



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

YENİ RODANİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE
SENSÖR UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur Cem ALTUNOLUK

Danışman: Doç. Dr. Oğuz ÖZBEK

TOKAT- 2025

ETİK SÖZLEŐME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Oğuz ÖZBEK danışmanlığında hazırlamıŐ olduğum “Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Sentezi, Karakterizasyonu, Biyolojik Özellikleri ve Sensör Uygulamaları” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

05/08/2025

Onur Cem ALTUNOLUK





Bu çalışma;

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1002-Hızlı Destek Programı (Proje Numarası: 124Z600) ve Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB) 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ KABUL VE ONAY

Onur Cem ALTUNOLUK tarafından hazırlanan “**Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Sentezi, Karakterizasyonu, Biyolojik Özellikleri ve Sensör Uygulamaları**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 5 Ağustos 2025 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim dalında da Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvanı, Adı Soyadı)

İmzası

Üye (Başkan):

Üye (Danışman):

Üye:

ONAY

---/---/---

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Hayatımda aldığım en önemli kararlardan biri olan akademik kariyerimde öncülük edip beni destekleyen, motivasyonumu korumak için çalışmalarını ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman her koşulda yanımda olan, akademik katkılarıyla ufkumu açıp bana yol gösteren, hayatımda sadece hoca rolünü değil aynı zamanda abi rolünü de üslenip bana sahip çıkan, ahlaki ve insani özelliklerinin yanı sıra başarılarının da örnek aldığım, hayatımın bundan sonraki her alanında yanımda olmasından büyük mutluluk duyacağım çok kıymetli danışman hocam, Doç. Dr. Oğuz ÖZBEK'e

Tez çalışmalarım sırasındaki destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam, Prof. Dr. Ömer İŞILDAK'a, çalışmalarım sırasında bilgilerini, tecrübelerini ve deneyimlerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocalarım; Dr. Öğr. Üyesi Çağlar BERKEL ve Doç. Dr. Erbay KALAY'a,

Laboratuvar çalışmalarımıdaki yardım ve desteklerinden dolayı laboratuvar çalışma arkadaşlarıma,

Her daim her koşulda beni destekleyen, en zorlu süreçlerde yanımda olup beni tekrar ayağa kaldıran, bana sadece anne babalık değil yeri geldiğinde yola arkadaşlığı yapan ve bugünlere gelmemdeki en büyük desteği sağlayan aileme,

Bu tez çalışmasını 124Z600 numaralı proje ile destekleyen sırasında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1002-Hızlı Destek Programına ve Yüksek Lisans öğrenimim sırasında 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında burs desteği sağlayan TÜBİTAK BİDEB'e

Sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım...

Onur Cem ALTUNOLUK

ÖZET

YENİ RODANİN TÜREVİ MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE SENSÖR UYGULAMALARI

Altunoluk, Onur Cem
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Oğuz ÖZBEK
Ağustos 2025, 98 SAYFA

Bu çalışmada, altı farklı yeni rodanın türevi molekülün (**4a-d**, **5a-b**) sentezi, karakterizasyonu, anti-mikrobiyal aktivitesi ve potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak kullanımı araştırıldı. Bu amaçla, yeni sentezlenen rodanın türevi moleküllerin karakterizasyonu spektroskopik yöntemler (^1H -, ^{13}C -NMR ve FT-IR) ile gerçekleştirildikten sonra, tümüyle katı hal kontak PVC membran potansiyometrik sensörler hazırlandı. Sentezlenen yeni rodanın türevi bileşiklerin iyonofor olarak kullanıldığı sensörler bakır(II), kadmiyum(II) ve baryum(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergiledi. Geliştirilen bakır(II)-, kadmiyum(II)- ve baryum(II)-seçici sensörlerin doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-7}$ M olarak belirlendi. Bu sensörlerin tayin limitleri ise sırasıyla, $2,56 \times 10^{-6}$ M, $7,66 \times 10^{-7}$ M ve $9,77 \times 10^{-8}$ M olarak hesaplandı. Ayrıca, geliştirilen bakır(II)-, kadmiyum(II)- ve baryum(II)-seçici sensörler Nernstian davranış, hızlı cevap zamanı, iyi tekrarlanabilirlik ve geniş pH çalışma aralığına sahiptir. Hazırlanan sensörlerin yüzey morfolojileri SEM/EDX tekniği ile araştırıldı. Geliştirilen sensörler çeşitli çevresel su örneklerinde uygulandı ve sonuçlar AAS ile kıyaslandı. Elde edilen sonuçlara göre iki metot birbiri ile uyum içindeydi ve geliştirilen sensörler oldukça yüksek geri kazanımlarla analit iyonlarını belirleyebildi. Ayrıca, sentezlenen moleküllerin anti-mikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon tekniğine göre değerlendirildi ve sentezlenen moleküllerden bazılarının orta dereceli antimikrobiyal etkiye sahip olduğu belirlendi. Sonuç olarak, yeni sentezlenen rodanın türevi moleküller (**4a-d**, **5a-b**) sensör materyali olarak kullanılabilir ve biyolojik öneme sahip moleküller olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Rodanın, Sentez, Sensör, Potansiyometri, İyon Seçici Elektrot, Anti-Mikrobiyal Aktivite

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, BIOLOGICAL PROPERTIES AND SENSOR APPLICATIONS OF NOVEL RHODANINE DERIVATIVE MOLECULES

Altunoluk, Onur Cem
Master's Thesis, Department of Chemistry
Advisor: Doç. Dr. Oğuz ÖZBEK
August 2025, 98 pages

In this thesis, the synthesis, characterization, anti-microbial activity and ionophore potential in potentiometric sensors of six different novel rhodanine derivative molecules (**4a–d**, **5a–b**) were investigated. For this purpose, following the characterization of newly synthesized rhodanine derivative molecules by spectroscopic methods (^1H -, ^{13}C -NMR and FT-IR), all-solid-state contact PVC membrane potentiometric sensors were prepared. The sensors developed using the newly synthesized rhodanine derivative compounds as ionophores exhibited high selectivity towards copper(II), cadmium(II) and barium(II) ions. The linear working ranges of the developed copper(II)-, cadmium(II)- and barium(II)-selective sensors were determined as 1.0×10^{-1} – 1.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-1} – 1.0×10^{-6} M and 1.0×10^{-1} – 1.0×10^{-7} M, respectively. The detection limits of these sensors were calculated as 2.56×10^{-6} M, 7.66×10^{-7} M and 9.77×10^{-8} M, respectively. In addition, the developed copper(II)-, cadmium(II)-, and barium(II)-selective sensors have Nernstian behavior, fast response time, good reproducibility, and wide pH working range. The surface morphologies of the prepared sensors were investigated by SEM/EDX technique. The developed sensors were applied in various environmental water samples, and the results obtained were compared with AAS. According to these data, the two methods were found to be in good agreement with each other, and the developed sensors were able to determine the analyte ions with very high recoveries. Besides, antimicrobial activities of the synthesized molecules were evaluated using the disk diffusion technique, and some of the synthesized molecules were found to have moderate antimicrobial activity. In conclusion, the newly synthesized rhodanine derivative molecules (**4a–d**, **5a–b**) can be used as sensor materials and can be considered to be biologically important molecules.

Keywords: Rhodanine, Synthesis, Sensor, Potentiometry, Ion Selective Electrode, Anti-Microbial Activity

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Rodaninlerin Sentezi	5
2.2. Rodaninlerin Sensör Özellikleri.....	15
2.3. Potansiyometrik Sensörler	20
2.4. İyon Seçici Elektrotlar	21
2.4.1. Referans elektrotlar	23
2.5. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri.....	25
2.5.1. Doğrusal çalışma aralığı.....	25
2.5.2. Tayin limiti.....	26
2.5.3. Cevap zamanı	26
2.5.4. pH çalışma aralığı	28
2.5.5. Seçicilik.....	29
2.5.6. Tekrarlanabilirlik.....	30
2.5.7. Kullanım ömrü	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal	32
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	32
3.1.2. Kullanılan cihazlar	33
3.2. Metot	34
3.2.1. Açıl aldehitlerin sentezi (2).....	34

3.2.2. Hedef bileşiklerin (4a–4d) sentezi için genel prosedür.....	34
3.2.3. 2-Formilfenoksi asetik asit türevlerinin sentezi (3).....	34
3.2.4. Hedef bileşiklerin (5a–5b) sentezi için genel prosedür.....	35
3.2.5. PVC membran iyon seçici sensörlerin hazırlanması.....	37
3.2.6. Potansiyel ölçümleri.....	38
3.2.7. Standart çözeltilerin hazırlanması.....	39
3.2.8. Biyolojik aktivite testleri.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Sentezlenen Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Karakterizasyonu.....	40
4.2. Sentezlenen Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	41
4.3. Sentezlenen Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Potansiyometrik Sensörlerde İyonofor Olarak Kullanımı.....	43
4.4. Tekrarlanabilirlik.....	52
4.5. Cevap Zamanı.....	55
4.6. Seçicilik.....	56
4.7. pH Çalışma Aralığı.....	60
4.8. Kullanım Ömrü.....	61
4.9. Analitik Uygulamalar.....	62
4.9.1. Potansiyometrik titrasyon.....	62
4.9.2. Gerçek numune uygulamaları.....	63
4.10. Hazırlanan Sensörlerin Yüzey Analizleri.....	65
4.11. Karşılaştırma Çalışması.....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	76
6. KAYNAKLAR.....	79
7. EKLER.....	86
8. ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
a_A	Ana İyon Aktivitesi
a_A'	Bozucu Türün Aktivitesi
a_B	Bozucu Türün Aktivitesi
E	İndikatör Elektrot Potansiyeli
E^0	Standart Elektrot Potansiyeli
E_A	Ana İyon Çözeltisinin Potansiyeli
E_B	Bozucu Türün Çözeltisinin Potansiyeli
F	Faraday Sabiti
$K_{A,B}^{pot}$	Seçicilik Katsayısı
n	Alınıp Verilen Elektron Sayısı
R	İdeal Gaz Sabiti
R^2	Belirleme Katsayısı
S	Elektrodun Doğrusal Potansiyometrik Cevabının Eğimi
T	Mutlak Sıcaklık
t_{95}	Denge Potansiyelinin %95'ine Ulaşılması İçin Geçen Süre
V_s	Eklenen Standart Çözeltinin Hacmi
V_x	Analiz Edilen Çözeltinin Hacmi
Z_A	Ana İyon Yüğü
Z_B	Bozucu Türün Yüğü
$\Delta E/\Delta t$	Birim Zamanda Elektrot Potansiyelinde Meydana Gelen Değişim

Kısaltmalar	Açıklamalar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
Ag/AgCl	Gümüş Gümüş Klorür
SCE	Doymun Kalomel Elektrot
¹ H-NMR	¹ H-Nükleer Manyetik Rezonans
¹³ C-NMR	¹³ C-Nükleer Manyetik Rezonans
DBF	Dibütilftalat
BEHS	Bis(2-etilhekzil)sebakat
DEHA	Bis(2-etilhekzil)adipat
<i>o</i> -NFOE	<i>o</i> -nitrofeniloktiletler
DOPP	Dioktil ftalat
DEHP	di-(2-etilhekzil) ftalat
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSE	İyon Seçici Elektrot
KT _p CIPB	Potasyum tetrakis(p-klorofenil)borat
PVC	Poli(vinil klorür)
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EDTA	Etilendiamintetraasetik Asit
DCM	Diklorometan

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Referans elektrotlar ve yarı hücre şemaları	24
Çizelge 4.1. Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküller ile hazırlanan PVC membran sensörler ve potansiyometrik performans özellikleri	46
Çizelge 4.2. Sensör 4 ve 12'nin farklı konsantrasyondaki bakır(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları.....	53
Çizelge 4.3. Sensör 18 ve 26'nin farklı konsantrasyondaki baryum(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları.....	54
Çizelge 4.4. Sensör 44 ve 56'nın farklı konsantrasyondaki kadmiyum(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları.....	54
Çizelge 4.5. Sensör 4 ve 12'nin potansiyometrik seçicilik katsayıları	58
Çizelge 4.6. Sensör 18 ve 26'nın potansiyometrik seçicilik katsayıları	59
Çizelge 4.7. Sensör 44 ve 56'nın potansiyometrik seçicilik katsayıları	59
Çizelge 4.8. Gerçek örneklerde geliştirilen sensörlerinin uygulamaları.....	64
Çizelge 4.9. Geliştirilen bakır(II)–seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.....	73
Çizelge 4.10. Geliştirilen baryum(II)–seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.....	74
Çizelge 4.11. Geliştirilen kadmiyum(II)–seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.....	75

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Rodaninin kimyasal yapısı (1).....	1
Şekil 1.2. Bazı glitazonlar ve epalrestat'ın yapısı	2
Şekil 1.3. Sentezlenen rodanin türevleri	4
Şekil 2.1. Rodanin çekirdeği sentez yöntemleri	5
Şekil 2.2. Ditiyokarbamat yöntemi ile rodanin sentezi.....	5
Şekil 2.3. Lewis asidi katalizörü kullanarak gerçekleştirilen rodanin sentezi	6
Şekil 2.4. Holmberg yöntemini ile rodanin sentezi	6
Şekil 2.5. 2-(4-okso-2-tioksothiazolidin-3-il)asetik asit türevi moleküller.	6
Şekil 2.6. Abusetta ve ark. (2020) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller.....	7
Şekil 2.7. Krátky' ve ark. (2016) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller	7
Şekil 2.8. Tintori ve ark. (2018) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller.....	8
Şekil 2.9. Kalkon–rodanin sübstitüe moleküllerin sentezi Chen ve ark., (2010)	8
Şekil 2.10. Guerraoui ve ark., (2023) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller. 9	
Şekil 2.11. Rana ve ark. (2014) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller.....	9
Şekil 2.12. Tiyazol–rodanin sübstitüe moleküllerin sentezi Hafez ve ark. (2018).....	10
Şekil 2.13. Insuasty ve ark. (2011) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller... 10	
Şekil 2.14. Rodanin birimi taşıyan bir dizi 1,3-diaril pirazol türevi moleküllerin sentezi Xu ve ark. (2012).....	11
Şekil 2.15. Kinazolinon bazlı rodanin türevi moleküllerin sentezi El-Sayed ve ark. (2017).....	12
Şekil 2.16. Knoevenagel kondensasyonu kullanılarak sentezlenen rodanin türevi moleküller Tshiluka ve ark. (2023).....	12
Şekil 2.17. Tetrazolokinolidin-rodanin konjugatlarının sentezi Subhedar ve ark., (2016)	13
Şekil 2.18. Kinolin birimi içeren yeni rodanin türevi moleküllerin sentezi Guo ve ark. (2013).....	14

Şekil 2.19. (Z)-5-(4-(2-okso-2-feniletoksi)benziliden)-2-tioksothiazolidin-4-on türevlerinin sentezi Song ve ark., (2012).....	14
Şekil 2.20. Knoevenagel kondensasyonu ile sentezlenen 5-ariliden-rodanin türevleri Khandelwal ve ark. (2024).....	15
Şekil 2.21. Floresans kemosensör özelliği gösteren rodanin türevi moleküller	16
Şekil 2.22. Kolorimetrik civa(II) sensörü özelliği gösteren rodanin türevi moleküller..	16
Şekil 2.24. İndiyum(III) iyonlarının floresans kemosensör ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi molekülün sentezi.....	17
Şekil 2.25. Çinko(II) iyonlarının floresans kemosensör ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi molekülün sentezi.....	17
Şekil 2.26. Demir(III) iyonlarının spektrofotometrik yöntem ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi moleküllerin sentezi	18
Şekil 2.27. Bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak kullanılan rodanin türevi moleküllerin sentezi	18
Şekil 2.28. Gümüş(I) iyonlarının floresans sensör kullanılarak ile belirlenmesinde kullanılan karbazol-rodanin türevi molekülün sentezi.....	19
Şekil 2.29. Rodanin-3-asetik asit türevi moleküllerin sentezi	20
Şekil 2.30. Potansiyometrik ölçüm sistemi.....	21
Şekil 2.31 a-) Ag/AgCl referans elektrot b-) Kalomel referans elektrot (Vitello ve ark. 1996; Sofokleos ve Atkinson, 2017).....	25
Şekil 2.32. IUPAC'a göre tayin limiti	26
Şekil 2.33. IUPAC'a göre cevap zamanı	27
Şekil 2.34. IUPAC'a göre $\Delta E/\Delta t$ cevap zamanı	27
Şekil 2.35. İyon seçici bir sensörün pH çalışma aralığı (Altunoluk ve ark., 2024)	29
Şekil 2.36. İyon seçici bir sensörün tekrarlanabilirliği (Altunoluk ve ark., 2024)	30
Şekil 3.1. İyon-seçici sensörlerinin hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi (Özbek ve ark., 2021).	38
Şekil 4.1. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin antimikrobiyal aktiviteleri	42
Şekil 4.2. Antimikrobiyal test çalışmalarından bazı görseller	43
Şekil 4.3. Bakır(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi	48
a-) Sensör 4 b-) Sensör 12.....	48
Şekil 4.4. Baryum(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi. 49	

a-) Sensör 18 b-) Sensör 26.....	49
Şekil 4.5. Kadmiyum(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi a-) Sensör 44 b-) Sensör 56.....	50
Şekil 4.6 (a–c) Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküllerin (4a–d ve 5a–b) sensör davranışına etkisi	51
Şekil 4.7. Bakır(II)–seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 4 b-) Sensör 12	52
Şekil 4.8. Baryum(II)–seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 18 b-) Sensör 26	53
Şekil 4.9. Kadmiyum(II)–seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 44 b-) Sensör 56	54
Şekil 4.10 Bakır(II)–seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 4 b-) Sensör 12.....	55
Şekil 4.11. Baryum(II)–seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 18 b-) Sensör 26... 56	
Şekil 4.12. Kadmiyum(II)–seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 44 b-) Sensör 56	56
Şekil 4.13. Bakır(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 4 b-) Sensör 12.....	57
Şekil 4.14. Baryum(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 18 b-) Sensör 26.....	58
Şekil 4.15. Kadmiyum(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 44 b-) Sensör 56.....	58
Şekil 4.16. a-) Sensör 4 ve 12’nin iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı b-) Sensör 18 ve 26’nın iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı c-) Sensör 44 ve 56’nın iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı.....	61
Şekil 4.17. Optimum bileşenlere sahip sensör 12, 26 ve 56’ın kullanım ömrü	62
Şekil 4.18. (a–b) Bakır(II)–seçici sensör 4 ve 12’nin potansiyometrik titrasyon eğrileri, (c–d) Kadmiyum(II)–seçici sensör 44 ve 56’nın potansiyometrik titrasyon eğrileri....	65
Şekil 4.19. Hazırlanan bakır(II)– ve kadmiyum(II)–seçici sensörlerin gerçek numune sonuçlarının ASS ile kıyaslanması	65
Şekil 4.20 (a–d) Bakır(II)–seçici sensör 4’ün yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	66
Şekil 4.21 (a–d) Bakır(II)–seçici sensör 12’nin yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	67

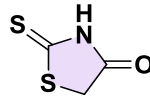
Şekil 4.22 (a–d) Baryum(II)–seçici sensör 18’in yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	68
Şekil 4.23 (a–d) Baryum(II)–seçici sensör 26’nın yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	69
Şekil 4.24 (a–d) Kadmiyum(II)–seçici sensör 44’ün yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	70
Şekil 4.25 (a–d) Kadmiyum(II)–seçici sensör 56’nın yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları	71



1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler, yapısında oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlar bulunduran halkalı organik bileşiklerdir. (Sylvianingsih ve ark., 2025). Heterosiklik bileşiklerin farklı fiziksel özellikleri ve çok yönlü kimyası, onları tıbbi kimya uygulamaları için oldukça değerli kılmaktadır. Çünkü halka içindeki her heteroatom, reaktiviteyi etkileyen benzersiz bir elektronik etki yaratır ve moleküllere biyolojik açıdan benzersiz bir yetenek kazandırır (Hamad, 2025). Bu bileşiklerin çeşitli türevlerinin antibiyotik, antifungal, antimikrobiyal, antiviral, antiinflamatuar ve antikanser özelliğe sahip olduğu literatürdeki çalışmalarla kanıtlanmıştır (Kumar ve Mishra, 2023). Heterosiklik bileşikler, geniş biyolojik aktiviteleri ve çok yönlü bağlanma kapasiteleri nedeniyle yeni ilaçların geliştirilmesinde ve tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Tavası ve ark., 2024). Özellikle diyabet, iltihaplar, depresyonlar, HIV gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan doğal bileşiklerin, vitaminlerin ve tıbbi açıdan önemli bileşiklerin yapısında sıklıkla yer almaktadırlar (Safari ve ark., 2023). Ayrıca heterosiklik bileşikler, canlı sistemlerdeki biyokimyasal süreci düzenlemede önemli bir rol oynamaktadır (Arora ve ark., 2012; Amin ve ark., 2022).

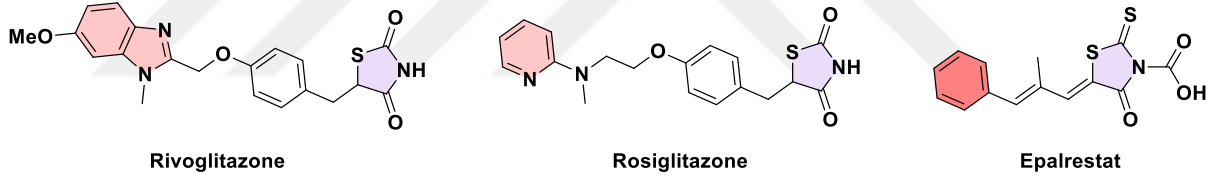
Rodanin (**1**), aynı zamanda 2-tiokso-4-tiyazolidinon olarak da bilinen, sülfür ve azot gibi heteroatom içeren beş üyeli halkalı bir heterosiklik bileşiktir. Bu bileşikler fotokimya, tıbbi kimya, biyokimya ve endüstri alanında yaygın olarak kullanılmasıyla birlikte, insanların biyolojik sisteminde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca, rodanin türevlerinin yapısal olarak tiazolidin-2,4-dion, 4-tioksotiyazolidin-2-on ve 2-iminotiyazolidin-4-on iskeletleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Neeli ve ark., 2022).



Şekil 1.1. Rodaninin kimyasal yapısı (1)

Rodanin bileşiklerinin yapısındaki $-NH$ grubu sayesinde hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı ve metal iyonları ile kompleksler yapabilmektedir. Ayrıca, farklı etkileşim türleri yoluyla hedef proteinlerin ligand bağlama bölgesi ile etkileşim yapabilmektedir. Rodanin türevleri antidiyabetik, anti-HIV, anti-enfektif, anti-Alzheimer, anti-kanser, anti-bakteriyel, anti-tüberküler, anti-fungal aktivite gibi oldukça geniş bir biyolojik

aktivite yelpazesi ile ilaç keşfi ve ilaç geliştirme açısından ayrıcalıklı bir iskelet olarak kabul edilir (Liu ve ark 2019; Enchev ve ark 2002; Boureghda ve ark 2021). Bunlara ilaveten, son zamanlarda çok sayıda sentezlenen rodanin türevleri karbonik anhidraz ve asetilkolinesteraz inhibitörleri (Kr'atky ve ark., 2016), 15-lipoksijenaz inhibitörleri (Afifi ve ark., 2019) tirozinaz inhibitörleri (Liu ve ark., 2011) ve aldoz redüktaz inhibitörleri (Celestina ve ark 2020) olarak da kullanılmıştır. Özellikle, Tip 2 diyabet tedavisi için klinik ortamlarda diyabetik komplikasyonları yönetmek için glitazonların yanı sıra epalrestat adlı ilaç kullanılmaktadır (Şekil 1.2). Bu ilacın ana iskeletinde rodanin halkasının olması bir kez daha ne kadar önemli bir bileşik sınıfı olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Yin ve ark., 2022). Rodaninlerin ilginç bir özelliği de metal iyonlarına karşı duyarlılıklarıdır. Soy metal iyonlarının analizi için seçici ve duyarlı olan rodanin türevleri korozyon engelleyici olarak da kullanılırlar (Falzone ve ark., 2018). Ayrıca, Rodaninler ve türevlerinin Pt, Pb ve Hg metalleri için seçici reaktifler olarak kullanıldığı literatürde rapor edilmiştir.



Şekil 1.2. Bazı glitazonlar ve epalrestat'ın yapısı

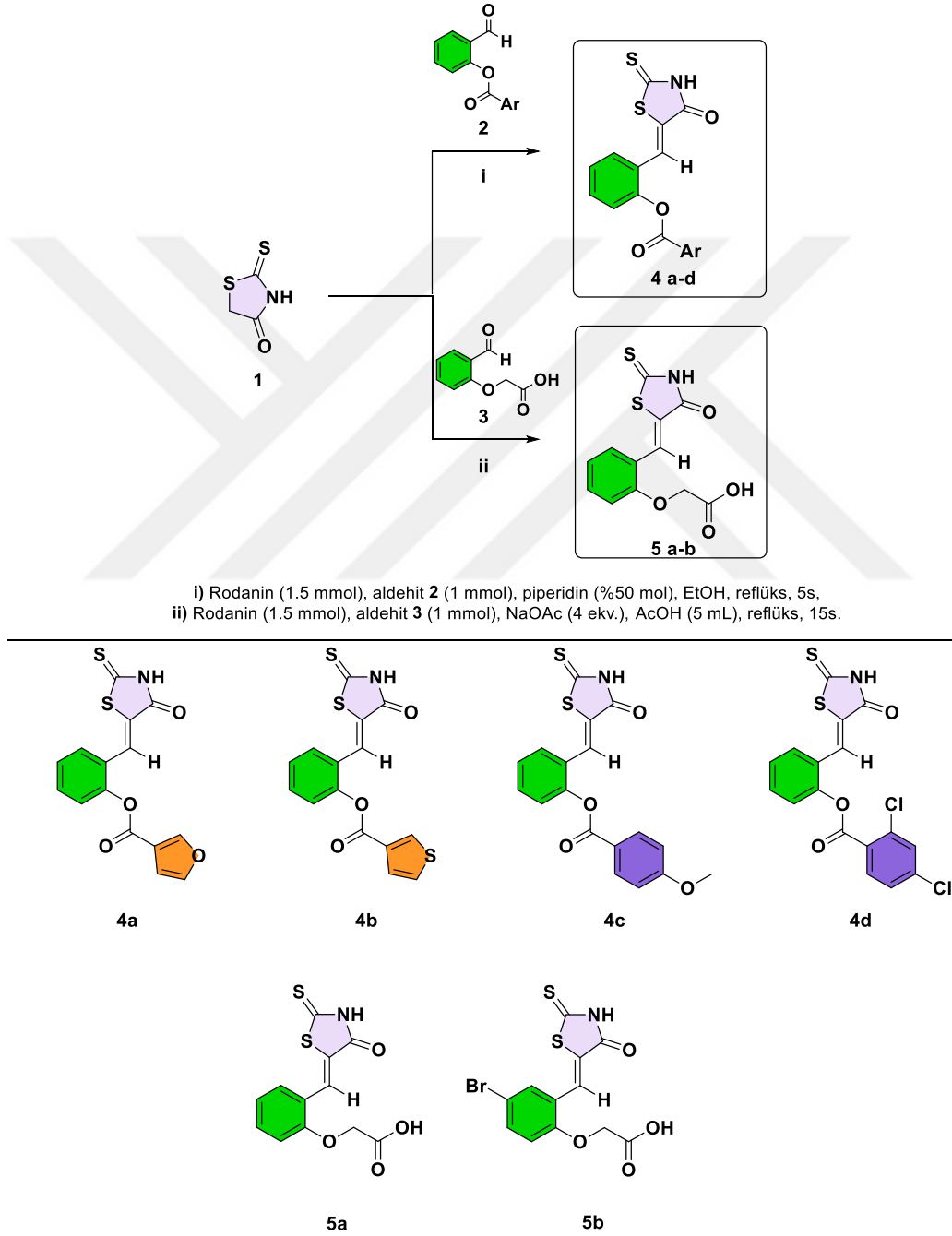
Ağır metaller, çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan ve eser miktarlarda bile çevre ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyebilen elementlerdir (Altunoluk ve ark., 2025; Martin ve Griswold, 2009; Nagajyoti ve ark., 2010). Bu metaller yok edilemedikleri veya bozunamadıkları için çevrede kalıcıdır (Gupta ve ark., 2014). Bununla birlikte insanlar, bitkiler ve biyolojik organizmalar için hayati bir öneme sahip olan su kalitesini önemli ölçüde düşürmektedirler. Modern tarım uygulamaları ve hızlı sanayileşme çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Günümüzde çeşitli örneklerdeki ağır metallerin tespitinde atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) (Benvidi ve ark., 2020), atomik floresan spektrometrisi (AFS) (Li ve ark., 2021), endüktif olarak eşlenmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) (Xu ve ark., 2022), endüktif olarak eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) (Bozorgzade ve ark., 2021) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Tong ve ark., 2023) gibi analitik teknikler yaygın olarak

kullanılmaktadır. Ancak, bu teknikler yüksek maliyetlidir, zaman alıcıdır, yüksek enerji ve çözücü tüketmesinin yanı sıra, deneyimli personel ve donanımlı laboratuvar gerektirmektedir. Bu nedenle, araştırmacılar daha ekonomik, seçici, hızlı, deneyimli personel ve laboratuvar gerektirmeyen yöntemlere yönelmiştir. Elektrokimyasal analiz tekniklerinden biri potansiyometrik yöntemler, geniş konsantrasyon aralığı, düşük maliyet, düşük tayin limiti, yüksek seçicilik, yüksek hassasiyet, basit hazırlanma ve kullanım kolaylığı gibi eşsiz avantajlara sahiptir (Yang ve ark., 2023; Kim ve ark., 2022; Akram, 2020; Altunoluk ve ark., 2025). Potansiyometrik iyon seçici sensörlerin bileşiminde yer alan ve analit iyonu ile doğrudan etkileşime girebilen iyonoforlar en önemli sensör bileşenleridir ve bu moleküllerin maliyetleri gün geçtikçe artmaktadır (Christopher Leslee ve ark., 2019). Yapısında metallerle kompleksi kolaylaştıran farklı fonksiyonel grupları içeren moleküllerin iyonofor özelliği taşıdığı literatürdeki çalışmalarla kanıtlanmıştır (Pérez ve ark., 2019).

Rodanın çekirdeği ortaklaşmamış elektronlara sahip sülfür, oksijen ve azot atomlarına sahip olduğundan dolayı metal iyonları ile mükemmel bir şelatlama özelliği gösterir. Rodanın türevi moleküllerin bu özelliklerinden dolayı farklı analitik yöntemler kullanılarak önerilen sensörlerden yukarıda bahsedilmiştir. Ayrıca, rodanın türevi moleküller, özellikle Ag, Au, Pd ve Cu gibi ağır metallerin belirlenmesinde aktif bir reaktif olarak davranması bu bileşik sınıfını ayrıcalıklı hale getirmektedir. Bu çalışmada, rodanın türevlerinin bu ayrıcalıklı özelliklerinden esinlenerek rodanın iskeletine sahip, metal bağlanma potansiyeli yüksek olabilecek fonksiyonel gruplarla kaynaşık yeni rodanın türevi moleküller tasarlayıp bu moleküllerin potansiyometri tekniği ile sensör özelliklerinin araştırılması hedeflendi. Literatürdeki potansiyometrik iyon seçici sensör çalışmaları incelendiğinde rodanın türevi moleküllerin iyonofor olarak kullanımı oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, literatürde yer almayan 6 farklı yeni rodanın türevi molekül sentezlendi (Şekil 1.3). Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküllerin karakterizasyonu Nükleer Manyetik Rezonans (^1H - ve ^{13}C - NMR) ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) yöntemleri kullanılarak tamamlandı. Sentezlenen moleküllerin iyonofor olarak kullanıldığı polimer membran potansiyometrik iyon seçici sensörler

hazırlandı. Hazırlanan iyon seçici sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri laboratuvar koşullarında test edildi. Karakterizasyon çalışmaları başarıyla tamamlanan sensörler çeşitli gerçek örneklerde uygulandı ve sonuçlar Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile karşılaştırıldı. Ayrıca, sentezlenen yeni moleküllerin anti-mikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon tekniği kullanılarak araştırıldı.



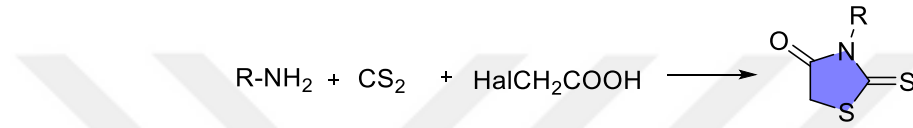
Şekil 1.3. Sentezlenen rodanin türevleri

2. GENEL BİLGİLER

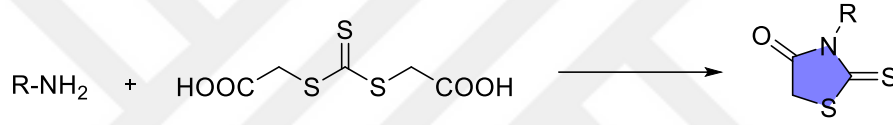
2.1. Rodaninlerin Sentezi

Rodaninler (tiazolidin-2,4-dionlar), antioksidan, anti-inflamatuar, antibakteriyel, antifungal ve antikanser olmak üzere çok geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahiptir (Mousavi ve ark., 2019). Ayrıca, rodanin türevi moleküller, yapısında yer alan önemli fonksiyonel gruplar sayesinde birçok farklı alanda materyal olarak kullanılmaktadır (Kalay ve ark., 2025). Rodanin çekirdeğinin sentez yöntemleri Şekil 2.1’de verilmiştir.

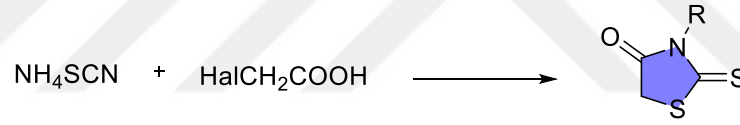
Ditiyokarbamat yöntemi



Holmberg yöntemi

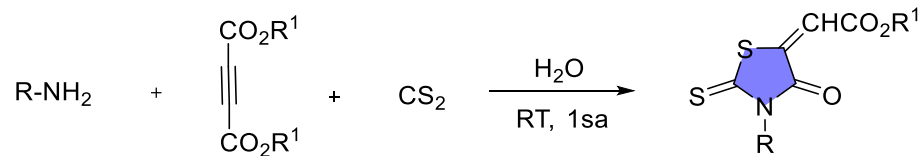


Tiyosiyanat bazlı yöntem



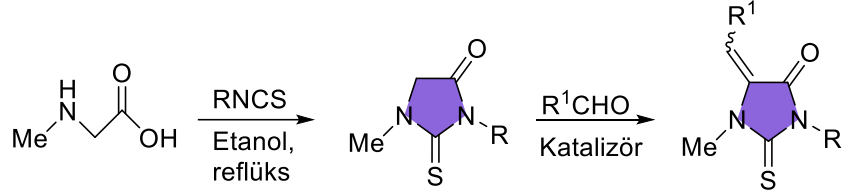
Şekil 2.1. Rodanin çekirdeği sentez yöntemleri

Alizadeh ve ark. (2009), ditiyokarbamat yöntemi modifikasyonuna dayanan sentez yöntemi bildirilmiştir (Şekil 2.2). Bu amaçla, su içerisinde nötr koşullar altında karbon disülfür, birincil aminler ve asetlenik esterlerin üç bileşenli birleştirilmesi yoluyla rodanin türevlerine kolay bir sentetik yöntem rapor edilmiştir.



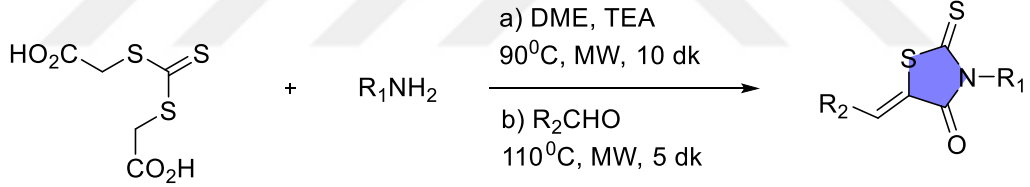
Şekil 2.2. Ditiyokarbamat yöntemi ile rodanin sentezi

Gregg ve ark., (2006), rodanın türevi bileşiklerin sentezini kolaylaştırmak için İndiyum(III) triflat kullanarak potansiyel Lewis asidi katalizörü araştırmışlardır (Şekil 2.3). Elde ettikleri sonuçlara göre, Lewis asidi destekli kataliz, geleneksel katalizsiz reaksiyonlarla karşılaştırıldığında daha kısa reaksiyon süresine, daha yüksek dönüşüme ve daha iyi saflık derecesine sahip olduğu bildirilmiştir.



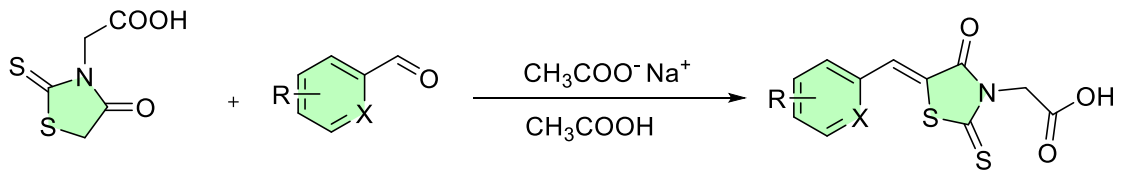
Şekil 2.3. Lewis asidi katalizörü kullanarak gerçekleştirilen rodanın sentezi

Radi ve ark., (2010), mikrodalga destekli koşullar altında "Holmberg yöntemi" ve Knoevenagel kondensasyonunu birleştiren ardışık tek kap iki adımlı bir işlemde ikame edilmiş 5-ariliden rodanınların sentezi için hızlı ve etkili bir protokol önermişlerdir (Şekil 2.4). Elde ettikleri bileşikleri yüksek verim ve saflıkta sentezlemişlerdir.



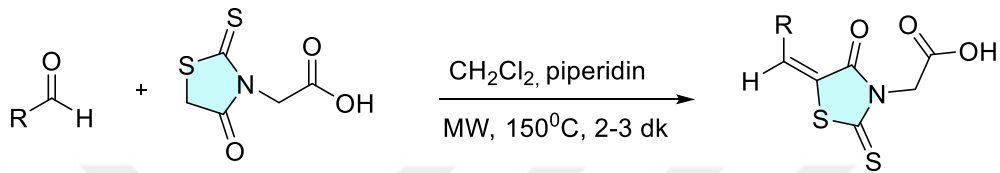
Şekil 2.4. Holmberg yöntemi ile rodanın sentezi

Krátký' ve ark. (2017), 2-(4-okso-2-tioksothiazolidin-3-il)asetik asit (rodanın-3-asetik asit) bazlı türevi moleküller sentezlendi ve sentezledikleri bileşikleri karakterize ettiler (Şekil 2.5). Sentezledikleri bu moleküllerin bakteri, mikobakteri ve mantarlara karşı potansiyel antimikrobiyal etkilerini araştırdılar. Sentezlenen tüm moleküllerin mikobakterilere karşı aktif olduğunu bildirdiler.



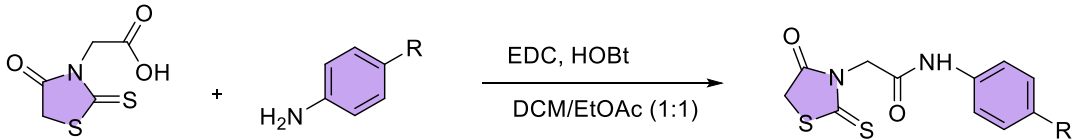
Şekil 2.5. 2-(4-okso-2-tioksothiazolidin-3-il)asetik asit türevi moleküller.

Yeni bir seri rodanin türevi sentezi, *in-vitro* anti-bakteriyal aktiviteleri ve moleküler doking çalışmaları Abusetta ve ark. (2020) tarafından bildirilmiştir (Şekil 2.6). Sentezlenen bileşiklerden ikisinin 1,12–2,5 µg/mL aralığında minimum inhibitör konsantrasyonları (MİK) ile en yüksek aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca yazarlar, elde ettikleri bulgulara göre sentezledikleri moleküllerin Gram-negatif bakterilere karşı potansiyel antibakteriyel ilaç adayları olabileceğini öne sürmüşlerdir.



Şekil 2.6. Abusetta ve ark. (2020) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

Rodaninlerin türevi moleküllerin geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olmasından yola çıkarak, Krátky' ve ark. (2016) yeni bir seri rodanin türevi sentezlediler (Şekil 2.7) ve onların *in-vitro* asetilkolinestraz ve bütirikolinesteraz aktivitelerini araştırdılar. Sentezledikleri rodanin türevlerinin mikromolar ve düşük mikromolar konsantrasyon aralığında her iki kolinesterazın zayıf ila orta düzeyde inhibisyonunu sergilediğini rapor etmişlerdir.

