




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# BİSFENOL-A TEMELLİ YENİ OPTİK RESEPTÖRLERİN SENTEZİ VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Hayder Mahdi Ahmed Ahmed**

**YÜKSEK LİSANS**
**Kimya Anabilim Dalını**

**Ağustos-2018**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS

## BİSFENOL-A TEMELLİ YENİ OPTİK RESEPTÖRLERİN SENTEZİ VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Hayder Mahdi AhmedAhmed**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**KimyaAnabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Serkan Erdemir**

2018**, 70 Sayfa**

**Jüri**
**Danışmanın Unvanı Adı SOYADI**
**Diğer ÜyeninUnvanı Adı SOYADI**
**Diğer ÜyeninUnvanı Adı SOYADI**

Bu çalışmada, farklı yapıdaki bisfenol-A temelli reseptörlerin hazırlanması ve bu reseptörlerin farklı metal iyonlarına karşı florimetrik ve kolorimetrik davranışlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Sentez çalışmalarında, ilk olarak TFA ve HMTA kullanılarak Bisfenol-A'nın dialdehit türevi sentezlendi. Daha sonra 1-pirenmetilamin hidroklorür ve 2-amino-4-(2-naptil)tiyazol amin bileşikleri etanol ortamında Bisphenol-A'nın dialdehit türevleri ile etkileştirilerek Bisfenol-A bazlı Schiff bazı türevleri elde edildi (R1,R2). Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları NMR teknikleri ($^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, APT NMR, COSY NMR), FT-IR ve elemental analiz yöntemleri ile aydınlatıldı.

Sentezlenen reseptörlerin (R1,R2) metal iyonlarına ($Li^{+}$, $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ag^{+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Pb^{2+}$) karşı florometrik ve kolorimetrik özellikleri floresans ve UV-vis. spektroskopisi ile incelendi. R1 ve R2 etanol-su ortamında kullanılan metal iyonları arasında sadece $Zn^{2+}$ iyonuna karşı seçimlilik gösterdi. Aynı zamanda reseptörlerin $Zn^{2+}$ iyonu için tekrar kullanılabilirliği EDTA ile incelendi. $Zn^{2+}$ iyonun için tepki süresi ise yaklaşık 10 s olarak bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Bisfenol - A, Floresans, Florometrik, Kolorimetrik , Sensör.

# ABSTRACT

## MS THESIS

## SYNTHESIS OF BISFENOL-A BASED OPTICAL RECEPTORS AND INVESTIGATION OF SENSOR PROPERTIES

**Hayder Mahdi Ahmed Ahmed**

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

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Serkan erdemir**

**2018, 70 Pages**

**Jury**
**Advisor Danışmanın Unvanı Adı SOYADI**
**Diğer ÜyeninUnvanı Adı SOYADI**
**Diğer ÜyeninUnvanı Adı SOYADI**

The preparation of bisphenol A based receptors with different structures and the investigation of their fluorometric and colorimetric behaviors against various metal ions are aimed in this study.

In the syntheses, firstly, the dialdehyde derivative of Bisphenol-A were synthesized by using TFA and HMTA. Then, Bispheol-A based Schiff bases (R1 and R2) were obtained by interacting of the prepared Bisphenol-A dialdehyde derivative with 1-pyrenmethylamine hydrochloride and 2-amino-4-(2-napthyl)thiazole amine compounds in ethanol media. The structures of all compounds were characterized by NMR ($^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, COSY NMR), FT-IR and elemental analysis techniques.

The fluorometric and colorimetric properties of the synthesized receptors (R1 and R2) towards metal ions ($Li^{+}$, $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ag^{+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Pb^{2+}$) were examined by fluorescence and UV-vis. spectroscopies. R1 and R2 exhibited an effectively selective toward $Zn^{2+}$ion in ethanol-water over other cations. In addition, the reversibility of receptors for $Zn^{2+}$ ions have been examined by using EDTA solution. Response time for $Zn^{2+}$ ion was also found as about 10 s.

,

**Keywords:** Bisphenol A, Fluorescence, Fluorometric, colorimetric, Sensor.

# ÖNSÖZ

Yaptığımız bu çalışma, Doç. Dr. Serkan ERDEMİR (Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi)idaresinde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle bu çalışmamın tercih edilmesinde, araştırma safhalarında desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç. Dr Serkan ERDEMİR'e şükranlarımı arz ederim

Hz. Muhammet bir hadisinde "İnsanlara teşekkür etmeyi bilmeyen Allah' a şükredemez" buyurmuşlardır. Bu hadisten hareketle tezimi hazırlarken bana her daim ve her konuda yardım eden, donanımı ve tavsiyeleriyle bana rehber olan saygı değer hocam Begüm TABAKCI'ya yine laboratuvardaki mesai arkadaşlarım Hacer YURTERİ ve Ahmet ÖZDEMİR'e ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde görevli olan hepsi birbirinden değerli hocalarıma en içten teşekkür ederim

Son olarak hiçbir zaman benden ayrılmayan, hayatımın en önemli insanı. Biricik anneme, kardeşlerime(ablama,imancıma ve her zaman benim yanımda olan ağbime ) ve Mervecime bana destek oldukları ve bana sabrettikleri için şükranlarımı sunarım. Biricik annem coğrafi olarak birbirimizden ayrı olsak da kalben birbirine o kadar yakın ki… Ellerinden öper ve sana saygılarımı arz ederim.

Hayder Mahdi Ahmed Ahmed

KONYA-2018

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

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

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

1.1. Bisfenol A ..... 1
1.1.1. BFA ’nın Genel fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 1
1.1.2. BFA’nın Kullanım Alanları ..... 2
1.1.3. BFA’nın Üretimi ..... 3
1.1.4. Bisfenol A' nın Çevresel Yayılımı ..... 3
1.1.5. Bisfenol A' nın Biyolojik Etkileri ..... 4
1.2. Floresans ..... 4
1.2.1. Atomik floresans spektrometresi ..... 5
1.2.2. Floresansta Geçiş Tipileri ..... 6
1.2.3. Floresansın Türleri ..... 6
1.2.4. Floresans Kullanım Alanları ..... 7
1.2.5. Floresansı Etkileyen Faktörler ..... 8
1.2.6. Floresans Cihazı ..... 12
1.2.7. Floresansın Uygulama Alanları ..... 13
1.3. Florimetri ve uygulama alanları ..... 14
1.4. Kolorimetri ..... 15
1.4.1. Kolorimetrenin çalışma yöntemi ..... 16
1.4.1.1. Dengeleme yöntemi ..... 16
1.4.1.2. Seyreltme yöntemi ..... 17
1.4.1.3. Çiftleme yöntemi ..... 17
1.4.1.4. Standart seri yöntemi ..... 18
1.5. Sensörler ..... 19
1.5.1. İdeal Bir Sensörün Sahip Olması Gereken Özellikler ..... 20
1.6. Kimyasal Sensörler ..... 22
1.6.1. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması ..... 23
1.7. Schiff bazlarının oluşum mekanizması ..... 25

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **26**

**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **31**

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar ..... 31
3.2. sentezler ..... 31
3.2.1. Bisfenol-A-dialdehit’in sentezi (Duff, 1941) ..... 32
3.2.2. Reseptör R1’in sentezi (Erdemir, 2015) ..... 32

3.2.3. Reseptör R2'in sentezi (Erdemir, 2015)..... 33
3.3. Floresans ve UV-vis ölçümleri ..... 34

**4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 35**

4.1. Reseptörlerin sentez ve karakterizasyonu..... 35
4.2. R1 ve R2'nin metal iyonlarına karşı sensör özellikleri..... 44

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 56**

**6. KAYNAKLAR ..... 58**

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

| | |
|---|---|
| **µg** | Mikrogram |
| **°C** | Santigrat Derece |
| **mg/L** | Miligram/Litre |

### Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| **BFA** | BİSFENOL-A |
| **nm** | NANOMETRE |
| **NMR** | NÜKLEER MANYETİK REZONANS |
| **UV-VİS** | ULTRAVİYOLE-GÖRÜNÜR BÖLGE |
| **ACN** | ASETONİTRİL |
| **ETOH** | ETANOL |
| **MEOH** | METANOL |
| **$CHCl_3$** | KLOROFORM |
| **DMSO** | DİMETİLSÜLFOKSİT |
| **HMTA** | HEKZAMETİLEN TETRAAMİN |
| **TFA** | TRİFLOROASETİK ASİT |

# 1. GİRİŞ

Çevremize baktığımızda görüyoruz ki teknoloji hayatımızı kolaylaştırmakta ve konforumuzu arttırmaktadır. Ancak bir yandan da tabiatı zehirlemekte çevremizi kirletmektedir. Özellikle son yıllarda bu iki olumsuz durum günden güne artmaktadır. Sanayi işlemleri sırasında bilinçli veya bilinçsiz olarak hava, toprak ve su kaynakları canlılar üzerinde olumsuz etkileri olan kimyasallar ile kirletilmektedir. Dünya yüzeyinin %80'nin sularla kaplı ve suyun canlılar için temel gereksinim olduğu göz önüne alındığında yeraltı suları ve içme suyundaki inorganik, organik bileşikler ve atık sulardaki kirleticiler insan ve çevre sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Özellikle çevrede bulunan metal iyonlarının insan sağlığına zararlı etkilerinden dolayı, bu metal iyonlarının tespit edilmesi ve giderilmesi büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda, bazı analitiksel metotlara göre yüksek seçicilik, yüksek duyarlılık ve hızlı tepki süresi gibi avantajlara sahip olan florometrik ve kolorimetrik sensörlerin gelişimi büyük dikkat çekmiştir.

Günümüzde kirlilik tespitlerinin; anlık olarak takibi, şüphelenilen bölgede numune almaya gerek kalmadan ölçümünün sahada yapılabilmesi ve kirlenmiş alanlarda daha erken önlem alınabilmesi oldukça önem kazanmıştır.

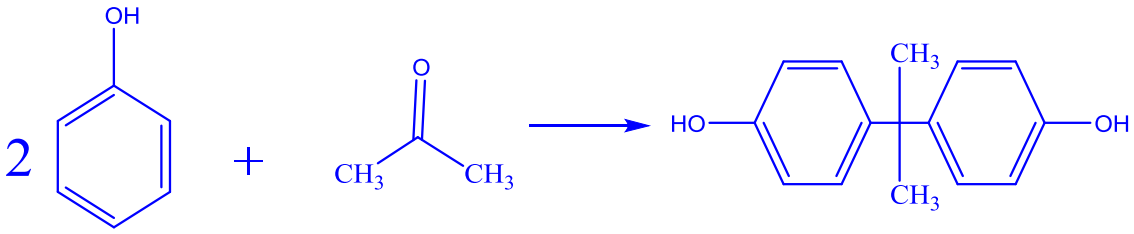
Bu çalışmada farklı yapıdaki bisfenol-A temelli yeni reseptörlerin oluşturulması ve bunların metal iyonlarına karşı florometrik ve kolorimetrik davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

## 1.1. Bisfenol A

### 1.1.1. Bisfenol A'nın genel fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bilim dünyasında kısaca Bisfenol A (BPA) olarak bilenen organik bileşiğin IUPAC adı 2,2-bis(4-hidroksifenil) propandır. Bisfenol A'nın fenol ve asetondan oluşan kondensasyon reaksiyonu, Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi; 2 mol fenol ile 1 mol asetonun düşük pH'da ve yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir. Sonuç olarak Bisfenol A %99-99.8 saflıkta sentezlenebilmektedir (Prokop ve ark., 2004). Katı, fenolik kokulu, krem-beyaz renkte ve billur yapısına sahip olan Bisfenol A (BPA)'nın, 25°C'deki yoğunluğu 1.1-1.2 $gL^{-1}$'dir ve BPA etanol, aseton ve dimetilsülfoksit (DMSO) vb. çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedir. Sudaki

çözünürlüğü ise 25°C'de 120 $mgL^{-1}$'dir (Johnson ve Harvey, 2002 , Kosky ve ark., 1991).




Fenol Aseton Bisfenol A

**Şekil1.1.** Bisfenol A'nın fenol ve asetondan kondensasyonu

**Tablo 1.1.** Bisfenol A'nın Genel Özellikleri

| **Genel adı** | **Bisfenol A** |
|---|---|
| IUPAC adlandırması | 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan |
| CAS numarası | 80–05–7 |
| Kimyasal formülü | $C_{15}H_{16}O_2$ |
| Yapısal formülü | $(CH_3)_2$-C - $(C_6H_4$-OH$)_2$ |
| Moleküler ağırlığı | 228.9 |
| Erime sıcaklığı | 153–156°C |
| Kaynama sıcaklığı | 220°C (0.5 kPa) |
| Alevlenme sıcaklığı | 270°C |
| Uçuculuşu | 193°C (1 atm basınçta) |
| Log Kow | 3.32 |
| Log Pow | 3.32 |
| Sudaki çözünürlüğü | (25°C) 120 $mgL^{-1}$ |

### 1.1.2. BFA'nın kullanım alanları

İlk defa 1891'de sentezlenen Bisfenol-A, sentezlendiği günden bu yana hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılmıştır. Bunlar arasında saklama kapları, su şişeleri biberonlar, naylonlar, ve şişe kapakları, çit ve parmaklık malzemeleri, gözlük camları, CD, DVD ve elektronik cihazlar ile çocuk dişçiliğinde muhafaza edici özellik

gösteren rezin (reçine) bazlı kusur örtücüler ve restoratif diş iyileştirmesinde kullanılan kompozit dolgu materyalleri bulunmaktadır. Varlığı uzun yıllar önce bilinen bisfenol-A'nın olası zehirleyici etkileri yeni yeni tartışılmaya başlanmıştır.

### 1.1.3. BFA'nın üretimi

Bisfenol-A, dünyada en çok kullanılan kimyasal materyallerden birisidir. Senelik üretimi ortalama 1.700 tona tekabül etmektedir. ABD, Almanya, Hollanda, Japonya vb. devletlerde Dow, Bayer, Shell, Mitsubishi, Mitsui ve Shin Nihon gibi firmalar aracılığıyla üretimi sağlanmaktadır. Bisfenol-A'nın kullanım sahasının çok olması bu maddeye olan ihtiyacın giderek çoğalmasına sebep olmuştur. Örneğin 2006 yılında 3,9 milyon ton BFA üretilirken 2010 yılında bu oran 5 milyon tona yaklaşmıştır. (Gün, 2009).

### 1.1.4. Bisfenol A' nın çevresel yayılımı

BPA' nın üretim maliyetinin düşük olması ve çok farklı kullanım alanlarının olması yüksek üretim kapasitesini ve buna bağlı olarak da çevreye önemli miktarda BPA atılımını beraberinde getirmektedir. BPA' nın çevresel kirliliği büyük ölçüde epoksi, polikarbonat ve polisülfon sertleştirici ve kauçuk imalatı sırasında meydana gelen endüstriyel atık suların yeterince arıtılmadan yüzey sularına verilmiş olması, BPA depolarında oluşan kaçaklar ve taşımacılık esnasında oluşan kazalarla meydana gelmektedir (Lintelmann ve ark., 2003). 2008 yılında ABD' de 577 tondan fazla BPA' nın sadece üretim ve işleme sırasında çevreye yayıldığı rapor edilmiştir (Flint ve ark., 2012). Yine 1993 yılında 640 000 ton üretilen BPA' nın aşağı yukarı %0.017' si (109 ton) türlü yöntemlerle etrafa bulaşmıştır (Staples ve ark., 1998b). Göller, nehirler ve denizlerde BPA içeren fabrika atık suları ve atık depolarındaki sızıntı sulardan dolayı yüksek oranda kirlilik olmaktadır (Crain ve ark., 2007). BPA, tatlı sulardan ziyade deniz suyunu daha çok kirletmekte ve böylece deniz ürünleri tatlı su ürünlerinden daha çok kirlenmektedir (Lee ve ark., 2008). Almanya' da yapılan bir çalışmada Elba nehrinden alınan su örneğinde 4- 92 $\mu g/dm^3$ ve onun sediment örneğinde ise 10-380 $\mu g/dm^3$ gibi yüksek oranlarda BPA kalıntısı tespit edilmiştir(Stachel ve ark., 2003). 1998 yılında Japonya' da yapılan bir araştırmada farklı akarsulardan alınan 109 örneğin %57' sinde, 20 sediment örneğinden ise 19' unda BPA tespit edilmiştir (Lintelmann ve ark., 2003).

### 1.1.5. Bisfenol A' nın biyolojik etkileri

BPA insülin, leptin, cinsiyet hormonları, adinopektin, tiroksin gibi hormonların fonksiyonlarını değiştirerek sadece endokrin sistemi etkilemekle kalmaz immün sistem, üreme sistemi, ürogenital sistem ve sinir sistemini de etkileyerek insan ve diğer canlılarda östrojenik, mutajenik ve teratojenik etkiler gösterir (Michałowicz, 2014). BPA' nın etkisinin bunlarla sınırlı kalmayıp prostat aşırlığını arttırdığı, obeziteye sebep olduğu, koroner kalp hastalığına ve kansere yakalanma riskini arttırdığı, beyin gelişimini etkileyip beynin fonksiyon ve yapısını değiştirdiği, embriyonik ölümlere, erken doğumlara ve erken puberteye neden olduğu, diyabet riskini arttırdığı, enzimlerin aktivitesini bozduğu, hormonların yapı ve fonksiyonuna etki ettiği, immun sistem üzerine çok farklı zararlı etkilere sebep olduğu yapılan birçok çalışma ile gösterilmiştir (Michałowicz, 2014).

Bu çalışmada çevreye bu kadar zararı olan bunun yanı sıra kullanım alanı giderek artan BPA'yı metal iyonlarının tespiti için ligand olarak kullanmaktır. Bunun içinde en kısa ve basit yöntemlerden ikisi florometrik ve kolorimetrik tayindir.

## 1.2. Floresans

Floresans uyarılmaya maruz kalmış bir singlet sistemden temel durumundaki singlet bir sisteme geçiş esnasında etrafa yayılan ışıktır. Uyarılmış triplet halden temel singlet hale geçmesiyle yayılan ışığa ise fosforesans denir.

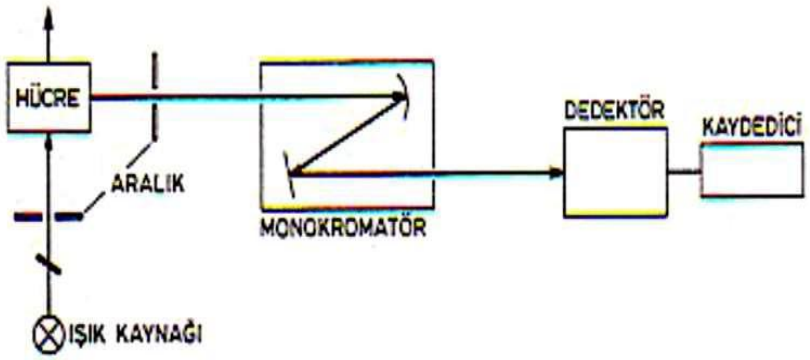
Fosforesans ve floresans yaşanırken materyalin kromofor kısmında var olan elektron gönderilen kısa dalga boylu ışını $10^{-14}$ saniye gibi çok kısa bir sürede absorplar ve bir üst (kimi zaman iki ya da üç üst) enerji düzeyine yükselir. Bu enerji düzeyinden türlü mekanizmalarla eski duruma dönüşüm yapar. Materyal, floresans ışınlarını etrafa yaydığı an, uyarılmaya maruz kalan elektronun spininde her hangi bir değişiklik yaşanmaz. Elektronun spinini değiştirmeden bir ya da iki enerji yükselmesi durumuna uyarılmış singlet hali adı verilir. Bu durumda bulunan bir molekül, eski durumunda olduğu gibi hala diamanyetiktir, diamanyetik maddelere elektronları çiftleşmiş maddelere de denir.

Madde fosforesans ışınları yaydığı zaman elektronunun spini değişir. Başka bir deyişle, uyarılmış elektronunun spini değişen molekül, fosforesans ışınları yayar. Molekülün bu haline triplet denir. Triplet haldeki bir molekülde iki ortaklanmamış elektron bulunur. Bir molekül bir elektronunu kaybetmişse, böyle bir moleküle radikal denir. Radikal moleküller paramagnetik özellik gösterirler. Böyle moleküllere de dubletler denir. Dublet moleküler magnetik alan içinde iki türlü yönlenme gösterir. Bu nedenle de dubletlerin enerjice farklı iki hali vardır. Bir molekül uyarıldığı zaman doğrudan doğruya triplet hale geçemez. Uyarılmış hali, hala singlettir. Madde bu singlet halinden triplet haline geçebilir. Bu daha sonra görülecek olan sistemler arası bir geçişle gerçekleşir. Singlet halin ömrü $10^{-7}$-$10^{-9}$ saniyede olduğu halde, triplet halin ömrü 10-4 saniyeden dakikalara ve hatta saatlere kadar değişir ($ZnSiO_3$). Bir molekülün absorptivitesi nekadar büyükse ($10^{-4}$-$10^{-5}$ gibi) ömrü o kadar kısadır. Bu gibi hallerde fosforesansın meydana gelme ihtimali çok azdır. Bir molekül absorplama ile temel elektronik ve titreşimsel durumdan uyarılmış haline geçer. Molekül uyarılmış durumda iken titreşimsel enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine bir ışın yayarak floresans oluşturur (Gündüz, 1995).

### 1.2.1. Atomik floresans spektrometresi

Gaz haldeki element atomlarının ışın enerjisini absorpladıktan sonra temel hale dönerken ışıma yapması olayına dayanır.

Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar durumundaki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589 nm lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. $10^{-5}$ - $10^{-8}$ s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi rezonans ışıması veya rezonans floresansı olarak bilinir (Skoog ve ark., 1981).




