



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİTROFENİL GRUBU İÇEREN BAZI ÜRE VE TİYOÜRE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ANYON ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hatice İNEGÖL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 24/01/2019

ÇANAKKALE

T.C.
ANAkkALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİTROFENİL GRUBU İÇEREN BAZI ÜRE VE TİYOÜRE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ANYON ALGILAMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice İNEGÖL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 24/01/2019

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Hava ÖZAY

ANAkkALE

Hatice İNEGÖL tarafından Doç.Dr. Hava ÖZAY yönetiminde hazırlanan ve 24/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Nitrofenil Grubu İçeren Bazı Üre ve Tiyoüre Bileşiklerinin Sentezi ve Anyon Algılama Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Hava ÖZAY

.....

Başkan

Doç. Dr. Vahap YÖNTEN

.....

Üye

Doç. Dr. Gülşen SAĞLIKOĞLU

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Hatice İNEGÖL

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Hava ÖZAY'a, çalışma süresi boyunca tüm zorlukları benimle göğüsleyen değerli arkadaşım Ömer Kaan KOÇ'a, değerli öğretmen arkadaşlarıma ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli babam Mustafa İNEGÖL'e, değerli annem Emine Muhterem İNEGÖL'e ve değerli abim İsmail İNEGÖL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hatice İNEGÖL
Çanakkale, Ocak 2019



SİMGELER VE KISALTMALAR

M	Molar
μM	Mikromolar
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
μL	Mikrolitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
%	Yüzde oranı
λ	Lamda (Dalga boyu)
h	Saat
(°C)	Derece Santigrat
EN	Erime noktası
pK _a	Asitlik sabiti
ppm	Milyonda bir kısım
ekiv	Ekivalant
H ₂ O	Dihidrojen monoksit (Su)
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
EtOH	Etil alkol
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
CH ₃ CN	Asetonitril
pH	Hidrojen gücü
WHO	Dünya Sağlık Organizasyonu
F ⁻	Florür
Cl ⁻	Klorür
Br ⁻	Bromür

I^-	İyodür
NO_2^-	Nitrit
NO_3^-	Nitrat
HSO_4^-	Bisülfat
$H_2PO_4^-$	Dihidrojen fosfat
SCN^-	Tiyosiyanat
CN^-	Siyanür
AcO^-	Asetat
CH_3COO^-	Asetat
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorür
Cd	Kadmiyum
N	Azot
C	Karbon
Fe^{2+}	Demir (II) katyonu
Fe^{3+}	Demir (III) katyonu
Zn^{2+}	Çinko (II) katyonu
Hg^{2+}	Civa (II) katyonu
Cd^{2+}	Kadmiyum (II) katyonu
Co^{2+}	Kobalt (II) katyonu
Ca^{2+}	Kalsiyum katyonu
Al^{3+}	Alüminyum katyonu
Mg^{2+}	Magnezyum katyonu
Pb^{2+}	Kurşun (II) katyonu
ClO_4^-	Klorat anyonu
SO_4^{2-}	Sülfat anyonu
Ag^+	Gümüş katyonu
Ni^{2+}	Nikel (II) katyonu
Cu^+	Bakır (I) katyonu
Cu^{2+}	Bakır (II) katyonu
HgO	Civa (II) oksit
NO	Azot monoksit
NO ₂	Azot dioksit
CuSO ₄	Bakır (II) sülfat

DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
R	Alkil
C=O	Karbonil
HOMO	Elektron bulunduran en yüksek enerjili moleküler orbital
LUMO	Elektron bulunduran en düşük enerjili moleküler orbital
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SPR	Yüzey Plazmon Rezonans
UV	Ultraviyole
IR	Kızıl ötesi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
UV-Vis	Mor ötesi görünür bölge
PET	Fotoindüktüel Elektron Transfer
TMS	Tetrametilsilan
Örn	Örneğin
K _a	Asitlik sabiti

ÖZET

NİTROFENİL GRUBU İÇEREN BAZI ÜRE VE TİYOÜRE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ANYON ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice İNEGÖL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hava ÖZAY

24/01/2019, 71

Günümüzde artan sanayileşmenin sonucu su kaynaklarında bulunan anyon ve katyon içeriğinin her geçen gün arttığı gözlenmektedir. Bu olumsuzluğa neden olan iyonik türlerin görsel olarak belirlenebilmeleri ve kantitatif tayinlerinin yapılabilmesi için optik algılayıcılardan yararlanılmaktadır. Bu çalışmada 4-nitrofenilizosiyanat ve 4-nitrofenilizotiyosiyanat bileşiklerinin cyclen, piperazin ve 2-aminobenzotiyozol ile reaksiyonundan literatür de daha önce sentezlenmemiş üre ve tiyoüre türevi bileşikler sentezlendi. Sentezleri gerçekleştirilen bileşik **(20)**, **(21)**, **(22)**, **(23)**, **(24)** ve **(25)**'in yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Daha sonra bu bileşiklerin anyonlar ile etkileşimleri incelendi. Bu amaçla bileşikler ve anyonlar uygun çözücü ortamında etkileştirilerek, seçicilik, görsel tespit ve detaylı spektroskopik incelemeler gerçekleştirildi.

Anahtar sözcükler: Sensör, İyon Algılayıcı, Üre, Tiyoüre, Sentez.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ANION DETECTION PROPERTIES OF SOME UREA AND THIOUREA COMPOUNDS CONTAINING NITROPHENYL GROUP

Hatice İNEGÖL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hava ÖZAY

24/01/2019, 71

Nowadays as a result of increasing industrialization, it has been observed that anion and cation contents in water resources have increased day by day. To identify ionic species visually which cause this negativity and transfer quantitatives, optical detectors are utilised. In this study, 4-nitrophenylisocyanate and 4-nitrophenylisothiocyanate compounds were reacted with cyclen, piperazine and 2-aminobenzothiazole and urea and thiourea derived compounds which have previously never been synthesized in literature were synthesized. The structure of synthesized compounds (20), (21), (22), (23), (24) and (25) was enlightened with FT-IR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR techniques. After that, the interactions of these compounds with anions were observed. For this purpose compounds and anions were interacted in a suitable solvent environment and selectivity, visual detection and detailed spectroscopic studies were performed.