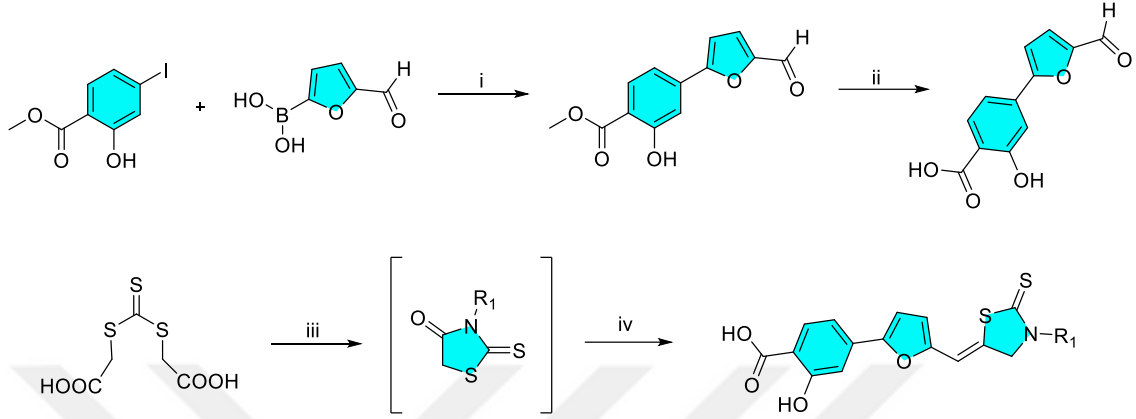


(EDC = N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilkarbodiimid hidroklorür; HOBT = 1-hidroksibenzotriazol; DCM = diklorometan; EtOAc = etil asetat; R = H, Cl, CF₃, CH₃, OCH₃, NO₂)

Şekil 2.7. Krátky' ve ark. (2016) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

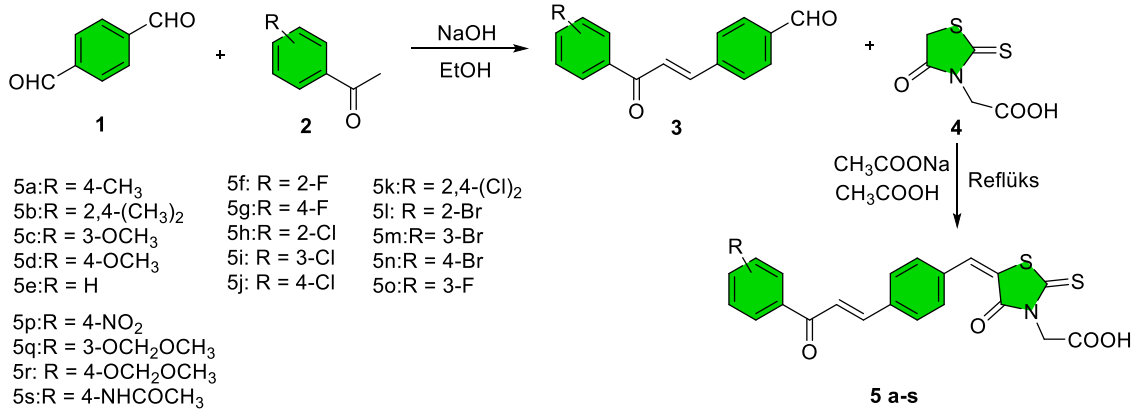
Tintori ve ark. (2018), sentezledikleri rodanin türevlerinin insan immün yetmezlik virüsü tip 1 (HIV-1) aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil 2.8). Bu amaçla, nanomolar konsantrasyonda hem HIV-1 hem de HSV-1/2 replikasyonunu inhibe ettiğini göstermişler ve asiklovir dirençli HSV-2 suşları üzerinde de aktif olduğunu bulmuşlardır. Genel olarak sentezlenen rodanin türevi bileşik serisinin, topikal formülasyon için uygun farmakokinetik özellikler gösterdiği açıkça ifade edilmiştir. Sonuç olarak sentezlenen yeni rodanin türevi topikal formülasyon için uygun farmakokinetik özellikler gösterdiği

ve yeni rodanin türevlerinin maruziyet öncesi profilaksi (PrEP) yaklaşımlarında ikili anti HIV/HSV mikrobisitleri olarak kullanılabilir etkili ajanları temsil edebileceğini ifade etmişlerdir.



Şekil 2.8. Tintori ve ark. (2018) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

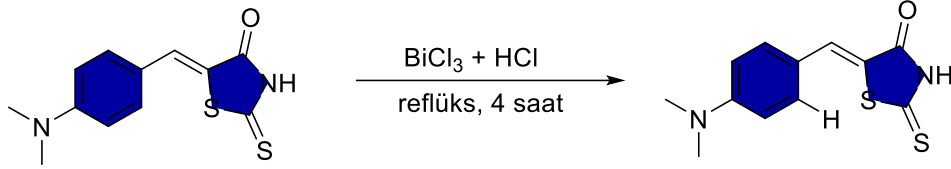
Chen ve ark., (2010) rodanin birimi ihtiva eden yeni kalkon türevi molekülleri sentezlemiş ve bu hibrit moleküllerin anti-bakteriyel aktivitelerini test etmişlerdir (Şekil 2.9). Sentezledikleri moleküllerden bazılarının Gram-pozitif bakterilere karşı iyi derecede anti-mikrobiyal aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bu bileşik sınıfı *Staphylococcus aureus*'a karşı yüksek bir potansiyel göstermiş ve moleküllerden **5k** standart ilaç (norfloksasin)'e eş değer bir aktivite sergilemiştir.



Şekil 2.9. Kalkon – rodanin süstitüe moleküllerin sentezi Chen ve ark., (2010)

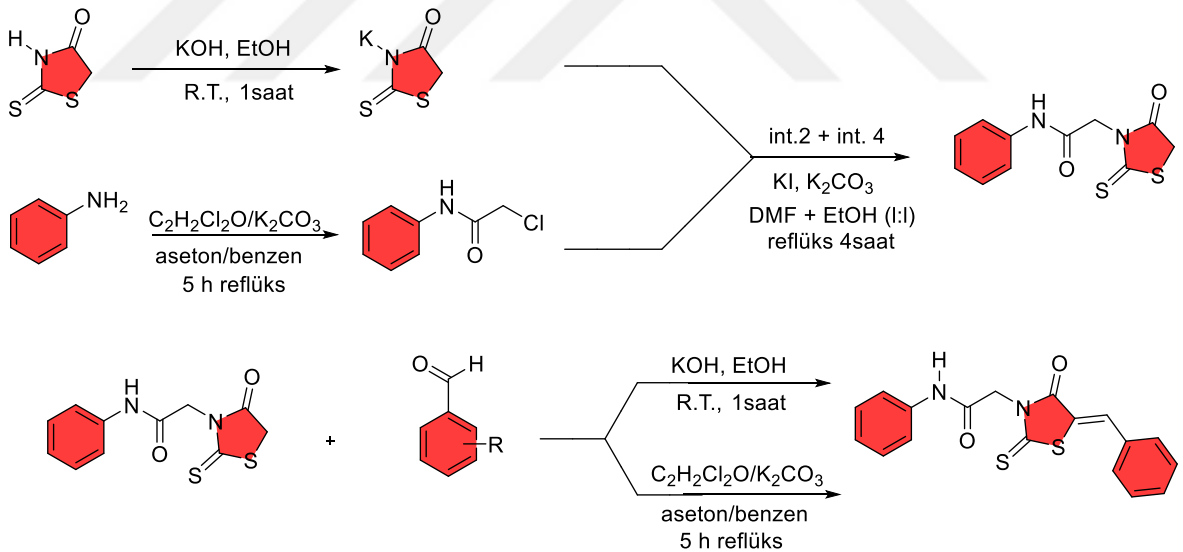
Guerraoui ve ark. (2023), yeni bir rodanin türevi molekül sentezlemiş ve bu molekülün kanser ve antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlardır (Şekil 2.10). Sentezledikleri rodanin türevi moleküllerin, *Polo benzeri kinaz* (PLK1) ve *Escherichia coli MurB* enzimlerinin

aktif bölgelerini önemli ölçüde inhibe edebileceğini ve molekülün iyi bir ilaç benzerliği gösterdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.10. Guerraoui ve ark., (2023) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

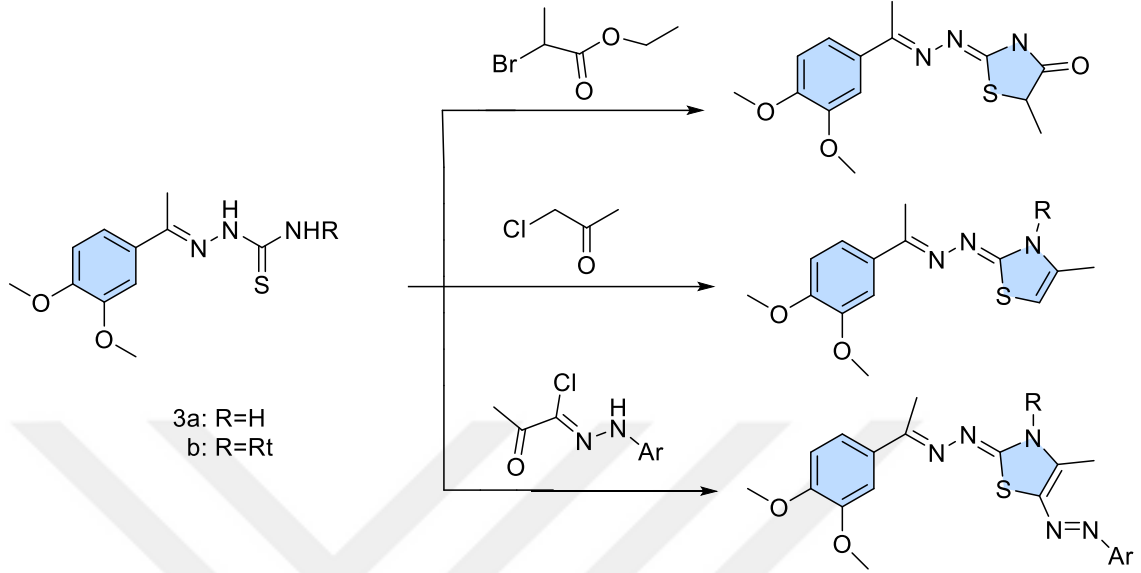
Rodaninin yapısının antimikrobiyal özelliklerini araştırmak için, bir dizi rodanin türevi molekül, Rana ve ark. (2014) tarafından sentezlendi, karakterize edildi ve antibakteriyel ve antifungal aktivitesi araştırılmıştır. Sentezlenen rodanin türevi moleküllerin biyoaktivite sonuçlarından yola çıkarak 5-benzilidin halkasındaki uygun ikame edicilerin daha aktif antimikrobiyal ajanlara yol açtığını ve genel olarak, sentezlenen bileşiklerinin *B. subtilis*'e karşı diğer bakteri suşlarına göre daha iyi antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu bildirdiler.



Şekil 2.11. Rana ve ark. (2014) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

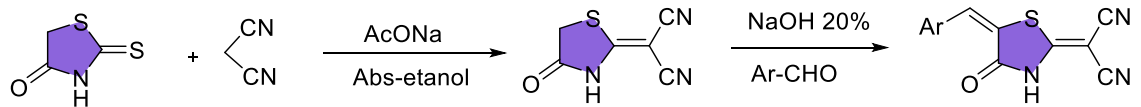
Hafez ve ark. (2018), rodanin analogları olarak tiyazol çekirdeği içeren yeni bir dizi rodanin türevi molekülün sentezini, karakterizasyonunu ve antimikrobiyal aktivilerini araştırmışlardır (Şekil 2.12). Yeni sentezlenen rodanin analoglarının bazılarının, referans ilaç olarak ketokonazol ile karşılaştırıldığında maya ve mantar (*Accharomyces cervesi*,

Candida albicans NRRL Y-477, *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavus*) türlerine karşı mükemmel aktivite gösterdiği bildirilmiştir.



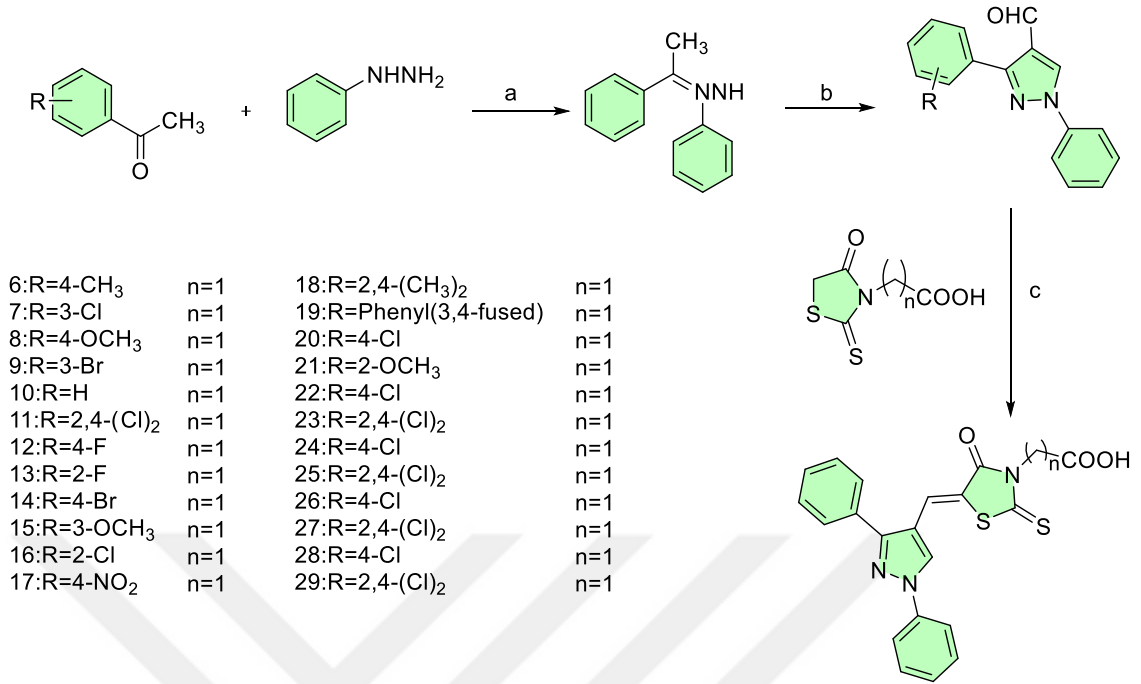
Şekil 2.12. Tiyazol – rodanin süstitüe moleküllerin sentezi Hafez ve ark. (2018)

Insuasty ve ark. (2011) tarafından yeni bir dizi rodanin türevi moleküller sentezlendi, elde edilen moleküllerin yapıları IR, NMR, kütle spektrometrisi ve elementel analiz ile karakterize edildi (Şekil 2.13). Sentezlenen moleküllerin patojenik mantara karşı antifungal özellikleri araştırıldı. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin mayalara, *Aspergillus* türlerine ve dermatozlara karşı antifungal aktivite gösterdiği bildirilmiştir.



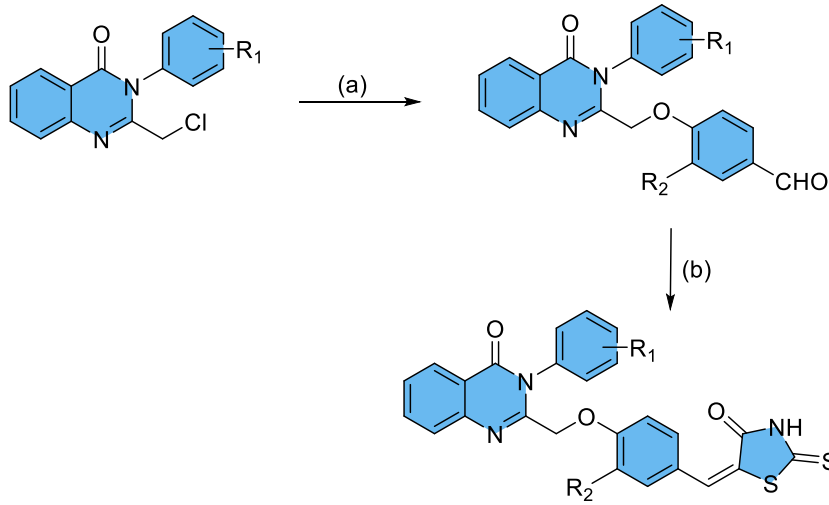
Şekil 2.13. Insuasty ve ark. (2011) tarafından sentezlenen rodanin türevi moleküller

Rodanin birimi taşıyan bir dizi 1,3-diaril pirazol türevi moleküller Xu ve ark. (2012) tarafından sentezlenmiş ve Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır (Şekil 2.14). Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin hiçbirinin Gram-negatif bakterilere karşı herhangi bir aktivite göstermediğini ancak sentezledikleri bazı bileşiklerin *Staphylococcus aureus*'a karşı kontrollerden daha güçlü antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirdiler.



Şekil 2.14. Rodanın birimi taşıyan bir dizi 1,3-diaril pirazol türevi moleküllerin sentezi Xu ve ark. (2012)

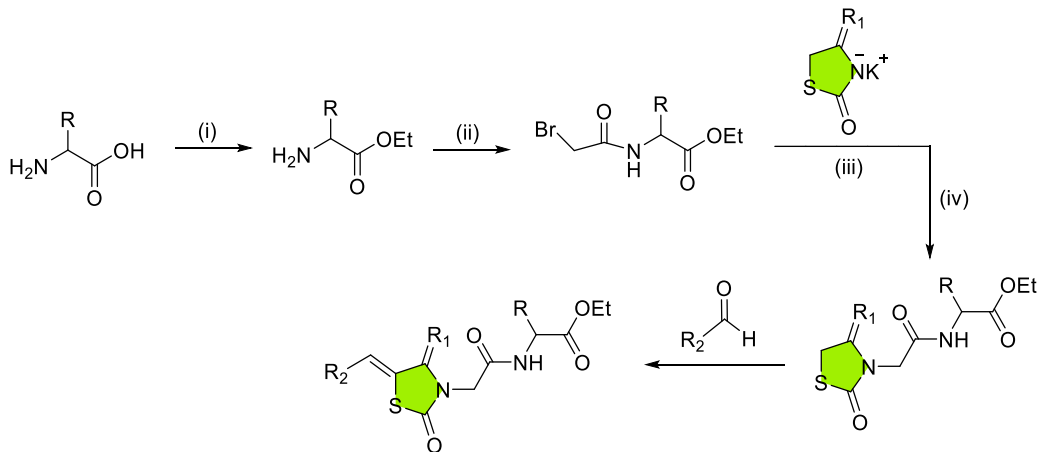
Knoevenagel kondensasyonu yoluyla yeni kinazolinon bazlı rodanın türevi moleküller El-Sayed ve ark. (2017) tarafından sentezlendi ve MTT testi kullanılarak insan fibrosarkoma hücre hattı HT-1080'e karşı *in vitro* sitotoksik aktivitesi araştırıldı. Sentezlenen rodanın türevi moleküllerden dört tanesinin, iki farklı insan lösemi hücre hattına (HL-60 ve K-562)'ye karşı düşük mikromolar aralıkta sitotoksik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.



a: 4-hidroksibenzaldehit veya vanilin, K₂CO₃, KI, asetonitril, reflüks, 3 saat.
b: Rodanin, sodyum asetat, buzlu asetik asit, reflüks, 24–48 saat

Şekil 2.15. Kinazolinon bazlı rodanin türevi moleküllerin sentezi El-Sayed ve ark. (2017)

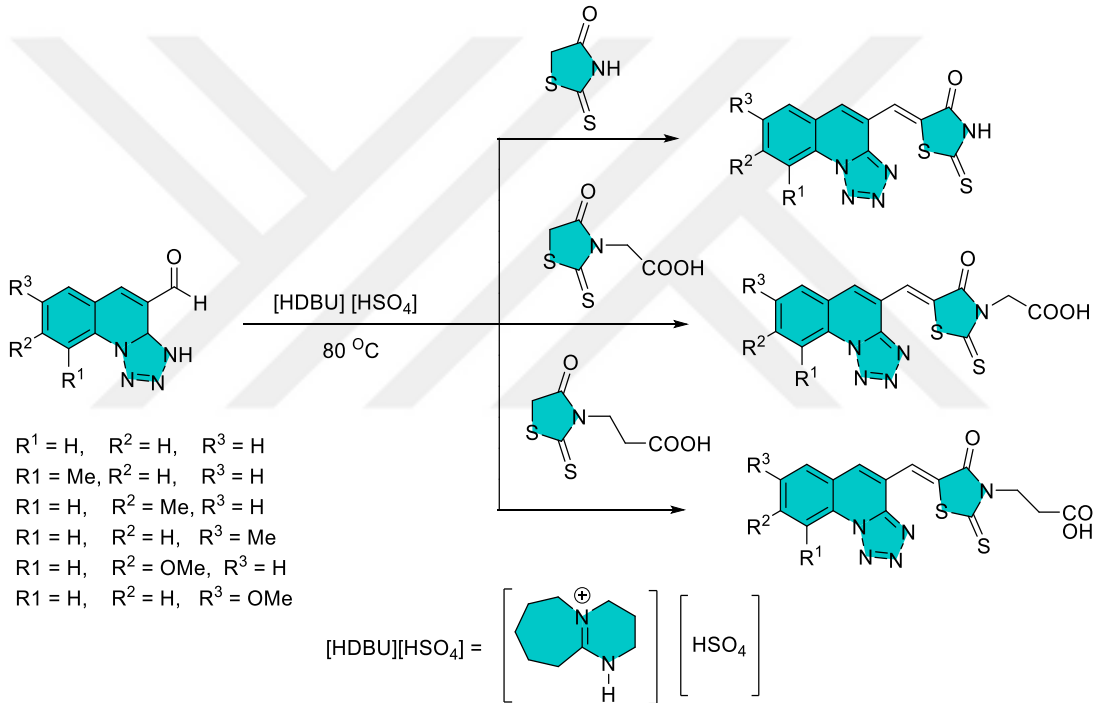
Güçlü α -glukozidaz inhibitörleri bulma amacıyla, Knoevenagel kondenzasyonu kullanılarak bir dizi yeni rodanin türevi moleküller Tshiluka ve ark. (2023) tarafından sentezlendi (Şekil 2.16) ve *Saccharomyces cerevisiae* α -glukozidaz enzimi kullanılarak *in vitro* α -glukozidaz aktiviteleri araştırıldı. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin *in vitro* sitotoksikite taramasında çoğunun toksik olmadığını rapor edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen moleküllerin *in vitro* α -glukozidaz taraması değerlendirildiğinde standartlara göre orta düzeyde inhibitör özelliği gösterdiği bildirilmiştir.



(i) SOCl₂, EtOH, reflüks, (ii) bromoasetil klorür, K₂CO₃, H₂O: DCM (1:1), 0°C-rt (iii) THF, reflüks, (iv) piperidin veya NaOAc, EtOH, reflüks.

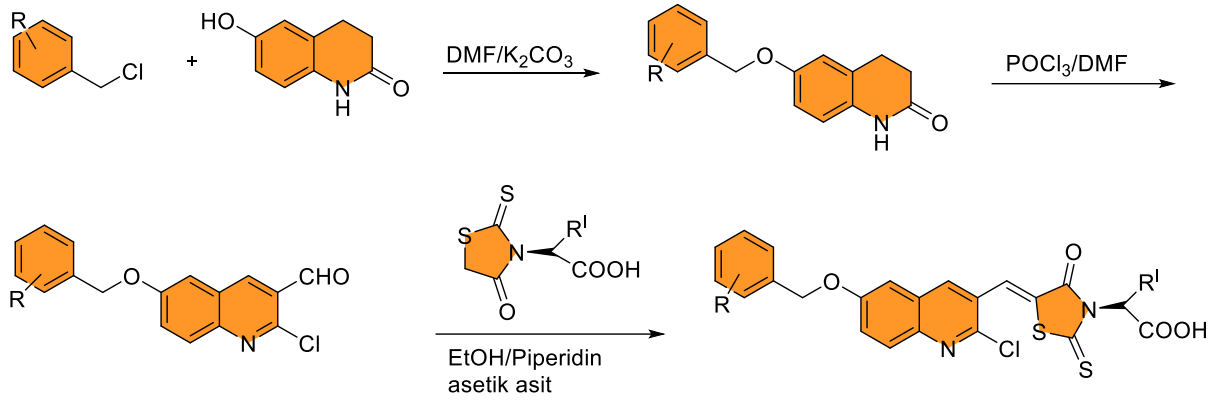
Şekil 2.16. Knoevenagel kondenzasyonu kullanılarak sentezlenen rodanin türevi moleküller Tshiluka ve ark. (2023)

Subhedar ve ark., (2016), çözücü içermeyen koşullar altında katalitik miktarda [HDBU][HSO₄] kullanarak yüksek verimle yeni tetrazolokinolidin-rodanin konjugatlarının sentezi için basit ve etkili bir yöntem geliştirmiştir (Şekil 2.17). Sentezlenen yeni tetrazolokinolidin-rodanin konjugatlarının, *MTB H37Ra* ve *M. bovis BCG* suşlarına karşı antitüberküloz aktivitesini araştırmışlardır. Sentezlenen moleküller bazılarının mantar suşu *Candida albicans'a* karşı iyi bir antifungal aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin ADME parametrelerinin analizini incelendiğinde, iyi bir ilaç benzeri özellikler gösterdiğini ve oral ilaç adayı olarak geliştirilebileceğini öne sürmüşlerdir.



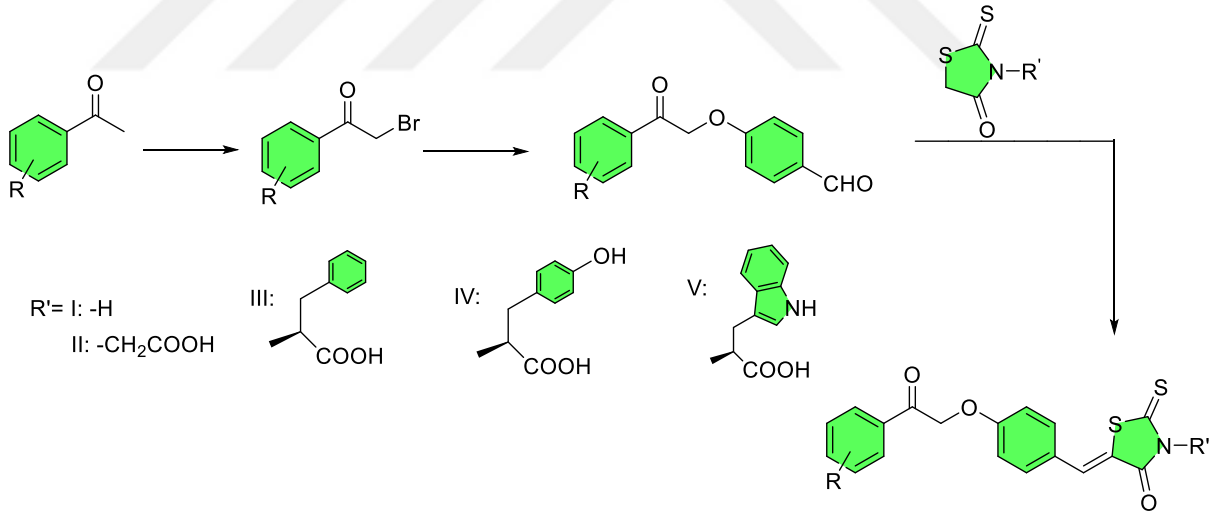
Şekil 2.17. Tetrazolokinolidin-rodanin konjugatlarının sentezi Subhedar ve ark., (2016)

Guo ve ark. (2013), kinolin içeren yeni rodanin türevi moleküller sentezlemiş ve antibakteriyel aktivitelerini değerlendirmiştir (Şekil 2.18). Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerden bazılarının *Staphylococcus aureus'a* karşı etkili olduğunu bildirmişlerdir. Sentezlenen moleküllerin sitotoksik aktivite testlerine göre bazı moleküllerinin *in vitro* antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Sonuç olarak, kinolin kısmı taşıyan rodanin türevlerinin yeni Gram pozitif antibakteriyel ajanların geliştirilmesi için ilginç moleküller olduğu öne sürülmektedir.



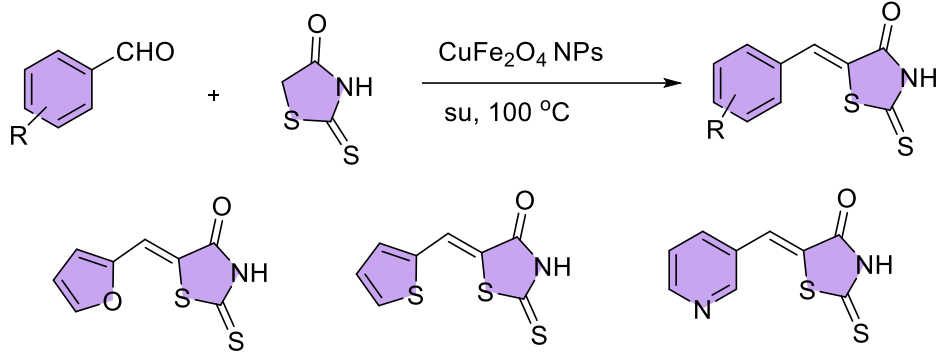
Şekil 2.18. Kinolin birimi içeren yeni rodanın türevi moleküllerin sentezi Guo ve ark. (2013)

Song ve ark., (2012), (Z)-5-(4-(2-okso-2-feniletoksi)benziliden)-2-tioksotiazolidin-4-on türevlerini sentezlenmiş ve sentezledikleri moleküllerin antibakteriyel aktivitelerini gram pozitif ve gram negatif bakteri türlerine karşı araştırmışlardır. Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküllerin çoğunun, gram pozitif bakteri suşları üzerinde anti-bakteriyel etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. (Z)-5-(4-(2-okso-2-feniletoksi)benziliden)-2-tioksotiazolidin-4-on türevlerinin sentezi Song ve ark., (2012)

Khandelwal ve ark. (2024), tarafından Knoevenagel kondensasyonu ile 5-ariliden-rodanın türevlerini sentezlemek için kolay ve yeşil bir yöntem geliştirmiştir (Şekil 2.20). Sentezlenen rodanın türevi moleküllerden bazılarının karaciğer, böbrek ve beyindeki oksidatif strese ilişkin koruyucu etkileri belirlenerek mükemmel sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir.



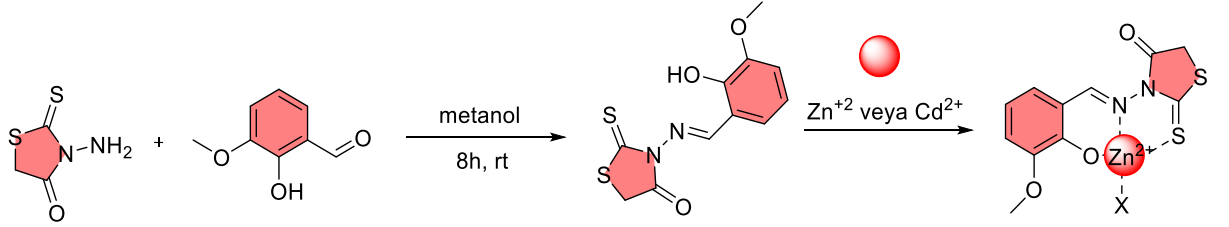
Şekil 2.20. Knoevenagel kondensasyonu ile sentezlenen 5-ariliden-rodanin türevleri Khandelwal ve ark. (2024)

Literatür çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde yapılan çalışmalar rodanin türevi moleküllerin geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Yapılan çalışmalar özellikle rodanin birimi ihtiva eden moleküllerin bazen standartlardan daha üstün bir aktivite sergilediğini bildirmektedir. Bu çalışmada da rodaninlerin gösterdiği bu özel biyolojik aktivite spektrumlarından esinlenerek sentezlenen moleküllerin anti-mikrobiyal özellikleri araştırılmıştır.

2.2. Rodaninlerin Sensör Özellikleri

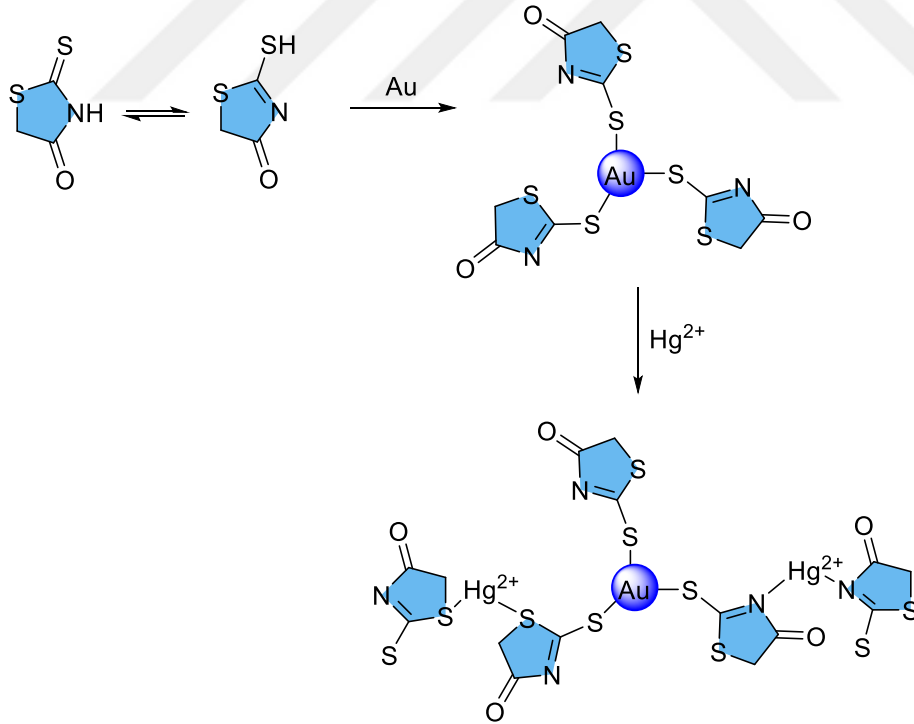
Rodaninler, 2-Sülfaniliden-1,3-tiyazolidin-4-on olarak adlandırılan, bir ve üç pozisyonlarında kükürt ve azot bulunan beş üyeli bir heterosiklik organik halkadır. Literatürde yapılan çalışmalar doğrultusuna belirlenen bazı rodanin-ikameli türevleri metal iyonlarını belirleye bilmek için oldukça hassas reaktifler olarak kullanıldığı bilinmektedir (Matica ve ark., 2023). Bunun nedeni, rodanin çekirdeği ortaklaşmamış elektrona sahip sülfür, oksijen ve azot atomlarına sahip olduğundan dolayı metal iyonları ile mükemmel bir şelatlama özelliği gösterir. Rodanin türevi moleküllerin bu özelliklerinden dolayı farklı analitik yöntemler kullanılarak önerilen sensörlerden bazıları aşağıda bahsedilmiştir. Ayrıca, rodanin türevi moleküller, özellikle Ag, Au, Pd ve Cu gibi ağır metallerin belirlenmesinde aktif bir reaktif olarak davranması bu bileşik sınıfını ayrıcalıklı hale getirmektedir (Yang ve ark., 2023; Kim ve ark., 2022).

Park ve ark., (2020) rodanin türevi (Şekil 2.21) bir molekülü kullanarak çinko(II) ve kadminyum(II) iyonlarının tayini için floresans kemosensör geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri sensör her iki iyon için düşük tayin limitine sahip olup farklı su örneklerinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.



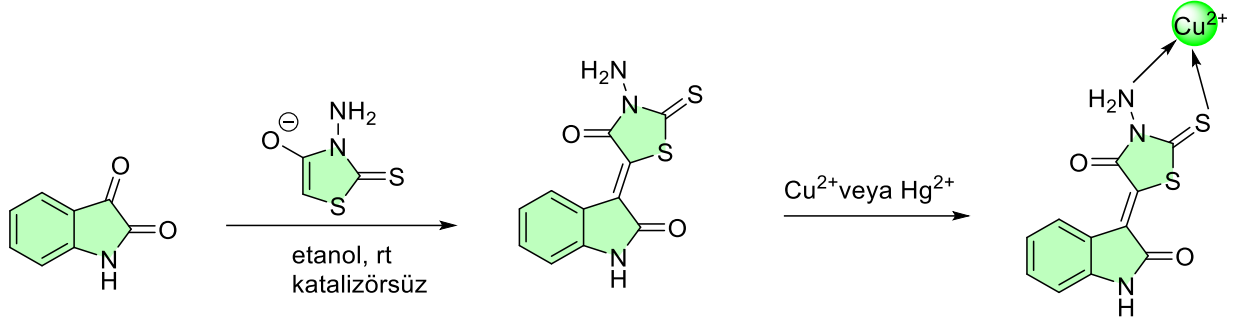
Şekil 2.21. Floresans kemosensör özelliği gösteren rodanin türevi moleküller

Kolorimetri yöntemi kullanılarak civa(II) iyonlarının çeşitli su örneklerindeki tayinini Chen ve ark., (2017) tarafından rodanin–altın nanopartikülleri (Şekil 2.22) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önerilen civa(II) kolorimetrik sensörü, 0,02–0,5 μM konsantrasyon aralığında 6,0 nM tayin limitine sahiptir.



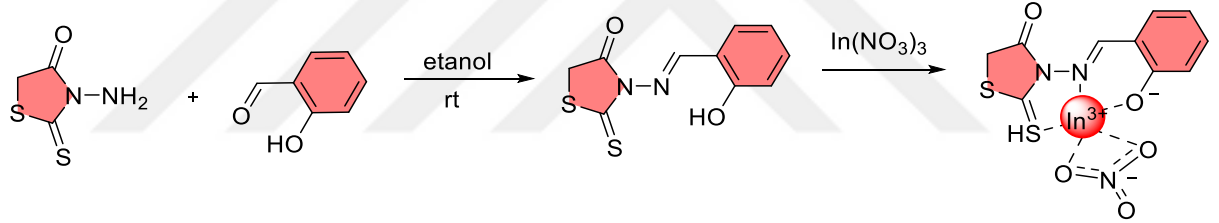
Şekil 2.22. Kolorimetrik civa(II) sensörü özelliği gösteren rodanin türevi moleküller

Bayındır, (2019), tarafından geliştirilen rodanin temelli (Şekil 2.23) floresans sensörü civa(II) ve bakır(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Geliştirilen sensör organik çözücü sistemlerdeki civa(II) ve bakır(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır.



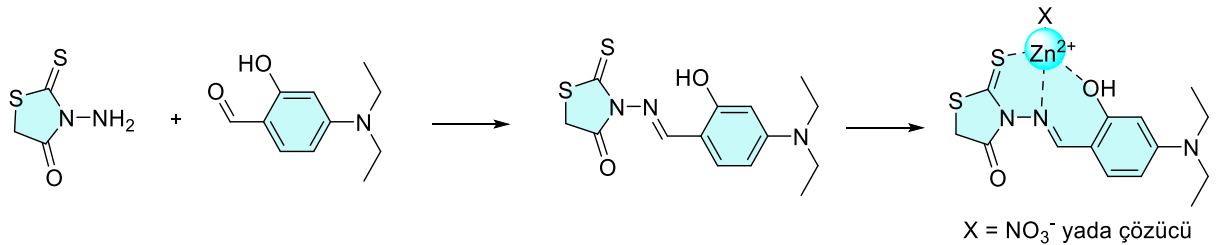
Şekil 2.23. Civa(II) ve bakır(II) iyonlarının floresans tayininde kullanılan rodanin türevinin sentezi

Canlı organizmalardaki indiyum(III) iyonlarının rodanin-temelli (Şekil 2.24) floresans kemosensör kullanarak tayini Yang ve ark., (2023) tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen indiyum(III) sensörü 1,69 μM 'lık tayin limitine sahiptir.



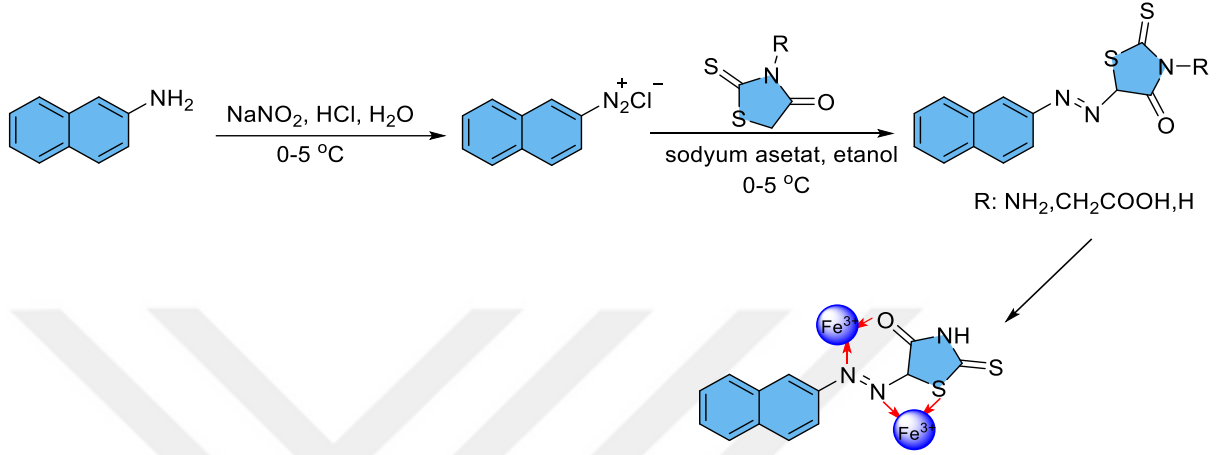
Şekil 2.24. İndiyum(III) iyonlarının floresans kemosensör ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi molekülün sentezi.

Kim ve ark., (2022), tarafından rodanin bazlı (Şekil 2.25) floresan kemosensör tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Geliştirilen sensör, Zn^{2+} iyonlarının tespitinde büyük bir floresan değişimi ile benzersiz optik özellikler gösterdiği rapor edilmiştir.



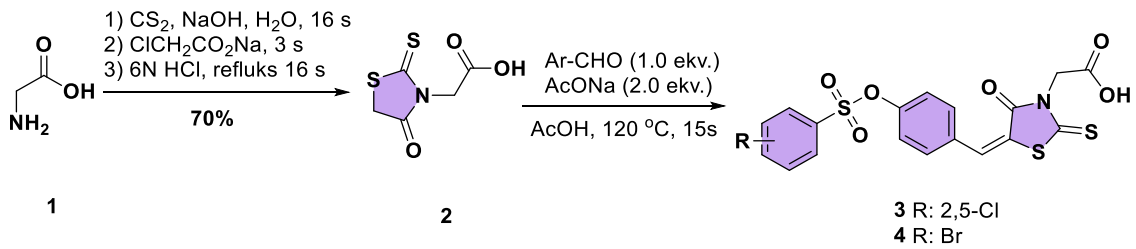
Şekil 2.25. Çinko(II) iyonlarının floresans kemosensör ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi molekülün sentezi

Üç farklı rodanin türevi molekülün sentezi (Şekil 2.26) ve bu moleküllerin kullanılarak demir(III) iyonlarının spektrofotometrik tayini Akram ve ark. (2020) tarafından bildirilmiştir. Geliştirilen demir(III) kemosensörü çeşitli çevresel ve biyolojik sistemlerde uygulanmıştır.



