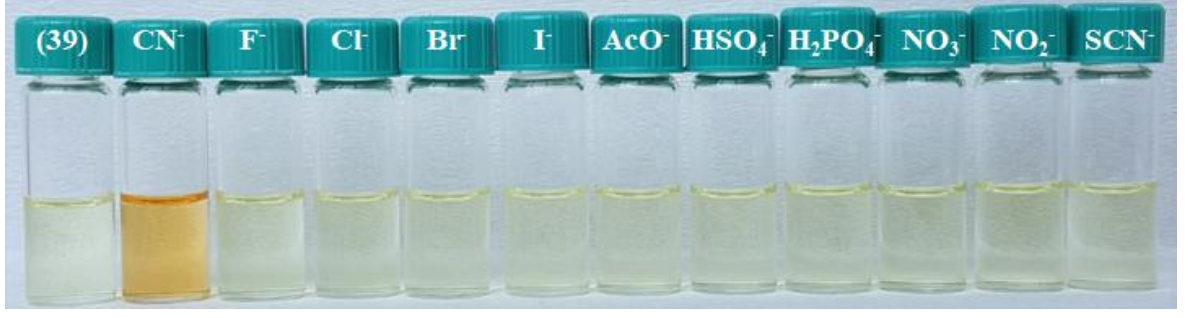
Şekil 4.32'de görüldüğü gibi (37)'nin CN^- iyonlarını tayin etmede pratik çalışma alanını genişletmek için test kâğıdı uygulaması gerçekleştirildi. Filtre kâğıtları (37)'nin sensör denemeleri için hazırlandığı çözeltilerine daldırıldı ve etüvde uygun sıcaklıkta kurutuldu. Kuruma sonrası filtre kâğıtları anyon çözeltilerine ayrı ayrı daldırıldı ve renk değişimleri görsel olarak incelendi. Yapılan görsel incelemeler sırasında (37) tutturulmuş ve anyon çözeltilerine daldırılmış filtre kâğıtlarından sadece CN^- iyonu varlığında renk değişimi gösterdiği ve renginin sarıdan turuncuya döndüğü belirlendi.



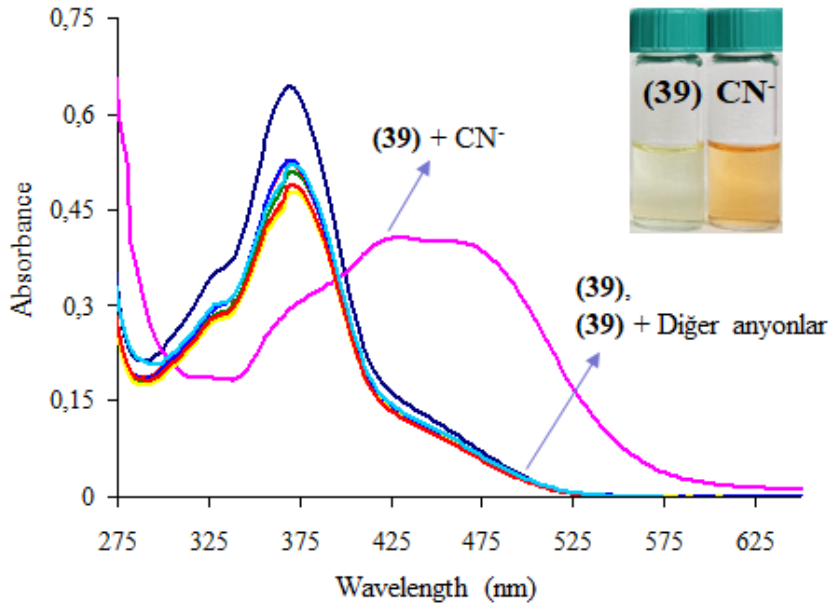
Şekil 4.32. (37)'nin test kâğıdı uygulaması

4.2.4. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (39)'un Sensör Uygulamaları

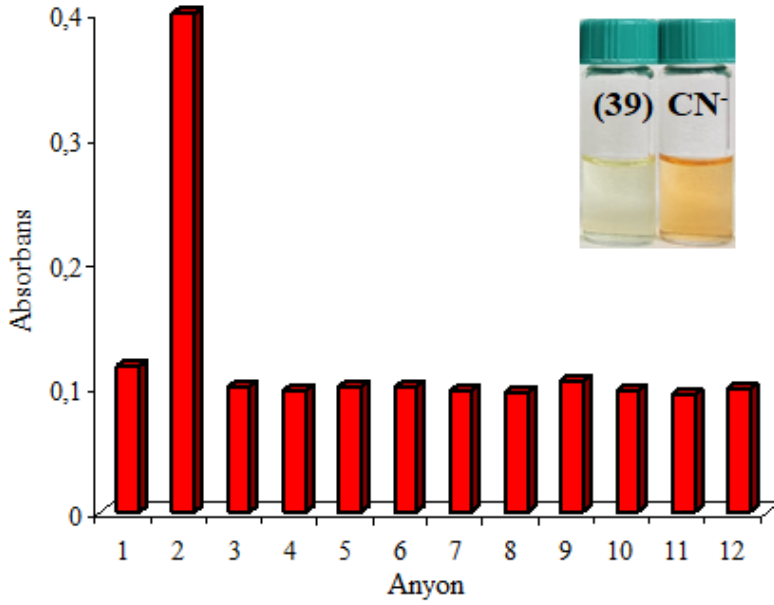
(39)'un seçicilik denemeleri için EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımının bulunduğu viallere 50,00 µL stok (39) çözeltilisi (25 µM) ve 50,00 µL stok anyon çözeltilisi (250 µM, CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- ve CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , SCN^-) eklendi. Yapılan görsel incelemeler sonucunda (39)'un CN^- iyonuna yüksek seçicilik gösterdiği ve çözeltili renginin sarıdan turuncuya döndüğü belirlendi (Şekil 4.33). Ayrıca renk değişiminin diğer anyonlar varlığında gerçekleşmediği gözlemlendi. Hazırlanan çözeltilerin spektrofotometrik seçicilik incelemeleri için absorpsiyon spektrumları alındı. Spektrofotometrik seçicilik incelemelerinde de (39)'un CN^- iyonuna seçimli olduğu, $\lambda = 350 \text{ nm}$ 'deki soğurma bandının sönümlenip $\lambda = 450 \text{ nm}$ olan yeni bir soğurma bandının oluşmasıyla belirlendi (Şekil 4.34).



Şekil 4.33. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan **(39)** (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışındaki görünümleri

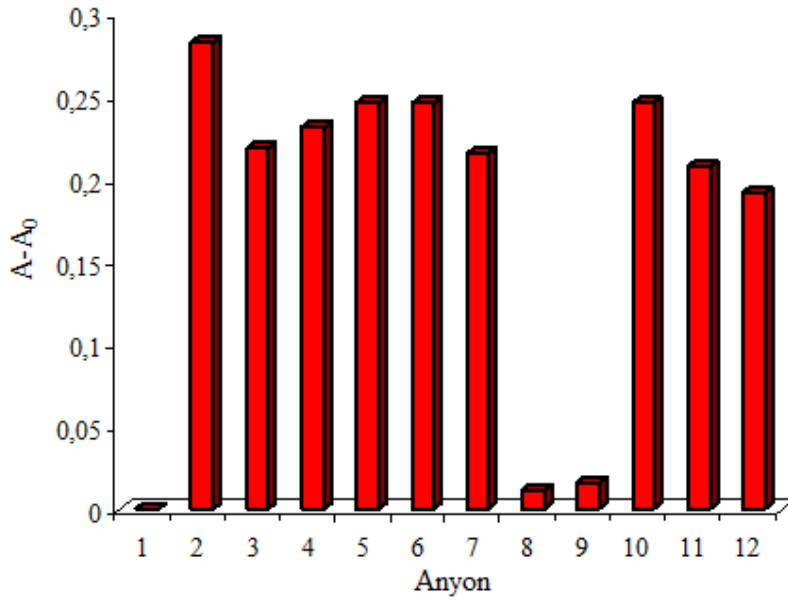


Şekil 4.34. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan **(39)** (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.35. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan **(39)** (25 µM) çözeltisinin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 450$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: **(39)**, 2: **(39)**-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

Seçimliliğe diğer anyonların etkisini araştırmak amacıyla **(39)** (25 µM) ve CN⁻ iyonunun (10 ekiv.) bulunduğu EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımına yarışmalı anyonlar (10 ekiv.) eklenerek çözeltilerin $\lambda = 450$ nm dalga boyundaki absorpsiyon şiddetleri ölçüldü (Şekil 4.36). Ölçümler sonucunda seçimliliğe yarışmalı anyonlardan HSO₄⁻ ile H₂PO₄⁻ iyonları haricinde geri kalan anyonların etkisinin olmadığı anlaşıldı. Bu iki anyonun seçimliliğe etkisinin nedeni pKa değerlerine dayanmaktadır. Var olan pKa değerleri asidik değere yakın olması ortamda bulunan CN⁻ iyonlarının **(39)** ile etkileşmesine yerine bu anyonlar ile etkileşmesine neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı seçimlilik azalmaktadır (Park ve ark., 2012; Kim ve ark., 2016).

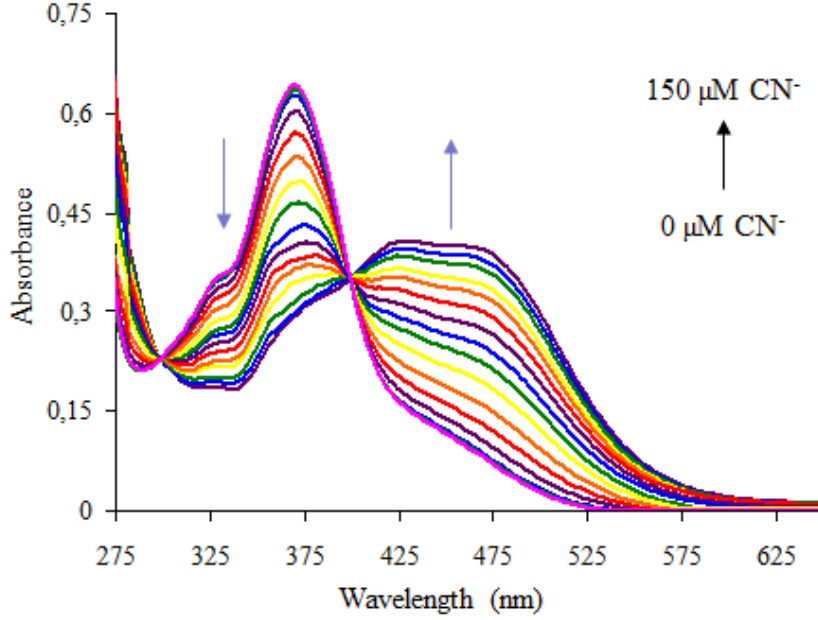


Şekil 4.36. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (39)-CN çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 450$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: (39), 2: (39)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

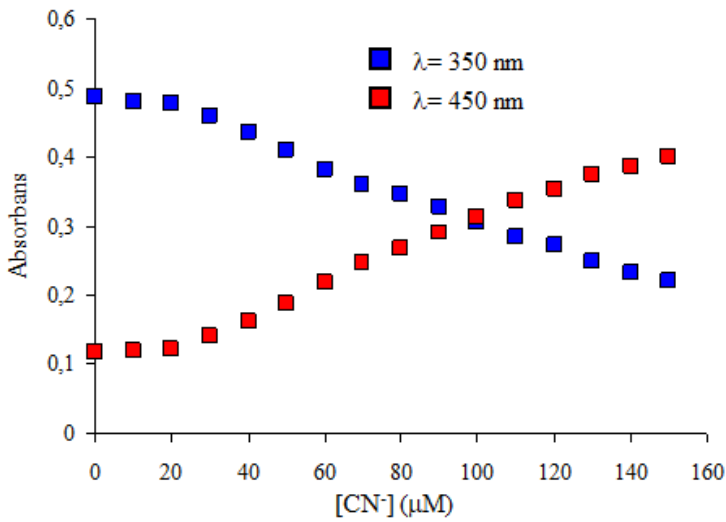
(39)'un CN⁻ iyonları tespit limitini belirlemek amacıyla UV-Vis titrasyonu gerçekleştirildi. UV-Vis titrasyonu için EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı içinde farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-150 μ M) ilave edilmesi üzerine (39)'un (25 μ M) absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler kaydedildi (Şekil 4.37). CN⁻ iyonu ile etkileşime girmemiş (39)'da molekül içi konjugasyon bulunmaktadır. Bu nedenle (39) belli bir renge ve $\lambda = 350$ nm'de soğurma bandına sahiptir. (39) (25 μ M) çözeltisine CN⁻ iyonu ilave edilmesiyle beraber çözelti renginde sarıdan turuncuya bir değişim ile beraber $\lambda = 350$ nm'deki soğurma bandının da yavaş yavaş sönümlenmeye başladığı ve $\lambda = 450$ nm'de yeni bir soğurma bandının oluştuğu gözlemlendi. Bunun nedeni CN⁻ iyonunun (39)'un asidik protonuyla (R-OH) güçlü hidrojen bağı yapıp yapıdan bu asidik protonu koparması ve oksijen atomu üzerinde elektron çiftinin kalmasıdır. Bu elektron çiftinin halkaya delokalizasyonu ile birlikte (39)'da konjugasyon artması ve bu duruma bağlı olarak ortamın renklenmesi veya diğer bir ifadeyle soğurma bandın da kırmızıya kayma gözlenmesidir (Lee ve ark., 2014).

Şekil 4.39'de gösterilen (39)'un CN⁻ iyonlarını algılama mekanizmasını belirlemek için Mohammadi ve arkadaşlarının yayımladıkları çalışma esas alındı. Bu doğrultuda yapıda

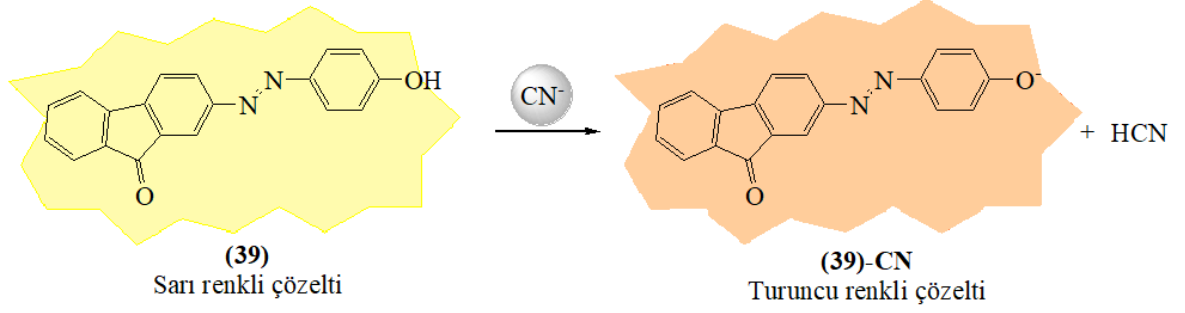
var olan fenolik proton ile etkileşime geçen CN^- iyonunun bu etkileşim sonucu hidrojeni yapıdan kopararak HCN formunda ayrılmaktadır. Oksijen atomu üzerinde kalan ortaklanmamış elektron çifti de halkaya dağılarak konjugasyon artışına neden olmaktadır (Mohammadi ve ark., 2017).