**Şekil 1.2.**Bir ışık bölücü yardımı ile ve belirli bir frekansta gönderilir ve dedektörü

### 1.2.2. Floresansta geçiş tipileri

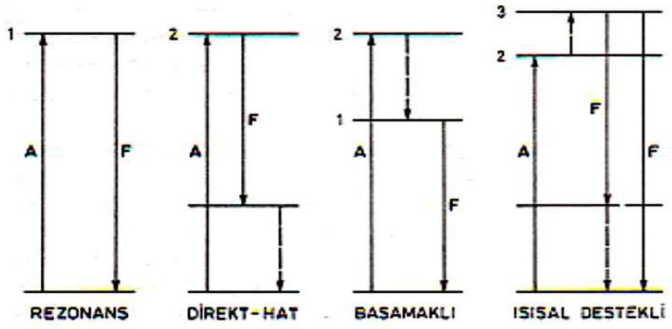
Floresans veya fosforesans üretmede tercih edilen ışınların dalga boyları genellikle 250 nm'den daha büyük olmalıdır. Çünkü daha küçük dalga boylu ışınlar molekülde dissosyasyon (ayrışma) ve hatta parçalanmalara yol açar. Dissosyasyon da floresansı azaltan bir olaydır.

Floresans ışınları genel olarak n - π* , π - π* geçişlerinden meydana gelir. Bu iki geçişten de daha çok π -π* geçişlerinden meydana gelir böyle geçişlerden meydana gelen floresanslar aynı zamanda şiddetli olanfloresanslardır.Bunların kuvantum verimi de yüksektir.

### 1.2.3.Floresansın türleri

Yayılan ışımanın absorplanan ışımayla aynı dalga boyunda olduğu floresans türüne **rezonans floresans** adı verilir. Atomik floresans spektroskopisi metotunda nicel analiz için genellikle bu floresans çeşidi tercih edilir. Uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışıma yaparak ilk uyarıldığı enerji düzeyinden daha yüksek enerjili bir düzeye dönmesi sonucu **direkt hat floresansı** oluşur. Uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışımasız yoldan daha düşük bir enerji düzeyine geçişi ve bu düzeyden temel düzeye dönerken yaydığı floresans ışıması **basamaklı floresans** olarak adlandırılır. Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atom, yüksek enerjili taneciklerle yaptığı çarpışmalarla daha yüksek enerjili bir uyarılmış düzeye çıkabilir. Atomun bu uyarılmış düzeyden temel

düzeye ya da temel düzeyin üstünde bir enerji düzeyine dönmesi esnasında yayılan floresans ışımasına **termal destekli floresans** adı verilir.




**Şekil 1.3.**Floresans Türleri

### 1.2.4. Floresans kullanım alanları

Florometik analizin organik ve biyo – kimyevi türlere çok sayıda tatbik edilmesi mevcuttur. Florometrenin en çok kullanıldığı yerler, yiyecek mamulleri, ilaç, klinik örnekleridir (Skoog ve ark., 1981).

### 1.2.5. Floresansı etkileyen faktörler

#### 1.2.5.1. Çözücü etkisi

Çözücünün polarlığının artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi uzun dalga boyunu kayar. Bu kayma, şöyle açıklanabilir. Çözücünün dipol momenti çözünen materyal üzerinde bir dipol moment meydana getirir. $\pi$ orbitali oldukça az polarizlenen bir orbital olmasına karşılık, $\pi^*$ orbitali kolay polarizlenen veya etkilenen bir orbitaldir ve enerji seviyesi daha çok düşer (sağlamlaşır). Ancak, polar çözücülerden en çok etkilenen $\pi^*$ orbitali olur. Bunun neticesi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi düşer ve bu geçişin absorpsiyonu daha uzun dalga boylarına kayar (batokromik etki veya kırmızıya kayma). Absorpsiyonun bu şekilde daha uzun dalga boylarına kayması, genellikle azdır. Bu kayma polarlaşma azalmasıyla daha da azalır. Çözücünün polarlığının etkisi esas $\mathbf{n} \rightarrow \pi^*$ geçişi üzerinde görülür.

#### 1.2.5.2. Sıcaklık

Sıcaklık yükselmesi çarpışmayı artırdığı ve dönüşmeyi kolaylaştırdığından floresans ışıması azalır. Çözücünün viskozitesinin düşmesi de çarpışmayı kolaylaştırdığından floresans ışımasını düşürür.

#### 1.2.5.3. Materyalin yapısının etkisi

Moleküllerde düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon ve halka adedinin yükselmesi çoğunlukla floresans üretkenliğini yükseltir halkalı bir organik molekülde halkanın elektron yoğunluğunu arttıran sübstitüentler molekülün floresans veriminin artmasını sağlar. Floresans verimi sübstitüentlerin tesirini benzen halkası ve benzer halkasına bağlanan bir takım sübstitüentler üstünde analiz edildiğinde, benzen halkasının sübstitüsyona maruz kaldığı an absorpsiyon ve floresans bandında bir farklılaşmanın meydana geldiği ve floresans şiddetinin de değiştiği anlaşılmaktadır.

Lüminesent bir bileşikteki, bileşiğin pi ($\pi$) elektronlarını delokalize edebilme sübstitüent1er genellikle, uyarılmaya maruz kalmış singlet hal ile temel hal arasında meydana gelen olası bir ışık geçişini yükseltir.

Bu durum floresansı da yükseltir. Ayrıca orto ve para- pozisyonundaki sübstitüent1er halkaya elektron verirler ve olası meydana gelebilecek floresansı yükseltirler. Meta-pozisyonundaki sübstitüentler ise halkadan elektron çekerler ve muhtemel floresansı düşürürler. Aromatik bileşiklerin floresansına bilinen kimi sübstitüentlerin etkileri 1.2.Tablo de verilmiştir.

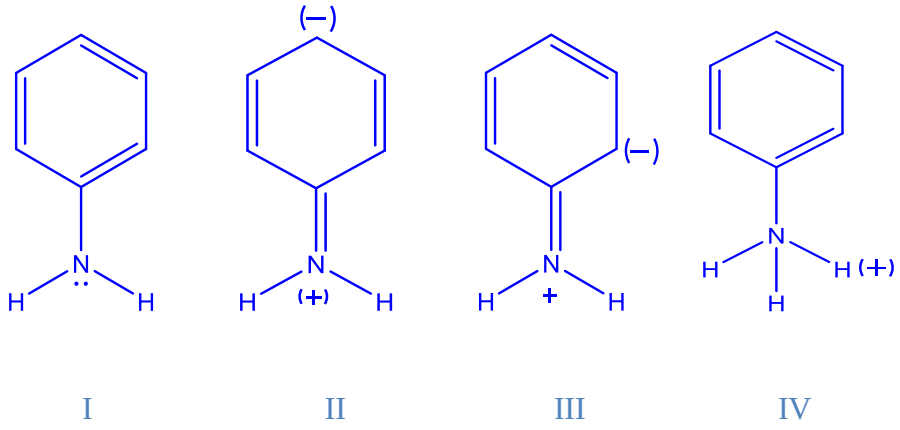
**Tablo 1.2.** Emisyon dalgaboyu ve floresans ışın şiddetine birkaç sübstitüentin etkilerinin listesi.

| Sübstitüent | Dalga Boyuna Etkisi | Işın şiddetine etkisi |
|---|---|---|
| Alkil | Etkilenmez | Önemsiz ölçüde artar |
| COOH,CHO | Artar | Azalır |
| COOR,CRO | Artar | Azalır |
| OH,OMe,OEt | Etkilenmez | Artar |
| CN | Artar | Artar |
| $NH_2$,NHR,$NR_2$ | Büyük ölçüde artar | Büyük ölçüde artar |
| $NO_2$,NO | Artar | Azalır |
| SH | Etkilenmez | Etkilenmez |
| $SO_3H$, F,CI,Br,I | Artar | Azalır |

### 1.2.5.4. pH etkisi

Proton aktarımı reaksiyonları çok oldukça hızlı reaksiyonlardır. Bundan dolayı proton aktarımının temel durumdaki moleküllerle olduğu gibi uyarılmış moleküllerle de oluşma ihtimali oldukça yüksek bir ihtimaldir. Ortamın pH'ında meydana gelen değişmeler, temel ve uyarılmış moleküllere tesir edeceği için pH floresans verimine tesir eden bir etkendir

Asidik ya da bazik bir sübstitüent içeren aromatik bir maddenin floresansı ortamın pH' na bağlıdır. Bu tarz maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış (molekül) hallerinin hem floresans şiddetleri hem de etrafa yaymış oldukları floresan ışınların dalga boyları farklılık arz etmektedir. Anilin ve fenolün molekül ve iyon halleri bunlara iyi birer örnektir (Gündüz, 1995).




**Şeki1 1.4.**Anilin aromatik bileşiğinin molekül ve iyonlaşmış hali

Anilin nötral ve bazik ortamda ultraviyole ve görünür bölgede floresans ışıma yapabilen bir moleküldür. Anilinin I nolu formu UV bölgede, II ve III nolu formları ise görünür bölgede floresans ışıma yapmaktadır. Bu II ve III yapılarını uyarmak daha uzun dalga boylu ışınlarla meydana gelir. Buna karşılık anilinyum iyonu floresans vermez ya da çok az miktarda verir. Anilinyumun rezonansı aşağı yukarı benzenin rezonansı kadardır. Benzen ise bilindiği üzere çok az miktarda floresans verir. Vermiş olduğu bu floresans miktarı da kantitatif hedefler için kullanılacak etkide değildir. Bahsettiğimiz durum asit ve baz indikatörlerinin pH ile değişmesine benzeyen bir niteliğe sahiptir. Bundan yararlanarak renkli çözeltilerin titre edilmeleri önerisi sunulmuştur. Mesela, l-naftol-4-sülfonik asidin fenolik halinin (yalnızca sülfonik asit kısmındaki protonun verilmiş durumu) floresansı ultraviyole bölgede olmasından ötürü görülebilmesi mümkün değildir. Buna karşılık fenolat halinin (fenol protonu da verilmiş) floresansı gözle görülüp tespit edilebilir. Bu değişme çok küçük bir pH aralığında gerçekleşir (Gündüz, 1995). Bazla materyalin sülfonik asit grubunun titrasyonu bitip de fenol grubu titre edilme süreci başlanınca floresans meydana gelir ve bu anda titrasyon işlemi biter. Bu olayın en enteresan tarafı bu değişmenin fenol protonundan tahmin edilenden daha aşağı bir pH da meydana gelmiş olmasıdır. Sebebi uyarılmış halin asitin sabitinin temel halin asit sabitinden daha büyük miktarda olmasıdır. Bu titrasyonun dönüm noktasıdır. Fakat böyle bir biçimde bulunan dönüm noktasının pH'sı materyalin asitlik sabitinden hesap edilenden ayrı bir durumdadır. Sebebi ise materyalin uyarılmış halinin asitlik sabitinin temel halinin asitlik sabitinden farklılığıdır. Materyallerin uyarılmış hallerinin asit ve baz sabitleriyle uyarılmamış hallerinin asit ve sürat sabitleri arasında büyüklük

açısından ele alındığında 4-5 mertebesinde ($10^4$-$10^5$ katı) farklılıklar tespit edilmiştir (Gündüz, 1995).

### 1.2.5.5.Viskozite etkisi

Isı değerinin yükselmesi ile çözücünün viskozitesinin düşmesi, uyarılmaya maruz kalmış molekülle dişer moleküllerin çarpışma işlemini gerçekleştirmeleri ve sistemler arası geçişlerin ihtimalini yükselmektedir. Düşük sıcaklık esnasında ve yüksek viskoziteli ortamdaysa dinlenme süresi uyarılmış halin yaşam süresinden daha uzun olmakta ve floresans yükselmektedir.

### 1.2.5.6.Konsantrasyonun etkisi

Floresans radyasyonunun şiddeti materyalin konsantrasyonuyla orantılı olarak değişkenlik gösterir. Floresans konsantrasyon yükselmesiyle birlikte yükselir fakat bir noktada konsantrasyon çok fazla arttırıldığında bundan sonra konsantrasyonla orantılı şekilde yükselmez ve hemen hemen olduğu yerde kalır. Yani sabitleşir.

### 1.2.5.7.Çözünmüş oksijen etkisi

Çözücü ile hidrojen bağı oluşturulabilen moleküllerde çözünmeye uğramış oksijenle molekülün yaydığı ışığı absorplayabilecek başka bir materyal lüminesans verimini önemli miktarda düşürür. Bilhassa fosforesans çalışmalarında çözünmeye maruz kalmış oksijenin ortamdan uzaklaştırılması mecburi bir hal alır. Çözünmüş oksijen genellikle floresans ışımasının şiddetini düşürür. Moleküler oksijen paramanyetik olduğundan singlet halin triplet hale devrilmesini kolaylaştırıp floresansın azalmasını sağlar. Öteki paramanyetik materyaller de buna benzeyen biçimde hareket ederler.

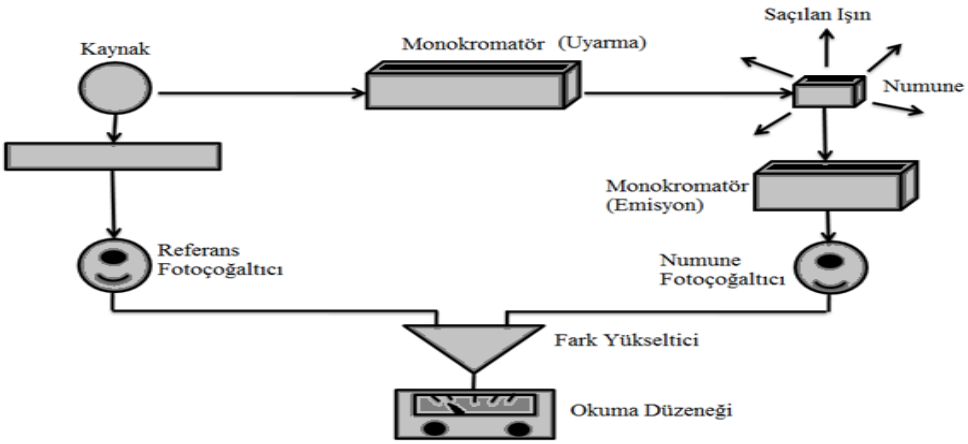
$$A^* + O_2 \longrightarrow A + O_2^*$$

### 1.2.5.8.Gelen ışığın dalga boyunun ve şiddetinin etkisi

Lüminesans verimi yalnızca iç dönüşüm sistemler arası geçiş ve enerji aktarımı gibi fiziki vakalarla değil uyarılmış seviyelerde meydana gelebilecek baş kopması (fotodissosyasyon) ve ürün meydana gelmesi (fotokimyasal tepkime) tarzındaki vakalar nedeniyle de düşmesi gayet doğaldır. Yine gelen ışının şiddetinin artmasına paralel olarak floresansı da doğru orantılı bir şekilde artar (Gündüz, 1995).

### 1.2.6. Floresans cihazı

Floresans cihazlarının hemen hemen hepsinde kuvvet bağındaki dalgalanmaların tesirini yok etmek adına çift ışınlı optik sistemden yararlanılır. İlk olarak kaynaktan gelen ışın floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları hariçte bırakan ya da sınırlayan bir uyarılma filtresinden veya monokromatörden geçer. Numuneden her yöne ışın yayılır. Fakat en uygun şekilde gözlenen ışınlar detektöre dik açıyla ulaşan ışınlardır. Diğer açılarda çözelti ve hücre duvarından oluşan saçılma şiddet ölçümünde büyük hatalara neden olur. Yayılan ışın ölçüm için floresansı ayıran monokromatörden ya da ikinci bir filtreden geçirilir ve böylece dedektöre ulaşır. Referans ışın demeti gücünü floresans ışına göre 100 kat veya daha fazla azaltan bir azaltıcıdan geçer. Referans ve numune fotoçoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller çıktıyı kaydedici ile gösterir (Skoog ve ark., 1981).




**Şekil 1.5.**Floresans cihazı

### 1.2.7. Floresansın uygulama alanları

**Biyokimya ve ilaç alanında**

·Protein yapısı ve antikor etkileşimleri

·Donor-akseptör arası mesafe

·Proteinlerdeki ve membranlardaki enzim konfigürasyonu

·Membranlardaki geçirgenlik, iyon iletimi, lipid dinamiği ve membran yapısı

·Nükleik asitlerin yapısı ve dinamiği

·Fotosentez mekanizması

·Fotodinamik terapi

**Fotofizik ve fotokimyada**

·Uyarılmış bölgelerin karakterizasyonu

·Molekül içi serbestlenmelerin tayini

·Karışımların yapısında ve karışımların reaksiyon kinetiği

·Elektron, proton transferi

· Hidrojen Çevresel araştırmalarda

·Kirliliğin araştırılması ve tanımlanması

**Analitik kimyada**

·Floresans materyallerin kompleks yapılarının tanı ve çözümlenmesi

**Farmakolojide**

·Biyolojik sistemlerle ilaçların etkileşimi

·Anestezi araştırmaları

Floresans analizleri hem organik, hem anorganik, hem de biyokimyada çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Türker, 2006).

### 1.3. Florimetri Ve Uygulama Alanları

Florimetri çok düşük derişimlerdeki numunelerin tayinine olanak sağladığı için besin endüstrisinde, farmakolojide, klinik numunelerde, biyokimyasal bileşiklerin analizinde, hava ve çevre kirliliği tayinlerinde, tarım kimyasında ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin analizinde tercih edilen bir enstrümental yöntemdir.

Ayrıca florimetrinin analitik uygulanmasında rutin olarak aşağıdaki üç gruptan biri tercih edilir.

- ✓ Analit molekülün kendi öz tabi floresanının tespit edildiği doğrudan yöntemler, toprak elementlerinin incelemeleri ve floresans hususiyetini barındıran uranil (IV) iyonunun($UO_2^{+2}$) tayini, floresein, rodamin-B, kuvartz ve bir kalsiyum florür minerali olan fluorspar'ın tayini bu duruma misaldir.
- ✓ Floresans olmayan analit ve molekülün etkileşmesi sonucu yeni bir emisyon bandının oluşması (floresans özellik göstermesi) tipi yöntemler bir takım organik bileşiklerin geçiş metal katyonlarıyla verdikleri kompleks bileşiklerin tayini, benzokinonun siyanürle tepkimesiyle floresent 2,3-disiyano-dihidroksikinon durumunda tayini bunlara misaldir.
- ✓ Analitin söndürme etkisinden dolayı, floresans çeşitlerinin analitik sinyalinin şiddetinin düşmesine neden olduğu söndürme yöntemleridir. Bu yöntemin ilkesi floresans moleküllere has floresans emisyonunun analit tarafından söndürülme işlemidir. Neticede analit konsantrasyonu yükselirken ters orantılı bir şekilde floresans şiddeti azalır. Metodun dezavantajı tamamen spesifik olmaması ve ölçülen floresans şiddetinin artan konsantrasyona karşılık azalmamasıdır. Be nedenle kalibrasyon eğrisi doğrusal değildir (Gündüz, 1995).

## 1.4. Kolorimetri

Bir materyalin gözümüze gelebilen görünebilen bölgedeki elektromanyetik ışınlarına materyalin rengi denmektedir. Işınlar saydam olan ve olmayan için farklılık göstermektedir. Saydam olanlar için materyalin içinden geçerken saydam olmayanlar içinse içinden geçmeyip yansıyan ışınlara dönüşürler.

Kolorimetrin, çözelti içerisinde bulunan materyal miktarını çözeltinin renginden istifade ederek ölçme işlemidir. Bu tarz işlemleri ölçen aletlere de kolorimetre denmektedir. Kolorimetri, genel olarak renk ölçülmesi metodu şeklinde de başka bir tanımı yapılabilir. Konsantrasyonu belli olmayan renkli bir materyalin konsantrasyonunun aynı materyalin konsantrasyonu belli olan bir sıra çözeltisiyle mukayese edilip tayin edilmesine kolorimetrik analiz, bu hedefi gerçekleştirmeye yönelik cihaza da kolorimetre denir. Kolorimetrenin çok eskilere dayanan bir geçmişi vardır. İsa dan önceki zamanlarda şaraptaki demir kolorimetrik şekilde tayin edilmekteydi.

Optik metotlardan meydana gelen absorpsiyon niteliğiyle çalışan sisteme Kolorimetrik Analiz denir. Bir çözeltide renkli materyalin konsantrasyonu doğrudan kolorimetri ya da spektrofotometri yardımıyla tayin edilmesi mümkündür. Bu işlemde kullanılan materyal diyelim renksizse uygun bir renklendirici reaktif ile renklendirme işlemi gerçekleşir.

Kolorimetrik yolla konsantrasyonun tayin işlemi gerçekleştirilmek istenen çözeltinin rengi, konsantrasyonu belli olan çözeltilerin renkleriyle mukayese edilerek miktar tayinin yapılması olasıdır. Kolorimetri, duyarlı şekilde spektrofotometreyle ve daha az duyarlı olarak gözle de yapılması mümkündür (Oğuz ve ark, 2013; Rajeshwar ve Ibanez, 1997; Skoog ve ark., 1997).

### 1.4.1. Kolorimetrenin çalışma yöntemi

4 tarz çalışma metodu mevcuttur. Tamamı bilinen bir örneğin bilinmeyenle karşılaştırılması esasına dayanır. Ancak bu karşılaştırılma yöntemi her birinde farklılık gösterir.

- ✓ Dengeleme yöntemi
- ✓ Seyreltme yöntemi
- ✓ Çiftleme yöntemi
- ✓ Standart seri yöntemi

#### 1.4.1.1. Dengeleme yöntemi

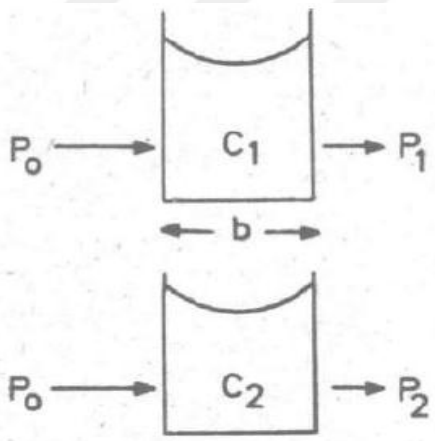
Bilinmeyen örnek dibi düz ve saydam olan bir silindir şeklindeki tüp içine yerleştirilir. Bunun üstüne renklendirici reaktif eklenir. Aynı örneğin standart çözeltisi de aynı biçimde renklendirilip aynı ölçülerdeki başka bir tüp içine yerleştirilir. Standart çözeltinin tüpteki yüksekliği (ki bu çözelti kalınlığı b anlamına gelmektedir) belirli sabit bir değere ayarlanır. Her iki tüp de aşağıdan aynı kaynakla aydınlatılır ve üstten gözlemleme işlemi yapılır. İki tüpün renkleri aynı şiddette görülünceye kadar örnek tüpü hareket ettirilir optik yol değiştirilir. Bu sırada geçen ışıkların şiddet seviyeleri aynıdır. Lambert-Beer kanunu (A= abc) her iki tüpe de tatbik edildiğinde $\mathbf{a\ b_1\ c_1 = a\ b_2\ c_2}$ Her iki tüpte de aynı materyal bulunduğundan absorbtiviteler (a) aynıdır. Buradan $b_1\ c_1 = b_2\ c_2$ bulunur. $c_2$ bilindiğine ve $b_1$ , $b_2$ optik yolları ölçülebildiğine göre eşitliğinden $c_1$ tespit edilebilir.

$$c_1 = \frac{b_2 . c_2}{b_1}$$

Lambert-Beer kanunundan sapma yaşanmaması adına iki çözeltinin konsantrasyonları çok fazla farkının olmaması gerekir (Oğuz ve ark, 2013).

