T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİYANÜR ALGILAYICI YENİ π-KONJUGE FLORESANS SENSÖRLERİN TASARIMI VE SENTEZİ

Ahmet ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalını

Şubat-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ahmet ÖZDEMİR tarafından hazırlanan "Siyanür Algılayıcı Yeni π-Konjuge Floresans Sensörlerin Tasarımı ve Sentezi" adlı tez çalışması 02/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT	……..
Danışman Prof. Dr. Serkan ERDEMİR	……..
Üye Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

*Bu tez çalışması TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) tarafından 119Z659 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

İmza

Ahmet ÖZDEMİR

Tarih: 02/02/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SİYANÜR ALGILAYICI YENİ π-KONJUGE FLORESANS SENSÖRLERİN TASARIMI VE SENTEZİ

Ahmet ÖZDEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

2021, 96 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT
Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

Siyanür, altın madenciliği, elektrokaplama, metalurji, liflerin ve reçinelerin sentezi gibi birçok endüstriyel işlemde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, siyanür en zehirli anyonlardan biridir ve çok az miktarda siyanür doğrudan birkaç dakika içinde organizmaların ölümüne yol açabilir. İçme suyundaki izin verilen maksimum siyanür seviyesi Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre sadece 1,9 μM dır. Bu nedenle, siyanürü tespit etmek için yüksek verimli bir yöntem geliştirmek oldukça önemlidir. Siyanür analizi için titrimetrik, voltametrik, potansiyometrik, elektrokimyasal ve iyon kromatografisi gibi metotlar kullanılmaktadır. Ancak bu metotlar karmaşık örnek hazırlama aşamaları, yüksek algılama limitine sahip sofistike cihazların kullanımı ve zaman gerekmektedir. Pahalı ve zaman alıcı bu yöntemlerin tersine, yüksek duyarlılığa, seçiciliğe ve hızlı tepki süresine sahip olan ve nispeten daha kolay örnek hazırlama ve daha basit cihazlar gerektiren florometrik ve kolorimetrik yöntemler ile siyanürü analiz etmek mümkündür.

Bu tezde, yüksek analitik performansa sahip, siyanür iyonuna duyarlı, farklı dalga boylarında ışıma yapabilecek özgün kimyasal yapılara sahip yeni floresans sensörler hazırlanarak uygulanabilirlik testleri gerçekleştirildi. Bunun için trifenilamin içeren ve farklı florofor grupların bir araya geldiği siyanür algılayıcı 3 adet yeni π-konjuge molekül (TPMN, TPATP ve TPDM) uygun reaktifler kullanılarak sentezlendi ve yapıları sepktroskopik teknikler ile karakterize edildikten sonra anyonlara karşı optik özellikleri incelendi. TPMN ve TPATP algılayıcılar siyanür iyonuna karşı iç-yük transfer mekanizması üzerinden nükleofilik katılma tepkimesi ile yüksek oranda seçimlilik gösterdi. Sentezlenen diğer algılayıcı TPDM ise Cu^{2+}-komplesi üzerinden siyanür iyonuna karşı seçimlilik gösterdi. Tez kapsamından sentezlenen algılayıcıların siyanür iyonu için pratik uygulanabilirlik çalışmaları ise su numuneleri ve test kitleri üzerinde başarıyla gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Florometrik, Knoevenagel, Kolorometrik, Trifenilamin, Siyanür algılama

ABSTRACT

MS THESIS

DESIGN AND SYNTHESIS OF NEW π-CONJUGATED CYANIDE DETECTING FLUORESCENCE SENSORS

Ahmet ÖZDEMİR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

2021, 96 Pages

Jury
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT
Asst. Prof. Dr. İlker AKIN

Cyanide is widespreadly used in a number of industrial processes such as gold mining, electroplating, metallurgy and the synthesis of fibers and resins. However, cyanide is one of the most toxic anions and an extremely small amount of cyanide can directly lead to the death of organisms in several minutes. The maximum permission level of cyanide in the drinking water is only 1.9 μm according to the World Health Organization (WHO). Hence, exploring highly efficient method to detect cyanide is extraordinarily crucial. Various methods used previously to analyze cyanide employ titrimetric, voltammetric, potentiometric, and electrochemical, ion chromatography methods, etc. However, these methods often require complicated sample preparation steps, the use of sophisticated instrumentation with high detection limits and time. In contrast to these highly expensive and time-consuming methods, fluorometric and colorimetric methods can be good alternatives for the detection of cyanide that provides high selectivity, sensitivity and rapid-response time.

In this thesis, new fluorescence sensors with high analytical performance, sensitive to cyanide ion, and unique chemical structures that can emit at different wavelengths were prepared and applicability tests were carried out. For this purpose, 3 new π-conjugated molecules (TPMN, TPATP and TPDM) containing triphenylamine and different fluorophore groups were synthesized using appropriate reagents and their structures were characterized with sepcroscopic techniques and their optical properties towards anions were examined. TPMN and TPATP sensors showed high selectivity with nucleophilic addition reaction towards cyanide ion via internal-charge transfer mechanism. Another sensor synthesized TPDM showed selectivity against cyanide ion over the Cu^{2+}-complex. Practical applicability studies of the sensors synthesized within the scope of the thesis for cyanide ion were successfully carried out on water samples and test kits.

Keywords: Colorometric, Cyanide sensor, Fluorometric, Knoevenagel, Triphenylamine

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Serkan ERDEMİR'in danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

İlk olarak tez konumun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesinde bana destek veren, beni yönlendiren, engin bilgisini ve görüşlerini eksik etmeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Serkan ERDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana destek veren ve yardımcı olan Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT Doç. Dr. Begüm TABAKCI, Doç. Dr. Önder ALICI, Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN, Arş. Gör. Mustafa Barış KOÇER ve Konya Teknik Üniversite Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa TABAKCI ve Arş. Gör. Dr. Farabi TEMEL'e ve laboratuvar arkadaşlarım Egemen ÖZÇELİK, Yasir DEMİR, Muhammed Hüseyin Orhan, Musa ARI, Özlem PEKGÜZELSU ve Ayfer Gözde VİDİN'e yardımları ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan ve hep yanımda olan babam Alim ÖZDEMİR, annem Aynur ÖZDEMİR, kardeşlerim Ayşe ÖZDEMİR ve Enes Furkan ÖZDEMİR'e ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet ÖZDEMİR

KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vi
İÇİNDEKİLER vii
1. GİRİŞ 1
1.1. Siyanür 2
1.2. Siyanür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 4
1.2.1. Siyanürlerin Gaz Ortamlarındaki Davranışı 4
1.2.2. Siyanürlerin Sıvı Ortamlardaki Davranışı 5
1.2.3. Metal-siyanür kompleksleri 6
1.2.4. Siyanür Bileşiklerinin Toksitesi 7
1.3. Siyanür Kaynakları ve Maruz Kalma Nedenleri 9
1.3.1. Siyanürün diğer sanayilerde kullanım alanları 10
1.4. Schiff Bazları 12
1.5. Knoevenagel Reaksiyonları 13
1.6. Trifenilamin (TPA) 16
1.6.1. TPA'nın Fiziksel Özellikleri 17
1.6.2. TPA'nın Kimyasal Özellikleri 17
1.7. Floresans Sensörler 17
1.7.1. Floresansı Etkileyen Faktörler 18
1.7.2. Floresans Spektrofotometresi Cihazı 19
1.7.3. Jablonski Diyagramı 20
1.7.4. Molekül içi yük transfer sistemleri (ICT) 21
2. LİTERATÜR ÖZETİ 24
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER 28
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 28
3.2. Sentezler 28
3.2.1. Trifenilamin-dialdehit (1) 28
3.2.2. Trifenilamin-difenantiroimidazol (2) 29
3.2.3. Trifenilamin-difenantiroimidazol-aldehit (3) 29
3.2.4. Reseptör TPMN'in sentezi 30
3.2.5. Trifenilamin-dibenzotiyazol (4) 31
3.2.6. Trifenilamin-dibenzotiyazol-aldehit (5) 31
3.2.7. Reseptör TPATP'nin sentezi 32
3.2.8. 4-(difenilamino)-2-metoksibenzaldehit (6) 33

3.2.9. Reseptör TPDM'nin sentezi 33

4. SONUÇ VE TARTIŞMA 35

4.1. Reseptör TPMN, TPATP ve TPDM'in sentezi ve karakterizasyonu 35
4.2. Sentezlenen Reseptörlerin Anyonlara Karşı Floresans Ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi 38
4.2.1. Anyon çözeltilerinin hazırlanması 38
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması 38
4.2.3. Kompleks bileşiminin tayini (Job's Metodu) 38
4.2.4. Bağlanma sabiti tayini 39
4.2.5. Algılama (dedeksiyon) limit değerlerinin belirlenmesi 39
4.3. Reseptör TPMN'in anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri 40
4.3.1. TPMN'in ^{1}H NMR titrasyon çalışmaları, teorik hesaplamaları ve uygulanabilirliği 44
4.4. Reseptör TPATP'nin anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri 48
4.4.1. TPATP'in ^{1}H NMR titrasyon çalışmaları, teorik hesaplamaları ve uygulanabilirliği 53
4.5. Reseptör TPDM'in anyonlara ve metal iyonlarına karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri 56
4.6. Reseptör TPDM-Cu^{+2}'nin anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri 61

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67

6. KAYNAKLAR 69

7. EKLER 74

8. ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1. Hidrojen siyanürün kimyasal yapısı 3
Şekil 1. 2. Siyanür iyonunun Lewis yapısı..... 3
Şekil 1. 3. 25 ° C' de pH fonksiyonu olarak serbest siyanür türlerinin varlığı 5
Şekil 1. 4. Siyanürün insan vücudu üzerindeki etkisi 8
Şekil 1. 5. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller) 12
Şekil 1. 6. Genel Schiff Bazı formülü 13
Şekil 1. 7. Klorobenzaldehit ile asetilaseton arasındaki knoevenagel reaksiyonu 14
Şekil 1. 8. Knoevenagel tepkimesinin genel ifadesi 14
Şekil 1. 9. Baz katalizli Knoevenagel reaksiyonunun mekanizması..... 15
Şekil 1. 10. Amino bazlı katalize edilmiş Knoevenagel reaksiyonu için mekanizma 16
Şekil 1. 11. Floresans Cihazı Çalışma Şeması 20
Şekil 1. 12. Stokes kayması 20
Şekil 1. 13. Metal katyonu ile foto-indüklemiş elektron transferinde (PET) değişimi 21
Şekil 1. 14. Katyon veya anyonun bağlanmasıyla floroforun spektral yer değiştirmesinin şematik diyagramı 22
Şekil 1. 15. Donor-akseptör arası FRET mekanizması 23
Şekil 1. 16. Rezonans enerji transferi için şematik molekül orbitali 23

Şekil 4. 1. Sürekli değişme yöntemi ile elde edilen grafik 38
Şekil 4. 2. TPMN'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu..... 40
Şekil 4. 3. TPMN'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu 41
Şekil 4. 4. TPMN'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu 42
Şekil 4. 5. CN^- konsantrasyonuna karşı TPMN'nin 430 nm deki floresan şiddet eğrisi 42
Şekil 4. 6. TPMN'nin CN- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b)..... 42
Şekil 4. 8. TPMN'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu ..... .43
Şekil 4. 9. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPDM reseptörünün 430 nm'deki floresans emisyon şiddetleri..... 43
Şekil 4. 10. Zamana bağlı olarak TPMN'in CN^- iyonu varlığında 462 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler 44
Şekil 4. 11. TPMN'in CN^- iyonu (a=0.0, b=0.5, c=1.0 and d=1.5 ekiv.) varlığındaki ^1H NMR spektrumu..... 45
Şekil 4. 12. TPMN ve TPMN-CN^-'nin optimize yapıları..... 45
Şekil 4. 13. TPMN ve TPMN-CN^-'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri 46
Şekil 4. 14. TPMN ve CN^- arasındaki etkileşim mekanizması..... 46
Şekil 4. 15. TPMN içeren test kitlerin farklı konsantrasyonlardaki CN^- iyonuna karşı floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında) 48
Şekil 4. 16. TPATP'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu 49

Şekil 4. 17. TPATP'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu 49
Şekil 4. 18. TPATP'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu 50
Şekil 4. 19. CN^- konsantrasyonuna karşı TPATP'nin 503 nm deki floresan şiddet eğrisi 50
Şekil 4. 20. TPATP'nin CN^- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b) .. 51
Şekil 4. 21. TPATP'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu 51
Şekil 4. 22. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPATP reseptörünün 503 nm'deki floresans emisyon şiddetleri 52
Şekil 4. 23. Zamana bağlı olarak TPATP'in CN^- iyonu varlığında 452 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler 53
Şekil 4. 24. TPATP'in CN^- iyonu (a=0.0, b=0.5, c=1.0 ve d=1.5 ekiv.) varlığındaki ^1H NMR spektrumu 53
Şekil 4. 25. TPATP ve TPATP-CN^-'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri 54
Şekil 4. 26. TPATP ve CN^- arasındaki etkileşim mekanizması 54
Şekil 4. 27. TPATP ve TPATP+CN^- içeren test kitlerinin floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında) 56
Şekil 4. 28. Yer değiştirme kompleksin gösterimi 57
Şekil 4. 29. Reseptörün yardımcı metal üzerinden kompleksin gösterimi 57
Şekil 4. 30. TPDM'nin farklı katyonlar varlığında floresans spektrumu (a), TPDM'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu (b) 58
Şekil 4. 31. TPDM'nin farklı katyonların varlığında UV-vis spektrumu 58
Şekil 4. 32. TPDM'in faklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} varlığındaki floresan titrasyon spektrumu 59
Şekil 4. 33. TPDM'nin faklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu 59
Şekil 4. 34. Cu^{+2} konsantrasyonuna karşı TPDM'nin 431 nm' deki floresan şiddet eğrisi 60
Şekil 4. 35. TPDM'nin Cu^{+2} iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b) .. 60
Şekil 4. 36. TPMN ve Cu^{+2} arasındaki etkileşim mekanizması 61
Şekil 4. 37. TPDM-Cu^{+2}'in farklı anyonların varlığında floresan spektrumu 61
Şekil 4. 38. TPDM-Cu^{+2}'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu 62
Şekil 4. 39. (a) TPDM-Cu^{+2}'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu; (b) CN^- konsantrasyonuna karşı 383 ve 487 nm deki floresan şiddet değerleri 62
Şekil 4. 40. CN^- konsantrasyonuna karşı TPDM-Cu^{+2}'nin 383 nm' deki floresan şiddet eğrisi 63
Şekil 4. 41. TPDM-Cu^{+2}'nin CN^- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b) 63
Şekil 4. 42. TPDM-Cu^{+2}'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu 64
Şekil 4. 43. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPDM-Cu^{+2} reseptörünün 383 nm'deki floresans emisyon şiddetleri 64

Şekil 4. 44. Zamana bağlı olarak TPDM-Cu^{+2}'in CN^- iyonu varlığında 309 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler 65
Şekil 4. 45. TPDM**,** TPDM-Cu^{+2} ve TPDM-Cu^{+2} + CN^-'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri 66
Şekil 4. 46. TPDM, TPDM-Cu^{2+} ve TPDM-Cu^{2+}+ CN^- içeren test kitlerinin floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında) 66

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. 1. NaCN Spesifikasyonları ve tipik ortalama analiz 11
Çizelge 1. 2. Değişik pH değerinde seyreltik sulu çözeltilerdeki CN^- ve HCN oranları (Bruckard ve ark., 1993) 11
Çizelge 1. 3. 8 Saatlik sürede değişik kimyasal madde gazlarının zehirleme limitleri 11
Çizelge 1. 4. Alkali siyanürlerin çeşitli canlılar için minimum öldürücü dozları (MLD) 12

Çizelge 4. 1. TPMN reseptörü ile su numunelerinde CN- iyonun tespit edilmesi 47
Çizelge 4. 2. TPATP reseptörü ile su numunelerinde CN- iyonun tespit edilmesi 55

Simgeler ve Semboller

M	Molarite
mL	Mililitre
mg	Miligram
g	Gram
mmol	Milimol
°C	Santigrat Derece
UV-Vis	Ultraviolet-visible Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
^{1}H-NMR	Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C-NMR	Karbon- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
$CDCl_3$	Dötoro-Kloroform
DMSO-d_6	Dötoro-Dimetilsülfoksit
E.N.	Erime Noktası
MeCN	Asetonitril
CN	Siyanür
HMTA	Hekzametilentetraamin
TFA	Triflorikasetik asit
N_2	Azot gazı
NaOH	Sodyum hidroksit
EtOH	Etanol

1. GİRİŞ

Genellikle çok toksik ve tehlikeli bir madde olarak konumlandırılan siyanür, reaktif olarak birçok endüstri sanayisinde (kimya, altın madenciliği, boya endüstrisi, metal madenciliği, farmakoloji, deri ve tekstil sanayi) kullanılmaktadır. Bu nedenle doğada sadece inorganik ve organik tuz çeşitlerinin dışında endüstriyel sanayi kaynaklı da fazla miktarda doğada bulunmaktadır (Beer ve Gale, 2001). Yılda yaklaşık 600.000 ton siyanür üretilirken bunun yaklaşık %40' değerli maden çıkarılmasında kullanılır. Diğer %60'ı diğer sanayi endüstrisinde kullanılmaktadır. Siyanürün altın madenciliğinde kullanılmasının en büyük nedeni cevher 'deki altını yaklaşık %97 oranda altın elde edilebilmektedir (Renklidağ ve AG 2003). Endüstri de bu kadar çok geniş kullanma alanı olan siyanür, canlı metabolizması için çok zehirli ve düşük seviyedeki miktarı bile ölümcül olabilmektedir. Siyanür çok kullanılması ve toksik, zehirli bir madde olmasından dolayı birçok besinde bulunmaktadır. Bu yüzden canlı metabolizması siyanüre maruz kalması çok kolay ve kaçınılmazdır. Siyanürlerin doğal kaynağı 2000'den fazla bitki türlerinde (siyanojenik glikozit içerir), mantarlar ve bakteri gibi mikroorganizmalardır (Simeonova ve ark. 2004). İçme suyundaki izin verilen maksimum siyanür seviyesi Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre sadece 1,9 μM'dır. Bu sebeple siyanür iyonunun tespit etmek için yüksek verimli bir yöntem geliştirmek oldukça önemlidir. Madencilik endüstrisinden oluşan atık su, metal siyanür kompleksleri içerebilir. pH değişmesi veya güneş ışığıyla, bu oluşan komplekslerin bozulmasıyla, siyanürün iyonlaşmasına ve serbest siyanürün açığa çıkmasına neden olur (Pohlandt ve ark. 1983). Serbest siyanür, moleküler siyanit (HCN) ve iyonik siyanür (CN^-) birincil toksik ajandır. Yapılan araştırmalara göre (US, 2010), 0,54 mg CN^- / kg vücut ağırlığı, insanlara verilen oral öldürücü dozdur. Siyanür gazının ise 300 ppm konsantrasyonu dakikalar içinde, 150 ppm konsantrasyonu ise 30 dakika içinde ölüme sebep olmaktadır. Metal siyanürler toksik özelliğini kararlık derecesine göre değişkenlik göstermektedir. Siyanür metabolizmadaki toksik etkisini ilk sitokrom oksidaz kompleksindeki hemoglobin demirine bağlanmasıyla etkisini gösterir ve bu reaksiyon sonucunda solunum sırasındaki oksidatif fosforilasyonun son aşamasını inhibe edilir. Diğer tarafından siyanürden olumsuz şekilde etkilenen birçok protein ve metaloenzim vardır. Siyanür, metallere bağlanmasının yanı sıra aktif merkezlerinde karbonil grubu bulunduran birçok enzimlere siyanohidrin oluşturarak reaksiyon vermekte ve ksantin oksidaz gibi enzimlere yani disülfür bağı içeren enzimlere de kükürt eliminasyonuna neden olur ve tiyosiyanat oluştururur, enzimin aktivitesinin yok olmasına sebep olur.

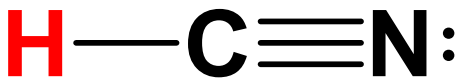
Siyanür bu çok toksit özellik göstermesinden dolayı siyanür analizi ve tespiti için literatürde ilgi çekmektedir. Siyanür bu kadar toksik özellik göstermesinden dolayı, siyanür iyonunun tespit etmek için yüksek verimli bir yöntem geliştirmek oldukça önemlidir. Bu nedenle yüksek duyarlılığa, seçiciliğe ve hızlı tepki süresine sahip olan ve kolay örnek hazırlama ve basit cihazlar gerektiren florometrik ve kolorimetrik yöntemler ile siyanür iyonunun analiz etmek mümkündür.

Bu tezin amacı, yüksek analitik performansa sahip, siyanür iyonuna seçimli, farklı dalga boylarında ışıma yapabilecek yeni kimyasal yapılara sahip yeni floresan algılayıcılar hazırlamaktır. Yapılan çalışmada ise, trifenilamin içeren ve değişik florofor gruplar bağlanarak siyanür iyonunun tespit edilebilmesi için yeni π-konjuge molekül geliştirilmiştir. Başlangıçta, molekül yapısına bağlı olarak ışıma yapmayan ya da her hangi bir dalga boyunda ışıma yapan π-konjuge moleküller, siyanür ile etkileşmesi sonucu yeniden ışıma yapabileceği gibi dalga boyu kaymasıyla farklı bir dalga boyunda ışıma da yapabilmektedir. Bu sayede floresan dalga boyundaki ve emisyon şiddetindeki değişimler siyanür iyonunun kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmesine olanak sağlamıştır. Siyanür varlığında algılayıcıda meydana gelen fotofiziksel değişimler çok elektronlu sistemlerin teorik modellemesinde kullanılan DFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) ve zaman bağımlı TD-DFT hesaplamaları ile incelenerek, siyanür için sensör mekanizmaları belirlenmiştir. Bu nedenle yüksek duyarlılığa, seçiciliğe ve hızlı tepki süresine sahip olan ve kolay örnek hazırlama ve basit cihazlar gerektiren florometrik ve kolorimetrik yöntemler ile siyanür iyonunun analiz etmek mümkündür.

Bu tezde, siyanür ile etkileşebilecek reaktif grupların (malonitril ve diaminomalonitril) bulunduğu trifenilamin iskeletine sahip π-konjuge moleküller geliştirilmiş ve siyanür iyonunun kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmesi sağlanmıştır.

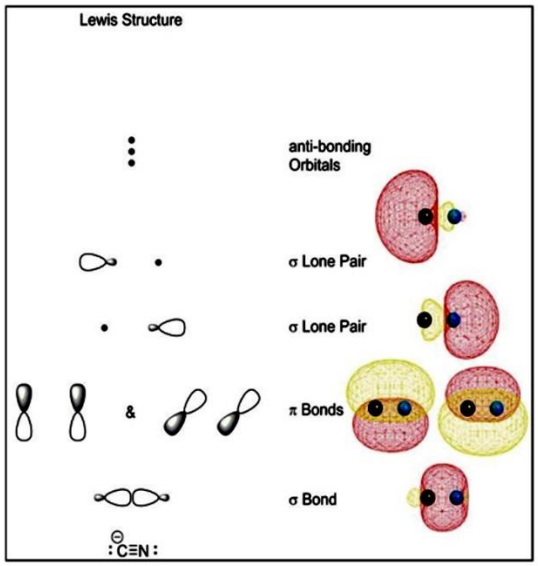
1.1. Siyanür

Siyanür, siyano grubu (C ≡N) grubunu içeren kimyasal bir bileşiktir. Karbon ve azottan meydana gelen siyanür iyonu -1 değerliklidir. Siyanür'ün diğer önemli türevleri ise, siyanat ve tiyosiyanat iyonlarıdır. Siyanür türevleri; anorganik siyanürler ve organik siyanürler olarak ikiye ayrılırlar. Anorganik türevli siyanürler, basit ve kompleks siyanürler olarak ayrılırlar. Siyanürler, kimyasal olarak çok aktif bileşiklerdir. Ayrıca siyanür türevleri, güneş ışınlarıyla, ısıyla veya toprakta çok kısa sürede bozunarak kendini oluşturan karbon-azot gruplarına dönüşebilmektedir (Akcil, 2002).



Şekil 1. 1. Hidrojen siyanürün kimyasal yapısı

Hidrojen siyanür'ün yapısında karbon-azot arasında üç bağ ve azot üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmaktadır. Siyanür iyonu, yapısındaki karbon artomunun dört bağ oluşturma eğiliminden dolayı kararsız ve çok fazla reaktiftir. (Miessler ve ark., 2014). Hidrojen siyanür (HCN) renksiz acıbadem kokusunda bayıltıcı bir gaz iken, sodyum siyanür (NaCN) gibi siyanür tuzları kristal yapıdadır (Us 2010). Gaz halde bulunun diğer siyanür türevlerinin yaklaşık %50'si bu kokuda olmaz (Jickells ve Negrusz 2008). Siyanür ifadesi, serbest siyanür ve kompleksleşmiş siyanür türevlerinin hepsi için kullanılır. Bütün bu kimyasal türevleri arasında, serbest siyanür (HCN ve CN^-'nin toplamı) türevi ne olursa olsun, primer toksik ajanlardır (Simeonova ve ark. 2004).



Şekil 1. 2. Siyanür iyonunun Lewis yapısı (Miessler ve ark., 2014).

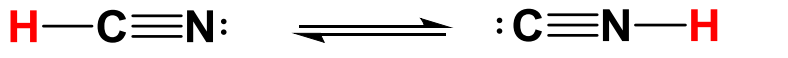
Siyanür'ün Lewis yapısı, Şekil 1.2'de bir sigma (σ) bağını, iki pi (π) ve iki boş bağ yörüngesini temsili olarak gösterilmektedir. Bu siyanür iyonunun s ve p orbitalleri elektronlarca doludur ve siyanür'ün halojene benzemesine neden olmaktadır (Halojen gibi davranır). Bu siyanür iyondaki boş orbitalleri, metal-siyanür bileşiklerin oluşumuyla gözlemlenen geçiş metallerin d orbitalleri ile bağ oluşturmaktadır (Mudder ve ark. 2001).

1.2. Siyanür'ün Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Siyanür, serbest halde iyon olarak bulunabileceği gibi, hidrojen siyanür (HCN), potasyum siyanür (KCN) ve sodyum siyanür (NaCN) gibi bileşik formlarında da bulunur. Hidrojen siyanür, renksiz, keskin ve acı badem gibi kokusu vardır. Sodyum ve potasyum siyanür tuzları, nemli ortamda kaldığı zaman hidrojen siyanür gibi keskin koku yayarlar. Genellikle gaz halinde bulunan hidrojen siyanür (HCN), havada nano boyutlu tanecikler halinde bulunur. Hidrojen siyanür (HCN), hava ortamında yaklaşık 1 ile 3 yıl arasında yarılanma süresi bulunmaktadır. Hidrojen siyanür (HCN), pKa'sı 9,2 olan zayıf asidik özellik gösterir. Bu yüzden sıcaklığa veya pH'a bağımlı olarak hidrojen siyanür ve siyanür iyonları birbirine dönüşebilmektedir. Siyanür iyonlarının basit tuzları sodyum siyanür, potasyum siyanür gibi anorganik tuzları suda çok çözünürken, etanolde kısmi çözünürler. Siyanür'ün basit anorganik tuzları asidik ortamda hidrojen siyanür'ü (HCN) oluşturur. Bu nedenle siyanür bileşiklerin sulu çözeltilerin içinde serbest siyanür iyonlarına ayrılmaktadır (US, 2010). Su yüzeyinde bulunan serbeste iyon haldeki siyanürlerde, hidrojen siyanür formuna dönüşebilir ve buharlaşabilir. Siyanür iyonları veya türevleri, yüksek konstrasyonları toprakta bulunan mikroorganizmaları için toksiktir ve toprakta bulunan ve bitkilerin gelişimi için önemli faktör olan mineralleri kendisine bağlayarak katyon tuzlarını oluşturabilmektedir. Toprakta bulunan siyanür iyonları veya türevleride bu sayede yer altı sularına karışabilmektedir.

1.2.1. Siyanürlerin Gaz Ortamlarındaki Davranışı

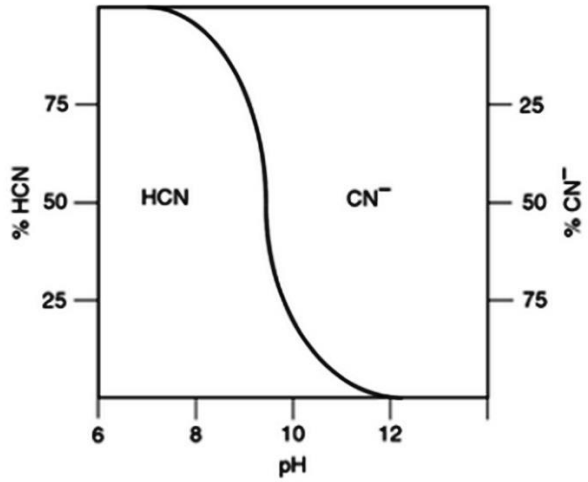
Siyanür'ün gaz formundaki bileşiği hidrojen siyanür (HCN)'dir. Lineer bir bileşik olan asidik siyanür, iki tautomerik halde bulunabilmektedir. Bunlar, hidrojen siyanür ve hidrojen izosiyanür formlarında bulunabilir.



hidrojen siyanür **hidrojen izosiyanür**

Denge hidrojen siyanür (HCN) yönünde olup, hidrojen izosiyanür yaklaşık %1 kadar oluştuğu ön görülmektedir. Hidrojen siyanür, renksiz, keskin ve acı badem kokusu olan bir gazdır. Erime noktası -13.4°C ve kaynama noktası 25.6 °C'dir (Greenwood ve Earnshaw, 1984). Hidrojen siyanürün dielektrik sabiti oldukça yüksektir ve yüksek buhar basınca (0 °C'de 35.2 kP_a, 27.2

°C'de 107.2 kP_a) sahip olmasından dolayı kolayca gaz formuna dönüşebilmektedir (Mudder ve ark., 2001, Simeonova ve ark., 2004). Korozif (paslandırma) özelliği olan hidrojen siyanür'ün sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Ancak gazın kısmi basıncı, pH'ı ve suyun sıcaklığı hidrojen siyanür gazının sudaki çözünürlüğünü etkiler (Snoeyink ve Jenkins, 1980). Hidrojen siyanür organik çözücü olan alkol ve eterlerde de karışabilir.



Şekil 1. 3. 25 ° C' de pH fonksiyonu olarak serbest siyanür türlerinin varlığı

Hidrojen siyanür doğal ortamda bulunmazlar, ancak bazı endüstriyel proseslerde baca gazı olarak veya diğer siyanür türevlerinin asidik ortamda bozulmasıyla, serbest hidrojen siyanürü oluşturur ve atmosfere karışabilmektedir. Kok kömür fırınlarında veya petrol endüstrisinin fabrikalarında atmosfere salınan gazlarda siyanür bileşikleri içerir. Ayrıca metan gazı, karbon monoksit ve amonyak gazları ihtiva eden ortamda sıcaklığın 1000 °C ve üzerine çıkıldığında siyanojen $(CN)_2$ gazı ve hidrojen siyanür (HCN) gazları oluşabilmektedir. Siyanojen $(CN)_2$ gazı, hidrojen siyanür gibi renksiz, keskin kokulu, zehirli bir gazdır. Siyanojen'in erime noktası -27,9 °C ve kaynama noktası -21,2 °C'dir.

1.2.2. Siyanürlerin Sıvı Ortamlardaki Davranışı

Hidrojen siyanür gazı veya serbest halde bulunan siyanür iyonlarının sulu ortamında çözünür ve hidrojen siyanür'ü oluşturan hidrojen ve siyanür iyonlarına ayrışır.

$$HCN_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

Yukarıda yazılan denklem bir denge reaksiyonudur. Yani reaksiyona giren madde ya da ayrışan ürünün konsantrasyonu reaksiyonunun yönünü etkiler. 25 °C' de hidrojen siyanür'ün (HCN), K_a iyonlaşma sabiti 6,2x10-10 ve pK_a değeri 9,21 olarak verilmektedir (Lurie, 1975). Hidrojen siyanür ve su için aşağıda verilen denge denklemleri yazılabilir.

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 6.2x10^{-10}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_{su} = [H^+]\,[OH^-] = 1X10^{-14}$$

Kütle Dengesi için;

$$C_{T,CN} = [HCN] + [CN^-] = 1x10^{-3}$$

Proton Şartı (Yük Dengesi) için;

$$[H^+] = [CN^-] + [OH^-]$$

Alkali nitril tuzlarının hidrolizi zayıf asit HCN'yi verir (Cotton ve Wilkinson, 1966).

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_b = 2.5x10^{-5}$$

Derişik siyanür iyonları, derişik bazik ortamda anodik oksidasyona uğrar ve siyanata yükseltgenir.

$$CN^- + 2OH^- \rightleftharpoons CNO^- + 2e^-$$

Seyreltik siyanür iyonları, bu oksidasyondan pek etkilenmezler. Siyanojen (C_2N_2), siyanür bileşiklerinden oluşur. Bazik ortamda siyanojen disproporsiyona uğrayarak siyanür ve siyanat'a parçalanmaktadır.

$$CN^- \rightarrow \tfrac{1}{2}C_2N_2 + e^-$$

$$C_2N_2 + 2OH^- \rightarrow CN^- + CNO^- + H_2O$$

1.2.3. Metal-siyanür kompleksleri

Metal siyanür kompleksleri, zayıf, orta derecede ve güçlü siyanür komplekslere ayrılmaktadır. Siyanür genellikle geçiş metallerle (bakır, nikel çinko gibi) kompleks yapma eğilimi zayıf, orta ve güçlü komplekslerin oluşmasına sebep olmaktadır. Geçiş metalleriyle yapılan komplekslerde, çözeltideki siyanür iyonunun konsantrasyonu artıkça kompleks oluşumları adım adım gerçekleşmektedir. Örneğin, bakır siyanür kompleks oluşumu yaklaşık olarak 8 basamak reaksiyonda gerçekleşmektedir (Mudder ve ark., 2001).

$$CuCN + CN^- \longrightarrow Cu(CN)_2^-$$

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \longrightarrow Cu(CN)_3^{-2}$$

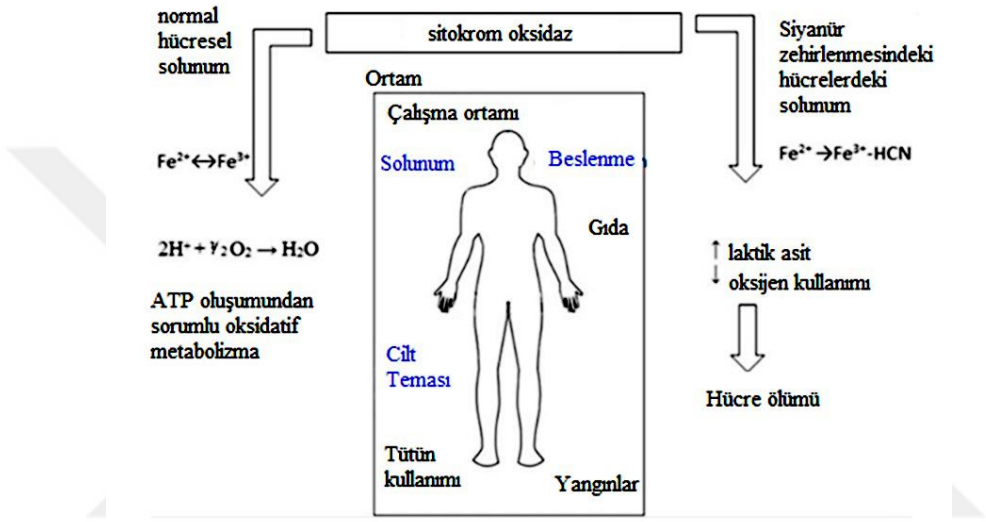
$$Cu(CN)_3^{-2} + CN^- \longrightarrow Cu(CN)_4^{-3}$$

Siyanür 'ün bakır, demir ve altın ile yapmış olduğu kompleksler güçlü metal-siyanür komplekslerini oluşturmaktadır. Bu bileşikler, asidik çözeltilerde 25 °C' de stabildir, ancak belli bir sıcaklığın üzerine çıkıldığında ayrışırlar (Barnes ve ark., 2000). Bu komplekslerin UV ışınları veya güçlü asite maruz kalması, CN^- iyonunun oluşmasını sağlamaktadır. Demir-siyanür komplekslerinin, UV ışınlarına maruz kalması sonucu hidrojen siyanür oluşmaktadır (Mudder ve ark., 2001). Metal-siyanür komplekslerinin hidroliz olma hızı, ortamın sıcaklığı, ortamın pH değerine, kompleksin konsantrasyonuna ve UV ışınlarının yoğunluğu gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Moran, 1999).

1.2.4. Siyanür Bileşiklerinin Toksitesi

Hidrojen siyanür veya siyanür iyonlarındaki serbest siyanür, solunma yoluyla, yutma veya cilt temas yoluyla, hızlı ve kolay bir şekilde canlı metabolizmasına geçebilmektedir (Shifrin ve ark., 1996). Serbest haldeki siyanür veya hidrojen siyanür zehirlenme olaylarında birincil ajan maddelerdir. Hidrojen siyanür ve siyanür iyonları akciğer hücreleri tarafından çok hızlı ve kolay şekilde absorbe edilir. Solunumda, solunum enzimine bağlanarak hücrelere oksijin taşınmasını inhibe ederek, hücre ölümlerine sebep olmaktadır. Siyanürün sodyum ve potasyum siyanür tuzları akut yolla alındığı zaman zehirlenme meydana gelirken, hidrojen siyanür zehirlenmesi solunum yoluyla ya da azot türevli maddelerin yanması sonucu, açığa

çıkan dumanın solunmasıyla canlı metabolizmasında zehirlenme vakası gerçekleşir. Siyanür ve siyanür türevlerine çeşitli yollarla maruz kalınabilmektedir. Ancak bu bileşenler canlı metabolizmasında birikmez, bunun sebebi canlı metabolizması siyanür veya siyanür türevlerini tiyosiyanata dönüştürür. Siyanürden daha az toksik olan tiyosiyanatlar, canlı metabolizmasından dönüştükten sonra idrar yoluyla atılır (Logsdon ve ark., 1999). Siyanür ve siyanür türevleri kanserojen etki göstermezler. Siyanürün toksitesi, siyanür iyonu içeren türevlerin türüne ve o türevin oluşum kaynağına bağlıdır (Jaszczak ve ark., 2017).



Şekil 1. 4. Siyanürün insan vücudu üzerindeki etkisi (Jaszczak ve ark., 2017)

Siyanür en çok konsantrasyonu yaklaşık olarak %93 ile %99 arasında kırmızı kan hücrelerin ikame eder. Kırmızı kan hücrelerinde bulunan siyanür seviyesi plazmadakinden iki yüz kat daha fazladır. Siyanür, hemoglobinin (Hb) bir türevi olan oksijen içermeyen, demir(lll) methemoglobin (MetHb)'ye daha fazla ilgisinden dolayı bağlanır ve siyanomethemoglobin'e dönüşür. Ancak, demir(ll) türevi olan oksihemoglobin, siyanüre az ilgi göstermektedir. Genellikle hemoglobinin %1'inden daha azı methemoglobin formunda bulunur. Eğer kanda siyanür seviyesi ile plazma doğru oranda artmakta veya azalmaktadır. Siyanür, mitokondriyal enzimi olarak bilinen sitokrom oksidazdaki hem grubuna bağlanır ve elektron taşınmasına engel olarak kandan dokuya (oksihemoglobin ↔ hemoglobin) oksijenin aktarılmasına engel olmaktadır. Bu hücresel olay hipoksiya ve asidoza sebep olmaktadır (Lindsay ve ark (2004), Us (2010)).