Keywords: Sensor, Ion Sensor, Urea, Thiourea, Synthesis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Algılayıcılar.....	1
1.1.1. Algılayıcı Çeşitleri.....	1
1.1.1.1. Biyolojik Algılayıcılar	1
1.1.1.2. İyon Algılayıcılar	2
1.1.1.2.1. Kimyasal Algılayıcılar	2
1.1.1.2.2. Kolorimetrik Algılayıcılar.....	4
1.1.1.2.3. Floresans Algılayıcılar	5
1.1.1.2.4. pH Algılayıcılar.....	6
1.1.1.2.5. Kâğıt Tabanlı Algılayıcılar	6
1.1.1.2.6. Potansiyometrik Membran Algılayıcılar.....	7
1.2. İyonlar ve Zararları	7
1.2.1. Katyonlar ve Zararları	7
1.2.2. Anyonlar ve Zararları	9
1.3. Üre ve Tiyoüre Türevi Bileşikler	11
1.3.1. Tripodal Algılayıcılarla Anyon Algılama	12
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.1.2. Kullanılan Araç, Gereç ve Cihazlar.....	22
3.2. Yöntem.....	23

3.2.1. İyon Algılayıcıların Sentezi.....	23
3.2.1.1. Bileşik (20)'nin Sentezi	23
3.2.1.2. Bileşik (21)'in Sentezi	23
3.2.1.3. Bileşik (22)'nin Sentezi	24
3.2.1.4. Bileşik (23)'ün Sentezi	24
3.2.1.5. Bileşik (24)'ün Sentezi	25
3.2.1.6. Bileşik (25)'in Sentezi	26
3.2.2. Algılayıcı Bileşiklerin UV-Vis Spektrum Deneyleri İçin Genel Prosedürler	26
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
4.1. İyon Algılayıcıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonları.....	27
4.1.1. Bileşik (20)'nin Sentezive Yapısal Karakterizasyonu.....	27
4.1.2. Bileşik (21)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	27
4.1.3. Bileşik (22)'nin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	28
4.1.4. Bileşik (23)'ün Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	29
4.1.5. Bileşik (24)'ün Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	29
4.1.6. Bileşik (25)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu.....	30
4.2. İyon Algılayıcılarla Anyonların Etkileşimi.....	31
4.2.1. Bileşik (20)'nin Anyonlar İle Etkileşimi	31
4.2.2. Bileşik (21)'in Anyonlar İle Etkileşimi	36
4.2.3. Bileşik (22)'nin Anyonlar İle Etkileşimi	41
4.2.4. Bileşik (23)'ün Anyonlar İle Etkileşimi	49
4.2.5. Bileşik (24)'ün Anyonlar İle Etkileşimi	56
4.2.6. Bileşik (25)'nin Anyonlar İle Etkileşimi	61
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	68
EKLERİ.....	I
EK 1. Bileşik (20)'nin FT-IR Spektrumu	II
EK 2 . Bileşik (20)'nin ¹ H-NMR Spektrumu	II
EK 3 . Bileşik (20)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	III
EK 4. Bileşik (21)'in FT-IR Spektrumu	III
EK 5. Bileşik (21)'in ¹ H-NMR Spektrumu	IV
EK 6. Bileşik (21)'in ¹³ C-NMR Spektrumu	IV

EK 7. Bileşik (22)'nin FT-IR Spektrumu	V
EK 8. Bileşik (22)'nin ¹ H-NMR Spektrumu	V
EK 9. Bileşik (22)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	VI
EK 10. Bileşik (23)'ün FT-IR Spektrumu	VI
EK 11. Bileşik (23)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	VII
EK 12. Bileşik (23)'ün ¹³ C-NMR Spektrumu	VII
EK 13. Bileşik (24)'ün FT-IR Spektrumu	VIII
EK 14. Bileşik (24)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	VIII
EK 15. Bileşik (24)'ün ¹³ C-NMR Spektrumu	IX
EK 16. Bileşik (25)'in FT-IR Spektrumu	IX
EK 17. Bileşik (25)'in ¹ H-NMR Spektrumu	X
EK 18. Bileşik (25)'in ¹³ C-NMR Spektrumu	X
ÖZGEÇMİŞ.....	XI

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. SPR algılayıcıda doğrudan algılama şeması.....	2
Şekil 1.2. Algılayıcıda işaretleme, bağlama birimi yaklaşım şeması	4
Şekil 1.3. Algılayıcıda yer değiştirme yaklaşım şeması	4
Şekil 1.4. Algılayıcıda kemodozimetre yaklaşım şeması	4
Şekil 1.5. Klasik iyon-seçici elektrot şeması	7
Şekil 1.6. Bileşik (1) ve (2)'de üre ve tiyoüre gruplarının, asetat anyonu ile yaptığı hidrojen bağlarının şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.7. Algılayıcının anyon bağlama şeması.....	12
Şekil 1.8. Bileşik (3) ve (4)'ün yapısı.....	13
Şekil 2.1. Bileşik (5)'in sentez şeması.....	14
Şekil 2.2. Bileşik (5)'in anyon ile etkileşim şeması	15
Şekil 2.3. Bileşik (6)'nın sentez şeması.....	15
Şekil 2.4. Bileşik (6)'nın iyonlar ile etkileşim şeması.....	16
Şekil 2.5. Bileşik (7) ve (8)'in sentez şeması	16
Şekil 2.6. Bileşik (7) ve (8)'in florür iyonu ile etkileşim şeması.....	17
Şekil 2.7. Bileşik (9) ve (10)'un sentez şeması.....	17
Şekil 2.8. Bileşik (11), (12) ve (13)'ün yapısı	18
Şekil 2.9. Bileşik (14) ve (15)'in sentez şeması	18
Şekil 2.10. Bileşik (16)'nın sentez şeması.....	19
Şekil 2.11. Bileşik (17)'nin yapısı	20
Şekil 2.12. Bileşik (18)'in yapısı ve F ⁻ anyonu ile etkileşim şeması.....	20
Şekil 2.13. Bileşik (19)'un sentez ve iyonlar ile etkileşim şeması	21
Şekil 3.1. Bileşik (20)'nin sentez şeması.....	23
Şekil 3.2. Bileşik (21)'in sentez şeması.....	24
Şekil 3.3. Bileşik (22)'nin sentez şeması.....	24
Şekil 3.4. Bileşik (23)'ün sentez şeması	25
Şekil 3.5. Bileşik (24)'ün sentez şeması	25
Şekil 3.6. Bileşik (25)'in sentez şeması.....	26
Şekil 4.1. Bileşik (20)'nin açık yapısı.....	27
Şekil 4.2. Bileşik (21)'in açık yapısı.....	28
Şekil 4.3. Bileşik (22)'nin açık yapısı.....	28
Şekil 4.4. Bileşik (23)'ün açık yapısı.....	29
Şekil 4.5. Bileşik (24)'ün açık yapısı.....	30
Şekil 4.6. Bileşik (25)'in açık yapısı.....	30
Şekil 4.7. Asetonitril çözücü ortamında (20) (10 µM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri.....	31
Şekil 4.8. Asetonitril çözücü ortamında (20) (10 µM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	32
Şekil 4.9. Asetonitril çözücü ortamında (20) (10 µM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 438 nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği. (1: (20), 2: (20)-CN ⁻ , 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: AcO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11: NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻)	32
Şekil 4.10. Asetonitril çözücü ortamında (20)-CN ⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) λ= 438 nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (20), 2: (20)-CN ⁻ , 3: F ⁻ , 4: Cl ⁻ , 5: Br ⁻ , 6: I ⁻ , 7: CH ₃ COO ⁻ , 8: HSO ₄ ⁻ , 9: H ₂ PO ₄ ⁻ , 10: NO ₃ ⁻ , 11: NO ₂ ⁻ , 12: SCN ⁻).....	33
Şekil 4.11. Asetonitril çözücü ortamında (20)'nin (10 µM) artan konsantrasyonlarda CN ⁻	

anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	34
Şekil 4.12. (20)'nin (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 438 \text{ nm}$ dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	35
Şekil 4.13. (20) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	36
Şekil 4.14. Asetonitril çözücü ortamında (21) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünimleri.....	36
Şekil 4.15. Asetonitril çözücü ortamında (21) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	37
Şekil 4.16. Asetonitril çözücü ortamında (21) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 465 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği. (1: (21), 2: (21)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)	38
Şekil 4.17. Asetonitril çözücü ortamında (21)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 465 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (21), 2: (21)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: CH_3COO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-).....	39
Şekil 4.18. (21) (10 μM)'in asetonitrildeki çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	39
Şekil 4.19. Asetonitril çözücü ortamında (21)'in (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	40
Şekil 4.20. (21)'in (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 465 \text{ nm}$ dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	40
Şekil 4.21. (21) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	41
Şekil 4.22. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünimleri.....	42
Şekil 4.23. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	42
Şekil 4. 24. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (22), 2: (22)- F^- , 3: CN^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-).....	43
Şekil 4.25. Asetonitril çözücü ortamında (22)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (22), 2: (22)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-)	44
Şekil 4.26. Asetonitril çözücü ortamında (22)- F^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (22), 2: (22)- F^- , 3: CN^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-).....	45
Şekil 4.27. (22) (10 μM)'nin asetonitrildeki çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	45
Şekil 4.28. Asetonitril çözücü ortamında (22)'nin (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	46
Şekil 4.29. (22)'nin (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	46
Şekil 4.30. (22) (10 μM)'nin asetonitrildeki çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	47
Şekil 4.31. Asetonitril çözücü ortamında (22)'nin (10 μM) artan konsantrasyonlarda F^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	47
Şekil 4.32. (22)'nin (10 μM) çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı	

$\lambda = 398$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	48
Şekil 4.33. (22) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	49
Şekil 4.34. (22) ile F^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği	49
Şekil 4.35. Asetonitril çözücü ortamında (23) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri.....	50
Şekil 4.36. Asetonitril çözücü ortamında (23) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	50
Şekil 4.37. Asetonitril çözücü ortamında (23) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 396$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (23), 2: (23)- F^- , 3: Cl^- , 4: Br^- , 5: I^- , 6: CN^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-).....	51
Şekil 4.38. Asetonitril çözücü ortamında (23)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 396$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (23), 2: (23)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-).....	52
Şekil 4.39. Asetonitril çözücü ortamında (23)- F^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 388$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1:(23), 2:(23)- F^- , 3: CN^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)	52
Şekil 4.40. (23) ($10\mu\text{M}$)'ün asetonitrildeki çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	53
Şekil 4.41. Asetonitril çözücü ortamında (23)'ün ($10\mu\text{M}$) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-50 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 4.42. (23)'ün ($10\mu\text{M}$) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 396$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	54
Şekil 4.43. (23) ($10\mu\text{M}$)'ün asetonitrildeki çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	54
Şekil 4.44. Asetonitril çözücü ortamında (23)'ün ($10\mu\text{M}$) artan konsantrasyonlarda F^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	55
Şekil 4.45. (23)'ün ($10\mu\text{M}$) çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 388$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	55
Şekil 4.46. (23) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	56
Şekil 4.47. THF çözücü ortamında (24) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri	57
Şekil 4.48. THF çözücü ortamında (24) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	57
Şekil 4.49. THF çözücü ortamında (24) ($10\mu\text{M}$)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 468$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (24), 2: (24)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: CH_3COO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)	58
Şekil 4.50. THF çözücü ortamında (24)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 468$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (24), 2: (24)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)	59
Şekil 4.51. (24) ($10\mu\text{M}$)'ün THF'deki çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü	59
Şekil 4.52. THF çözücü ortamında (24)'ün ($10\mu\text{M}$) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-140 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	60
Şekil 4.53. (24)'ün ($10\mu\text{M}$) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 468$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	60

Şekil 4.54. (24) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	61
Şekil 4.55. THF çözücü ortamında (25) ($10 \mu\text{M}$)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri	62
Şekil 4.56. THF çözücü ortamında (25) ($10 \mu\text{M}$)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 4.57. THF çözücü ortamında (25) ($10 \mu\text{M}$)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda=$ 477 nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (25), 2: (25)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: CH_3COO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)	63
Şekil 4.58. THF çözücü ortamında (25)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda= 477$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (25), 2: (25)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: NO_2^- , 8: NO_3^- , 9: SCN^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-).....	64
Şekil 4.59. THF çözücü ortamında (25)'in ($10 \mu\text{M}$) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-140 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları.....	64
Şekil 4.60. (25)'in ($10 \mu\text{M}$) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda=$ 481 nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği	65
Şekil 4.61. (25) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği.....	66

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Algılayıcılar

Algılayıcılar, bulundukları ortamda olan fiziksel ve kimyasal değişimleri algılayıp sinyal vererek bizlere bildiren araçlardır. Bunlara sensör de denir.