### 1.4.1.2. Seyreltme yöntem

Bu metotta iç çapı aynı olan iki adet dereceli cam tüp kullanılır. Birine konsantrasyonu tayin edilecek materyal öbürüne bu materyalin bilinen konsantrasyonu yani standart çözeltisi yerleştirilir. Bunlar uygun reaktif eklemesiyle renklendirilir. Sonra Şekilde gösterildiği gibi yatay olarak gözleme işlemi yapılır. Her ikisinde de iç çapı aynı olduğundan optik yollar eşittir. Bu çözeltilerden koyu renkli olanıyla diğerinin rengi eşit olasıya kadar koyu renkli olan r seyreltilir. Bu durumda $b_1 c_1 = b_2 c_2$ olmuştur $b_ı = b_2 = b$ olduğundan bu halde $c_1 = c_2$ dir. Cam kapların dereceli olması nedeniyle seyreltmeden sonraki hacim okunur ve yeni konsantrasyon hesap edilir (Oğuz ve ark, 2013).




**Şekil 1.6.** Seyreltme yöntemi

### 1.4.1.3. Çiftleme yöntemi

Konsantrasyonu belli olmayan numune renklendirici reaktifle dereceli bir tüpte muamelesi yapılır. Bahsettiklerimizle aynı ölçülerde olan başka bir tüpe de çözücü ve renklendirici reaktif eklenip bir büretten tayini yapılacak materyalin ayarlı derişik çözeltisi bu çözeltiye eklenir. Bu çözeltiler tıpkı seyrelme metodunda olduğu üzere yatay doğrultuda gözlenir ve bilinmeyen örneğin rengi ile büretten ayarlı çözelti eklemesiyle meydana getirilen standarttın rengi aynı oluncaya kadar büretten eklenme işlemi bir süre daha sürer. Her iki çözeltinin hacmi bilinmektedir. Standarttın konsantrasyonu hesap edilir. Buradan bilinmeyenin konsantrasyonuna geçilir.

### 1.4.1.4. Standart seri yöntemi

Standart seri yönteminde tayini yapılacak olan materyalin bir seri standart çözeltisi oluşturulur. Tayin edilecek çözeltide standartlarda kullanılan reaktif kullanılarak renklendirme işlemi yapılır ve numuneyle standartlar mukayese edilir. Bu mukayese iki çeşit yöntemle yapılabilir. Bunlar direkt ve indirekt karşılaştırmadır.

- ✓ **Direkt karşılaştırma**

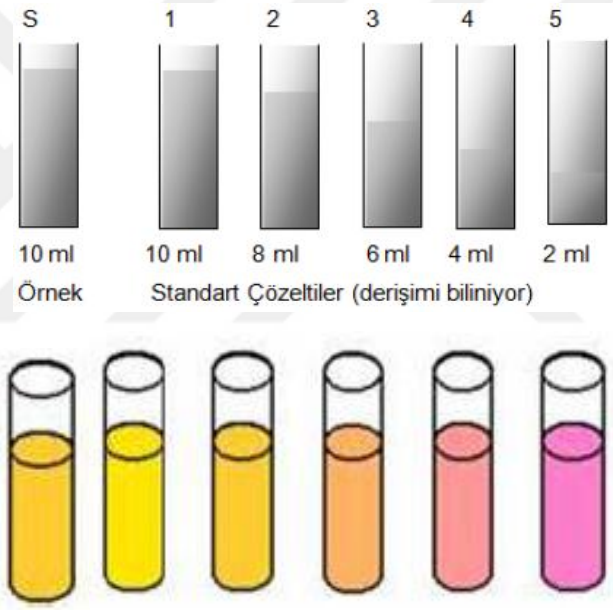
Tayini tespit edilecek olan numune çözeltisiyle standartların çözeltisi ince uzun ve aynı boyutlardaki tüplere aynı yükseklikte doldurulma işlemi gerçekleştirilir. Bu tüplerde aşağıdan aydınlatma ve yukarıdan gözlenme işlemi yapılır. Hangi standartla örneğin renkleri birbirinin aynısı görülüyorsa örneğin konsantrasyonu o standarttın konsantrasyonuna eşit olur. Eşer standart serinin birbirlerine çok yakın konsantrasyonlarda meydana getirilmişse bu yol daha duyarlıdır. Bahsettiğimiz yerde araç halinde kullanılan tüplere Nessler tüpleri denir. Çünkü bu metodu tarihte ilk defa Nessler kullanmıştır. Metodu da $K_2Hg_2I_4$ reaktifi ile $NH_3$ tayininde kullanılmıştır (Oğuz ve ark, 2013).



**Şekil 1.7.** Nessler tüpü ile kolorimetrik analiz

✓ **İndirekt karşılaştırma**

Bu metotta ölçüm uygun bir cihazın kullanılması suretiyle absorbans ya da transmitansı ölçmek şeklinde yapılır. Her standardın sırayla ölçülmesi şarttır. Okunan değerler konsantrasyona karşı grafiğe yazılır. Aynı biçimde tayine dilecek örneğin aynı reaktifle meydana getirilmiş çözeltisinin absorbans veya transmitansı a okunarak grafikten buna karşılık gelen konsantrasyon bulunur. Bu metot daha nesnel olduğundan için en fazla tatbik edilen yöntemdir. Bu işlem esnasında gözlemcinin görüş hataları söz konusu değildir ve % 0,1 den az hata ile tayin yapma ihtimali vardır. Bundan dolayı küçük miktarda materyallerin tayininde gravimetrik ve titrimetrik yollardan daha avantajlıdır (Oğuz ve ark,2013).




Göz ile renk karşılaştırma

**Şekil 1.8.**Standart seri ile karşılaştırma

## 1.5. Sensörler

Sensörler fiziki ortamla sanayiyle ilgili işleri hedefleyen elektrik/elektronik aletleri birbirine bağlayan bir köprü vazifesi yaparlar. Endüstriyel proses sürecinde koruma ve görüntüleme ve benzeri pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Şu anda bile yüzlerce tip sensörün kullanıldığından bahsedilebilir. Teknolojide meydana gelen oldukça süratli ilerlemeler bu konuyla ilgili her gün yeni buluş ya da yeni bir tatbik tipi geliştirilmesi konusunda insanlığa fikir ve kolaylık sağlamaktadır (Gürdal, 2000).

### 1.5.1. İdeal bir sensörün sahip olması gereken özellikler

- ✓ **Tekrarlanılabilirlik**

İdeal bir sensörde olması gereken en önemli özelliklerden birisi de aynı şartlar altında birden fazla yapılan ölçümlerde benzer yada yakın değerleri verebilmesidir. Yeterince araştırıldıktan sonra kullanılan cihaz benzer sonuçları veriyor ise cihaz sensör olabilme özelliğindedir. Sensörün uygulamalarda çok iyi olduğundan bahsetmek, aynı ölçümü alırken göstermiş olduğu çok yakın tepkilerle kıyaslanabilir.

- ✓ **Kalibrasyon**

Kullanılmakta olan çoğu teknolojik cihaz, bilindiği üzere sürekli kalibrasyona tabi tutulmak zorundadır. Kalibrasyona tabi tutulma gereksinimi o cihazın her zaman gerçek verileri yansıtamayacağını gösterir. Bu nedenle kalibrasyona ihtiyaç duyan tüm cihazlar gibi sensörlerin de mutlaka periyodik olarak kalibrasyonu yapılmalıdır. İdeal bir cihazdan kalibrasyon gereksinimi beklenmez fakat böyle bir durumun gerçekleşmesi teorikte planlananın dışına çıkamamıştır. Kullanıldıkları süre zarfında sensörler mutlaka kalibre edilmeli, yanlış ölçümler veriyorsa mutlaka değiştirilmelidir.

- **Kullanım ömrü**

Bir sensörden beklenen en önemli özelliklerden birisi de kullanım ömrüdür. Hem zaman açısından hem de maliye bakımından sensörün kullanım ömrü ne kadar uzun olursa o kadar verimli olacaktır. Kalibrasyon sıklığı, kararlılık ve tekrarlanılabilirlik özellikleri bir sensörün kullanım ömrünü etkileyebilen önemli özelliklerdendir.

- **Kararlılık**

İdeal sensörler için sensör kararlılığının yüksek olması gereklidir. Kararlılık kullanılan biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığına başlıdır. Ayrıca ısı, pH, ortam, nem, $O_2$ derişimi gibi parametrelerden de etkilenebilmektedir.

- **Tepki süresi**

Yeni üretilmiş bir sensörün amacı gerçekte de uygulanabilirliğinin olmasıdır. Bu nedenle, sensörün analite vereceği tepki süresi oldukça önem arz eder. Çözelti viskozitesi, analitin difüzyon hızı, sensör materyalinin kalınlığı ve morfolojisi bu süreyi etkileyebilen önemli özelliklerdendir.

- **Kullanılabilirlik ve ucuzluk**

Ekonomik ve kullanılabilme kolaylığı bir sensörde olması gereken özelliklerdendir. Eğer bir sensör kullanışlı ve ucuz ise çok fazla ilgi çeker. İlk üretilen sensörlerdeki karmaşıklık ve pahalılık teknolojinin de getirmiş olduğu bir takım kazançlar sayesinde bertaraf edilerek en kullanışlı ve ucuz haliyle üretilebilmektedir (Gürdal, 2000).

## 1.6.Kimyasal sensörler

Kimyasal sensör, kimyasal bilgiyi toplam analiz kompozisyonundan belirli bir örnek bileşeninin konsantrasyon analizine kadar analitik olarak yararlı bir sinyale çeviren cihazdır. Adı geçen bu kimyevi veri, analitin kimyevi tepkimesinden ya da tetkik edilen yöntemin fiziki niteliğinden ötürüdür. Kimyasal bir sensör analizörün değişmez parçasıdır.

Analizör sensöre ek olarak, örnekleme, örnek iletimi, sinyal ve data işleme fonksiyonlarını da içerebilir. Analizör otomatik sistemin en temel kısmı olabilir. Kimyasal sensörler, algılayıcı ve dönüştürücü iki temel fonksiyonel birimine sahiptir. Bazı sensörler, bir membran gibi ayırıcı içerebilir. Sensörün algılayıcı kısmındaki kimyasal bilgi dönüştürücü ile ölçülebilen bir enerji formuna dönüştürülür. Sensörün dönüştürücü kısmı, örnekle ilgili kimyasal bilgi enerjisinin taşınarak yararlı bir analitik sinyale dönüştürme yeteneğine sahiptir.

Kimyasal sensörlerin alıcı kısmı aşağıda sıralanan çeşitli ilkelere dayanabilir.

**1.** Kimyasal reaksiyonun olmadığı fiziksel ilkeler. Fiziksel ilkelere dayanan tipik örnekler: absorbans, refraktif indeks, iletkenlik, sıcaklık ve kütle değişim ölçümleridir.

**2.** Kimyasal ilke bir analitin katılımı ile oluşan kimyasal reaksiyonun yol açtığı analitik sinyali içeren kimyasal ilke (Hulanicki ve ark., 1991).

**3.** Biyokimyasal ilke analitik sinyalin kaynağı olan biyokimyasal prosesdir. Örnek olarak: mikrobiyal potansiyometrik sensörleri veya immunosensörleri verebiliriz. Kimyasal ilkeye sahip olanların alt grubu olarak kabul edilebilir. Bu sensörlere biyosensörler denir (Ho ve ark., 2001).

Sensörler, normalde belli örnek tiplerindeki analitler için iyi tanımlanmış koşullar altında çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle belli bir analite cevap veren özel bir sensör daima gerekli değildir. Dikkatli olarak kontrol edilen çalışma şartlarında, analit sinyali diğer örnek bileşenlerine de başlı olabilir. Böylece örneğin ön hazırlığı gerekmeden analit tayin edilir. Aksi durumda yeterli ama spesifik olmayan tekrarlanabilir sensörler, çok değişkenli kalibrasyon yazılımı ve sinyal işleme kullanarak çok bileşenli analizlerde kullanılabilir. Çok bileşenli analiz sistemleri gibi sistemler, sensör dizileri olarak adlandırılırlar (Hulanicki ve ark., 1991).

### 1.6.1.Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması

Enstrümantasyon, mikroelektronik ve bilgisayarların geliştirilmesi, kimyada çok kullanılan kimyasal, fiziksel ve biyokimyasal ilkelerle sensör tasarımını mümkün kılar. Kimyasal sensörler, dönüştürücünün çalışma prensibine göre sınıflandırılabilir.

**1.** Alıcı kısım ile analit etkileşimi sonucu optik olayların değişimini dönüştüren optik cihazlar. (Sensörler) Bu grup kimyasal sensörler de uygulanan optik özelliklerin tipine göre sınıflandırılabilir.

- ✓ Analitin uygun indikatörle reaksiyonunun veya analitin kendisinin absorptivitesinin şeffaf bir ortamda ölçülen absorbansı. Genellikle immobilize olmuş indikatör kullanarak şeffaf olmayan ortamda ölçülen reflektans.
- ✓ Alıcı sistemdeki kimyasal reaksiyon sonucu yayılan ışığın şiddetini ölçmeye dayanan lüminesans.
- ✓ Işın yayınlanmasının neden olduğu emisyon etkisinin ölçüldüğü fluoresans. Ayrıca seçici fluoresans söndürümü bu gibi cihazların temeli olabilir.
- ✓ Çözelti kompozisyonundaki değişim sonucu ölçülen refraktif indeks.
- ✓ Işık absorpsiyonunun neden olduğu termal etkinin ölçümüne dayanan optotermal etki.
- ✓ Örnekteki belirli büyüklükteki parçacıkların neden olduğu etkilere dayanan ışık saçılması.

**2.**Elekrokimyasal cihazlar, analit-elektrod elektrokimyasal etkileşimini yararlı bir sinyale dönüştürür. Bu tür etkiler, elektriksel olarak uyarılmış veya kendiliğinden bir etkileşim olabilir. Aşağıdaki alt grublara ayrılabilir.

- ✓ Amperometrik cihazları içeren voltametrik sensörler, doğru veya alternatif akım modunda akımı ölçer. Bu alt grup kimyasal olarak inert, aktif ve modifiye elektrodları temel alan sensörleri kapsar. Bu gruba dış akım kaynağı olmayan (galvanik sensörler) ve olan sensörler dahildir. İndikatör elektrodun (iyon duyarlı, redoks ve metal metal oksit elektrod) potansiyelini referans elektroda karşı ölçen potansiyometrik sensörler.
- ✓ Analit ve aktif kaplama arasındaki etkileşimi kaynak tüketen akım değişikliğine dönüştüren kimyasal duyarlı alan etkili transistör. Kimyasal açıdan bakışla analit ve aktif kaplama arasındaki ilişki potansiyometrik iyon-duyarlı sensörlere benzer.

**3.**Analit etkileşiminin neden olduğu elektriksel özelliklerin değişimiyle sinyal oluşur fakat elektrokimyasal bir süreç olmaz. Bu ölçümlere dayanan elektriksel cihazlar.

- ✓ Analitin gaz bileşenlerinin tersinir redoks işlemine dayanan, genellikle gaz faz dedektörleri olarak kullanılan metal oksit yarı iletken sensörleri..
- ✓ Elektrolitik iletkenlik sensörleri.
- ✓ Elektrik geçirgenlik sensörleri.

**4.** Destek materyalin özellik değişimini modifiye yüzeydeki kütle değişimine dönüştüren kütle duyarlı cihazlar.

- ✓ Osilatördeki analitin kütle adsorpsiyonunun neden olduğu, kuarz ossilatör plakasının frekans değişiminin ölçümüne dayanan, çözeltide kullanılmayan fakat çoğunlukla gaz fazında kullanılan pieozoelektrik cihazlar.
- ✓ Analitin belirli bir kütlesinin çökelmesinin etkisiyle oluşan, akustik dalganın yayılma hızının değişikliğine dayanan yüzey akustik dalga cihazları.

**5.** Analiz edilen gazın paramanyetik özelliklerinin değişimine dayanan manyetik cihazlar. Bu cihazları belirli tür oksijen monitörleri temsil eder.

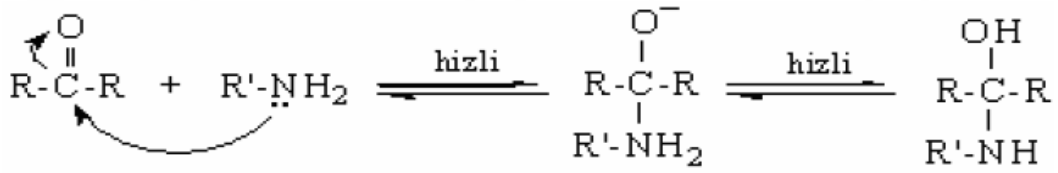
**6.** Belirli bir kimyasal reaksiyon veya analit içeren adsorpsiyonun ısı etkisinin, ölçümüne dayanan termometrik cihazlar. Isı etkisi çeşitli yollarla ölçülebilir. Örneğin katalitik reaksiyon olarak adlandırılan yanma reaksiyonunun veya enzimatik reaksiyonun ısısı termistör kullanılarak ölçülebilir.

**7.** Kimyasal bileşimin belirlenmesi için kullanılan kimyasal sensörlerin temel ilkesi X, β radyasyonu gibi diğer fiziksel özelliklerin kullanılmasına dayanabilir. Sensörler, belirli bir analiti tespit etmesine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin pH, metal iyonları veya oksijen ve dişer gazları tespit eden sensörler. Çeşitli sensörler setler halinde birleştirildiğinde genellikle multisensörler olarak adlandırılırlar (Hulanicki ve ark., 1991).

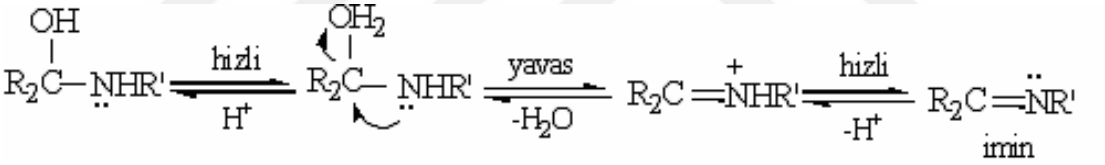
### 1.7. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazları diğer adıyla iminler primer amin bölümünü içine alan bileşiklere aldehit veya ketonların eklenerek su ayrılması neticesinde kazanılabilir. İmin oluşum mekanizması iki aşamalıdır. İlk aşama 1. nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna eklenmesi, azotun bir protonunu yitirerek oksijeni protonlaması ile OH oluşturmasıdır. Basamak 2. ise OH ın protonlanarak $OH_2^+$ oluşturması ve $H_2O$ şeklinde uzaklaşmasıdır. OH güçlü bir baz ve güç ayrılabilen bir grupken, $-OH_2^+$ güçsüz bir bazdır $H_2O$ şeklinde kolaylıkla uzaklaşabilir.

**Basamak 1. katılma:**




**Basamak 2. ayrılma :**




Amonyak, aminler ilebuna benzeyen bileşikler azot atomu üzerinde eşleşmemiş elektronları barındırırlar ve karbonil karbonuna karşı nükleofil şeklinde davranırlar. Amonyakla kazanılan Schiff bazları kararsızdır ve beklediğinde polimerleşebilir. Fakat amonyak yerine primer aminler tercih edildiğinde daha kararlı iminler kazanılabilir. Schiff bazı oluşumunda aldehitler ketonlara göre daha reaktiftir. Ketonlarda karbonil karbonuna başlı alkil grubunun sterik etkisi imin başı oluşumu zorlaştırır. Asit katalizi sayesinde yüksek tepkime ısısında ve çok uzun tepkime zamanında süresinde oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla yüksek verimle Schiff bazları sentezlenebilir (Özelcanat, 2008).

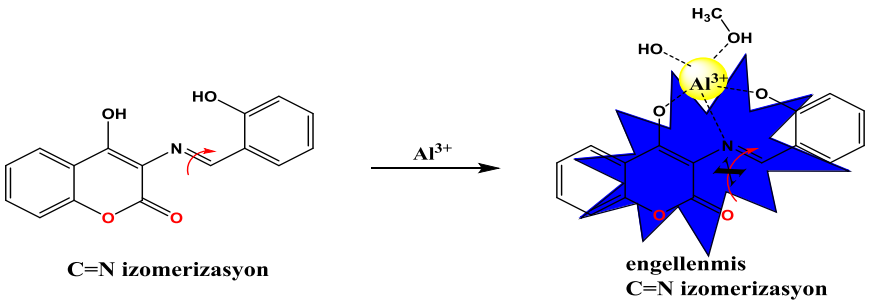
## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Florofor grup olarak antresen, reseptör grup olarak ise benzotiyazol içeren bir molekül sentezlenerek (Şekil 2.1), metal iyonları arasında sadece $Fe^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ iyonlarına karşı seçimlilik gösterdiği bulunmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda reseptör-metal arasındaki etkileşimin excimer ile sonuçlandığı ve buna bağlı olarak başlangıçta "off" durumunda olan molekülün, $Fe^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ iyonları ile kompleks oluşturduğunda "on" yani yeni bir dalga boyunda emisyon bandı verdiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen sensör canlı hücrelerdeki $Fe^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ tayini için kullanılmıştır (Erdemir ve Kocyigit, 2016).