Şekil 4.37. EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımında bulunan (39) (25 μM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ki CN⁻ iyonu (0–150 μM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları

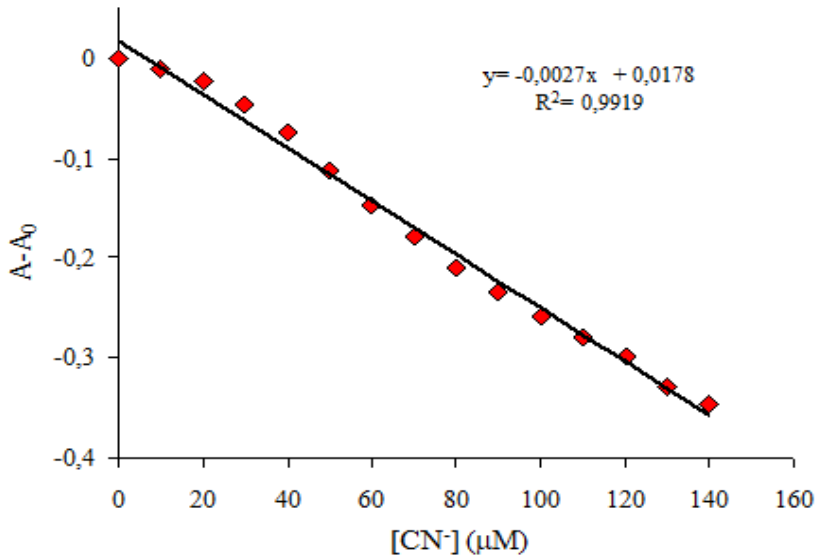


Şekil 4.38. (39) çözeltisinin artan CN⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı, λ = 450 nm dalga boyunda artan ve λ = 350 nm dalga boyunda azalan maksimum absorbans değerleri

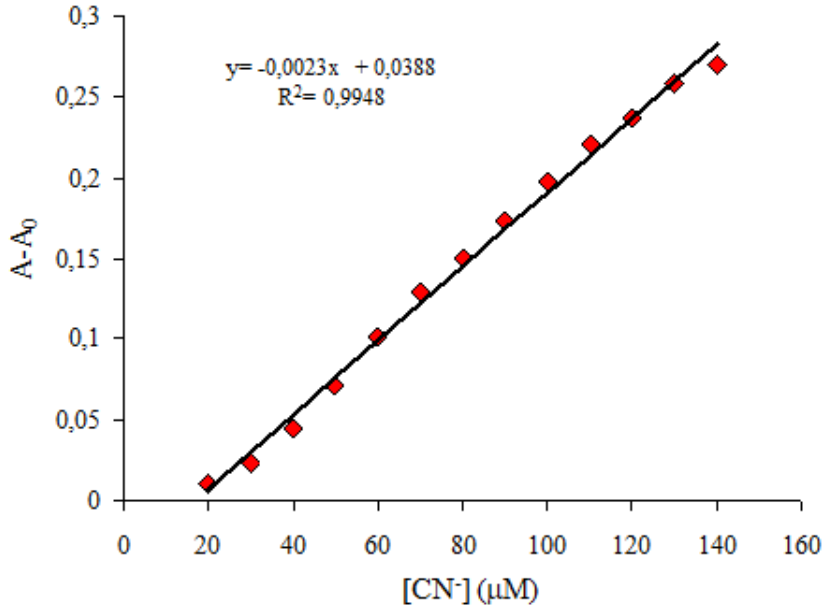


Şekil 4.39. (39)'un CN^- iyonları için önerilen algılama mekanizması

(39)'un tespit limiti çalışması için UV-vis titrasyonu uygulaması esas alındı ve kullanıldı. Bu amaçla (39) çözeltisine 0-150 μM konsantrasyon aralığında eklenen her CN^- iyonu değerine karşı $\lambda = 450$ nm dalga boyunda ve $\lambda = 350$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.40 ve Şekil 4.41). Artan CN^- iyonları konsantrasyonuna karşı azalan absorbans değerleriyle oluşturulan grafiğin doğru denklemi $y = -0,0027x + 0,0178$ ($R^2 = 0,9919$) olarak belirlendi ve (4.1)'de verilen denklem yardımıyla (39)'un CN^- iyonları tayin limiti (LOD) 2,733 μM ($2,733 \times 10^{-6}$ M) olarak hesaplandı. Artan CN^- iyonları konsantrasyonuna karşı artan absorbans değerleriyle oluşturulan grafiğin doğru denklemi $y = -0,0023x + 0,0388$ ($R^2 = 0,9948$) olarak belirlendi ve (39)'un sulu ortamda CN^- iyonlarını tespit limiti (LOD) ise 20 μM (2×10^{-5} M) olarak hesaplandı.

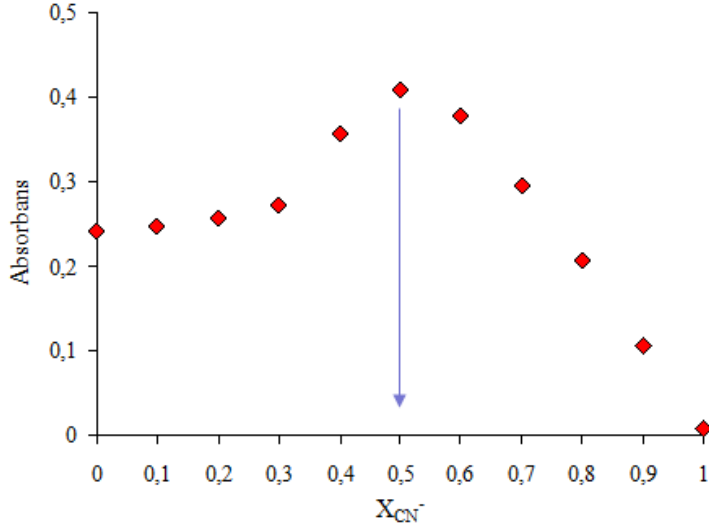


Şekil 4.40. (39) (25 μM) çözeltisinin artan CN^- iyonu konsantrasyonuna karşı $\lambda = 350$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği



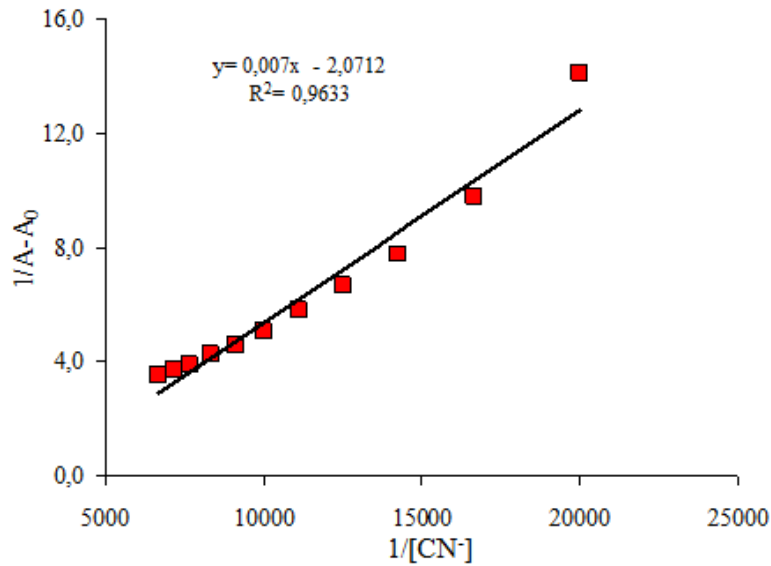
Şekil 4.41. (39) (25 μM) çözeltisinin artan CN⁻ iyonu konsantrasyonuna karşı λ= 450 nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği

Stokiyometrik bağlanma çalışmaları için sürekli değişim metodu olan Job's metodu kullanıldı. Job's grafiğini oluşturabilmek için toplam konsantrasyonu ve hacmi sabit olan 10 farklı (39)-CN çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltilerin λ= 450 nm dalga boyundaki maksimum absorbans yoğunlukları ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri CN⁻ iyonunun mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilerek bir eğri elde edildi. Bu eğrinin maksimum absorbans noktası CN⁻ iyonunun 0,5 mol fraksiyonuna denk gelmektedir. Bulunan 0,5 mol fraksiyonu ise (39) ile CN⁻ iyonu arasındaki stokiyometrik oranın 1:1 olduğunu göstermektedir (Şekil 4.42) (Tsui ve ark., 2012).



Şekil 4.42. (39) ile CN^- iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği

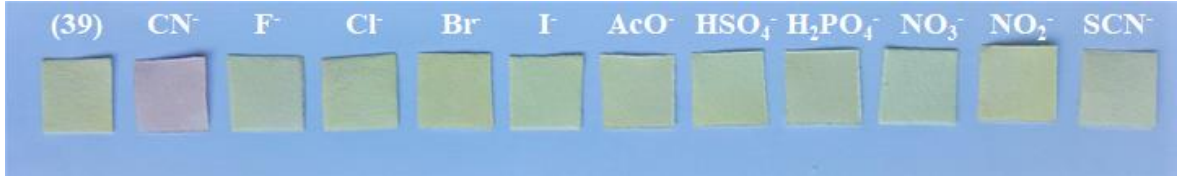
(39) ile CN^- iyonu arasındaki etkileşim sabitini (K_{ass}) belirlemek amacıyla Benesi-Hildebrand metodu kullanıldı. Benesi-Hildebrand metodu UV-vis spektroskopisi ile birlikte (4.2)'de verilen denklem üzerinden uygulandı (Khanmohammadi ve ark., 2015). Absorbsiyon spektrumlarından alınan değerler Şekil 4.43'de gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. Grafikte elde edilen doğru (39) ile CN^- iyonu arasındaki bire bir stokiyometrik bağlanmayı desteklemektedir. (4.3)'de verilen denklem üzerinde hesaplamalar yapıldığında etkileşim sabiti olan K_{ass} $2,9 \times 10^3$ olarak belirlendi.



Şekil 4.43. (39) ile CN^- iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği

(39)'un CN^- iyonlarına seçimlilik tepkimesi denemesinde EtOH/ H_2O (2,00 mL, 1:1) ortamında bulunan (39)'a (25 μM) CN^- iyonları (10 ekiv.) ilave edilerek $\lambda = 450$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunluğunun zamanla değişimi izlendi. Ancak (39) ile CN^- iyonları arasındaki seçimlilik tepkisi çok hızlı gerçekleştiği için spektrometrik bir inceleme gerçekleştirilemedi. (39)'un seçimlilik denemelerinde sulu ortam kullanıldığı için kullanılan suyun pH değeri önemlidir. Çünkü (39)'un yapısında var olan asidik proton (R-OH) ile keton (R=O) yapısı ortamın asidik veya bazik durumuna göre farklı formlarda bulunabilirler ya da tautomerleşme gösterebilirler (Cho ve ark., 2015). Bu nedenle bahsedilen bu sorunları ortadan kaldırmak için ve seçimlilik denemelerinde doğru sonuçlar elde etmek için pH değeri 6 olan su kullanıldı.

(39)'un CN^- iyonları tespit etmede pratik uygulama alanını genişletmek için test kâğıdı uygulaması gerçekleştirildi. Uygulama kapsamında filtre kâğıtları (39)'un seçimlilik denemesi yapıldığı çözeltilere daldırıldı ve etüvde uygun sıcaklıkta kuruldu. (39) tutturulmuş filtre kâğıtları anyon çözeltilerine ayrı ayrı daldırılarak görsel incelemeler gerçekleştirildi. İncelemeler sırasında görsel seçimlilikte olduğu gibi yalnızca CN^- iyonları bulunan çözeltilere daldırılan filtre kâğıdında renk değişimi gerçekleştiği gözlemlendi (Şekil 4.44). Bu çalışma (39)'un CN^- iyonlarını yerinde tespit etmede kullanılabilecek hızlı bir yöntemdir.



Şekil 4.44. (39)'un test kâğıdı uygulaması

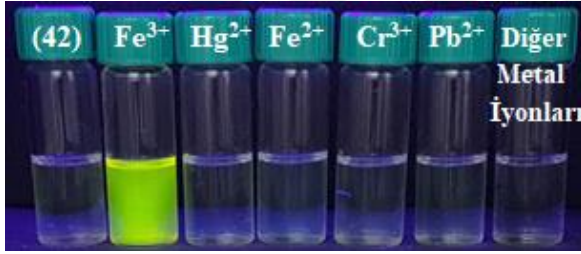
4.2.5. Bisrhodaminksilen (42)'in Sensör Uygulamaları

(42)'nin seçimlilik denemeleri için $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımı bulunan viallere 40,00 μL stok (42) çözeltilisi (20 μM) ve 40,00 μL stok metal iyon çözeltilisi (200 μM , Na^+ , K^+ , Ba^+ , Ca^+ , Ag^+ , Mg^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+}) eklendi. Görsel incelemeler sonucunda (42)'nin Fe(III) iyonuna karşı seçimli olduğu ve çözelti renginin renksizden pembeye döndüğü gözlemlendi (Şekil 4.45). (42)'nin yapısında var olan Rhodamin grubunda bulunan spirosiklik laktam halkası Fe(III) iyonu varlığında açılarak yapıda konjugasyon artışıyla beraber renklenme gözlenmektedir (Özay ve ark., 2014). Ayrıca bu konjugasyon artışıyla beraber çözelti flüoresans ışınması

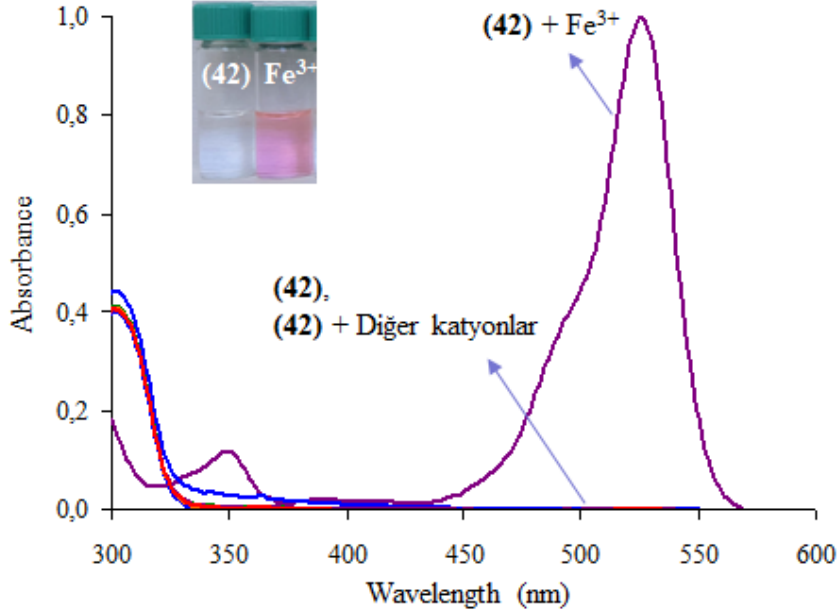
yapmaktadır. Bu bilgi ile beraber hazırlanan çözeltilerin $\lambda = 360$ nm dalga boylu UV lamba altında flüoresans ışınları incelendi. İncelemeler sırasında (42)'nin Fe(III) iyonu varlığındaki çözeltisi pembe renk flüoresans ışına yaparak Fe(III) iyonuna fluometrik olarak ta seçimli olduğu belirlendi (Şekil 4.46). Yapılan spektrofotometrik incelemeler sırasında görünür bölgede soğurma bandı olmayan (42)'nin, Fe(III) iyonu varlığında $\lambda = 550$ nm'de soğurma bandının oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.47).



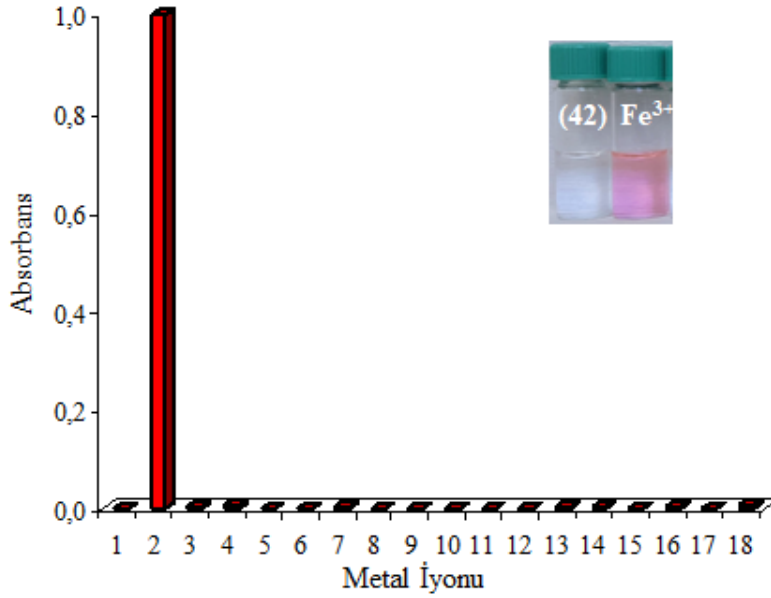
Şekil 4.45. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) gün ışındaki görünüşleri



Şekil 4.46. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 360$ nm dalga boylu UV lamba altındaki görünüşleri (Diğer metal iyonları: Ag⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺)

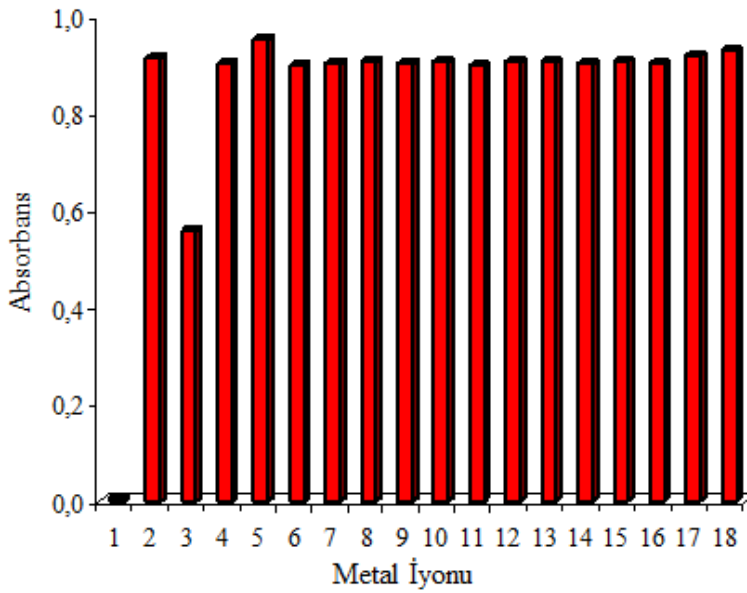


Şekil 4.47. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan **(42)** (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

