



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL İYONLARININ FLUORİMETRİK VE KOLORİMETRİK TANINMASI İÇİN YENİ ORGANİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

EMRE ERDEM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2018

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METAL İYONLARININ FLOURİMETRİK VE KOLORİMETRİK OLARAK TANINMASI İÇİN GEREKLİ ORGANİK SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

EMRE ERDEM
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2018, 54 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Ahmet KOÇAK
Doç.Dr.Serkan ERDEMİR
Dr.Öğr.Üy. İlker AKIN

Yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip kemosensörlerin tasarımı ve geliştirilmesi son yıllarda aktif olarak araştırılmaktadır. İnsan sağlığı ve çevre için oldukça büyük etkilere sahip olan anyon ve katyonları algılayabilen kemosensörler kimyagerler, biyologlar, klinik biyokimyacılar ve çevre bilimciler gibi pek çok bilim insanının ilgisini çekmiştir. Bazı metal iyonları sinir impulslarının iletimi, kas kasılması ve hücre aktivitesinin düzenlenmesi gibi biyolojik proseslerde rol oynamaktadır. Hatta çeşitli metal iyonları bazı metalloenzimlere aittir. Bazı metal iyonlarının ise organizma için toksik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, metal iyonlarının belirlenmesinde sensör olarak kullanılabilecek yeni bileşiklerin sentezi oldukça önem arz etmektedir.

Bu çalışmada metal iyonların tanınmasında kullanılabilecek antrasen temelli iki yeni Schiff Bazı 1,2-bis(3-(Antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) ve N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) sentezlendi. Bileşiklerin yapıları ^{1}H, ^{13}C, APT, COSY NMR ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+} ve Pb^{2+} metal iyonlarını tayin etme yeteneği incelendi. Bileşik **5**'in koloritmetik olarak Fe^{3+} iyonuna karşı ve bileşik **7**'nin ise Hg^{2+} iyonuna karşı kolorimetrik tepki verdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: antresen, metal iyonu, Schiff Bazı, sensör

ABSTRACT

MS THESIS

THE PREPARATION OF NOVEL ORGANIC SENSORS FOR THE FLOURIMETRIC AND COLORIMETRIC DETECTION OF METAL IONS

Emre ERDEM

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMİSTRY

Advisor Title: Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2018, 54 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Assoc. Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Asst. Prof. Dr. İlker AKIN

The design and development of chemical sensors with high specificity and sensitivity is under active investigation in recent years. Chemosensors which has huge implications for human health and the environment and can detect anions and cations, have attracted the interest of many scientists such as chemists, biologists, environmental scientists and clinical biochemists. Some metal ions are involved in biological processes such as transmission of nerve impulses, muscle contraction and modulation of cell activity. Even various metal ions belong to certain metalloenzymes. Some metal ions are known to be toxic for the organism. Therefore, the synthesis of new compounds which can be used as sensor for the determination of metal ions is highly important.

In the present study, two new anthracene based Schiff Base derivatives, 1,2-bis(3-(anthracene-9-ylmethylene)aminopropoxy)benzene (**5**) and N-(9-anthracenylmethylene)-4-napthyl-2-thiazolamine (**7**) were synthesized for the determination of metal ions. Structures of compounds were confirmed by ^{1}H, ^{13}C, APT, COSY NMR ve FT-IR spectra. The sensing ability of synthesized compunds to determine metal ions Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+} ve Pb^{2+} was investigated. It was determined that compound **5** displays colorimetric response towards Fe^{3+} ion and compound **7** displays colorimetric response towards Hg^{2+} ion.

Keywords: anthracene, metal ion, Schiff Base, sensor

İTHAF: Bu tez çalışması babam Harun Raşit ERDEM'e ve kuzenlerim Çiğdem DÖNMEZ, Melahat DÖNMEZ, Murat DÖNMEZ'e ithaf edilmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Gerek çalışmalarım, gerekse farklı konularda benden emeğini, ilgisini, yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KOÇAK'a

Çalışmalarım sırasında desteğini hep hissettiğim, bilgisiyle, tecrübesiyle, yol göstericiliğiyle rehberim olan Doç. Dr. Sait MALKONDU'ya ayrıca gerek çalışmam sırasındaki gerek çalışmam sonrasındaki değerli yardımları için Doç. Dr. Serkan ERDEMİR'e

Son olarak bu çalışma süresince, desteklerini esirgemeyen, yoluma ışık tutan ve her zaman arkamda olan annem Ayla ERDEM'e ve ağabeyim Hüsnü ERDEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Emre ERDEM
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İTHAF……**vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **viiii**

SİMGELER VE KISALTMALAR……...**x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri 1
1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi……3
1.1.1.1 Schiff Bazı Sentez Reaksiyonları ...……4
1.1.2 Schiff Bazlarının Reaksiyonları ……...5
1.1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri……6
1.1.3.1 Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri……7
1.1.3.2 Schiff Bazlarının Cu (II) Kompleksleri……8
1.1.3.3 Schiff Bazlarının Ni (II) Kompleksleri……8
1.1.3.4 Schiff Bazlarının Mn(II) Kompleksleri……8
1.1.3.5 Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması…… 9
a) N-O Tipi Schiff Bazları……9
b) O-N-O Tipi Schiff Bazları……....9
c) O-N-S Tipi Schiff Bazları……10
d) N-N-O Tipi Schiff Bazları……...10
e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları……...10
f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları……11
1.2. Moleküler Sensörler……11
1.3. Fluoresans Spektroskopisi……12
1.3.1 Fluoresans Spektroskopisinin Teorisi……..12
1.3.1.1 Jablonski Diyagramı……...13
1.3.1.2 Titreşimsel Dinlenme……17
1.3.1.3 İç Dönüşüm……18
1.3.1.4 Sistemler Arası Geçiş……18
1.3.1.5 Enerji Transferi……...18
1.3.2 Fluoresansı Etkileyen Faktörler……...18
1.3.2.1 Yapısal Faktörler……18
1.3.2.2 Moleküler Katılık……...19
1.3.2.3 Sıcaklık ve Viskozite……..19
1.3.2.4 Çözücü……19
1.3.2.5 pH……...20
1.3.2.6 Çözünmüş Oksijen,Paramanyetikler ve Ağır Atomlar……...20
1.3.3 Işık Soğurumu……21
1.3.4 Fluoresans Uygulamaları……21

1.3.4.1 Anorganik Madde Analizleri…….21
1.3.4.2 Organik Madde Analizleri…….21

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 22

2.1. Literatür Araştırması 22

3. MATERYAL VE YÖNTEM..... 26

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller 26
3.2. Bileşiklerin Sentezi 26
3.2.1. 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen Bileşiğinin Sentezi……....26
3.2.2. 1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen Bileşiğinin Sentezi…….....27
3.2.3. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen Bileşiğinin Sentezi..28
3.2.4. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (7) Bileşiğinin Sentezi……..29
3.3. Sensör Bileşikler ve Metal İyonlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması……29

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 30

4.1. Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu 30
4.2. Spektrofotometrik Analizler 32
4.2.1.Uv-Vis Ölçümleri……....32
4.2.2.Fluoresans Ölçümleri……...35

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 336

5.1 Sonuçlar 336
5.2 Öneriler 336

KAYNAKLAR 337

EKLER 41

ÖZGEÇMİŞ 54

SİMGELER VE KISALTMALAR

APT	Attached Proton Test
^{13}C NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
$CDCl_3$	Dötero Kloroform
$CHCl_3$	Kloroform
COSY	Korelasyon Spektroskopisi
EN	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Dönüşümü Infrared Spektroskopisi
^{1}H NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
PET	Foto-indüklenmiş Elektron Transferi
PCT	Foto-indüklenmiş Yük Transferi

1. GİRİŞ

Geçiş metalleri ve ağır metal iyonları fizyolojik süreçlerde ve birçok alanda önemli roller üstlenirler. Bundan dolayı bu iyonların belirlenebilmesi için seçici kemosensörlerin tasarımı önemli bir konu haline gelmiştir.(Bissel ve ark., 1992). Sensör görevi yapan organik bileşikler birçok analitik aygıttaki ölçme sisteminin elzem bileşenleridir. Bu reaktifler çeşitli kromatografik metotlarda ayrıca optik ve elektrokimyasal sensörlerde kullanılırlar (Spichier-Keller, 1998). Metal iyon seviyelerini ölçmek için voltametri (Öztekin ve ark., 2011), indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (Liu ve ark., 2005), atomik absorpsiyon/emisyon spektrometresi (Gonzales ve ark., 2009) ve indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektrometresi (Becker ve ark., 2007) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu metotlarda düşük seçicilik, düşük hassasiyet, geç cevap alma ve anlık gözlem yapamama gibi sakıncaları beraberinde getirmektedir. Fluoresans metodu ise çevre, kimya, tıp, biyoloji alanında tercih edilen bir metot haline gelmiştir. Tercih edilme nedenlerinden birisi de diğer metotlara nazaran daha pratik bir metot olmasıdır. Metal iyon sensörlerinin çoğu metal ile sensör birbirine bağlandığında enerji/elektron transferi veya spin-orbital etkileşmesi aracılığıyla fluoresans söndürücü olarak görev yapmaktadır (Varnes ve ark. , 1972; Turel ve ark., 2009; Khatua ve ark., 2009; Chen ve ark., 2009). Ancak metal iyonları ile etkileştirildiğinde fluoresansta artışa neden olan sensör sayısı sınırlıdır. Bu çalışmada metal iyonlarının tayininde kullanılabilecek antrasen bazlı yeni schiff bazı türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen sensör moleküller PET sistemine dayalı olarak tasarlanmışlardır. Bu moleküllerin çözelti ortamında bir metal iyonunu kolorimetrik olarak tayin edebilme yetenekleri test edilmiştir.

1.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

Schiff bazları özel koşullar altında herhangi bir birincil amin ile aldehit veya ketonun kondenzasyon reaksiyonuyla oluşturulmaktadır. Yapısında C=N bağı bulundurmasından dolayı da “imin” ya da “azometin” bileşikleri olarak adlandırılırlar. Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazı iyi bir azot donör ligantıdır. Schiff bazları koordinasyon bileşiklerinin sentezi sırasında metal iyonuna bir veya birden fazla elektron çifti verebilmektedirler. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler

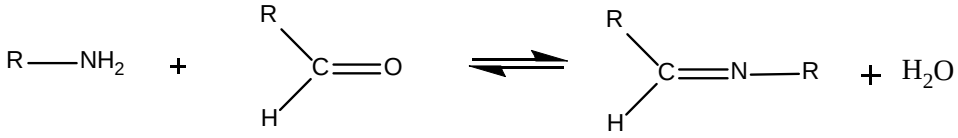
oluşturabilmesi için schiff bazının azometin grubuna yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup genellikle hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Schiff bazları biyolojik açıdan geniş bir uygulama alanı olan organik bileşiklerin çok önemli bir sınıfıdır. Bu uygulama alanlarına örnek olarak proteinler, görsel proteinler, enzimatik aldolizasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları verilebilir. Ayrıca bazı Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin antiviral, antibiyotik ve anti tümör aktiviteleri vardır ve bu bazlar bu aktivite nedeniyle biyolojik öneme sahiptirler (Çakır ve ark,. 2007).

Schiff bazları aminoasit sentezinde ara madde olarak ya da metal komplekslerinde ligant olarak kullanılırlar (Kumar ve ark,. 2013). Schiff bazı ligantları schiff bazı komplekslerinin sentezinde, metal iyonları ile dengeli kompleks oluşturabilme potansiyeline sahip oldukları için kimyada önemli yere sahiptirler (Garcia ve ark., 1985). Aktif ve iyi tasarlanmış bir Schiff bazı, alkollü bir çözücü ortamında primer amin ile aldehitin yoğunlaştırılmasıyla kolayca elde edilebilir (Yoon ve ark., 2003).

Schiff bazları iyi birer şelatlaşma ajanları olarak bilinirler ve kolayca hazırlanıp karakterize edilebilirler ancak analitik amaçlar için kullanılmazlar. Bu durumun sebebi sulu çözeltilerde çözünmemeleri ve asidik çözeltilerde kolaylıkla hidroliz olmalarıdır (In ve ark., 2008).

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu sonucunda N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları oluşmaktadır. Bu yapılar hidrolize karşı dayanıksızdır. pH ı düşük ortamlarda kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiklerine kolaylıkla ayrılabilmektedir. (Kurnaz, 2009). Reaksiyon iki yönlüdür ve dengeye ulaşması hızlı bir şekilde gerçekleşir (Şekil 1.1).



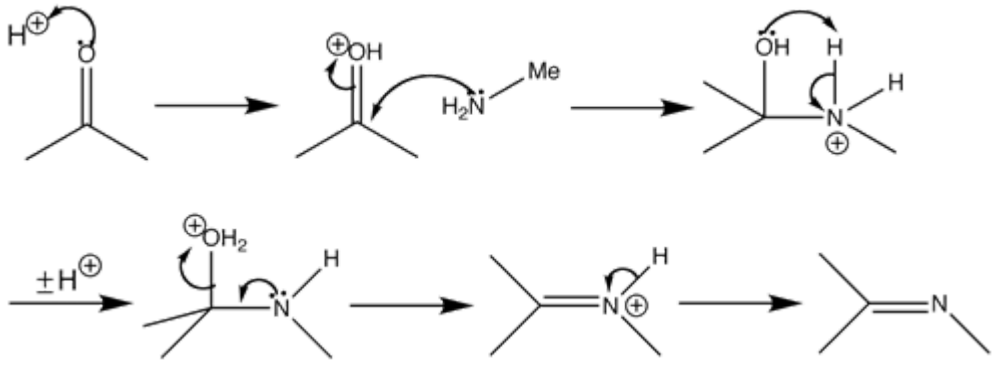
Şekil 1.1. Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon

N-alkil ve aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşur ve oluşum reaksiyonunun dengesi sulu çözeltilerde kaymaya yatkındır. Suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir.. α-

Pozisyonunda bir bağlı grubu olmayan aldehit yapıları (formaldehit gibi) genellikle aminlerle yer değiştirme (kondensasyon) reaksiyonu vermezler. Bunun sebebi başlangıçta oluşan iminlerin sonradan dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar gidebilmeleridir. Tersiyer alkil grupları olan aminler ise alifatik aldehitler ile kondenzasyon reaksiyonu verirler. α-Pozisyonunda dallanmış halde bulunan alifatik aldehitler ile aminlerin kondensasyon reaksiyonu yüksek bir verimle gerçekleşir. Tersiyer alifatik aldehitlerden oda sıcaklığında oluşan imin kantitatif miktarlarda olmaktadır. Aromatik aldehitlerin vermiş olduğu kondensasyon reaksiyonunda ortamda bulunan suyun çoğu kez uzaklaştırılmasına gerek kalmamaktadır, kondensasyon reaksiyonu rahat bir şekilde gerçekleşmektedir. İmin oluşturma konusunda ketonların aktiflikleri aldehitlerden daha azdır. Asit katalizli ortamda reaksiyon sıcaklığının yüksek ve reaksiyon süresinin uzun olduğu durumda ortamdaki su uzaklaştırılarak Schiff bazı elde edilme reaksiyonunun verimi yüksektir (Değirmencioğlu., 2010).

1.1.1 Schiff Bazlarının Sentezi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin reaksiyonuyla oluşan Schiff bazlarının sentezi iki basamaklı bir reaksiyonla gerçekleşmektedir (Şekil 1.2). İlk basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyon reaksiyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Ayrılma basamağı olan ikinci basamakta ise oluşan ara üründen 1 molekül su ayrılması sonucunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizmaya benzer yollarla Hidrazonların semikarbazonların ve oksimler gibi yapılar da oluşmaktadır (Özbülbül, 2006) .



Şekil 1.2. Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon

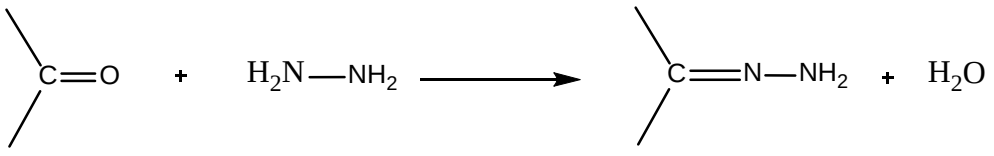
Kondensasyon reaksiyonunu etkileyen faktörler şunlardır Çözeltinin pH'sı, karbonil ve amin bileşiklerinin sterik ve elektronik etkileri. Kuvvetli asidik çözeltilerde amin protonlanır bu yüzden nükleofil olarak görev yapamaz ve reaksiyon ilerlemez. Çok bazik reaksiyon koşullarında ise, ortamda karbinolamin hidroksil grubunun eliminasyonunu katalizleyecek kadar proton olmadığından dolayı reaksiyon durur. Aldehitin reaksiyon merkezi ketonunkine göre daha az sterik engelli olduğundan, Schiff bazı kondensasyon koşullarında aldehitler genelde ketonlardan daha hızlı reaksiyon verir. Dahası, ketonlarda bulunan ekstra metil grubu karbonil karbonunun elektron yoğunluğunu artırır ve aldehitle kıyaslandığında keton daha az elektrofilik özellik gösterir (Raeisaenen, 2010).

1.1.1.1. Schiff Bazı Sentez Reaksiyonları

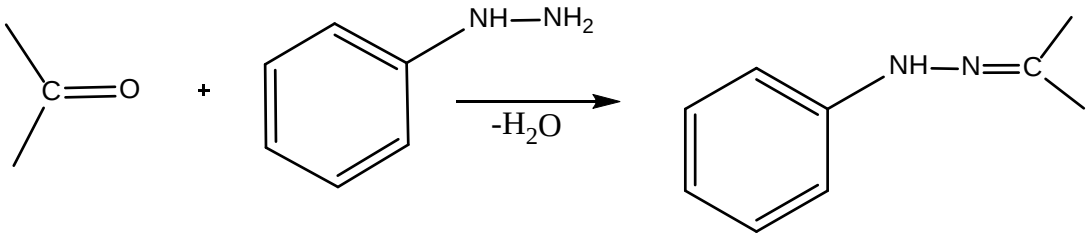
a) Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. (Adıgüzel, 2011)



b) Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile olan reaksiyonu sonucunda schiff bazları elde edilir (Adıgüzel, 2011).

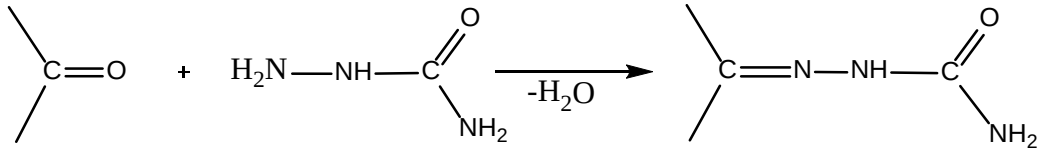


Hidrazin Hidrazon



Fenil Hidrazin Fenil Hidrazon

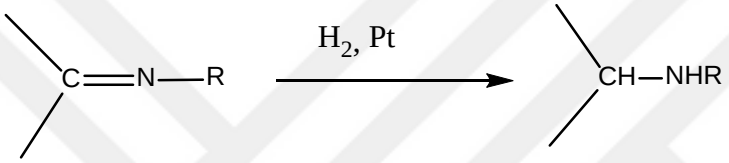
c) Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir (Adıgüzel, 2011).