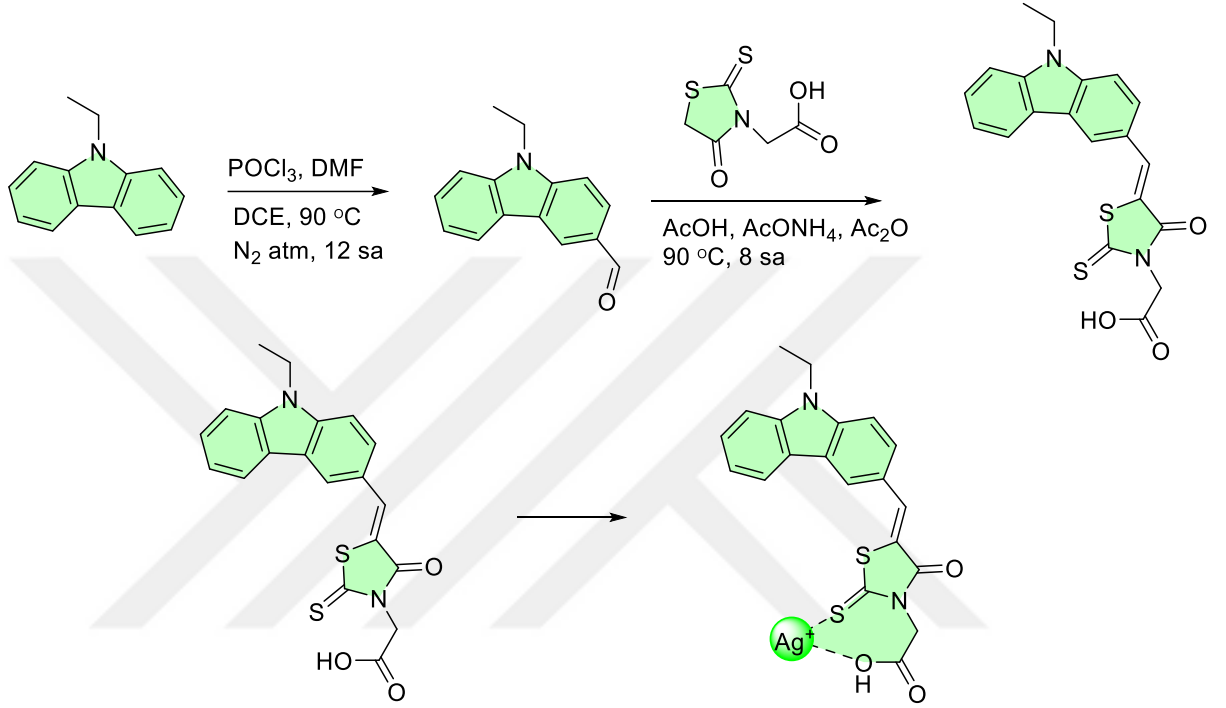
Şekil 2.26. Demir(III) iyonlarının spektrofotometrik yöntem ile belirlenmesinde kullanılan rodanin türevi moleküllerin sentezi

Kalay ve ark. (2025), iki farklı rodanin türevi molekülün sentezini (Şekil 2.27), karakterizasyonunu, sensör ve biyolojik aktivitelerini değerlendirdiler. Sentezledikleri molekülleri iyonofor olarak kullanarak bakır(II) iyonlarına karşı yüksek seçiciliğe sahip potansiyometrik sensör geliştirdiler. Geliştirdikleri sensörlerin potansiyometrik performans özelliklerini laboratuvar koşullarında araştırdıktan sonra çeşitli gerçek örneklerde yüksek geri kazanımlarla uyguladılar.



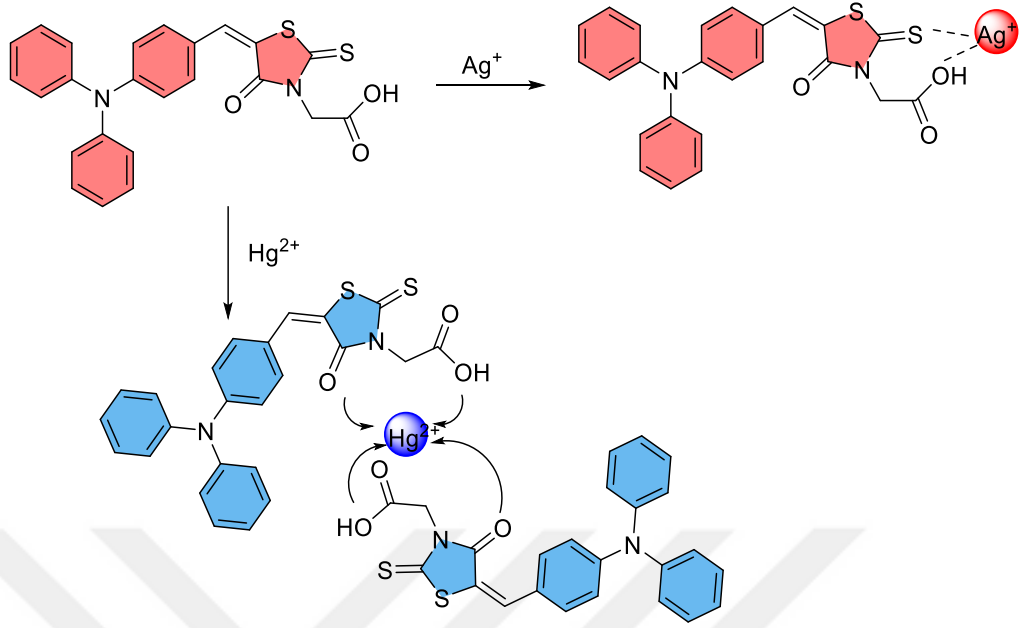
Şekil 2.27. Bakır(II)-seçici potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak kullanılan rodanin türevi moleküllerin sentezi

Christopher Leslee ve ark., (2019), tarafından yapılan bir çalışmada karbazol-rodanin türevi molekül (Şekil 2.28) kullanılarak canlı hücrelerdeki gümüş(I) iyonunun tayinini floresans sensörü ile gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan sensörün düşük tayin limitine sahip olduğu ve karbazol-rodanin türevi molekülün biyoyoumlu bir prob olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.28. Gümüş(I) iyonlarının floresans sensör kullanılarak ile belirlenmesinde kullanılan karbazol-rodanin türevi molekülün sentezi

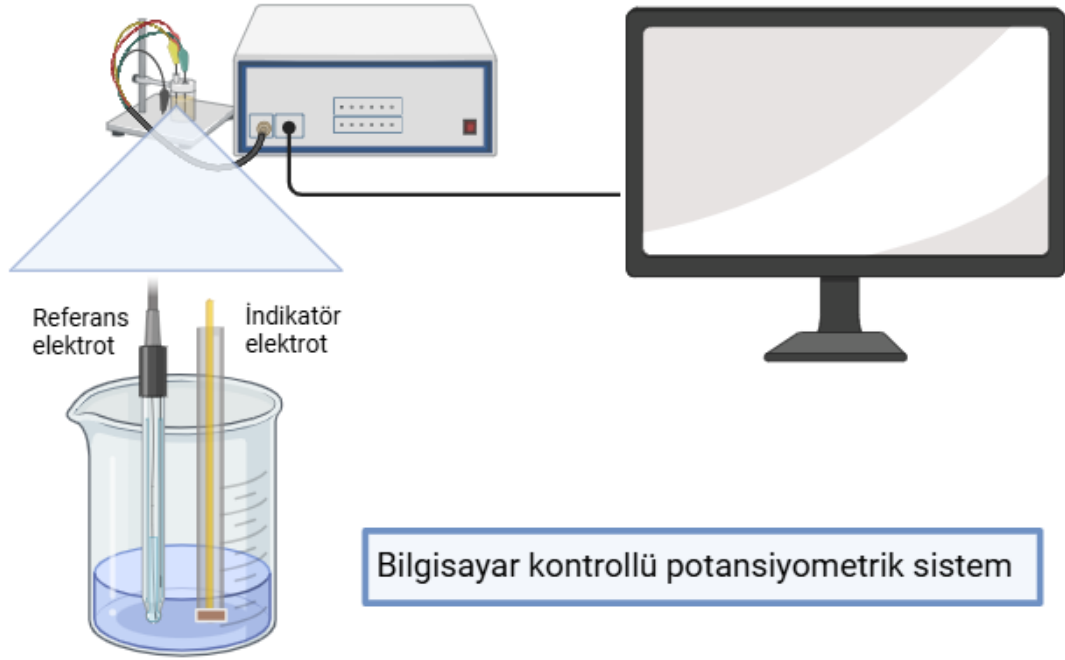
Thamaraiselvi ve ark. (2019) tarafından rodanin-3-asetik asit türevi moleküller kullanılarak Ag⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının tayinine yönelik floresans sensörler geliştirilmiştir (Şekil 2.29). Geliştirilen sensörlerin Ag⁺ ve Hg²⁺ iyonları için sırasıyla 0,06 ve 0,02 ppm'lik düşük bir tayin limitine sahip olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.29. Rodanin-3-asetik asit türevi moleküllerin sentezi

2.3. Potansiyometrik Sensörler

Elektrokimyasal analiz yöntemlerinden biri olan potansiyometri, potansiyel ölçümüne dayanan elektroanalitik bir metottur. Potansiyometrik ölçüm sistemleri, biri referans diğeri çalışma (indikatör) elektrotu adı verilen iki elektrot sisteminden oluşmaktadır. Bu elektrot sisteminin potansiyeli zamana karşı ölçülmektedir (Işıldak ve Özbek, 2021). Potansiyometrik analizler, Şekil 2.30'da görüldüğü gibi iyon seçici elektrodun ve referans elektrodun analit çözeltisine daldırılmasıyla birlikte konsantrasyon değişikliklerinde potansiyelde gözlenen değişimlerin ölçülmesine ve kaydedilmesine dayanmaktadır. (Özbek, 2021).



Şekil 2.30. Potansiyometrik ölçüm sistemi

Cremer tarafından ilk kez 1906 yılında tanımlanan potansiyometrik sensörler, gelişen teknolojik ilerlemelerle birlikte medikal, tarım, çevre, rutin laboratuvar analizleri, tekstil, gıda ve çeşitli organik ve inorganik iyonların tespitinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. (Işıldak ve Özbek, 2021).

Potansiyometrik sensörler, düşük maliyet, basit tasarım, iyi hassasiyet, kısa cevap zamanı, düşük enerji tüketimi, geniş doğrusal çalışma aralığı ve çeşitli iyonik türlere karşı oldukça yüksek seçicilik göstermesi gibi özellikleriyle geleneksel analitik tekniklere göre çok yönlü avantajlar sunar. (Berkel ve Özbek, 2024; Özbek ve Berkel, 2023; Özbek ve Isildak, 2023). Potansiyometrik sensörler sahip oldukları bu avantajlarından dolayı sensör araştırmacıları tarafından yoğun ilgi görmektedir.

2.4. İyon Seçici Elektrotlar

İyon seçici elektrot (ISE), birçok iyon varlığında yalnızca belli iyon veya iyonlara seçicilik gösterip bu iyonların aktivitelerinin belirlenmesini sağlayan analitik bir araçtır. ISE'lerde, iyon seçici membran analit çözeltisindeki ve iç standart iyonları birbirinden ayırır. Bu aşamada membran fazının özellikleri membranın bileşimine ve çeşitli iyonları

geçirme hızına bağlıdır. Daha sonra elektronlar, analiz edilen iyonun veya basit iyonların yüklü ya da nötral kompleksleri, iyon seçici membranın iç kısımlarına doğru iç standart çözeltinin kompozisyonuyla referans elektrot potansiyometrik sistem indikatör elektrot orantılı olarak taşınırlar. Bu sayede oluşan elektrostatik potansiyel, standart referans elektrot yarı hücresiyle membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür.

Ölçülen hücre potansiyeli ile indikatör elektrodun potansiyeli arasında matematiksel ilişki

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikatör elektrot (İSE)}} + E_{\text{Referans Elektrot}} + E_{\text{Sıvı Bağlantı Potansiyeli}} \quad (2.1)$$

Derişim ile elektrot potansiyeli (E) arasındaki ilişki genel olarak aşağıdaki gibidir:



Eşitlik 2.2' deki reaksiyon denklemi Nernst Eşitliği ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

E = İndikatör elektrot potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = Sıcaklık, kelvin (0°C için $273,15 \text{ K}$)

F = Faraday sabiti = $(96486 \text{ J} \cdot \text{volt}^{-1})$

$[A]$, $[B]$, $[C]$ ve $[D]$ = Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a , b , c ve d = yarı reaksiyonda yer alan her bir türün mol sayısı

n = Alınır–verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

a_i iyon aktivitesi olmak üzere, Eşitlik 2.3 tek bir iyon için yazılırsa, aşağıdaki şeklini alır.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’de (\pm); anyonlar için (-), katyonlar için (+) olur.

Eğer iyon aktivitesi a_1 ’den a_2 ’ye değişirse potansiyel değişimi aşağıdaki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5’e göre, çözeltide iyon aktivitesinin artması sonucu elektrodun potansiyometrik davranışı logaritmik olarak gözlenir.

$$E = E^0 \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.6)$$

Eğer ölçümler 25 °C’de yapılırsa, sabit sayılar Eşitlik 2.6’da yerine yazıldığında Nernst Eşitliği, Eşitlik 2.7’de ki gibi olur.

$$E = E^0 \pm \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_2}{a_1} \quad (2.7)$$

Buna göre 25 °C’de $E-\log(a)$ ilişkisinin her on katlık aktivite farkındaki teorik potansiyel değişimi, n yüklü iyonlar için $59.2/n$ mV’tur. Bu değişim genellikle katyonlar için pozitif anyonlar için negatiftir. Bu ifadenin anlamı, Nernst eşitliğine göre tek yüklü, iki yüklü ve üç yüklü iyonlar için on katlık aktivite farkındaki teorik potansiyel değişimi sırasıyla 59,2; 29,6 ve 19,8 mV olarak hesaplanmaktadır (Skoog ve ark., 1996).

İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan bir ölçüm hücresi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

İç referans elektrot / İç referans çözelti / İyon-seçici membran / Test çözeltisi // Dış referans elektrot, veya;

İletken tel / Katı-hal kontakt / iyon-seçici membran / Test çözeltisi // Dış referans elektrot

2.4.1. Referans elektrotlar

Referans elektrotlar, herhangi bir potansiyometrik hücrede kullanım aşamasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlar olarak ifade edilir. Ayrıca bu elektrotlara “standart elektrotlar” olarak da ifade edilmektedir. Referans elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücre olarak tanımlanır. Bu elektrotların potansiyeli, analit çözeltisinden bağımsızdır. Bunun yanı sıra sıcaklık değişimlerinde meydana gelebilecek farklılıklar elektrotların potansiyellerinde bir miktar değişim gerçekleştirebilir. Referans elektrotların ideal çalışabilmesi için hem potansiyel değerleri tam olarak bilinmelidir hem de analit çözeltisinin değişimlerinden etkilenmemelidir. Bunun yanı sıra bu elektrotlar, çözelti ortamında küçük akımların geçmesi durumunda hızlı bir şekilde eksi potansiyeline geri dönebilmeli ve sonuçlar tekrarlanabilir olmalıdır (Skoog ve ark., 1996; Özbek ve

Isildak, 2021). Genellikle yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar Kalomel elektrot ve Ag/AgCl elektrottur. Bu referans elektrotların şematik gösterimi ve hücre reaksiyonları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Referans elektrotlar ve yarı hücre şemaları

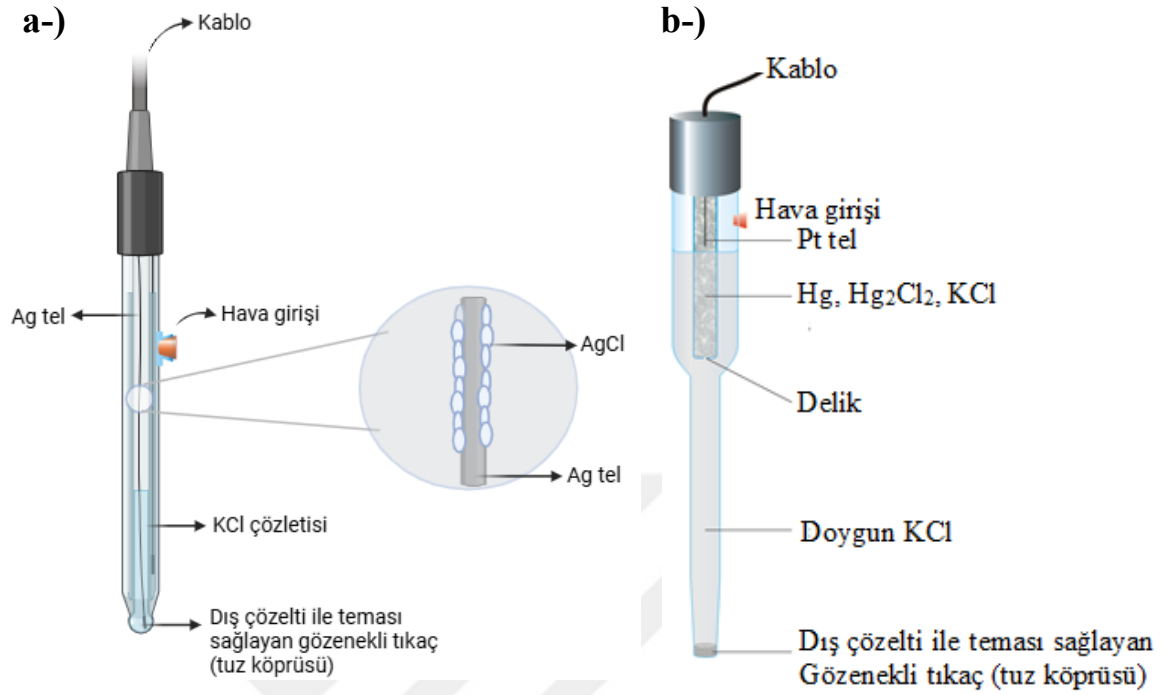
Referans Elektrot	Hücrenin Şematik Gösterimi	Hücre Reaksiyonu
Gümüş, Gümüş Klorür	KCl (doygun), AgCl (doygun) / Ag	$AgCl_{(k)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(k)} + Cl^-$
Kalomel	KCl (doygun)/Hg ₂ Cl ₂ (doygun) / Hg	$Hg_2Cl_{2(k)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(k)} + 2Cl^-$

Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot

Ag/AgCl referans elektrotlar, elektrokaplama yoluyla gümüş bir telin yüzeyinin gümüş klorür ile kaplanmasıyla üretilmektedir. Referans elektrot derişik KCl çözletisine daldırıldığında standard hidrojen elektroduna karşı oda sıcaklığında 198 mV’luk bir potansiyel üretebilmektedir. Elektrotlarda genel olarak elektrolit olarak KCl kullanılmaktadır. Bu elektrotlar kararlı, ucuz ve basit tasarımı gibi avantajlara sahip olmasından dolayı en sık kullanılan referans elektrotlardır (Çoldur, 2010)

Kalomel Referans Elektrot

Hücre bazlı biyosensörler, bakteriler, mayalar, mantarlar ve algler dahil olmak üzere farklı hücre tipleri kullanılarak geliştirilmiştir. Hücre bazlı biyosensörler çevresel izlemeden farmasötik araştırmalara kadar çok çeşitli uygulamalarda önem kazanmıştır (Vitello ve ark. 1996).



Şekil 2.31 a-) Ag/AgCl referans elektrot b-) Kalomel referans elektrot (Vitello ve ark. 1996; Sofokleos ve Atkinson, 2017).

Kararlılık, basitlik, ucuzluk, üretiminin kolaylığı, 353 °K'lık yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirlik ve zehirli etkisinin olmaması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen referans elektrottur (Wang, 2019).

Kalomel ve Ag/AgCl elektrotlar bir hücrede çalışma elektronlarına karşı hem ayrı hem de kombine olarak da kullanılabilirler. Çalışma elektrotu ve kalomel elektrot veya Ag/AgCl elektrotu kombine edilerek bir tüp içine yerleştirilip kullanılabilirler.

2.5. İyon Seçici Elektrotların Performans Özellikleri

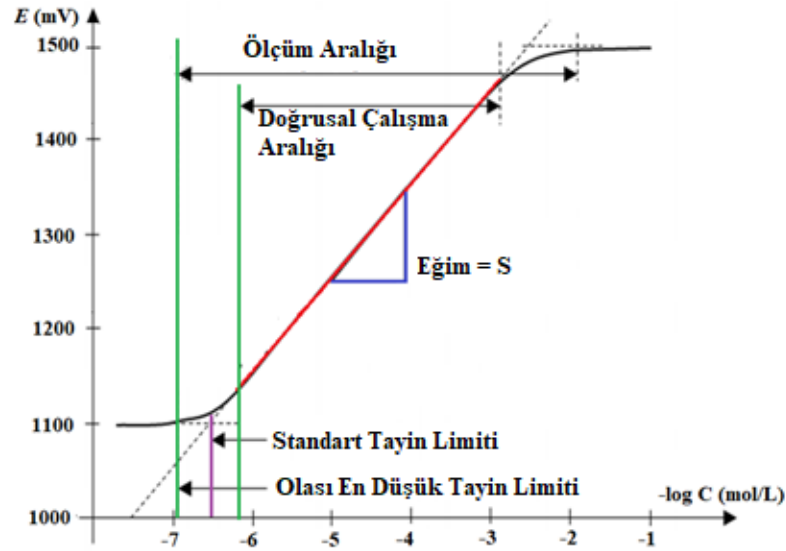
2.5.1. Doğrusal çalışma aralığı

ISE'lerde doğrusal çalışma aralığı, elektrotların Nernst davranış sergilediği konsantrasyon veya miktar aralığını ifade eder. Analit konsantrasyonu ve ölçülen sinyal arasındaki orantının doğrusal olduğu aralıktır. Çoğunlukla kalibrasyon eğrisi incelenerek doğrusal aralık belirlenir. Kalibrasyon eğrisi, bu aralıktaki analit konsantrasyonlarına ait sinyaller kullanılarak çizilir. Doğrusal çalışma aralığı analitin güvenilir ve doğru bir

şekilde hassas ölçümünü gerçekleştirebilmek için oldukça önem arz etmektedir. Cihazdan alınan yanıtların lineer olabilmesi için doğrusal çalışma aralığında olması gerekmektedir. Aksi takdirde bu aralığın altında veya üstünde olursa, yanıtlar lineerlikten saparak ölçüm sonucunun kesinliğini ve doğruluğunda sapmaya yola açabilir. ISE'lerde doğrusal çalışma aralığının genişliği oldukça önem arz etmektedir. Doğrusal çalışma aralığının genişliği analite, analitik yöntem ve cihaza bağlı olarak değişmektedir. Bu amaçla, hassas ve doğru ölçümler gerçekleştirebilmek için analizlere özel doğrusal çalışma aralığını belirlemek oldukça önemlidir.

2.5.2. Tayin limiti

Tayin limiti, ISE'lerin membran ara fazında ölçülebilir bir potansiyel fark oluşturan en düşük iyon konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Işıldak ve Özbek, 2021). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin (IUPAC) belirlediği kurallara göre, bir ISE'nin tayin limiti, kalibrasyon eğrisi üzerindeki iki doğrusal bölgede yer alan doğruların kesim noktasına karşılık gelen iyon konsantrasyonu olarak belirtilir (Buck ve Lindner, 1994).

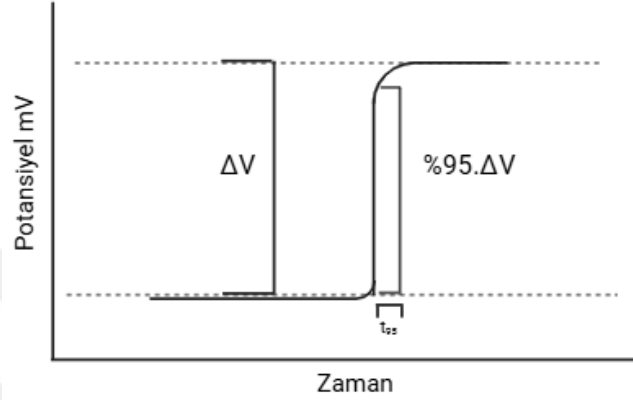


Şekil 2.32. IUPAC'a göre tayin limiti

2.5.3. Cevap zamanı

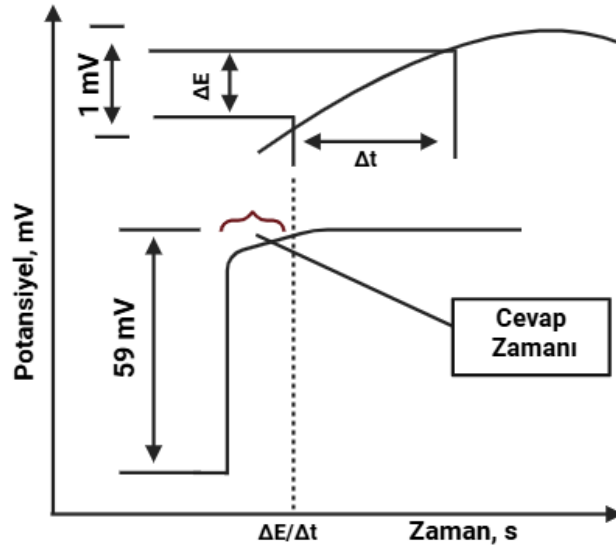
IUPAC bir sensörün cevap zamanını, referans elektrot ile iyon-seçici elektrotun analit içeren bir çözeltiye daldırılmasından sonra kararlı hal değerine ulaşması için geçen süre olarak ifade etmiştir. Cevap zamanı, genellikle sensörlerin fiziksel yapıları ile ilişkilidir

ve membran yapıların aktif bölgeleri ile çözelti içerisinde yer alan türler arasında dengenin sağlanabilmesi için geçen süre olarak ifade edilmektedir (Işıldak ve Özbek, 2021). IUPAC tarafından geliştirilen farklı hesaplama yöntemleri, cevap zamanını belirlemek için önerilmiştir. Bu yöntemlerinden biri denge halinde gözlemlenen potansiyel değişimin %95'inin gerçekleşmesi için geçen süre olarak tanımlanır ve t_{95} şeklinde ifade edilir (Buck ve Lindner, 1994).



Şekil 2.33. IUPAC'a göre cevap zamanı

IUPAC tarafından önerilen diğer bir cevap zamanı belirleme yöntemi ise birim zamandaki potansiyel sinyalinin değişimi için $\Delta E/\Delta t < 1 \text{ mV}$ gibi bir kriter belirlenir. Bu kriterin sağlanması için geçen süre, cevap zamanı olarak belirlenir (Lindner ve ark., 1986). Şekil 2.33'de bu yönteme ait cevap zamanı grafiğini göstermektedir. Bu kriter, farklı deney koşullarına göre değişim gösterebilmektedir.



Şekil 2.34. IUPAC'a göre $\Delta E/\Delta t$ cevap zamanı

ISE'lerde cevap sürelerinin kısa olmasını sağlamak için aşağıdaki yöntemler değerlendirilebilir:

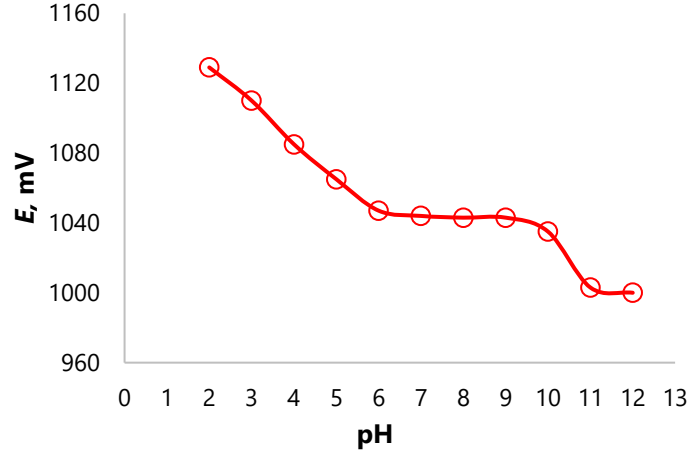
- Homojen bir ortam sağlamak için çözeltinin etkili çalkalanması; sensörün dengeye ulaşması için gereken süreyi azaltarak elektrot yüzeyine doğru iyonların geçişini artırır.
- Sıcaklık artışı; çözeltinin sıcaklığın artışı iyon difüzyonunu hızlandırabilir ve sensörün cevap süresini artırabilir. Fakat sıcaklığın daha çok artması membranın algılayıcı kararlılığını olumsuz etkileyeceğinden veya diğer kimyasallardan kaynaklanan girişim etkilerine yol açabileceğinden dolayı genellikle kullanışlı bir yöntem değildir.
- Membran kalınlığının optimize edilmesi; ISE'nin membran kalınlığı cevap süresinde etki yaratabilir. Daha özenli ince hazırlanmış membranlar, analit iyonlar için daha kısa difüzyon mesafeleri gerektirmesi nedeniyle genel olarak cevap zamanlarında azalmaya neden olabilir.
- Alınan ölçümlerin düşük derişimliden artan derişimli çözeltilere doğru yapılması cevap zamanını etkileyebilir.

2.5.4. pH çalışma aralığı

ISE'lerde pH çalışma aralığı, sensörün güvenilir ve doğru ölçümler gerçekleştirebileceği pH aralığını temsil eder. ISE'lerde çözeltinin pH'ı potansiyel olarak ölçümünün doğruluğuna etki edebilmektedir. Sensörlerin pH çalışma aralığı genel olarak pH 2.0–12.0 arasındaki ana türün bilinen derişimdeki tampon çözeltiler hazırlanarak belirlenir (Işıldak ve Özbek, 2021). Hazırlanan çözeltilerin referans elektroda karşı sergilediği potansiyeller ölçülür ve potansiyel (mV)–pH grafiği çizilir. Potansiyel sinyallerde önemli bir değişikliğin gözlenmediği aralık, sensörün pH çalışma aralığı olarak ifade edilmektedir (Buck ve Lindner, 1994; Umezawa ve ark., 2000). Şekil 2.35'de Altunoluk ve ark. (2024) tarafından geliştirilen potansiyometrik bir sensörün 1.0×10^{-2} M analit çözeltisi kullanılarak elde edilen pH çalışma aralığı görülmektedir. Şekil 2.35' incelendiğinde geliştirilen PVC membran sensörün pH 6.0–10.0 aralığında pH değişimlerinden etkilenmeden çalıştığı görülmektedir.

Bununla birlikte, çözeltinin pH seviyesi ISE'nin çalışma aralığından uzak kalırsa, ölçümde birtakım sorunlar meydana gelebilir. Bu sorunlar, membran yapıya hasar

verebilir veya yapıyı bozabilmektedir. Bu sorunlar, hassasiyet ve seçicilikte azalma meydana getirebilir bu da sensörün doğrusal davranışında bozukluğa yol açarak yanlış ölçüm almasına yol açabilir.



Şekil 2.35. İyon seçici bir sensörün pH çalışma aralığı (Altunoluk ve ark., 2024)

2.5.5. Seçicilik

ISE'ler çözelti ortamında bulunan tüm iyonik türlere yanıt verebilmektedir. Bunun nedeni hedef iyonun kimyasal ve fiziksel açıdan benzeyen diğer iyonlarında varlığından etkilebilir. Ancak bu iyonik türlerden yalnızca bir tanesine diğerlerinden farklı potansiyometrik davranış sergiler. Potansiyometrik seçicilik katsayıları ($K_{A,B}^{pot}$), ayrı çözelti ve karışık çözelti yöntemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılan farklı yöntemlerle ölçülebilir. Genellikle kullanılan yöntem, 1975 yılında IUPAC tarafından önerilen karışık çözelti yöntemidir. Potansiyometrik seçicilik katsayıları, Nicolsky–Eisenman denkleminde göre Eşitlik 2.8'deki gibi ifade edilir (Umezawa ve ark., 2000):

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_A F} \ln [a_A + \sum K_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B}] \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

a_A = Ölçülecek türün aktivitesi

a_B = Girişim yapan türün aktivitesi

z_A, z_B = Ölçülen ve girişim yapan türe ait yük

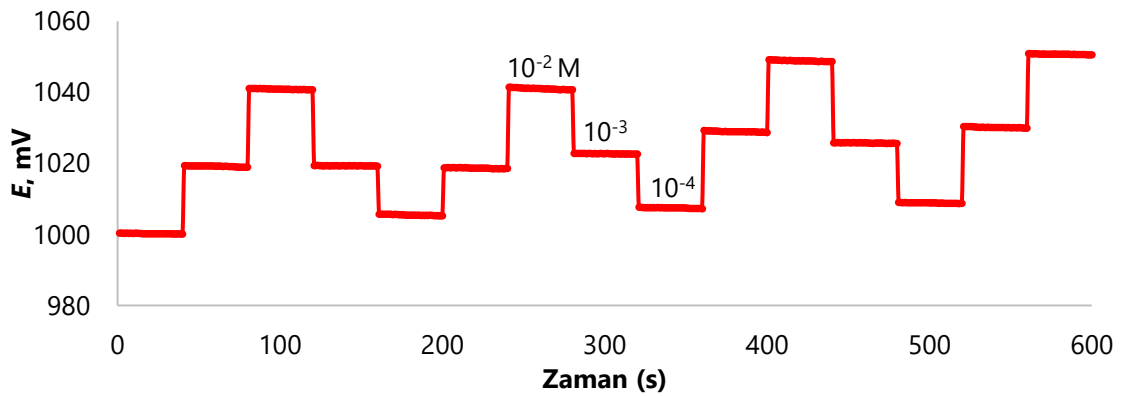
$K_{A,B}^{pot}$ = Potansiyometrik seçicilik katsayısı

Bu denkleme göre $K_{A,B}^{pot} > 1$ ise, ISE girişim yapan türlere ölçülecek ana türden daha seçici olarak cevap verir. Eğer, $K_{A,B}^{pot} < 1$ ise, tayin edilmek istenen ana türe karşı girişim yapan türlerden daha seçici tepki vermektedir.

Nikolsky–Eisenman eşitliği, farklı iyon ve ana tür veya türlerin potansiyele oldukça önemli derecede etki ettiği konsantrasyon aralıklarında, potansiyometrik cevabı doğru olarak belirleyemez. Bu şekildeki iyon karışım çözeltilerinde elektrodun ana türe cevabını doğru olarak belirlemek için daha farklı ve karmaşık eşitlikler kullanılmalıdır. Ayrıca, ayrı çözelti ve karışık çözelti yöntemleri kendi içlerinde farklı hesaplama şekilleri içerir.

2.5.6. Tekrarlanabilirlik

Tekrarlanabilirlik, sensörlerin farklı artan ve azalan konsantrasyonlardaki çözeltilere birçok kez daldırılması ile ölçülen potansiyellerin standart sapması olarak ifade edilebilir (Coldur ve ark, 2008; Işıldak ve Özbek 2021). Sensörlerde yüksek güvenilirlik ve doğruluk sağlamak amacıyla tekrarlanabilir ölçümler almak oldukça önemlidir. Altunoluk ve ark., (2024) tarafından geliştirilen potansiyometrik bir sensöre ait üç farklı konsantrasyon değerlerinde (10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M) tekrarlanabilirlik sonuçları Şekil 2.36’da görülmektedir. Şekil 2.36 incelendiğinde geliştirilen sensörün oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiği görülmektedir.



Şekil 2.36. İyon seçici bir sensörün tekrarlanabilirliği (Altunoluk ve ark., 2024)

2.5.7. Kullanım ömrü

ISE'lerin kullanım ömrü, sensörün membran bileşenlerinin dayanıklılıkları, kimyasal yapıları ve ölçümde kullanılan numunelerin matrisleri, saklama ve çalışma koşulları gibi farklı faktörlere ilişkili olarak değişmektedir. Polimer membran (PVC) sensörlerin kullanım ömrüne etki eden en kritik faktörlerden bir tanesi PVC membran bileşenlerinin zamanla çözeltiye sızmasıdır. Sensörlerin kullanım ömürleri Nernst tepkisini gösterdikleri süre olarak ifade edilir. Bununla birlikte kalibrasyon grafiklerindeki eğimin değerleri, kullanıma ve zamana bağlı olarak alınan ölçüm sonuçları izlenerek belirlenmektedir. Belirlenen eğim değerlerinden faydalanılarak zamana karşı grafik çizilir (Buck ve Lindner, 1994).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

1.	Magnezyum Nitrat	Merck
2.	Kalsiyum Nitrat	Merck
3.	Bakır(II) Nitrat	Merck
4.	Kurşun(II) Nitrat	Merck
5.	Kadmiyum(II) Nitrat	Sigma Aldrich
6.	Baryum(II) Nitrat	Merck
7.	Nikel(II) Nitrat	Merck
8.	Stronsiyum(II) Nitrat	Merck
9.	Alüminyum(III) Nitrat	Merck
10.	Çinko(II) Nitrat	Sigma Aldrich
11.	Lityum Nitrat	Sigma Aldrich
12.	Potasyum Nitrat	Sigma Aldrich
13.	Mangan(II) Nitrat	Merck
14.	Sodyum Nitrat	Merck
15.	Gadolinyum(III) Nitrat	Sigma Aldrich
16.	İndiyum(III) Nitrat	Sigma Aldrich
17.	Neodimyum(III) Nitrat	Sigma Aldrich
18.	Kobalt(II) Nitrat	Sigma Aldrich
19.	Krom(III) Nitrat	Merck
20.	Dibutilftalat (%99)	Sigma Aldrich
21.	Bis(2-etilhekzil) sebakat (\geq %97)	Sigma Aldrich
22.	<i>o</i> -nitrofeniloktiller (\geq %99)	Sigma Aldrich
23.	Bis(2-etilhekzil) adipat %99	Acros
24.	Dioktil fenil fosfat %99	Sigma Aldrich
25.	Di-(2-etilhekzil) ftalat	Sigma Aldrich
26.	Potasyum tetrakis (klorofenil)borat	Sigma Aldrich
27.	Epoksi	Macroplast Su 2227

28.	Grafit	Sigma Aldrich
29.	Sertleştirici	Desmodur RFE
30.	Polivinil klorür (Yüksek molekül ağırlıklı)	Sigma Aldrich
31.	Tetrahidrofuran (THF) (\geq %99)	Merck
32.	Nitrik Asit (HNO ₃)	Sigma Aldrich
33.	Sodyum Hidroksit	Merck
34.	Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)	Sigma Aldrich
35.	Potasyum Klorür	Merck
36.	Etil asetat	Merck
37.	Salisilaldehit	Merck
38.	Açıl klorür	Merck
39.	Trietilamin	Sigma Aldrich
40.	Sodyum sülfat	Sigma Aldrich
41.	Asetonitril	Sigma Aldrich
42.	Sodyum karbonat	Sigma Aldrich
43.	Etil kloroasetat	Merck
44.	Potasyum iyodür	Merck
45.	Heksan	Merck
46.	Etanol	Sigma Aldrich
47.	Asil aldehit	Sigma Aldrich
48.	Rodanin	Sigma Aldrich
49.	Piperidin	Sigma Aldrich

3.1.2. Kullanılan cihazlar

1. Bilgisayar kontrollü potansiyometre (Medisen Ltd. Şti.)
2. Ag/AgCl referans elektrot (Thermo Scientific-Orion 900100)
3. Terazî [WSA224-T Model, 220g x 0.0001g] (Weightlab instruments)
4. pH metre (Mettler Toledo, Model S220-K)
5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (QUANTA FEG 450-FEI)
6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) Bruker Avance DPX-400
7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Jasco FT/IR 430)
8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (PerkinElmer Analysis 700 model)

9. Manyetik ısıtıcı ve karıştırıcılar
10. Erime noktası cihazı (Electrothermal-9100)
11. Otaklav cihazı (HIRAYAMA HV-50L)
12. Ultra saf su cihazı ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$; MP Minipure su sistemi, Dest up, 0513957)

3.2. Metot

3.2.1. Açıl aldehitlerin sentezi (2)

Salisilaldehit (1,22 g, 10 mmol) 50 mL etil asetat içinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. Karşılık gelen açıl klorür (10 mmol) ve trietilamin (1,7 mL, 12 mmol) içeren 10 mL etil asetat çözeltisi, sürekli karıştırma altında damla damla ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar ısıtıldı ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile tam dönüşüm doğrulanana kadar karıştırıldı. Reaksiyon, 20 mL su ilave edilerek durduruldu ve sulu tabaka etil asetat (3×20 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik tabakalar susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) üzerinde kurutuldu, süzüldü ve indirgenmiş basınç altında konsantre edildi. Ham ürün beyaz bir katı olarak elde edildi ve daha fazla saflaştırma yapılmadan bir sonraki adımda doğrudan kullanıldı (Demir ve ark., 2023; Demirci ve ark., 2023).

3.2.2. Hedef bileşiklerin (4a–4d) sentezi için genel prosedür

Manyetik karıştırma çubuğu ile donatılmış 50 mL'lik yuvarlak tabanlı bir balonda, ilgili açıl aldehit 2 (1,0 mmol) 10 mL etanol içinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye rodanin (205,7 mg, 1,5 mmol) ve piperidin (50 mol%, 50 μL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat süreyle geri akıtıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çökelti oluştu. Katı ürün süzülerek toplandı, soğuk etanol ile yıkandı ve indirgenmiş basınç altında kurutuldu. Nihai ürünler sarı renkli katılar halinde elde edildi.

3.2.3. 2-Formilfenoksi asetik asit türevlerinin sentezi (3)

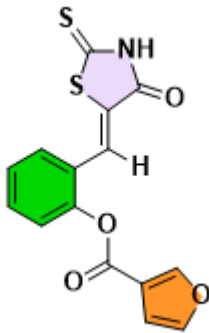
Salisilaldehit türevi (10 mmol) asetonitril (30 mL) içindeki çözeltisi, sodyum karbonat (15 mmol), etil kloroasetat (11 mmol) ve katalitik miktarda potasyum iyodür ile birleştirildi. Karışım, reaksiyonun ilerlemesi TLC (heksan:etil asetat 9:1) ile izlenerek 5 saat boyunca geri akıtıldı. Tamamlanınca, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Daha sonra çözücü, indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün (10 mmol) su (100 mL) içinde çözüldü. Sodyum hidroksit (20 mmol) ilave

edildi ve çözelti, oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra %10 hidroklorik asit ile asitlendirildi ve çökelti oluştu; bu çökelti süzülerek toplandı. Ham ürün, etanol ile yeniden kristalleştirilerek saflaştırıldı (Tokalı ve ark., 2023).