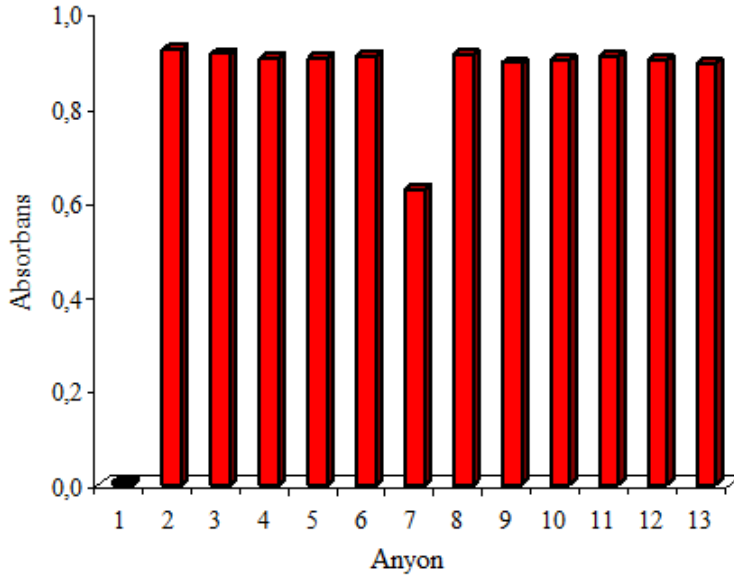


Şekil 4.48. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan **(42)** (20 µM) çözeltisinin farklı metal iyonları varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 450$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: **(42)**, 2: **(42)-Fe(III)**, 3: Hg²⁺, 4: Fe²⁺, 5: Ag⁺, 6: Na⁺, 7: K⁺, 8: Ca²⁺, 9: Ba²⁺, 10: Mg²⁺, 11: Mn²⁺, 12: Ni²⁺, 13: Co²⁺, 14: Cd²⁺, 15: Zn²⁺, 16: Pb²⁺, 17: Cu²⁺, 18: Cr³⁺)

Ayrıca seçimliliğe yarışmalı anyon ve metal iyonlarının etkisini belirlemek için CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımı ortamında bulunan **(42)** (20 µM) ile Fe(III) iyonuna (10 ekiv.) yarışmalı anyon (10 ekiv.) ve metal iyonları (10 ekiv.) ayrı ayrı eklenerek hazırlanan çözeltilerin λ= 550 nm dalga boyundaki absorpsiyon şiddetlerindeki değişimler kaydedildi (Şekil 4.49 ve Şekil 4.50). Yarışmalı katyon denemelerinde metal iyonlarının belirgin bir etkisinin olmadığı anlaşılırken yarışmalı anyon denemelerinde CN⁻ iyonu eklenmesiyle bir miktar azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni Fe(III) iyonu ile CN⁻ iyonunun etkileşime girip kompleks oluşturmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.49. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan **(42)-Fe(III)** çözeltisinin yarışmalı katyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 550 nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: **(42)**, 2: **(42)-Fe(III)**, 3: Hg²⁺, 4: Fe²⁺, 5: Ag⁺, 6: Na⁺, 7: K⁺, 8: Ca²⁺, 9: Ba²⁺, 10: Mg²⁺, 11: Mn²⁺, 12: Ni²⁺, 13: Co²⁺, 14: Cd²⁺, 15: Zn²⁺, 16: Pb²⁺, 17: Cu²⁺, 18: Cr³⁺)

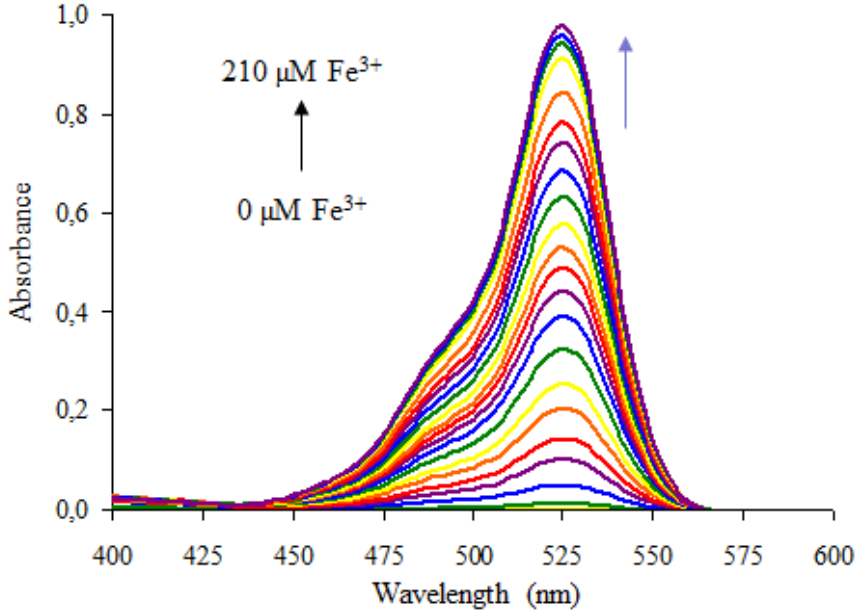


Şekil 4.50. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan **(42)-Fe(III)** çözeltilisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekv.) $\lambda = 550$ nm dalga boyundaki absorpsiyon yoğunlukları (1: **(42)**, 2: **(42)-Fe(III)**, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CN⁻, 8: SCN⁻, 9: NO₂⁻, 10: NO₃⁻, 11: HSO₄⁻, 12: H₂PO₄⁻, 13: CH₃COO⁻)

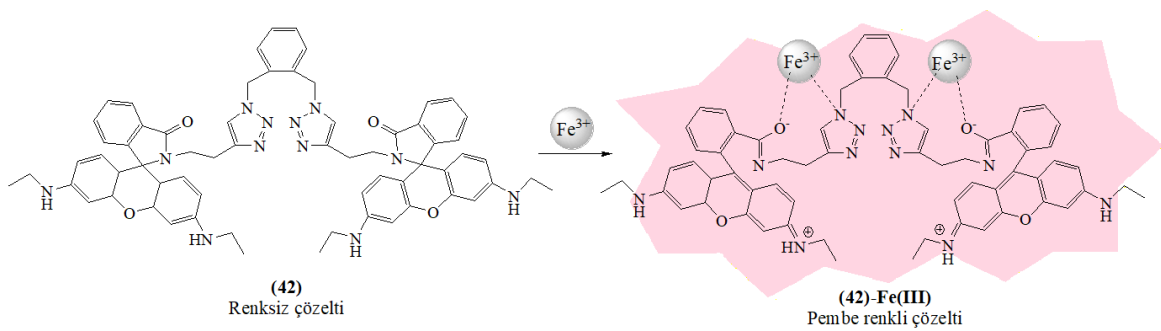
(42)'nin Fe(III) iyonu için ve sulu ortamda ki tespit limitini belirlemek amacıyla UV-vis titrasyonu gerçekleştirildi. UV-Vis titrasyonu için CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımı içinde artan miktarda Fe(III) iyonu (0-210 μ M) ilave edilmesiyle beraber **(42)**'nin (20 μ M) absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelendi (Şekil 4.51). **(42)** çözeltisi renksiz olduğu için absorpsiyon spektrumu görünür bölgede bir soğurma bandı bulunmamaktadır. Fakat ortama Fe(III) iyonu ilave edilmesiyle beraber $\lambda = 550$ nm'de yeni bir soğurma bandının oluştuğu bununla beraber **(42)** çözeltisinde artan Fe(III) iyonu miktarıyla birlikte renksizden pembeye doğru belirgin bir renk değişiminin olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi Fe(III) iyonunun **(42)**'nin spirosiklik laktam halkasında bulunan oksijen atomuyla birlikte 1,2,3-triazol halkasında bulunan azot atomuyla etkileşime girmesidir. Bu etkileşim sonucunda spirosiklik laktam halkası açılmakta ve molekül içi düzenleme ile yeni bir konjugasyon sistemi oluşmaktadır (Wang ve ark., 2017). Azot atomu üzerinde kalan elektron çifti bu konjugasyona katılarak **(42)** çözeltisi renklenmektedir. Yine bu duruma bağlı olarak $\lambda = 550$ nm olan soğurma bandı da oluşmaktadır.

Bu etkileşim sonucu oluşan molekülün yapısını belirlemek için Yan ve arkadaşlarının 2015 yılında yapmış oldukları çalışma referans alındı. Bu doğrultuda elde edilen algılama mekanizması Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Ortama eklenen Fe(III) iyonu **(42)**'nin spirosiklik

halkasında bulunan oksijen atomu ile 1,2,3-triazol halkasında bulunan azot atomu ile elektrostatik etkileşime girmekte ve bunun sonucunda spirosiklik laktam halkasının açılması gerçekleşmektedir. Bu halka açılması sonucu molekülde yeni bir düzenleme gerçekleşmekte ve konjugasyon artışı gözlenmektedir (Yan ve ark., 2015).



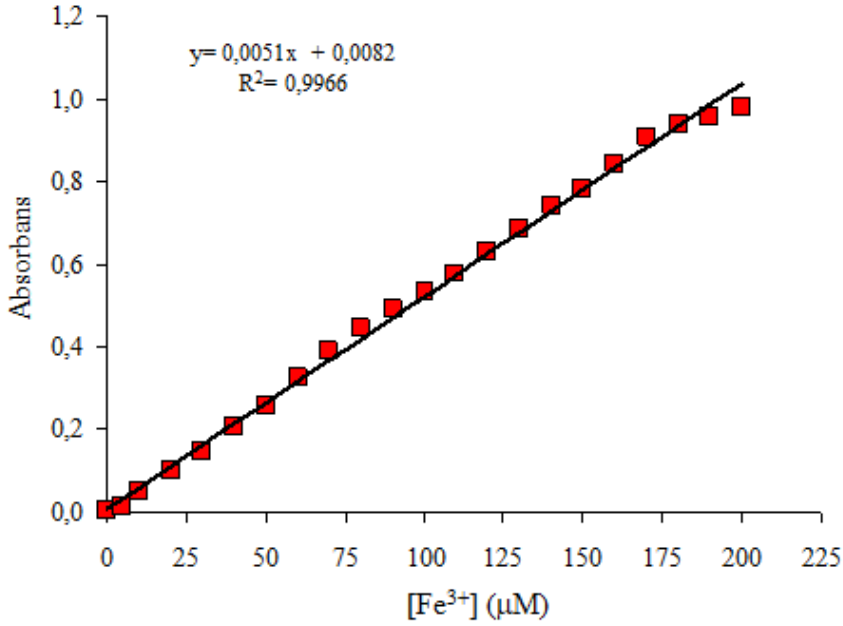
Şekil 4.51. CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımında bulunan (42) (20 μM) çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ki Fe(III) iyonu (0–210 μM) varlığında kaydedilen absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.52. (42)'nin Fe(III) iyonları için önerilen algılama mekanizması

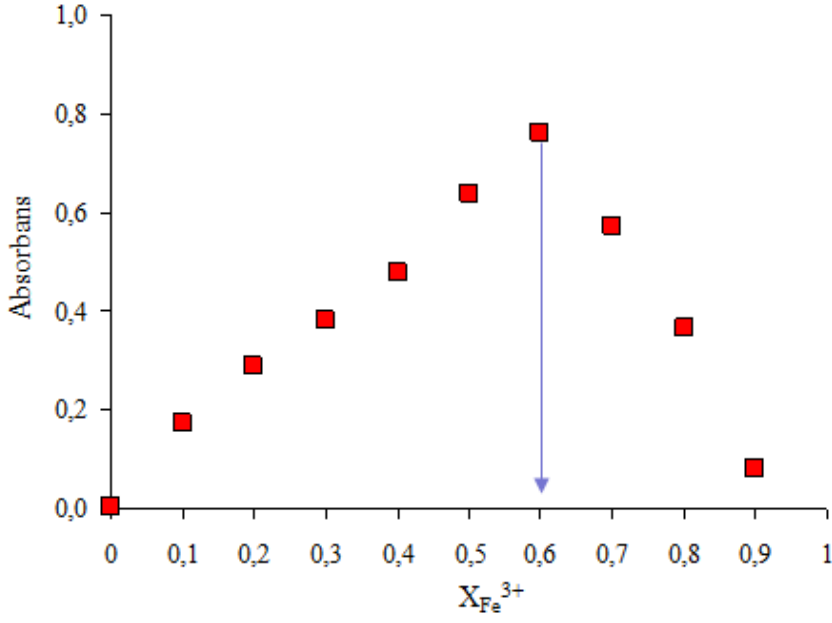
(42)'nin tespit limiti çalışmaları için UV-Vis titrasyonunda kaydedilen spektrumlar esas alındı. Fe(III) iyonunun artan her konsantrasyon (0-210 μM) değerine karşı $\lambda=550$ nm dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.53). Oluşturulan grafik incelendiğinde Fe(III) iyonunun 0-175 μM konsantrasyon aralığında

doğrusal aralık elde edildiği gözlenmektedir. Bu aralığın doğru denklemi $y = 0,0051x + 0,0082$ ($R^2 = 0,9966$) olarak bulundu. (42)'nin sulu ortamda Fe(III) iyonlarını tespit limiti (LOD) $1,90 \mu\text{M}$ ($1,90 \times 10^{-6} \text{ M}$) olarak hesaplandı.



Şekil 4.53. (42) (20 µM) çözeltisinin artan Fe(III) iyonu konsantrasyonuna karşı $\lambda = 550 \text{ nm}$ dalga boyunda okunan maksimum absorbans değerleriyle elde edilen titrasyon grafiği

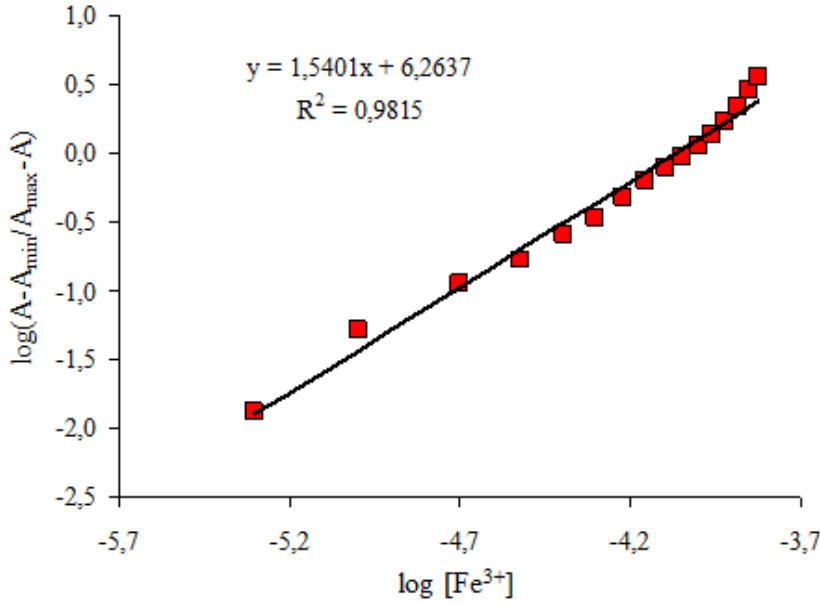
(42) ile Fe(III) iyonları arasındaki bağlanma çalışmaları için sürekli değişim yöntemi olan Job's metodu ile Benesi-Hildebrand metodu kullanıldı. Sürekli değişim metodu için toplam konsantrasyonu ve hacmi aynı olan 10 farklı (42)-Fe(III) çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin $\lambda = 550 \text{ nm}$ dalga boyundaki maksimum absorbans değerleri ölçüldü ve bu değerler Fe(III) iyonunun mol kesirlerine karşı grafiğe geçirildi. Grafikte oluşturulan eğrinin tepe noktası Fe(III) iyonunun 0,66 mol kesrine karşı gelmektedir. Bu değer ile birlikte (42) ile Fe(III) iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanma oranının 1:2 olduğu belirlendi (Şekil 4.54) (Tsui ve ark., 2012).