Semikarbazit Semikarbazon

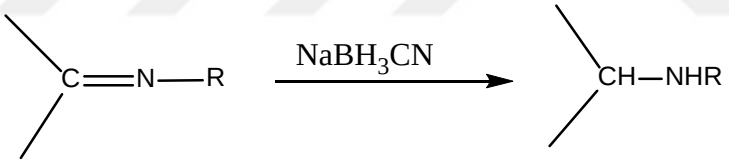
1.1.2 Schiff Bazlarının Reaksiyonları

a. İmin yapılarına hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur. Katalizör olarak Platin veya nikel kullanılmaktadır. (Şekil 1.3.) (Baran, 2009).



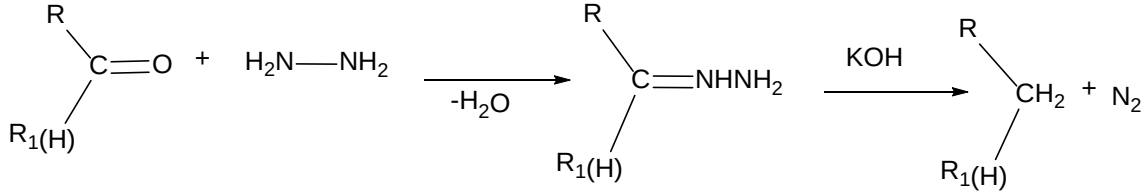
Şekil 1.3. İmin bileşiklerinden sekonder amin sentezi

b. İmin bileşiklerinin metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) varlığında indirgenmesi sonucu ikincil amin oluşur (Şekil 1.4.) (Baran, 2009).



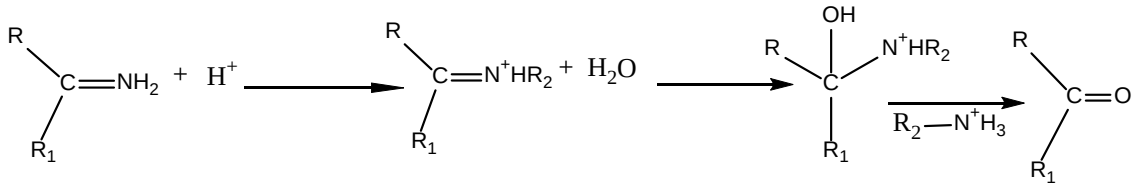
Şekil 1.4. İmin bileşiklerinden siyanoborhidrür varlığında ikincil amin eldesi

c. Bir aldehit veya keton bileşiğinin, hidrazin ve bir baz ile muamele edilmesi sonucu Schiff Bazı oluşur. Ortam sıcaklığı yaklaşık 200 ^{0}C dir. Bu reaksiyona Kishner İndirgenmesi denir ve reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur (Şekil 1.5.) (Baran, 2009).



Şekil 1.5. Kishner İndirgenmesi

d. Asidik ortamda Schiff Bazlarının hidroliz edilmesi sonucunda karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur (Şekil 1.6.) (Baran, 2009).



Şekil 1.6. Schiff Bazlarının Asidik Ortamda Hidrolizi Sonucu Amonyum İyonu ve Karbonil Grubu Oluşumu

1.1.3. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

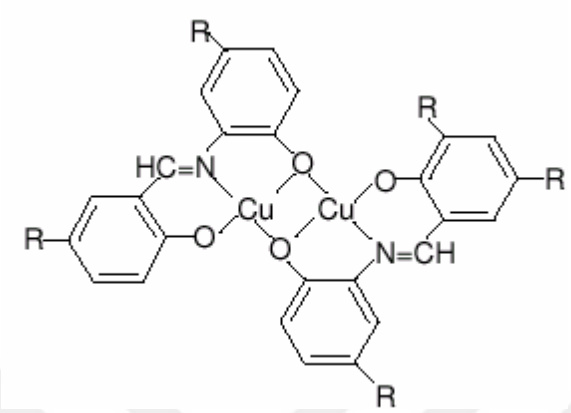
Metallerle kompleks oluşturabiliyor olması C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisidir. Ancak C=N grubu metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilecek kadar yeterli bazlığa sahip değildir. Bu grubun kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde ek olarak kolayca hidrojen atomu verebilecek bir yan grup bulunmalıdır. Bu yan grup hidroksil grubu ise metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirebilir. Metal iyonları, karbonil grubunun primer aminlerle kondensasyon sonucu oluşturduğu bileşiklerle etkileşirler ve oluşan ürünleri bir kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirirler (Özbülbül, 2006).

Koordinasyon bileşikleri sentez reaksiyonlarında ligand olarak kullanılabilen Schiff bazlarıyla alakalı birçok çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalarda çeşitli kompleksler elde edilmiştir. Yapılarında oksokrom gruplar bulunduran schiff bazlarından renkli metal kompleksler elde edilmiş ve bu ürünler boya endüstrisinde pigment boyar maddesi olarak kullanılmışlardır. Schiff bazlarının bazı komplekslerinde anti kanser aktivitesi görülmektedir bu yüzden bu tip yapılar tıp dünyasında gün geçtikçe daha önemli hale gelmekte ve bu yapıların kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Özbülbül, 2006).

Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler ile ilgili çalışmalar literatürlerde oldukça fazladır. Aminlerin veya karbonil bileşiklerinin, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilmeleri için beşli ya da altılı şelat oluşturabilecek bir yapıda olmaları gerekir. Metallerin şelat oluşturabilmesi birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak kompleks bileşiklerinin özelliklerinde değişiklik görülebilmektedir. Kompleksin kararlılığını etkileyen faktörler arasında kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilim bulunmaktadır. Ayrıca bu tip komplekslerin kullanıldığı yerler

arasında tarım endüstrisi, polimer endüstrisi yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisi de bulunmaktadır (Costamagna ve ark., 1992).

Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülmektedir. (Şekil 1.6.)



Şekil 1.6. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali

Gölcü ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada yeni polidente Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) kompleklerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Gölcü ve ark., 2005).

1.1.3.1 Schiff Bazlarının Zn(II) Kompleksleri

Schiff Bazlarının Zn(II) Komplekslerinin antibakteriyel aktiflik gösterdikleri bilinmektedir bu yüzden bu komplekslerle ilgili deneysel çalışmalar devam etmektedir. Zn^{+2} iyonunun birçok biyolojik proseste çok önemli bir rolü vardır. Bilinen çinko enzimlerinin sayısı yaklaşık yirmi tanedir. Birçok çinko enzimi hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu reaksiyonlarda Zn(II) iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olmakta ve koordinasyon geometrilerinin yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıda olduğu görülmektedir (Tümer, 2000).

Zn(II) iyonlarının elektron dizilimi d^{10} sistemindedir bundan dolayı sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıda ve sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluştururlar (Baran, 2009).

1.1.3.2. Schiff Bazlarının Cu(II) Kompleksleri

Schiff bazlarının Cu(II) kompleksleri ile ilgili yapılan ilk çalışmalar 1930 lu yıllara dayanmaktadır. Bakır kompleksleri antibakteriyel aktiflik göstermekte

olduklarından bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. (Taylor, R., Kennard, O., 1983) Cu(II) iyonları kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler verebilirler. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinin yapılarının, kare düzlem veya tetrahedral yapıda olup olmadığını anlamak için manyetik süsseptibilite ölçümleri yapılmaktadır. Fakat Cu(II) iyonlarının elektron dizilimş d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki durumda da paramanyetik özellik gösterir. Bu yüzden manyetik süsseptibilite ölçümleri bir yarar sağlamaz. Literatürde yapılan çalışmalarda kare düzlem trans N_2O_2 tipinde olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerin oluşabildiği görülmüştür (Knoch, R., ve ark, 1990).

Tetrahedral geometri, Cu(II)'nin büyük hacimli ligandlarla oluşturduğu katı haldeki komplekslerinde görülmektedir (Baran, 2009).

1.1.3.3 Schiff bazlarının Ni(II) Kompleksleri

Schiff bazlarının çok dişli yapılarının Ni(II) komplekslerinde birçok yükseltgenme basamağı görülebilmektedir. (Mondal, N., ve ark., 2001, Berkessel, ve ark., 1996) Farklı yükseltgenme basamağına sahip olan bu tür komplekslerin redoks enzim sistemlerinde ve biyoorganik kimyadaki rolleri önemlidir(Mondal, N., ve ark.,2001, Lanchester, 1988) ve biyolojik sistemlerin aktif yönleri için temel modeller sağlayabilmekte(Parashar, ve ark., 1988, West, ve ark., 1993) veya katalizör olarak davranabilmektedir.(Beley, ve ark., 1986, Kimura, ve ark., 1994) Ni^{+2} komplekslerinin elektron dizilimi d^8 sistemindedir ve sp^3 hibritleşmesi yapması yoluyla tetrahedral; dsp^2 hibritleşmesi yapması yoluyla kare düzlem; ya da sp^3d^2 hibritleşmesi yapması yoluyla oktahedral yapıda olabilmektedir. Kompleksin hangi tür geometriye sahip olduğunu belirlemek için elementel analiz, manyetik süsseptibilite ve X-ışınları kullanılabilir (Baran, 2009).

1.1.3.4. Schiff bazlarının Mn(II) Kompleksleri

Mangan iyonlarının birçok mikroorganizmalarda, bitkilerde, hayvanlarda biyolojik redoks enzim sistemlerinde önemli bir rolü vardır ve bu iyonlar kimi durumlarda katalizör işlevi görebilmektedir.(Wieghardt, 1989, Nakamura, ve ark., 2001) Mangan iyonları birçok yükseltgenme basamağına sahiptir.(Nakamura, ve ark., 2001) Mn^{+2} iyonlarının elektron dizilimi d^5 sistemindedir ve oluşturduğu kompleksler sp^3 hibritleşmesi yapması yoluyla tetrahedral veya sp^3d^2 hibritleşmesi yapması yoluyla

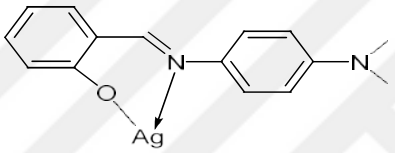
oktahedral yapıda olabilir. Kompleksin yapısının ne olduğunu belirlemek için elementel analiz ve manyetik ölçümler yapılabilir (Baran, 2009).

1.1.3.5. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleksler sınıflandırması yapılırken dikkate alınan husus, bileşiğin sahip olduğu donör atomlardır. N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olan atom donör metal kompleksleri en çok görülen metal kompleksleridir. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal kompleksleri aşağıdaki gibidir (Erk ve Baran, 1990).

a) N-O tipi Schiff Bazları

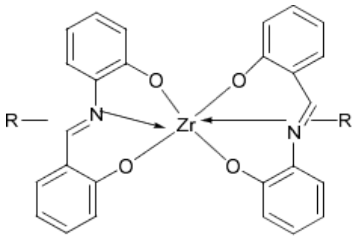
Salisilaldehit ile p-N,N'-dimetilanilinin reaksiyonu sonucu N-O tipindeki Schiff bazı çift dişli bir liganddır ve Ag^{+} iyonu ile oluşturmuş olduğu kompleks 1:1 oranındadır. (Şekil 1.7.) (Erk ve Baran, 1990).



Şekil 1.7. N-O tipi Schiff bazları

b) O-N-O tipi Schiff Bazları

o-Hidroksianilin ile salisilaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı üç dişli bir liganddır. Zirkonyum ile oluşturduğu kompleks 2:1 oranındadır. Yukarıdaki reaksiyon sonucunda oluşan yapı ile zirkonyumun oluşturduğu komplesin tahmin edilen geometrisi aşağıda görülmektedir. (Şekil 1.8.) (Nath ve Yadav, 1995)

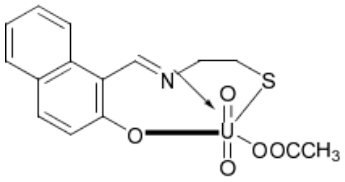


Şekil 1.8. O-N-O tipi Schiff bazları

c) O-N-S tipi Schiff Bazları

2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolün reaksiyonu ile oluşanSchiff bazı üç dişli bir liganddır ve bazik özellik taşımaktadır. O-N-S tipi Schiff bazlarına

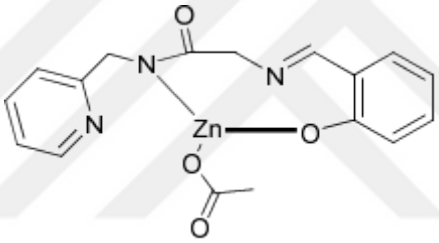
yukarıdaki reaksiyon sonucu oluşan yapı verilebilir. (Şekil 1.9.) (Syamal ve Singhal, 1981)



Şekil 1.9. O-N-S tipi Schiff bazları

d) N-N-O tipi Schiff Bazları

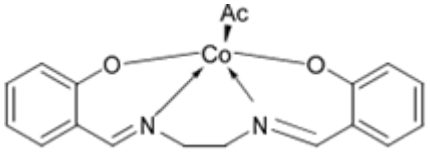
N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnek olarak N-(glisil)-α-pikolilamin ile salisilaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan N-(salisilideniminoaset)-α- pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile kompleks oluşturması sonucu oluşan şelat verilebilir. (Şekil 1.10.) (Yüksel ve Bekaroğlu, 1982)



Şekil 1.10. N-N-O tipi Schiff bazları

e) O-N-N-O tipi Schiff Bazları

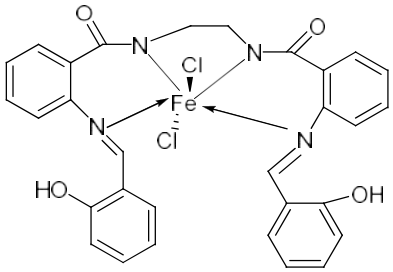
Bu grupta sübstitüe salisilaldehitten oluşan Schiff bazları bulunmaktadır. O-N-N-O tipi Schiff Bazlarının en bilinen üyesi salendir. Salen Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyonu sonucu oluşur ve Co(II) ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleks yapısını oluşturur. Bu bileşiklerin neredeyse tamamı dört dişli liganddır ve d grubu elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleks oluşturabildikleri görülmüştür (Şekil 1.11.) (Fontaine ve ark., 1994).



Şekil 1.11. O-N-N-O tipli Schiff bazları

f) N-N-N-N tipi Schiff Bazları

N-N-N-N tipi Schiff bazlarına örnek olarak N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitin reaksiyonu ile oluşan N,N'bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin ile Fe^{+2} nin oluşturduğu kompleks verilebilmektedir.(Şekil 1.12.) (Okur ve Bekaroğlu, 1981)



Şekil 1.12. N-N-N-N Tipli Schiff Bazları

1.2. Moleküler Sensörler

Moleküler sensörler supramoleküler kimyanın dallarından biridir ve anahtarlar, motorlar ve diğer makroskopik cihazların hareketlerini taklit etmek ya da aynen yapmak için minyatürize edilmiş moleküler cihazlardır (Rurack ve Resch –Genger, 2002). Bu tür moleküllerde uyarılmış veya uyarılmamış hallerden kastedilen durumlar molekülün lüminesans, manyetik veya elektronik özellikleridir. İyonlar, moleküller ve ışık gibi dış etkenlerin ayarlanmasıyla bu özelliklerde büyük değişimler gösterirler (Fabbrizzi ve ark., 1999).

Bir sensör maddenin en yaygın tanımı şudur; "Bir şeyin hissedilebilmesini, yani bilginin bir formdan bizim anlayabileceğimiz uygun diğer bir forma dönüştürülmesini sağlayan yapılardır". Sentetik sensörlere "kemosensörler" denir ve bunların birçoğu biyolojiyle ilgili bileşikler ve biyospesifik hedefe bağlı moleküller olduğu için biyosensörler olarak adlandırılırlar. Sensör maddeler iki fonksiyona sahiptir. Bunlardan ilki yüksek seçicilik göstererek hedef ile etkileşmek, benzer yapıdaki diğer nesnelerin ve problanmış var olan sistemin özelliklerinin tanınmasını sağlamaktır. Bu kısımdan sorumlu olan yapıya "tanınma birimi'' veya "reseptör'' adı verilmektedir. Sensör maddelerin fonksiyonlarındanbir diğeri ise bu etkileşim sonucunda sağlanan sinyalin görülmesini sağlamaktır. (Bojinov ve ark., 2011).

Moleküler reseptörlerin tanımı "İki ya da daha çok türün bağlanmasına yol açan, moleküler arası etkileşimlerin bazıları yoluyla seçici olarak iyonik veya moleküler substratlara bağlanabilen kovalent bağlı organik yapılardır". Yapay reseptör kimyası, "Geçiş metal iyonları dışında tüm substrat tiplerine; katyonik, anyonik, organik,

inorganik veya doğal biyolojik yapıda nötral türleri de inceleyen genelleştirilmiş koordinasyon kimyasıdır.'' şeklinde tanımlanır. Reseptörlerin dizaynında kovalent olmayan kuvvetler hesaba katılırsa yüksek tanınma elde edilebilir. Bu yüzden dizayn prensipleri istenilen konak-konakçı kompleksinin sağlamlığını artırmak için kullanılan birçok faktör ile istenilen moleküller arası etkileşimlere ulaşmak amacıyla uygulanır (Beer ve ark., 1999).

Algılama fonksiyonu moleküler seviyede gerçekleşir ve moleküldeki sinyal veren grup ve bağlanma alanının birleşmesi ile başarılır. Sinyal veren grup, host-guest etkileşmesi ile değiştirilen elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklere sahip olması ile seçilir. Ortamdaki diğer misafir moleküllerin miktarını ölçmek için bu elektrokimyasal veya spektroskopik çıktılar kullanılabilir. Fluoresans olgusu temeline dayanan sensörler en yaygın türdeki optik sensörlerdir (De Silva ve ark., 1997). Hem nötr hem de iyonik halde bulunan türlerin konsantrasyonlarını belirleyebilmek için fluoresans kullanılmıştır. Analitin doğrudan belirlenmesi için fluoresans özellik göstermesi gereklidir, analitin flüoresans özellik göstermediği durumlarda yapının fluoresans ışıma ya da sönümleme yapabilen bir kompleks yapısının sentezi ile analitin belirlenmesi yapılabilir. Fluoresans algılaması yoluyla analitlerin yüksek hassaslıkta belirlenmesi sağlanır ve özel olarak dizayn edilen flüoresans yapıdaki sensörler sayesinde yüksek bir seçicilik gösterir (Bojinov ve ark., 2011).