3.2.4. Hedef bileşiklerin (5a–5b) sentezi için genel prosedür

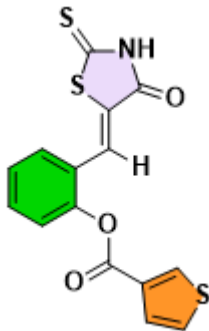
Manyetik karıştırıcı ve geri akış kondansatörü ile donatılmış 50 mL'lik yuvarlak tabanlı bir şişeye 2-(2-formilfenoksi)asetik asit veya 2-(4-bromo-2-formilfenoksi)asetik asit 3 (1,0 mmol), rodinin (1,5 mmol, 200 mg) ve sodyum asetat (4,0 mmol, 328 mg) ilave edildi. Daha sonra 5 mL asetik asit ilave edildi ve karışım tamamen çözünene kadar 10 dakika ısıtıldı. Reaksiyon karışımı geri akış altında bir gece boyunca karıştırıldı. Tamamlanınca, oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücünün yarısı indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Elde edilen çökelti vakum süzme ile toplandı, su ve diklorometan (DCM) ile yıkandı ve 50 °C'de fırında kurutuldu.

(E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil furan-2-karboksilat (4a)



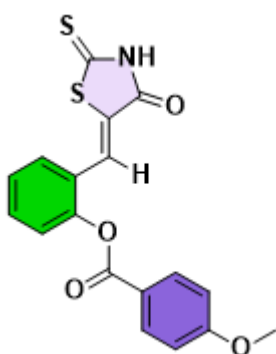
Sarı katı, verim 82%, Erime noktası 270–275 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 13,91 (bs, NH), 8,19 (s, 1H), 7,72–7,70 (m, 1H), 7,65–7,49 (m, 5H), 6,88–6,87 (m, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 196,0 (C=S), 169,7 (C=O), 156,4 (C=O), 149,8 (Ar-C), 149,6 (Ar-CH), 142,7 (Ar-C), 132,6 (C=CH), 129,2 (Ar-CH), 129,0 (Ar-CH), 127,9 (Ar-CH), 126,5 (Ar-C), 124,3 (Ar-CH), 123,9 (Ar-CH), 121,6 (Ar-CH), 113,5 (C=C), FTIR (cm⁻¹) 3131, 3042, 1739, 1693, 1593, 1211.

(E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)feniltiofen-2-karboksilat (4b)



Sarı katı, verim 77%, Erime noktası 264–266 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 13,92 (bs, 1H), 8,19 (d, *J* = 4,9 Hz, 1H), 8,13 (d, *J* = 3,8 Hz, 1H), 7,65–7,50 (m, 5H), 7,39–7,37 (m, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 196,0 (C=S), 169,7 (C=O), 160,2 (C=O), 149,9 (Ar-C), 136,7 (C=C), 136,4 (Ar-C), 132,5 (Ar-CH), 131,3 (Ar-CH), 129,5 (Ar-CH), 129,2 (Ar-CH), 129,0 (Ar-CH), 127,9 (Ar-CH), 126,5 (Ar-C), 124,3 (Ar-CH), 123,9 (C=C), FTIR (cm⁻¹) 3146, 3032, 2851, 1726, 1697, 1594, 1208.

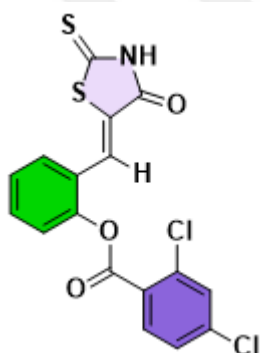
(E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 4-metoksibenzoat (**4c**)



1162, 835.

Sarı katı, verim %74, Erime noktası 240–244°C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 13,86 (bs, 1H), 8,12 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,65 – 7,37 (m, 5H), 7,15 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H), 3,87 (s, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 200,9 (C=S), 174,6 (C=O), 169,5 (C=O), 169,3, 155,5, 137,6 (2C), 137,4, 134,0, 133,5, 132,5, 131,4, 129,3, 129,1, 125,4, 119,9 (2C), 61,1, FTIR (cm⁻¹) 3095, 2974, 2844, 1723, 1703, 1595, 1199,

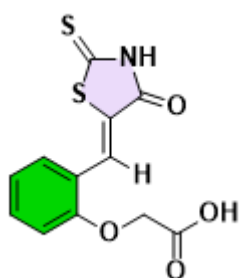
(E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 2,4-diklorobenzoat (**4d**)



Sarı katı, verim %78, Erime noktası 245–249°C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8,20 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,93 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H), 7,71 (dd, *J* = 8,5, 1,9 Hz, 1H), 7,64–7,59 (m, 3H), 7,56 (s, 1H), 7,54 (s, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 196,4 (C=S), 170,3 (C=O), 163,0 (C=O), 149,9 (Ar-C), 139,0 (C=CH), 134,5 (Ar-C), 133,8 (Ar-CH), 132,4 (Ar-C), 131,3 (Ar-C), 129,5 (Ar-CH), 129,2 (Ar-CH), 128,5 (Ar-CH), 128,0 (Ar-CH), 127,5 (Ar-CH), 126,5 (Ar-C), 124,1 (Ar-CH), 123,9 (C=C), FTIR (cm⁻¹) 3143, 3042, 2845, 1748, 1692, 1582, 1209.

Sarı katı, verim %78, Erime noktası 245–249°C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 8,20 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,93 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H), 7,71 (dd, *J* = 8,5, 1,9 Hz, 1H), 7,64–7,59 (m, 3H), 7,56 (s, 1H), 7,54 (s, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 196,4 (C=S), 170,3 (C=O), 163,0 (C=O), 149,9 (Ar-C), 139,0 (C=CH), 134,5 (Ar-C), 133,8 (Ar-CH), 132,4 (Ar-C), 131,3 (Ar-C), 129,5 (Ar-CH), 129,2 (Ar-CH), 128,5 (Ar-CH), 128,0 (Ar-CH), 127,5 (Ar-CH), 126,5 (Ar-C), 124,1 (Ar-CH), 123,9 (C=C), FTIR (cm⁻¹) 3143, 3042, 2845, 1748, 1692, 1582, 1209.

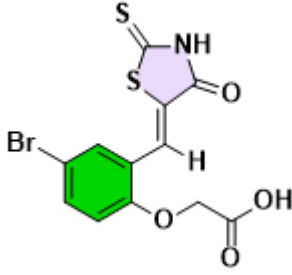
(E)-2-(2-((4-okso-2-tiyoksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5a**)



Sarı katı, verim 75%, Erime noktası 171–175 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78 (s, 1H, Ar-H), 7,42–7,39 (m, 2H), 7,13–7,09 (m, 1H), 7,01 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 4,84 (s, 2H, CH₂), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 198,9 (C=S), 174,8 (C=O), 170,5 (C=O), 157,2 (Ar-C), 132,2 (C=CH), 129,5 (Ar-CH), 129,4 (Ar-CH), 123,9 (Ar-CH), 123,0 (Ar-C), 121,9 (Ar-C), 113,0 (C=C), 65,5 (CH₂), FTIR (cm⁻¹) 3462, 3031, 2848, 1701, 1671, 1580, 1226, 1191.

Sarı katı, verim 75%, Erime noktası 171–175 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,78 (s, 1H, Ar-H), 7,42–7,39 (m, 2H), 7,13–7,09 (m, 1H), 7,01 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 4,84 (s, 2H, CH₂), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 198,9 (C=S), 174,8 (C=O), 170,5 (C=O), 157,2 (Ar-C), 132,2 (C=CH), 129,5 (Ar-CH), 129,4 (Ar-CH), 123,9 (Ar-CH), 123,0 (Ar-C), 121,9 (Ar-C), 113,0 (C=C), 65,5 (CH₂), FTIR (cm⁻¹) 3462, 3031, 2848, 1701, 1671, 1580, 1226, 1191.

(E)-2-(4-bromo-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5b**)



Sarı katı, verim 70%, Erime noktası 252–255 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7,58 (s, 1H, Ar-H), 7,53 (dd, *J* = 8,8, 2,4 Hz, 1H), 7,45 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H), 6,99 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H), 4,86 (s, 2H, CH₂), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ 200,1 (C=S), 178,3 (C=O), 170,2 (C=O), 156,1 (Ar-C), 133,8 (C=CH), 133,5 (Ar-CH), 131,1 (Ar-CH), 126,1 (Ar-CH), 119,9 (Ar-C), 115,3 (Ar-CH), 113,2 (C=C), 65,6 (CH₂), FTIR (cm⁻¹) 3463, 3031, 2827, 1693, 1581, 1214, 1179.

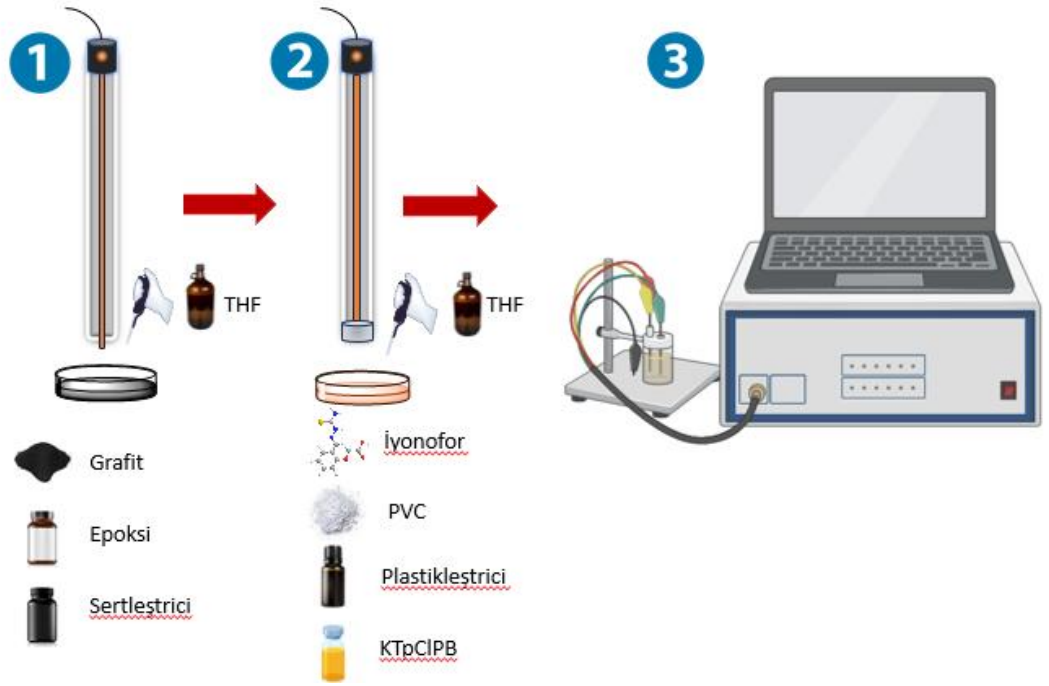
3.2.5. PVC membran iyon seçici sensörlerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan PVC membran metal sensörlerinin hazırlanması Şekil 3.1’de görüldüğü gibi üç basamaktan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk basamağında tümüyle katı kontak elektrotlar, ikinci basamağında ise, PVC membran iyon-seçici sensörler hazırlandı. Daha sonra hazırlanan sensörler Ag/AgCl referans eletrotun yer aldığı potansiyometrik ölçüm sistemine dahil edilerek potansiyometrik performans özellikleri araştırıldı.

Katı kontakların hazırlanışı: Bu çalışmada temel elektrot olan tümüyle katı kontak elektrotlar %50 (w/w) grafit, % 35 (w/w) epoksi ve % 15 (w/w) sertleştiriciden oluşan karışıma yaklaşık 3 mL THF ilave edilerek hazırlandı. Karışım homejen bir hal alıp, belirli bir viskoziteye ulaştıktan sonra çapı 1.0 mm uzunluğu yaklaşık 15 cm olan bakır teller katı-kontak karışımına 3–4 kez daldırılarak yüzeyleri kaplandı. Yüzeyi katı-kontakt karışımı ile kaplanan bakır teller, 24 saat süreyle karanlık ortamda bekletildi (Altunoluk ve ark., 2025; Özbek ve ark., 2025).

PVC membran iyon-seçici sensörlerin hazırlanışı: PVC membran sensörlerin bileşimi %100 (w/w) olacak şekilde Çizelge 4.1’de verilen oranlarda hazırlandı. Yeni sentezlenen altı farklı rodanin türevi bileşiğin iyonofor olarak kullanıldığı sensörler bakır(II), kadminyum(II) ve baryum(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergiledi. Böylece toplamda 56 farklı bileşime sahip sensör hazırlandı. Bu amaçla; bileşiminde PVC, iyonofor, çeşitli plastikleştiriciler (*o*-NFOE, BEHS, DBF, DOFF, DEHF ve DEHA) ve lipofilik katkı maddesi (KTpCIPB)’in Çizelge 4.1’de verilen oranlarda alındı ve üzerine

yaklaşık 3 mL THF eklendi. Homojen karışım belirli bir viskoziteye ulaştıktan sonra daha önceden hazırlanan katı kontak elektrotlar bu karışıma 3–4 kez daldırılarak yüzeyleri kaplandı. Hazırlanan sensörler yaklaşık 12 saat karanlık bir ortamda kurumaya bırakıldı. Daha sonra, herhangi bir şartlandırma yapılmaksızın potansiyel ölçümler alındı. İyon–seçici sensörlerinin hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. İyon–seçici sensörlerinin hazırlık aşamaları ve potansiyometrik ölçüm sistemi (Özbek ve ark., 2021).

3.2.6. Potansiyel ölçümleri

Potansiyometrik ölçümler, laboratuvar yapımı bilgisayar kontrollü dört kanallı bir potansiyometrik ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümlerinde referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrodu kullanıldı. Tüm potansiyel ölçümler, aşağıdaki hücre düzeneği kullanılarak $25 \pm 1,0$ °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir:

Ag/AgCl; KCl (doygun) || analit çözeltisi (10^{-2} M) | iyon–seçici sensör | katı kontak | Cu tel

3.2.7. Standart çözeltilerin hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan tüm katyon çözeltilerini hazırlamak için onların nitrat tuzları kullanıldı. Ölçümlerde kullanılan iyon çözeltileri analitik saflıktaki kimyasallar kullanılarak hazırlandı. İlk olarak, her bir iyonik türün $1,0 \times 10^{-1}$ M derişimdeki standart çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu türlerin farklı derişimlerdeki çözeltileri başlangıçta hazırlanan stok çözeltilerin seyreltilmesi ile hazırlandı.

3.2.8. Biyolojik aktivite testleri

Disk Difüzyon Yöntemi

Yeni sentezlenen rodanin türevi moleküllerin altı farklı bakteri türüne (*Acinetobacter baumannii*, *E.coli*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*) karşı büyümeyi inhibe etme potansiyelini belirlemek amacıyla daha önce bildirildiği gibi disk difüzyon mikrobiyal duyarlılık testi gerçekleştirildi (Kalay ve ark., 2025). Kısaca, bir önceki gün 37 °C'de orbital çalkalayıcıda LB broth besiyerinde yetiştirilen bakteri türleri, tek kullanımlık steril plastik bakteri hücre yayıcıları kullanılarak, laminer akış kabini içinde bulunan bir Bunsen Brülörü yanında, önceden hazırlanmış ve ısıtılmış LB agar plakalarının yüzeyine ekildi (LB agar içeren petri kabı başına 100 mikrolitre) (son derece steril koşullar altında). Daha sonra antibiyotik diskleri (pozitif kontroller olarak Penisilin G (10 UI), Vankomisin (10 µg), Siprofloksasin ve Seftazidim) ve boş diskler (Bioanalyse) steril pens kullanılarak uygun aralıklarla agar yüzeyine dikkatlice yerleştirildi. Daha sonra, DMSO'da seçilen konsantrasyonda (1:1 DMSO:su içinde 0,5 mg/ml) çözülmüş moleküllerin çözeltilerinden 5 µl boş disklerin ortasına mikropipetler ile aktarıldı ve plakalar, 37 °C'lik inkübatörde yaklaşık 24 saat boyunca ters pozisyonda (agar üzerine damlayan su damlacıkları nedeniyle mikrobiyal kontaminasyonu önlemek için baş aşağı) inkübe edildi. Ertesi gün, inhibisyon bölgelerinin (agar yüzeyindeki bakteriyel büyüme içermeyen alanlar) yarıçapları bir cetvel yardımıyla ölçüldü ve incelenen bakteri türlerine karşı moleküllerin ve antibiyotiklerin göreceli büyüme inhibisyon oranlarını belirlemek için karşılaştırmalı olarak analiz edildi. Negatif kontrol olarak, her bakteri türü için, yalnızca DMSO (çözücü olarak) içeren bir disk deneylere dahil edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, rodanın türevlerine ait 6 farklı yeni molekülün sentezi, karakterizasyonu, anti-mikrobiyal aktivitesi ve potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak kullanımı ve bu mleküllerle hazırlanan sensörlerin performans özellikleri araştırıldı. Bu amaçla, öncelikle literatürde yer almayan rodanın türevleri sentezlendi. Daha sonra sentezlenen yeni moleküllerin sensör ve biyolojik özellikleri test edildi.

4.1. Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküllerin karakterizasyonu

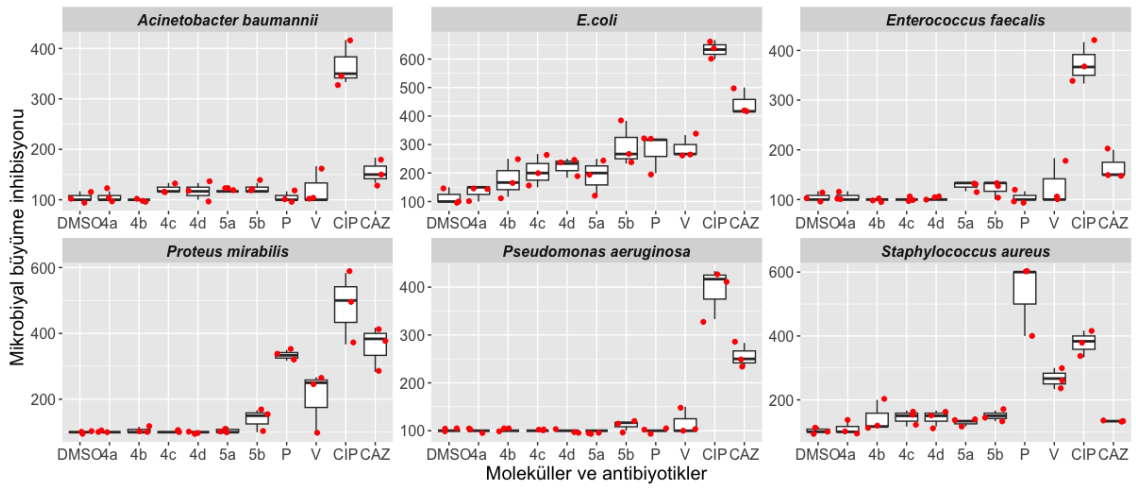
Rodanın türevlerinin literatürde oldukça geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, çeşitli analitik teknikler kullanılarak bir çok sensör çalışmasında sensör materyali olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan aldehitler, hem biyolojik aktivite hemde metal kompleksleri oluşturma potansiyelleri göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Sentezin ilk aşaması, literatürde bilinen aldehitlerin hazırlanmasıyla başlatılmıştır. İkinci aşamada, aldehitler (**2**) piperidin katalizörlüğünde rodanın ile Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş ve %74 ile %82 arasında değişen verimlerle **4a–d** numaralı bileşikler elde edilmiştir. Devam eden aşamada aldehitler (**3**) sodyum asetat (NaOAc) katalizörlüğünde asetik asit ortamında rodanın ile reaksiyona sokulmuş ve %70 ile %75 arasında değişen verimlerle **5a–b** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Hedef bileşiklerin sentez yolları Şekil 1.3'de verilmiştir. **4a** ve **4d** bileşiklerinin detaylı ¹H NMR spektrum analizinde, rodanın halkasına bağlı NH protonlarının δ 13,92–13,86 ppm aralığında geniş singlet (br s) olarak rezonans verdiği gözlemlenmiştir. **4a–d** bileşiklerinin vinilik (C=CH) ve aromatik protonlar ise δ 8,19–6,87 ppm aralığında, kimyasal çevrelerine uygun olarak farklı yarılmalara göstererek ve integrasyon değerleriyle uyumlu şekilde rezonans olmuştur. **5a** ve **5b** bileşiklerinde ise aromatik ve vinilik protonların sinyalleri δ 7,78–6,99 ppm aralığında kaydedilmiştir. Ayrıca, yapılarında bulunan asetik asit türevlerinden dolayı metilenik (–CH₂–) protonlar δ 4,86–4,84 ppm aralığında singlet olarak gözlemlenmiştir. ¹³C NMR spektrum analizinde, **4a–d** bileşiklerinde C=S karbonları δ 196,0–200,9 ppm'de rezonans verirken, **5a** ve **5b** bileşiklerinde bu sinyal δ 198,9–200,1 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **4a–4b** serisinde ester karbonil karbonları δ 156,4–160,2 ppm aralığında, **4c–d** bileşiklerinde ise daha aşağı alanda δ 174,6–170,3 ppm arasında rezonans olmuştur. **5a–5b** serisinde ise asetik asit karbonil karbonları δ 178,3–174,8 ppm aralığında sinyal

vermiştir. Rodanin halkasına bağlı amid karbonil karbonları tüm bileşiklerde δ 170,5–163,0 ppm aralığında kaydedilmiştir. Aromatik karbonlar, karbon sayıları ile uyumlu olarak δ 169,3-115,3 ppm arasında tespit edilmiştir. Ayrıca, **5a** ve **5b** bileşiklerinde metilenik karbonlar δ 65,5–65,6 ppm aralığında gözlenmiştir. **4a** bileşiğinin temsili FT–IR spektrum analizi incelendiğinde, N–H gerilme titreşim bandı 3131 cm^{-1} 'de, aromatik ve vinilik C–H gerilme titreşimleri ise 3042 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. 1739 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin pik, ester karbonil grubuna atfedilmiştir. Rodanin halkasına ait amid karbonil (C=O) gerilme bandı 1693 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup, konjuge alken yapısına ait C=C gerilme titreşimi ise 1593 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Sentezlenen yeni rodanin türevlerine ait spektrumlar Ek'ler bölümünde verilmiştir.

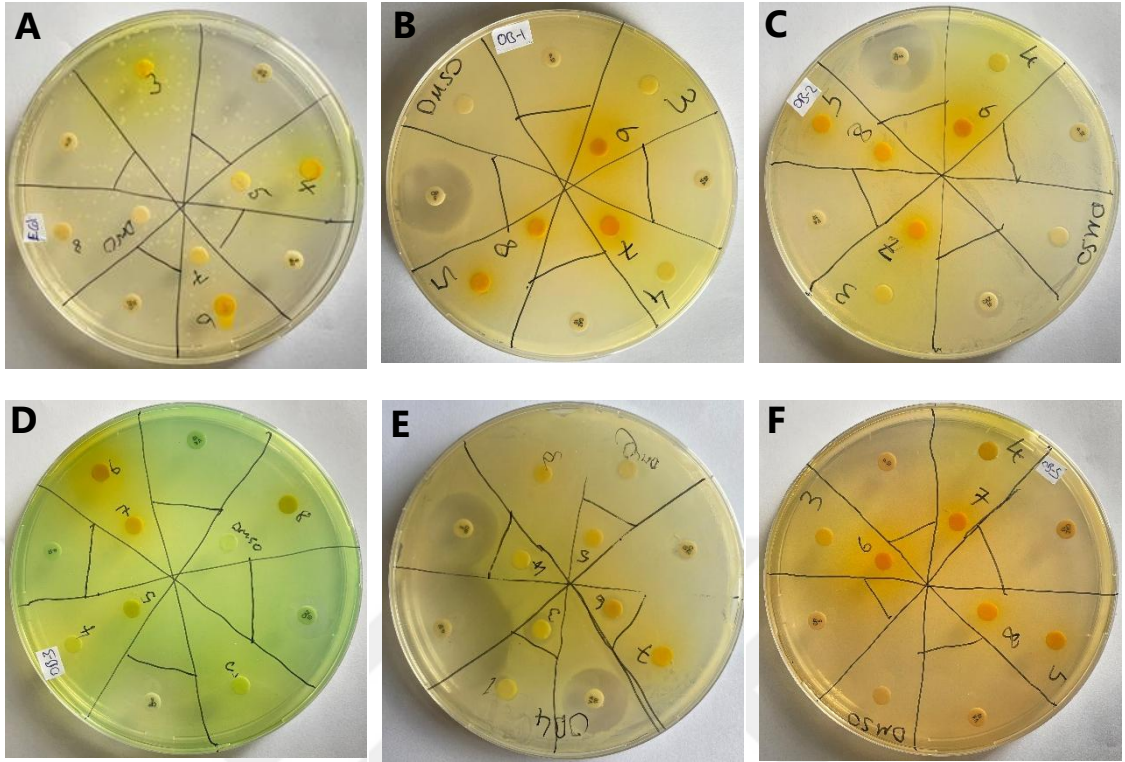
4.2. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin antimikrobiyal aktiviteleri

Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin (**4a–d**, **5a** ve **5b**) anti-mikrobiyal aktiviteleri *Acinetobacter baumannii*, *E.coli*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus* türlerine karşı disk difüzyon yöntemi ile araştırıldı. Sentezlenen moleküllerden **4a** ve **4b** *E. coli* ve *Staphylococcus aureus*'un büyümesi üzerinde hafif bir inhibe edici potansiyeline sahip olduğu belirlendi (Şekil 4.1). Diğer bakteriler için bu moleküller (**4a** ve **4b**), negatif kontrol olan DMSO ile karşılaştırıldığında herhangi bir ek büyüme inhibisyonuna yol açmadı. **4c** ve **4d** molekülleri *Acinetobacter baumannii*, *E. coli*'ye karşı hafifçe artmış bir büyüme inhibe edici potansiyel gösterdiği ve *Acinetobacter baumannii*, *E. coli* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı DMSO kontrolüne kıyasla hafif inhibe edici potansiyel gösterdiğini belirlendi (Şekil 4.1). Bununla birlikte, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis* ve *Pseudomonas aeruginosa*'nın büyümesi üzerindeki etkileri DMSO'nunkine benzerdi. **4c** ve **4d** molekülleri *Acinetobacter baumannii*'nin büyümesine karşı inhibe edici potansiyeli penisilin ve vankomisinden biraz daha iyi olduğu söylenebilir. Şekil 4.1'e göre molekül **5a**'nın *E. coli* ve *Enterococcus faecalis*'in büyümesini engelleyebildiği ve *Acinetobacter baumannii* ve *Staphylococcus aureus*'un büyüme inhibisyonunda hafif bir artışa yol açtığı söylenebilir. Son olarak, **5b** molekülünün *E.coli*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı büyümeyi inhibe edici bir potansiyele sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra **5b** *Acinetobacter baumannii*'nin büyüme inhibisyonunda hafif bir artışa neden

olmuştur. Ayrıca, molekül **5b**'nin *E. coli*'nin büyümesi üzerine antimikrobiyal aktivitesinin penisilin ve vankomisinine benzer olduğu Şekil 4.1'e göre ifade edilebilir. Sonuç olarak, sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerden (**4a–d**, **5a** ve **5b**) **5b** molekülünün, seçilen bakteri türlerine karşı incelenen altı molekül arasında en yüksek ve en geniş büyüme engelleme potansiyeline sahip olduğu ileri sürülebilir. Deneysel çalışmalarda ölçüm yapılan ve anlamlı sonuç veren bazı petri kaplarına ilişkin görseller Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin antimikrobiyal aktiviteleri



Şekil 4.2. Antimikrobiyal test çalışmalarından bazı görseller. a-) E.Coli b-) Acinetobacter baumannii c-) Enterococcus faecalis d-) Pseudomonas aeruginosa e-) Staphylococcus aureus f-) Proteus mirabilis

4.3. Sentezlenen Yeni Rodanin Türevi Moleküllerin Potansiyometrik Sensörlerde İyonofor Olarak Kullanımı

Rodanin türevi moleküllerin, yapılarında yer alan sülfür, oksijen ve azot atomlarından dolayı farklı metal iyonları ile mükemmel bir şelatlama özelliği gösterdikleri bilinmektedir (Kalay ve ark., 2025). Rodanin türevi moleküllerin bu özellikleri göz önünde bulundurularak yeni sentezlenen rodanin türevi moleküllerinin iyonofor olarak kullanıldığı PVC membran sensörler hazırlandı. Bu amaçla, literatürdeki güncel çalışmalardan faydalanarak farklı oranlarda iyonofor, KTpCIPB, plastikleştiriciler (DBF, BEHS, *o*-NFOE, DEHA, DOFF ve DEHF) ve PVC nin Çizelge 4.1’de verilen oranlarda kullanılmasıyla polimer membran sensörler hazırlandı. Daha sonra hazırlanan sensörlerin, tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı, Nernstian tepkisi ve korelasyon değeri (R^2) gibi bazı potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Test edilen sensörlerden en başarılı performansa sahip olan sensörler optimum membran bileşimi olarak belirlendi ve diğer performans ölçütleri (tekrarlanabilirlik, pH çalışma aralığı, cevap

zamanı, seçicilik vb.) araştırıldı. Geliştirilen sensörlerin performans özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de sunulan verilere göre toplamda 56 farklı bileşime sahip sensör hazırlandı ve bu sensörlerin seçici olduğu katyonik türler belirlendikten sonra ilgili analit çözeltileri kullanılarak potansiyometrik performans özellikleri test edildi. Çizelge 4.1 incelendiğinde, sentezlenen rodanın türevi moleküllerden **4a** ve **4b** bakır(II) iyonlarına, **4c** ve **4d** baryum(II) iyonlarına, **5a** ve **5b** ise kadmilyum(II) iyonlarına karşı oldukça yüksek bir seçicilik sergiledi.

Hazırlanan tüm sensörlerin tayin limitleri IUPAC tarafından önerilen yöntemle göre hesaplandı. Bu amaçla, sensörlerin analit çözeltilerine karşı sergiledikleri potansiyel değerler kullanılarak kalibrasyon eğrileri elde edildi ve tayin limitleri kalibrasyon eğrisinin yatay ve dikey eksenlerinin kesiştiği noktaya karşılık gelen potansiyel değerlerin doğru denkleminde yerine yazılmasıyla hesaplandı (Buck ve Lindner, 1994).

Molekül **4a** ve **4b** ile hazırlanan sensörlerin bileşimleri % 3,0 iyonofor (**4a** veya **4b**), % 32,0 PVC, % 64,0 DOFF ve % 1,0 KTpCIPB oranı için optimum olarak belirlendi. Molekül **4a** ile hazırlanan sensör 4 bakır(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $4,12 \times 10^{-6}$ M’lık tayin limiti ve $20,5 \pm 1,6$ mV/on katlık derişim’lik yakın Nernstian yanıtı sahiptir. Öte yandan, molekül **4b** ile hazırlanan aynı bileşime sahip sensör 12, bakır(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $2,56 \times 10^{-6}$ M’lık tayin limiti ve $31,8 \pm 0,8$ mV/on katlık derişim’lik Nernstian yanıtı sahiptir. Çizelge 4.1’e göre, molekül 4a ve 4b kullanılarak hazırlanan 16 farklı bileşime sahip sensörler kullanılarak bakır(II) iyonlarına karşı alınan ölçümlere göre en ideal potansiyometrik yanıtı sensör 12 sergilemiştir.

Molekül **4c** ve **4d** ile hazırlanan sensörlerin bileşimleri % 3,0 iyonofor (**4c** veya **4d**), % 32,0 PVC, % 64,0 BEHS ve % 1,0 KTpCIPB oranı için optimum olarak belirlendi. Molekül **4c** ile hazırlanan sensör 18 baryum(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $7,66 \times 10^{-7}$ M’lık tayin limiti ve $25,0 \pm 2,5$ mV/on katlık derişim’lik yakın Nernstian yanıtı sahiptir. Öte yandan, molekül **4d** ile hazırlanan aynı bileşime sahip sensör 26, baryum(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $9,77 \times 10^{-8}$ M’lık tayin limiti ve $27,0 \pm 2,3$

mV/on katlık derişim'lik Nernstian yanıtı sahiptir. Çizelge 4.1'e göre, molekül **4c** ve **4d** kullanılarak hazırlanan 16 farklı bileşime sahip sensörler kullanılarak baryum(II) iyonlarına karşı alınan ölçümlere göre en ideal potansiyometrik yanıtı sensör 26 sergilemiştir.

Molekül **5a** ve **5b** ile hazırlanan sensörlerin bileşimleri % 1,0 iyonofor (**5a** veya **5b**), % 29,0 PVC, % 69,0 DOFF ve % 1,0 KTpCIPB oranı için optimum olarak belirlendi. Molekül **5a** ile hazırlanan sensör 44 kadmiyum(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $9,12 \times 10^{-6}$ M'lık tayin limiti ve $23,0 \pm 2,2$ mV/on katlık derişim'lik yakın Nernstian yanıtı sahiptir. Öte yandan, molekül **5b** ile hazırlanan aynı bileşime sahip sensör 56, kadmiyum(II) iyonlarına karşı, $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $7,24 \times 10^{-6}$ M'lık tayin limiti ve $29,0 \pm 2,1$ mV/on katlık derişim'lik Nernstian yanıtı sahiptir. Çizelge 4.1'e göre, molekül **5a** ve **5b** kullanılarak hazırlanan 16 farklı bileşime sahip sensörler kullanılarak kadmiyum(II) iyonlarına karşı alınan ölçümlere göre en ideal potansiyometrik yanıtı sensör 56 sergilemiştir.

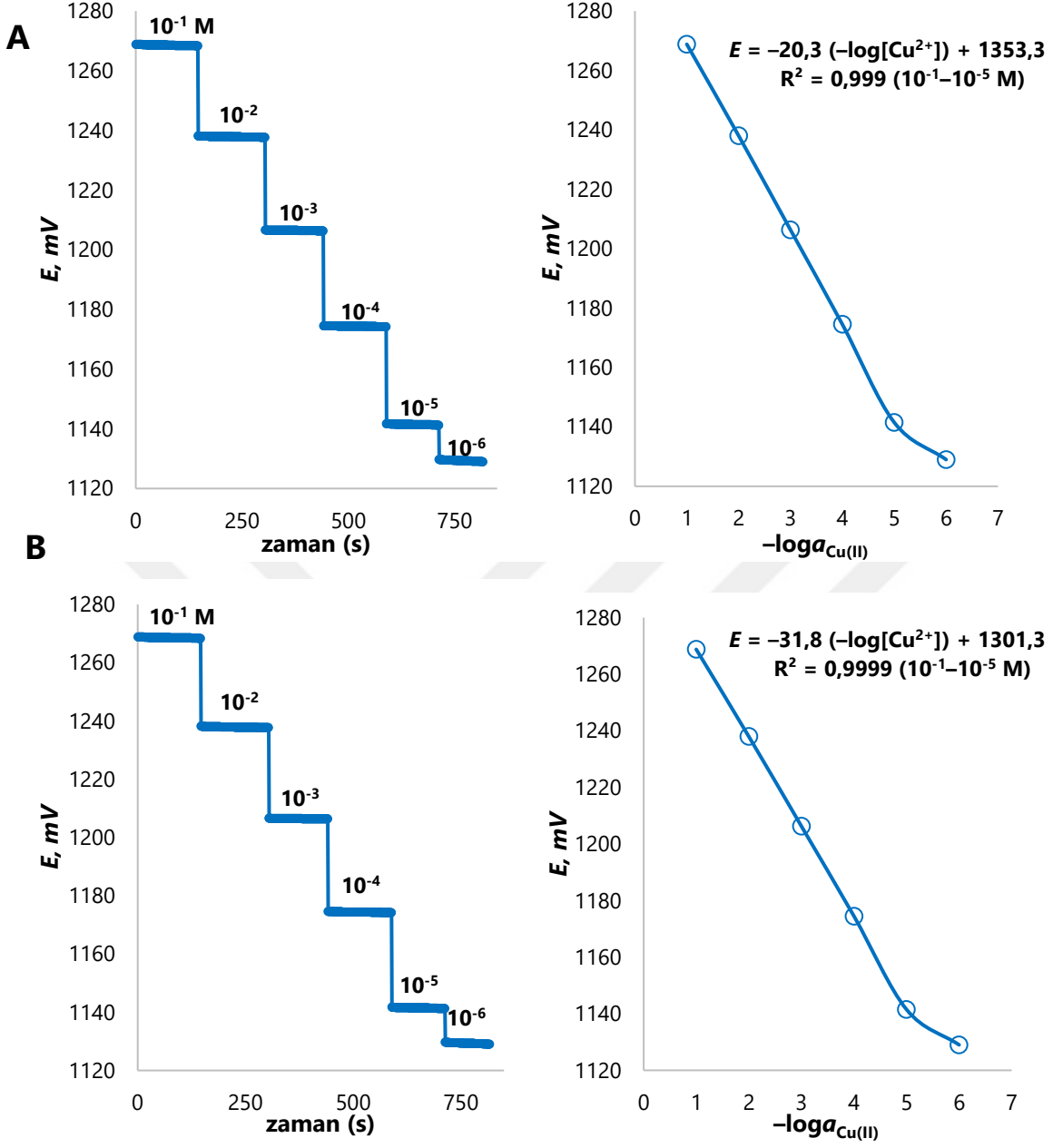
Sensör 4 ve Sensör 12'nin bakır(II) iyonlarına karşı sergilemiş olduğu potansiyel yanıtı ve kalibrasyon eğrisi Şekil 4.3'de, Sensör 18 ve 26'nın baryum(II) iyonlarına karşı sergilemiş olduğu potansiyel yanıtı ve kalibrasyon eğrisi Şekil 4.4'de, Sensör 44 ve 56'nın kadmiyum(II) iyonlarına karşı sergilemiş olduğu potansiyel yanıtı ve kalibrasyon eğrisi Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküller ile hazırlanan PVC membran sensörler ve potansiyometrik performans özellikleri

No	İyonofor	Membran bileşimi (w/w)								Potansiyometrik performans				
		İyonofor	PVC	Plastikleştirici					KTpCIPB	Doğrusal aralık (M)	Tayin limiti (M)	Eğim (mV/on katlık değişim)	R ²	
				DEHA	BEHS	DBF	DOFF	o-NPOE						DEHF
Bakır(II)- seçici sensörler														
1	4a	3,0	32,0	64,0						1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	7,58×10 ⁻⁶	26,5 ± 2,7	0,9809
2		3,0	32,0		64,0					1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁴	5,45×10 ⁻⁵	36,0 ± 2,4	0,9749
3		3,0	32,0			64,0				1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	7,29×10 ⁻⁶	25,8 ± 2,4	0,9980
4		3,0	32,0				64,0			1,0	1,0×10⁻¹-1,0×10⁻⁵	4,12×10⁻⁶	20,5 ± 1,6	0,999
5		3,0	32,0					64,0		1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	5,14×10 ⁻⁶	26,0 ± 3,1	0,9974
6		3,0	32,0						64,0	1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	4,19×10 ⁻⁶	26,3 ± 4,9	0,9906
7		2,0	32,0				65,0			1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	8,83×10 ⁻⁶	17,3 ± 1,2	0,9823
8		4,0	32,0				63,0			1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	9,40×10 ⁻⁶	28,7 ± 3,6	0,9945
9	4b	3,0	32,0	64,0						1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁴	6,42×10 ⁻⁵	19,3 ± 2,9	0,9824
10		3,0	32,0		64,0					1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	6,70×10 ⁻⁶	30,1 ± 7,2	0,9921
11		3,0	32,0			64,0				1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	9,77×10 ⁻⁶	20,5 ± 6,3	0,9784
12		3,0	32,0				64,0			1,0	1,0×10⁻¹-1,0×10⁻⁵	2,56×10⁻⁶	31,8 ± 0,8	0,9999
13		3,0	32,0					64,0		1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	8,76×10 ⁻⁶	17,0 ± 2,1	0,9976
14		3,0	32,0						64,0	1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁴	4,01×10 ⁻⁵	26,3 ± 1,7	0,9877
15		2,0	32,0				65,0			1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	6,23×10 ⁻⁶	27,5 ± 5,1	0,9902
16		4,0	32,0				63,0			1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	6,53×10 ⁻⁶	27,0 ± 5,0	0,9905
Baryum(II)-seçici sensörler														
17	4d	32,0	3,0	64,0						1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	7,40×10 ⁻⁶	19,5 ± 0,8	0,9984
18		32,0	3,0		64,0					1,0	1,0×10⁻¹-1,0×10⁻⁶	7,66×10⁻⁷	25,0 ± 2,5	0,9972
19		32,0	3,0			64,0				1,0	1,0×10 ⁻³ -1,0×10 ⁻⁵	9,24×10 ⁻⁶	14,5 ± 4,5	0,9689
20		32,0	3,0				64,0			1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻³	2,40×10 ⁻⁴	25,1 ± 2,0	0,9612
21		32,0	3,0					64,0		1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	9,79×10 ⁻⁶	22,0 ± 2,1	0,9963
22		32,0	3,0						64,0	1,0	1,0×10 ⁻¹ -1,0×10 ⁻⁵	9,43×10 ⁻⁶	23,8 ± 3,6	0,9912