Çağımızda enerji kaynakları tükenmekte ve pillerinde kimyasal olarak çevreye zarar verdiği bilinmektedir. Çevre kirliliğini en aza indirmek, sağlık sorunlarına hızlı bir şekilde çözüm bulabilmek gibi birçok alanda çok duyarlı olarak kullanılabilecek araçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişen teknolojiyle beraber elektronik araçların boyutları küçülmektedir. Minyatürleşme eğiliminin yanı sıra taşınabilirlik ve kullanılan aletlerin işlevselliğinin artması da istenilmektedir. Bu nedenlerle çeşitli algılayıcılar oluşturulmuştur. Algılayıcılar oluşturulurken; kolay taşınabilmesi, çok küçük uyarılarda doğru ve hassas sonuçlar verebilmesi, maliyetlerinin düşük olması gibi özellikler aranmaktadır (Wang, 2013).

Anyon tanıma kimyası 1960'lerde, Park ve Simmons tarafından oluşturulan katapinands adı verilen diazabisiklik bileşiklerin, suda halojenür anyonlarıyla hidrojen bağı oluşturmalarının belirlenmesinden sonra geliştirilmiştir (Russ ve ark., 2012).

1.1.1. Algılayıcı Çeşitleri

Yaşam şartlarımızı kolaylaştırabilmek amacıyla tıp, çevre izleme, savunma gibi pek çok alanda algılayıcılardan yararlanılmaktadır. Kullanıldıkları alanlara göre; kimyasal, biyolojik, optik, mekanik, taşınabilir, aktif, pasif, temaslı - temassız, vatan güvenliği, hareket nano, sıcaklık, basınç, redoks, manyetik gibi birçok algılayıcı çeşidi vardır (Wang, 2013).

Bu algılayıcı türlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

1.1.1.1. Biyolojik Algılayıcılar

Ligandın biyolojik olarak tanınmasını sağlayan analitik cihazlardır. Analit ile ligand arasında biyomoleküler etkileşim gerçekleşmektedir. Etkileşim sonucu oluşan elektriksel sinyaller, kimyasal sinyal cihazları tarafından algılanıp bilgisayara gönderilmektedir. Bu dijital sinyallere görede yorumlar yapılmaktadır. Elektrokimyasal, kütle bazlı, manyetik ya da optik gibi çeşitleri vardır (Byrne ve ark., 2009).

Antikor tabanlı biyolojik algılayıcılar, patojenlerle ilişkili toksinlerin saptanması amacıyla kullanılırlar. Patojenik bakteriyel, fungal ve viral hücreler doğada her yerde

bulunabilirler. İnsan ve hayvan sağlığının bozulmaması, yaşam ve kalite standartlarının yükseltilmesi, tarımsal ürünlerin kalitesinin düşmemesi için bu mikroorganizmaların izlenip, hızla tespit edilmeleri gerekmektedir. Özellikle raf ömrü kısa gıdalarda düşük sayıda da olsa patojenler bulunabilir (Byrne ve ark., 2009).

Yüzey plazmonların uyarılmasına dayanan Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) optik algılayıcılarda algılama işlemleri, çeşitli refraktometrik algılama cihazlarından yararlanılarak yapılmaktadır. Bu algılayıcılar; tıbbi teşhis, gıda güvenliği, çevresel zararlıların izlenmesi gibi birçok alanda güvenle kullanılmaktadırlar (Homola, 2008).

SPR bağlama biyoalgılayıcılar seçilen analit ile etkileşim yaparak, bağlanma olayını sinyale dönüştürür. SPR algılayıcı, sıvı numunedeki analit molekülleri ile temas ederek onları biyolojik tanıma öğelerine bağlayınca, algılayıcı yüzeyinde oluşan kırılma indisi optik olarak ölçülür. Biyomoleküllerin konsantrasyonu ile analit konsantrasyonlarına bağlı olarak yakalama ile üretilen kırılma indisi değeri orantılı olarak değişir. Algılama biçimi hedefin boyutuna, bağlanma özelliklerine, analitin konsantrasyon aralığına göre seçilir. (Homola, 2008).



Şekil 1.1. SPR algılayıcıda doğrudan algılama şeması

Algılayıcı yüzeyine, hareketsiz olarak biyotanıma molekülleri (örneğin antikor) yerleştirilir. Çözeltideki analit, antikora bağlanır. SPR algılayıcı tarafından saptanan indeks değişikliği bir refraktif tarafından belirlenir (Şekil 1.1). Hedeflenen analitler, patojenler, toksinler, ilaç artıkları, vitaminler, hormonlar, antikorlar, kimyasal kirleticiler, alerjenler ve protein molekülleridir (Homola, 2008).

1.1.1.2. İyon Algılayıcılar

1.1.1.2.1. Kimyasal Algılayıcılar

Yapay algılayıcıların teşhisi ve algılaması, günümüz araştırmalarında önemli bir alan haline gelmiştir. Kimyasal ve biyolojik sistemlerde oluşan supramoleküler etkileşimlerin anlaşılmasını sağladığı için yapay algılayıcıların sentezine karşı ilgi artmıştır. Bunun sebebi ise anyonların biyolojide, tıpta, katalizde ve çevrede oynadıkları rolün önemidir.

Anyonik algılayıcıların görünebilir, elektrokimyasal ve optik yansımalar aracılığı ile anyonları algılama özellikleri vardır. Bilhassa florür, klorür, fosfat ve asetat gibi biyolojik alanda da çok tanınan anyonları algılayabilen, yapay anyon algılayıcılarına karşı ilginin büyük olduğu görülmektedir (Kim ve ark., 2012).

Kimyacıların dikkatini, yaygın anyonlar arasından en çok florür iyonları çekmektedir. Ayrıca en küçük ve en elektronegatif atom olan flor, hidrojen bağı donörleri ile en güçlü hidrojen bağlarını oluşturabilir. Yapay anyon algılayıcıların birçoğu pirol, amid, üre, tiyoüre ve sulfonamit türevi moleküllerdir. Bunlar anyonların bağlanmasında hidrojen bağı donörü olarak hareket eden NH parçacıkları bulundurulur. Özellikle üre ve tiyoüre grupları, anyonik türler için algılayıcı özellikleri nedeniyle yaygın şekilde kullanılmışlardır (Kim ve ark., 2012).

Anyon algılayıcıları iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar; katyonik algılayıcılar ve nötr algılayıcılardır.

