



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUBSTUTİE TRİPODAL**  
**KARBOKSİLAMİD LİGANDLARININ**  
**SENTEZİ VE SENSÖR UYGULAMALARI**

**Delak Kamal Ali ALI**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ağustos -2017**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Delak Kamal Ali ALI tarafından hazırlanan “**Substutie Tripodal Karboksilamid Ligandlarının Sentezi ve Sensör uygulamaları**” adlı tez çalışması 25/08/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

#### Danışman

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

#### Üye

Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

#### Üye

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması B.A.P tarafından 17201002 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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



İmza

Delak Kamal Ali ALI

Tarih:

08-09-2017

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### SUBSTITÜE TRİPODAL KARBOKSİLAMİD LİGANDLARININ SENTEZİ VE SENSÖR UYGULAMALARI

**Delak kamal Ali ALI**

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

**Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN**

**2017, 67 Sayfa**

#### **Jüri**

**Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN**

**Prof. Dr.**

**Doç. Dr.**

**Doç. Dr.**

Bu tez çalışmasında yapılan 3 deneyde ortak olarak kullanılan ana madde (1,3,5 benzentrikarboniltriklorürdür. Deneylerde farklı amin grupları ((N1-naftalin-2yl)etan-1,2-diamin, N1-feniletan-1,2-diamin, N1-etiletilen -1,2-diamin)) bu ana maddeye literatürlerde kullanılan metodlar uygulanarak ve belirli sitokiyometrik oranlar kullanılarak 3 yeni ligand elde edilmiştir. N1,3,5-tris[2-(etil-amino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid, N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid,N1,3,5tris[2(naftalin2ylamino)etil]benzen1,3,5,trikarboksilamid)).

Çalışmanın sonucunda elde edilen N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid,N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid, N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandlarına metal tuzları [ Fe(II), Cu(II), Hg(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Ga(III), Co(II), Yb(III), Cr(III), Ag(I)] ilave edilerek sensör uygulaması yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Sensör, Metal tuzları, Tripodal karboksilamid.

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

## **The Synthesis of Substitute Tripodal Carboxylamide Ligands and Sensor Application**

**Delak Kamal Ali ALI**

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

**Advisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN**

**2017, 67 Pages**

### **Jury**

**Advisor Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN**

**Prof. Dr.**

**Assoc. Prof. Dr.**

**Assoc. Prof. Dr.**

In this thesis , the main substance (1,3,5benzenetri-carbonyltrichloride) which is commonly used in 3 expermintis is a mixture of different amine groups ((N1-naphtalene-2yl)ethan-1,2-diamine, N1-phenilethelene-1,2-diamine, N1ethylethelene-1,2-diamine)) obtained 3 new ligands by applying the methods used in the literature and using specific cytokiometric ratios. ((N1,3,5-tris[2-naphthalen-2-ylamino)ethyl]benzene-1,3,5-tricarboxyla-amide,N1,3,5-tris[2(phenylamino)ethyl]t-ricarboxylamid, N1,3,5-benzene-1,3,5-tris[2-ethylamino)ethyl]benzene-1,3,5-tricarboxylamid)).

As a resault of the study N1,3,5-tris[2-(ethylamino)ethyl]benzene-1,3,5-tricarboxylamide, N1,3,5-tris[2-(phenylamino)ethyl]5-tricarboxylamide, N 1,3,5-tris [2-(naphthalen-2-ylamino)ethyl]benzene-1,3,5-tricarboxylamide ligands by adding metal salts [ Fe(II), Cu(II), Hg(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Ga(III), Co(II), Yb(III), Cr(III), Ag(I)] sensor application was done.

**Keywords:** Sensor, metal salts, Tripodal Carboxylamid.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen ve çalışmalarımın her safhasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın **Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN** 'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince bana çalışma ortamının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ, Doç. Dr. Ahmet Nuri KURŞUNLU, Sayın Arş. Gör. Dr. Aslıhan YILMAZ OBALI 'ya, Arkadaşıma Menzeher Serkan YILMAZA 'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında maddi ve manevi desteğini yanımda hissettiğim Eşime Hasan BEYATLIY 'a sevgilerimi sunar teşekkür ederim.

Delak Kamal Ali ALI  
KONYA-2017

## İÇİNDEKİLER

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ÖZET .....</b>                                                           | <b>iv</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                        | <b>v</b>  |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>                                                          | <b>vi</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                                        | <b>ix</b> |
| <b>1.GİRİŞ .....</b>                                                        | <b>1</b>  |
| <b>1.1.Aminler .....</b>                                                    | <b>1</b>  |
| 1.1.1 Aril Aminler.....                                                     | 1         |
| 1.1.2 Heterosiklik Aminler .....                                            | 1         |
| 1.1.3 Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....                      | 2         |
| <b>1.2.Açıl Klorürler .....</b>                                             | <b>4</b>  |
| 1.2.1. Açıl Klorürlerin Genel Özellikleri .....                             | 4         |
| 1.2.2. Açıl Klorürlerin Sentezi .....                                       | 5         |
| 1.2.3. Açıl Klorürlerin Reaksiyonları .....                                 | 5         |
| <b>1.3. Amitler .....</b>                                                   | <b>6</b>  |
| 1.3.1. Amitlerin Genel Özellikleri .....                                    | 7         |
| 1.3.2. Amitlerin bzlğı .....                                                | 9         |
| 1.3.3. Amitlerin Sentezleri .....                                           | 10        |
| 1.3.3.1. Açıl Klorürlerin Amonyak veya Aminlerle Reaksiyonu .....           | 10        |
| 1.3.3.2. Esterlerin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonu .....                   | 11        |
| 1.3.3.3. Asitanhidritlerinin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonu.....           | 12        |
| 1.3.3.4. Karboksilli Asitlerin Disikloheksilkarbodiimit İle Reaksiyonu..... | 12        |
| 1.3.3.5. Nitrillerin Derişik Sülfirik Asit ile Hidroliz Reaksiyonu.....     | 12        |
| 1.3.3.6. Karboksilli Asitlerin Amonyakla Reaksiyonu .....                   | 13        |
| 1.3.4. Amitlerin Reaksiyonları .....                                        | 13        |
| 1.3.4.1. Amitlerin Hidrolizi İle Karboksilli Asit ve Amin oluşumu .....     | 13        |
| 1.3.4.2. Primer Amitlerin Dehidrasyonu ile Nitriller .....                  | 14        |
| 1.3.4.3. Amitlerin İndirgenmesi ile Aminler.....                            | 14        |
| 1.3.4.4. Amitlerin Bazik Ortamda Brom ile Tepkimesinden Amin Oluşumu ....   | 15        |
| <b>1.4. Spektroskopi.....</b>                                               | <b>15</b> |
| 1.4.1.UV-Görünür bölge .....                                                | 16        |
| 1.4.1.1.UV-Vis Spektrometresi.....                                          | 16        |
| 1.4.1.2.Işın Kaynakları.....                                                | 17        |
| 1.4.1.3.Monokromatörler .....                                               | 17        |
| 1.4.2.UV-Vis Spektroskopisinin Uygulama Alanları .....                      | 18        |
| 1.4.2.1.Yapı Bulunması .....                                                | 18        |
| 1.4.2.2.Moleküllerin Stereokimyasının Araştırılması.....                    | 18        |
| 1.4.2.3.Geometrik İzomerlerin Konformasyonlarının Bulunması.....            | 19        |
| 1.4.2.4.Denge Sabitlerinin Bulunması .....                                  | 19        |
| 1.4.2.5.Reaksiyon Kinetiği ve Reaksiyon Ara Ürünlerinin Bulunması.....      | 19        |
| 1.4.3. Moleküler Floresans Spektroskopisi.....                              | 19        |
| 1.4.3.1. Floresans ve Fosforesans .....                                     | 19        |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.4.3.2. Elektron Spini .....                                                   | 20        |
| 1.4.3.4.Kuantum Verimi .....                                                    | 21        |
| 1.4.3.5.Gözlenebilme Sınırı .....                                               | 22        |
| 1.4.4.Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları .....             | 22        |
| <b>1.5. Sensörler .....</b>                                                     | <b>23</b> |
| 1.5.1.Kimyasal Sensör Sınıflandırılması.....                                    | 23        |
| 1.5.2.Sensörlerin fonksiyonu .....                                              | 25        |
| 1.5.3.Biyosensör.....                                                           | 27        |
| 1.5.3.1.Biyosensörlerin Sınıflandırılması .....                                 | 29        |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>                                              | <b>34</b> |
| <b>3.1. Kullanılan Kimyasallar .....</b>                                        | <b>34</b> |
| <b>3.2. Kullanılan Cihazlar .....</b>                                           | <b>34</b> |
| <b>3.3. Sentezlenen Maddeler .....</b>                                          | <b>34</b> |
| 4.1. N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5trikarboksilamid Sentezi.....    | 35        |
| 4.2. N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksil amid sentezi..... | 36        |
| 4.3.N1,3,5tris[2-(naftalin-2-yl amino)etil]benzen-1,3,5trikarboksilamid Sentezi | 37        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                            | <b>38</b> |
| <b>5.1. 1H-NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar .....</b>                          | <b>38</b> |
| <b>5.2. FT-IR Spektrumu İle İlgili Yorumlar.....</b>                            | <b>38</b> |
| <b>5.3.Sensör Çalışmaları.....</b>                                              | <b>40</b> |
| 5.3.1. Elektronik Absorpsiyon Spektroskopi Çalışmaları.....                     | 40        |
| 5.3.2. Floresans spektroskopi Çalışmaları .....                                 | 42        |
| 5.3.3.Jop Metodu Çalışmaları .....                                              | 47        |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                           | <b>56</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                          | <b>57</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                    |                                                                                  |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| A                  | Absorbans                                                                        |
| BM                 | Bohr Manyetosu                                                                   |
| CT                 | Charge Transfer                                                                  |
| °C                 | Derece Santigrat                                                                 |
| CHCl <sub>3</sub>  | Klorofom                                                                         |
| DCM                | Diklorometan                                                                     |
| DMF                | N,N-Dimetilformamit                                                              |
| DMSO               | Dimetilsülfoksit                                                                 |
| E                  | Emisyon                                                                          |
| E.N                | Erime Noktası                                                                    |
| FT-IR              | Fourier Transform Infrared Spectroscopy                                          |
| g                  | Gram                                                                             |
| <sup>1</sup> H-NMR | Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans                                               |
| h                  | Hours                                                                            |
| K                  | Kelvin                                                                           |
| L1                 | N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-tri<br>karboksilamid ligandı          |
| L2                 | N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-tri<br>karboksilamid ligandı         |
| L3                 | N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-<br>1,3,5-trikarboksilamid ligandı |
| ml                 | Mililitre                                                                        |
| nm                 | Nanometre                                                                        |
| DiPEA              | N-Etil-diisopropilamin                                                           |
| ppm                | Mg/litre                                                                         |
| Uv-Vis             | Ultra Violet-Visible                                                             |
| λ                  | Dalgaboyu                                                                        |

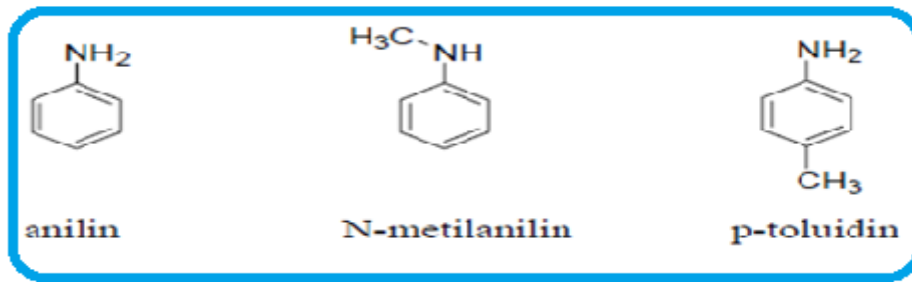
## 1.GİRİŞ

### 1.1.Aminler

Aminler, bir anlamda alkillenmiş amonyaktır. Bir kez alkillenmiş amonyağa primer, iki kez alkillenmiş amonyağa sekonder, üç kez alkillenmiş amonyağa tersiyer amin denir. Aminler açılklorürler ile amitleri oluşturmak üzere tepkimeye girer(Fessenden ve ark., 2001).

#### 1.1.1 Aril Aminler

Azot atomuna bağlı alkilerin aromatik fenil grubu olması durumundaki amin yapılarına aril aminler denir(Solomons ve Wiley&Sons.Inc USA, 1998).

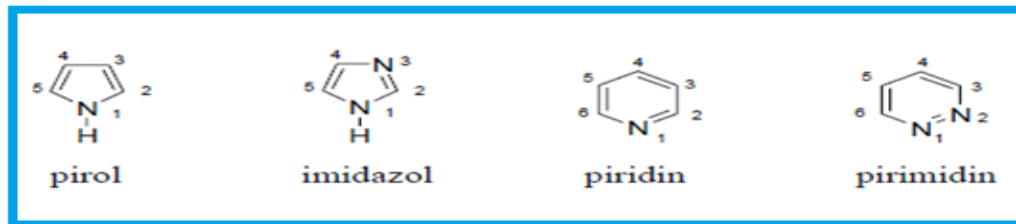


Şekil 1.1 Bazı arilaminler

Diğer aminlere göre Aril aminler daha zayıf bazlardır. Bunun sebebi de azot üzerindeki elektron çiftlerinin aromatik yapı ile rezonansa girmeleridir.

#### 1.1.2 Heterosiklik Aminler

Heterosiklik aminler genellikle özel adlarıyla anılır ve birçoğunun isimleri birbirine benzerdir. Bir kısım heterosiklik aminlerin özel isimleri aşağıda verilmiştir (Solomons ve Wiley&Sons.Inc USA, 1998).



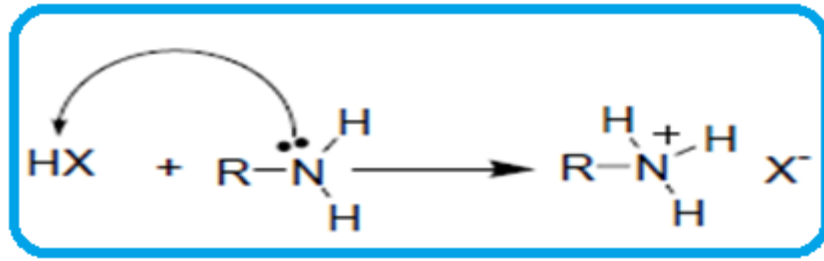
Şekil 1.2 Bazı heterosiklik aminlerin özel adları

### 1.1.3 Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Aminler kısmen polar maddelerdir. Genel olarak alkollerden daha düşük ve alkanlardan daha yüksek kaynama noktalarına sahiptirler.

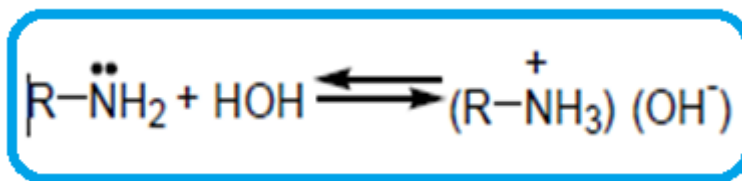
Sekonder ve Primer aminler birbirleriyle ve su ile kuvvetli hidrojen bağları oluşturmaktadır (Kuduk ve ark., 2004). Tersiyer aminler ise birbirleriyle değil ama su ile hidrojen bağı oluşturabilmektedir. Sonuç olarak tersiyer aminler, primer ve sekonder aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynar (Solomons ve Wiley&Sons.Inc USA, 1998).

Aminler, bazik olmaları sebebiyle asitlerle reaksiyona girerek tuz oluştururlar (Tüzün, 1999).



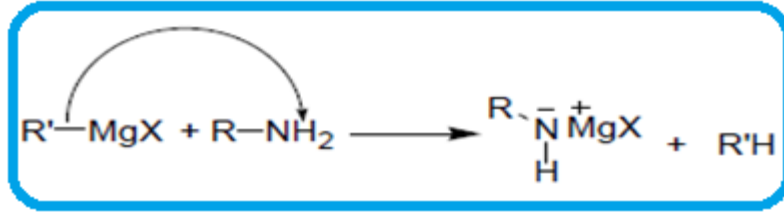
Şekil 1.3 Aminlerle asitlerin genel mekanizmaları

Aminler sulu ortamda amonyum hidroksitlere dönüşür (Tüzün, 1999).



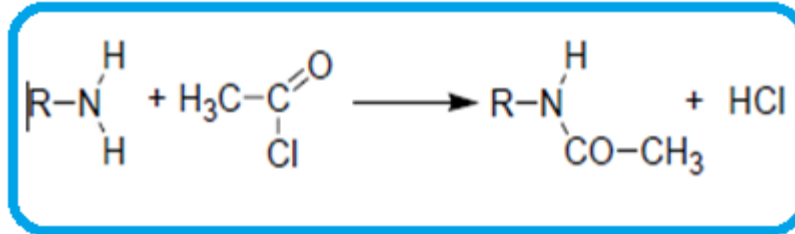
Şekil 1.4 Aminlerin su ile verdiği reaksiyon

Primer ve sekonder aminler Grignard bileşikleriyle reaksiyona girerler. Daha kuvvetli baz olan Grignard bileşikleri azotun üzerindeki hidrojenleri kopararak aminin anyonik bir yapıya gelmesini sağlar.



Şekil 1.5 Aminlerin grignard reaktifleriyle verdiği tepkime

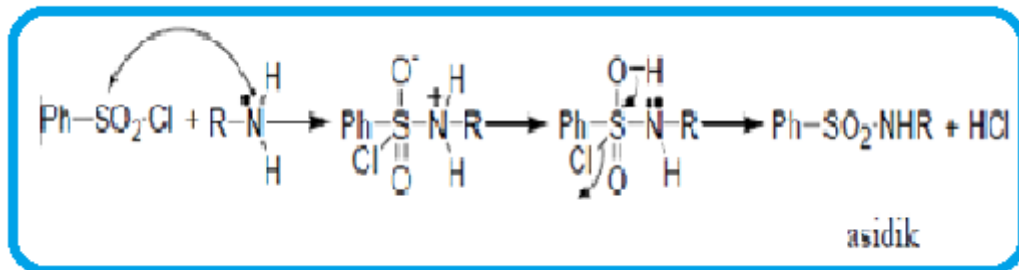
Sadece pirimer ve sekonder aminler açıl halojenür veya asit anhidritlerle reaksiyona girerek açilllenir. Tersiyer aminler azot atomuna bağılı hidrojen atomu içermediğinden açilllenemez.



Şekil 1.6 Aminlerin açilklorürlerle verdiği reaksiyon

Pirimer ve sekonder aminler benzensülfonil klorürle reaksiyona girerek sülfonamitlere dönüşür (Böhme ve ark., 2002).

Pirimer aminlerden oluşın sülfonamitler asidik; sekonder aminlerden oluşın sülfonamitler ise nötürdür. Tersiyer aminler azot atomuna bağılı hidrojen atomu içermediğinden reaksiyona giremezler (Tüzün, 1999).



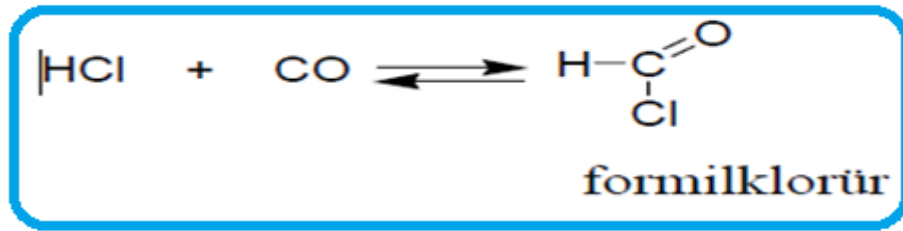
Şekil 1.7 Aminlerden sülfonamit elde edilmesi reaksiyonu

## 1.2.Açıl Klorürler

Karboksilliasitlerdeki hidroksil yerine halojen atomu girmesiyle türeyen bileşiklere açılhalojenür veya asithalojenür denir. En basit açılklorür asetilklorürdür.

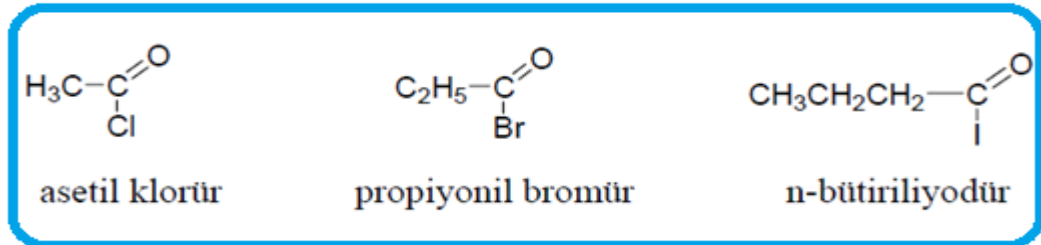
Formik asidin klorürü sadece -190 derece altında dayanıklıdır.

Sadece klorlu hidrojen ve karbonmonoksit karışımı, birçok reaksiyonda formilklorür gibi davranır (Oskay E. Organik Kimya ve 1983, 1983).



Şekil 1.8 Hidrojenklorür ve karbonmonoksitten açılklorür sentezi reaksiyonu

Asithalojenürleri isimlendirmek için moleküllerindeki açıl grubu isminin sonuna halojenür (florür, klorür, bromür veya iyodür) kelimesi eklenir .

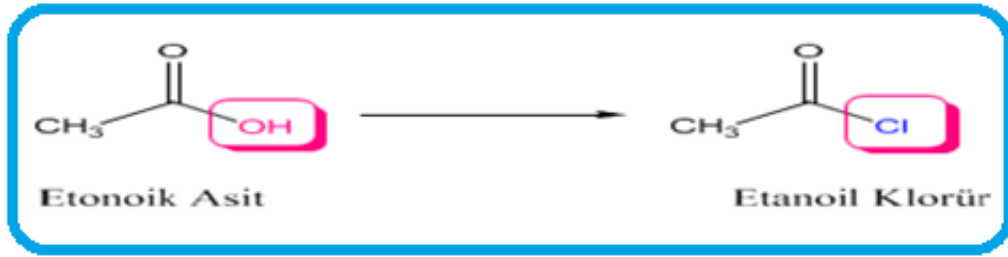


Şekil 1.9 Bazı açılklorürler

### 1.2.1. Açıl Klorürlerin Genel Özellikleri

Halojenür iyonlarının kolay ayrılan bir grup olması sebebiyle açıl halojenürler karboksilli asit türevleri arasında en aktif olanıdır. Açıl klorürler, bromürlerinden ve iyodürlerden daha ucuz olduğundan daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Okay ve Yıldırım, 2002).