Şekil 4.54. (42) ile Fe(III) iyonlarının bağlanma stokiyometrisini belirlemek amacıyla oluşturulan Job's grafiği

Bağlanma çalışmalarının bir diğer parametresi etkileşim sabiti olan K_{ass} 'yi belirlemek amacıyla Benesi-Hildebrand grafiği çalışması gerçekleştirildi. Bu yöntemin uygulamasında UV-Vis spektroskopisi ile birlikte (4.4)'de verilen denklem birlikte kullanıldı (Jana ve ark., 2009). Kaydedilen absorbans değerleri (4.4)'deki denklem arayıcılığı ile Şekil 4.55'te gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. Bununla beraber (4.3)'de verilen denklem üzerinden yapılan hesaplamalar ile (42) ile Fe(III) iyonları arasındaki bağlanma sabiti (K_{ass}) $1,84 \times 10^6$ olarak belirlendi.

$$\log \left(\frac{A - A_{min}}{A_{max} - A} \right) = n \cdot \log C_M + \log K_{ass} \quad (4.4)$$

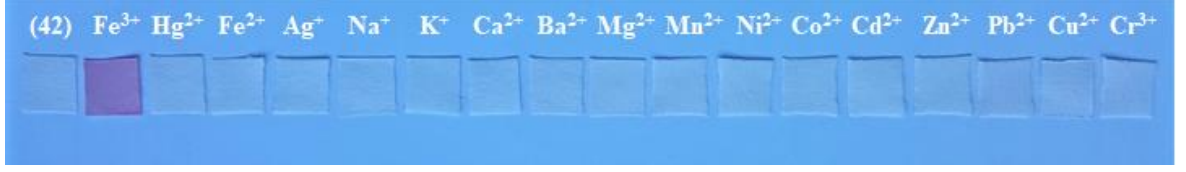


Şekil 4.55. (42) ile Fe(III) iyonlarının etkileşimine ait Benesi-Hildebrand grafiği

Sulu ortamda (42)'nin Fe(III) iyonlarına olan seçimliliğinin tepki süresinde önemlidir. Bu nedenle seçimlilik tepkimesini belirlemek amacıyla CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımı bulunan (42) (20 µM) çözeltisine Fe(III) iyonları (10 ekv.) ilave edilerek absorbans şiddetindeki değişim zamana bağlı olarak incelendi. Spektrofotometrik takip sonucunda (42)'nin Fe(III) iyonlarına karşı tepkime süresinin 2 dakika olduğu belirlendi. Ayrıca ikinci dakikadan itibaren seçimliliğin değişmediği ve absorbans değerinin sabit kaldığı gözlemlendi. (42)'nin sulu ortamda seçimlilik denemelerinde ortamın pH dengesi çok önemlidir. Çünkü ortamın asidik yapıda olması donör atomlarla etkileşime çözücünün geçmesine ve ortamın, metal iyonu olmaksızın renklenmesine sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenden dolayı (42)'nin sulu ortam çalışmalarında suyun pH'sı nötr değerde tutularak 7,2'de sabitlendi (Xu ve ark., 2017).

(42)'nin sulu ortamda Fe(III) iyonlarının tespitinde pratik uygulama alanını genişletmek amacıyla test kâğıdı uygulaması gerçekleştirildi. Filtre kâğıtları uygun boyutlarda hazırlanarak (42)'nin seçimlilik denemelerinin yapıldığı çözeltisine daldırıldı ve etüvde uygun sıcaklıkta kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlanan filtre kâğıtları metal iyonları çözeltilerine ayrı ayrı daldırılarak filtre kâğıtlarında ki renk değişimleri incelendi. İnceleme sonucunda (42) tutturulmuş filtre kâğıtlarından sadece Fe(III) çözeltisine daldırılan filtre kâğıdında renk değişimi olduğu gözlemlendi (Şekil 4.56). Bu çalışma Fe(III) iyonuna

seçimli moleküler algılayıcıların sulu ortamda ve yerinde tespit yapılabilmesi için geliştirilen hızlı ve akılcı bir yöntemdir.



Şekil 4.56. (42)'nin test kâğıdı uygulaması



BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda öncelikle literatüre yeni moleküler algılayıcılar kazandırıldı. Bu amaç doğrultusunda iyonik türlerden anyonlara seçimli olan 4 adet moleküler algılayıcı azo boyar madde esaslı olarak tasarlandı ve sentezlendi. Bu grupta yer alan moleküler algılayıcıların azo boyar madde seçilmesinin nedeni algılayıcıların seçimli oldukları anyon ile etkileşimi sonucu ortamın renklenmesini sağlayacak sinyal birimi olarak azo grubunun bulunmasıdır. Ayrıca bu azo boyalarda anyonlar ile etkileşime girecek bir grupta bulunması gerekmektedir. Bu nedenle her bir moleküler algılayıcı sentezlenirken yapıda asidik bir proton olmasına dikkat edildi. Tüm bu bilgiler doğrultusunda moleküler algılayıcıların sulu ortamda anyonlar ile etkileşimleri incelendi. Sulu ortam olarak EtOH/H₂O (2,00 mL, 1:1) çözücü karışımı seçildi. Su ile karışabilen organik çözücü olarak etanolün seçilmesinin nedeni insan sağlığına zararlı bir etkisinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Yapılan incelemeler sonucunda moleküler algılayıcıların CN⁻ iyonuna karşı mükemmel bir seçimlilik gösterdikleri belirlendi. CN⁻ iyonunun sahip olduğu yüksek nükleofilik özelliği, moleküler algılayıcıların asidik protonu ile etkileşime geçmesi sonucunu da beraberinde getirmektedir. Bu sayede moleküllerde artan konjugasyon ve kromofor grubun varlığı algılayıcıların bulunduğu ortamın renklenmesine neden olmaktadır. Bu sayede görsel ve spektrofotometrik seçimlilik kolaylıkla yapılabilmektedir. Hesaplanan tespit limitleri moleküler algılayıcıların düşük konsantrasyonlarda çalışılabilmesine olanak vermektedir. Bu bilgiler doğrultusundan şunu belirtmek gerekir ki anyon seçimli moleküler algılayıcıların test kitleri geliştirilerek sanayi alanında kullanımları planlanabilir. Ayrıca kullanımı için uzmanlık gerektiren pahalı analitik yöntemlere kıyasla olumlu sonuçlar alınabilir.

İyonik türlerden kationlar ile etkileşime geçecek olan moleküler algılayıcı ise yapısında metal iyonları ile elektrostatik etkileşime girecek donör atomları bulduran rhodamin 6G türevi bileşik seçildi. Bu sayede uygun metal iyonu bu donör atomları üzerinde bulunan elektron çiftleri ile elektrostatik etkileşime girecek ve sonucunda rhodamin grubunda yer alan spirosiklik laktam halkası açılarak var olan konjugasyon artışı ile ortam renklenecektir. Bu doğrultuda CH₃CN/H₂O (2,00 mL, 9:1) çözücü karışımı ortamında yapılan seçimlilik sonucunda moleküler algılayıcının Fe(III) iyonuna yüksek seçimlilik gösterdiği görsel ve spektrofotometrik yöntemlerle belirlendi. Anyon seçimli moleküler

algılayıcılar gibi bu moleküler algılayıcının da tespit limiti düşük konsantrasyonlarda çalışılmasına olanak vermektedir.

Tüm bu çalışmalar neticesinde belirtmek gerekir ki sulu ortamda iyonik türlere karşı yüksek seçimli moleküler algılayıcıların sentezleri ve uygulamaları başarı ile gerçekleştirilmiş olup bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara ışık tutması için literatüre kazandırılmıştır.



KAYNAKLAR

- Al-Azmi A., Kalarikal A.K., 2013. Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted-1,2,3-Triazoles via Coupling Reaction of Aiaminomaleonitrile with Aromatic Diazonium Salts. *Tetrahedron*, 69: 11122-11129.
- Altıkatoğlu M., Işıldak İ., 2017. İyon-Seçici Sensörler Kullanılarak Bazı Sebzelerin Topraksız Bitki Yetiştirme Ortamlarındaki Nitrat, Potasyum ve Kalsiyum Tayini. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 1: 65-70.
- Banerjee R., Tudu B., Bandyopadhyay R., Bhattacharyya N., 2016. A Review on Combined Odor and Taste Sensor Systems. *Journal of Food Engineering*, 190: 10-21.
- Baykurt F. Apak, R., Tor İ., 1987. Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul. 273-297.
- Baykurt F., 1974. Anorganik Kimya Praktikumunu – Kalitatif Analiz (4. Baskı). İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Borthakur R., Thapa U., Asthana M., Mitra S., Ismail K., Lal R.A., 2015. A New Dihydrazone Based “Turn-on” Fluorescent Sensor for Zn(II) Ion in Aqueous Medium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 301: 6-13.
- Ceylan J., 2010. Perfloroalkoksi Sübstitüe Ftalosiyanın Kompleksleri (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Chen Z., Weyland M., Sang X., Xu W., Dycus J.H., LeBeau J.M., D’Alfonso A.J., Allen L.J., Findlay S.D., 2016. Quantitative Atomic Resolution Elemental Mapping via Absolute Scale Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 168: 7-16.
- Chng S., Parker E.M., Griffiths J.P., Moloney M.G., 2017. A Study of Diazonium Coupling with Aromatic Nucleophiles Both in Solution and A Polymer Surface. *Applied Surface Science*, 401: 181-189.
- Cho E.J., Lee Y., Bae H.J., Lee Y.J., 2015. Novel Azo Dye-Based Chemosensors for Fluoride Ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151: 655-661.
- Çalışkan E., 2015. Klık Kimyası İle Ftalosiyanın Fonksiyonlu Fotokürlenebilir Kopolimer

- Sentezi ve Polimer Dağılmış Sıvı Kristal Film Hazırlanması (Yüksek Lisans Tezi). Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Dong Z.M., Wang W., Wang Y.B., Wang J.N., Qin L.Y., Wang Y., 2017. A Reversible Colorimetric Chemosensor for “Naked Eye” Sensing of Cyanide Ion in Semi-Aqueous Solution. *Inorganica Chimica Acta*, 461: 8-14.
- Dölen E., 2002. *Analitik Kimyaya Giriş – Sulu Çözeltilerde Denge (2.nci Baskı)*. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Dönderici Z.S., Dönderici A., Başarı F., 2010. Kaynak Sularının Fiziksel ve Kimyasal Kaliteleri Üzerine Bir Araştırma. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67: 167-272.
- Erdik E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler (2.nci Baskı)*. Gazi Kitabevi, Ankara. 10-81.
- Ford W.E., Rodgers M.A.J., Schechtman L.A., Sounik J.R., Rihter B.D., Kenny M.E., 1992. Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum Gallium and tin Naphthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 31: 3371-3377.
- Gansaeuer A., Okkel A., Schwach L., Wagner L., Selig A., Prokop A., 2014. Triazole-Substituted Titanocenes by Strain-Driven 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10: 1630-1637.
- Ghorpade T.K., Patri M., Mishra S.P., 2016. Highly Sensitive Colorimetric and Fluorometric Anion Sensors Based on Mono and Di-Calix[4]Pyrrole Substituted Diketopyrrolopyrroles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225: 428-435.
- Gong W.T., Zhang Q-L., Shang L., Gao B., Ning G.L., 2013. A New Principle for Selective Sensing Cyanide Anions Based on 2-Hydroxy-Naphthaldeazine Compound. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177: 322-326.
- Gosh A., Jose D.A., Kaushik R., 2016. Anthraquinones as Versatile Colorimetric Reagent for Anions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229: 545-560.
- Goswami S., Paul S., Manna A., 2014. FRET Based Selective and Ratiometric ‘Naked-Eye’ Detection of CN⁻ in Aqueous Solution on Fluorescein-Zn-Naphthalene Ensemble Platform. *Tetrahedron Letters*, 55: 3946-3949.

- Grupta V.K., Chandra S., Lang H., 2005. A Highly Selective Mercury Electrode Based on A Diamine Donor Ligand. *Talanta*, 66: 575-580.
- Gunnlaugsson T., Glynn M., Tocci G.M., Kruger P.E., Pfeffer F.M., 2006. Anion Recognition and Sensing in Organic and Aqueous Media Using Luminescent and Colorimetric Sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 3094-3117.
- Guo J.F., Huo D.Q., Yang M., Hou C.J., Li J.J., Fa H.B., Luo H.B., Yang P., 2016. Colorimetric Detection of Cr (VI) Based on the Leaching of Gold Nanoparticles Using A Paper-Based Sensor. *Talanta*, 161: 819-825.
- Güler Ç., Çobanoğlu Z., 1997. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi: Su Kalitesi (1. Baskı). T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü. Ankara. 55-61.
- Güler T., Hicyılmaz C., 2004. Hydrophobicity of Chalcopyrite with Dithiophosphate and Dithiophosphinate in Electrochemically Controlled Condition. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 235: 11-15.
- Hamamoto Y., Hara K., Minemoto T., Takahashi T., 2015. Photothermal Spectroscopy by Atomic Force Microscopy on Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cell Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141: 32-38.
- He Y., Chen L. Liu F., Zhang H., Huo F., Chen Z., Liu J., Zhen Z., Liu X., Bo S., 2017. Enhanced Electro-Optic Activity of Two Novel Bichromophores which are Synthesized by Cu(I) Catalyzed Click-Reaction. *Dyes and Pigments*, 139: 756-763.
- House J.E., 2018. *Molecular Spectroscopy. Fundamentals of Quantum Mechanics (Third Edition)*, 271-296.
- Huang M., Ma X., Li X., 2008. Macrocyclic Compound as Ionophores in Lead(II) Ion-Selective Electrodes with Excellent Responce Charateristics. *Chinese Science Bulletin*, 53: 3255-3266.
- In B., Hwang G.W., Lee K.H., 2016. Highly Sensitive and Selective Detection of Al(III) Ions in Aqueous Buffered Solution with Fluorescent Peptide-Based Sensor. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26: 4477-4482.
- Isermann R., 2006. Sensors 2.2 of Chapter 2 Hardware. *CIGR Handbook of Agricultural Engineering*, 6: 32-52.

- Ivari S.A.R., Darroudi A., Zavar M.H.A., Zohuri G., Ashraf N., 2017. Ion Imprinted Polymer Based Potentiometric Sensor for the Trace Determination of Cadmium (II) Ions. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 864-869.
- Jana A., Kim J.S., Bharadarj P.K., 2009. A Cryptein Based Chemodosimetric Probe for Naked-Eye Dedection of Mercury(II) Ion in Aqueous Medium and its Application. *Chemical Commonications*, 10: 4417-4419.
- Kalpana P., Suganya S., Velmathi S., 2017. Structurally Simple Azo Based Chromogenic R1 for the Selective Sensing of Cyanide Ion in Aqueous Medium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171: 162-167.
- Kaur N., Kumar S., 2011. Colorimetric Metal Ion Sensors. *Tetrahedron*, 67: 9233-9264.
- Kempahanumakkagari S., Deep A., Kim K.H., Kailasa S.K., Yoon H.O., 2017. Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Arsenic – A Review. *Biosensors and Bioelectronics*, 95: 106-116.
- Khanmohammadi H., Rezaeian K., Abdollahi A., 2015. Colorimetric detection of Anions in Aqueous Media Using N-Monosubstituted Diaminomaleonitrile-Based Azo-Azomethine Receptors: Real-Life Applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 139: 405-412.
- Kim D., Na S.Y., Kim H.J., 2016. A Fluorescence Turn-on Probe for a Catalytic Amount of Cyanides Through the Cyanide-Mediated Cinnamote-to-Coumarin Transformation. *Sensors and Actuators B: Chemicaş*, 226: 227-231.
- Kim I.J., Ramalingam M., Son Y.A., 2017. A Reaction Based Colorimetric Chemosensor for the Detection of Cyanide Ion in Aqueous Solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246: 319-326.
- Kormosh Z., Savchuk T., 2012. New Potentiometric Sensor for the Determination of Iodine Species. *Materials Science and Engineering C*, 32: 2286-2291.
- Koukabi N., Otokesh S., Kolvari E., Amoozadeh A., 2016. Convenient and Rapid Diazotization and Diazo Coupling Reaction via Aryl Diazonium Nanomagnetic Sulfate Under Solvent-Free Conditions at Room Temperature. *Dyes and Pigments*, 124: 12-17.

- Kumar V., Kaushik M.P., Srivastava A.K., Pratap A., Thiruvenkatam V., Row T.N.G., 2010. Thiourea Based Novel Chromogenic Sensor for Selective Dedection of Fluoride and Cyanide Anions in Organic and Aqueous Media. *Analytica Chimica Acta*, 663: 77-84.
- Laramie M.D., Levitz A., Henary M., 2017. Cyanide and Squaric Acid Metal Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243: 1191-1204.
- Ledenyova I.V., Didenko V.V., Dotsenko V.V., Shikhaliev K.S., 2014. Azo-Coupling of Pyrazole-3(5)-Diazonium Chlorides with Cyabothioacetamide: A Convenient Synthesis of Pyrazolo[5,1-c] [1,2,4]Triazine-3-Carbothioamides. *Tetrahedron Letters*, 55: 1239-1242.
- Lee M., Moon J.H., Swamy K.M.K., Jeong Y., Kim G., Choi J., Lee J.Y., Yoon J., 2014. A New Bis-Pyrene Derivative as a Selective Colorimetric and Fluorescent Chemosensor for Cyanide and Fluoride and Anion-Activated CO₂ Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 199: 369-376.
- Li J., Qi X., Wei W., Zuo G., Dong W., 2016. A Red-Emitting Fluorescent and Colorimetric Dual-Channel Sensor for Cyanide Based on a Hybrid Naphthopyran-Benzothiazol in Aqueous Solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232: 666-672.
- Li J., Wei W., Qi X., Zuo G., Fang J., Dong W., 2016. Highly Selective Colorimetric/Fluorometric Dual-Channel Sensor for Cyanide Based on ICT off in Aqueous Solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228: 330-334.
- Li Y., 2006. Biosensors 2.3 of Chapter 2 Hardware. *CIGR Handbook of Agricultural Engineering*, 6: 52-93.
- Lin Y.L., Sung R., Sung K., 2016. Bis(Rhodamine)-Based Polyether Type of Turn-on Fluorescent Sensors: Selectivity Sensing Fe(III). *Tetrahedron*, 72: 5744-5748.
- Liu B., Wang P.F., Chai J., Hu X.Q, Gao T., Chao J.B., Chen T.G., Yang B.S., 2016. Naphthol-Based Fluorescent Sensors for Aluminium Ion and Application to Bioimaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168: 98-103.
- Mallik S., Plunkett S.D., Dhal P.K., Johnson R.D., Pack D.W., Shnek D.R., Arnold F.H., 1994. Towards Materials for the Specific Recognition and Separation of Proteins. *New Journal of Chemistry*, 18: 299-304.