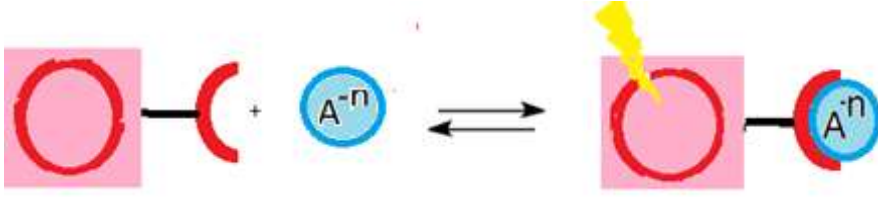
Katyonik algılayıcılar, elektrostatik etkileşimlerle anyonları bağlayan artı yüklü alıcılardır. İki köprübaşı olarak amonyum birimlerinden oluşan çok halkalı bir bileşik olan ilk suni algılayıcı ile yapılan anyon tanılama 1968 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu olayla halojenürler tanımlanmıştır. Guanidinyum, poliamin, porfirin gibi parçalar katyonik algılayıcıların yapısında çok kullanılmaktadır (Jain ve ark., 2017).

Nötr algılayıcılar ise hidrojen bağı oluşumuna dayanmaktadır. Üre/tiyoüre, ikincil amit ve sülfamitler, negatif yüklü türler ile hidrojen bağını kolay kurabilen yapılardır. Üre ve tiyoürenin iki asidik NH hidrojeni, hidrojen bağı yapabilme özelliğinden dolayı bu bileşik türlerini tercih edilir kılınmaktadır (Jain ve ark., 2017).

Kimyasal bir algılayıcı sentezinde üç popüler yaklaşım vardır. Bunlar;

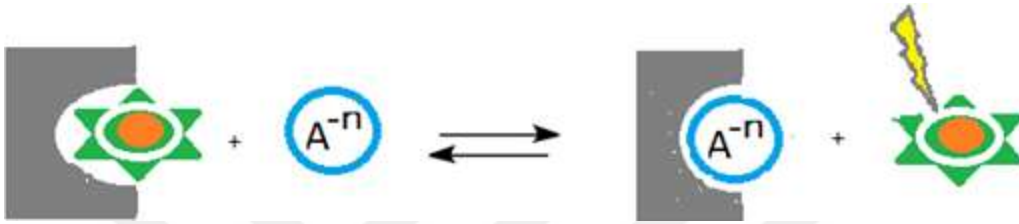
- 1) Bağlama-birim sinyalleme yaklaşımı
- 2) Yer değiştirme yaklaşımı,
- 3) Kemodozölçer yaklaşımıdır.

İlk aşamada alıcı anyonu bağlar ve optiksel bir cevap olarak kromoforun fotofiziksel özelliklerinde değişiklik gösterir. Görsel alanda 400-700 nm dalga boyu aralığındaki ışığı emen kromoforik gruplar, renkli hale geçer. Elektron donörü ve kabul eden grupların bu sisteme uygun bağlanmasıyla, elektronların ışın ile uyarılması sonucu, birleşik sistem ile donörden alıcıya elektron geçişiyle yük aktarım bandı meydana gelmektedir (Şekil 1.2) (Jain ve ark., 2017). HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı azaldıkça konjugasyonun artması sonucu mor ötesi soğurma, yüksek dalga boyundaki ışınlara kayar (Erdik, 2008).



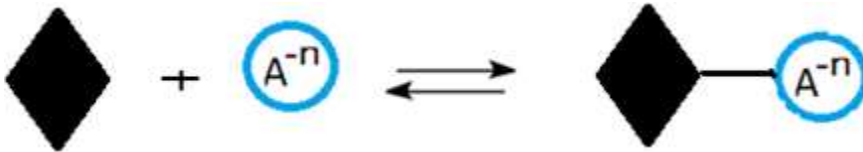
Şekil 1.2. Algılayıcıda işaretleme, bağlama birimi yaklaşım şeması

Yer değiştirme yaklaşımında, bağlama ve sinyal birimlerinin yerleştiği yapı yeni şeklini alır. Sonuçta, anyon sinyal birimlerini uyarır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Algılayıcıda yer değiştirme yaklaşım şeması

Yukarıda belirtilen iki yaklaşımda tersine çevrilebilir ancak kemodozölçer yaklaşımı doğada çevrilemez (Şekil 1.4). Burada anyon bağ üzerinde özel bir reaksiyona neden olur ve çıplak gözle görülen yanıt meydana gelir. Bu yaklaşım, anyon birikmesiyle ilişkilidir ve sebep olan anyona seçici olduğunu belirtir (Jain ve ark., 2017).



Şekil 1.4. Algılayıcıda kemodozimetre yaklaşım şeması

1.1.1.2.2. Kolorimetrik Algılayıcılar

Çözelti ortamında aranan anyon ya da katyonların varlığında, supramoleküler etkileşim sonucu seçimli olduğu iyonu renk değişimiyle belli eden algılayıcılardır. Bu tür algılayıcılar seçimli oldukları iyonun, değişik çözelti ortamlarında da farklı renklerle tanınmasını sağlarlar (Sheng ve ark., 2008).

Sheng ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, farklı çözelti ortamlarında Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{+} katyonlarını aramak amacıyla kumarin bazlı bir algılayıcı bileşik sentezlenmiştir. Bu algılayıcının belirtilen katyonlarla supramoleküler etkileşimleri test kitleri kullanılarak incelendiğinde, sadece Cu^{2+}

katyonlarına seçimlilik gösterdiği görülmüştür. Test kitleri deneylerde çözelti içinde 10 sn. süre ile bekletilmiştir. Cu^{2+} anyon çözeltisinin konsantrasyon artışına bağlı olarak renk, sarıdan başlayıp yüksek konsantrasyonlarda da kırmızı olarak çıplak gözle gözlenmiştir. Son yıllarda kromojenik kimyasal algılayıcılar önem kazanmıştır. Farklı türlerin belirlenmesi için hidrojen bağlanmaları, supramoleküler etkileşimleri, elektrostatik kuvvetler, metal-ligand koordinasyonu, hidrofobik durum ve Van der Waals vb. etkileşimleri araştırmak amacıyla kimyasal algılayıcılar tasarlanılmaktadır. Bu algılayıcıların pratik uygulanması için basit, ucuz, kolay kullanılacak kolorimetrik test kitlerinin yapılması talep edilmiştir. Özellikle çocuk oyuncaklarında kullanılan kurşun gibi metallerin toksik etkileri düşünüldüğünde, bu test kitlerinin önemli olduğu görülmektedir (Sheng ve ark., 2008).

Florür, toksik etkisi nedeniyle çalışmalarda en sık incelenen anyonlardan biridir. Renk ölçüm alıcıları diğer anyonların varlığında hafif değişiklikler gösterirken, florür anyonu bulunan ortamda güçlü renk değişikliği oluştururlar. Anyon tarafından getirilen negatif yük, bağ yapısında değişikliğe neden olduğu için florür anyonlarının varlığı çıplak gözle farkedilmektedir (Jain ve ark., 2017).