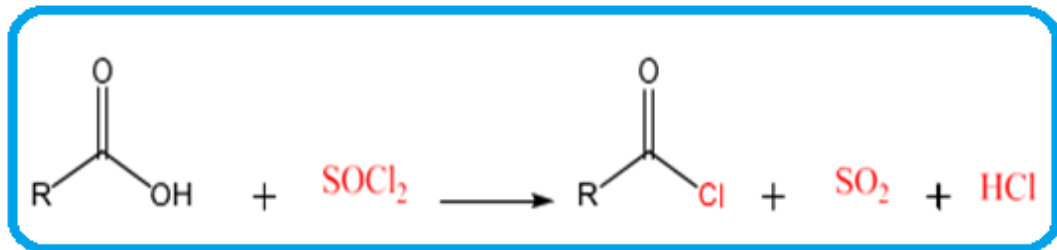
Açıl klorürler asit isminin sonundaki **-oik asit** kelimesinin düşürülüp **-oil klorür** ilavesiyle adlandırılır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Açıl klorürlerin adlandırılması

### 1.2.2. Açıl Klorürlerin Sentezi

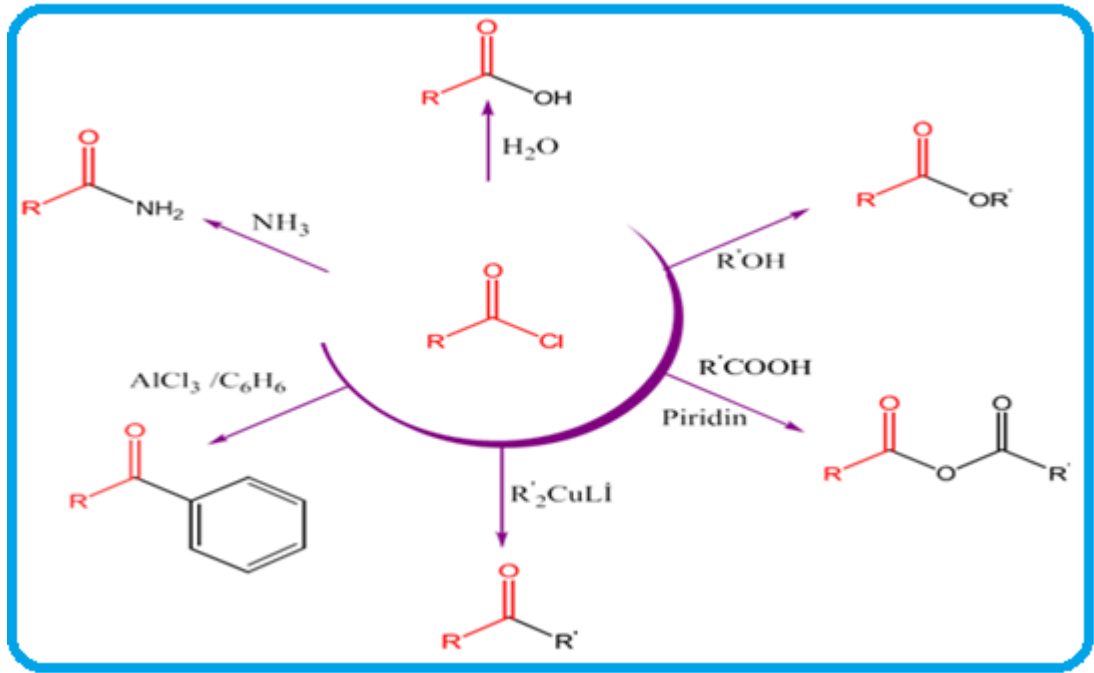
Açıl klorürler, karboksilli asit türevleri içerisinde en aktif türev olmaları sebebiyle bu bileşiklerin sentezlerinde de özel reaktifler kullanılır. Bu amaçla inorganik asitlerin asit klorürleri; örneğin, PCl<sub>5</sub> (fosfor pentaklorür-fosforik asidin asit klorürü), PCl<sub>3</sub> (fosfor triklorür-fosforöz asidin asit klorürü), SOCl<sub>2</sub> (tiyonil klorür-sülfüröz asidin asit klorürü) kullanılır. Bu reaktiflerin hepsi karboksilli asitlerle tepkimeye girerek iyi verimle açıl klorürleri oluştururlar (Clayden ve Greews, 2001)(Şekil 1.11).



Şekil 1.11: Karboksilli asitlerden açıl klorür oluşumu

### 1.2.3. Açıl Klorürlerin Reaksiyonları

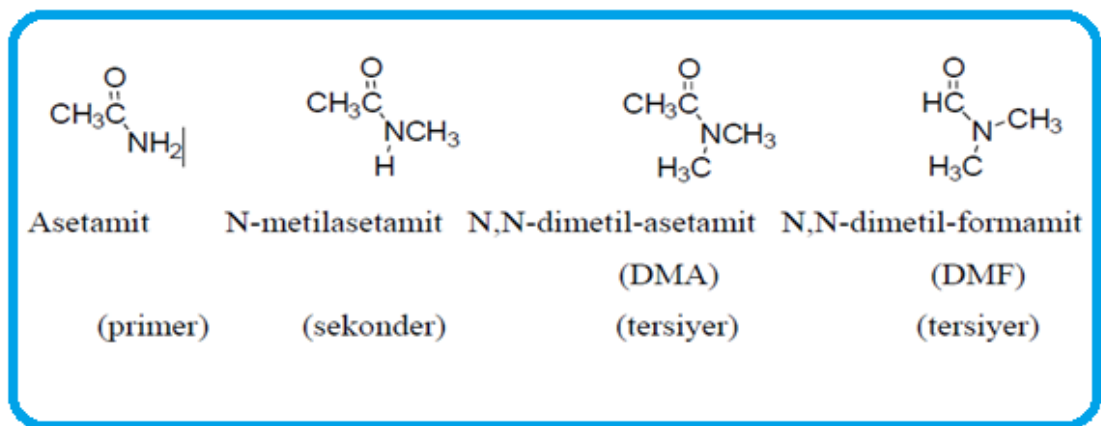
Açıl klorürler, asit türevleri içerisinde en aktif olmalarından biri olmasından dolayı daha az aktif olan türevlere kolayca dönüştürülürler. Çoğu zaman anhidrit, ester veya amitler, karboksilli asitlerden başlanarak önce asit klorürlerin elde edilmesi ve bunların da istenilen karboksilli asit türevine dönüştürülmesi yoluyla sentezlenirler (Okay ve Yıldırım, 2002) (Şekil 1.12).



Şekil 1.12: Açıl halojenürlerden elde edilen fonksiyonel gruplar

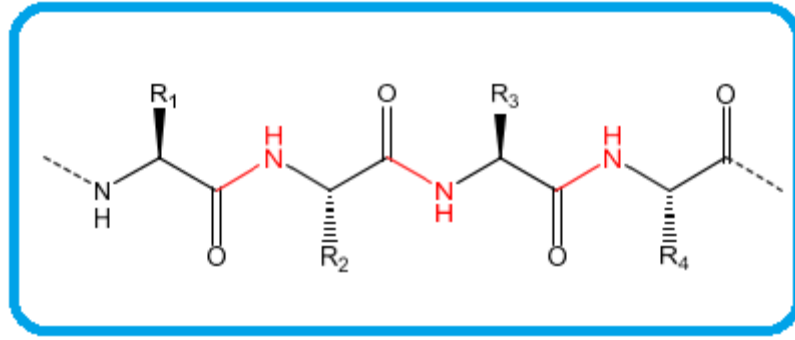
### 1.3. Amitler

Amitler bir kez açillenmiş amin türevleri şeklinde açıklanabilir. Amitler  $RCONH_2$ ,  $RCO-NHR_1$ ,  $RCO-NR_1R_2$  kapalı formüllerine sahiptirler. En çok bilinen ve sıkça kullanılan bazı amit türevleri aşağıda verilmektedir.



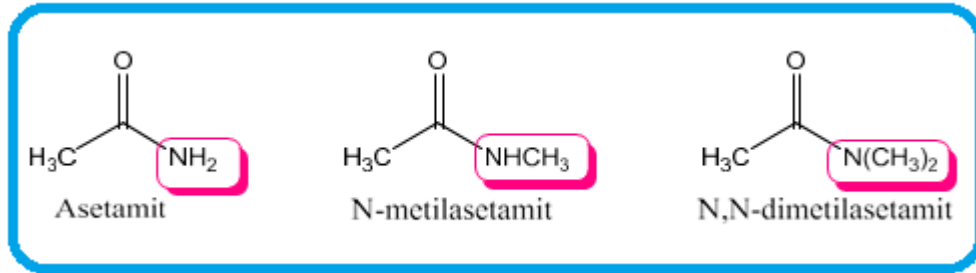
Şekil 1.13 Sıkça kullanılan ve en çok bilinen amit türevleri

Biyokimyada temel ve önemli bileşikler olan amitler, doğal polimerler olan proteinlerin yapısını oluşturur. Proteinler birbirlerine (peptid bağı) amit bağı ile bağlanmış aminoasit birimlerinden oluşmuş biyopolimerlerdir(Hart, 2011)(Şekil 1.14).



Şekil 1.14: Proteinlerdeki peptit bağları

Nitrojen atomu üzerinde substitue gruplar olmayan amitler, asidin yaygın isminin sonundaki **–ik asit** (veya sistematik adındaki –oik asit) son ekinin düşürülerek **amit** kelimesinin ilavesi ile adlandırılır. Amitlerin nitrojen atomu üzerindeki alkil grupları, substituent olarak isimlendirilir ve substituent adına –N veya N,N- ön eki ilave edilir (Okay ve Yıldırım, 2002)(Şekil 1.15).



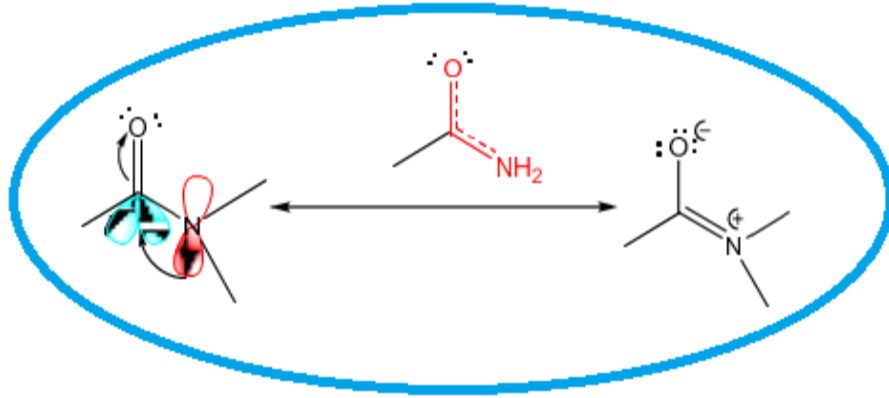
Şekil 1.15: Amitlerin adlandırılmasına örnekler

### 1.3.1. Amitlerin Genel Özellikleri

Amitlerde karbon-azot bağı, aminlerdeki karbon azot bağından daha kısadır. (Amitin karbon-azot bağı yaklaşık 1.32 Å, normal karbon-azot bağı ise yaklaşık 1.47 Å' dur.) Amitlerde karbon-azot bağı normalde tek bağ şeklinde gösterilse de aslında karbon-azot bağı azot elektron çiftlerinin karbonil gurubuna rezonansından dolayı çift bağ özelliğini taşımaktadır. Amitlerdeki karbon-azot bağının çift bağ özelliğini taşımasını şu şekilde açıklayabiliriz .

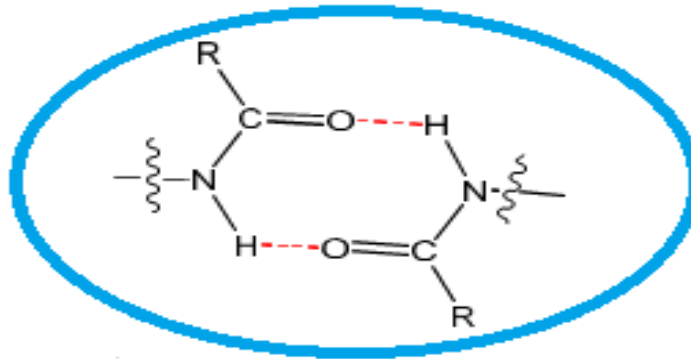
Amit fonksiyonel grubu düzlemsel bir yapıya sahiptir. Amitlerde karbonil karbonu, azot atomu ve bunlara bağlı atomlar bir düzlem içinde bulunur. Bu  $\pi$ -

düzlemsel yapıdan dolayı amitteki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış  $\pi$ -elektron çifti  $sp^3$  hibrit orbitali yerine, azot “p” orbitalinde bulunduğu kabul edilebilir. Bu “p” orbitalindeki elektronlar elektron çekici grup olan karbonil grubunun karşıt orbitalleriyle etkileşime girer. Bu etkileşimden dolayı karbon-azot atomu arasında bir  $\pi$  bağı oluşurken karbonil grubundaki karbon-oksijen atomları arasındaki bağı da zayıflar (rezonans). Bunun sonucunda karbon-azot bağı çift bağ karakteri göstermeye başlar (Kemnitz ve Loewen, 2007)(Şekil 1.16).



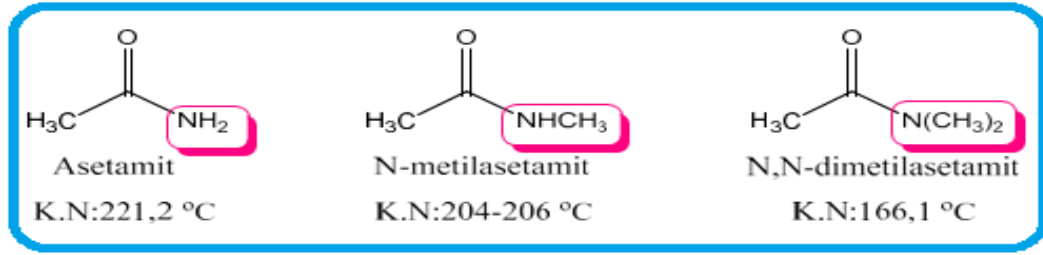
Şekil 1.16: Amit molekülünde meydana gelen rezonans

Azot atomu üzerinde en az bir hidrojen atomu olan amit molekülleri şekil 1.17’de görüldüğü gibi birbirleriyle kuvvetli hidrojen bağları yapabilirler (Lee ve Kumler, 1962).



Şekil 1.17: Amit molekülleri arasındaki kuvvetli hidrojen bağları

Hidrojen bağı yapabilen bu tür amitler yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler. N,N-disubstitüe amit molekülleri ise birbirleriyle kuvvetli hidrojen bağları oluşturamazlar; bu nedenle daha düşük erime ve kaynama noktalarına sahiptirler (Okay ve Yıldırım, 2002)(Şekil 1.18).

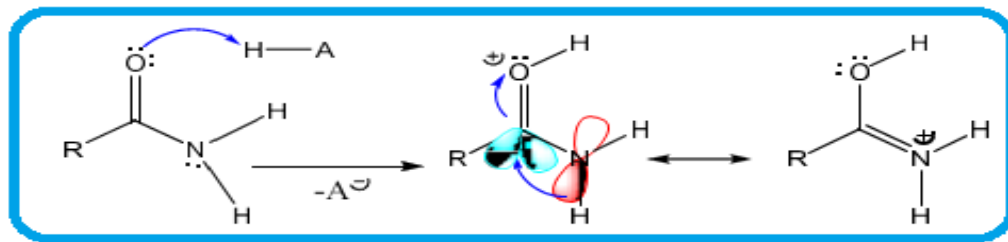


Şekil 1.18: Primer, sekonder ve tersiyer amitlerin kaynama noktalarının karşılaştırılması

### 1.3.2. Amitlerin bazlığı

Hem aminler, hem de amitler ortaklanmamış elektron çifti taşıyan azot atomu içerdikleri için görünüşte birbirlerine benzerlerse de bazlıkları birbirinden farklıdır ve amitler aminlerden çok daha zayıf bazlardır. Amitlerin aminlerden daha zayıf baz olmaları rezonans ve indüktif etki ile açıklanabilir (Clayden ve Greews, 2001).

Daha önce açıklandığı gibi, amit fonksiyonel grubu düzlemsel bir yapıya sahiptir ve azot karbon ve oksijen atomları arasında bir rezonans yapı söz konusudur. Bu şekilde azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin karbonil grubu ve azot atomu arasında delokalize olması amitleri rezonansla oldukça kararlı kılar.(Şekil 1.16) Amitlerin rezonansla kararlı kılınması azot atomunun protonlanmasını güçleştirmekte ve amitler şekil 1.19’da görüldüğü gibi oksijen atomu üzerinden protonlanmaktadır, bu nedenlerden dolayı amitler aminlere göre daha zayıf bazlık özelliği gösterirler(Clayden ve Greews, 2001).



Şekil 1.19: Amitlerin oksijen atomu üzerinden protonlanması

Şekil 1.20’de etil amin ve asetamidin pKa değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.20: Etilamin ve asetamit moleküllerinin bazlıklarının karşılaştırılması

### 1.3.3. Amitlerin Sentezleri

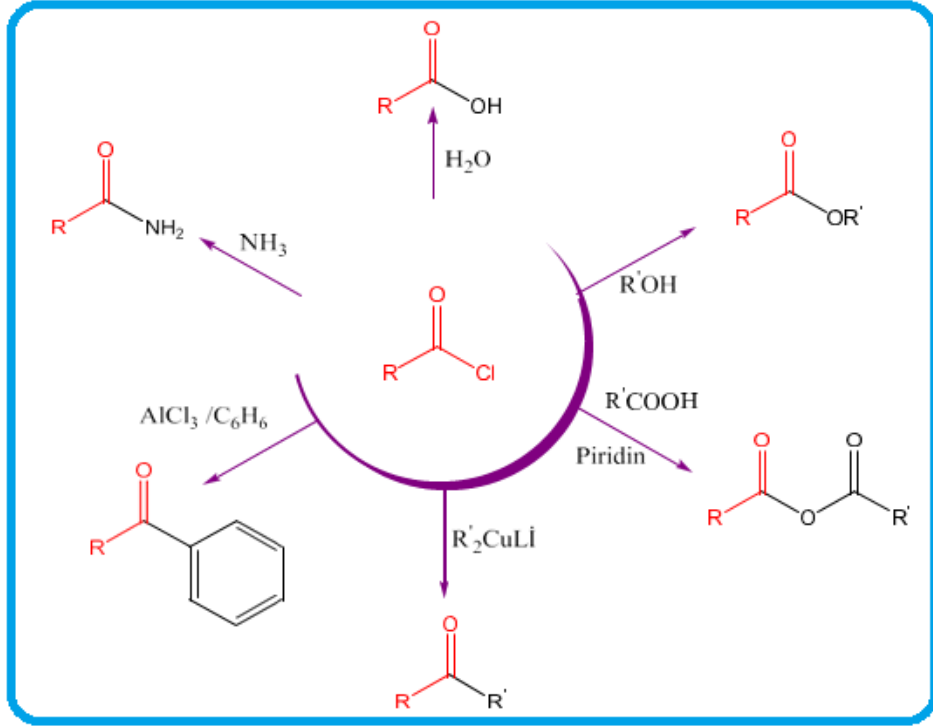
Amitler çeşitli yöntemlerle açıl klorürlerden, açıl anhidritlerden, esterlerden, karboksilik asitlerden, karboksilik asit tuzlarından çıkılarak elde edilebilir. Bu yöntemlerin tümü açıl karbonuna amonyak veya aminin nükleofilik katılma-ayrılma tepkimesini içerir (Okay ve Yıldırım, 2002).

#### 1.3.3.1. Açıl Klorürlerin Amonyak veya Aminlerle Reaksiyonu

Birincil aminler, ikincil aminler ve amonyak, açıl klorürlerle hızlı tepkime vererek amitleri oluştururlar (Şekil 1.21). Oluşan HCl'yi nötürleştirmek için amonyak veya aminin fazlası kullanılır. Amonyak kullanıldığında primer amit, primer amin kullanıldığında N-substitue sekonder amit, sekonder amin kullanıldığında ise N,N- disubstitue tersiyer amit oluşur. Bu tepkimeler oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve yüksek verimle amit elde edilir .



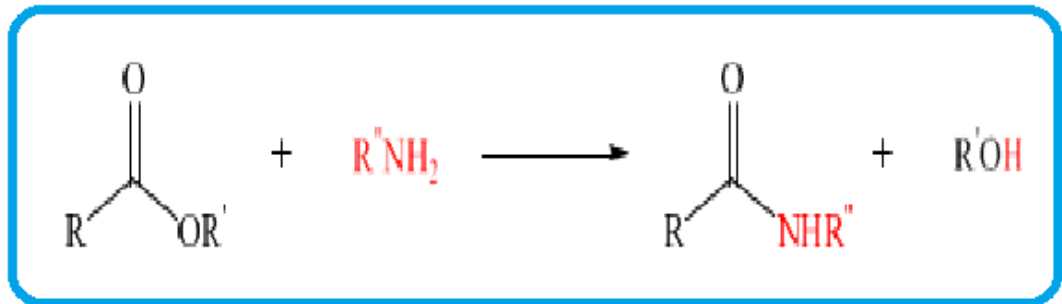
Şekil 1.21: Açıl klorürlerin amonyakla reaksiyonu



Şekil 1.22: Açıl halojenürlerden elde edilen fonksiyonel gruplar

### 1.3.3.2. Esterlerin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonu

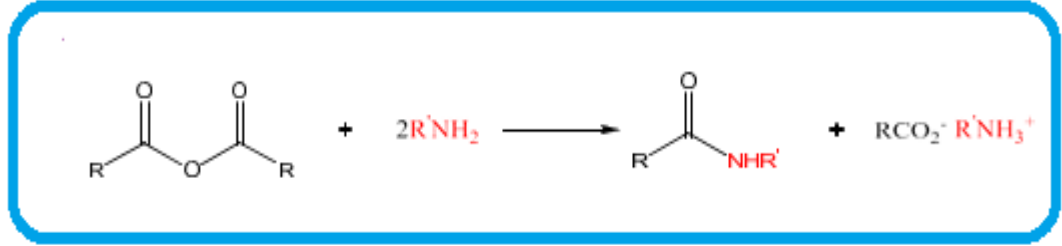
Esterler de karbonil grubu üzerinden amonyak ile veya birincil ya da ikincil aminlerle etkileştirildiklerinde nükleofilik katılma-ayrılma tepkimeleri verirler. Bu tepkimeler ester karbonilinin açıl halojenür karboniline göre daha düşük reaktiviteye sahip olmasından dolayı, açıl klorürlerin ve anhidritlerin tepkimelerinden daha yavaş gerçekleşir fakat sentetik olarak oldukça yararlıdır (Clayden ve Greews, 2001) (Şekil 1.23).