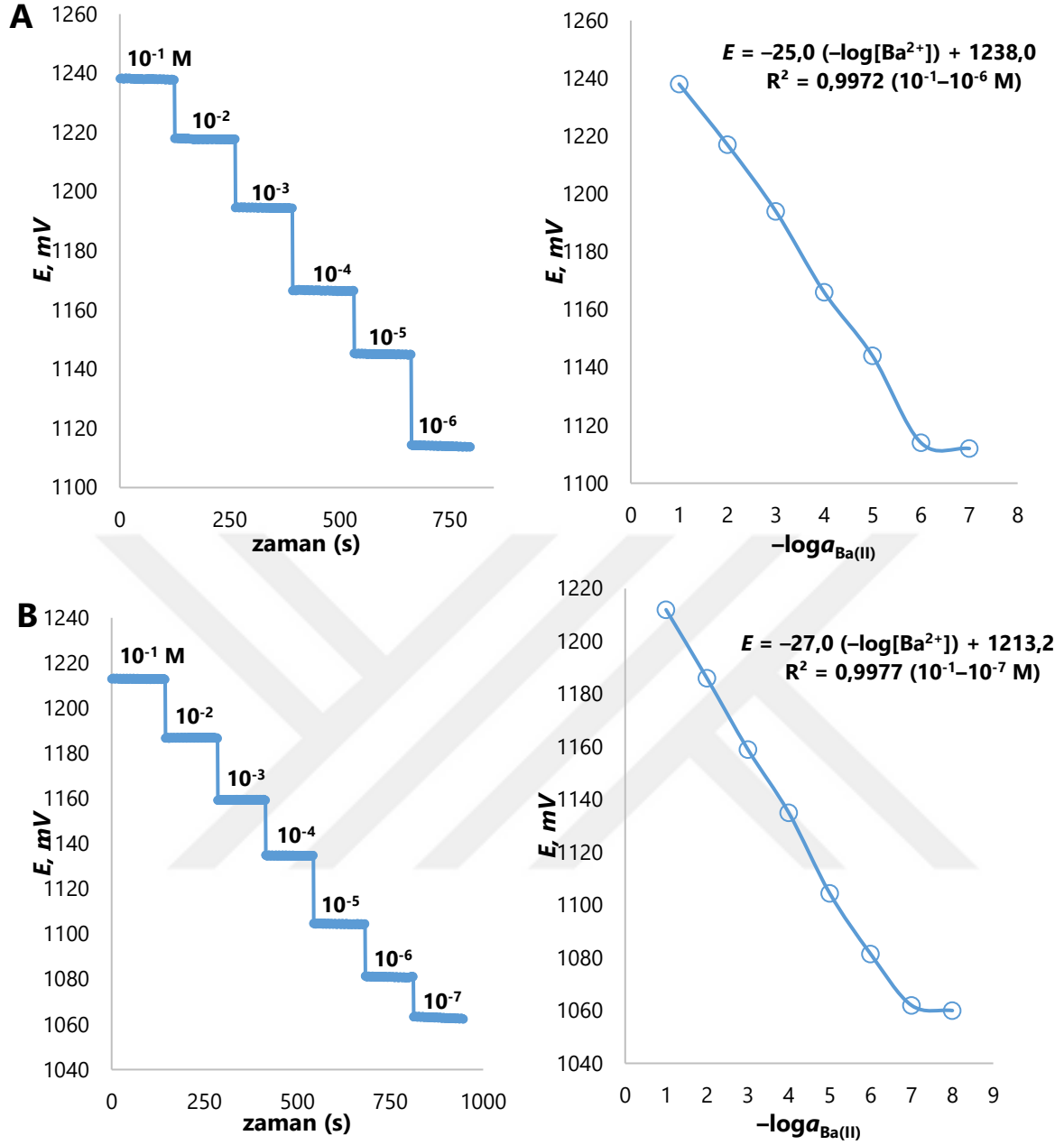
Çizelge 4.1. (Devam) Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküller ile hazırlanan PVC membran sensörler ve potansiyometrik performans özellikleri

23		32,0	2,0		65,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,99 \times 10^{-6}$	$19,0 \pm 4,9$	0,9771	
24		32,0	4,0		63,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,89 \times 10^{-6}$	$20,6 \pm 2,9$	0,9918	
25	4c	32,0	3,0	64,0					1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,91 \times 10^{-6}$	$19,2 \pm 3,3$	0,9953	
26		32,0	3,0		64,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-7}$	$9,77 \times 10^{-8}$	$27,0 \pm 2,3$	0,9977	
27		32,0	3,0			64,0			1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-6}$	$20,5 \pm 3,4$	0,9943	
28		32,0	3,0				64,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-5}$	$20,0 \pm 4,0$	0,9869	
29		32,0	3,0					64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$9,66 \times 10^{-5}$	$14,3 \pm 2,0$	0,9871	
30		32,0	3,0						64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$29,6 \pm 2,8$	0,9819
31		32,0	2,0		65,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^{-6}$	$24,3 \pm 4,1$	0,9905	
32		32,0	4,0		63,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-6}$	$25,5 \pm 1,1$	0,9953	
kadmiyum(II)-seçici sensörler														
33		5a	3,0	32,0	64,0					1,0	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$6,29 \times 10^{-6}$	$18,2 \pm 4,9$	0,9624
34	3,0		32,0		64,0				1,0	$1,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-5}$	$6,66 \times 10^{-6}$	$18,3 \pm 4,5$	0,9885	
35	3,0		32,0			64,0			1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-5}$	$20,0 \pm 3,3$	0,9723	
36	3,0		32,0				64,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-5}$	$20,7 \pm 1,3$	0,9808	
37	3,0		32,0					64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-5}$	$19,7 \pm 1,9$	0,9824	
38	3,0		32,0						64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$6,80 \times 10^{-6}$	$21,0 \pm 5,4$	0,9878
39	2,0		32,0				65,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$8,85 \times 10^{-5}$	$26,3 \pm 2,5$	0,9674	
40	4,0		32,0				63,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$9,66 \times 10^{-6}$	$17,3 \pm 4,3$	0,9908	
41	1,0		32,0				66,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$5,75 \times 10^{-5}$	$29,3 \pm 5,3$	0,9902	
42	1,0		31,0				67,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$5,35 \times 10^{-5}$	$26,3 \pm 2,5$	0,9963	
43	1,0		30,0				68,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-5}$	$24,0 \pm 4,5$	0,9645	
44	1,0		29,0				69,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$9,12 \times 10^{-6}$	$23,0 \pm 2,2$	0,9973	
45	3,0		32,0	64,0					1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$8,77 \times 10^{-5}$	$21,3 \pm 3,4$	0,9599	
46	3,0		32,0		64,0				1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$9,66 \times 10^{-5}$	$20,6 \pm 4,5$	0,9891	
47	3,0		32,0			64,0			1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$18,6 \pm 3,1$	0,9826	
48	3,0		32,0				64,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$6,97 \times 10^{-5}$	$31,5 \pm 6,9$	0,9899	
49	3,0	32,0					64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$14,5 \pm 3,6$	0,9863		
50	3,0	32,0						64,0	1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$7,78 \times 10^{-5}$	$33,1 \pm 6,3$	0,9906	
51	2,0	32,0				65,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$6,48 \times 10^{-6}$	$16,0 \pm 3,6$	0,9933		
52	4,0	32,0				63,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,76 \times 10^{-6}$	$17,2 \pm 3,4$	0,9957		
53	1,0	32,0				66,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^{-5}$	$26,2 \pm 4,9$	0,9701		
54	1,0	31,0				67,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$9,37 \times 10^{-6}$	$21,5 \pm 2,7$	0,9961		
55	1,0	30,0				68,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-5}$	$8,97 \times 10^{-6}$	$18,0 \pm 2,7$	0,9927		
56	1,0	29,0				69,0		1,0	$1,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-7}$	$29,0 \pm 2,1$	0,9991		



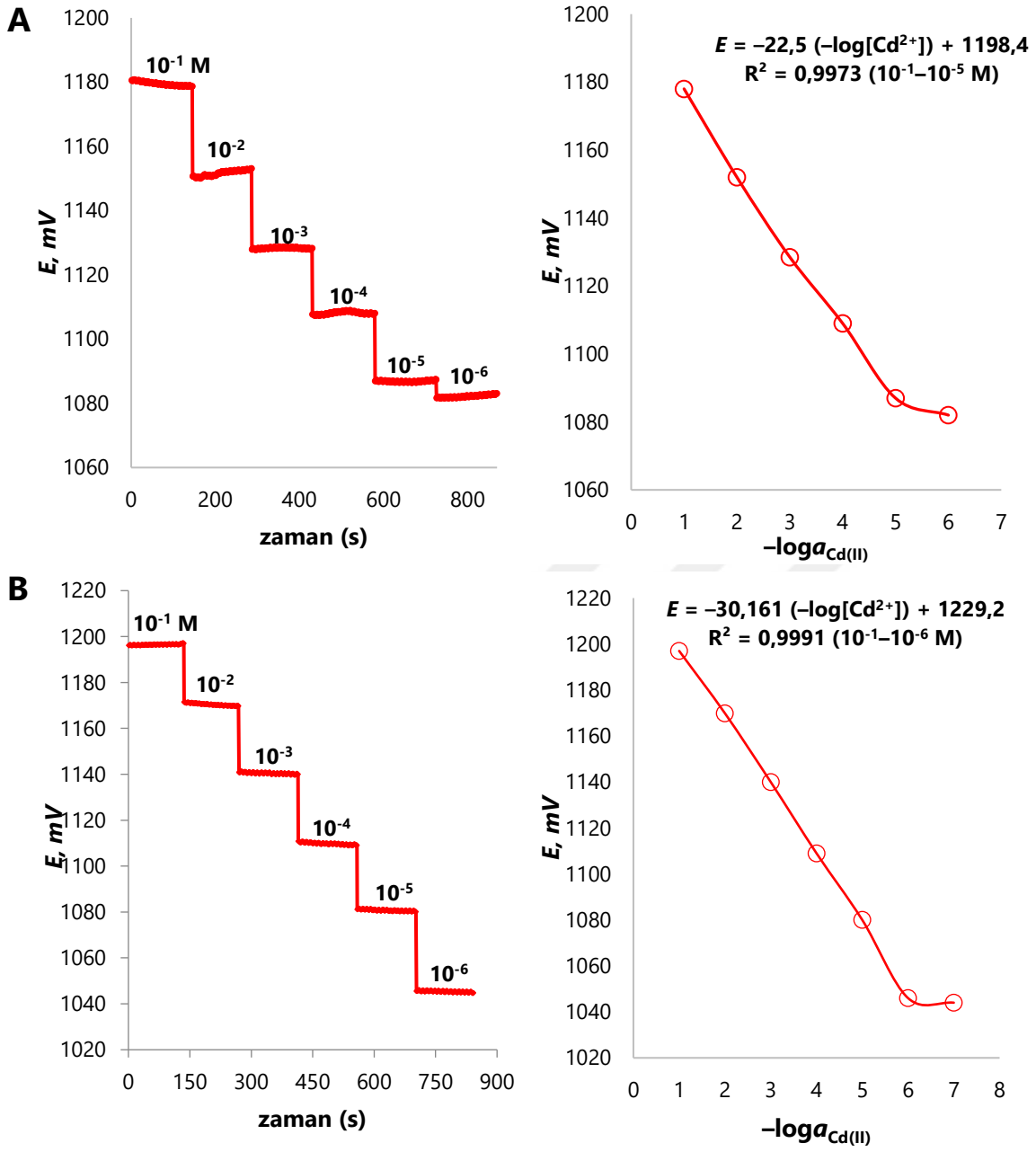
Şekil 4.3. Bakır(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi

a-) Sensör 4 b-) Sensör 12



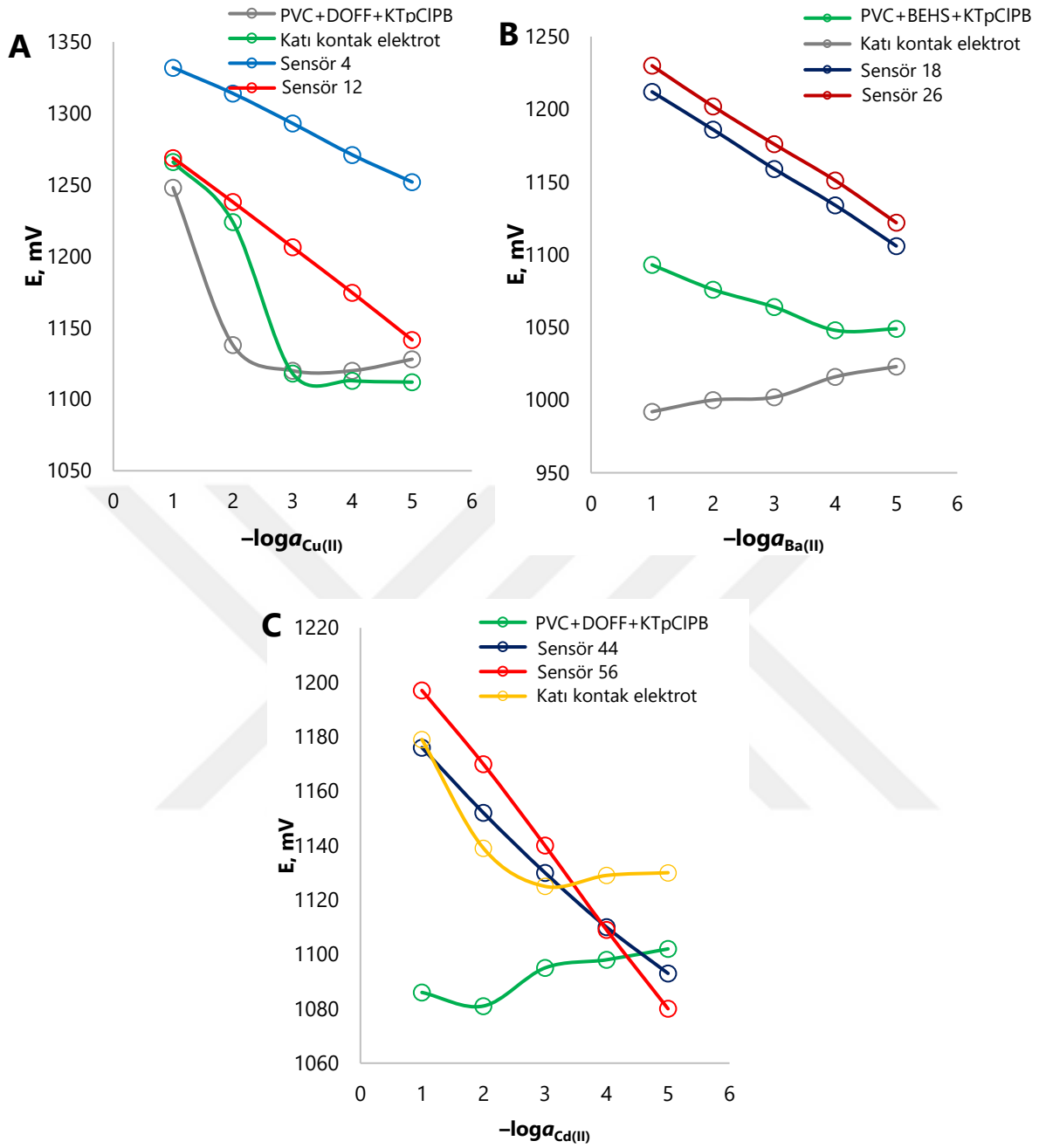
Şekil 4.4. Baryum(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi

a-) Sensör 18 b-) Sensör 26



Şekil 4.5. Kadmiyum(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik yanıtı ve kalibrasyon eğrisi a-) Sensör 44 b-) Sensör 56

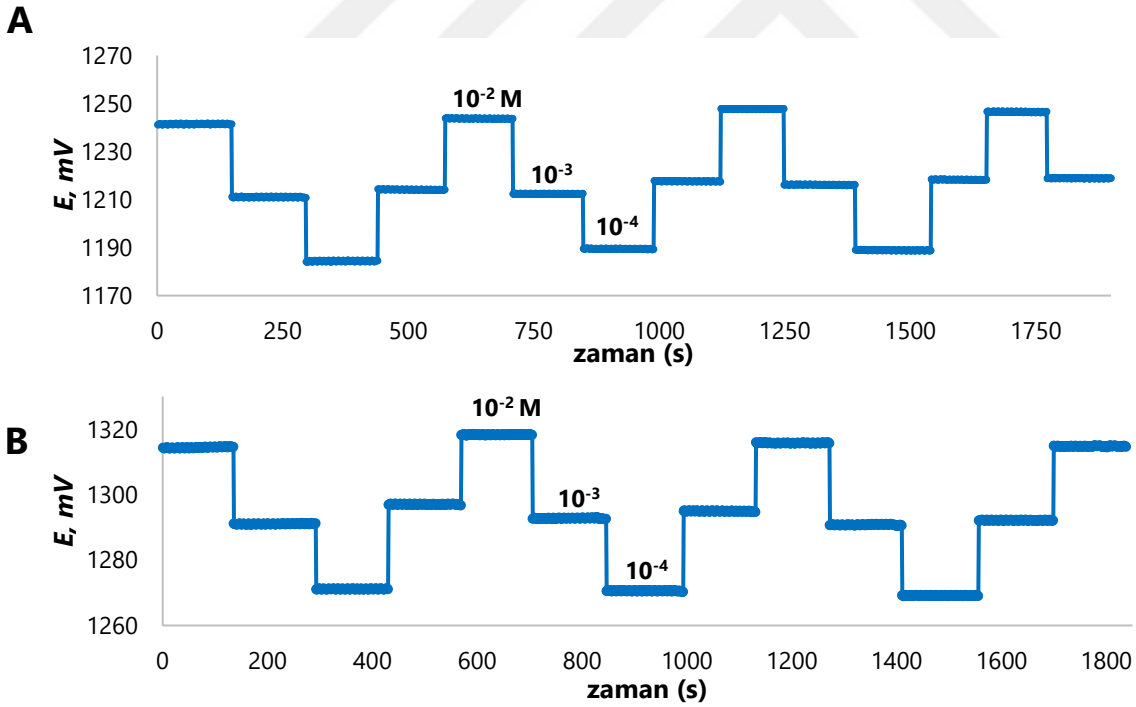
Bileşiminde sentezlenen rodanin türevi molekülleri içermeyen elektrotların analit çözeltilerine karşı potansiyel tepkileri araştırıldı. Şekil 4.6'ya göre bileşiminde sentezlenen molekülleri içermeyen elektrotların ve katı kontakların analit iyonlarına karşı anlamlı bir potansiyel yanıt sergilemediği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.6 (a-c) Sentezlenen yeni rodanın türevi moleküllerin (4a-d ve 5a-b) sensör davranışına etkisi

4.4. Tekrarlanabilirlik

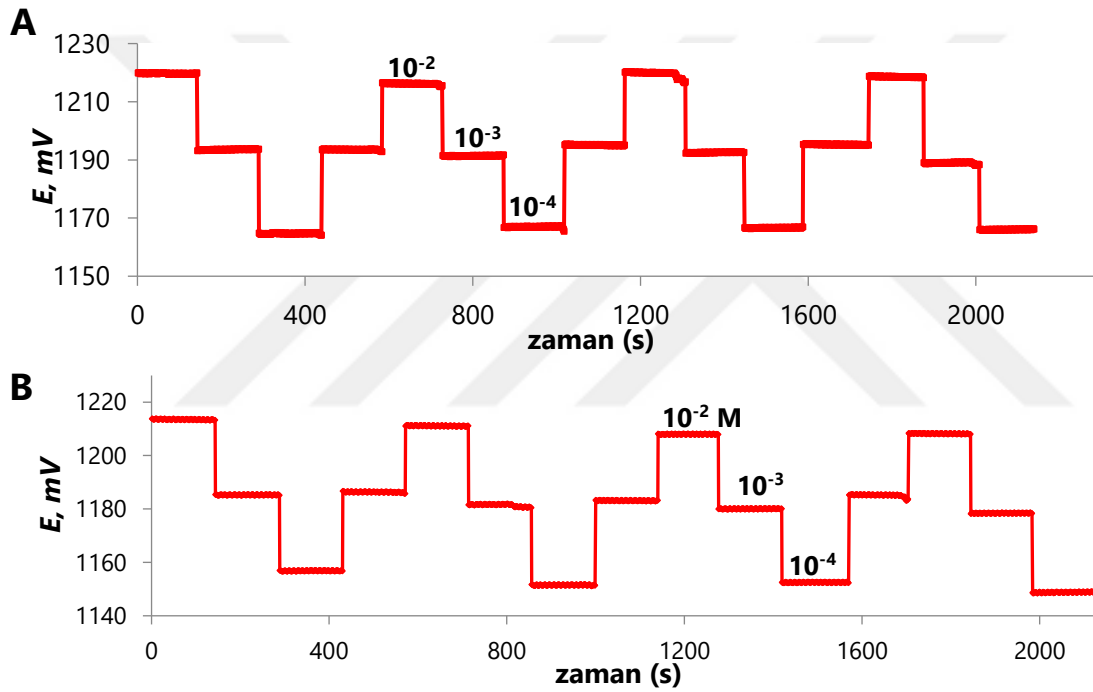
Bu çalışmada geliştirilen bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)-seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği farklı konsantrasyondaki analit çözeltileri kullanılarak belirlendi. Molekül **4a** ve **4b** ile hazırlanan sensör 4 ve 12'nin tekrarlanabilirliği ve tekrarlanabilirlik dataları Şekil 4.7, Çizelge 4.2'de, molekül **4c** ve **4d** ile hazırlanan sensör 18 ve 26'nın tekrarlanabilirliği ve tekrarlanabilirlik dataları Şekil 4.8, Çizelge 4.3'de molekül **5a** ve **5b** ile hazırlanan sensör 44 ve 56'nın tekrarlanabilirliği ve tekrarlanabilirlik dataları Şekil 4.9, Çizelge 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 değerlendirildiğinde hazırlanan optimum bileşenlere sahip sensörler tekrarlanabilir bir davranış sergilemiştir. Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'e göre hazırlanan 6 farklı sensör arasında optimum çalışma performansına sahip sensör 12, farklı konsantrasyonlarda sırasıyla $\pm 1,64$, $\pm 1,73$ ve $\pm 2,30$ 'lık düşük standart sapmalara sensör 26, sırasıyla $\pm 1,44$, $\pm 0,36$ ve $\pm 1,56$ 'lık düşük standart sapmalara ve sensör 56 ise sırasıyla $\pm 1,02$, $\pm 0,05$ ve $\pm 0,34$ 'lık oldukça düşük standart sapma değerine sahiptir. Sonuç olarak, hazırlanan altı farklı sensör oldukça tekrarlanabilir ve kararlı bir davranış sergiledi.



Şekil 4.7. Bakır(II)-seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 4 b-) Sensör 12

Çizelge 4.2. Sensör 4 ve 12'nin farklı konsantrasyondaki bakır(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları

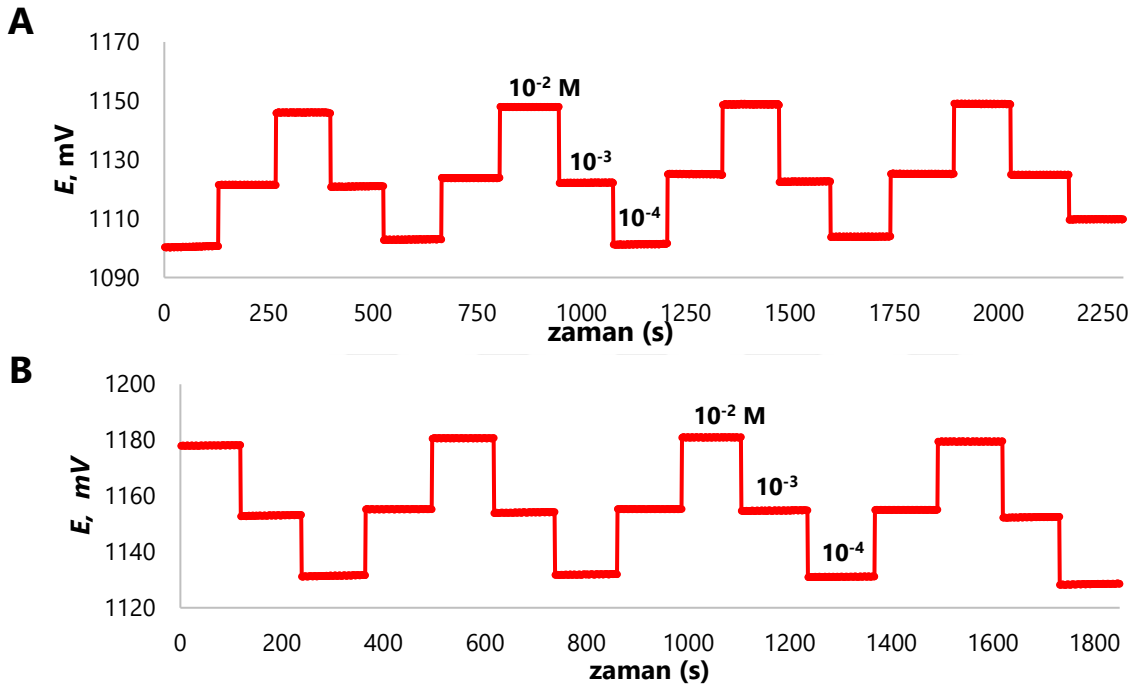
Sensör	Konsantrasyon, M	Potansiyel, mV			
		I	II	III	Ortalama (\pm SD)
4	$1,0 \times 10^{-2}$	1318,31	1315,94	1314,81	1316,35 (\pm 1,45)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1296,88	1294,88	1292,19	1294,65 (\pm 1,92)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1271,06	1270,44	1269,06	1270,19 (\pm 0,84)
12	$1,0 \times 10^{-2}$	1243,75	1247,56	1246,75	1246,02 (\pm 1,64)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1214,31	1217,81	1218,13	1216,75 (\pm 1,73)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1184,13	1189,25	1188,75	1187,38 (\pm 2,30)



Şekil 4.8. Baryum(II)-seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 18 b-) Sensör 26

Çizelge 4.3. Sensör 18 ve 26'nin farklı konsantrasyondaki baryum(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları

Sensör	Konsantrasyon, M	Potansiyel, mV			
		I	II	III	Ortalama (\pm SD)
18	$1,0 \times 10^{-2}$	1219,75	1219,65	1219,81	1219,81 ($\pm 0,06$)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1193,45	1193,50	1192,65	1193,20 ($\pm 0,39$)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1166,69	1166,56	1166,75	1166,69 ($\pm 0,07$)
26	$1,0 \times 10^{-2}$	1211,25	1208,19	1208,19	1209,21 ($\pm 1,44$)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1185,35	1186,13	1185,38	1185,62 ($\pm 0,36$)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1148,69	1151,44	1152,38	1150,83 ($\pm 1,56$)



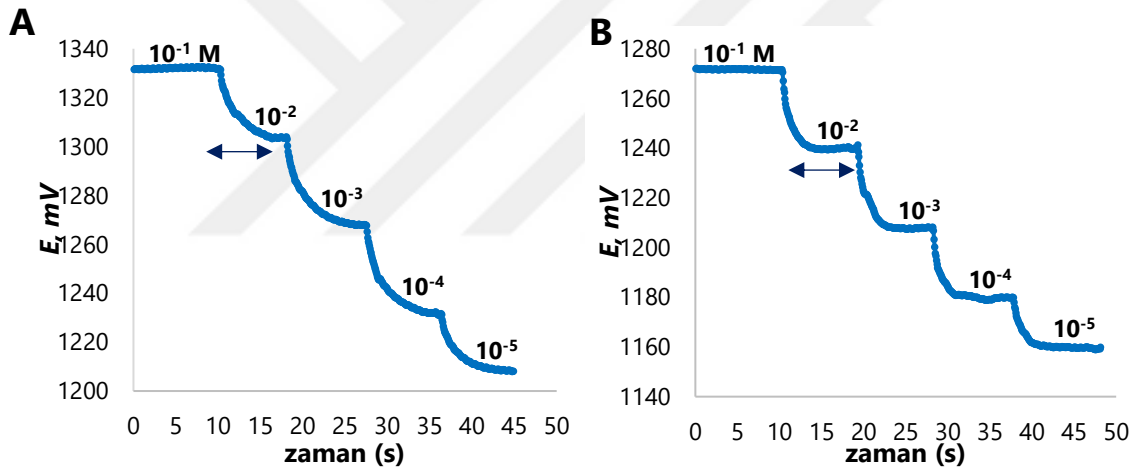
Şekil 4.9. Kadmiyum(II)-seçici sensörlerin tekrarlanabilirliği a-) Sensör 44 b-) Sensör 56

Çizelge 4.4. Sensör 44 ve 56'nın farklı konsantrasyondaki kadmiyum(II) çözeltilerine karşı tekrarlanabilirlik dataları

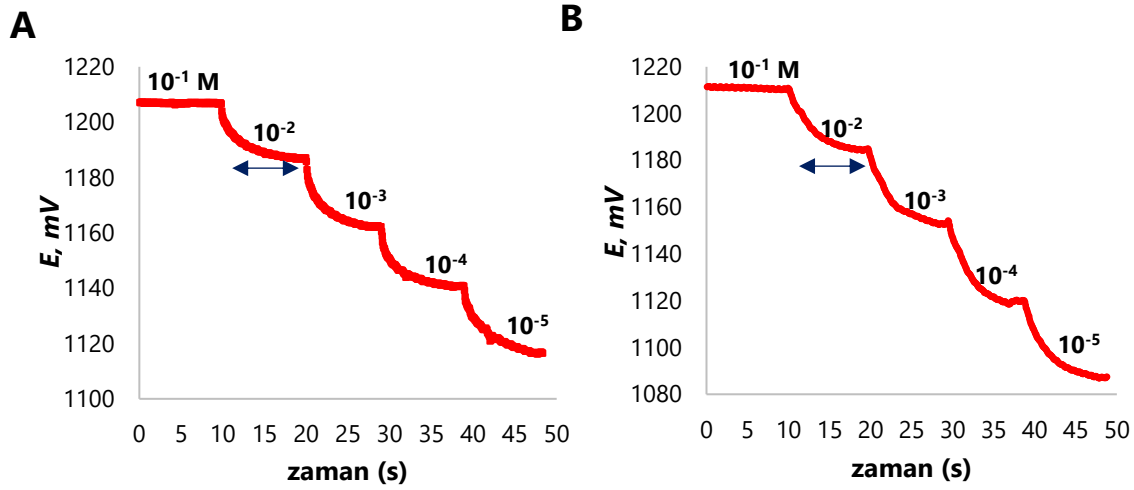
Sensör	Konsantrasyon, M	Potansiyel, mV			
		I	II	III	Ortalama (\pm SD)
44	$1,0 \times 10^{-2}$	1146,06	1147,81	1148,94	1147,6 ($\pm 1,18$)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1121,63	1123,94	1125,38	1123,7 ($\pm 1,54$)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1102,75	1101,25	1103,75	1102,6 ($\pm 1,03$)
56	$1,0 \times 10^{-2}$	1178,19	1180,69	1179,44	1179,4 ($\pm 1,02$)
	$1,0 \times 10^{-3}$	1155,19	1155,25	1155,13	1155,2 ($\pm 0,05$)
	$1,0 \times 10^{-4}$	1131,38	1131,94	1131,13	1131,5 ($\pm 0,34$)

4.5. Cevap Zamanı

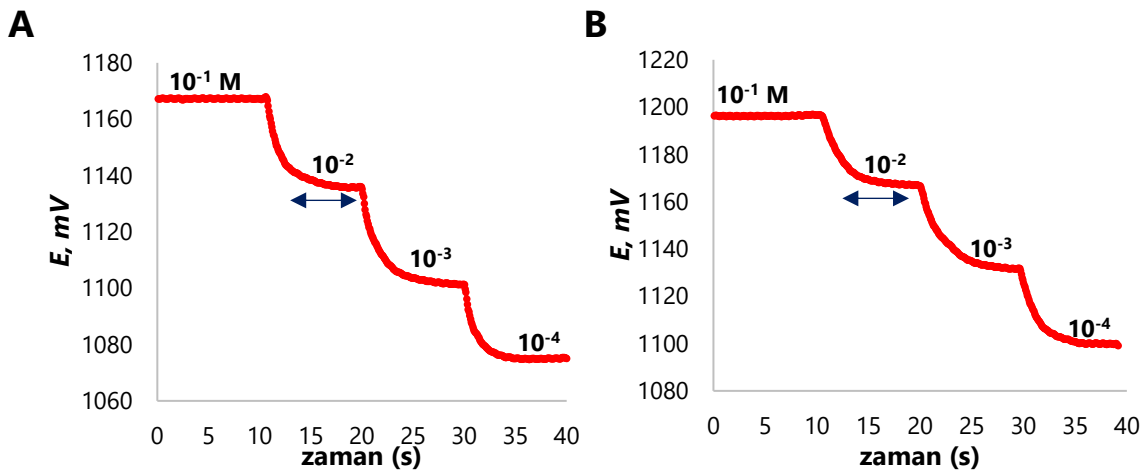
Bu çalışmada, hazırlanan bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)-seçici sensörlerin cevap zamanı, IUPAC tarafından belirlenen kurallar dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir (Buck and Lindler, 1994). Bu amaçla, sensörün bir konsantrasyondan diğerine geçişi sırasında dengeye gelme süreleri belirlendi. Şekil 4.10'a göre, sentezlenen moleküllerden **4a**'nın iyonofor olarak kullanıldığı sensör 4 yaklaşık 8 saniyelik cevap zamanına sahipken, **4b**'nin iyonofor olarak kullanıldığı sensör 12, 5 saniyeden kısa cevap zamanına sahiptir. Öte yandan **4c** ile hazırlanan sensör 18, 10 saniyeden kısa cevap zamanına sahipken, **4d** ile hazırlanan sensör 26, 5 saniyeden kısa cevap zamanına sahiptir (Şekil 4.11). Son olarak **5a** ile hazırlanan sensör 44, 10 saniyeden kısa cevap zamanına sahipken, **5b** ile hazırlanan sensör 56, 5 saniyeden kısa cevap zamanına sahiptir (Şekil 4.12). Cevap zamanı dataları incelendiğinde hazırlanan tüm sensörlerin oldukça hızlı cevap zamanına sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.10 Bakır(II)-seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 4 b-) Sensör 12



Şekil 4.11. Baryum(II)-seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 18 b-) Sensör 26

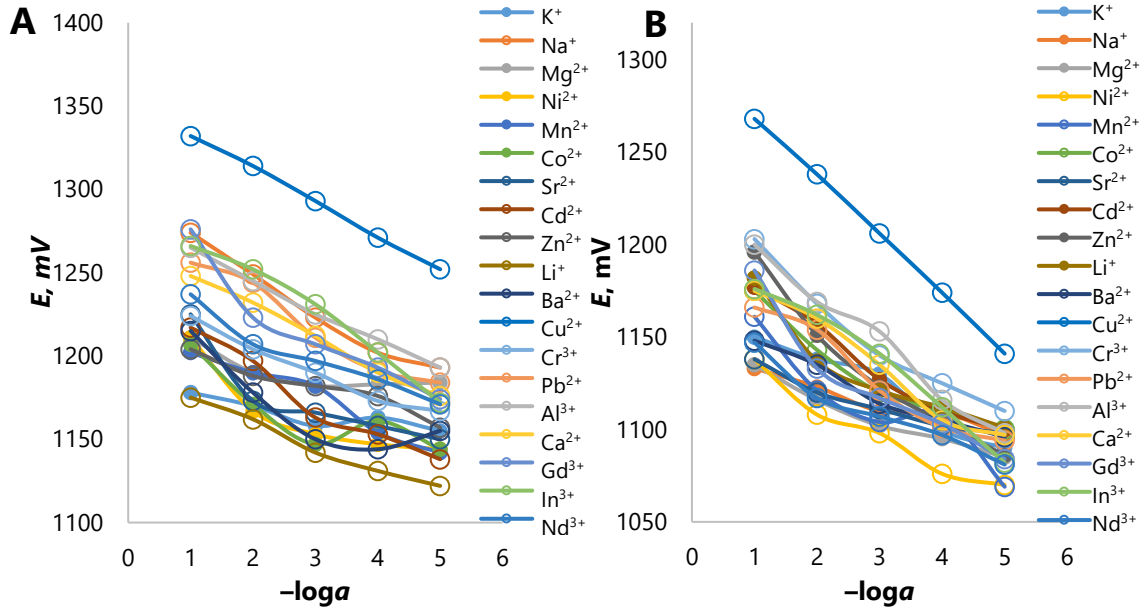


Şekil 4.12. Kadmiyum(II)-seçici sensörlerin cevap zamanı a-) Sensör 44 b-) Sensör 56

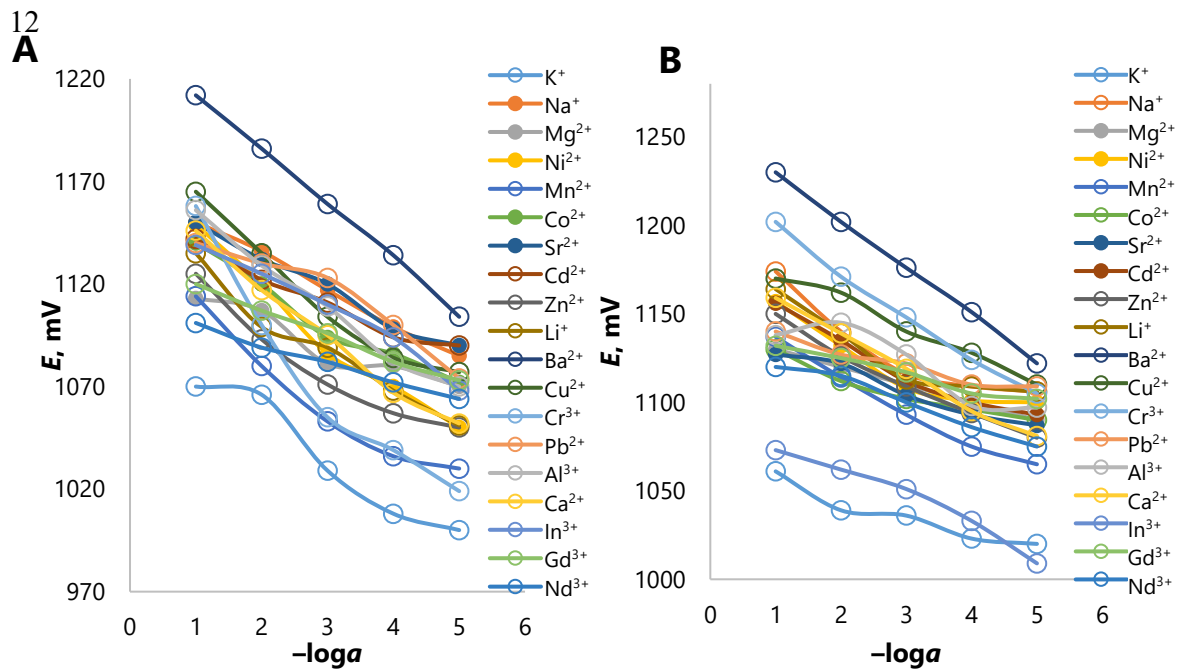
4.6. Seçicilik

İyon seçici elektrotların en önemli potansiyometrik performans özelliklerinden birisi de seçiciliktir. İyon seçici elektrotlar çözelti ortamında bulunan tüm iyonik türlere veya ajanlara cevap verebilir. Ancak bu iyonik türlerden yalnızca birine özel bir potansiyometrik davranış sergilerler. Bu çalışmada hazırlanan sensörler bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)- iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergiledi. Molekül **4a** ve **4b** ile hazırlanan sensörlerin seçiciliği Şekil 4.13'de Molekül **4c** ve **4d** ile hazırlanan sensörlerin seçiciliği Şekil 4.14'de Molekül **5a** ve **5b** ile hazırlanan sensörlerin seçiciliği Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de görüldüğü gibi sentezlenen yeni rodanin türevi moleküller ile hazırlanan sensörler bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)- iyonlarına karşı oldukça yüksek seçicilik sergiledi. İyon seçici bir

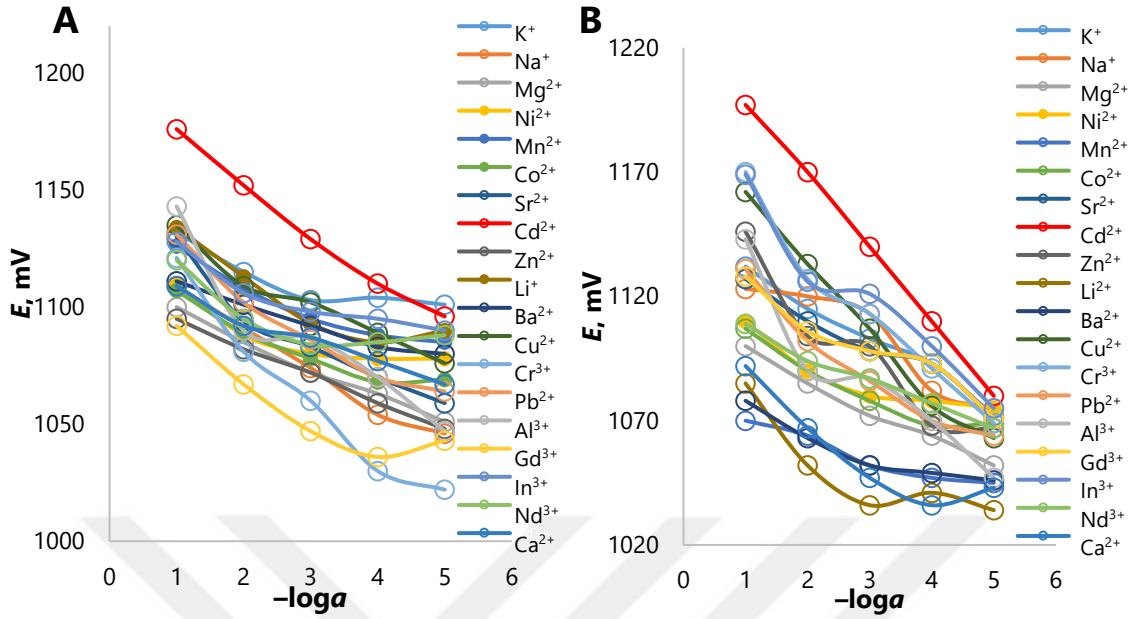
elektrotun analit iyonunu diğer girişim yapan iyonlardan ne kadar iyi ayırt edebileceğinin sayısal ifadesi, seçicilik katsayıları kullanılarak belirlenir. Bu çalışmada, önerilen sensörün seçicilik katsayıları IUPAC tarafından belirlenen ayrı çözelti yöntemi kullanılarak hesaplandı (Umezawa ve ark., 2000). Hesaplanan seçicilik katsayıları Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve Çizelge 4.5–4.7’de sunulan datalar incelendiğinde, hazırlanan sensörlerin sırasıyla bakır(II)–, baryum(II)– ve kadmiyum(II)– iyonlarına karşı oldukça seçici olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. Bakır(II)–seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 4 b-) Sensör



Şekil 4.14. Baryum(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 18 b-) Sensör 26



Şekil 4.15. Kadmiyum(II)-seçici sensörlerin potansiyometrik seçiciliği a-) Sensör 44 b-) Sensör 56