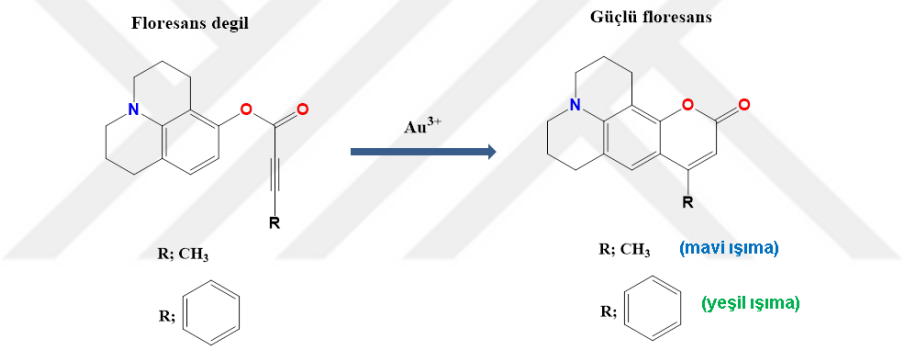

**Şekil 2.1.** $Fe^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ için seçimli antresen türevi ve canlı hücre görüntüleri

C=N izomerizasyon mekanizmasına bağlı olarak $Al^{3+}$ iyonu için kolorimetrik ve florimetrik sensör olarak başka bir kumarin türevi (Şekil 2.2) Sen ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Hazırlanan sensörün metanol-su ortamında sadece $Al^{3+}$ iyonuna karşı tepki gösterdiği spektroskopik teknikler ile anlaşılmıştır. Floresans ışıma yapmayan molekül $Al^{3+}$ iyonu ile etkileştiğinde floresans şiddetinde yaklaşık 24 kat artış gözlenmiştir. Bu artış moleküldeki C=N izomerizasyonunun $Al^{3+}$ iyonu ile engellenmesi ile ilgili olduğu görülmüştür (Sen ve ark., 2017).



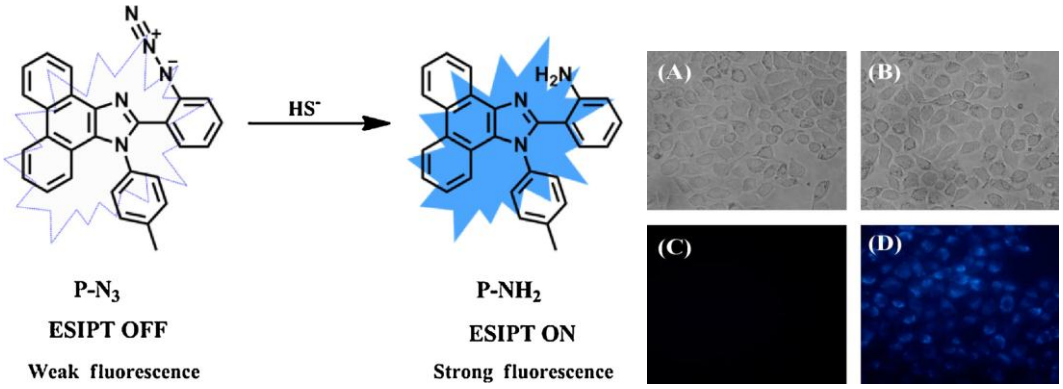

**Şekil 2.2.** C=N izomerizasyon mekanizması ile $Al^{3+}$ için seçimli qumarin türevi

Altın fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bilinen en değerli metaldir ve kataliz, ilaç, yiyecek ve elektronik endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Çok fazla kullanımına rağmen altın iyonunun oluşturduğu kirlilik canlı için toksik etkisinden dolayı ihmal edilemez. Özellikle insan vücuduna geçebileceği ihtimali yüksek olan deniz, göl ve nehirlerdeki altının tespit edilmesi ve giderilmesi oldukça önemlidir. 2016 da yapılan bir çalışmada farklı yapıda asetilenik bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin $Au^{3+}$ için florimetrik sensör oldukları tespit edilmiştir (Şekil 2.3). Bu seçimlilik $Au^{3+}$ ortamında molekül içi meydana gelen hidro-arilasyon reaksiyonundan kaynaklandığı bulunmuştur. $Au^{3+}$-katalizli molekül içi meydana gelen reaksiyon sonucu güçlü floresans ışıma yapan kumarin türevi oluşmuştur. Asetilenik bileşiklerinin farklı molekül yapılarından dolayı $Au^{3+}$ ortamında ortaya çıkan ışımaların rengi UV-lambanın altında mavi ve yeşil olarak gözlenmiştir (Yang ve ark., 2016).



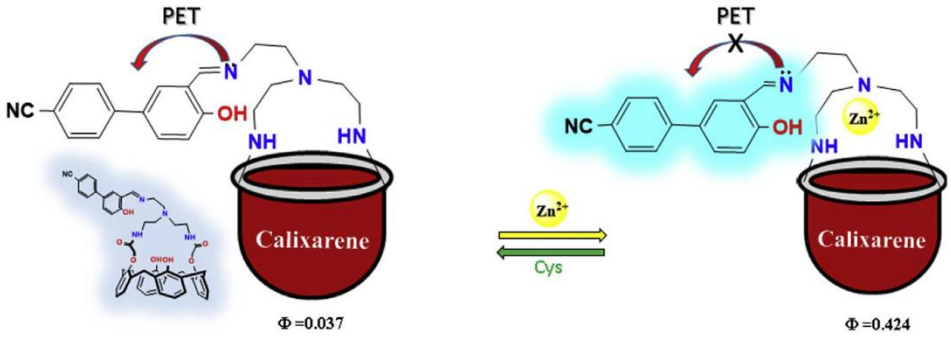

**Şekil 2.3.** Molekül içi reaksiyon bazlı $Au^{3+}$ için florimetrik sensörler

azür grubu içeren molekül tasarlamış ve yer değiştirme mekanizmasıyla hidrosulfit anyonuna karşı floresans sensör olarak davrandığını göstermişlerdir. Reseptörün sensör özelliği canlı hücrelerde hidrosulfit anyonu tayinin de başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Gu ve ark., 2015).



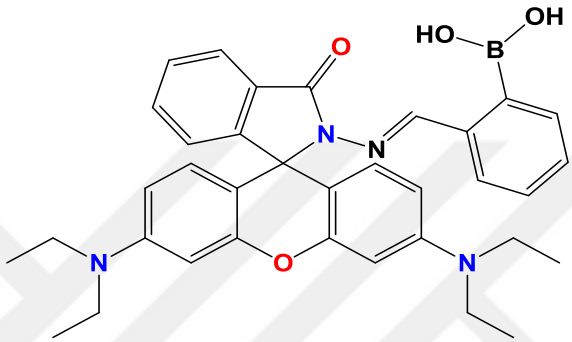

**Şekil 2.4.** Tetrafenilimidazol

kaliks[4]arenin 4-siyanobifenil türevini (CCP) sentezlemişler ve test edilen bir çok metal iyonu arasından sadece $Zn^{2+}$ için seçimlilik gösterdiğini bulmuşlardır. En uygun seçimlilik ise EtOH/$H_2O$ (8/2, v/v) çözücü sisteminde elde edilmiştir. Bağlanma stokiyometresi 1:1, dedeksiyon limiti (LOD) ise 0.31μM olarak bulunmuştur. Ayrıca sensörün (CCP) tekrar kullanılabilirliği sistein ile yapılarak etkin sonuçlar elde edilmiştir (Erdemir ve ark., 2018)



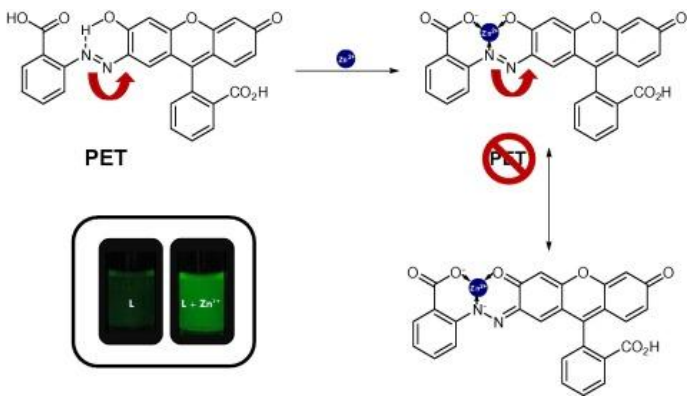

**Şekil 2.5.** CCP ve $Zn^{2+}$ arasındaki etkileşim modeli

Tang ve ark. (2017) multi-fonsiyonel sensör olarak rodamin'in Schiff bazı (Şekil 2.6) sentezlemiş ve farklı çözücü ortamında $Fe^{3+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonları için florimetrik, $Cu^{2+}$ iyonu için ise kolorimetrik sensör olarak tepki gösterdiği sonucunu bulmuşlardır. Etanol-su ortamında başlangıçta renksiz olan reseptör çözeltisinin rengi $Cu^{2+}$ ilavesiyle pembe renge dönüşmüştür. Etanol ortamında ise reseptör çözeltisine $Fe^{3+}$ ve $Zn^{2+}$ ilave edildiğinde farklı dalga boylarında floresans sinyali meydana gelmiştir. Elde edilen rodamin bazlı sensör hem farklı su numunelerinde hem de canlı hücre çalışmalarında başarıyla test edilmiştir (Tang ve ark., 2017).



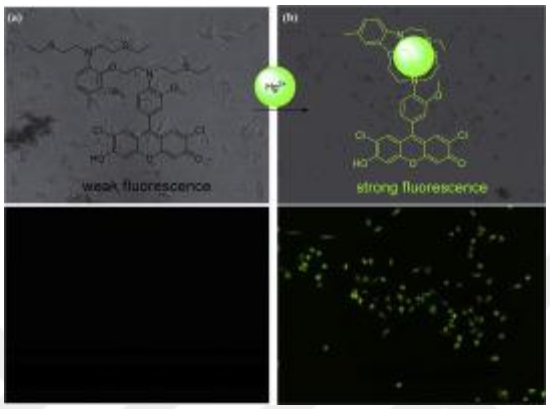

**Şekil 2.6.** Rodamin içeren Multi-fonksiyonel optik sensör

Azo grubu içeren yeni bir floresein türevi Khwanchanok ve ark. tarafından hazırlanmış ve sentezlenen floresein türevinin PET mekanizması üzerinden sadece $Zn^{2+}$ iyonu için seçimli olduğu görülmüştür. Moleküldeki azo grubu metal iyonu ile kompleks yapabilecek fonksiyenel grup, florosein halkası ise floresans sinyal verici grup olarak davranır. $Zn^{2+}$ iyonu diğer metal iyonlarına göre yaklaşık 10 kat emisyon artışına neden olurken, LOD değeri ise 1.2 µM tespit edilmiştir (Khwanchanok Chantalakana, 2016).




**Şekil 2.7.** Zn $^{2+}$ algılama için önerilen mekanizma

2018 de Günaydın ve ark. N-Etiltioetil-N- [N, N- - (2'-Dietiltiyoetilamino) -5'-metil-Fenoksietil]-2-Metoksi Aniline (EDPMA) içeren yeni bir floresein türevini hazırlayarak, seçimli $Hg^{2+}$ sensörü olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca $Hg^{2+}$ görüntüleme için sensör canlı hücrelere başarılı bir şekilde uygulanmıştır. $Hg^{2+}$ varlığında reseptör 539 nm karakteristik bir emisyon bandı göstererek yaklaşık 51 kat emisyon şiddet artışına neden olmuştur (Günaydın Liu., 2018).




**Şekil 2.8.** (EDPMA) ile fluorescein bazlı floresan $Hg^{2+}$ sensörü

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

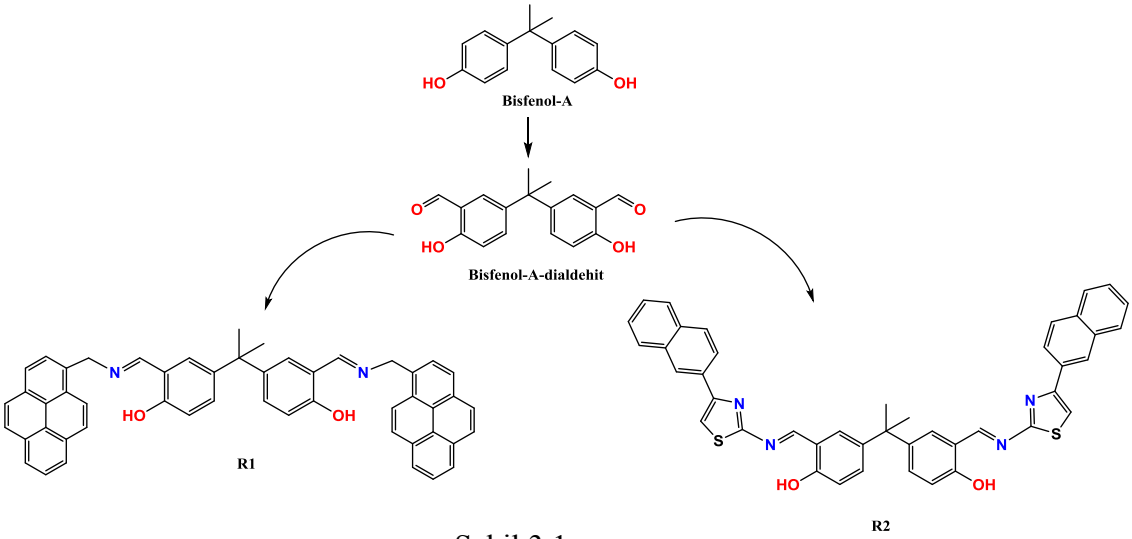
## 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrofotometre cihazında alındı. NMR spektrumunda kimyevi kayma değerleri (δ) ppm türünden belirtildi. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 spektrofotometresinden, Fluoresans spektrumları Perkin Elmer LS 55 spektrofotometresinden, UV-vis spektrumları ise Shimadzu 1280 spektrofotometresinden alındı.

Analitik ITK analizleri silika jel tabakasıyla ($SiO_2$, Merck 60 $F_{254}$) kaplanmış alüminyum plakalar sayesinde hayata geçirildi. Sentez faaliyetlerinde tercih edilen bütün kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka dan alındı. Bütün içinde su olan çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlandı.

## 3.2. Sentezler

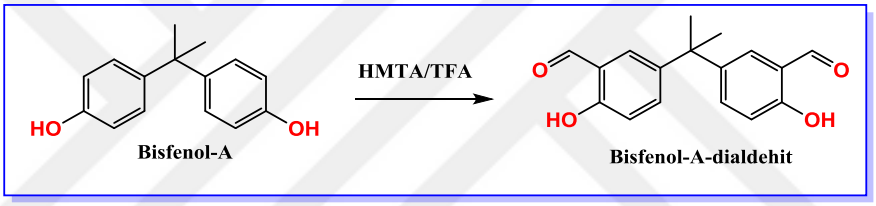
Tez kapsamında sentezlenen tüm moleküllerin yapıları Şekil 3.1 de gösterildiği gibidir. Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşikler literatürdeki metotlara göre uyarlanarak sentezlendi.




Şekil 3.1

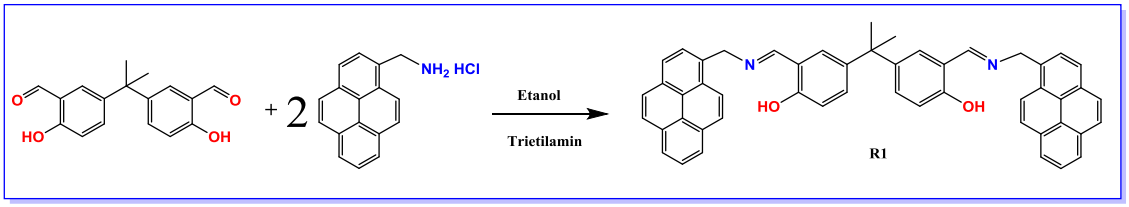
### 3.2.1. Bisfenol-A-dialdehit'in sentezi (Duff, 1941)

0.5 g (2.19 mmol) Bisfenol-A ve 3.68 g (26.28 mmol) HMTA 60 mL TFA içerisinde 24 saat geri soğutucu altında reflux edilir. Bu süre sonunda karşım soğutularak üzrine 100 mL su ilave edilir ve kloroform (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz ayrılarak $MgSO_4$ ile kurutulur, süzülür ve çözücü vakum altında evoparatörde uçurularak, sarı renkli yağımsı ürün elde edilir. Ürün: 0,42 g (% 68). FTIR (ATR): 1747 (C=O) $cm^{-1}$; $^1H$ NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ 10.93 (s, 2H), 9,85 (s, 2H), 7.43 (s, 2H), 7.34 (d, 2H, J=8.4 Hz), 6.91 (d, 2H, J=8.6 Hz), 1.70 (s, 6H). $^{13}C$ NMR (100 MHz $CDCl_3$) 196.59, 159.91, 141.50, 136.04, 130.77, 119.98, 117.62, 41.70, 30.67; Anal. Hesaplanan: $C_{17}H_{16}O_4$: C, 71.82; H, 5.67. Bulunan: C, 71.98; H, 5.75.



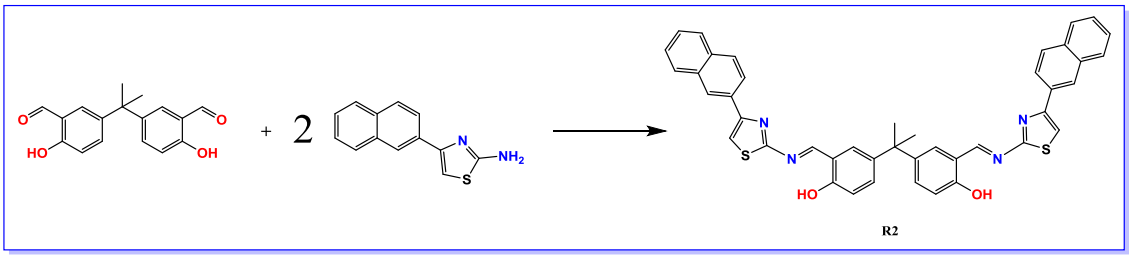

### 3.2.2. Reseptör R1'in sentezi (Erdemir ve ark., 2015)

20 mL etanol içerisinde çözünmüş olan 0.2 g (0.70 mmol) Bisfenol-A-dialdehit çözeltisi üzerine, 0.38 g (1.44 mmol) 1-pirenmetilamin hidroklorür ve 1-2 damla trietilamin içeren 20 mL etanoldeki çözelti ilave edilerek 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan sarı renkli çökelek süzülerek ayrılır ve etanol ile yıkandıktan sonra kurutulur. Verim: % 81; Erime Noktası: 163-164 $^oC$; FTIR (ATR): 1633 (C=N) $cm^{-1}$; $^1H$ NMR (400 MHz $CDCl_3$): δ 13.35 (s, 2H), 8,31 (s, 2H), 8.26 (d, 2H, J=9.39 Hz), 8.17 (d, 4H, J=7.82 Hz), 8.10-8.14 (m, 4H), 8.03 (d, 4H, J=2.15 Hz), 7.97-8.01 (m, 2H), 7.90 (d, 2H, J=8.02 Hz), 7.09, 7.10 (dd, 2H, J=2.54, 2.34 Hz), 6.97 (d, 2H, J=2.34 Hz), 6.81 (d, 2H, J=8.80 Hz), 5.45 (s, 4H), 1.54 (s, 6H).$^{13}C$ NMR (100 MHz $CDCl_3$):δ 165.86, 158.97, 140.87, 131.29, 131.21, 131.12, 131.06,130.79, 129.28, 128.88, 128.16, 127.41, 126.88, 126.08, 125.39, 125.33, 124.99, 124.90, 124.76, 122.94, 118.18, 116.66, 60.55, 41.50, 30.91. Anal. Hesaplanan: $C_{51}H_{38}N_2O_2$: C, 86.17; H, 5.39; N, 3.94. Bulunan: C, 86.28; H, 5.41; N, 4.01.