Şekil 1.23: Esterlerin primer aminlerle reaksiyonu

### 1.3.3.3. Asitanhidritlerinin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonu

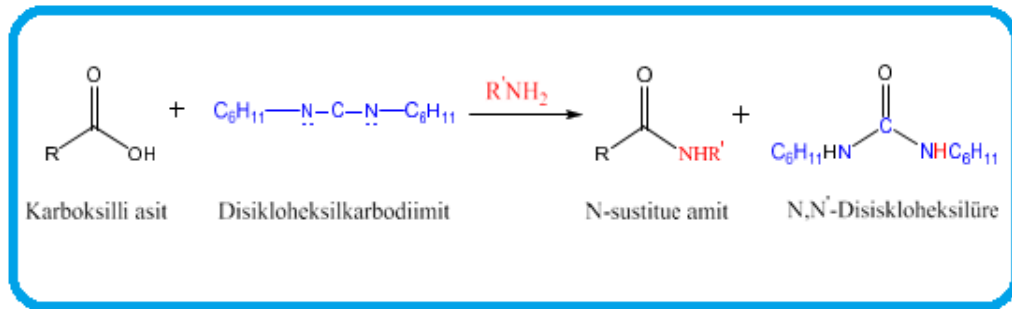
Asit anhidritler amonyakla, birincil ve ikincil aminlerle tepkimeye girerek amitleri oluştururlar. Açıl klorürlerden farklı olarak HCl çıkışı olmaz (Şekil 1.24) (Okay ve Yıldırım, 2002).



Şekil 1.24: Anhidritlerin primer aminlerle reaksiyonu

### 1.3.3.4. Karboksilli Asitlerin Disikloheksilkarbodiimit İle Reaksiyonu

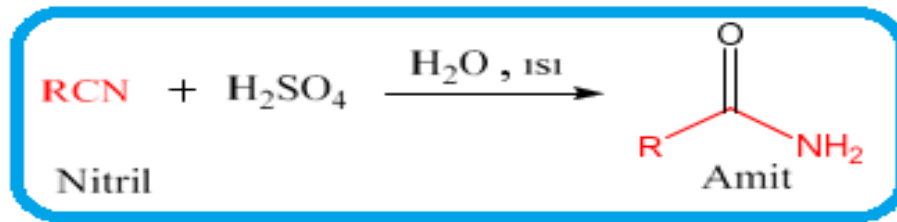
Amit sentezleri için yeni ılımlı yöntemler bulmak amacıyla çokça yeni araştırma yapılmaktadır. Çok yararlı reaktiflerden biri disikloheksilkarbodiimittir. (DCC) Disikloheksilkarbodiimit, şekil 1.25'te görüldüğü gibi bir asidin karboksil grubuyla tepkimeye girerek ve nükleofilik katılma-ayrılmayı etkinleştirerek, amit oluşumunu destekler(Okay ve Yıldırım, 2002).



Şekil 1.25: Karboksilli asitlerin DCC ile reaksiyonundan amit oluşumu

### 1.3.3.5. Nitrillerin Derişik Sülfürik Asit ile Hidroliz Reaksiyonu

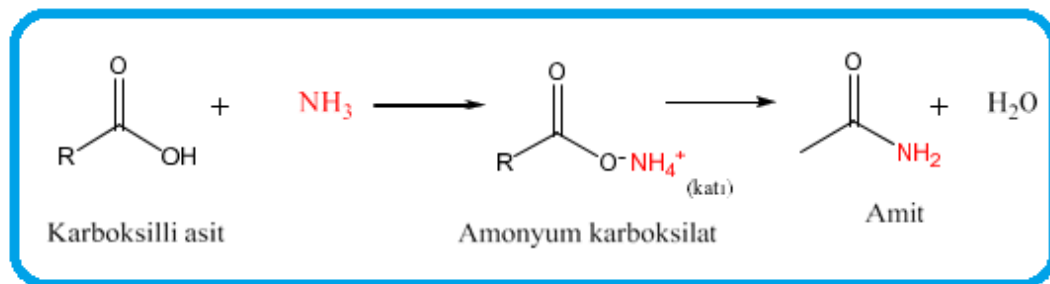
Nitriller derişik sülfürik asitli ortamda hidrolize uğrayarak primer amitleri verirler (Hart, 2011) (Şekil 1.26).



Şekil 1.26: Nitrillerin asidik ortamda hidrolizi

### 1.3.3.6. Karboksilli Asitlerin Amonyakla Reaksiyonu

Karboksilli asitler şekil 1.27’de görüldüğü gibi sulu amonyakla tepkimeye girerek amonyum tuzlarını oluştururlar. Karboksilat iyonunun nükleofilik katılma-ayrılma tepkimelerindeki etkinliğinin az olması nedeniyle, sulu çözeltilerde genellikle daha ileri tepkime gerçekleşmez. Buna rağmen eğer su buharlaştırılır ve ardından kuru tuz ısıtılırsa su ayrılması sonucu bir amit oluşur (Clayden ve Greews, 2001).



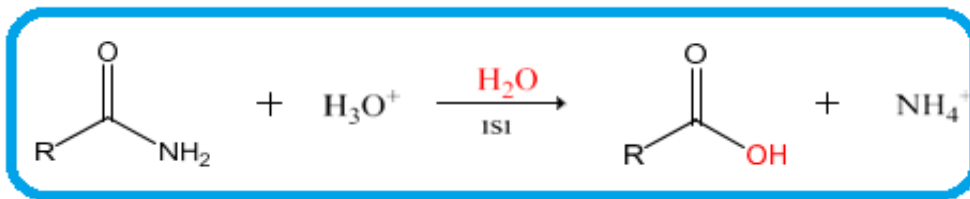
Şekil 1.27: Karboksilli asitlerden amit molekülünün oluşumu

### 1.3.4. Amitlerin Reaksiyonları

Amitlerin çeşitli reaktiflerle birçok reaksiyonu olmakla beraber, burada amitlerin verdiği bazı reaksiyonlar ele alınacaktır.

#### 1.3.4.1. Amitlerin Hidrolizi İle Karboksilli Asit ve Amin oluşumu

Birincil amitler sulu asit veya sulu baz içerisinde ısıtıldıklarında karboksilli asit ve amonyak ikincil ve üçüncül amitler ise karboksilli asit ve amin oluştururlar (Hart, 2011)(Şekil 1.28).

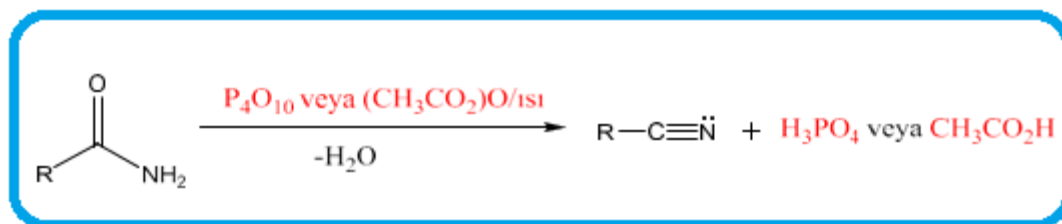


Şekil 1.28: Amitlerin asidik ortamda hidrolizi

Reaksiyonda nitroz asidi kullanıldığında primer amitlerden karboksilli asit oluşmakta ve amin yerine azot gazı ortaya çıkmaktadır.

#### 1.3.4.2. Primer Amitlerin Dehidrasyonuyla Nitriller

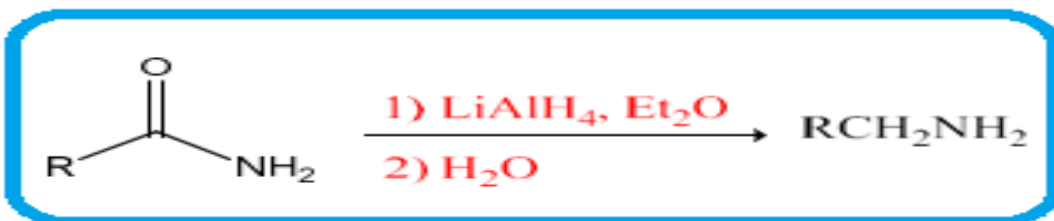
Primer amitler şekil 1.29’da görüldüğü gibi fosfor pentaoksit ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) veya kaynayan asidik anhidritle tepkimeye girerek nitrilleri oluştururlar (Clayden ve Greews, 2001).



Şekil 1.29: Primer amitlerin dehidrasyonuyla nitrillerin oluşumu

#### 1.3.4.3. Amitlerin İndirgenmesi ile Aminler

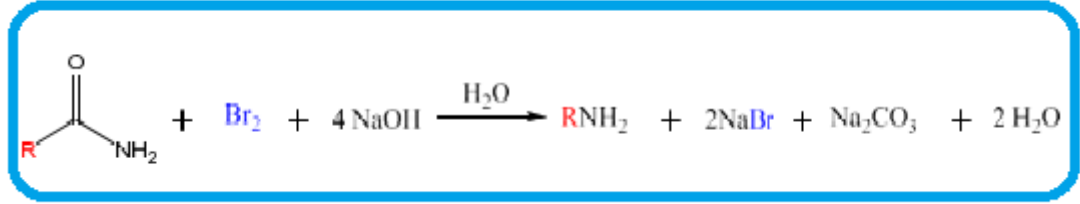
Amitler şekil 1.30’da gösterildiği gibi lityum alüminyum hidrür ile indirgenerek aminleri oluştururlar. Amitlerin indirgenmesi, amitin yapısına göre birincil, ikincil veya üçüncül aminleri verebilir (Okay ve Yıldırım, 2002).



Şekil 1.30: Amitlerin indirgenmesiyle amin oluşumu

#### 1.3.4.4. Amitlerin Bazik Ortamda Brom ile Tepkimesinden Amin Oluşumu

Azot üzerinde substituent taşımayan amitler, şekil 1.31’de gösterildiği gibi sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde klor ya da bromla tepkimeye girerek Hofmann düzenlenmesi ile aminleri verirler (Clayden ve Greews, 2001). Bu yolla sentezlenen aminler 2° ve 3° amin safsızlıklarını içermezler.



Şekil 1.31: Amitlerin bazik ortamda brom ile Hofmann Düzenlenmesi

#### 1.4. Spektroskopi

Spektroskopi, bir örnekteki atom, iyon veya moleküllerin, bir enerji seviyesinden diğerine geçişleri sırasında absorp olan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Elektromanyetik radyasyon, uzayda çok hızlı hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımanın en yaygın türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı olarak algıladığımız kızılötesi ışınlardır.

Elektromanyetik ışın dalga ve parçacık özelliklerine sahiptir. İnterferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga karakteristiği ile açıklanmaktadır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması (fotoelektrik etki), ışıma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve yayılması olayları ışımanın parçacık özelliği (foton) ile açıklanır.

Spektroskopi, analitik kimyada, biyomühendislikte ve moleküler biyolojide maddelerin ışık yoluyla tanımlanmaları amacıyla kullanılmaktadır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı parçacık gönderilir ve örneğin bu uyarıcı maddeye (elektron, nötron, proton, atom, molekül, gibi) karşı davranışı ölçülür. Bunlar dışında, elektromanyetik olan ve olmayan ışıma da kullanılmaktadır (mikrodalgalar, radyo dalgaları, X ışınları, vs. gibi).

Beyaz ışık bir yarık içinden geçirildiğinde ve daha sonra bir cam prizmasından geçtiğinde, karşısındaki ekranda parlak renkler görüntülenir. Bu renkli şeride tayf (spektrum) denir. Beyaz ışığın spektrumunda sırası ile şu renkler dizilir; mor, lacivert, mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı. Her renk farklı bir dalga boyuna sahiptir ve dalga boyları angstrom olarak adlandırılan uzunluk birimi ile ifade edilir. Bir angstrom, bir milimetrenin on milyonda biridir. Dalga boyları 4000 ilâ 8000 angstrom arasında bulunan ışınlar ışık hâlinde görülebilir.

#### **1.4.1.UV-Görünür bölge**

Görünür bölge ve ultraviyole (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisine de elektronik spektroskopi denir. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı rengine görünür. Örneğin, viyolede absorpsiyon yapan bir bileşik yeşildir(<http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/>).

Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrelerinde cam veya kuvars prizma bulunur ve kullandığı zaman ışığın herhangi bir frekanslı UV veya görünür bölgesi seçilir. Işık örnekten (veya örnek çözeltisinden) geçtikten sonraki absorpsiyonu veya geçirgenliği okunur. UV bölgesindeki en uygun ışık kaynağı hidrojen deşarj tüpü ve görünür bölgedeki tungsten lambadır. Otomatik spektrofotometreler, frekansı doğru bir şekilde değiştirir.

##### **1.4.1.1.UV-Vis Spektrometresi**

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin üç ayar düğmesi vardır: birincisi, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndüren düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak için kullanılır. Üçüncü düğme ise, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir. Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

Çift ışıklı yol spektrofotometrelerinde monokromatörden gelen ışık şiddetli bir şekilde iki kütleye ayrılır ve bunlardan biri çözücü madde içeren kutuya gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Yani örnekteki geçirgenlik değeri durmadan çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada, iki dedektörün tam uyumlu olması gerekir, yani eşit yoğunluklu ışıkla aynı sinyal üretmelidirler.

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücünden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır.

#### **1.4.1.2. Işın Kaynakları**

UV-görünür bölgede döteryum ( $D_2$ ), hidrojen ( $H_2$ ), tungsten (W), ksenon (Xe), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar,  $D_2$  ve  $H_2$  elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambaların ışık yayması 180-380 nm arasındadır. Daha pahalı ve uzun ömürlü olan  $D_2$  lambasının yaydığı ışığın şiddeti  $H_2$  lambasına göre çok daha fazladır. Civa buhar lambası, her iki bölgede ışıma yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir. Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilecek şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.

#### **1.4.1.3. Monokromatörler**

Bunlar, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda tek renkli ışık oluşturan aygıtlardır. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresi olarak bilinir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır. Örnek üzerine gönderilen

ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılmaktadır.

### A) Örnek Hücresi

Cam ve kuartz olabilir. Cam prizma düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden dolayı görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya uygundur. Kuartz prizmalar cam prizmalarla karşılaştırdığımız zaman daha pahalı sayılır.

### B) Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılan üç çeşit dedektör var. Fotoçoğaltıcı tüp , Fototüp, Fotovoltaik dedektörler.

## 1.4.2.UV-Vis Spektroskopisinin Uygulama Alanları

### 1.4.2.1.Yapı Bulunması

Elektronik spektrum, özellikle bir kromofor grubunun olup olmadığını anlamak için kullanılır. Bir kromofor için bilinen bir yerde, bir absorpsiyon pikinin varlığı, örnekte böyle bir grup bulunduğuna dair bir kanıttır. Ama diğer grupların da aynı yerde absorpsiyon yapabileceği düşünülürse yalnız UV spektrumu ile yapı hakkında karar verilemeyeceği anlaşılır. Fakat olasılıkların sayısı azaltılırsa çok faydalı bilgi elde edilebilir. Örneğin, asetonun kendi-kondenzasyon ürünü iki izomerdir. UV spektrumu ile maddenin hangi izomer olduğu kolayca bilinebilir çünkü biri konjugedir.

### 1.4.2.2.Moleküllerin Stereokimyasının Araştırılması

Bifenillerde engellenmiş dönme UV ile araştırılabilir. Moleküldeki halkaların aynı düzlemde oluşunu ortaya çıkaran  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi maksimum  $\lambda_{\text{maks}} = 260 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 163000$ ) dedir. o-durumunda büyük guruplar varsa aynı düzlemde oluş engellenir;

dimesitil'de ise  $\lambda_{\text{maks}} = 267 \text{ nm}$ 'dedir ve bu değer mesitilenin değerinden çok az farklıdır.

#### **1.4.2.3.Geometrik İzomerlerin Konformasyonlarının Bulunması**

Geometrik izomerlerde cis şekli daha çok sterik engellenmiştir. Trans ekli ise elektron sisteminin aynı düzlemde oluş özelliği daha kolay kazanır. Dolayısıyla trans şekli daha yüksek dalga boyunda emilme yapar; molar absorptivitesi de daha büyüktür.

#### **1.4.2.4.Denge Sabitlerinin Bulunması**

Tautomerik sistemleri ve diğer dengelerde bileşik iki şekli değişik dalga boylarında emilme yapar ve her birinin kantitatif analizi, denge konsantrasyonlarını ve denge sabitini verir. Mesela keto ve enol şekillerinde bulunabilen asetoasetesteri için enol şekli konjuge olduğundan daha yüksek şiddette emilme yapar.

#### **1.4.2.5.Reaksiyon Kinetiği ve Reaksiyon Ara rnlerinin Bulunması**

Zamana bağlı olarak, reaksiyonun bazı kinetiği, reaksiyon sırasında çevredeki bazı moleküllerin azaltılması yoluyla emilim değişimine bağlı olarak bulunabilir. Üstelik enzimatik tepkimelerde de yine aynı metodları enzim kinetiği sabitleri olan  $K_m$  ve  $V_{\text{max}}$  kinetik sabitleri de bulunabilir. Tepkimeler sonucu oluşan yeni ürün farklı bölgelerde farklı absorpsiyon vermesi ile bu ara ürünün oluşumu takip edilebilir.

### **1.4.3. Moleküler Floresans Spektroskopisi**

#### **1.4.3.1. Floresans ve Fosforesans**

Floresans maddeler denilen bir takım cisimler üzerine gelen belli dalga boyundaki ışık ışınlarının, başka dalga boyundaki ışık ışınları halinde yansıması olaydır.

Floresans ve fosforesans olayları lüminesans olaylarıdır.

Çinko silikat, çinko berilyum silikat, kadmiyum borat, kadmiyum silikat, magnezyum volframat ve kadmiyum volframat bileşikleri Floresans maddelere örnek olarak verilebilir.

Işık ışınları kesildikten sonra dalga boyunun değişmesine fosforesans denir. Yani ışık ile etkileşim sonrası ışık emisyonu kısa süreli ise floresans, uzun ise fosforesans demektir. Fosforlu saatler Fosforesans maddelerin kullanıldığı alanlara örnek olarak verilebilir. Bundan başka lamba anahtarları da uzun süreli çalıştıktan sonra kapattığımızda ışık yayarlar. Bu da fosforesansa çok güzel bir örnektir.

Bazı maddelerin çözeltileri UV veya GB ışınlarla uyarılınca bunları absorbe ederek uyarılmış hale geçerler. Işınlama kesilince uyarılmış halden temel hale dönerken ışın yayımlarlar. Işıma yapan madde tarafından yayımlanan ışın absorblanan ışıdan daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalga boyuna sahiptir. Işınlama kesildikten sonra maddenin yayımladığı ışın kısa ömürlü ise (10<sup>-9</sup>-10<sup>-8</sup> sn) olay floresans, uzun ömürlü ise (10<sup>-4</sup> sn >) olay fosforesans olur.

#### 1.4.3.2. Elektron Spini

**Pauli dışarlama prensibi**, bir atomdaki iki elektron için dört kuantum sayısının hepsinin birden aynı olamayacağını belirtir. Bu sınırlama, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını ve ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Bu şartlar altında, spinler eşleşmiştir. Spin eşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden diamanyetik olarak adlandırılır. Yani bunlar, durgun manyetik alan tarafından ne çekilir ne de itilirler. Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momenti vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller paramanyetik olarak adlandırılır.

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal; bir singlet hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal bir dublet halidir. Çünkü tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme çok az farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilebilir (<http://biyokure.org/molekuler-floresans-spektroskopisi-2/5318/>).

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar.

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber, daha da önemlisi, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet triplet geçişinin, karşı gelen, singlet singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir.

Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü  $10^{-4}$ s den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise  $10^{-5}$   $10^{-8}$ s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet-singlet geçişine karşı gelenlerinkinden bir kaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bazı moleküllerin, bir uyarılmış singlet halinden bir uyarılmış triplet “hale geçebilmesiyle fosforesans oluşur.

#### 1.4.3.3. Stokes Kayması

Stokes kayması; aynı elektronik geçişin, yayma ve soğurma eğrilerinin maksimumlarının arasındaki (frekans veya dalgaboyu) farkı olarak belirlenir.

Bu kuantum sistemi bir foton soğurduğunda enerji kazanarak uyarılmış duruma geçer. Ama sistem kararlı hale gelmek için foton yayarak yani ışıma yaparak enerjiyi vermesidir. Yayılan bu fotonun enerjisi soğrulan fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Bu enerji farkı Stokes Kayması olarak tanımlanır. Eğer yayınlanan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden daha fazla ise bu olay Anti-Stokes Kayması olarak tanımlanır.

#### 1.4.3.4. Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar

altındaki kuantum verimi bire yaklaşıır. Önemli derecede, floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir.

#### 1.4.3.5. Gözlenebilme Sınırı

Lüminesans yöntemlerinin en cezbedici özelliklerinden birisi, absorpsiyon spektroskopide karşılaşılan bir ile üç ondalık mertebesinden daha küçük gözlenebilme sınırları sağlayan kendilerine özgü duyarlılıklarıdır. Pik gözlenebilme sınırları milyarda bir (ppb) mertebesindedir. Fotolüminesans yöntemlerin diğer bir üstünlüğü, onların geniş doğrusal derişim aralığı olup, bu da genellikle absorpsiyon yöntemleriyle karşılaşılanlardan önemli derecede daha büyüktür. Yüksek duyarlılıkları sebebiyle, kantitatif lüminesans yöntemleri, sıklıkla numune matriksinden kaynaklanan ciddi girişim etkilerine maruz kalırlar. Bu sebepten dolayı, lüminesans ölçmeleri genellikle çok iyi kromatografik ve elektroforez ayırma teknikleri ile birlikte kullanılır. Floresans dedektörler, sıvı kromatografi ve kapiler elektroforez için dedektör olarak, fevkalade duyarlılıkları sebebiyle, özellikle değerlidir.

Genellikle, absorpsiyon yöntemleri, kantitatif analizde lüminesans yöntemlerinden daha fazla uygulanır. Çünkü ultraviyole/görünür ışını absorplayan türler, spektrumun bu bölgesinde ışının absorpsiyonu sonucu oluşan fotolüminesans gösterenlerden çok daha fazladır.

#### 1.4.4. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları

- İnorganik iyonların belirlenmesinde. Bu iyonlar floresan olmayan organik moleküller ile floresan şelatlar oluşturur. Mesela, kalsiyumun, alaşımlarda alüminyumun (III), çelikte bor izlerinin belirlenmesinde.
- Biyolojik sistemlerde ligant bağlanma çalışmaları ve özel bileşenleri algılamasında .
- İndikatör olarak: Eozin, florosein, akridin, 2-naftakinon, 2-hidroksi sinamik asit.
- Biyolojik ve çevresel örneklerde iz bileşenlerin belirlenmesinde.
- Nükleer araştırmalarda uranyum tuzlarının belirlenmesinde.
- Vitamin lerin ve inorganik maddelerin belirlenmesinde.
- Kromatografi ve elektroforezde dedektör olarak kullanılır.
- Polarize floresans ölçümü ile makromoleküllerin hareketlerinin incelenmesinde.
- Çok hızlı kimyasal olayların çalışmaları .
- Hücre Ayırmada ve biyolojik sistemlerde *in-situ* analizlerde ve DNA dizilemede.