Çizelge 4.5. Sensör 4 ve 12'nin potansiyometrik seçicilik katsayıları

Molekül 4a ile hazırlanan sensör 4			Molekül 4b ile hazırlanan sensör 12		
Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Cu(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Cu(II),M^{n+}}^{pot}$	Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Cu(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Cu(II),M^{n+}}^{pot}$
In ³⁺	-2,09	$8,13 \times 10^{-3}$	Al ³⁺	-2,33	$4,67 \times 10^{-3}$
Na ⁺	-2,19	$6,45 \times 10^{-3}$	Cr ³⁺	-2,36	$4,36 \times 10^{-3}$
Al ³⁺	-2,33	$4,68 \times 10^{-3}$	In ³⁺	-2,57	$2,69 \times 10^{-3}$
Pb ²⁺	-2,36	$4,36 \times 10^{-3}$	Ca ²⁺	-2,63	$2,34 \times 10^{-3}$
Ca ²⁺	-2,77	$1,70 \times 10^{-3}$	Cd ²⁺	-2,74	$1,82 \times 10^{-3}$
Gd ³⁺	-3,07	$8,51 \times 10^{-4}$	Pb ²⁺	-2,84	$1,44 \times 10^{-3}$
Nd ³⁺	-3,61	$2,45 \times 10^{-4}$	Zn ²⁺	-2,94	$1,15 \times 10^{-3}$
Cr ³⁺	-3,71	$1,95 \times 10^{-4}$	Co ²⁺	-3,21	$6,16 \times 10^{-4}$
Cd ²⁺	-3,95	$1,12 \times 10^{-4}$	K ⁺	-3,38	$4,17 \times 10^{-4}$
Mn ²⁺	-4,19	$6,45 \times 10^{-5}$	Li ⁺	-3,41	$4,89 \times 10^{-4}$
Mg ²⁺	-4,20	$6,30 \times 10^{-5}$	Ba ²⁺	-3,48	$3,31 \times 10^{-4}$
Zn ²⁺	-4,26	$5,49 \times 10^{-5}$	Gd ³⁺	-3,55	$2,82 \times 10^{-4}$
Ba ²⁺	-4,59	$2,57 \times 10^{-5}$	Na ⁺	-3,88	$1,32 \times 10^{-4}$
Sr ²⁺	-4,76	$1,73 \times 10^{-5}$	Mn ²⁺	-3,95	$1,12 \times 10^{-4}$
Co ²⁺	-4,83	$1,48 \times 10^{-5}$	Sr ²⁺	-3,99	$1,02 \times 10^{-4}$
K ⁺	-4,86	$1,38 \times 10^{-5}$	Nd ³⁺	-4,09	$8,13 \times 10^{-5}$
Ni ²⁺	-4,96	$1,09 \times 10^{-5}$	Mg ²⁺	-4,12	$7,58 \times 10^{-5}$
Li ⁺	-5,23	$5,88 \times 10^{-6}$	Ni ²⁺	-4,40	$4,07 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.6. Sensör 18 ve 26'nın potansiyometrik seçicilik katsayıları

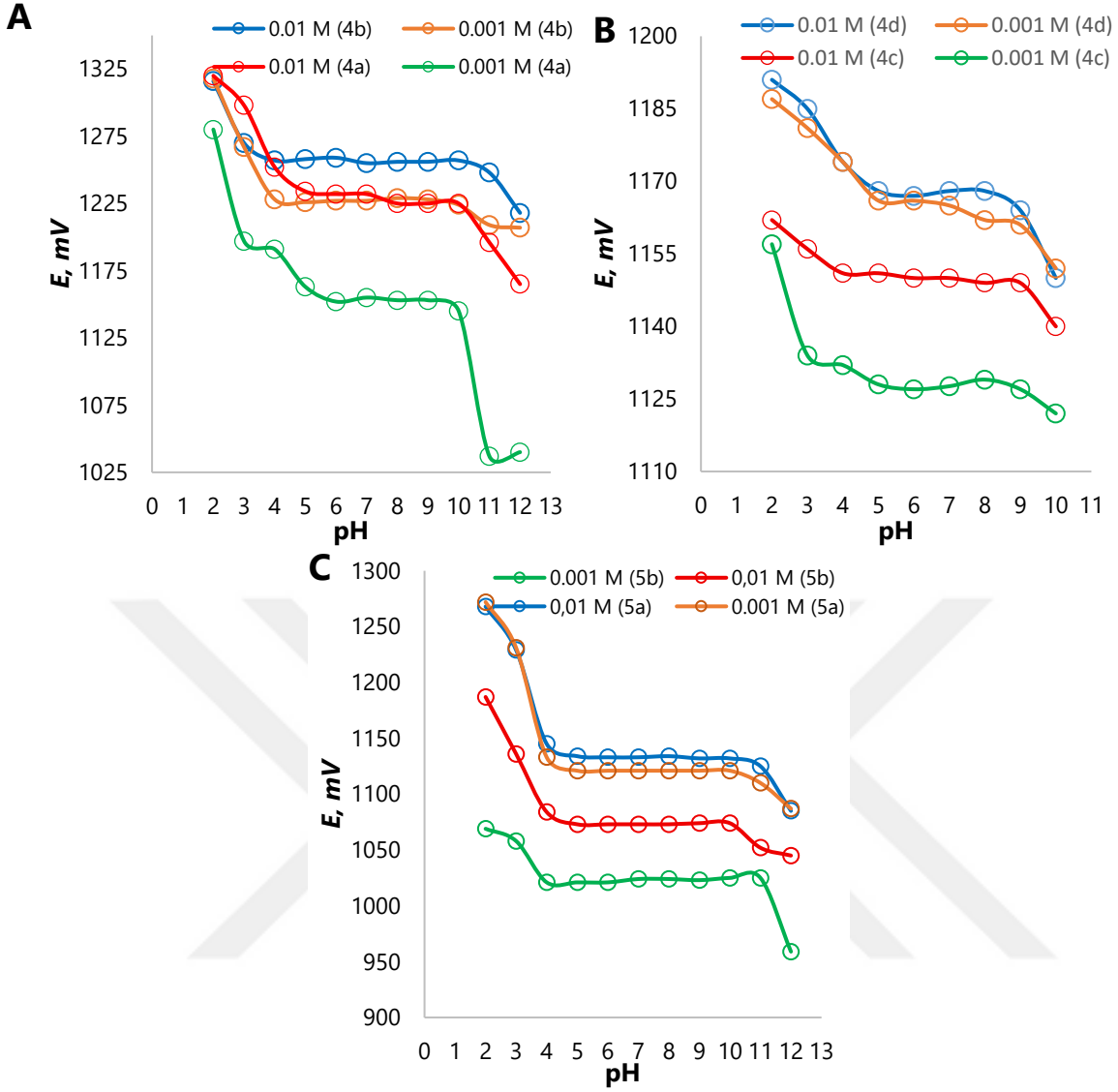
Molekül 4c ile hazırlanan sensör 18			Molekül 4d ile hazırlanan sensör 28		
Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Ba(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Ba(II),M^{n+}}^{pot}$	Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Ba(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Ba(II),M^{n+}}^{pot}$
Na ⁺	-1,69	2,04×10 ⁻²	Cr ³⁺	-1,05	8,91×10 ⁻²
Cu ²⁺	-1,72	1,91×10 ⁻²	Cu ⁺²	-1,35	4,47×10 ⁻²
Sr ²⁺	-1,83	1,45×10 ⁻²	Al ³⁺	-1,93	1,17×10 ⁻²
Pb ⁺²	-1,89	1,29×10 ⁻²	Na ⁺	-2,09	8,13×10 ⁻³
Al ³⁺	-1,93	1,17×10 ⁻²	Li ⁺	-2,13	7,41×10 ⁻³
In ³⁺	-2,06	8,71×10 ⁻³	Ca ²⁺	-2,14	7,24×10 ⁻³
Cd ²⁺	-2,16	6,92×10 ⁻³	Cd ²⁺	-2,26	5,49×10 ⁻³
Ni ²⁺	-2,23	5,89×10 ⁻³	Ni ²⁺	-2,36	4,36×10 ⁻³
Co ²⁺	-2,24	5,75×10 ⁻³	Pb ⁺²	-2,54	2,88×10 ⁻³
Ca ²⁺	-2,33	4,68×10 ⁻³	Zn ²⁺	-2,57	2,69×10 ⁻³
Gd ³⁺	-2,67	2,14×10 ⁻³	Gd ³⁺	-2,60	2,51×10 ⁻³
Mg ²⁺	-2,68	2,09×10 ⁻³	Sr ²⁺	-2,70	1,99×10 ⁻³
Cr ⁺³	-2,91	1,23×10 ⁻³	Mg ²⁺	-2,77	1,70×10 ⁻³
Li ⁺	-2,94	1,15×10 ⁻³	Nd ³⁺	-2,94	1,15×10 ⁻³
Zn ²⁺	-3,14	7,24×10 ⁻⁴	Mn ²⁺	-2,97	1,07×10 ⁻³
Nd ³⁺	-3,28	5,25×10 ⁻⁴	Co ²⁺	-3,04	9,12×10 ⁻⁴
Mn ²⁺	-3,58	2,63×10 ⁻⁴	In ³⁺	-4,74	1,82×10 ⁻⁵
K ⁺	-4,05	8,91×10 ⁻⁵	K ⁺	-5,51	3,10×10 ⁻⁶

Çizelge 4.7. Sensör 44 ve 56'nın potansiyometrik seçicilik katsayıları

Molekül 5a ile hazırlanan sensör 44			Molekül 5b ile hazırlanan sensör 56		
Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Cd(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Cd(II),M^{n+}}^{pot}$	Girişim yapan iyonlar	$\log K_{Cd(II),M^{n+}}^{pot}$	$K_{Cd(II),M^{n+}}^{pot}$
K ⁺	-1,25	5,62×10 ⁻²	Cu ²⁺	-1,25	5,62×10 ⁻²
Li ⁺	-1,31	4,89×10 ⁻²	Cr ³⁺	-1,45	3,55×10 ⁻²
Cu ²⁺	-1,45	3,55×10 ⁻²	In ³⁺	-1,48	3,31×10 ⁻²
Mn ²⁺	-1,48	3,31×10 ⁻²	Na ⁺	-1,69	2,04×10 ⁻²
Gd ³⁺	-1,55	2,82×10 ⁻²	K ⁺	-1,86	1,38×10 ⁻²
Pb ²⁺	-1,69	2,04×10 ⁻²	Sr ²⁺	-2,03	9,33×10 ⁻³
Ba ²⁺	-1,72	1,90×10 ⁻²	Gd ³⁺	-2,16	6,92×10 ⁻³
In ³⁺	-1,93	1,17×10 ⁻²	Zn ²⁺	-2,23	5,88×10 ⁻³
Sr ²⁺	-1,96	1,09×10 ⁻²	Pb ²⁺	-2,30	5,01×10 ⁻³
Nd ³⁺	-2,03	9,33×10 ⁻³	Nd ³⁺	-2,57	2,69×10 ⁻³
Na ⁺	-2,06	8,71×10 ⁻³	Al ³⁺	-2,70	1,99×10 ⁻³
Al ³⁺	-2,10	7,94×10 ⁻³	Co ²⁺	-2,71	1,95×10 ⁻³
Co ²⁺	-2,13	7,41×10 ⁻³	Ni ²⁺	-2,72	1,90×10 ⁻³
Ni ²⁺	-2,16	6,92×10 ⁻³	Mg ²⁺	-2,87	1,35×10 ⁻³
Mg ²⁺	-2,26	5,49×10 ⁻³	Ca ²⁺	-3,48	3,31×10 ⁻⁴
Zn ²⁺	-2,37	4,26×10 ⁻³	Mn ²⁺	-3,58	2,63×10 ⁻⁴
Cr ³⁺	-2,40	3,98×10 ⁻³	Ba ²⁺	-3,62	2,39×10 ⁻⁴
Ca ²⁺	-2,87	1,35×10 ⁻³	Li ⁺	-3,99	1,02×10 ⁻⁴

4.7. pH çalışma aralığı

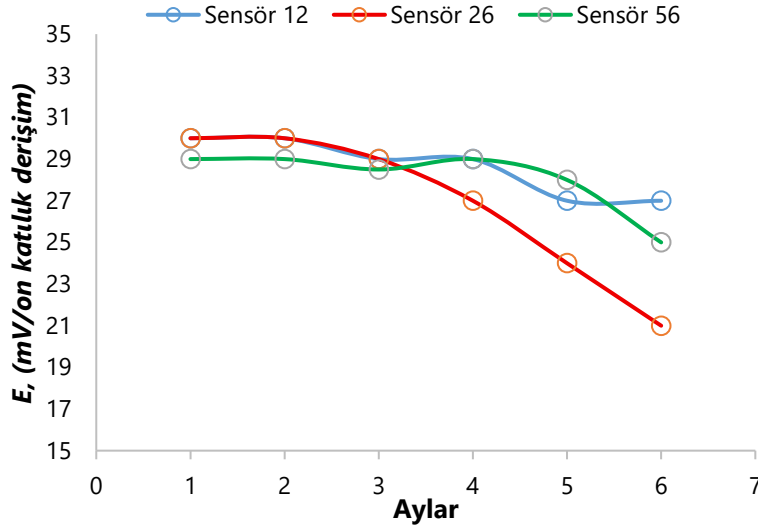
Rodanin-bazlı sensörlerin pH değişimlerinden etkilenmeden çalışabildiği pH aralıkları test edildi. Bu amaçla asit baz çözeltileri pH 2,0–7,0 aralığı HNO₃ ile pH 8,0–12,0 aralığı NaOH kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler üzerine iki farklı derişimde (10⁻² ve 10⁻³ M) Cu²⁺, Ba²⁺ veya Cd²⁺ iyon çözeltileri eklendi. Böylece optimum bileşime sahip altı farklı sensörün pH 2,0–12,0 aralığında iki farklı derişim için potansiyel değişimleri incelendi. Elde edilen veriler ile potansiyel–pH grafiği oluşturularak sensörlerin pH çalışma aralıkları belirlendi (Şekil 4.16 a–c). Şekil 4.16a' göre, molekül **4b** ile hazırlanan sensör 12 her iki konsantrasyonda da pH 4,0–10,0 aralığındaki pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışmaktadır. Molekül **4a** ile hazırlanan sensör 4 ise, her iki konsantrasyonda da pH 5,0–10,0 aralığındaki pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışmaktadır. Öte yandan, molekül **4c** ve **4d** ile hazırlanan sensör 18 ve 26, pH 5,0–9,0 pH aralığındaki pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışmaktadır (Şekil 4.14b). Son olarak, molekül **5a** ve **5b** ile hazırlanan sensör 44 ve 56, pH 4,0–10,0 pH aralığındaki pH değişikliklerinden etkilenmeden çalışmaktadır (Şekil 4.14c). Her üç sensör içinde, pH çalışma aralığının altındaki yüksek potansiyel değerleri hidronyum iyonu varlığından, pH çalışma aralığının üstündeki düşük potansiyel değerleri metal–hidroksit (Cu(OH)₂, Ba(OH)₂ veya Cd(OH)₂) komplekslerinin oluşumundan kaynaklanabilir.



Şekil 4.16. a-) Sensör 4 ve 12'nin iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı b-) Sensör 18 ve 26'nın iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı c-) Sensör 44 ve 56'nın iki farklı konsantrasyondaki pH çalışma aralığı

4.8. Kullanım ömrü

Bu çalışmada hazırlanan en ideal potansiyometrik davranış sergileyen üç sensörün kullanım ömrünü belirlemek için sensörlerin potansiyel davranışları altı ay süreyle incelendi. Sensörlerin aylara göre eğim değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'e göre sensör 12, dört aylık bir süre sonunda, sensör 26 üç aylık bir sürenin sonunda, sensör 56 ise beş aylık bir sürenin sonunda eğim değerlerinde sapmalar meydana gelmektedir. Sonuç olarak, hazırlanan sensörler arasında en uzun kullanım ömrü kadminyum(II)-seçici sensöre aittir.

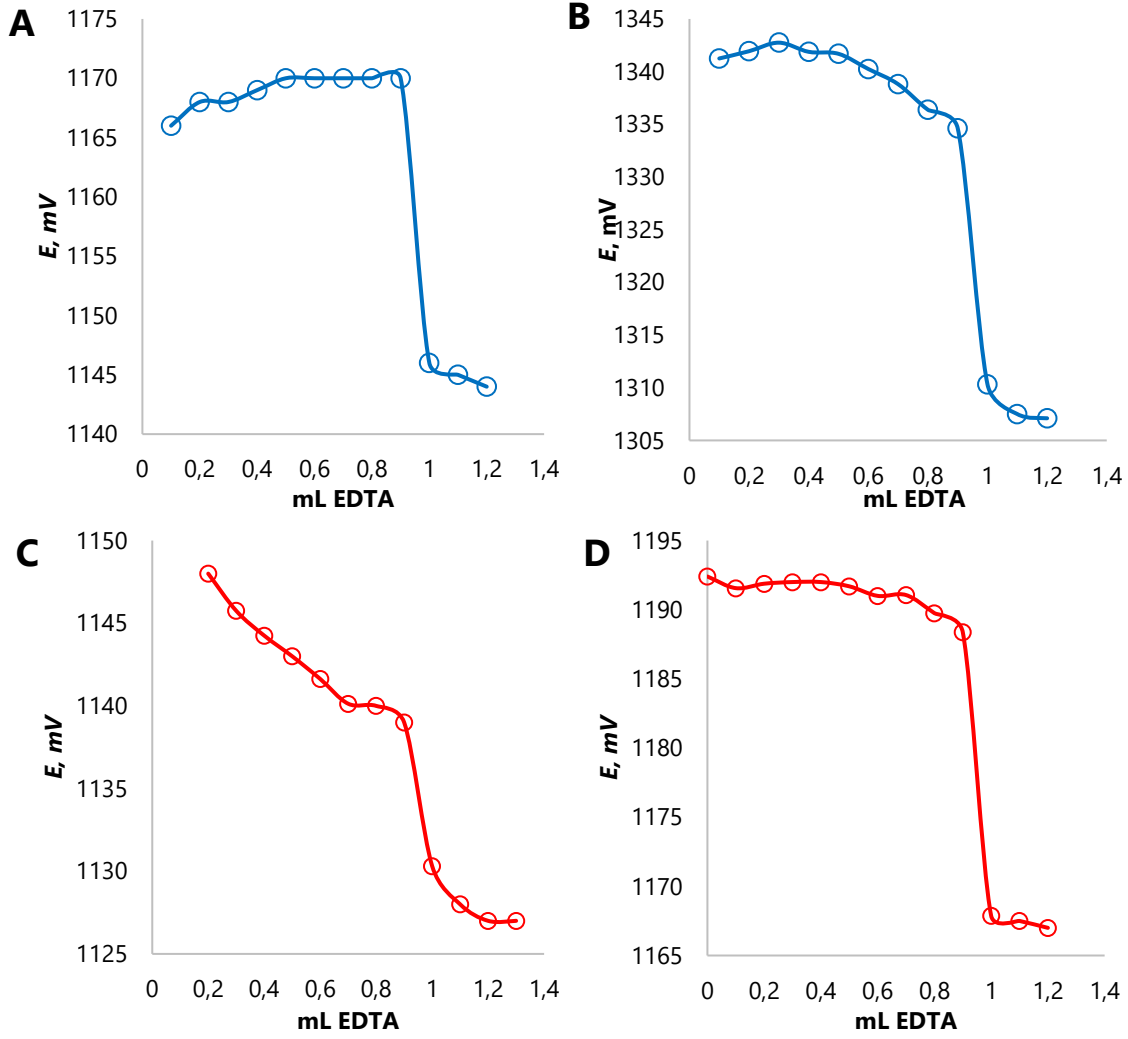


Şekil 4.17. Optimum bileşenlere sahip sensör 12, 26 ve 56'nın kullanım ömrü

4.9. Analitik Uygulamalar

4.9.1. Potansiyometrik titrasyon

Rodanin–bazlı toksik ağır metal sensörlerinin analitik uygulamalarından ilki, hazırlanan sensörlerin indikatör elektrot olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, hazırlanan sensörler 10 mL'lik $1,0 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} ve Cd^{2+} çözeltisi bulunan bir behere daldırıldı ve üzerine 0,1 mL'lik $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık EDTA 0,1'er mL olarak ilave edildi. Elde edilen potansiyel (mV)–mL EDTA grafiği Şekil 4.18 (a–d)'de verilmiştir. Şekil 4.18, EDTA'nın Cu^{2+} veya Cd^{2+} iyonlarıyla potansiyometrik titrasyonunda, titrasyon eğrisinin sigmoid olduğunu ve bükülme noktasının Cu^{2+} veya Cd^{2+} –EDTA kompleksinin 1:1 stokiyometrisine karşılık geldiğini göstermektedir. Bitiş noktasından sonraki sabit potansiyelle, çözeltideki toksik ağır metal iyonlarının yokluğunu veya düşük konsantrasyonlarda bulunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, önerilen sensörler toksik ağır metal iyonlarının belirlenmesinde indikatör elektrot olarak kullanılabilir.



Şekil 4.18. (a–b) Bakır(II)–seçici sensör 4 ve 12’nin potansiyometrik titrasyon eğrileri (c–d) Kadmiyum(II)–seçici sensör 44 ve 56’nın potansiyometrik titrasyon eğrileri.

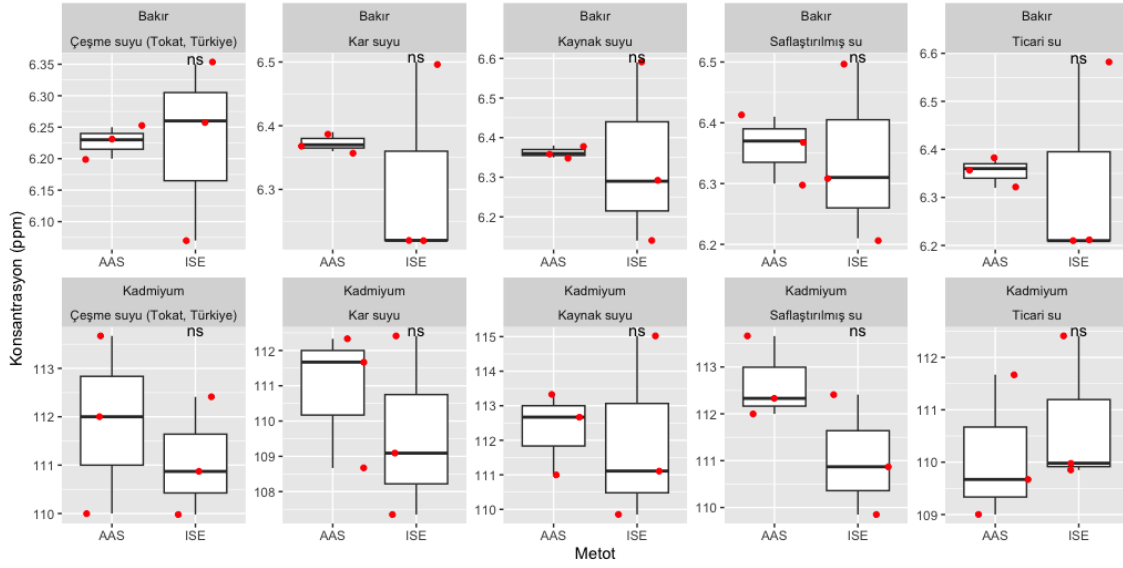
4.9.2. Gerçek numune uygulamaları

Optimum potansiyometrik özelliklere sahip sensörlerin farklı su örneklerinde kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, en ideal potansiyometrik yanıtı sahip olan molekül **4b** ile hazırlanan sensör 12, molekül **4d** ile hazırlanan sensör 26 ve molekül **5b** ile hazırlanan sensör 56 kullanılarak beş farklı su örneğindeki Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ba^{2+} iyonları tayin edilmiştir. Su örneklerine Çizelge 4.8’de verilen oranlarda Cu^{2+} , Cd^{2+} veya Ba^{2+} iyonu eklendi ve hazırlanan sensörler ile potansiyometrik ölçümler alındı. Elde edilen potansiyel değerler sensörlerin kalibrasyon eğrilerinden oluşturulan doğru denklemine yerine yazılarak konsantrasyonlar hesaplandı. Geliştirilen sensörlerin karşılaştırma

çalışmaları sensör 12 ve 26 için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 19 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. Elde edilen data'lara göre üretilen sensörler toksik ağır metalleri oldukça yüksek geri kazanımlarla belirleyebilir ve iki yöntemden elde edilen sonuçlar birbiri ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.8. Gerçek örneklerde geliştirilen sensörlerinin uygulamaları.

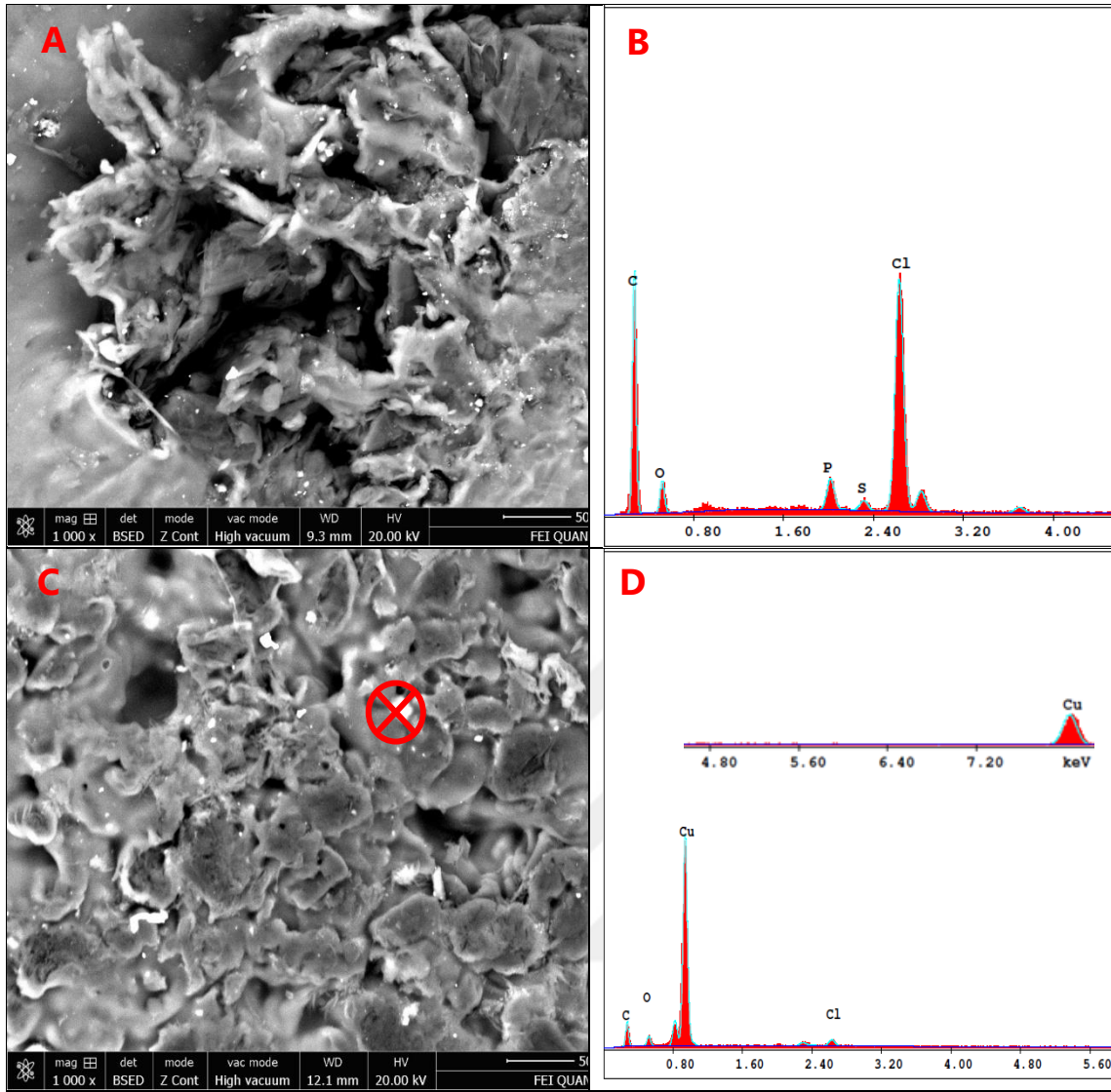
Sensör	Gerçek örnek	Eklene Cu ²⁺ (ppm)	ISE (ppm)	AAS (ppm)	%Geri kazanım
bakır(II)-seçici sensör	Aritma suyu	6,35	6,34 (±0,12)	6,36 (±0,05)	99,84
	Musluk suyu (Tokat, Türkiye)		6,22 (±0,12)	6,23 (±0,02)	97,95
	Yağmur suyu		6,34 (±0,19)	6,36 (±0,01)	99,84
	Kar suyu		6,31 (±0,13)	6,37 (±0,01)	99,37
	Ticari Su		6,33 (±0,17)	6,35 (±0,02)	99,68
kadminyum(II)-seçici sensör	Gerçek örnek	Eklene Cd ²⁺ (ppm)	ISE (ppm)	AAS (ppm)	%Geri kazanım
	Aritma suyu	112,41	111,09 (±1,0)	111,89 (±1,50)	98,83
	Musluk suyu (Tokat, Türkiye)		109,62 (±2,10)	110,89 (±1,59)	97,52
	Yağmur suyu		111,99 (±2,20)	112,33 (±0,98)	99,63
	Kar suyu		111,04 (±1,05)	112,66 (±0,72)	98,78
	Ticari Su		110,75 (±1,18)	110,11 (±1,13)	98,52
baryum(II)-seçici sensör	Gerçek örnek		Eklene Ba ²⁺ (ppm)	ISE (ppm)	%Geri kazanım
	Aritma suyu	56,0	54,87 (±0,14)	97,98	
	Musluk suyu (Tokat, Türkiye)		55,31 (±0,57)	98,77	
	Yağmur suyu		55,46 (±0,57)	99,04	
	Kar suyu		55,56 (±0,40)	98,78	
	Ticari Su		55,57 (±0,21)	98,52	



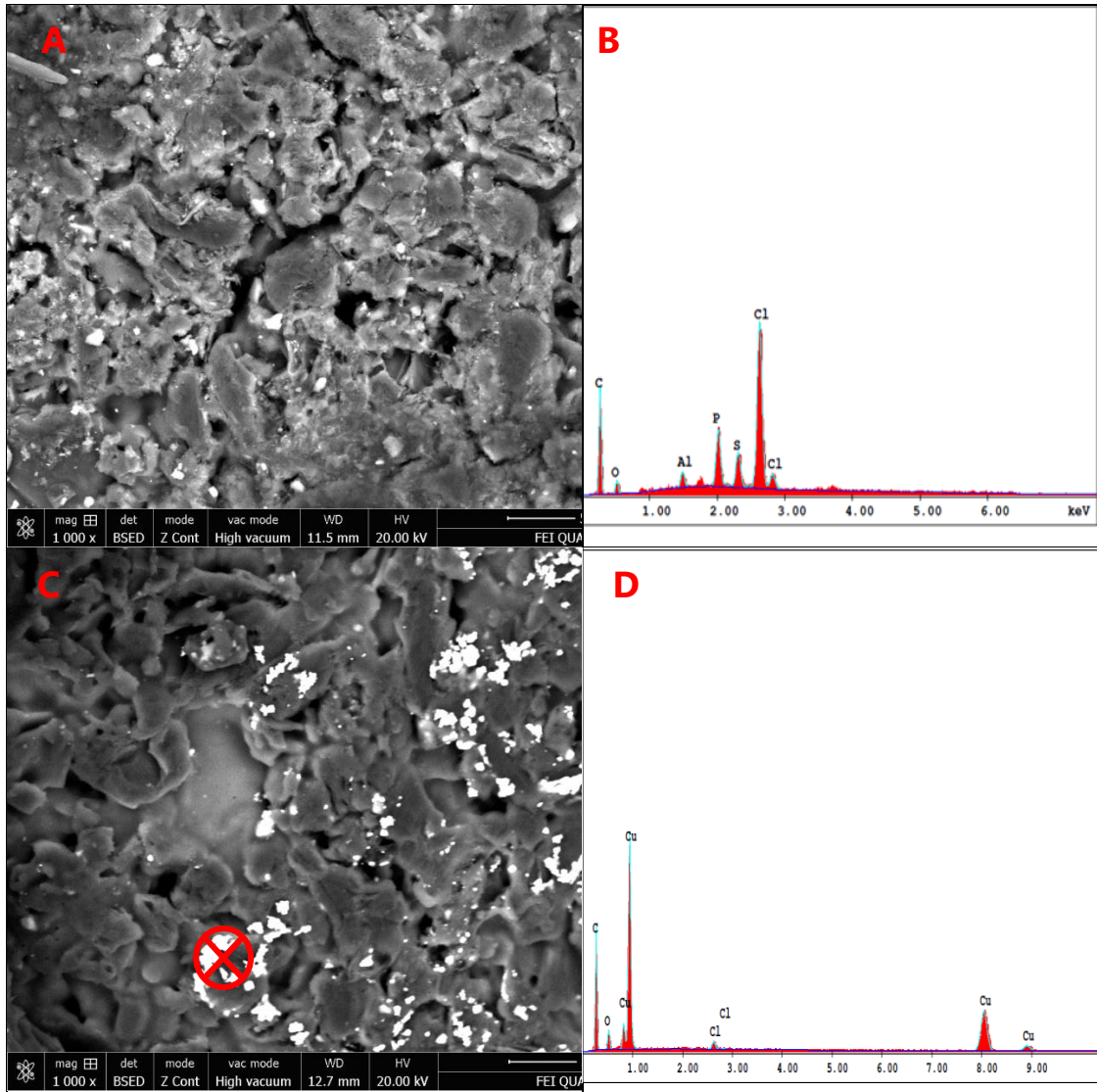
Şekil 4.19. Hazırlanan bakır(II)- ve kadmiyum(II)-seçici sensörlerin gerçek numune sonuçlarının ASS ile kıyaslanması

4.10. Hazırlanan sensörlerin yüzey analizleri

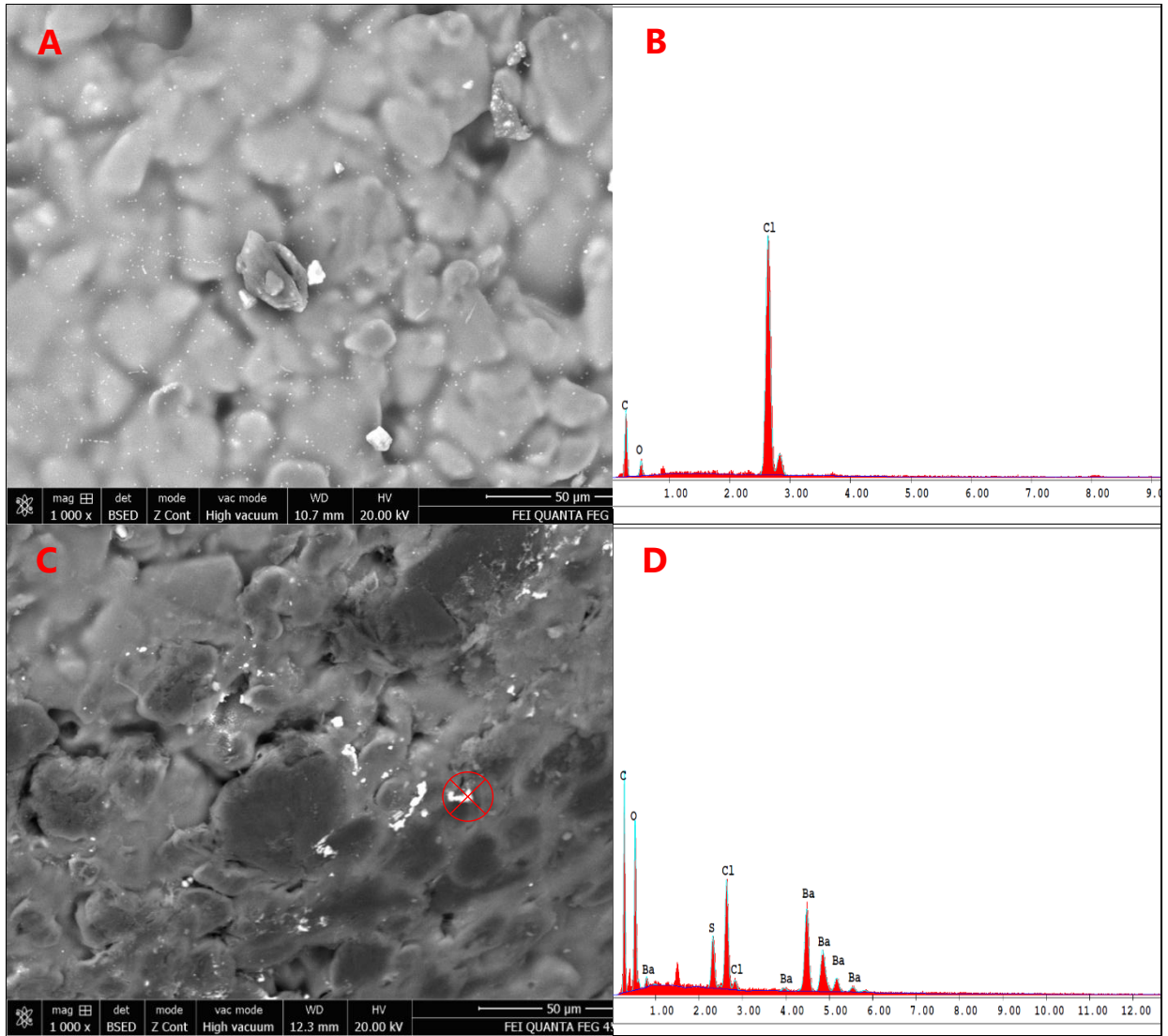
Bu çalışma kapsamında hazırlanan sensörlerinin yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. SEM analizi yapılmadan önce sensörler $1,0 \times 10^{-2}$ M iyon çözeltilerinde 30 dakika süreyle şartlandırıldı. Herbir sensörün şartlandırılmamış ve şartlandırılmış yüzey görüntüleri detaylı bir şekilde incelendi (Şekil 4.20–4.25). Şekil 4.20–4.25’de görüldüğü gibi şartlandırılmış sensörlerin SEM görüntülerinde yer alan beyaz noktaların ilgili iyonlara ait olduğu EDX spektrumlarında açıkça görülmektedir. Bu durum, analit ile metalin etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca, EDX spektrumlarında yer alan C, O ve Cl atomları PVC membran bileşenlerini oluşturmaktadır. Sonuç olarak, SEM görüntüleri ve EDX spektrumları elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.