Moleküler sensörlerde sinyal veren kısım, fluorofordur. Optik sinyal fluoroforun fotofiziksel özelliklerinin değişimi olarak ifade edilir ve içindeki bilgiyi değiştiren sinyal dönüştürücü olarak rol oynar. İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere "iyonofor" maddeler denir. Eğer bir iyonofora fluoresans grup dahil edilirse oluşan bileşiğe "fluoroiyonofor" denir (De Silva ve ark., 1997).

Fluoresans sensörler hassaslık, seçicilik, tepki zamanı, yerel gözlemleme ve güvenlik açısından diğer metotlardan üstündür. Fluoresans sensörlerin dizaynı analitik kimya, klinik biyokimya ve tıp alanında aldığı büyük talep olduğundan dolayı oldukça önemlidir. H^+, L^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} gibi katyonik yapılar, halojenürler, sitratlar, karboksilatlar, fosfatlar gibi anyonik yapılar, şeker, glikoz gibi nötr haldeki moleküller ve O_2, CO_2, NO gibi gaz moleküllerini ihtiva eden sayısız kimyasal ve biyokimyasal analit fluoresans metoduyla belirlenebilir (Bojinov ve ark., 2011).

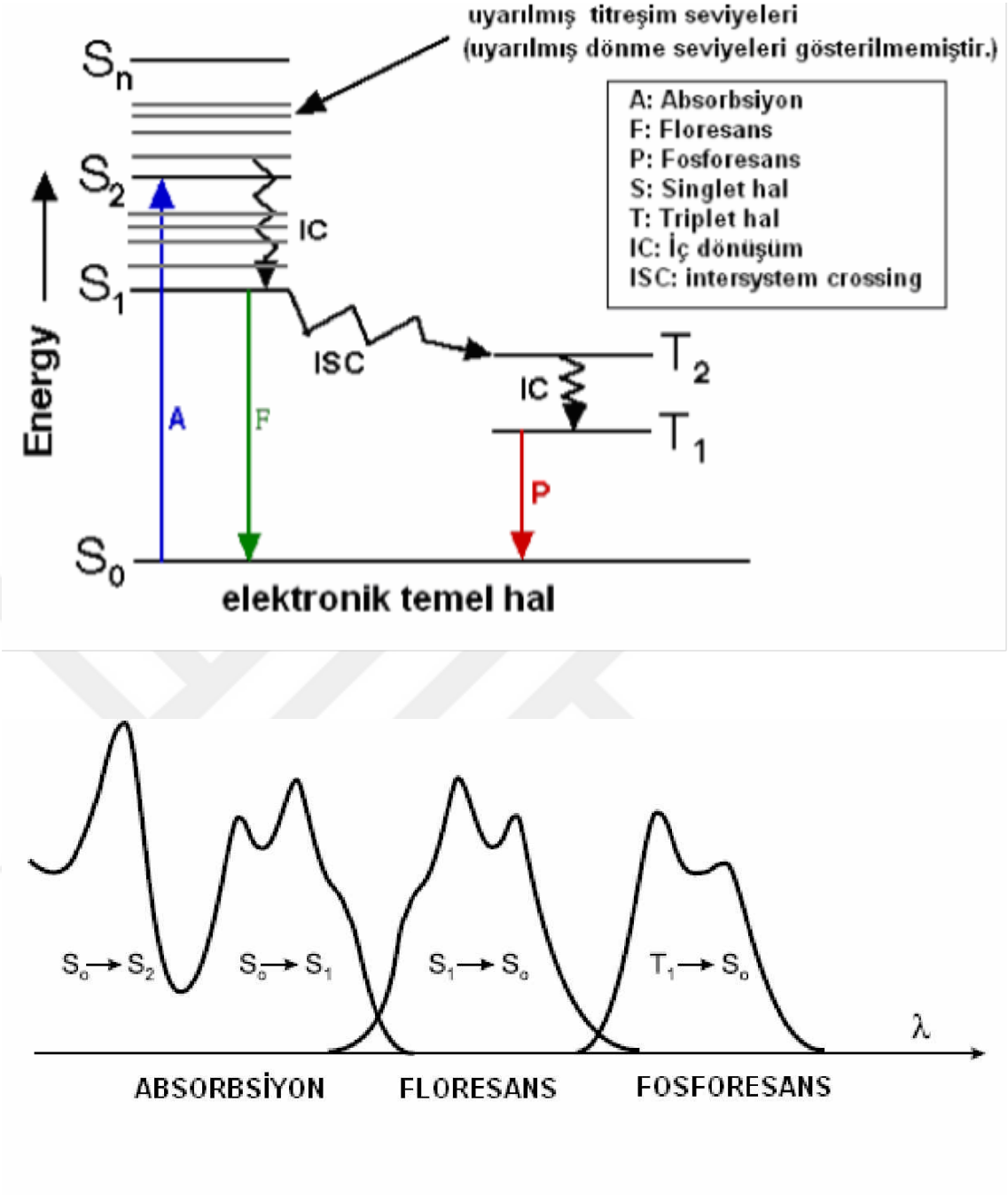
1.3. Fluoresans Spektroskopisi

1.3.1. Fluoresans Spektroskopisinin Teorisi

Işık absorbsiyonu ‘’fotonların bir molekül tarafından soğurulması’’ olarak tanımlanmaktadır. Işık absorbsiyonu olayı sonucunda molekülün elektronları uyarılarak temel halden bir üst enerji seviyesine geçerler. Uyarılmış elektronlar bir üst enerji seviyesinde yaklaşık 10^{-9} saniye kaldıktan sonra enerjilerini ortama aktararak kararlı durum olan temel enerji seviyesine geri dönerler. Uyarılmış molekül temel enerji seviyesine dönerken enerjisini ortama radyasyonlu (ışık ile) ya da radyasyonsuz olarak aktarır. Uyarılmış haldeki yapının enerjisini ışık ile ortama yayması olayına “fotolüminesans’’ ya da “lüminesans’’ denilmektedir. Uyarılmış haldeki yapının enerji seviyesinin haline göre ise lüminesansa “fluoresans’’ ya da “fosforesans’’ denilmektedir.(Rendell, 1987)

1.3.1.1. Jablonski Diyagramı

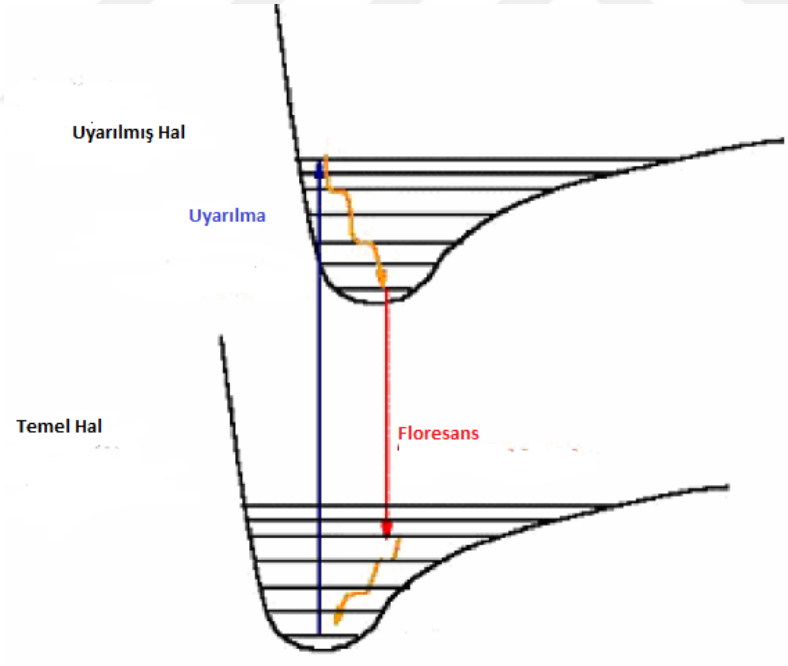
Fluoresans ve fosforesans mekanizmaları ile ilgili ilk çalışmalar Aleksander Jablonski tarafından yapılmıştır. Aleksander Jablonski çalışmları sonucunda fluoresans ve fosforesans mekanizmaları ile ilgili bir diyagram önermiştir. Jablonski diyagramına göre temel seviyede olan bir organik molekül singlet temel elektronik durumda bulunmakta, singlet temel elektronik durum S_0 olarak adlandırılmaktadır. Molekül uyarılmış singlet duruma geçtiği zaman yüksek enerjili orbitalde bulunan bir elektron ile düşük enerji orbitalinde bulunan başka bir elektronun spin yönelimleri zıttır. Bu tür elektronlara “Çiftlenmiş Elektronlar” denilmektedir. Işık ile uyarılmış olan bir aromatik organik molekülün birinci uyarılmış singlet elektronik durumdan ışıma yapması ‘’fluoresans’’ olarak adlandırılmaktadır. Zıt yönelimli elektronların yönelimleri singlet uyarılmış durumdan singlet temel duruma dönerken değişmezken triplet durumda değişmektedir. Paulinin Dışlama İlkesine göre aynı spin yönelimindeki iki elektronun birlikte bulunması imkânsızdır. Bu durumda elektronlar çiftlenmiş halde olduklarından fluoresansda geçişler meydana gelir. Triplet durumda ise bu elektronlar aynı spin yönelimine sahip yani “çiftlenmemiş” halde bulunabilirler. Triplet seviyeden görülebilen ışımalara “fosforesans’’ denilmektedir (Gülçür, 2006).



Şekil 1.13. Jablonski Diyagramı

Yukarıdaki şekilde S_0 S_1 ve S_2 ile gösterilen seviyeler 1. ve 2. uyarılmış elektronik seviyelerdir. Fluorofor fluoresans özellik gösteren molekülü tanımlar ve elektronik enerji seviyesinin 0.,1.,ve 2.,… enerji seviyesinden birinde bulunabilir. Elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişler dik olmaktadır ve bu geçişler yaklaşık 10^{-5} saniye gibi bir sürede gerçekleşmektedir. Molekülün uyarılmış hale bu kadar kısa bir sürede geçmesi çekirdek koordinatlarını değiştirmez. Molekülün uyarılmış hale 10^{-5} saniyede geçip çekirdek koordinatlarının değişmemesi durumu "Frank-Condon Yasası''

olarak adlandırılmaktadır. Molekülün uyarılması 10^{-5} saniyede gerçekleştiğinden singlet uyarılmış hali gösteren diyagram temel haldeki ile tam simetrik duruma gelemez. (Şekil 1.14.). Molekülün temel halden uyarılması ilk singlet halin temel enerjisi ile aynı şekilde sonuçlanmayabilir. İlk singlet temel uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçişler emisyon olayıyla kıyaslandığı zaman geçişlerin oldukça hızlı olduğu görülmektedir. Uyarılmış singlet halin en düşük enerji seviyesinden emisyon olayının gerçekleşme süresi yaklaşık "10^{-9}'' saniyedir. Bu seviyede absorpsiyonun ilk baştaki durumuna göre yarı kararlı bir hal sergilemesi bu yüzdendir. Bu yarı kararlı duruma "Uyarılmış denge hali'' denilmektedir ve bu hal "Frank-Condon uyarılmış hali'' olarak adlandırılmaktadır. Normal sıcaklıklarda temel haldeki elektronların çoğu en düşük enerji seviyelerini tercih etmekte ve absorpsiyon genellikle bu seviyeden gerçekleşmektedir. Uyarılmış halin titreşim enerjisi uyarılma sırasında kullanılan ışığın dalga boyuna bağlıdır. Fluoresans ile maddenin temel enerji seviyesine dönüş uyarılmış denge halinden gerçekleşir. Frank-Condon Yasasına göre elektronun uyarılmış denge halinden temel hale geçişi gerçekleşirken atomların çekirdekleri arasındaki mesafe aynı kalmaktadır (Gülçür, 2006).



Şekil 1.14. Moleküler elektronik enerji seviyeleri arası geçişler

Birkaç istisnai molekül haricinde, katı haldeki moleküller uyarılma hali sonrası bünyelerindeki enerjinin bir kısmını ortama titreşim veya ısı şeklinde aktararak S_1 enerji seviyesine dönerler. Bu durum "iç dönüşüm'' olarak adlandırılmakta ve yaklaşık "10^{-12}'' saniyede gerçekleşmektedir. Protein yapıdaki moleküller ise uyarılmış düzeyde

yaklaşık "10^{-8}'' saniye bulunurlar bu yüzden iç dönüşümün gerçekleşme süresi emisyondan daha kısadır. S_1 seviyesinde bulunan moleküller birinci temel enerji seviyesine geçerek oradan ışık yayarlar. Bu işleme çapraz geçiş adı verilir (Lakowicz, 1986)

Fluoresans yayılımının karakteristik özellikleri şunlardır:

1. Floroforun uyarma enerjisinden daha düşük bir enerji ile yayılım vermesi durumuna "Stokes Kayması'' denilmektedir. Stokes Kayması spektrum üzerinde açıkça görülebilmektedir.
2. Uyarılmış molekülün temel seviyeye dönmesi sırasında görülen emisyon spektrumunun dalga boyuna bağlı değildir.
3. Fluoresans spektrumu absorbansın ayna görüntüsüdür (Gülçür, 2006).

En düşük enerjili durumda yani temel halde tüm elektronları çiftleşmiş durumdaki moleküllerin fluoresans veya fosforesans ışık yayabildiği görülmüştür. Moleküldeki bağ elektronları bir foton ile etkileştiği zaman moleküler fluoresans olayı olmaktadır. Foton ile etkileşen elektronlar daha çok moleküldeki π bağı elektronlarıdır. Çiftleşmis spinli elektronların moleküler elektronik durumuna singlet hal denilmektedir. En düşük enerjili temel singlet durumda moleküldeki elektronlar normal haldedir. Normal halde moleküldeki elektronlar birbirleriyle zıt spinlidir. Gönderilen ışığın enerjisi molekülün temel hali ile uyarılmış durumu arasındaki fark kadar olursa moleküldeki elektronlar bu enerjiyi absorbe eder ve molekül temel durumdan uyarılmış singlet duruma yükselir. Molekülün elektronik seviyelerinin enerjilerinin farkı ultraviyole veya görünür bölgedeki enerjiye eşdeğerdir bu yüzden bu alanda enerji seviyeleri geçişleri görülür. Bu geçişlerde elektronların spinlerinin yönü değişmemektedir. Uyarılmış singlet haldeki elektronun spini temel durumdaki elektronun spini ile çiftleşmiş halde kaldığından sistemler arası geçiş görülmez (Lakowicz, 1986).

Molekül uyarılmış triplet halde ise elektronlardan birinin spini yön değiştirmiştir. Aynı kuantum sayılı iki elektron bir orbitalde bulunamaz bu yüzden elektronlardan biri yeni bir orbitale yükselir. Elektronların spinleri uyarılmış triplet halde çiftleşmez, paralel haldedir. Elektron triplet seviyeye çıkmak için spinini ters döndürür bu işi yaparken enerji harcar. Bu harcanan enerji sonucunda molekülün triplet durumunun enerjisi singlet durumundaki enerjisinden daha düşük seviyeye gelir. Bir molekülde temel singlet durumdan uyarılmış triplet duruma geçişler görülememektedir.

Ancak uyarılmış singlet durumdan uyarılmış triplet duruma geçişler olabilmektedir. Moleküldeki elektronun spininin uyarılmış triplet halde başlangıçtaki yönüne dönmesine bir direnç meydana gelir bu yüzden molekülün uyarılmış triplet halinin ömrü uyarılmış singlet halin ömründen daha uzundur (Ewing, 1985).

Fluoresans yayılması genel olarak molekülün ışığı absorplamasından hemen sonra yaklaşık "10^{-4}-10^{-8} saniye'' içerisinde gerçekleşir. Fosforesans yayılmasının süresi ise fluoresans yayılmasından daha uzundur. Bundan dolayı fluoresans özellik gösteren maddeler ışık kaynağı uzaklaştırıldığı zaman görülmezler, fosforesans gösteren maddelerin ışımaları ise devam eder. En uzun fosforesans gösterdiği saptanan madde ise Willemite ($ZnSiO_4$) mineralidir. Bu mineral 340 saat fosforesans gösterebilmektedir (Çapan, 2008).

Fluoresans yayma ile maddenin deaktivasyonu radyasyonsuz yola kıyasla daha kısa sürede gerçekleşiyorsa madde fluoresans yayar. Ancak maddenin uyarılmış singlet hali dayanıksızsa madde fluoresans yaymadan temel duruma döner. Temel duruma dönmenin dışında enerji kaybı görülen geçişler uyarılmış veya temel durumların çeşitli titreşim seviyelerinden en düşük seviyeye inişleri, bir uyarılmış singlet halden bir başka uyarılmış singlet hale geçiş veya uyarılmış triplet hale geçişlerdir (Çapan, 2008).

Radyasyon yayılımı olmaksızın enerji kaybı görülen haller aşağıdaki gibidir;

1. Titreşimsel Dinlenme (Vibrational Relaxation : VR)
2. İç Dönüşüm (İnternal Conversion: IC)
3. Sistemler Arası Geçis (İntersystem Crossing : ISC)
4. Enerji Transferi (Energy Transfer) (Çapan, 2008)

1.3.1.2 Titreşimsel Dinlenme

Molekülün uyarılmış hale geçişi sonucunda temel halden farklı bir titreşim seviyesine geçişler olabilmektedir. Çözücü molekülleri ile çözeltideki uyarılmış haldeki moleküllerin çarpışması sonucu titreşim enerjisinin fazlası ortama ısı olarak verilir ve geçiş uyarılmış halin en düşük seviyesine olur (Çapan, 2008).

1.3.1.3 İç Dönüşüm

Molekülün iki uyarılmış halinin titreşim seviyeleri aynı ise uyarılmış hallerin potansiyel enerjileri de aynı olmaktadır. Bu durumda potansiyel enerjisi aynı olan titreşim seviyeleri arasında geçişler görülmekte, elektronun spini aynı yönde kalmaktadır (Çapan, 2008).

1.3.1.4 Sistemler Arası Geçiş

Molekülün uyarılmış singlet durumdan uyarılmış triplet duruma geçişidir. Bu işlemde elektronun spini dönmektedir. Molekülde sistemler arası geçişin olması için uyarılmış singlet durum ile uyarılmış triplet durumun titreşim enerjisinin aynı olması gerekmektedir. Sistemler arası geçişler iyot brom gibi ağır atom içeren moleküllerde daha sık görülmektedir. Oksijen paramagnetik özellik gösteren bir atomdur, bu tip paramagnetik atomlar molekülde bulunuyorsa sistemler arası geçişi artar fluoresans oluşumunu azalır (Çapan, 2008).

1.3.1.5 Enerji Transferi

Enerji transferi uyarılmış haldeki bir molekülün içerdiği fazla enerjiyi farklı bir moleküle aktararak normal duruma dönmesidir. Bu enerji aktarımı doğrudan veya ışıksız bir şekilde olabilmektedir. Bu olay aynı zamanda bir molekülde birbirinden uzaktaki iki kromofor grup arasında da görülebilmektedir (Çapan, 2008).

