




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# İMİN GRUBU İÇEREN YENİ KOLORİMETRİK VE FLUORİMETRİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

**Dilek TURHAN**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Aralık-2015**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS

## İMİN GRUBU İÇEREN YENİ KOLORİMETRİK VE FLUORİMETRİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

**Dilek TURHAN**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Doç. Dr. Ahmet KOÇAK**

**2015, 71 Sayfa**

**Jüri**
**Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ**
**Doç. Dr. Ahmet KOÇAK**
**Doç. Dr. Sait MALKONDU**

Bu çalışmada, florofor olarak antrasen veya piren, metal iyon tutma merkezi olarak 3-aminobenzoat veya 3,5-dimetilizoftalat içeren dört yeni "turn-on" floresans reseptör; metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat (**MAB**), metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat (**MPB**), dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat (**DMAB**), dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat (**DMPF**) tasarlanarak sentezlendi. Hazırlanan reseptörlerin metal iyonlarını tayin edebilme yeteneği emisyon şiddetindeki değişmeler aracılığıyla incelendi. Dört reseptör arasında **MAB** reseptörünün asetonitril içerisinde 19 metal iyonu arasında sadece $Cu^{2+}$ iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği belirlendi. **MAB** ve $Cu^{2+}$ arasındaki etkileşim, özgün antrasenil statik excimer oluşumu, engellenmiş C=N izomerizasyonu ve oldukça etkin foto-indüklenmiş elektron transferinden (PET) dolayı emisyon şiddetinde önemli bir artışa neden olmuştur. Sıcaklık, $Cu^{2+}$ iyon konsantrasyonu ve çözücü fraksiyonu excimer türlerinin monomerlerine ayrışmasını etkilemektedir. Bunun yanında, kayda değer "kapalı-açık" floresans cevabı ve excimer türlerinin monomerlerine dönüşüm işlemi UV lamba kullanılarak çıplak göz ile kolaylıkla teşhis edilebilen belirgin renk değişikliklerine neden olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Reseptör, floresans spektroskopisi, katyon, schiff bazı, excimer

# ABSTRACT

## MS THESIS

## THE PREPARATION OF NOVEL FLUORIMETRIC AND COLORIMETRIC SENSORS BEARING IMINE GROUP

**Dilek TURHAN**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**
**IN CHEMISTRY**
**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK**
**2015, 71 Pages**

**Jury**
**Assoc. Prof. Dr. Erdal KOCABAŞ**
**Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK**
**Assoc. Prof. Dr. Sait MALKONDU**

In the present study, four novel 'turn-on' fluorescent receptors; methyl 3-((anthracen-9-ylmethylene)amino)benzoate (**MAB**), methyl 3-((pyrene-1-ylmetylene)amino)benzoate (**MPB**), dimethyl 5-((anthracene-9-ylmethylene)amino)isophthalate (**DMAB**) and dimethyl 5-((pyrene-1-ylmethylene)amino)isophthalate (**DMPF**) with anthracene or pyrene as the fluorophore and methyl 3-aminobenzoate or 3,5-dimethyl isophthalate as a metal ion chelating center have been designed and synthesized. The ability of the prepared receptors to detect metal ions has been evaluated by the changes in its emission intensity. **MAB** among the four receptors demonstrates high selectivity and sensitivity for $Cu^{2+}$ among the nineteen metal ions examined in acetonitrile. The interaction of MAB with $Cu^{2+}$ causes a significant enhancement in emission intensity due to the combination of a unique anthracenyl static excimer formation, the restricted C=N isomerization and the suppression of highly efficient photoinduced electron transfer (PET) process. The disassociation of the excimer species to monomers is directed by temperature, $Cu^{2+}$ concentration and solvent fraction. Furthermore, the considerable 'off–on' fluorescence response and the conversion of the excimer species to monomers concomitantly led to the apparent color changes, which could also be identified easily by the naked eye using a UV lamp.

**Keywords:** Receptor, fluorescence spectroscopy, cation, schiff base, excimer

# ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

İlk olarak bu çalışmanın seçiminde her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın tüm aşamalarında bana her konuda yardımını esirgemeyen ve manevi desteğini her zaman hissettiğim Arş. Gör. Dr. Sait MALKONDU hocama teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında benden desteklerini esirgemeyen, tez çalışmam boyunca bana büyük sabır gösteren ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme, daima yanımda olan eşim Özgür TURHAN'a ve manevi desteklerini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler…

Dilek TURHAN

KONYA-2015

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri ..... 1
1.2. Schiff Bazlarının Sentezi ..... 3
1.3. Moleküler Sensörler ..... 4
1.3.1. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörler ..... 6
1.3.1.1 PET Sensörler ..... 8
1.3.1.2. PCT Sensörler ..... 9
1.3.1.3. Excimer Sensörler ..... 10

**KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **11**

2.1. Literatür Araştırması ..... 11

**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **17**

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller ..... 17
3.2. Sentezler ..... 17
3.2.1. Metil benzoat (2) ..... 17
3.2.2. Metil 3-nitro benzoat (3) ..... 18
3.2.3. Metil-3-amino benzoat (4) ..... 18
3.2.4. Dimetil 5-amino izoftalat (8) ..... 19
3.2.5. Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat (MAB) ..... 20
3.2.6. Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat ( MPB) ..... 20
3.2.7. Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat (DMAF) ..... 21

3.2.8. Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat (DMPF) ..... 22

**4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 24**

4.1. Bileşiklerin Sentezi ..... 24
4.2. Bileşiklerin Karakterizasyonu ..... 25
4.3. Spektrofotometrik Analizler ..... 28
4.3.1. Floresans Analizleri ..... 30
4.3.1.1. Floresans Titrasyonu ..... 32
4.3.1.2. Uyarılma spektrumları ..... 32
4.3.1.3. Excimer ve Monomer Türlerinin Çözelti Ortamındaki Davranışları ..... 34
4.3.1.4. Seçicilik davranışının incelenmesi ..... 36
4.3.1.5. Kuantum verimi ..... 37
4.3.1.6. Dedeksiyon limiti ..... 37
4.3.1.7. Excimer türlerinin ve monomerlerine dönüşümü ..... 39
4.3.2. UV-vis Analizleri ..... 40
4.3.2.1. Uv-vis Titrasyonu ..... 40
4.3.2.2. Kompleks Oluşum Sabitinin Hesaplanması ..... 41
4.3.2.3. Kompleks Sitokiyometri Oranının Belirlenmesi ..... 42
4.3.2.4. UV Lamba Altındaki Görünüm ..... 42

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 44**

5.1. Sonuçlar ..... 44
5.2. Öneriler ..... 45

**KAYNAKLAR ..... 46**

**EKLER ..... 52**

**ÖZGEÇMİŞ ..... 71**

**YABANCI DİLLER ..... 71**

**YAYINLAR ..... 71**

## KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| $^{1}$H NMR | Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans |
| $^{13}$C NMR | Karbon Nükleer Manyetik Rezonans |
| APT | Attached Proton Test |
| FT-IR | Fourier Dönüşümü Infrared Spektroskopisi |
| İTK | İnce Tabaka Kromatografisi |
| HOMO | En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali |
| LUMO | En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali |
| PET | Foto-indüklenmiş Elektron Transferi |
| PCT | Foto-indüklenmiş Yük Transferi |
| EN | Erime Noktası |
| $CHCl_3$ | Kloroform |
| $CDCl_3$ | Dötero Kloroform |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| THF | Tetrahidrofuran |
| EtOH | Etanol |
| $NaHCO_3$ | Sodyumbikarbonat |

# 1. GİRİŞ

Fizyolojik ve çevresel süreçlerde önemli roller üstlenmelerinden dolayı, geçiş ve ağır metal iyonlarının belirlenmesi için seçici kemosensörlerin tasarımı oldukça önemli bir konu haline gelmiştir (Bissel ve ark., 1992). Birçok analitik aygıtın ölçme sisteminin elzem bileşeni sensör görevi yapan organik reaktiflerdir. Bu reaktifler optik ve elektrokimyasal sensörler de ve ayrıca hassas ve seçici tayin yapılacak çeşitli kromatoğrafik metotlar da kullanılırlar (Spichiger-Keller, 1998). Metal iyon seviyesini ölçmek için indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (Liu ve ark., 2005), indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (Becker ve ark., 2007), atomik absorbsiyon/emisyon spektroskopisi (Gonzales ve ark., 2009) ve voltametri (Öztekin ve ark., 2011) gibi bazı metotlar uygulanmaktadır. Bu metotların çoğu etkinlik açısından farklıdır ve düşük seçicilik, düşük hassasiyet geç cevap alma ve anlık gözlem yapamama gibi eksiklikleri bulunmaktadır. Ancak floresans metodu tıp, biyoloji ve çevresel kimya alanında daha pratik ve tercih edilen bir metot olmuştur. Metal iyon sensörlerinin çoğu metal ile sensör birbirine bağlandığında enerji/elektron transferi veya spin-orbital etkileşmesi aracılığıyla floresans söndürücü olarak görev yapmaktadır (Varnes ve ark. , 1972; Turel ve ark., 2009; Khatua ve ark., 2009; Chen ve ark., 2009). Son zamanlarda, metal iyonu ile etkileştiğinde floresans artışına neden olan sensörlerin sayısı oldukça sınırlıdır.

Dolayısıyla, bu çalışmada metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde floresans sensör olarak kullanılabilecek sentezi ekonomik, kolay ve kısa sentez basamaklarından elde edilecek antrasen ve piren temelli yeni schiff bazı türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen sensör moleküller PET sistemine dayalı olarak tasarlanmışlardır. Bu moleküllerin çözelti ortamında bir metal iyonunu kolorimetrik ve/veya fluorimetrik olarak tayin edebilme yetenekleri test edilmiştir.

## 1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Schiff bazları özel koşullar altında herhangi bir birincil amin ile aldehit veya ketonun kondenzasyon reaksiyonuyla oluşturulmaktadır. Yapısında C=N çift bağı bulundurmasından dolayı da “imin” veya “azometin” bileşikleri olarak adlandırılırlar. Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak bilinmektedir. Bu

ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Schiff-bazları biyolojik açıdan proteinler, görsel pigmentler, enzimatik aldolizasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları gibi geniş bir uygulama alanı olan, organik bileşiklerin çok önemli bir sınıfı olarak kabul edilir. Ayrıca, bazı Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri antibiyotik, antiviral ve anti-tümör aktiviteleri nedeniyle biyolojik öneme sahiptirler (Çakır ve ark., 2010).

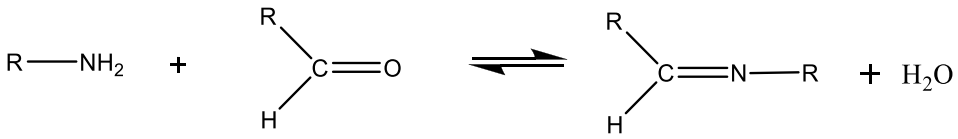
Schiff bazları amino asitlerin sentezi için ara maddeler olarak ya da farklı yapılara sahip olan bir dizi metal kompleksinin hazırlanmasında ligand olarak kullanılırlar (Kumar ve ark., 2013). Schiff bazı ligantları schiff bazı komplekslerinin gelişiminde, metal iyonları ile stabil kompleks oluşturabilme potansiyeline sahip oldukları için kimyada önemli yere sahiplerdir (Garcia ve ark., 1985). Aktif ve iyi tasarlanmış bir Schiff bazı, çözücü olarak bir alkol içerisinde primer amin ile aldehitin basit olarak yoğunlaştırılmasıyla kolayca elde edilebilir (Yoon ve ark., 2003).

Schiff bazları çok çeşitli ve faydalı katalitik dönüşümlerdeki metallerin performansını kontrol eden çeşitli oksidasyon basamaklarındaki birçok farklı metali kararlılaştırma yeteneğine sahiptir (Abdallah ve ark., 2006). Schiff bazları iyi birer şelatlaşma ajanları olarak bilinmelerine ve kolayca hazırlanıp karakterize edilmelerine rağmen, onların analitik amaçlar için uygulanmasına az ilgi gösterilmiştir. Bu durum onların sulu çözeltilerde çözünmemesi ve asidik çözeltilerde kolaylıkla hidroliz olmalarından kaynaklanmaktadır (In ve ark., 2008).

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine kolaylıkla ayrılır (Kurnaz, 2009). Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir (Şekil 1.1).

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonunundan oluşan N-alkil ve aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde kaymaya yatkındır. Kondensasyonlar genel olarak suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α-Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman

aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyon verirler. α-Pozisyonunda dallanmış halde bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondensasyon verirler. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda bulunan suyun çoğu kez uzaklaştırılmasına gerek kalmadan çok kolay kondensasyon yapabilirler. İmin oluşturma konusunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve reaksiyon süresini uzatarak ortamdaki suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimle Schiff bazı elde edilebilir (Değirmencioğlu, 2010).



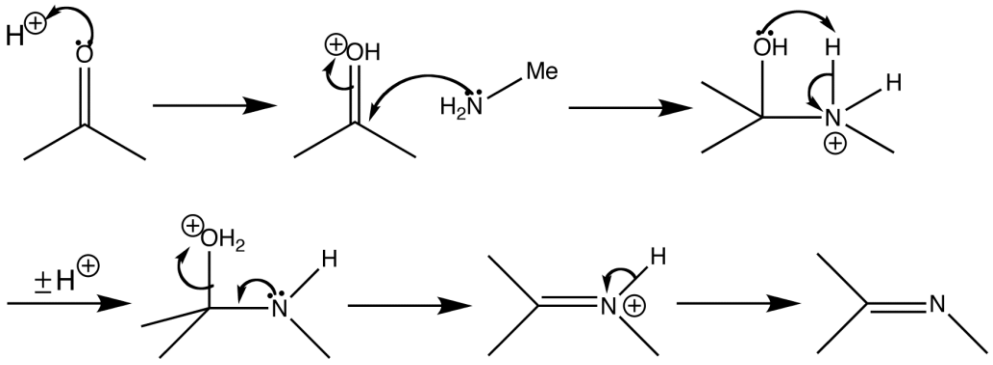

**Şekil 1.1.** Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon

## 1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin reaksiyonuyla oluşan Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 1.2). İlk basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Ayrılma basamağı olan ikinci basamakta ise oluşan ara ürünün dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur Bu mekanizma hidrazonların semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmasının benzeridir (Özbülbül, 2006) .

Çözeltinin pH'sı, karbonil ve amin bileşiklerinin sterik ve elektronik etkileri gibi birçok faktör kondensasyon reaksiyonunu etkiler. Kuvvetli asidik çözeltilerde amin protonlandığından dolayı nükleofil olarak görev yapamaz ve reaksiyon ilerlemez. Çok bazik reaksiyon koşullarında ise, ortamda karbinolamin hidroksil grubunun eliminasyonunu katalizleyecek kadar proton olmadığından dolayı reaksiyon durur. Aldehitin reaksiyon merkezi ketonunkine göre daha az sterik engelli olduğundan, Schiff bazı kondensasyon koşullarında aldehitler genelde ketonlardan daha hızlı reaksiyon verir. Dahası, ketonlarda bulunan ekstra metil grubu karbonil karbonunun elektron

yoğunluğunu artırır ve aldehitle kıyaslandığında keton daha az elektrofilik özellik gösterir (Raeisaenen, 2010).




**Şekil 1.2.** Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon

İmin oluşması çok düşük ve çok yüksek pH'larda yavaş gerçekleşir ve genel olarak pH = 4-5 arasında oluşum en hızlıdır. Protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamak pH'ın önemli olduğu basamaktır. Asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) iyi bir ayrılan gruba ($-OH^{2+}$) çevirir. Eğer hidronyum iyonunun derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Hidronyum iyonunun derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar, çünkü protonlanmış amino alkol derişimi azalır. pH'ın 4-5 arasında olması en uygun olanıdır (Uyar, 1998).

## 1.3. Moleküler Sensörler

Büyük bir ilgi gören moleküler sensörler supramoleküler kimyanın bir dalıdır ve anahtarlar, motorlar ve diğer makroskopik cihazların hareketlerini taklit etmek veya aynen yapmak için bir nevi minyatürize edilmiş moleküler cihazlardır (Rurack ve Resch –Genger, 2002). Bu tür moleküllerde uyarılmış veya uyarılmamış hallerinde ki kastedilen durumlar lüminesans, manyetik veya elektronik özellikleridir. İyonlar, moleküller ve ışık gibi dış etkenlerin ayarlanmasıyla bu özelliklerde büyük değişimler gösterirler (Fabbrizzi ve ark., 1999).

En basit yaygın tanımlama ile bir sensör; "bir şeyi hissedebilen, yani bilgiyi bir formdan bizim anlayabileceğimiz uygun diğer bir forma dönüştüren yapılardır".

Sentetik sensörler “kemosensörler” olarak adlandırılırlar ve bunların birçoğu biyolojiyle ilgili bileşikler ve biyospesifik hedefe bağlı moleküller olduğu için biyosensörler olarak adlandırılırlar. Sensörler iki fonksiyona sahiptir. Bunlardan ilki yüksek seçicilik göstererek hedef ile etkileşmek, benzer yapıdaki diğer nesnelerin tanınması ve problanmış var olan sistemin özelliklerini tanımaktır. Tanınma birimi veya reseptör olarak adlandırılan yapı bu kısımdan sorumludur. Diğer fonksiyonu ise bu etkileşimin sağlamış olduğu sinyali görselleştirmektir (Bojinov ve ark., 2011 ).

Moleküler reseptörler iki ya da daha çok türün bağlanmasına yol açan, çeşitli moleküler arası etkileşimler vasıtasıyla seçici olarak iyonik veya moleküler substratlara bağlanma yeteneğine sahip kovalent bağlı organik yapılar olarak tanımlanır. Yapay reseptörlerin kimyası, geçiş metal iyonlarıyla sınırlı olmayan ama tüm substrat tiplerine; katyonik, anyonik, organik, inorganik veya doğal biyolojik yapıda nötral türlere uzanan genelleştirilmiş koordinasyon kimyası olarak sunulur. Reseptörlerin dizaynında yüksek tanınma elde etmek amacıyla kovalent olmayan kuvvetler hesaba katılmalıdır. Dizayn prensipleri bundan dolayı istenilen konak-konakçı kompleksinin sağlamlığını artırmak için kullanılan birçok faktör ile istenilen moleküller arası etkileşimlere ulaşmak amacıyla uygulanır (Beer ve ark., 1999).

Algılama fonksiyonu moleküler seviyede gerçekleşir ve moleküldeki sinyal veren grup ve bağlanma alanının birleşmesi ile başarılır. Sinyal veren grup, host-guest etkileşmesi ile değiştirilen elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklere sahip olması ile seçilir. Bu elektrokimyasal veya spektroskopik çıktılar spesifik misafir moleküllerin miktarını ölçmek için kullanılabilir. En yaygın türdeki optik sensörler floresans olgusu temeline dayanan sensörlerdir (De Silva ve ark., 1997). Floresans ilk olarak hem nötral hem de iyonik çeşitli türlerin konsantrasyonlarını belirlemek için bir analitik araç olarak kullanılmıştır. Analit floresans özellik gösterdiği zaman doğrudan belirlenmesi mümkündür, diğer türlü ise floresans ışıma ya da sönümleme yapabilen bir kompleksi sentezlenerek dolaylı bir türevlendirme metodu ile analitin belirlenmesi yapılabilir. Floresans algılaması, analitlerin yüksek hassaslıkta belirlenmesini sağlayan bir metottur ve özel olarak dizayn edilmiş floresans sensörler sayesinde yüksek bir seçiciliğe sahiptir (Bojinov ve ark., 2011).

Florofor, moleküler sensörlerde sinyal veren kısımdır. Floroforun fotofiziksel özelliklerinin değişimi olarak ifade edilen optik sinyal, içindeki bilgiyi değiştiren sinyal dönüştürücü olarak rol oynar. İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere “iyonofor”

maddeler denir. Eğer bir iyonofora floresans grup dahil edilirse oluşan bileşik "floroiyonofor" olarak adlandırılır (De Silva ve ark., 1997).

Floresans sensörlerin hassaslık, seçicilik, tepki zamanı, yerel gözlemleme ve güvenlik açısından diğer metotlara olan üstünlüğü açıklanmıştır. Floresans sensörlerin dizaynı analitik kimya, klinik biyokimya ve tıp alanında aldığı büyük talep olduğundan dolayı oldukça önemlidir. $H^+$, $L^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$ gibi katyonlar, halojenürler, sitratlar, karboksilatlar, fosfatlar gibi anyonlar, şeker, glikoz gibi nötral moleküller ve $O_2$, $CO_2$, NO gibi gazları içeren sayısız kimyasal ve biyokimyasal analit floresans metoduyla belirlenebilir (Bojinov ve ark., 2011).

### 1.3.1. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörler

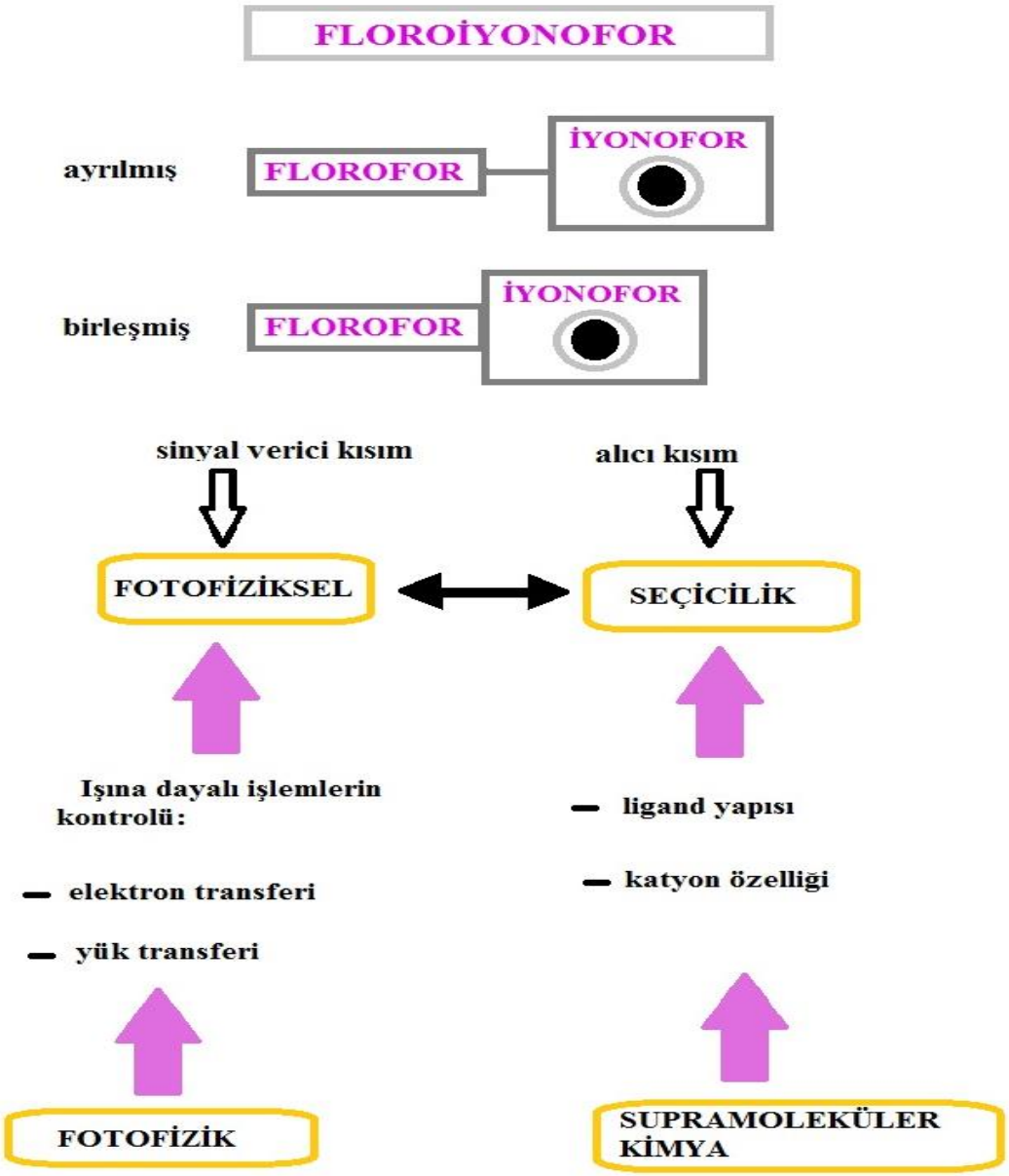
Katyonların tanınması, kimyagerler, biyologlar, klinik biyokimyacılar ve çevre bilimciler gibi pek çok bilim insanının ilgisini çekmiştir. Na, K, Mg ve Ca iyonları sinir impulslarının iletimi, kas kasılması, hücre aktivitesinin düzenlenmesi gibi biyolojik proseslerde rol oynar. Hatta bazı metal iyonları metalloenzimler içerisinde bulunur. Tıpta, manik depresif hastaların tedavi edilmesinde kan serumundaki lityum seviyesinin ve yüksek kan basıncına sebep olan potasyumun kontrolü önemlidir. Alüminyum söz konusu olduğunda, onun toksisitesi ile mücadele vardır. Kimyasal okyanus biliminde, deniz suyunda yaşayan mikroorganizmaların yaşamları için gerekli bazı besinlerin enzim kofaktörü olarak çinko, demir ve manganez içerdiği kanıtlanmıştır. Sonuç olarak cıva, kurşun ve kadmiyumun organizmalar için zehirli olduğu bilinmekte ve çevrede saptanması istenmektedir (Valeur ve ark., 2000).

Katyonların tanınmasına kullanılan metotlardan alev fotometresi, atomik absorpsiyon spektroskopisi, iyon duyarlı elektrotlar, elektron mikroskop analizleri, nötron aktifleştirme analizleri gibi yöntemler pahalıdır, büyük miktarlarda örnek gerektir ve yerel gözlemlemeye izin vermez (Czarnik, 1993; De Silva, 1997). Bunların aksine floresans sensörlere dayalı metotlar seçicilik, hassaslık, tepki süresi, yerel gözlemlemeye dayalı belirgin avantajları vardır. Bununla birlikte moleküler sensör immobilize edilmiş fiber optiklerle uzaktan algılama mümkündür (Wolfbeis, 1991).

Katyon bağlayıcı floresans bir sensörlerin dizaynına ait şema Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Floresans sensörlerin oluşumunda katyon tanıyıcı ve sinyal üretici kısımlar çok önemlidir. Sinyal kısmı, sinyal dönüştürücüsü olarak görev yapar. Örneğin, katyon bağlanmasını; floroforun fotofiziksel özelliğinde bir değişiklik olarak ifade eden

optik bir sinyale dönüştürür. Bu değişikler elektron transferi, yük transferi, enerji transferi ve excimer oluşumu gibi foto indüklenmiş işlemlerin gerçekleşmesinden dolayıdır. Bu olaylar fotofizik alanıyla ilgilidir.

Tanıma kısmı ise ligandın yapısı, iyon çapı, iyon yükü, koordinasyon sayısı ve sertliği gibi katyon özelliklerine ve çözücünün özelliğine bağlıdır. Bu kısım ise supramoleküler kimya alanıyla ilgilidir. Sinyal kısmı bir bağlantı grubu ile iyonofora bağlı olabilir. Hatta florofordaki bazı atomlar kompleksleşmeye katılabilir. Bağlanmanın seçiciliği, sinyal ve tanıma kısmının her ikisini de içeren bir bütüne bağlıdır (Valeur ve ark., 2000).