- Maniyazagan M., Mariadasse R., Jeyakanthan J., Lokanath N.K., Naveen S., Premkumar K., Muthuruja P., Manisankar P., Stalin T., 2017. Rhodamine Based “Turn-on” Molecular Switch FRET-Sensor for Cadmium and Sulfide Ions and Live Cell Imaging Study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236: 565-577.
- Michalik-Onichimowska A., Kern S., Riede J., Panne U., King R., Maiwald M., 2017. “Click” Analytics for “Click” Chemistry – A Simple Method for Calibration-Free Evaluation of Online NMR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, 277: 154-161.
- Mohammadi A., Dehghan Z., Rassa M., Chaibakhsh N., 2016. Colorimetric Probes Based on Bioactive Organic Dyes for Selective Sensing of Cyanide and Fluoride Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230: 388-397.
- Mohammadi A., Yaghoubi S., 2017. A Novel Dual Colorimetric Chemisensor Based on Quinazolinone for CN^- , AcO^- and Cu^{2+} Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241: 1069-1075.
- Mohammadi A., Yaghoubi S., 2017. Development of a Highly Selective and Colorimetric Probe for Simultaneous Detection of Cu^{2+} and CN^- based on an Azo Chromophore. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251: 264-271.
- Orojloo M., Amani S., 2017. Naked-Eye Detection of Cyanide Ions in Aqueous Media Based on an Azo-Azomethine Chemosensor. *Comptes Rendus Chimie*, 20: 415-423.
- Ozay H., Yesilot S., Ozay O., Yildirim M., Kagit R., 2014. Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe^{3+} Ions. *Inorganic Chemistry*, 53: 2144-2151.
- Özen P., Ebeoğlu M.A., 2011. Sıvılarda Kimyasalları Algılayıcı QCM Sensör Tabanlı Sistem Tasarımı. *Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu, Elazığ*. 333-337.
- Pablos J.L., Ibeas S., Munoz A., Serna F., Garcia F.C., Garcia J.M., 2014. Solid Polymer and Metallogel Networks Based on a Fluorene Derivative as Fluorescent and Colorimetric Chemosensors for Hg(II). *Reactive and Functional Polymers*, 79: 14-23.
- Park S., Hong K.H., Hong J.I., Kim H.J., 2012. Azo Dye-Based Latent Colorimetric Chemodosimeter for the Selective Detection of Cyanides in Aqueous Buffer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174: 140-144.

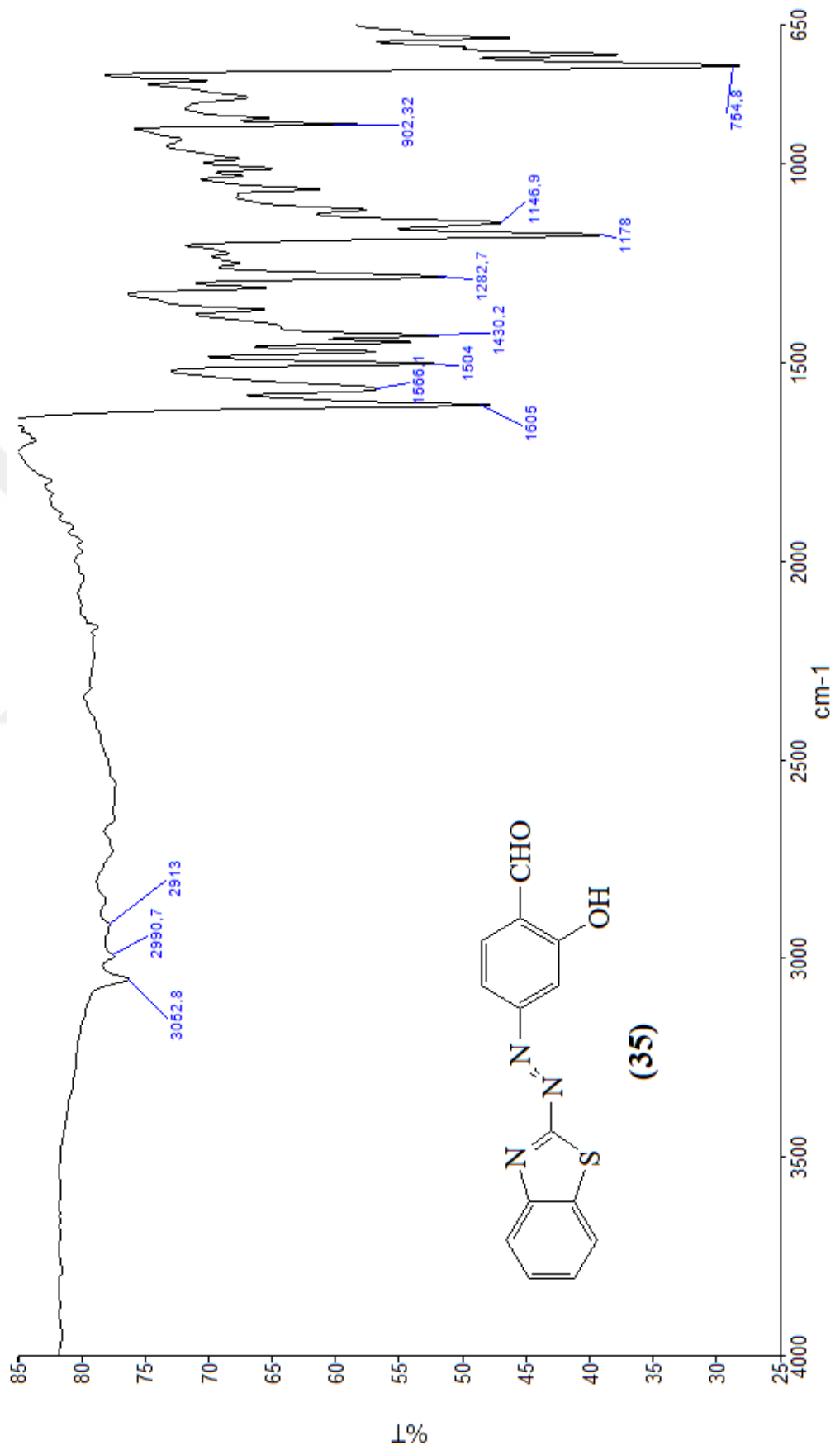
- Pei P.X., Hu J.H. Chen Y., Sun Y., Qi J., 2017. A Novel Dual-Channel Chemosensor for CN⁻ Using Asymmetric Double-Azine Derivatives in Aqueous Media and its Application in Bitter Almond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 181: 131-136.
- Peng D., Hu B., Kang M., Wang M., He L., Zhang Z., Fang S., 2016. Electrochemical Sensors Based on Gold Nanoparticles Modified with Rhodamine B Hydrazide to Sensitively Detect Cu(II). *Applied Surface Science*, 390: 422-429.
- Promchat A., Rashatasakhon P., Sukwattanasinitt M., 2017. A Novel Indolium Salt as A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Sensor for Cyanide Detection in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 329: 255-261.
- Qu W.J., Li W.T. Zhang H.L., Wei T.B., Lin Q., Yao H., Zhang Y.M., 2017. A Rational Designed Fluorescent and Colorimetric Dual-Channel Sensor for Cyanide Anion Based on the PET Effect in Aqueous Medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241: 430-437.
- Ralf L., Carsten B., Peter H., 2000. Gravimetric and Non-Gravimetric Chemical Quartz Crystal Resonators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65: 277-283.
- Reddy Prasad P., Imae T., 2017. Selective Detection of Copper Ion in Water by Tetradentate Ligand Sensor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72: 194-199.
- Reichert C.M., Hayes C.E., Goldstein I.J., 1994. Coupling of Carbohydrates to Proteins by Diazonium and Phenylisothiocyanate Reactions. *Methods in Enzymology*, 242: 108-116.
- Riordan J.F., Valle B.L., 1972. Diazonium Salts as Specific Reagents and Probes of Protein Conformation. *Methods in Enzymology*, 25: 521-531.
- Sarkar S.M., Rahman M.L., 2017. Cellulose Supported Poly(Amidoxime) Copper Complex for Click Reaction. *Journal of Cleaner Production*, 141: 683-692.
- Shamsipur M., Karimi Z., Tabrizi M.A., 2017. A Novel Electrochemical Cyanide Sensor Using Gold Nanoparticles Decorated Carbon Ceramic Electrode. *Microchemical Journal*, 133: 485-489.
- Sharma S., Singh J., Singh N., Hundal G., 2016. Spectroscopic and Theoretical Evaluation

- of Solvent-Assisted, Cyanide Selectivity of Chromogenic Sensors Grounded on Mesitylene Platform and Their Biological Applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 225: 141-150.
- Showler A.J., Brown T.A., 1965. Diazonium Compounds. *Model Answers in Organic Chemistry*, 71-73.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis (5nd Ed.) In: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Eds. *Molecular Absorption Spectroscopy*. Bilim Yayıncılık. 299-535.
- Song K., Mo J., Lu C., 2017. Hg(II) Sensing Platforms with Improved Photostability: The Combination of Rhodamine Derived Chemosensors and up-Conversion Nanocrystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 179: 125-131.
- Suslick K.S., Rakow N.A., Sen A., 2004. Colorimetric Sensor Arrays for Molecular Recognition. *Tetrahedron*, 60: 11133-11138.
- Tabacaru A., Furdui B., Ghinea I.O., Carac G., Dinica R.M., 2017. Recent Advances in Click Chemistry Reactions Mediated by Transition Metal Based Systems. *Inorganica Chimica Acta*, 455: 329-349.
- Tao Z., Junping W., Jianli H., Qiliang D., Shou W., 2017. One-Step Post-Imprint Modification Achieve Dual-Function of Glycoprotein Fluorescent Sensor by “Click Chemistry”. *Biosensors and Bioelectronics*, 91: 756-761.
- Tsui Y.K., Devaraj S., Yen Y.P., 2012. Azo Dyes Featuring with Nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: A New Selective Chromogenic and Fluorogenic Sensor for Cyanide Ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161: 510-519.
- Varol S., Davraz A., Varol E., 2008. Groundwater Chemistry and Assessment of its Effect on Health from the Aspect of Medical Geology. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 7: 351-356.
- Wang J., 1997. Remote Electrochemical Sensors for Monitoring Inorganic and Organic Pollutants. *Trends Analytical Chemistry*, 16: 84.
- Wang L., Ye D., Li W., Liu Y., Li L., Zhang W., Ni L., 2017. Fluorescent and Colorimetric

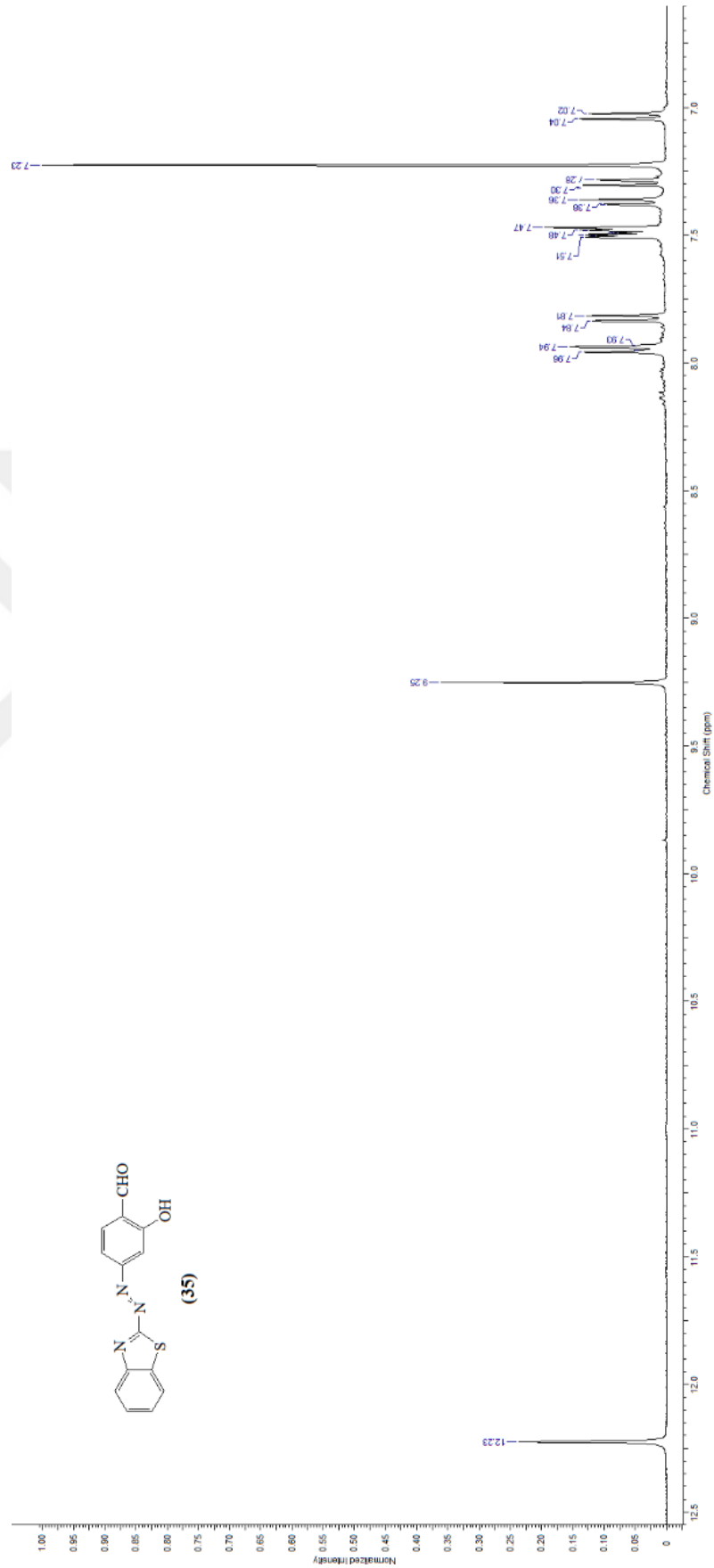
- Detection of Fe(III) and Cu(II) by a Difunctional Rhodamine-Based Probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 183: 291-297.
- Wu F., Zhao S., Zhu L., 2015. Monolayer Molecular Probes for Detection of Trace Amounts of Cyanide Anions. *RSC Advances*, 5: 106191-106196.
- Wu J.S., Hwang I.C., Kim K.S., Kim J.S., 2007. Rhodamine-Based Hg²⁺-Selective Chemodosimeter in Aqueous Solution: Fluorescent OFF-ON. *Organic Letters*, 9: 907-910.
- Wu Y.C., You J.Y., Jiang K., Xie J.C., Li S.L., Cao D. Wang Z.Y., 2017. Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Sensor for F⁻ Based on Benimidazole-Naphthalene Conjugate: Reversible and Reusable Study & Desing of Logic Gate Function. *Dyes and Pigments*, 140: 47-55.
- Xu L., Wei S., Diao Q., Ma P., Liu X., Sun Y., Song D., Wang X., 2017. Sensitive and Selective Rhodamine-Derived Probes for Fluorometric sensing of pH and Colorimetric of Cu²⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246: 395-401.
- Yan F., Zheng T., Shi D. Zou Y.Z., Wang Y., Fu M., Chen L, Fu W., 2015. Rhodamine-Aminopyridine Based Fluorescent Sensors for Fe³⁺ in Water: Synthesis, Quantum Chemical Interpretation and Living Cell Application. *Sensors and Actuators B: Chemica*, 215: 598-606.
- Yoon H.Y., Koo H., Kim K., Kwon I.C., 2017. Molecular Imaging Based on Metabolic Glycoengineering and Bioorthogonal Click Chemistry. *Biomaterials*, 132: 28-36.
- Yu B., Li C.Y., SunY.X., Jia H.R., Guo J.Q., Li J., 2017. A New Azine Derivative Colorimetric and Fluorescent Dual-Channel Probe for Cyanide Deteciton. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 184: 249-254.
- Zeng Y., Zhou S., 1999. In Situ UV-Vis Spectroscopic Study of the Electrocatalytic Oxidation of Hypophosphite on a Nickel Electrode. *Electrochemistry Communications*, 1: 217-222.