1.3.2.Fluoresansı Etkileyen Faktörler

Bir yapının fluoresans gösterip göstermediği ve fluoresans gösteriyorsa şiddetinin nasıl olduğu molekül yapısına ve kimyasal çevreye bağlıdır (Çapan, 2008).

1.3.2.1. Yapısal Faktörler

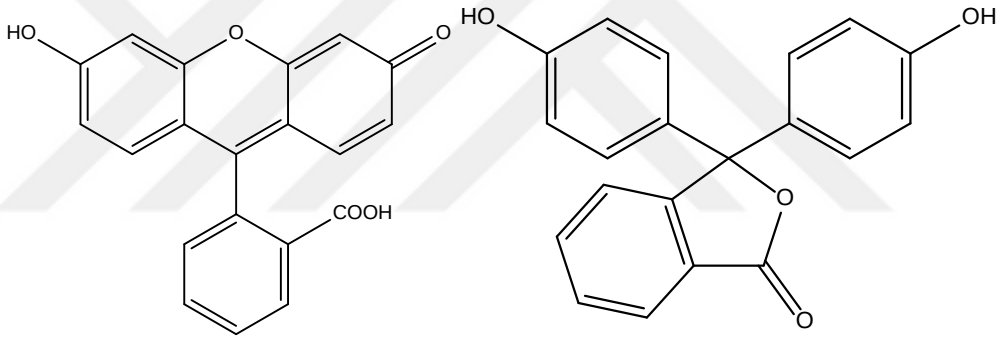
Bir molekülde fluoresans özellik görülebilmesi için ilk olarak molekülün UV veya görünür bölgedeki radyasyonu absorplaması gerekir. En düşük enerjili elektronik geçişleri π-π^* olan moleküllerin ϵ değerleri ve fluoresans geçişleri yüksektir (Çapan, 2008).

Basit alifatik yapılı bileşikler absorpladıkları enerjilerini ışın yaymadan harcarlar ve bu yüzden fluoresans özellikleri yoktur. Aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler esterler ve amidler gibi bileşikler π bağlı heteroatom içerirler bu tür bileşiklerin en düşük enerjili geçişleri n-π^* dır. Yukarıdaki bileşikler absorpladıkları enerjiyi iç dönüşüm şeklinde harcamakta ve bu yüzden az fluoresans göstermektedirler. Polien ve aromatik bileşik türevleri fluoresans gösterebilen bileşikler arasındadır. Bu tip bileşiklerin fluoresans etkinliği en yüksek olanları ise düzlemsel ve katı yapıda olanlarıdır (Gülçür, 2006).

Benzen halkası zayıf fluoresans gösteren yapılar arasındadır. Benzen halkası sübsitüsyon reaksiyonu verirse fluoresans yer değiştiren grubun özelliğine göre olumlu ya da olumsuz yönde etkilenir. Orto para yönlendiricilerden ‘’–OH, -NH_2, -NHR, -NRR’, -OR’’ gibi sübsitent yapılar fluoresansa etki etmezler veya fluoresansı artırırlar. Meta yönlendirici olan ‘’–COOH, -NO, -RCO, -CHO, -N=N, -I, -Br, -Cl’’ gibi yapılar ise fluoresansı azaltıcı etki gösterirler (Gülçür, 2006).

1.3.2.2 Moleküler Katılık

Moleküler katılık hareket serbestliğini azaltır bu durum triplet duruma sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalarda olduğu gibi ışın yaymadan geçiş durumu görülemez. Benzer yapıdaki flouresein ve fenolftaleyn bileşiklerini ele aldığımızda floureseinin çözelti halinde daha kuvvetli fluoresans gösterdiği ancak moleküler katılık göstermeyen fenolftaleyn bileşiğinde böyle bir fluoresansın görülmediği gözlemlenmiştir (Şekil 1.15.) (Çapan, 2008).



Florescein Fenolftaleyn

Şekil 1.15. Flouresein ve fenolftaleyn

1.3.2.3 Sıcaklık Ve Viskozite

Sıcaklığın artması ile birçok molekülün fluoresansı azalmaktadır. Sıcaklığın düşük ve viskozitenin yüksek olduğu durumlarda dinlenme zamanı uyarılmış durum ömründen daha uzun olur ve bu durum fluoresansı artırır (Çapan, 2008).

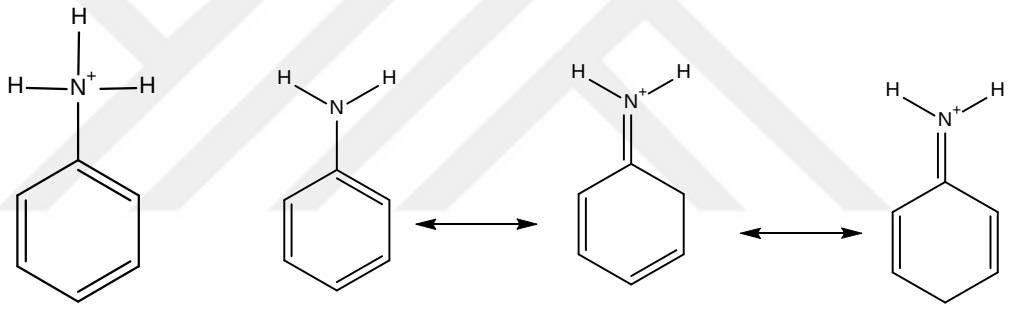
1.3.2.4 Çözücü

Çözücünün uyarılmış moleküllerle hidrojen bağı yapması durumu temel hale ışıksız dönme hızını artırır bu hızın artması fluoresans şiddetinde azalma meydana getirir. Çözücü atom ağırlığı büyük olan atom ya da atomlar içeriyorsa bu tip çözücülerde sistemler arası geçiş olma olasılığı artar ve bu durum fluoresansı azaltıcı

etki gösterir. Polarlığın artması durumunda ise fluoresans emisyonunun maksimumunun daha uzun dalga boyuna kaydığı görülebilir (Rendell., 1987).

1.3.2.5. pH

Bir bileşik asidik veya bazik bir grup içeriyorsa bileşiğin gösterdiği fluoresans ortam pH ına bağlıdır. Ortam nötr ise hem fenol hem metoksibenzenin fluoresansı görülebilir. Bazik ortamda fenol fluoresans göstermeyen anyona dönüşmekte metoksibenzen dönüşmeden kalmaktadır. Anilinin fluoresansı ise nötr ve bazik ortamda görülebilmektedir. Asidik ortamda bu fluoresans kaybolmaktadır. Aynı zamanda anilin UV alanda fluoresans gösterebilmektedir. Anilinin UV alanda gösterdiği bu fluoresans pH a bağlı değildir.Asidik ortamda azot atomu pozitif yüklenerek anilinyum katyonunu oluşturmakta bu yüzden amin grubu aromatik halka ile rezonansa girememektedir. Bu durumda anilinyum iyonunun rezonansı benzeninki le aynı olmaktadır (Şekil 1.16.). (Çapan, 2008)



Anilinyum iyonu Anilinin bazı rezonans şekilleri

Sekil 1.16. Anilinyum iyonu ve anilinin bazı rezonans sekilleri

1.3.2.6. Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır Atomlar

Fluoresans özellik gösterdiği görülebilen bir çözeltinin fluoresans şiddetini ortamdaki çözünmüş oksijen azaltmaktadır. Oksijenin fluoresans azaltıcı bu etkisinin nedeni oksijenin paramanyetik yapısı ya da organik maddenin fotokimyasal yolla oksidasyonu olabilir. Bu etkiyi oksijen dışında ‘’Fe^{+3}, Co^{+2}, N^{i+2}, Cu^{+2}’’ gibi geçiş elementleri de gösterebilir. Bu elementlerin flüoresans şiddetini azaltmasının sebebi paramanyetik özellik göstermeleri ve en dıştaki d orbitallerinin tam dolu olmamasıdır. Paramanyetik yapı uyarılmış durumdaki molekülün sistemler arası geçiş yoluyla triplet duruma geçmesini sağlar ve bu geçiş fluoresansı azaltır ya da temel hale geri dönüş ışın yaymadan çarpışmalar yoluyla gerçekleşir (Bauer., 1978).

‘’Hg^{+2}, Au^{+}, Tl^{+3}’’ gibi diyamanyetik özellik gösteren fakat ağırlığı büyük olan atomlarda sistemler arası geçiş daha hızlı olmakta ve bunun sonucunda molekünün fluoresansı azalmaktadır. ‘’Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}’’ gibi diyamanyetik özellik gösteren fakat ağırlığı küçük olan metallerde ise fluoresans değişimi görülmemektedir (Çapan, 2008).

1.3.3. Işık Soğurumu

Absorpsiyon spektrometresinin ana esasını moleküllerin ışığı soğurabilme özellikleri oluşturmaktadır. Moleküllerin yapıları ve çevrelerine ilişkin önemli bilgilere absorpsiyon spektrometresi aracılığıyla ulaşılır. Bouger-Lambert-Beer yasasına göre absorpsiyon: $A=\log(I_0/I)= \epsilon . C . D$ bağıntısı ile bulunur. (Çapan, 2008)

Burada “ϵ’’ değeri molar soğurum katsayısını (M^{-1} cm^{-1}) “C’’ maddenin derişimini ve “D’’ ışığın küvet boyunca geçtiği yolu ifade eder. ϵ değeri bilinen ve absorpsiyonu ölçülen bir çözeltinin derişimi yukarıdaki bağıntının kullanılması yoluyla hesaplanabilir (Çapan, 2008).

Fluoresans kuantum verimi (q) yayılan ışığın yüzdesini gösterir ve fluoresans boyaların kalitesinin ölçümünde kullanılır. Fluoresans quantum verimi deneysel olarak belirleyebilmek için belirli bir standartla kıyaslamak gereklidir.

Fluoresans Kuantum Verimi=Yayılan Fotonların Sayısı/Absorplanan Fotonların Sayısı bağıntısı ile bulunur.

1.3.4.Fluoresans Uygulamaları

Fluoresans gösterme özelliği bulunan bir maddeden yayılan ışının maksimum dalga boyundan yararlanılarak nitel, belirli bir konsantrasyon aralığında fluoresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki ilişkiden yararlanılarak da nicel analizler yapılabilmektedir. (Bauer, ve ark., 1978)

1.3.4.1 Anorganik Madde Analizleri

Uranil iyonu çözelti halinde fluoresans gösteren anorganik iyonlardan en bilinenidir. Uranil iyonunun yanında Cr^{+3} Ce^{+3} ve Tl^{+1} iyonlarının da fluoresans gösterebilme özelliği vardır. Ayrıca aromatik yapılarla şelat oluşturarak fluoresans yayan bileşik oluşturabilen çok sayıda anorganik iyon bulunmaktadır. Ayrıca siyanür ve florür gibi bazı anyonların analizi fluoresans söndürme özelliklerinden yararlanılarak yapılabilmektedir. (Çapan, 2008)

1.3.4.2.Organik Madde Analizleri

Biyokimya, çevre kimyası ve farmasotik kimya gibi kimya dallarında pek çok maddenin analizi florimetrik yöntemlerle yapılabilmektedir. Çok sayıda aminoasitin ve proteinin analizi direk olarak ya da uygun maddelerle türevlendirme sonucunda fluoresans gösteren bileşiklere dönüştürülerek yapılabilmektedir. Aminoasitleri türevlendirmek için ‘’Dansilklorür, NBD klorür, o-ftaldialdehit, feniltiohidantoin’’; amin grubu içeren maddeleri türevlendirmek için ‘’floreskamin, kinolin-8-sülfonil klorür, asetilbenzaldehit’’; alkol grubu içeren maddeleri türevlendirebilmek için de ‘’3-kloroformil-7-metoksikumarin’’ gibi maddeler kullanılmaktadır. (Lakowicz, 1986)

Florimetrik yöntemle birçok ilaç maddesi de tayin edilebilmektedir. Florimetrik yöntemle tayin edilebilen ilaç maddeleri arasında vitaminler, steroidler, sedatifler, tranklizanlar, analjezikler, antihistaminiklerde bulunmaktadır. Florimetrik yöntemle yapılan bir diğer analiz de hava ve su kirliliğine neden olan maddelerin analizleridir (Çapan, 2008).

Yukarıda izah edilen maddelerin yanında birçok organik maddenin tanınması veya tayin edilmesi istendiğinde ‘’Yüksek basınçlı sıvı kromotografisi, kâğıt ve ince tabaka kromotografisi’’ gibi ayırma teknikleri kullanılmakta daha sonra tanınması veya tayin edilmesi için fluoresans ölçümleri yapılmaktadır. (Lakowicz, 1986)

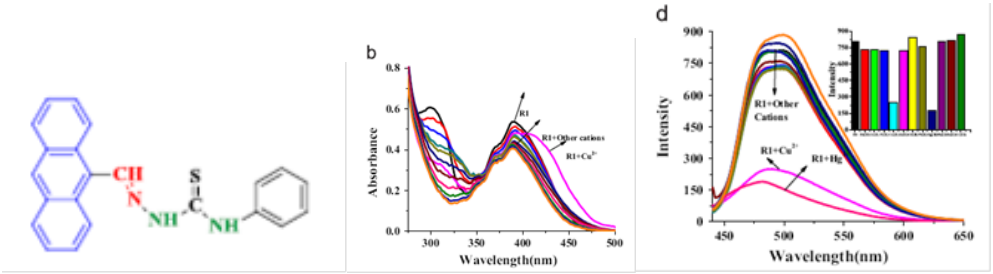
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Literatür Araştırması

Son yıllarda Schiff Bazı temelli moleküler sensörler bilim insanlarının en çok üzerinde durduğu konulardan birisi olmuştur. Bu yapılan çalışmalarda maddelerin floresans ve fosforesans özelliklerinden yararlanılmaktadır. Yaptığımız çalışmaya benzer özellikteki schiff bazı temelli moleküler sensörler ile ilgili yapılan literatürlerden bazıları aşağıda verilmiştir.

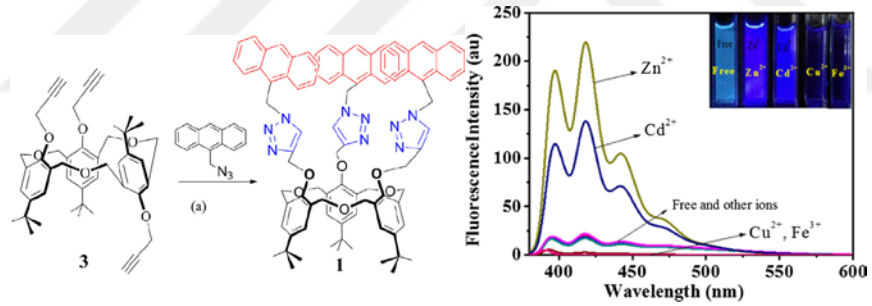
Udhayakumari ve ark. (2015) tarafından belirtilen çalışmada tiyoüre ile bağlı bir antrasen türevinin sentezi ve sensör özellikleri belirtilmiştir. Belirtilen kemosensörün Cu^{2+} iyonuna karşı kolorimetrik ve Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına karşı fluresans sensör olduğu rapor edilmiştir. Ancak, aşağıda absorbsiyon spektrumu Şekil 2,1’den görüldüğü üzere hazırlanan kemosensör diğer iyonlarla kıyaslandığında Cu^{2+} iyonuna karşı kolorimetrik olarak farkedilmeyecek kadar bir tepki vermiştir. Fluresans spektrumu incelendiğinde ise hem Cu^{2+} hem de Hg^{2+} iyonlarında karşı yaklaşık aynı

dalga boyunda benzer sönümleme tepkisi verdiğinden, hazırlanan kemosensörün fluoresans sensör olarak değerlendirilmesi uygun gözükmemektedir



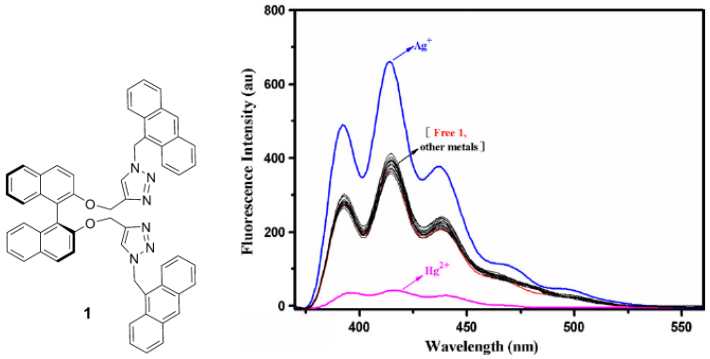
Şekil 2.1. Antrasen-tiyoüre türevinin yapısı, absorpiyon ve floresans spektrumları

Supramoleküler antrasen birimleri içeren hekzahomotrioksakalix[3]aren türevi Jiang ve ark. (2014) tarafından sentezlenmiş ve metal iyon tayin özellikleri incelenmiştir. Araştırmacılar tarafından bu bileşiğin Zn^{2+} and Cd^{2+} iyonlarına karşı fluoresans sensör özellik gösterdiği belirtilmiştir. Bununla birlikte aşağıdaki fluoresans spekturumu incelendiğinde bu iki metal iyonuna karşı aynı dalga boyunda aynı fluoresans artışı sergilemiştir. Dolayısıyla bir metal iyonunu diğerinin varlığında tayin etmek mümkün değildir.



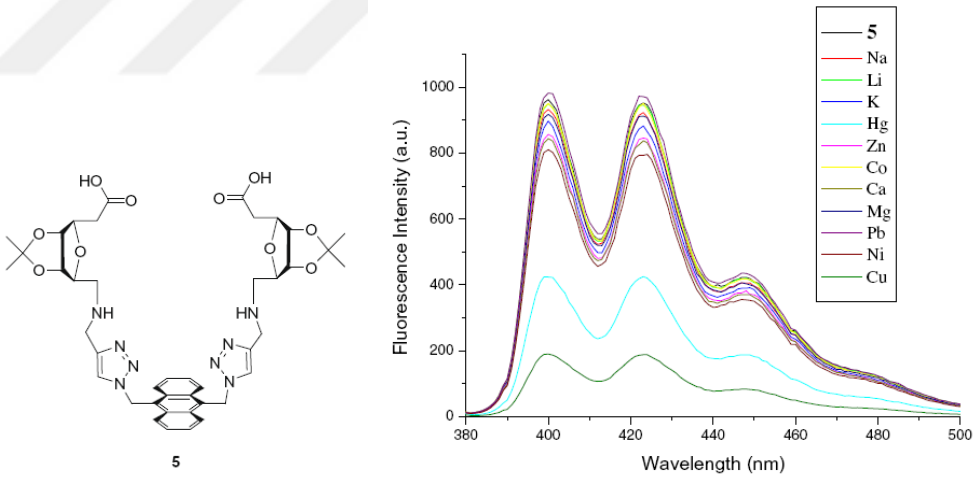
Şekil 2.2. Hekzahomotrioksakalix[3]aren türevinin yapısı ve floresans spektrumu

Liu ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada BINOL, antesen ve triazol birimlerinden oluşan bir kemosensör hazırlanmıştır. Kemosensör Hg^{2+} iyonuna karşı seçimli turn-off ve Ag^{+} iyonuna karşı seçimli turn-on özellik sergilemiştir. Bu durum beraberinde şu sakıncayı da beraberinde getirmektedir. Hg^{2+} ve Ag^{+} iyonları aynı ortamda bulunduğunda, ki beraber bulunmaları yüksektir, her ikiside girişim yapacağından tayinleri mümkün gözükmemektedir.