Siyanür ile ölümler genellikle intihar vakalarında görülür, iş kazası veya çeşitli şekilde siyanür çalışılan ortamlarda siyanür zehirlenmeleri az görülmektedir. Ancak siyanür zehirlenmeleri yeme şeklinde gerçekleşir. Hidrojen siyanür dumanı, genellikle anorganik tuzları olan basit siyanür tuzlarıyla meydana gelmektedir. Bu yutulan basit siyanür tuzları mide asidiyle hidrojen siyanür formuna dönüşerek solunmaya başlanır ve hemen siyanür zehirlenmelerin belirtilerini göstermeye başlar. Kanda absorplanan hidrojen siyanür hücre ölümlerine neden olur. Yaklaşık olarak hidrojen siyanür'ün ölümcül dozu 100 mg iken basit siyanür tuzu olan potasyum siyanür veya sodyum siyanür için, ölümcül doz 300 mg'dır (Lindsay ve ark., 2004, Jickells ve Negrusz, 2008).

Türk standartları enstitüsünün (TSE) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün izin verdiği içilebilir sular da maksimum siyanür seviyesi 0.01 mg/L'dir (Upadhyay ve Gupta, 1984). Siyanür zehirlenmelerinin öldürücü doza yakın seviyelerde alınan siyanür iyonları, dakikalar içinde belirtiler gösterir. Bu belirtiler, şiddetli baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantıları, kusma, deprasyon, kafa karışması, bilinç kaybı, solunum yetmezliği ve çarpıntılara sebep olur ve ilk yarım saat sonra hücrelerin kontrolsüz şekilde ölümleri başlar ve birkaç saat içinde zehirlenme ölümle sonuçlanır (Baykut ve ark. 1987).

1.3. Siyanür Kaynakları ve Maruz Kalma Nedenleri

Siyanür, çevrede en önemli kaynaklarından biri antropojenik kaynaklardan oluşur. Siyanür çok geniş iş sektörlerinde kullanılır. Bunun en önemli sebebi ise metallerle çok kararlı kompleksleşebilmesidir. Bu nedenle endüstriyel sanayilerinde çokça kullanılır (Us, 2010) Anorganik tuzları olan potasyum siyanür ve sodyum siyanür genellikle elektrokaplama, metal cevherleri ve işlenmesinde, altın ve gümüş madenciliğinde ve tütsülemede çok sıklıkla kullanılmaktadır (Lindsay ve ark., 2004, Jickells ve Negrusz, 2008)). Alkali siyanür bileşikleri, kıymetli metal cevherlerin (altın, gümüş) işlenmesinde katı-sıvı ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Altın içeren kaya parçaları önce çok ince parçacıklara övütülür veya cıva ile amalgam haline getirilir ve siyanür metodu ile ekstrakte edilir. Eksrakte edildikten sonra üzerine çinko tozu ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Altını yaklaşık olarak %99,95 saflıkta elde edebilmek için elektrolitik arıtma işlemi yapılır (Us, 2010).

Siyanoferratlar, siyanür iyonları kullanılarak elde edilir (örneğin; hekzasiyanoferrat(lll)). Siyanoferratlar genellikle filmlerin ağartma banyolarında oksitleyici

madde olarak kullanılır. HCN, plastik, polimetakrilat gibi yapay liflerin üretilmesinde kullanılır. Kompleks yapıcı maddelerin (EDTA gibi) üretiminde, tekstil sanayisinde, organik boyaların üretilmesinde de hidrojen siyanür kullanılır. Bazı organik bileşiklerin sentezi (*p*-tert-bütilamin gibi) için de kullanılmaktadır. Hidrojen siyanür bazen tehlikeli bakterileri ve zararlı böcekleri dezenfekte etmek içinde kullanılır. Ayrıca diyatomit üzerine hidrojen siyanür absorbe olduğunda böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır. Hidrojen siyanür çeşitli gaz odalarında, kimyasal savaşlarda, terör olaylarında kullanılmıştır. Sodyum siyanür ve potasyum siyanür, zararlı kemirgenlerle mücadele de kullanılmaktadır (Us, 2010).

HCN (hidrojen siyanür) yün, melamin, naylon, poliamidler gibi azot içeren polimer yapıların yanması sonucu oluşabilmekte, sigara dumanında, yapısal yapıların yanmasıyla meydana gelen bir bileşendir. Volkanların yanması ve bazı bitkilerin yaprakları, köklerinde, mantarlarda ve bakterilerde doğal biyojenik metotlar sonucu çevreye siyanür verebilmektedir (Jickells ve Negrusz, 2008). Görüldüğü gibi siyanüre maruz kalmanın çeşitli ve birçok yolları mevcuttur. Sodyum nitroprusit gibi bazı siyanür türevleri veya canlı metabolizmasında siyanür formuna dönüşebilen bileşiklerin ilaç olarak kullanılmaktadır. Sodyum nitroprussür, hipertansiyonunun kritik hal almasında, tedavisinde sodyum nitroprussür damar içinde uygulanmaktadır (Lindsay ve ark., 2004).

1.3.1. Siyanürün diğer sanayilerde kullanım alanları

Siyanür, yiyeceklerde (Örneğin; tuz 20 mg/kg, acıbadem de 297 mg/100g), meyve çekirdeklerinde, sigara, araç egzozlarında, endüstri bacalarında, gıda teknolojisinde düşük miktarlarda kullanılan bir bileşiktir. Siyanür için emniyet sınırı olarak 1.5 mg olarak belirlenmiştir. Amerikan toplumu günde yaklaşık olarak 0,6 mg siyanür türevleri alır. Ülkemizde TSE (Türk Standartlar Enstütisi), içme sularındaki siyanürü kabul edilebilir seviyesini 0.01 mg/L olarak belirlemiştir. Siyanür mutajenik veya kansorejenik madde değildir. Siyanür kimyasallarının sıklıkla metal cevherlerinde, tütsülemede, altın-gümüş madenciliğinde kullanılmakla beraber diğer çeşitli endüstri de (ilaç sanayisi, polimerlerin üretiminde gibi) kullanılmaktadır.

Çizelge 1. 1. NaCN Spesifikasyonları ve tipik ortalama analiz

Ürün / Analiz Sodyum Siyanür (tüm kaliteler)	**Spesifikasyon**	**Tipik Ortalama Analizi**
NaCN %Min.	98,5	98,9
NaOH %Min.	0,1	0,2
H2O %Maks.	0,25	0,15
NaCl %Maks.	0,02	<0,003
S %Maks.	0,0005	<0,0001
Suda Çözünmeyen %Maks.	0,01	0,001
Potasyum Siyanür		
KCN %Min.	97,0	97,8
Na %Maks.	0,75	0,5
S %Maks.	0,001	<0,00001
Cl %Maks.	0,05	<0,002
Suda Çözünmeyen %Maks.	0,02	0,001

Çizelge 1. 2. Değişik pH değerinde seyreltik sulu çözeltilerdeki CN^- ve HCN oranları *(*Bruckard ve ark., 1993)

pH	**%CN^-**	**%HCN**
6	0,04	99,96
7	0,44	99,56
8	4,19	95,81
9	30,41	69,59
9,36	50,00	50,00
10	81,38	18,62
11	97,76	2,24
12	99,77	2,24
13	99,98	0,23

Çizelge 1. 3. 8 Saatlik sürede değişik kimyasal madde gazlarının zehirleme limitleri

GAZ	**MİKTAR g/m^3**
Formaldehit (HCHO)	2,0
Kükürt Dioksit (SO_2)	5,0
Ozon (O_3)	0,1
Klor (Cl)	1,0
Hidrojen Sülfür (H_2S)	10,0
Hidrojen Siyanür (HCN)	10,0

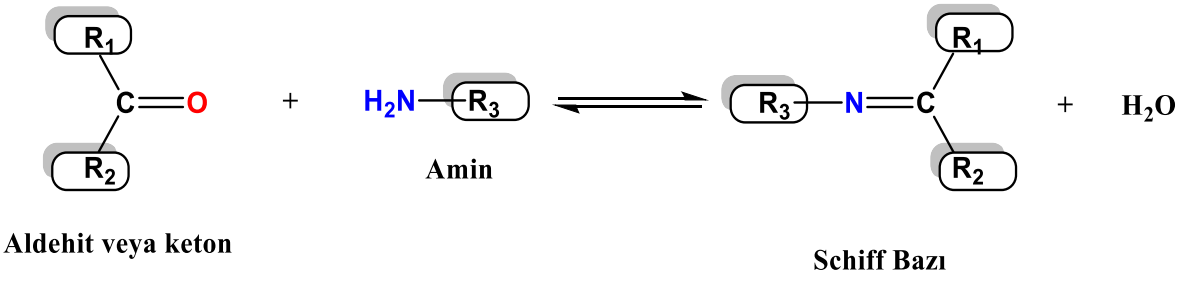
Görüldüğü üzere tablodaki en tehlikeli gaz, hidrojen siyanür değildir. Bazı siyanür artılmasında kullanılan metotlarda klor gazı açığa çıkmaktadır. Klor gazının 1,0 g/m^3 lük derişim seviyesiyle, hidrojen siyanüre göre 10 kat daha çok tehlikeli gaz olduğu görülmektedir.

Çizelge 1. 4. Alkali siyanürlerin çeşitli canlılar için minimum öldürücü dozları (MLD)

Madde	Canlı	Uygulama Şekli	Minimum Öldürücü Doz Mg/Kg
NaCN	Kurbağa	Deri Altı	60 - 65
NaCN	Fare	Deri Altı	10
NaCN	İri Fare	Deri Altı	2- 2
NaCN	Köpek	Deri İçi	LD 2,8 - 29,0
KCN	Kurbağa	Deri Altı	149
KCN	Fare	Karın İçi	3 - 10
KCN	Fare	Damar İçi	LD 2,5
KCN	İri Fare	Ağız Yoluyla	10 - 15
KCN	İri Fare	Deri Altı	17
KCN	İri Fare	Damar İçi	2,5
KCN	Köpek	Ağız Yoluyla	Ld 1,6 - 5,3
KCN	Güvercin	Kas İçi	4
KCN	Güvercin	Damar İçi	4
KCN	İNSAN (Yetişkin)	Ağız Yoluyla	1 mg/Kg
KCN	İNSAN (Yetişkin)	Ağız Yoluyla	120 mg
KCN	İNSAN (Yetişkin)	Ağız Yoluyla	150 – 250 mg

1.4. Schiff Bazları

Schiff bazları primer amin türevleriyle, aldehit veya ketonların kondenzasyon reaksiyonu sonucu aradan 1 mol su molekülü çıkmasıyla oluşan bileşiklerdir. Kondenzasyon reaksiyon sonucu oluşan azot çift bağına (-C=N-) imin bağı veya azometin olarak adlandırılmıştır (Schiff, 1869).

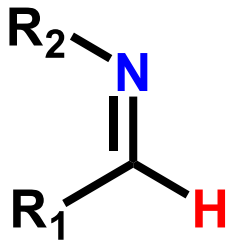


Şekil 1. 5. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Schiff bazları, ilk olarak 1860 yılında Alman kimyacı olan Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Pfeiffer ve arkadaşları tarafından schiff bazları ilk kez 1931 yılında ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer ve ark., 1933). Günümüzde de schiff bazları birçok bilim insanları tarafından halen çok çalışılmaktadır. İmin bağları çok etkili azot donör ligandı (C=N) olarak

literatürde yer almaktadır. İmin bağlarının iyi bir ligand özelliği göstermesi ve kararlı 4, 5 ve 6'lı şelat kompleksler oluşturabilmesi için imin azot atomuna özellikle de hidrojen atomunu verebilen grupların bağlı olması lazımdır. Bunlar -OH, -SH, -OCH_3, -NH_2 gibi gruplardır.

.



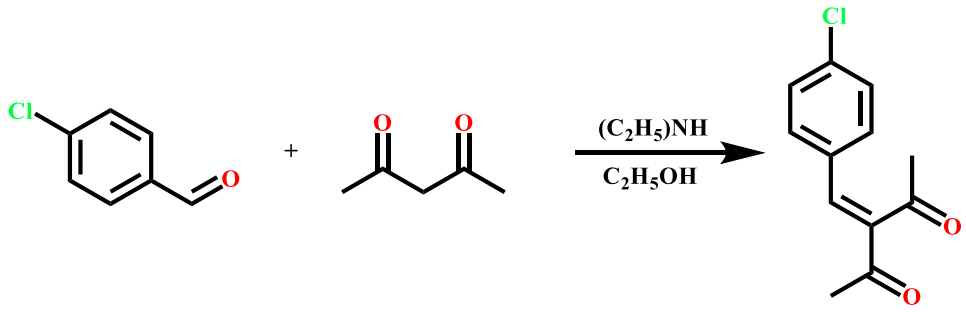
Şekil 1. 6. Genel Schiff Bazı formülü

Schiff bazları aldehit ile primer aminlerden kolayca elde edilmesine rağmen, ketonların primer aminlerle vermiş olduğu schiff bazı reaksiyonları çeşitli etkenlerden etkilenmektedir. Ketonların schiff bazı reaksiyonları için, uygun çözücü, katalizör, ideal pH aralığı, tepkimenin gerçekleşmesi için uygun reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç vardır. Genellikle aromatik yapıya sahip ketonların schiff bazı sentezleri için, yüksek reaksiyon ısılarına, uzun reaksiyon sürelerine ve katalizörlere ihtiyaç vardır (Patai 1970). Schiff bazları genellikle su gibi çözücülerde çözünmez. Schiff bazları çok kolay hidroliz olabilmektedir. Bu sebeple reaksiyon ortamı susuz olmasına özen gösterilmelidir. Çünkü reaksiyon schiff bazı oluşum yönüne değil de, primer ve karbonil'in yönüne geri kayabilmektedir (Pesek ve Frost 1974).

1.5. Knoevenagel Reaksiyonları

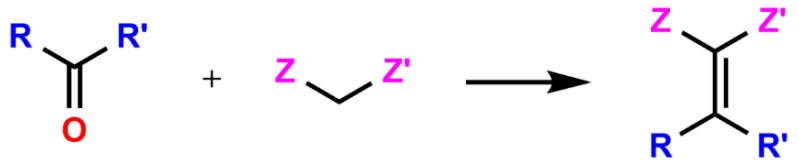
Knoevenagel reaksiyonları, karbon-karbon (C-C) bağ oluşturması reaksiyonlarına denir. Knoevenagel reaksiyonları ilk olarak 1898' de Heinrich Emil Albert Knoevenagel tarafından keşfedilmiştir. Alfa-hidrojeni bulundurmayan keton veya aldehitlerin, amin türevleri varlığında, aktif metilen bileşikleriyle (Z-CH_2-Z' ya da Z-CHR-Z' gibi) verdiği kondenzasyon reaksiyonu Knoevenagel reaksiyonu olarak adlandırılır (Knoevenagel, 1898). Buradaki Z ve Z' olan gruplar, aldehitler, keton,ester, karboksilik asitler, nitril gibi veya benzer yapıdaki gruplar olabilmektedir. Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonları, aldol kondenzasyon reaksiyonlarının bir türevi olarak kabul edilmektedir. Ancak aldol reaksiyonlarıyla Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonları arasında en önemli fark, aldol kondenzasyonu iki

karbonil bileşiği arasında gerçekleşirken, Knoevenagel kondenzasyonu ise aktif metilen bileşikleri ve karbonil bileşikleri arasında gerçekleşmektedir. Knoevenagel kondenzasyon reaksiyon sonucu üretilen maddeler çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Genellikle kozmetik, ilaç ve polimer üretimde kullanılmaktadır (Vekariya ve Patel, 2014).



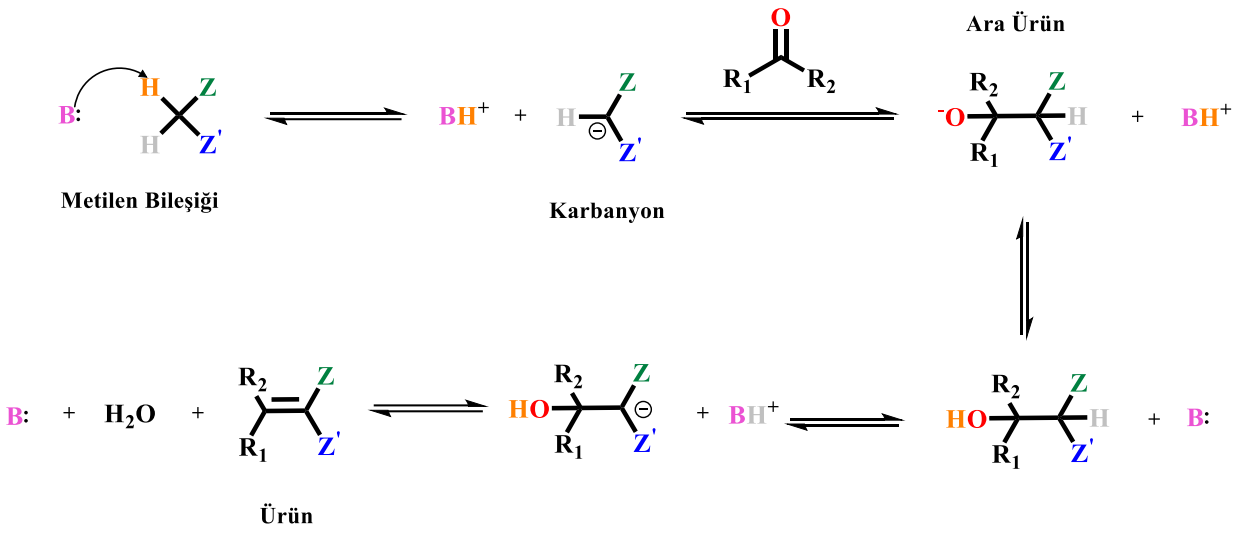
Şekil 1. 7. Klorobenzaldehit ile asetilaseton arasındaki knoevenagel reaksiyonu

Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu, kullanılan bazın (katalizör) yapısına bağlı olarak farklı mekanizmalara göre gerçekleşir. Şekil 1.6 knoevenagel kondenzasyon reaksiyonunun genel reaksiyonunun mekanizması gösterilmiştir. R_1, R_2, grupları alkil, aril veya proton olabilir. Z ve Zı grupları CHO, COR, COOH, COOR veya CN gibi anyonu kararlı kılabilen gruplardır.



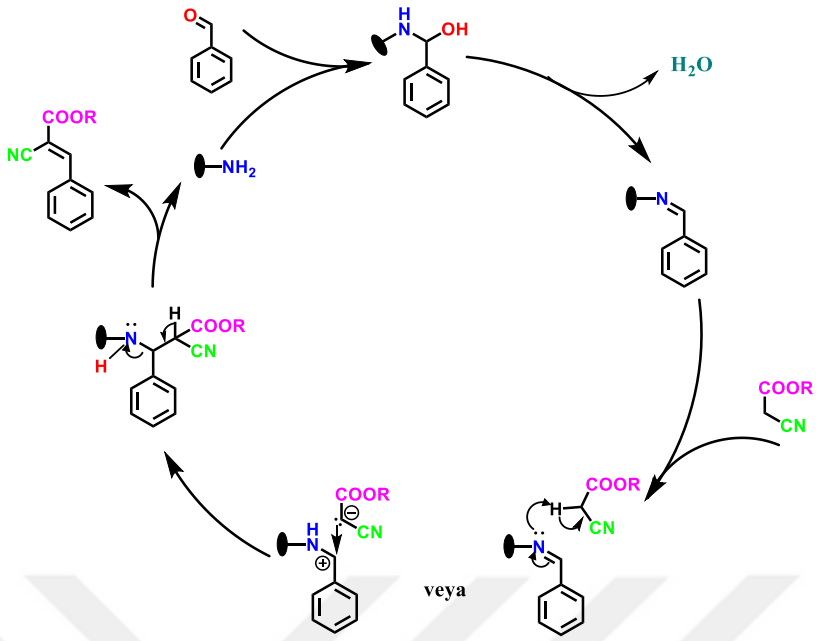
Şekil 1. 8. Knoevenagel tepkimesinin genel ifadesi

Knoevenagel reaksiyonunda aktif metilen bileşiğindeki protonun baz tarafından koparılmasıyla, karbanyon oluşturmaktadır. Sonra karbanyon karbonil grubuna saldırır. Son olarak yapıdan su ayrılmasıyla ürün oluşur. Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu için genel reaksiyon mekanizması şekil 1.9'de verilmiştir.



Şekil 1. 9. Baz katalizli Knoevenagel reaksiyonunun mekanizması (Ramesh ve ark., 2014)

Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonlarında, katalizör olarak amin kullanılması ara basamakta aldimin ara maddesini oluşmaktadır ve şekil 1.10'da gösterildiği üzere iki nükleofilik katılma aşaması içermektedir. Öncelikle, katalizör aldehit ile amin grubu ile ara basamaktaki aldimin ara maddesini ve su molekülünü oluşturmaktadır. Aktif metilen bileşiği oluşturmak için, metilen bileşiği ara basamaktaki aldimin ile metilendeki proton alınır ve bir karbanyon oluşturur, bu nedeni ise ara madde olan aldimin katalizör olan aminden daha fazla bazik ve aldehitden çok daha reaktifdir. Aldimin bileğişi proton transferiyle aktive edilmektedir. Bundan sonra, aldimin grubu ürün oluşturmak üzere, metilen grubuna saldırır (Yang ve ark., 2014).



Şekil 1. 10. Amino bazlı katalize edilmiş Knoevenagel reaksiyonu için mekanizma (Yang ve ark., 2014).

Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonunda aromatik aldehitler ve alifatik aldehitler kullanılır. Aromatik aldehitler ile reaksiyonlar daha kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleşir. Ketonlar, aldehitlerden daha az reaktiftirler ve Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonunu daha zor ve uzun sürede verirler (Ranu ve Jana, 2006; Filho ve ark., 2017).

Aktif metilen bileşiğin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonları üzerinde çok önemli etkilere sahiptir. Aktif metilen bileşiklerine bağlı fonksiyonel gruplarda elektron çekici gruplar olması halinde reaksiyon çok hızlı gerçekleşirken daha yüksek verimler elde edilir. Yue ve grubu (2008) aromatik aldehit molekülünü sabit tutarak çeşitli aktif metilen bileşiklerinin Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonlarını araştırmışlardır. Malonitril kullanıldığında reaksiyonun, etil siyanoasetat'tan daha kısa süre gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca, malonitril ve etil siyanoasetat bileşikleri, etil asetoasetat ve malonik asitten daha aktif olduğu bulunmuştur.

1.6. Trifenilamin (TPA)

Trifenilamin üç fenil grubu ile sübstitüe edilmiş bir amin grubudur. İlk kez 1873 yılında Merz ve Weith tarafından anilin veya difenilamin bileşiklerinin potasyum ve bromobenzen ile reaksiyonundan sentezlenmiştir. (Merz ve Weith, 1873). 1907 yılında, Goldberg ve Nimeravsky, Ullman reaksiyonuyla yüksek bir verimle etmeye başarmıştır (Ullmann ve ark.,

1985). Goldberg ve Nimeravsky, trifenilamin elde etmek için difenilamin ve iyodobenzen kullanımışlardır (Goldberg ve Nimerovsky, 1907). Kararlı amonyum radikal katyonu oluşturmalarından dolayı trifenilamin ve türevleri birçok alanda kullanılmaktadır (Louie ve ark., 1997). Trifenilamin ve türevleri iletken polimer olarak (Chan ve Lakonishok, 1995), ve eczacılıkta da kullanılmaktadır (Liu ve ark., 1998). Analjezik türler ve sülfonamidler, en önemli farmasötik örnekleridir. Biyoteknoloji alanında biyosensör olarak kullanılmaktadır. Ekstra saflıktaki arilaminler, uygun polimerlere katılarak baskı alanında kullanılmaktadır (Law, 1993).

1.6.1. TPA'nın Fiziksel Özellikleri

Trifenilamin, amonyaktaki üç hidrojen atomu ile fenil gruplarının yer değiştirmesiyle oluşan organik azot bileşiğidir. Trifenilamin oda sıcaklığında açık sarı renkli ve suda kısmen çözünür. Alifatik aminler amonyaktan daha güçlü bazken, aromatik aminler alifatik aminlerin aksine suda zayıf bazik özellik gösterir. Aromatik aminler, sadece güçlü asitlerle muamele edildiğinde tuzlarını oluştururlar. Ancak trifenilamin çok nadir tuzlar oluşturmakta ve hiçbir temel özelliği bulunmamaktadır. Genellikle aromatik aminler oksidasyona hassaslardır ve uzun süre havayla temasla kararmaktadırlar.

1.6.2. TPA'nın Kimyasal Özellikleri

Aromatik aminlerin vermiş olduğu reaksiyonlar, alifatik aminlerle benzerlik göstermektedir (Streitwieser ve ark., 1992). Bu reaksiyonlar amindeki azotun nükleofilik gücü ve bazlığından etkilenir. Aril halojenlerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları, endüstridel önemli bir yere sahiptir.

1.7. Floresans Sensörler

Floresans soğuk cisimlerde moleküler ışımanın absorblanması ile daha uzun dalga boyunda başka bir ışımanın yayılmasıyla oluşan ışıma olayıdır. Işın molekül tarafından soğurulmasında, elektron bulunduğu orbitalden daha yüksek enerjili orbitale çıkar ve molekül uyarılmış duruma geçer. Genellik bu uyarılmış hal kararsız yapıda olmakla beraber elektron

enerjisini geri vererek başlangıç orbitaline döner. Fluoresans ışıma, daima absorplanan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, yani daha düşük enerjilidir. Molekülü uyaran ışının kesildiği andan itibariyle geri verilen ışıma anında durur.

Spektrofotometrik analiz, çok düşük konsantrasyonlarda bile algılanması ve kullanılması gibi kolaylıkları sayesinde etkin bir sensör oluşturmak için önemli yöntemler arasındadır. Floresans sensör, kimyasal sensörlerin içerisinde en etkili ve en önemli sensörlerden biridir. Hedef molekülleri ve iyonları canlı organizma içinde gözlenmesi ve görüntülenmesinde en etkin ve en güçlü yöntemler arasındadır. Bu kadar önemli olmasının bir diğer nedeni ise yüksek hassasiyet ve hızlı bir şekilde görüntüleme özelliğine sahip olmasıdır. Floresans sensör olarak tasarlanan molekül veya polimerin bir analit ile muamele edilmesiyle görüntülenebilir ve spektral değişiklikler gözlemlenebilmektedir. Floresans bir malzeme tasarlanabilmesi için, hedeflenen molekül veya iyonlarının floresan sonucu algılama grubunun moleküle entegre edilmiş olması gerekmektedir. Bu yüzden spesifik bir analite istemli ve seçimli bir sensör tasarlamak için hem kalitatif hem de floresans siyalinin en yüksek performansda edilmesine ihtiyaç vardır. Zehirli olan ağır metal veya anyon iyonlarının kalitatif olarak ispatlanması için seçici kemosensörlerin tasarlanması ve geliştirilmesi, bu katyon veya anyonların endüstride sıklıkla kullanılması, çevre kirliliği ve canlı metabolizmasındaki zararlarından dolayı literatürde ilgi gösterilmektedir. Atomik absorpsiyon, endüktif eşlenmiş plazma-kütle, endüktif eşlenmiş plazma-atomik emisyon spektrometreleri gibi analitik analiz teknikleri ve cihazlarında, ayrıca elektrokimyasal olarak iyon-seçici potansiyometri gibi çok hassas şekilde metal veya anyon iyonlarının kalitatif tespitlerinde kullanılmaktadır. Ancak bu teknikler tespit edilecek numunelerin hazırlanması zor ve karmaşık metotların olması, çok pahalı cihazların kullanılması ve çok uzun sürelerin gitmesi gibi birçok dezavantajlara sahiptirler. Bu yüzden, basit spektrometrik tekniklerle metal veya anyon iyonlarının çok düşük konsantrasyonda tespit edilmesi önemli bir konu halini almıştır. Farklı spektroskopik yöntemler içinde, metal ve anyon iyonlarının kalitatif olarak tespiti edilmesi için floresans tekniklerin kullanılmasının yüksek hassasiyetde olması, seçicilik, maliyetlerinin düşük olması, diğer yöntemler arasında tepki sürelerinin hızlı olması, çok kolay işlem metotlarının olması gibi sayısız avantajları vardır.

1.7.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

Herhangi bir molekülün floresans özellikte olup olmadığı molekülün kimyasal yapısı ve çevresine bağlıdır.

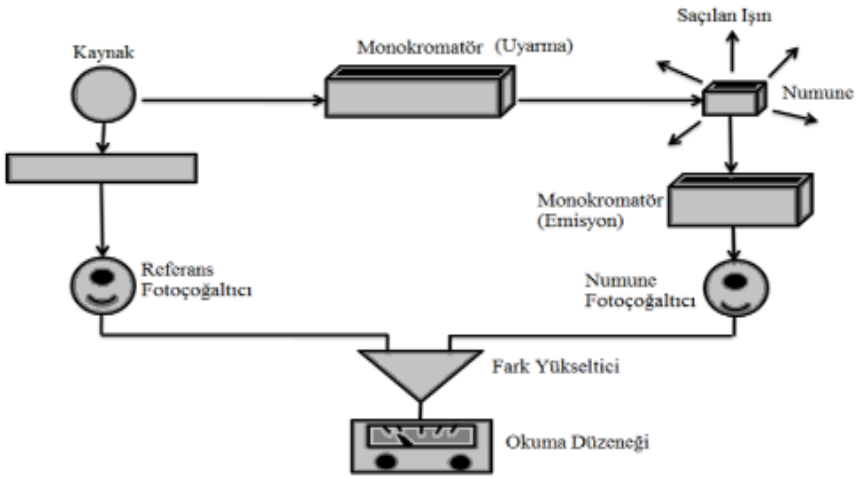
- Eğer molekül bir ışın yardımıyla uyarılmışsa uyarılmış halin enerjisi ile uyarılmamış haldeki enerjiler birbirinden ne kadar farklı ise iç dönüşüm olayın olasılığı azalır ve floresans özelliği ve verimi artar.
- Genellikle moleküller de düzlemsel dönmelerin engellenmesi floresans vermini eksiltir.
- Ortamda çözünmüş halde bulunan oksijen floresansı etkileyerek verimini azaltır.
- Molekülde konjuge yapı ve halkası sayısı ne kadar fazla olursa genellikle floresansın verimi o kadar artar.
- Halkalı yapıdaki organik moleküllerin halkadaki elektron yoğunluğunu arttıran fonksiyonel gruplar floresans verimi arttırır.
- Sıcaklığın fazla olması kinetik enerjiyi arttıracağından uyarılmış moleküller birbirleriyle daha fazla çarpışacağından iç dönüşüm olayının artacak olması floresans verimini azalacaktır.

Bir molekülün yaydığı ışının dalga boyu o molekülün karakteristik özelliği olduğundan floresans ölçümleri maddenin kalitatif analizi için uygun bir metotdur. Belirli bir konsantrasyon aralığında maddenin floresans şiddeti ile konsantrasyonu arasındaki ilişkinin doğru orantılı olmasından dolayı kantitatif analiz yapmakta mümkündür. Kolorimetrik yöntemlerde ise tayin konsantrasyonları genelde yüksek olduğundan çok düşük konsantrasyondaki maddeleri tayin etmek pek mümkün değildir. Genellikle 10^{-5}'den daha aşağı konsantrasyon tayin edilemezken, florensans yöntemlerle daha düşük konsantrasyonlar tayin edilebilmektedir.

1.7.2. Floresans Spektrofotometresi Cihazı

Floresans ışının dalga boyu şiddetini ölçmek için kullanılan floresans spektrometre cihazı, ışın kaynağı, numune küveti, uyarılma ve emisyon dalga boylarını ayarlayacak bir çift filtre veya monokromatör ve ışık şiddetini elektrik sinyaline çevirecek detektör kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 1.9). UV ve görünür bölgede ışın veren bir ışık kaynağından çıkan ışın demetleri uyarma monokromatöründen sonra örneğe gönderilir, örnekteki lüminesansı uyaran ışınlar 90 derecelik bir açıyla toplanan ışın demetlerinin dedektöre ulaşır ve bu sayede örneği uyaran ışın demetleri dedektöre gelmesi önlenir. Spektrumun elde edilmesi için başka bir monokromatörün örnek ve dedektör arasına konulması gerekmektedir. Bu cihazlarda kullanılan ışık kaynağı için civa ark lambası hat şeklinde ışık yaydığından daha çok filtreli aletlerde

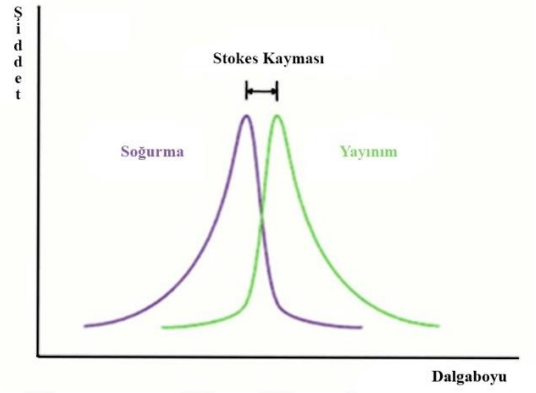
kullanılır. Ölçümlerin UV görünür bölgede yapıldığı durumlarda tungsten lambası kullanılır (Skoog ve ark., 2007).



Şekil 1. 11. Floresans Cihazı Çalışma Şeması

1.7.3. Jablonski Diyagramı

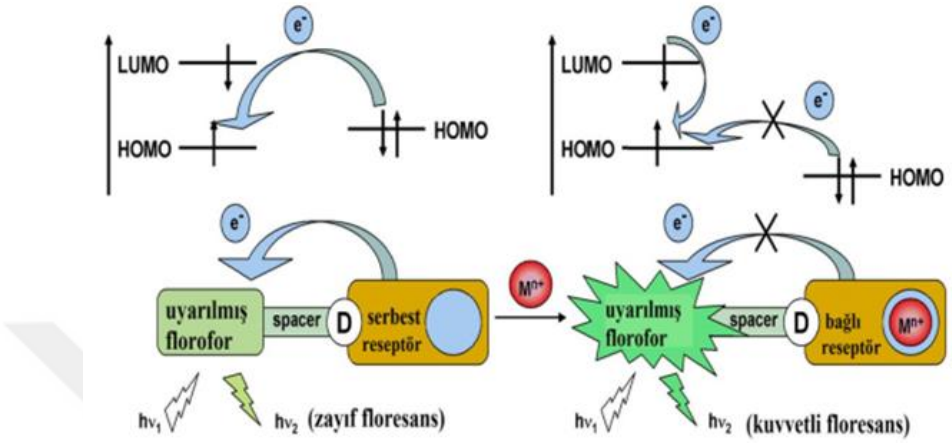
Stokes kayması (Stokes Shift) aynı elektronik geçişin, absorbsiyon (soğurma) ile emisyon (yayınım) eğrilerinin azami değerleri arasındaki (dalga boyu veya frekans) farkı olarak isimlendirilir (Şekil 1.12).



Şekil 1. 12. Stokes kayması

Moleküler veya atomik yapı bir ışın soğurduğunda sisteme enerji vererek uyarılmış hal durumuna geçer. Uyarılmış halde kararsız yapı, kararlı eski haline geçebilmek için ışıma yaparak aldığı enerjiyi verme eğilimindedir. Bu geri verilen fotonun enerjisi absorplanan fotonun enerjisinden daha düşüktür. İrlandalı fizikçi George G. Stokes tarafından ispatlandığından bu olay Stokes Shift (Stokes kayması) olarak isimlendirilmiştir. Eğer

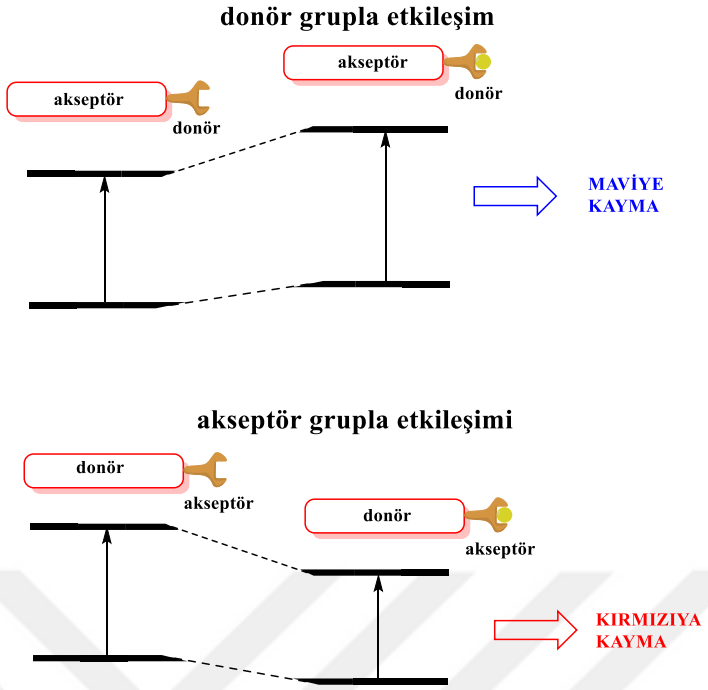
molekülden geri yayınlanan ışının enerjisi başlangıçta absorplanan ışının enerjisinden daha yüksek ise bu olay Stokes kaymasının tam tersi olduğundan anti-Stokes Kayması olarak isimlendirilir. Açığa çıkan bu fazla enerji ise, kristal örgüsündeki fotonların etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1. 13. Metal katyonu ile foto-indüklemiş elektron transferinde (PET) değişimi

Işın etkili elektron transferi (PET), protonlar, metal ve anyon iyonları için floresans sensör olarak tercih edilen bir araç olarak kullanılmaktadır (Kumbhakar ve ark., 2004). PET, en basit şekilde bir elektronun hareketi olarak tanımlanabilir. Işın uyarılmış elektron transferi floresans sönümlemelerinden sorumludur. Bu yöntem pek çok organik molekülde fotokimyasal reaksiyondan sorumludur. Bu olay genellikle doğal olayda gerçeklemekte ve ışınla uyarılmış yük ayrılması esasına dayanan güneşten gelen UV ışınlarının enerjisinin dönüşümü için suni sistemlerde ve fotosentez olayında önemli bir etkiye sahiptir (Lindstrom ve Zhu, 2006). Uyarılmış durumda elektron transferinin (Photoinduced electron transfer, PET) ilerleyişi oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleriyle gerçekleşmektedir. Foto-kaynaklı elektron transferi gerçekleştiği zaman molekülün elektron bakımından zengin olan donör kısmından elektron eksikliği türlere akseptör kısmına bir elektron verilir. Foto-kaynaklı elektron transfer sönümlemenin doğası ile literatürde pek çok araştırmalar yapılmıştır. PET sönümleme aynı zamanda uyarılmış florofordan sönümleyiciye doğru elektron transferi ile de gerçekleşebilir. Halojen karbonlarda oluşan sönümleme olayı florofordan elektronegatif halojen karbona doğru gerçekleşen elektron transferini ifade eder.

1.7.4. Molekül içi yük transfer sistemleri (ICT)



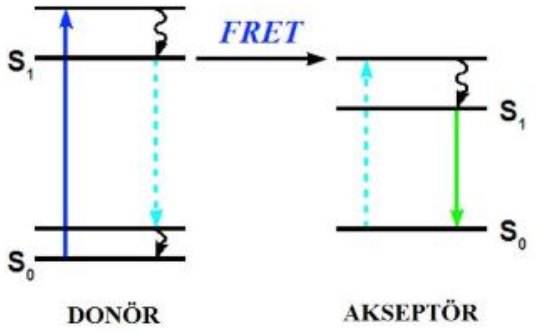
Şekil 1. 14. Katyon veya anyonun bağlanmasıyla floroforun spektral yer değiştirmesinin şematik diyagramı

Bu tür floresans sensörlerde, Bu tür floresans sensörler, elektron çekici özelliğe sahip florofor ve florofor grubuna konjuge yapıda bağlı elektron salıcı (amino grubu gibi) gruplar içerebilir. Ya da elektron verici özelliğe sahip florofor ve buna konjuge yapıda olan elektron çekici reseptörlerden oluşabilmektedir. Dipol momentteki son değişiklik, elektron olarak bu floroforun mikro çevresine bağlıdır ve stokes kaymasına sebep olur. Elektron verici grup (ligand) ile anyonun koordinasyonu floroforun floresans özelliklerinin değişmesine neden olur. Çünkü kompleksleşen anyon molekül içi elektron transferinin etkinliğini değiştirir (Valeur, 1994). Fonksiyonel grup olarak elektron salıcı bir grup anyonla etkileşime girdiği zaman bu grubun elektron verme özelliği azalarak absorpsiyon spektrumunda maviye doğru bir kayma gerçekleşir.