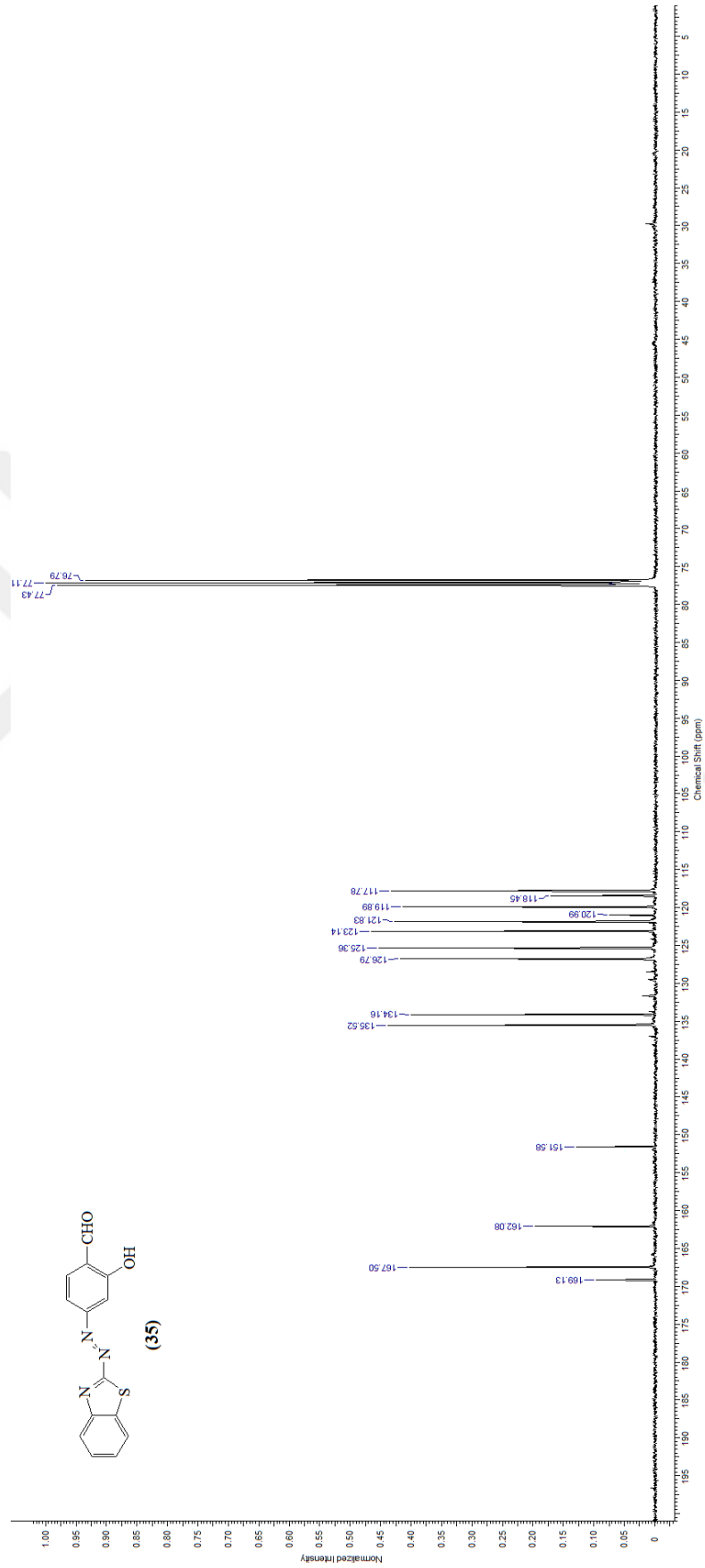
EK 1. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (**35**)'in FT-IR Spektrumu



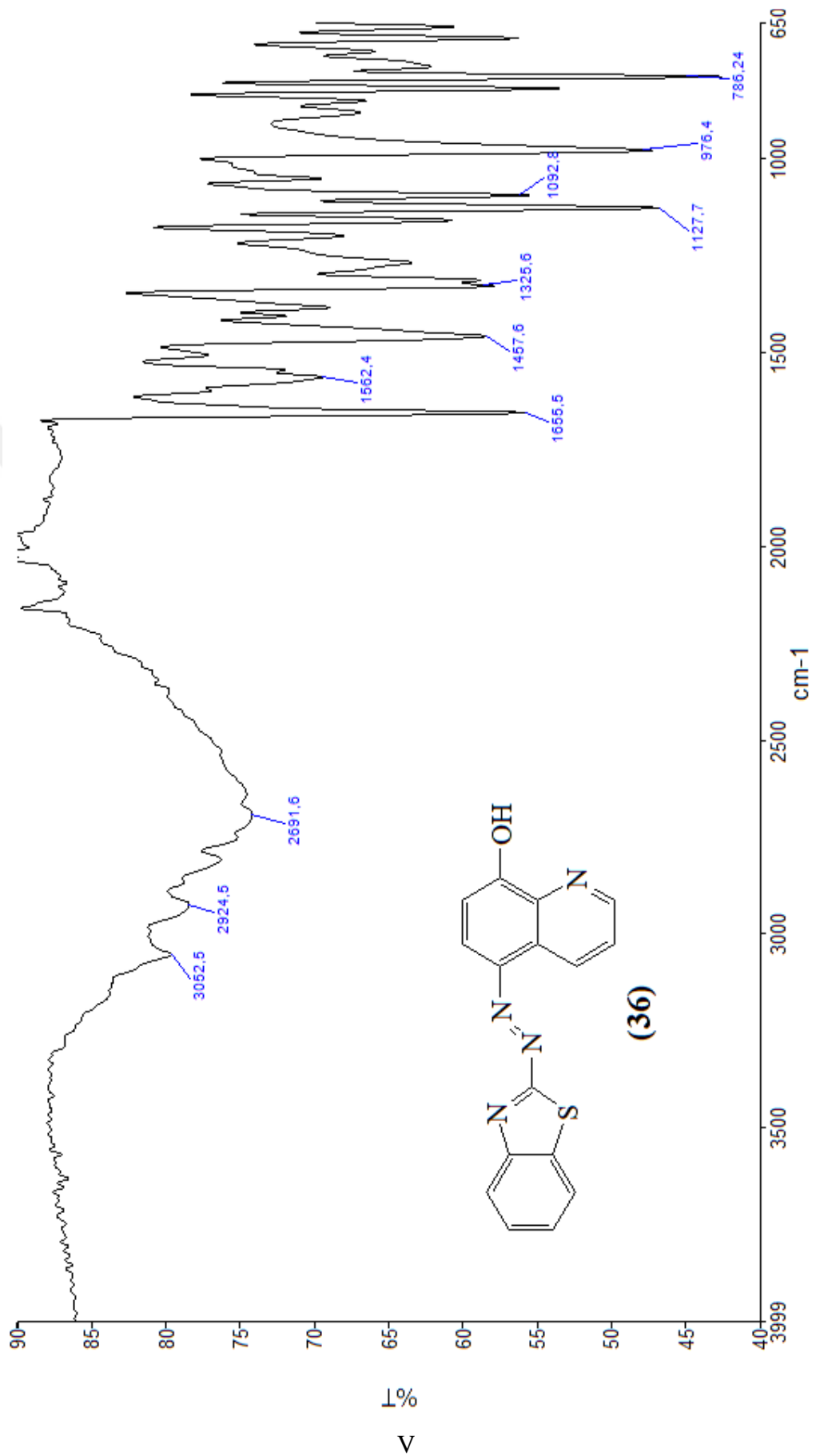
EK 2. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in ^1H NMR Spektrumu



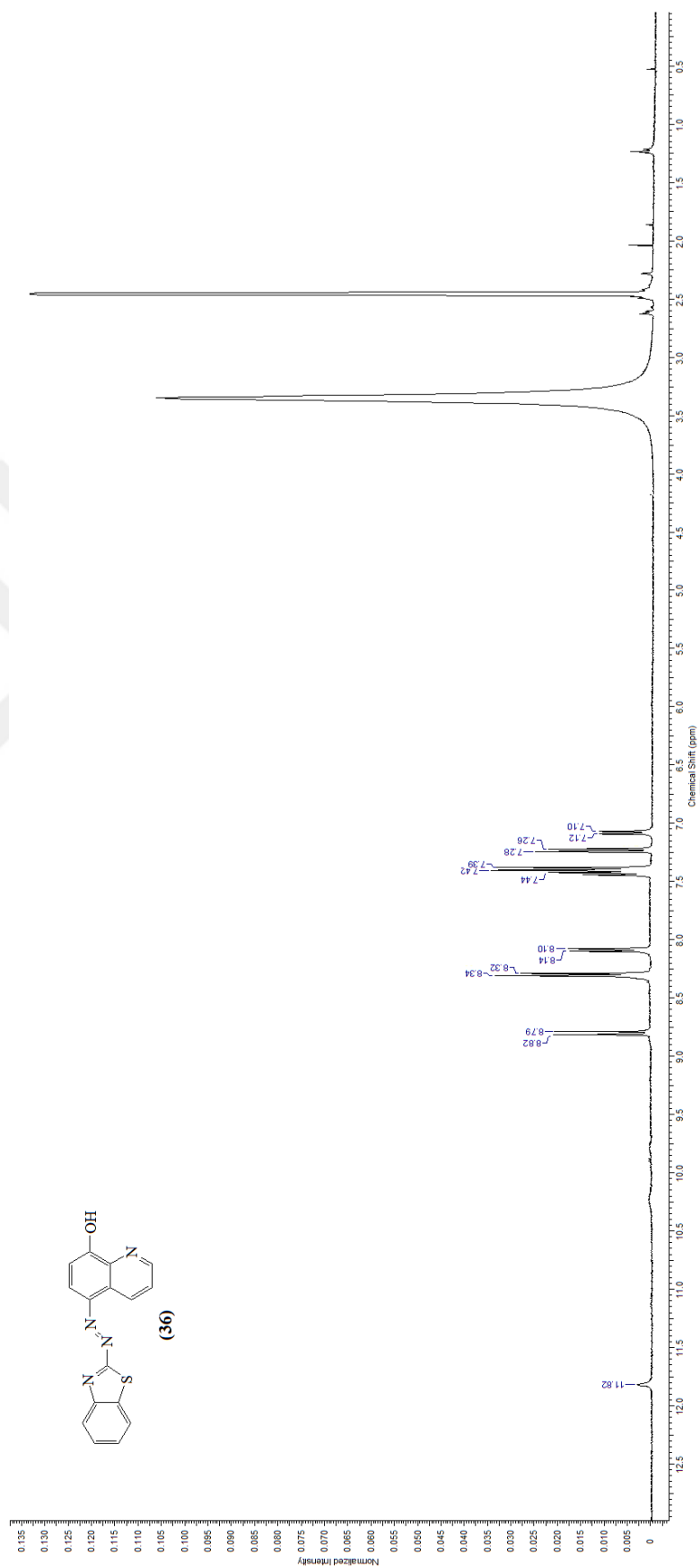
EK 3. 4-(Benzotiyazolilazo)-Salisilaldehit (35)'in ^{13}C NMR Spektrumu



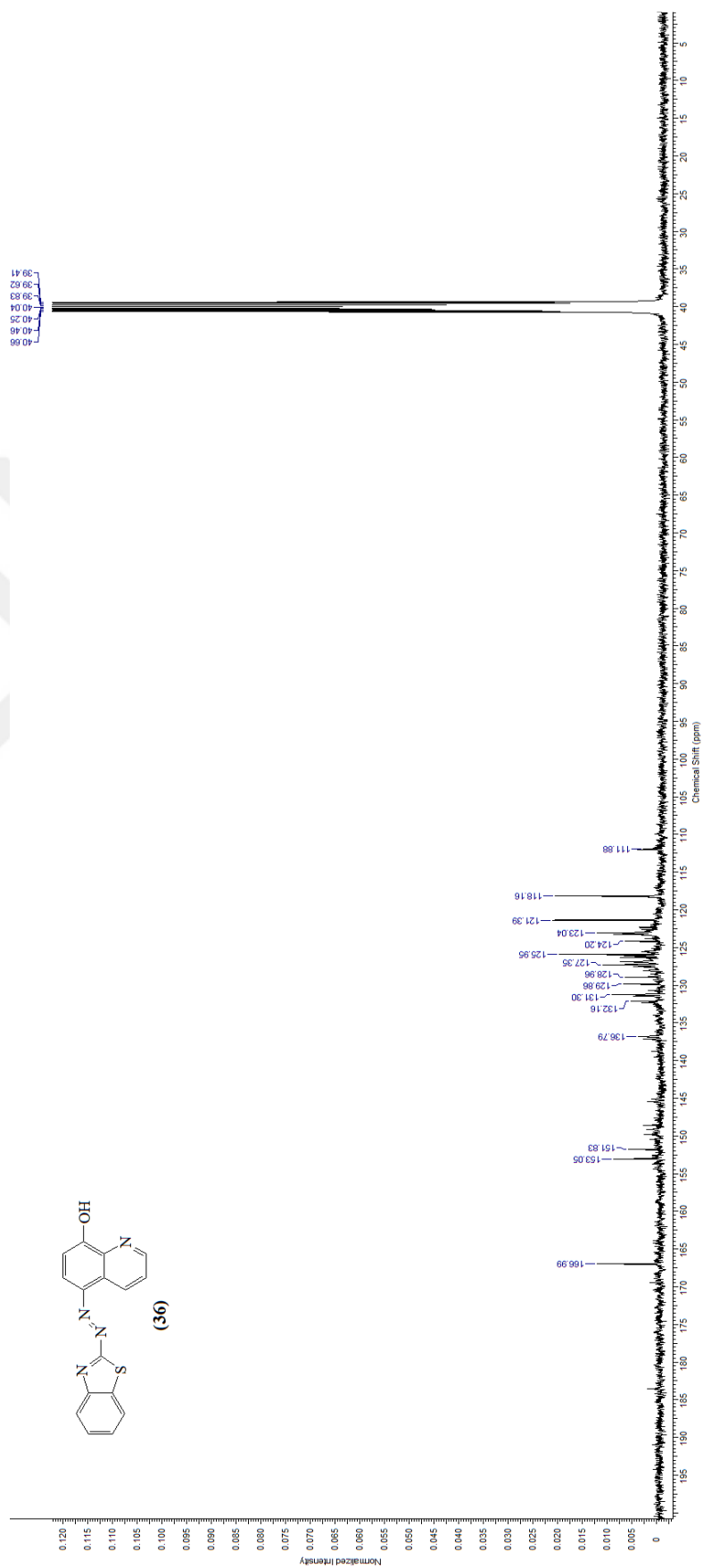
EK 4. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (**36**)'in FT-IR Spektrumu



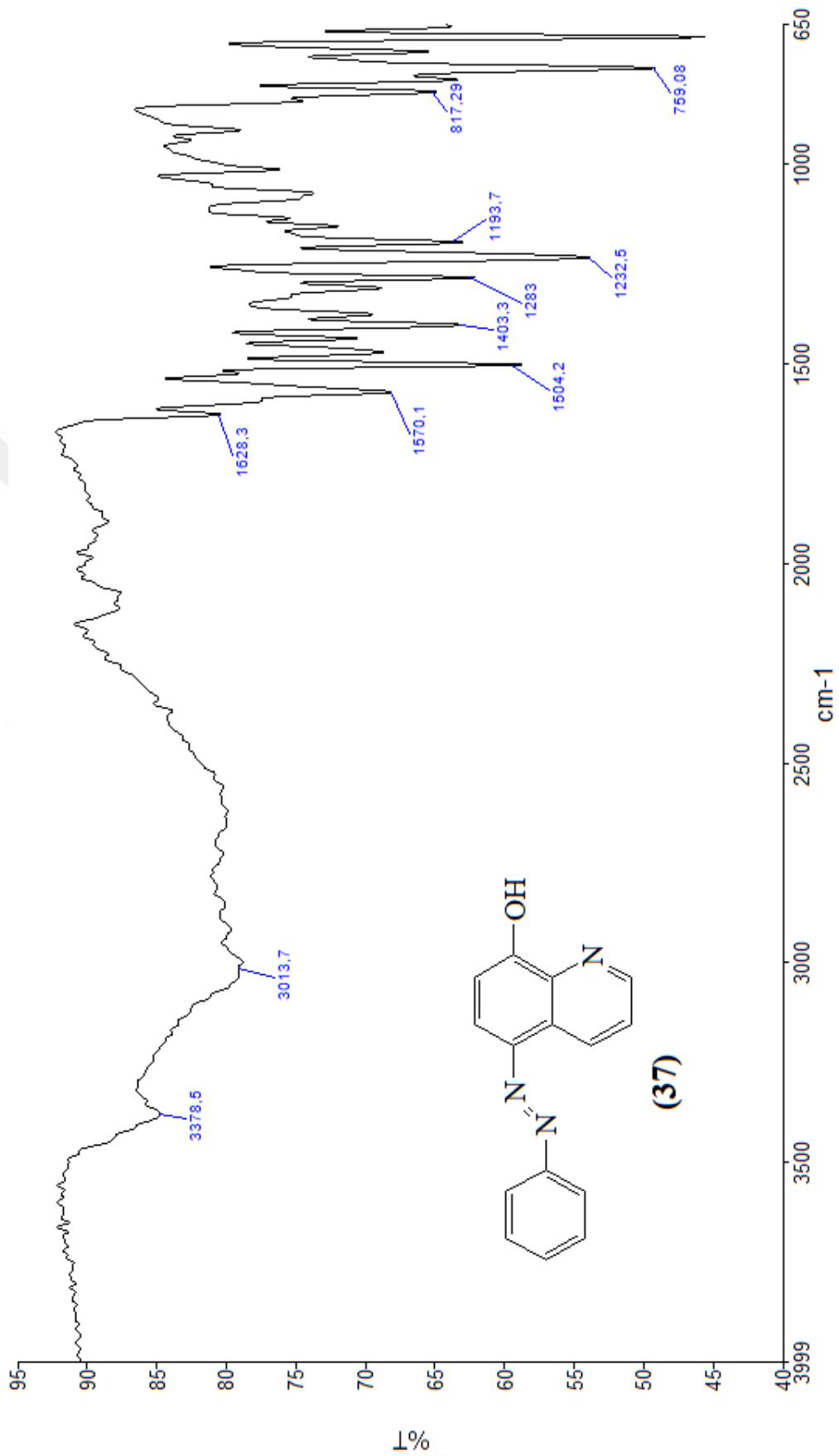
EK 5. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in ^1H NMR Spektrumu