Şekil 2.3. Binol, antrasen ve triazolden oluşan kemosensör bileşiğinin yapısı ve floresans spektrumu

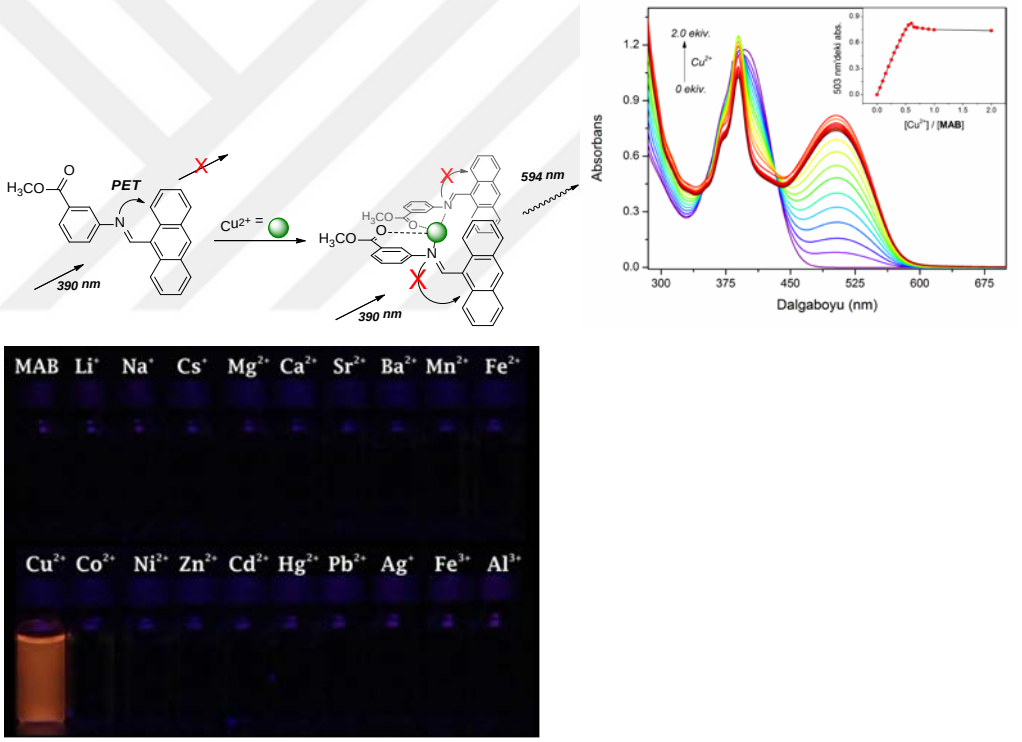
Ağır metal iyonlarının tanınması için ribosil temelli fluoresan bir sensor Chen ve ark. (2010) tarafından rapor edilmiştir. Kemosensörün çeşitli metal iyonları ile alınan spektrumlarında, emisyon şiddetinin düştüğü yani "turn-off" mekanizmasına göre çalıştığı görülmektedir. Ayrıca aynı dalga boyunda iki metal iyonuna (Cu^{2+} ve Hg^{2+}) karşı benzer tepkiler verdiği görülmektedir. Bu sebeple belirtilen kemosensörün yukarıda verilen diğer çalışmalarda olduğu gibi bir metali diğerinin yanında tespit etmesi mümkün değildir veya pozitif hatalı bir sonuçla tespit edecektir.



Şekil 2.4. Ribosil temelli sensör bileşiğinin yapısı ve floresans spektrumu

Koçak ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada ise schiff bazı temelli antrasene bağlı yüksek oranda seçici yeni bir floresan sensör olan MAB (metil benzoat anthracenylimine) reseptörü tasarlanarak kolay bir sentetik yol ile sentezlenmiştir. Daha sonra çok sayıda metal iyonu (Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} , Al^{3+} ve Pb^{2+}) arasındaki algılama yeteneği incelenmiştir. Sentezlenen MAB reseptörü eşsiz statik excimer oluşumu ile çeşitli metal

iyonları varlığında Cu^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet sergilemiştir. Excimer oluşumunun temeli araştırılmış ve uyarma ve emisyon spektrumları yorumlandığında yapı olarak statik excimer olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında excimer türlerinin monomerlerine ayrışmasında hem sıcaklık hem de çözücü fraksiyonun önemli etkisi olduğunu görülmüştür. Bu ayrışma MAB reseptörünün çözücü ve sıcaklık sensörü olarak kullanılmasını mümkün kıldığı görülmüştür. Job ve mol-oran eğrileri bağlanma oranının 1:2 (M:L) olduğunu göstermiştir. Ayrıca MAB reseptörü Cu^{2+} iyonuna karşı oldukça yüksek sensör indeksi (14,8) sergilemiştir. Dedeksiyon limiti mikromolar seviyelerinde Cu^{2+} iyonunu tayin edecek düzeyde yeterli olduğunu göstermiş, dolayısıyla, bu çalışmanın excimer türlerinin monomerlerine orantısal ayrışmasının ilginç bir şekilde gözlenebildiği iyi bir reseptör örneği olduğu görülmüştür.



Şekil 2.5. Metil Benzoat Antraseninilimin Bileşiğinin sentez mekanizması, absorbansı ve Cu^{+2} de gösterdiği renk değişimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Enstrümental ve Kimyasal Materyaller

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

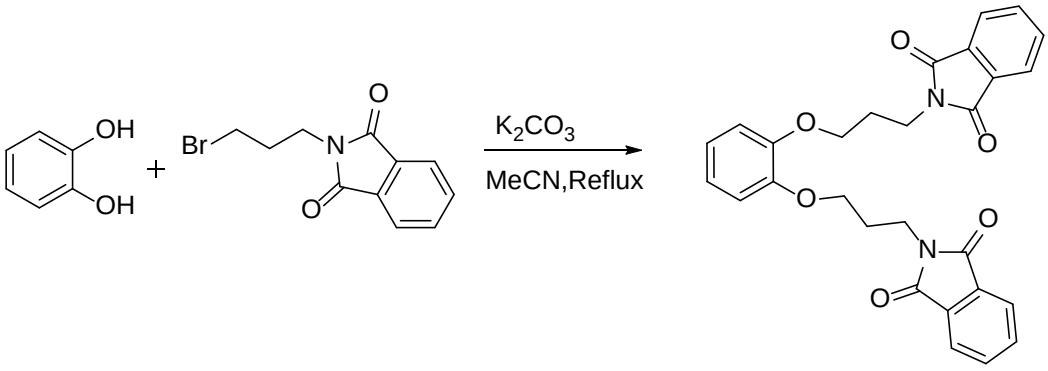
Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 çözücüsü kullanılarak alındı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtildi. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 spektrofotometresi kullanılarak alındı. Fluoresans ölçümleri Perkin Elmer LS 55 fluoresans spektrofotometresi kullanılarak alındı.

3.2. Bileşiklerin Sentezi

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

3.2.1. 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen (3) Bileşiğinin Sentezi

N-(3-bromopropil) ftalimit (6,09 g 22,7 mmol), pirokatekol (1,0 g 9,08 mmol) ve potasyum karbonat (3,76 g, 27,2 mmol) asetonitril (150 ml) içerisinde 250 ml hacimli bir balonda karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 3 gün boyunca kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (hareketli faz dietil eter) ile takip edildi. Karışım süzüldükten sonra çözücü olarak kullanılan asetonitril evoparatörde uzaklaştırıldı. Geride kalan kalıntı üzerine bir miktar saf su ilave edilerek çöktürüldü. Çöken madde süzüldü ve saf su ile yıkandı. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.



3

Verim: 1,775g (%40,34)

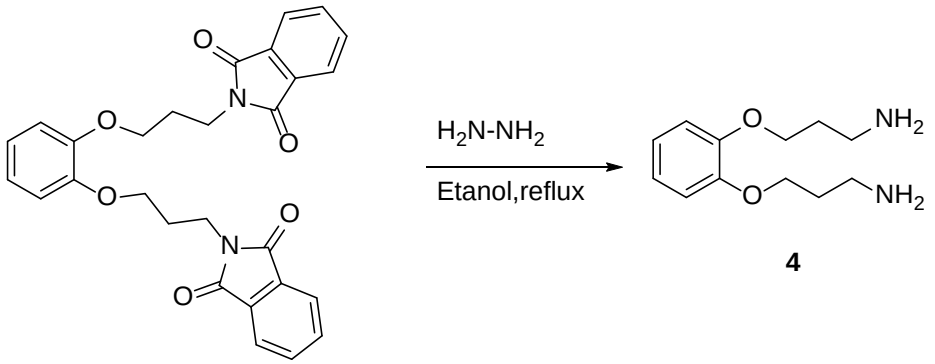
Erime Noktası: 138,6 °C

FT-IR (ATR-katı, υ_{max} cm^{-1}): 1775 (C=O), 1704 (C=O), 1504 (C=C)

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*): 7.82-7.73 (m, 4H, Ar-H), 7.71-7.62 (m, 4H, Ar-H), 6.90-6.82 (m, 4H, Ar-H), 4.02 (t, *J* = 6.18 Hz, 4H, -CH_2-), 3.90 (t, *J* = 6.95 Hz, 4H, -CH_2-), 2.10-2.12 (m, 4H, -CH_2-)

3.2.2. 1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen (4) Bileşiğinin Sentezi

1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen (**3**) bileşiği (1,4204 g 2,93 mmol) etanolde (50 ml) çözüldü. Karışım üzerine hidrazin hidrat (400 µl, 8,22 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 1 gün boyunca kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (hareketli faz dietil eter) ile takip edildi. Beyaz bir çökelek oluşumu gözlendi. Karışım süzülerek, süzüntüdeki etanol evaporatörde uzaklaştırıldı. Geride yağımsı bir madde kaldı.



3 **4**

Verim: 0,3820 g (%58,14)

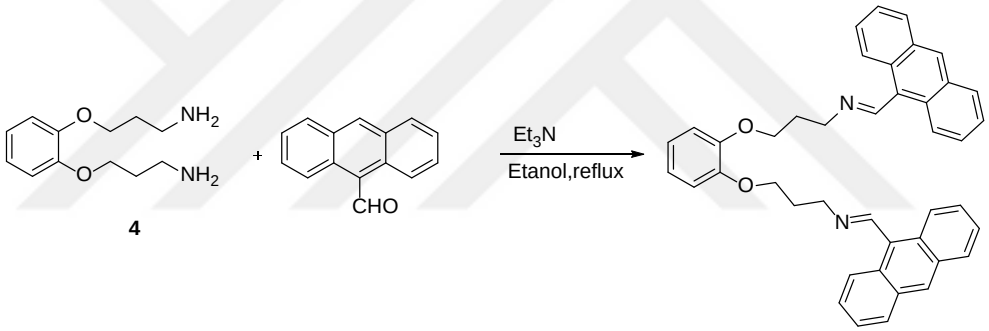
Erime Noktası: yağımsı

FT-IR (ATR-katı, υ_{max} cm^{-1}): 3357, 3295 (-NH_2, yayvan), 3062, 2930, 2873 (C-H), 1591, 1567 (C=C)

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*): 6.90-6.82 (m, 4H, Ar-H), 4.09-4.01 (m, 4H, -CH_2-), 2.93-2.85 (m, 4H, -CH_2-), 2.47 (s, br, 4H, -NH_2), 1.98-1.84 (m, 4H, -CH_2-)

3.2.3. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (5) Bileşiğinin Sentezi

1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen (**4**) (0,3820 g 1,70 mmol) etanolde (50 ml) çözüldü. Karışım üzerine birkaç damla trietilamin ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldı. Karışımın üzerine 9-Antraldehit (542,85 mg 2,63 mmol) ilave edildi. Karışım 4 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra süzüldü. Geride kalan katı madde etanol ile yıkandı.



Verim:0,1825g (%23,10)

Erime Noktası:83 °C

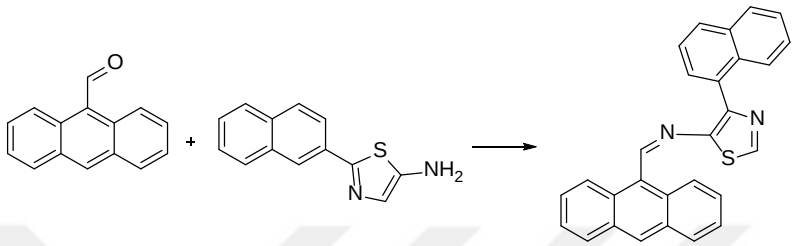
FT-IR (ATR-katı, υ_{max} cm^{-1}): 3049, 2929, 2852 (C-H), 1634 (C=N), 1504 (C=C)

^{1}H NMR (400 MHz, *$CDCl_3$*): 9.39 (s, 2H, -CH=N-), 8.55 (s, 2H, Ar-H), 8.38 (d, J = 8.49 Hz, 4H, Ar-H), 8.01 (d, J = 8.03 Hz, 4H, Ar-H), 7.42 (t, J = 7.00 Hz, 4H, Ar-H), 7.38-7.28 (m, 4H, Ar-H), 7.11-6.98 (m, 2H, Ar-H), 6.96-6.85 (m, 2H, Ar-H), 4.19-4.10 (m, 4H, -CH_2-), 4.10-4.00 (m, 4H, -CH_2-), 2.28-2.17 (m, 4H)

^{13}C NMR (100 MHz, *$CDCl_3$*): 161.2, 149.2, 138.2, 129.7, 129.4, 129.1, 127.2, 127.0, 125.8, 125.1, 121.7, 66.6, 58.9, 30.6

3.2.4. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (7) Bileşiğinin Sentezi

9-Antraldehit (0,2 g, 0,97 mmol) ve 2-amino-4-(2-naftil)tiyazol (0,24 g 0,88 mmol) etanol (15 ml) içerisinde karıştırıldı. Katalizör olarak p-toluen sülfonik asit (0,01 g) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Meydana gelen kiremit kırmızı renkli katı madde süzülerek ayrıldı ve etanolden kristallendirildi.



7

Verim: 0,2830 g (%70,40)

Erime Noktası: 210 °C

FT-IR (ATR-katı, υ_{max} cm^{-1}): 1673, 1621 (C=N), 1550 (C=C)

^{1}H NMR (400 MHz, *CDCl$_3$*): 10.38 (s, 1H, -CH=N-), 9.04 (d, *J* = 8.94 Hz, 2H, Ar-H), 8.91 (s, 1H, Ar-H), 8.64 (s, 1H, Ar-H), 8.28 (s, 1H, Ar-H), 8.24-8.15 (m, 3H, Ar-H), 8.02 (t, *J* = 8.35 Hz, 2H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 7.92 Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (t, *J* = 7.74 Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (t, *J* = 7.45 Hz, 2H, Ar-H), 7.57-7,49 (m, 2H, Ar-H)

13C NMR (d6-DMSO, 100 MHz) 114.89, 123.94, 124.51, 124.59, 124.89, 125.07, 126.30, 126.78, 129.05, 129.81, 129.89, 131.13, 131.33, 131.62, 131.82, 132.74, 133.23, 133.66, 133.92, 135.71, 150.21, 163.62, 168.70

3.3. Sensör Bileşikler ve Metal İyonlarının Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) ve N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiklerinin stok çözeltileri sırasıyla 1.0 mM ve 10.0 mM konsantrasyonda DMSO içerisinde hazırlandı. Metal iyonlarının perklorat tuzları kullanıldı. Metal iyonlarının stok çözeltiler 10.0 mM konsantrasyonda asetonitril içerisinde hazırlandı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada metal iyonlarının tayininde kolorimetrik ve fluoresans sensör olarak kullanılabilecek antrasen temelli iki yeni schiff bazı türevi sentezlenmiştir. 1,2-bis(3-(Antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) bileşiği pirokatekolden çıkılarak üç basamakta hazırlandı. Pirokatekol ile N-(3-bromopropil)ftalimit arasında gerçekleşen sübstitüsyon reaksiyonundan 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen **(3)** bileşiği elde edildi. Bileşik **3**'ün hidrazinyum hidroksit ile hidrolizi sonucunda 1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen **(4)** bileşiği elde edildi. 9-Antraldehit ile bileşik **4** arasında gerçekleşen kondensasyon reaksiyonu sonucunda hedef bileşik 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) sentezlendi.

N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiği ise ticari olarak temin edilen 2-amino-4-(2-naftil)tiyazol ve 9-antraldehit arasındaki kondensasyon reaksiyonu sonucu elde edildi.

Ara ürünlerin ve son ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında ^{1}H, ^{13}C, APT, COSY NMR ve FT-IR spektrumları kullanılmıştır. İlgili spektrumlar ekler bölümünde sunulmuştur. Literatürde bulunan bileşiklerin sadece ^{1}H NMR, FT-IR analiz sonuçları ve ilgili fiziksel sabitleri verilmiştir. Literatürde bulunmayan yeni bileşiklerin ise ^{1}H NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten ^{13}C, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yapıları desteklenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumları incelendiğinde, 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen **(3)** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda uygun kimyasal kayma ve integrasyon değerleri elde edilmiştir. Yapıda bulunan aromatik halkalara ait Ar-H sinyalleri δ 7.82-6.82 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. Propil grubuna ait $–CH_2-$ sinyalleri 4.02-2.10 ppm aralığında triplet ve multiplet olarak gözlenmiştir. Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, ftalimit biriminde bulunan karbonil gruplarına ait titreşimler 1775 ve 1704 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait C-H titreşimler ise 1504 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin erime noktası da literatürde belirtilen değerle uyumludur. Dolayısıyla, karakterizasyona ait veriler bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

1,2-bis(3-Aminopropoksi)benzen **(4)** bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, ftalimit grubunun hidroliz olarak uzaklaşması ftalimit birimindeki Ar-H sinyallerinin gözlenmemesiyle doğrulanmıştır. Ayrıca amino grubuna ait sinyal yayvan bir şekilde 2.47 ppm de gözlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3357 ve 3295 cm^{-1} bölgesinde yayvan bir şekilde amino grubuna ait N-H titreşimleri gözlenmektedir. Bu bulgular bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, bileşik **4**'de gözlenen amino grubuna ait sinyalin kaybolduğu ve imino grubuna (-CH=N-) ait singlet bir sinyalin 9.39 ppm'de meydana geldiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, gözlenen sinyallerin kimyasal kayma değerleri ve sayıları bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca IR spektrumu incelendiğinde, bileşik **4**'ün spektrumunda 3357 ve 3295 cm^{-1} bölgesinde gözlenen amino grubuna ait titreşim bantlarının kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte 1634 cm^{-1} frekansla gözlenen bandın imin grubuna (C=N) ait olduğu belirlenmiştir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1504 cm^{-1} de gözlenmiştir. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları desteklendi.