Anyon bağlanmasıyla gerçekleşen fotofiziksel özelliklerin değişimi yük-dipol etkileşim tanımı ile de açıklanabilir (Loehr ve Voegtle, 1985). Uyarılmış haldeki molekülün dipol momenti daha fazladır ve anyon donör grupla etkileşime girerek daha kararsız bir yapı haline geçer. Bu sebeple absorpsiyon ve emisyon spektrumları maviye doğru kayar. Bu olayın tersi durumunda ise anyon akseptör grupla etkileşmeye girdiği zaman uyarılmış haldeki molekül temel haldekine göre anyonlu hali daha kararlı olur. Bu durumda iyonoforların absorpsiyon ve emisyon spektrumları kırmızıya kayar. ICT mekanizmalı sensörlerde anyonun bağlanmasıyla floresan kuantum verimindeki fark PET' deki kadar yüksek değildir. Ama yine de anyon

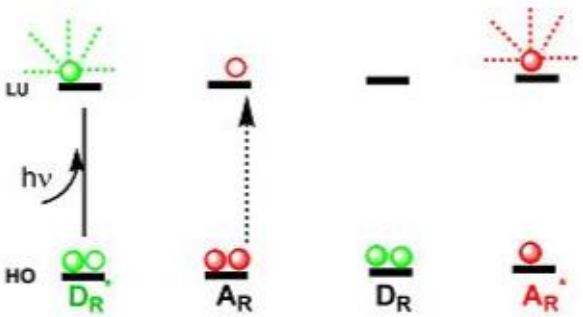
bağlanması hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumlarındaki tepe noktalarının kaymasına neden olur (Knibbe ve ark., 1968).

Floresan rezonans enerji transferi genellikle, canlılar üzerinde DNA analizi veya tıbbi hastaklarının teşhisi gibi optiksel görünteleme olarak floresans uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. FRET biyolojik uygulamalarda hücre membranın kalınlığı veya proteinin boyutunun ölçülmesinde enerji transfer mekanizmasıyla açıklanmıştır. FRET temel halde bulunan molekülün akseptör ve uyarılmış halde bulunan donör atomu arasında gerçekleşmektedir. Donör moleküller daha kısa dalga boyunda ışık yayarken, akseptörün absorpsiyon spektrumu ile iç içe girerler.



Şekil 1. 15. Donor-akseptör arası FRET mekanizması

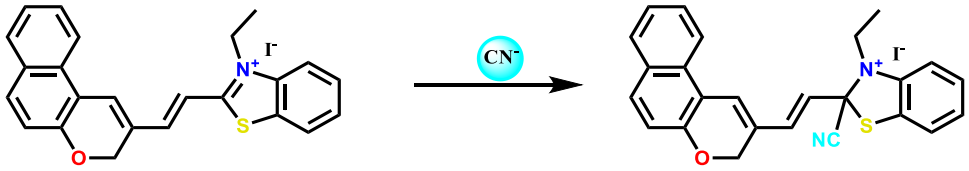
FRET mekanizması ışın belirmeksizin oluşmakta ve donor grubu ile akseptör grubu arasındaki dipol-dipol etkileşimi ile oluşmaktadır.



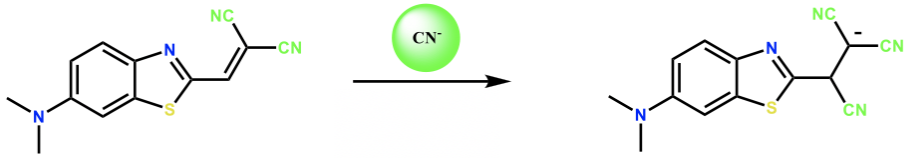
Şekil 1. 16. Rezonans enerji transferi için şematik molekül orbitali

2. LİTERATÜR ÖZETİ

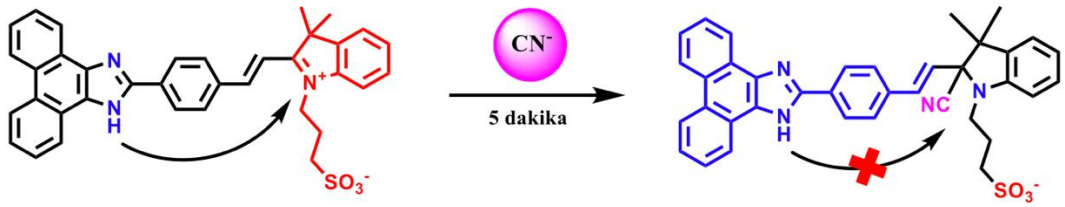
Li ve grubu (2016) siyanürün tespitinde kullanılmak üzere benzotiyazol içeren molekül tasarlamış ve sentezlemiştir. Sentezlenen molekülün siyanür varlığında floresan ışımanın kırmızıdan maviye kaydığını gözlemlemişlerdir. Dedeksiyon limiti 0.29 μM olarak tespit edilen molekül uygulanabilirliği ise test kağıtları ile incelenmiştir.



Lee ve grubu (2016) yılında benzotiyoazol grubu ihtiva eden yeni bir siyanür algıyacıyı da tasarlamışlardır. Hazırlanan probun DMSO (dimetilsülfoksit) içinde çözeltisi siyanür iyonu varlığında floresans ışımanın dalga boyunun kırmızıdan maviye kaydığını gözlemişlerdir. Algılayıcının uygulanabilirliği test kağıtları ile araştırılmış ve dedeksiyon limiti ise 1.59 μM olarak bulunmuştur.

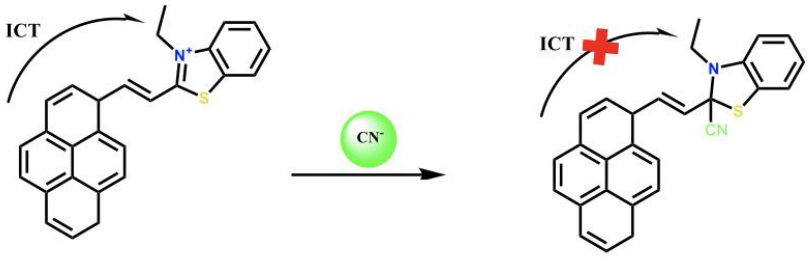


Zhang ve grubu (2014) fenantiroimidazol ve indolinyum konjuge yapısına sahip bir siyanür probunu tasarlanmış, siyanür iyonunun, molekülde bulunan indolinyum grubuna katıldığını göstermişleridir. Katılma reaksiyonun süresi ise 5 dakika olarak tespit edilmiştir. Siyanür iyonunun varlığında probun floresan artış oranının yaklaşık olarak 10 kat olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

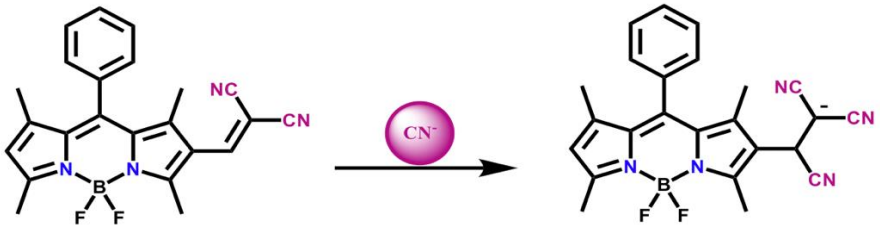


Li ve grubu (2016) sentezledikleri piren-benzotiyazol türevinin sulu çözeltide siyanür iyonuna karşıkolorimetrik seçiciliğini incelemişlerdir. Hazırlanan moleküle siyanür ilavesiyle, molekül içi elektron trafiğinin inhibe edilemsinden kaynaklı floresans spektrumunda büyük bir

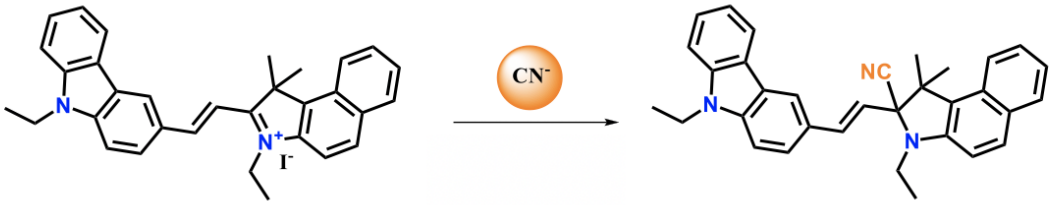
maviye kayma gözlenmiştir. Ayrıca molekül siyanür iyonlarına karşı kolorimetrik sensör özelliği göstermiştir. Yapılan test kağıtları denemelerinde de uygulanabilirliği ortaya konmuştur.



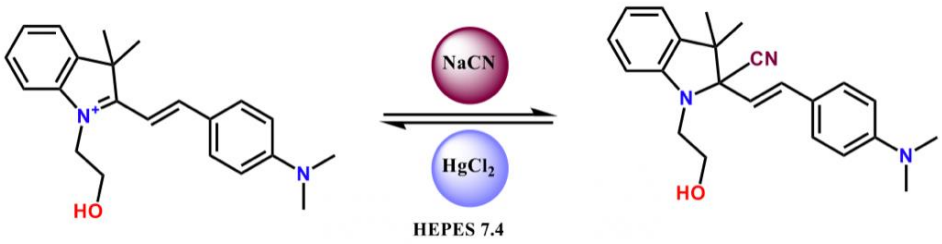
Lijuan ve grubu (2011) BODIPY florofor grubunu malonitril ile türevlendirerek siyanür için bir algılayıcı tasarlamışlardır. Siyanür iyonu olmadığında ışıma yapan molekül, siyanür iyonu ile tepkimeye girdiğinde ise konjugasyonun bozulması sonucunda ışıması sönümlenmiştir. CN^- için dedeksiyon limiti 3.0 µM olarak bulunmuştur. "On-Off" olarak izah edilen bu algılama mekanizmasında siyanürün algılanması ışımadaki sönümlemeyle tespit edilmiştir. Bubunla birlikte analitlerin var olan bir ışımayı söndürerek (off) tespit edilmesi, düşük hassasiyet, zayıf seçimlilik ve çeşitli türlerin girişim yapma nedenlerinden dolayı uygulama açısından çok tercih edilmemektedir.



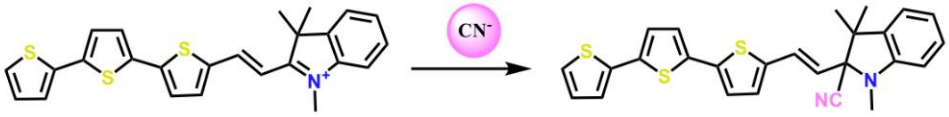
Chao ve grubu (2016) karbazol grubu ve indolinyum grupları ihtiva eden bir siyanür probunu sentezlemişlerdir. DMSO içerisinde kırmızı renkli bir ışıma yapan molekülün siyanür iyonunun katılmasıyla mavi bir ışıma yaptığı tespit edilmiştir. Reaksiyon tabanlı olan bu probun siyanür iyonlarına verdiği tepki süresi ise 10 dakika olarak bulunmuştur.



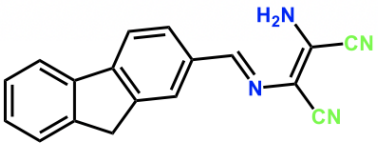
Kim ve grubu (2016) ise sudaki siyanürün seçimli tespiti için N-hidroksietilindosiyanin temelli optik bir sensör hazırlamışlardır. Bu sensör, siyanürsüz ortamda kırmızı renkli florojenik özellik gösterirken siyanür ilave edildikten sonra floresan özelliğin sönümlendiği tespit edilmiştir. Ayrıca sentezlenen molekül görünür bölgede siyanür iyonuna seçimli olduğu ve çözeltinin renginin de sönümlediği gözlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda dedeksiyon limiti ise 2.0 μM olarak bulunmuştur. Ayrıca, prob-siyanür katılma ürünü Hg (II) varlığında tersinir bir reaksiyonla indosiyanin türevine geri döndüğü rapor edilmiştir. Optik değişiklik doğrudan renk değişimi ile kolayca belirlenmiştir.



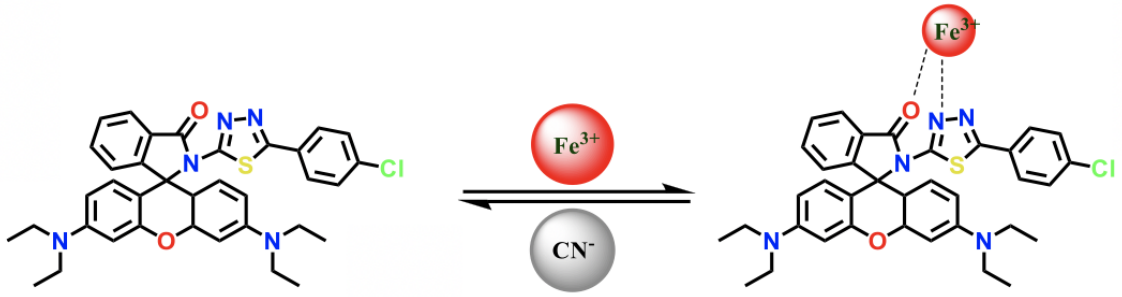
Sun ve grubu (2016) siyanür tespit edilebilmesi için indolinyum türevi bir molekülü tasarlamışlardır. İlk başta zayıf bir floresans emisyonu olan molekül siyanür ilavesiyle güçlü bir floresans emisyonu vermiştir. Başlangıçta molekülün homojen çözeltisi siyanür ilave edildiğinde molekülün kümeleşmesi ile floresans şiddeti artmıştır.



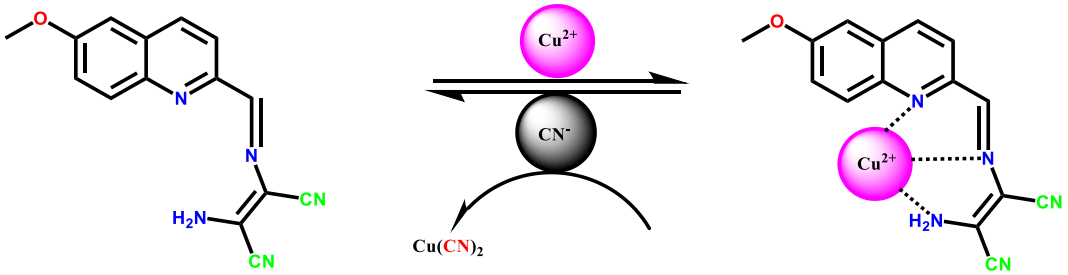
Siyanür algılamada reaktif olarak kullanılan bir grup da **diaminomalonitrildir.** Literatür tarama sonuçları bu grubun siyanür iyonu için genellikle kolorimetrik tepki verdiği yönündedir. Bu tepki ya deprotonlama, ya da metal-kompleksi üzerinden yerdeğiştirme mekanizması ile izah edilmektedir. Sarveswari ve grubu (2017) diaminomalonitril bağlı yeni bir Schiff bazı sentezleyerek anyonlara karşı kolorimetrik ve floromometrik özelliklerini incelemişlerdir. Anyonlar arasından CN^- iyonu için farklı bir tepki vermesine rağmen, bu değişim çıplak göz ile ayırt edilecek kadar fark yaratmamıştır. Ayrıca CN^- için floresanda ise belirgin bir değişiklik olmadığı görülmüştür.



Yan ve grubu (2016) Fe^{3+} için bir rodamin B bazlı reseptör sentezlemişler ve bu reseptörün belirgin renk değişimi ile Fe^{3+}'e karşı oldukça seçici olduğunu bulmuşlardır. Sentezlenen reseptör-Fe^{3+} kompleski üzerinden CN^- iyonunu tespit etmişlerdir.



Diaminomalonitril içeren siyanür algılayıcı bir molekül ise Wu ve grubu (2017) tarafından hazırlanmıştır. Bu algılayıcı için basit bir molekül olan kinoline diaminomalonitril entegre edilerek, spektroskopik ölçümler sonucunda algılayıcının Cu^{2+}-kompleksi üzerinden siyanüre kolorimetrik sensör olduğunu belirtmişlerdir. CN^- iyonu için ise dedeksiyon limiti 4.3 µM olarak bulunmuştur. Başlangıçta sarı renkli olan algılacıyı çözeltisine Cu^{2+} ilave edildiğinde çözeltinin rengi pembe olmuş, sisteme CN^- ilave edildiğinde ise çözeltinin rengi ilk halini almıştır. Bu etkileşim mekanizması CN^- varlığına Cu^{2+} komplesinin bozunması, yani aşağıda belirtildiği gibi tipik bir yer değiştirme olarak izah edilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

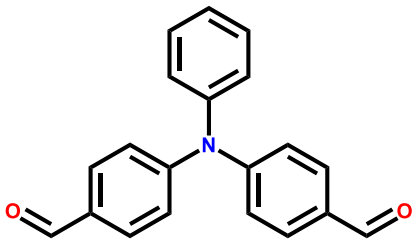
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları 400 MHz Varian NMR spektrofotometresinde alınmış ve alınan spektrumların kimyasal kayma değerleri (δ) ppm biriminden verilmiştir. Erime noktasının tayini için Gallenkamp marka erime nokta cihazı kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Bruker Vertex ATR-FTIR spektrometre ile alınmıştır. UV/Vis spektrumları Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Floresans spektrumları için ise Perkin Elmer LS 55 spektrometre cihazı kullanılmıştır.

Analitik ince tabaka kromatografisi (İTK) analizleri silika jel tabakasıyla (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapılmıştır. Sentezlerde kullanılan başlangıç materyalleri ve reaktifleri analitik saflıkta Sigma-Aldrich ve Alfa Easer firmalarından temin edilerek kullanılmıştır.

3.2. Sentezler

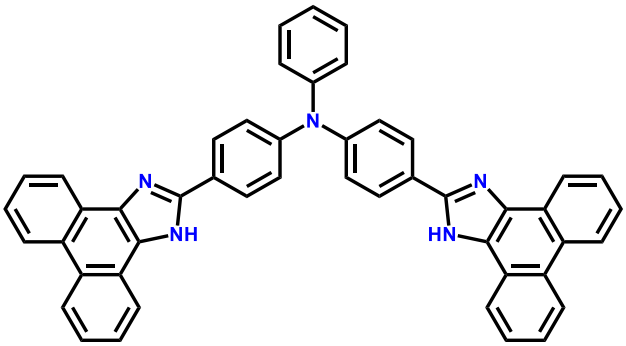
3.2.1. Trifenilamin-dialdehit (1)



1

DMF (8 mL) üzerine damla damla fosfor oksiklorür (4 mL, 42.91 mmol) ilave edilerek reaksiyon karışımı 0 °C' de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine trifenilamin'in (1 g, 4.08 mmol) DMF deki çözeltisi ilave edilerek N_2 atmosferinde 8 saat karıştırılarak kaynatıldı. Bu süre sonunda karışım soğuk su içerisine döküldü ve NaOH (1.0 M) çözeltisi ile ortamın nötralize olması sağlandı. Oluşan sarı-yeşil ürün süzüldükten sonra etil asetat-petrol eteri (1:4) mobil fazı kullanarak kolon kromatografisi ile izole edildi. Verim: %71. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.88 (s, 2H), 7.74-7.77 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H), 7.38 (t, J = 7.9 Hz, 2H), (m, 2H), 7.24 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.15-7.19 (m, 6H) (Lai ve ark 2010).

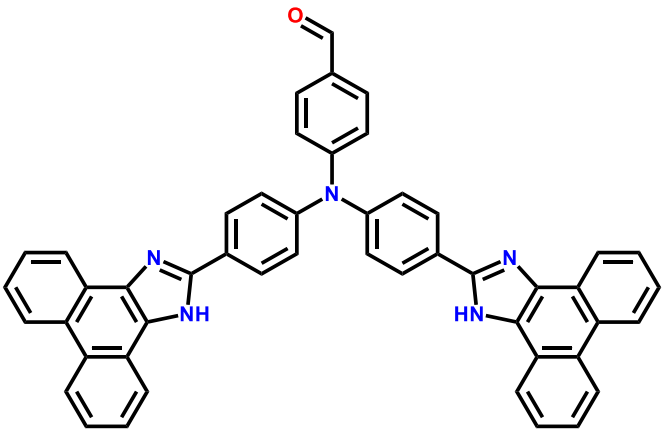
3.2.2. Trifenilamin-difenantiroimidazol (2)



2

Bileşik **1** (300 mg, 1.0 mmol), 9,10-fenantrenkinon (420 mg, 2.0 mmol) ve amonyum asetat (310 mg, 4.0 mmol)'ın asetik asit (20 mL) içerisindeki çözeltisi 6 saat karıştırılarak kaynatıldı. Bu sürenin sonunda oluşan bej renkli katı ürün süzüldükten sonra 10 mL asetik asit ile yıkandı ve ürün **2** elde edildi. Verim: 84%. E.N. >350 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6): δ 13.40 (brs, 2H, NH), 8.85 (d, *J* = 8.62 Hz, 4H, ArH), 8.58 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, ArH), 8.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, ArH), 7.72-7.75 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, ArH), 7.60-7.64 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, ArH), 7.44 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, ArH), 7.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 7.21-7.25 (m, 3H, ArH) (Ozdemir ve Erdemir 2020).

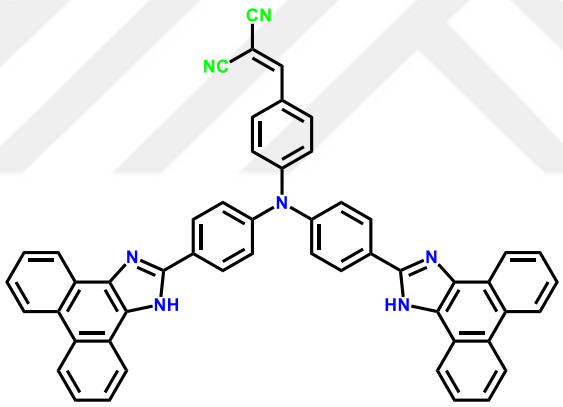
3.2.3. Trifenilamin-difenantiroimidazol-aldehit (3)



3

Bileşik **2** (500 mg, 0.74 mmol) ve HMTA (620 mg, 4.44 mmol) 'nin 50 mL TFA (trifloroasetik asit) içerisindeki çözeltisi 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 mL su içerisine aktarıldı ve 1 saat karıştırıldıktan sonra koyu yeşil renkli bir çökelti meydana geldi. Oluşan katı ürün süzüldü ve su ile yıkandı. Elde edilen ürün daha sonra etanolden kristallendirilerek bileşik **3** elde edildi. Verim: 67%. E.N.: 282-284 ^{o}C; FTIR: 1660 cm^{-1} (CHO); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6): δ 9.89 (s, 1H, CHO), 8.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, ArH), 8.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, ArH), 8.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.73-7.77 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, ArH), 7.65-7.69 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, ArH), 7.42 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, ArH), 7.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, ArH) (Ozdemir ve Erdemir 2020).

3.2.4. Reseptör TPMN'in sentezi

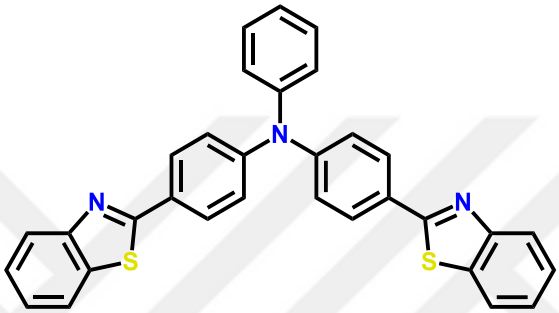


TPMN

Reseptör TPMN, bileşik **3** ile malononitril arasındaki Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu ile elde edildi. Bunun için, bileşik **3** (352 mg, 0.5 mmol) ve malononitril (33 mg, 0.5 mmol), DMF (5.0 mL) içerisinde çözündükten sonra reaksiyon ortamına $Zn(OAc)_2.2H_2O$ (çinko asetat dihidrat) (110 mg, 0.5 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı 2 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Bu süre içinde reaksiyon ortamının rengi açık sarıdan kırmızıya döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına 20 mL su ilave edildi. Oluşan kırmızı renkli ürün **TPMN** süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 90%. E.N.: 255-257 °C; FTIR: 2220 cm-1 (CN); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d6): δ 13.50 (br s, 2H, NH), 8.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, ArH), 8.56 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 8.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, ArH), 8.22 (s, 1H, C=CH), 7.86-7.89 (m, AA'XX' sisteminin AA' kısmı, 2H, ArH), 7.68-7.75 (m, AA'BB' sisteminin AA'

kısmı, 4H, ArH), 7.59-7.64 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, ArH), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.13-7.14 (m, AA'XX' sisteminin XX' kısmı, 2H, ArH). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d$_6$): δ 162.8, 159.8, 152.5, 148.9, 146.2, 133.5, 128.4, 128.1, 127.7, 126.8, 125.9, 124.7, 124.4, 122.4, 120.7, 115.7, 114.7, 75.9 (Ozdemir ve Erdemir 2020).

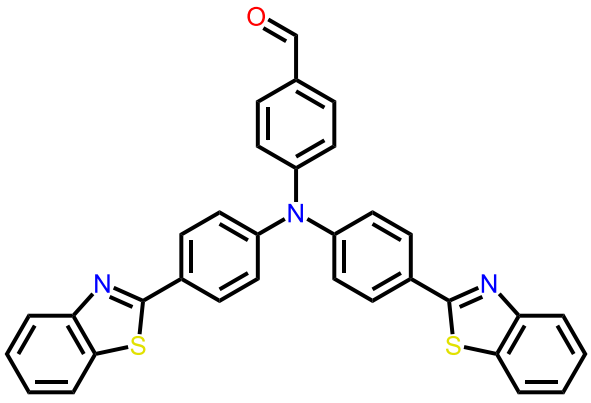
3.2.5. Trifenilamin-dibenzotiyazol (4)



4

Bileşik **4,** trifenilamin dialdehit bileşiği **1** (1.2 g., 4.0 mmol) ile 2-aminotiyofenol'ün (0.9 mL, 8.4 mmol), asetik asit (10 mL) varlığında ve etanol ortamında (55 mL) 6 saat karıştırılarak kaynatılmasıyla elde edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının soğultulması ile oluşan çökelek süzüldü ve etanolde yıkandı. E.N.: 186-187 °C. Verim %86. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO- d$_6$) δ = 8.04 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.97 – 8.00 (m, 3H), 7.85-7.92 (m, 3H), 7.46-7.50 (m, 2H), 7.34-7.38 (m, 4H), 7.18 – 7.23 (m, 7H).

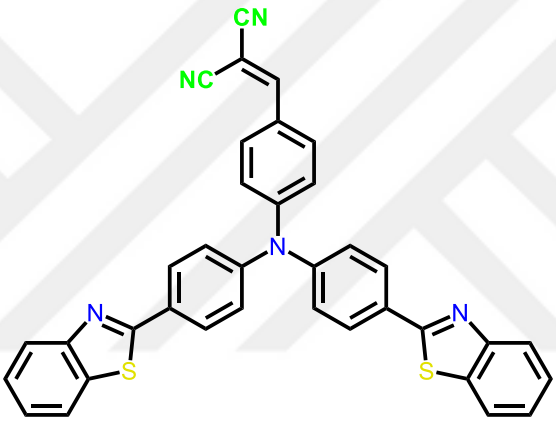
3.2.6. Trifenilamin-dibenzotiyazol-aldehit (5)



5

Bileşik **4** (700 mg, 1.368 mmol) ve HMTA'ın (1.15 g, 8.21 mmol) TFA (trifloroasetik asit) (65 mL) içerisindeki çözeltisi 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 200 mL su içerisine aktarıldı ve 1 saat karıştırıldıktan sonra açık sarı renkli bir çökelti meydana geldi. Oluşan çökelek süzüldü ve yıkandı. Elde edilen katı ürünün etanolden kristallendirilmesi ile bileşik **5** elde edildi. Verim: 81 %. E.N.: 130-132 °C. FTIR: 1688 cm^{-1} (CHO); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ =9.86 (s, 1H), 8.10 – 8.04 (m, 5H), 8.01 (d, J=7.5, 2H), 7.86-7.82 (m, 2H), 7.52-7.48 (m, 2H), 7.44-7.40 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 5H).

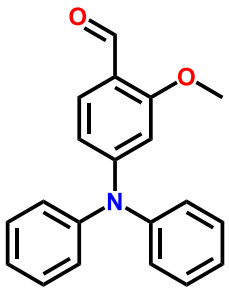
3.2.7. Reseptör TPATP'nin sentezi



TPATP

Bileşik **5** (473 mg, 0.88 mmol) ve malononitril (63.7 mg, 0.96 mmol) 5.0 mL DMF içerisinde çözüldü ve bu karışım üzerine $Zn(OAc)_2.2H_2O$ (çinko asetat dihidrat) (211.6 mg, 0.96 mmol) ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı 2 saat 60 °C'de karıştırılarak kaynatıldı. Bu süre içinde reaksiyon ortamının rengi açık sarıdan turuncuya döndü. 2 saat sonra reaksiyon karışımı su (40 mL) ile etkileştirildi ve 1 saat boyunca karıştırıldı. Turuncu olarak çöken ürün **TPATP** süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 90%. E.N.: 147-149 °C. FTIR: 2222 cm^{-1} (CN); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 8.31-8.37 (m, 1H), 8.14 – 8.07 (m, 5H), 8.02 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.95 – 7.86 (m, 2H), 7.52-7.49 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H), 7.42-7.38 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H), 7.28-7.33 (m, 3H), 7.25 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.17 (d, J=8.5 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 166.8, 159.9, 154.1, 151.7, 147.9, 134.9, 133.4, 130.0, 129.4, 127.2, 126.5, 125.9, 125.7, 124.1, 123.3, 122.8, 122.2, 114.5, 77.1.

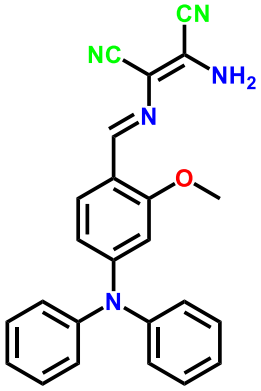
3.2.8. 4-(difenilamino)-2-metoksibenzaldehit (6)



6

Bileşik **6**'yı elde etmek için, ilk olarak 0 °C'ye soğutulmuş DMF (24 mmol) içerisine damla damla $POCl_3$ (1.10 mL, 12 mmol) 1 saatte ilave edildi. İkinci olarak ise oluşan karışım N_2 atmosferinde 0 °C'de, 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 3-metoksi-trifenilamin (1.2 g, 4 mmol)'nin DMF deki çözeltisi ilave edildi ve oda sıcaklığında 15 dakika, 60 °C'de ise 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı soğuk su (150 mL) içerisine alındı ve 1 M NaOH ile nötralize edildi. Sulu ortamda bulunan ürün CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilerek organik faza alındı. Organik fazın $MgSO_4.7H_2O$ ile kurutularak, çözücünün uzaklaştırılması ile bileşik **6** elde edildi. Verim: 79 %. E.N.: 124-126 °C. FTIR: 1666 cm^{-1} (CHO); ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 10.22 (s, 1H), 7.66 (d, J= 9.0, 1H), 7.33 (t, J= 7.3 Hz, 4H), 7.21 – 7.15 (m, 6H), 6.52 (dd, J=8.7, 2.2, 1H), 6.45 (d, J=2.2, 1H), 3.69 (s, 3H) (Kothavale ve Sekar 2017).

3.2.9. Reseptör TPDM'nin sentezi



TPDM

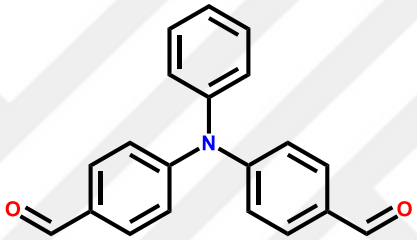
Elde edilen aldehit türevi **6** ve diaminomalonitril bileşiği kullanılarak etanol ortamında Schiff bazı tepkimesi ile **TPDM** bileşiği sentezlendi. Bileşik **6** (1 g, 3.29 mmol) ve diaminomalonitril

(374.17 mg, 3.62 mmol)'in etanol (50 mL) içerisindeki çözeltisi 12 saat karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışımın sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi ile açık kahverengi çökelti meydana geldi. Oluşan ürün süzülerek etanol ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 76 %. E.N.: 213-215 °C. FTIR: 2200 cm^{-1} (CN), 3435 cm^{-1} (NH_2). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.74 (s, 1H), 7.80 (d, J= 8.9 Hz, 1H), 7.32 (t, J= 7.7 Hz, 4H), 7.16 (m, 6H), 6.54 (d, J=8.7 Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 6.13 (s, 2H), 3.66 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d6): δ 160.4, 152.6, 149.9, 146.4,130.1, 129.3, 126.3, 125.9, 125.5, 125.4, 117.5, 116.9, 115.3, 114.5, 113.1, 106.5, 104.7, 102.7, 46.2.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

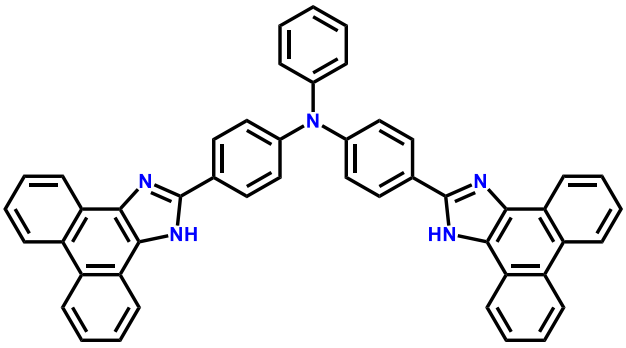
4.1. Reseptör TPMN, TPATP ve TPDM'in sentezi ve karakterizasyonu

Bu tezde, π-konjuge sistemine sahip trifenilamin içeren yeni reseptörler sentezlendi ve bu reseptörlerin siyanür algılamadaki optik özelliklerini incelendi. Bu amaçla, ilk olarak başlangıç maddesi olan trifenilamin'nin dialdehit türevi $POCl_3$/DMF reaktifleri kullanılarak elde edildi. Sentezlenen trifenilamin-dialdehit **1** bileşiğinin oluşumu FT-IR ile ^{1}H NMR ile doğrulandı. ^{1}H NMR spektrumunda aldehit grubuna ait 9.88 ppm'deki sinyalin oluşumu ve diğer protonlara ait integrasyon değerleri göz önüne alındığında trifenilamin-dialdehit **1** molekülünün oluşumu doğrulandı.



1

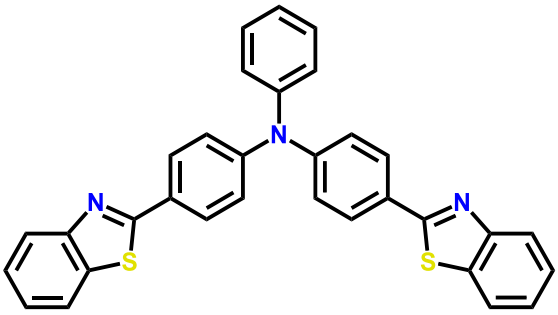
Sentezlenen trifenilamin-dialdehit **1** daha sonra asetik asit içerisinde amonyum asetat ve 9,10-fenantirokinon ile etkileştirilerek, trifenilamin ve fenantroimidazol birimlerinin konjuge yapıda olduğu bileşik **2** %68 verimle elde edildi. Elde edilen bileşik **2**' nin yapısı FT-IR ile ^{1}H NMR spektrumlarıyla karakterize edildi. ^{1}H NMR spektrumda 9.88 ppm'deki aldehit sinyali kaybolarak, imidazol grubuna ait 13.40 ppm'de ise -NH sinyali meydana geldi.



2

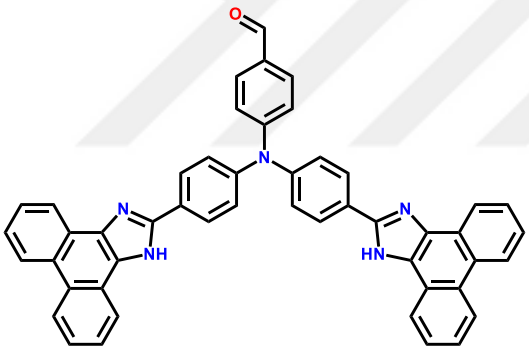
Trifenilamin-dialdehit **1** molekülü diğer bir reseptörün hazırlanmasında ara ürün olan bileşik **4**'ün sentezi için kullanıldı. Bunun için trifenilamin-dialdehit **1** etanol/asetik asit (1:1)

ortamında 2-aminotiyofenol ile etkileştirilerek bileşik **4** elde edildi. Sentezlenen molekülün kimyasal yapısı FT-IR ile ^{1}H NMR ile doğrulandı.

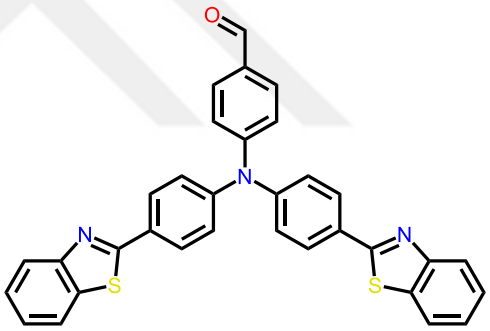


4

Sentezlenen **2** ve **4** numaralı bileşikler TFA içerinde HMTA ile etkileştirilerek aldehit türevlerine (3 ve 5) dönüştürüldü. Bu reaksiyonların doğruluğu ise ^{1}H NMR spektrumlarında bileşik **3** için 9.88 ppm de, bileşik **5** için ise 9.92 ppm de aldehit proton sinyallerinin oluşumu ile anlaşıldı.

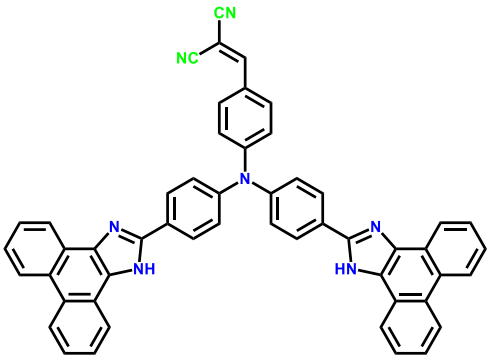


3

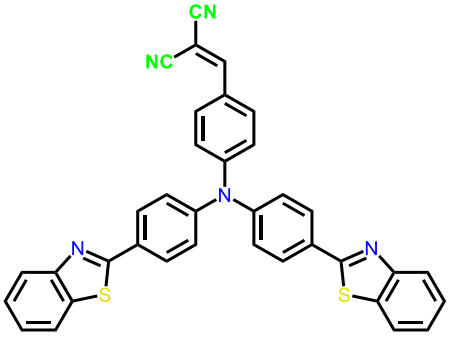


5

Hedeflenen reseptörler (TPMN ve TPATP) için, sentezlenen **3** ile **5** numaralı aldehit türevleri DMF ortamında çinko asetat katalizörlüğünde malonitril ile etkileştirildi. Bu reaksiyon sonrası malonitril grubu bileşik **3** ve **5**'e knovenegal kondenzasyon tepkimesi ile entegre edildi. Elde edilen TPMN ve TPATP reseptörlerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ile yapıldı. TPMN'in ^{1}H NMR spektrumunda bileşik **3** de bulunan 9.89 ppm'deki aldehit (CHO) piki kayboldu ve 8.22 ppm'de aldehit ile malonitril arasındaki gerçekleşen kondenzasyon reaksiyon sonucu oluşan -C=CH-(vinil) grubuna ait sinyal ortaya çıktı. Benzer şekilde TPATP'ın ^{1}H NMR spektrumunda da bileşik **5** de yer alan 9.92 ppm'deki aldehit (CHO) piki kaybolarak, vinil grubuna ait 8.30 ppm'de yeni bir sinyal gözlendi.