## 1.5. Sensörler

Genel anlamda SENSÖR ; Kimya, biyokimya , biyoloji ve mühendislik gibi pek çok bilim alanının bilgi birikiminden yararlanılarak , bir maddenin ortamda varlığını tespit etmesi , tanınması ve algılaması için geliştirilmiş seçici kimyasal ve biyolojik moleküller veya sistemlerdir.

Türkçede “*algılayıcı*” anlamına gelen sensörler örnek içinde tayin edilmek istenen analitin konsantrasyonunu veya aktivitesini ölçmeye yarayan sistemlerdir. Kimyasal bilgi, analitten kaynaklanan kimyasal reaksiyondan ya da araştırılan sistemin fiziksel özelliklerinden elde edilir. Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca sensörler alanındaki araştırma geliştirme çalışmaları finansal yatırımlar, bilimsel yayınlar ve aktif araştırmacı gibi birçok açıdan genişleyerek artmaktadır (Diamond, 1998).

Kimyasal sensörler; kimyasal reaksiyon yoluyla seçimli olarak bir dizi analite yanıt veren, analitin nitel ve nicel olarak belirlenmesini sağlayan cihazlardır. Kimyasal sensörler hedef analite karşı duyarlılığı ve seçimliliği arttırmaktadır (Cattrall, 1997).

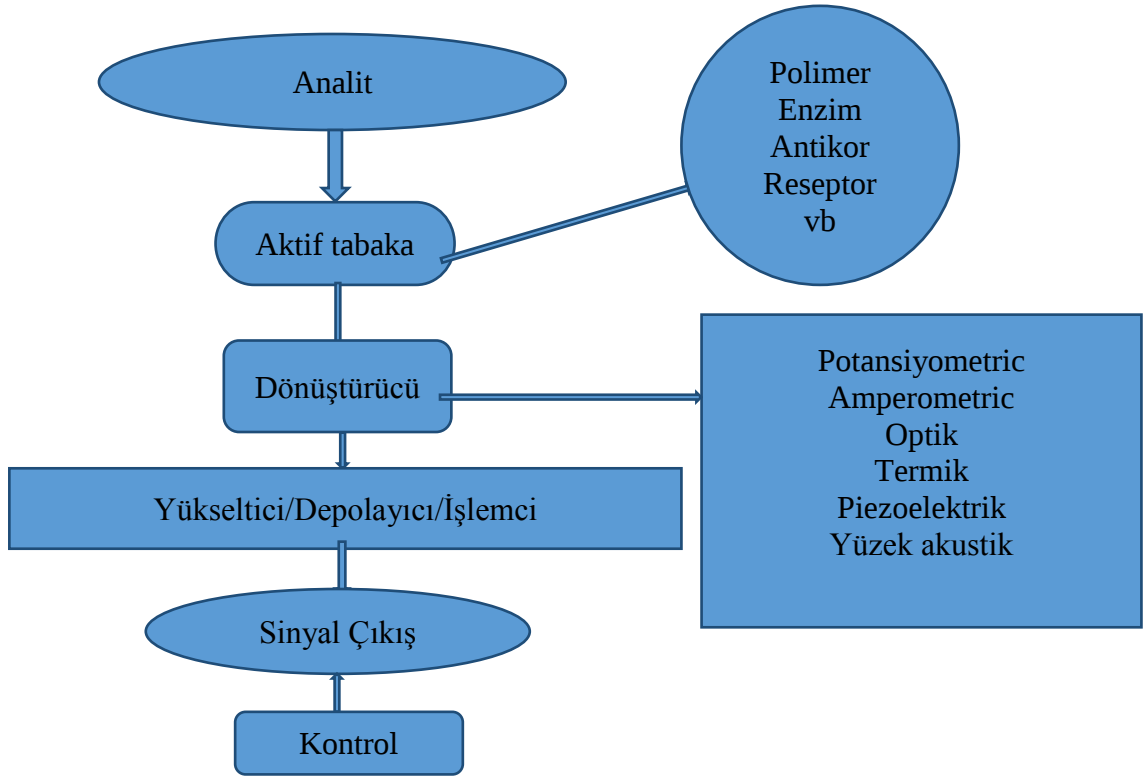
### 1.5.1.Kimyasal Sensör Sınıflandırılması

Kimyasal sensörlerin dönüştürücü tiplerine göre sınıflandırması (Cattrall, 1997).

- 1- Elektrokimyasal Sensörler .(Voltammetrik sensörlerden oluşur)
- 2- Optik Sensörler .( Spektroskopik ölçümler vardır,Absorbans ,yansıma ,lüminesans ölçümleri kullanılır) .
- 3- Külteye Duyarlı Sensörler.(Piezoelektrik etkisinden yararlanır) .
- 4- Isıya Duyarlı Sensörler .(kalorimetrik sensörlerdir).

Kimyasal Sensörler İlaç, gıda, sağlık, kimya gibi endüstri alanlarında ve çevresel, biyolojik ve fiziksel kontrol gerektiren durumlarda yüksek seçiciliğe sahip, hızlı, duyarlı, tekrarlanabilir sonuçlar veren analitik cihazlara ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Geliştirilen analitik cihazlardan güvenilir, çabuk sonuç veren, duyarlı, seçici, taşınabilir ve ucuz olması sebebiyle en önde geleni kimyasal sensörlerdir. Sensörler, analiz edilen madde ile seçimli bir şekilde kimyasal, biyolojik veya fiziksel bir etkileşime giren bir kimyasal tabaka (aktif tabaka) ile bu etkileşim sonucunda

ortaya çıkan cevabı elektriksel sinyale dönüştüren bir dönüştürücüden oluşmuşlardır. Bir sensörün temel bileşenleri Şekil 1. 32’de gösterilmiştir.



Şekil 1.32 Bir sensörün temel bileşenleri (Taylor ve Schultz, 1996)

Aktif tabaka, örnek çözeltisinde bulunan analitle etkileşen sensörün temel bileşenidir. Sensörün seçiciliğini belirler. Aktif tabaka, polimerler, enzim, antikor, reseptör gibi yapılar olabilir. Analitin aktif tabaka ile etkileşmesiyle meydana gelen değişiklikler dönüştürücü tarafından saptanır. Dönüştürücü bölümü, etkileşim sonucu meydana gelen elektrokimyasal, optik, ısı veya kütle değişimlerini ölçülebilen elektriksel sinyallere çevirir(Taylor ve Schultz, 1996).

Optik sensörler sıcaklık, basınç, yer değiştirme, uzama, manyetik alan ve çevresel değişkenleri ölçmek için kullanılır. Optik fiber sensörler yüksek bant genişliği, hafiflik, çürümezlik, geometrik esneklik ve elektromanyetik girişimden etkilenmemek gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Optik fiber sensörler çok hassas çalışırlar ve manyetik girişimden etkilenmezler bu yüzden de medikal uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Genel olarak optik fiber sensörlerin çalışma prensibi oldukça basittir. Haberleşme uygulamalarında, fiberin içerisine gönderilen

işaret çevresel faktörlerden etkilenecek zayıflar, hatta kesilmelere uğrar. Optik fiber sensör de zayıflama ve kesilmelere neden olan çevresel faktörlerin tespit edilmesini sağlar. Optik fiber sensörler çevresel faktörlerin fiber içerisinde geçen ışık üzerindeki etkilerini tespit eder ve zayıflamaları ölçer. Bu sebeple, optik fiber sensörler çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Kullanım alanları olarak akıllı malzemeler, yapılar, endüstriyel süreçlerin izlenmesi ve medikal uygulamalar gibi birçok değişik alan örnek verilir.

Fiberin içindeki ışığın zayıflamasının bir başka sebebi de optik fiberin kendi yapısının elverdiğinden daha fazla bir açıyla bükülmesiyle ışığın fiberin özünden çıkarak kılıfının içine sızmasıyla oluşan durumdur.

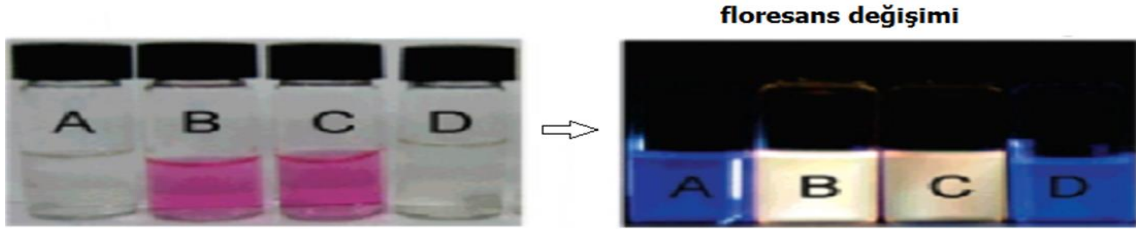
### **1.5.2.Sensörlerin fonksiyonu**

Sensörler iki fonksiyona sahiptir. Bunlardan ilki hedefle yüksek seçicilikli bir yolla etkileşimini sağlamak, benzer yapıların diğer nesnelerden tanınması ve var olan sistemin özelliklerini tanımadır. Diğer fonksiyonu ise bu etkileşimin sağlamış olduğu sinyali görselleştirmektir. Moleküler reseptörler çeşitli moleküler arası etkileşimler vasıtasıyla seçici olarak iyonik veya moleküler substratlara bağlanma yeteneğine sahip kovalent bağlar tarafından tutulan organik yapılar olarak tanımlanır. Yapay reseptörlerin kimyası , geçiş metal iyonlarıyla sınırlı olmayan ama tüm substrat tiplerine ; katyonik , anyonik , organik , inorganik veya doğal biyolojik yapıda nötral türlere uzanan genelleştirilmiş koordinasyon kimyası olarak sunulur.

Yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip kemosensörlerin tasarımı ve geliştirilmesi son yıllarda aktif olarak araştırılmaktadır. İnsan sağlığı ve çevre için oldukça büyük etkilere sahip olan anyon ve katyonları algılayabilen kemosensörler kimyagerler, biyologlar, klinik biyokimyacılar ve çevre bilimciler gibi pek çok bilim dalının ilgisini çekmiştir. Dolayısıyla, katyon ve anyonlar için sensör olarak kullanılabilecek bir dizi organik yeni bileşiğin sentezi oldukça önem arz etmektedir.

En basit yaygın tanımlama ile bir sensör; “bir şeyi hissedebilen, yani bilgiyi bir formdan bizim anlayabileceğimiz uygun diğer bir forma algılayan, dönüştüren yapılardır. Sensörler iki fonksiyona sahiptir. Bunlardan ilki hedefle yüksek seçicilikli bir yolla etkileşimini sağlamak, benzer yapıların diğer nesnelerden tanınması ve problemleri var olan sistemin özelliklerini tanımadır.

Tanınma birimi veya reseptör olarak adlandırılan yapı bundan sorumludur. Diğer fonksiyonu ise bu etkileşimin sağlamış olduğu sinyali görselleştirmektir. En yaygın türdeki optik sensörler floresans olgusu temeline dayanan sensörlerdir.



Floresans ilk olarak hem nötral hem de iyonik çeşitli türlerin konsantrasyonlarını belirlemek için bir analitik araç olarak kullanılmıştır. Analit flüoresans özellik gösterdiği zaman doğrudan belirlenmesi mümkündür, diğer türlü ise flüoresans ışına ya da sönmüleme yapabilen bir kompleksi sentezlenerek dolaylı bir türevlendirme metodu ile analitin belirlenmesi yapılabilir. Floresans algılaması, analitlerin yüksek hassaslıkta belirlenmesini sağlayan bir metottur ve özel olarak dizayn edilmiş floresans sensörler sayesinde yüksek bir seçiciliğe sahiptir. Floresans ve UV sensörlerin dizaynı analitik kimya, kliniksel biyokimya, tıp da büyük talep olduğundan dolayı büyük öneme sahiptir.  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  gibi katyonlar, halojenür, sitrat, karboksilat, fosfat gibi anyonlar, seker, glikoz gibi nötral moleküller ve  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  gibi gazları içeren sayısız kimyasal ve biyokimyasal analitler floresans ve UV metoduyla belirlenebilir.  $Zn^{+2}$  ve  $Co^{+2}$  iyonlarının insan ve çevre sağlığına etkileri üzerine bir araştırma da yapılmıştır.

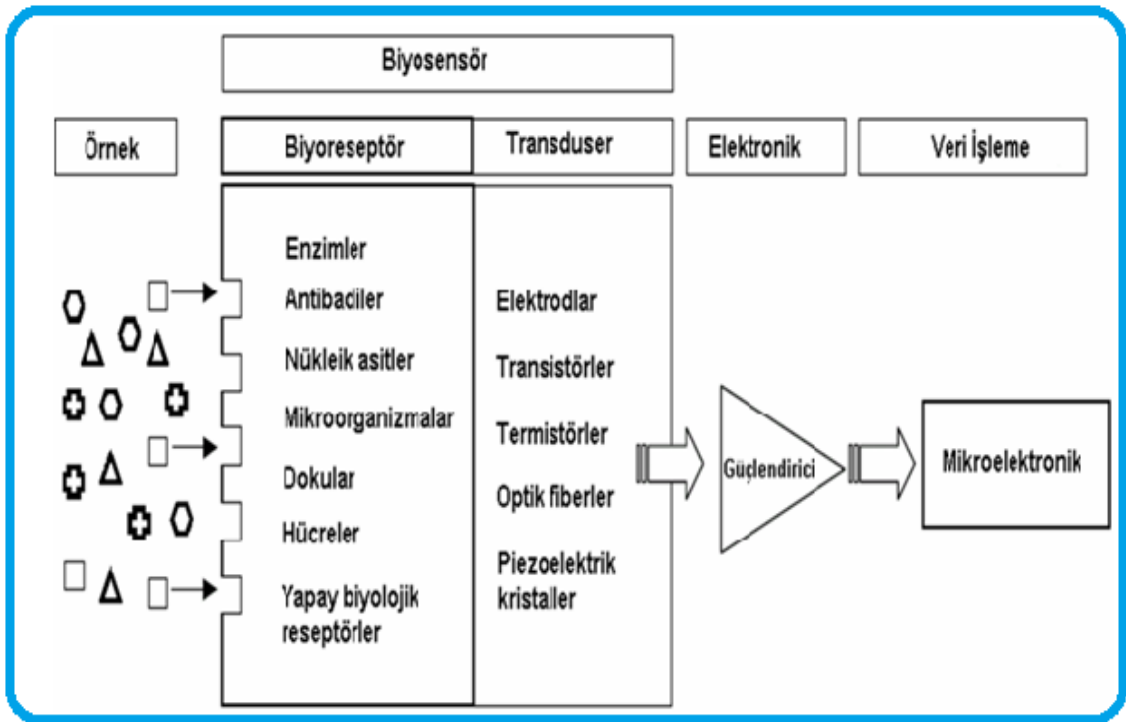
Kimyasal sensör, "herhangi bir kimyasal bilgiyi spesifik bir numune bileşiğinin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar uzanan bir alanda analitik olarak kullanılabilir bir sinyale dönüştüren bir aygıt" tır.

Bir kimyasal sensörde, ortamla etkileşim tamamen tersine çevrilebilir ve bu, termodinamik veya kinematik olarak kontrol edilen bir sensör sinyali oluşturur. Kimyasal sensörler için inorganik veya organik polimerler, metal oksitler, makromoleküller, metaller, inorganik tuzlar algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler.

Kimyasal reaksiyon ortamında analit analitik sinyaller verir. Kimyasal reaksiyonların olmadığı ortamlarda kullanılır. Fiziksel ölçüm; Absorbans , ışık geçirgenliği , iletkenlik , yalıtkanlık , sıcaklık , kütle değişimlerinde kullanılırlar. Günlük yaşantımızda, ısı, ışık, basınç ve ses gibi şeyler vardır, etkilerini duyu organlarımız tarafından algılıyor, varlığının farkındayız.

Klasik elektrokimya ile sadece anyon ve katyonları belirleyen sensörler hazırlanabilirken sisteme biyomateryalin de eklenmesi ile diğer birçok maddenin belirlenmesi mümkündür. Böylece hazırlanan analiz sistemlerine biyosensörler olarak adlandırılır.

Biyosensörler; gıda maddeleri, antibiyotikler, metabolitler, vitaminler, ilaçlar gibi organik maddeler bazı organik bileşikler yanında enzimler, virüsler ve mikroorganizmaların tespitinde kullanılırlar. Biyosensör grupları ve analiz alanları aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.



### 1.5.3.Biyosensör

**Biyosensör** terminolojisi farklı şekillerde kullanılır. Bununla birlikte, genel olarak, bir biyosensör seçici ve hızlı bir şekilde ve sürekli bir biyolojik veya kimyasal ajan ile reaksiyon göstermelidir ve aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

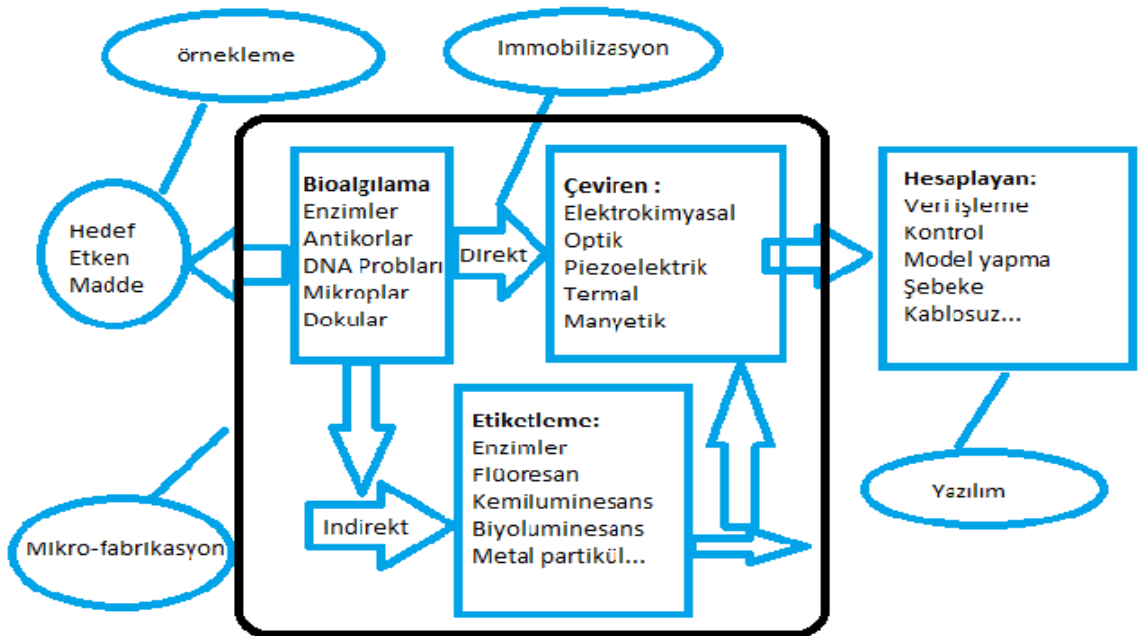
- Biyoaktif veya bir biyoalgılama materyali içermeli.
- Bu materyal ilgi duyulan türdeki maddeleri ya da bir analiti tanımalı; ve
- Biyoalgılama materyali bir transdüser adı verilen aygıtla yakın temas içindedir.

Genellikle biyosensör; Bir biyolojik, kimyasal veya biyokimyasal sinyali ölçülebilir ve işlenebilir bir elektrik sinyaline dönüştürebilen bir kimyasal veya fiziksel transdüser ile kombine edilmiş biyolojik algılama malzemesi içeren bir cihaz veya enstrümandır (Turner ve ark., 1987; Wangner, 1994).

Bir enzim-elektrotu üzerine yapılan çalışma ilk biyosensör olarak Clark ve Lyons tarafından tanımlanmıştır.

Biyosensörde kullanılan transdüser,elektrokimyasal (voltametri, amperometrik, potansiyometrik, iletken, kapasitif, impedans olanlarda dahil), optik (emilim, yüzey plazmon rezonans, kimyasal ışıltama (kemiluminesans), biyolojik ışıltama (biyoluminesans), floresans, optik fiber olanlar da dahil), piezoelektrik (kuartz kristal mikrobals, yüzey ses (akustik) dalgası), kalorimetrik, manyetik ve diğerleri olabilir.

Biyosensörlerde kullanılan biyoalgılama materyalleri arasında nükleik asitler, enzimler, antikorlar, organeller, tam hücreler, dokular, reseptörler ve daha fazlasını şekil 1.33'te gösterildiği gibi sayabiliriz.



Şekil 1.33 Biyosensörün yapısı ve bileşenleri

Biyo-algılama materyali, algılanabilir sinyali, etiketsiz bir biyosensör oluşturmak üzere transdüktörde doğrudan düzenlenebilen dönüştürücüye iletir. Bazı uygulamalar için, biyolojik sinyalleri geliştirmek için etiketler gerekli olabilir. Bunlar, enzimler, ışıma, kimyasal ışıma, biyolojik ışıma ve metal partiküller, özellikle nanopartiküller olabilir.

Bir işlem birimi, genellikle veri teminine ve kontrolüne, veri tabanına ve modelleme kullanımına, ağ bağlantısına ve kablosuz iletişime ihtiyaç duyar. Biyoalgılama materyalleri transdüserlere bağlamak için etkin bir sabitleme tekniği kullanmak zorunludur. Örnekleme süreci, belirli ve tespit edilebilir sinyallerin alınmasında hedef analitlerin ayrıştırılması ve konsantrasyonu için kritik öneme sahiptir. Daha küçük ve otomatik biyosensörlere doğru gidildikçe, gelişmiş mikro üretim (mikro fabrikasyon) ve yazılıma gereksinim duyulmaktadır.

Bir biyosensör, örnekleme, algılama, çevirme ve hesaplama içeren bir sistem olabilir. Biyosensör teknolojisi, biyoloji, kimya ve mühendisliği kapsayan disiplinler arası yaklaşım üzerine bina edilmiştir.

#### **1.5.3.1.Biyosensörlerin Sınıflandırılması**

Biyoalgılama teknolojileri, biyoalgılama materyalleri, dönüştürücü cihazlar ve immobilizasyon yöntemleri içermekte ve bunlar biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarında çok disiplinli araştırmalar sonucu geliştirildi. Bu yüzden biyosensörler, gerek biyoalgılama materyalleri, gerekse uygulanan dönüştürme araçları temel alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

Biyosensörlerde kullanılan biyosensing malzemeleri mekanizmalarına göre ilk olarak üç farklı gruba ayrılır: biyokatalitik, biyoafinite ve mikrobik (Rogers ve Mascini, 1998).