**Şekil 1.3.** Katyon bağlayıcı floresans moleküler sensörlerin temel gösterimi

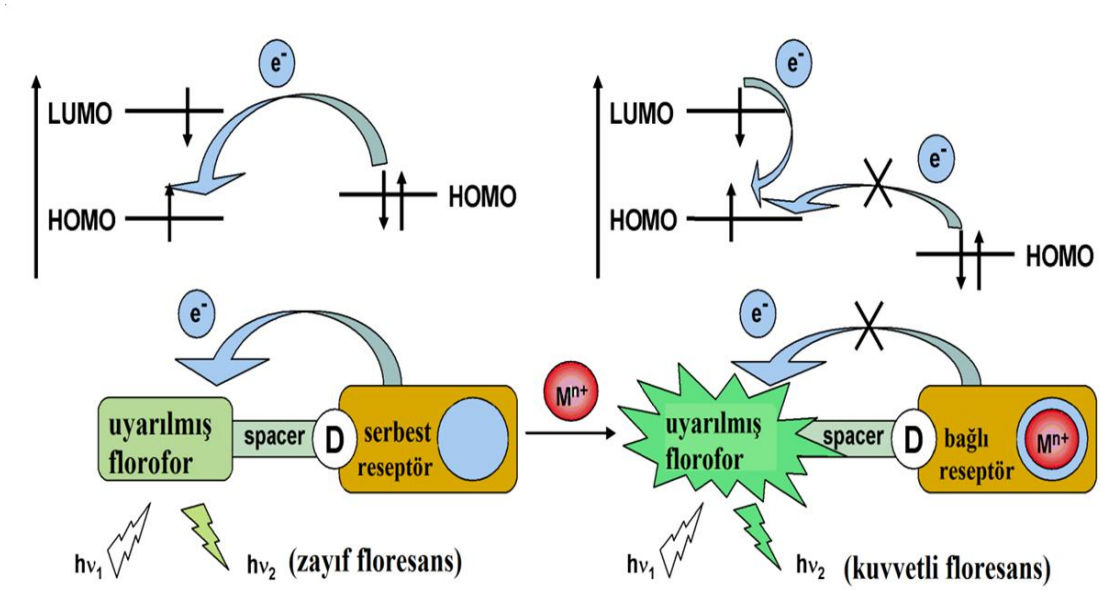
Katyon bağlayıcı floresans sensörler ışına dayalı işlemlerin yapısına göre;

- Foto-indüklenmiş elektron transferi (PET)
- Foto-indüklenmiş yük transferi (PCT)
- Excimer oluşumu

şeklinde sınıflandırabiliriz.

### 1.3.1.1 PET Sensörler

Katyon bağlayıcı sensörler büyük ölçüde bir çalışma konusu olmuştur. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi katyon alıcısının elektron donör olduğu ve floroforun akseptör olarak rol oynadığı floroiyonofor da foto-indüklenmiş elektron transferi katyon tarafından kontrol edilir. Katyon bağlanmadan önce florofor uyarıldığında, HOMO orbitalindeki bir elektron LUMO orbitaline geçer. Bu olay dönorun HOMO orbitalinden floroforun HOMO orbitaline elektron transferini (PET) mümkün kılar ve böylece floroforun floresansı söner. Sensörün reseptör kısmına katyon bağlandığında donör atomun redoks potansiyeli yükselir. Böylece donör atomun HOMO orbitali floroforun HOMO orbitalinin enerjisinden daha düşük olur ve PET gerçekleşmez. Floresans söndürme engellenir ve böylece floresans şiddeti artar (Valeur ve ark., 2000).




**Şekil 1.4.** Metal katyonu ile foto-indüklenmiş elektron transferindeki (PET) değişim

PET sensörlerin çoğunda, reseptör kısmı söndürücü olarak rol oynayan alifatik yada aromatik amin içerir. Çoğu PET floresans sensörü bu prensibe dayalı çalışır, ancak geçiş metal iyonları ile diğer PET mekanizmaları da gerçekleşebilir (Fabbrizzi ve ark., 1996). Aslında 3d orbitalindeki metaller redoks aktivitesi sergiler ve florofordan bağlı olan metal iyonuna elektron transferi gerçekleşebilir. Bazı durumlarda Dexter mekanizmasına göre ışımasız elektron transferi aracılığıyla, floroforun sönmesiyle sonuçlanan elektron değişimi mümkündür (Bergonzi ve ark.,1998).

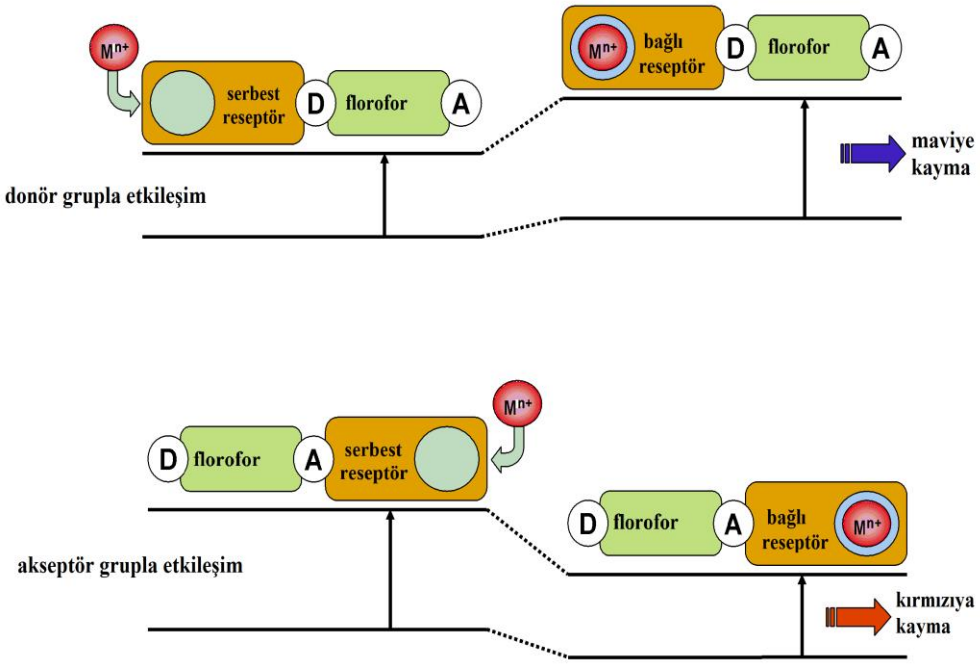
### 1.3.1.2. PCT Sensörler

Bu tür sensörlerde, florofor elektron çekici ve buna konjuge olan elektron verici (amino grubu gibi) grup içerebilir veya florofor elektron verici ve buna konjüge olan elektron çekici reseptör içerebilir. Molekül uyarıldığında donördan akseptöre molekül içi yük transferi gerçekleşir. Dipol momentteki son değişim floroforun mikro çevresine bağlı olan stoke kaymasına neden olur. Polarite propları buna dayanarak tasarlanmıştır. Katyonun donör veya akseptör kısımla etkileşmesi halinde floroforun fotofiziksel özelliklerinin değişmesi beklenir. Çünkü kompleksleşen katyon molekül içi yük transfer oranını etkiler (Valeur ve ark., 1993).

Şekil 1.5'te gösterildiği gibi, elektron verici olarak rol oynayan grup katyonla etkileştiğinde konjugasyon azaldığı için bu grubun elektron verici özelliği azalır, geçiş için daha çok enerji gerekir ve maviye kayma gözlenir. Buna karşılık katyon akseptör grupla etkileştiğinde bu grubun elektron çekici özelliğini artırır. Böylece absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma gözlenir ve molar absorpsiyon katsayısı artar. Prensipte floresans spektrumu absorpsiyon spektrumuyla aynı yönde kayar. Bu kaymalara ilaveten kuantum veriminde ve ömürlerinde çoğunlukla değişmeler gözlemlenir. Bütün bu fotofiziksel özellikler önemli derecede katyonun yüküne ve boyutuna bağlıdır (Valeur ve ark., 2000).

Katyon bağlandığı zaman meydana gelen fotofiziksel değişiklik yük dipol etkileşimi açısından tanımlanabilir (Löhr, 1985). Uyarılmış olanın dipol momenti temel halin dipol momentinden daha büyüktür. Sonuç olarak katyon donör grupla etkileştiğinde, katyon ile uyarılmış hal temel halden daha kararsız olur ve absorpsiyon ve emisyon spektrumunun maviye kayması beklenir. Bu durumun aksine katyon akseptör grupla etkileştiğinde uyarılmış hal temel halden daha kararlı olur ve sonuçta

absorpsiyon ve emisyon spektrumunun kırmızıya kayması beklenir. (Valeur ve Leray, 2000).




**Şekil 1.5.** PCT sensörlerde bir katyonun elektron veren veya alan grupla etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar

### 1.3.1.3. Excimer Sensörler

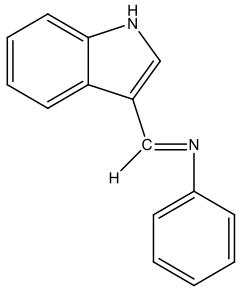
Antrasen ve piren gibi bazı floroforlar excimer (uyarılmış dimer) oluşturabilir. Uyarılmış molekül uyarılmış hal süresi içerisinde diğer bir uyarılmış moleküle yaklaşabilir. Bu durumda bir monomer bandı ve daha uzun dalga boyunda yayvan görünümlü bir excimer band olmak üzere iki band gözlemlenir (Valeur ve ark., 2000).

Floroiyonofor katyon kompleksleşmesiyle karşılıklı mesafeden etkilenen iki florofor içerdiğinde, bu katyonu tanıma monomer/excimer floresans şiddeti oranından denetlenebilir (Valeur ve ark., 2000).

# KAYNAK ARAŞTIRMASI

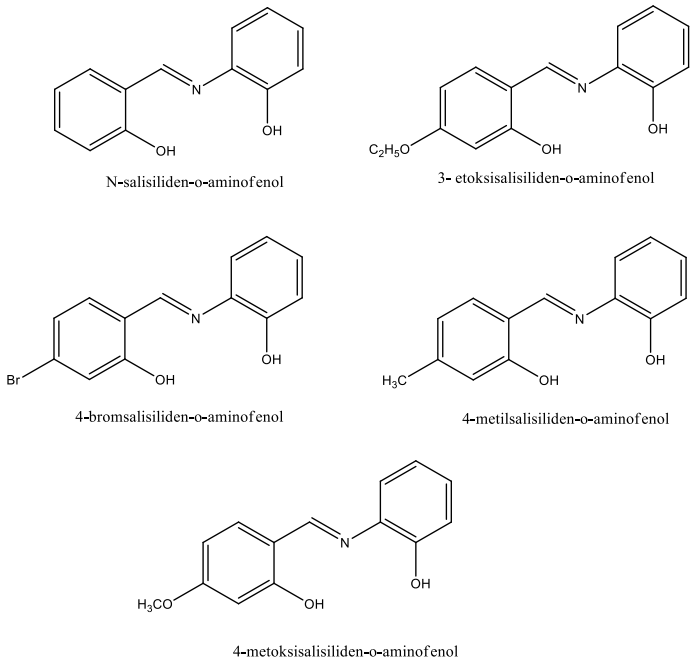
## 2.1. Literatür Araştırması

Kurnaz (2009) yapmış olduğu çalışmada, indol-3-karbaldehit ve anilinin kondensasyon reaksiyonundan fenilimino-3-indolkarbaldehit ligandı (Şekil 2.1) sentezlemiştir. Bu ligandın Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal kompleksleri elde etmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları, molar iletkenlik, magnetik susseptibilite, FT-IR, UV-Vis, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR spektroskopisi ve termal analiz teknikleri kullanılarak karakterize etmiştir (Kurnaz, 2009).



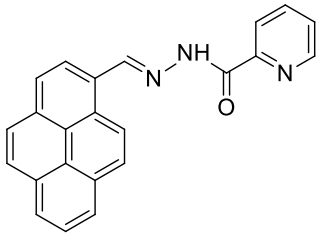

**Şekil 2.1**. Fenilimino-3-indolkarbaldehit ligandının yapısı

Tuna (2010) yaptığı çalışmada, [N-salisiliden-o-aminofenol, 3- etoksisalisiliden-o-aminofenol, 4-bromsalisiliden-o-aminofenol, 4-metilsalisiliden-o-aminofenol, 4-metoksisalisiliden-o-aminofenol ] ligantlarını (şekil 2.2) sentezleyerek bu schiff bazı ligandları ile $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ asetatları reaksiyona sokularak 20 farklı kompleksi mutlak EtOH'de sentezlemiştir. Schiff bazları ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, UV-Vis, manyetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bütün komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ve fenolik oksijenden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı ve bütün kompleksler için M:L oranının 1:2 olduğu görülmüştür (Tuna, 2010).



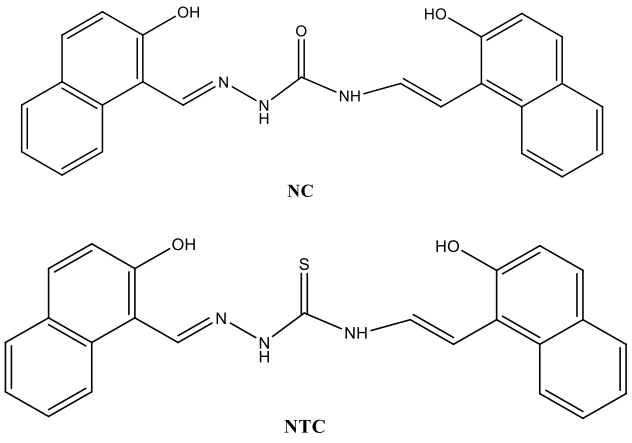

**Şekil 2.2.** N-salisiliden-o-aminofenol ve türevlerinin yapısı

Wu ve arkadaşları (2011) yeni pikolinhidrazit içeren piren türevini (Şekil 2.3) metal iyonu tanımak için sensör olarak tasarlamıştır. Kemosensör iki parçadan oluşmaktadır: piren kısmı raportör olarak ve pikolinhidrazit kısmı metal iyon bağlayan birim olarak görev yapmaktadır. Kemosensör 1-pirenkarboksaldehit hidrazon ve pikolinil klorür arasındaki reaksiyonla sentezlenmiştir. Kemosensör, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden piren'e elektron transferiyle (PET) meydana gelen floresans sönümlemeden dolayı zayıf floresans göstermiştir. Kemosensöre metal iyonu bağlanmasıyla PET engellenmiş ve floresans artışı gözlenmiştir. Kemosensörün sulu ortamda $Cu^{2+}$'ye karşı yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. $Cu^{2+}$ varlığında kemosensörün floresansı önemli oranda arttırdığı gözlenmiştir. Floresans mikroskop deneyleri kemosensörün canlı hücrelerde $Cu^{2+}$ tanınması için floresans prop olarak kullanılabileceğini görülmüştür (Wu ve ark., 2011).



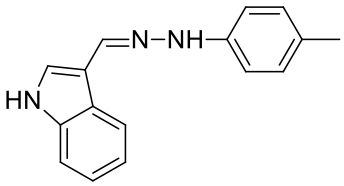
**Şekil 2.3.** Pikolinhidrazit içeren piren türevi.

Maity ve ark. (2011) 2-hidroksi naftaldehit ile üre ve tiyoürenin kondensasyon reaksiyonundan bis[(2-hidroksinaftil)metilen]karbonikdihidrazit (NC) ve bis[(2-hidroksinaftil)metilen] karbonotiyoik dihidrazit (NTC) Schiff bazı ligantlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.4). İki schiff bazı ligandı alüminyum varlığında mavi renkli şiddetli floresans artışı göstermiştir. Bu çalışmada $Al^{3+}$ iyonu tayininde kullanılan sensör oldukça ekonomik, basit ve kolay bir sentetik yolla elde edilmiştir. Çalışmada NT ve NTC ligandları tasarlamak için iki sinyal iletiminden faydalanılmıştır. Bunlar şelatlaşma ile artan floresans ve C=N izomerizasyonunun kısıtlanması. Elde edilen sensör moleküler $Al^{3+}$ iyonunu diğer yarışan çoğu metal iyonu varlığında tayin edebilmektedir.



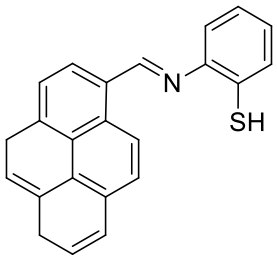

**Şekil 2.4.** Bis[(2-hidroksinaftil)metilen]karbonikdihidrazit (NC) ve bis[(2- hidroksinaftil)metilen] karbonotiyoik dihidrazit (NTC)

Yapılan bir başka çalışmada indol hidrazon reseptörü (Şekil 2.5) florür anyonu için kolorimetrik ve turn-on floresans sensör olarak tasarlanmıştır. Bu indol hidrazon reseptörü tek basamaklı kondensasyon aracılığıyla sentezlenmiştir. Benesi-Hildebrand eşitliği florür anyonu ile 1:1 oranında etkileştiğini göstermiştir. Tetrabütilamonyumhidroksit ile yapılan $^{1}H$ NMR titrasyon deneyleri florür anyonları eklendiğinde deprotonlanmanın olduğunu göstermiştir (Shao ve ark., 2011).



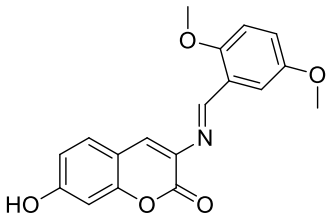

**Şekil 2.5.** İndol hidrazon reseptörü

Chellappa ve ark. (2012) yaptığı çalışmada, $Hg^{2+}$ iyonu varlığında dikkate değer oranda floresans şiddetinde artma gösteren ve diğer metal iyonları yanında $Hg^{2+}$ iyonuna karşı yüksek seçimliliği olan yeni piren bağlı floresans kemosensör dizayn ederek sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.6). Bu çalışma $Hg^{2+}$ 'ye karşı yüksek seçicilik ve duyarlık ile beraber floresans şiddetinde 12 kat artma gözlenmiştir. $Hg^{2+}$ ilavesiyle UV lamba altında çıplak gözle gözlemlenebilen belirgin şekilde renk değişimi göstermiştir (Chellappa ve ark., 2012).




**Şekil 2.6.** Piren temelli reseptör molekül

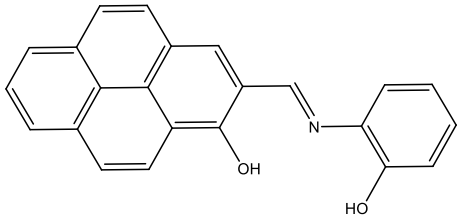
García-Beltrán ve Cassels (2012) çalışmasında, kumarin bağlı turn-on floresans bir sensör sentezlemişlerdir (Şekil 2.7). Bu bileşik $Cu^{2+}$ 'ye yüksek seçicilik göstermiştir. Benesi-hildebrand ve job plots metodları ile ligand:$Cu^{2+}$ kompleks stokiyometrisinin 2:1 olduğu belirlenmiştir.




**Şekil 2.7.** Kumarin temelli reseptör molekül

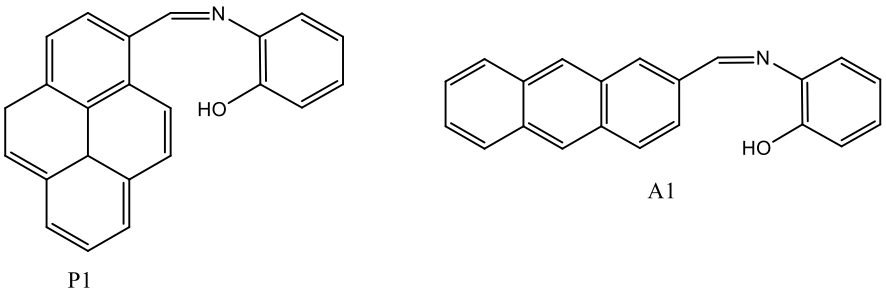
$Zn^{2+}$ metaline seçicilik gösteren, hidroksiprene dayalı yeni bir sensör dizayn edilerek sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Bu bileşiğin $Zn^{2+}$ varlığında 498nm'de UV-Vis spektrumunda yeni bir absorbsiyon piki gösterdiği gözlenmiştir. İki fenol grubunun piren ve fenil birimleri üzerinde, ayrıca konjüge hidrazon grubu ile birleşmesi $Zn^{2+}$ iyonu için bir bağlanma paketi meydana getirmiştir. Bu sebeple 1-hidroksipiren-2-karbaldehitin metal iyonlarının kolorimetrik ve florimetrik olarak tanınması için çeşitli

ligandlar ortaya çıkaracak eşsiz bir platform olabileceği öne sürülmüştür (Choi ve ark., 2012)



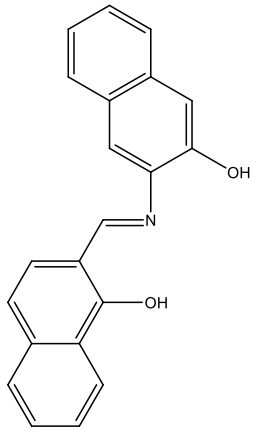

**Şekil 2.8.** Hidroksipiren temelli reseptör molekül

Shellaiah ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada piren ve antrasene bağlı yeni P1 ve A1 schiff bazlarını sentezlemişlerdir (Şekil 2.9) ve sırasıyla $Cu^{2+}$ ve $Fe^{3+}$ iyonlarına karşı floresans turn-on sensör olarak tepki verdiklerini tespit etmişlerdir. UV-vis titrasyonuna dayalı job plots yöntemiyle sensörün kompleksleşme stokiyometrisi 2:1 olarak belirlenmiştir.




**Şekil 2.9.** Antrasene bağlı yeni P1 ve A1 schiff bazları

Jang ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada florimetrik ve kolorimetrik özellik gösteren hidroksinaftiladehit temelli kemosensörü tek aşamalı bir prosedürle sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). Sentezlezlenen kemosensör çözeltisinin rengi $Al^{3+}$ bağlanmasıyla sarıdan turuncuya değişim gösterdiğini ve asetonitril içinde $Al^{3+}$ bağlanmasıyla kırmızıya kaymanın arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, bu molekül asetonitril içerisinde iyon-destekli bir oksidasyon reaksiyonu aracılığıyla $Cu^{2+}$ iyonlarını seçici olarak tespit edebilmektedir. Çözeltinin renginde sarıdan koyu maviye doğru seçici bir değişim ve floresans şiddetinde de sönme meydana gelmiştir.




**Şekil 2.10.** Hidroksinaftiladehit temelli reseptör molekül

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller

Bu çalışmada sentez işleminde kullanılan kimyasal maddeler ve organik çözücüler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka şirketlerinden temin edildi. Ticari olan kimyasal maddeler ön saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Reaksiyonlar, önceden silika jel ile kaplanmış tabakalar (Merck 60 Kieselgel F 254) kullanılarak UV lambası altında izlendi.

Sentezlenen bileşiklerin $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$ çözücüsü kullanılarak alındı NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. Kaynama noktası basit destilasyon düzeneği ile tayin edildi. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 spektrofotometresinden alındı.

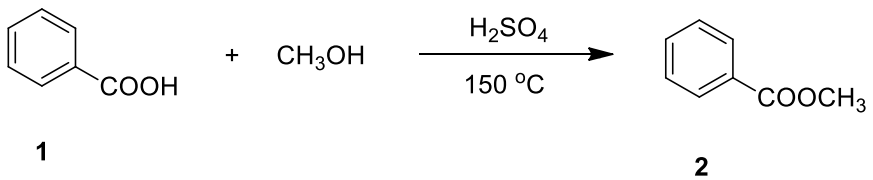
## 3.2. Sentezler

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin bazıları literatürde belirtilen metotlara göre, literatürde bulunmayan bileşikler ise bilinen reaksiyonlardan faydalanarak hazırlandı.

### 3.2.1. Metil benzoat (2)

Bu bileşik Erdik (2000) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi.

250 mL hacimli bir balona benzoik asit (**1**) (20 gr) ve metanol (100 mL) alındı. Üzerine buz banyosunda damla damla $H_2SO_4$ (5 mL) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında 150 $^{o}$C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metanol uzaklaştırıldı. Kalıntının üzerine kloroform (40 mL) ve su (80 mL) ilave edilerek fazlar ayrıldı. Organik faz doygun sodyum bikarbonat çözeltisi (3×10 mL) ile yıkandı. Organik faz $Na_2SO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı.




**1** **2**

Verim: 11,664 g (%52)

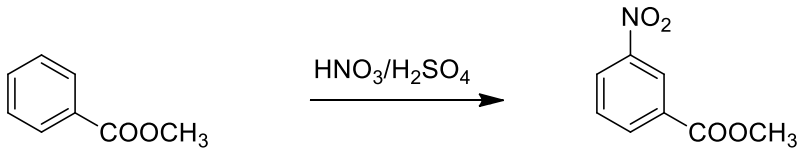
Kn: 198-199 $^{o}$C (760 mmHg)

$^{1}$H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02-7.97 (m, 2H, ArH), 7.47-7.32 (m, 3H, ArH), 3.83 (s, 3H, -$OCH_3$).

### 3.2.2. Metil 3-nitro benzoat (3)

Bu bileşik Erdik (2000) tarafından belirtilen metoda göre sentezlendi.

0 $^{o}$C'de balona alınan $H_2SO_4$ (13 mL) üzerine damla damla metil benzoat (**2**) (7,34 g, 53,97mmol) ilave edildi. Çözeltiye önceden soğutulmuş $HNO_3$ (13 mL) ve $H_2SO_4$ (13 mL) karışımı damla damla ilave edildi ve 15 dk 0 $^{o}$C'de daha sonra 15 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım buz üzerine döküldü ve oluşan katı süzüldü. Daha sonra katı metanol (13 mL) ile karıştırıldı süzüldü ve metanolle yıkandı. Ürün açık havada kurutuldu.




**2** **3**

Verim: 6,94g (%71,3)

En: 78 $^{o}$C

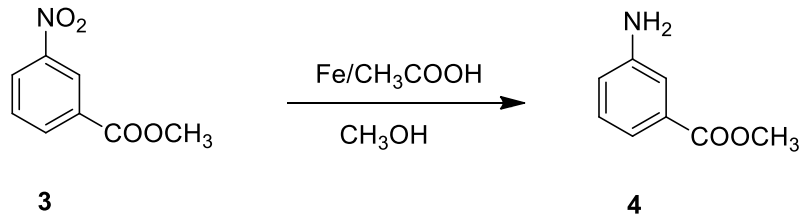
$^{1}$H NMR (400 MHz, DMSO-$d_6$): δ 8.61-8.55 (m, 1H, ArH), 8.49-8.45 (m, 1H, ArH), 8.36-8.30 (m, 1H, ArH), 7.81 (t, $J$ = 8.00 Hz, 1H, ArH), 3.90 (s, 1H, $OCH_3$)

### 3.2.3. Metil-3-amino benzoat (4)

Bu bileşik literatürde önceden sentezlenmesine rağmen kendi oluşturduğumuz prosedür üzerine sentezlenmiştir.

100 mL hacimli bir balona 3-nitro metil benzoat (**3**) (4,4 g, 24,29 mmol) ve demir tozu (10,40g, 158,8 mmol) ilave edildi. Üzerine metanol (40 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında 30 dk kaynatıldı. Daha sonra üzerine $CH_3COOH$ (9 mL) ilave edildi ve 1 saat daha kaynatılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sıcaklık

kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Daha sonra çözelti bazik olana kadar $NaHCO_3$ ilave edildi ve $CHCl_3$ (2×10 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz $Na_2SO_4$ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün açık havada kurutuldu.




**3** **4**

Verim: 2,85g (%77,6)

En: 52 $^oC$

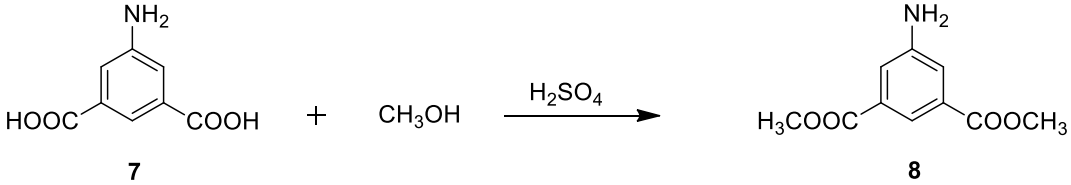
$^1H$ NMR (400 MHz, DMSO-$d_6$): 7.18-7.16 (m, 1H, ArH), 7.14-7.05 (m, 2H, ArH), 6.81-6.73 (m, 1H, ArH), 5.37 (s, 1H, $NH_2$), 3.77 (s, 1H, $OCH_3$)

FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ $cm^{-1}$) 3468, 3454, 3371, 3229 ($NH_2$), 2996, 2949 (C-H), 1692 (C=O), 1631, 1599, 1585 (C=C).

### 3.2.4. Dimetil 5-amino izoftalat (8)

Bu bileşik Malik (2013) tarafından belirtilen yönteme göre sentezlendi.

5-Amino izoftalik asit (**7**) (2.0 g, 11,04 mmol) metanol (50 mL) içerisinde çözüldü ve çözeltinin sıcaklığı 0 $^oC$'ye düşürüldü. Üzerine $H_2SO_4$ (2 mL) damlatılarak ilave edildi ve 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra kalıntıya su (50 mL) ilave edildi, $NaHCO_3$ ile 2 kez yıkandı ve süzüldü. Ürün açık havada kurutuldu.