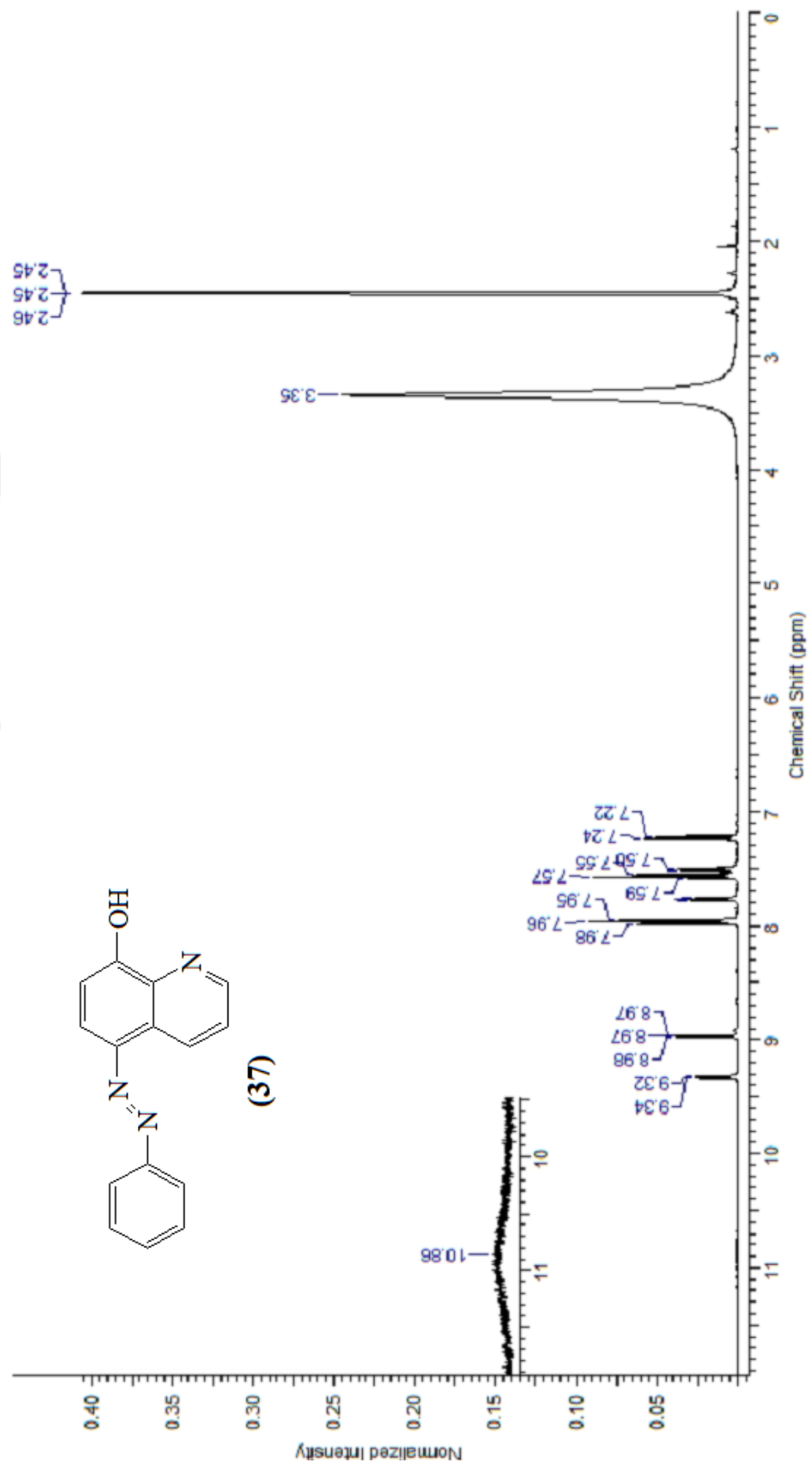
EK 6. 5-(Benzotiyazolilazo)-8-Hidroksikinolin (36)'in ^{13}C NMR Spektrumu



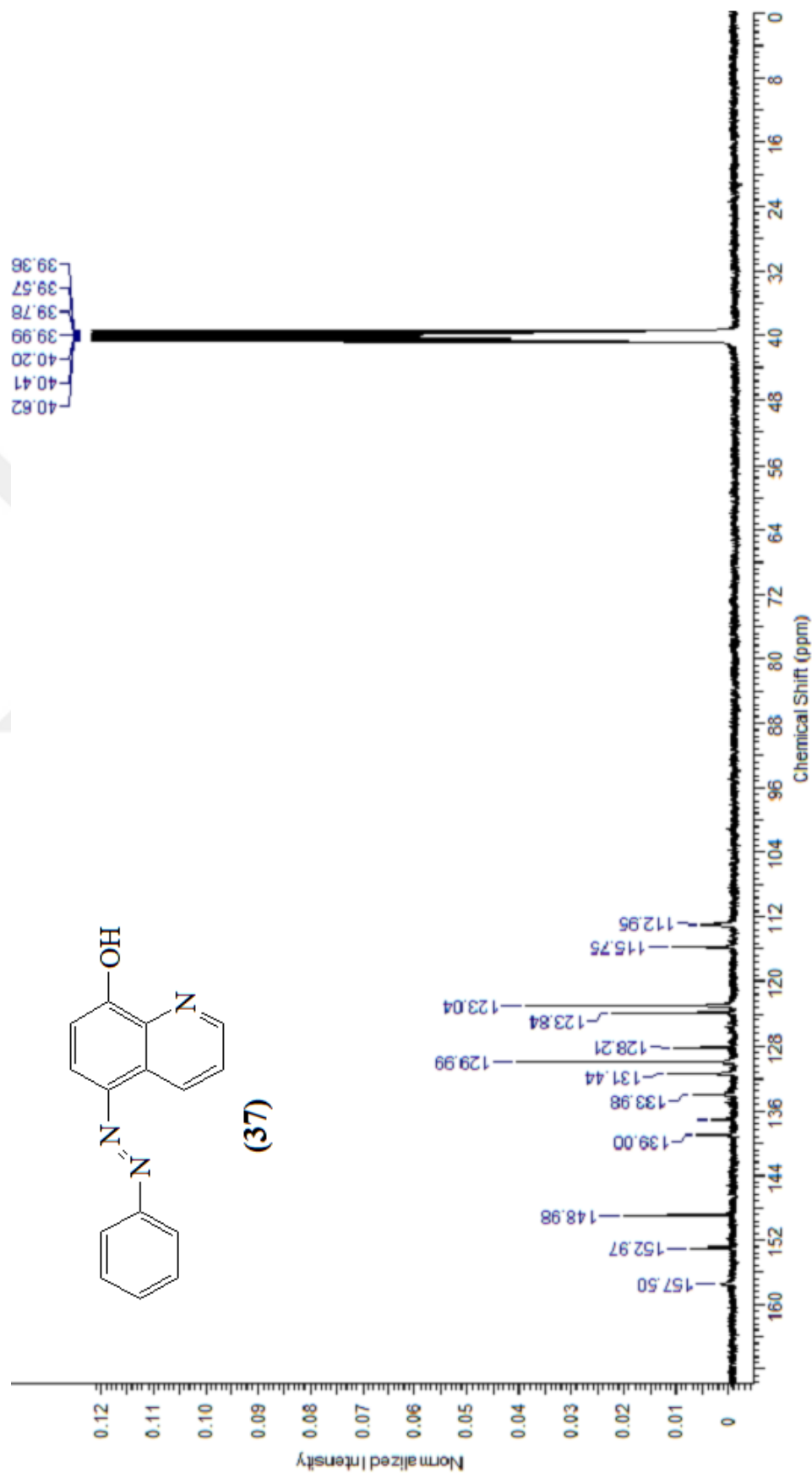
EK 7. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (**37**)'in FT-IR Spektrumu



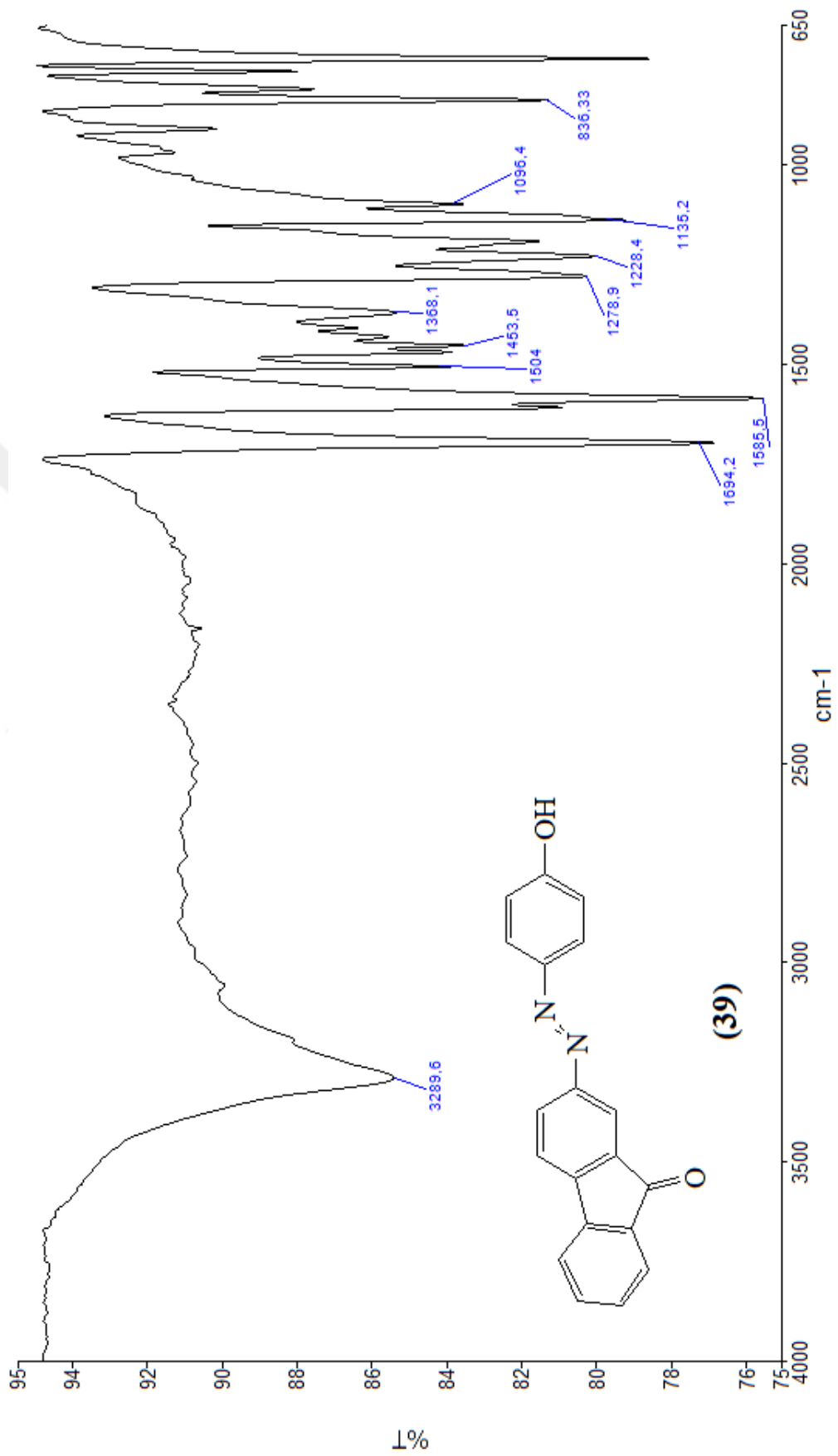
EK 8. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (**37**)'in ^1H NMR Spektrumu



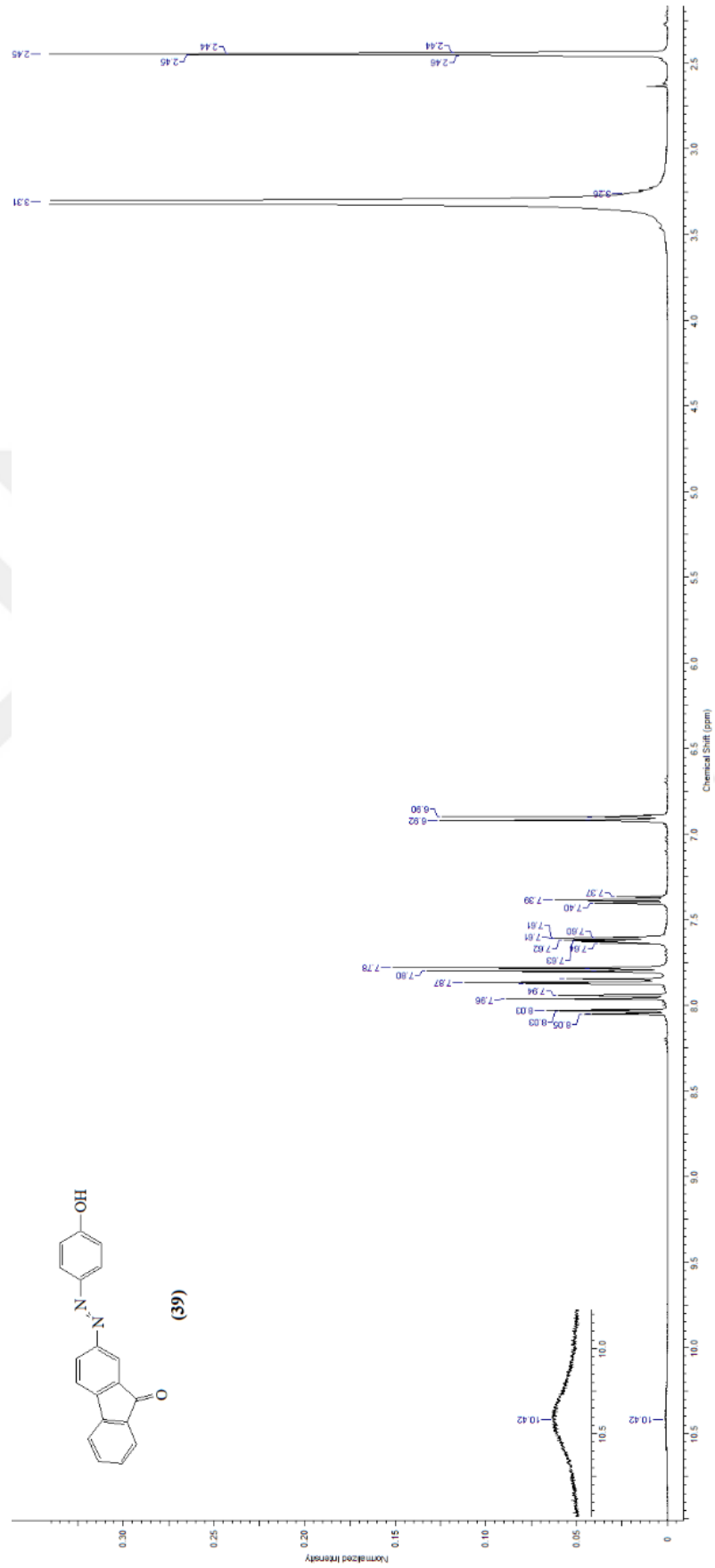
EK 9. 5-(Fenilazo)-8-Hidroksikinolin (**37**)'in ^{13}C NMR Spektrumu