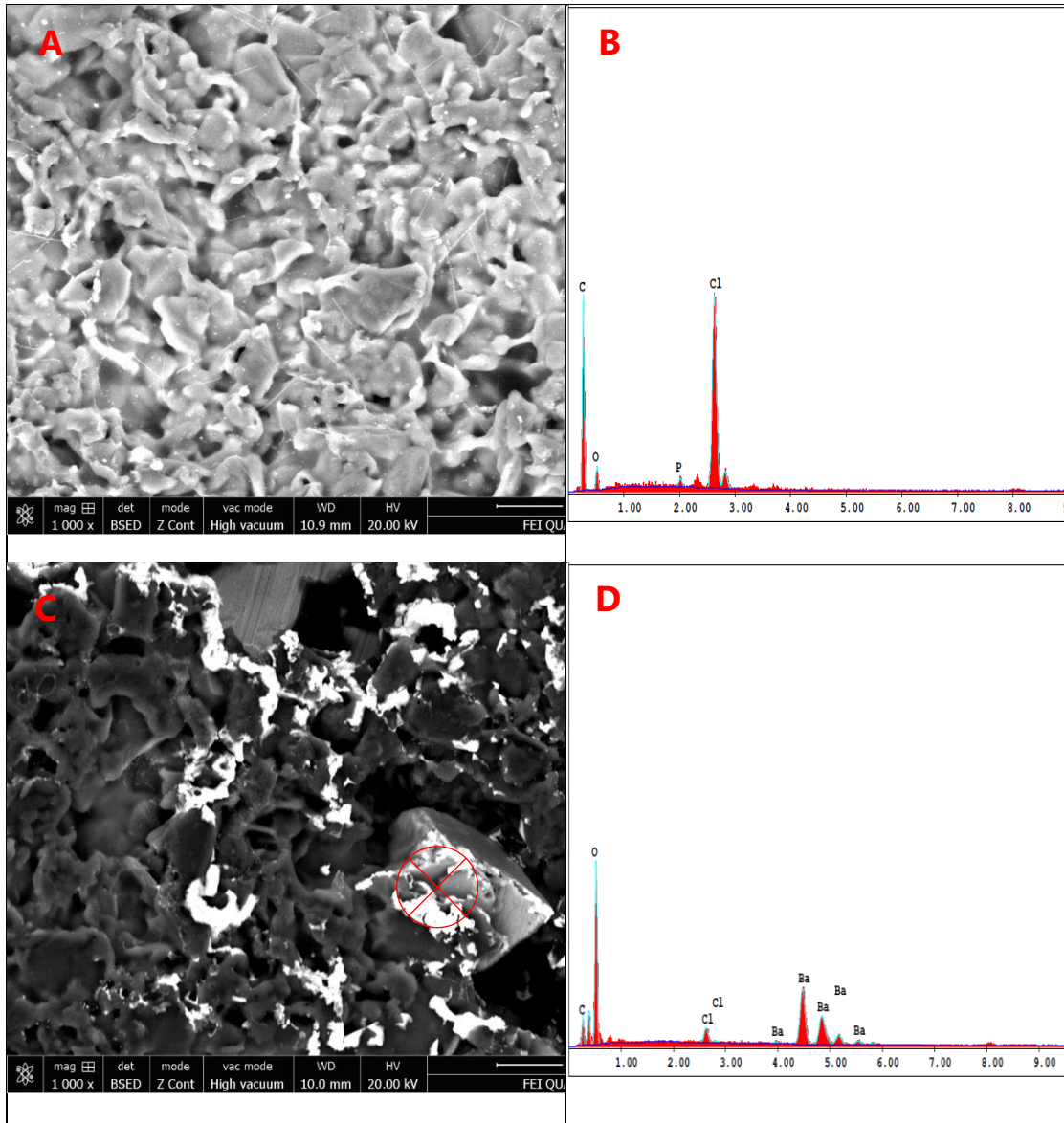
Şekil 4.20 (a–d) Bakır(II)–seçici sensör 4’ün yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları



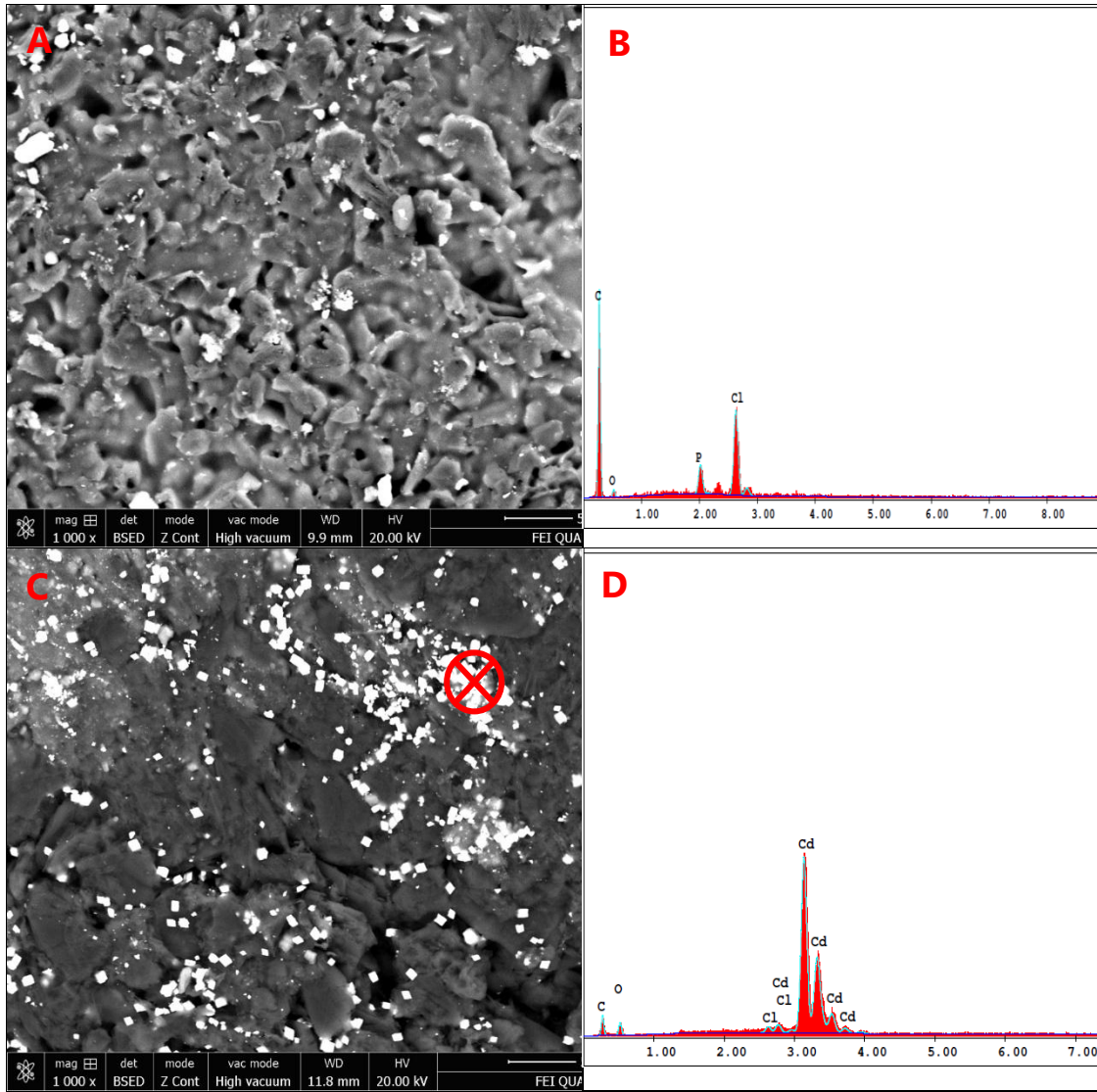
Şekil 4.21 (a-d) Bakır(II)-seçici sensör 12'nin yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları



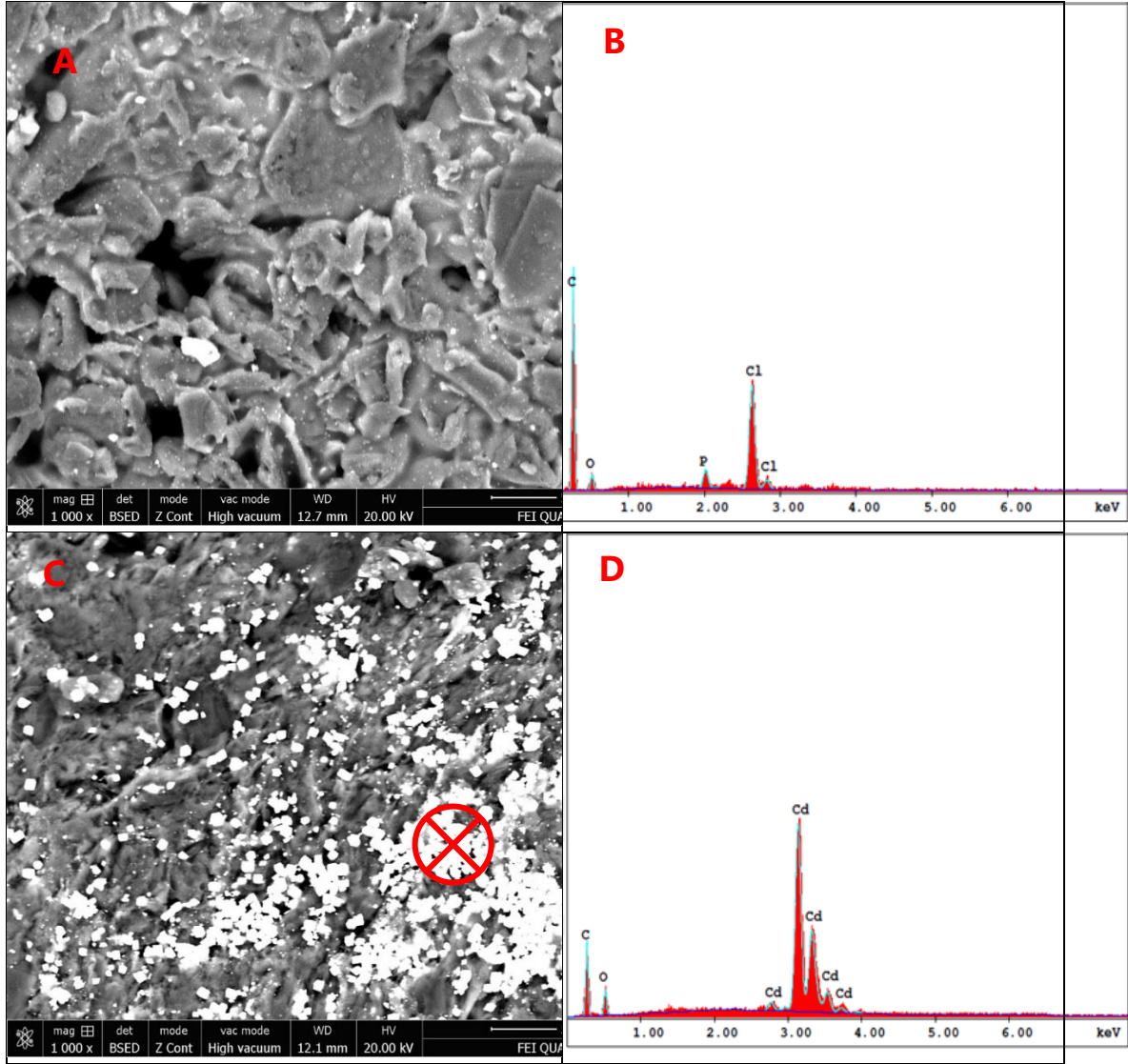
Şekil 4.22 (a–d) Baryum(II)–seçici sensör 18’in yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 4.23 (a–d) Baryum(II)–seçici sensör 26'nın yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 4.24 (a–d) Kadmiyum(II)–seçici sensör 44’ün yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları



Şekil 4.25 (a-d) Kadmiyum(II)-seçici sensör 56'nın yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları

4.11. Karşılaştırma çalışması

Bu çalışmada önerilen rodanın bazı sensörlerinin literatürdeki diğer sensörlerle potansiyometrik performans özellikleri Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.9'a göre, **4b** molekülünün iyonofor olarak yer aldığı sensör literatürdeki muadillerine göre daha düşük tayin limitine daha geniş bir pH çalışma aralığına ve daha hızlı tepki süresine sahiptir. Çizelge 4.10'a göre, **4d** molekülünün iyonofor olarak yer aldığı sensör 26, literatürdeki muadillerinden daha düşük tespit sınırına, daha hızlı cevap zamanına ve daha geniş doğrusal çalışma aralığına sahiptir. Çizelge 4.11'e göre, **5b** molekülünün ile hazırlanan sensör 56, literatürdeki muadillerinden daha düşük tespit sınırına, daha hızlı cevap zamanına ve daha geniş pH çalışma aralığına sahiptir. Sonuç olarak, geliştirilen tüm sensörlerin bileşimindeki iyonofor moleküller yeni olup literatürdeki muadillerine kıyasla birçok potansiyometrik performans üstünlüğüne sahiptir. Bu durum, sensör alanında çalışan araştırmacıları gelecekteki çalışmalarda sensör malzemesi olarak rodanın türevi molekülleri kullanmaya teşvik edebilir.

Çizelge 4.9. Geliştirilen bakır(II)–seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.

İyonofor	Konsantrasyon aralığı (M)	Tayin limiti (M)	Eğim (mV/on katlık derişim)	pH çalışma aralığı	Cevap zamanı (s)	Referans
N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan Schiff Bazı	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-2}	6.31×10^{-6}	30.4±0.5	4.0–5.0	5–10	Aslan ve ark., 2023
1-(2-hidroksibenziliden) tiyosemikarbazit	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	5.4×10^{-6}	28.6±0.4	3.5–7.5	25	Ganjali ve ark., 2012
5,5'-(1,4-fenilen)bis-(1,3,4-oksadiazol-2-amin)	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	4.64×10^{-6}	42.2±3.5	4.0–8.0	10	Özbek ve ark., 2023
2-[(E)-1-(2-hidroksi fenil)etiliden]-1-hidrazin karbotiyoamid	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	3.0×10^{-6}	29.2	4.0–7.5	10–50	Ardakani ve ark., 2004
2-furaldehit tiyosemikarbazon	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	6.89×10^{-6}	28.5±1.5	5.0–9.0	5	Özbek ve ark., 2024
8-aminokinolin-fonksiyonelleştirilmiş bentonit	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-2}	5.0×10^{-6}	28.2	4.2–7.7	<20	Dogan ve ark., 2023
25,27-dihidroksi-26,28-bis(etoksikarbonilbütioksi)-5,11,17,23-p-tertibütikaliks[4]aren	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	7.67×10^{-6}	31.3±2.1	5.0–8.0	<15	Cay ve ark., 2024
(E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil tiyofen-2-karboksilat (4a)	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	4.12×10^{-6}	20.5±1.6	5.0–10.0	8	Bu çalışma
(E)-2-((4-okso-2-tioksothiazolidin-5-iliden)metil)fenil furan-2-karboksilat (4b)	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	2.56×10^{-6}	31.8±0.8	4.0–10.0	<5	

Çizelge 4.10. Geliştirilen baryum(II)–seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.

İyonofor	Konsantrasyon aralığı (M)	Tayin limiti (M)	Eğim (mV/on katlık derişim)	pH çalışma aralığı	Cevap zamanı (s)	Referans
Tiyosemikarbazon türevi molekül	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	5.54×10^{-7}	28.9±1.43	6.0–9.0	<10	Altunoluk ve ark., 2024
Dimetil-4,4-dimetoksi-5,6,5,6-dimetilen dioksi bifenil-2,2-dikarboksilat	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	5.0×10^{-6}	Not reported	4.0–9.0	Not reported	Hassan ve ark., 2003
2,3,4-piridin-1,3,5,7,12-pentaazasiklo pentadeka-3-en	1.41×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	Not reported	30.0	2.5–7.0	18	Singh ve ark., 2005
4-4'-metilendiantipirin	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-2}	5.2×10^{-7}	29.7±0.3	3.4–10.6	15	Abedi ve ark., 2008
Baryum(II)–gül Bengal	5.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	2.5×10^{-6}	28.5±0.4	4.5–10.0	20	Othman ve ark., 2006
3-deoksi-D-eritroheksoz-2-uloz bis (tiyosemikarbazon)	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-2}	5.6×10^{-7}	29.6±0.5	2.6–11.0	15	Zamani ve ark., 2010
4-aminobenzoik asit 2-dietilaminoetil ester	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	4.23×10^{-6}	Not reported	5.0–11.0	8	Özbek ve ark., 2025
Dibenzo-24-crown-8	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-3}	6.1×10^{-7}	30.1	4.1–9.0	<10	Negi ve ark., 2015
1,2-bis(diarilfosfin oksit) naftalin	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	5.0×10^{-6}	30.0	3.0–11.0	60	Saleh, 2000
makrosiklik tetrabazik ligand	3.6×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	1.9×10^{-6}	29.7±0.2	2.5–7.5	10	Ma ve ark., 2009
(E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil 4-metoksibenzoat (4c)	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	7.66×10^{-7}	25.0±2.5	5.0–8.0	6	Bu çalışma
(E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil 2,4-diklorobenzoat (4d)	1.0×10^{-7} – 1.0×10^{-1}	9.77×10^{-8}	27.0±2.3	5.0–9.0	5	

Çizelge 4.11. Geliştirilen kadmiyum(II)-seçici potansiyometrik sensörün literatürdeki muadilleriyle karşılaştırılması.

İyonofor	Konsantrasyon aralığı (M)	Tayin limiti (M)	Eğim (mV/on katlık derişim)	pH çalışma aralığı	Cevap zamanı (s)	Referans
4-hidroksi salofen	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	8.4×10^{-7}	30.1±1.0	2.8–8.1	20	Ensafi ve ark., 2009
p-tert-bütikaliks [6] aren	9.7×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	Not reported	29.0±1.0	2.8–6.2	35	Gupta ve ark., 2014
N,N'-(4-metil-1,2-fenilen)dikinolin-2-karboksamid	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	8.0×10^{-7}	29.9±0.5	4.0–9.0	<8	Rezaei ve ark., 2008
1,15-diaza-3,4,12,13-dibenzo-5,11-ditia-8-oksa-1,15-(2,6-pirido)siklooktadekan-2,14-dion	3.3×10^{-6} – 3.3×10^{-1}	1.2×10^{-6}	29.4	3.5–7.6	<5	Shamsipur ve ark., 2009
disikloheksano-24-kron-8	3.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	Not reported	30.0±1.0	2.0–5.4	23	Gupta ve ark., 2006
t-bütül tiakaliks[4]aren (I) ve tiakaliks[4]aren	3.2×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	Not reported	29.5	4.5–6.5	~8	Gupta ve ark., 2008
2-asetiltiofen Semikarbazon	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	Not reported	29.4±0.2	3.4–7.6	<10	Mohan ve ark., 2016
1,13-bis(8-kinolil)-1,4,7,10,13-pentaoksatriidekan	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	8.4×10^{-6}	29.8±0.1	1.0–6.0	15	Ghaemi ve ark., 2014
(E)-2-(2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (5a)	1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-1}	9.12×10^{-6}	23.0±2.2	4.0–10.0	<10	Bu çalışma
(E)-2-(4-bromo-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (5b)	1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-1}	7.24×10^{-7}	29.0±2.1	4.0–10.0	<5	

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Rodanın türevleri yapısındaki –NH grubu sayesinde hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı ve metal iyonları ile çeşitli kompleksler yapabilmektedir. Ayrıca, farklı etkileşim türleri yoluyla hedef proteinlerin ligand bağlama bölgesi ile etkileşebilmektedir. Rodanın türevlerinin sahip olduğu bu özellikler onların sensör araştırmalarında materyal olarak kullanımını ve çeşitli biyolojik özelliklerinde araştırılmasına olanak tanımaktadır. Farklı analitik tekniklerde yoğun bir şekilde sensör materyali olarak kullanılan rodanın türevlerinin yapısında bulunan önemli fonksiyonel gruplar onların özellikle potansiyometrik sensörlerde de iyonofor olabileceği ön görüşünü ortaya çıkarmaktadır. Bu tez çalışmasında, sentezlenen rodanın türevlerinin hem sensör materyali olarak kullanımı hemde biyolojik aktiviteleri test edildi. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Bu çalışmada, öncelikle literatürde yer almayan yeni altı farklı rodanın türevi molekül (**4a–4d**, **5a** ve **5b**) sentezlendi. Sentezlenen rodanın türevi moleküllerin yapı tayini ^1H -, ^{13}C - ve FTIR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.
- Karakterizasyonu başarılı bir şekilde tamamlanan yeni moleküllerin sensör ve biyolojik özellikleri araştırıldı. Bu amaçla, her bir molekülün iyonofor olarak kullanıldığı toplamda 56 adet farklı bileşime sahip PVC membran sensör hazırlandı ve hazırlanan tüm sensörlerin potansiyometrik performans özellikleri test edildi.
- Sentezlenen moleküllerden **4a** ve **4b** bakır(II) iyonlarına, **4c** ve **4d** baryum(II) iyonlarına **5a** ve **5b** ise kadminyum(II) iyonlarına karşı yüksek bir seçicilik sergiledi. Hazırlanan her bir sensörün birbirleri ile kıyaslamaları yapıldı ve en ideal bileşime sahip üç farklı sensör üretildi.
- Üç farklı metal için üretilen sensörlerden molekül **4b** ile hazırlanan bakır(II)-seçici sensör $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $2,56 \times 10^{-6}$ M'lık tayin limiti ve $31,8 \pm 0,8$ mV/on katlık derişim'lik Nernstian yanıtı sahiptir. Molekül **4d** ile hazırlanan baryum(II)-seçici sensör $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $9,77 \times 10^{-8}$ M'lık tayin limiti ve $27,0 \pm 2,3$

mV/on katlık derişim'lik Nernstian yanıtı sahiptir. Son olarak molekül **5b** ile hazırlanan kadmiyum(II)-seçici sensör $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt, $7,24 \times 10^{-6}$ M'lık tayin limiti ve $29,0 \pm 2,1$ mV/on katlık derişim'lik Nernstian yanıtı sahiptir. Elde edilen sonuçlar her bir sensörün geniş bir doğrusal çalışma aralığına, düşük bir tayin limitine ve Nernstian davranışa sahip olduğunu göstermektedir.

- Seçicilik çalışmalarında, toplamda 19 farklı katyonik tür kullanıldı ve hazırlanan her sensör ilgili analit iyonuna karşı oldukça yüksek bir seçicilik sergiledi.
- Önerilen yeni rodanin bazlı bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)-seçici sensörlerin tamamı 5 saniyeden daha kısa cevap zamanına sahip olmasının yanı sıra, oldukça tekrarlanabilir sonuçlar vermiştir. Yapılan pH çalışma aralığı testlerinde iki farklı derişim değerinde ($1,0 \times 10^{-2}$ – $1,0 \times 10^{-3}$ M) oldukça geniş aralıklarda hazırlanan tüm sensörler pH değişimlerinden etkilenmeden çalışmaktadır. Bu durum üretilen sensörlerin asidik veya bazik ortamlardaki çalışma şartlarını etkilemediğini göstermektedir.
- Üretilen yeni rodanin bazlı sensörler farklı su örneklerinde analiz edildi ve sonuçlar AAS ile kıyaslandı. Elde edilen sonuçlara göre tüm sensörlerde >%90 üzeri geri kazanımlar elde edildi. Sonuçlar, geliştirilen sensörlerin bakır(II)-, baryum(II)- ve kadmiyum(II)- iyonlarını çeşitli örneklerde yüksek geri kazanımlarla belirleyebildiğini açıkça göstermektedir.
- Hazırlanan tüm sensörlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak araştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan tüm sensörlerin yüzeyinde ilgili analit iyonlarının tutunabildiği belirlendi.
- Sentezlenen yeni rodanin türevi moleküllerin (**4a–d**, **5a** ve **5b**) anti-mikrobiyal aktiviteleri *Acinetobacter baumannii*, *E.coli*, *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus* türlerine karşı disk difüzyon yöntemi ile araştırıldı. Tüm moleküllerin orta derece antimikrobiyal etkiye sahip olduğu ve sentezlenen moleküllerden **5b**'nin seçilen bakteri türlerine karşı

incelenen moleküller arasında en yüksek ve en geniş büyüme engelleme potansiyeline sahip olduğu ileri sürülebilir.

Sonuç olarak, sentezlenen altı farklı rodanin türevi molekül potansiyometrik sensörlerde iyonofor olarak kullanılabilir. Bu moleküller kullanılarak hazırlanan sensörler kolay hazırlanabilmesinin yanı sıra, ekonomik, hızlı, seçici ve tekrarlanabilir sonuçlar sergilemektedir. Böylece daha pahalı, daha fazla zaman, deneyimli personel ve laboratuvar koşulları gerektiren diğer analitik tekniklere göre alternatif olarak kullanılabilir. Ayrıca, sentezlenen rodanin türevleri ileri biyolojik aktivite çalışmalarında biyoaktif moleküller olarak kullanılabilir.



6. KAYNAKLAR

- Abedi, M. R., Zamani, H. A., 2008. Barium(II)-PVC Membrane Sensor Based on 4-(4-Methylenediantipyrine as a Neutral Carrier. *Analytical Letters*, 41, 2251–2266.
- Abu-Dalo, M. A., Salam, A. A., Nassor, N. S., 2015. Ion Imprinted Polymer Based Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring of Copper(II). *International Journal of Electrochemical Science*, 10(8), 6780-6793.
- Abusetta, A., Alumairi, J., Alkaabi, M. Y., Ajeil, R., Shkaidim, A., Akram, D., Pajak, J., Ghattas, M. A., Atatreh, N., Neyadi, S. S., 2020. Design, Synthesis, in Vitro Antibacterial Activity, and Docking Studies of New Rhodanine Derivatives. *Open Journal of Medicinal Chemistry*, 10, 15-34.
- Afifi, O.S., Shaaban, O.G., Abd El Razik, H.A., El, S.E.-D.A.S., Ashour, F.A., El-Tombary, A.A., Abu-Serie, M.M., 2019. Synthesis and biological evaluation of purine-pyrazole hybrids incorporating thiazole, thiazolidinone or rhodanine moiety as 15-LOX inhibitors endowed with anticancer and antioxidant potential, *Bioorganic Chemistry*, 87, 821–837.
- Akram, D., Elhaty, I. A., AlNeyadi, S. S., 2020. Synthesis and antibacterial activity of rhodanine-based azo dyes and their use as spectrophotometric chemosensor for Fe³⁺ ions. *Chemosensors*, 8(1), 16.
- Alizadeh, A., Rostamnia, S., Zohreh, N., Hosseinpour, R., 2009. A simple and effective approach to the synthesis of rhodanine derivatives via three-component reactions in water. *Tetrahedron Letters*, 50(14), 1533-1535.
- Altunoluk, O. C., Özbek, O., Akbas, H., Isildak, Ö., 2025. Highly selective potentiometric detection of arsenate ions based on a newly synthesized protic alkanolammonium ionic liquid. *Microchemical Journal*, 213, 113784.
- Altunoluk, O. C., Özbek, O., Kalay, E., Tokali, F. S., Aslan, O. N., 2024. Surface characterization of barium(II)-selective potentiometric sensor based on a newly synthesized derivative molecule. *Electroanalysis*: 36(7), 12.
- Amin, A., Qadir, T., Sharma, P.K., Jeelani, I., Abe, H., 2022. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 22(16), 1874-1045.
- Ardakani, M. M., Salavati-Niasari, M., Kashani, K. M., Ghoreishi, S. M., 2004. A copper ion-selective electrode with high selectivity prepared by sol-gel and coated wire techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1659–1665.
- Arora, P., Arora, V., Lamba, H. S., Wadhwa, D., 2012. Importance of heterocyclic chemistry: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 3(9), 2947.
- Aslan, N., Koçak, Z., Ertürün, H. E. K., Şen, N., 2023. Analysis of Copper(II) Ions in Human Blood Using a New Solid-Contact PVC Membrane Potentiometric Sensor Based on a N,N'-Bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane Schiff Base. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 10(2), 193-204.
- Bayindir, S., 2019. A simple rhodanine-based fluorescent sensor for mercury and copper: The recognition of Hg²⁺ in aqueous solution, and Hg²⁺/Cu²⁺ in organic solvent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 235-244.
- Benvidi, A., Yekrang, M., Jahanbani, S., Zare, H.R., 2020. The extraction and measurement of nickel metal ion in crab, shellfish and rice samples using

- magnetic silk fibroin-EDTA ligand and furnace atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 319, 126432.
- Berkel, C., Özbek, O., 2024. Green Electrochemical Sensors, Their Applications and Greenness Metrics Used: A Review. *Electroanalysis*, 36, 11.
- Berkel, C., Özbek, O., 2023. Sensor properties of thiosemicarbazones in different analytical methods. *Polyhedron*, 238, 116426.
- Bouregghda, C., Boulcina, R., Dorcet, V., Berree, F., Carboni, B., Debache, A., 2021. Facile synthesis of 5-arylidene rhodanine derivatives using Na₂SO₃ as an eco-friendly catalyst. Access to 2-mercapto-3-aryl-acrylic acids and a benzoxaborole derivative, *Tetrahedron Letters*, 62, 152690.
- Bozorgzadeh, E., Pasdaran, A., Ebrahimi, H., 2021. Determination of toxic heavy metals in fish samples using dispersive micro solid phase extraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Food Chemistry*, 346, 128916.
- Buck, R.P., Lindner, E., 1994. Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 66 (12), 2527–2536.
- Celestina, S.K., Sundaram, K., Ravi, S., 2020. In vitro studies of potent aldose reductase inhibitors: synthesis, characterization, biological evaluation and docking analysis of rhodanine-3-hippuric acid derivatives, *Bioorganic Chemistry*, 97, 103640.
- Chen, Y., Han, S., Yang, S., Pu, Q., 2017. Rhodanine stabilized gold nanoparticles for sensitive and selective detection of mercury (II). *Dyes and Pigments*, 142, 126–131.
- Chen, Z., Zheng, C., Sun, L., Piao, H., 2010. Synthesis of new chalcone derivatives containing a rhodanine-3-acetic acid moiety with potential anti-bacterial activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 5739e5743.
- Christopher Leslee, D. B., Karuppanan, S., Karmegam, M. V., Gandhi, S., Subramanian, S., 2019. A fluorescent turn-on carbazole-rhodanine based sensor for detection of Ag⁺ ions and application in Ag⁺ ions imaging in cancer cells, *Journal of Fluorescence*, 29(1), 75-89.
- Çay, Ç., Yolcu, M., Sayın, S., 2024. All-Solid-State PVC-Membrane Cu(II)-Selective Potentiometric Microsensor Based on a Novel Calix[4]arene Derivative. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 17(2), 460–473.
- Çoldur, F., 2010. Potansiyometrik Çoklu Mikro-Sensör Sisteminin Tasarımı ve Uygulamaları. (Doktora Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Bölümü, Samsun.
- Çoldur F., Andac M., Isildak I., Saka T.A., 2008. Micro-sized PVC membrane Li⁺-selective electrode without internal filling solution and its medical applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626, 30–35.
- Demirci, Y., Kalay, E., Kara, Y., Güler, H. İ., Can, Z., Şahin, E., 2023. Synthesis of Arylsulfonyl Hydrazone Derivatives: Antioxidant Activity, Acetylcholinesterase Inhibition Properties, and Molecular Docking Study. *ChemistrySelect*, 8, e202301474.
- Demir, Y., Tokalı, F. S., Kalay, E., Türkeş, C., Tokalı, P., Aslan, O. N., Şendil, K., Beydemir, Ş., 2023. Synthesis and characterization of novel acyl hydrazones derived from vanillin as potential aldose reductase inhibitors. *Molecular Diversity*, 27, 1713–1733.
- Dogan, B., Coldur, F., Caglar, B., Ozdemir, A. O., Guner, E. K., Ozdokur, K. V., 2023. Construction of a novel Cu(II)-selective electrode with long life span based on 8-

- aminoquinoline functionalized bentonite. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 154, 53–64.
- El-Sayed, S., Metwally, K., El-Shanawani, A. A., Abdel-Aziz, L. M., Pratsinis, H., Kletsas, D., 2017. Synthesis and anticancer activity of novel quinazolinone-based rhodanines. *Chemistry Central Journal*, 11(1),102.
- Enchev, V., Chorbadjiev, S., Jordanov, B., 2002. Comparative study of the structure of rhodanine, isorhodanine, thiazolidine-2, 4-dione, and thiorhodanine, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 38, 1110–1120.
- Ensafi, A. A., Meghdadi, S., Sedighi, S., 2009. Sensitive cadmium potentiometric sensor based on 4-hydroxy salophen as a fast tool for water samples analysis. *Desalination*, 242(1–3), 336-345.
- Falzone, L., Salomone, S., Libra, M., 2018. Evolution of cancer pharmacological treatments at the turn of the third millennium, *Frontiers in Pharmacology*, 9, 1300.
- Ganjali, M. R., Ghafarloo, A., Faridbod, F., Norouzi, P., 2012. Copper-Selective PVC Membrane Sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(4), 3706-3716.
- Gregg, B. T., Earley, W. G., Golden, K. C., Quinn, J. F., Razzano, D. A., Rennells, W. M., 2006. First Example of Lewis Acid Catalyzed 3-Substituted 5-Arylidene-1-methyl-2-thiohydantoin Formation. *Synthesis*, (24), 4200-4204.
- Guerraoui, A., Goudjil, M., Direm, A., Guerraoui, A., Şengün, İ.Y., Parlak, C., Djedouani, A., Chelazzi, L., Monti, F., Lunedei, E., Boumaza, A., 2023. A rhodanine derivative as a potential antibacterial and anticancer agent: Crystal structure, spectral characterization, DFT calculations, Hirshfeld surface analysis, in silico molecular docking and ADMET studies. *Journal of Molecular Structure*, 1280, 135025.
- Ghaemi, A., Tavakkoli, H., Mombeni, T., 2014. Fabrication of a highly selective cadmium (II) sensor based on 1,13-bis(8-quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane as a supramolecular ionophore. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 186-191.
- Guo, M., Zheng, C., Song, M., Wu, Y., Sun, L., Li, Y., Liu, Y., Piao, H., 2013. Synthesis and biological evaluation of rhodanine derivatives bearing a quinoline moiety as potent antimicrobial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 23(15), 4358–4361.
- Gupta, V. K., Jain, A. K., Kumar, P., 2006. PVC-based membranes of dicyclohexano-24-crown-8 as Cd(II) selective sensor. *Electrochimica Acta*, 52(2), 736-741.
- Gupta, V. K., Jain, A. K., Ludwig, R., Maheshwari, G., 2008. Electroanalytical studies on cadmium(II) selective potentiometric sensors based on t-butyl thiocalix[4]arene and thiocalix[4]arene in poly(vinyl chloride). *Electrochimica Acta*, 53(5), 2362-2368.
- Gupta, V.K., Kumar, S., Singh, R., Singh, L.P., Shoora, S.K., Sethi, B., 2014. Cadmium (II) ion sensing through p-tert-butyl calix[6]arene based potentiometric sensor. *Journal of Molecular Liquids*, 195, 65–68.
- Hafez, N. A. A., Elsayed, M. A., El-Shahawi, M. M., Awad, G. E. A., Ali, K. A., 2018. Synthesis and Antimicrobial Activity of New Thiazolidine-Based Heterocycles as Rhodanine Analogues. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 55 (3), 557-780.
- Hamad, H. T., 2025. The anti-cancer effectiveness of some heterocyclic compounds containing sulfur atom. *Results in Chemistry*, 15, 102182.

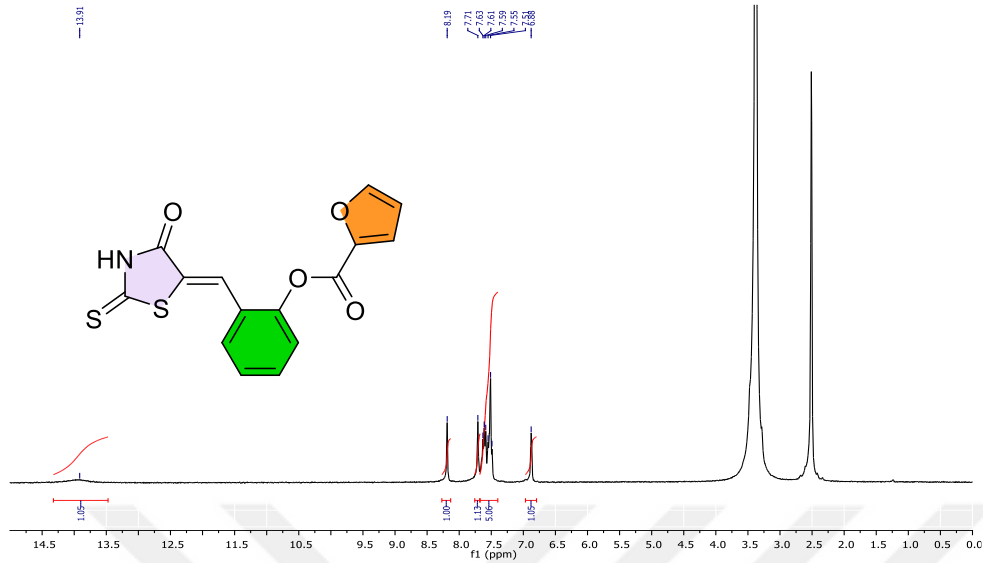
- Hassan, S. S. M., Saleh, M. B., Gaber, A. A. A., Kream, N. A. A., 2003. DDB liver drug as a novel ionophore for potentiometric barium (II) membrane sensor. *Talanta*, 59(1), 161-166.
- Insuasty, B., Insuasty, A., Tigreros, A., Quiroga, J., Abonia, R., Nogueras, M., Cobo, J., Derita, M., Zacchino, S., 2011. Synthesis and antifungal evaluation of novel dicyanoderivatives of rhodanine. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 48(2), 241-494.
- Işıldak, Ö., Deligönül, N., Özbek, O., 2019. A novel silver (I)-selective PVC membrane sensor and its potentiometric applications. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(4), 1149-1158.
- Işıldak, Ö., Özbek, O., 2021. Application of Potentiometric Sensors in Real Samples. 51(3), 218-231.
- Kalay, E., Özbek, O., Elik, M., Berkel, C., Aslan, O. N., 2025. The synthesis, sensor and biological properties of two novel rhodanine derivative molecules, *Journal of the Indian Chemical Society*, 102 (2), 101591.
- Khandelwal, A. R., Sharma, K., Khatik, N., Meena, R., Bist, R., Agarwal, S., Sachdeva, H. 2024., CuFe₂O₄ NPs Mediated Green Synthesis of 5-arylidene Rhodanine Derivatives in Water and their Protective Effects in Terms of Oxidative Stress in Liver, Kidney, and Brain. *Letters in Applied NanoBioScience*, 14(1), 21.
- Kim, H., Gil, D., Kim, C., 2022. Selective fluorescent detection of Zn²⁺ by rhodanine-based chemosensor, *Journal of the Chinese Chemical Society* 69 (5), 856-863.
- Kr'atký, M., Štěp'ankov'a, Š., Vor'č'akov'a, K., Vin'šov'a, J., 2016. Synthesis and in vitro evaluation of novel rhodanine derivatives as potential cholinesterase inhibitors, *Bioorganic Chemistry*, 68, 23–29.
- Kr'átký, M., Vinšová, J., íková, J. S., 2017. Antimicrobial activity of rhodanine-3-acetic acid derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 25,1839–1845.
- Kumar, A., Mishra, A., 2023. Role of heterocyclic compounds in pharmaceuticals and medicines. *Journal of Experimental Zoology India*, 26(1), 161675211.
- Li, K., Yang, H., Yuan, X., Zhang, M., 2021. Recent developments of heavy metals detection in traditional Chinese medicine by atomic spectrometry. *Microchemical Journal*,160,105726.
- Liu, H., Sun, D., Du, H., Zheng, C., Li, J., Piao, H., Li, J., Sun, L., 2019. Synthesis and biological evaluation of tryptophan-derived rhodanine derivatives as PTP1B inhibitors and anti-bacterial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 172, 163–173.
- Liu, J., Wu, F., Chen, L., Hu, J., Zhao, L., Chen, C., Peng, L., 2011. Evaluation of dihydropyrimidin-(2H)-one analogues and rhodanine derivatives as tyrosinase inhibitors, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 21, 2376–2379.
- Lindner, E., Toth, K., Pungor, E., 1986. Definition and determination of response time of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 58 (3), 469–479.
- Martin, S. E., Griswold, W., 2009. Human health effects of heavy metals. *Environmental Science and Technology briefs for citizens*, 15, 785-532-6519.
- Matica, O., Musina, C., Brotea, A. G., Ungureanu, E., Cristea, M., Isopescu, R., Buica, G., Razus, A. C., 2023. Electrochemistry of Rhodanine Derivatives as Model for New Colorimetric and Electrochemical Azulene Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions. *Symmetry*, 15(3),752.

- Ma, Y., Yuan, R., Chai, Y., Liu, X., 2009. A highly selective polymeric membrane barium(II) electrode based on a macrocyclic tetrabasic ligand as neutral carrier. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 855–862.
- Mohan, C., Sharma, K., Chandra, S., 2016. Cd (II) Ion-Selective Electrode Based on 2 – Acetylthiophene Semicarbazone in Polymeric Membrane. *ECS Transactions*, 75, 319.
- Mousavia, S. M., Zarei M., Hashemi, S. A., Babapoor, A., Amani, A. M., 2019. A conceptual review of rhodanine: current applications of antiviral drugs, anticancer and antimicrobial activities. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1), 1132–1148.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters.*, 8(3), 199-216.
- Neeli, S., Sakkani, N., Thangellapally, S., Dhurke, K., 2022. One-pot synthesis of 2-thioxothiazolidin-4-one, thiazolidine-2,4-dione, 2-iminothiazolidin-4-one based spiro-thiolane and bicyclic chromene-thiolane hybrids via Knoevenagel, 1,4-sulfa-Michael and aldol Reactions. *A Platinum Open Access Journal for Organic Chemistry*, 6, 280-297.
- Negi1, G., Goswami-Giri, A. S., 2015. Graphite Coated Barium (II) Selective Membrane Electrode Based on Dibenzo24-Crown-8. *International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences*, 5(12), 2249-3905.
- Othman, A. M., El-Shahawi, M. S., Abdel-Azeem, M., 2006. A novel barium polymeric membrane sensor for selective determination of barium and sulphate ions based on the complex ion associate barium(II)–Rose Bengal as neutral ionophore. *Analytica Chimica Acta*, 555(2), 322-328.
- Özbek, O., Altunoluk, O. C., Işıldak, Ö., 2025. Novel Solid Contact Ion Selective Sensor for Potentiometric Analysis of Barium Ions. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 8(1), 1–10.
- Özbek, O., Isildak, Ö., Gürdere, M. B., Cetin, A., 2021. The use of crown ethers as sensor material in potentiometry technique. *Organic Communications*, 14(3), 228-239.
- Özbek, O., Isildak, Ö., 2023. Polymer-based cadmium(II)-selective potentiometric sensors for the analysis of Cd²⁺ in different environmental samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(7), 1587–1600.
- Özbek, O., Ölçenoglu, A., 2023. The use of bis–thiadiazole and bis–oxadiazol derivatives as ionophores: A novel copper(II)–selective potentiometric electrodes. *Microchemical Journal*, 190, 108679.
- Özbek, O., Ugur, Ö. B., Ören, S., Gürdere, M. G., Kocabas, S., 2024. New solid state contact potentiometric sensor based on a thiosemicarbazone derivative molecule for determination of copper(II) ions in environmental samples. *Polyhedron*, 252, 116878.
- Özbek, O., 2021. Valproat–seçici potansiyometrik biyosensör: biyolojik ve farmasötik örneklerdeki uygulamaları. (Doktora Tezi), Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Tokat.
- Park, S., Lee, H., Yi, Y., Lim, M. H., Kim, C., 2020. A rhodanine-based fluorescent chemosensor for sensing Zn²⁺ and Cd²⁺: Applications to water sample and cell imaging. *Inorganica Chimica Acta*, 513, 119936.
- Pérez, M. de los A. A., Duharte, L. L., Yazdani-Pedram, M., 2019. Study and characterization of a silver-selective membrane electrode based on 5-(4-

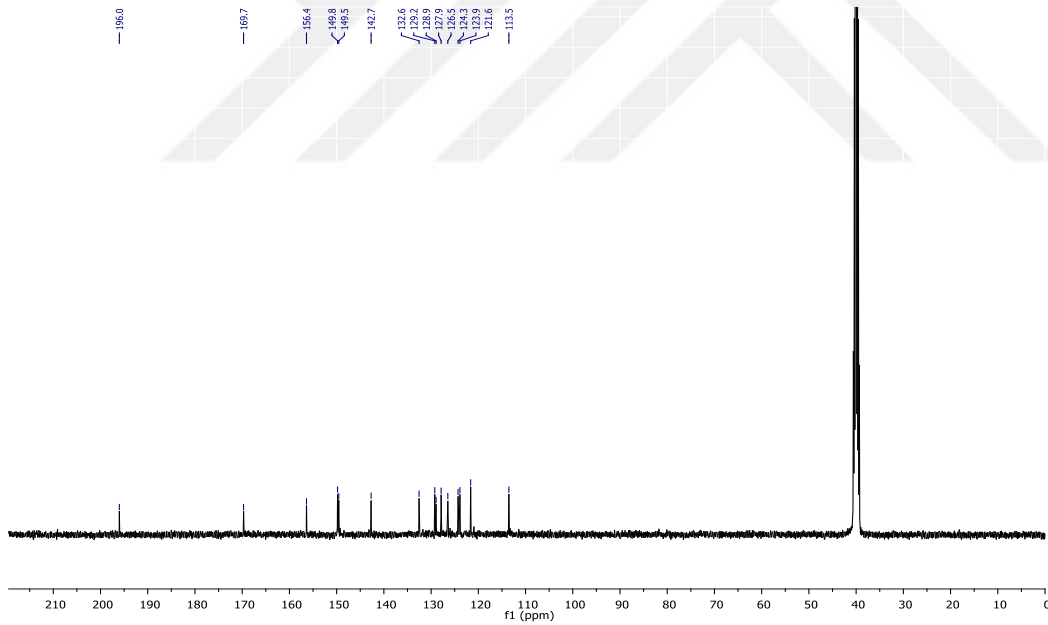
- dimethylaminobenzylidene) rhodanine, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 37(6), 373-382.
- Radi, M., Botta, L., Casaluce, G., Bernardini, M., Botta, M., 2010. Practical One-Pot Two-Step Protocol for the Microwave-Assisted Synthesis of Highly Functionalized Rhodanine Derivatives. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 12(1), 200–205.
- Rana, A. M., Desai, K. R., Jauhari, S., 2014. Rhodanine-based biologically active molecules: synthesis, characterization, and biological evaluation. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 761–777.
- Rezaei, B., Meghdadi, S., Zarandi, R. F., 2008. A fast response cadmium-selective polymeric membrane electrode based on *N,N'*-(4-methyl-1,2-phenylene)diquinoline-2-carboxamide as a new neutral carrier. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), 179-186.
- Safari, E., Marjani, A. P., Sadrmohammadi, M., 2023. Recent progress of nanocatalyst in the synthesis of heterocyclic compounds by barbituric acids. *Applied Organometallic Chemistry*, 37(11), e7250.
- Saleh, M. B., 2000. Neutral bidentate organophosphorus compounds as novel ionophores for potentiometric membrane sensors for barium(II). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 367, 530–534.
- Shamsipur, M., Dezaki, A. S., Akhond, M., Sharghi, H., Pazirae, Z., Alizadeh, K., 2009. Novel PVC-membrane potentiometric sensors based on a recently synthesized sulfur-containing macrocyclic diamide for Cd²⁺ ion. Application to flow-injection potentiometry. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 566-573.
- Skoog, D.A., West, D.A., Holler, F.J., 1996. *Analitik Kimyanın Temelleri (7. Baskı)*, 303–495 s, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Sofokleos, M., Atkinson, J.K., 2017. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 106-120.
- Song, M., Zheng, C., Deng, X., Wang, Q., Hou, S., Liu, T., Xing, X., Piao, H., 2012. Synthesis and bioactivity evaluation of rhodanine derivatives as potential anti-bacterial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 54, 403-412.
- Singh, A. K., Singh, R., Singh, R. P., Saxena, P., 2005. Novel potentiometric sensor for monitoring barium(II) based on 2,3,4-pyridine-1,3,5,7,12-pentaazacyclopentadeca-3-ene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(2), 779-783.
- Subhedar, D. D., Shaikh, M.H., Nawale, L., Yeware, A., Sarkar, D., Khan, F. A. K., Sangshetti, J. N., Shingate, B. B., 2016. Novel tetrazoloquinoline–rhodanine conjugates: Highly efficient synthesis and biological evaluation. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26(9), 2278-2283.
- Sylvianingsih, F., Supratman, U., Maharani, R., 2025. Amino acid- and peptide-conjugated heterocyclic compounds: A comprehensive review of Synthesis Strategies and biological activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 290, 117534.
- Tavası, B., Reddy, C. V. S., Wu, Y., Qiu, L., 2024. Recent advances in cyclization reactions via catalytic allylic substitution for the asymmetric synthesis of heterocyclic compounds. *Tetrahedron Letters*, 141, 155071.
- Thamaraiselvi, P., Duraipandy, N., Kiran, M. S., Easwaramoorthi S., 2019. Triarylamine Rhodanine Derivatives as Red Emissive Sensor for Discriminative Detection of

- Ag⁺ and Hg²⁺ ions in Buffer-Free Aqueous Solutions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 9865–9874.
- Tintori, C., Iovenitti, G., Ceresola, E. R., Ferrarese, R., Zamperini, C., Brai, A., Poli, G., Dreassi, E., Cagno, V., Lembo, D., Canducci, F., Botta, M., 2018. Rhodanine derivatives as potent anti-HIV and anti-HSV microbicides. *PLOS ONE*, 13(6), e0198478.
- Tokalı, F. S., Demir, Y., Türkeş, C., Dinçer, B., Beydemir, Ş., 2023. Novel acetic acid derivatives containing quinazolin-4(3H)-one ring: Synthesis, in vitro, and in silico evaluation of potent aldose reductase inhibitors. *Drug Development Research*, 84:275–295.
- Tong, Y., Wu, Y., Bai, H., Li, S., Jiang, L., Zhou, Q., Chen, C., 2023. Highly efficient and simultaneous magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from water samples with l-cysteine modified magnetic polyamidoamine dendrimers prior to high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 313, 137340.
- Tshiluka, N. R., Bvumbi, M. V., Mnyakeni-Moleele, S. S., 2023. Synthesis, Cytotoxicity and In Vitro α -Glucosidase Inhibition of New N-Substituted Glitazone and Rhodanine Derivatives. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 49, 384–389.
- Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S., 2000. Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. Part I. Inorganic Cations (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851–2082.
- Vitello, J.D., Pistone, D., Cormier, A. D., 1996. A problem associated with the use of a calomel reference electrode in an ISE analytical system. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, 56, 165-171.
- Wang, X., 2019. Next-generation reference electrodes with high potential stability towards long-term sensor measurements. (Doktora tezi), Iowa State University. Elektrik Mühendisliği (Mikroelektronik ve Fotonik), Ames, Iowa.
- Xu, C., He, M., Chen, B. Hu, B., 2022. Magnetic porous coordination networks for preconcentration of various metal ions from environmental water followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Talanta*, 245, 123470.
- Xu, L., Zheng, C., Sun, L., Miao, J., Piao, H., 2012. Synthesis of novel 1,3-diaryl pyrazole derivatives bearing rhodanine-3-fatty acid moieties as potential antibacterial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 174-178.
- Yang, M., Lee, J. J., Yun, D., So, H., Yi, Y., Lim, M. H., Lee, H., Kim, K-T., Kim, C., 2023. In vitro and vivo application of a rhodanine-based fluorescence sensor for detection and bioimaging of In³⁺ at neutral pH, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 434, 114249.
- Yin, L.J., A.K.D.A., Fung, G.T., Liang, C.T., Avupati, V.R., 2022. Review of anticancer potentials and structure-activity relationships (SAR) of rhodanine derivatives, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 145, 112406.
- Zamani, H. A., Hamed-Mosavian, M. T., Aminzadeh, E., Ganjali, M. R., Ghaemy, M., Behmadi, M., Faridbod, F., 2010. Construction of barium (II) PVC membrane electrochemical sensor based on 3-deoxy-d-erythro-hexos-2-ulose bis (thiosemicarbazone) as a novel ionophore. *Desalination*, 250(1), 56-61.