Biyokatalitik gruba, enzimler dâhildir; biyoafinite grup ise, antikorlar, algılayıcılar ve nükleik asitlerden oluşur; ve mikrop esaslı grup, mikroorganizmalar, hücreler, dokular ve organellerden oluşmaktadır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

- 1) Çevre Kirliliği Sorunu bilimin gelişmesiyle daha önemli bir yer edinmiştir. Örneğin Cıva son derece toksik bir etki bırakmaktadır. İnsan vücuduna birikmesi durumunda düşük konsantrasyonlarda bile çeşitli hastalıkları mesela kalp hastalıkları ve nörolojik sorunları etkileyebilir. Bu yüzden son yıllarda özellikle Cıva için seçici ve duyarlı floresan problemleri geliştirilmiştir. Ancak kantitatif analizi sırasında aydınlatma yoğunluğu test ortamı (pH, sıcaklık vb.) gibi bir çok faktör bu problemleri etkilemiştir. Bunu ortadan kaldırmak için Ratiometrik Floresan Problemleri'nin gönderdiği iki farklı dalga boylarındaki floresans şiddetleri kesin ve nicel analiz ölçüm için tercih edilmiştir.

Xin Zhou, Wei Yan ve arkadaşları Rodamin ve aminokinolin içeren bir floresan prob tasarlamış ve seçici çözücü olarak Cıvayı kullanmışlardır ve RbQ yüksek seçicilik göstermiştir. Bu çalışmadaki aminokinolin Çinko kompleksi rodamin için bir donör olarak kullanılabileceği gözlemlenmiştir (Zhou ve ark., 2013).

- 2) Çinko, metabolizma bozukluğu, diyabet, epilepsi ve biyolojik sistemlerde Alzheimer gibi hastalıklara çeşitli şekillerde etki edebilir. Bu yüzden gelişmekte olan canlı sistemlerde Çinko izlenmesi için elektrokimyasal dahil olmak üzere çeşitli yöntemler vardır. Ancak bu yöntemlerde temel sınırlamalar (ekipman açısından maliyet, karmaşıklık vb. ) vardır. Bu çalışmada Yang Maa, Haiyan Chen ve arkadaşları tarafından Çinko ölçümü için yüksek hassasiyette basit gerçek zamanlı algılama içeren Uygun problemler ile birlikte Florojenik yöntemler kullanılmıştır. Burada, (BİT) dahili yük transfer dayalı ve floresan (FRET) rezonans enerji transfer mekanizmaları, kinolin ve antrasen florofores taşıyan (QA) yeni bir sensör için rapor edilmiştir (Ma ve ark., 2014).

- 3) Katyon ve Anyonlar için kemosensör tasarımı bir alıcı gerektirir. Tanımda bir motif olarak, podand tabanlı reseptörleri bildirilir. Tanıma bileşenleri sensör, optik sensör oluşturmak için model sistemler, çeşitli makrosiklik bileşikler sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada Abbas Shockravi, Marzieh Chaloosi tarafından anyon katyon tanıma işlemleri

uygulanmasında bazı yeni podand sentezleri açıklanmıştır (Shockravi ve ark., 2007).

- 4) Son on yılda verimli yapay reseptörlerin tasarımı ve sentezi çok fazla ilgi almıştır. Kobalt kayalar mineraller, toprak ve deniz suyunda çok önemli rol oynamaktadır. Ayrıca demir ve hemoglobin sentezi metabolizmasının parçası ve vitamin biyolojik bileşiklerde temel bileşenidir. Ancak çevre etkileri yanısıra toksik etkileri yüzünden, kalp hastalıkları dahil olmak üzere troid, astım, akciğer hastalıklarının ilerlemesine sebep olmuştur. Bu nedenle son derece hassas ve seçici analitik bir yöntemle kobalt(II) iyonlarını bu toksik etkilerinden uzaklaştırmak ve tespit etmek büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada Yu Jeong Na, Ye Won Choi ve arkadaşları tarafından bir kemosensör sentezi sunulmaktadır. Sensör sulu bir çözelti içinde solgun menekşe renk değişimi üzerinden çıplak gözle görülebilecek kadar mükemmel bir yüksek seçicilik gözlemlenmiştir. Ayrıca optik katı olarak da kullanılabileceği görülmüştür (Na ve ark., 2016).
- 5) Çinko biyokimyasal açıdan çok önemli rol oynamaktadır. Öte yandan kadmiyum önemli bir doğa unsuru olarak sanayide metal kaplama metalürji tarım savaş sanayi vb. alanlarda kullanılmaktadır. Ancak Kadmiyum çok zehirli olduğundan insan vücudunda birikmesi ile metabolizmada sorunlara yol açabilir. Bu çalışmada Yang Ma, Fang Wang tarafından yardımcı reaktif olarak sistin ve sulu çözelti içinde Kadmiyum iyonlarını algılamakta iyonofor olarak asetamitkinolin tabanlı yeni bir sensör kullanılmıştır (Ma ve ark., 2013).
- 6) Kadmiyum metal kaplama, madencilik, tarım, savaş sanayi gibi pek çok alanda kullanılan önemli bir doğal elementtir. ABD tarafından listelenen Çevre Koruma Raporuna göre Kadmiyumun insanlar için zehirli ve yarı ömrünün 15 ile 20 yıl olduğu açıklanmıştır. Üreme ve böbrek fonksiyon bozuklukları, kanser artışında etkili olabileceği açıklanmıştır. Son zamanlarda aminokinolin ve 8-Hidroksikinolin'e dayalı bazı floresan sensörler geliştirilmiştir. Bu çalışmada Xiaoyan Zhou, Pengxuan Li ve arkadaşları kadmiyum ve diğer metal iyonları için yüksek seçicilik ve duyarlılıkta yeni bir sensör çalışması yapmıştır (Zhou ve ark., 2012).

- 7) Anyonlar için yapay reseptörlerin tasarım ve sentezi sağlık ve çevre nedeniyle yapılmakta olan çalışmalardandır. Bu çalışmada Perumal Rajakumar, A. Mohammed Abdul Rasheed ve arkadaşları tarafından Asetonitril, tetrabütilamonyum dihidrojenfosfat ve antrasen emisyonunu önemli ölçüde azaltmak için çalışılmış ve Metanol çözeltisi incelenmiştir. Fosfat, Sodyum tuzları, Hidrojen Fosfat için analizler yapılmıştır. Bağlanma ve floresan özellikleri UV-Visible tarafından değerlendirilmiş spektroskopik yöntemler araştırılmıştır. Azo sentezlerinin artan ihtiyacı nedeniyle kimyagerlerin sentetik becerileriyle önemli farklı uygulamalarda kullanılmak üzere bileşikler sentezlemiştir. Bu aşamada öncelikle metal ve organik katyon ile oluşturduğu komplekslerin protein model olarak kullanılması için biyolojik sistemlerde metal bağlanmalarına bakılmıştır. Bu çalışmada Kumaresh Ghosh , Indrajit Saha ve arkadaşları çeşitli azo ve donör atomları ve fonksiyonel grupların eklenmesi ve özelliklerinin tanınması için 1-5 Diasid klorür reaksiyonu ile hazırlanmıştır. İlgili dikarboksilik asit ve tiyonil klorür sentez için kullanılmıştır ve % 60 verimle reaksiyon elde edilmiştir (Rajakumar ve ark., 2006).
- 8) Önemli ve iyonik olmayan yüzeylerde algılama adına tanıma için basit bir sentetik sisteminin geliştirilmesi dikkat çeken bir konu olmuştur. ATP çok işlevli bir nükleotittir. DNA çoğaltma ve transkripsiyon yakından ilgilenilen bir konudur. Bu nedenle, ATP seçici algılama çok önemlidir. ATP ADP yapıldığından fosfat iyonları serbest kalacak şekilde metabolizma kullanımı bu öncülleri dönüştürür. Anyon tanıma kimyada çok önemli bir konudur. Sensörler anyon dayalı floresan değişikliklerine bağlı özellikleriyle sadeliği ve yüksek algılama sınırı nedeniyle ilgi çekici olmuştur. Bu çalışmada Kumaresh Ghosh and Indrajit Saha ve arkadaşları tarafından Asetonitril kullanılarak iyonik olmayan türlerin tanınmasında floresan prob olacak şekilde yeni bir tasarım üretilmiştir (Ghosh ve Masanta, 2005).
- 9) Daha önceki çalışmalarda [3,2]indol dihidrazid benzo[e]pirol sentezi ve reaksiyonları bildirilmiştir. Bu çalışmada ise Sh. A. Samsoniya, M. V. Trapaidze ve arkadaşları tarafından 1H,10 H-benzo[e]pirrol[3,2] sentezi ile bunun yerine benzopirrolindol-2,9- hazırlanmıştır. Dikarboksilik asit diklorür tepkimesi

izlenmiş. Fenol ile diklorür yoğunlaşması sonucu benzopirrolindol sentezi yapılmıştır (Ghosh ve ark., 2009).

- 10) Yu Jeong Na ve arkadaşları mineraller, toprak ve deniz suyunda biyolojik sistemlerde önemli bir rol oynayan  $\text{Co}^{2+}$  için bir çalışma yapmış ve sulu çözelti içinde kobalt iyonları için yeni bir seçici kolorimetrik kemosensör geliştirmişlerdir (Ghosh ve Saha, 2011).
- 11) Hanumant B. Borate ve arkadaşları bu çalışmada mutasyona uğramış mantar suşlarına karşı flukonazol veya amfoterisin B gibi güncel ilaçların yerine kullanılabilecek yeni ilaçlar ile yeni kimyasal maddelerin sentezlenmesindeki zorlukları açıklamıştır (Samsoniya ve ark., 1998).
- 12) Yang Maa ve arkadaşları bu çalışmalarında floresana dayalı rezonans enerji transferi (FRET) mekanizmaları, kinolin ve antrasen fluorophores taşıyan yeni bir sensör raporu sunmuştur (Ma ve ark., 2014).
- 13) Xiaoyan Zhou ve arkadaşları bu çalışmada  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  floresan ile koordine edildiğinde sensörlerinde yoğunluğu ve dalga boylarının kayması gibi benzer floresan değişiklikleri gözlemiştir ve 8-aminokinolin (8-AQ) yada 8-hidroksikinolin (8-HQ) kantitatif kimyasal tahlili için genel olarak kullanmıştır (Zhou ve ark., 2012).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan maddeler , Merck, Alfa Aesar, TGI, VWR chemicals, sigma Aldrich firmalarından temin edilmiştir,  $10^{-3}$ mol(0,2655g) 1,3,5benzen-trikarboniltriklorür,  $3 \times 10^{-3}$ mol(0,315mL) Etiletilendiamin,  $3 \times 10^{-3}$ mol(0,39mL) fenil etilen diamin,  $3 \times 10^{-3}$ mol(0,6675g)N1-Naftalinetilendiamin dihidroklorür, Diklor metan, ve katyon denemeleri için  $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Hg}(\text{Ac})_2, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{Ga}(\text{NO}_3)_3, \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{ClO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{AgClO}_4] \times 10^{-4} \text{ M}$  çözeltileri hazırlandı.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

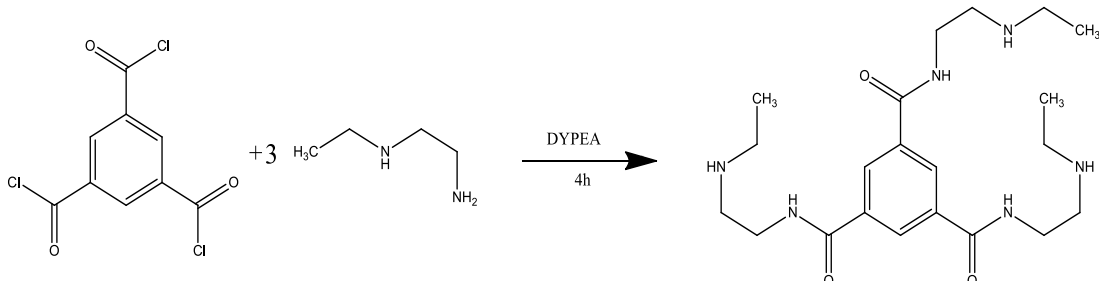
- FT-IR Spektrometresi: FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- $^1\text{H}$ -NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- Lüminesans Spektrometresi: Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- UV-Vis Spektrometresi: Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

#### 3.3. Sentezlenen Maddeler

1,3,5benzentrikarboniltriklorür, Etiletilendiamin, fenil etilen diamin, N1-Naftalinetilendiamin dihidroklorür bileşikleri ile (L1)N1,3,5-tris[2-(etilamino) etil] benzen-1,3,5trikarboksilamid, (L2)N1,3,5-tris[2(fenilamino)etil]benzen-1,3,5trikarboksilamid ve (L3) N1,3,5tris[2-(naftalin-2-yl amino)etil]benzen-1,3,5 trikarboksilamid ligandları sentezlenmiştir

## 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1. N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5trikarboksilamid Sentezi(L1)



100 mL lik balon içine 5mL diklormetan da çözölmüş [3.10<sup>-3</sup>mol (0,315 mL)] etiletilendiamin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) dököldü, üzerine damla damla 5mL diklormetanda çözölmüş [10<sup>-3</sup>mol(0,2655g)]1,3,5-benzentrikarboniltrioklorür ilave ederek karışırılırken, üzerine 10 mL DCM’da çözölmüş [ 3.10<sup>-3</sup>mol (0,513 mL)] N-etildiisopropilamin ilave edildi. buz banyosunda 3 saat karışırıldı. Şeffaf açık sarı renkte viskoz kıvamda oluşın madde bir gece buz dolabında dinlendirildikten sonra süzüldü ve DCM ile yıkayarak safsızlıkları giderildi vakumlu desikatörde kurutuldu.

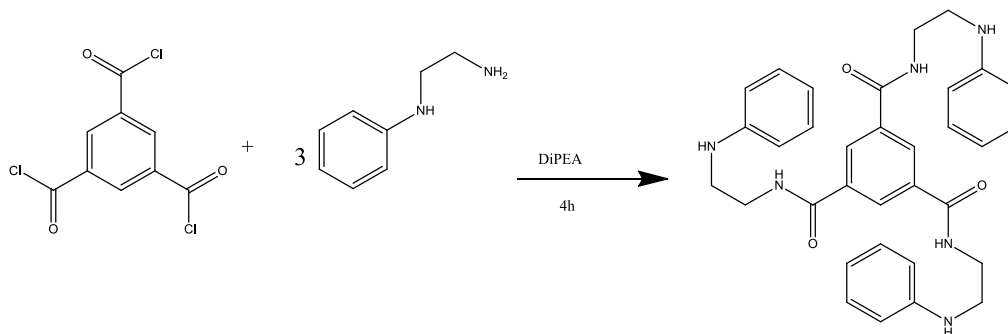
Verim (%) : 0,3211 g, % 76,45 tir.

E.N. : Viskoz kıvamda bir madde oluştu.

FT-IR : Aromatik C-H bandı (2944 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> bandları (2700-2800 cm<sup>-1</sup>), N-H amit [gerilme] bandı (3270 cm<sup>-1</sup>),N-H amit [eğilme] bandı (1281 cm<sup>-1</sup>),C=O bandı (1641 cm<sup>-1</sup>) .

<sup>1</sup>H-NMR : [400 MHz, DMSO] : 9,1 (s, CH, 3H), 8,1 (RCONH,3H), 5,9 (tR<sub>2</sub>-NH,3H), 2,5 (d,CH<sub>2</sub>,6H), 2,9-40 (t,CH<sub>2</sub>,12H), 0,9 ( t,CH<sub>3</sub>,9H).

#### 4.2. N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksil amid sentezi(L2)



100 mL lik balon içine 5mL diklormetanda çözülmüş [ $3 \cdot 10^{-3}$  mol (0,39mL)] fenil etilendiamin ( $C_6H_5-NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ ) döküldü, üzerine damla damla 5 mL diklormetanda çözülmüş [ $10^{-3}$  mol (0,2655g)] 1,3,5-benzentrikarboniltri-klorür ilave ederek karıştırılırken üzerine 10 mL DCM da çözülmüş [ $3 \cdot 10^{-3}$  mol(0,513 mL)] N-etil di izopropil amin ilave edildi . 100 derece sıcaklıkta 3saat karıştırıldı. Madde çöktü beyazımsı bir reng oluştu. Bir gece buz dolabında dinlendirildikten sonra süzüldü ve DCM ve sonra saf su ile yıkayarak safsızlıkları giderildi, vakumlu desikatörde susuz megnizyumsülfat ile kurutuldu. Erime noktası tayini yapıldı.

Verim (%) : 0,2695 g, % 47,78 tir.

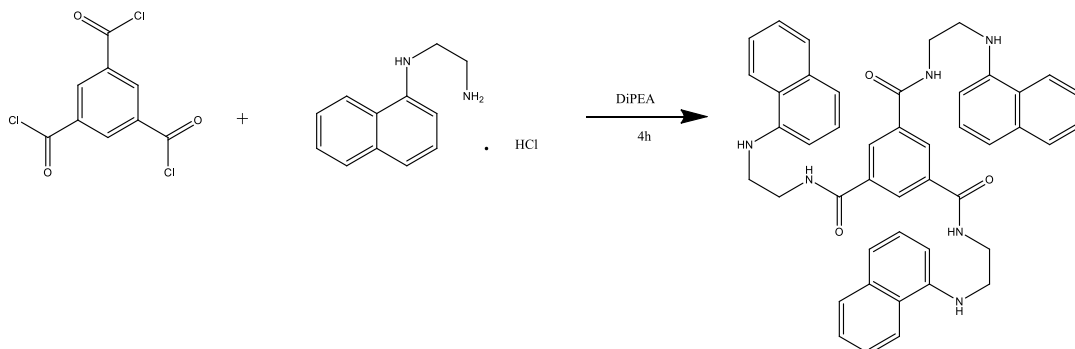
E.N. : 213°C

FT-IR: Aromatik C-H bandı( $3052\text{ cm}^{-1}$ ),  $CH_3$  ve  $CH_2$  bandları( $2930\text{ cm}^{-1}$ ), amid ve primer aminler ( $3324\text{ cm}^{-1}$ ), N-H amid [eğilme] bandı( $1279\text{ cm}^{-1}$ ), C=O bandı ( $1641\text{ cm}^{-1}$ ).

$^1H$ -NMR:[400MHz,DMSO]:8,2(s,CH,3H),7,2-6,7(d,CH,15H), 8,1(t.RCONH,3-H), 5, 8(t,R<sub>2</sub>-NH,3H), 3, 6-2,4(d,CH<sub>2</sub>,12H).

### 4.3. N1,3,5tris[2-(naftalin-2-yl amino)etil]benzen-1,3,5trikarboksilamid

#### Sentezi(L3)



100 mL lik balon içine 5mL diklormetan da ve 2mL metanolde çözülmüş  $[3.10^{-3} \text{ mol} (0,6675 \text{ g})]$  N1-Naftalinetilendiamin ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ) döküldü, üzerine damla damla 5mL diklormetanda çözülmüş  $[3.10^{-3} \text{ mol} (0,2655 \text{ g})]$  1,3,5-benzentrikarboniltriklorür ilave edilerek karıştırılırken üzerine 10mL DCM da çözülmüş  $[3.10^{-3} \text{ mol} (0,513 \text{ mL})]$  N-etildizopropilamin ilave edildi. Sıcak banyoda 5 dakika karıştı metan buharının çıkması için çeker ocağın içinde, sonra 3 saat sıcak ortamda karıştırıldı. Madde çöktü kirli pembesi bir reng oluştu, bir gece buzdolabında dinlendirildikten sonra sözüldü ve DCM ile yıkayarak safsızlıkları giderildi vakumlu desikatörde Susuz megnizyumsülfat ile kurutuldu, erime noktası tayini yapıldı.

Verim (%) : 0,4030 g, % 56,44 tür.

E.N.  $204^{\circ}\text{C}$

FT-IR : Aromatik C-H ( $2943 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  bandları ( $2349\text{-}2711 \text{ cm}^{-1}$ ), C=O bandı ( $1603 \text{ cm}^{-1}$ ), amin NH ve amid NH bandları ( $1141 \text{ cm}^{-1}$ ), C-Cl bandı ( $767 \text{ cm}^{-1}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ : [400 MHz, DMSO] : 8,6(s,CH, 3H), 7,7-7,16(dd,CHNp,21H), 5,8(t,RCONH,3H), 5,1(t,R-NH,3H), 3,5-3,4(t,CH<sub>2</sub>,12H).

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen ürünlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları ekler kısmında verilmiş olup burada sadece karakteristik piklere dair yorumlara yer verilmiştir.

$^1\text{H}$ -NMR. Verilerine bakıldığında benzeri literatürlere uyumlu olduğu görülmektedir 1,3,5-benzen tris karboksil amid yapısındaki C-H aromatikler  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  te sırasıyla 9,1-8,2-8,6 ppm de 3H değerinde singlet olarak görülmüştür.  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  ün C-H bandları yaklaşık ligandlarda 3,4-2,5 ppm de gözlenmiştir.  $L_1$   $\text{CH}_3$  (C-H) bandı spesifik değerlerinde gözlenmemiş, değişik çevrelerdeki  $\text{CH}_2$ (C-H) bandları ise 2,9-3,5 ppm arasında spesifik olarak gözlenmiştir. Sentezin özelliğini oluşturan amid NH bandları  $L_1$  de 5,9 ppm'de  $L_2$  ve  $L_3$  te 5,8-5,9 ppm'de gözlenmiş literatüre ve FT-IR tablosundaki muhtemel değerlerle uyumludur.

$L_1$  ligandında substitue aromatik yapı olmadığı için amid (N-H) değeri 5,9 ppm'e kaymıştır. Sonuç olarak, çalışma verileri literatürlere uyumludur. (Rajakumar ve ark., 2006)

### 5.2. FT-IR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen ligandlar FT-IR spektrumları ekler kısmında verilmiş olup burada sadece karakteristik piklere dair yorumlara yer verilmiştir.

Sentezlenen ligandların FT-IR bandları incelendiğinde yeni ligandların izole edildiği görülmüştür.

$L_1$  de FT-IR bandlarına bakıldığında aromatik CH bandlarının  $2944\text{ cm}^{-1}$  civarında,  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  bandlarının  $2700-2800\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür  $L_1$  deki (ArCONH) amit pikinin gerilme bandları tekli NH bandlarıyla birlikte  $3270\text{ cm}^{-1}$  de orta şiddette görülmüştür eğilme titreşimi ise  $1281\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli olarak görülmektedir amid C=O band ise  $1641\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. Sentezin gerçekleşmesini gösteren  $1281\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli amid bandı olarak yorumlanabilir.