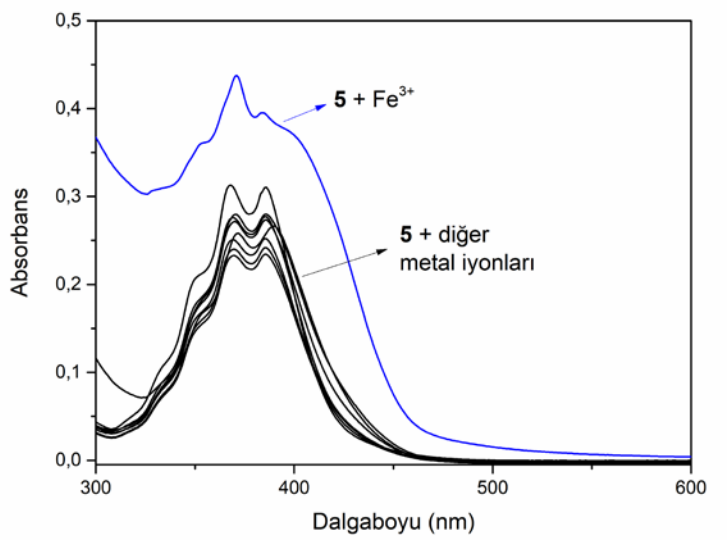
N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, δ 10.38 ppm de gözlenen singlet sinyalin imin grubuna (CH=N) ait olduğu belirlenmiştir. Aromatik proton sinyalleri δ 9.04 – 7.49 ppm aralığında çeşitli yarılmalar ile gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, gözlenen sinyallerin kimyasal kayma değerleri ve sayıları bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. Bunlara ilaveten, IR spektrumu incelendiğinde, 1673 ve 1621 cm^{-1} bölgesinde gözlenen titreşim bantlarının imino gruplarına ait olduğu görülmektedir. Aromatik halkalara ait C=C titreşim bantları 1550 cm^{-1} frekansla gözlenmiştir. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumlarına ilaveten, APT ve COSY NMR spektrumları alınarak yeni sentezlenen bileşiklerin yapıları desteklendi.

4.2. Spektrofotometrik Analizler

Bir sensör molekülün algılayacağı analit ile etkileşmesi sonucunda molekülün fotofiziksel özelliklerinde ciddi değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Bu değişimler, elektron transferi, ve excimer / exciplex oluşumu veya yıkımı gibi çeşitli işlemlerden kaynaklanabilir (De silva ve ark.,1997; Prodi ve ark.,2000). Excimer / exciplex oluşumu veya yıkımı diğer yollara göre bazı avantajlar sağlar. Sensör ve analit arasındaki oran excimer monomer emisyon oranını önemli derecede etkiler. Bu özellik sayesinde, ortamdan gelen muhtemel girişimler bu iki emisyon bandının yapısal doğrulanmasıyla engellenebilir (Xu ve ark.,2010;Ingale ve ark.,2012). Antrasen temelli bileşikler, bu tür uygulamalarda etkin bir şekilde flourofor olarak kullanılmaktadır (Nishimura ve ark., 2008; Huang ve ark., 2010). Antrasen birimleri arasındaki mesafeye bağlı olarak, oldukça farklı dalga boylarında monomer ve excimer emisyon değişimleri sergileyebilir. Dolayısıyla, antrasenin benzersiz fiziksel özelliklerini göz önüne alarak, farklı özellikler sergileyebileceği düşünülen yeni antrasen türevleri tasarlanmıştır.

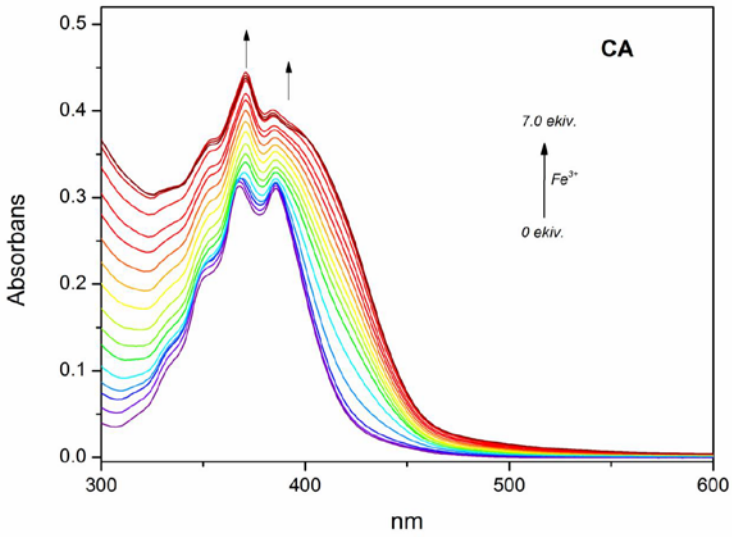
4.2.1. UV-Vis Ölçümeri

Bileşik **5** reseptörünün çok sayıda metal iyonuna (Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+}) karşı sensör yeteneği oda sıcaklığında asetonitril içerisinde UV-Vis spektroskopisi ile araştırılmıştır (Şekil 4.1). İncelenen katyonlar arasında sadece Fe^{3+} iyonunun ilave edilmesiyle bileşiğin absorbans şiddetinde bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca bileşiğin renginin sarıya döndüğü gözlemlenmiştir. Bunula birlikte, absorbsiyon dalga boylarında bir kayma meydana getirmemiştir. Sadece 394 nm'de gözlenen absorbsiyon bandının yayvanlaştığı gözlenmiştir. Diğer katyonlar ise belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.



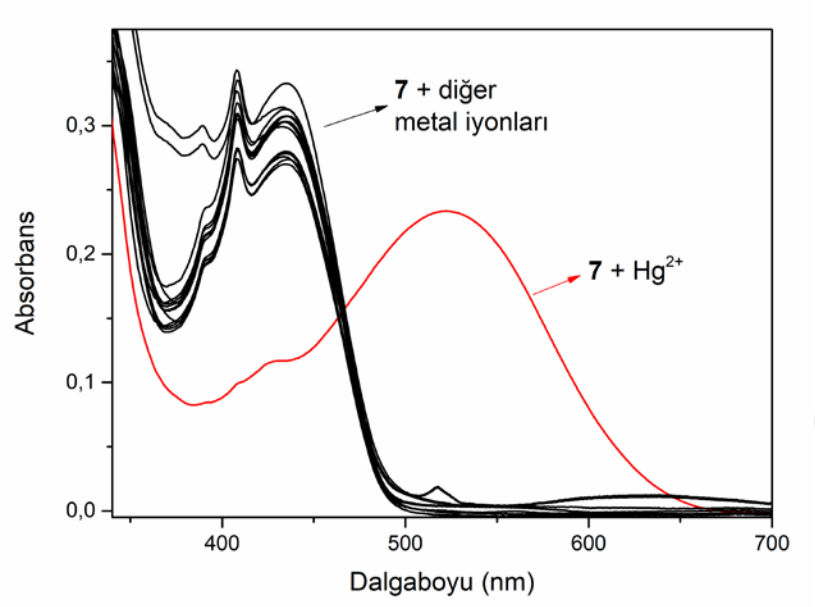
Şekil 4.1. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) çözeltisine (20 µM, asetonitril) Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+} katyonların (10 ekivalent) ilave edilmesinden sonra absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimler.

Bileşik **5** ve Fe^{3+} iyonu arasındaki bağlanma ilgisini anlamak için, absorbsiyon titrasyon deneyi uygulandı. Titrasyon spektrumu incelendiğinde, 7,0 ekivalent Fe^{3+} iyonu ilave edildikten sonra mevcut maksimum dalda boylu absorbsiyon bandının şiddeti 0,3'den 0,44'e kadar artmıştır (Şekil 4.2). Diğer bölgelerde kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.



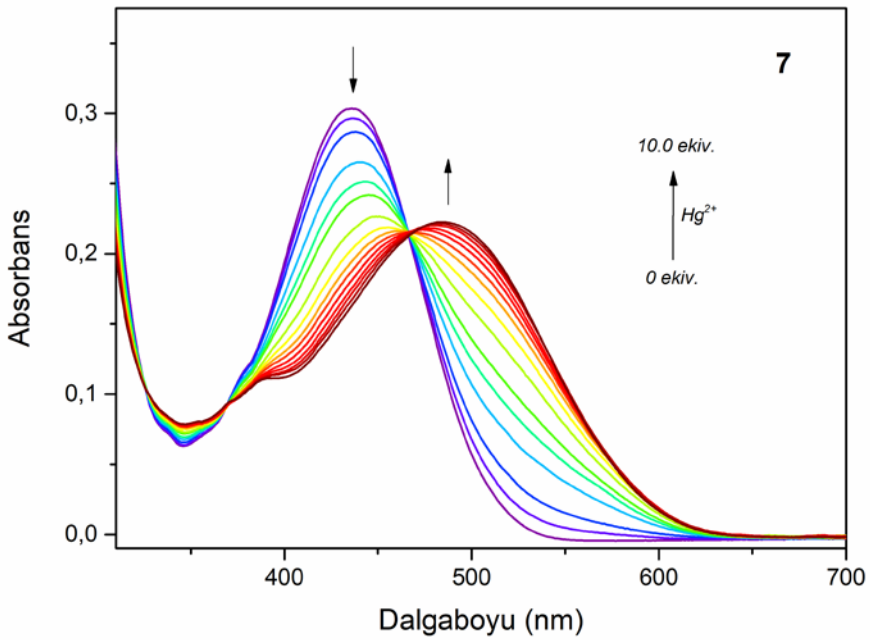
Şekil 4.2. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) çözeltisine (20 µM) artan konsantrasyonda Fe^{+3} iyonu (1.0 mM) eklenmesinden sonra absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimler.

Bileşik **7** reseptörünün çok sayıda metal iyonuna (Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+}) karşı sensör yeteneği oda sıcaklığında asetonitril içerisinde UV-Vis spektroskopisi ile araştırılmıştır (Şekil 4.3). İncelenen katyonlar arasında sadece Hg^{2+} iyonunun ilave edilmesiyle bileşiğin absorbans spektrumda ciddi bir değişiklik meydana gelmiştir. Bununla birlikte bileşiğin renginin turuncuya döndüğü gözlemlenmiştir. 400 ve 430 nm'de gözlenen absorbsiyon bantları kaybolduğu ve 525 nm'de yeni bir absorbsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir. Diğer katyonlar ise belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 4.3. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) çözeltisine (20 µM, asetonitril) Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+} katyonların (25 ekivalent) ilave edilmesinden sonra absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimler

Bileşik **7** ve Hg^{2+} iyonu arasındaki bağlanma ilgisini anlamak için, absorbsiyon titrasyon deneyi uygulandı. Titrasyon spektrumu incelendiğinde, 10,0 ekivalente kadar Hg^{2+} iyonu ilave edilirken 436 nm'deki absorbsiyon bandının şiddetinin azaldığı, 484 nm'de yeni bir absorbsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.4.). Bu değişimler esnasında 466 nm'de izopestik bir nokta oluştuğu görülmektedir. Daha fazla Hg^{2+} iyonu ilavesinin herhangi bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.4. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) çözeltisine (20 µM) artan konsantrasyonda Hg^{2+} iyonu (1.0 mM) eklenmesinden sonra maddenin absorbsiyon spektrumunda meydana gelen değişimler.

4.2.2. Fluoresans Ölçümleri

Sentezlenen bileşikler 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) ve N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) in fluoresans spektrumları alınmış, ancak kayda değer bir emisyon sergilemedikleri görülmüştür. Ayrıca her iki bileşiğin, metal iyonlarına (Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+} ve Fe^{3+}) karşı sensör yeteneği oda sıcaklığında asetonitril içerisinde floresans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Benzer şekilde her iki bileşik üzerine metal iyonlarının ilavesi de kayda değer bir emisyon artışına neden olmamıştır. Bu nedenle sensör özellikleri araştırılmaya değer bulunmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde sensör olarak kullanılabilecek antrasen temelli iki yeni schiff bazı türevi sentezlendi. Bileşiklerin yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, APT, COSY ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatılmıştır. Metal iyonları arasında Li^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+} ve Pb^{2+} katyonlarını tayin etme yeteneği incelenmiştir. 1,2-bis(3-(Antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) bileşiği metal iyonları arasında koloritmetik olarak Fe^{3+} iyonuna karşı bir tepki verdiği görülmüştür. Ancak bu tepki sadece absorbsiyon şiddetinde bir miktar artışa neden olmuştur. Dolayısıyla bu bileşik **5**, sensör bir molekül olarak değerlendirilebilecek bir özellik sergilememiştir.

N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiği, metal iyonları arasında Hg^{+2} iyonu ile kolorimetrik bir etkileşim sergilediği UV-vis spektrumundan görülmüştür. Bileşik **7** Hg^{+2} iyonu ve etkileştiğinde UV-vis spektrumunda 484 nm'de yeni bir absorbsiyon bandı oluşmuştur. Bu durum çözelti ortamında bileşik **7** ile Hg^{+2} iyonu arasında kuvvetli bir kompleksleşme olduğuna işaret etmektedir.

Yeni bileşikler olarak sentezlenen bileşik **5** ve **7** kolorimetrik olarak sırasıyla Fe^{3+} ve Hg^{+2} iyonlarına karşı tepki vermesine rağmen, fluoresans ölçümleri bileşiklerin herhangi bir emisyona sahip olmadığını göstermiştir.

5.2. Öneriler

- Yeni sentezlenen schiff bazı temelli bileşikler metal iyonlarına duyarlı yeni moleküller elde edilmesinde yol gösterebilir.
- Sentezlenen bileşiklerden 1,2-bis(3-(Antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen **(5)** bileşiği kullanılarak Fe^{+3} iyonunun yer aldığı farklı çalışmalar yapılabilir.
- Sentezlenen bileşiklerden N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiği Hg^{2+} varlığında oldukça farklı renk değişikliği gösterdiğinden herhangi bir numunedeki civa varlığını tanımlamada kullanılabilir.
- N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) bileşiği Hg^{2+} iyonunun yer aldığı diğer çalışmalarda kullanılabilir.
- Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bu alanda yapılacak bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Adıgüzel, E., 2011 Oksim Grubu İçeren Schiff Bazlarının Ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Isparta 4-5

Baran, T., 2009 Heterosiklik ve Aminoasit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi *Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Rize 5-6, 26-35

Bauer, H.H., Christian, G.D., O'Reilly, J.E, . Scheiik, Ed. G.II, 1978.*Instrumental Analysis*, Allyn and Bacon, Inc. Boston.

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

Beley, M., Collin, J. P., Rupert, R., Sauvage, J. P., 1986 Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by nickel cyclam2+ in water: study of the factors affecting the efficiencyand the selectivity of the process, *J. Am. Chem. Soc* , 108 7461.

Berkessel, A., Bolte, M., Neman, T., Seidel, L., 1996 Synthesis and X-ray Crystal Structureof the First Mononuclear Nickel(II) Alkane Thiolate Complex with a Mixed (S,N,N,O) Ligand Field, *Chem. Ber* , 129 1183-1189.

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

Bojinov, V., Georgiev, N., 2011 *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy,* 46, 1, 3-26

Chen, H. Q., Liang, A. N., Wang, L., Liu, Y., Qian, B. B., 2009, Ultrasensitive determination of Cu^{2+} by synchronous fluorescence spectroscopy with functional nanoparticles, *Microchim. Acta.,* 164, 453-458.

Chen, Y.-B., Wanga, Y.-J., Lin, Y.-J., Hu, C.-H., Chen, S.-J., Chir, J.-L., Wua, A2010.- *T. Carbohydrate Research* 345 956–959.

Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, A., MENA, G. 1992. *Coordination Chemistry Rewiews.* 119,67-88.

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

Çapan, A., 2008 3-Hidroksiflavon Türevlerinin Sentezi Ve Mikroheterojenik Sistemlerle Etkileşimlerinin Floresans Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* İstanbul 8-10, 14

Değirmencioğlu, S. M., 2010 Bazı schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı,* Konya, 6-7.

Demehenko,A..,2009 introduction to fluorescence Sensing,springer *Science+Business Media B.V.*

De Silva, P., Fox, D.B., Huxley, A.J.M., Moody, T.S., 2000 *Coord. Chem. Rev.*, 205, 41

Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of The Schiff Base (Dmaps) With Copper (II) and Silver (II) In Methanol. *Chimica Acta Turcica,* 18.

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

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

Ewing, G.W., 1985. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 5 nd. Ed., Mc Graw-Hill Book Comp., New York

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

Fontaine, B., Danielle, F., Christen, G., 1994. Usa. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14)

García-Beltrán, O., Cassels, B., 2012, Design and synthesis of a new coumarin-based 'turn-on' fluorescent probe selective for Cu^{2+}, *Tetrahedron Letters*, 53, 5280–5283.

García-Beltrán, O., Cassels, B., 2012, Design and synthesis of a new coumarin-based 'turn-on' fluorescent probe selective for Cu^{2+}, *Tetrahedron Letters*, 53, 5280–5283.

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

Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H., Wheatley, R.A., 2005 Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity *Inorganica Chimica Acta* 358 1785-1797

Gülçür, M., 2006 Organik Işık Yayan Cihazlarda Kullanılmak Üzere Okzadiazol İçeren Konjuge Bileşiklerin Sentezi Yüksek Lisans Tezi *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* İstanbul 24-26

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

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

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

Jiang, X.-K., Ikejiri, Y., Jin, C.-C., Wu, C., Zhao, J.-L. Ni, X.-L., Zeng, X., Redshawc, C., Yamato, T.2016 *Tetrahedron 72* 4854-4858.

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

Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M., Okazaki, Y., 1994 New Series of Multifunctionalized Nickel(II)-Cyclam (Cyclam= 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane) Complexes. Application to the Photoreduction of, *Inorg. Chem* , 33 770.

Knoch, R., Wilk, A., Wannowius, K.J, Reinen, D., Elias, H., 1990 Spectroscopic and kinetic investigation of bis (N-alkylsalicylaldiminato) copper(II) complexes: a study on the existence of planar .dblharw. tetrahedral configuration equilibria, *Inorg. Chem* , 29 3799-3805.

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

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

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

Lakowicz, 1.R., 1986. Principles of Fluorescence Spectroscopy, *Plenum Press*, New York and London.

Lancester, J. R., 1988 The Biorganic Chemistry of Nickel, *VCH*, New York, s.58,

Liu, X., Yang, X., Peng, H., Zhu, C., Cheng, Y. 2011 *Tetrahedron Letters* 52 2295–2298

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

Mondal, N., Mitra, S., Gramilich, V., Ghodsi, S. O., Abdul Malik, K.M., 2001 Synthesis,characterization and crystal structures of some four coordinated nickel(II) complexes with tridentate Schiff base ligands, *Polyhedron* , 20 135-141.

Nakamura, T., Niwa,K., Usugi, S., Asada, H., Fujiwara, M., Matsushita, T., 2001 Novel dinuclear manganese(III) complexes with bi- or tridentate and bridging tetradentate Schiff base ligands: preparation, properties and catalase-like function, *Polyhedron* , 20 191-201.