**7** **8**

Verim: 1.91g (%83)

En: 178 $^oC$

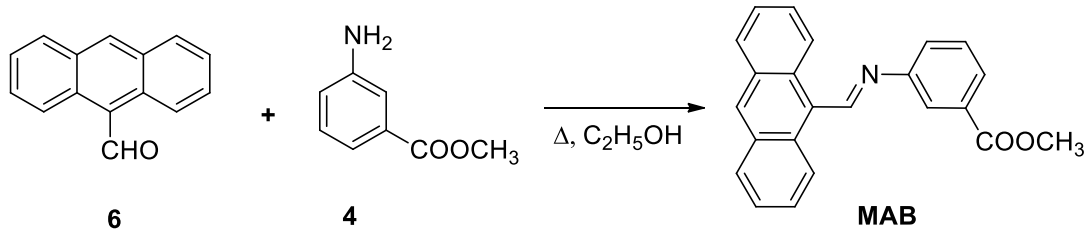
$^1H$ NMR (400 MHz, *CDCl*$_3$): δ 8.05 (t, 1H), 7.51 (d, *J* = 1.32 Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 3.91 (s, 6H)

FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ $cm^{-1}$) 3458, 3365, 3219 ($NH_2$), 2951 (C-H), 1699 (C=O), 1628, 1603 (C=C).

### 3.2.5. Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat (MAB)

Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi.

3-Amino metil benzoat (**4**) (1.0 g , 6,615 mmol) ve antrasen 9-karbaldehit (**6**) (0,455 g , 2,205 mmol) karışımının üzerine etanol (40 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında 60 $^oC$ sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Meydana gelen sarı renkli katı süzüldü, eter ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.




**6** **4** **MAB**

Verim: 1,12 gr (%50)

En: 162-163 $^oC$

$^1H$ NMR (400 MHz, *CDCl₃*): δ 9.71 (s, 1H, CH=N), 8.77 (d, *J* = 8.82 Hz, 2H, Ar-H), 8.57 (s, 1H, Ar-H), 8.09 (t, *J* = 1.65 Hz, 1H, Ar-H), 8.07-8.03 (m, 2H, Ar-H), 8.01 (td, *J* = 7.49, 1.46 Hz, 1H, Ar-H), 7.66-7.45 (m, 6H, Ar-H), 3.98 (s, 3H, $OCH_3$).

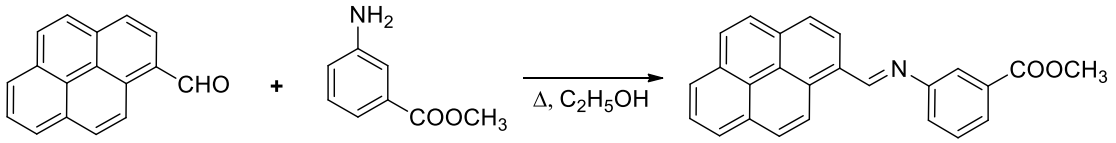
$^{13}C$ NMR (100 MHz, *CDCl₃*): δ = 166.9, 160.9, 152.8, 131.3, 131.2, 130.7, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 127.5, 127.2, 126.2, 125.5, 124.6, 121.4, 52.3.

FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ $cm^{-1}$) 2998, 2951 (C-H), 1712 (C=O), 1623 (C=N), 1603, 1576 (C=C).

### 3.2.6. Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat ( MPB)

Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi.

Metil 3-aminobenzoat (**4**) (0,5 g, 3,3 mmol) ve piren 1-karboksaldehit (**5**) (0,76 g, 3,3 mmol) karışımının üzerine etanol (20 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında 60 $^{o}$C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Meydana gelen sarı renkli katı süzüldü, eter ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.




**5** **4** **MPB**

Verim: 0,93 g (%77,5)

En: 127-128 $^{o}$C

$^{1}$H NMR (400 MHz, *CDCl*$_3$): 9.43 (s, 1H, CH=N), 8.97 (d, *J* = 9.32 Hz, 1H, Ar-H), 8.69 (d, *J* = 8.08 Hz, 1H, Ar-H), 8.29-7.90 (m, 9H, Ar-H), 7.67-7.43 (m, 2H), 3.98 (s, 3H, $OCH_3$).

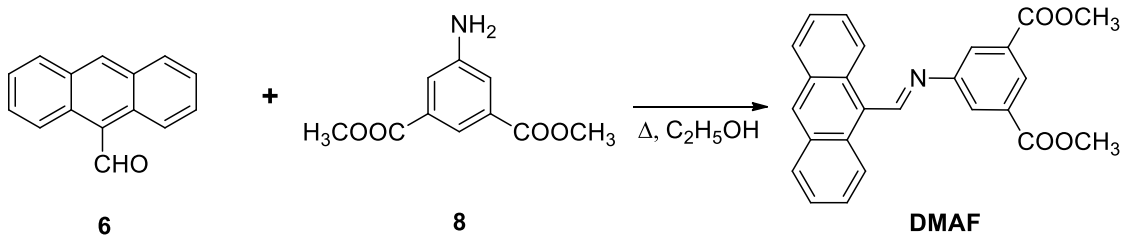
$^{13}$C NMR (100 MHz, *CDCl*$_3$): 167.0, 159.9, 152.9, 133.6, 131.3, 131.1, 130.6, 130.4, 129.3, 129.1, 129.1, 128.0, 127.4, 127.0, 126.9, 126.3, 126.2, 126.0, 125.0, 124.8, 124.5, 122.3, 121.5, 52.3.

FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ cm$^{-1}$) 3051, 2948, 2901, 2837 (C-H), 1713 (C=O), 1611 (C=N), 1592, 1572, 1539 (C=C).

### 3.2.7. Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat (DMAF)

Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi.

Dimetil 5-amino izoftalat (**8**) (0,5 g, 2,39 mmol) ve antrasen 9-karbaldehit (**6**) (0,16 g, 0,796 mmol) karışımının üzerine etanol (20 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında 60 $^{o}$C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Meydana gelen sarı renkli katı süzüldü, eter ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.




**6** **8** **DMAF**

Verim: 0,52 g (%55)

En: 194-195 $^{o}$C

$^{1}$H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*): 9.71 (s, 1H, CH=N), 8.78 (d, *J* = 8.90 Hz, 2H, Ar-H), 8.63 (t, *J* = 1.54, 1.54 Hz, 1H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, Ar-H), 8.25 (d, *J* = 1.54 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (dd, *J* = 8.40, 0.67 Hz, 2H, Ar-H), 7.63-7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.55-7.49 (m, 2H, Ar-H), 4.00 (s, 6H, $OCH_3$)

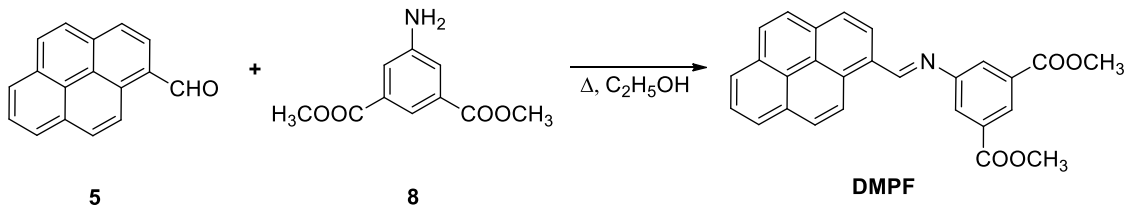
$^{13}$C NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*): 166.1, 161.6, 153.1, 131.7, 131.6, 131.2, 130.8, 129.2, 128.0, 127.7, 126.3, 126.1, 125.5, 124.5, 52.6

FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ cm$^{-1}$) 3090, 3047, 2955 (C-H), 1720 (C=O), 1620 (C=N), 1576, 1551, 1520 (C=C).

### 3.2.8. Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat (DMPF)

Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi.

Dimetil 5-amino izoftalat (**8**) (0,50 g, 3,3 mmol) ve piren 1-karboksaldehit (**5**) (0,25 g, 1,1 mmol) karışımının üzerine etanol (20 mL) ilave edildi ve geri soğutucu altında 60 $^{o}$C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı. Meydana gelen sarı renkli katı süzüldü, eter ile birkaç defa yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu.




**5** **8** **DMPF**

Verim: 0,455g (%45)

En: 205-206 $^{o}$C

$^{1}$H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*): 9.42 (s, 1H, CH=N), 9.00 (d, J = 9.34 Hz, 1H, Ar-H), 8.66 (d, J = 8.11 Hz, 1H, Ar-H), 8.58 (t, J = 1.54 Hz, 1H, Ar-H), 8.25-8.11 (m, 7H, Ar-H), 8.07-7.99 (m, 2H, Ar-H), 4.00 (s, 6H, $OCH_3$)

$^{13}$C NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*): 166.1, 160.7, 153.0, 133.8, 131.6, 131.1, 130.7, 130.4, 129.3, 129.3, 127.8, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1, 126.4, 126.4, 126.3, 126.1, 125.0, 124.7, 124.4, 122.3, 119.7, 52.5.

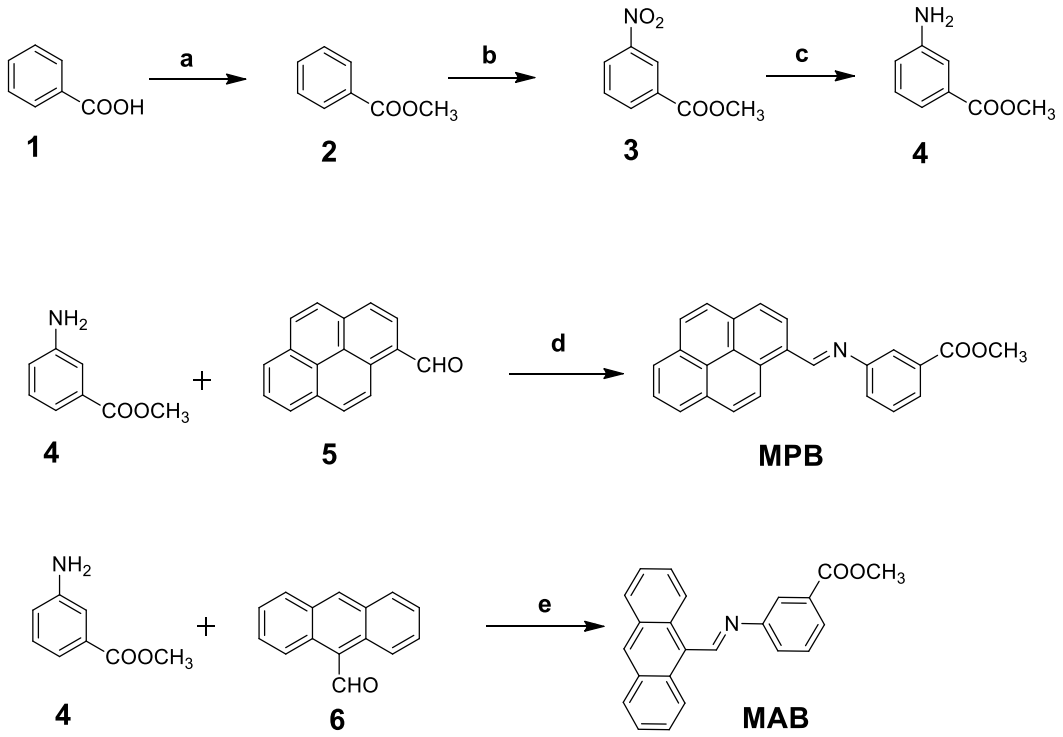
FT-IR (ATR-katı, $\upsilon_{max}$ $cm^{-1}$) 3037, 2958 (C-H), 1724 (C=O), 1613 (C=N), 1578, 1538 (C=C).

# 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Bileşiklerin Sentezi

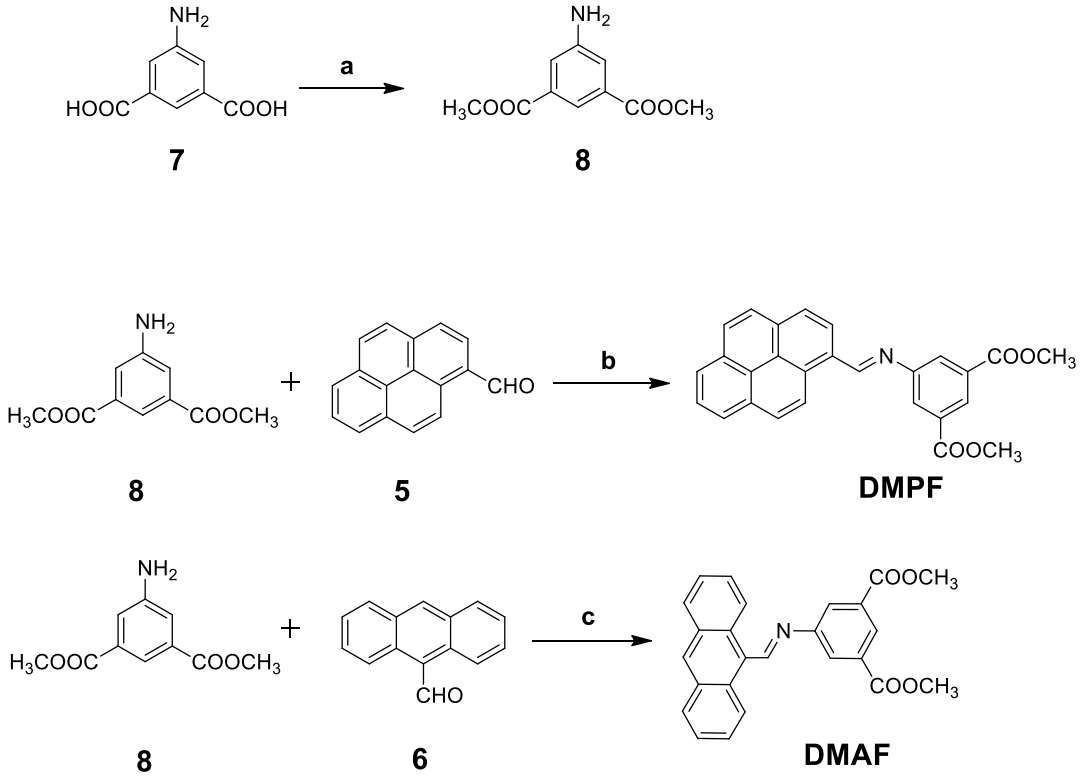
Bu çalışmada metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde floresans sensör olarak kullanılabilecek antrasen ve piren temelli yeni schiff bazı türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin hazırlanmasındaki aşamalar, benzoik asitin metil benzoata dönüştürülmesi, nitrolanması ve indirgenmesi, dimetil amino izoftalik asitin dimetil amino izoftalata dönüştürülmesi, hazırlanan iki amin bileşiğinin antresen ve piren aldehit ile kondenzasyon reaksiyonu ile schiff bazı oluşturmasıdır.

Monoester fonksiyonu taşıyan bileşik grubu, **MAB** ve **MPB** sensör moleküllerini ve ilgili ara ürünleri elde etmek için şekil 4.1'de verilen sentetik aşamalar izlendi. İlk basamakta benzoik asit metanol ile esterleştirilerek %52 verimle metil benzoat **(1)** sentezlenmiştir. İkinci basamakta metil benzoat nitrolanarak 3-nitro metil benzoat **(2)** elde edildi. Bu bileşikteki nitro grubu Fe/$CH_3COOH$ ile %77,6 verimle indirgenerek metil 3-amino benzoat **(3)** elde edildi. Metil 3-amino benzoat, sırasıyla piren 1-karboksaldehit veya antresen aldehit ile etkileştirilerek sırasıyla **MPB** ve **MAB** schiff bazları elde edildi.




**Şekil 4.1.** a)MeOH, $H_2SO_4$; b) MeOH, $H_2SO_4$.$HNO_3$; c) MeOH, Fe/$CH_3COOH$; d) EtOH, e)EtOH,

Diğer taraftan **DMAF** ve **DMPF** sensör moleküllerini ve ara ürünlerini elde etmek için şekil 4.2'de verilen sentetik aşamalar izlendi. İlk basamakta 5-amino izoftalik asit esterleştirilerek %83 verimle dimetil 5-amino izoftalat sentezlendi. Elde edilen amin bileşiği piren 1-karboksaldehit veya 9-antraldehit ile etkileştirilerek sırasıyla **DMAF** ve **DMPF** schiff bazları elde edildi.




**Şekil 4.2.** a) MeOH, $H_2SO_4$; b) EtOH; c) EtOH

## 4.2. Bileşiklerin Karakterizasyonu

Bileşiklerin yapıları $^{1}H$, $^{13}C$, APT, COSY NMR ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatıldı. İlgili spektrumlar ekte sunulmuştur. Literatürde önceden sentezlenen bileşiklerin sadece $^{1}H$ NMR, FT-IR analiz sonuçları ve ilgili fiziksel sabitleri verildi. Literatürde bulunmayan yeni bileşiklerin $^{1}H$ NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten $^{13}C$, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi.

Çıkış bileşiği, benzoik asit (**1**) ilk olarak metil benzoata (**2**) dönüştürüldü. Metil benzoatın yapısı $^1$H NMR spektrumunda δ 3.83 ppm de ester fonksiyonunda bulunan metoksi grubuna (-$OCH_3$) ait sinyalinin gözlenmesi ile doğrulandı. Aromatik protonlara ait sinyaller ise δ 8.02-7.97 ve 7.47-7.32 ppm aralıklarında multiplet olarak gözlendi. Bu aşamadan sonra metil benzoat (**2**) nitrolanarak metil 3-nitrobenzoat'a (**3**) dönüştürüldü. Bileşiğin yapısı $^1$H NMR spektrumu ile incelendiğinde, aromatik proton sinyalleri elektron çekici nitro grubunun etkisiyle aşağı alana kayarak δ 8.61-8.55, 8.49-8.45 ve 8.36-8.30 ppm'de multiplet, 7.81 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde metoksi grubuna (-$OCH_3$) ait sinyal δ 3.90 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Daha sonra nitro grubunun indirgenmesiyle elde edilen metil 3-aminobenzoat'ın (**4**) yapısı, spektrumu incelendiğinde elektron verici amin grubunun etkisi ile aromatik proton sinyalleri δ 7.18-7.16, 7.14-7.05 ve 6.81-6.73 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. Amino grubuna ait olan sinyal ise δ 5.37 ppm'de yayvan olarak gözlenmiştir. İnfrared spektrumunda ise amino grubuna ait gerilme titreşim bantları 3468, 3454, 3371 ve 3229 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir. Ester karbonil grubuna ait titreşim bandı ise 1692 $cm^{-1}$'de şiddetli olarak gözlenmiştir.

5-Amino izoftalik asitin (**7**) esterleşmesiyle elde edilen dimetil 5-amino izoftalatın (**8**) yapısı, $^1$H NMR spektrumunda, δ 8.05, 7.51 ve 7.26 ppm'de aromatik proton sinyallerinin ve δ 3.91 ppm'de ester fonksiyonundaki metoksi grubuna ait proton sinyallerinin gözlenmesi ile doğrulanmıştır. Amino grubuna ait sinyal ise gözlenememiştir. İnfrared spektrumu incelendiğinde, amino gurubunun varlığını gösteren N-H gerilme titreşim bandları 3458, 3365 ve 3219 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir. Ester karbonil grubunun varlığına işaret eden titreşim bandları ise 1699 $cm^{-1}$'de şiddetli olarak gözlenmiştir.

9-Antraldehit (**6**) ve metil 3-amino benzoat (**4**) bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen **MAB** bileşiğinin $^1$H NMR spekturumu incelendiğinde, δ 3.98 ppm de gözlenen singlet sinyalin ester grubunda bulunan $OCH_3$ protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Aromatik proton sinyalleri, δ 7.45 ve 8.77 ppm aralığında çeşitli yarılmalar ile gözlenmiştir. δ 9.71 ppm'de gözlenen singlet sinyalin ise imin grubuna (CH=N) ait olduğu belirlenmiştir. İntegrasyon değerleri de birbirleri ile uyum içerisindedir. **MAB** bileşiğinin FT-IR spekturumu incelendiğinde, 1623 $cm^{-1}$ frekansla gözlenen bandın imin grubuna (C=N) ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca giriş maddelerinden metil-3-aminobenzoatın amino grubuna ait bandların ve 9-antraldehitin karbonil grubuna ait bandın gözlemlenmemesi de bileşiğin elde edildiğini

göstermektedir. Bunlara ilaveten, ester grubuna ait olan karbonil (C=O) bandı şiddetli bir şekilde 1712 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1603 ve 1576 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik C-H titreşimleri ise 2998 ve 2951 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. $^{1}H$ NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten $^{13}C$, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi.

9-Antraldehit (**6**) ve dimetil 5-aminoizoftlat (**8**) bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen **DMAF** bileşiğinin $^{1}H$ NMR spekturumu incelendiğinde, δ 4.00 ppm de gözlenen singlet sinyalin ester grubunda bulunan $OCH_3$ protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Aromatik proton sinyalleri δ 7.49 ve 8.78 ppm aralığında çeşitli yarılmalar ile gözlenmiştir. δ 9.71 ppm de gözlenen singlet sinyalin ise imin grubuna (CH=N) ait olduğu belirlenmiştir. İntegrasyon değerleri de birbirleri ile uyum içerisindedir. **DMAF** bileşiğinin FT-IR spekturumu incelendiğinde, 1620 $cm^{-1}$ frekansla gözlenen bandın imin grubuna (C=N) ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca giriş maddelerinden dimetil 5-aminoizoftalatın amino grubuna ait bandların ve 9-antraldehitin karbonil grubuna ait bandın gözlemlenmemesi de bileşiğin elde edildiğini göstermektedir. Bunlara ilaveten, ester grubuna ait olan karbonil (C=O) bandı şiddetli bir şekilde 1720 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1576, 1551 ve 1520 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik C-H titreşimleri ise 3090, 3047 ve 2955 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. $^{1}H$ NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten $^{13}C$, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi.

Metil 3-amino benzoat (**4**) ve piren 1-karboksaldehit (**5**) bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen **MPB** bileşiğinin $^{1}H$ NMR spekturumu incelendiğinde, δ 3.98 ppm de gözlenen singlet sinyalin ester grubunda bulunan $OCH_3$ protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Aromatik proton sinyalleri δ 7.43 ve 8.97 ppm aralığında çeşitli yarılmalar ile gözlenmiştir. δ 9.43 ppm de gözlenen singlet sinyalin ise imin grubuna (CH=N) ait olduğu belirlenmiştir. İntegrasyon değerleri de birbirleri ile uyum içerisindedir. **MPB** bileşiğinin FT-IR spekturumu incelendiğinde, 1611 $cm^{-1}$ frekansla gözlenen bandın imin grubuna (C=N) ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca giriş maddelerinden metil 3-amino benzoatın amino grubuna ait bandların ve piren 1-karboksaldehitin karbonil grubuna ait bandın gözlemlenmemesi de bileşiğin elde edildiğini göstermektedir. Bunlara ilaveten, ester grubuna ait olan karbonil (C=O) bandı şiddetli bir şekilde 1713 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1592, 1572 ve 1539 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik C-H titreşimleri ise 3051,

2948, 2901 ve 2837 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. $^{1}H$ NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten $^{13}C$, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi.

Dimetil 5-amino izoftalat (**8**) ve piren 1-karboksaldehit (**5**) bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen **DMPF** bileşiğinin $^{1}H$ NMR spekturumu incelendiğinde, δ 4.00 ppm de gözlenen singlet sinyalin ester grubunda bulunan $OCH_3$ protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Aromatik proton sinyalleri δ 7.99 ve 9.00 ppm aralığında çeşitli yarılmalar ile gözlenmiştir. δ 9.42 ppm de gözlenen singlet sinyalin ise imin grubuna (CH=N) ait olduğu belirlenmiştir. İntegrasyon değerleri birbirleri ile uyum içerisindedir. **DMPF** bileşiğinin FT-IR spekturumu incelendiğinde, 1613 $cm^{-1}$ frekansla gözlenen bandın imin grubuna (C=N) ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca giriş maddelerinden Dimetil 5-amino izoftalatın amino grubuna ait bandların ve piren 1-karboksaldehitin karbonil grubuna ait bandın gözlemlenmemesi de bileşiğin elde edildiğini göstermektedir. Bunlara ilaveten, ester grubuna ait olan karbonil (C=O) bandı şiddetli bir şekilde 1724 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1578 ve 1538 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. Aromatik C-H titreşimleri ise 3037 ve 2958 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir. $^{1}H$ NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten $^{13}C$, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklendi.

### 4.3. Spektrofotometrik Analizler

Cu(II) iyonu ağır metal iyonları arasında Fe(II) ve Zn(II) iyonlarından sonra insan vücudunda en çok bulunan üçüncü elementtir. Bundan dolayı Cu(II) iyonun belirlenmesi oldukça ilgi görmektedir(Kim ve ark, 2008 ; Malkondu ve ark, 2014). Cu(II) iyonu bütün canlı organizmalar için elzem olan dioksijenin aktivasyonunu tetikler ve birçok metaloenzim için önemli bir kofaktördür. Bakır ayrıca demir absorbsiyonunda, redox proseslerinde ve çeşitli enzim aktivitelerinde rol oynar (Krämer,1998; Lovstad,2004).

Bakır canlı organizmalar için temel bir element olmasına rağmen, yüksek konsantrasyon seviyelerinde tehlikelidir (Malyankar ve ark.,1991; Bull ve ark.,1993). Metal iyon seviyelerini ölçmek için indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi,indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektroskopisi , atomik absorbsiyon/emisyon spektroskopisi ve voltametri gibi bazı metotlar uygulanmaktadır(Liu ve ark.,2005; Becker ve ark.,2007). Bu metotların çoğu etkinlik

açısından farklıdır ve düşük seçicilik, düşük hassasiyet geç cevap alma ve anlık gözlem yapamama gibi eksiklikleri bulunmaktadır. Ancak floresans metodu tıp, biyoloji ve çevresel kimya alanında daha pratik ve tercih edilen bir metot olmuştur (Que ve ark.,2008;Tsai ve ark.,2013). Metal iyon sensörlerin çoğu metal ile sensör birbirine bağlandığında enerji/elektron transferi veya spin-orbital etkileşmesi aracılığıyla floresans söndürücü olarak görev yapar (Chen ve ark.,2009 ; Varnes ve ark.,1972). Son zamanlarda, Cu(II) iyonu ile etkileştiğinde floresans artışına neden olan sensörlerin sayısı oldukça sınırlıdır(Hu ve ark.,2011;Yu ve ark.,2008).

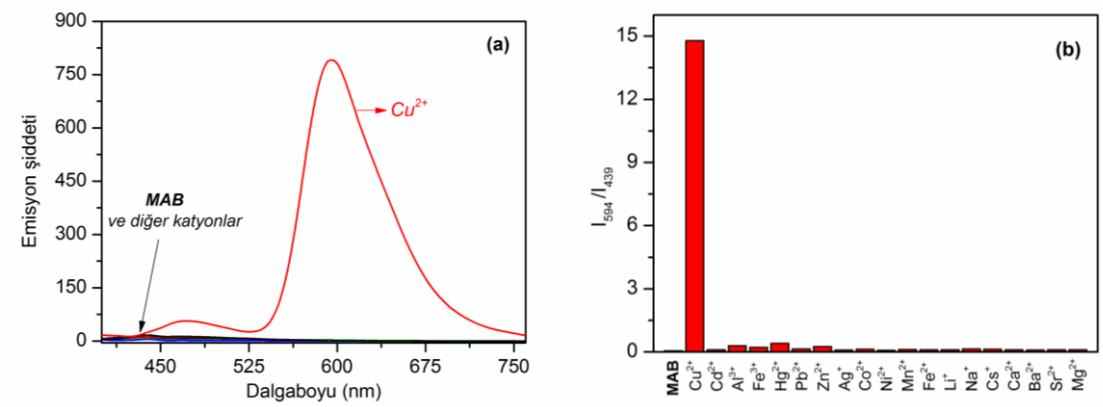
Molekülün kompleksleşmesiyle fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler tanıma proseslerinde oldukça ilgi çekmektedir. Bu değişiklikler, excimer / exciplex oluşumu veya yıkımı ve elektron transferi gibi çeşitli işlemlerdeki varyasyonlardan kaynaklanabilir(De silva ve ark.,1997;Prodi ve ark.,2000). Farklı analitleri algılamak için excimer / exciplex oluşumu veya yıkımı genellikle avantajlıdır. Excimer monomer emisyon oranı önemli derecede host-guest arasındaki stokiyometriye bağlı olduğundan dolayı, bazı kemosensörler bu orandan önemli ölçüde faydalanır. Orantısal sensörlerde, ortamdan gelen muhtemel girişimler bu iki emisyon bandının yapısal doğrulanmasıyla engellenebilir(Xu ve ark.,2010;Ingale ve ark.,2012). Emisyon özelliği çevresine bağlı olarak değiştiğinden dolayı, antrasen florofor olarak etkin bir şekilde uygulanmaktadır (Nishimura ve ark., 2008; Huang ve ark., 2010). İki antrasen kısmı arasındaki mesafeye bağlı olarak, oldukça farklı dalga boylarında mükemmel monomer ve excimer emisyon değişimleri meydana gelir. Excimer emisyon bandları monomer emisyonuna göre daha düşük enerjide maksimum yapan geniş bir floresans bandı ile karakteristik olarak gözlenir ve moleküler tanıma proseslerini daha doğru incelemek için bu band dikkate alınmalıdır (Sarkar ve ark., 2013; Kim ve ark., 2008). Antrasen birimleri arasındaki π-π etkileşimlerinin sonucunda antrasen içeren bileşiklerde host yönlendirmeli molekül için excimer oluşumu üzerinde oldukça çalışma olmasına rağmen moleküller arası excimer türlerinin oluştuğu az sayıda çalışma vardır (Praveen ve ark., 2012; Shellaiah ve ark., 2013). Antrasenin benzersiz fiziksel özelliklerini göz önüne alarak, belirli bir metal iyonu ile kendiliğinden düzenlenen antrasenil excimer türleri oluşturma yeteneğine sahip, oldukça basit fakat etkili bir metil antrasenilimin benzoat türevi **(MAB)** tasarladık.