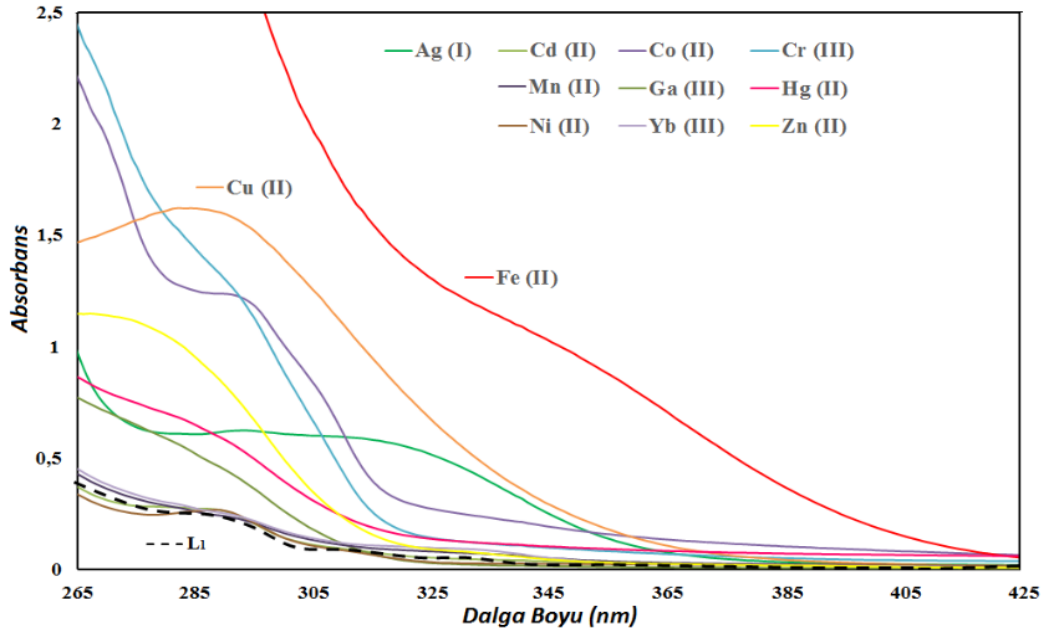
$L_2$  de FT-IR bandlarına bakıldığında, aromatik CH bandları  $3052\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  bandlarının  $2930\text{ cm}^{-1}$  civarında, amid ve primer aminlerin  $3324\text{ cm}^{-1}$  deki CH bandı ile örtüldüğü görülmüştür. Eğilme titreşimlerinin ise amid bandı  $1279$

$\text{cm}^{-1}$  de şiddetli olarak görülmektedir amin bandlarında aynı yerde gözlenmiştir. Amid teki ketonik yapı ( $\text{C}=\text{O}$ )  $1641 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.

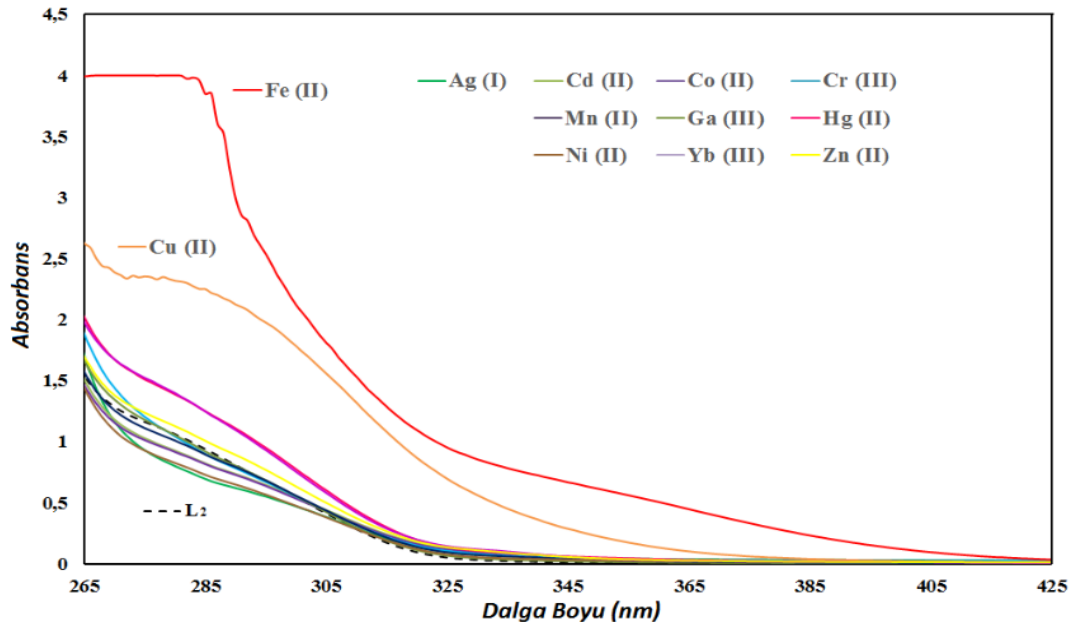
$\text{L}_3$  de FT-IR bandları ise şu şekildedir aromatik CH,  $2943 \text{ cm}^{-1}$  civarında, amit ve NH bandları ile geniş band oluşturmuş.  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  bandları ise  $2349\text{-}2711 \text{ cm}^{-1}$  aralıklarında gözlenmiştir. Sentezlenen maddenin naftil halkalı ve bir miktar safsızlık görüldüğü için bandlardaki şiddet orta şiddette görülmüştür, amidteki  $\text{C}=\text{O}$  bandı  $1603 \text{ cm}^{-1}$  amin NH ve amid NH bandları daha belirgin  $1141 \text{ cm}^{-1}$  de daha şiddetli olarak görülmektedir safsızlığın olduğu  $767 \text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli C-Cl bandı da göstermektedir. Her üç ligandtaki değerler benzeri maddelerin çalışılan literatürlere uygun olduğu görülmüştür (Rajakumar ve ark., 2006).

### 5.3.Sensör Çalışmaları

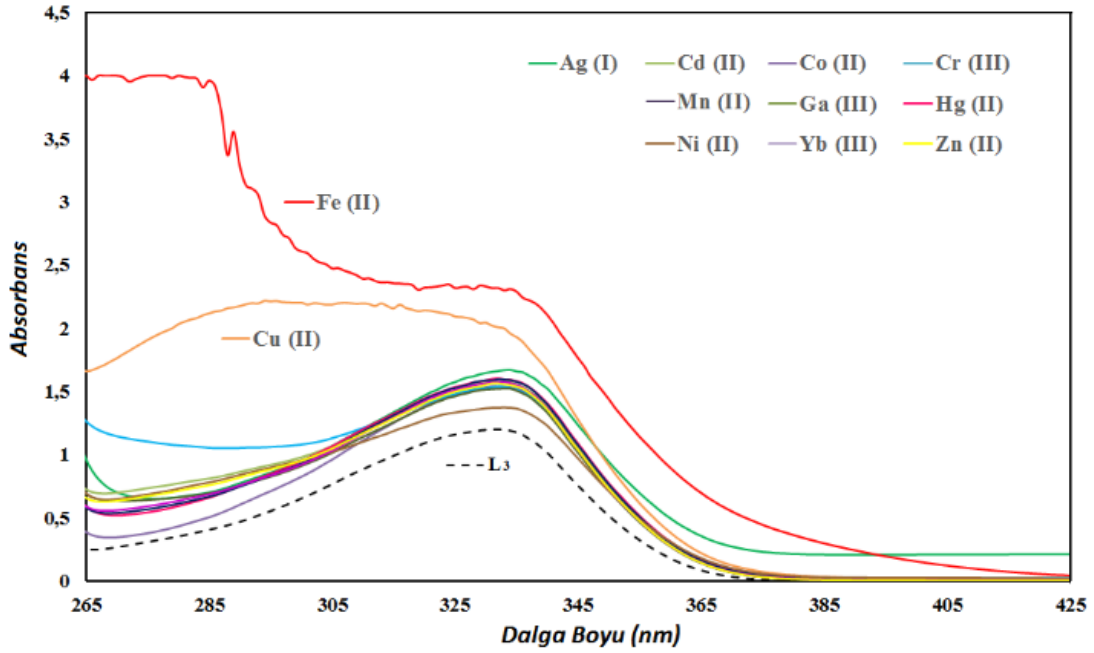
#### 5.3.1. UV-VİS Absorpsiyon Spektroskopisi Çalışmaları



Şekil 5.3.1.: N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının ve katyon hedeflerin absorpsiyon spektrumu ( $1.10^{-4}$  M). Metaller (asitonitril  $10^{-5}$  M) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4}$  M) olarak çözüldü.



Şekil 5.3.2 : N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının ve katyon hedeflerin absorpsiyon spektrumu ( $1.10^{-4}$  M). Metaller (asitonitril  $10^{-5}$  M) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4}$  M) olarak çözüldü.



**Şekil 5.3.3 :** N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen- 1,3,5-trikarboksilamid ligandının ve katyon hedeflerin absorpsiyon spektrumu ( $1.10^{-4}$ M). Metaller (asitonitril  $10^{-5}$  M) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4}$  M) olarak çözüldü.

Absorpsiyon ölçümleri dimetilsulfoksit ortamında  $1.10^{-4}$ M konsantrasyon undaki ligantlar ve metanol ortamında hedef katyonlarla yapılmıştır.

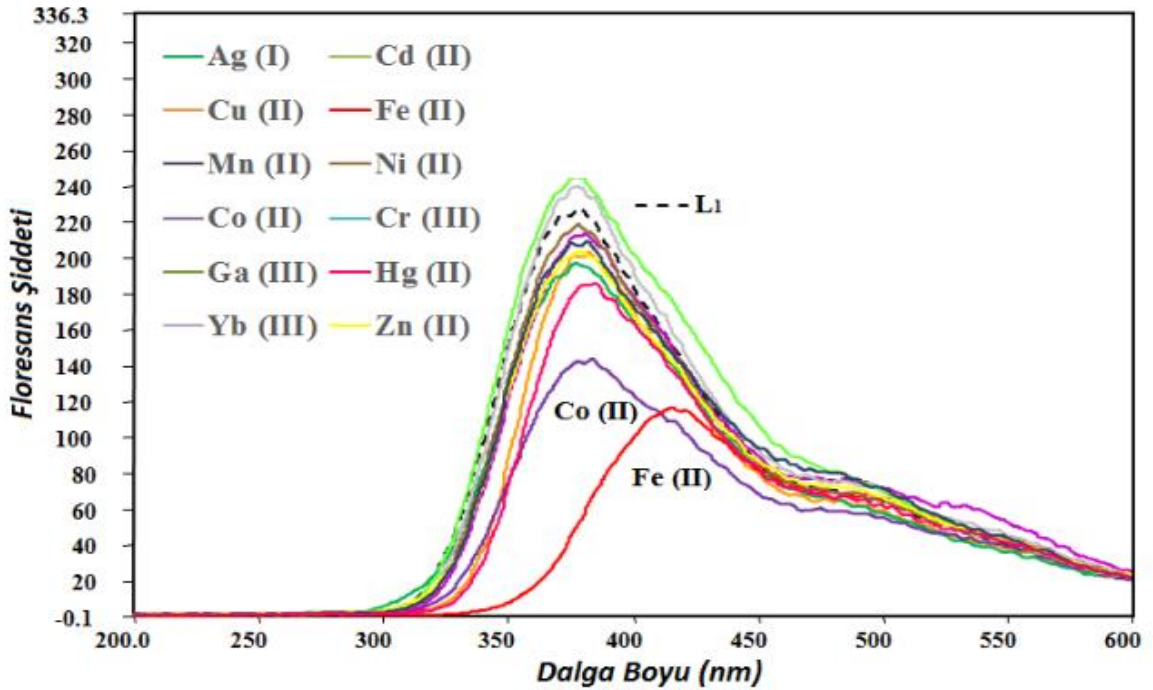
N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyonlarla karşı duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Uv-vis spektrumları incelendiğinde N1,3,5-tris[2-(etil amino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid ligandının 285 nm ve 310 nm’de ikili absorpsiyon bantı gösterdiği bulunmuştur. N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının Fe(II), Cu(II) katyonlarla ilave edilmeleri sonucu absorpsiyon bantlarının spektrumda şiddetleri daha yüksek olduğu ve daha uzun dalga boyuna kaymış ve bu bandlar 345,290 nm’de gözlenmiştir.

N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyonlarla karşı duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Uv-vis spektrumları incelendiğinde N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid 280 nm ve 295 nm’de ikili absorpsiyon bantı gösterdiği bulunmuştur. N1,3,5-tris[2(fenilamino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid ligandının Fe(II), Cu(II) katyonlarla ilave edilmeleri sonucu absorpsiyon bantlarının spektrumda şiddetleri daha yüksek olduğu ve daha uzun

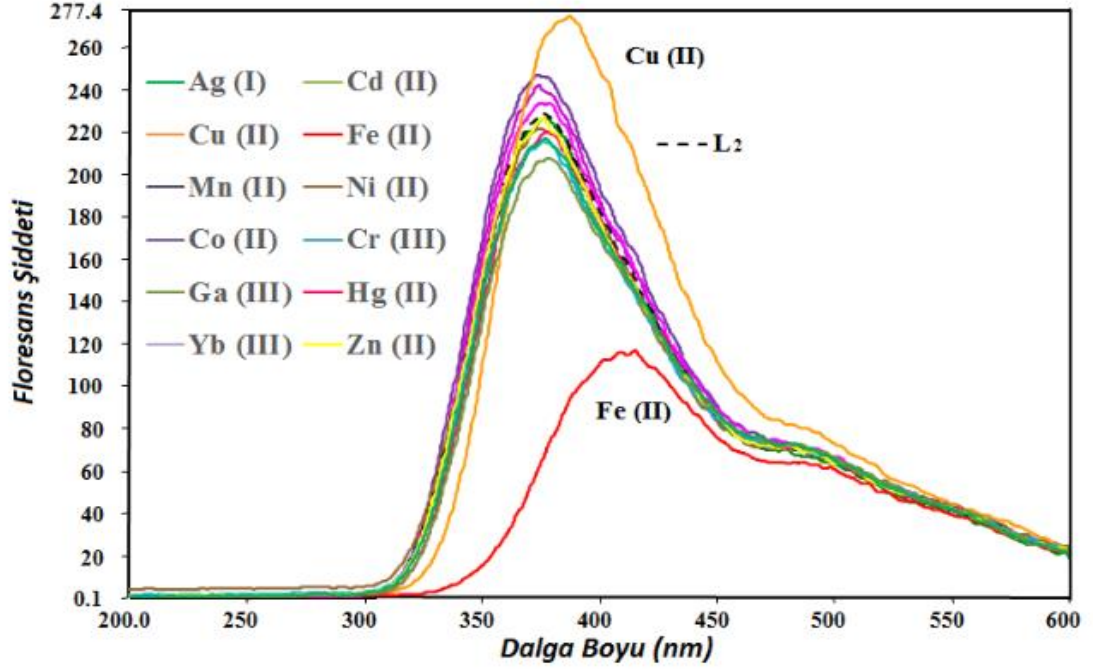
dalga boyuna kaymış ve bu bandlar 355,290 nm’de Fe(II) ve 335-270 nm de Cu(II) gözlenmiştir.

N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyonlarla karşı duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Uv-vis spektrumları incelendiğinde N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzene -1,3,5-trikarboksilamid 335 nm’de tekli absorpsiyon bandı gösterdiği bulunmuştur. N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzene-1,3,5-trikarboksilamid ligandının Fe(II), Cu(II) katyonlarla ilave edilmeleri sonucu absorpsiyon bantlarının spektrumda şiddetleri daha yüksek olduğu ikili absorpsiyon bandı göstermektedir Fe(II) 335-285 nm’de ve Cu(II) 230-295 nm’de gözlenmiştir.

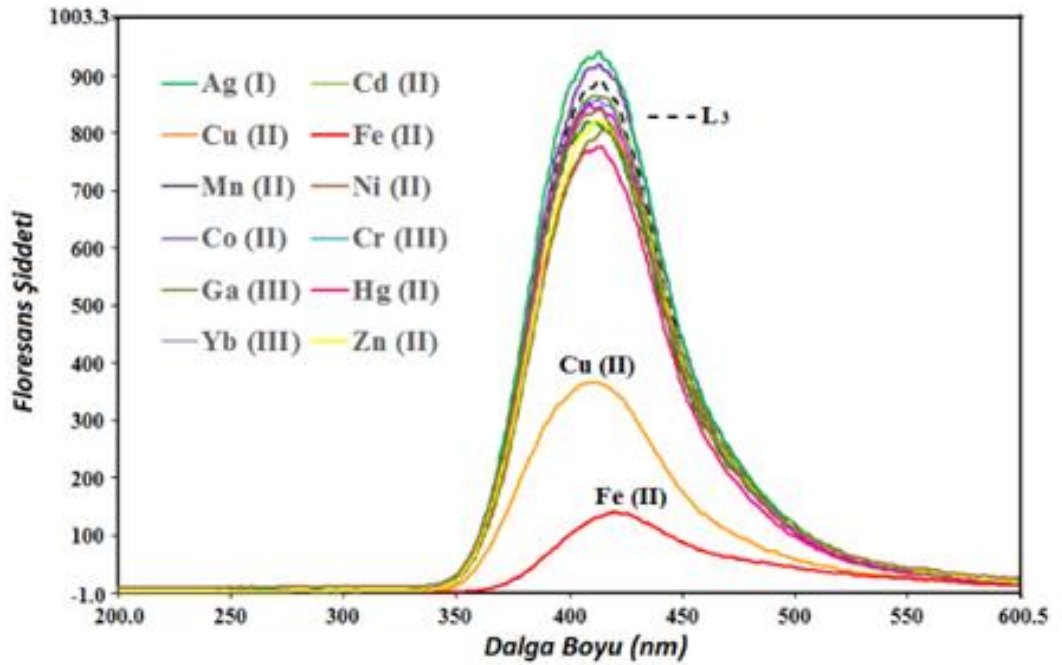
### 5.3.2. Floresans spektroskopi Çalışmaları



**Şekil 5.4.1 :** N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının ve katyon hedeflerin emisyon spektrumu ( $1.10^{-4}$  M). Metaller (asetonitril  $10^{-5}$  M) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4}$  M) olarak çözüldü.



**Şekil 5.4.2:** N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandlarının ve katyon hedeflerin emisyon spektrumu ( $1.10^{-4}M$ ). Metaller (asitonitril  $10^{-5} M$ ) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4} M$ ) olarak çözüldü.



**Şekil 5.4.3 :** N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının ve katyon hedeflerin emisyon spektrumu ( $1.10^{-4}M$ ). Metaller (asitonitril  $10^{-5} M$ ) olarak çözüldü, ligandlar ise (dimetilsulfoksit  $10^{-4} M$ ) olarak çözüldü.

Floresans spektroskopisi ile emisyon ölçümleri  $1.10^{-4}$  M konsantrasyonundaki ligantlar ve hedef katyonlarla yapılmıştır.

N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyon hedeflerle yapılan emisyon ölçümlerindeki uyarılma dalga boyu 270 nm'tir. Emisyon spektromları incelendiğinde (Şekil 5.4.1.) N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Co(II) ve N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Fe(II) 'de maksimum emisyon şiddetlerinin Co(II) 140 ,Fe(II) 120 olduğu, diğer katyonlarla olan maksimum emisyon şiddetlerinin 200-240 te görülmüştür.

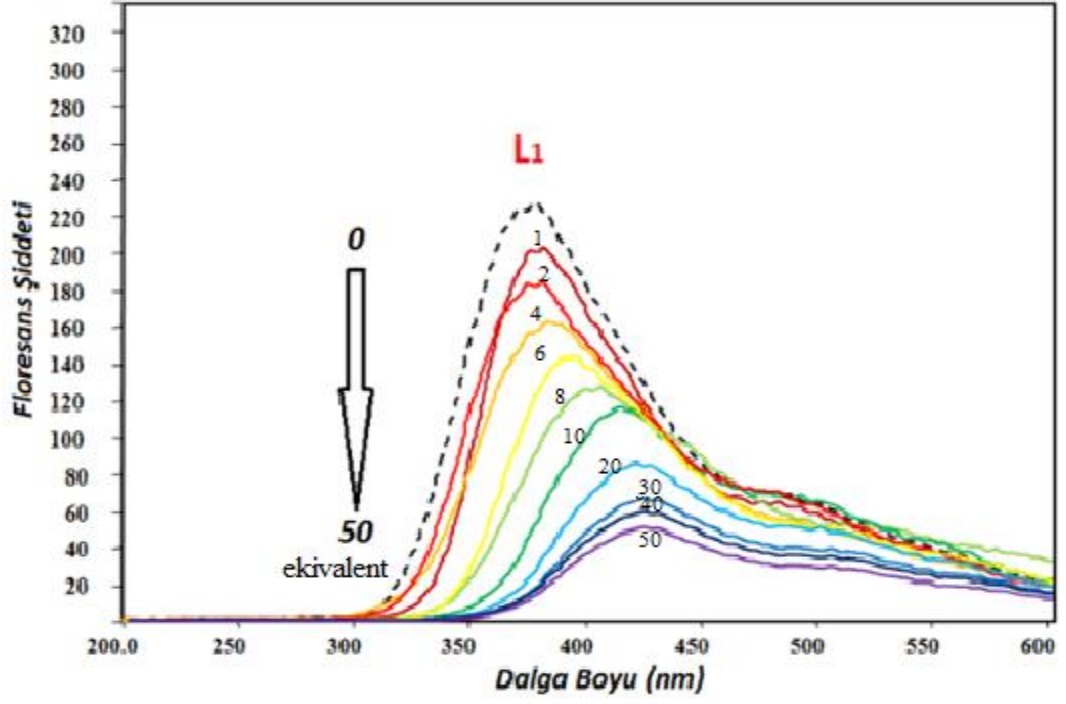
Ligandın diğer katyonlarla floresans özelliği yakın olduğu spekturumdan görülmektedir .Kobalt(II) ve demir(II) metalleri ise floresans şiddetlerinin sönme ve kayması görünmektedir.

N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyon hedeflerle yapılan emisyon ölçümlerindeki uyarılma dalga boyu 270 nm'tir. Emisyon spektromları incelendiğinde (Şekil 5.4.2. ), N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Cu(II) ve N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Fe(II)'de maksimum emisyon şiddetlerinin Cu(II) 280,Fe(II) 120 olduğu, diğer katyonlarla olan maksimum emisyon şiddetlerinin 200-240 te görülmüştü.