Ali ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, amidoüre tabanlı kolorimetrik ve floresans algılayıcı bileşikler sentezlemiştir. Farklı anyon ve katyonların varlığında DMSO ortamında hidrojen bağı ya da deprotonasyon sonucu olan değişiklikler kolorimetrik olarak gözlenmiştir. AcO^- , H_2PO_4^- ve F^- anyonları varlığında sarı-yeşilden mora renk değişikliği olmuştur. Renkler, konsantrasyon arttırılınca daha parlak olarak gözlenmiştir. Br^- ve Cl^- de ise renk değişikliği olmamıştır (Ali ve ark., 2008).

1.1.1.2.3. Floresans Algılayıcılar

Bu algılayıcılar, belli dalga boyundaki ışınları absorblayıp uyarılmış hale geçen; iyon, atom ya da moleküllerin, eski hallerine dönerken emisyon sonucu yaydığı ışınların dalga boyu ölçümlerine göre çalışmaktadır. Algılayıcı molekül ile iyonların supramoleküler etkileşimi esnasında absorblanan ışınların, emisyon sonuçları bilgisayar ekranlarından izlenerek, grafikleştirilirler (Nandi ve Das, 2015).

Nandi ve Das (2015) sentezledikleri azin tabanlı floresans algılayıcı ile farklı çözelti ortamlarında yaptıkları deneysel çalışmalarda, iyonların çözücüye göre değişik renklerle sinyal verdiğini gözlemişlerdir. Sulu metanolde Al^{3+} iyonlarının yeşil ışık, DMSO içinde Zn^{2+} iyonlarının sarı ışık, THF içinde I^- iyonlarının kırmızı ışık yaydığı görülmüştür. Hazırlanan bu iyon algılayıcının tıp alanında, özellikle göğüs kanserinde

hücrelerin görüntülenmesinde, anemide, nörolojik hastalıklardan alzheimer ve Parkinson hastalıklarının teşhis ve tedavilerinde kullanılabileceği açıklanmıştır (Nandi ve Das, 2015).

1.1.1.2.4. pH Algılayıcılar

Hidrojeller, akışkanlarda ve mikroakışkanlarda çevrelerine tepki veren polimerik malzemelerdir. Küçük parametre değişikliklerinde bile gözle görülür şişme ve büzülme gösterirler. Richter ve ark (2008), hidrojellerin duyarlılık ve özelliklerinden yararlanarak kimyasal bir algılayıcı geliştirmişlerdir. Bu algılayıcının geniş bir pH aralığını kapsadığı görülmüştür. Hidrojel tabanlı algılayıcıların avantajları arasında minyatürize edilebilir olmaları vardır (Richter ve ark., 2008).

1.1.1.2.5. Kâğıt Tabanlı Algılayıcılar

Basit, düşük maliyetli, esnek, kolay taşınabilen, tek kullanımlık analitik cihazlardır. Gıda kalite kontrolü, klinik tanı ve çevresel konuların izlendiği birçok alanda yararlanılabilir. Hazırlanmaları esnasında, yüksek duyarlılık, seçicilik ve çoklu analit ayırma özellikleride göz önüne alınmıştır. Kağıdın selüloz elyaf yapısında olması, zorlamaya ihtiyaç duyulmadan sıvıyı çekmesi, hidrofilik özellik göstermesi büyük avantajlar sağlar. Son yıllarda kağıt algılayıcılar, analitik açıdan önemli bir malzeme olarak düşünülmektedir. Filtre kağıtları çok kullanılmaktadır. Kullanılan filtre kağıtları selüloz hidrofobizasyon ajan ile kaplanıp, hidrofilik kanallar oluşturulmuştur. Bu nedenle bu kağıtlar standart kağıtlardan daha büyük gözenek yapısına sahiptir (Liana ve ark., 2012).

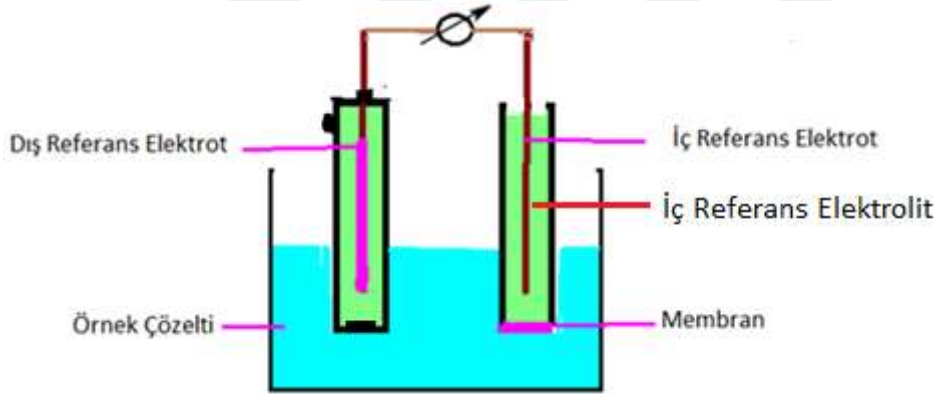
20. Yüzyılın başlarında kağıt kromatografisi keşfedilerek, uygulanmaya başlanmıştır. 1956'da idrarda glikozun yarı kantitatif olarak saptanmasında kağıt algılayıcı kullanılmıştır. Numunenin verilmesi için ped şeklinde olanlar, çubuk şeklinde ve ya şeritler gibi değişik görünümelerde hazırlanabilmektedirler. Gebelik testlerinde çok kullanılırlar. Yüzeye sabitlenip antikor yakalayanlar olduğu gibi, kılcal damar boyunca yerleştirilerek antijen yakalayanları da vardır. Çoklu analit algılamada, renk ölçümüne göre işlem yapılmaktadır (Liana ve ark., 2012).

Çevre açısından ağır metallerin ve diğer kirleticilerin tespit edilmesi çok önemlidir. Bu uygulamada algılayıcının gün içinde bozulmaması, taşınırken tehlike oluşmaması, yerinde tespiti sağlaması gibi büyük avantajlara sahip olması gerekir. Apilux ve arkadaşları, altın ve demir iyonlarının hızlı bir şekilde tespiti için basit, taşınabilir, elektrokimyasal/kolorimetrik kağıt tabanlı algılayıcı geliştirmişlerdir. Fakat bu algılayıcıların dezavantajları da vardır. En sık karşılaşılan durum uygulama esnasında

dikkatli davranılmazsa cihazın ölçüm yapmamasıdır. Bu durum numunenin kağıt üzerine nasıl verildiğinden de bağlıdır. Ayrıca buharlaşma sorunuda olabilir. Böyle durumlarda yapışkan bant kullanarak ya da kağıdı kapsülleştirerek, vinil poliester plastik filmler arasına yerleştirilebilmektedir (Liana ve ark., 2012).