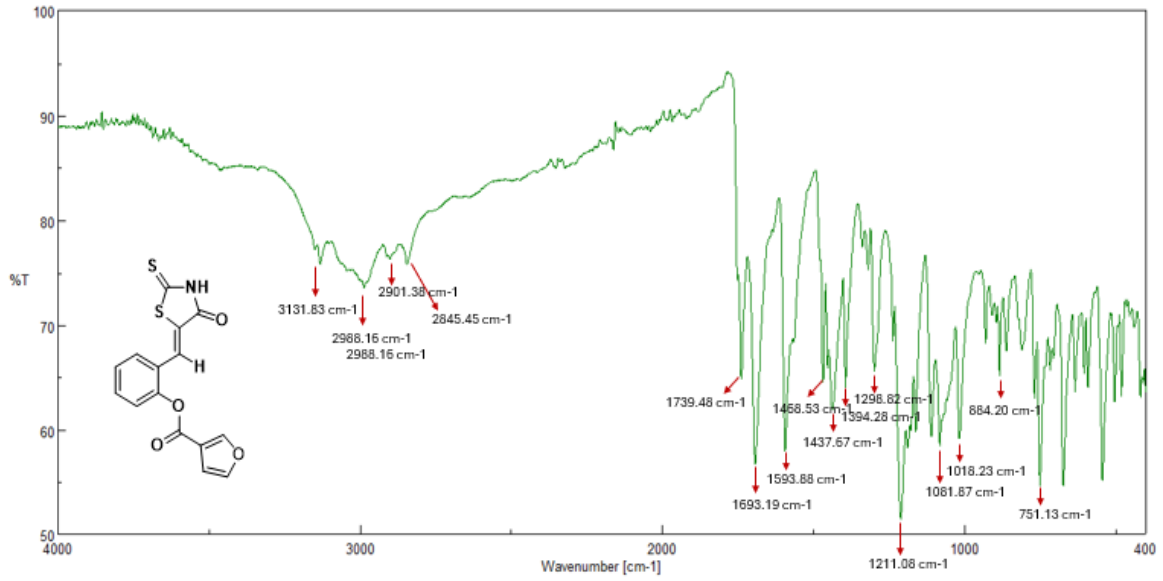
7. EKLER



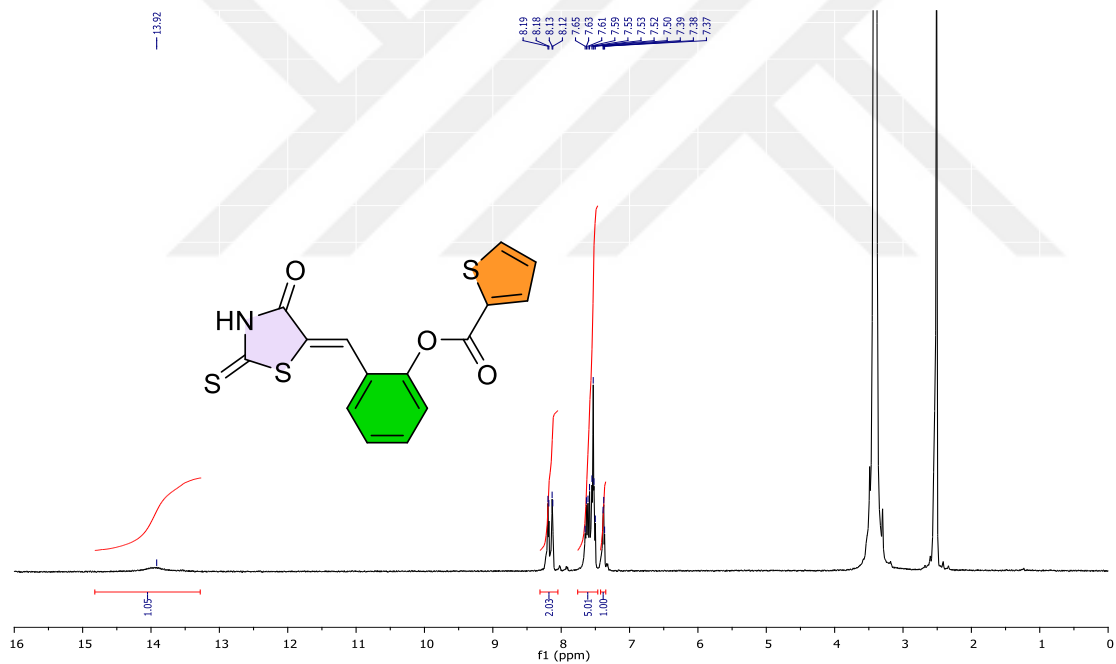
Şekil 7.1. (E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil furan-2-karboksilat (4a) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO)



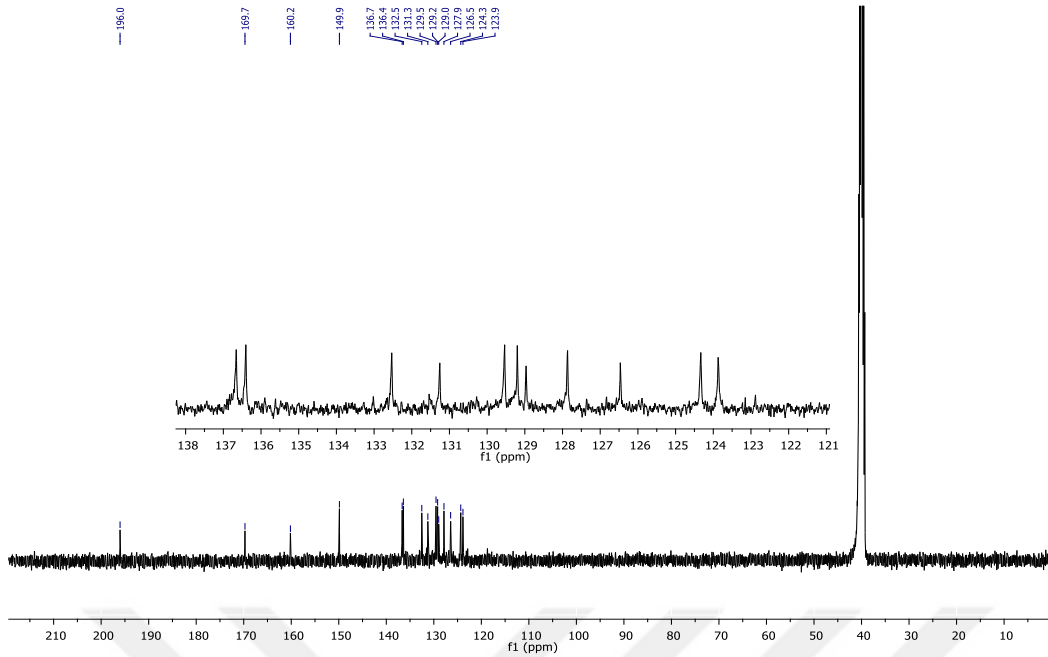
Şekil 7.2. (E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil furan-2-karboksilat (4a) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu (100 MHz, DMSO)



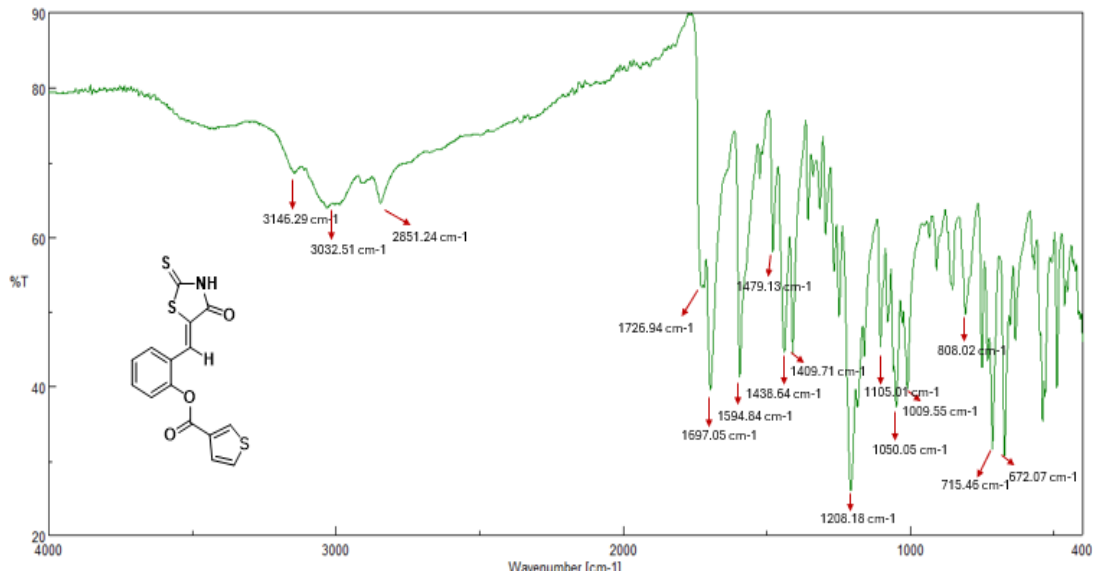
Şekil 7.3. (E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil furan-2-karboksilat (4a) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



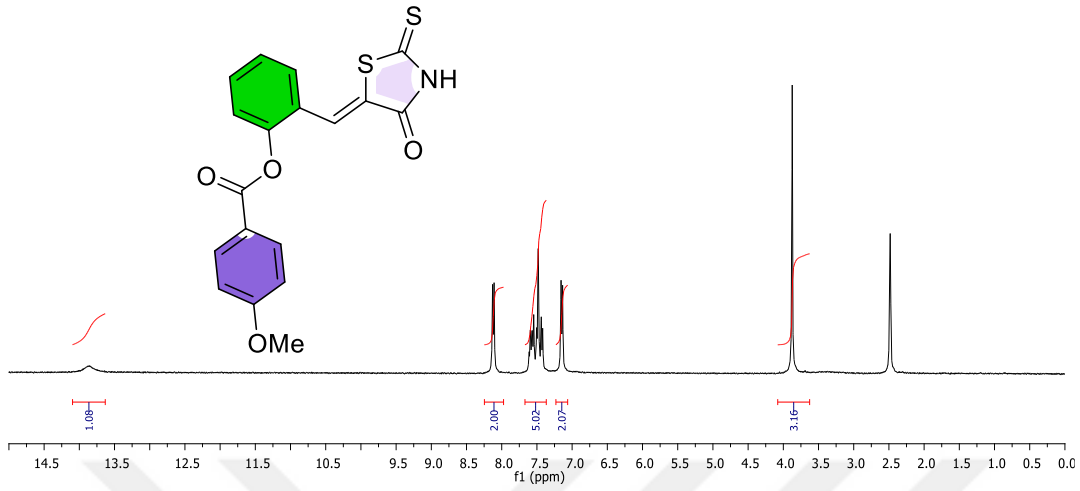
Şekil 7.4. (E)-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenil tioen-2-karboksilat (4b) ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO)



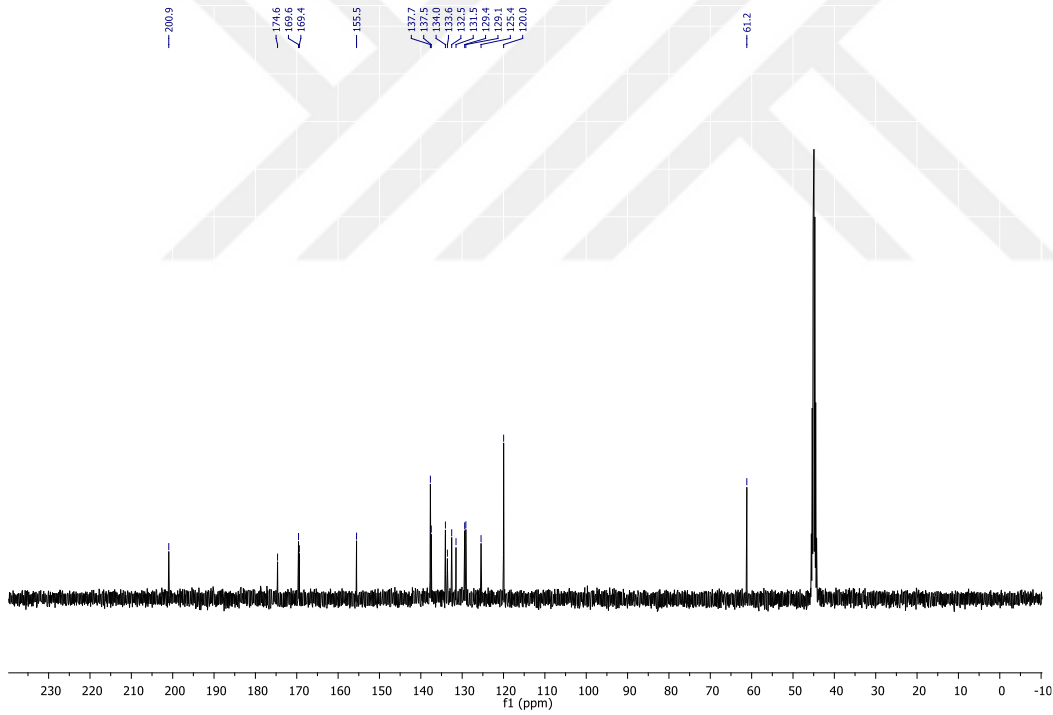
Şekil 7.5. (E)-2-((4-okso-2-tioksothiazolidin-5-iliden)metil)fenil tioen-2-karboksilat (4b) bileşğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (100 MHz, DMSO)



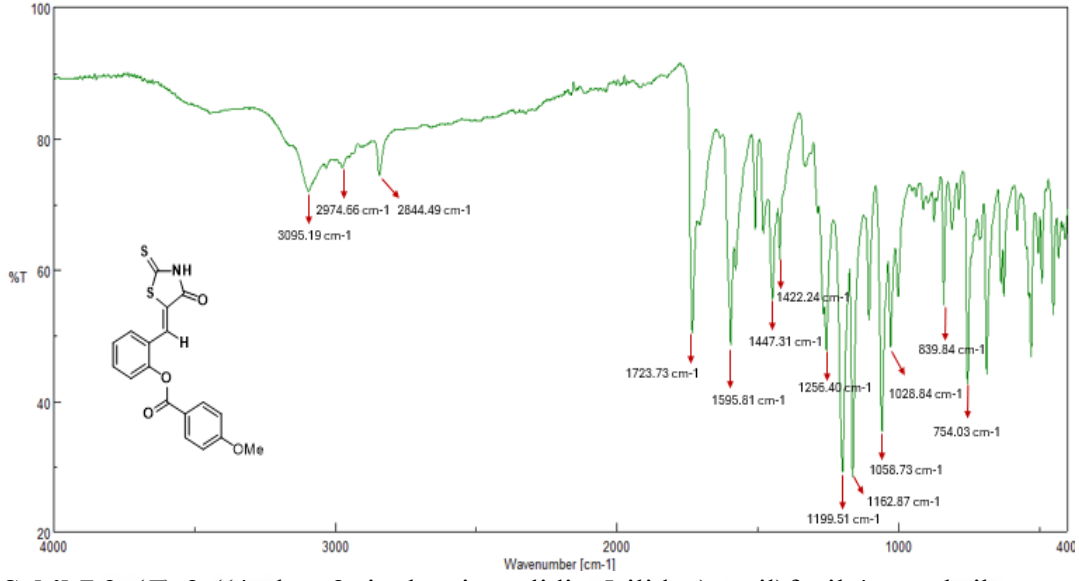
Şekil 7.6. (E)-2-((4-okso-2-tioksothiazolidin-5-iliden)metil)fenil tioen-2-karboksilat (4b) bileşğine ait FT-IR spektrumu



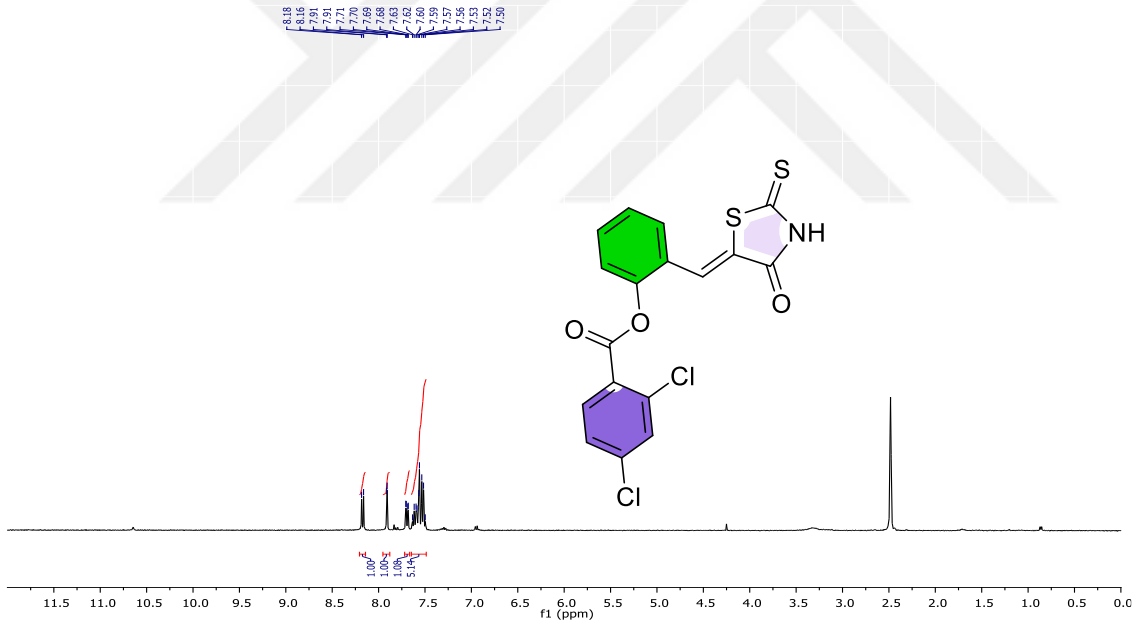
Şekil 7.7. (E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 4-metoksibenzoat (4c) bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, DMSO)



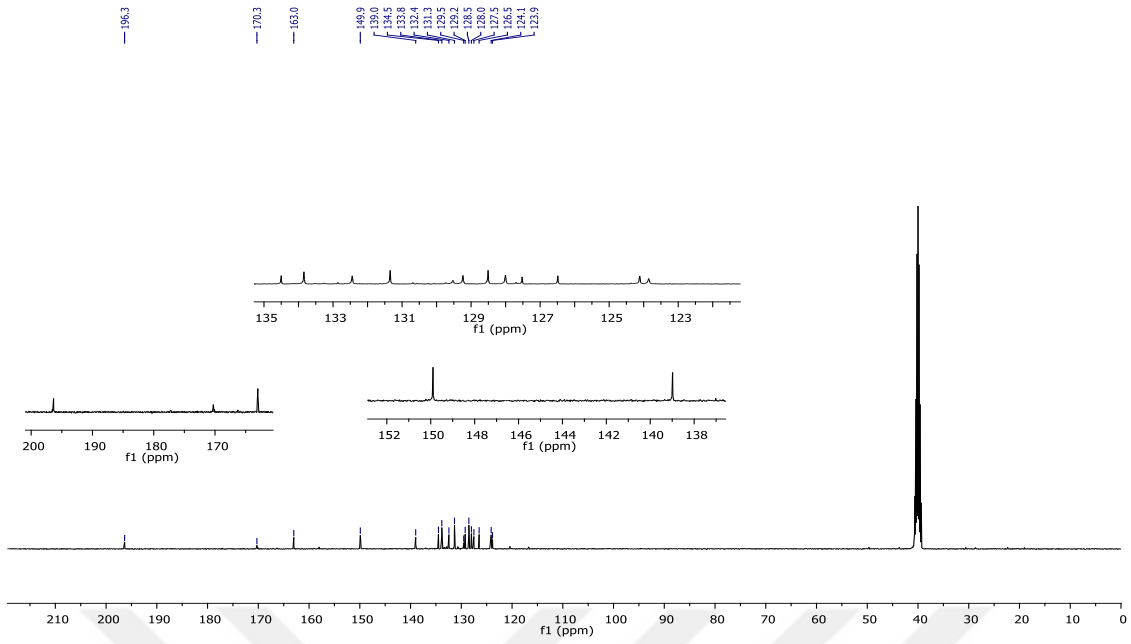
Şekil 7.8. (E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 4-metoksibenzoat (4c) bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (100 MHz, DMSO)



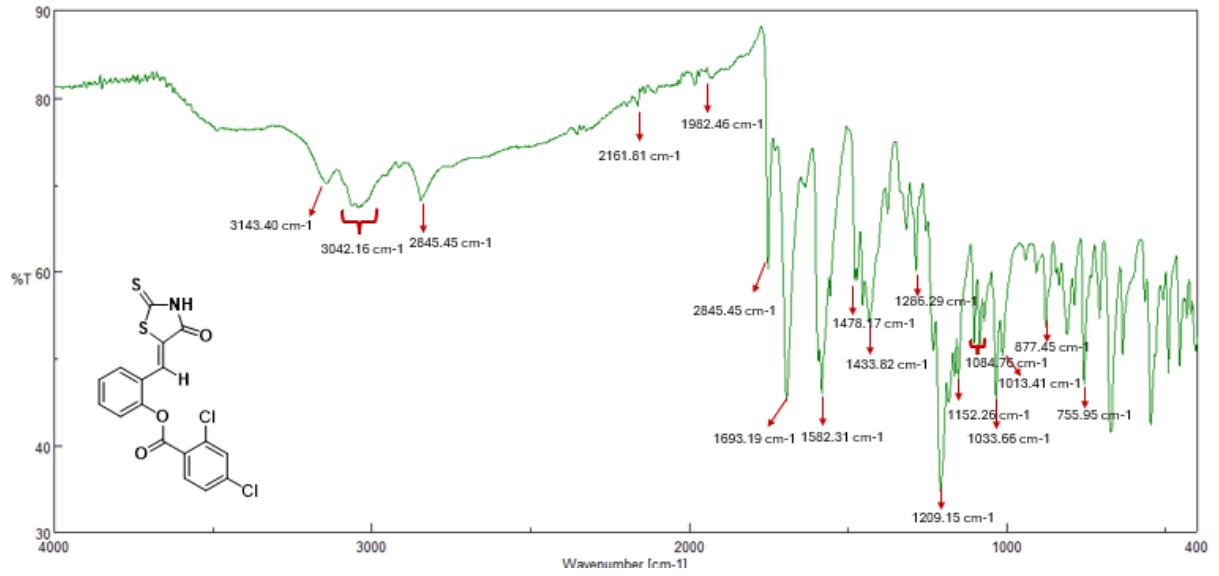
Şekil 7.9. (E)-2-((4-okso-2-tiyoksotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 4-metoksibenzoat (4c) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



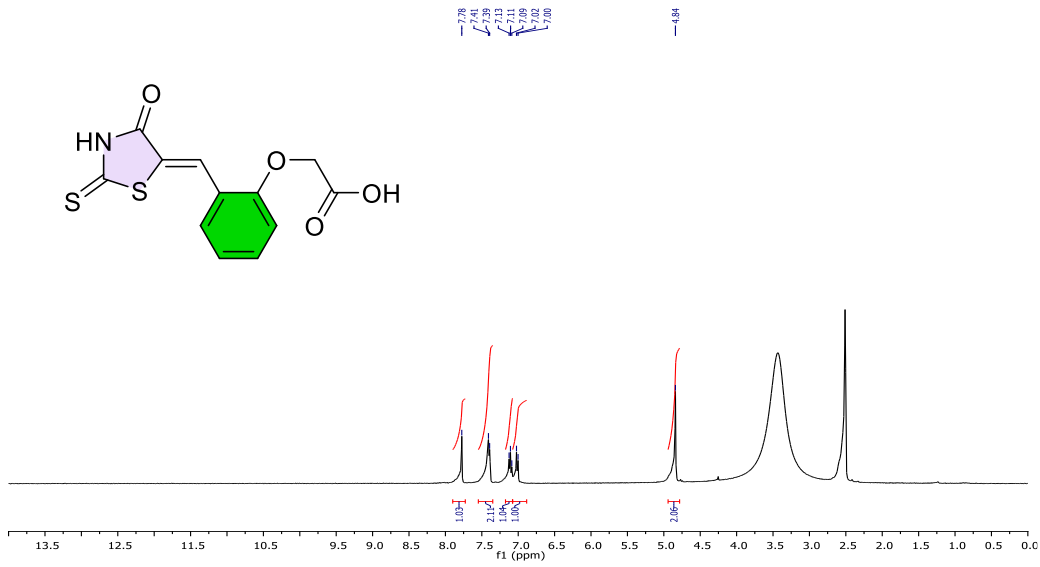
Şekil 7.10. (E)-2-((4-okso-2-tiyokotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 2,4-diklorobenzoat (4d) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO)



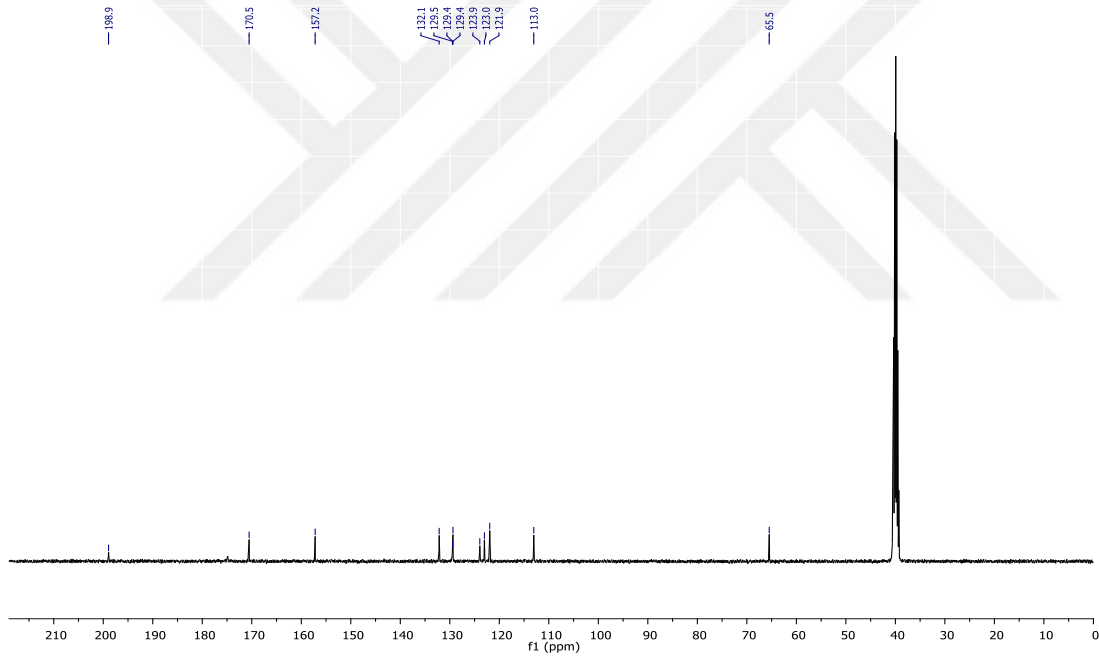
Şekil 7.11. (E)-2-((4-okso-2-tyokotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 2,4-diklorobenzoat (4d) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (100 MHz, DMSO)



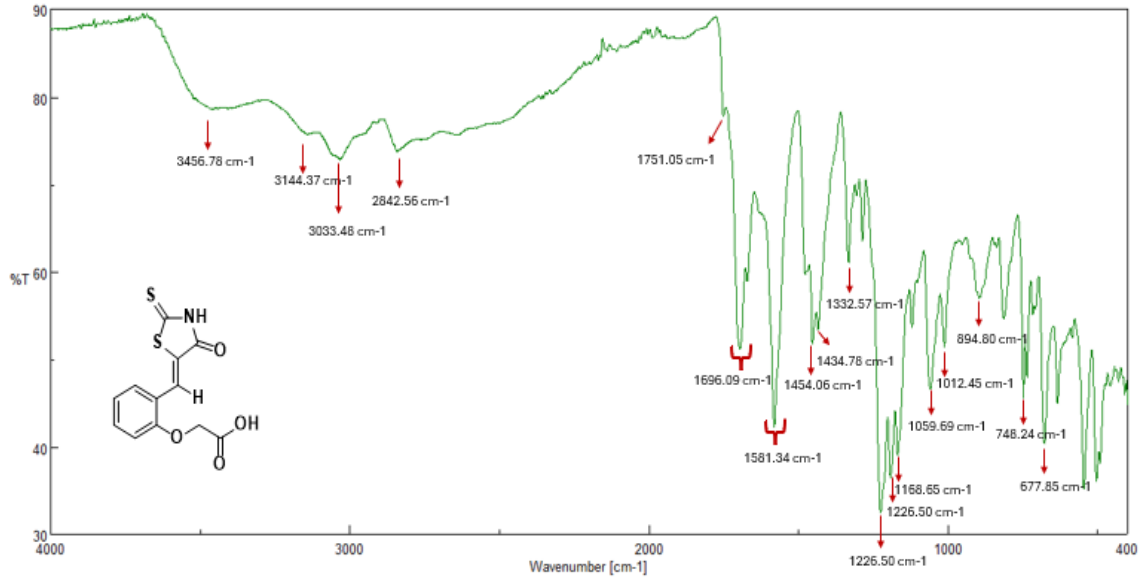
Şekil 7.12. (E)-2-((4-okso-2-tyokotiyazolidin-5-iliden)metil)fenil 2,4-diklorobenzoat (4d) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



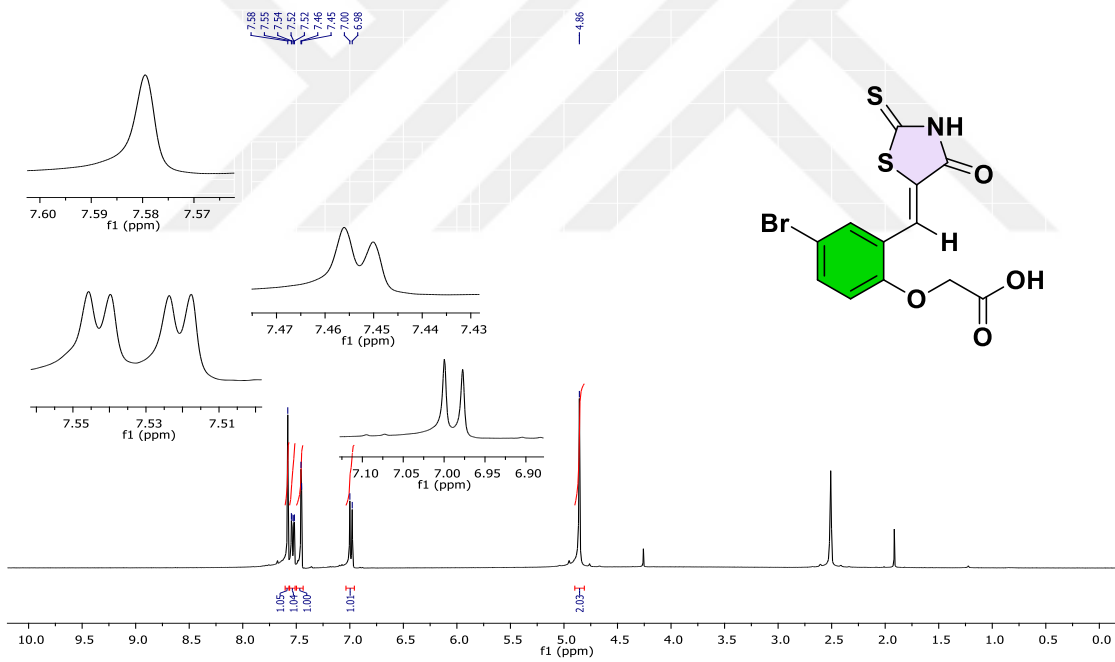
Şekil 7.13. (E)-2-(2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5a**) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (400 MHz, DMSO)



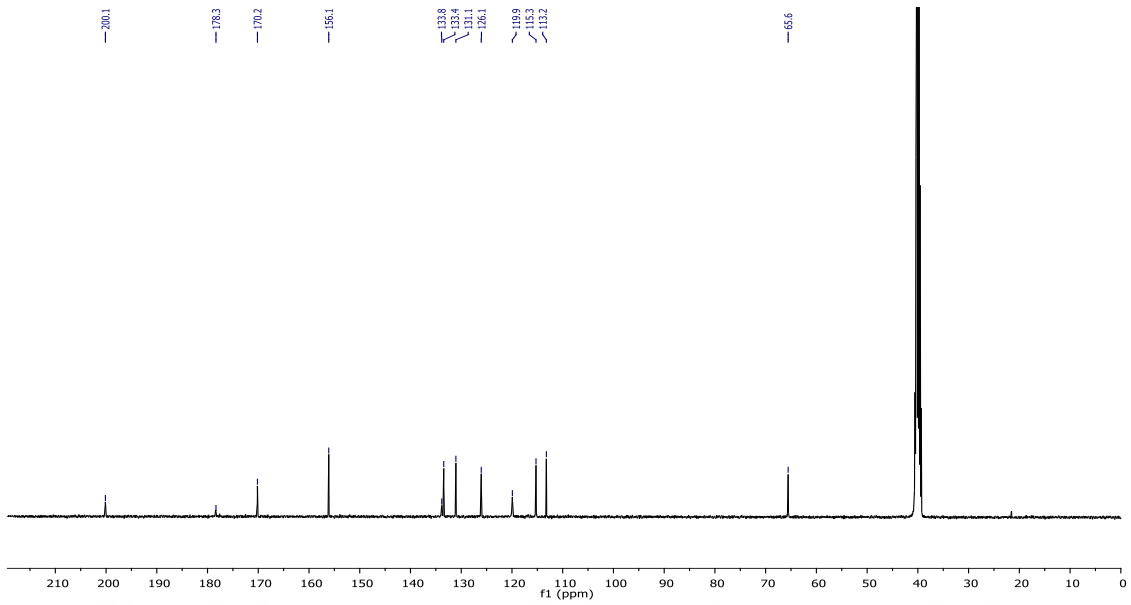
Şekil 7.14. (E)-2-(2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5a**) bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (100 MHz, DMSO)



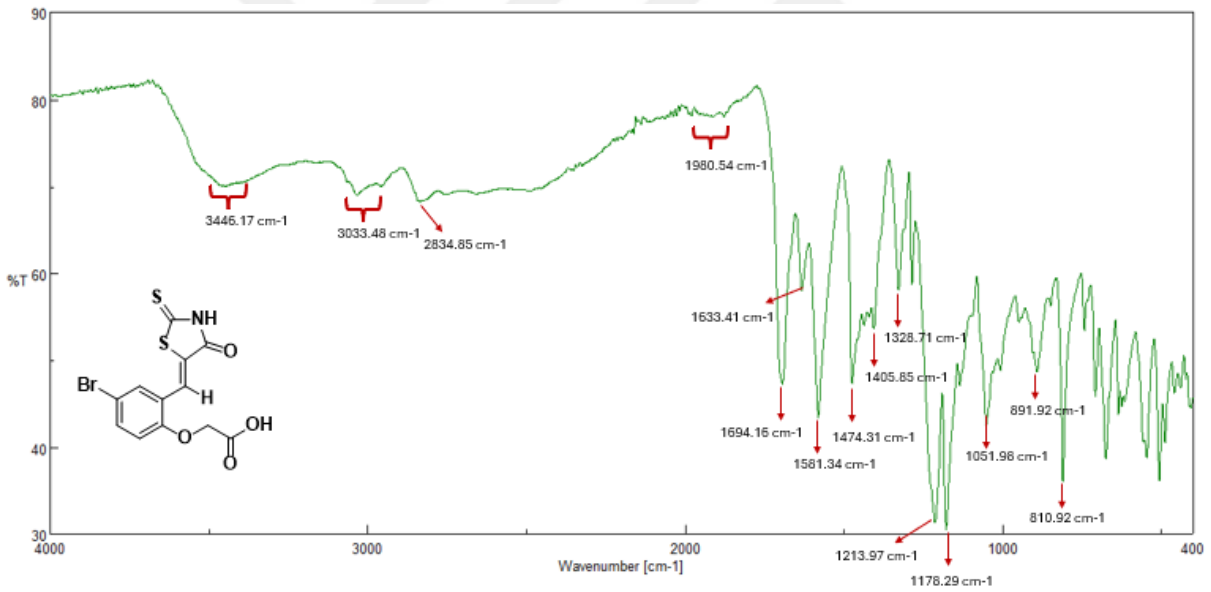
Şekil 7.15. (E)-2-(2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5a**) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 7.16. (E)-2-(4-bromo-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik asit (**5b**) asit bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (400 MHz, DMSO)



Şekil. 7.17. (E)-2-(4-bromo-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik (**5b**) asit bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu (100 MHz, DMSO)



Şekil. 7.18. (E)-2-(4-bromo-2-((4-okso-2-tioksotiazolidin-5-iliden)metil)fenoksi)asetik (**5b**) asit bileşiğine ait FT-IR spektrumu

8. ÖZGEÇMİŞ