### 3.2.3. Reseptör R2'in sentezi (Erdemir ve ark., 2015)

0.2 g (0.70 mmol) Bisfenol-A-dialdehit'in 20 mL etanoldeki çözeltisine, 0.32 g (1.44 mmol) 2-amino-4-(2-naptil)tiyoazol'ün etanoldeki çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında 12 saat karıştırılır. Reaksiyon sonrası karışım içerinde oluşan turuncu renkli katı kısım süzülerek ayrılır ve etanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen amin uzaklaştırılır ve elde edilen ham ürün kurutulur. Verim: % 76; Erime Noktası: 158-160 $^{o}$C; FTIR (ATR): 1652 (C=N), 1624 (C=N) cm$^{-1}$; $^{1}$H NMR (400 MHz $d_6$-DMSO): δ 11.46 (s, 2H), 9,39 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 8.16 (s,2H), 8.09 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.88-7.99 (m, 8H), 7.47-7.52 (m, 4H), 7.31 (d, 2H, J=8.8 Hz), 6.94 (d, 2H, J=8.8 Hz), 1.68 (s, 6H). $^{13}$C NMR (100 MHz $d_6$-DMSO):δ 171.27, 164.50, 158.92, 152.93, 141.90, 134.48, 133.65, 133.19, 131.85, 128.76, 128.08, 127.05, 126.80, 125.25, 124.47, 119.28, 117.28, 114.26, 41.86, 30.89. Anal. Hesaplanan: $C_{43}H_{32}N_4O_2S_2$: C, 73.69; H, 4.60; N, 7.99; S, 9.15. Bulunan: C, 73.88; H, 4.67; N, 8.01; S, 9.18



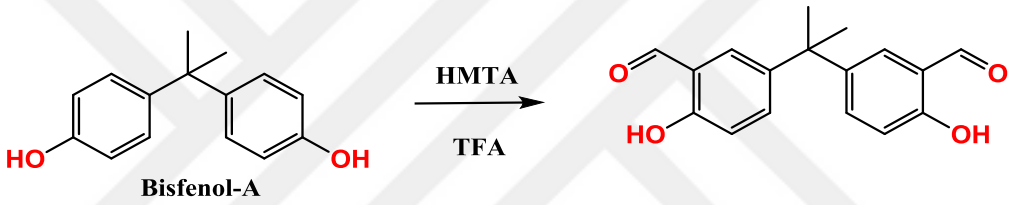
### 3.3. Floresans Ve UV-vis Ölçümleri

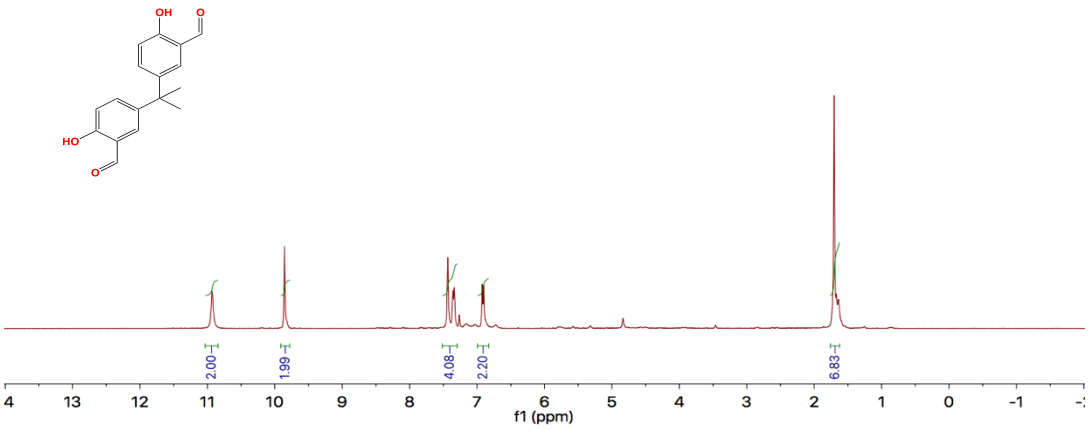
R1 ve R2 reseptörlerin DMSO içerisinde, metal iyonlarının ise perklorat tuzları kullanılarak su içerisinde $10^{-2}$ M konsantrasyonundaki stok çözeltileri hazırlandı. Reseptörler uygun çözüler kullanılarak istenilen konsantrasyona seyreltildi ve üzerlerine farklı metal iyonları ilave edilerek floresans spektrumları alındı. Hangi çözücü sisteminde reseptörlerin metal iyonlarına karşı seçimlilik gösterdiği belirlendikten sonra, reseptörlerin optimum konsantrasyonları yapılan ön denemeler sonucunda R1 için $2x10^{-7}$ ve R2 için $5x10^{-6}$ M olarak tespit edildi. Uyarılma dalga boyu ise 365 nm olarak belirlendi (slit: 5 nm). Çözeltinin üzerine belirli oranlarda metal iyonun ilave edilmesiyle floresans titrasyon deneyleri gerçekleştirildi. Reseptörlerin her hangi bir metal iyonuna karşı kolorimetrik olarak seçimli olup olmadığı ise R1 için $1x10^{-5}$ ve R2 için $2x10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerine farklı metal iyonlarının ilave edilmesiyle incelendi. Floresans ve UV-vis ölçümlerinde küvet içesindeki reseptörün hacmi 3 mL olarak alındı

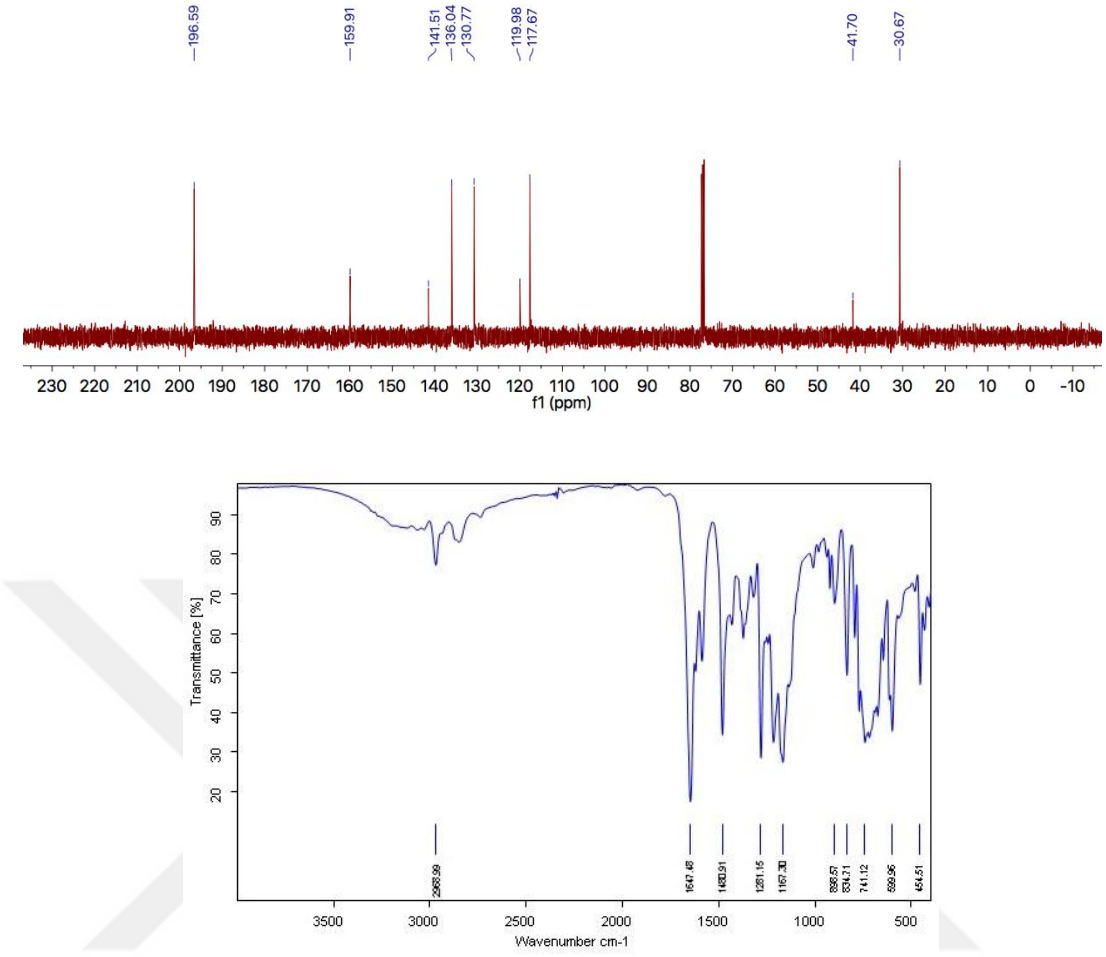
# 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Reseptörlerin Sentez Ve Karakterizasyonu

Başlangıç materyali olarak kullanılan Bisfenol-A, hedef reseptörlere (R1-R2) ulaşmak için ilk olarak hekzametilentetraamin (HMTA) kullanarak trifloroasetik asit içerinde dialdehit türevine dönüştürüldü (Duff, 1941). Elde edilen Bisfenol-A'nın dialdehit türevi FTIR, $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ile karakterize edildi. Bisfenol-A'nın yapısına ilave edilen aldehit (CHO) grubuna ait δ 9.85 ppm ($^{1}H$ NMR) ve 196.59 ppm ($^{13}C$ NMR) deki proton ve karbon sinyallerinin varlığı Bisfenol-A'nın dialdehit türevinin sentezini doğruladı. Aynı zaman da Bisfenol-A'nın dialdehit türevinin FTIR analizinde 1647 $cm^{-1}$ de aldehit karboniline ait titreşim bandı gözlendi.



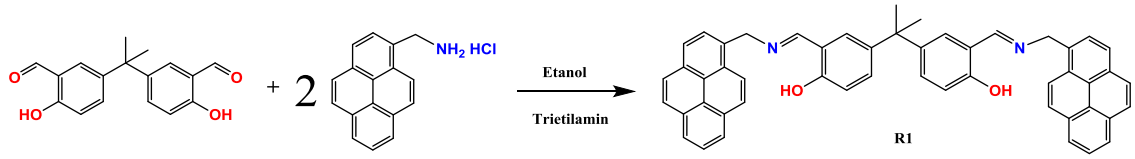






**Şekil 4.1.** Bisfenol-A-dialdehitin $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ve FTIR spektrumu

Bisfenol-A'nın dialdehit türevi sentezlendikten sonra, etanol ortamında **R1** reseptör için 1-Pirenmetilamin hidroklorür, **R2** reseptörü için 2-amino-4-(2-naptil) tiyoazol kullanarak hedef reseptörler sentezlendi.

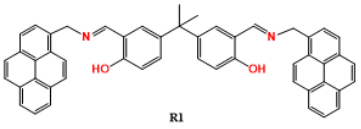
## Reseptör R1



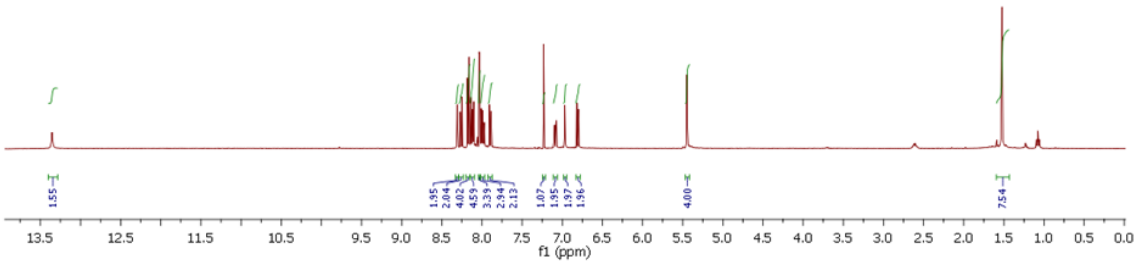

**R1** molekülü trietilamin varlığında Bisfenol-A-dialdehit ile 1-Pirenmetilamin hidroklorür'ün reaksiyonundan elde edildi. R1 reseptörünün oluşumu spektroskopik

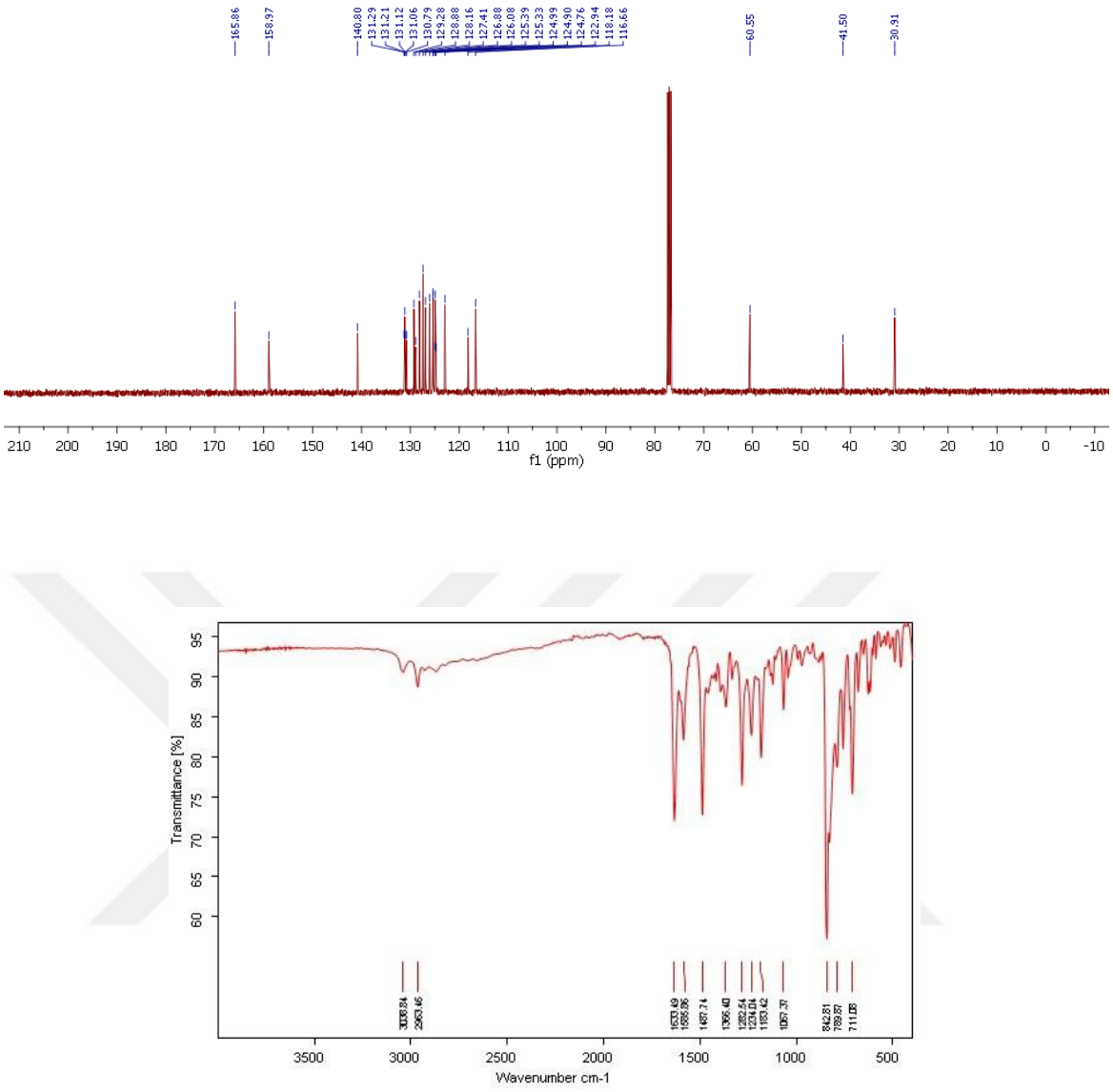
teknikler ile aydınlatıldı. Aşağıda R1 molekülüne ait FTIR, $^{1}H$, $^{13}C$, APT ve COSY NMR sonuçları verildi.

Moleküldeki değişim incelendiğinde aldehit grupları imin gruplarına dönüşmüştür. Bu dönüşüm her spektrumda da açıkça gözükmektedir. R1'in $^{1}H$ NMR spektrumunda Bisfenol-A-dialdehit molekülündeki aldehit protonuna ait (δ 9.85 ppm) sinyalin kaybolduğu ve δ 8.31 ppm de imin protonuna ait sinyalin ortaya çıktığı gözlendi. Ayrıca diğer proton sinyallerine ait integrasyon değerleri molekül ile uyumlu olduğunu gösterdi. Moleküldeki aldehit karbonilinin imin grubuna dönüşümü C=N grubuna ait FTIR spektrumunda 1633 $cm^{-1}$ deki bandın ve $^{13}C$ NMR da δ 165.86 ppm deki karbon sinyalinin varlığı ile doğrulandı.



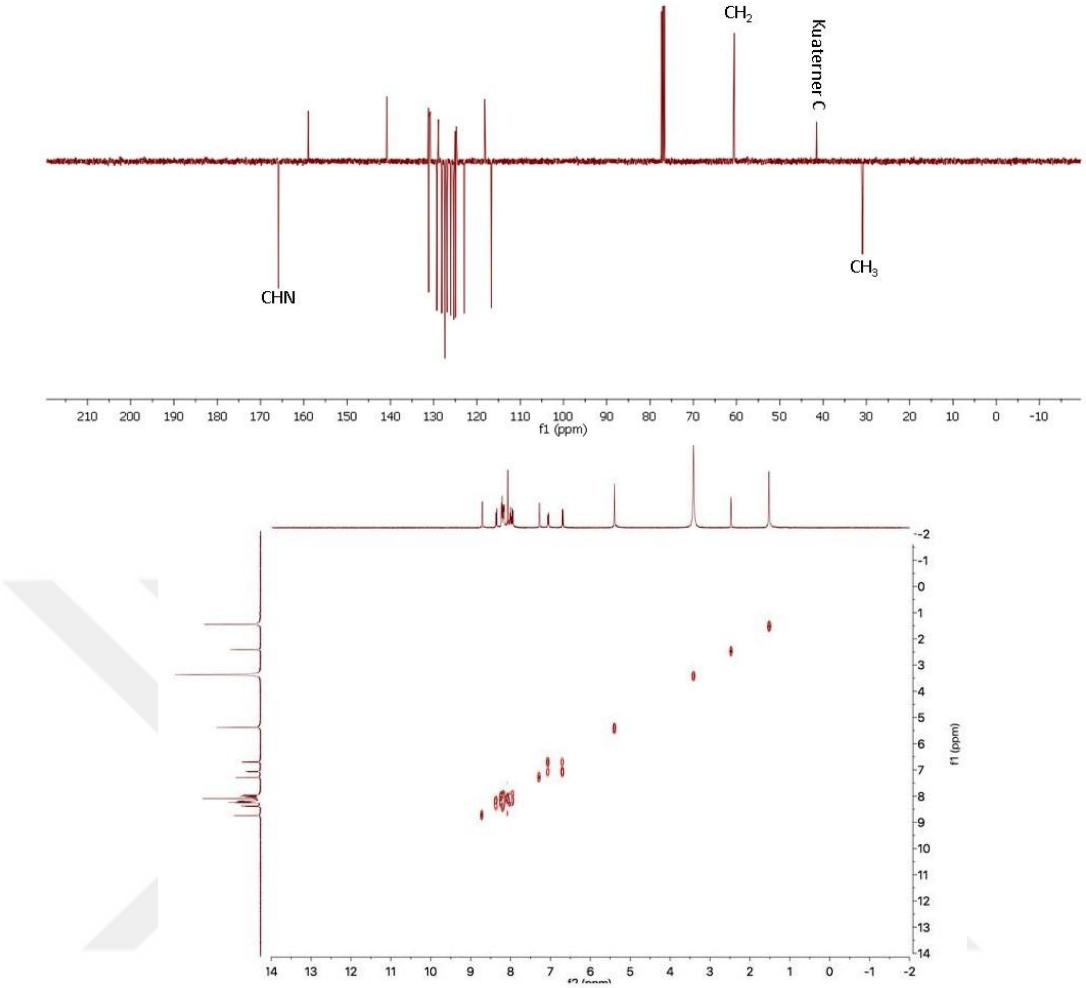

R1






**Şekil 4.2.** Reseptör R1'in $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR ve FTIR spektrum

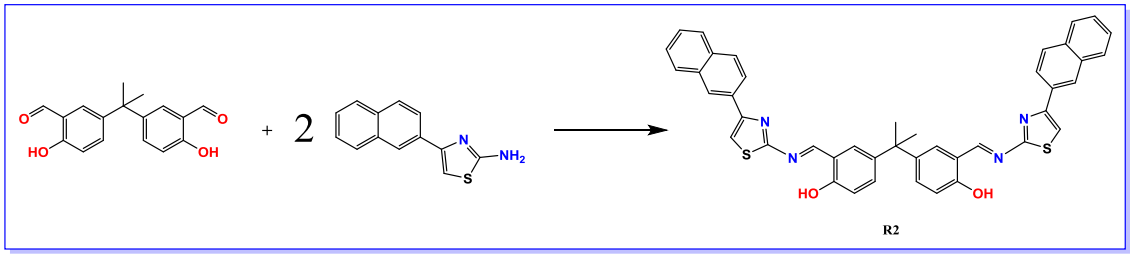
**R1**'in $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR ve FTIR analizlerinin yanı sıra moleküldeki $^{1}$H-$^{1}$H (proton-proton) etkileşimlerini daha net ortaya çıkarmak için COSY NMR ve moleküldeki tek-çift karbon atomlarının yerlerinin belirlenmesi için APT NMR analizleri gerçekleştirildi.

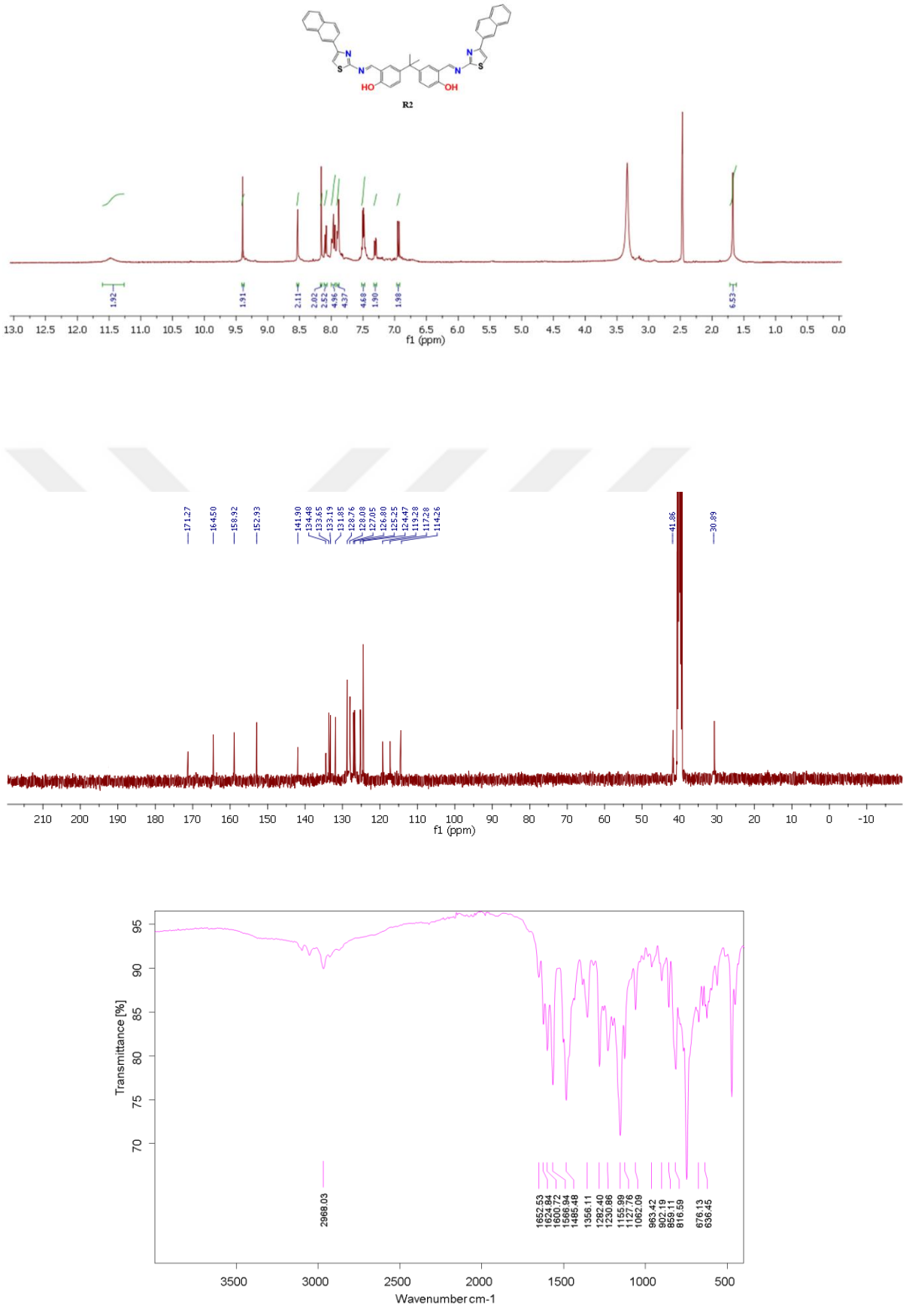



**Şekil 4.3.** Reseptör **R1**'in APT ve COSY NMR spektrumu

## Reseptör R2

Hedef reseptörlerden biri olan **R2**, Bisfenol-A-dialdehitin etanol ortamında 2-amino-4-(2-naptil)tiyoazol ile etkileştirilmesi ile elde edildi. Reseptör R2'nin oluşumu spektroskopik verilerle doğrulandı.