1.1.1.2.6. Potansiyometrik Membran Algılayıcılar

Konjuge polimerlerle ilgili, potansiyometrik, kondüktometrik, amperometrik ve biyoalgılayıcılarla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İletken polimerlerle bağlantılı, inorganik anyon ve katyonları tespit etmek için, altmışdan fazla algılayıcı geliştirilmiştir. İletken olmayan polimerlerle ilgili çalışmalarda yapılmıştır. Potansiyometrik membran algılayıcılarda çok yararlanılmaktadır fakat, membranların kullanım süreleri uzun değildir (Şekil 1.5). Potansiyometrik ölçümler sıfır akımın altında yapılmaktadır. İç referans elektrotlar Ag/AgCl den yapılmıştır. İç referans elektrolitin içinde bulunurlar. Bu elektrot KCl çözeltisine batırılmıştır (Faridbod ve ark., 2008).



Şekil 1.5. Klasik iyon-seçici elektrot şeması

1.2. İyonlar ve Zararları

1.2.1. Katyonlar ve Zararları

Ağır metal iyonları çevre için çok zararlıdır. Bu iyonlar havada, toprakta ve suda çözünerek yayılıp, sonrada gıda zinciri yoluyla biyolojik olarak tehdit oluştururlar. Biyobozunur değildirler ve vücudun çeşitli organlarında birikebilirler. Civa, kurşun ve demir iyonları insan vücuduna girdiğinde, çeşitli sistemlerde çok sayıda sağlık sorununa yol açabilir. Hg^{2+} iyonları, beyinde, böbreklerde, sindirim ve merkezi sinir sistemi organlarında çeşitli hastalıklara sebep olur. Pb^{2+} iyonları, anemi, böbrek hasarı, hafıza kaybı, zihin geriliği, kas paralizleri ve kan yapısının bozulmasına sebep olur. Fe^{3+} iyonları,

belirli kanser türleri ve organ yetmezliklerinin artmasıyla ilişkilidir (Zhang ve ark., 2015). Fe^{3+} iyonlarının kanser vakaları haricinde, kalp, pankreas ve ciğer gibi organların fonksiyonlarını bozduğu, Cu^{2+} iyonların da ciğer ve böbrek hasarları yaptığı bilinmektedir (Zakariah ve ark., 2016).

Yüksek hassasiyet, seçicilik, düşük maliyet ile yerinde ve gerçek zamanlı izlenebilirlik özellikleri sayesinde, kimyasal algılayıcılar metal iyonlarının saptanmasında çok tercih edilmektedirler. Bugüne kadar Fe^{3+} , Pb^{2+} ve Hg^{2+} katyonları için çok sayıda kimyasal algılayıcı hazırlanmıştır, ancak bu algılayıcıların çoğu sadece tek bir hedefi algılamaktadır. Son yıllarda ise “birden fazla analitte tek algılayıcı” konsepti dikkat çekmektedir. Birden fazla metal iyonu için yeni algılayıcıların geliştirilmesi, tek hedefe yönelik olanlardan daha büyük önem taşımaktadır (Zhang ve ark., 2015).

Geçiş ve ağır metal iyonlarının saptanması için seçimli kimyasal algılayıcılar geliştirilmiştir. Günümüzde özellikle zehirli ağır metalleri görüntüleyen kimyasal algılayıcılara talep artmaktadır. Civa gibi zehirli ağır metaller çevre ve canlılar açısından çok tehlikelidir. Civa doğada inorganik civa türü (HgO ve Hg^{2+}) ya da organik civa olarak bulunmaktadır. Civa türlerinin zehirlilik profilleri, kimyasal yapılarına bağlıdır. Biyolojik membranlardan geçen civa türleri balıklar, hayvanlar ve de insanlar için güçlü nörotoksinlerdir. Metil civa zehirlenmesi ile ilişkili nörolojik hasarlar yaygın görülen ekolojik etkilerdir. Organik civa, doğum öncesi beyin hasarına, zihinsel bozukluklara, görsel ve işitsel kayba ve Minamata hastalığına neden olur. Civanın yüksek derecede zehirli olması nedeniyle, yeterli seçicilik ile civa ve civa tuzlarının tayini için, yeni floresans kimyasal algılayıcıların geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çok yönlü rekabetçi metal katyonlarının arasından, Hg^{2+} iyonlarının seçimli ve hassas saptanabilmesi için uygulanabilir, analitik yöntemlere ilgi artmıştır (Lee ve ark., 2015).

Alüminyum, yer kabuğunda çok bulunan üçüncü metaldir ve genellikle nörotoksik bir element olarak bilinmektedir. Alüminyum insanların merkezi sinir sistemini etkileyerek; Alzaymır, Parkinson ve amiyotrofik lateral skleroz hastalığına sebep olur. Tıpta antasit, florla ağartma, eczacılık alanları ile kağıt endüstrisi, yemek katkı maddeleri ve depolama/pişirme aletlerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca içme sularının kirliliğine de sebep olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerle Al^{3+} iyonlarının hızlı ve duyarlı bir şekilde tespit edilebilmesi amacıyla kimyasal algılayıcıların geliştirilmesi, analitik kimya alanında büyük önem kazanmıştır (Samanta ve ark., 2015).

Alüminyum günlük hayatta tencere gibi mutfak eşyaları, gıda ambalajları, içme suyu kaynakları, antiperspirantlar, deodorantlar, ağartılmış un, antasitler, araba ve bilgisayar

imalatı gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevrede ve yüzeysel sularda bulunması bitkilere zarar vermektedir. Al^{3+} katyonlarının fazlalığı, Alzaymır, demir eksikliği anemisi (mikrositik hipokromik anemi), kemiklerde yumuşama, ensefalopati ve miyopati hastalıklarına sebep olmaktadır (Nandi ve Das, 2015).