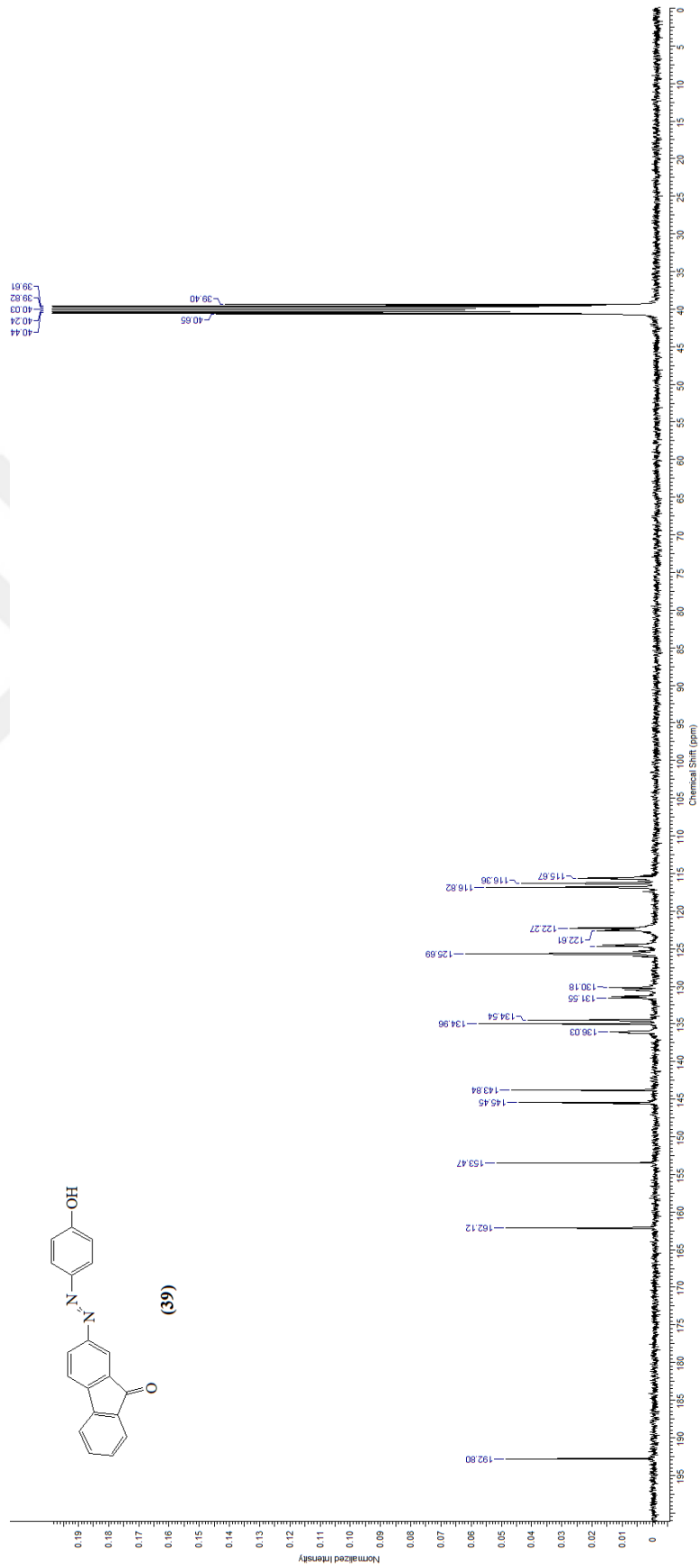
EK 10. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (**39**)'ün FT-IR Spektrumu



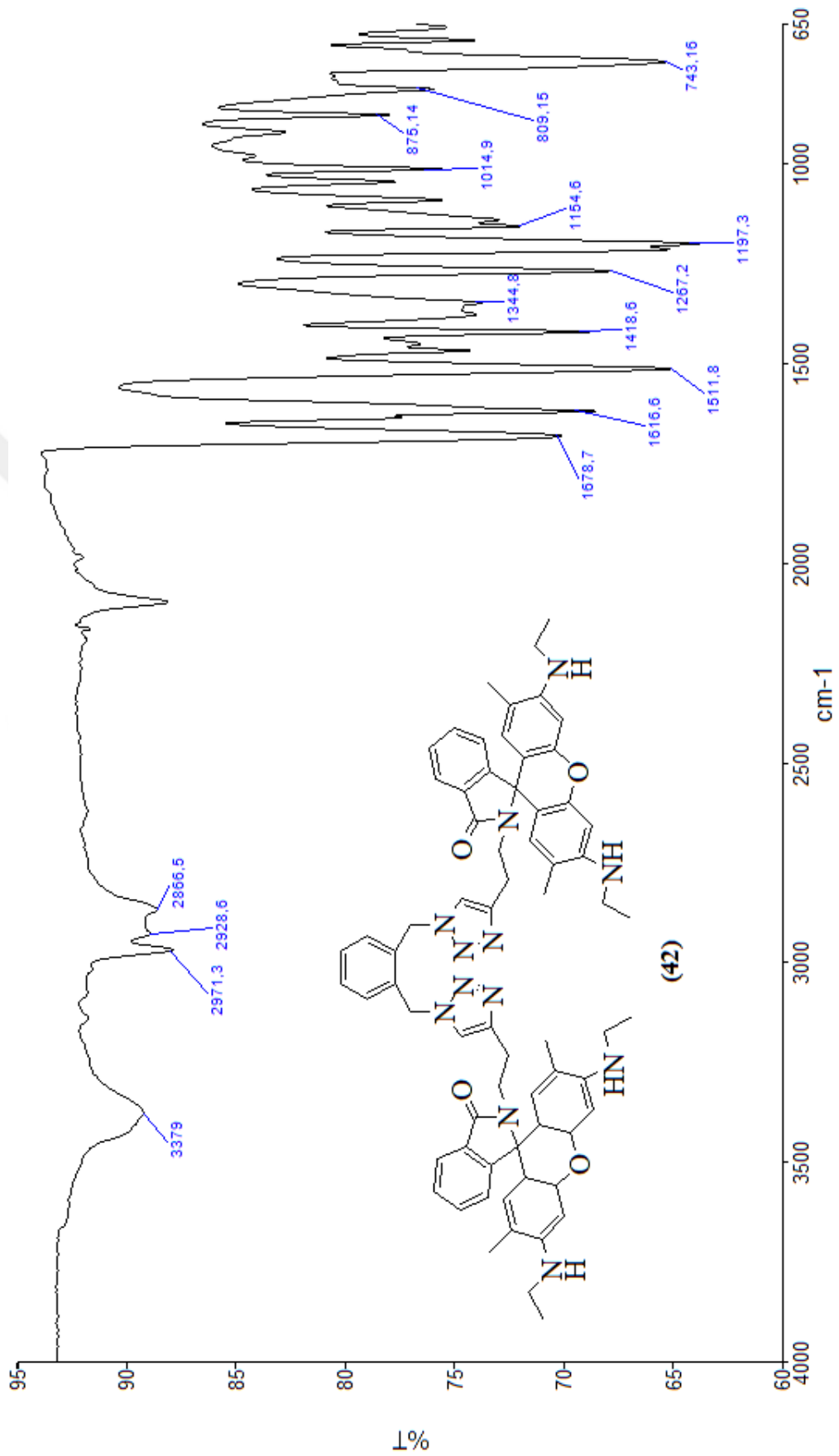
EK 11. 4-(9-Fluorenonilazo)-Fenol (**39**)'ün ^1H NMR Spektrumu



EK 12. 4-(9-Fluorenilazo)-Fenol (**39**)'ün ^{13}C NMR Spektrumu

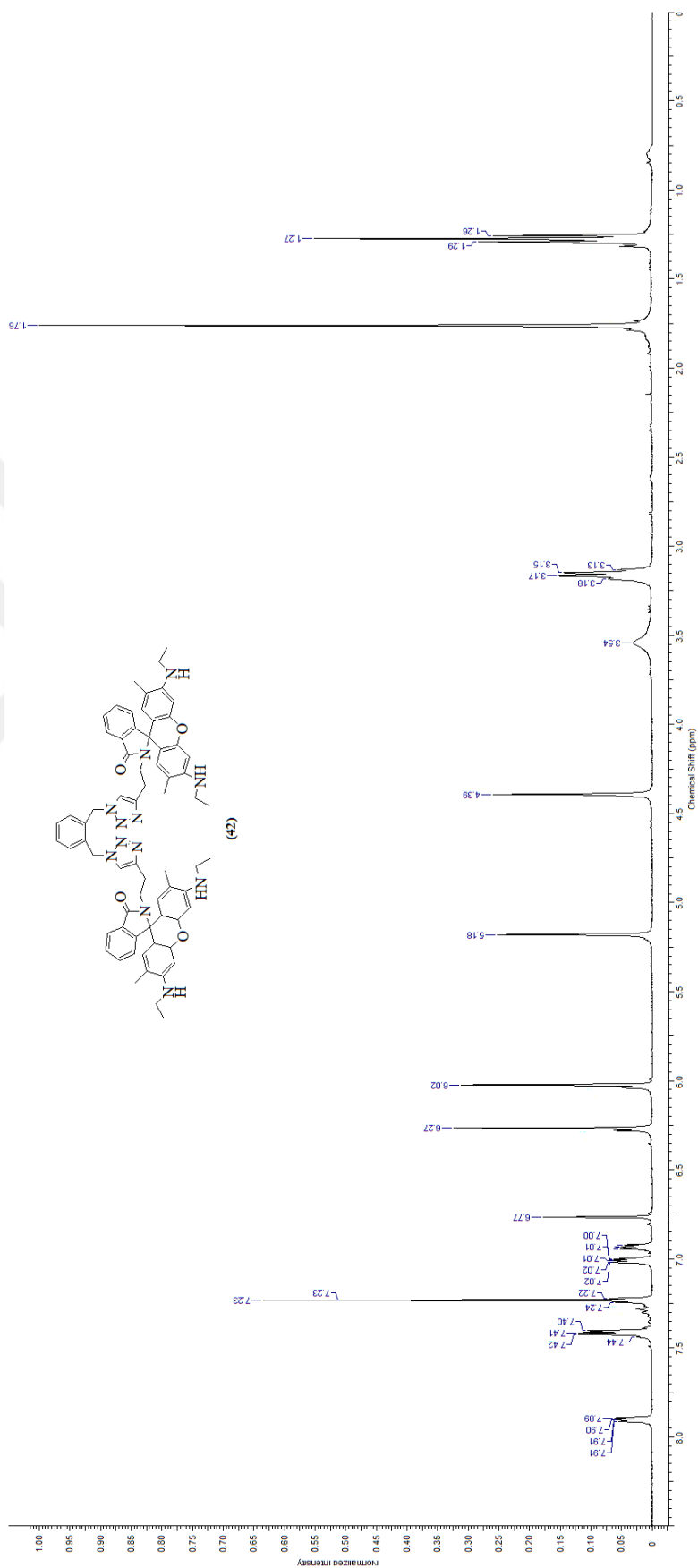


EK 13. Bisrhodaminksilen (42)'in FT-IR Spektrumu

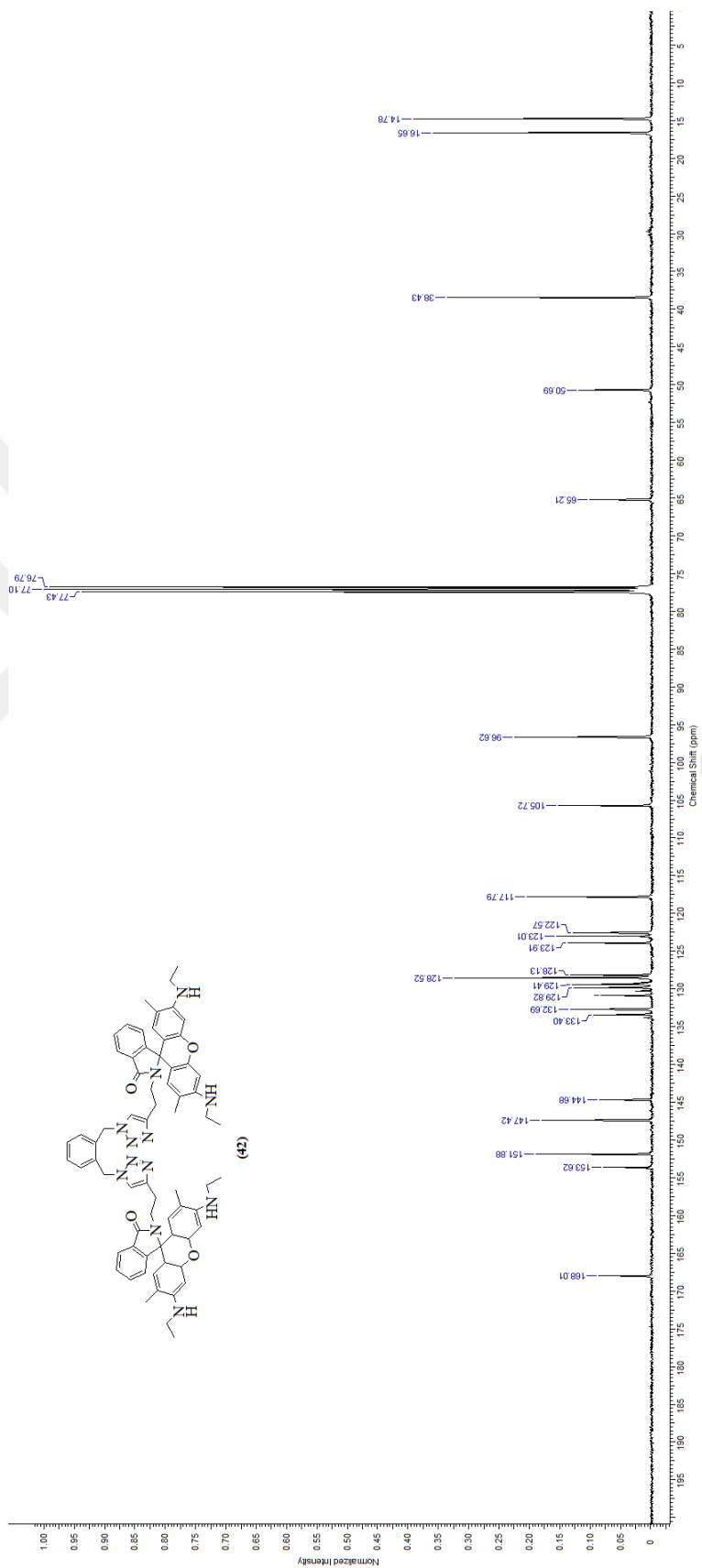


1%

EK 14. Bisrhodaminsilen (42)'in ^1H NMR Spektrumu



EK 15. Bishodaminsilen (42)'in ^{13}C NMR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ömer Kaan KOÇ

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 20/01/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: ÇANAKKALE - Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: ÇANAKKALE - Çanakkale Onsekiz Mart
Üniversite Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

1. H. Ozay, O. Sahin, O.K Koc, O. Ozay, “The Preparation and Applications of Novel Phosphazene Crosslinked Thermo and pH Responsive Hydrogels”, Journal and Industrial and Engineering Chemistry, 2016, (43): 28-35.
2. H. Ozay, O. Sahin, O.K. Koc, O. Ozay, “The Preparation of Phosphazene Crosslinked Cyclen Microspheres as Host for Cu²⁺ Ions and Their Utilization as a Support Material for the Preparation of a Copper Nanocatalyst”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017, (27): 122-130.
3. O.K. Koc, H. Ozay, “A Simple Azoquinoline Based Highly Selective Colorimetric Sensor for CN⁻ Anion in Aqueous Media”, Canadian Journal of Chemistry, (In Press.).

b) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

1. Ö.K. Koç, H. Özay, “Yeni Moleküler İyon Algılayıcıların Sentezi ve Uygulamaları” Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi - Ulusal (FBE-023), **Sözlü sunum**, Çanakkale, 2016.

2. O.K. Koc, H. Ozay, “The Synthesis and Application of New Phosphazene Compound as Highly Selective Cyanide Sensor” 10. Ege Analitik Kimya Günleri Kongresi – Uluslararası (P3-71), **Poster sunumu**, Çanakkale, 2016.

3. Ö.K. Koç, H. Özay, “Sulu Ortamda Siyanür İyonlarına Karşı Seçimli Azofluorenon Bazlı Kolorimetrik Sensörün Sentezi ve Uygulamaları” 15. Spektroskopi Kongresi – Ulusal (P07), **Poster sunumu**, Yalova, 2017.

c) Katıldığı Projeler

1. “Yeni Moleküler İyon Algılayıcıların Sentezi ve Uygulamaları” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, BAP (FYL2016-1060), **Yardımcı araştırmacı**, devam ediyor.

İLETİŞİM

Adres: Esenler Mah. Barış Cad. Han Apart No:49 Daire: Z1
Merkez/ÇANAKKALE

Telefon (GSM): + 90 553 620 3009

E-posta Adresi: omerkaankoc@stu.comu.edu.tr