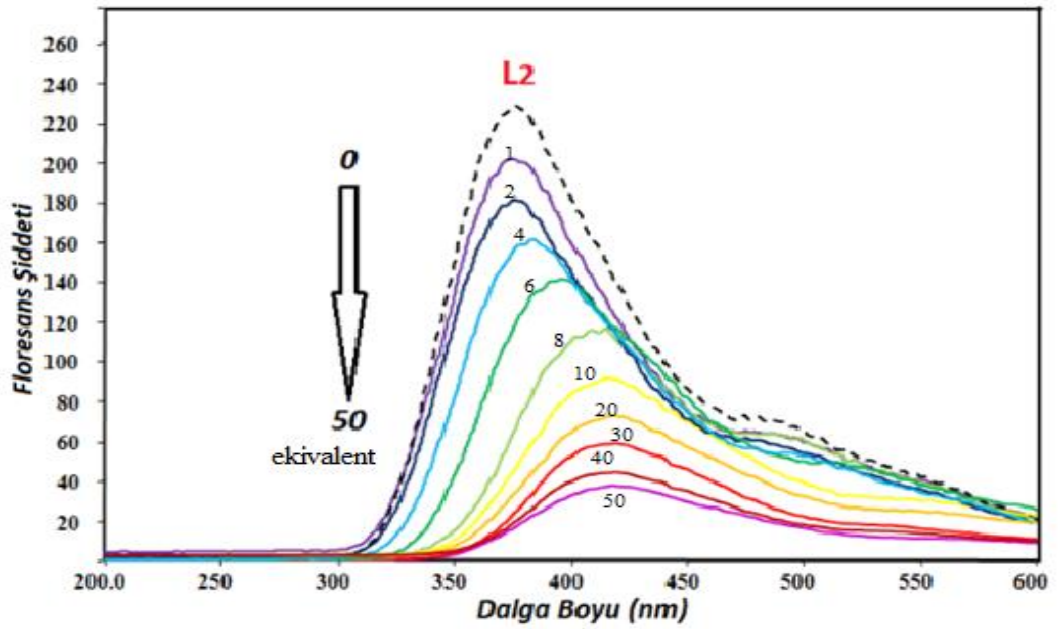
Ligandın diğer katyonlarla floresans özelliği yakın olduğu -spekturumdan görülmektedir. Bakır(II) metalinin floresans özelliği çok şiddetli görünmektedir. Demir(II) metali ise floresans şiddeti sönme ve kayması görünmektedir .

N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandının katyon hedeflerle yapılan emisyon ölçümlerindeki uyarılma dalga boyu 270 nm'tir. Emisyon spektromları incelendiğinde (Şekil 5.4.3. ) , N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Cu(II) ve N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid Fe(II)'de maksimum emisyon şiddetlerinin Cu(II) 350,Fe(II) 150 olduğu , diğer katyonlarla olan maksimum emisyon şiddetlerinin 800-1000 de görülmüştür.

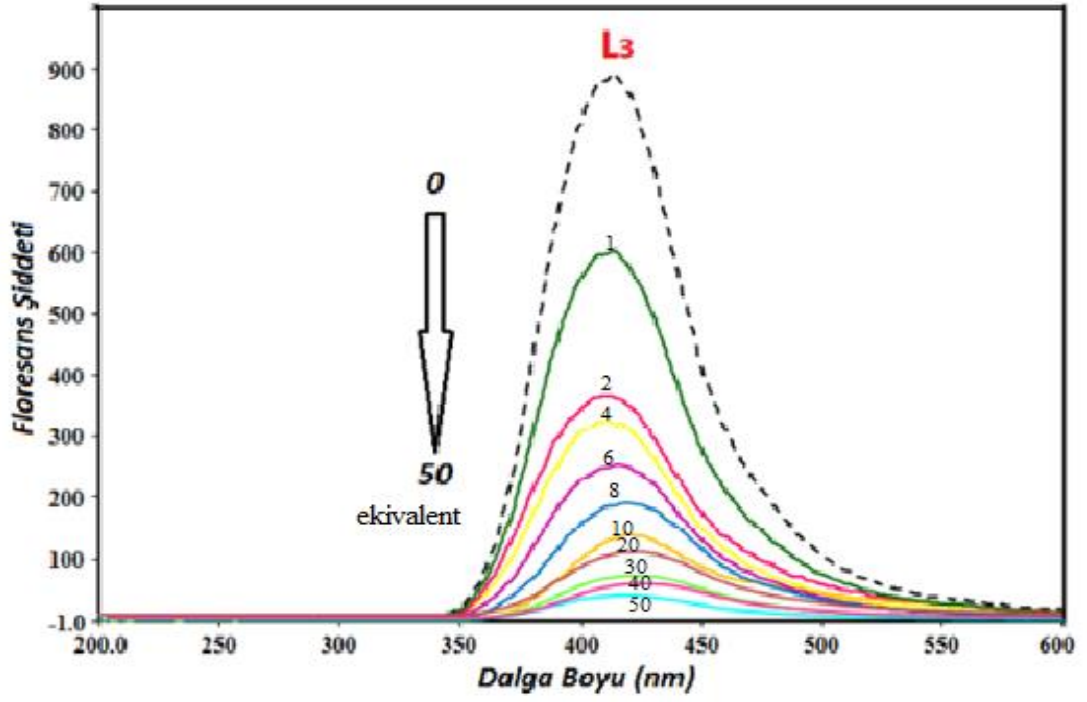
Ligandın diğer katyonlarla floresans özelliği yakın olduğu spekturumdan görülmektedir .Bakır(II) ve demir(II) metalleri ise floresans şiddetlerinin sönme ve kayması görünmektedir.



Şekil 5.4.4 :Fe(II) iyonları konsantrasyon artışı ile L1'nin floresans yoğunluğundaki değişim. Metal konsantrasyonu  $(1,2,4,6,8,10,20,30,40,50) \times 10^{-4}$ M ekivalent alınmıştır.



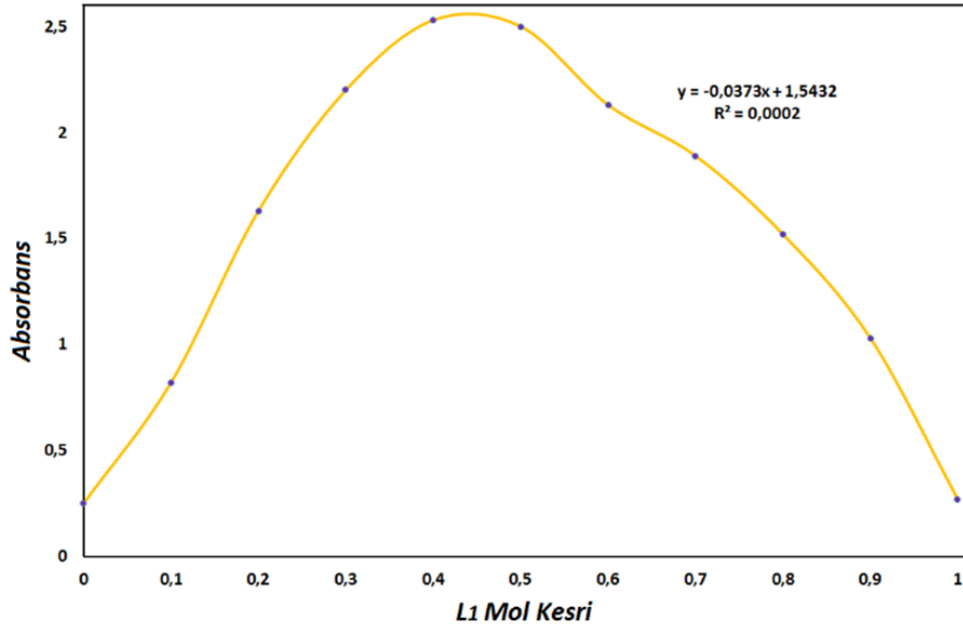
Şekil 5.4.5 :Fe(II) iyonları konsantrasyon artışı ile L2'nin floresans yoğunluğundaki değişim. Metal konsantrasyonu  $(1,2,4,6,8,10,20,30,40,50) \times 10^{-4}$ M ekivalent alınmıştır.



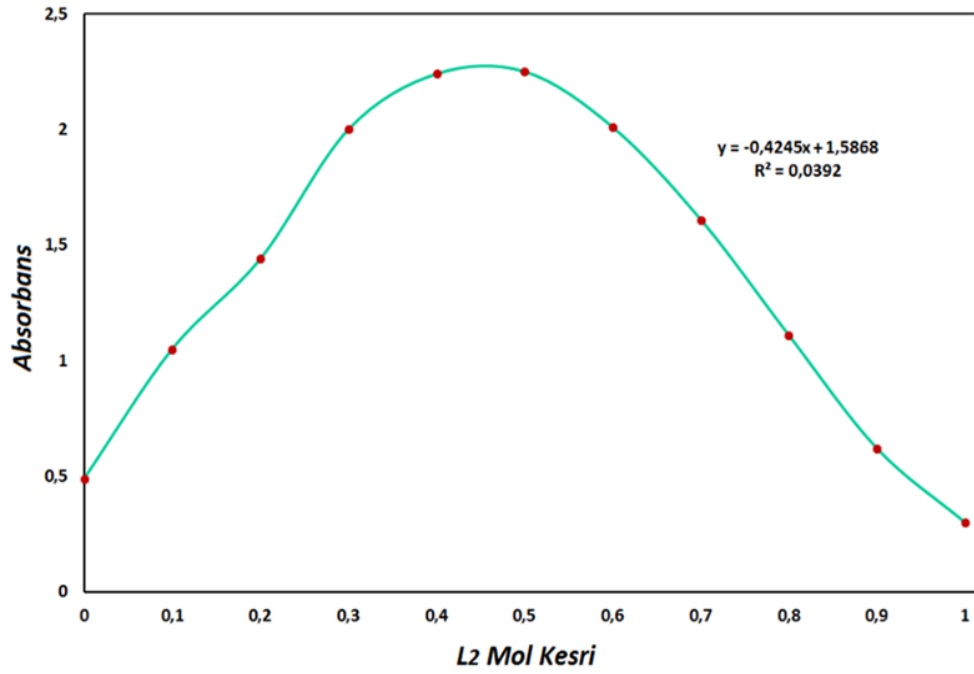
**Şekil 5.4.6 :** Fe(II) iyonları konsantrasyon artışı ile L3'nin floresans yoğunluğundaki değişim. Metal konsantrasyonu (1,2,4,6,8,10,20,30,40,50)  $\times 10^{-4}$  M ekivalent alınmıştır.

Metal iyonunu konsantrasyonun artışına bağlı olarak floresan şiddetinde değişimler incelendiğinde Fe(II) iyonlarının konsantrasyonu artışı ile sönmüleme oranının da arttığı gözlenmiştir.

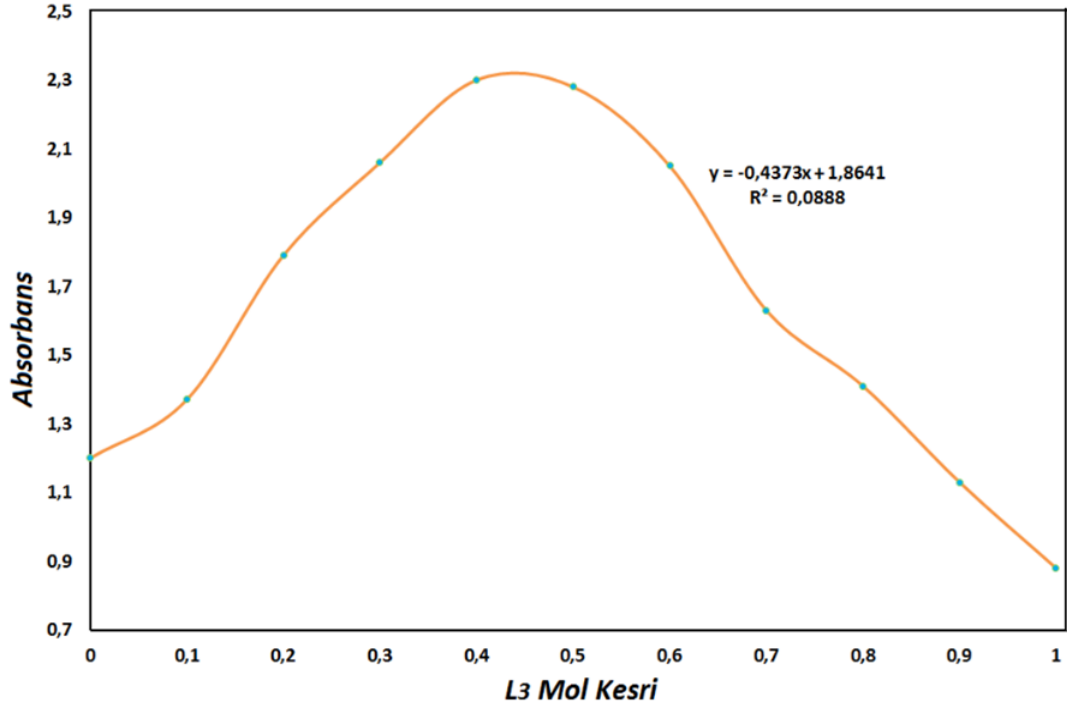
### 5.3.3.Jop Metodu Çalışmaları



Şekil 5.5.1: UV-VİS L1-Fe(II) kompleks stokiyometrisinin Jop metodu ile tayini.



Şekil 5.5.2 : UV-VİS L2-Fe(II) kompleks stokiyometrisinin Jop metodu ile tayini.

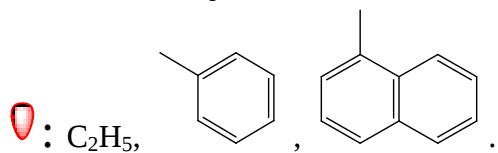
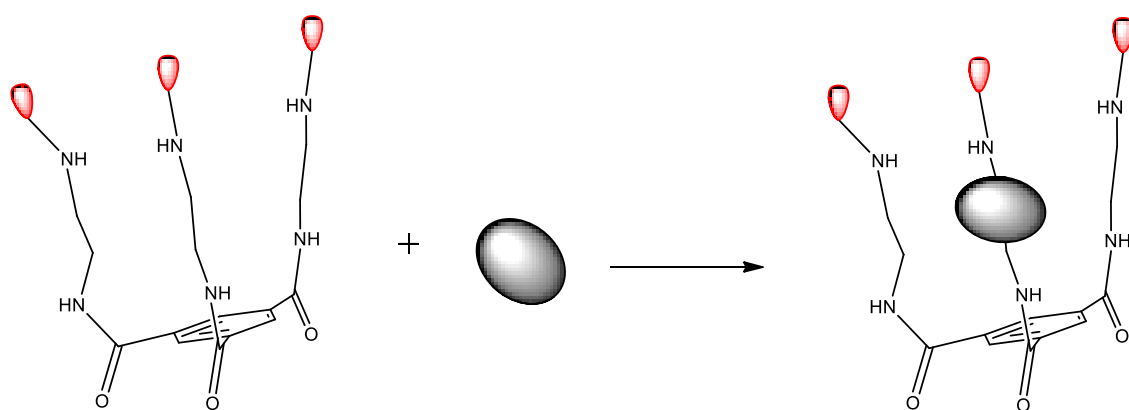


Şekil 5.5.3 : UV-VİS L3-Fe(II) kompleks stokiyometrisinin Jop metodu ile tayini.

Fe(II) iyonuna hassasiyeti tesbit edilen L1 ligandı için kompleks stokiyometrisi için job plot tekniği kullanılmıştır .Bu teknikle beraber L\M oranının 1\1 olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar gösterdi ki ( $1.10^{-4}$ M) konsantrasyonundaki Fe(II) iyonları ligandın üç kolu ile etkileşim halinde olup bu kollar arasında hapsedilmiştir.

Fe(II) iyonuna hassasiyeti tesbit edilen L2 ligandı için kompleks stokiyometrisi için job plot tekniği kullanılmıştır .Bu teknikle beraber L\M oranının 1\1 olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar gösterdi ki ( $1.10^{-4}$ M) konsantrasyonundaki Fe(II) iyonları ligandın üç kolu ile etkileşim halinde olup bu kollar arasında hapsedilmiştir.

Fe(II) iyonuna hassasiyeti tesbit edilen L3 ligandı için kompleks stokiyometrisi için job plot tekniği kullanılmıştır .Bu teknikle beraber L\M oranının 1\1 olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar gösterdi ki ( $1.10^{-4}$  M) konsantrasyonundaki Fe(II) iyonları ligandın üç kolu ile etkileşim halinde olup bu kollar arasında hapsedilmiştir.



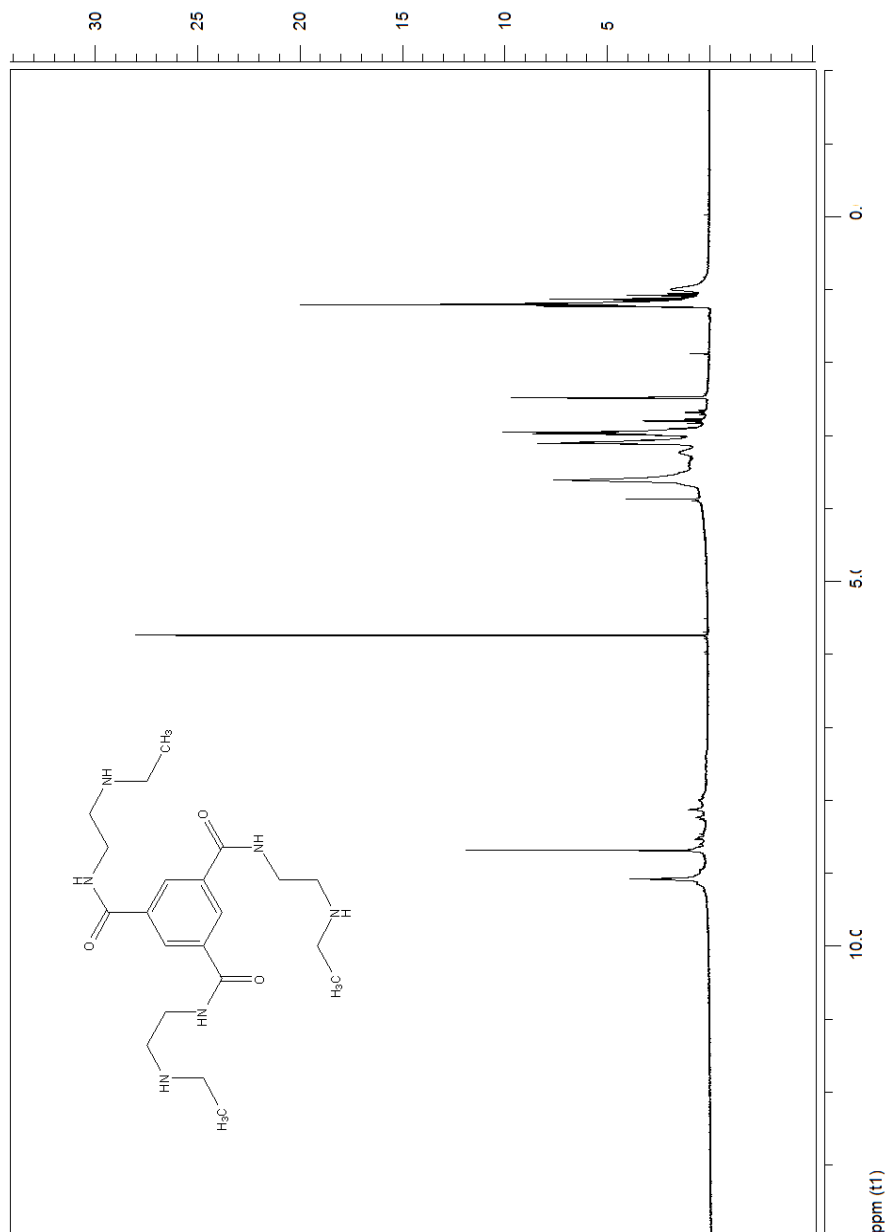
: Metal [Ag(I), Cd(II), Cr(III), Mn(II), Ga(III), Hg(II), Ni(II), Yb(III), Zn(II), Fe(II), Cu(II)].

**L1/** Fe(II), Co(II) metallere hassastır.

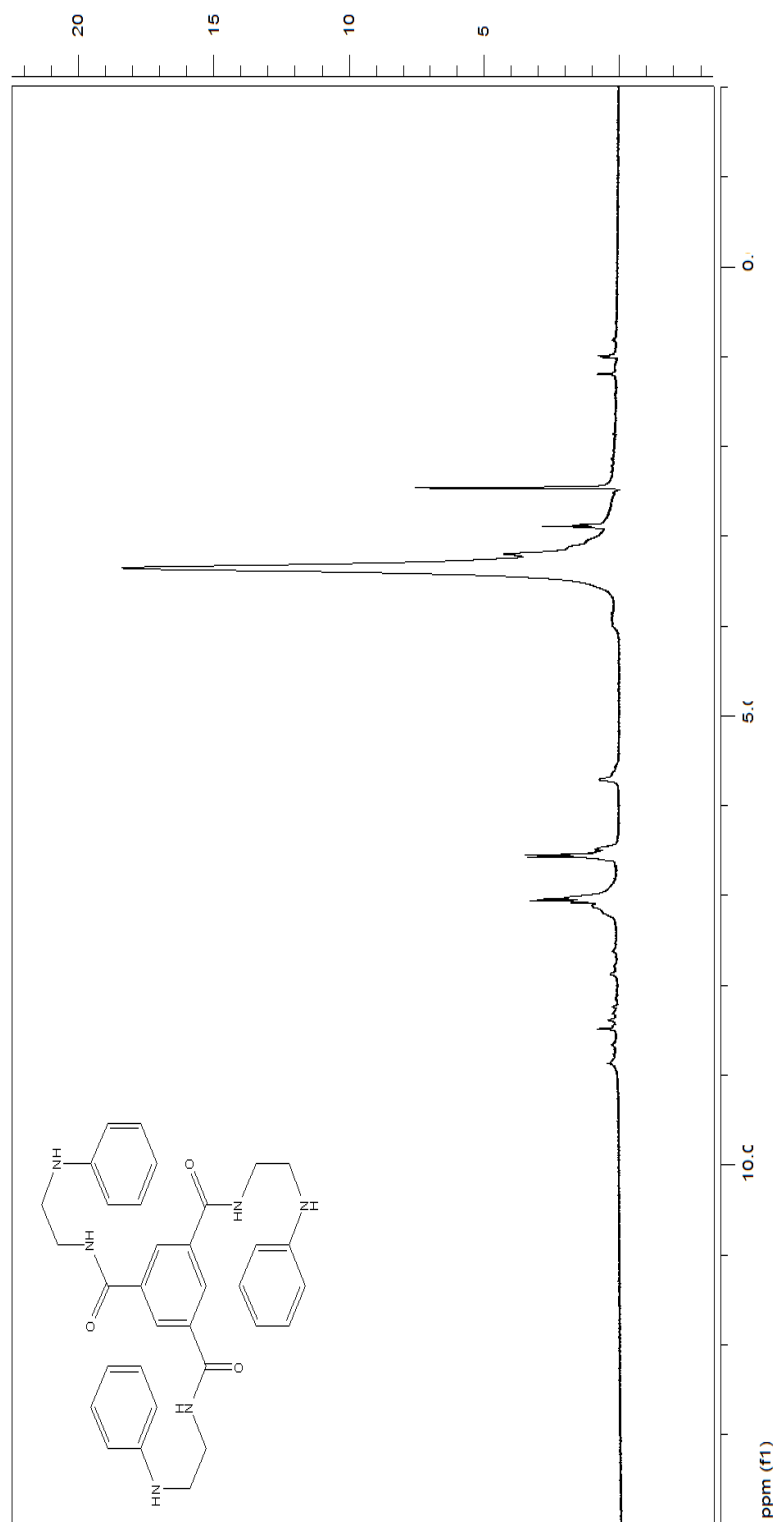
**L2/** Fe(II), Cu(II) metallere hassastır.