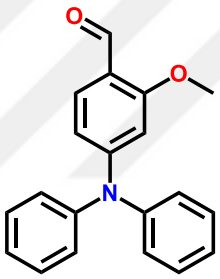


TPMN



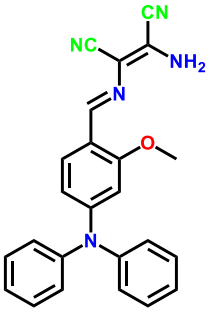
TPATP

Tez kapsamında siyanür algılama mekanizması bakımından diğer reseptörlerden farklı olarak tasarlanan TPDM molekülü için, ilk olarak 3-metoksitrifenilamin'in aldehit **6** türevi $POCl_3$/DMF ortamında Vilsmeier-Haack reaksiyonu ile sentezlendi. Aldehit oluşumu ^{1}H NMR spektrumda 10.22 ppm'deki sinyalin varlığı ve diğer proton sinyaller için elde edilen integrasyon değerlerinin yapı ile uyumlu olması ile doğrulandı.



6

Hedef reseptör TPDM'yi elde etmek için sentezlenen 3-metoksitrifenilamin aldehit türevi **6**, diaminomalonitril ile etanol ortamında reaksiyona sokuldu ve Schiff bazı tepkimesi sonucu ürün TPDM elde edildi. TPDM'nin yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR ile karakterize edildi. Bileşik **6** da bulunan 10.31 ppm'deki aldehit sinyali TPDM'nin ^{1}H NMR spektrumunda kaybolarak, oluşan imin grubu için 8.70 ppm'de yeni bir sinyal gözlendi.



TPDM

4.2. Sentezlenen Reseptörlerin Anyonlara Karşı Floresans Ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1. Anyon çözeltilerinin hazırlanması

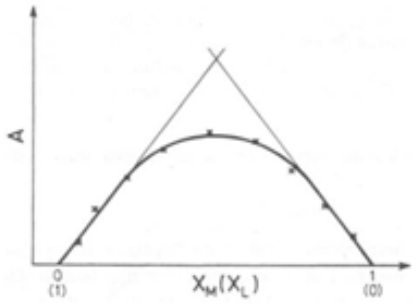
Anyon-reseptör etkileşimi için, sentezlenen reseptörlerin anyonlara karşı optik özellikleri floresans ve UV-Vis spektrofotometresi ile incelendi. Anyon seçimlilik çalışmaları için anyonların tetrabütilamonyum tuzlarının çözeltileri su içerinde 10 mM konsantrasyonda hazırlandı.

4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

Tez kapsamında sentezlenen **TPMN**, **TPATP**, **TPDM** reseptörlerinin stok çözeltileri 1.10^{-2} M konsantrasyonda DMSO içerisinde hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiler uygun oranlarda su ile karışabilen organik çözücü ortamında seyreltilerek anyonlara karşı optik özellikleri incelendi. Yapılan ön deneme çalışmalarına göre; TPMN ve TPDM için asetonitril/su (9/1), TPATP için ise DMSO/su (8/2) ortamı seçildi.

4.2.3. Kompleks bileşiminin tayini (Job's Metodu)

Işığı absorplayan bir anyon veya katyon kompleksindeki anyon / ligand oranı, yani kompleksin stokiyometrisi, absorbladığı dalga boyunda absorbans analizleri ile belirlenebilir.



Şekil 4. 1. Sürekli değişme yöntemi ile elde edilen grafik

Anyon ile ligand arasında oluşan kompleksin stokiyometri oranını tespit edilmesi için, anyon iyonunun veya reseptörün mol kesrine, X (veya anyonunun hacim kesrine, VA/(VA + VL)), VA; anyon çözeltisinin hacmi, VL; ligand çözeltisinin hacmi) karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen iki lineer parça kesiştirilir. Kesim noktasına karşılık gelen mol kesirlerinin oranı, XA / XL, kompleks yapısında bulunan anyon iyonunun / ligand oranını vermesidir. Bu deger 0.5 ise M_1L_1, 0.33 ise M_1L_2, 0.25 ise M_1L_3, 0.20 ise M_1L_4 kompleks oluşturmuştur (Seçilmiş, 2004).

4.2.4. Bağlanma sabiti tayini

Kompleks bağlanma sabitleri aşağıda verilen Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$\mathbf{1/(I-I_0) = 1/\{K(I_{max}-I_0)[M]_n\} + 1/[I_{max}-I_0]}$$

$\mathbf{I_0}$; sadece reseptörün floresans şiddeti

I; anyon iyonu varlığında reseptörün floresans şiddeti

$\mathbf{I_{max}}$; anyon iyonu varlığında reseptörün maksimum floresans şiddeti

K; bağlanma sabiti (M^{-n})

Bağlanma sabiti, $1/(I-I_0)$ değerlerinin $1/[M]^n$ değerine karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplandı.

4.2.5. Algılama (dedeksiyon) limit değerlerinin belirlenmesi

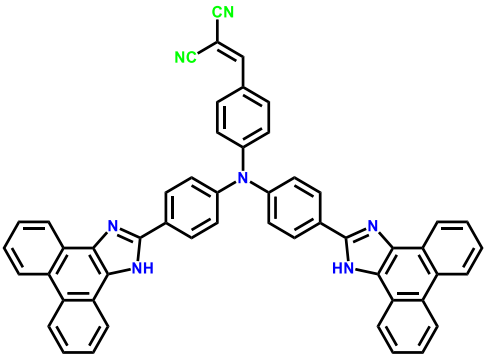
Algılama değeri, (dedeksiyon limit) aşağıdaki denklemle hesaplandı.

Algılama sınırı (dedeksiyon limit) = $\mathbf{3\sigma / K}$

σ; ligandın boş ölçümün standart sapması,

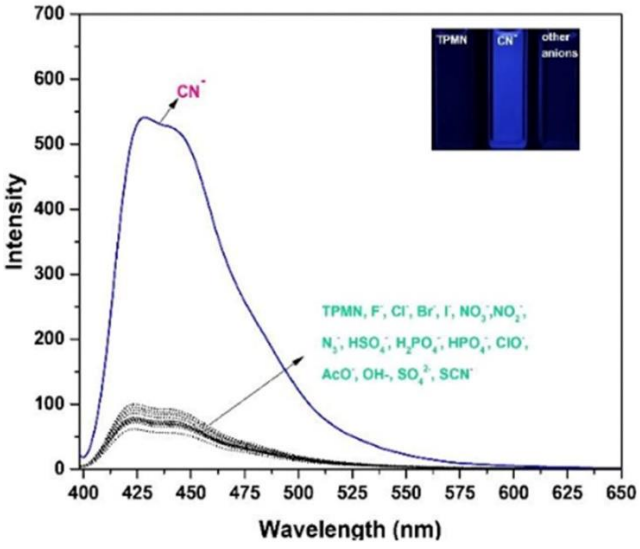
K; floresan ile metal veya anyon konsantrasyonu arasındaki eğimdir.

4.3. Reseptör TPMN'in anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri



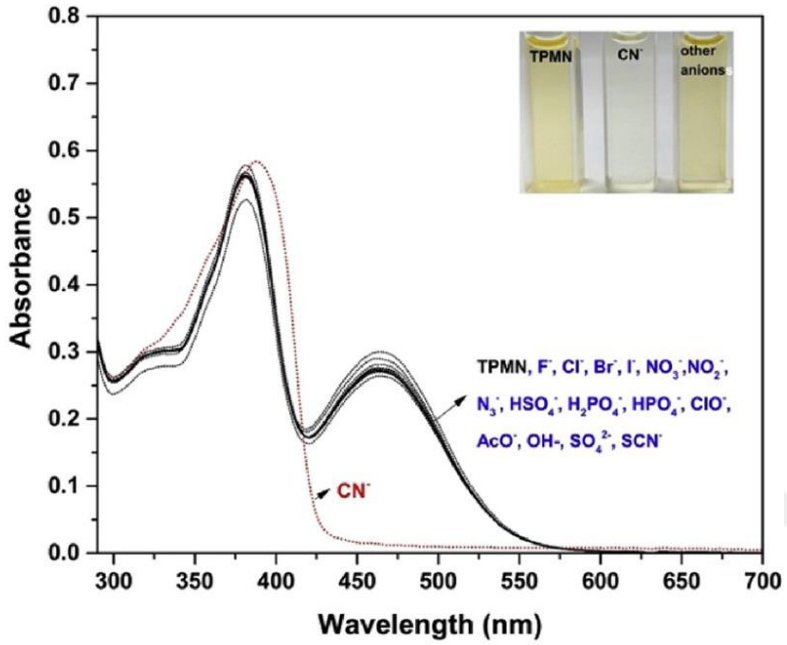
TPMN

TPMN reseptörünün floresans spektrumundaki değişimler, asetonitril/su (9:1) içerindeki TPMN (1.0 μM) çözeltisine bazı anyonların (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^-, HSO_4^-, SO_4^{-2}, HPO_4^{-2}, OH^-, N_3^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-) ilave edilmesi ile incelendi. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi TPMN, yapıdaki fenantiroimidazol ve trifenilamin gruplarından disiyanovinil birime gerçekleşen ICT prosesinden dolayı 430 ve 445 nm de zayıf emisyon bandı gösterdi. CN^- (10.0 ekiv) iyonun TPMN çözeltisine ilave edilmesiyle 430 ve 445 nm deki emisyon şiddeti belirgin bir şekilde artarken, diğer anyonlar herhangi bir değişim göstermedi. Anyonlar arasında CN^- iyonuna karşı olan bu seçimlilik, CN^- iyonunun disiyanovinil grubunun β-pozisyonuna nükleofilik katılmasıyla π-konjugasyonunun bozulması sonucu ICT prosesin engellenmesi ile ilgili olduğu değerlendirildi.



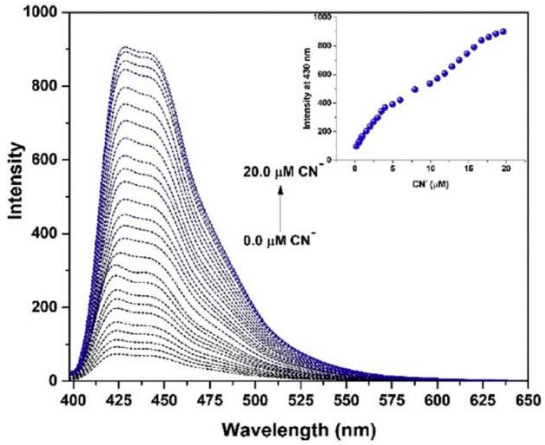
Şekil 4. 2. TPMN'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu

Ayrıca TPMN'nin (10.0 μM) anyonlara karşı UV-vis özellikleri de incelenmiştir. TPMN, 382 ve 462 nm de belirgin absorbsiyon bandları gösterdi. Bu bandlar yapıdaki π-μ* or n-π* geçişleri ve iç-yük transfer (ICT) prosesi ile ilişkilidir. CN^- (10.0 ekiv) iyonunun TPMN çözeltisine ilave edilmesi ile 462 nm de absorbsiyon bandı kayboldu ve çözeltinin rengi sarıdan renksiz hale dönüştü. Diğer anyonlar, TPMN'in UV-vis spektrumunda herhangi bir değişime neden olmadı (Şekil 4.3).

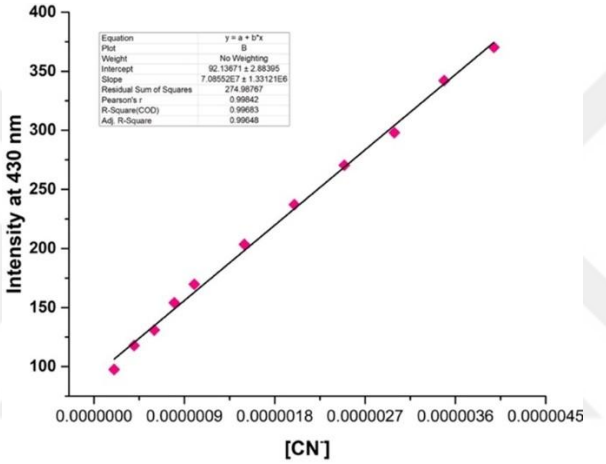


Şekil 4. 3. TPMN'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu

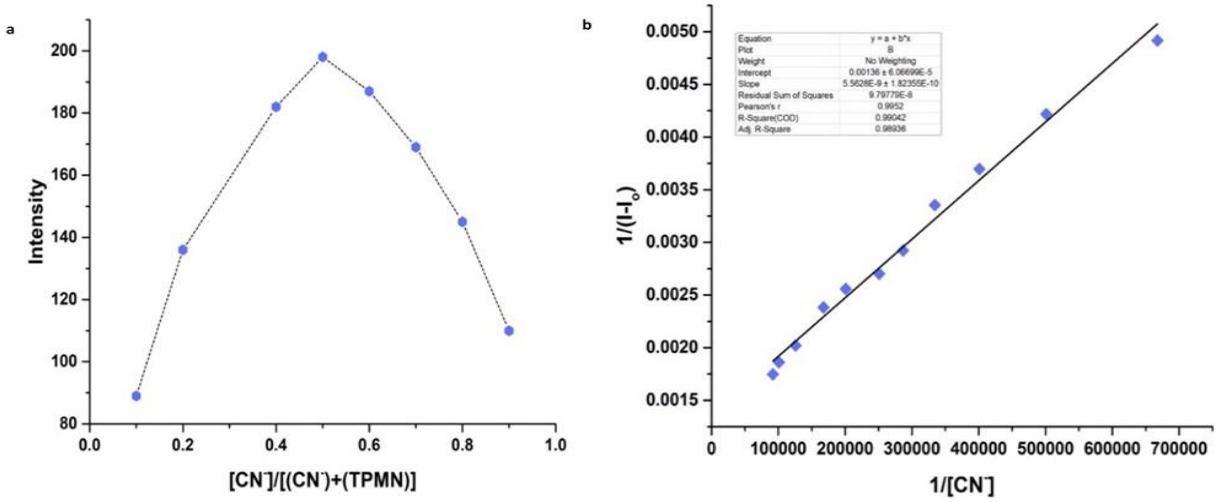
TPMN ile CN^- iyonu arasındaki etkileşimleri daha iyi incelemek için, floresan ve UV-vis titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. TPMN çözeltisine artan konsantrasyonlarda CN^- iyonu ilave edilerek floresan ve UV-vis spektrumları kaydedildi. TPMN (1.0 μM)'nin çözeltisine CN^- (0-20 μM) ilave edildiğinde 430 ve 445 nm deki emisyon şiddetleri düzenli bir artış gösterdi. CN^- konsantrasyonu ile emisyon şiddeti arasında doğrusal bir ilişki gözlendi. Elde edilen titrasyon verileri ve DL=3σ/k eşitliği kullanılarak TPMN'in dedeksiyon limiti 0.23 μM olarak hesaplandı. TPMN ve CN^- arasındaki stokiyometrik oran Job analizi ile tespit edildi ve 1:1 olarak bulundu. Ayrıca bu bağlanma oranı baz alınarak TPMN-CN^- için bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak 5.36 ($\log K_a$) olarak hesaplandı (Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6).



Şekil 4. 4. TPMN'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu



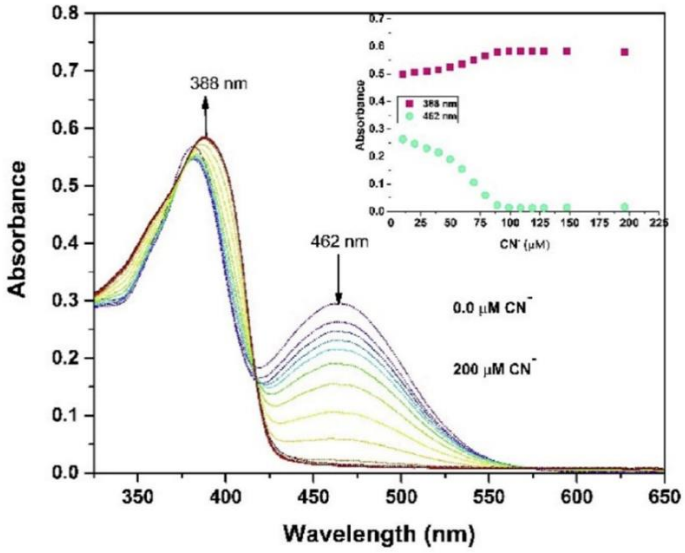
Şekil 4. 5. CN^- konsantrasyonuna karşı TPMN'nin 430 nm deki floresan şiddet eğrisi



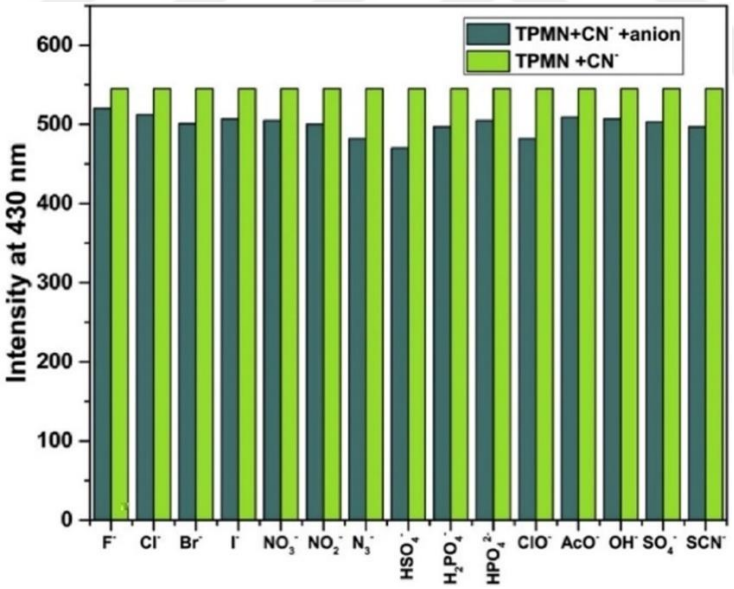
Şekil 4. 6. TPMN'nin CN- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b)

TPMN'nin CN^- iyonu varlığında floresan spektrumundaki değişimlerin yanı sıra UV-vis spektrumundaki değişimler de incelendi. Şekil 4.7' de görüldüğü gibi TPMN (10.0 μM)

çözeltisine artan oranlarda CN^- (0-200 μM) ilave edildiğinde 462 nm deki absorbsiyon bandı düzenli bir azalış sergiledi. Ayrıca TPMN'in CN^- ile yeni bir türe dönüştüğünü gösteren isobestik nokta 418 nm de gözlendi.



Şekil 4. 7. TPMN'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu

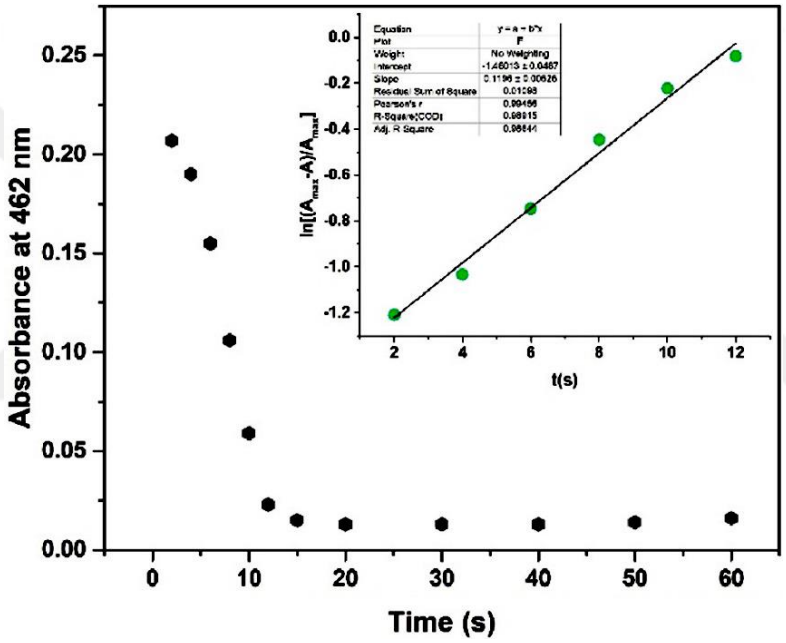


Şekil 4. 8. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPDM reseptörünün 430 nm'deki floresans emisyon şiddetleri

Sentezlenen TPMN molekülünün CN^- anyonuna karşı iyi bir floresans sensör olabilmesi için, aynı çözelti ortamında bulunan diğer anyonlarla etkileşime girip girmediği de önemlidir. Bu yüzden diğer anyonlar varlığında TPMN reseptörünün CN^- anyonuna karşı tepkisi incelendi. TPMN ile herhangi bir anyonun oluşturduğu çözelti ortamına CN^- anyonu ilave edilerek 430 nm'deki emisyon bandı şiddetleri incelendi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.8' de gösterildi.

Grafikte görüldüğü gibi diğer anyonlar TPMN reseptörünün CN^- iyonuna karşı seçimli olmasında kayda değer bir girişim yapmadı.

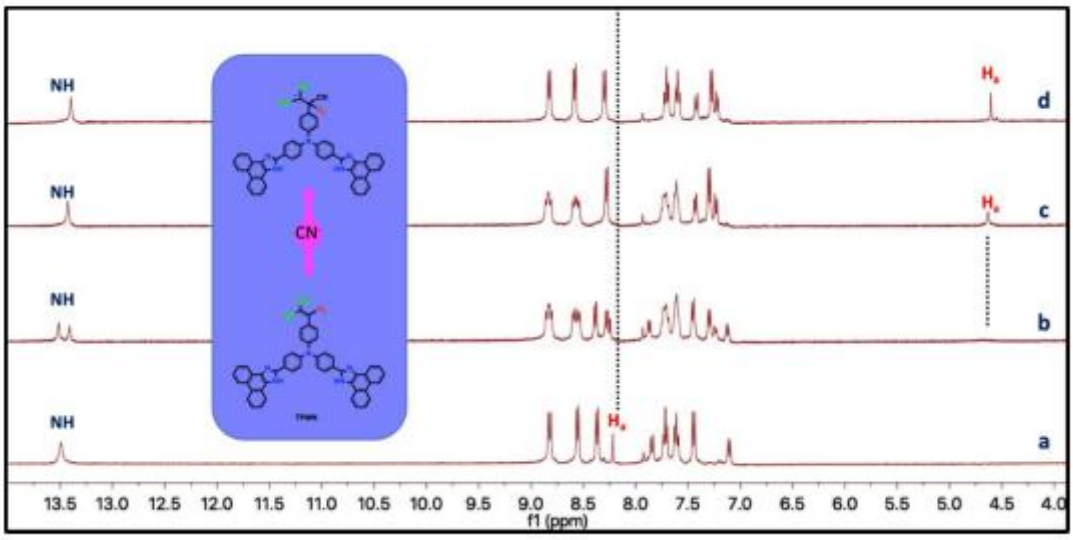
TPMN'in CN^- iyonuna karşı etkisini değerlendirmek için, CN^- (100.0 μM) varlığında TPMN (10.0 μM)'nin absorbans değişiklikleri $MeCN/H_2O$ (v/v, 9/1) ortamında kaydedildi. Şekil 4.9' de gösterildiği gibi CN^- iyonunun ilavesi ile, 462 nm'deki absorbans şiddeti zamana bağlı olarak azaldı ve yaklaşık 10 saniye içinde minumum bir değere ulaştı. 10 saniye sonra absorbans şiddetinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Bu veriler kullanılarak CN^- ile TPMN arasındaki reaksiyon oran sabiti birinci mertebeden sayılarak 0.119 dk^{-1} olarak bulundu.



Şekil 4. 9. Zamana bağlı olarak TPMN'in CN^- iyonu varlığında 462 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler

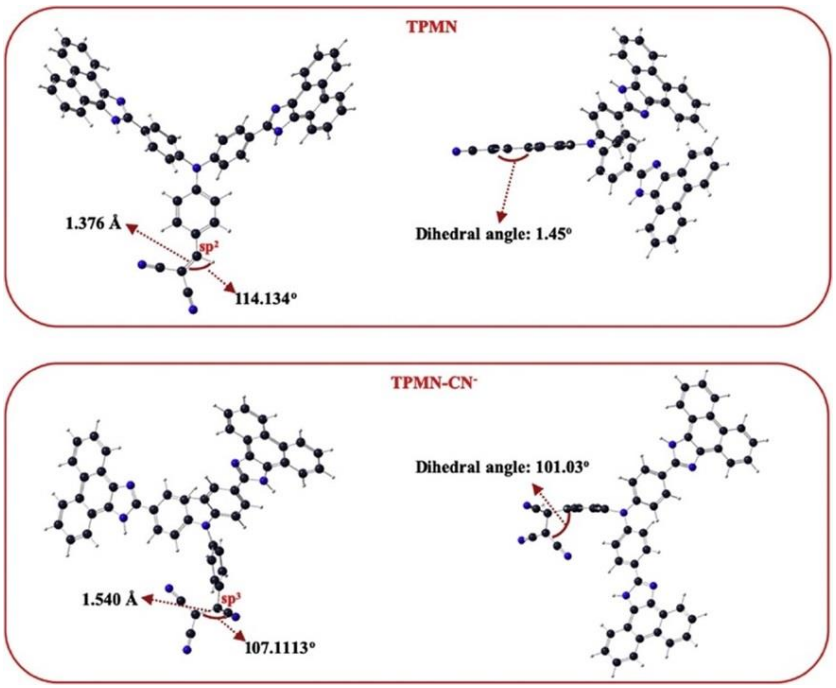
4.3.1. TPMN'in ^1H NMR titrasyon çalışmaları, teorik hesaplamaları ve uygulanabilirliği

Tez kapsamında sentezlenen reseptör TPMN'in ^1H NMR spektrumundaki değişimler siyanür iyonu varlığında DMSO-d_6 içerisinde incelendi. Şekil 4.10' da görüldüğü gibi, TPMN (0.079 M)'in DMSO-d_6 içesindeki çözeltisine artan konsantrasyonlarda CN^- (0-1.5 ekiv.) ilavesi yapıldığında δ 8.24 ppm deki vinil CH proton sinyali kaybolarak, 4.59 ppm de yeni bir sinyal ortaya çıktı. Bu değişim CN^- iyonunun vinil çift bağına katılması ile =C-H grubunun -C-H'a dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca CN^- varlığında yapıdaki elektron yoğunluğunun değişmesine bağlı olarak aromatik protonlara ait sinyallerde yüksek ve düşük alana doğru kaymalar gözlendi.



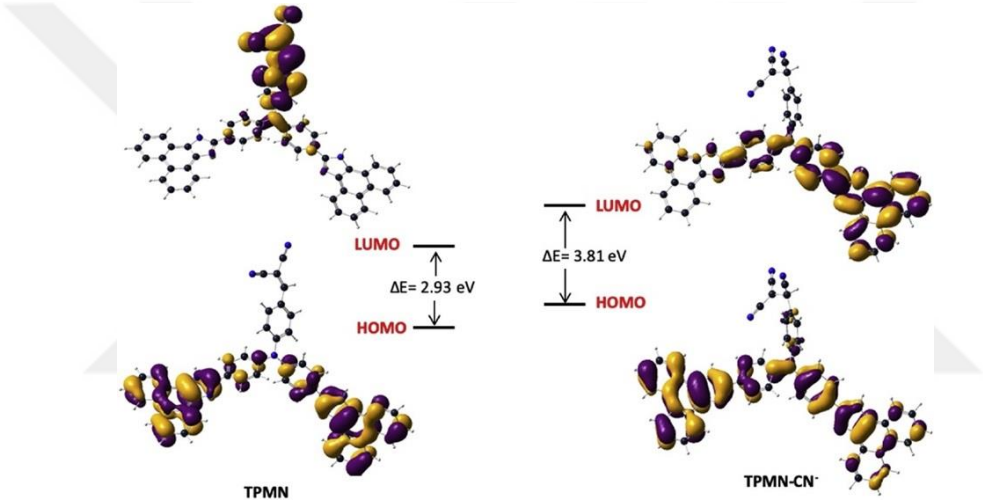
Şekil 4. 10. TPMN'in CN^- iyonu (a=0.0, b=0.5, c=1.0 and d=1.5 ekiv.) varlığındaki ^1H NMR spektrumu

Hazırlanan reseptörlerde siyanür varlığında meydana gelen fotofiziksel değişimler DFT hesaplamaları ile incelendi. Bu hesaplamalar için Gaussian 16 programı ve set olarak B3LYP/6-31 kullanıldı. TPMN ve TPMN-CN^- moleküllerine ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO orbitalleri şekil 4.11' de verildi. Optimize edilmiş yapılar incelendiğinde TPMN deki dihedral açı 1.45º iken, TPMN-CN^-'de ise bu açı 101.03º olarak hesaplanmıştır. Dihedral açıdaki bu değişim TPMN deki π-konjugasyonun CN^- ilavesiyle bozulduğunu göstermektedir.

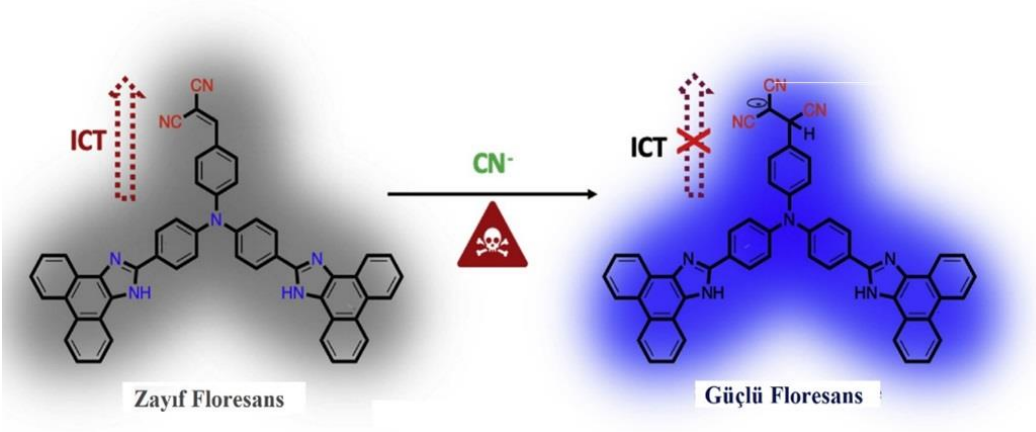


Şekil 4. 11. TPMN ve TPMN-CN^-'nin optimize yapıları

Şekil 4.12’ de görüldüğü gibi TPMN ve TPMN-CN^- bileşiklerinin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji değerleri farklılık göstermektedir. TPMN’in HOMO elektronları trifenilamin ve fenantroimidazol birimlerinde yer alırken, LUMO elektronları ise büyük oranda disiyanovinil grubu üzerinde yer almaktadır. Bu elektronik değişim dönor ve akseptör grup arasındaki ICT prosesini göstermektedir. Bununla birlikte, TPMN-CN^-'nin HOMO ve LUMO elektronları yalnızca trifenilamin ve fenantroimidazol birimleri içinde dağılmış olup, var olan ICT prosesi CN^- varlığında ortadan kalkmıştır. TPMN’nin HOMO-LUMO orbitallerindeki enerji farkı (ΔE) 2,93 eV iken, TPMN-CN^- da ise bu değer 3,81 eV olarak bulunmuştur. Enerji seviyesindeki bu değişimin, deneysel olarak elde edilen absorbsiyon spektrumlarındaki değişikliklerle uyum içerinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 12. TPMN ve TPMN-CN^-'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri



Şekil 4. 13. TPMN ve CN^- arasındaki etkileşim mekanizması

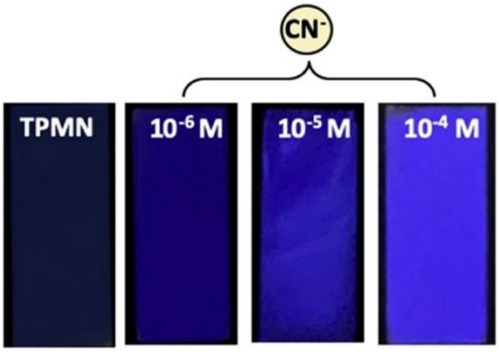
Önerilen floresan yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için, bazı su numuneleri (musluk, distile ve maden suyu) 0,45 µm gözenek boyutlu membran filtre kullanılarak süzüldükten sonra, bu su numunelerine farklı konsantrasyonlarda CN^- eklendi. Hazırlanan su

numuneleri daha sonra TPMN reseptörü kullanılarak CN^- iyonunun tespiti için kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de özetlendi. Çizelge 4.1'de listelendiği gibi, geri kazanım değerleri genellikle %95'ten daha yüksek ve RSD değerleri %3,6'dan az olarak tespit edildi. Bu sonuçlar TPMN gerçek su numunelerinde CN^- iyonunun doğrudan tespiti için kullanılabileceğini gösterdi.

Çizelge 4. 1. TPMN reseptörü ile su numunelerinde CN- iyonun tespit edilmesi

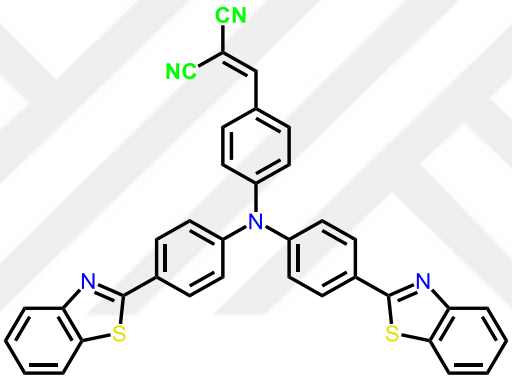
	İlave edilen CN^- (μM)	Bulunan CN^- (μM)	Geri kazanım (%)	RSD (standart sapma) (n=3)
Musluk Suyu	5,0	4,79 ± 0,3	95,8	2,4
	10,0	9,75 ± 0,3	97,5	3,3
Distile Su	5,0	4,95 ± 0,2	99,0	2,1
	10,0	10,12 ± 0,4	101,2	3,0
Maden Suyu	5,0	4,77 ± 0,3	95,4	3,6
	10,0	9,89 ± 0,5	98,9	2,5

Ayrıca, TPMN'in CN^- için uygulanabilirliği basit test kit çalışmaları ile gözlemlendi. Bunun için TLC plakaları TPMN çözeltisi (10^{-6} M) ile yaklaşık 2 dakika etkileştirildi ve kurutuldu. Bu test kitleri, farklı konsantrasyonlarda CN^- çözeltisi ile muamele edildiğinde Şekil 4.14' de gösterildiği gibi, TPMN görünür bir emisyon göstermezken, farklı konsantrasyonda CN^- iyonu ile etkileştirilen test kitleri parlak mavi floresan tepki gösterdi. Bu sonuçlar TPMN içeren test kitlerinin CN^- iyonunun kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilebileceğini gösterdi.



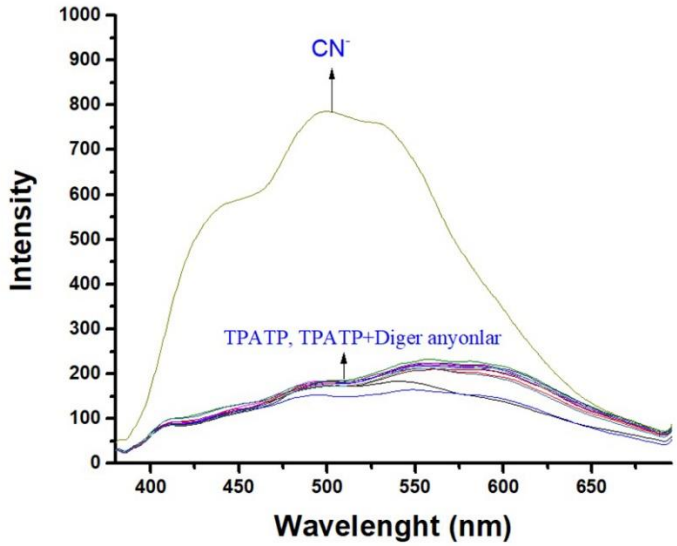
Şekil 4. 14. TPMN içeren test kitlerin farklı konsantrasyonlardaki CN^- iyonuna karşı floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında)

4.4. Reseptör TPATP'nin anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri



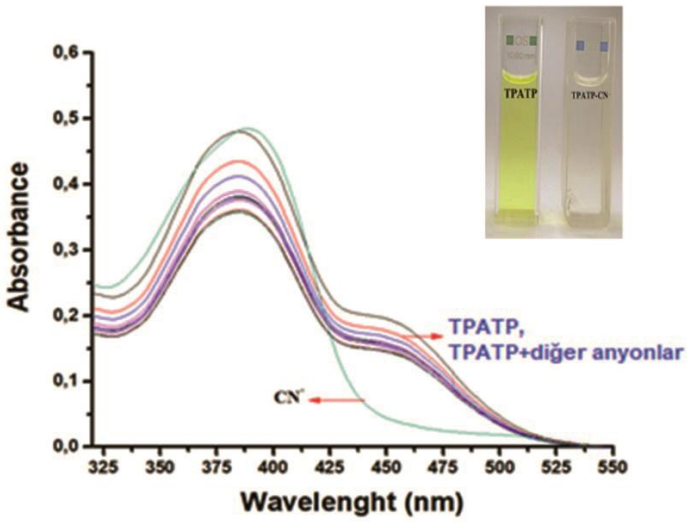
TPATP

TPATP reseptörünün anyon varlığında floresans spektrumundaki değişimleri, DMSO/su (8:2) içerindeki TPATP (1.0 μM) çözeltisine bazı anyonların (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^-, HSO_4^-, SO_4^{-2}, HPO_4^{-2}, OH^-, N_3^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-) ilave edilmesi ile incelendi. Şekil 4.15' de görüldüğü gibi TPATP, yapıdaki benzotiyazol ve trifenilamin birimlerinden disiyanovinil grubuna gerçekleşen ICT (iç-yük tranferi) prosesin etkisinden dolayı 541 nm de zayıf emisyon bandı gösterirken, CN^- (10.0 ekiv) iyonunun ilave edilmesiyle 503 ve 524 nm deki emisyon şiddeti kayda değer bir şekilde arttı. Diğer anyonlar herhangi bir değişim göstermedi. Anyonlar arasında CN^- iyonuna karşı olan bu seçimli algılama, TPMN reseptöründe olduğu gibi, CN^- iyonunun disiyanovinil grubuna nükleofilik olarak katılıp molekül içi ICT prosesin engellenmesi ile ilgilidir.