**MAB** Şekil 4.1 'de belirtildiği gibi kolaylıkla sentezlendi. Metil 3-amino-benzoat benzoik asitten başlanarak hazırlandı. Fischer esterleştirme yöntemiyle benzoik asitten kantitatif verimle metil benzoat elde edildi. $HNO_3$ / $H2SO_4$ karışımında metil

benzoat nitrolama işlemiyle iyi bir verimle metil-3-nitrobenzoat elde edildi. Fe tozu/ AcOH ile metil 3-nitro-benzoatın indirgenmesi metil 3-aminobenzoat verdi. 9-karboksaldehit antrasen ile metil-3-aminobenzoat yoğuşturma reaksiyonuyla yüksek verimle **MAB**(metil benzoat anthracenylimine) elde edildi Ara maddeler ve son ürün yapıları $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR ve FT-IR tekniklerin kombinasyonu ile doğrulanmıştır.

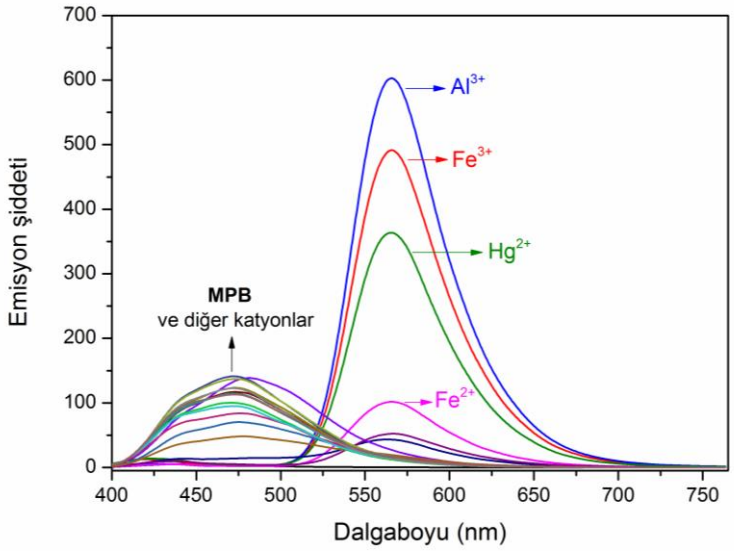
### 4.3.1. Floresans Analizleri

**MAB** reseptörünün çok sayıda metal iyonuna ($Li^{+}$, $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ag^{+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Al^{3+}$ ve $Fe^{3+}$) karşı sensör yeteneği oda sıcaklığında asetonitril içerisinde floresans spektroskopisi (λex = 388 nm) ile araştırılmıştır (Şekil 4.3). **MAB** reseptör birimi 3-aminobenzoat ile florofor birimi antrasen arasındaki oldukça etkin PET işlemine bağlı olarak 439 nm'de çok zayıf bir emisyon göstermektedir. On dokuz metal iyonu ile etkileşimi incelendiğinde, sadece $Cu^{2+}$ iyonunun farklı spektral değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. $Cu^{2+}$ iyonunun (5.0 ekivalent) ilavesi, 471 nm'de zayıf monomer ve 594 nm'de güçlü excimer bandı olmak üzere iki yeni bant oluşumuna sebep olmuştur. Bu durum $Cu^{2+}$ iyonlarının **MAB** ile güçlü bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Benzer koşullar altında, test edilen diğer metal iyonları emisyon üzerine kayda değer bir değişim yapmamıştır. **MAB**'ın $Cu^{2+}$ iyonlarını algılama indeksi ($I_{594}/I_{439}$) 14,8 iken diğer metal iyonları için bu değer 0,4'den daha az bulunmuştur. Dolayısıyla **MAB** diğer metal iyonlarıyla kıyaslandığında $Cu^{2+}$ iyonuna karşı yüksek seçicilik gösterdiği açıkça görülmektedir.

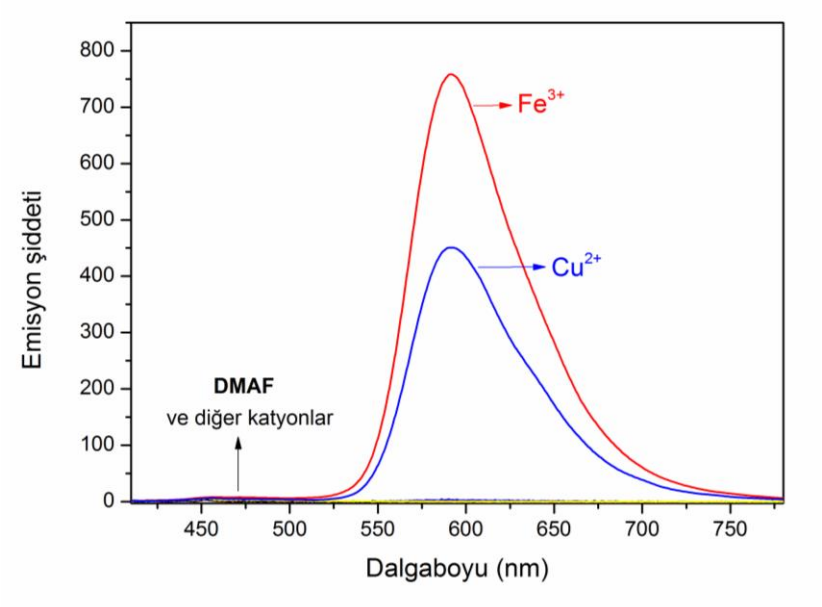



**Şekil 4.3.** (a) **MAB**'ın asetonitril çözeltisine (10.0 $\mu$M) 20 $^{o}$C'de çeşitli metal iyonlarının (50.0 $\mu$M) ilave edilmesiyle emisyon spektrumunda ($\lambda_{ex}$ = 388 nm) meydana gelen değişimler, (b) **MAB**'ın çeşitli metal iyonlarına karşı sensör indeks ($I_{594}/I_{439}$) diyagramı

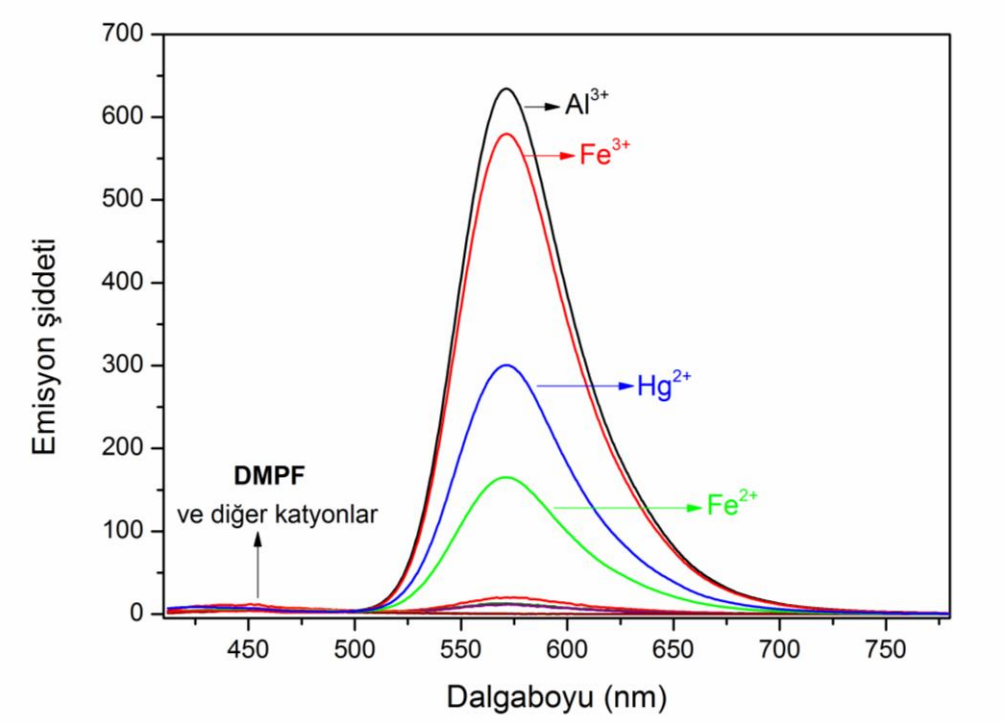
Sentezlenen diğer bileşiklerin **MPB**, **DMAF** ve **DMPF** metal iyonlarına ($Li^{+}$, $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ag^{+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Al^{3+}$ ve $Fe^{3+}$) karşı sensör yeteneği oda sıcaklığında asetonitril içerisinde floresans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Bu bileşikler **MAB** bileşiği gibi bir metal iyonuna karşı seçici etkileşim özelliği göstermeyip, birden fazla metal ile aynı dalga boyunda etkileşim göstermiştir (Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6). Bu nedenle sensör özellikleri araştırılmaya değer bulunmamıştır.




**Şekil 4.4. MPB**'ın asetonitril çözeltisine (10.0 $\mu$M) 20 $^{o}$C'de çeşitli metal iyonlarının (50.0 $\mu$M) ilave edilmesiyle emisyon spektrumunda ($\lambda_{ex}$ = 400 nm) meydana gelen değişimler.




**Şekil 4.5. DMAF**'ın asetonitril çözeltisine (10.0 $\mu$M) 20 $^{o}$C'de çeşitli metal iyonlarının (50.0 $\mu$M) ilave edilmesiyle emisyon spektrumunda ($\lambda_{ex}$ = 390 nm) meydana gelen değişimler.



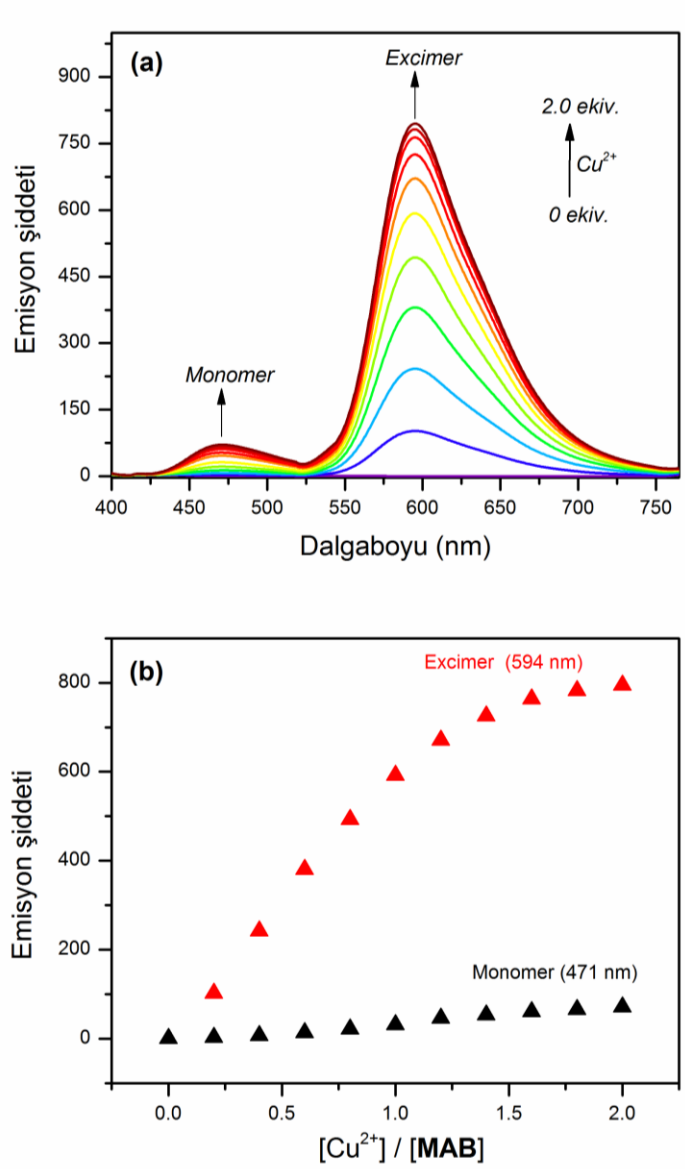

**Şekil 4.6. DMPF**'ın asetonitril çözeltisine (10.0 $\mu$M) 20 $^{o}$C'de çeşitli metal iyonlarının (50.0 $\mu$M) ilave edilmesiyle emisyon spektrumunda ($\lambda_{ex}$ = 400 nm) meydana gelen değişimler.

### 4.3.1.1. Floresans Titrasyonu

**MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonunun florojenik bağlanma ilgisi floresans titrasyon deneyi ile incelenmiştir. **MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonu bağlandığında antresen birimleri bir araya gelerek statik bir excimer formu oluşturmuş ve bu da 594 nm'de emisyon şiddetinde bir artışa neden olmuştur (Şekil 4.7). $Cu^{2+}$ iyonunun konsantrasyonunun artması, excimer türüne göre oldukça farklı bir dalga boyunda (471 nm) gözlenen monomerik forma ayrışmayı ihmal edilecek seviyede tetiklemiştir. Excimer emisyon bandının şiddeti, $Cu^{2+}$ miktarı 2,0 ekivalent olduğunda maksimuma ulaşmıştır. Bu noktadan sonra, spektrumda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu gözlem excimer türlerinin monomer olanlara ayrışmasının $Cu^{2+}$ konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı olmadığı göstermektedir.

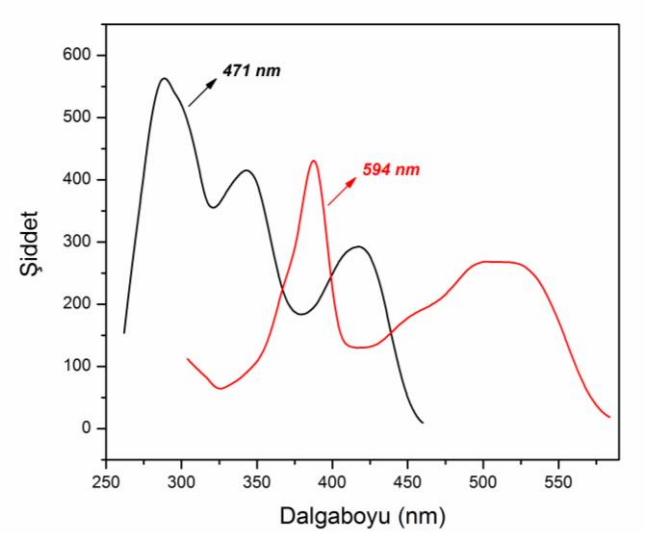
### 4.3.1.2. Uyarılma spektrumları

Dinamik veya statik excimer oluşumu iki flofor arasındaki mesafe ile yakından ilişkilidir(Yoon ve ark.,2005). Eksitasyon spektrumu, oluşan türlerin dinamik veya statik excimer olduğunu ayırt etmede kullanılan pratik bir metotdur. Sonuçlar, 471




**Şekil 4.7.** (a) **MAB**'ın (10.0 $\mu$M) $Cu^{2+}$ iyonu (1.0 $\mu$M) ile asetoniril içerisinde 20 $^{o}$C'deki emisyon titrasyon spektrumu, (b) titrasyon boyunca 594 nm'deki excimer ve 471 nm'de monomer emisyon şiddetindeki değişimler.

nm'de monomer formunun ve 594 nm'de excimer formunun eksitasyon spektrumlarının farklı olduğunu göstermiştir (Şekil 4.8). Dolayısıyla, 471 ve 594 nm'ye karşılık gelen emisyonların farklı kimyasal kökenli olduğunu göstermektedir. Bu gözlem **MAB** molekülüne $Cu^{2+}$ iyonu bağlandığı zaman moleküller arası antrasenil statik excimer türlerinin oluştuğunun açık bir delilidir. **MAB**'e $Cu^{2+}$ iyonu ilavesinden sonra UV-vis spektrumunda 503 nm 'de yeni bir absorpsiyon bandı göstermektedir. Bu sonuç, **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin temel halde iki antrasen birimi arasında moleküller arası π-π etkileşimli moleküller arası dimer oluşturduğunu açıklamaktadır.



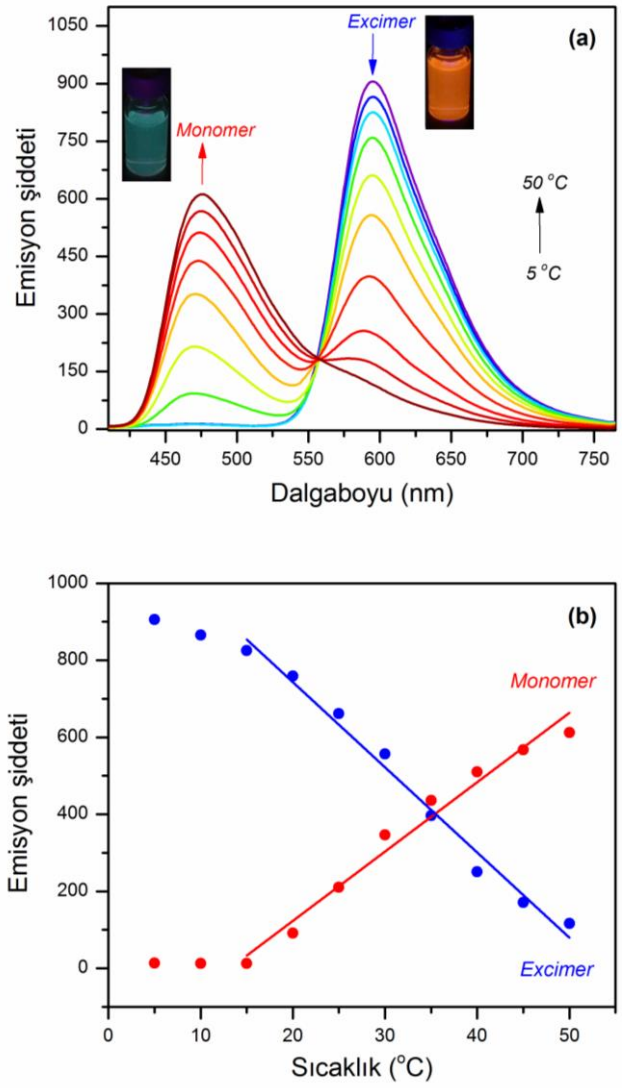

**Şekil 4.8. MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin 20 $^{o}$C'de 471 ve 594 nm için alınan uyarma spektrumları.

### 4.3.1.3. Excimer ve Monomer Türlerinin Çözelti Ortamındaki Davranışları

Excimer türlerinin monomere ayrışmasını daha detaylı incelemek için **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin sıcaklığa değişimi ile birlikte floresans spektrumunda meydana gelen değişimler izlendi (Şekil 4.9). Bunun için, belirli sıcaklıklarda **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin floresan spektrumu, spektrumda önemli bir değişiklik gözlenmeyene kadar kaydedildi. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça 594 nm'de gözlenen excimer emisyon şiddetinin azaldığını gösterirken, 471 nm'de gözlenen monomer emisyon şiddetinin orantısal olarak arttığını göstermiştir. Orantısal artma ve azalma sonucunda, 557 nm'de eş emisyon noktası oluşmuştur. Buna bağlı olarak excimer / monomer şiddet oranında da ($I_E$ / $I_M$) bir azalma gözlenmiştir. Şekil 4.6b'de excimer ve monomer emisyon şiddetleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Sıcaklık 15 $^{o}$C'den 50 $^{o}$C'ye arttıkça, excimer emisyonu doğrusala çok yakın bir çizgi ile azalırken, monomer emisyonu da benzer şekilde artmıştır. Buna göre, excimer emisyon şiddet azalması için ortalama şiddet değişimi 20.62/$^{o}$C, monomer emisyon şiddet artması için ortalama şiddet değişimi 17.13/$^{o}$C olarak hesaplanmıştır. Bu gözlemler aşağıda verilen dengeye göre sıcaklık arttığında, 1:2 (M:L) stokiyometrik kompleksin çözeltide yeni 1:1 stokiyometrisinde türler oluşturduğunu göstermektedir(Licchelli ve ark.,2003).

$$[Cu(\mathbf{MAB})_2]^{2+} + Cu^{2+} \rightleftarrows 2[Cu(\mathbf{MAB})]^{2+}$$

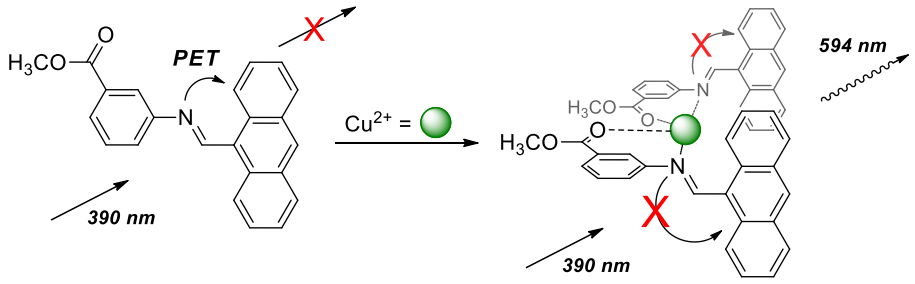
Bu ayrışma işlemi **MAB**-Cu2+ kompleksinin bir sıcaklık sensörü olarak uygulanabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak sıcaklığın azalmasıyla monomer türleri yeniden excimer türlerine dönüşmemiştir. Buna göre çalışılan sıcaklık aralığında sistemin tersinmez olduğu söylenebilir. Dahası, bu dönüşüm UV lambası altında çıplak gözle kolaylıkla teşhis edilebilen turuncundan yeşile dönen açık renk değişikliğiyle sonuçlanır.




**Şekil 4.9.** (a) **MAB** (10.0 $\mu$M) with $Cu^{2+}$ (2.0 ekiv.) karışımından elde edilen bir çözeltinin farklı sıcaklıklardaki floresans tepkisi, (b) sıcaklığın artmasıyla 594 nm'deki ekzimer ve 471 nm'deki monomer emisyonlarında meydana gelen değişimler.

**MAB** molekülü, PET işlemi dizayn ilkesine göre, bir "florofor-aracı-reseptör" formatında tasarlanmıştır(De silva ve ark.,1997). Moleküldeki metil-3-aminobenzoat birimi antrasene imin fonksiyonu aracılığıyla bağlanmıştır. Böylece yapıda metal iyonları ile etkileşebilecek azometin azotu ve karbonil oksijeni bağlanma yerleri

oluşmuştur(Choi ve ark.,2006;Yang ve ark.,2001). Kompleksleşme ve PET prosesinin muhtemel mekanizması Şekil 4.10'de verilmiştir.



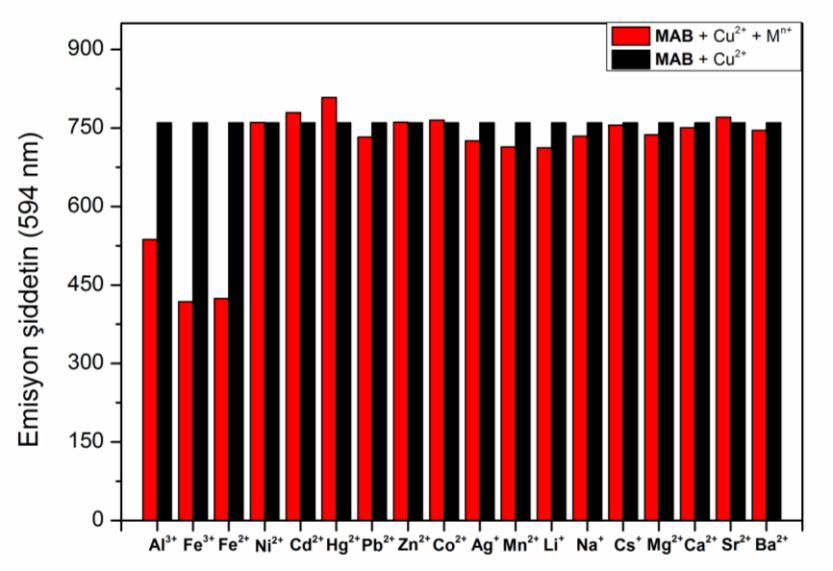

**Şekil 4.10. MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonu arasındaki etkileşim mekanizması ve PET prosesi

Cu2+ iyonu eklendiğinde, meydana gelen dikkat çekici emisyon şiddet artışı aşağıda belirtilen nedenlerden kaynaklanmaktadır(Kim ve ark.,2008;Erdemir ve ark.,2013).

- ✓ yüksek verimli PET işleminin baskılanması
- ✓ kendiliğinden meydana gelen eşsiz excimer türlerinin oluşması
- ✓ C = N izomerizasyonunun kısıtlanması

### 4.3.1.4. Seçicilik davranışının incelenmesi

**MAB** reseptörünün $Cu^{2+}$ iyonuna karşı seçiciliğini belirlemek amacıyla, diğer iyonların varlığında yarışmalı metal iyonu girişim çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, **MAB** reseptörü $Cu^{2+}$ iyonuna karşı oldukça seçicidir. Sadece $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ ve $Fe^{2+}$ iyonları az girişim yapmışlardır. Bununla birlikte test edilen diğer metal iyonlarını **MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonunun etkileşimi üzerine kayda değer bir girişim yapmamıştır. **MAB** reseptörünün $Cu^{2+}$ iyonunu dedeksiyon limiti floresan titrasyonundaki ekzimer emisyonuna dayalı olarak 0,53 µM olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç **MAB** reseptörünün Cu2+ iyonlarını belirlemek için yüksek duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir.




**Şekil 4.11. MAB** reseptörünün (10.0 µM) farklı metal iyonu (10.0 µM) varlığında, 20 $^{o}$C'de asetonitril içerisinde $Cu^{2+}$ iyonuna karşı seçiciliği.

### 4.3.1.5. Kuantum verimi

Kuantum verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı (Ahire ve ark., 2012).

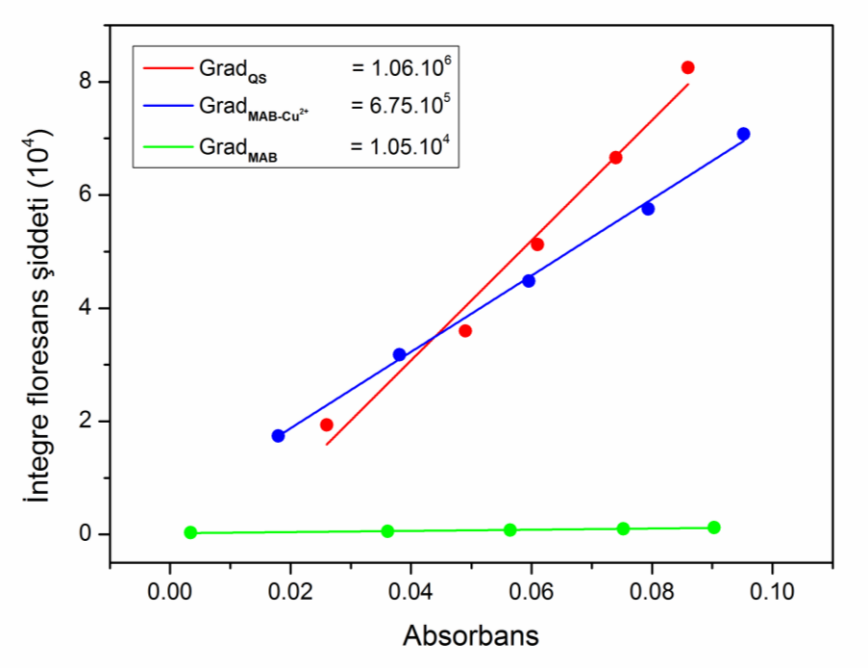
$$\Phi_X = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_X}{\eta_{ST}}\right)^2$$

Floresans kuantum verimini Φ ve integer floresans şiddetinin absorbansa karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi Grad ile ifade edilir. X ve ST alt indisleri sırasıyla test edilen ve referans floroforu göstermektedir. Referans olarak kinin sülfat kullanılmıştır (0,1M $H_2SO_4$ çözeltisinin kuantum verimi 0,54 olarak belirlenmiştir). Çözeltilerin refraktif indeksi η ile gösterilmektedir.