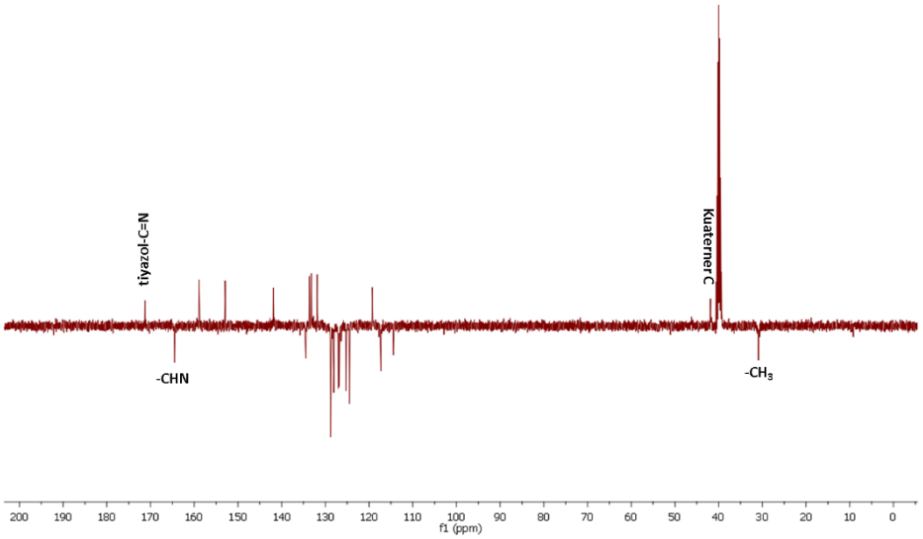


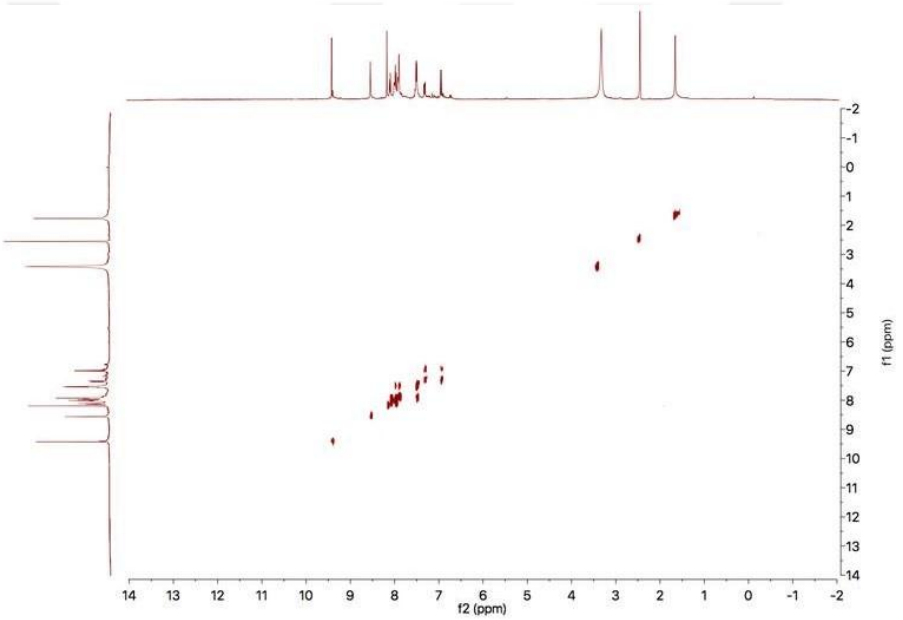



**Şekil 4.4.** Reseptör R2'nin $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ve FTIR spektrumu

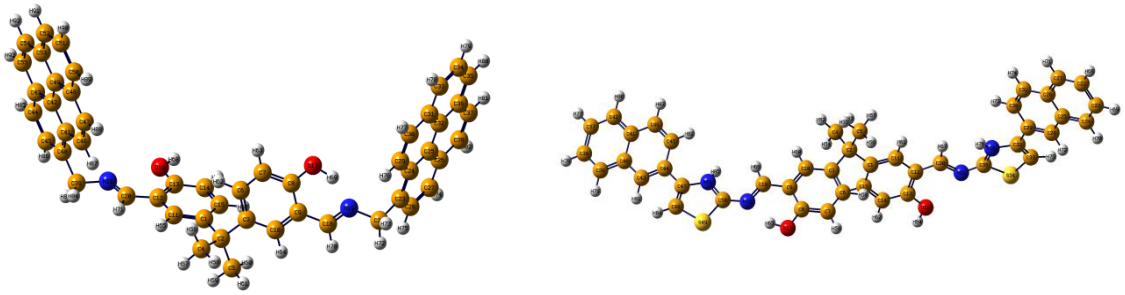
**R2** molekülüne ait $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ve FTIR analizleri incelendiğinde aldehit grubuna ait her hangi bir sinyal ve titreşim bandı gözlenmedi. Aksine moleküle ait CH=N grubuna ait proton sinyali δ 9.39 ppm de, karbon sinyali δ 164.50 ppm de ve titreşim bandı ise 1624 $cm^{-1}$ de gözlendi. $^{13}C$ NMR da görülen 171.77 ppm deki sinyal tiyazol halkasındaki –C=N grubuna aittir. Bu iki C=N grubunun ayrımı ise APT NMR da yapıldı. Çift karbon olan tiyazol halkasındaki C=N grubu pozitif bölgede 171.77 ppm de rezonans olurken, tek sayılı karbon olan Schiff bazı ise (C=N) negatif bölgede 164.50 ppm de rezonans olmuştur. Bu farklılık FTIR spektrumunda görülen 1652 ve 1624 $cm^{-1}$ deki iki ayrı C=N titreşim bandı ile de doğrulandı. Moleküldeki $^{1}H$-$^{1}H$ (proton-proton) etkileşimlerini görmek için COSY NMR ve moleküldeki tek-çift karbon atomlarının yerlerinin belirlenmesi için ise APT NMR analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.5).

Elde edilen tüm bu veriler başlangıç materyalsi olan Bisfenol-A-dialdehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı türevine (R2) dönüştüğünü gösterdi.



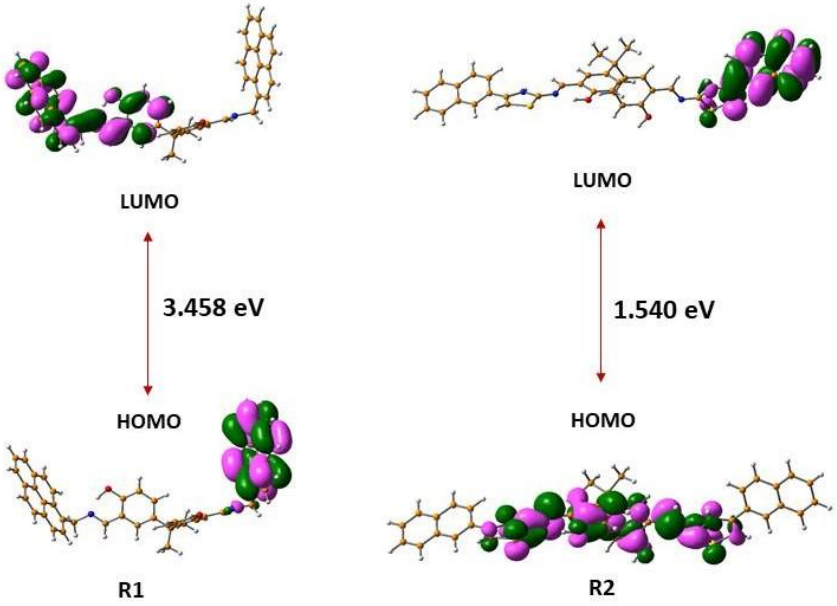




Tez kapsamında, optik özellikleri incelenecek olan reseptörlerin (R1 ve R2) spektroskopik teknikler ile karakterize edilmesinin yanı sıra Gaussion 16/GaussView 6 programları kullanılarak DFT (Density Functional Theory) ve B3LYP/6-31G (d,p) temel seti kullanılarak reseptörlerin optimize geometrik yapıları ile HOMO-LUMO diyagramları ve enerji seviyeleri hesaplandı.



**R1** **R2**

**Şekil 4.6.** R1 ve R2 reseptörlerinin optimize geometrik yapıları (B3LYP/6-31G (d,p))




**Şekil 4.7.** R1ve R2 reseptörlerine ait HOMO-LUMO enerji diyagramları

Şekil 4.7. de verilen HOMO-LUMO enerji seviyeleri incelendiğinde R1 reseptörünün uyarılmış durumda elektronik geçiş enerjii yüksek iken R2 reseptörünün ise düşüktür. Bu durum R1 reseptörünün her hangi bir floresans ışıma yapmasının zor olduğunu, R2'nin ise zayıf da olsa bir ışıma yapabileceğini gösterir. Daha sonra bahsedilecek olan ölçüm sonuçları da bu durumu desteklemektedir.

## 4.2. R1 ve R2'nin Metal İyonlarına Karşı Sensör Özellikleri

Proje kapsamında sentezlenen reseptörlerin metal iyonlarına karşı optik özellikleri (florometrik ve kolorimetrik) Fluoresans ve UV-vis spektroskopileri ile incelendi. Bunun için ilk olarak reseptörlerin ve metal iyonlarının stok çözeltileri hazırlandı. Metal iyonları için perklorat tuzları kullanıldı ve su içerisinde $10^{-2}$ M derişimde çözeltileri hazırlandı. Hedef metal iyonları olarak $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Ag^{+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ kullanıldı. Reseptörlerin stok çözeltileri ise DMSO içerisinde $10^{-2}$ M derişimde hazırlandı.

Her bir reseptörün belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri yine farklı çözücü ya da çözücü karışımlarında hazırlanarak metal iyonlarına karşı tepkisi ilk olarak UV lamba altında gözlemlendi. Reseptörlerin hangi çözücü ortamında hangi metal iyonuna karşı seçimli olduğu tespit edildikten sonra Fluoresans spektroskopisinde ölçümler alınarak uygun konsantrasyonlar ve uyarılma dalga boyları (excitation) tespit edildi. Her bir reseptörün metal iyonlarına karşı göstermiş oldukları optik özellikler aşağıda detaylı olarak verildi.

Reseptör-metal iyonu arasındaki bağlanma sabiti spektroskopik veriler ile Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak belirlendi.

**Benesi-Hildebrand eşitliği;**

$$\frac{1}{(F - F_o)} = \frac{1}{K\,(F - F_{max})[M]^n} + \frac{1}{(F_{max} - F_o)} \qquad (1)$$

şeklinde olup, $F_o$, F ve $F_{max}$ sırasıyla iyon yokluğunda, belirli bir iyon konsantrasyonunda ve iyonun komple bir etkileşim konsantrasyonunda reseptör molekülün floresans şiddetidir. [M], metal iyon konsantrasyonu ve n ise reseptör molekül ve metal iyonu için etkileşim stokiyometrisidir. Etkileşim stokiyometrisi Job's plot analizi ile belirlendi. Bunun için;

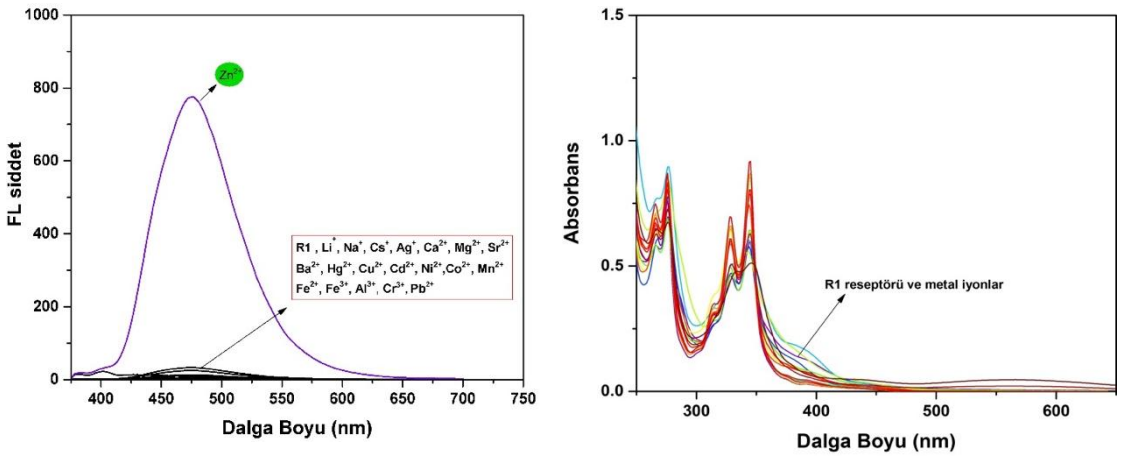
$$F_{job} = (1 - X)F_o - F \qquad (2)$$

denklemi kullanıldı. Bu denklemde $F_o$ ve F sırasıyla iyon yokluğunda ve varlığında floresans şiddetleri, X ise iyonunun mol kesrini ifade etmektedir (Zhan ve ark., 2014).

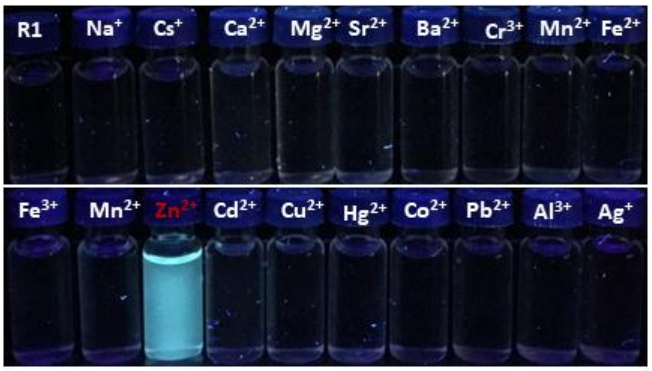
Ayrıca s; standart sapma ve k; floresans titrasyon grafiğinin eğimi olmak üzere; floresans ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak 3s/k eşitliği yardımıyla her bir reseptör molekül-metal iyon çifti için dedeksiyon limiti (LOD) değerleri de hesaplandı.

## Reseptör R1

Yapılan başlangıç ölçümler sonucunda Piren molekülü içeren Bisfenol A (R1) türevinin etanol/su (95/5) ortamında test edilen metal iyonlarının arasında sadece $Zn^{2+}$ iyonuna karşı florometrik olarak seçimli olduğunu gösterdi. R1 reseptörünün konsantrasyonu ise 2 $x10^{-7}$ M olarak belirlendi. Etanol/su (95/5) ortamında R1 (2 $x10^{-7}$ M) çözeltisine 5.0 ekivalent farklı metal iyonları ilave ederek 365 nm de uyarılma ile flüoresans ölçümler alındı. Sonuçlar gösterdi ki, başlangıçta R1 reseptörüne ait her hangi bir emisyon bandı gözlenmez iken, sadece $Zn^{2+}$ iyonu varlığında 472 nm de emisyon bandı gözlendi. Diğer metal iyonları ise emisyon bandında her hangi bir değişikliğe neden olmadı (Şekil 4.8a). Ayrıca bileşiğin her hangi bir metal iyonuna karşı kolorimetrik olarak seçimlilik gösterip göstermediği ise R1 reseptör çözeltisine ($1x10^{-5}$ M) farklı metal iyonlarının (5.0 ekiv.) ilave edilerek UV-vis spektrumlarının alınmasıyla incelendi. Şekil 4.8b de görüldüğü gibi R1 reseptörü test edilen metal iyonlarına karşı seçimli kolorimetrik özellik göstermedi. Başka bir ifadeyle R1 reseptörü metal iyonlarına karşı benzer UV-vis spektrumu gösterdi ve dalga boyunda net bir değişim gözlenmedi.

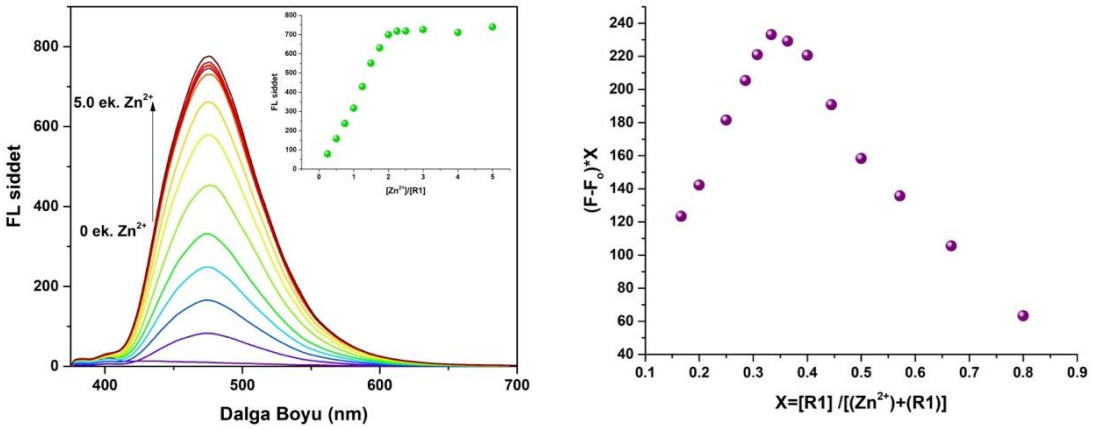



**Şekil 4.8.** R1 reseptörünün farklı metal iyonlarına (5.0 ekiv.) karşı flüoresans spektrumu (a); Uv-vis spektrumu (b)



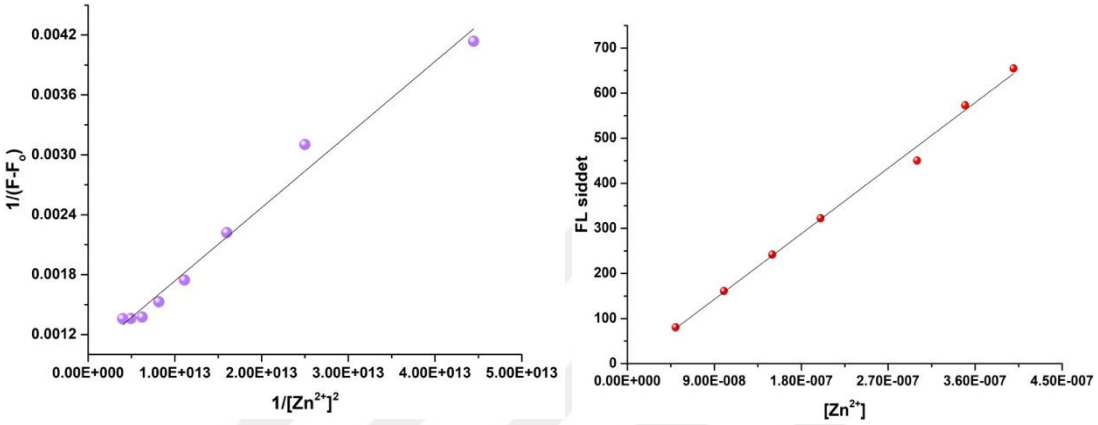

**Şekil 4.9.** Farklı metal iyonları varlığında R1 reseptörünün UV lamba altındaki görüntüleri

R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonuna karşı seçimli olduğu tespit edildikten sonra reseptör ve $Zn^{2+}$ iyonu arasındaki etkileşimi daha detaylı incelemek için flüoresans titrasyon deneyleri yapıldı. Bunun için etanol-su (95/5) içerindeki R1 reseptörünün 2 $x10^{-7}$ M konsantrasyondaki çözeltisine artan miktarlarda $Zn^{2+}$ iyonu ilave edilerek, 365 nm de uyarılma ile flüoresans spektrumları alındı. Şekil 4.10a da görüldüğü gibi $Zn^{2+}$ iyonunun derişiminin artmasıyla 472 nm deki flüoresans pik şiddeti artmıştır. Bu artış yaklaşık olarak 2.0 ekiv. kadar devam etmiş ve sonrasında emisyon bandın şiddetinde bir değişim gözlenmemiştir. İlave edilen $Zn^{2+}$ ile R1 arasındaki konsantrasyon oranı flüoresans şiddetine karşı grafiğe geçirildiğinde 1 tane R1 molekülünün 2 tane $Zn^{2+}$ iyonunu ile kompleksleştiğini söylemek mümkündür. Yine de R1-$Zn^{2+}$ arasındaki bağlanma oranını tespit etmek için Job metodu kullanıldı. Elde edilen Job eğrisi Şekil 4.10b de verildi ve Job eğrisinin tepe noktası 0.33 olarak bulundu. Bu değer R1-$Zn^{2+}$ arasındaki stokiyometrik oranın 1:2 olduğunu gösterdi (Şekil 4.10b)



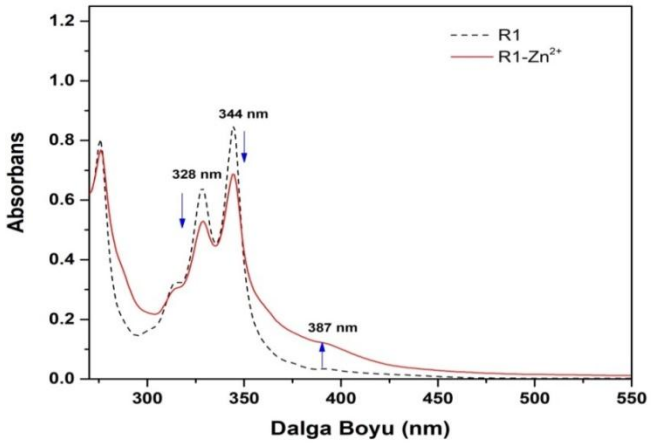

**Şekil 4.10.** (a) Farklı konsantrasyonlarda $Zn^{2+}$ ilavesiyle R1'in flüoresans spektrumu; (b) R1-$Zn^{2+}$ kompleksinin Job analiz eğrisi

Elde edilen stokiyometrik oran ve titrasyon verileri kullanılarak Benesi-Hidebrand eşitiği ile bağlanma sabiti ($logK_a$) hesaplandı ve 13.46 olarak bulundu (Şekil 4.11a). Ayrıca titrasyon verileri kullanarak $Zn^{2+}$ iyonunun derişimi 472 nm deki emisyon şiddetine karşı grafiğe geçirilerek, grafiğin eğiminden R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonuna karşı dedeksiyon limiti belirlendi ve 17.5 nM olarak bulundu (Şekil 4.11b). Bu sonuçlar R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonu için potansiyel bir sensör olabileceğini göstermiş oldu.