Nath, M., Yadav, R., 1995. Synthesis, Spectral And Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived FromO-Aminobenzyl Alcohol. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(9), 1529-1547.

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

Okur, A.İ., Bekaroğlu, Ö., 1981. Bull. Tech. Univ. İstanbul34(2).34(C.A.96:14544z).

Ozbulbul, A., 2006 Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Adana 5-6

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

Parashar, R. K., Sharma, R. C., Kumar, A., Mohan, G., 1988 Stability studies in relation to IR data of some schiff base complexes of transition metals and their biological and pharmacological studies, *Inorg. Chim. Acta* , 151 201-208.

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

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

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

Rendell, D., 1987. Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London.

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

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

Syamal, A., Singhal, O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes With Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11), 2821-2825.

Taylor, R., Kennard, O., 1983 Comparison of X-ray and neutron diffraction results for the N-H ⋯O=C hydrogen bond, *Acta Cryst.B* , 39 133-138.

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

Tumer, M., 2000 Synthesis and Spectral Characterization of Metal Complexes Containing Tetra- and Pentadentate Schiff Base Ligands, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* , 30 1139-1158.

Udhayakumari., D., Velmathi, S., Venkatesan, P., Wu, S.-P. 2015 *Journal of Luminescence* 161 411–416

Valeur., B., Leray., I., 2000 *Coordination Chemistry Reviews*, 205 3-40

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

West, D. X., Gebremedhin, H., Butcher, R. J., Jasinki, J. P., Liberta, A. E, 1993 Structures of nickel(II) and copper(II) complexes of 2-acetylpyridine azacyclothiosemicarbazones., *Polyhedron* , 12

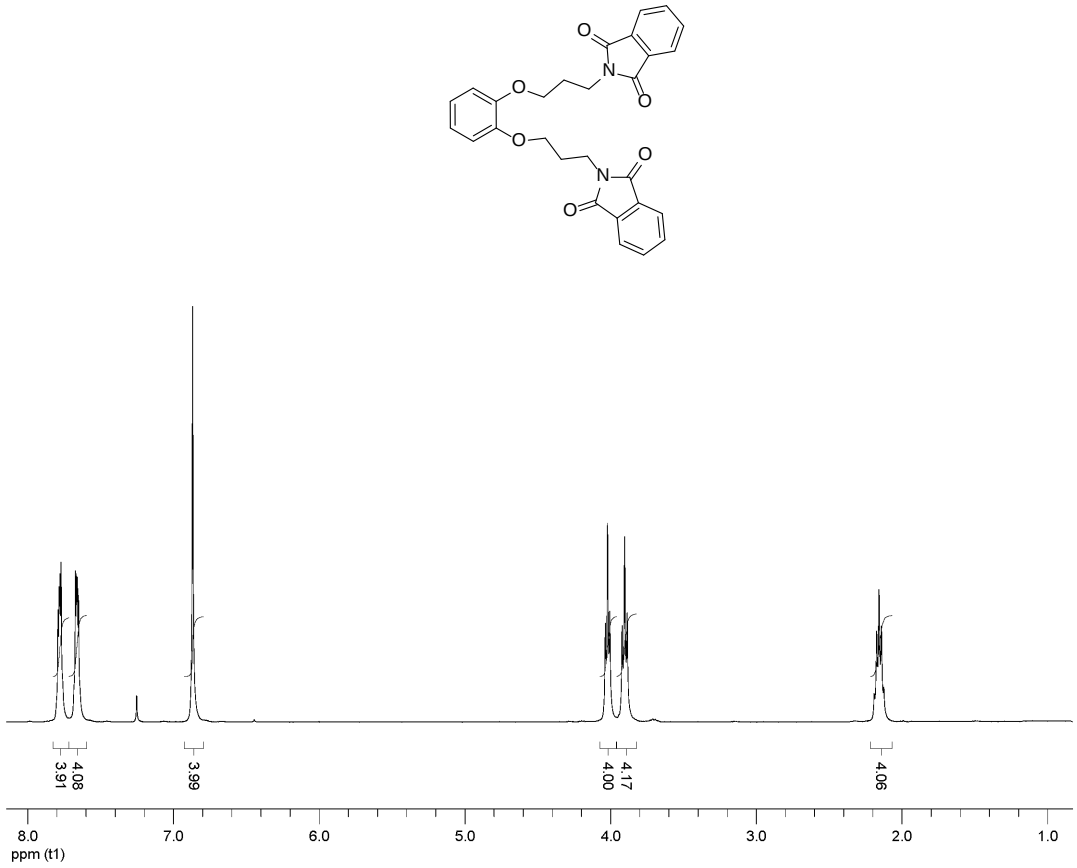
Wieghardt, K., 1989,The Active Sites in Manganese-Containing Metalloproteins and Inorganic Model Complexes, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl* , 28 1153.

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

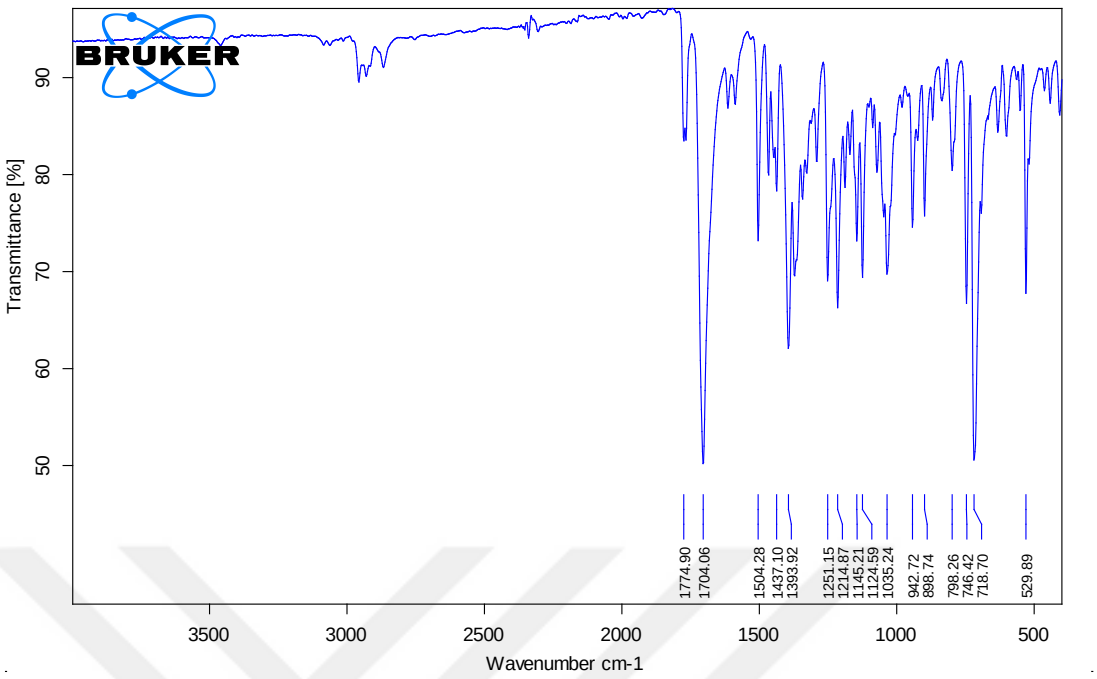
Yoon, T.P., Jacobsen, E.N., 2003, Privileged Chiral Catalysts, *Science*, 299 ,1691.

Yüksel, M., Bekaroglu, Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-İ-Picolylamine and Its Schiff-Base. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,12(7), 911-922

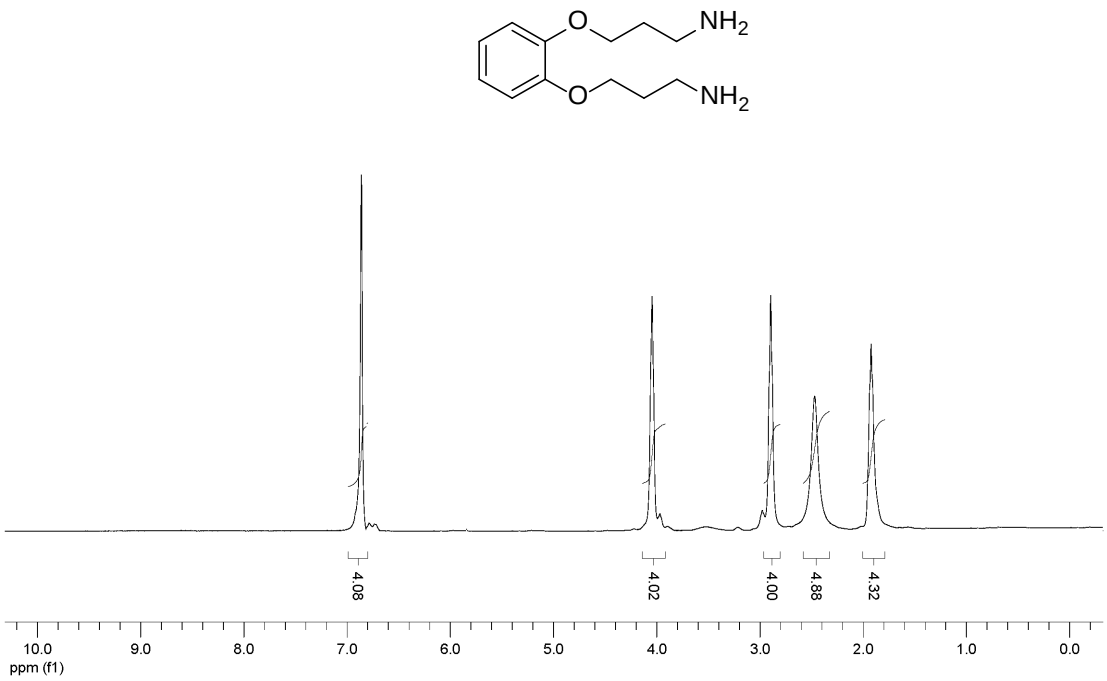
EKLER



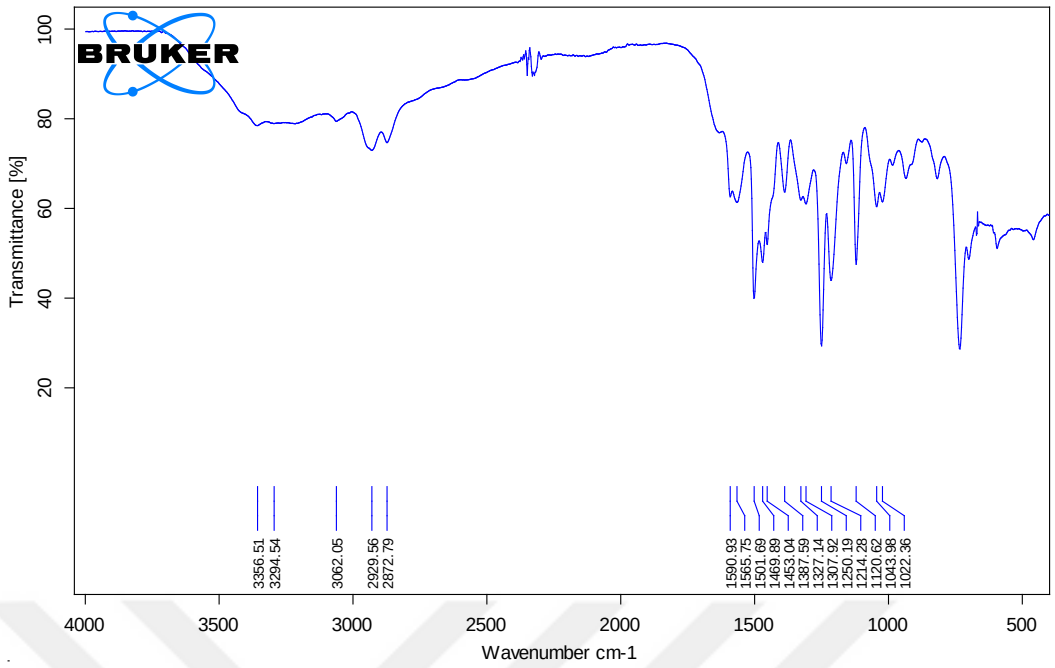
Ek-1. 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen (**3**) ^{1}H-NMR spektrumu



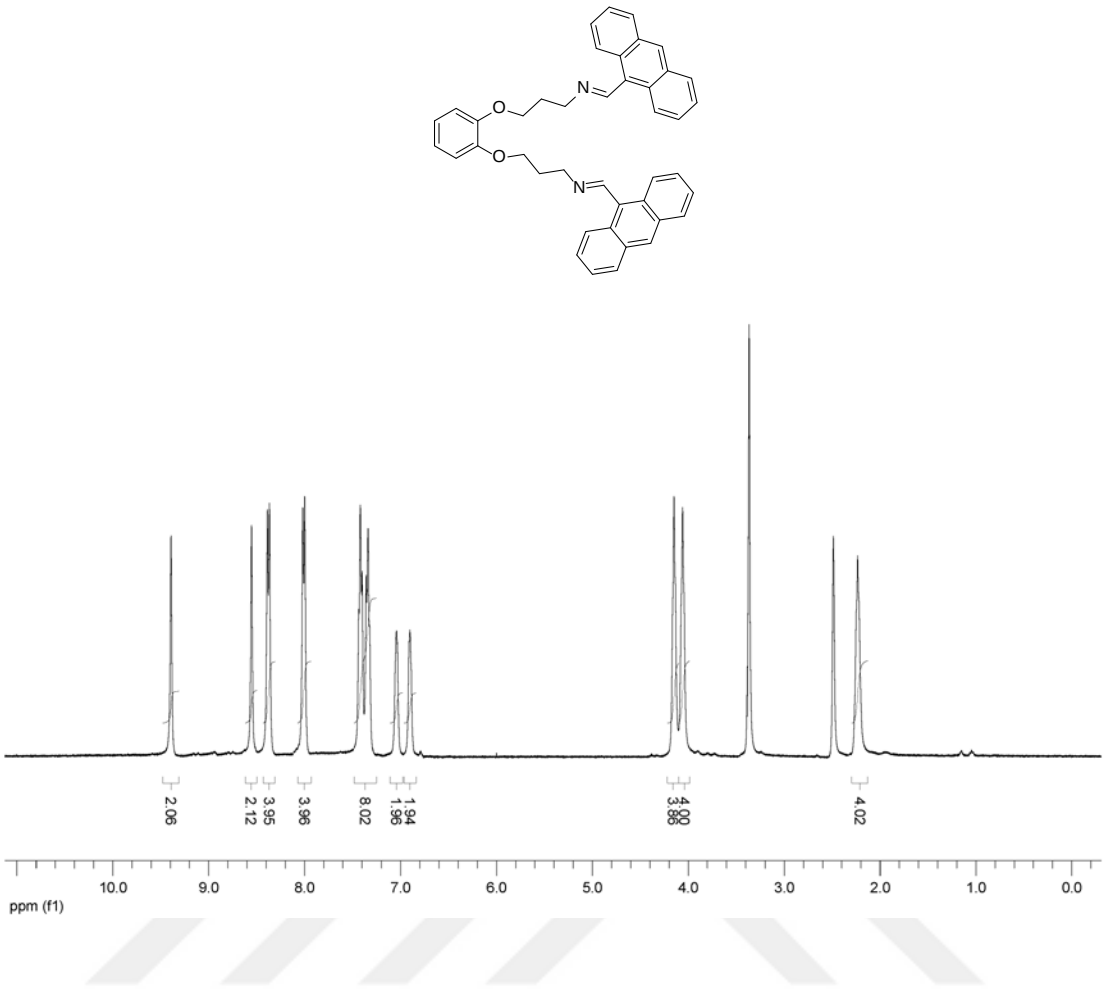
Ek-2. 1,2-bis(3-ftalimidopropoksi)benzen (**3**) FT-IR spektrumu



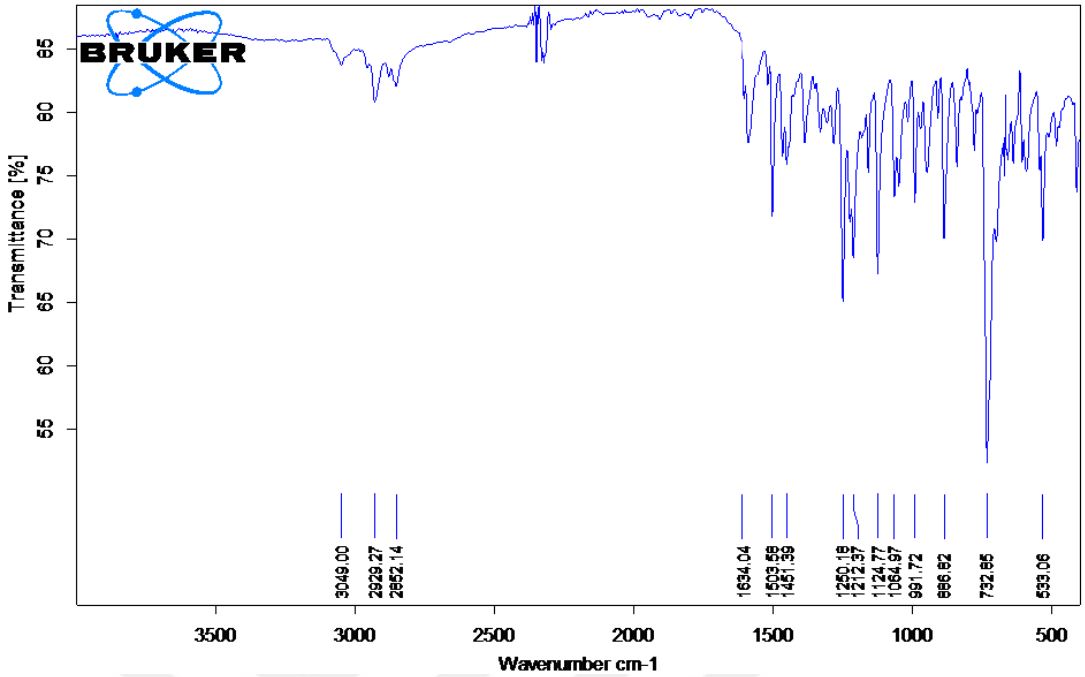
Ek-3. 1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen (**4**) ^{1}H-NMR spektrumu