### 4.3.1.6. Dedeksiyon limiti

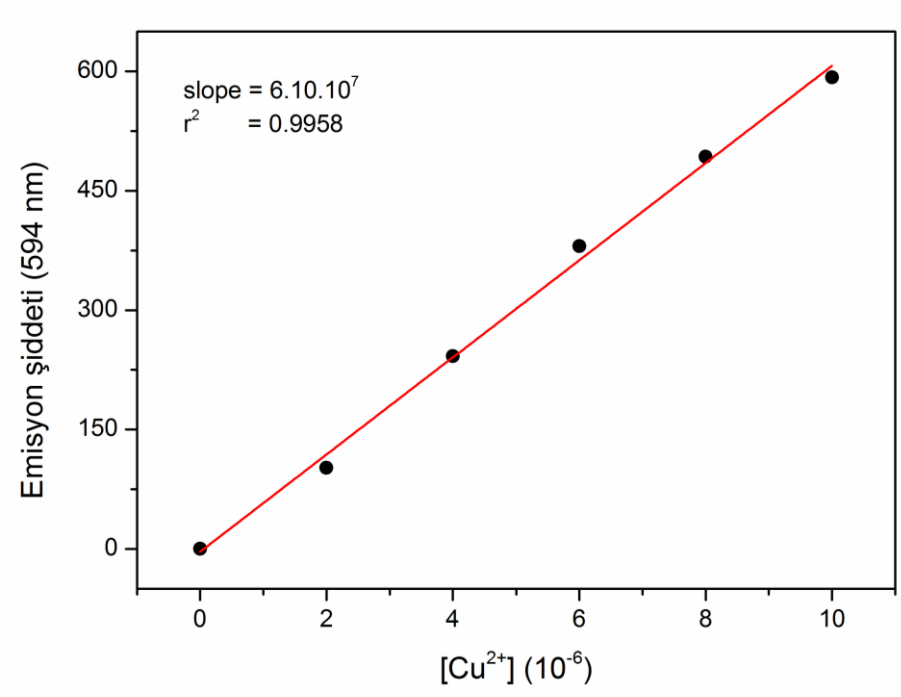
Dedeksiyon limiti **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin asetonitril içerisinde elde edilen floresans titrasyon verilerine dayalı olarak aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplandı (Zhu ve ark., 2008).

$DL = 3\sigma/k$



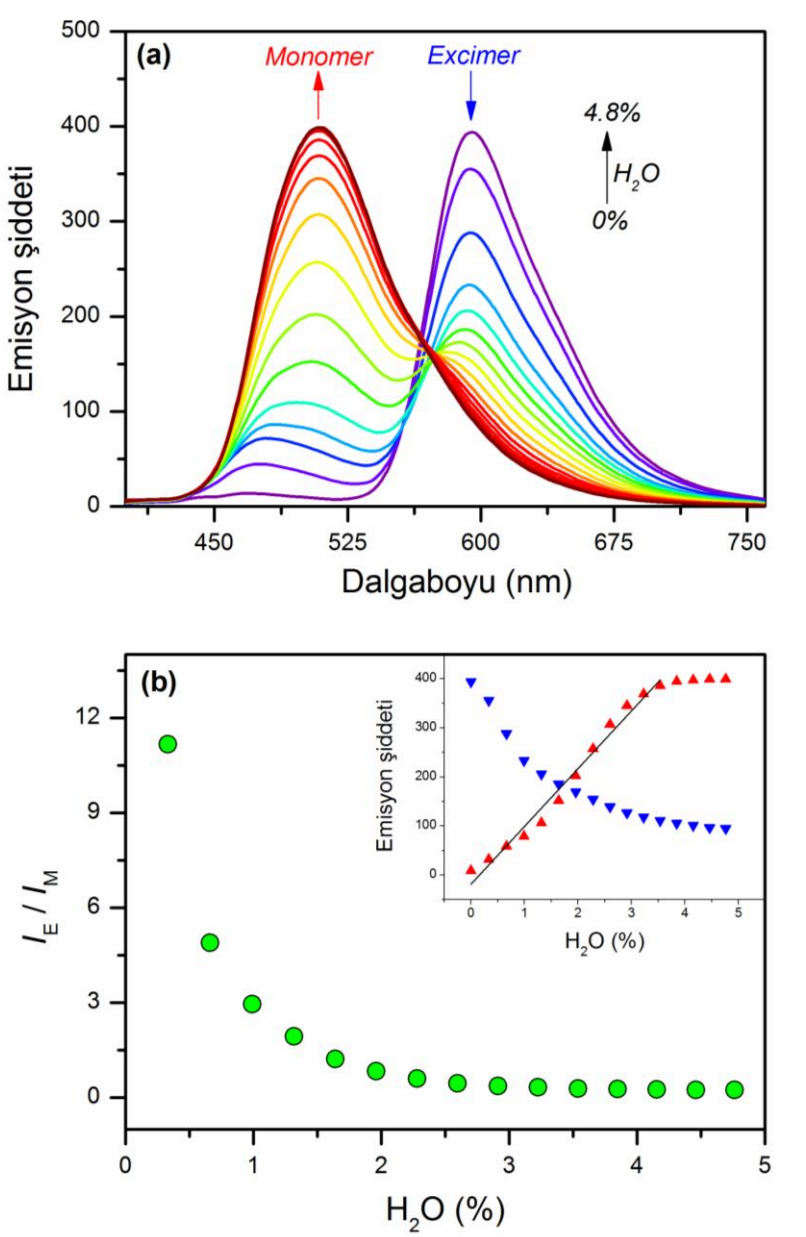

**Şekil 4.12.** Absorbansa ($\lambda_{max}$, 20 $^oC$) karşı integre floresans şiddetinin grafiği

σ referansın standart sapması, k kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir.




**Şekil 4.13. MAB**'ın 594 nm'de artan [$Cu^{2+}$] konsantrasyonu ile meydana gelen emisyon şiddeti değişimi

### 4.3.1.7. Excimer türlerinin ve monomerlerine dönüşümü




**Şekil 4.14.** (a) **MAB** (5.0 μM) ve $Cu^{2+}$ iyonundan (2.0 ekivalent) oluşan asetonitril içerisindeki bir çözeltiye su ilave edildiğinde meydana gelen orantısal monomer ve ekzimer emisyon şiddet değişimleri ($\lambda_{ex}$ = 388 nm, 20 $^{o}$C). (b) Excimer türlerinin monomerlere ayrışması boyunca $I_E/I_M$ oranında meydana gelen değişim. İç grafik: asetoniril içerisinde su oranının artmasıyla birlikte 594 nm'deki excimer emisyon şiddetinin azalışı ve 508 nm'deki monomer emisyon şiddetinin lineer artışı.

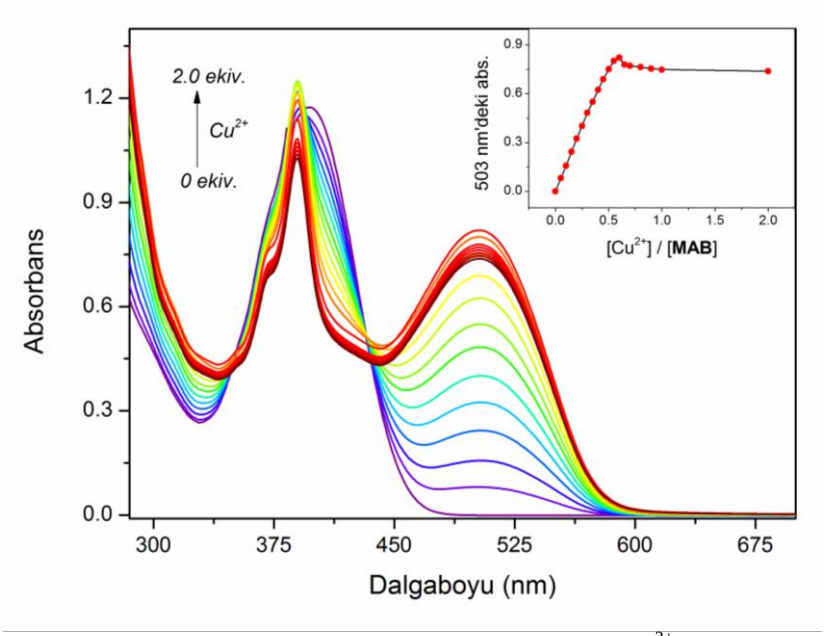
Öncesinde asetonitril içerisindeki **MAB**-$Cu^{2+}$ etkileşmesinden meydana gelen excimer türlerinin monomere ayrışmasının sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmiştik(Valeur,2001). Bununla birlikte, çözelti fraksiyonundaki değişimin de excimer türlerinin monomere ayrışmasını tetiklediğini tespit ettik. İyi bilindiği gibi, emisyon özelliği çözücünün doğasına oldukça bağlıdır. Bu bağlamda, öncelikle

asetonitril içerisindeki **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleks çözeltisine su ilave ederek çözeltinin su fraksiyonunu değiştirdik ve ilginç bir şekilde ilave edilen suyun (% 4.8 su içeriğine kadar) çözeltide bulunan excimer türlerinin monomere ayrışmasını tetiklediğini gözlemledik. Su fraksiyonunun artması ile birlikte 571 nm'de izoemisyon noktası meydana gelmiş ve %4.8 su içeriğinden sonra spektrumda kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Su fraksiyonu %4.8'e ulaştığında 508 nm'deki monomer emisyon dalga boyunda 32 nm kırmızıya kayma ve 594 nm'deki excimer emisyonunda 13 nm maviye kayma gözlenmiştir. Metil alkol (MeOH), etilen glikol (EG), n-propil alkol (n-PrOH) ve EtOH gibi diğer polar çözücülerin ilavesinde ise suya benzer davranış sergileyerek sırasıyla %11,8, %12,8, %15,7 ve %18 fraksiyon oranlarına ulaşıldığında ortamdaki excimer türlerinin tamamen monomerlerine ayrıştığı gözlenmiştir (Şekil 4.14). Çözücü tarafından yönlendirilen bu ayrışma işlemi **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin monomer emisyon şiddetinin lineer artışı sayesinde başta su olmak üzere test edilen çözücülerin asetonitril içerisinde belirlenmesi için bir çözücü sensörü olduğunu göstermektedir. Monomer emisyon artışı için 3.43/$H_2O$ (µL) ortalama emisyon şiddet değişimi elde edilmiştir. Ancak asetonitril (MeCN), diklormetan (DCM) ve aseton (Ace) gibi diğer test edilen çözücüler kayda değer bir ayrışma özelliği göstermemiştir. Ayrıştırma özelliğine sahip çözücülerin ($H_2O$, MeOH, EG, n-PrOH ve EtOH) dielektrik sabitleri çözücü fraksiyonu kıyaslandığında, aralarında herhangi bir ilişki bulunamamıştır. Buna göre, asetonitril içerisinde oluşturulan **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleks çözeltisine başka bir çözücünün girişi çözücünün türüne bağlı olarak ortamdaki excimer türlerini monomerlerine dönüşümünü tetiklediği belirlenmiştir.

### 4.3.2. UV-vis Analizleri

#### 4.3.2.1. Uv-vis Titrasyonu

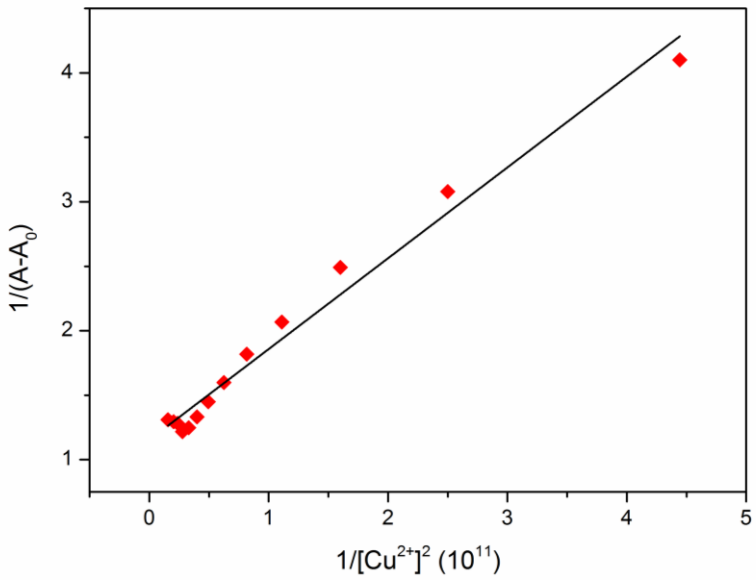
**MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonu arasındaki bağlanma ilgisini anlamak için, absorbsiyon titrasyon deneyi uygulandı. Titrasyon spektrumu incelendiğinde, 0,5 ekivalent $Cu^{2+}$ iyonu ilave edildikten sonra 503 nm'de oluşan yeni absorbsiyon bandı haricinde, diğer bölgelerde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.15). $Cu^{2+}$ iyonu 0,5 ekivalent noktasına kadar titre edildiğine 503 nm'de oluşan yeni absorbsiyon bandı maksimum noktaya ulaşmış ve 1,0 ekivalent noktasına gelindiğinde absorbsiyon şiddetinde hafif bir azalma gözlenmiş ve bu noktadan sonar kayda değer bir değişme gözlenmemiştir. Dolayısıyla, titrasyon profile bir excimer oluşumuna işaret etmektedir.




**Şekil 4.15. MAB** (0.1 mM) reseptörünün artan konsantrasyonlarda $Cu^{2+}$ iyonu (10.0 mM) ilave edildiğinde elde edilen absorbsiyon titrasyon spektrumu. İç grafik: 503 nm'deki mol-oran eğrisi.

### 4.3.2.2. Kompleks Oluşum Sabitinin Hesaplanması

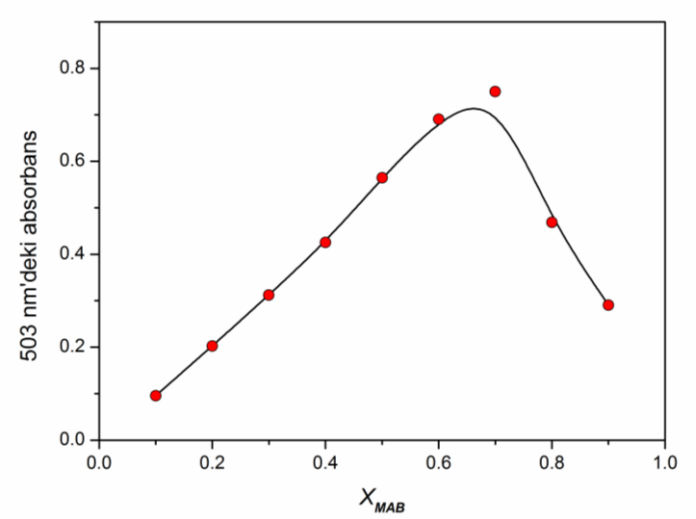
**MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin 1:2 (M:L) bağlanma modeline göre logaritmik oluşum sabiti ($logK_a$) Benesi-Hildebrand metoduna göre titrasyon verilenden faydalanılarak hesaplanmış ve 11.24 $M^{-2}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.16) (Benesi ve ark, 1949).




**Şekil 4.16. MAB** reseptörü (0.1 mM) ve $Cu^{2+}$ ion (10.0 mM) arasındaki 20 $^{o}$C'de elde edilen Benesi–Hildebrand eğrisi.

### 4.3.2.3. Kompleks Sitokiyometri Oranının Belirlenmesi

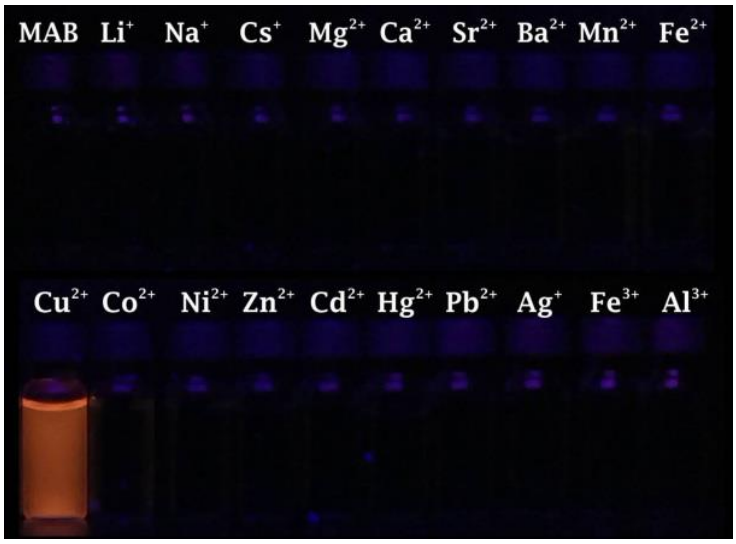
Mol-oran metodu ile belirlenen 1:2 sitokiyometrik oranını desteklemek için Job tarafından belirtilen sürekli değişkenler metodu uygulanmıştır. Beklenildiği gibi, **MAB** ve $Cu^{2+}$ iyonu arasındaki kompleks oluşumu Job analizi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17). Maksimum absorbans değişiminin 0.66 noktasında gerçekleşmesi metal ve ligand arasında 1:2 sitokiyometrisinin varlığına işaret etmektedir.




**Şekil 4.17. MAB** with $Cu^{2+}$ iyonu için 20 °C'de 503 nm'deki Job eğrisi. Toplam konsantrasyon [**MAB**]+[$Cu^{2+}$] = 0.1 mM.

### 4.3.2.4. UV Lamba Altındaki Görünüm

**MAB**'ın emisyon spektrumu, herhangi bir metal iyon yokluğunda 439 nm'de elektron verici metil iminobenzoat reseptör birimi ve antrasen birimi arasındaki oldukça etkin PET işleminden dolayı, çok düşük bir kuantum verimi ($\Phi_{MAB}$ = 0.0054) ile zayıf bir emisyon bandı sergilemektedir. $Cu^{2+}$ iyonunun konsantrasyonu arttıkça, spektrumda oldukça belirgin bir kırmızıya kayma (155 nm) ile birlikte 594 nm'de antrasen excimer emisyon şiddetinde önemli bir artış görülmüştür. Kompleksleşmeyle birlikte **MAB**-$Cu^{2+}$ kompleksinin kuantum verimi yaklaşık 65 kat artarak $\Phi_{MAB\text{-}Cu}$ = 0.35'e ulaşmıştır. Dolayısıyla bu işlem, UV lambası altında çıplak gözle kolaylıkla fark edilebilen renksizden turuncu renge geçişle sonuçlanır (Şekil 4.18)




**Şekil 4.18. MAB** çözeltisine (0.1 mM) çeşitli metal iyonlarının (5.0 ekivalent) ilavesinden sonra meydana gelen UV lambası altındaki (365 nm) görsel floresans tepki.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 5.1. Sonuçlar

Özet olarak, antrasene bağlı yüksek oranda seçici yeni bir floresan sensör tasarlanarak kolay bir sentetik yol ile sentezlendi ve çok sayıda metal iyonu ($Li^{+}$, $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ag^{+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Al^{3+}$ ve $Pb^{2+}$) arasındaki algılama yeteneği incelendi. MAB reseptörü eşsiz statik excimer oluşumu ile çeşitli metal iyonları varlığında $Cu^{2+}$ iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet sergiledi. Excimer oluşumunun temeli araştırıldı ve uyarma ve emisyon spektrumları yorumlandığında yapı olarak statik excimer olduğu tespit edildi. Sonuçlar excimer türlerinin monomerlerine ayrışmasında hem sıcaklık hem de çözücü fraksiyonun önemli etkisi olduğunu gösterdi. Bu ayrışma **MAB** reseptörünün çözücü ve sıcaklık sensörü olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Job ve mol-oran eğrileri bağlanma oranının 1:2 (M:L) olduğunu göstermiştir. Ayrıca **MAB** reseptörü $Cu^{2+}$ iyonuna karşı oldukça yüksek sensör indeksi (14,8) sergilemiştir. Dedeksiyon limiti mikromolar seviyelerinde $Cu^{2+}$ iyonunu tayin edecek düzeyde yeterli olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, bu çalışma excimer türlerinin monomerlerine orantısal ayrışmasının ilginç bir şekilde gözlenebildiği iyi bir reseptör örneğidir.

## 5.2. Öneriler

- Yeni sentezlenen imin grubu içeren bileşikler katyonlar için uygun bir komplekleşme yapısı sergilemiştir. Bu yapılardan yola çıkılarak farklı uygulamalar için yeni moleküller elde edilebilir.
- Ligandların katyonlarla etkileşimi sırasında yüksek verimli PET işleminin baskılanması, kendiliğinden meydana gelen eşsiz excimer türlerinin oluşması ve C=N izomerizasyonunun kısıtlanması gibi üç etkinin aynı anda gerçekleşmesi fotofiziksel özellikleri oldukça farklı yönde etkilemiştir. Dolayısıyla bu etkilerin tasarım aşamasında planlanmasının ne derece önemli olduğunu göstermektedir.
- Molekülün kompleksleşmesiyle fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler tanıma proseslerinde oldukça ilgi çekebilir.
- Farklı analitleri algılamak için excimer oluşumu veya yıkımı genellikle avantaj sağlar.
- Yeni sentezlenen bileşikler içerisindeki **MAB** molekülü göstermiş olduğu eşsiz excimer oluşumu ile bu temele dayanan çalışmalara ışık tutacaktır.
- Özgün excimer-monomer dönüşümü sayesinde potansiyel sıcaklık sensörünün ve çözücü fraksiyonunu tespit edebilme yeteneğinin yer bulacağı birçok uygulama olabilir.
- Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

**KAYNAKLAR**

Abdallah, S.M., Mohamed, G.G., Zayed, M.A., Abou El-Ela, M.S., 2009, Spectroscopic study of molecular structures of novel Schiff base derived from o-phthaldehyde and 2-aminophenol and its coordination compounds together with their biological activity, *Spectrochim. Acta A*, 73, 833,10.

Ahire, J.H., Wang, Q., Coxon, P.R., Malhotra, G., Brydson, R., Chen, R., Chao, Y., 2012, Highly Luminescent and Nontoxic Amine-Capped Nanoparticles from Porous Silicon: Synthesis and Their Use in Biomedical Imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3285-3292.

Becker, J. S., Matusch, A., Depboylu, C., Dobrowolska, J., Zoriy, M. V., 2007, Quantitative Imaging of Selenium, Copper, and Zinc in Thin Sections of Biological Tissues (Slugs−Genus Arion) Measured by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem*., 79, 6074–6080.

Beer, P.D., Gale, P.A., Smith, D.K., 1999, Supramolecular Chemistry, Oxford University Press Inc., New York,.

Benesi, H.A., Hildebrand, J.H., 1949, A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of lodine with Aromatic Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703-2707.

Bergonzi, R., Fabbrizzi, L., Lichelli, M., Mangano,C., 1998, Molecular Switches of Fluorescence Operating Through Metal Centred Redox Couples, *Coord. Chem. Rev*. 170, 31–46.

Bissell, R. A., De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Lynch, P. L. M., Maguire, G. E.M., Sandanayake, K. R. A. S., 1992, Molecular fluorescent signalling with 'fluor–spacer–receptor' systems: approaches to sensing and switching devices via supramolecular photophysics, *Chem. Soc. Rev*., 21, 187-195.

Bojinov, V., Georgiev, N., 2011, Molecular Sensors and Molecular Logıc Gates, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 46, 1, 3-26.

Bull, P.C., Thomas, G.R., Rommens, J.M., Forbes, J.R., Cox, D.W., 1993, The Wilson disease gene is a putative copper transporting P-type ATPase similar to the menkes gene, *Nat. Genet*., 5, 327-337.

Chellappa, D., Anand, T., Sivaraman, G., 2012, Development of a pyrene based "turn on" fluorescent chemosensor for Hg2+, *RSC Adv*., 2, 10605-10609.

Chen, H. Q., Liang, A. N., Wang, L., Liu, Y., Qian, B. B., 2009, Ultrasensitive determination of Cu2+ by synchronous fluorescence spectroscopy with functional nanoparticles, *Microchim. Acta*., 164, 453-458.

Choi, J.K., Kim, S.H., Yoon, J., Lee, K.H., Bartsch, R.A., Kim, J.S., 2006, A PCT – Based ,Pyrene –Armed Calixecrown Fluoroionophore, *J. Org. Chem*., 71, 8011–8015.

Choi,J., Kim,D., Yoon,J., 2013,A Highly Selective “turn-on” Fluorescent Chemosensor Based on Hydroxy Pyrene-Hydrazone Derivative for Zn 2+ , *Dyes and Pigments*, 96 ,176-179.

Czarnik , A.W., 1993, Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition, ACS Symposium Series 358, *American Chemical Society*.

Çakır, S., Biçer, E., 2010, Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Characteristics of a Novel Schiff-Base Saccharin and Tryptophan, *J. Iran. Chem. Soc*., 7, 2, 394.

De Silva, A.P., Gunaratne, H.Q.N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A.J.M, Rademacher, .J.T., Rice, T.E., 1997, Chemosensors for Ion and Molecule Recognition, NATO ASI Series, *Series C:mathematical and Physical Sciences*, 492, 143-147.

De Silva, A.P., Gunaratne, H.Q.N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A.J.M., McCoy, C.P. , Rademacher, J.T., Rice, T.E., 1997, Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches, *Chem. Rev*., 97, 1515.

Değirmencioğlu, S. M., Bazı schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı,* Konya, 6-7.

Demchenko, A.P., 2009, İntroduction to Fluorescence Sensing, *Springer Science + Business Media B.V.,* 131, 10791–10794.

Erdemir, S., Malkondu, S., 2013, A novel ‘turn on’ fluorescent sensor based on hydroxyl –triphenylamine for $Zn^{2+}$ and $Cd^{2+}$ ions in MeCN, *Sensor Actuat. B-Chem., 188*, 1225-1229.

Erdik, E., 2000, Denel Organik Kimya, *A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara.

Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Pallavicini, P., 1999, Transition Metals as Switches, *Acc. Cem .Res*., 32, 846.

Fabbrizzi, L., Lichelli, M., Pallavicini, P., Sacchi, D., Taglietti, A., 1996, Sensing of Transition Metals Through Fluorescence Quenching or Enhancement, *Analyst*, 121,1763.

García-Beltrán, O., Cassels, B., 2012, Design and synthesis of a new coumarin-based ‘turn-on’ fluorescent probe selective for Cu2+, *Tetrahedron Letters*, 53, 5280–5283.

Gonzales, A. P. S., Firmino, M. A., Nomura, C. S., Rocha, F. R. P., Oliveira, P. V., Gaubeur, I., Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, 2009, 636, 198-204.

Hu, Z.Q., Wang, X.M., Feng, Y.C., Ding, L., Lu, H.Y., 2011, Sulfonyl rhodamine hydrazide: Asensitive and selective chromogenic and fluorescent chemodosimeter for copper ion in aqueous media, *Dyes Pigm., 88*, 257-261.

Huang, X.H., Lu, Y., He, Y.B., Chen, Z. H., 2010, A Metal –Macrocycle complex as a Fluorescent Sensor for Biological Phosphate Ions in Agueous Solution, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 1921-1927.

In, G., Kim, Y., and Choi, J., 2008, Study on Solvent Extraction Using Salen(NEt2)2 as a Chelating Agent for Determination of Trace Cu(II), Mn(II), and Zn(II) in Water Samples, *Bull. Korean Chem. Soc*., 29(5), 969.

Ingale, S.A., Seela, F., 2012, Aratiometric Fluorescent On-Off $Zn^{2+}$ Chemosensor Based on a Tripropargylamine Pyrene Azide Click Adduct, *J. Org. Chem.*, *77*, 9352-9356.