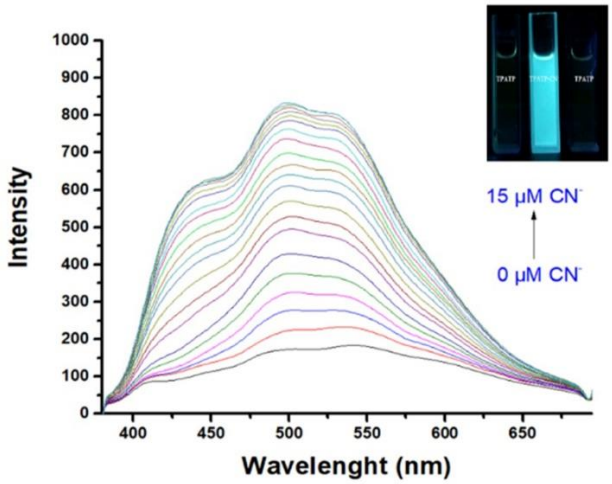


Şekil 4. 15. TPATP'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu

TPATP'nin (10.0 μM) anyonlara karşı kolorimetrik davranışları ayrıca UV-vis spektroskopisi ile incelendi. TPATP reseptörü yapısındaki muhtemel π-π* veya n-π* geçişlerinden dolayı 381 ve 452 nm de belirgin absorbsiyon bandları gösterdi (Şekil 4.16). CN^- (10.0 μM) iyonunun TPATP çözeltisine ilave edilmesi ile 452 nm de absorbsiyon şiddeti azalırken, 381 nm deki absorbans şiddeti artış gösterdi. Çözeltinin rengi ise sarıdan renksiz forma dönüştü. Diğer anyonlar ise TPATP'in UV-vis spektrumunda herhangi bir değişime neden olmadı.

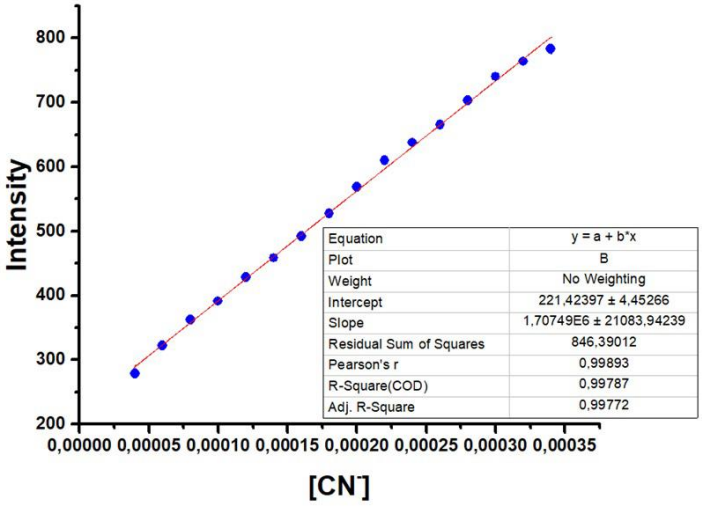


Şekil 4. 16. TPATP'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu

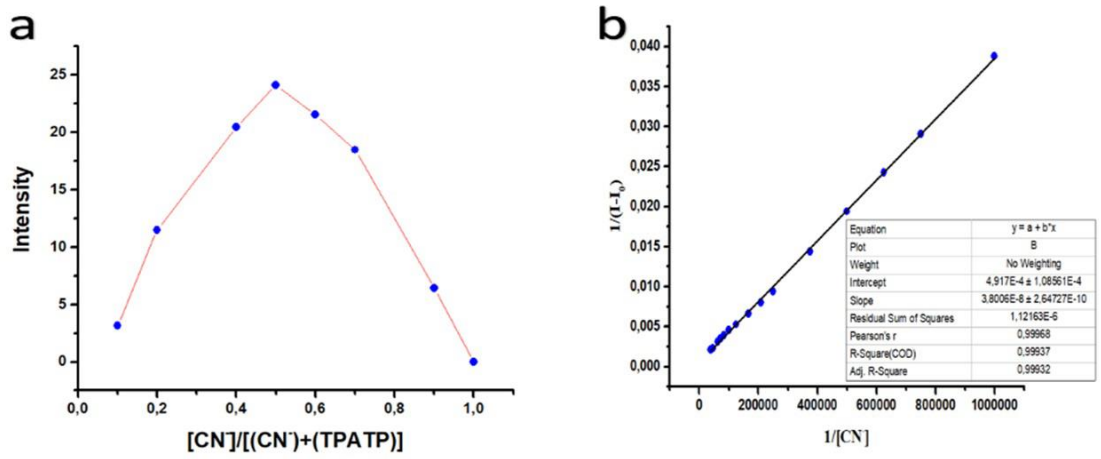


Şekil 4. 17. TPATP'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu

TPATP ile CN^- iyonu arasındaki etkileşimleri daha iyi incelemek için, floresan ve UV-vis titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. TPATP çözeltisine artan konsantrasyonlarda CN^- iyonu ilave edilerek floresan ve UV-vis spektrumları kaydedildi. TPATP (1.0 µM)'nin çözeltisine CN^- (0-15 µM) ilave edildiğinde 503 ve 524 nm'deki emisyon şiddetleri düzenli bir artış gösterdi (Şekil 4.17). CN^- konsantrasyonu ile emisyon şiddeti arasında doğrusal bir ilişki gözlendi. Elde edilen titrasyon verileri ve DL=3σ/k eşitliği kullanılarak TPATP'in dedeksiyon limiti 0.12 µM olarak hesaplandı. TPATP ve CN^- arasındaki bağlanma oranı Job analizi ile tespit edildi ve 1:1 olarak bulundu. Ayrıca bu bağlanma oranı baz alınarak TPATP-CN^- için bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak 4.17 ($\log K_a$) olarak hesaplandı (Şekil 4.18, Şekil 4.19).

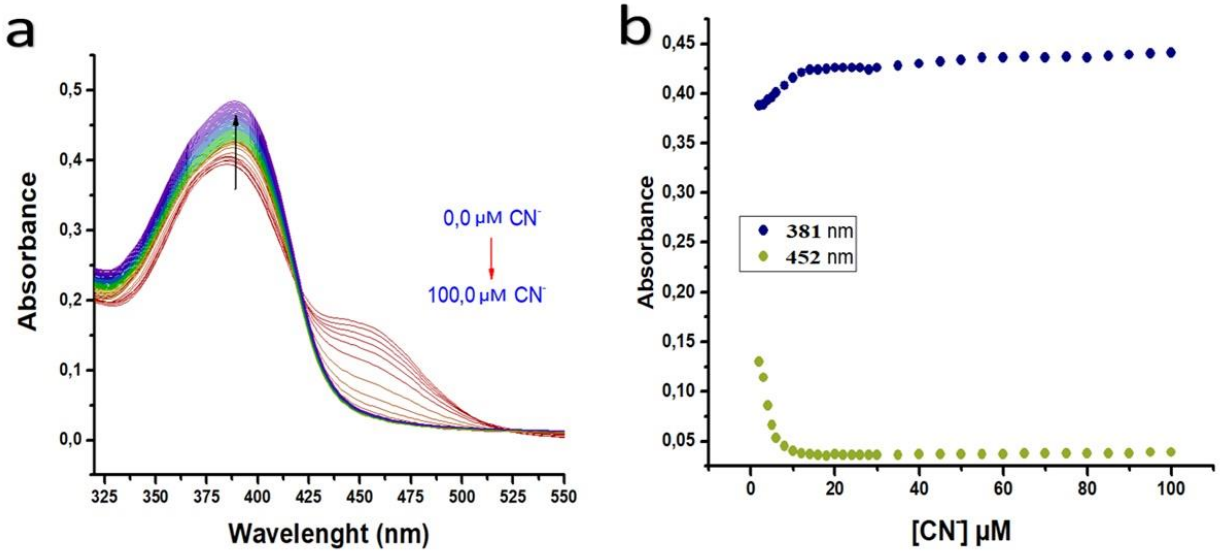


Şekil 4. 18. CN^- konsantrasyonuna karşı TPATP'nin 503 nm deki floresan şiddet eğrisi

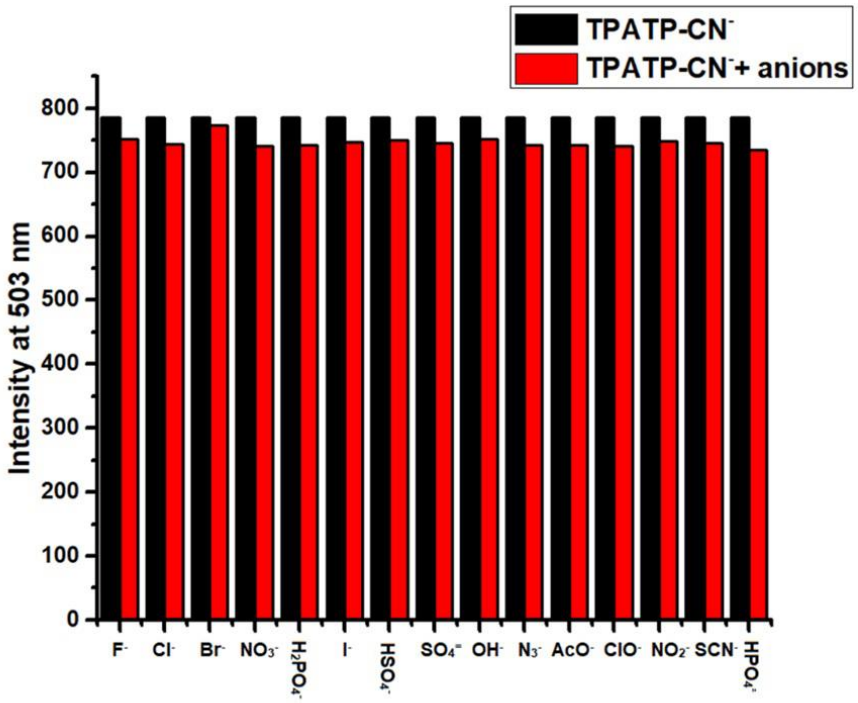


Şekil 4. 19. TPATP'nin CN^- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b)

TPATP'nin CN^- iyonu varlığında UV-vis spektrumundaki değişimler titrasyon deneyleri ile incelendi. Şekil 4.20a'da görüldüğü gibi TPATP (10.0 μM) çözeltisine artan oranlarda CN^- (0-100 μM) ilave edildiğinde 452 nm deki absorbsiyon bandı düzenli bir azalış sergilerken, 381 nm'deki band şiddeti ise artış gösterdi. Ayrıca TPATP'in CN^- ile yeni bir türe dönüştüğünü gösteren isobestik nokta 420 nm de gözlendi. CN^- ilavesiyle 381 ve 452 nm deki absorbsiyon şiddetlerinde meydana gelen değişim CN^- konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.20b). Bu mol-oran grafiğinden de görüldüğü gibi 381 nm deki artışın ve 452 nm deki azalmanın yaklaşık 10 μM CN^- varlığında minumum ve maksimuma ulaşması TPATP ve CN^- arasındaki bağlanma oranının 1:1 olduğunu doğrulamış oldu.



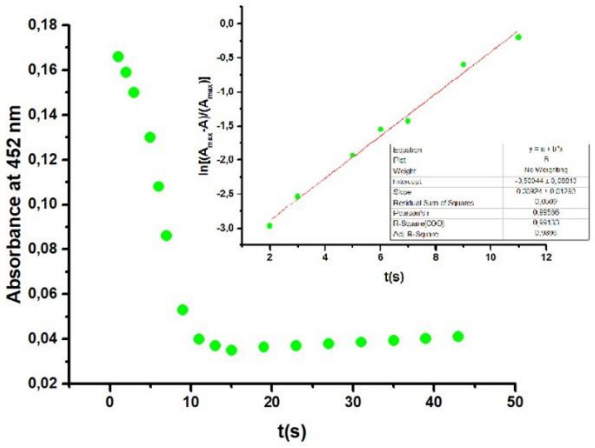
Şekil 4. 20. TPATP'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu



Şekil 4. 21. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPATP reseptörünün 503 nm'deki floresans emisyon şiddetleri

TPATP reseptörünün CN^- iyonunu algılama performansında diğer anyonların girişim yapıp yapmadığı, diğer anyonlar ve CN^- varlığında TPATP reseptörünün sergilediği floresan spektrumlar alınarak 503 nm'deki emisyon şiddetlerinin değerlendirilmesi ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar şekil 4.21'de gösterildi. Grafikte görüldüğü gibi diğer anyonlar TPATP reseptörünün CN^- iyonuna karşı seçimli olmasında kayda değer bir girişim yapmadı.

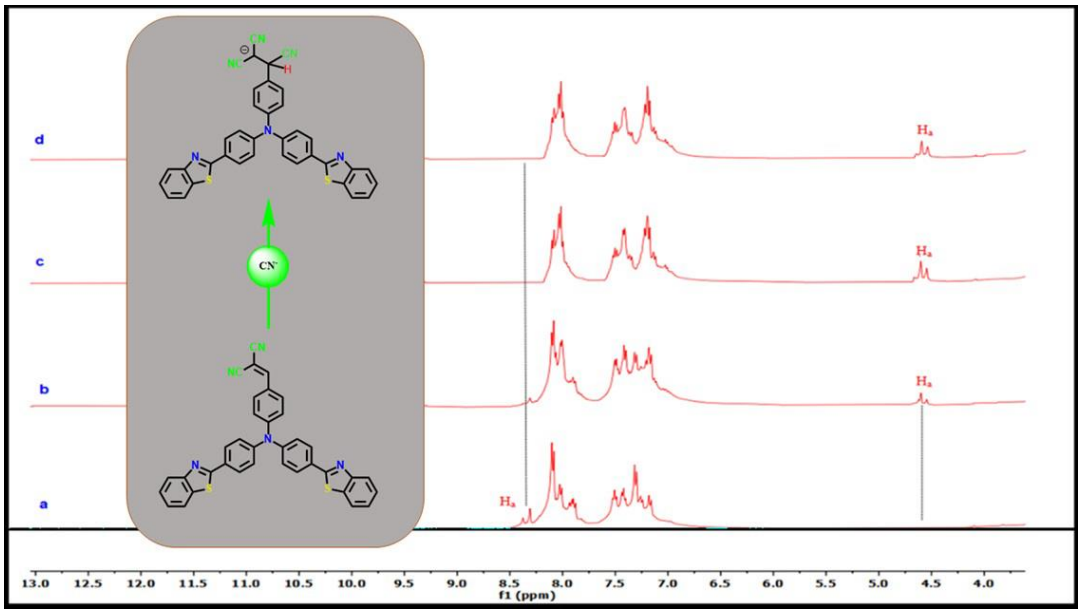
TPATP'in CN^- iyonuna karşı etkisini zamana bağlı değerlendirmek için, CN^- (100.0 μM) varlığında TPATP'in (10.0 μM) absorbans değişiklikleri DMSO/H_2O (v/v, 8/2) ortamında farklı zamanlarda kaydedildi. Şekil 4.22' de gösterildiği gibi CN^- iyonunun ilavesi ile, 452 nm'deki absorbans şiddeti zamana bağlı olarak azaldı ve yaklaşık 15 saniye içinde minumum bir değere ulaştı. 15 saniye sonra absorbans şiddetinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Bu veriler kullanılarak TPATP ile CN^- arasındaki reaksiyon oranı sabiti birinci mertebeden sayılarak 0.593 dk^{-1} olarak bulundu.



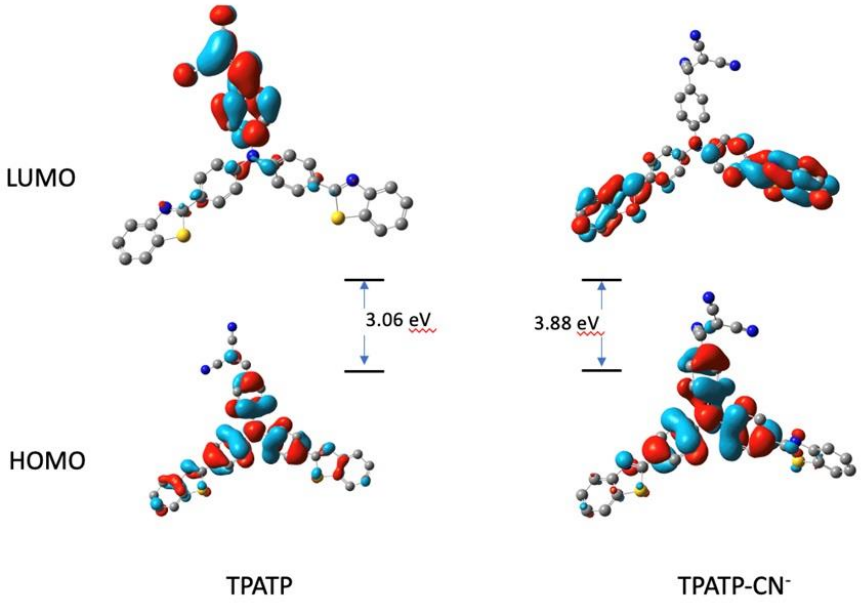
Şekil 4. 22. Zamana bağlı olarak TPATP'in CN^- iyonu varlığında 452 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler

4.4.1. TPATP'in ^1H NMR titrasyon çalışmaları, teorik hesaplamaları ve uygulanabilirliği

TPATP (0.078 M) reseptörünün CN^- iyonu varlığında ^1H NMR spektrumundaki değişimler şekil 4.23'te verildi. CN^- çözeltisinin artan konsantrasyonlarda (0-1.5 ekiv.) TPATP çözeltisine ilave edilerek ^1H NMR spektrumları kaydedildi. CN^- iyonunun vinil karbonuna nükleofilik katılması sonucu 8.30 ppm deki vinil CH sinyali kayboldu ve 4.60 ppm de -CH grubuna ait sinyal ortaya çıktı. Aromatik proton sinyallerinde ise yapıdaki elektronik değişimlerden kaynaklı olarak kimyasal kayma değerlerinde küçük değişimler gözlendi.

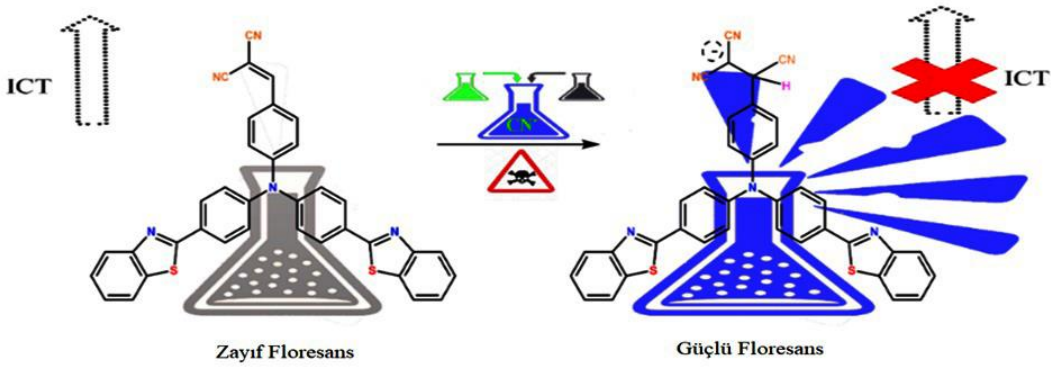


Şekil 4. 23. TPATP'in CN^- iyonu (a=0.0, b=0.5, c=1.0 ve d=1.5 ekiv.) varlığındaki ^1H NMR spektrumu



Şekil 4. 24. TPATP ve TPATP-CN$^-$'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri

TPATP ve TPATP-CN$^-$ 'nin HOMO-LUMO orbitalleri şekil 4.24'te verildi. TPATP'nin HOMO elektronları trifenilamin ve benzotiyazol birimlerinde lokalize olurken, LUMO elektronları ise disiyanovinil grubunda yer almıştır. Bu değişim TPATP reseptöründeki ICT prosesini desteklemektedir. ICT prosesin CN$^-$ varlığında engellenmesi ise TPATP-CN$^-$ molekülünün HOMO-LUMO elektron dağılımlarında görülmektedir. TPATP-CN$^-$ molekülüne ait HOMO elektronları trifenilamin halkasında yer alırken, LUMO elektronları da benzotiyazol grubunda bulunmaktadır. HOMO-LUMO enerji farkı TPATP'ın 3.06 eV, TPATP-CN$^-$ için ise 3.88 eV olarak tespit edilmiştir.



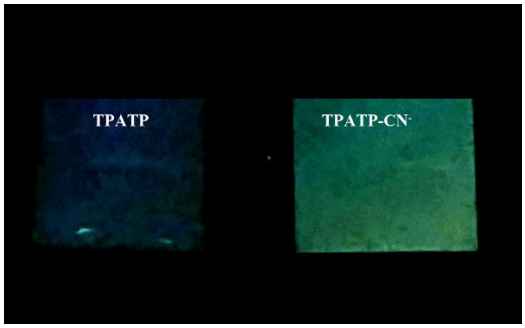
Şekil 4. 25. TPATP ve CN$^-$ arasındaki etkileşim mekanizması

TPATP reseptörünün gerçek numunelere uygulanabilirliğini test etmek için, daha önceden belirtilen ve TPMN reseptörü için de kullanılan su numuneleri (musluk, distile ve maden suyu) kullanıldı. Benzer şekilde standart ekleme metodu ile bu su numunelerine CN^- ilavesi yapıldı. Hazırlanan su numuneleri daha sonra TPATP reseptörü kullanılarak CN^- iyonunun tespiti için kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de özetlendi. Çizelge 4.2'de listelendiği gibi, geri kazanım değerleri genellikle %95'ten daha yüksek ve RSD değerleri % 3.7'den az olarak tespit edildi.

Çizelge 4. 2. TPATP reseptörü ile su numunelerinde CN- iyonun tespit edilmesi

	İlave edilen CN^- (μM)	Bulunan CN^- (μM)	Geri kazanım (%)	RSD (standart sapma) (n=3)
Musluk Suyu	5,0	4,83 ± 0,25	96,1	2,2
	10,0	9,81 ± 0,3	97,8	3,1
Distile Su	5,0	4,97 ± 0,3	99,1	2,2
	10,0	10,11 ± 0,3	101,1	2,8
Maden Suyu	5,0	4,75 ± 0,3	95,0	3,7
	10,0	9,72 ± 0,6	98,3	2,6

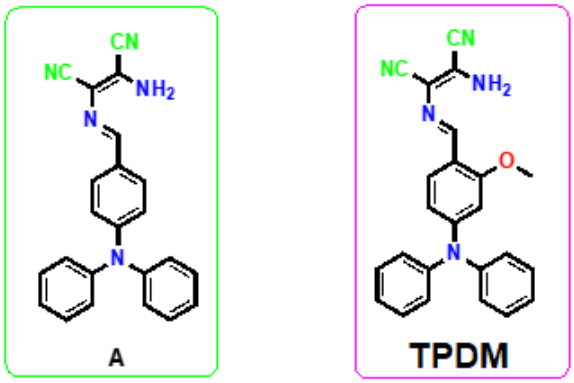
Ayrıca, TPATP'nın basit olarak uygulanabilirliği test kit çalışmaları ile incelendi. Bunun için mavi bant süzgeç kağıtları, TPATP (10^{-6} M) çözeltisi ile muamele edildikten sonra kurutuldu. TPATP içeren süzgeç kâğıdı daha sonra CN^- çözeltisi içeren sulu çözelti ile etkileştirildi. Şekil 4.26'da gösterildiği gibi, TPATP, görünür bir emisyon göstermezken, CN^- ile etkileştirilen süzgeç kâğıdı yeşil floresan tepki gösterdi. Yapılan test kit ve su numunesi uygulamaları, CN^- iyonunun nitel ve nicel olarak tespit edilmesi için TPATP reseptörünün etkin bir sensör adayı olabileceğini gösterdi.



Şekil 4. 26. TPATP ve TPATP+CN^- içeren test kitlerinin floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında)

4.5. Reseptör TPDM'in anyonlara ve metal iyonlarına karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri

Xi ve grubu (2014) tarafından diaminomalonitril bağlı trifenilamin bileşiğinin (**A**) asetonitril Cu^{+2} iyonuna karşı tepkisi, hem de siyanür iyonu varlığında kompleksin nasıl bir fotofiziksel özellik sergileyeceğine değinilmemiştir. Bahsedilen çalışmada başlangıçta asetonitril ortamında ışıma yapmayan molekül Cu^{+2} ile etkileştikten ışıma yapmaya başlamış (501 nm), fakat bu aşamadan sonra sisteme siyanür ilave edilmesi durumunda meydana gelebilecek fotofiziksel özellikler tarafımızca merak konusu olmuştur. Bundan dolayı, bu tez kapsamında Cu^{+2} iyonu ile daha stabil kompleks oluşturabileceğini düşündüğümüz metoksi grubu ihtiva eden **TPDM** molekülü sentezlendi, karakterize edildi ve Cu^{+2} varlığında anyonlara karşı optik özellikleri incelendi.



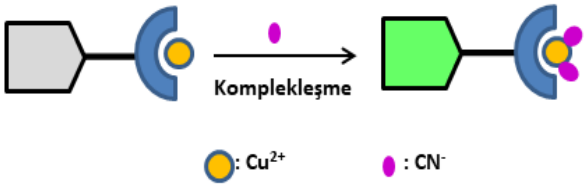
Siyanür algılama, Cu^{+2} kompleksi üzerinden iki mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir. Floroforun yapısına da bağlı olarak, Cu^{+2} iyonu floroforda var olan ışımayı söndürdüğü gibi yeni bir ışımaya da neden olabilir. Dolayısıyla Cu^{+2} kompleks sistemine siyanür ilave edildiğinde aşağıda belirtilen iki mekanizma üzerinden floroforun fotofiziksel özelliği değişebilir. Bu mekanizma ile ilgili genel şemalar şu şekildedir (Liu ve ark. 2012).

A) **<u>Yer değiştirme</u>**: Bu tip bir mekanizmada siyanür iyonu, Cu^{+2} ile stabil bir kompleks olan $Cu(CN)_2$ oluşturacak şekilde Cu^{+2} kompleksini bozarak yapının eski haline gelmesini, böylece başlangıçta var olan floresan ışımanın tekrar ortaya çıkmasına neden olur (Şekil 4.27).



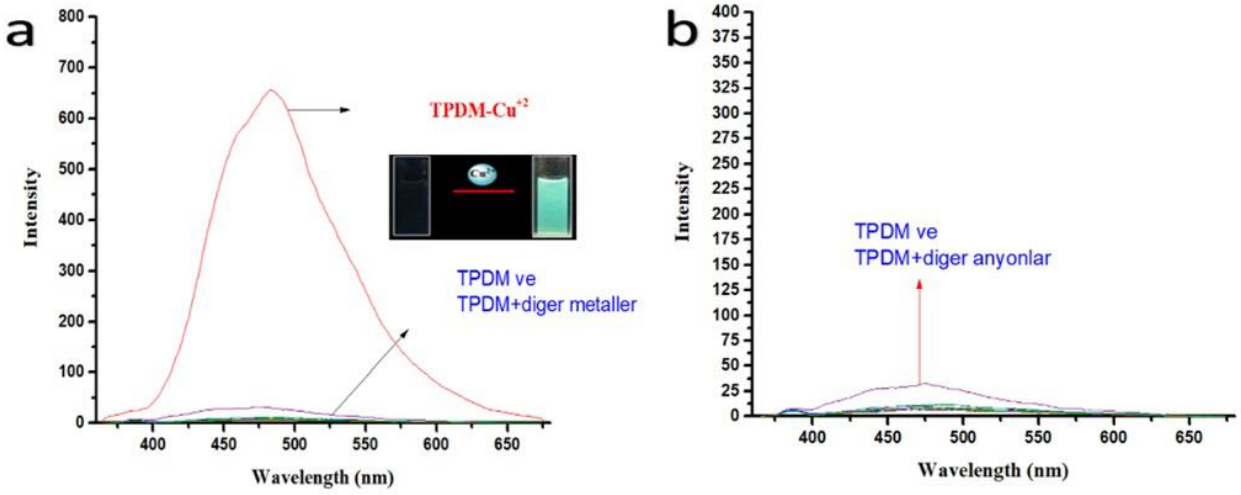
Şekil 4. 27. Yer değiştirme kompleksin gösterimi

B) **<u>Kompleksleşme</u>**: Bu mekanizmada ise ilave edilen siyanür iyonu var olan Cu^{+2} kompleksi ile tekrar bir kompleks oluşturarak moleküle ait enerji seviyelerindeki değişim nedeni ile floresan ışıma geri kazanılabilir ya da başka bir dalga boyunda ışıma gerçekleşebilir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için başlangıçta oluşan Cu^{+2}-kompleksinin, $Cu(CN)_2$ şeklinde bozulmaması için kararlı olması gerekir (Şekil 4.28).



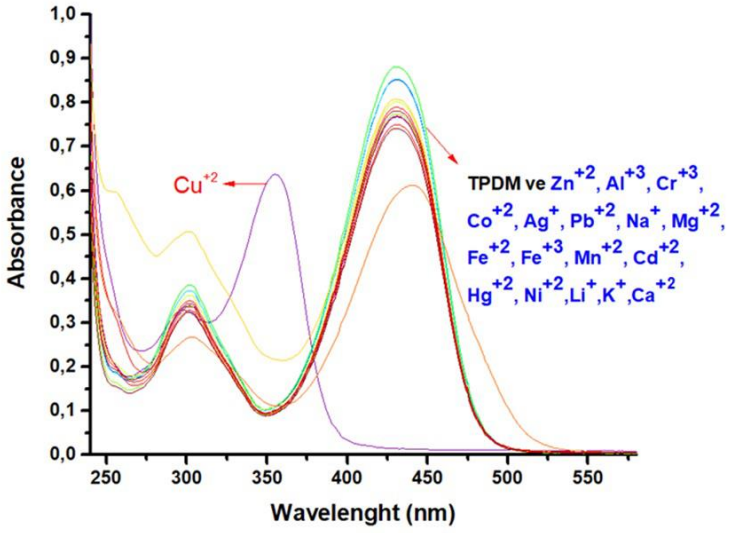
Şekil 4. 28. Reseptörün yardımcı metal üzerinden kompleksin gösterimi

Sentezlenen TPDM reseptörünün floresans spektrumundaki değişimler, asetonitril/su (9:1) içerindeki TPDM (1.0 μM) çözeltisine bazı metal iyonlarının (Na^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, Hg^{+2}, Cr^{+2}, Mn^{+2}, Cd^{+2}, Ag^+, Pb^{+2}) ve anyonların (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^-, HSO_4^-, SO_4^{-2}, HPO_4^{-2}, OH^-, N_3^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-, NO_2^-, $S_2O_3^{-2}$) ilave edilmesi ile incelendi. Şekil 4.29' da görüldüğü gibi TPDM, yapıdaki diaminomalonitril ile trifenilamin grubu arasında gerçekleşen PET prosesinden dolayı TPDM reseptörü emisyon bandı göstermedi. Sadece Cu^{+2} (10.0 ekiv) iyonunun TPDM çözeltisine ilave edilmesiyle 487 nm'deki emisyon şiddeti belirgin bir şekilde artarken, diğer katyonlar ve anyonlar herhangi bir değişim göstermedi. Cu^{+2} iyonu ile kompleks oluşumuyla floroforun PET etkinliği engellenmiş ve böylece 487 nm'de floresans şiddetini önemli miktarda artmıştır.



Şekil 4. 29. TPDM'nin farklı katyonlar varlığında floresans spektrumu (a), TPDM'nin farklı anyonların varlığında floresan spektrumu (b)

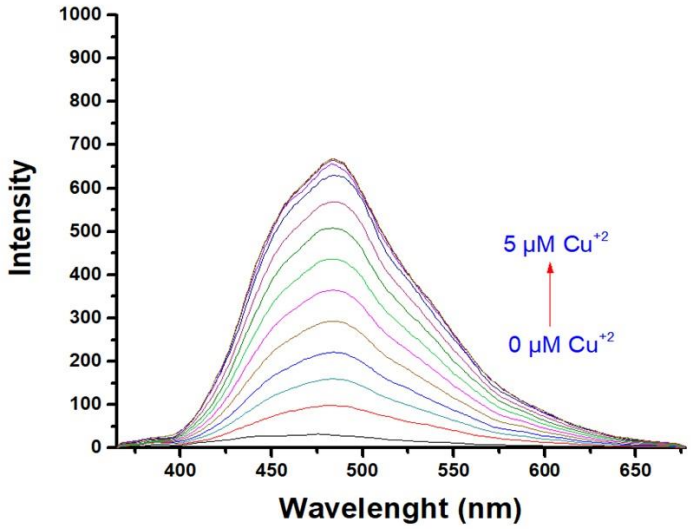
Ayrıca TPDM'nin (10.0 μM) metal iyonlarına karşı UV-vis özellikleri de incelendi. TPDM reseptörü 431 nm'de belirgin absorbsiyon bandı gösterdi. Cu^{+2} (5.0 μM) iyonunun TPDM çözeltisine ilave edilmesi ile 431 nm'deki absorbsiyon bandı kaybolurken, kompleksin oluşumunu gösteren 355 nm'de yeni bir band ortaya çıktı ve çözeltinin rengi sarıdan renksiz forma dönüştü. Diğer metal iyonları TPDM'in UV-vis spektrumunda herhangi bir değişime neden olmadı (Şekil 4.30).



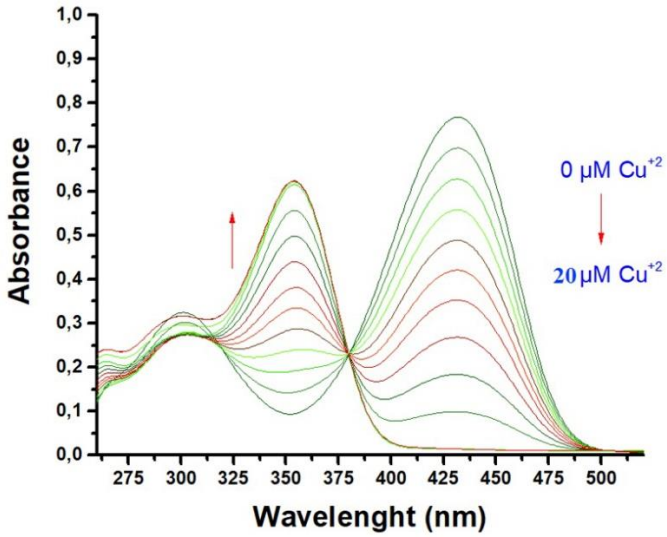
Şekil 4. 30. TPDM'nin farklı katyonların varlığında UV-vis spektrumu

TPDM ile Cu^{+2} iyonu arasındaki etkileşimleri daha iyi incelemek için, floresan ve UV-vis titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi (Şekil 4.31 ve Şekil 4.32). TPDM çözeltisine artan konsantrasyonlarda Cu^{+2} iyonu ilave edilerek floresan ve UV-vis spektrumları kaydedildi.

TPDM (1.0 μM)'nin çözeltisine Cu^{+2} (0-5.0 μM) ilave edildiğinde 487 nm'deki emisyon şiddetleri düzenli bir artış gösterdi. Cu^{+2} konsantrasyonu ile emisyon şiddeti arasında doğrusal bir ilişki gözlendi. Elde edilen titrasyon verileri ve DL=3σ/k eşitliği kullanılarak TPDM'in dedeksiyon limiti 0.49 μM olarak hesaplandı. TPDM ve Cu^{+2} arasındaki stokiyometrik oran Job analizi ile tespit edildi ve 1:1 olarak bulundu. TPDM-Cu^{+2} için bağlanma sabiti, 1:1 bağlanma oranının da Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak 4.57 ($logK_a$) olarak hesaplandı (Şekil 4.33, Şekil 4.34).



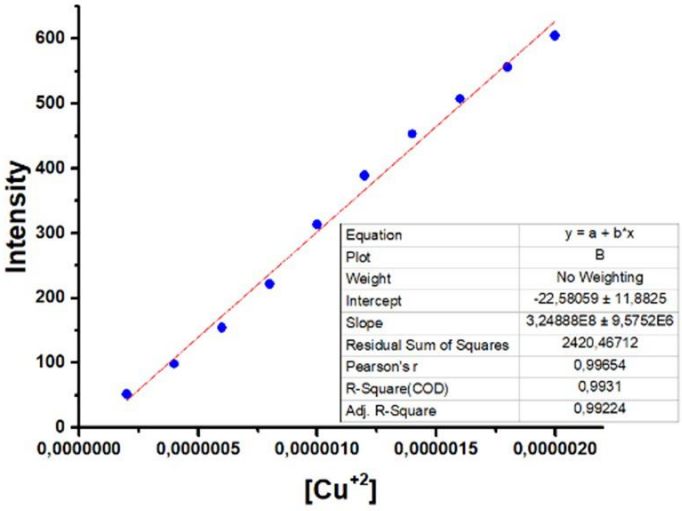
Şekil 4. 31. TPDM'in faklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} varlığındaki floresan titrasyon spektrumu



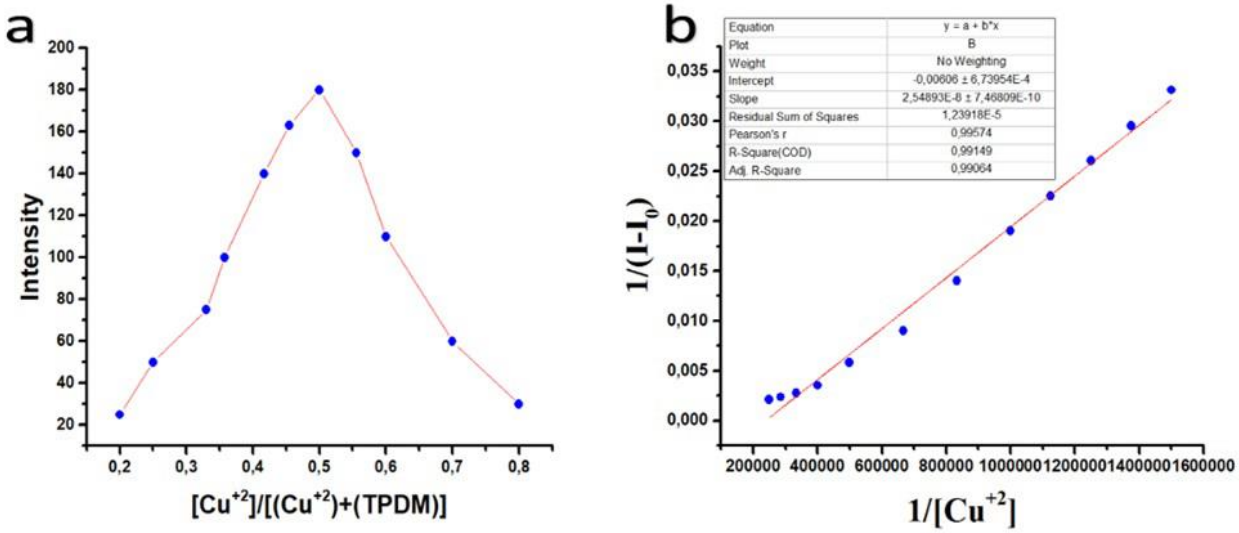
Şekil 4. 32. TPDM'nin faklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu

TPDM (10.0 μM) ve Cu^{+2} (0-20 μM) iyonu arasındaki etkileşim sonucu UV-vis spektrumunda meydan gelen değişimler titrasyon deneyleri ile araştırıldı. TPDM'nin 431 nm'de

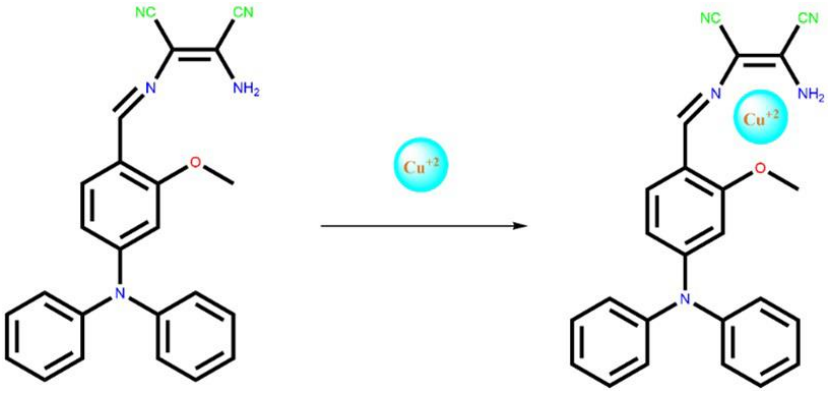
merkezlenen absorpsiyon bandı, Cu^{+2} iyonun artan oranlarda ilavesiyle düzenli bir azalış sergiledi ve 355 nm'de oluşan absorpsiyon bandı düzenli bir atış gösterdi. Buna ek olarak, izosbestik nokta ise 379 nm'de gözlendi (Şekil 4.32).