**L3/** Fe(II), Cu(II) metallere hassastır

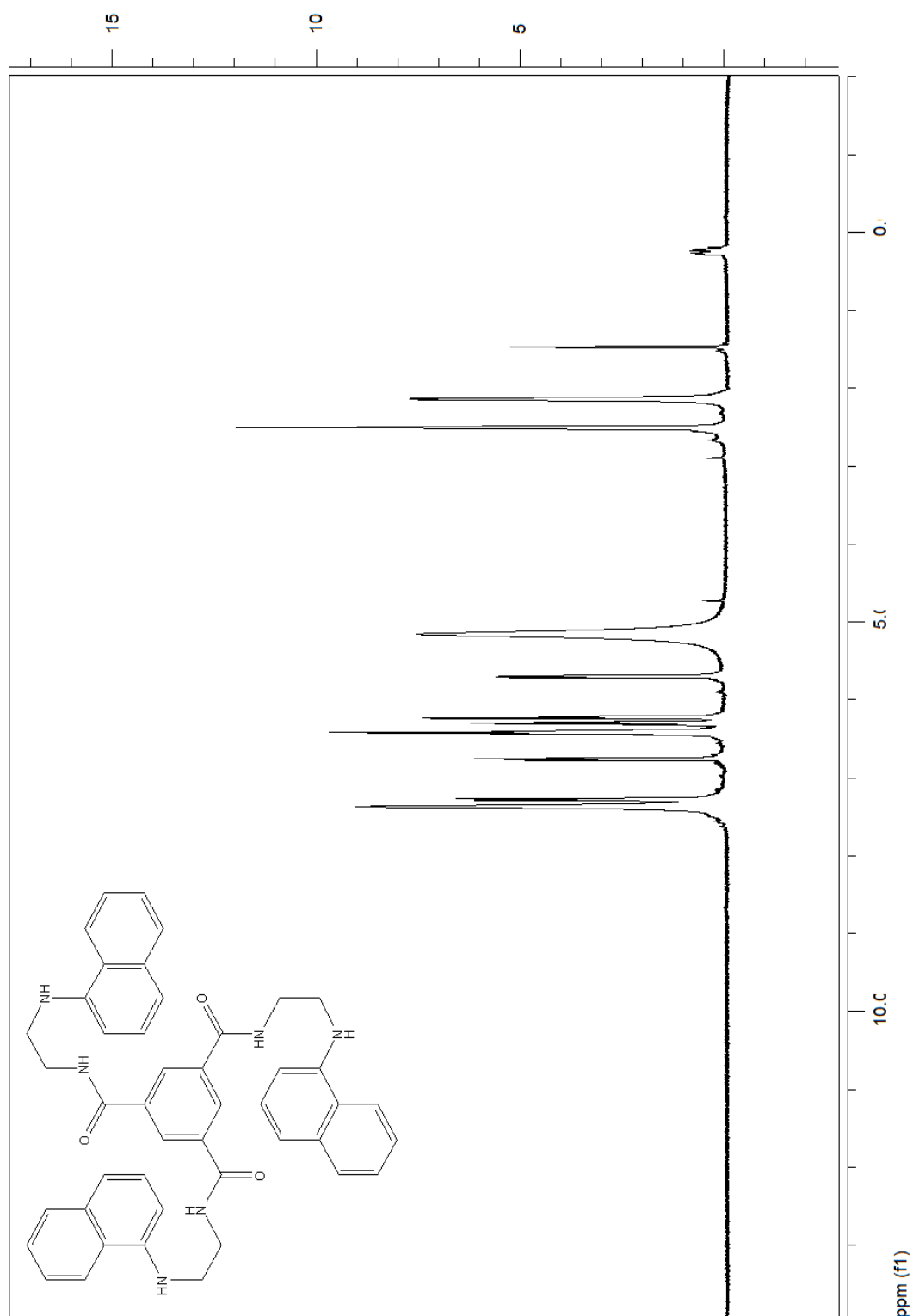
## EKLER

EK-1  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumlar

Spektrum 1 : N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid.

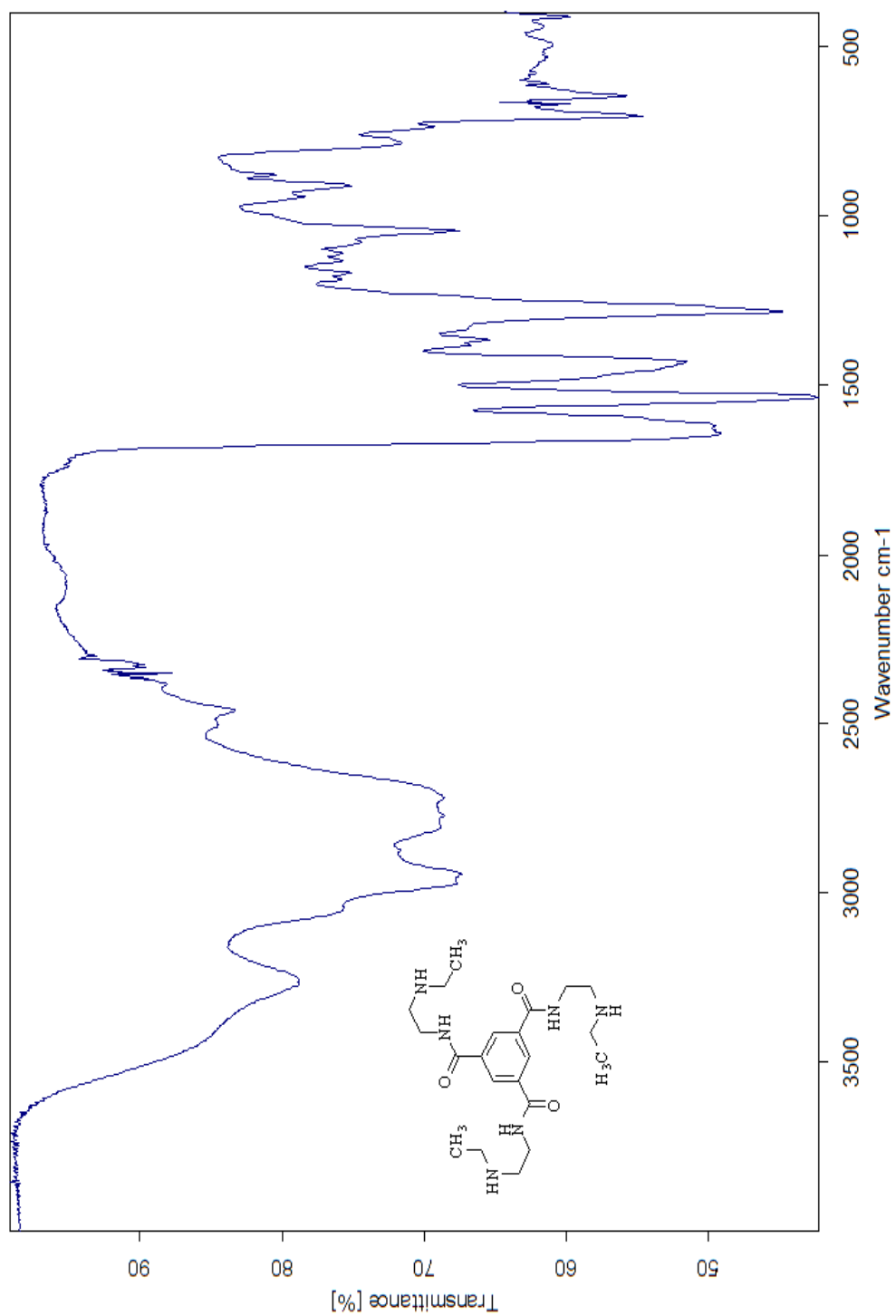


**Spektrum 2 : N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandı.**

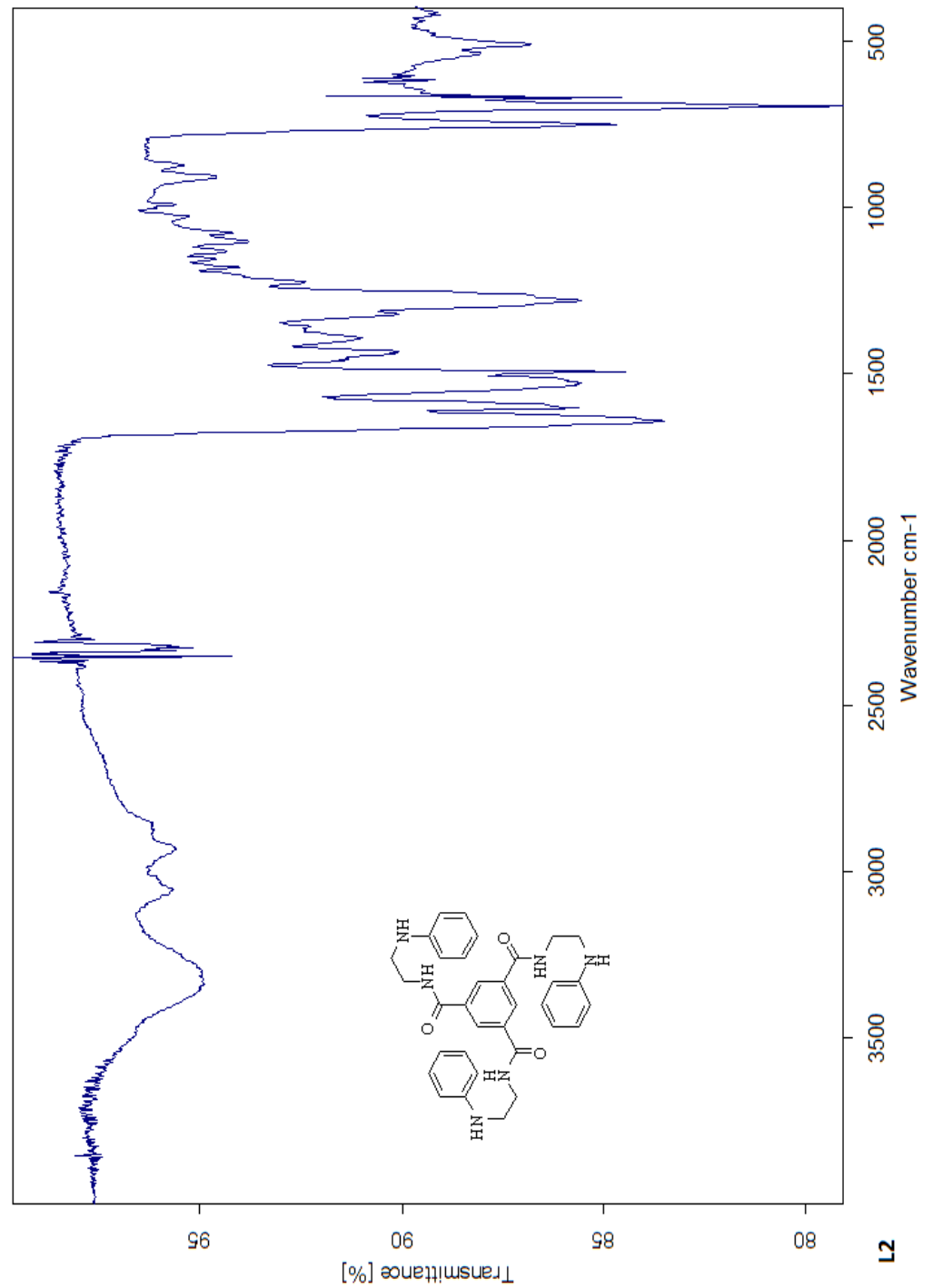


**Spektrum 3: N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5 trikarboksilamid ligand.**

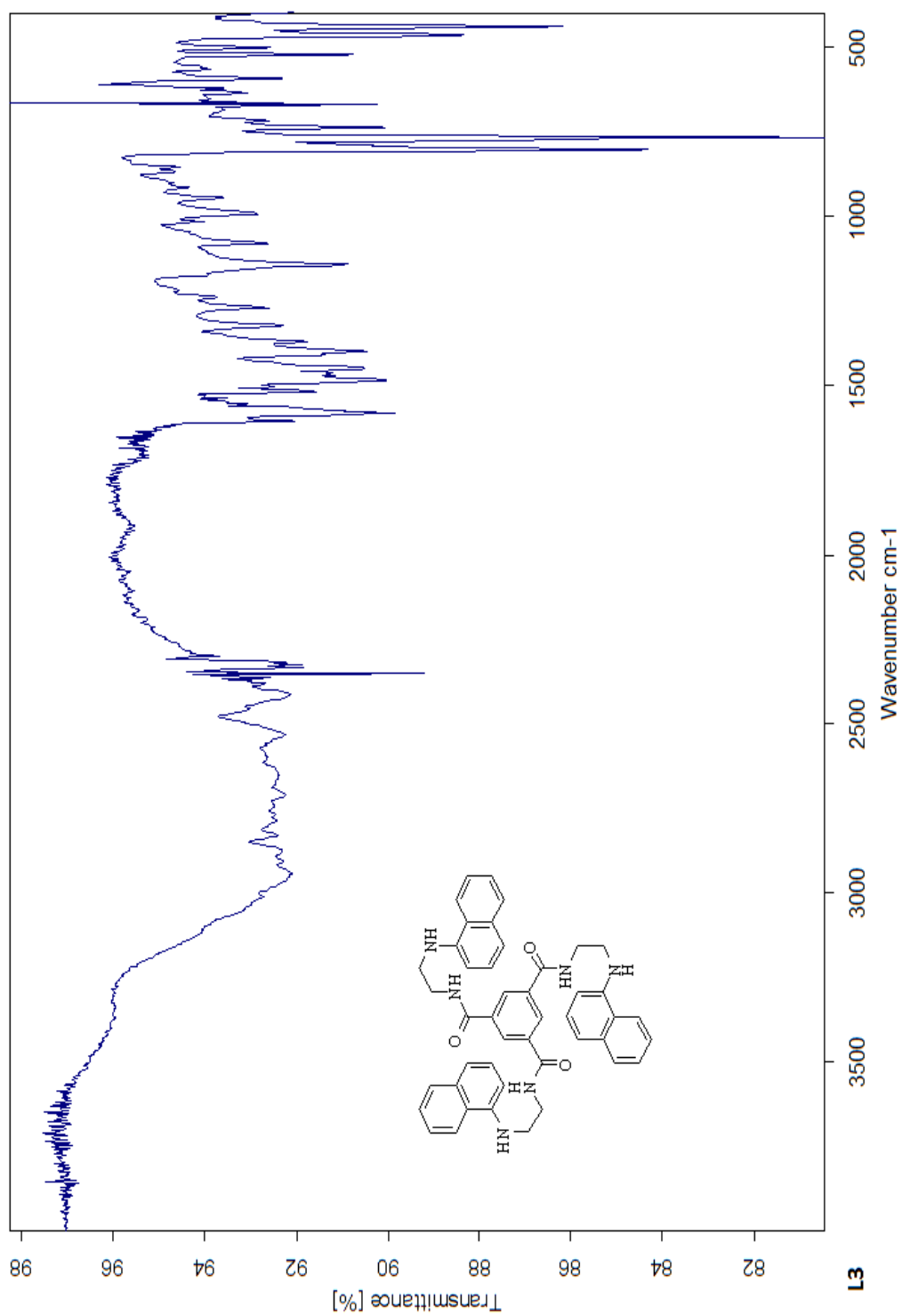
## EK-2 FT-IR Spektrumları



**Spektrum 4 : N1,3,5-tris[2-(etilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandı.**



**Spektrum 5 : N1,3,5-tris[2-(fenilamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandı.**



**Spektrum 6: N1,3,5-tris[2-(naftalin-2-ylamino)etil]benzen-1,3,5-trikarboksilamid ligandı.**

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Delak kamal ali ALI  
**Uyruğu** : IRAK  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : IRAK 1982  
**Telefon** : 05378968994  
**e-mail** : Dilekbeyatli2013@gmail.com

### EĞİTİM

|                 |                                        |              |
|-----------------|----------------------------------------|--------------|
| <b>Derece</b>   | Adı, İlçe, İl                          | Bitirme Yılı |
| Lise :          | Tuz kızlar Lisesi                      | 2000         |
| Üniversite :    | Tikrit Üniversitesi ,IRAK              | 2004         |
| Yüksek Lisans : | Selçuk Üniversitesi , Selçuklu . KONYA | 2017         |

### İŞ DENEYİMLERİ

|            |                  |                |
|------------|------------------|----------------|
| <b>Yıl</b> | <b>Kurum</b>     | <b>Görevi</b>  |
| 2006-2014  | Eğitim bakanlığı | Lise öğretmeni |

**Seminer konu : Bioseramik Malzemeler**

### YABANCI DİLLER

Türkmence  
 Arapca  
 İngilizce

## KAYNAKLAR

- Böhme, F., Kunert, C., Komber, H., Voigt, D., Friedel, P., Khodja, M. ve Wilde, H., 2002, Polymeric and macrocyclic ureas based on meta-substituted aromatic diamines, *Macromolecules*, 35 (11), 4233-4237.
- Catrrall, W. R., 1997, Chemical Sensors, Oxford University Press, Oxford, 71., 1997.
- Clayden, J. ve Greeves, N., 2001, Organic Chemistry, p.
- Diamond, D., 1998, Principles of chemical and biological sensors, Wiley, p.
- Fessenden, R., Logue, M. ve Fessenden, J., 2001, Organik Kimya,(Çev. T. Uyar), Ankara.
- Ghosh, K. ve Masanta, G., 2005, Anthracene-appended pyridine amide: a simple sensor for monocarboxylic acids, *Supramolecular Chemistry*, 17 (4), 331-334.
- Ghosh, K., Saha, I. ve Patra, A., 2009, Design and synthesis of an ortho-phenylenediamine-based open cleft: a selective fluorescent chemosensor for dihydrogen phosphate, *Tetrahedron Letters*, 50 (20), 2392-2397.
- Ghosh, K. ve Saha, I., 2011, A new ortho-phenylenediamine-based cleft for selective sensing of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ATP, *New Journal of Chemistry*, 35 (7), 1397-1402.
- Hart, H., Craine, L.E., Hart, D.J., Hadad, C.M. , 2011, Organik Kimya.  
<http://biyokure.org/molekuler-floresans-spektroskopisi-2/5318/>.  
<http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/>.
- Kemnitz, C. R. ve Loewen, M. J., 2007, “Amide Resonance” Correlates with a Breadth of C–N Rotation Barriers, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (9), 2521-2528.
- Kuduk, S. D., Ng, C., Feng, D.-M., Wai, J. M.-C., Chang, R. S., Harrell, C. M., Murphy, K. L., Ransom, R. W., Reiss, D. ve Ivarsson, M., 2004, 2, 3-Diaminopyridine bradykinin B1 receptor antagonists, *Journal of medicinal chemistry*, 47 (26), 6439-6442.
- Lee, C. M. ve Kumler, W., 1962, The Dipole Moment and Structure of the Imide Group. III. Straight Chain Imides> N--H... O [UNK] C< Hydrogen Bonding and a Case of O [UNK] C--H... O [UNK] C< Hydrogen Bonding, *Journal of the American Chemical Society*, 84 (4), 571-578.
- Ma, Y., Wang, F., Kambam, S. ve Chen, X., 2013, A quinoline-based fluorescent chemosensor for distinguishing cadmium from zinc ions using cysteine as an auxiliary reagent, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 1116-1122.
- Ma, Y., Chen, H., Wang, F., Kambam, S., Wang, Y., Mao, C. ve Chen, X., 2014, A highly sensitive and selective ratiometric fluorescent sensor for Zn<sup>2+</sup> ion based on ICT and FRET, *Dyes and Pigments*, 102, 301-307.
- Na, Y. J., Choi, Y. W., You, G. R. ve Kim, C., 2016, A novel selective colorimetric chemosensor for cobalt ions in a near perfect aqueous solution, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223, 234-240.
- Okay, G. ve Yıldırım, Y., 2002, Organik Kimya, p.
- Oskay E. Organik Kimya, B., Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara ve 1983, 1983.
- Rajakumar, P., Rasheed, A. M. A., Balu, P. ve Murugesan, K., 2006, Synthesis, characterization, and anti-bacterial efficacy of some novel cyclophane amide, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14 (22), 7458-7467.
- Rogers, K. R. ve Mascini, M., 1998, Biosensors for field analytical monitoring, *Field Analytical Chemistry & Technology*, 2 (6), 317-331.
- Samsoniya, S. A., Trapaidze, M., Kuprashvili, N., Zurabishvili, D. ve Suvorov, N., 1998, Pyrroloindoles. 17. Synthesis and condensation reactions of benzo [e]

- pyrrolo [3, 2-g] indole-2, 9-dicarboxylic acid dichloride, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 34 (7), 816-821.
- Shockravi, A., Chaloosi, M., Rostami, E., Heidaryan, D., Shirzadmehr, A., Fattahi, H. ve Khoshsafar, H., 2007, Modified BINOL podands: synthesis of dinaphthosulfide podands and their application in spectrophotometric determination of toxic metals, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182 (9), 2115-2123.
- Solomons, G., Fryhle C, *Organic Chemistry Seventh Edition* John ve Wiley&Sons.Inc USA, 1998.
- Taylor, R. F. ve Schultz, J. S., 1996, *Handbook of chemical and biological sensors*, CRC Press, p.
- Turner, A., Karube, I. ve Wilson, G. S., 1987, *Biosensors: fundamentals and applications*, Oxford University Press, p.
- Tüzün, C., 1999, *Organik reaksiyon mekanizmaları*, Palme Yayın Dağıtım, p.
- Wangner, G., and G. G. Guibault, eds. 1994. *Food Biosensor Analysis*. New York, NY: Marcel Dekker., 1994.
- Zhou, X., Li, P., Shi, Z., Tang, X., Chen, C. ve Liu, W., 2012, A highly selective fluorescent sensor for distinguishing cadmium from zinc ions based on a quinoline platform, *Inorganic chemistry*, 51 (17), 9226-9231.
- Zhou, X., Yan, W., Zhao, T., Tian, Z. ve Wu, X., 2013, Rhodamine based derivative and its zinc complex: synthesis and recognition behavior toward Hg (II), *Tetrahedron*, 69 (46), 9535-9539.