Jang, Y., Nam, U., Kwom, H., Hwang, I., Kim, C., 2013, A Selective Colorimetric and Fluorescent Chemosensor Based-on Naphthol for Detection of $Al^{3+}$ and $Cu^{2+}$, *Dyes and Pigments*, 99, 6-13.

Karthikeyan, M.S., Parsad, D.J., Poojary, B., Bhat, K.S., Holla, B.S., Kumari, N.S., 2006, Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl moiety, *Bioorg. Med. Chem*., 14, 7482.

Khatua, S., Choi, S.H., Lee, J., Huh, J.O., Do, Y., Churchill, D.G., 2009, Highly Selective Fluorescence Detection of $Cu^{2+}$ in Water by Chiral Dimeric $Zn^{2+}$ Complexes through Direct Displacement, *Inorg. Chem*., 48, 1799-1801.

Kim, H.J., Hong, J., Hong, A., Ham, S., Lee, J.H., Kim, J.S., 2008, $Cu^{2+}$–induced intermolecular static excimer formation of pyrenealkylamine, *Org. Lett., 10,* 1963-1966.

Kim, H.J., Park, Y.S., Yoon, S., Kim, J.S., 2008, FRET-derived ratiometric fluorescence sensor for $Cu^{2+}$, *Tetrahedron*, 64, 1294-1300.

Krämer, R., 1998, Fluorescent Chemosensors for $Cu^{2+}$ Ions: Fast, Selective and Highly Sensitive, Angew, *Chem. Int. Ed*., 37, 772-773.

Kumar ,N., Sharma, P., Pareek, A., 2013, Synthesis of New Schff-base Complexes and Their Applications, *İJARS*, Vol. II, 2, 307.

Kurnaz, N., 2009, Schiff bazı komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı*, Niğde, 8-9.

Licchelli, M., Biroli, A.O., Poggi, A., Sacchi, D., Sangermania, C., Zema, M., 2003, Excimer emission induced by metal ion coordination in 1,8-naphthalimide – tethered iminopyridine ligands., *Dalton Trans.*, 4537-4545.

Liu, Y., Liang, P., Guo, L., 2005, Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta*, 68, 25-30.

Lovstad, R.A., 2004, Akinetic study on the distribution of Cu (II)-ions between albumin and transferrin, *BioMetals*, *17*, 111-113.

Löhr, H.G., Vögtle, F., 1985, Chromo- and Fluoroionophores. A New Class of Dye Reagents , *Acc. Chem. Res*., 18, 65 and Refs. cited therein.

Maity, D., Govindaraju,T., Eur, J., 2011, Naphthaldehyde–Urea/Thiourea Conjugates as Turn-On Fluorescent Probes for $Al^{3+}$ Based on Restricted C=N Isomerization ,*Inorg. Chem*., 2011, 36, 5479–5485.

Malik, S., Sukul, P., 2013, Removal of toxic dyes from aqueous medium using adenine based bicomponent hydrogel, *RSC Advances*, 3, 1902.

Malkondu, S., Erdemir, S., 2014, Atriphenylamine based multi-analyte chemosensor for $Hg^{2+}$ and $Cu^{2+}$ ions in MeCN/$H_2O$, *Tetrahedron, 70*, 5494-5498.

Malvankar, P.L., Shinde, V.M., 1991, Ion-pair extraction and determination of copper (II) and zinc (II) in environmental and pharmaceutical samples., *Analyst, 116*, 1081-1084.

Nishimura, G., Maehara, H., Shiraishi, Y., Hirai, T., 2008, A Fluorescent Molecular Switch Driven by the Input Sequence of Metal Cations: An Azamacrocyclic Ligand Containing Bipolar Anthracene Fragments**,** *Chem. Eur. J.*, 14, 259-271

Oztekin, Y., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., , 2011, Square wave voltammetry based determination of copper (II) ions by polyluteolin, *Talanta*, 85, 1020-1027.

Patai, S., 1970, The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, *Interscience Publisher*, 360, London.

Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., ve Tsumaki, T., 1933, Tricyclische Orthokondenzierte Nebenvolenzringe, *Annalen Der Chemie*, 503, 84–127.

Praveen, L., Babu, J., Reddy, M.L.P., Varma, R.L., 2012, Unfolding with mercury: anthracene-oxyquinoline dyad as a fluorescent indicator for Hg (II), *Tetrahedron Lett., 53*, 3951-3954.

Prodi, L., Bolletta, F., Montalti, M., Zaccheroni, N., 2000, Luminescent chemosensors for transition metal Ions, *Coord. Chem. Rev.*, *205*, 59-83.

Que, E.L., Domaille, D.W., Chang, C.J., 2008, Metals in Neurobiology:Probing Their Chemistry and Biology with Molecular Imaging, *Chem. Rev*., 108, 1517-1549.

Raeisaenen, M., 2010, Ph D thesis, Laboratory of Inorganic Chemistry, *Department of Chemistry Faculty of Science*, University of Helsinki Finland.

Rurack, K., Resch–Genger, U., 2002, Rigidization,preorientation and electronic decoupling-the 'magic triangle' fort the Design of Highly Efficient fluorescent Sensors and Switches, *Chem. Soc. Rev*., 31, 116.

Sarkar, S., Roy, S., Sikdar, A., Saha, R.N., Panja, S.S., 2013, A pyrene –based simple but highly selective fluorescence sensor for $Cu^{2+}$ ions via a static excimer mechanism, *Analyst, 138*, 7119-7126.

Shao, S., Xu, J., Guo,Y., Li, Q., 2011, Novel indole based colorimetric and "turn on" fluorescent sensors for biologically important fluoride anion sensing, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 103, 140-144.

Shellaiah, M., Wu, Y., Singh, A., Raju, M. and Lin, H*., 2013, Novel Pyrene- and Anthracene- Based Schiff base Derivatives as $Cu^{2+}$ and $Fe^{3+}$ Fluorescence turn-on Sensors and for Aggregation İnduced Emissions, *J. Mater. Chem*. A, 1,1310–1318.

Souza, P., Garcia-Vazquez, J.A., and Masaguer, J.R., 1985, Synthesis and Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes of the Schiff Base Derived from 2-(2-Aminophenyl)benzimidazole and Salicylaldehyde, *Transition Met. Chem.*, 10, 410.

Spichiger-Keller, U., 1998, Chemical Sesors and Biosensors for Medical and Biological Applications, *Wiley-VCH*, Weinheim.

Tsai, C.Y., Lin, Y.W., 2013, A highly selective and sensitive fluorescence assay for determination of copper (II) and cobalt(II) ions in environmental water and toner samples, *Analyst*, *138*, 1232-1238.

Tuna, S., 2010, Aromatik amin içeren schiff bazı ligandlarının sentezi, karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Turel, M., Duerkop, A., Yegorova, A., Scripinets, Y., Lobnik, A., Samec, N., 2009, Detection of nanomolar concentrations of copper(II) with a Tb-quinoline-2-one probe using luminescence quenching or luminescence decay time, *Anal. Chim. Acta.*, 644, 53-60.

Valeur, B., 1993, Fluorescent Probes for Evaluation of Local Physical and Structural Parameters, in: S.G. Schulman (Ed.), Molecular Luminescence Spectroscopy,Methods and Applications, part 3, *Wiley*, p 25.

Valeur, B., 2001, Molecular Fluorescence: Principles and Applications; VCH: Weinheim, *Germany*, pp. 200-224

Valeur, B., Badaoui, F., Bardez, E., Bourson, J., Boutin, P., Chatelain, A., Devol, I., Larrey, B., Lefe`vre, J.P., Soulet, A., 1997, in: Desvergne, J.-P., Czarnik, A.W., (Eds.), Chemosensors of Ion and Molecule Recognition, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 195.

Valeur, B., Bourson, J., Pouget,J.,1993, in: A.W. Czarnik (Ed.), Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition, ACS Symposium Series 538, *American Chemical Society*, 25.

Valeur,B., Leray, I., 2000 , Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews*, 205, 3–40.

Varnes, A. W., Dodson, R.B., Wehry, E.L., 1972, Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 946-950.

Varnes, A.W., Dodson, R.B., Wehry, E.L., 1972, Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 946-950.

Wolfbeis, O. S., 1991, Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors, vols. I–II, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.

Wu, S. P., Huang, Z. M., Liu, S. R., Chung, P. K., 2011, A Pyrene-based Highly Selective Turn-on Fluorescent Sensor for Copper(II) Ion and its Application in Live Cell Imaging, *Journal of Fluorescence*, 22, 253-259.

Xu, Z., Yoon, J., Spring, D.R., 2010, A selective and ratiometric $Cu^{2+}$ fluorescent probe based on naphthalimide excimer –monomer switching, *Chem. Commun,. 46*, 2563-2565

Yang, J.S., Linand, C.S., Hwang, C.Y., 2001, $Cu^{2+}$ –Induced Blue Shift of the Pyrene Excimer Emission: A New Signal Transduction Mode of Pyrene Probes, *Org. Lett., 3*, 889–892.

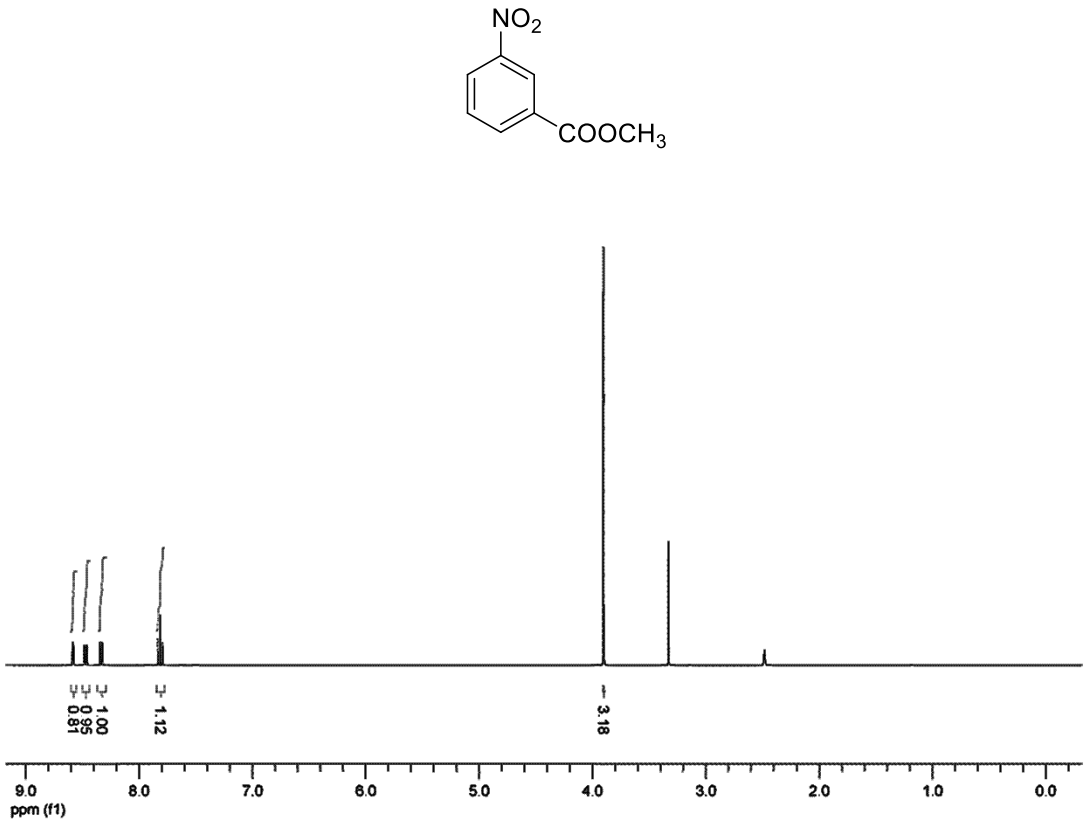
Yoon, S., Albert, A.E., Wong, A.P., Chang, C.J., 2005, Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor., *J. Am. Chem. Soc., 127*, 16030-16031.

Yoon, T.P., Jacobsen, E.N., 2003, Privileged Chiral Catalysts, *Science*, 299 ,1691.

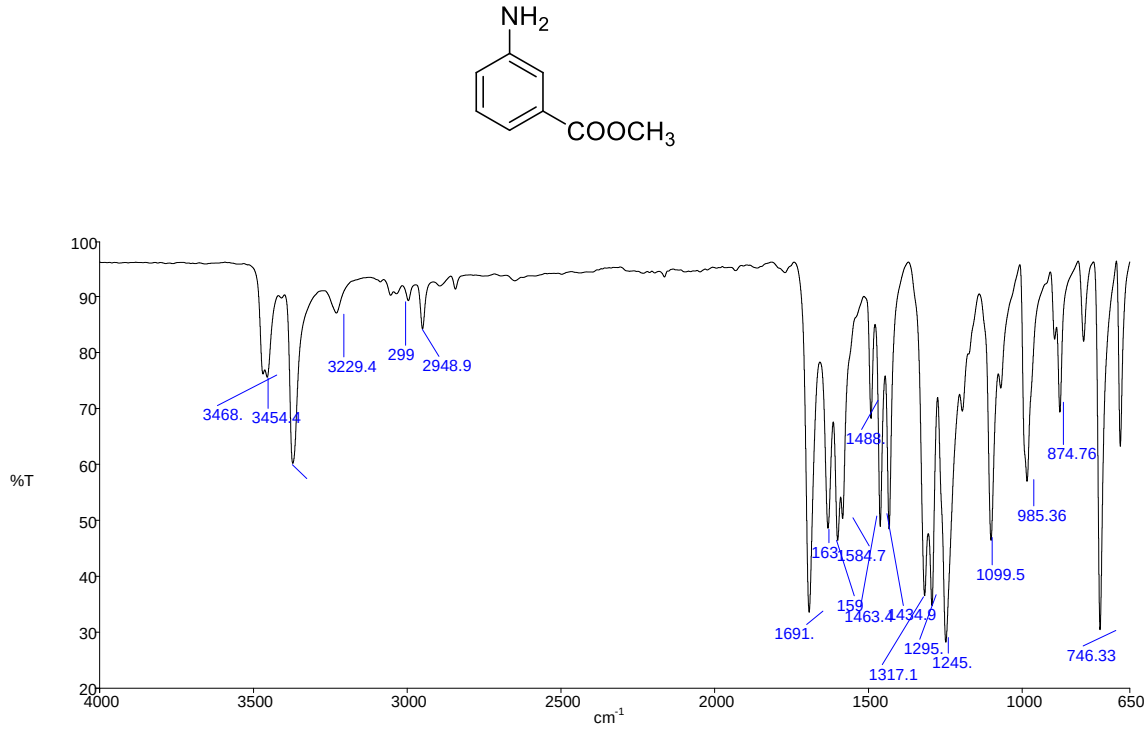
Yu, M.X., Shi, M., Chen, Z.G., Li, F.Y., Li, X.X., Gao, Y.H., Xu, J., Yang, H., Zhou, Z.G., Yi, T., Huang, C.W., 2008, Highly Sensitive and Fast Responsive Fluorescence Turn-On Chemodosimeter for Cuand Its Application in Live Cell Imaging, *Chem. Eur. J., 14*, 6892-6900.

Zhu, M., Yuan, M., Liu, X., Xu, J., Lv, J., Huang, C., Liu, H., Li, Y., Wang, S., Zhu, D., 2008, Visible near-infrared chemosensor for mercury ion, *Org. Lett*., 10, 1481-1484.