Şekil 4. 33. Cu^{+2} konsantrasyonuna karşı TPDM'nin 431 nm' deki floresan şiddet eğrisi



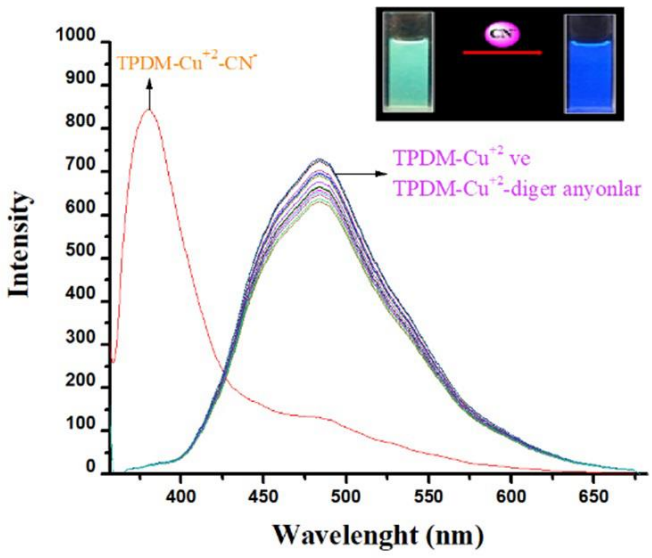
Şekil 4. 34. TPDM'nin Cu^{+2} iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b)



Şekil 4. 35. TPMN ve Cu^{+2} arasındaki etkileşim mekanizması

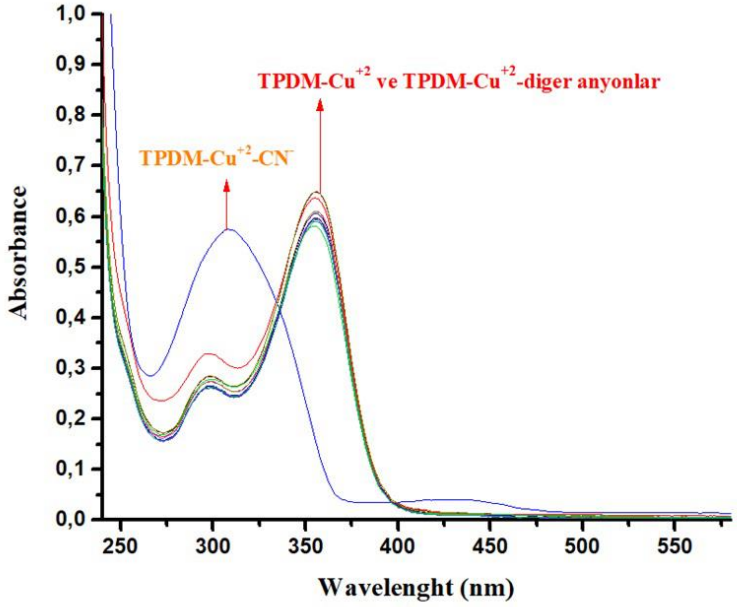
4.6. Reseptör TPDM-Cu^{+2}'nin anyonlara karşı floresan ve absorbsiyon özellikleri

TPDM-Cu^{+2} komplesinin anyonlara karşı etkisini incelemek için, asetonitril/su (9:1) içerindeki oluşturulan TPDM-Cu^{+2} (1.0 μM) çözeltisine bazı anyonlar (F^-, Cl^-, Br^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, I^-, HSO_4^-, SO_4^{-2}, HPO_4^{-2}, OH^-, N_3^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-) ilave edildi. Şekil 4.36'de görüldüğü gibi TPDM-Cu^{+2} kompleksini içeren çözeltiye CN^- ilave edildiğinde 487 nm deki (cam göbeği) emisyon bandı 383 nm (mavi) ye kaydı. Başka bir ifadeyle yeni bir türün oluşumunu gösteren yeni emisyon bandı oluştu. TPDM-Cu^{2+} ile CN^- arasında yer-değiştirme mekanizması olsaydı, floresanda TPDM' ye ait sönümleme gözlenmesi gerekirdi. Bu değişim TPDM-Cu^{2+} kompleksinin CN^- iyonu ile tekrar bir kompleks oluşumu ile ilgilidir. Ayrıca diğer anyonlar TPDM-Cu^{2+} komplesin emisyon spektrumunda herhangi bir değişim göstermedi.

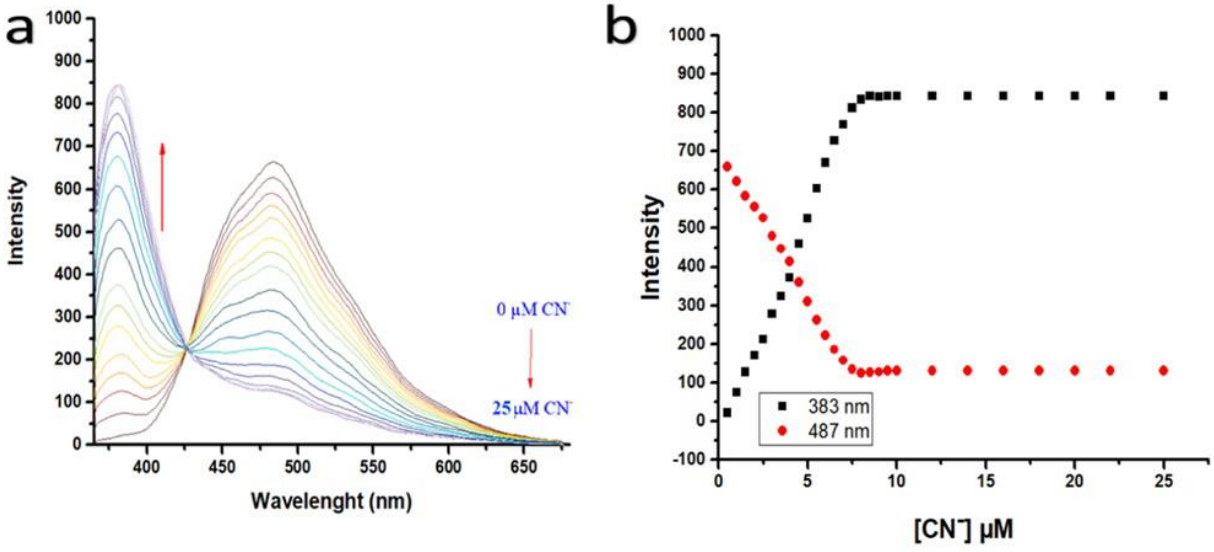


Şekil 4. 36. TPDM-Cu^{+2}'in farklı anyonların varlığında floresan spektrumu

TPDM-Cu^{+2}'nin (10.0 μM) anyonlara karşı UV-vis özellikleri de incelendi. TPDM-Cu^{+2} reseptörü 355 nm' de belirgin absorbsiyon bandları gösterdi. CN^- (10.0 ekiv) iyonunun TPDM-Cu^{+2} çözeltisine ilave edilmesi ile 355 nm de absorbsiyon bandı kaybolurken, yeni bir türün oluşumunu destekleyen 309 nm de yeni bir absorpsiyon bandı oluştu. Diğer anyonlar ise TPDM-Cu^{+2} kompleksinin UV-vis spektrumunda herhangi bir değişime neden olmadı (Şekil 4.37).

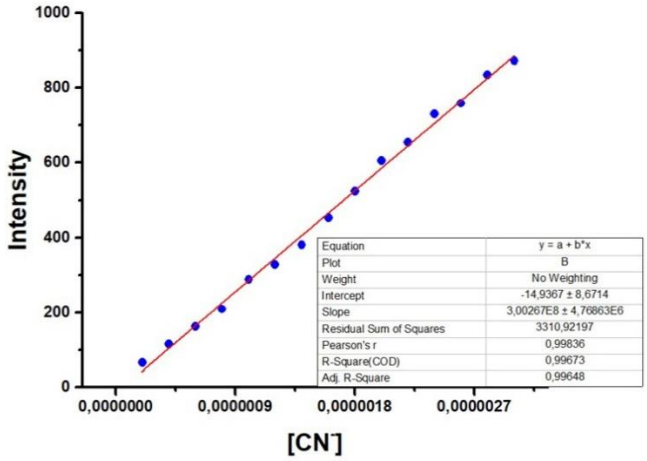


Şekil 4. 37. TPDM-Cu^{+2}'nin farklı anyonların varlığında UV-vis spektrumu

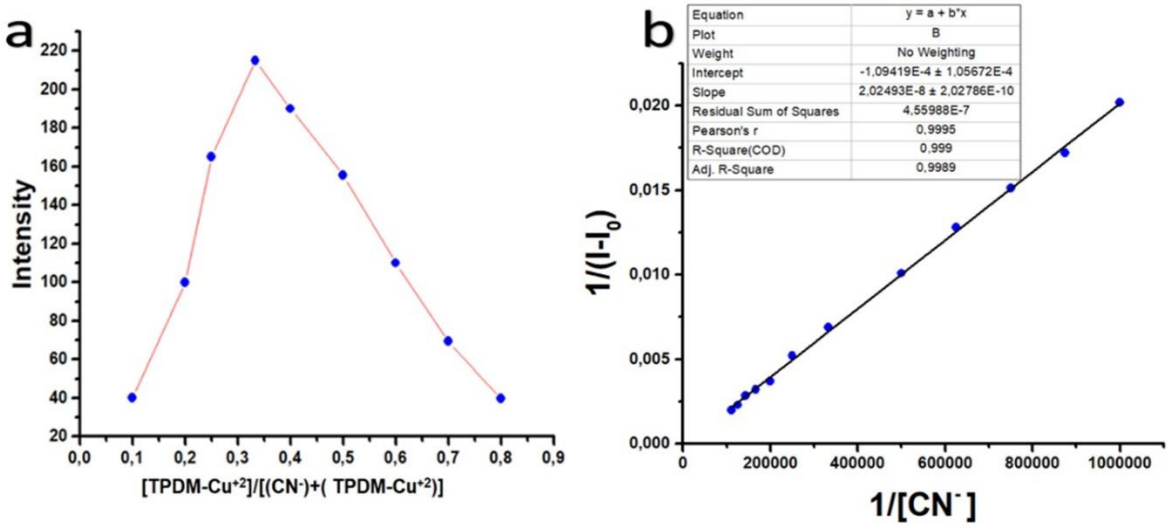


Şekil 4. 38. (a) TPDM-Cu^{+2}'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki floresan titrasyon spektrumu; (b) CN^- konsantrasyonuna karşı 383 ve 487 nm deki floresan şiddet değerleri

TPDM-Cu^{+2} ile CN^- iyonu arasındaki etkileşimleri daha iyi incelemek için, floresan ve UV-vis titrasyon çalışmaları gerçekleştirildi. TPDM-Cu^{+2} çözeltisine artan konsantrasyonlarda CN^- iyonu ilave edilerek floresan ve UV-vis spektrumları kaydedildi. Floresan titrasyon sonuçları Şekil 4.38' de verildi. TPDM-Cu^{+2} (1.0 μM)'nin çözeltisine CN^- (0-25 μM) ilave edildiğinde 383 nm'deki emisyon şiddetleri düzenli bir artış gösterirken 487 nm'deki emisyon şiddeti ise azaldı. CN^- konsantrasyonu ile emisyon şiddeti arasında doğrusal bir ilişki gözlendi. Elde edilen titrasyon verileri ve DL=3σ/k eşitliği kullanılarak TPDM-Cu^{+2}'in CN^- için dedeksiyon limiti 1.82 μM olarak hesaplandı. TPDM-Cu^{+2} ve CN^- arasındaki stokiyometrik oran ise Job analizi ile tespit edildi ve 1:2 olarak bulundu. Ayrıca bu bağlanma oranı baz alınarak TPDM-Cu^{+2}-CN^- için bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak 4.19 ($logK_a$) olarak hesaplandı (Şekil 4.39, Şekil 4.40).

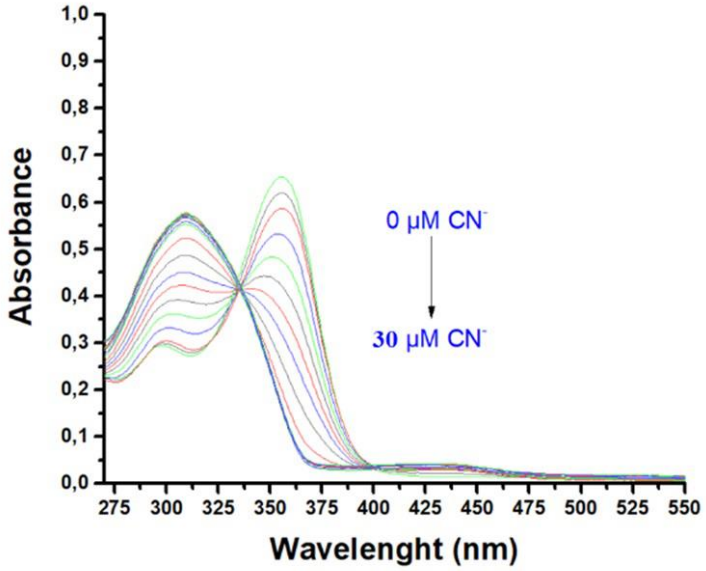


Şekil 4. 39. CN^- konsantrasyonuna karşı TPDM-Cu^{+2}'nin 383 nm' deki floresan şiddet eğrisi

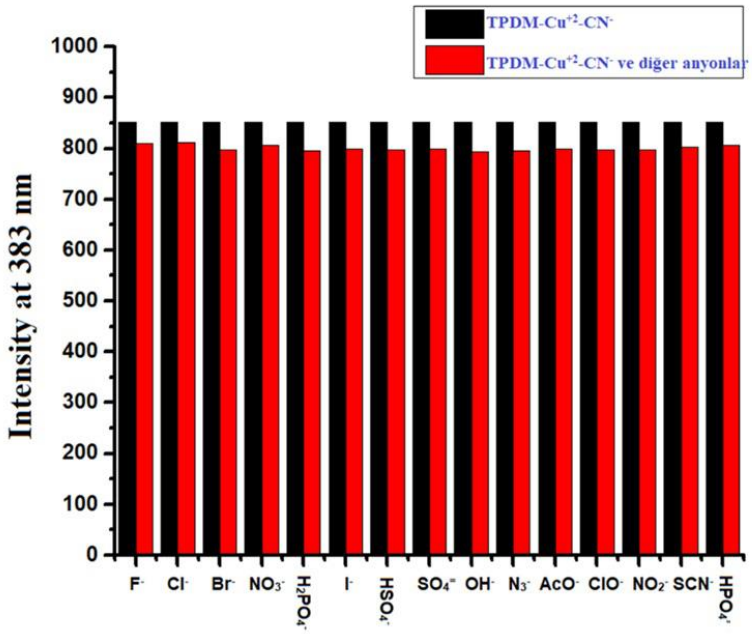


Şekil 4. 40. TPDM-Cu^{+2}'nin CN^- iyonu için Job-analiz eğrisi (a); Benesi–Hildebrand eğrisi (b)

TPDM-Cu^{+2}'nin CN^- iyonu varlığında floresan spektrumundaki değişimlerin yanı sıra UV-vis spektrumundaki değişimler de incelendi. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi TPDM-Cu^{+2} (10.0 μM) çözeltisine artan oranlarda CN^- (0-30 μM) ilave edildiğinde 355 nm'deki absorbsiyon bandı düzenli bir azalış gösterirken, 309 nm'de oluşan absorpsiyon bandı orantılı olarak arttı. Ayrıca kompleksin bir formdan başka bir forma dönüşümünü gösteren isobestik nokta 335 nm'de gözlendi.

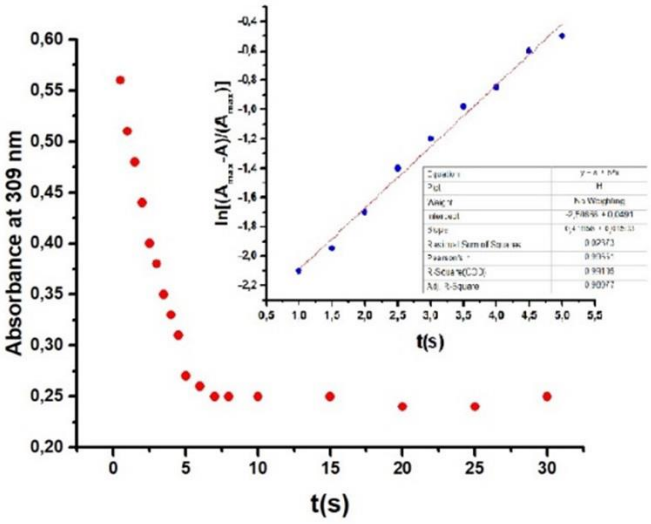


Şekil 4. 41. TPDM-Cu^{+2}'in faklı konsantrasyonlarda CN^- varlığındaki UV-vis titrasyon spektrumu



Şekil 4. 42. Farklı anyonlar varlığında CN^- iyonuna karşı TPDM-Cu^{+2} reseptörünün 383 nm'deki floresans emisyon şiddetleri

Sentezlenen TPDM-Cu^{+2} molekülünün CN^- anyonuna karşı iyi bir floresans sensör olabilmesi için, aynı çözelti ortamında bulunan diğer anyonlarla etkileşime girip girmediği de önemlidir. Bu yüzden diğer anyonlar varlığında TPDM-Cu^{+2} reseptörünün CN^- anyonuna karşı tepkisi incelendi. TPDM-Cu^{+2} ile herhangi bir anyonun oluşturduğu çözelti ortamına CN^- anyonu ilave edilerek 383 nm'deki emisyon bandı şiddetleri incelendi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.42'de gösterildi. Grafikte görüldüğü gibi diğer anyonlar TPDM-Cu^{+2} reseptörünün CN^- iyonuna karşı seçimli olmasında kayda değer bir girişim yapmadı.

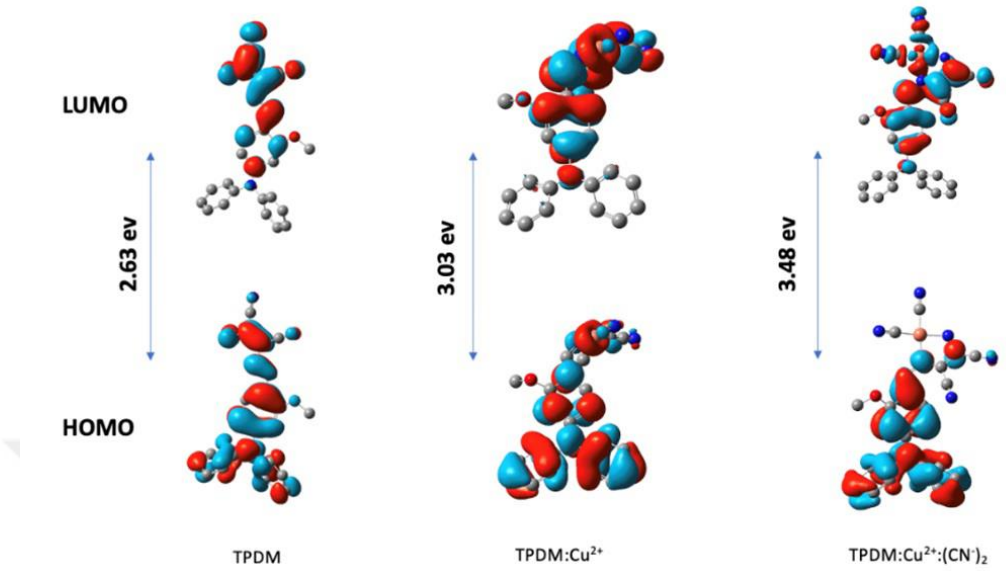


Şekil 4. 43. Zamana bağlı olarak TPDM-Cu^{+2}'in CN^- iyonu varlığında 309 nm deki absorbsiyon şiddetindeki değişimler

TPDM-Cu^{+2}'in CN^- iyonu için zamana bağlı absorbans değişiklikleri, CN^- (100.0 μM) varlığında TPDM-Cu^{+2} (10.0 μM)'nin MeCN/H_2O (v/v, 9/1) ortamında kaydedildi. Şekil 4.43' de gösterildiği gibi CN^- iyonunun ilavesi ile, 309 nm'deki absorbans şiddeti zamana bağlı olarak azaldı ve yaklaşık 5 saniye içinde minumum bir değere geldi. Bu süre sonunda ise absorbans şiddetinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Bu veriler kullanılarak CN^- ile TPDM-Cu^{+2} arasındaki reaksiyon oran sabiti birinci mertebeden sayılarak 0.418 dk^{-1} olarak bulundu.

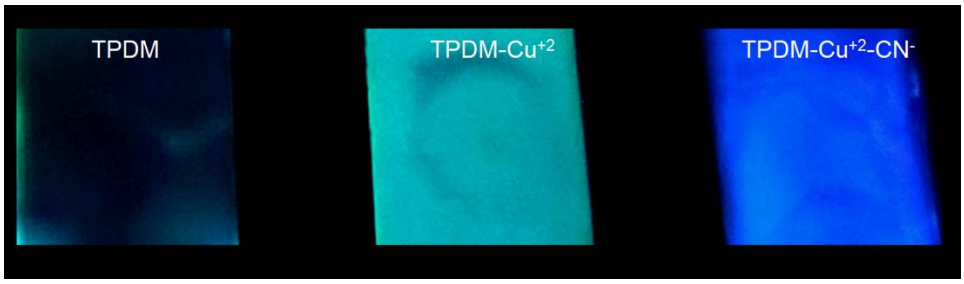
TPDM, TPDM-Cu^{2+} ve TPDM-Cu^{2+}+CN^- molekülleri için DFT hesaplamaları sonucunda elde edilen HOMO-LUMO orbitalleri ve bu orbitallerin enerji değişimleri şekil 4.44'te verildi. Genel olarak HOMO-LUMO elektronları moleküller üzerinde farklı bölgelerde lokalize olmakla birlikte bu farklılığa bağlı olarak her bir türün HOMO-LUMO enerji seviyeleri farklılık göstermiştir. Deneysel olarak elde edilen UV-vis spektrumlarında TPDM'nin maksimum absorbsiyon bandı Cu^{2+} varlığında, TPDM-Cu^{2+} kompleksinin absorbsiyon bandı ise CN^-

varlığında maviye kaymıştır. Bu değişimin elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki artış ile uyumlu olduğu gözükmektedir.



Şekil 4. 44. TPDM**,** TPDM-Cu^{+2} ve TPDM-Cu^{+2} + CN^{-}'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve enerji seviyeleri

TPDM reseptörünün Cu^{2+} kompleksi üzerinden CN^{-} iyonunun tespiti için uygulanabilirlik çalışması test kit ile incelendi. Bunun için TLC plakası, ilk olarak TPDM çözeltisi ile etkileştirildi ve şekil 4.45 de görüldüğü gibi belirli bir floresan göstermedi. TPDM içeren kit Cu^{2+} çözeltisi ile muamale edildiğinde ise test kit'in floresan rengi "cam göbeği" oldu. Son olarak TPDM-Cu^{2+} içeren bu test kit ise CN^{-} içeren sulu çözeltiye daldırılıp kurutulduğunda floresan renk "mavi" oldu (Şekil 4.45). Yapılan bu denemeler TPDM ve Cu^{2+} kullanarak kompleks üzerinden siyanürün etkili bir şekilde tespit edilebileceğini gösterdi.



Şekil 4. 45. TPDM, TPDM-Cu^{2+} ve TPDM-Cu^{2+}+ CN^{-} içeren test kitlerinin floresan renk değişimi (365 nm UV ışığı altında)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Tez kapsamında tasarlanan π-konjuge sistemine sahip trifenilamin içeren reseptörler (**TPMN, TPATP ve TPDM)** uygun reaksiyon şartları ve reaktifler kullanılarak sentezlendi.
- Başlangıç materyali olarak kullanılan trifenilamin ve metoksi-trifenilamin, hedef reseptörlere (**TPMN, TPATP ve TPDM**) ulaşmak için ilk olarak $POCl_3$/DMF reaktifleri kullanılarak aldehit türevlerine dönüştürüldü**.**
- Trifenilamin-dialdehit (**1**) sentezlendikten sonra uygun ortamda 9,10-fenantirokinon ile etkileştirilerek bileşik **2'** ve 2-aminotiyofenol ile etkileştirilerek ise bileşik **4** elde edildi.
- Elde edilen bileşik **2** ve **4** HMTA/TFA ortamında aldehit türevlerine dönüştürüldükten sonra, Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu ile malonitril ile etkileştirerek reseptör **TPMN** ve **TPATP** elde edildi.
- 3-Metoksitrifenilamin aldehit türevi **6** sentezlendikten sonra etanol ortamında diaminomalonitril etkileştirilerek diğer hedef reseptör **TPDM** sentezlendi.
- Elde edilen ara ürünlerin ve hedef reseptörlerin yapıları FTIR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve APT NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Hazırlanan TPMN, TPATP ve TPDM-Cu^{+2} reseptörlerinin anyonlara karşı optik özellikleri uygun çözücü ortamında floresans ve UV-Vis spektroskopileri ile incelendi.
- TPMN, TPATP ve TPDM-Cu^{+2} reseptörleri test edilen anyonlar arasından sadece CN^- iyonuna karşı seçimlilik gösterdi.
- Reseptör-CN^- arasındaki bağlanma oranları Job metodu ile belirlendi ve TPMN için 1:1, TPATP için 1:1, TPDM-Cu^{+2}+CN^- için 1:2 olarak belirlendi.
- CN^- iyonu için dedeksiyon limitleri hesaplandı ve **TPMN** için 0,23 μM, **TPATP** için 0,12 μM, **TPDM-Cu^{+2} + CN^-** için 1,82 μM olarak bulundu.
- Reseptörlerin CN^- için bağlanma sabitleri ($logK_a$) Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak TPMN için 5,36 TPATP için 4,17 TPDM-Cu^{+2}+CN^- için 4,19 olarak bulundu.
- TPMN ve TPATP için CN^- iyonu arasındaki etkileşim mekanizması deneysel olarak ^{1}H NMR titrasyon deneyleri ve teorik olarak DFT hesaplamaları ile incelendi.
- Tez kapsamında siyanür iyonu için seçimli algılama performansına sahip **TPMN** ve **TPATP** için uygulanabilirlik testleri su numunelerinde incelendi. Standart ekleme

metodu kullanılarak yapılan çalışmada önerilen metodun siyanür tespitinde etkili olduğu görüldü.

- Pratik uygulama açısından reseptörlerin siyanür algılama performansları ayrıca test kit deneyleri ile test edildi. Elde edilen sonuçlar CN^- iyonunun nitel ve nicel olarak tespit edilmesi için hazırlanan reseptörlerin etkili sensör adayları olabileceğini gösterdi.
- Sonuç olarak, bu tezde sentezlenen **π-konjuge** yapısına sahip trifenilamin temelli reseptörlerin, anyon-algılama özellikleri açısından düşük algılama limit değerleri ile sadece siyanür iyonu için seçimli, tepki sürelerinin kısa ve gerçek numunelere uygulanabilir ve test kit olarak kullanılabilir olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan bu çalışmalar ve elde edilen sonuçlar sensör alanında yapılacak olan bilimsel çalışmalara ve başka tezlerin oluşturulmasına katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

Akcil A, 2002. First application of cyanidation process in Turkish gold mining and its environmental impacts. Minerals Engineering, 15, 9, 695-9.

Barnes DE, Wright PJ, Graham SM, Jones-Watson EA, 2000. Techniques for the Determination of Cyanide in a Process Environment: A Review. Geostandards Newsletter, 24, 2, 183-95.

Baykut F, Aydın A, Baykut S, 1987. Çevre Sorunları ve Korunma. İ.Ü. Yayınları, No. 3449.153.

Beer PD, Gale PA, 2001. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. Angewandte Chemie International Edition, 40, 3, 486-516.

Birmingham City University,Dot and cross structure of CN^-, 2011. Erişim. Erişim adresi, https://www.thestudentroom.co.uk/showthread.php?t=1640049 _.

Bruckard WJ, Sparrow GJ, Woodcock JT, 1993. Gold and silver extraction from Hellyer lead-zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching. Hydrometallurgy, 33, 1, 17-41.

Chan LKC, Lakonishok J, 1995. The Behavior of Stock Prices Around Institutional Trades. The Journal of Finance, 50, 4, 1147-74.

Chao J, Li Z, Zhang Y, Huo F, Yin C, Tong H, Liu Y, 2016. A ratiometric fluorescence probe for monitoring cyanide ion in live cells. Sensors and Actuators B: Chemical, 228, 192-9.

Cotton FA, Wilkinson G, 1966. Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text, Wiley, p. 310-315.

Filho J, Pires G, Ferreira J, Teotonio E, Vale J, 2017. Knoevenagel Condensation of Aldehydes and Ketones with Malononitrile Catalyzed by Amine Compounds-Tethered Fe3O4@SiO2 Nanoparticles. Catalysis Letters, 147.

Goldberg I, Nimerovsky M, 1907. Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 40, 2, 2448-52.

Greenwood NN, Earnshaw A, 1984. Chemistry of the Elements. In: Chemistry of the Elements. Eds: Greenwood NN, Earnshaw A: Pergamon, p. 339.

Jaszczak E, Polkowska Ż, Narkowicz S, Namieśnik J, 2017. Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. Environmental Science and Pollution Research, 24, 19, 15929-48.

Jickells S, Negrusz A, 2008. Clarke's Analytical Forensic Toxicology, Londra, Chicago: Pharmaceutical Press, p. 7.

Kim CY, Park S, Kim H-J, 2016. Indocyanine based dual optical probe for cyanide in HEPES buffer. Dyes and Pigments, 130, 251-5.

Knibbe H, Rehm D, Weller A, 1968. Intermediates and Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron Transfer. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 72, 2, 257-63.

Knoevenagel E, 1898. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 31, 3, 2596-619.

Kothavale S, Sekar N, 2017. Methoxy supported, deep red emitting mono, bis and tris triphenylamine-isophorone based styryl colorants: Synthesis, photophysical properties, ICT, TICT emission and viscosity sensitivity. Dyes and Pigments, 136, 116-30.

Kumbhakar M, Nath S, Rath MC, Mukherjee T, Pal H, 2004. Electron Transfer Interaction of Dihydroxyquinones with Amine Quenchers: Dependence of the Quenching Kinetics on the Aliphatic and Aromatic Nature of the Amine Donors¶. Photochemistry and Photobiology, 79, 1, 1-10.

Lai G, Bu X, Santos J, Mintz E, 2010. ChemInform Abstract: Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack Formylation of Triphenylamine. Cheminform, 29.

Lee D-N, Seo H, Shin I-S, Hong J-I, 2016. Paper Strip-based Fluorometric Determination of Cyanide with an Internal Reference. Bulletin of the Korean Chemical Society, 37, 8, 1320-5.

Li J, Qi X, Wei W, Zuo G, Dong W, 2016. A red-emitting fluorescent and colorimetric dual-channel sensor for cyanide based on a hybrid naphthopyran-benzothiazol in aqueous solution. Sensors and Actuators B: Chemical, 232, 666-72.

Li J, Wei W, Qi X, Zuo G, Fang J, Dong W, 2016. Highly selective colorimetric/fluorometric dual-channel sensor for cyanide based on ICT off in aqueous solution. Sensors and Actuators B: Chemical, 228, 330-4.

Lijuan J, Mingming L, Min Z, Changjiang Y, Zhaoyun W, Erhong H, 2011. Visual and Colorimetric Detection of Cyanide Anion Based on a "Turn-off" Daylight Fluorescent Molecule. Chemistry Letters, 40, 6, 623-5.

Lindsay AE, Greenbaum AR, O'Hare D, (2004). Analytical techniques for cyanide in blood and published blood cyanide concentrations from healthy subjects and fire victims. Analytica Chimica Acta, Analytica Chimica Acta. **511(2):** 185-95.

Lindstrom CD, Zhu XY, 2006. Photoinduced Electron Transfer at Molecule−Metal Interfaces. Chemical Reviews, 106, 10, 4281-300.

Liu L, Wang L, Jia HP, Zhao C, Heng HHQ, Schutte BC, McCray PB, Ganz T, 1998. Structure and mapping of the human β-defensin HBD-2 gene and its expression at sites of inflammation. Gene, 222, 2, 237-44.

Liu Y, Lv X, Zhao Y, Liu J, Sun Y-Q, Wang P, Guo W, 2012. A Cu(ii)-based chemosensing ensemble bearing rhodamine B fluorophore for fluorescence turn-on detection of cyanide. Journal of Materials Chemistry, 22, 5, 1747-50.

Loehr HG, Voegtle F, 1985. Chromo- and fluoroionophores. A new class of dye reagents. Accounts of Chemical Research, 18, 3, 65-72.

Logsdon MJ, Hagelstein K, Mudder T, 1999. The management of cyanide in gold extraction, Citeseer, p.

Louie J, Hartwig JF, Fry AJ, 1997. Discrete High Molecular Weight Triarylamine Dendrimers Prepared by Palladium-Catalyzed Amination. Journal of the American Chemical Society, 119, 48, 11695-6.

Lurie J, 1975. Handbook of Analytical Chemistry, Mir Publishers, p. 276-277.

Merz V, Weith W, 1873. Vermischte Mittheilungen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 6, 2, 1511-20.

Miessler GL, Fischer PJ, Tarr DA, (2014). Inorganic Chemistry. New York, Pearson**:** 169.

Moran RE, (1999). Cyanide in Mining- Some Observations on the Chemistry, Toxicity and Analysis of Mining-Related Waters, Central Asia Ecology**:** 1-10.

Mudder TI, Botz MM, Smith A, 2001. Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, London, MINING JOURNAL BOOKS LTD, p. 7.

Ozdemir A, Erdemir S, 2020. Phenanthroimidazole and dicyanovinyl-substituted triphenylamine for the selective detection of CN−: DFT calculations and practically applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 390, 112328.

Patai S, 1970. Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.

Pesek JJ, Frost JH, 1974. Synthesis of Imines from Aromatic Aldehydes and Aliphatic Amines in Aqueous Solution. Synthetic Communications, 4, 6, 367-72.

Pfeiffer P, Breith E, Lübbe E, Tsumaki T, 1933. Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 503, 1, 84-130.

Pohlandt C, Jones, E.A., amp, Lee AF, 1983. A critical evaluation of methods applicable to the determination of cyanides. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 83, 1, 11-9.

Ramesh P, Shalini B, Fadnavis NW, 2014. Knoevenagel condensation of diethylmalonate with aldehydes catalyzed by immobilized bovine serum albumin (BSA). RSC Advances, 4, 15, 7368-73.

Ranu BC, Jana R, 2006. Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium – A Simple, Efficient and Green Procedure for Knoevenagel Condensation of Aliphatic and Aromatic Carbonyl Compounds Using a Task-Specific Basic Ionic Liquid. European Journal of Organic Chemistry, 2006, 16, 3767-70.

Renklidağ T, AG K, 2003. Siyanür Zehirlenmesi. Sted, 12, 9, 350-3.

Sarveswari S, Beneto AJ, Siva A, 2017. Colorimetric sensing of cyanide and fluoride ions by diaminomalenonitrile based Schiff bases. Sensors and Actuators B: Chemical, 245, 428-34.

Schiff H, 1869. Untersuchungen über Salicinderivate. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 150, 2, 193-200.

Seçilmiş H, 2004. Zirkonyumun 2-(5-Brom-2-Piridilazo-5-Dietilaminofenol) ve florür ile verdiği kompleksin ters-faz sıvı kromatografig davranışının incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Shifrin EG, Bornstein NM, Kantarovsky A, Morag B, Zelmanovich L, Portnoi I, Aronovich B, 1996. Carotid endarterectomy without angiography. BJS (British Journal of Surgery), 83, 8, 1107-9.

Simeonova FP, Fishbein L, World Health O, International Programme on Chemical S, (2004). Hydrogen cyanide and cyanides : human health aspects. Geneva, World Health Organization**:** 4-10.

Skoog DA, Crouch SR, Holler FJ, 2007. Principles of instrumental analysis, Belmont, CA, Thomson Brooks/Cole, p.

Snoeyink VL, Jenkins D, 1980. Water Chemistry, Wiley, p. 243-244.

Streitwieser A, Heathcock CH, Kosower EM, Corfield PJ, 1992. Introduction to organic chemistry. 547 STR, Macmillan New York, p.

Sun Y, Li Y, Ma X, Duan L, 2016. A turn-on fluorescent probe for cyanide based on aggregation of terthienyl and its application for bioimaging. Sensors and Actuators B: Chemical, 224, 648-53.

Ullmann F, Gerhartz W, Yamamoto YS, Campbell FT, Pfefferkorn R, Rounsaville JF, 1985. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH publishers, p.

Upadhyay S, Gupta VK, 1984. Spectrophotometric method for the determination of cyanide and its application to biological fluids. Analyst, 109, 12, 1619-20.

US E, (2010). Toxicological Review Of Hydrogen Cyanide And Cyanide Salts. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency.

Valeur B, 1994. Principles of Fluorescent Probe Design for Ion Recognition. In: Topics in Fluorescence Spectroscopy: Probe Design and Chemical Sensing. Eds: Lakowicz JR. Boston, MA: Springer US, p. 21-48.

Vekariya RH, Patel HD, 2014. Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives via Knoevenagel Condensation: A Review. Synthetic Communications, 44, 19, 2756-88.

Wu C, Wang J, Shen J, Zhang C, Wu Z, Zhou H, 2017. A colorimetric quinoline-based chemosensor for sequential detection of copper ion and cyanide anions. Tetrahedron, 73, 38, 5715-9.

Xi W, Gong Y, Mei B, Zhang X, Zhang Y, Chen B, Wu J, Tian Y, Zhou H, 2014. Schiff base derivatives based on diaminomaleonitrile: Colorimetric and fluorescent recognition of Cu(II), cell imaging application, polymorph-dependent fluorescence and aggregation-enhanced emission. Sensors and Actuators B: Chemical, 205, 158–67.

Yan L, Yang M, Leng X, Zhang M, Long Y, Yang B, 2016. A new dual-function fluorescent probe of Fe3+ for bioimaging and probe-Fe3+ complex for selective detection of CN−. Tetrahedron, 72, 29, 4361-7.