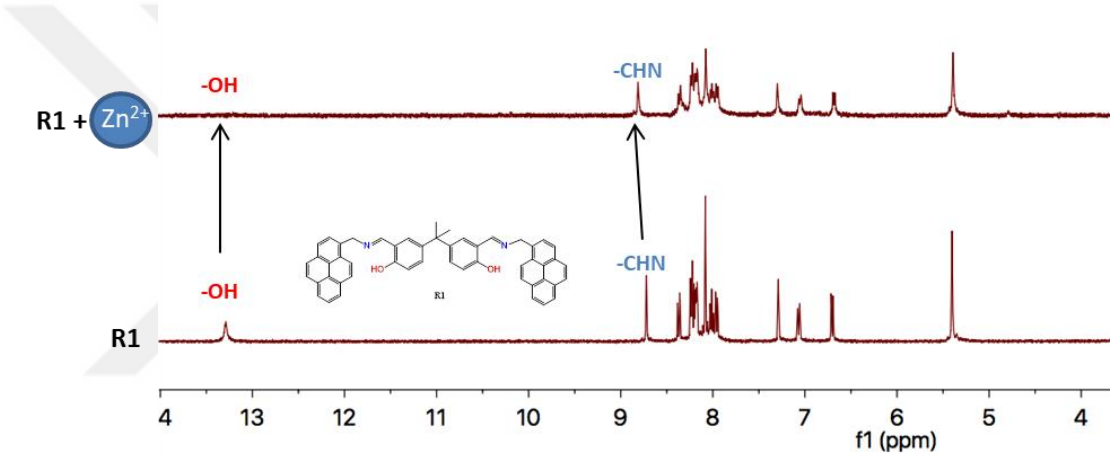

**Şekil 4.11.** (a) R1-$Zn^{2+}$ (1:2) kompleksine ait Benesi-Hildebrand grafiği; (b) farklı $Zn^{2+}$ iyonu konsantrasyonuna karşı 472 nm de R1'in floresans emisyon şiddet eğrisi

R1 molekülü ile $Zn^{2+}$ arasındaki etkileşimi incelemek için moleküle ait elektronik geçişlerin $Zn^{2+}$ iyonu varlığında nasıl değiştiği UV-vis spektroskopisi ile araştırıldı. Şekil 4.12 de hem reseptör R1'in hem de R1-$Zn^{2+}$ kompleksinin UV-vis spektrumu verildi. R1 reseptörüne ait 328 ve 344 nm deki pikler muhtemel düşük enerjili olan π→π* ve n→π* geçişleridir. $Zn^{2+}$ iyonu varlığında bu dalga boylarındaki absorbans şiddetleri azaldı ve R1'in $Zn^{2+}$ iyonu ile etkileştiğini gösteren yaklaşık 387 nm de yeni bir absorbsiyon bandı gözlendi.



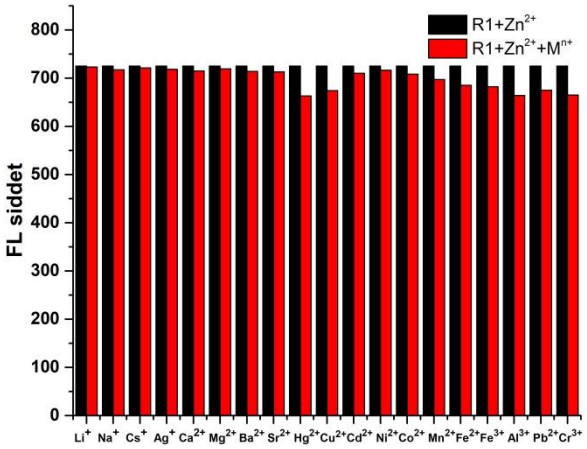

**Şekil 4.12.** R1 ve R1-$Zn^{2+}$ kompleksine ait UV-vis spektrumları

R1 reseptörü ile $Zn^{2+}$ iyonu arasındaki etkileşim aynı zamanda $^1H$ NMR deneyleri ile araştırıldı. Bunun için ilk olarak $d_6$-DMSO içerisinde R1 reseptörünün (0.07 M) $^1H$ NMR spektrumu alındı. Daha sonra bu çözelti üzerine 2.0 ekiv. $Zn^{2+}$ olacak şekilde $d_6$-DMSO içerisinde hazırlanmış olan $Zn^{2+}$ perklorat çözeltisi ilave edilerek tekrar $^1H$ NMR spektrumu alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13 de gösterildi. Başlangıçta δ 13.28 ppm deki fenolik-OH sinyalleri, $Zn^{2+}$ ilavesinden sonra kaybolmuş ve deprotonlaşma meydana gelmiştir. Aynı zamanda δ 8.72 ppm deki imin (CHN) grubuna ait proton sinyali ise $Zn^{2+}$ varlığında aşağı alana (δ 8.81 ppm) kaymıştır. Diğer aromatik protonlara ait sinyallerde belirgin bir değişim olmamıştır. Bu sonuçlar R1 reseptörü ile $Zn^{2+}$ iyonları arasındaki etkileşimde moleküldeki fenolik-OH ve imin gruplarının etkili olduğunu gösterir.

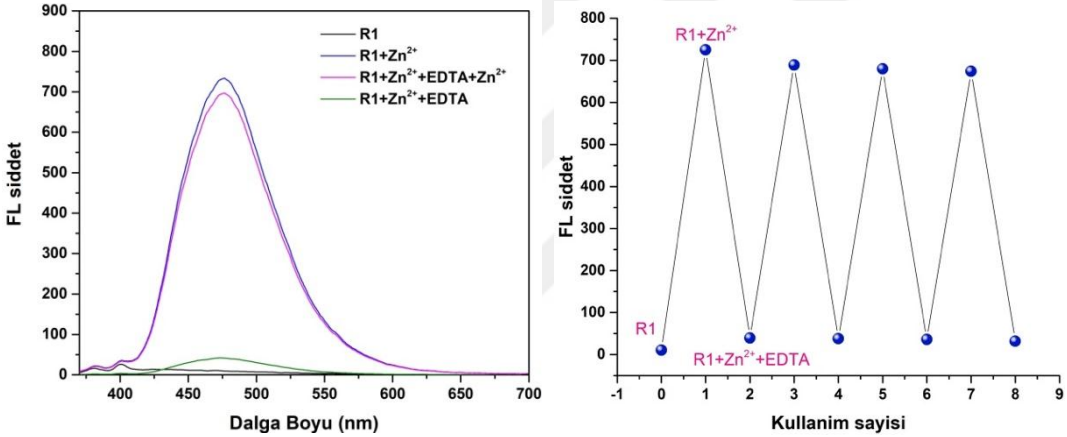



**Şekil 4.14.** $Zn^{2+}$ iyonu varlığında ve yokluğunda R1'in $^1H$ NMR spektrumları ($d_6$-DMSO)

Hazırlanan R1 molekülünün $Zn^{2+}$ iyonuna karşı potansiyel bir flüoresans sensör olabilmesi için çözelti ortamında bulunan diğer metal iyonlarının girişim yapıp yapmadığı önemlidir. Bunun için diğer metal iyonları varlığında R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonuna karşı tepkisi (competition deneyleri) incelendi. R1 ve her hangi bir metal iyonun bulunduğu çözelti ortamına $Zn^{2+}$ ilave edilerek 468 nm deki emisyon şiddetleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15 de verildi. Grafikten de görüldüğü gibi diğer metal iyonları R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonuna karşı florometrik olarak seçimlilik göstermesinde kayda değer bir girişim yapmadı.




**Şekil 4.15.** Farklı metal iyonları varlığında ve yokluğunda $Zn^{2+}$ iyonuna karşı R1 reseptörünün 482 nm deki floresans emisyon şiddetleri

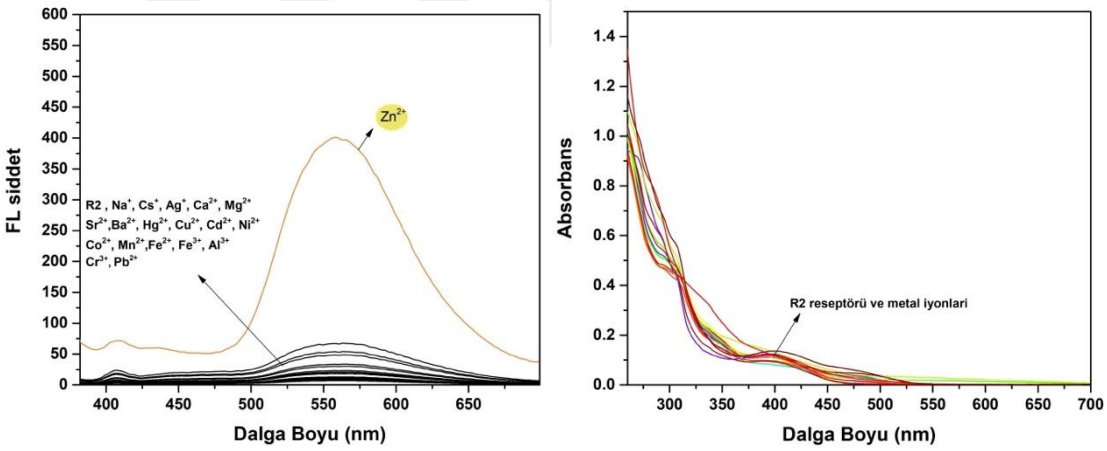



**Şekil 4.16.** (a) EDTA ve $Zn^{2+}$ varlığında R1'in floresans spektrumu; (b) R1'in $Zn^{2+}$ iyonu tespitinde tekrar kullanılabilirliği

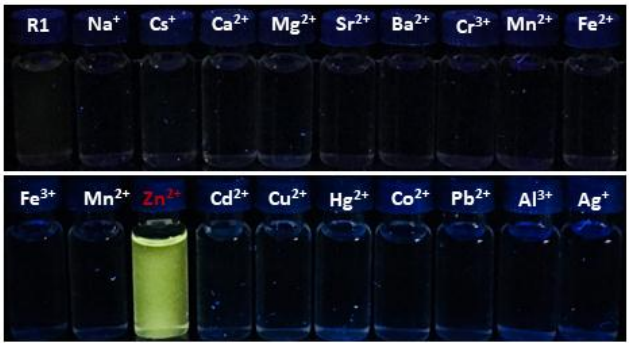
Bir sensörde olması gereken en önemli özelliklerden bir tanesi de tekrar kullanılabilirliğidir. Bu amaçla metal iyonlarının tespitinde reseptörlerin tekrar kullanılabilirliği, en iyi şelatlaşma özelliğine sahip olan EDTA (etilendiamin tetraesetik asit) kullanılarak araştırıldı. Şekil 4.16a da R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ ve EDTA varlığındaki floresans spektrumları verildi. Başlangıçta belirli bir emisyonu olmayan R1 reseptörü üzerine 2.0 ekiv. $Zn^{2+}$ ilave edildiğinde 468 nm de emisyon şiddetinde bir artış gözlendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 2.ekiv. EDTA çözeltisi ilave edildiğinde 468 nm deki emisyon şiddeti azaldı ve tekrar $Zn^{2+}$ ilavesiyle tekrar bir artış gösterdi. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek, Şekil 4.16b deki kullanım sayısına karşı 468 nm deki emisyon şiddet grafiği elde edildi. Grafikten de görüldüğü gibi R1 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonu tespitinde tekrar kullanılabileceğini gösterd.

## Reseptör R2

Bisfenol A'nın 2-amino-4-(2-naptil)tiyoazol türevi olan reseptör R2'nin optik özellikleri farklı metal iyonları varlığında incelendi. Elde edilen farklı çözücü sistemleri ve konsantrasyonlardaki ön deneme sonuçları, R2 reseptörünün etanol-su (95/5) ortamında ve $5x10^{-6}$ M konsantrasyonda $Na^{+}$, $Cs^{+}$, $Ag^{+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ metal iyonları arasından sadece $Zn^{2+}$ iyonuna karşı florometrik olarak seçimli olduğunu gösterdi. Uyarılma dalga boyu ise 365 nm olarak tespit edildi. $5x10^{-6}$ M konsantrasyonda R2 reseptörü içeren çözeltiye 5.0 ekiv. farklı metal iyonları ilave edildiğinde diğer metal iyonları emisyon bandında değişiklik göstermez iken sadece $Zn^{2+}$ iyonu yaklaşık 560 nm de yeni bir emisyon bandı gösterdi (Şekil 4.17a). Benzer şekilde R2 reseptörünün metal iyonlarına karşı kolorimetrik davranışı UV-vis spektroskopisi ile incelendi ve bunun için $2x10^{-5}$ M konsantrasyonundaki R2 çözeltisine 5.0 ekiv. farklı metal iyonları ilave edilerek UV-vis spektrumları alındı. Şekil 4.17b deki elde edilen spektrum sonuçlarından da görüldüğü gibi R2 reseptörü her hangi bir metal iyonuna karşı kolorimetrik olarak seçimlilik göstermedi.

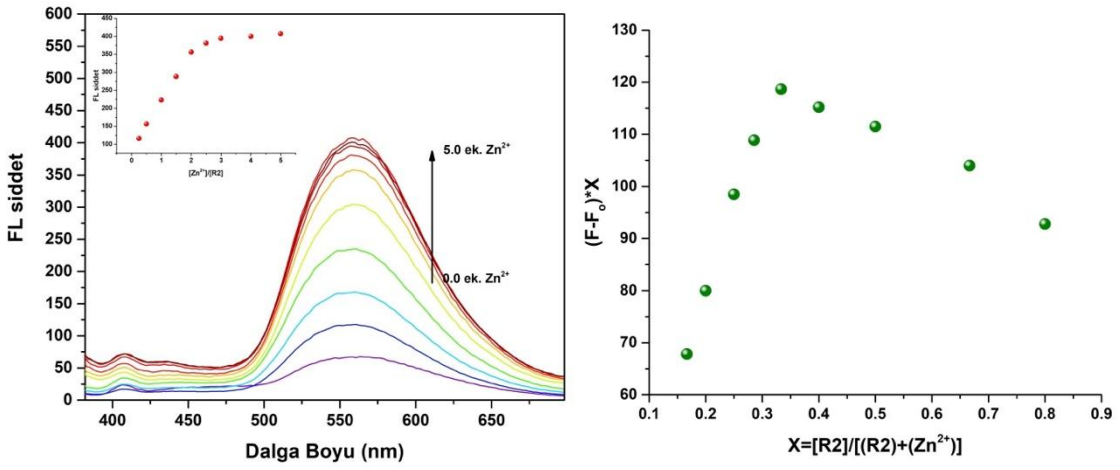



**Şekil 4.17.** (a) R2 reseptörünün metal iyonlarına (5.0 ekiv.) karşı flüoresans spektrumu ; (b) Uv-vis spektrumu



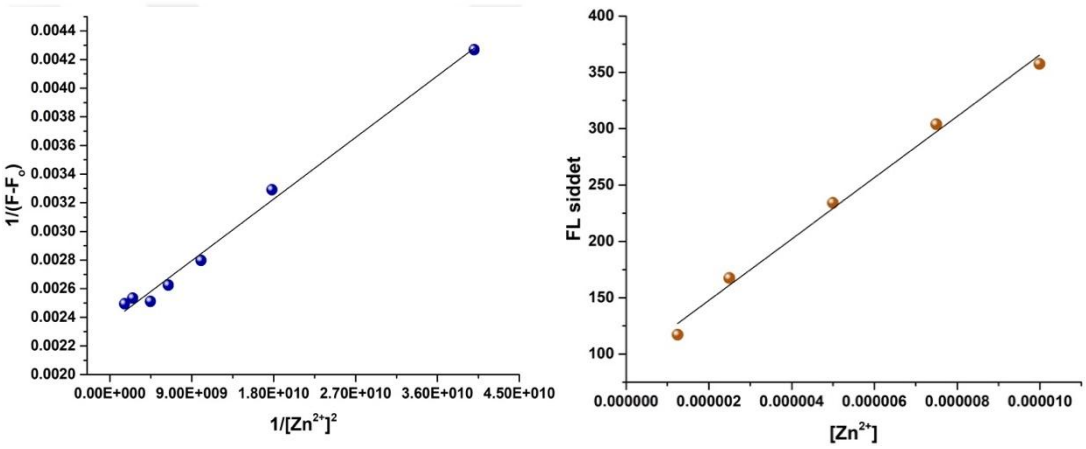

**Şekil 4.18.** Farklı metal iyonları varlığında R2 reseptörünün UV lamba altındaki görüntüleri

R2 reseptörünün etanol-su ortamında test edilen metal iyonları arasından $Zn^{2+}$ iyonuna karşı seçimli olduğu için $5x10^{-6}$ M konsantrasyonda R2 çözeltisine değişen oranlarda $Zn^{2+}$ iyonunun ilave edilmesiyle floresans titrasyon deneyleri gerçekleştirildi. Başlangıçta $Zn^{2+}$ iyonu yokluğunda R2 reseptörü 560 nm zayıf bir emisyon bandı gösterdi. Bu zayıf emisyon moleküldeki muhtemel PET ve C=N izomerizasyon etkilerinden dolayıdır. PET (Photo-induced electron transfer) prosesi imin grubundaki azot üzerindeki elektron çiftlerinden kaynaklanır. R2 çözeltisine $Zn^{2+}$ ilave edildiğinde 560 nm deki emisyon bandının şiddeti artmıştır. Bu artış $Zn^{2+}$ iyonunun imin grubu ile kompleks oluşturarak PET prosesinin inhibe edilmesi ve C=N izomerizasyonun rijit bir yapıya geçmesiyle açıklanabilir (Şekil 4.19a). Grafik içinde verilen mol-oran grafiği incelendiğinde, R2 reseptörünün emisyon şiddeti yaklaşık 2.0 ekiv. $Zn^{2+}$ ilavesinde sabitlendi ve diğer ilavelerde belirgin bir değişim göstermedi. Bu durum R2 reseptörü ile $Zn^{2+}$ iyonu arasındaki stokiyometrik oranın 1:2 olduğunu gösterir.



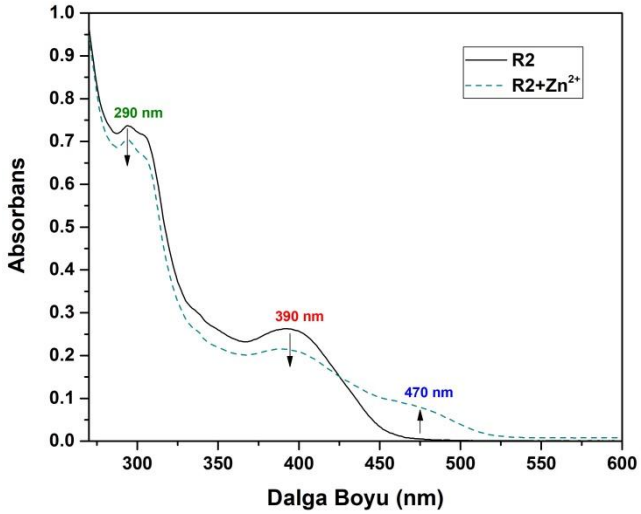

**Şekil 4.19.** (a) Farklı konsantrasyonlarda $Zn^{2+}$ ilavesiyle R2'in flüoresans spektrumu; (b) R2-$Zn^{2+}$ kompleksinin Job analiz eğrisi

Komplekleşme oranı için bir diğer metot olan Job metodu, R2-$Zn^{2+}$ istemi için gerçekleştirildi ve Şekil 4.20b deki grafik elde edildi. Job eğrisinin tepe noktası R2 reseptörünün mol kesrinin 0.33 olduğu değeri verdi. Bu değerden R2:$Zn^{2+}$ arasındaki kompleksleşme oranın 1:2 olduğu sonucuna varıldı. Diğer taraftan elde edilen kompleksleşme oranı ve titrasyon verileri kullanılarak R2-$Zn^{2+}$ kompleksi için bağlanma sabiti (logKa) hesaplandı (Şekil 4.20a). Benesi-Hidebrand eşitliği ile bağlanma sabiti 10.68 olarak bulundu. $Zn^{2+}$ iyonu için R2 reseptörünün LOD (dedeksiyon limit) değeri ise $Zn^{2+}$ iyonunun konsantrasyonuna karşı 560 nm deki emisyon şiddetinin grafiğinin eğiminden yararlanılarak 0.94 μM olarak hesaplandı (Şekil 4.20b).