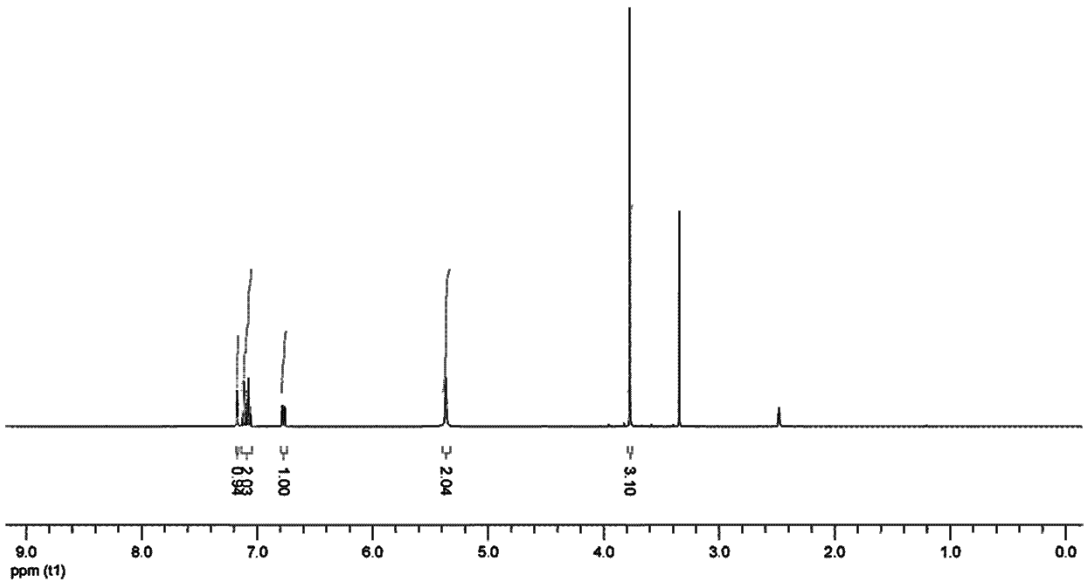
**EKLER**



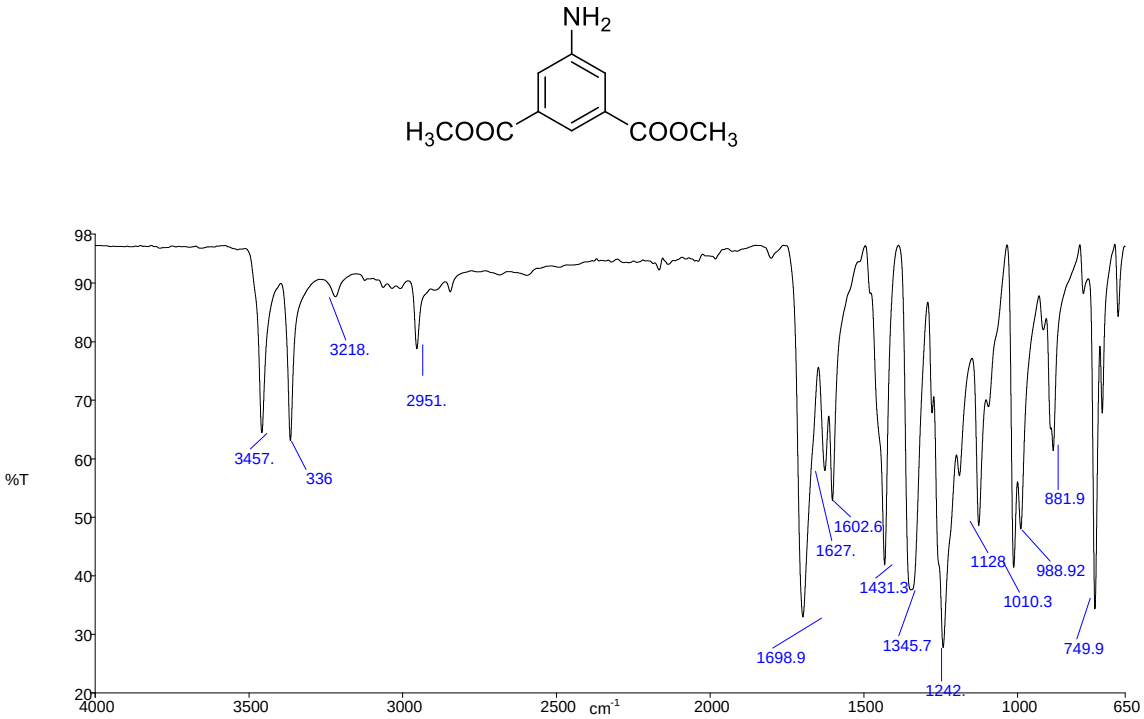

**Ek-1.** Metil 3-nitrobenzoat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



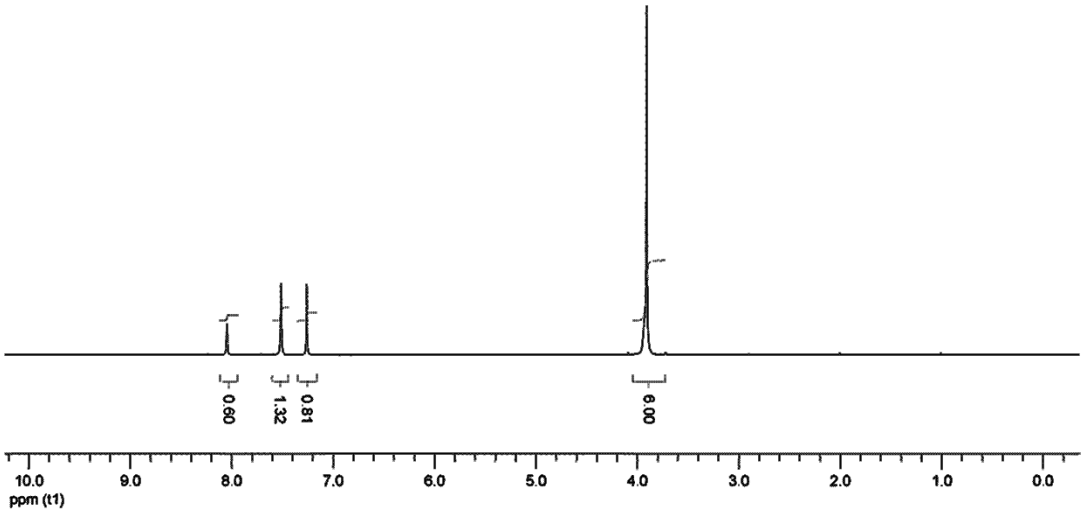

**Ek-2.** Metil 3-aminobenzoat'ın FT-IR spektrumu



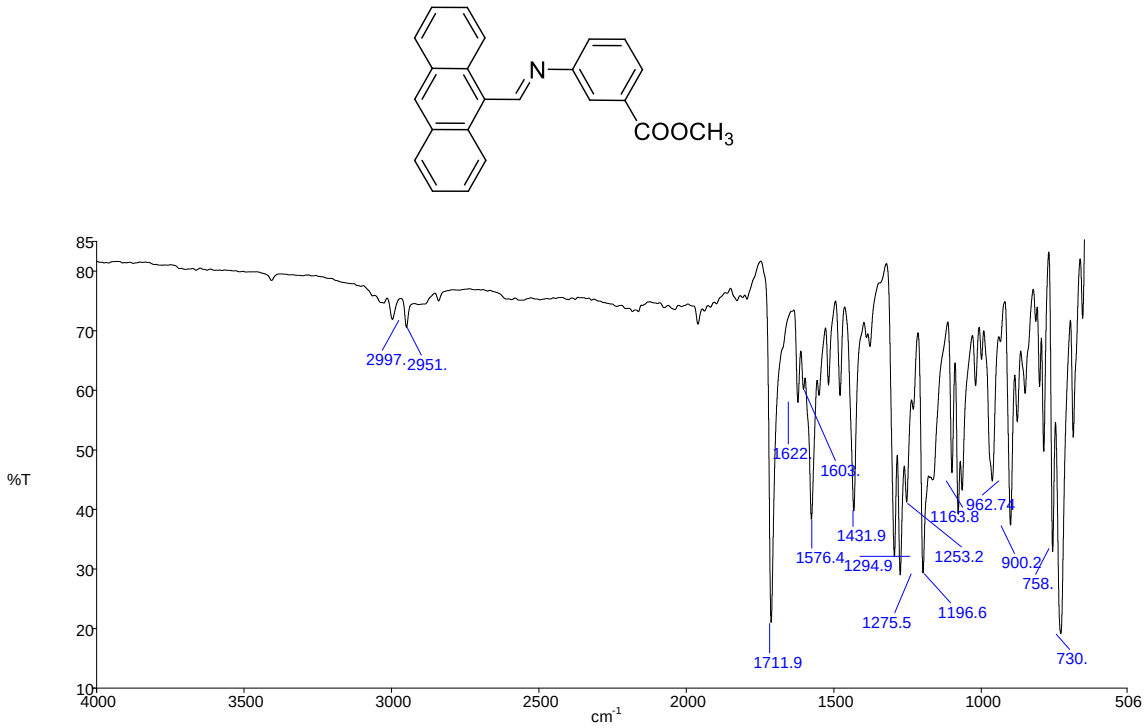

**Ek-3.** Metil 3-aminobenzoat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



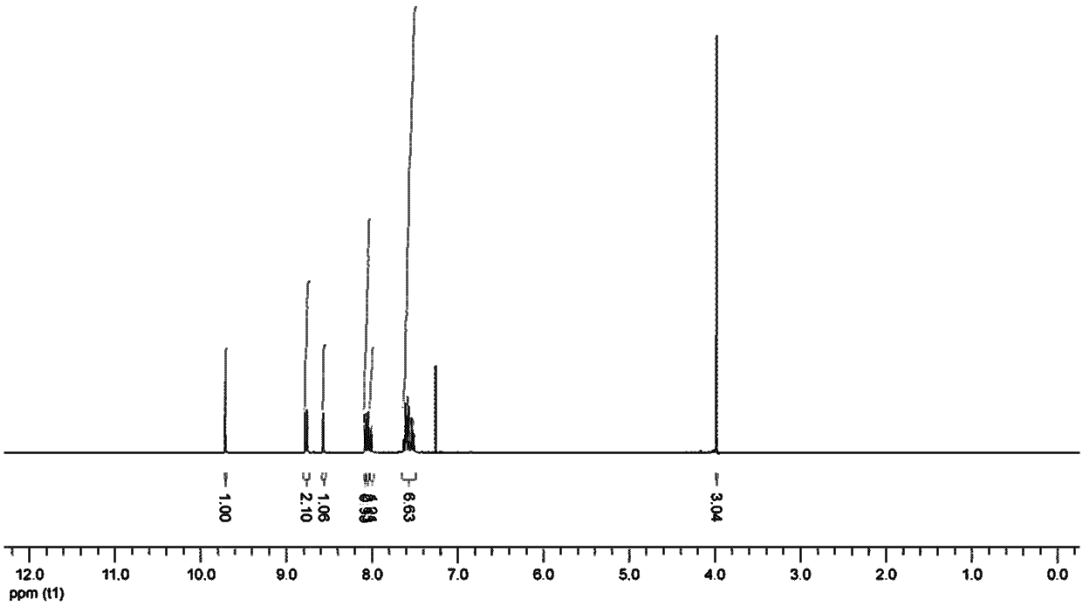

**Ek-4.** Dimetil 5-aminoizoftalat'ın FT-IR spektrumu



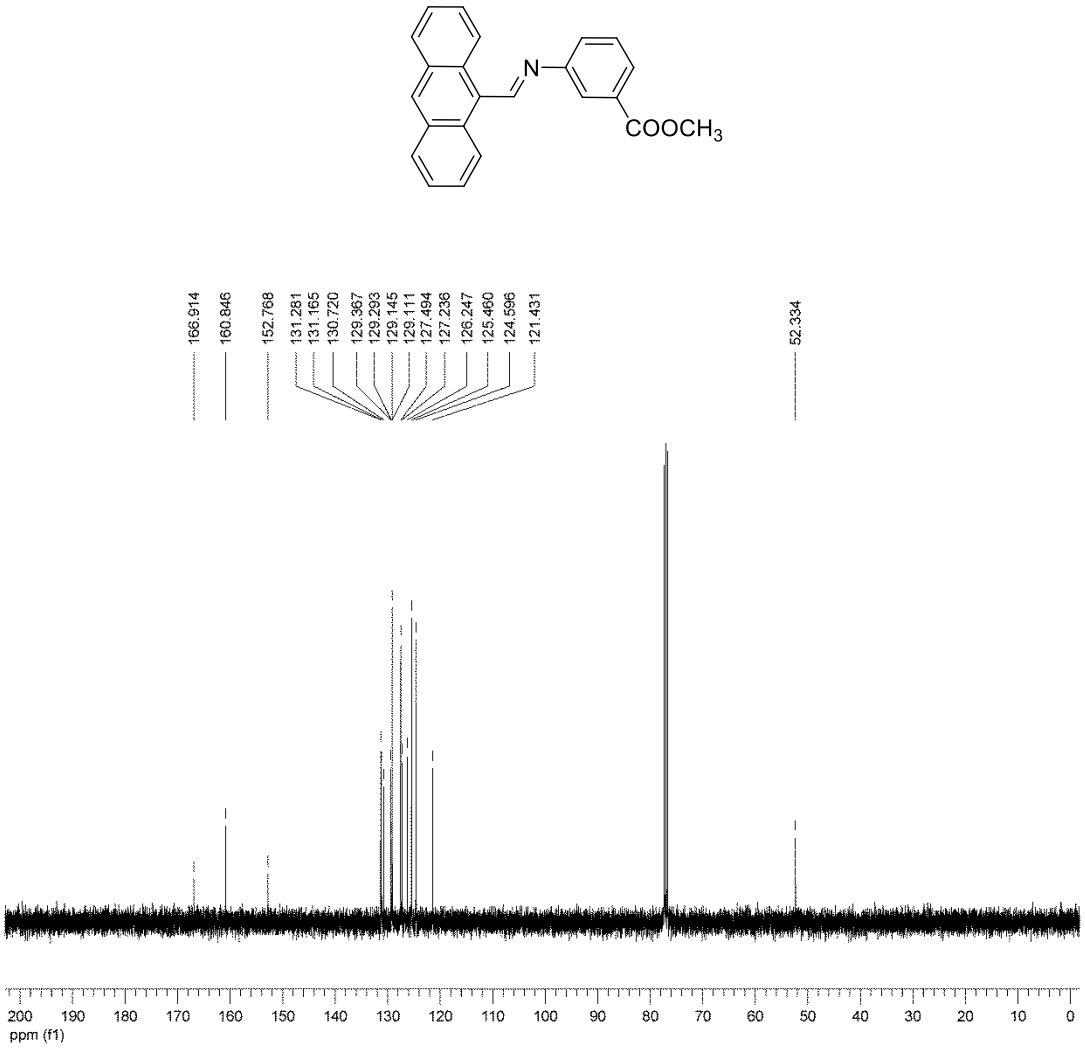

**Ek-5.** Dimetil 5-aminoizoftalat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



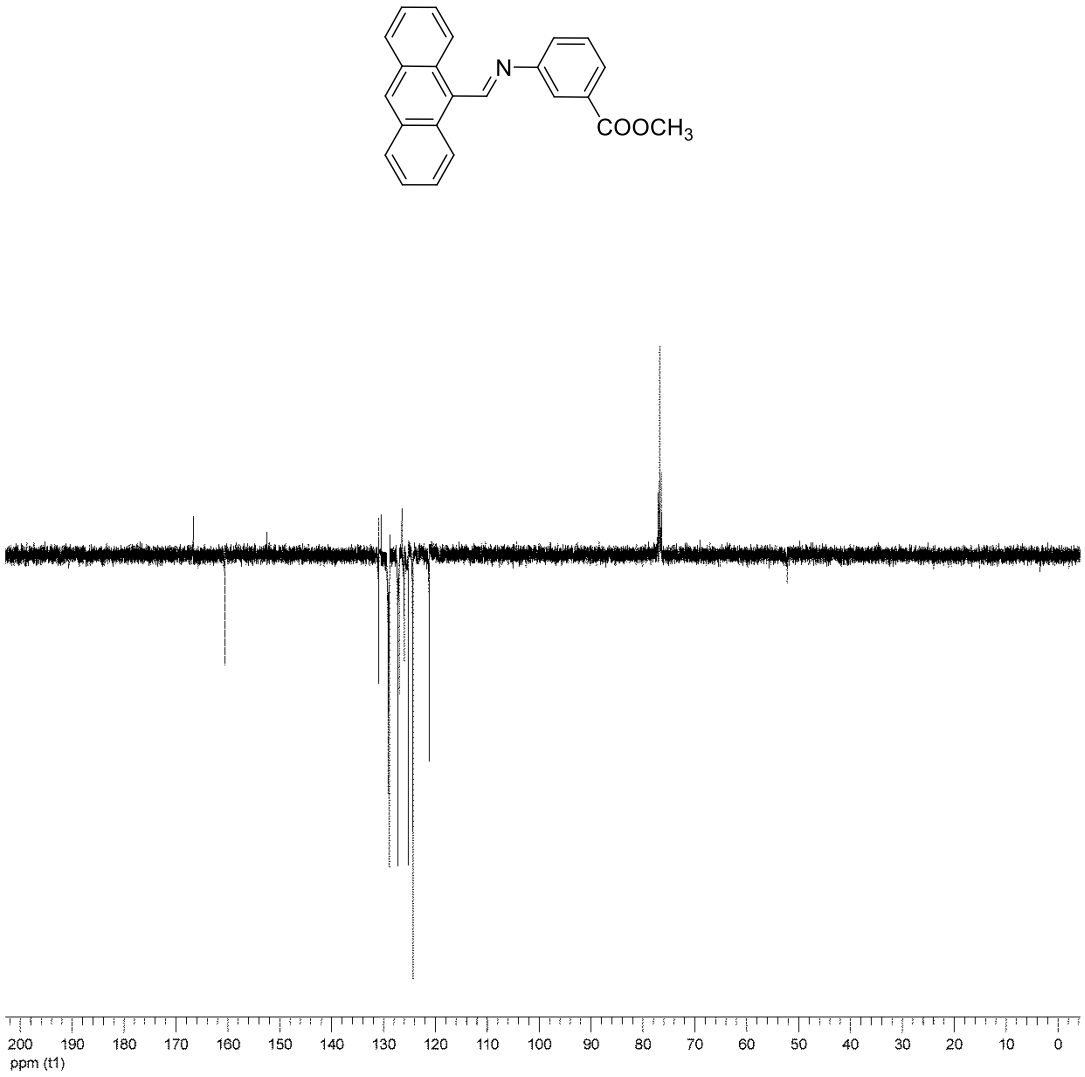

**Ek-6.** Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat'ın FT-IR spektrumu



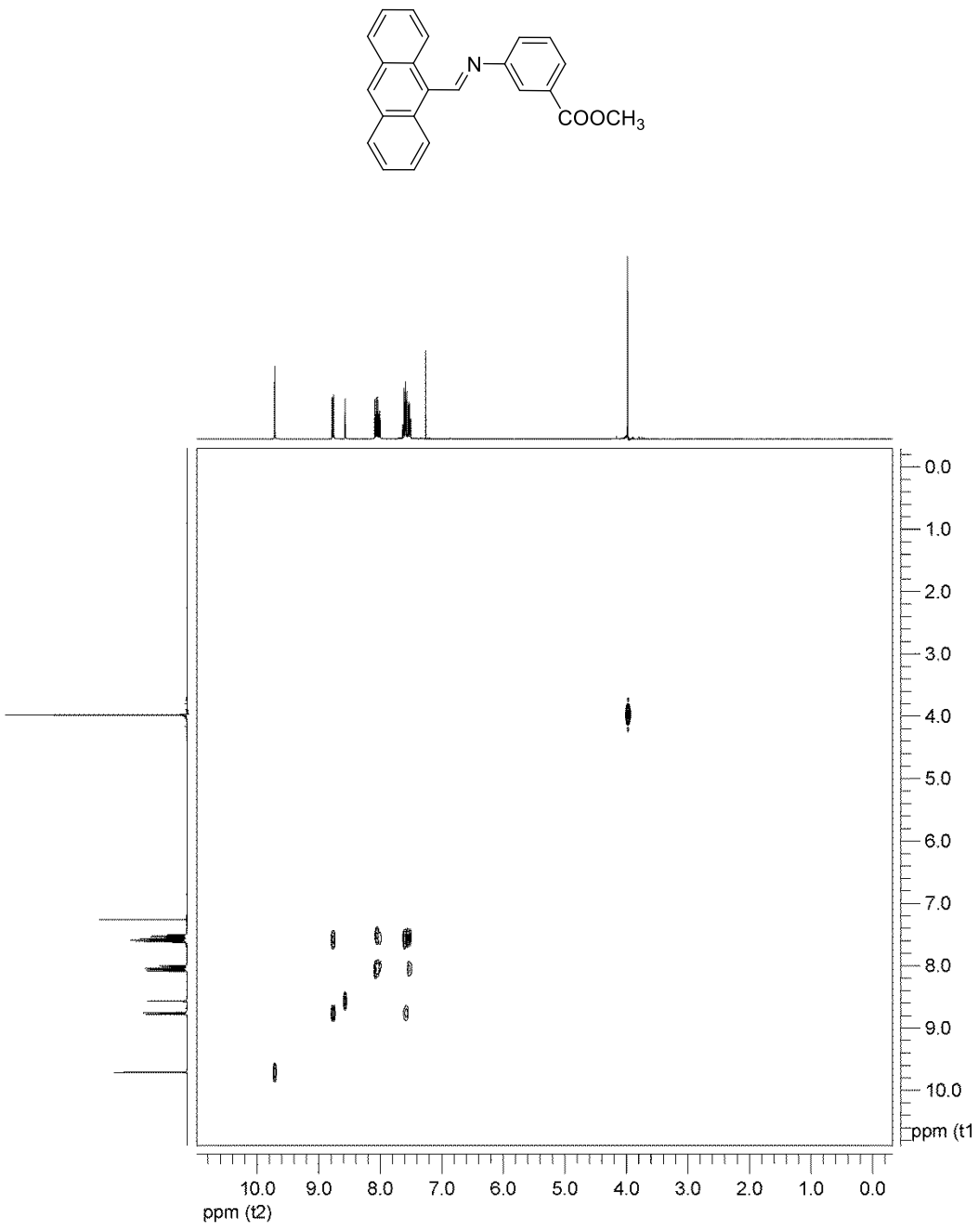

**Ek-7.** Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



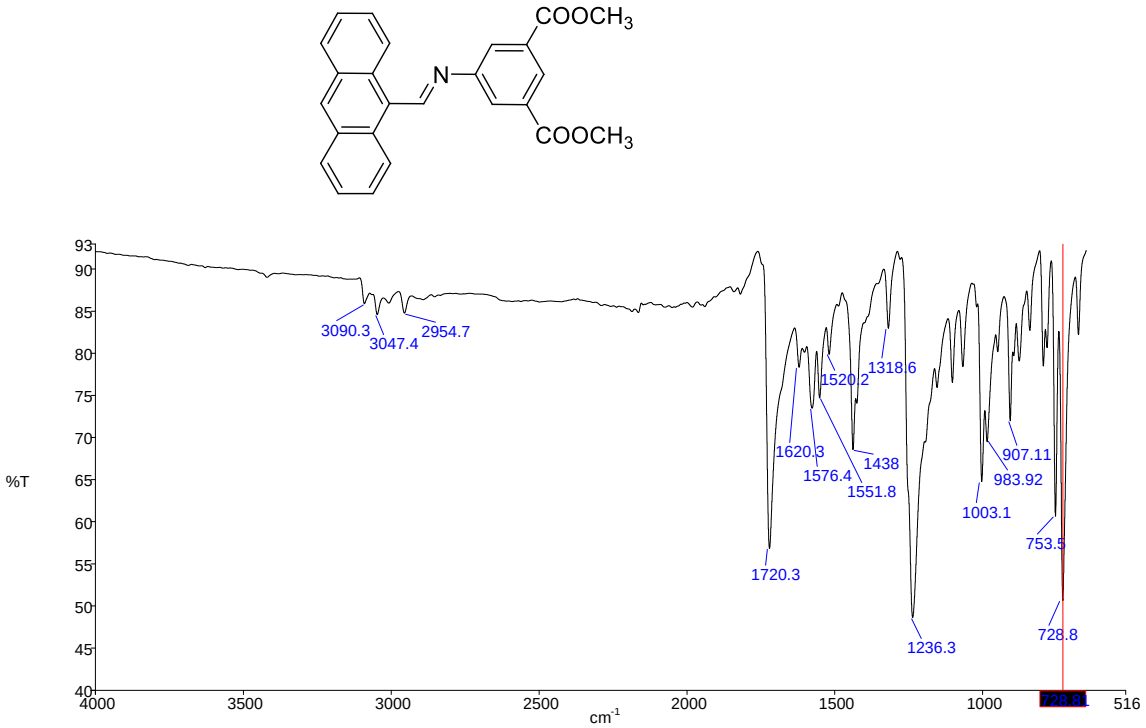

**Ek-8.** Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat'ın $^{13}$C-NMR spektrumu



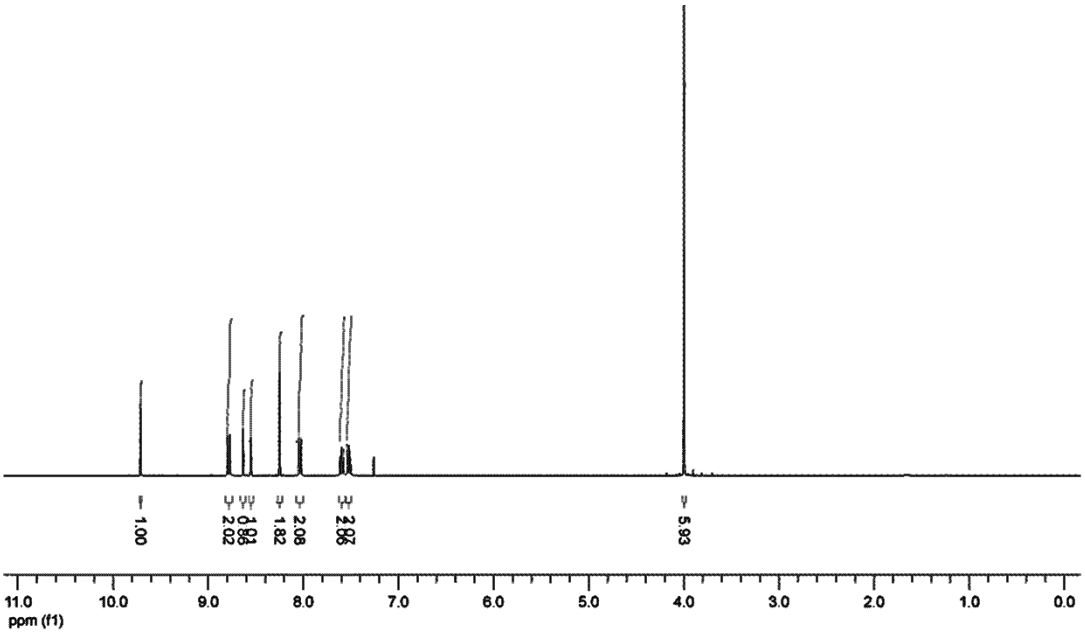

**Ek-9.** Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat'ın APT spektrumu



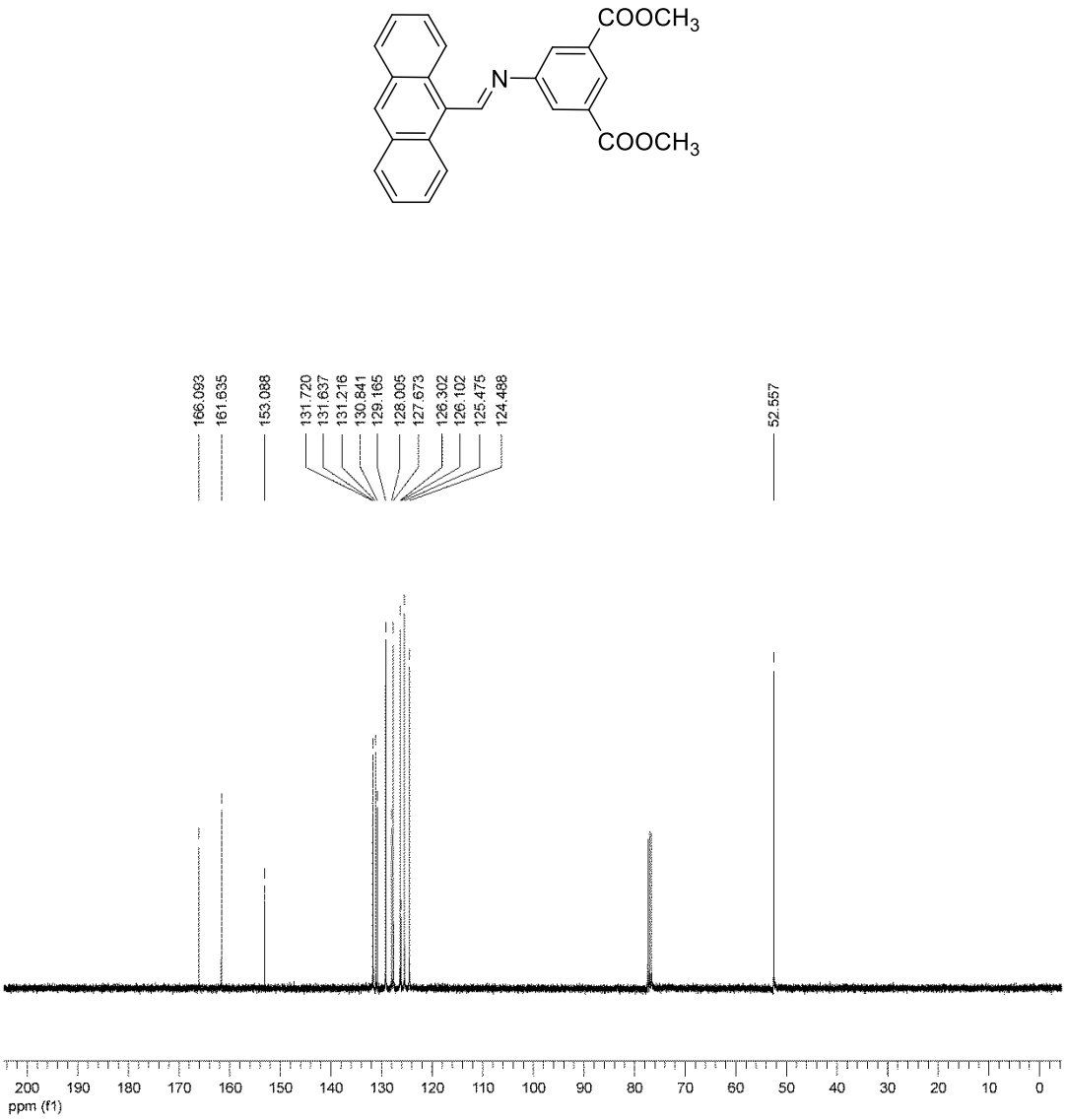

**Ek-10.** Metil 3-((antrasen-9-ilmetilen)amino)benzoat'ın COSY spektrumu



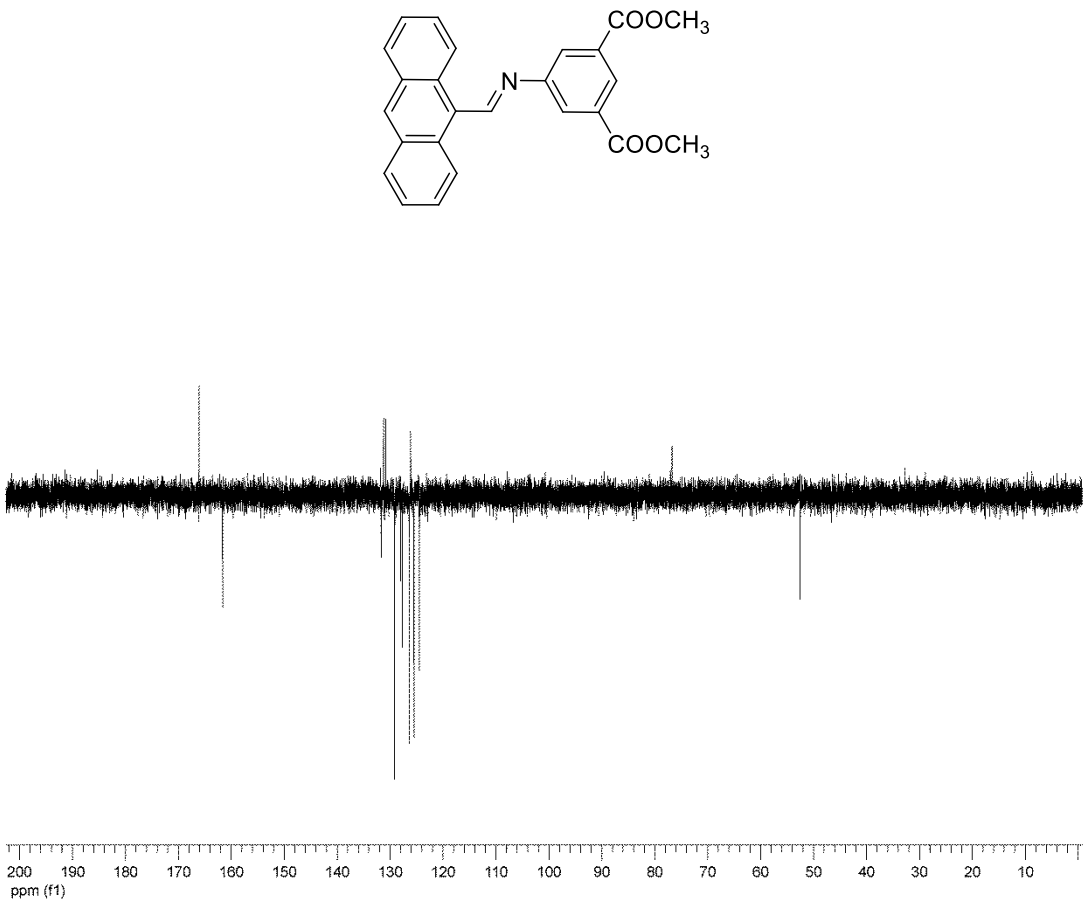

**Ek-11.** Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat'ın FT-IR spektrumu



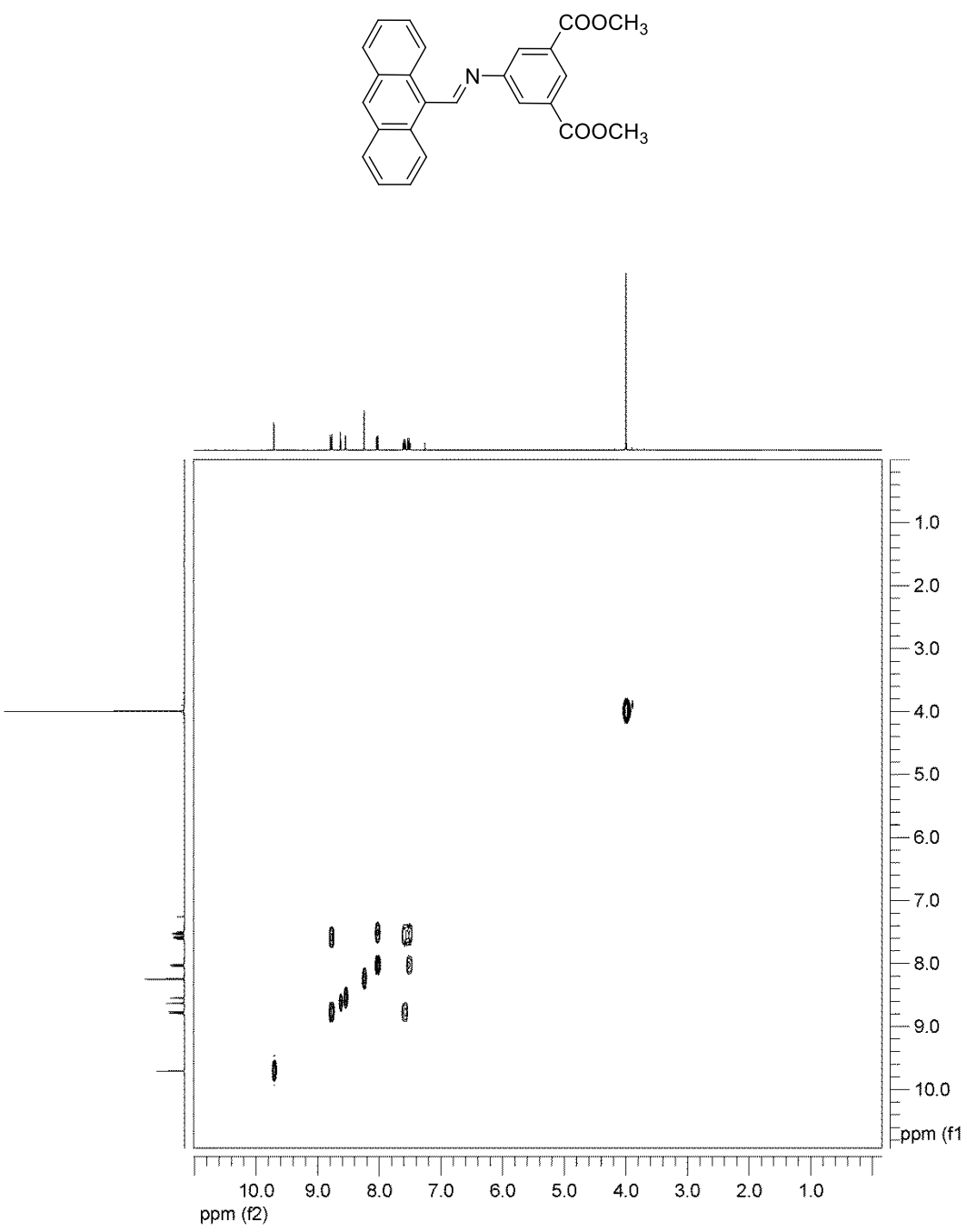

**Ek-12.** Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



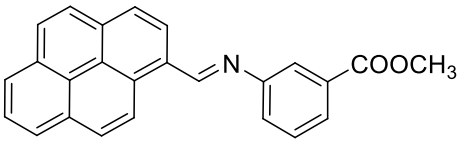

**Ek-13.** Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat'ın $^{13}$C-NMR spektrumu

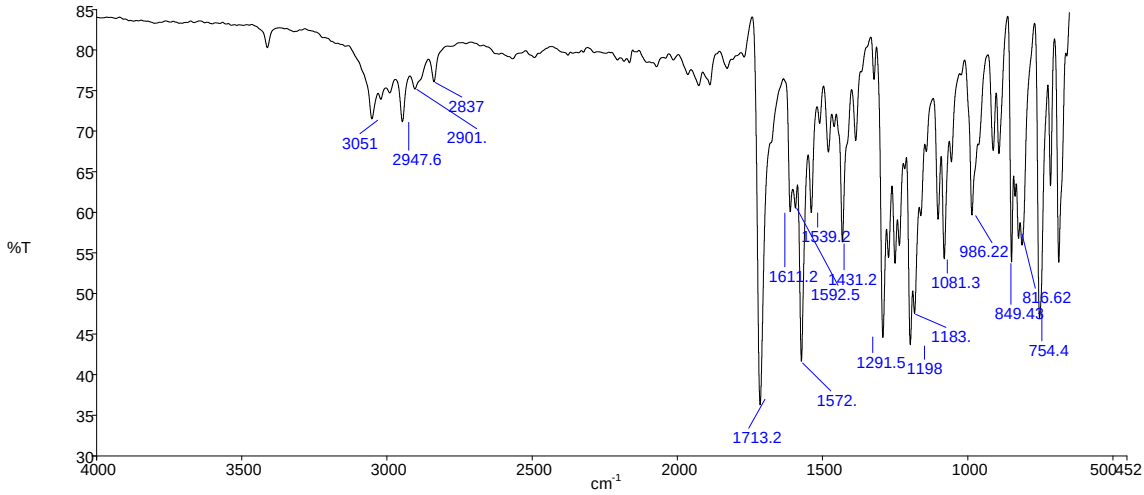



**Ek-14.** Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat'ın APT spektrumu

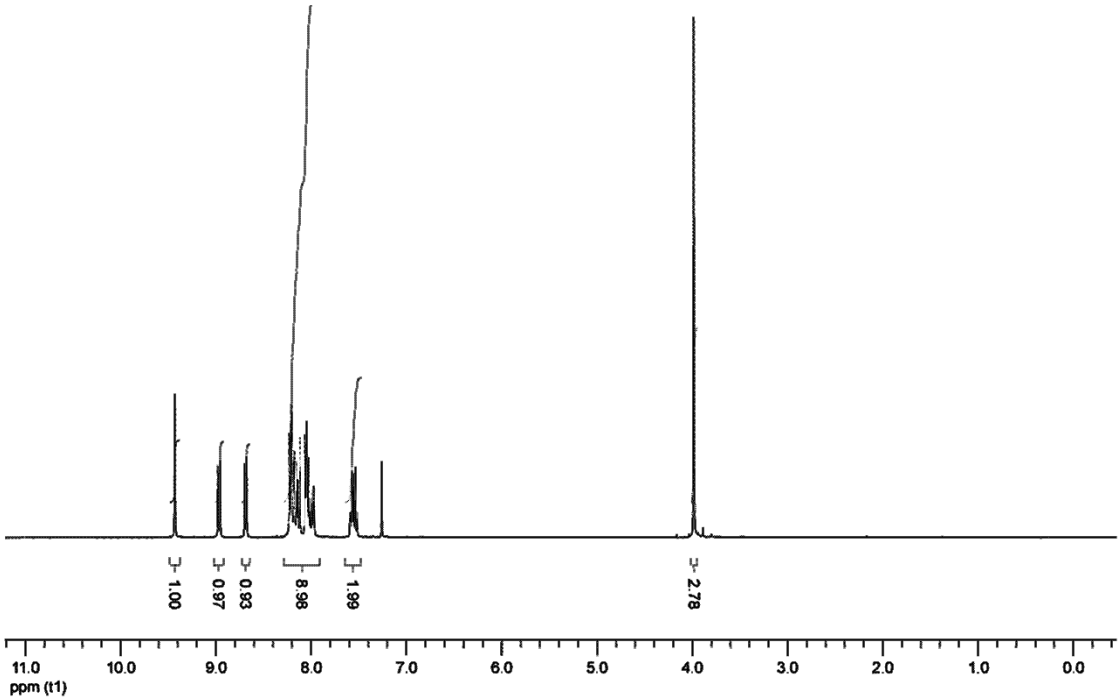



**Ek-15.** Dimetil 5-((antrasen-9-ilmetilen)amino)izoftalat'ın COSY spektrumu

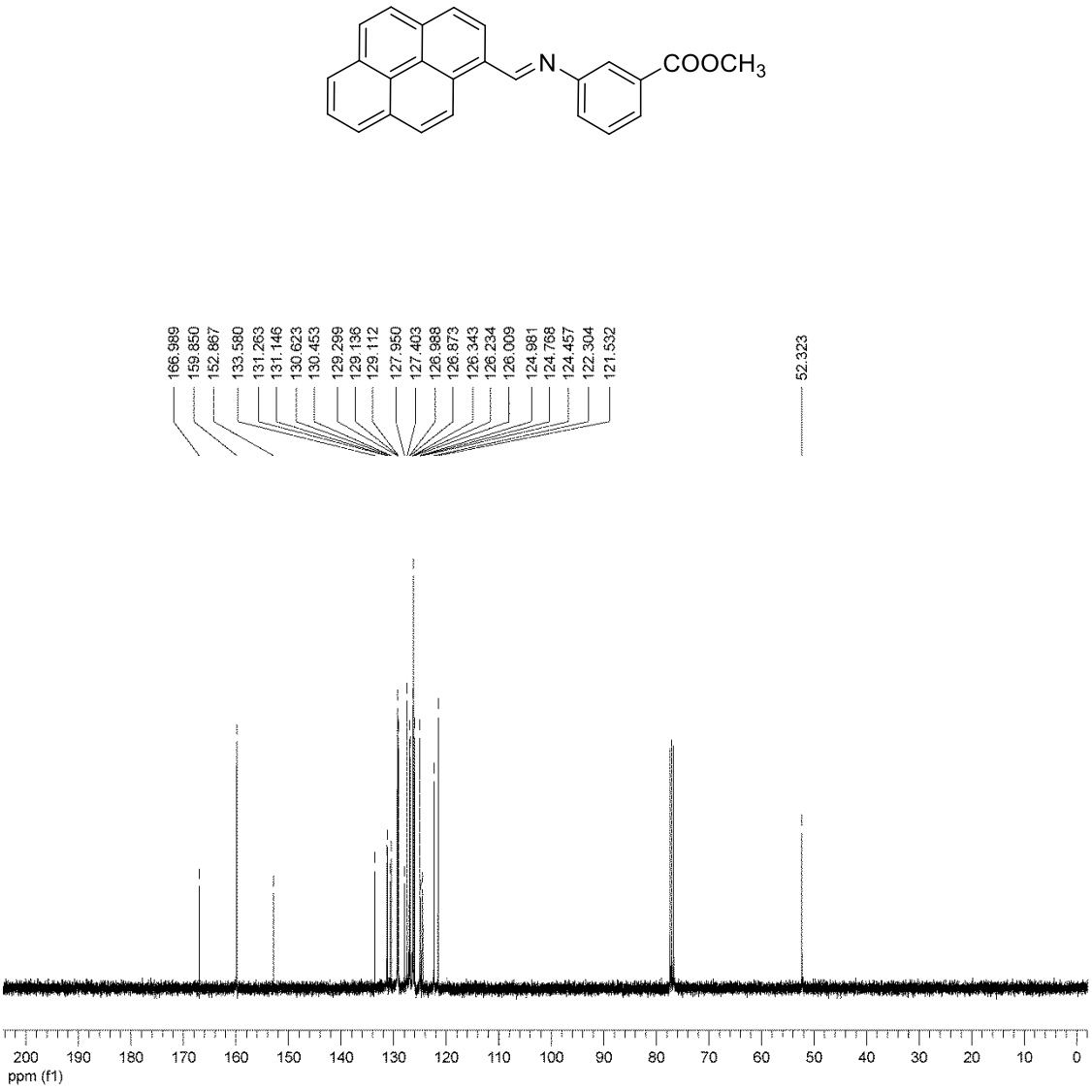


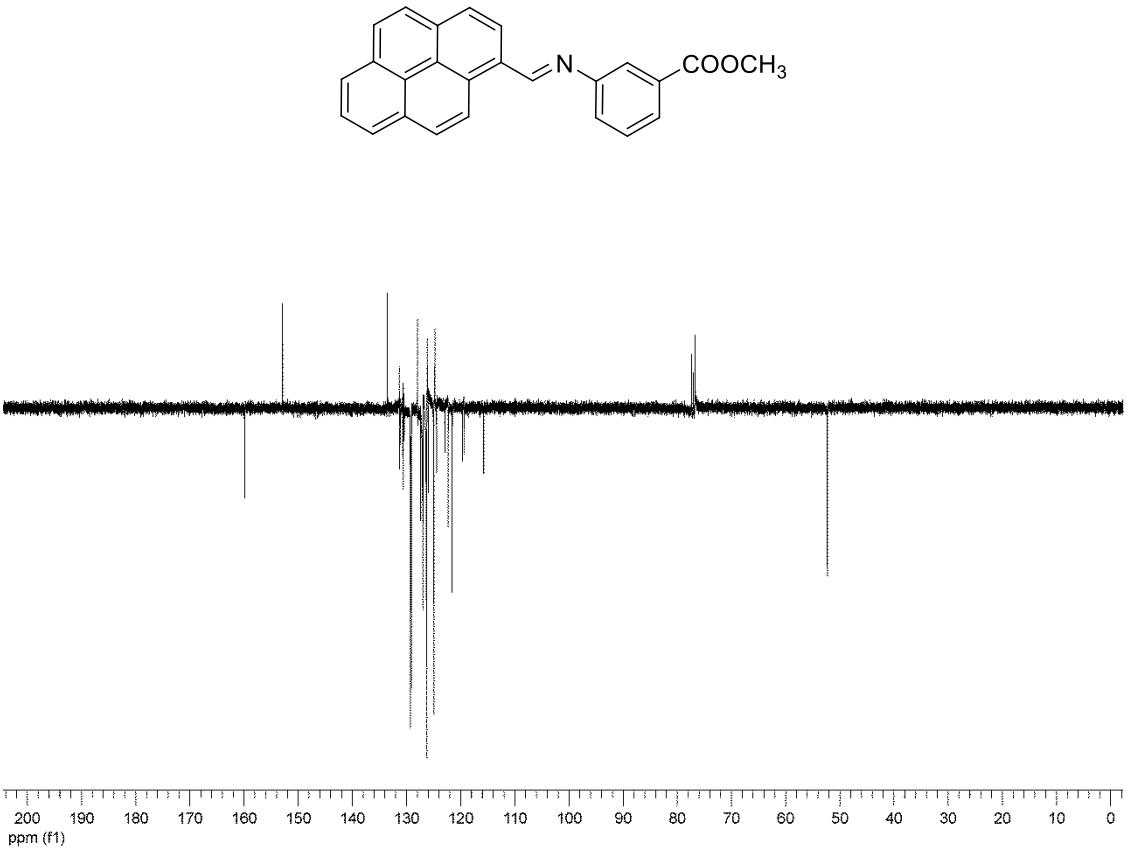

**EK-16.** Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat'ın FT-IR spektrumu



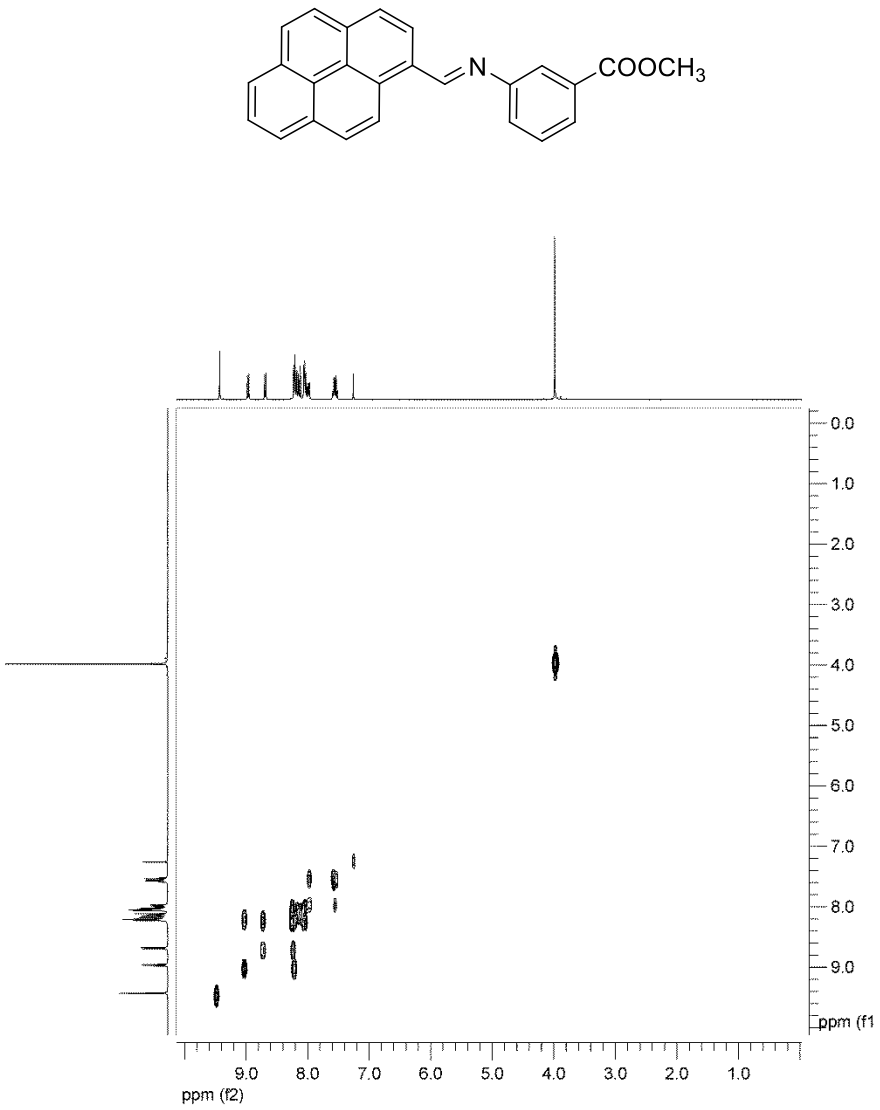