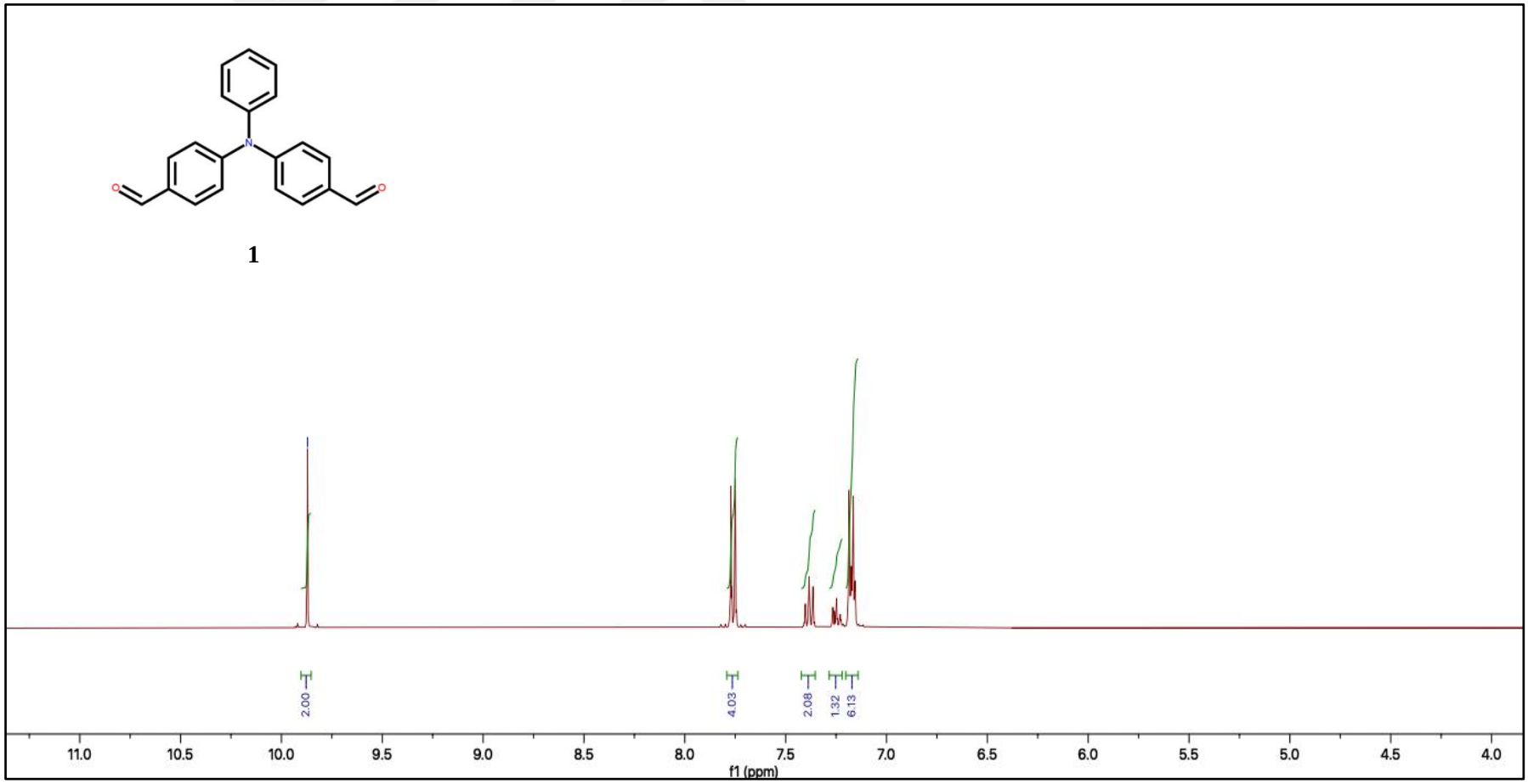
Yang Y, Yao H-F, Xi F-G, Gao E-Q, 2014. Amino-functionalized Zr(IV) metal–organic framework as bifunctional acid–base catalyst for Knoevenagel condensation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 390, 198-205.

Yue C, Mao A, Wei Y, Lü M, 2008. Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquid under solvent-free conditions. Catalysis Communications, 9, 7, 1571-4.

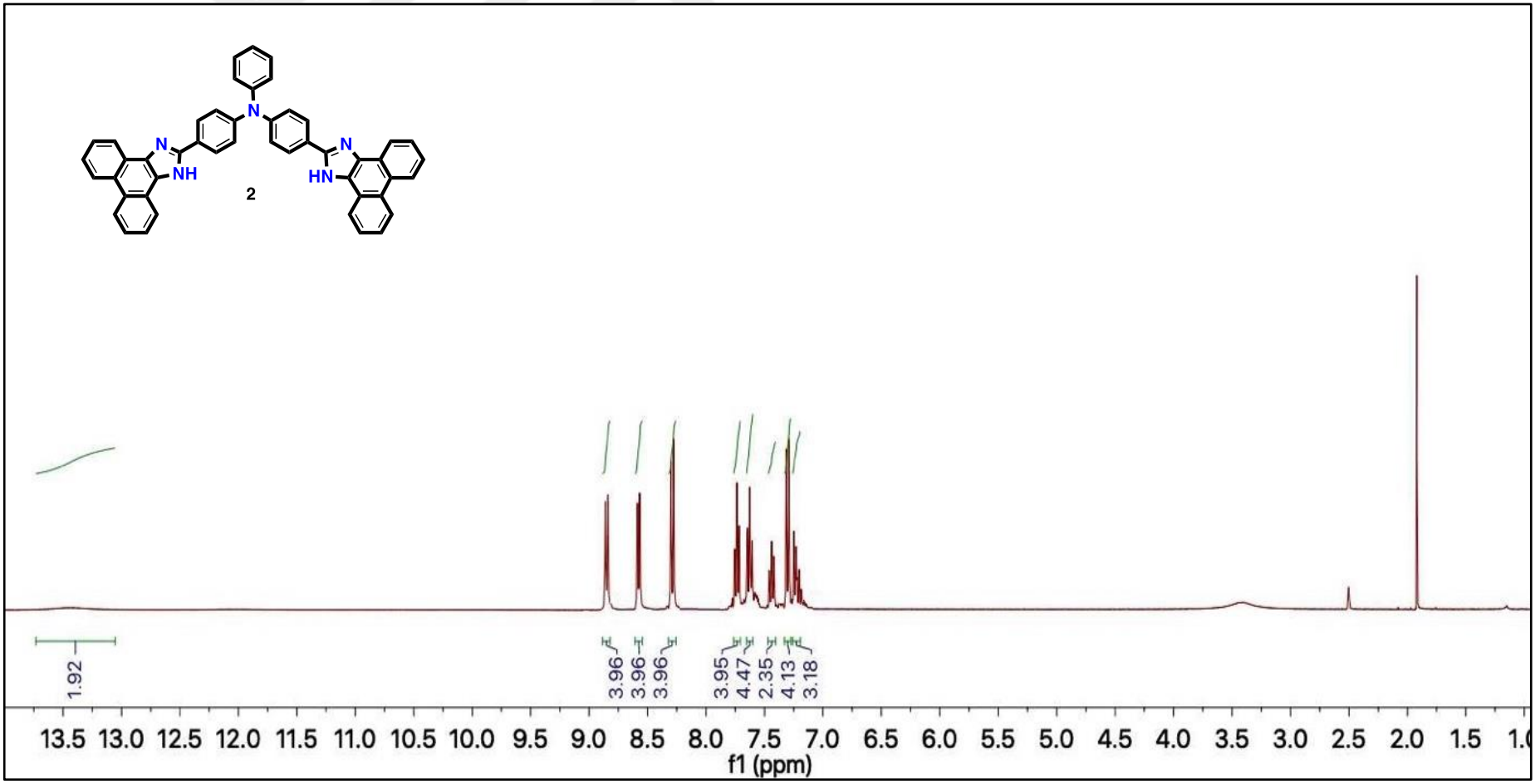
Zhang Y, Yu D, Feng G, 2014. Colorimetric and near infrared fluorescent detection of cyanide by a new phenanthroimidazole–indolium conjugated probe. RSC Advances, 4, 28, 14752-7.

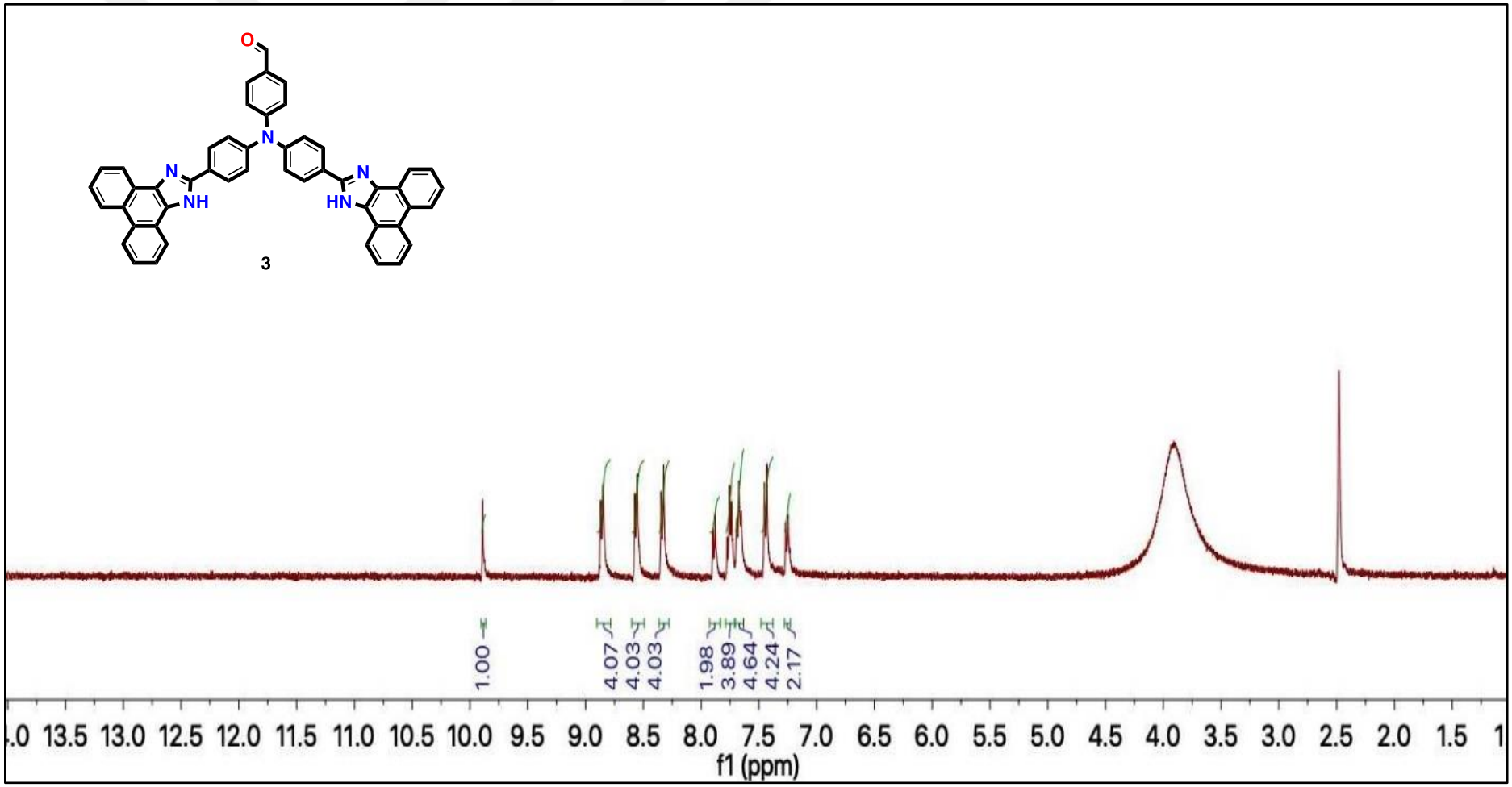
7. EKLER

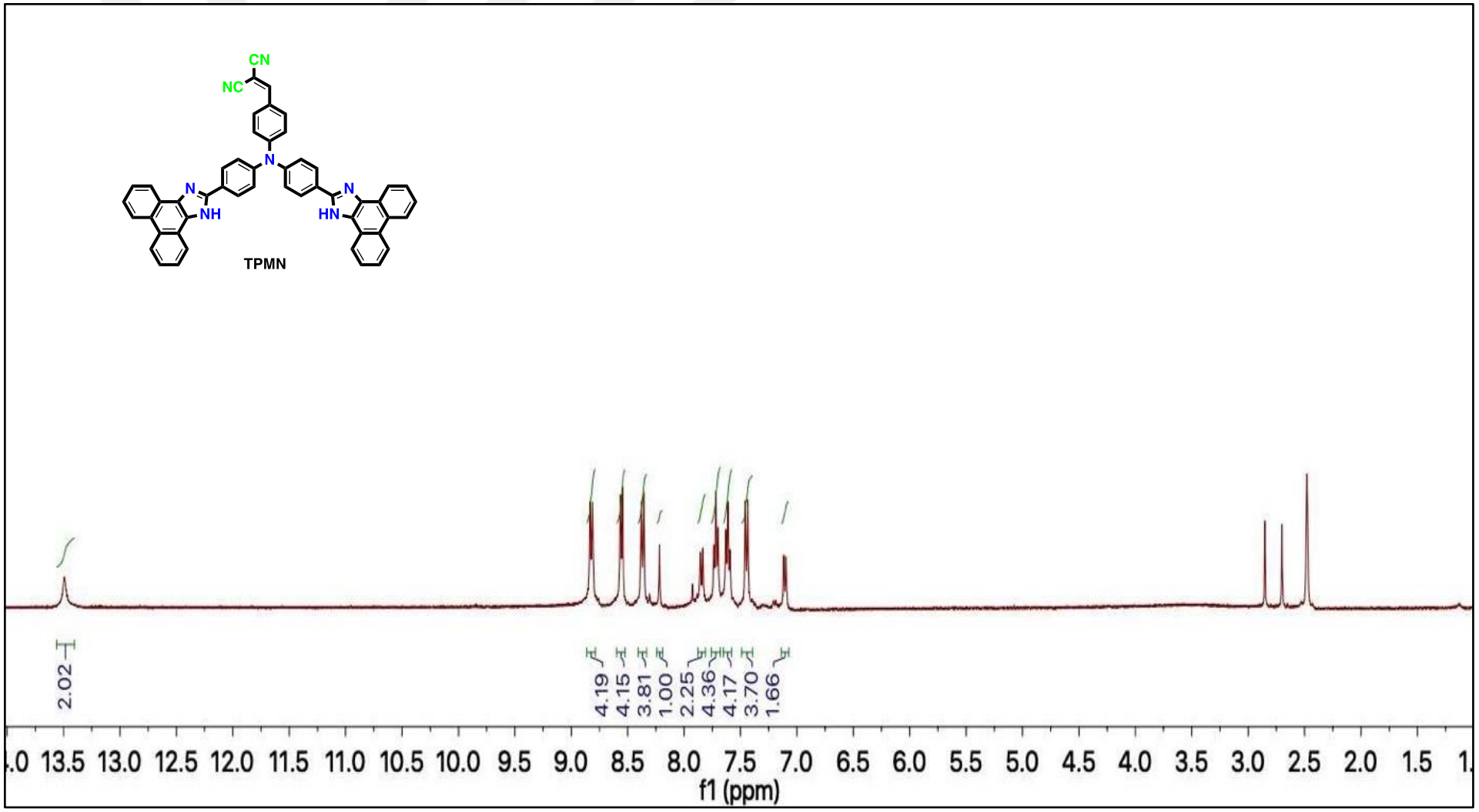
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN
^{1}H /^{13}C/ APT NMR ve FT-IR SPEKTRUMLARI

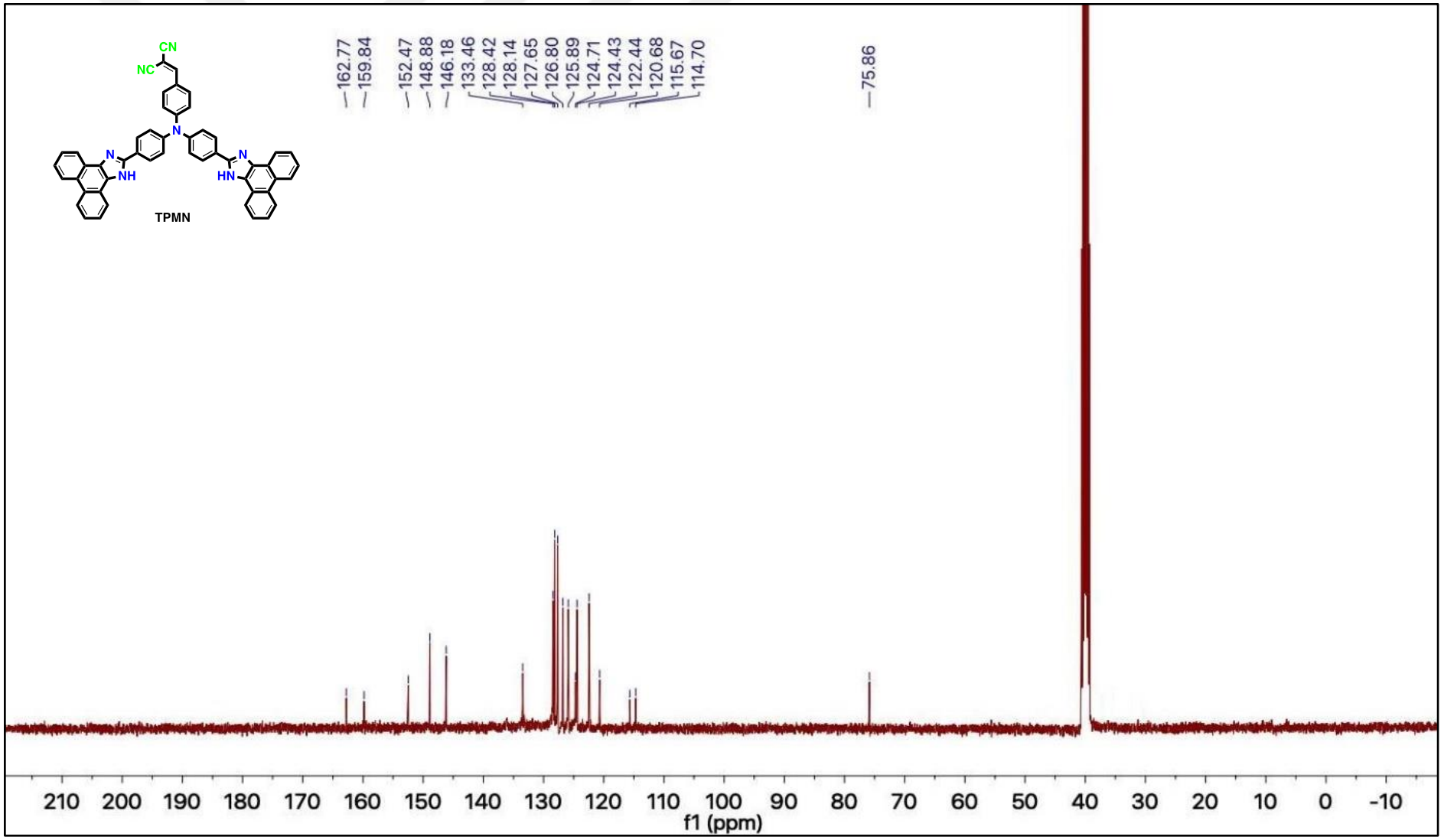

2.00
4.03
2.08
1.32
6.13
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
f1 (ppm)

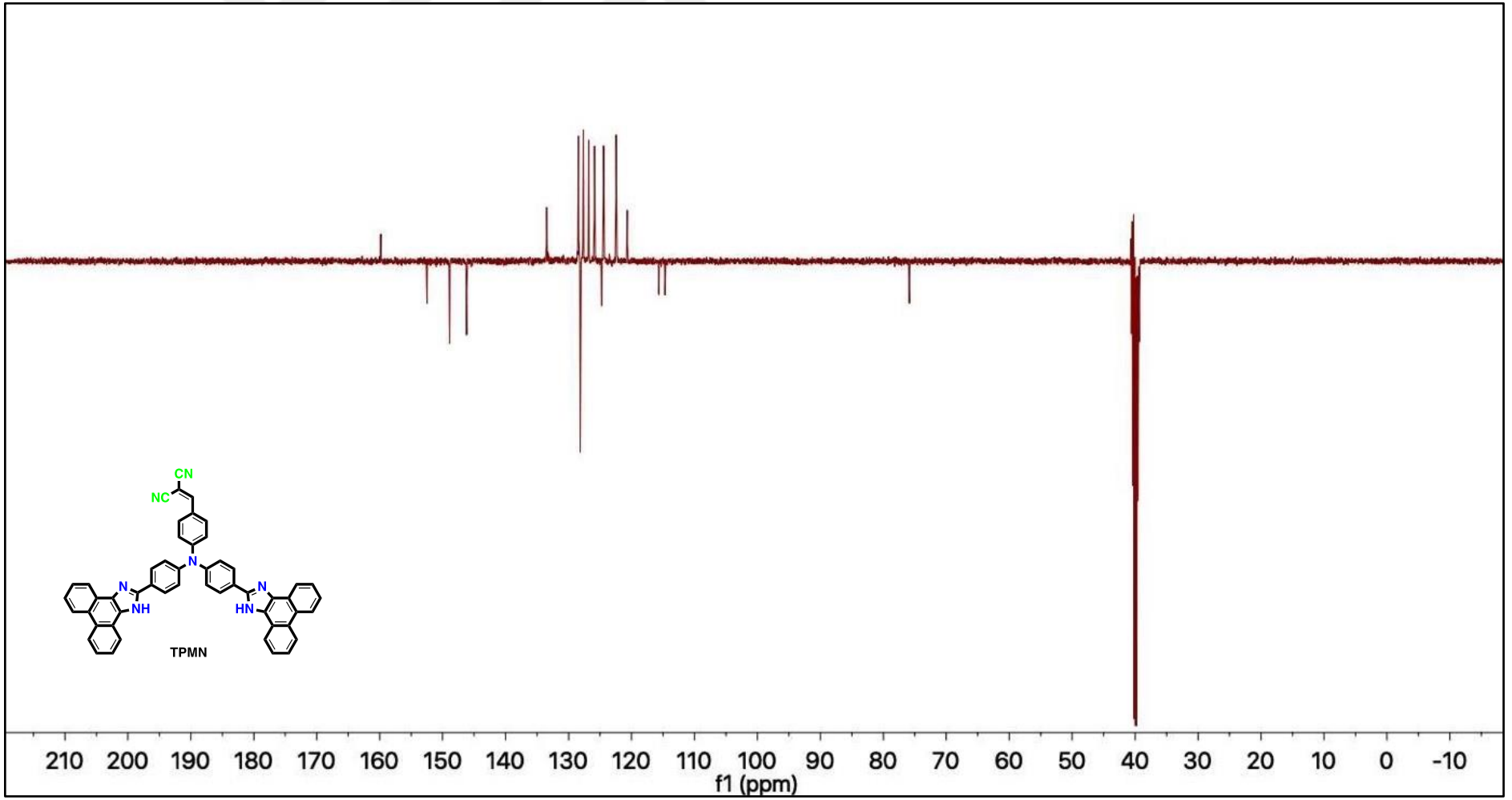
1

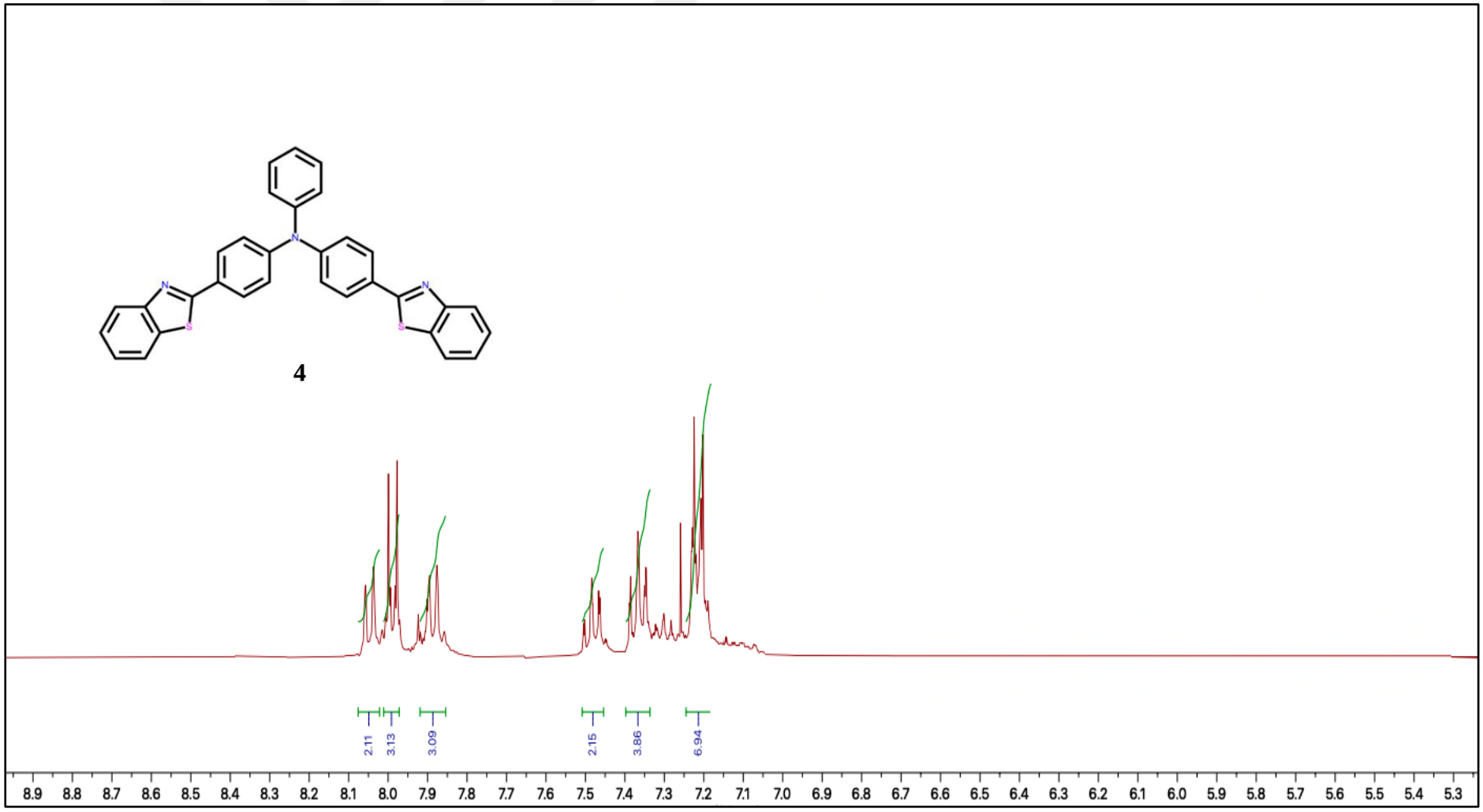

N
N
NH
N
HN
2
1.92
3.96
3.96
3.96
3.95
4.47
2.35
4.13
3.18
13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
f1 (ppm)


O
N
N
NH
N
HN
3
1.00
4.07
4.03
4.03
1.98
3.89
4.64
4.24
2.17
13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
f1 (ppm)

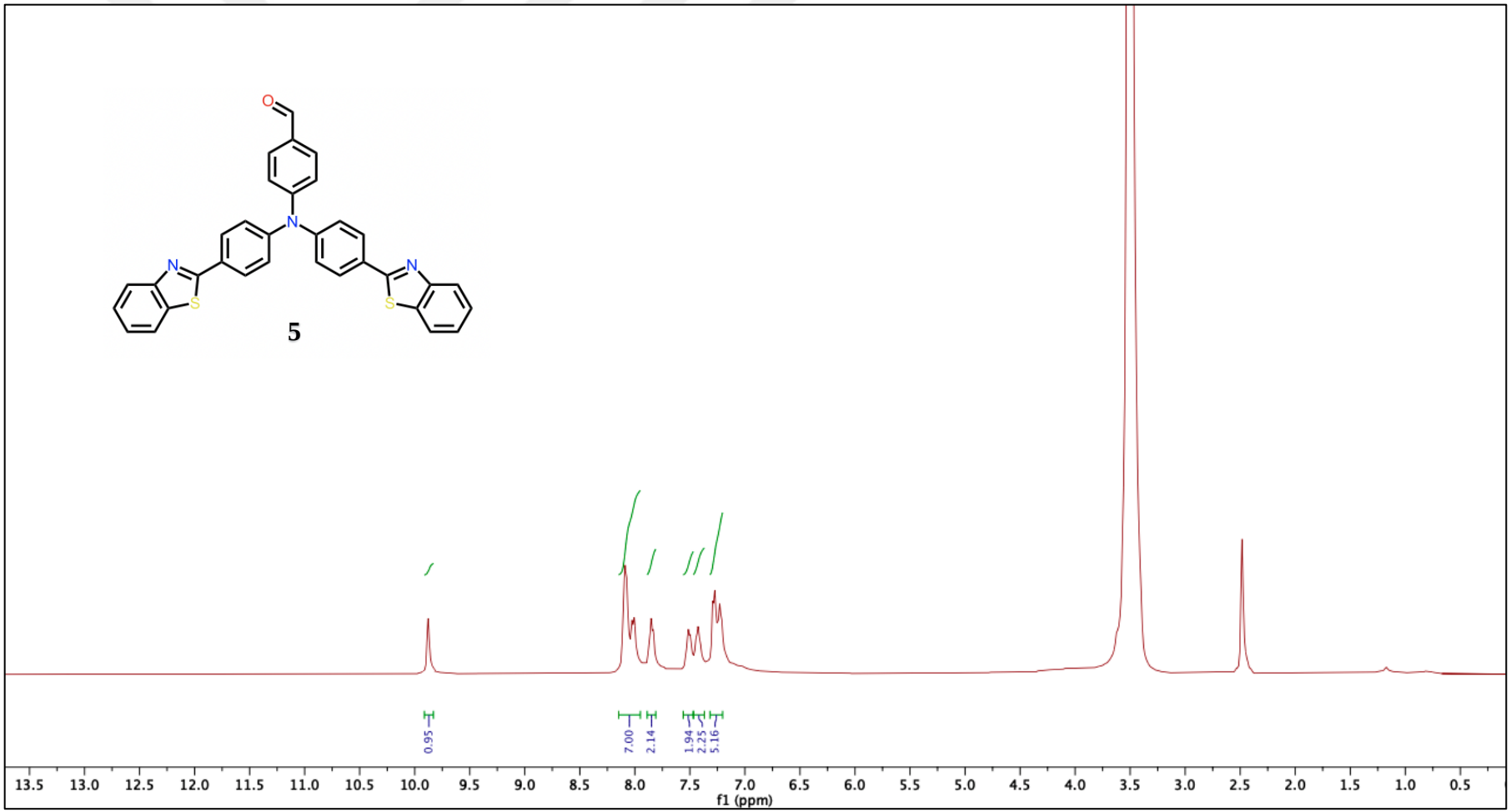

CN
NC
N
N
NH
N
HN
TPMN
2.02
4.19
4.15
3.81
1.00
2.25
4.36
4.17
3.70
1.66
13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
f1 (ppm)

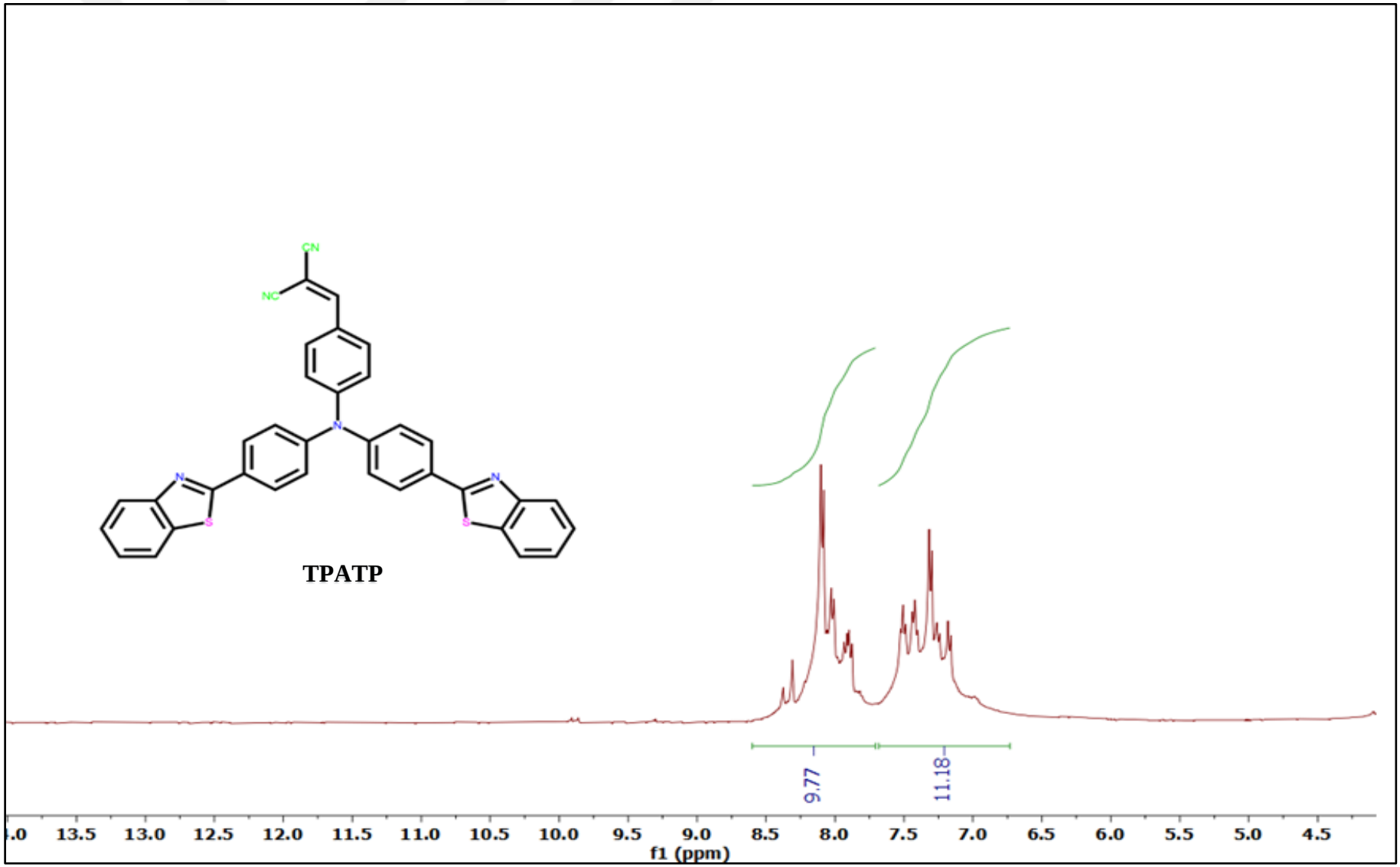

CN
NC
N
N
NH
N
HN
TPMN
162.77
159.84
152.47
148.88
146.18
133.46
128.42
128.14
127.65
126.80
125.89
124.71
124.43
122.44
120.68
115.67
114.70
75.86
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)

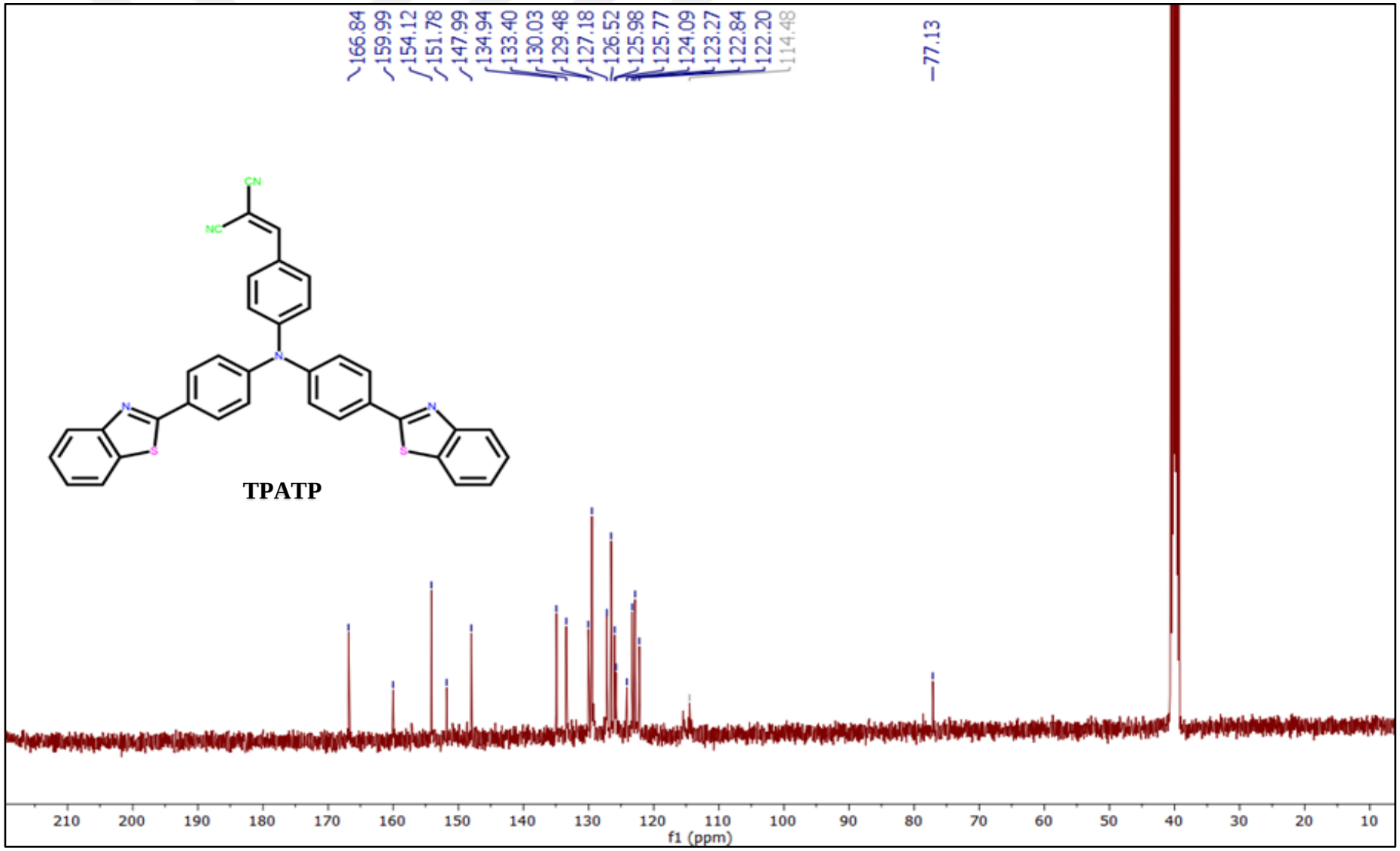

CN
NC
N
N
NH
N
HN
TPMN
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)

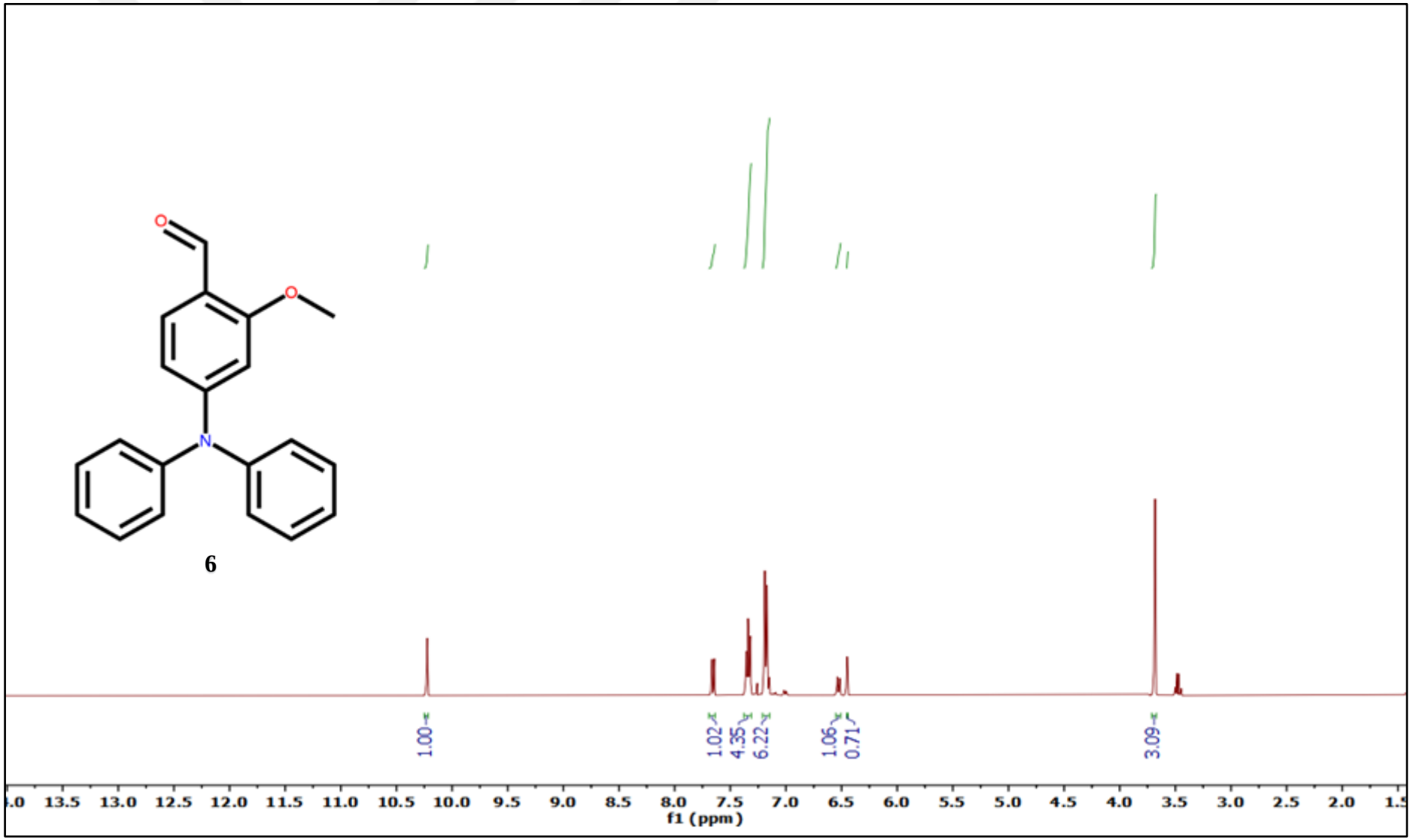

N
N
S
S
2.11
3.13
3.09
2.15
3.86
6.94
8.9 8.8 8.7 8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4 6.3 6.2 6.1 6.0 5.9 5.8 5.7 5.6 5.5 5.4 5.3