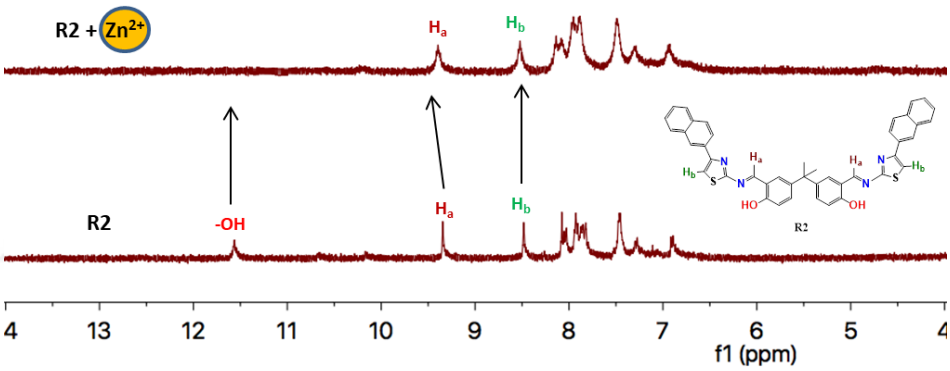



**Şekil 4.20.** (a) R2-$Zn^{2+}$ (1:2) kompleksine ait Benesi-Hildebrand grafiği; (b) farklı $Zn^{2+}$ iyonu konsantrasyonuna karşı 560 nm de R1'in floresans emisyon şiddet eğrisi

Reseptör R2 molekülüne ait UV-visible spektrumu incelendiğinde, temel elektronik geçişler olan π→π* ve n→π* 'a ait 290 ve 390 nm de absorbsiyon bandları görüldü. $Zn^{2+}$ iyonu varlığında ise bu geçişlere ait absorbans şiddetleri azalarak yaklaşık 470 nm de yeni bir absorbsiyon bandının oluştuğu gözlendi (Şekil 4.21). Bu yeni absorbsiyon bandının oluşumu ve diğer bandlardaki değişim R2 reseptörü ile $Zn^{2+}$ iyonu arasındaki kompleksleşmenin varlığını doğrulamış oldu.



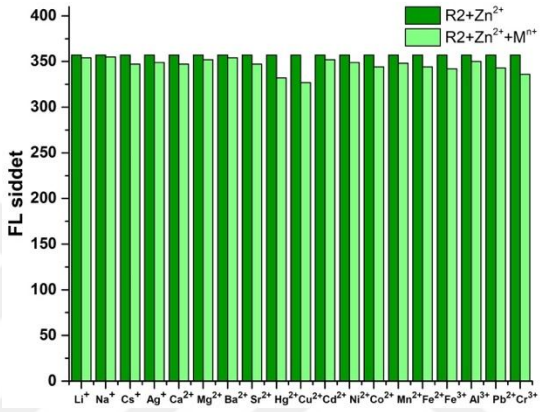

**Şekil 4.21.** R2 ve R2-$Zn^{2+}$ kompleksine ait UV-vis spektrumları



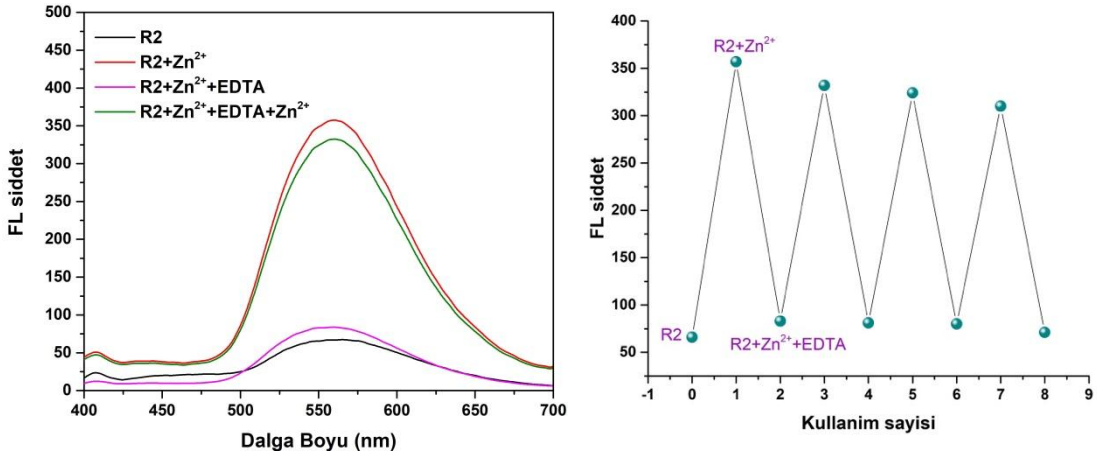

**Şekil 4.22.** $Zn^{2+}$ iyonu varlığında ve yokluğunda R2'in $^1$H NMR spektrumları ($d_6$-DMSO)

R2 molekülünün $Zn^{2+}$ iyonu ile etkileşimi $^1$H NMR analizi ile incelendi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.22 de gösterildi. $d_6$-DMSO içerisinde R2 reseptörünün (0.07 M) çözeltisine 2.0 ekiv. $Zn^{2+}$ olacak şekilde $d_6$-DMSO içerisinde hazırlanmış olan $Zn^{2+}$ perklorat çözeltisi ilave edilerek $^1$H NMR spektrumu alındı. $Zn^{2+}$ ilavesiyle R2 molekülüne ait δ 11.56 ppm deki fenolik-OH sinyali kaybolurken, δ 9.37 ppm deki imin grubuna ait proton sinyali δ 9.40 ppm'e kaydı. Tiyazol halkasındaki –CH sinyali başlangıçta δ 9.51 ppm de rezonans olurken, $Zn^{2+}$ ilavesiyle δ 8.54 ppm de rezonans oldu. Bu sonuçlar R2 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonu ile etkileşmesinde fenolik-OH, imin (Schiff bazı) ve tiyazol halkasının etkili olduğunu gösterdi.

R2 reseptörünün $Zn^{2+}$ iyonu için seçimlilik gösterdiği aynı zamanda diğer metal iyonları varlığında yapılan 560 nm deki flüoresans emisyon ölçümleri ile doğrulandı (competition deneyleri). R2 ve her hangi bir metal iyonunun buluğu ortama $Zn^{2+}$ iyonu ilave edildi ve 365 nm de uyarılma ile 560 nm deki emisyon şiddetleri ölçüldü. Başka bir ifadeyle $Zn^{2+}$ iyonunun tespit edilmesinde diğer metal iyonlarının girişim yapıp yapmadığı araştırıldı. Sonuçlar R2 reseptörü ile $Zn^{2+}$ iyonunun diğer metal iyonlarının varlığında florometrik olarak tespit edilmesinin mümkün olabileceğini gösterdi (Şekil 4.23)




**Şekil 4.23.** Farklı metal iyonları varlığında ve yokluğunda $Zn^{2+}$ iyonuna karşı R2 reseptörünün 560 nm deki floresans emisyon şiddetleri




**Şekil 4.24.** (a) EDTA ve $Zn^{2+}$ varlığında R2'in floresans spektrumu; (b) R2'in $Zn^{2+}$ iyonu tespitinde tekrar kullanılabilirliği

$Zn^{2+}$ iyonu için florometrik sensör olan R2 reseptörünün tekrar kullanılabilirliği EDTA kullanılarak incelendi ve Şekil 24 deki sonuçlar elde edildi. Başlangıçta zayıf bir emisyon şiddetine sahip olan R2 reseptörünün 2.0 ekiv. $Zn^{2+}$ iyonu ile etkileşmesiyle 560 nm deki emisyon şiddetinde artış gözlendi. Bu çözeltiye 2.0 ekiv. EDTA ilave edildiğinde emisyonda azalma, tekrar $Zn^{2+}$ ilavesinde ise emisyonda artış meydana geldi. (Şekil 4.24a). Bu işlemin birkaç kez tekrar edilmesiyle Şekil 4.24b deki sonuçlar elde edildi ve R2' nin $Zn^{2+}$ iyonu için tersinir bir sensör olduğunu ve çok az emisyon şiddet kayıpları ile tekrar kullanılabileceğini gösterdi.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- ✓ Başlangıç materyali olarak kullanılan Bisfenol-A, hedef reseptörlere (R1-R2) ulaşmak için ilk olarak hekzametilentetraamin (HMTA) kullanarak trifloroasetik asit içerinde dialdehit türevine dönüştürüldü.
- ✓ Bisfenol-A'nın dialdehit türevi sentezlendikten sonra, etanol ortamında **R1** reseptör için 1-Pirenmetilamin hidroklorür, **R2** reseptörü için 2-amino-4-(2-naptil)tiyoazol kullanarak hedef reseptörler sentezlendi. Elde edilen reseptörler FTIR, $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, COSY, APT NMR ile karakterize edildi.
- ✓ Hazırlanan R1 ve R2 reseptörlerinin metal iyonlarına karşı optik özellikleri (florometrik ve kolorimetrik) Fluoresans ve UV-vis spektroskopileri ile incelendi.
- ✓ R1 ve R2 reseptörleri test edilen metal iyonları arasından sadece $Zn^{2+}$ iyonu için seçimlilik gösterdi. R1 için 472 nm, R2 için ise 560 nm de yeni emisyon bandı gözlendi.
- ✓ Reseptör-$Zn^{2+}$ arasındaki bağlanma oranları Job metodu ile belirlendi ve her iki kompleks için bağlanma oranı 1:2 olarak belirlendi.
- ✓ $Zn^{2+}$ iyonu için dedeksiyon limitleri hesaplandı ve R1 için 17.5 nM, R2 için 0.94 μM olarak bulundu.
- ✓ Reseptörlerin Zn2+ için bağlanma sabitleri (logKa) Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak 13.46 (R1) ve 10.68 (R2) olarak belirlendi.
- ✓ Hazırlanan sensörlerin tekrar kullanılabilirliği EDTA çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi ve çok az emisyon şiddet kayıpları ile birkaç kez kullanılabileceği sonucuna varıldı.
- ✓ Reseptör- $Zn^{2+}$ iyonu arasındaki etkileşim $^{1}$H NMR titrasyon deneyleri ile araştırıldı.
- ✓ Hazırlanan yeni Bisfenol-A temelli sensörlerden alınan pozitif sonuçlardan dolayı ve Bisfenol-A'nın diğer kullanım alanlarının yanısıra florofor grup olarak davranması yeni sensörlerin hazırlanmasına, yeni projelere ve araştırmalara ışık tutabilir. Ayrıca $Zn^{2+}$ iyonuna karşı seçimli davranış sergilemeleri, bu reseptörleri çevresel ve biyolojiksel ortamlarda $Zn^{2+}$ iyonunun florometrik olarak tespit edilmesine olanak sağlar.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


**Adı Soyadı** : Haydar Mahdi Ahmed Ahmed
**Uyruğu** : IRAK
**Doğum Yeri ve Tarihi** : IRAK – 1993
**Telefon** : 05395873317
**Faks** : .....
**e-mail** : Iraq.haydar88@yahoo.com


## EĞİTİM

| **Derece** | | **Adı, İlçe, İl** | |
|---|---|---|---|
| Lise | : | **Tuz lisesi – Selahaddin** | |
| Üniversite | : | **Tikrit Üniversitesi** | |
| Yüksek Lisans | : | **S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü** | **2016-2018** |
| Doktora | : | **……** | |

## İŞ DENEYİMLERİ

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

## YABANCI DİLLER

## 6. KAYNAKLAR

<1-s2.0-S014372081732452X-main.pdf>.

Arenholt-Bindslev, D., Breinholt, V., Preiss, A. ve Schmalz, G., 1999, Time-related bisphenol-A content and estrogenic activity in saliva samples collected in relation to placement of fissure sealants, Clinical oral investigations, 3 (3), 120-125.

Arnich, N., Canivenc-Lavier, M.-C., Kolf-Clauw, M., Coffigny, H., Cravedi, J.-P., Grob, K., Macherey, A.-C., Masset, D., Maximilien, R. ve Narbonne, J.-F., 2011, Conclusions of the French Food Safety Agency on the toxicity of bisphenol A, International journal of hygiene and environmental health, 214 (3), 271-275.

Braun, J. M. ve Hauser, R., 2011, Bisphenol A and children's health, Current opinion in pediatrics, 23 (2), 233-239.

Caserta, D., Mantovani, A., Marci, R., Fazi, A., Ciardo, F., La Rocca, C., Maranghi, F. ve Moscarini, M., 2011, Environment and women's reproductive health, Human reproduction update, 17 (3), 418-433.

Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., Laufer, H., LeBlanc, G. A. ve Guillette Jr, L. J., 2007, An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology, Reproductive toxicology, 24 (2), 225-239.

Duff, J. C., 1941, 96. A new general method for the preparation of o-hydroxyaldehydes from phenols and hexamethylenetetramine, Journal of the Chemical Society (Resumed), 547-550.

Erdemir, S., Kocyigit, O. ve Malkondu, S., 2015, Fluorogenic recognition of Zn 2+, Al 3+ and F− ions by a new multi-analyte chemosensor based bisphenol a-quinoline, Journal of fluorescence, 25 (3), 719-727.

Erdemir, S. ve Tabakci, B., 2018, Highly sensitive fluorometric detection of Zn2+ ion by calix [4] arene derivative appended 4-biphenylcarbonitrile, Dyes and Pigments, 151, 116-122

Erdemir, S. ve Kocyigit, O., 2016, Anthracene excimer-based “turn on” fluorescent sensor for Cr3+ and Fe3+ ions: Its application to living cells, Talanta, 158, 63-69.

Fleisch, A. F., Sheffield, P. E., Chinn, C., Edelstein, B. L. ve Landrigan, P. J., 2010, Bisphenol A and related compounds in dental materials, Pediatrics, 126 (4), 760-768.

Flint, S., Markle, T., Thompson, S. ve Wallace, E., 2012, Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective, Journal of environmental management, 104, 19-34.

Golub, M. S., Wu, K. L., Kaufman, F. L., Li, L. H., Moran-Messen, F., Zeise, L., Alexeeff, G. V. ve Donald, J. M., 2010, Bisphenol A: developmental toxicity from early prenatal exposure, Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology, 89 (6), 441-466.

Gu, B., Mi, N., Zhang, Y., Yin, P., Li, H. ve Yao, S., 2015, A tetraphenylimidazole based fluorescent probe for the detection of hydrogen sulfide and its application in living cells, Analytica chimica acta, 879, 85-90.

Goodman, J. ve Rhomberg, L., 2009, Bisphenol A, In: Endocrine-Disrupting Chemicals in food, Eds: Elsevier, p. 406-436.

Goodson, A., Summerfield, W. ve Cooper, I., 2002, Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods, Food Additives & Contaminants, 19 (8), 796-802.

Gün, M.S., "Bisfenol A'nın enzimatik olarak sentezlenmesi ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D., Van, 8-9 (2009).

Gündüz, B., 1995, Fotolüminesans ve analitik uygulama alanları, Doktora Semineri, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Gürdal, O., 2000, Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım.

Günaydın Liu, Y. W., Ruina Wang, Bangchen Wang, Hexi Chang, Jiatong Chen, Guangming Yang, Huarui 2018, İnorganik Kimya İletişim Cilt 89 , Mart 2018 , Sayfalar 46-50.

Ho, C. K., Itamura, M. T., Kelley, M. ve Hughes, R. C., 2001, Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants, Sandia Report.

Howe, S. R. ve Borodinsky, L., 1998, Potential exposure to bisphenol A from food-contact use of polycarbonate resins, Food Additives & Contaminants, 15 (3), 370-375.

Hulanicki, A., Glab, S. ve Ingman, F., 1991, Chemical sensors: definitions and classification, Pure and Applied Chemistry, 63 (9), 1247-1250.

Johnson, I. ve Harvey, P., 2002, Study on The Scientific Evaluation of 12 Substances In The Context of Endocrine Disrupter Priority List of Actions European Commission, Wrc-Nsf Ref: Uc, 6052.

Kaneco, S., Rahman, M. A., Suzuki, T., Katsumata, H. ve Ohta, K., 2004, Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 163 (3), 419-424.

Khwanchanok Chantalakana, N. C., Peerada Yingyuad, Panumart Thongyoo 2016, Tetrahedron Mektupları Cilt 57, Sayı 10 ,9 Mart 2016, Sayfa 1146-1149.

Kosky, P. G., Silva, J. M. ve Guggenheim, E. A., 1991, The aqueous phase in the interfacial synthesis of polycarbonates. Part 1. Ionic equilibria and experimental solubilities in the BPA-sodium hydroxide-water system, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30 (3), 462-467.

Lee, Y. J., Ryu, H.-Y., Kim, H.-K., Min, C. S., Lee, J. H., Kim, E., Nam, B. H., Park, J. H., Jung, J. Y. ve Jang, D. D., 2008, Maternal and fetal exposure to bisphenol A in Korea, Reproductive toxicology, 25 (4), 413-419.

Li, X., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Chen, Z.-F., Lai, H.-J. ve Su, H.-C., 2013, 4-Nonylphenol, bisphenol-A and triclosan levels in human urine of children and students in China, and the effects of drinking these bottled materials on the levels, Environment international, 52, 81-86.

Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L. ve Wenzel, A., 2003, Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 75 (5), 631-681.

Liu, Y.-M., Shen, Y.-P., Liang, H., Wang, Y., Luo, X.-M., Shen, Z.-J., Chen, X. ve Yuan, W., 2011, A correlative study on Bisphenol A and recurrent spontaneous abortion, Zhonghua yu fang yi xue za zhi [Chinese journal of preventive medicine], 45 (4), 344-349.

Mann, G., Schlegel, M., Schumann, R. ve Sakalauskas, A., 2009, Biogas-conditioning with microalgae, Agronomy research, 7 (1), 33-38.

Maragou, N. C., Lampi, E. N., Thomaidis, N. S. ve Koupparis, M. A., 2006, Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1129 (2), 165-173.

Michałowicz, J., 2014, Bisphenol A–sources, toxicity and biotransformation, Environmental toxicology and pharmacology, 37 (2), 738-758.

Mihaich, E. M., Friederich, U., Caspers, N., Hall, A. T., Klecka, G. M., Dimond, S. S., Staples, C. A., Ortego, L. S. ve Hentges, S. G., 2009, Acute and chronic toxicity testing of bisphenol A with aquatic invertebrates and plants, Ecotoxicology and environmental safety, 72 (5), 1392-1399.

Munguia-Lopez, E. M. ve Soto-Valdez, H., 2001, Effect of heat processing and storage time on migration of bisphenol A (BPA) and bisphenol A− diglycidyl ether (BADGE) to aqueous food simulant from Mexican can coatings, Journal of agricultural and food chemistry, 49 (8), 3666-3671.

Nam, S.-H., Seo, Y.-M. ve Kim, M.-G., 2010, Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use, Chemosphere, 79 (9), 949-952.

OĞUZ, R. ve NARİN, İ., florun önemi ve analiz metodları,2013.

Özelcanat, Ç., 2008, Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana.

Prokop, Z., Hanková, L. ve Jeřábek, K., 2004, Bisphenol A synthesis–modeling of industrial reactor and catalyst deactivation, Reactive and Functional Polymers, 60, 77-83.

Rajeshwar, K. ve Ibanez, J. G., 1997, Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement, Academic Press, p.

Sajiki, J. ve Yonekubo, J., 2003, Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species, Chemosphere, 51 (1), 55-62.

Schönfelder, G., Wittfoht, W., Hopp, H., Talsness, C. E., Paul, M. ve Chahoud, I., 2002, Parent bisphenol A accumulation in the human maternal-fetal-placental unit, Environmental health perspectives, 110 (11), A703.

Sen, B., Sheet, S. K., Thounaojam, R., Jamatia, R., Pal, A. K., Aguan, K. ve Khatua, S., 2017, A coumarin based Schiff base probe for selective fluorescence detection of Al3+ and its application in live cell imaging, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 173, 537-543.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. ve Crouch, S., 1981, Atomic spectroscopy, Principles of Instrumental Analysis (Skoog, DA and West, DM Eds.), Saunders Co, 432-435.

Skoog, D. A., West, D. M. ve Holler, F. J., 1997, Fundamentos de química analítica, Reverté, p.

Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O.-P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G. ve Theobald, N., 2003, Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries, Environmental pollution, 124 (3), 497-507.

Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T. ve Harris, L. R., 1998a, A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, Chemosphere, 36 (10), 2149-2173.

Staples, C. A., Weeks, J., Hall, J. F. ve Naylor, C. G., 1998b, Evaluation of aquatic toxicity and bioaccumulation of C8-and C9-alkylphenol ethoxylates, Environmental toxicology and chemistry, 17 (12), 2470-2480.

Tabakci, S. E. v. B., 2018, Boyalar ve Pigmentler Cilt 151 ,Nisan 2018, Sayfa 116-122.

Tang, X., Han, J., Wang, Y., Ni, L., Bao, X., Wang, L. ve Zhang, W., 2017, A multifunctional Schiff base as a fluorescence sensor for Fe3+ and Zn2+ ions, and a colorimetric sensor for Cu2+ and applications, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 173, 721-726.

Tsai, W.-T., 2006, Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: a review, Journal of Environmental Science and Health Part C, 24 (2), 225-255.

Türker, Ş., L,, 2006, Floresans Spektrskopisi Yöntemlerinin Biyolojik Etkileşimlerin ve Enzimatik Etkinliklerin İncelenmesinde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstambul Üniversitesi, Tıp Fakültesi, İstanbul.

Vom Saal, F. S. ve Hughes, C., 2005, An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment, Environmental health perspectives, 113 (8), 926.

Wolstenholme, J. T., Rissman, E. F. ve Connelly, J. J., 2011, The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior, Hormones and behavior, 59 (3), 296-305.

Yang, Y., Bai, B., Jin, M., Xu, Z., Zhang, J., Li, W., Xu, W., Wang, X. ve Yin, C., 2016, Fluorescent imaging of Au 3+ in living cells with two new high selective Au 3+ probes, Biosensors and Bioelectronics, 86, 939-943.

Zhan, S., Wu, Y., Luo, Y., Liu, L., He, L., Xing, H. ve Zhou, P., 2014, Label-free fluorescent sensor for lead ion detection based on lead (II)-stabilized G-quadruplex formation, Analytical biochemistry, 462, 19-25 .