**Ek-17.** Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat'ın $^{1}$H-NMR spektrumu



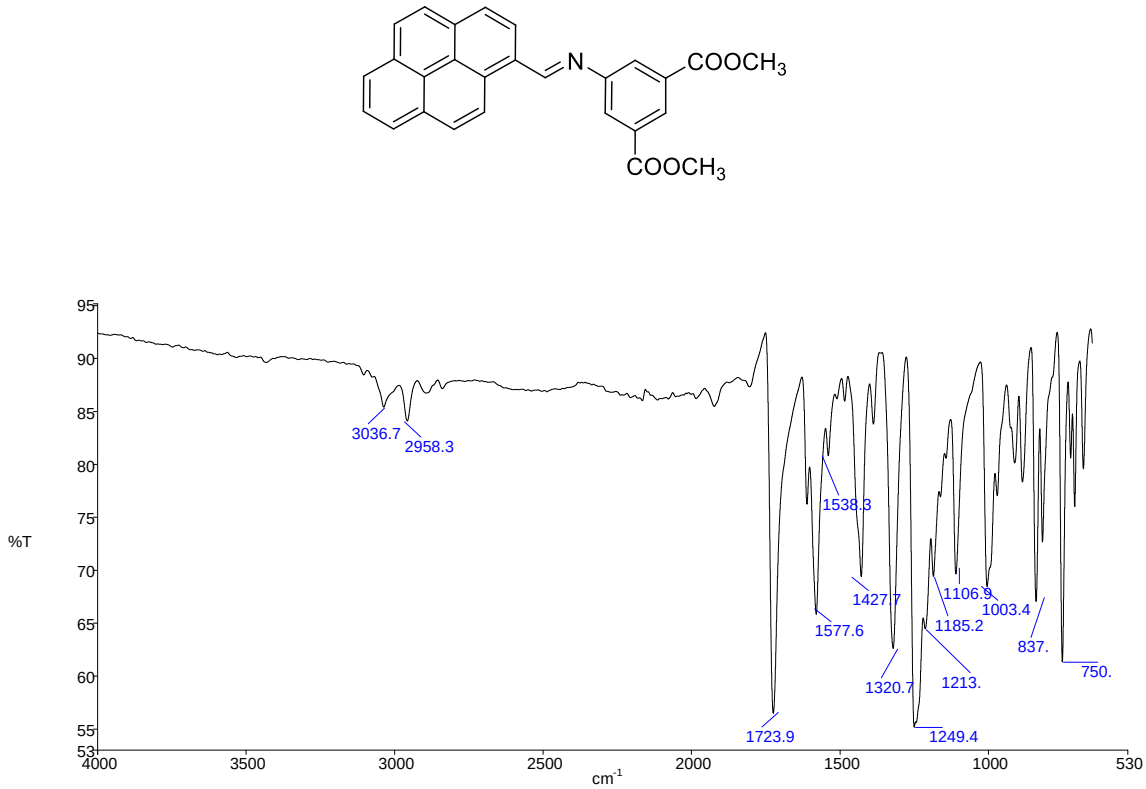

**Ek-18.** Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat'ın $^{13}$C-NMR spektrumu



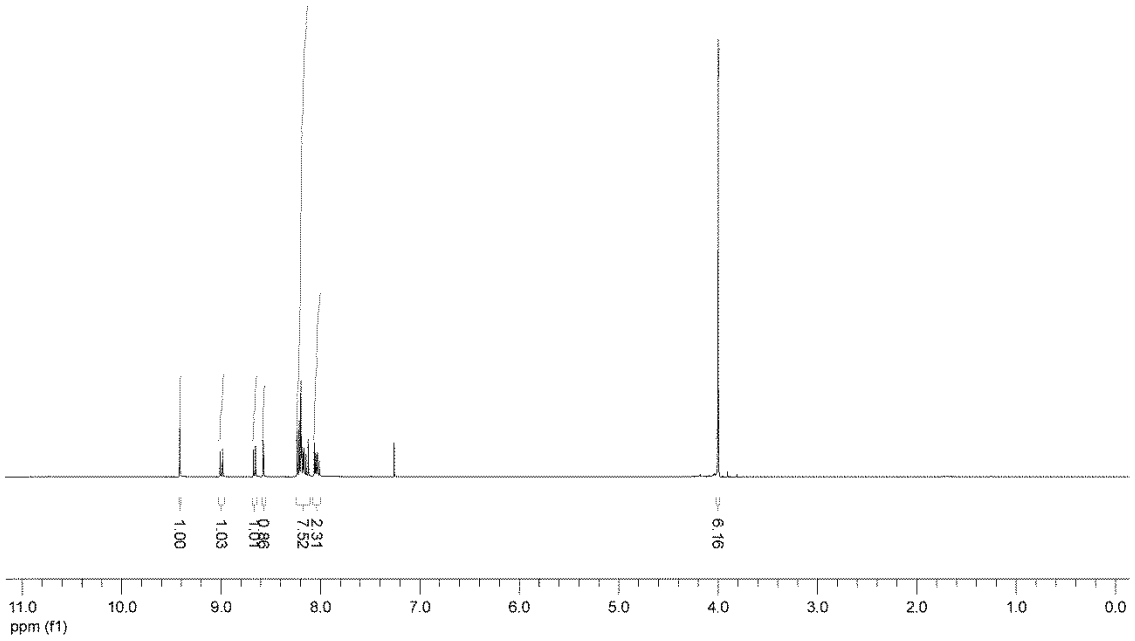

**Ek-19.** Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat'ın APT spektrumu



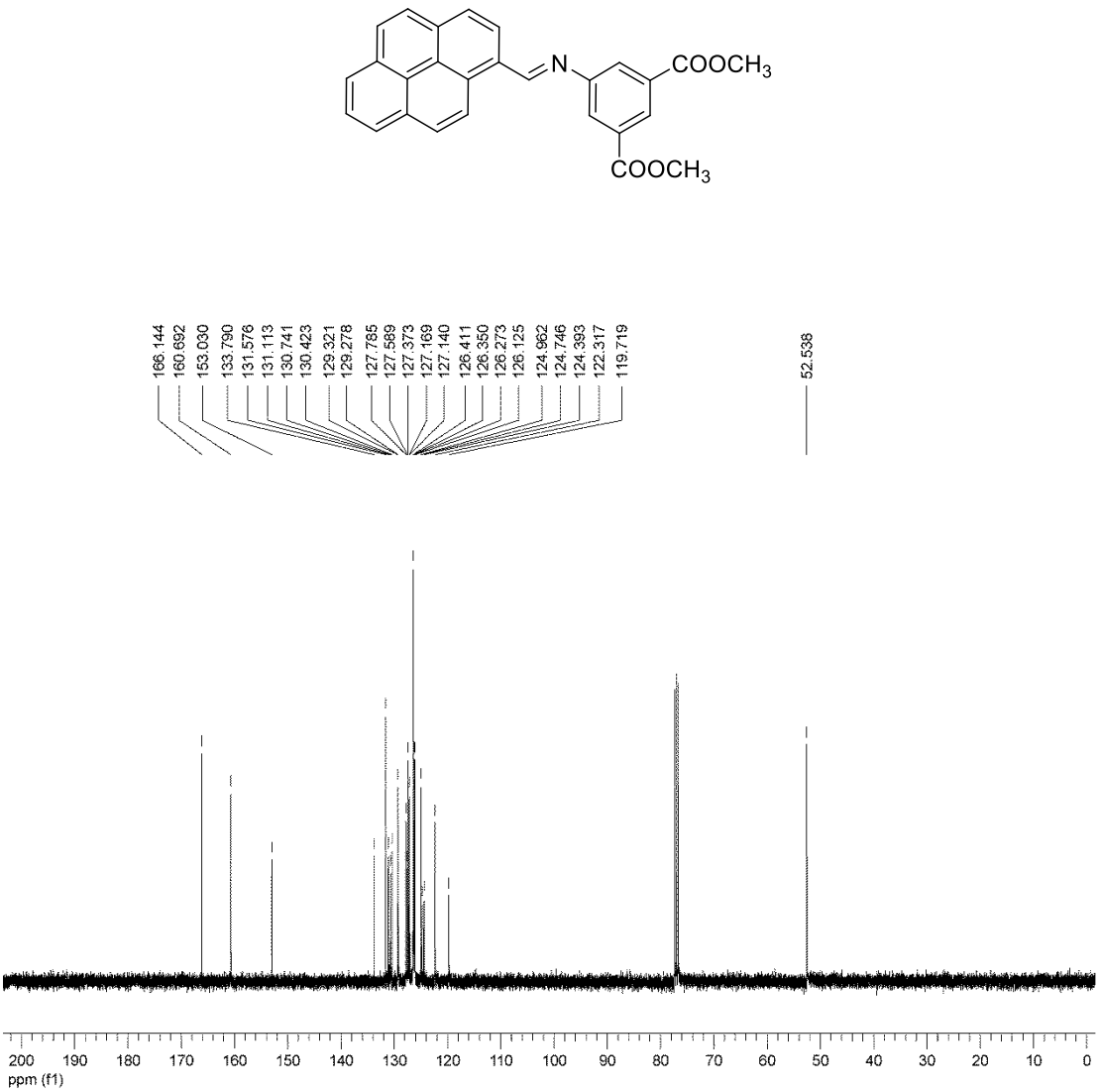

**Ek-20.** Metil 3-((piren-1-ilmetilen)amino)benzoat'ın COSY spektrumu



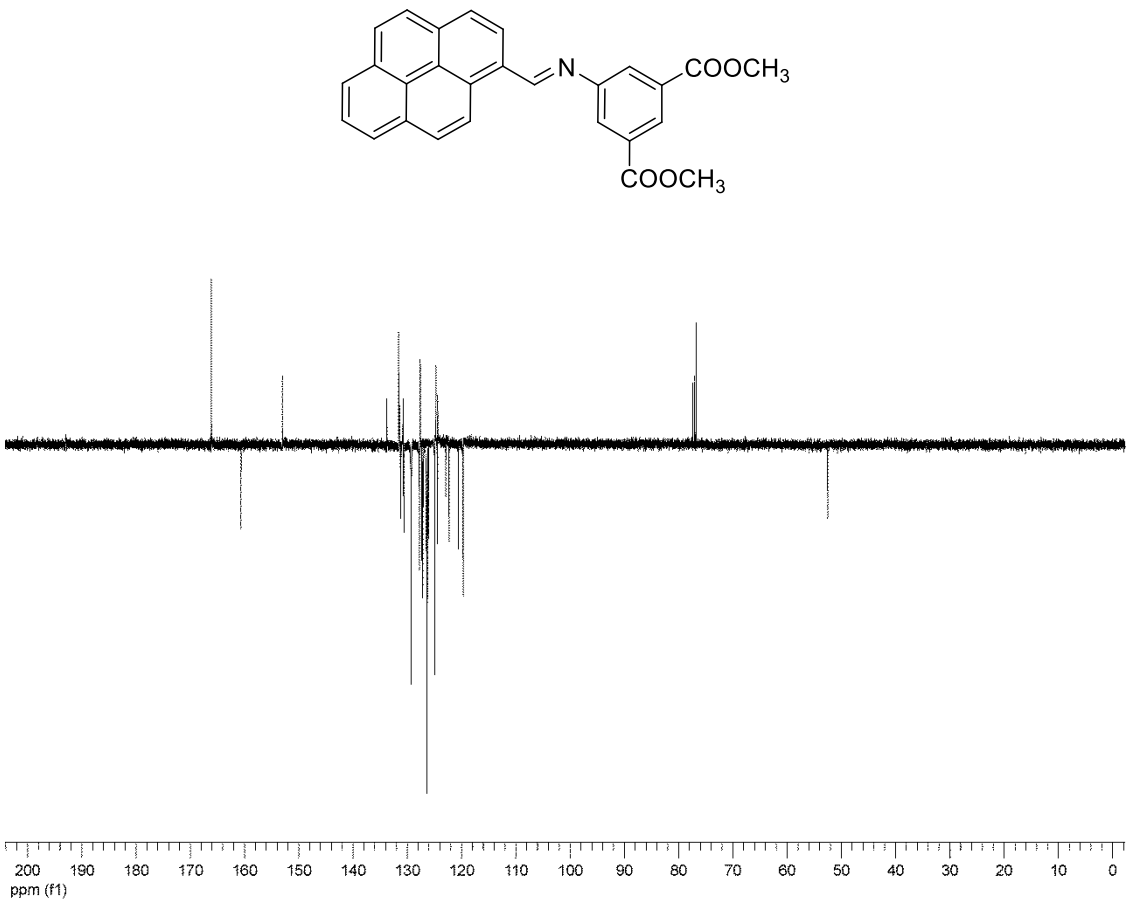

**Ek-21.** Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat'ın FT-IR spektrumu



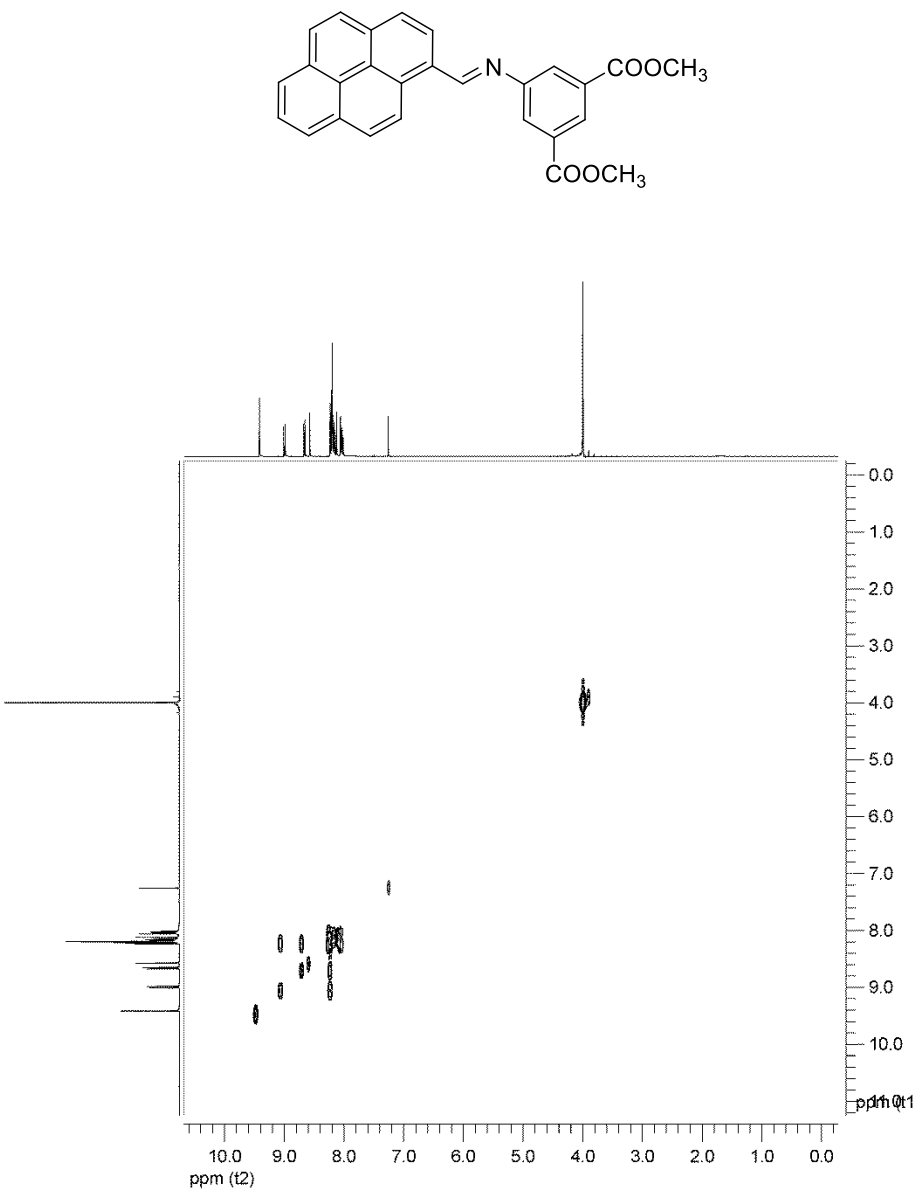

**Ek-22.** Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat'ın $^{1}$H NMR spektrumu




**Ek-23.** Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat'ın $^{13}C$ NMR spektrumu




**Ek-24.** Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat'ın APT spektrumu




**Ek-25.** Dimetil 5-((piren-1-ilmetilen)amino)izoftalat'ın COSY spektrumu

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


| | | |
|---|---|---|
| **Adı Soyadı** | **:** | Dilek TURHAN |
| **Uyruğu** | **:** | T.C |
| **Doğum Yeri ve Tarihi** | **:** | KADINHANI - 10.12.1988 |
| **Telefon** | **:** | 0506 998 16 74 |
| **Faks** | **:** | |
| **e-mail** | **:** | sari-dilek@hotmail.com |


## EĞİTİM

| **Derece** | | **Adı, İlçe, İl** | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lise | : | **Selçuklu Lisesi Selçuklu Konya** | **2006** |
| Üniversite | : | **Selçuk Üniv. Fen Fak. Kimya Bölümü** | **2011** |
| Yüksek Lisans | : | **Selçuk Üniv. Fen Bil.Enst. Kimya A.B.D.** | |
| Doktora | : | | |

## İŞ DENEYİMLERİ

| **Yıl** | **Kurum** | **Görevi** |
|---|---|---|

## UZMANLIK ALANI

Organik Kimya

## YABANCI DİLLER

İngilizce

## YAYINLAR

Malkondu, S., **Turhan, D.,** Kocak, A. Copper (II)-directed static excimer formation of an anthracene-based highly selective fluorescent receptor. *Tetrahedron Lett.*, 56, 162-167, 2015.