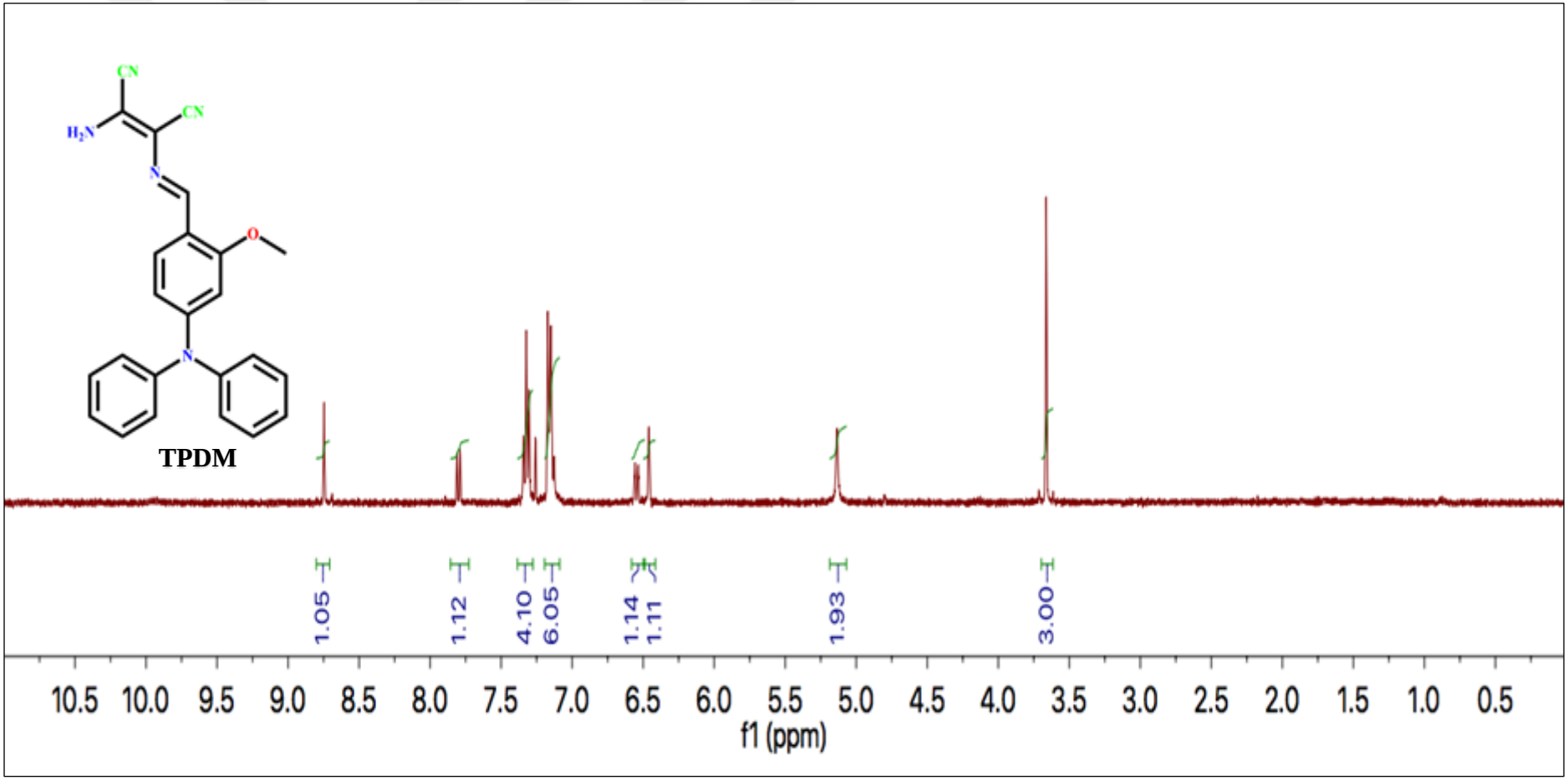
4

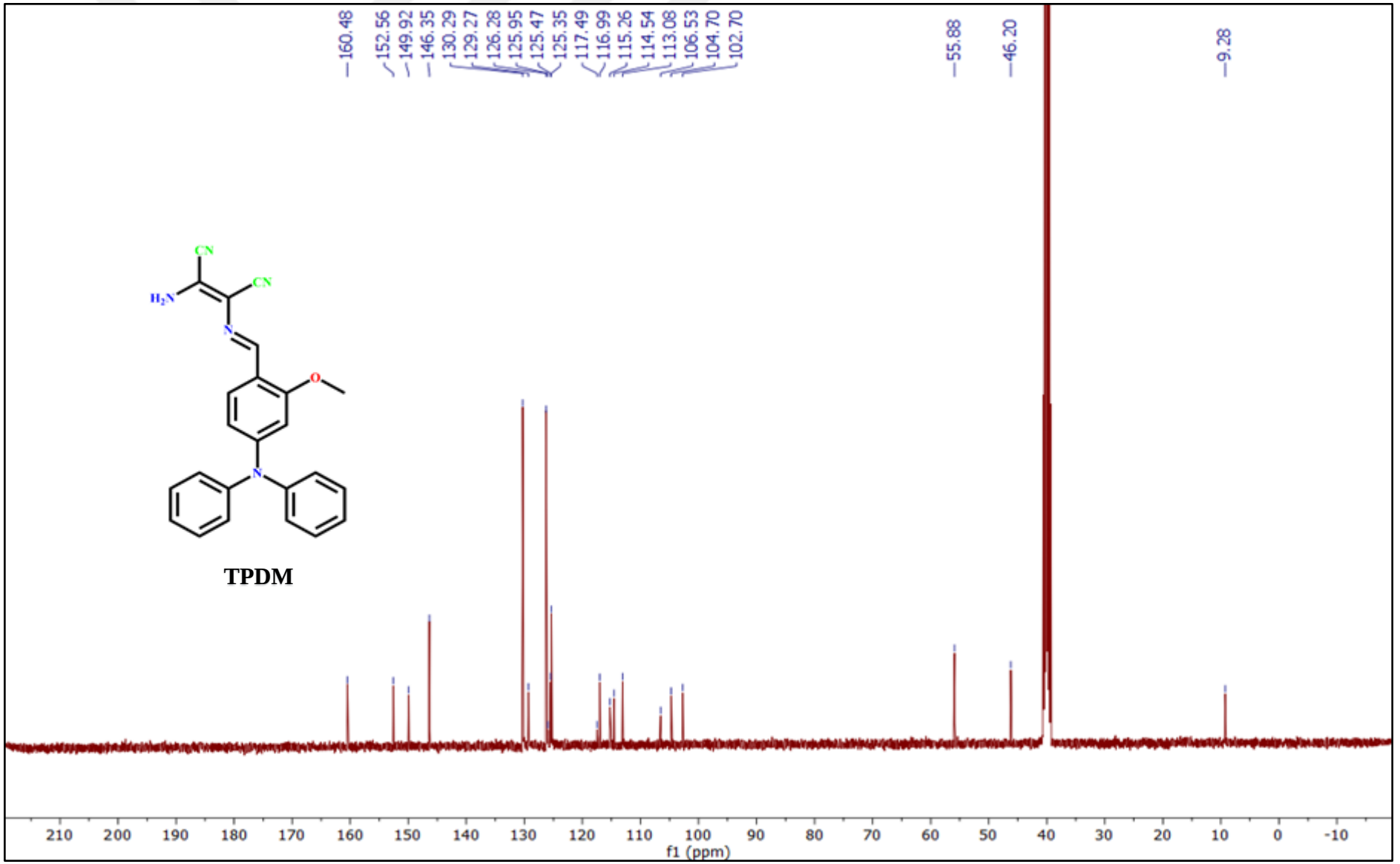

O
N
N
S
N
S
5
0.95
7.00
2.14
1.94
2.25
5.16
13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (ppm)


CN
NC
N
N
S
N
S
TPATP
9.77
11.18
13.5
13.0
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
f1 (ppm)

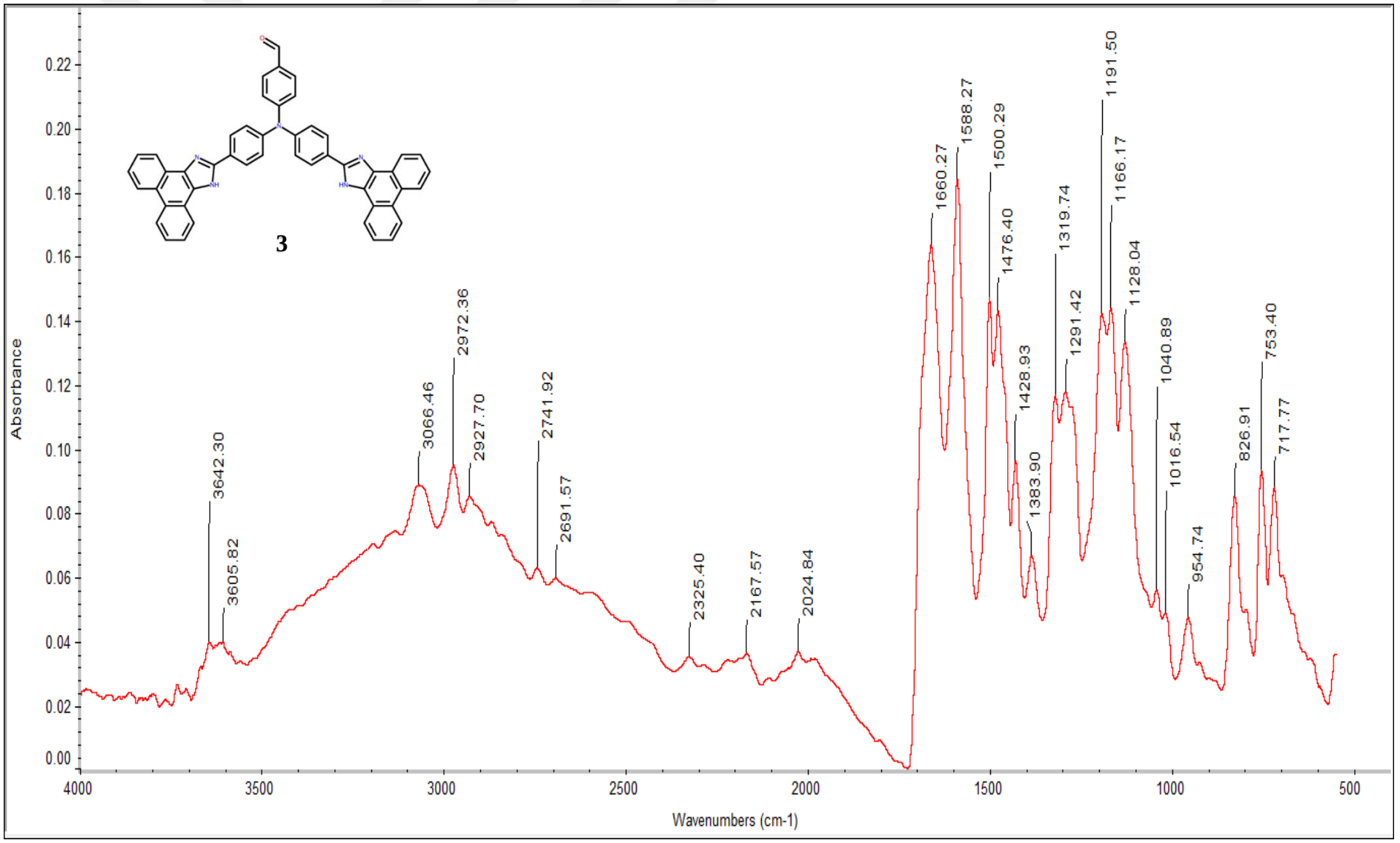

166.84
159.99
154.12
151.78
147.99
134.94
133.40
130.03
129.48
127.18
126.52
125.98
125.77
124.09
123.27
122.84
122.20
114.48
77.13
CN
NC
N
N
S
N
S
TPATP
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
f1 (ppm)

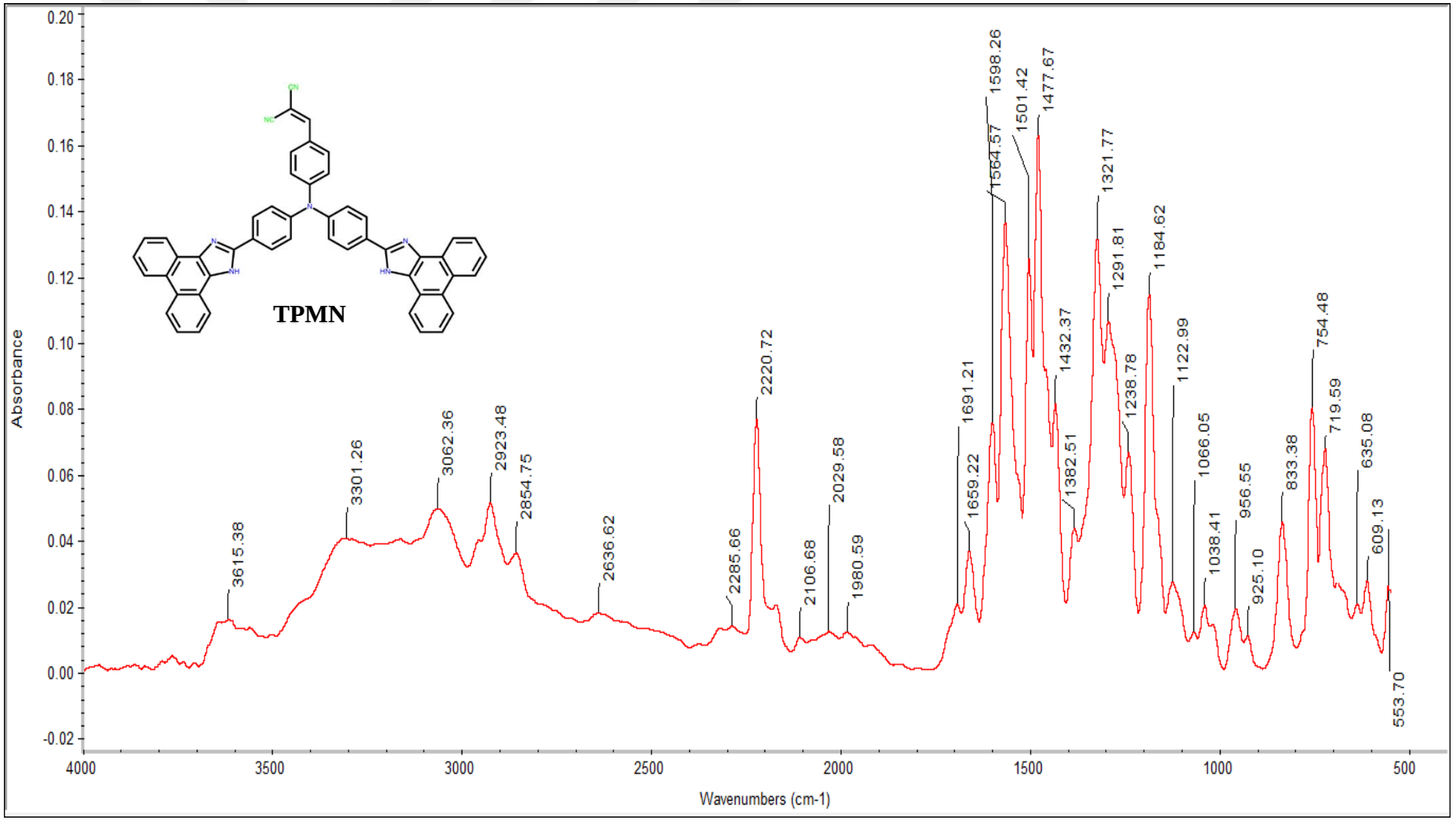

O
O
N
6
1.00
1.02
4.35
6.22
1.06
0.71
3.09
13.5 13.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0
f1 (ppm)

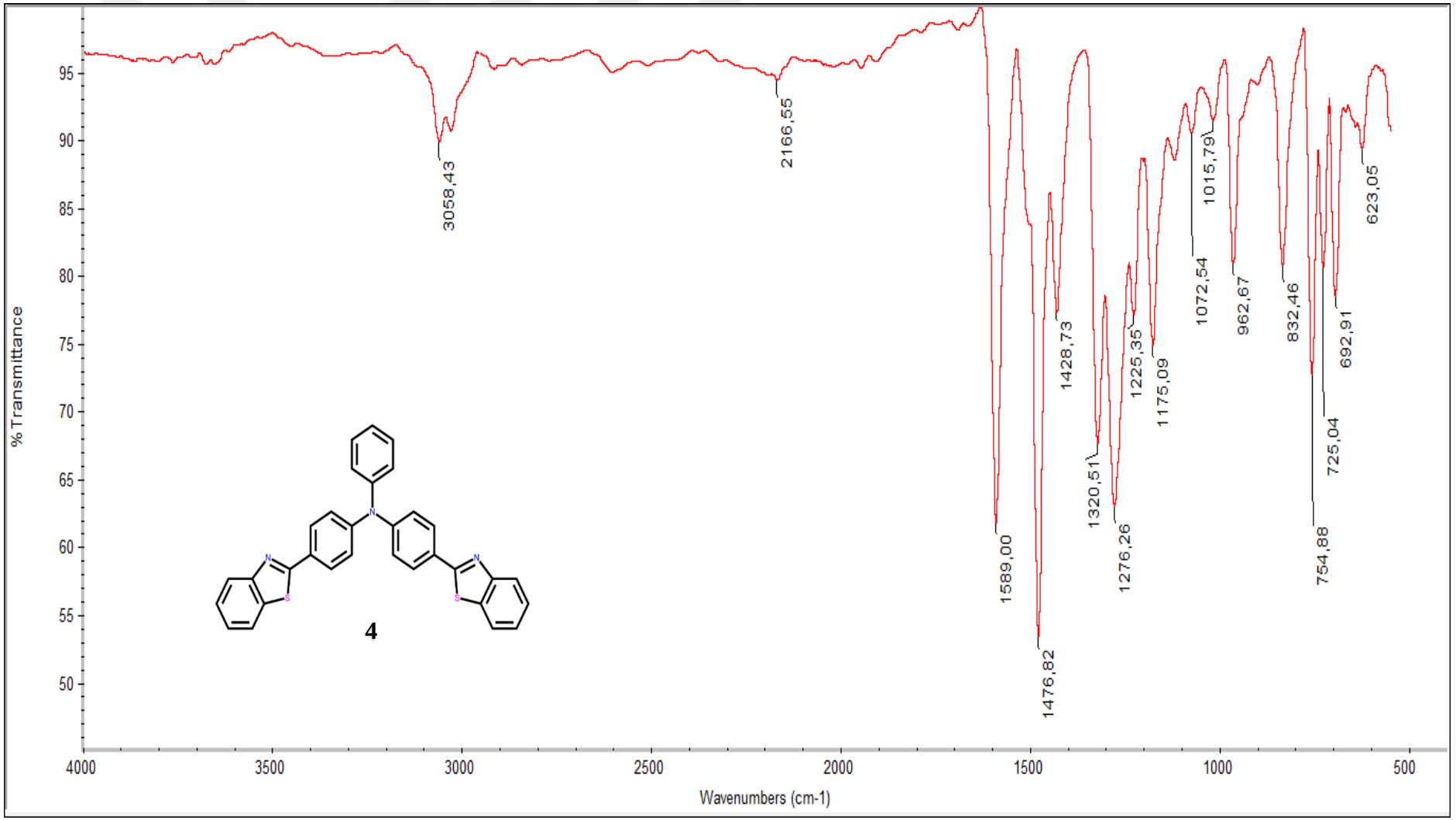

CN
CN
H2N
N
O
N
TPDM
1.05
1.12
4.10
6.05
1.14
1.11
1.93
3.00
10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (ppm)

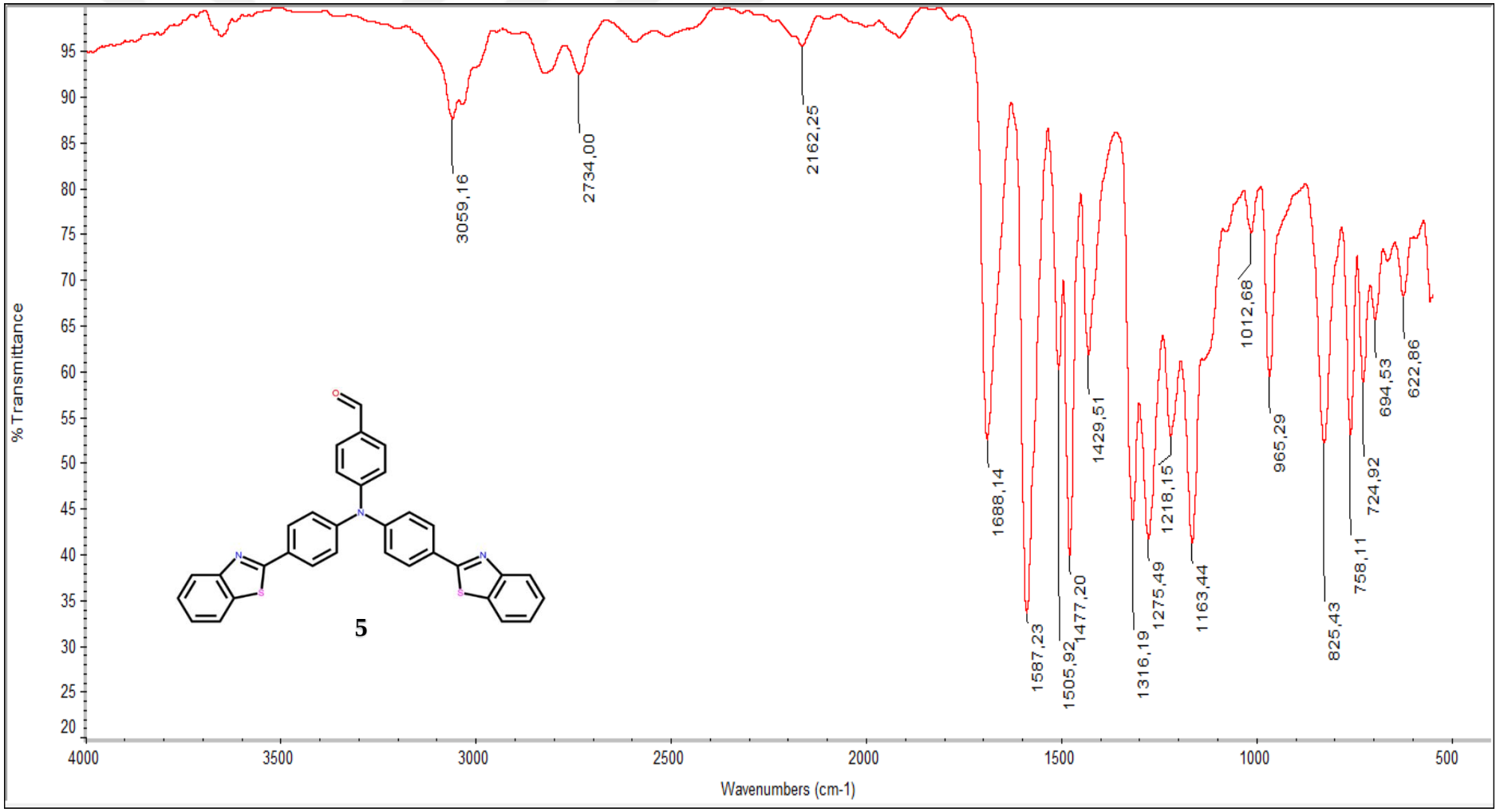

160.48
152.56
149.92
146.35
130.29
129.27
126.28
125.95
125.47
125.35
117.49
116.99
115.26
114.54
113.08
106.53
104.70
102.70
55.88
46.20
9.28
CN
CN
H2N
N
O
N
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
f1 (ppm)

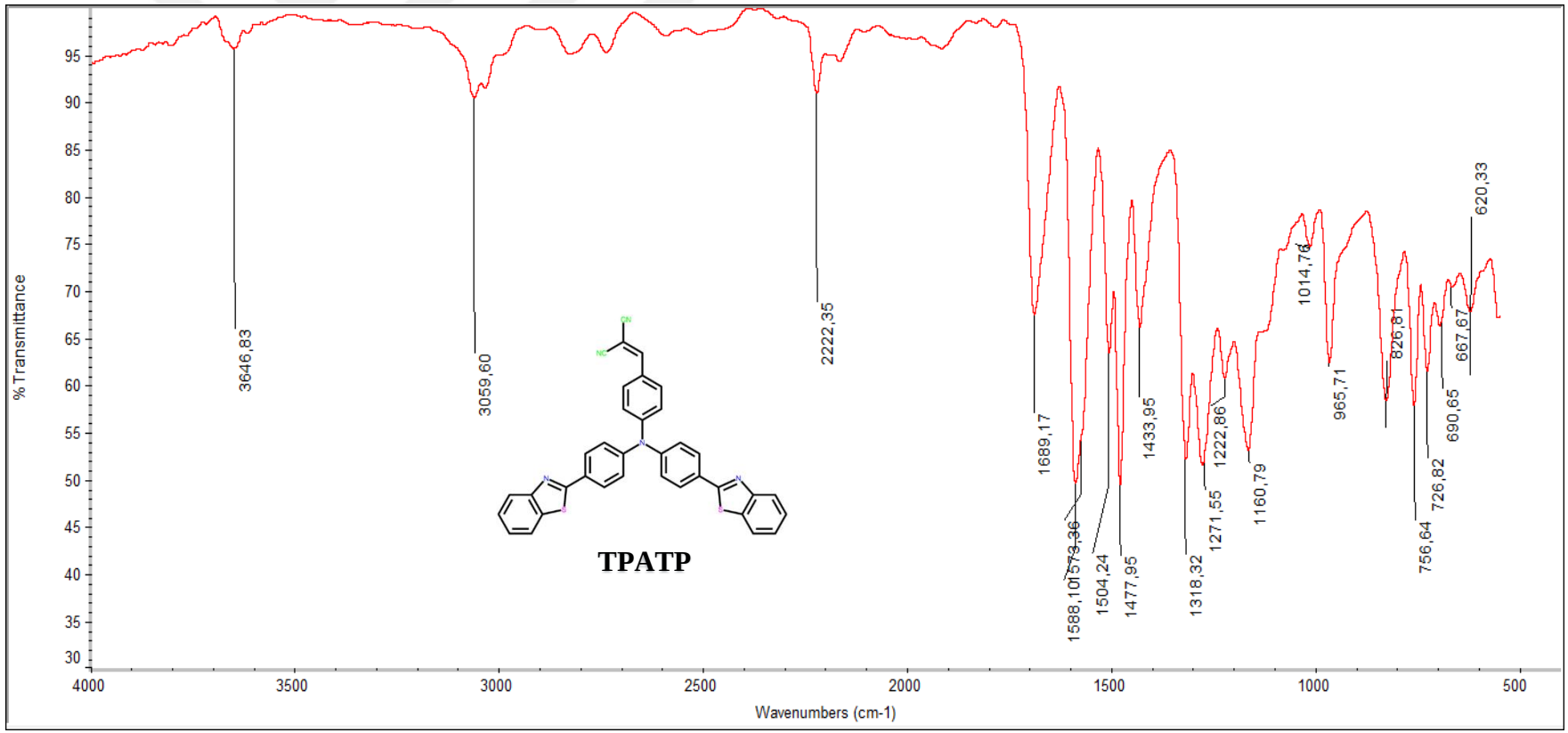
TPDM

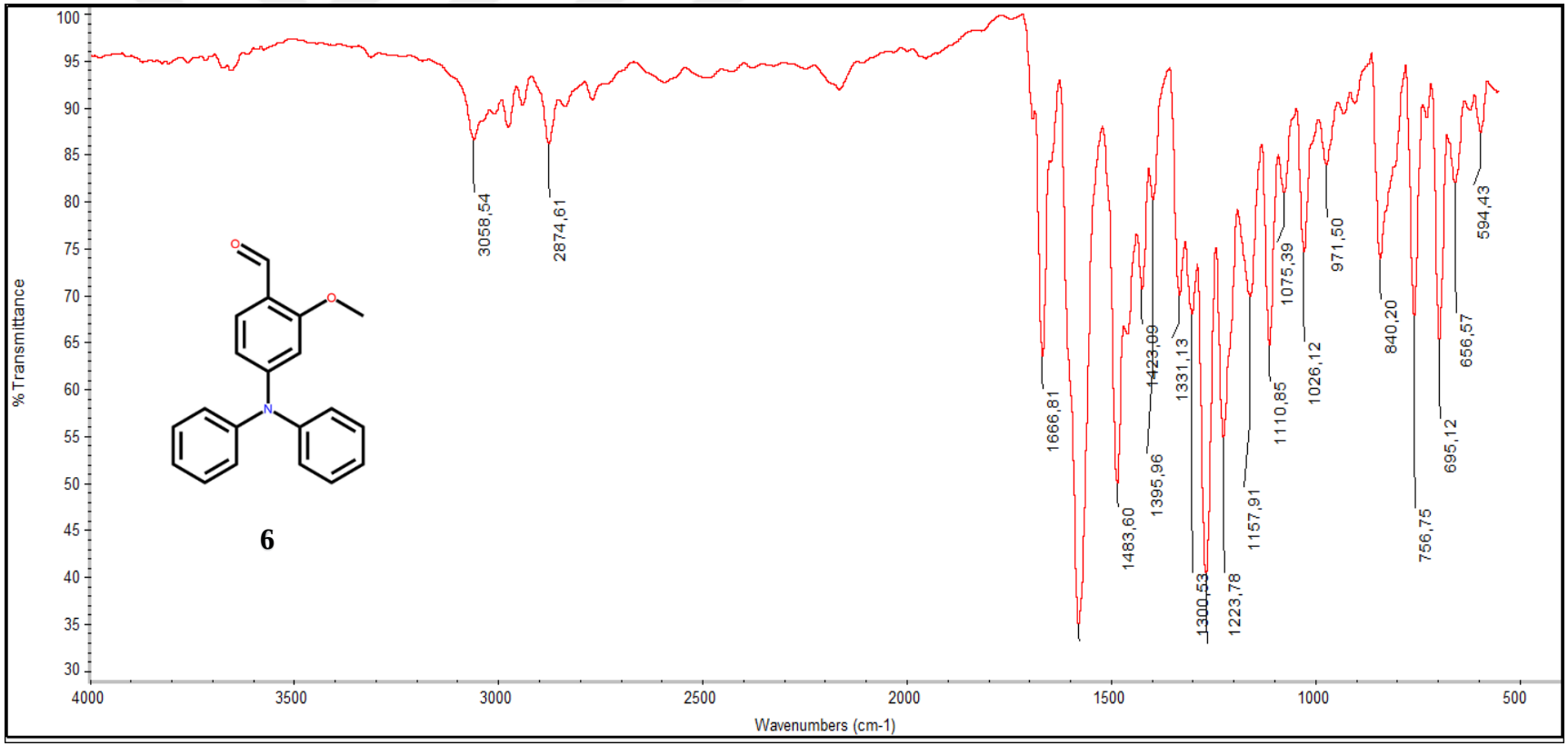

3
Absorbance
Wavenumbers (cm-1)
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
3642.30
3605.82
3066.46
2972.36
2927.70
2741.92
2691.57
2325.40
2167.57
2024.84
1660.27
1588.27
1500.29
1476.40
1428.93
1383.90
1319.74
1291.42
1191.50
1166.17
1128.04
1040.89
1016.54
954.74
826.91
753.40
717.77

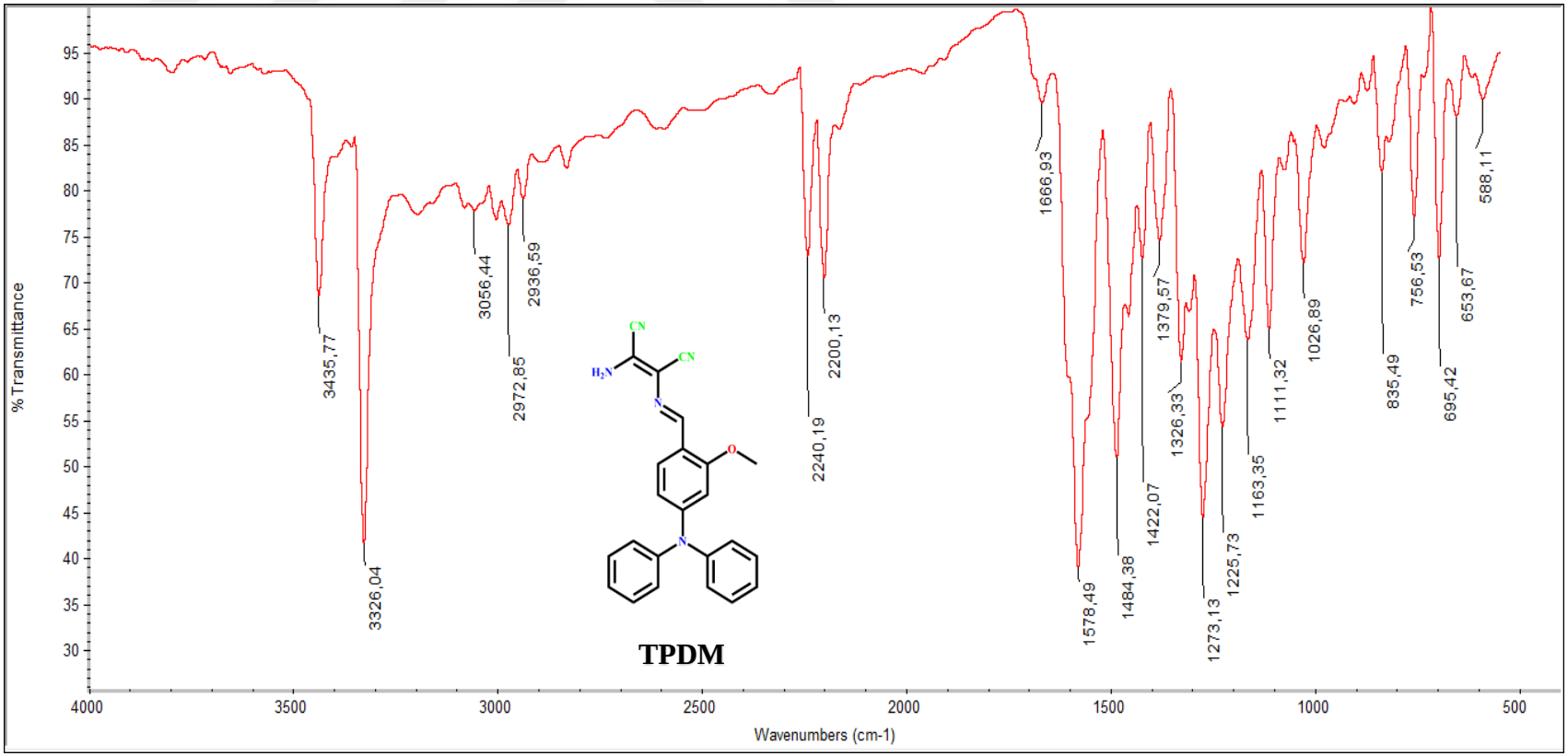

TPMN
Absorbance
Wavenumbers (cm-1)
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
-0.02
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
3615.38
3301.26
3062.36
2923.48
2854.75
2636.62
2285.66
2220.72
2106.68
2029.58
1980.59
1691.21
1659.22
1598.26
1564.57
1501.42
1477.67
1432.37
1382.51
1321.77
1291.81
1238.78
1184.62
1122.99
1066.05
1038.41
956.55
925.10
833.38
754.48
719.59
635.08
609.13
553.70


% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
3058,43
2166,55
1589,00
1476,82
1428,73
1320,51
1276,26
1225,35
1175,09
1072,54
1015,79
962,67
832,46
754,88
725,04
692,91
623,05
4


% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3059,16
2734,00
2162,25
1688,14
1587,23
1505,92
1477,20
1429,51
1316,19
1275,49
1218,15
1163,44
1012,68
965,29
825,43
758,11
724,92
694,53
622,86
5


% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3646,83
3059,60
2222,35
1689,17
1588,10
1573,36
1504,24
1477,95
1433,95
1318,32
1271,55
1222,86
1160,79
1014,78
965,71
826,81
756,64
726,82
690,65
667,67
620,33
TPATP


% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
3058,54
2874,61
1666,81
1483,60
1423,09
1395,96
1331,13
1300,53
1223,78
1157,91
1110,85
1075,39
1026,12
971,50
840,20
756,75
695,12
656,57
594,43
6


% Transmittance
Wavenumbers (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
3435,77
3326,04
3056,44
2972,85
2936,59
2240,19
2200,13
1666,93
1578,49
1484,38
1422,07
1379,57
1326,33
1273,13
1225,73
1163,35
1111,32
1026,89
835,49
756,53
695,42
653,67
588,11
CN
CN
H2N
N
O
N

TPDM

8. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Ahmet ÖZDEMİR
Uyruğu	**:**	
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	
Telefon	**:**	
Faks	**:**	
e-mail	**:**	

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Erbil Koru Anadolu Lisesi, Selçuklu, KONYA**	**2013**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Selçuklu, KONYA**	**2017**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Selçuklu, KONYA**	**2021**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

- Ozcelik, E., **Ozdemir, A.**, Tabakci, M., Erdemir, S., 2019, "Qualitative and Quantitative Detection of Zinc (II) ions in Aqueous Media by Rhodamine B Appended Calixarene", Poster Sunumu, 2nd International Environmental Chemistry Congress, Antalya, Türkiye

- **Ozdemir, A.**, Erdemir, S., 2019, "Sensitive and Selective Fluorometric Determination of Cyanide by Triphenylamine Derivative", Poster Sunumu, 2nd International Environmental Chemistry Congress, Antalya, Türkiye

- Ozdemir, A.**, Erdemir, S., 2020,** "Phenanthroimidazole and dicyanovinyl-substituted triphenylamine for the selective detection of CN^-: DFT calculations and practically applications" *J PHOTOCH PHOTOBIO A.* 390, 112328 (2020) (DOI: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112328)