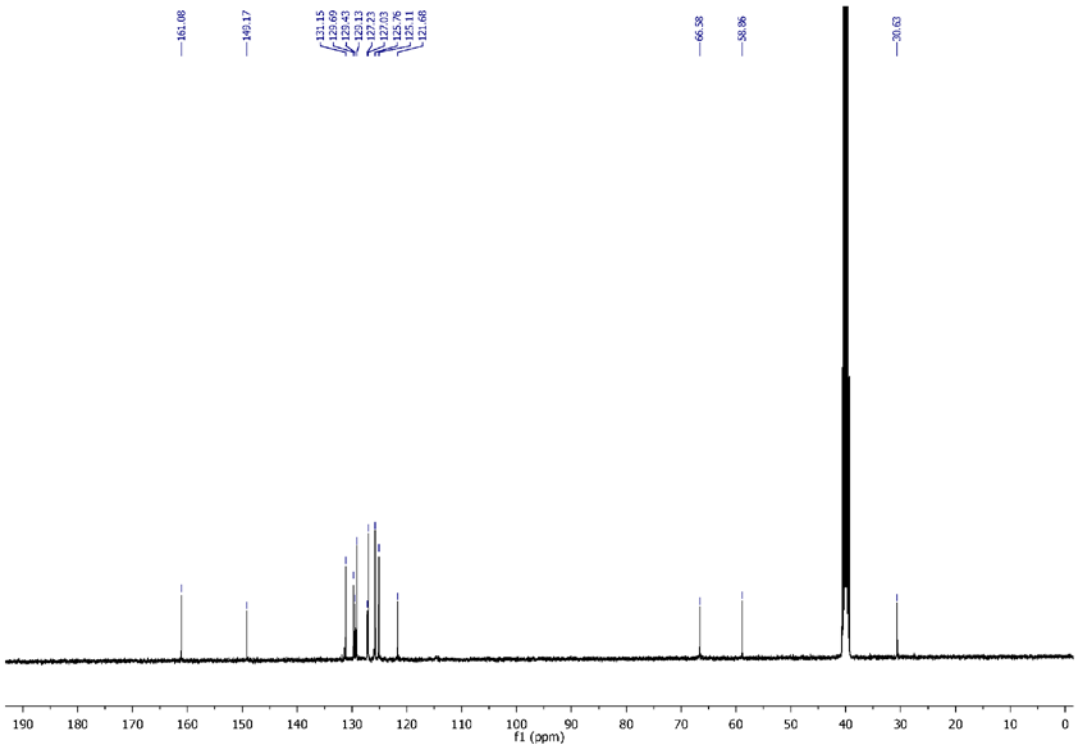
Ek-4. 1,2-bis(3-aminopropoksi)benzen (**4**) FT-IR spektrumu



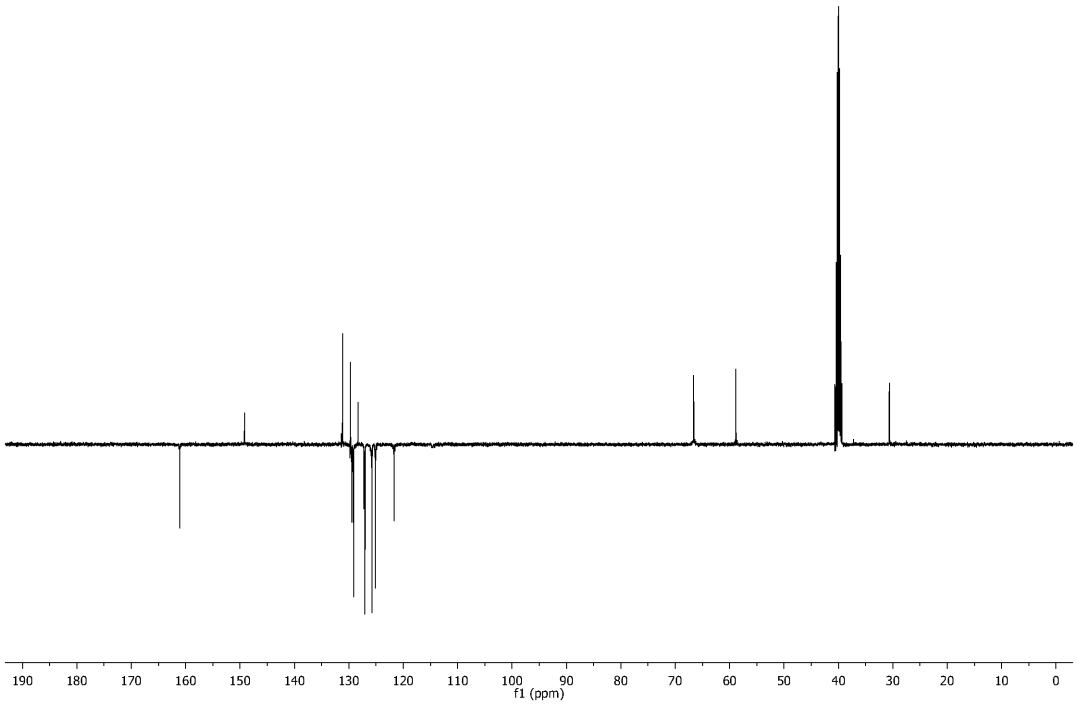
Ek-5. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) in ^{1}H-NMR spektrumu



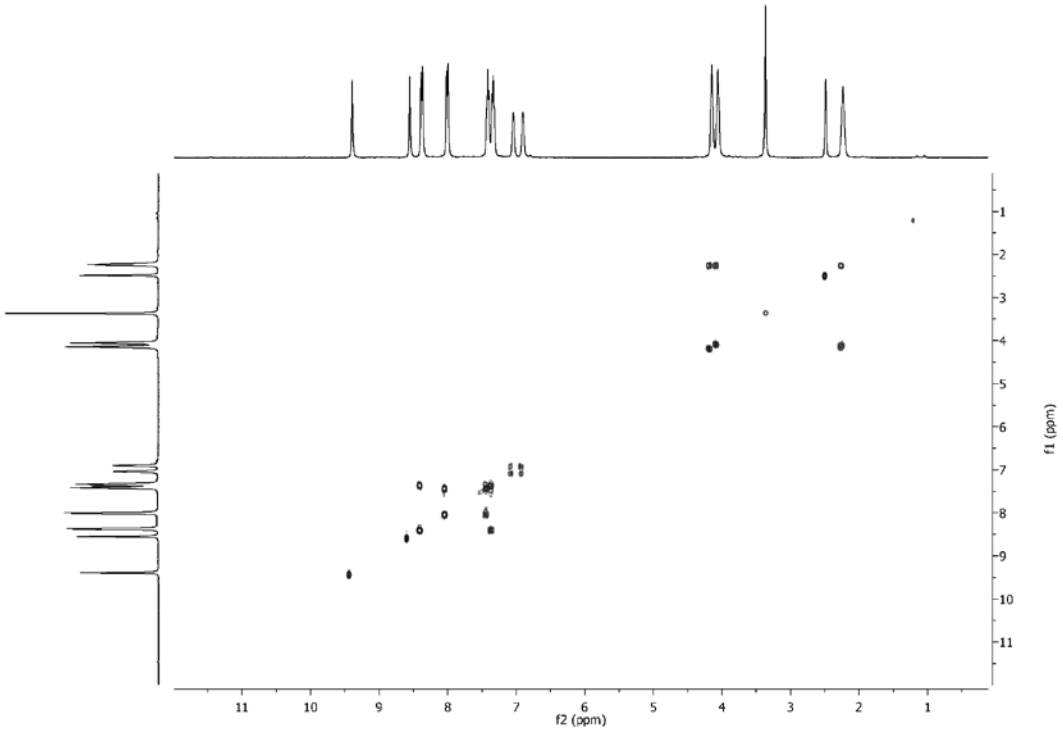
Ek-6. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) in FT-IR spektrumu



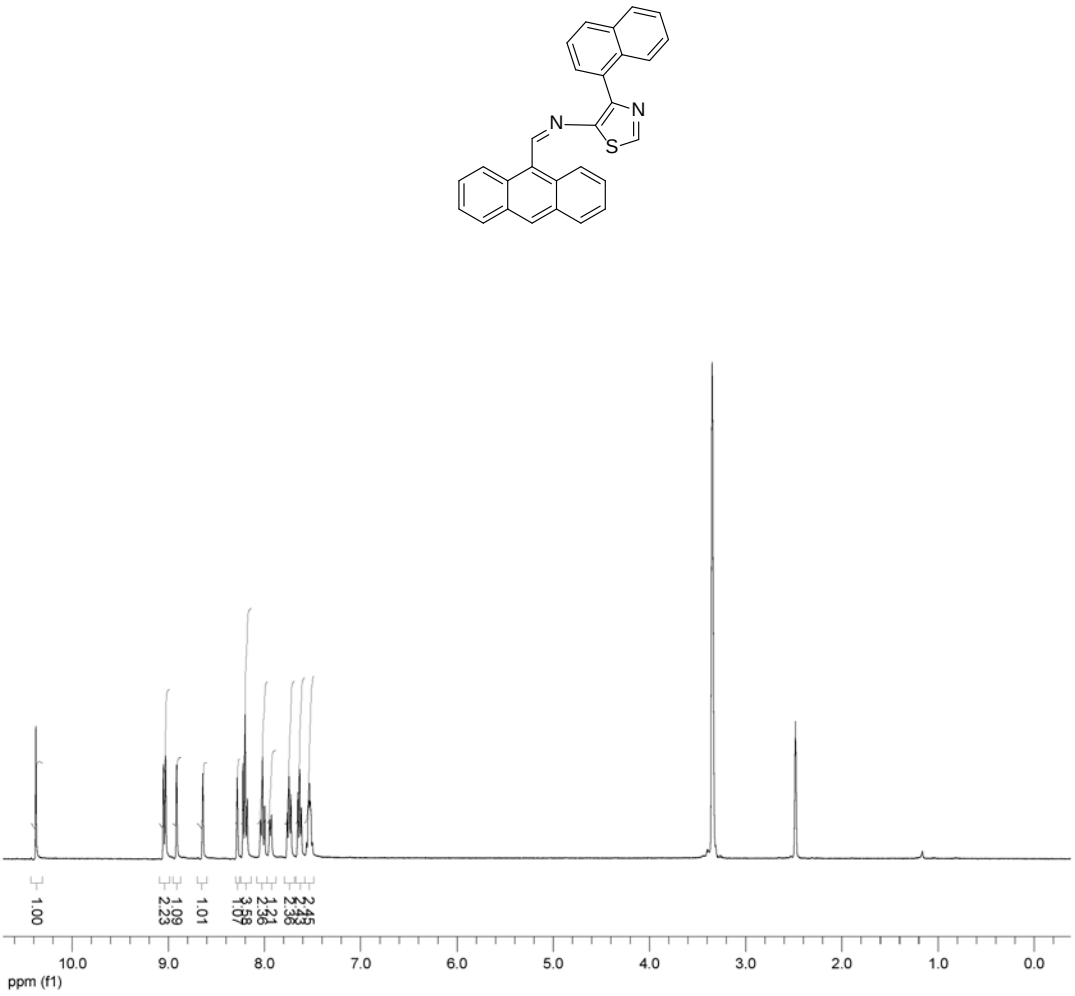
Ek-7. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) in ^{13}C-NMR spektrumu



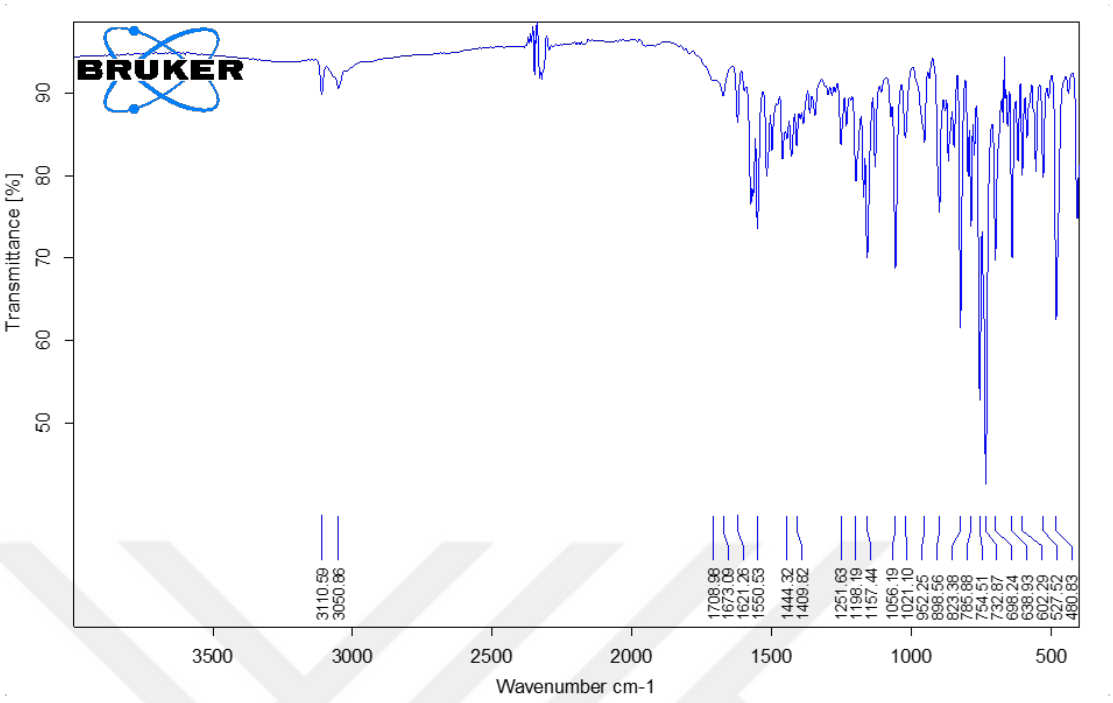
Ek-8. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) in APT spektrumu



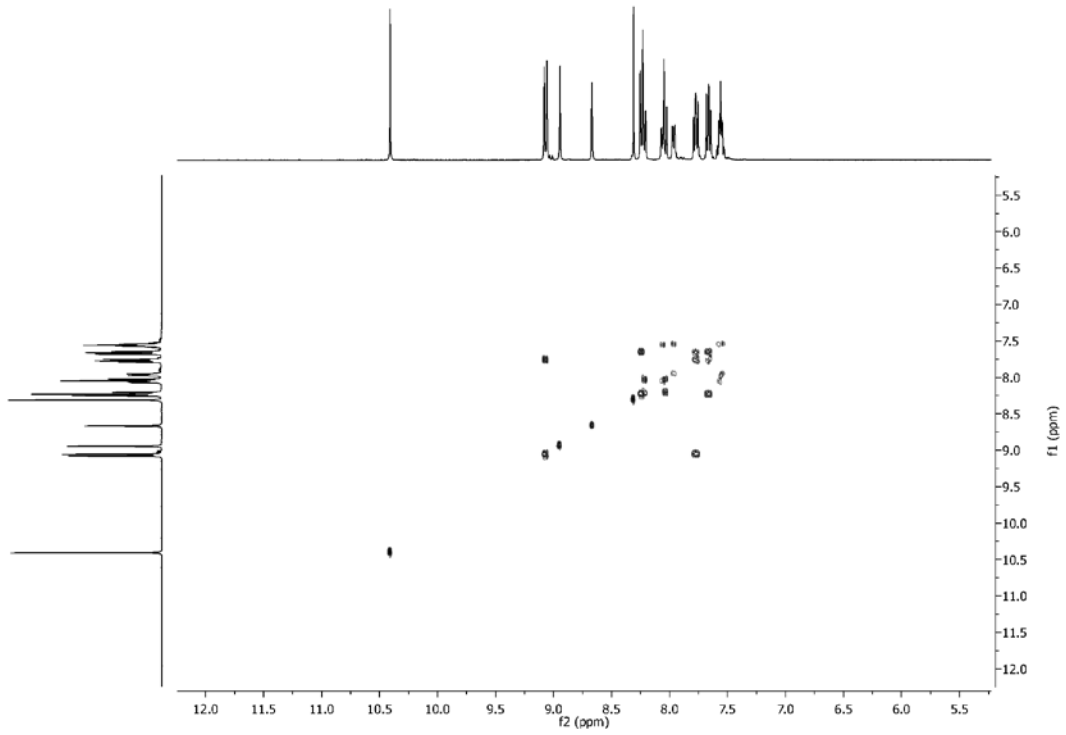
Ek-9. 1,2-bis(3-(antrasen-9-ilmetilen)aminopropoksi)benzen (**5**) in COSY spektrumu



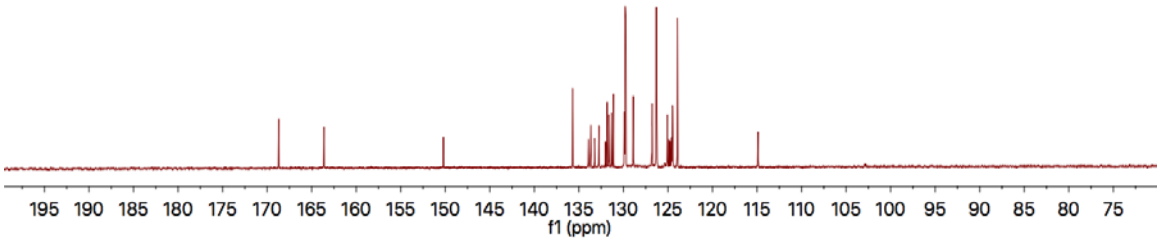
Ek-10. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) ^{1}H-NMR spektrumu



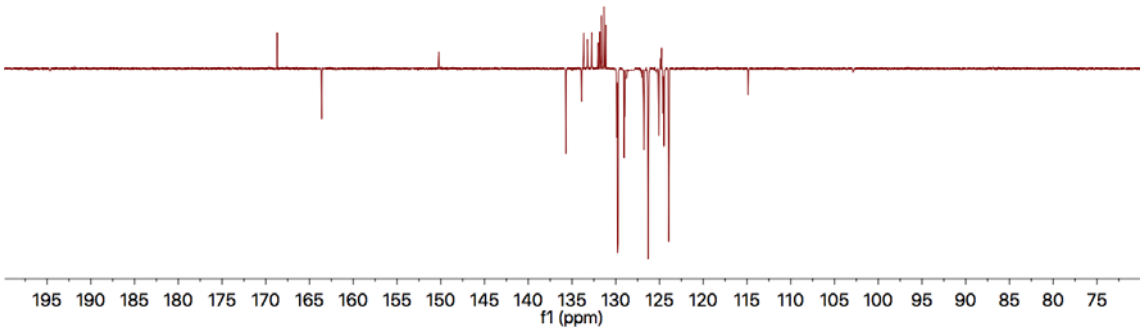
Ek-11. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) FT-IR spektrumu



Ek-12. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) COSY spektrumu



Ek-13. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) ^{13}C-NMR spektrumu



Ek-14. N-(9-antrasenilmetilen)-4-naftil-2-tiyazolamin (**7**) APT spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emre ERDEM
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 10.04.1990
Telefon : 0538 926 45 72
Faks :
e-mail : erdem4290@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Bozkır Lisesi, Bozkır, KONYA**	**2007**
Üniversite	:	**Selçuk Üniv.Fen Fak.Kimya Bölümü**	**2013**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniv. Fen Bil.Enst. Kimya A.B.D.**	
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

Organik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Koçak, A., Malkondu, S., **Erdem, E.,** Koçak, N., Güler, E., 2016 Metal iyonların fluorimetrik ve kolorimetrik olarak tanınması için yeni organik sensörlerin hazırlanması *3.Ulusal Organik Kimya Kongresi,* Trabzon