Bakır elementide insan vücudu için çok önemlidir. Birçok enzimin yapısında bulunur ve fizyolojik olayların gerçekleşmesinde büyük rol oynar. Yüksek dozda alındığında; Alzaymır, Parkinson, Menkes, Wilson ve Prion hastalıklarını içeren nörodejeneratif hastalıkların yanında oksidatif stresede sebep olur. Bakır eksikliği ise koroner kalp hastalığı riskini yükseltir (Samanta ve ark., 2015).

Çinko, insan vücudu için önemli olup biyolojik işlemlerde yer alır. Hücresel metabolizma ve kopyalama, metaloenzim düzenlemesi, sinirsel iletim ve programlanmış hücre ölümü (apoptoz) bu görevleri arasında sayılabilir. Enzim ve DNA bağ proteinlerinin yapısında bulunmaktadır. Zn^{2+} katyonlarının vücuttaki dengesizliği, birçok nörolojik hastalıklara sebep olur. Özellikle, beş yaşından küçük çocuklarda Zn^{2+} katyonları eksikliği bağışıklık sisteminde fonksiyon bozukluklarına, ishale ve bazı durumlarda ölüme sebep olabilir. Çinkonun, çevre için de zararlı ve kirletici olması nedenleriyle birçok araştırmacı Zn^{2+} katyonları algılayıcısı tasarlamak için çalışmaktadır. Fakat Zn^{2+} iyonları için algılayıcı oluşturulurken zorluklarla da karşılaşmıştır. Çoğu durumda Zn^{2+} iyonunun tayininde Cd^{2+} ve Hg^{2+} gibi diğer d¹⁰ metal iyonları ile girişim gözlenmesi nedeniyle spektroskopik işlemlerde sıkıntılar yaşanabilmektedir. Bu nedenle yüksek seçiciliğe ve duyarlı özelliklere sahip, pratik çinko algılayıcılarının geliştirilmesi son yıllarda merak konusu olmuştur (Samanta ve ark., 2015).

Kadmiyum (Cd), güçlü toksik etkileri olan bir ağır metaldir. Endüstriyel kirletici olarak çevreye zararı büyüktür. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından kanserojenler sınıfına alınmıştır. İnsanlar için en önemli zararlı kaynak olarak sigara dumanını gösterebiliriz. Ayrıca besinlerde vücuda alınabilir. Böbrek fonksiyon bozuklukları, karaciğerle ilgili hastalıklar, diğer organ hastalıkları, çinko taşınmasında bozukluk gibi olumsuzluklara yol açabilir. Birikimler sonucu hücre ölümleri meydana gelebilir (Nemmiche ve Guiraud, 2016).

1.2.2. Anyonlar ve Zararları

Kimyacıların dikkatini, yaygın anyonlar arasından en çok florür iyonları çekmektedir. Küçük bir miktar florür iyonu, diş çürüklerini engelleyebilir. Haddinden fazla bulunması ise insanlarda flor zehirlenmesine sebep olur. Ayrıca en küçük ve en

elektronegatif atom olan flor, hidrojen bağı donörleri ile en güçlü hidrojen bağlarını oluşturabilir (Kim ve ark., 2012).

Florür iyonları genellikle diş macunlarında, ilaçlarda temel bir katkı maddesi olarak kullanılır. Ancak aşırı alımı birçok ciddi hastalığa sebep olabilir. Diş ve iskelet florozi, böbrekler üzerinde nefrotoksik etkiler ve üretiliyazis (idrar yollarında taş oluşması sonucu tıkanma) gibi hastalıkların ortaya çıkması söz konusu olabilir. Dişlerde lekelenme olabilir ve diş yüzeyinin yapısının bozulduğu görülebilen etkilerdendir (Liu ve ark., 2015).

Troit bezinin salgıladığı hormon miktarı, iyot açısından çok önemlidir. Ayrıca Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) tarafından troit bezinin çalışması önemli bir sağlık sorunu olarak kabul edilmiştir. Çünkü, iyot eksikliği sonucu ortaya çıkan zeka geriliğinin, en büyük küresel sorun olduğu açıklanmıştır (Nandi ve Das, 2015).

Nitrit, bakteriler tarafından anaerobik şartlar altında parçalandığında, NO açığa çıkmaktadır. İnsanlarda hipoksik koşullar altında nitritin NO' ya indirgenmesi, "heme" içeren proteinler, molibden enzimleri ve diğer metaloproteinler ile kanda ve dokularda gerçekleşir. Bazı sebze ve meyvelerde nitrat bulunur. Ispanak, marul, pancar gibi gıdalarla az miktarda vücuda alınmaktadır. Azot bulunduran gübrelerle toprağa ve içme sularına karışmaktadır. Sigara dumanı, araba egzozu ve çevresel kirleticilerde nitrat ve nitrit kaynağı olarak bilinmektedir. Nitrat yeme esnasında önce NO₂'e indirgenir. Asidik gastrik ortamda ve kan dolaşımında da NO'e indirgenir. Vücutta biriken nitrat ve nitrit metabolizma faaliyetleri sonucu böbrekler tarafından atılmaktadır. Nitrit, etlerin korunması, renginin bozulmaması, aromasının kaçmaması amacıyla gıda endüstrisinde kullanılan bir kimyasaldır. Kardiyovasküler sistem üzerine olumsuz etkileri vardır. Kaslarda gevşemeler oluşur, damarlarda vazodilatasyon görülebilir. Kalp, böbrekler ve beyin kan kaybı nedeniyle en çok hasar gören organlardır. Kalp kasına (miyokarda) yetersiz kan gitmesi sonucu miyokard enfarktüsü ve ileri derecelerde de ölümler görülebilir. Son yıllarda yapılan birçok çalışma NO üretiminin, karaciğer, akciğer, böbrekler ve diğer organlarda hasar oluşturduğunu ortaya koymuştur (Castiglione ve ark., 2012).

Asetat anyonları enzim gibi birçok biyokimyasal fonksiyonda önemli rol oynamaktadır. Ayrıca çevresel ve farmasotik alanlarda da büyük işlevleri bulunmaktadır. Endüstriyel alanda kağıt, plastik, boya ve naylon gibi maddelerin yapımında karboksilatlar çok kullanılmaktadır (Banerji ve ark., 2016).

Sülfat iyonları önemli bir çevre kirliticisi sayılırlar. Özellikle içme sularına karışırlarsa sindirim sistemi bozukluğu oluşturup, diyareye sebep olurlar. Liu ve ark.

(2015) çalışmalarında, oldukça hassas sülfat seçici iyonofor olarak Squaramid bazlı tripodall moleküller kullanarak algılama yapmışlardır (Liu ve ark., 2015).

1.3. Üre ve Tiyöüre Türevi Bileşikler

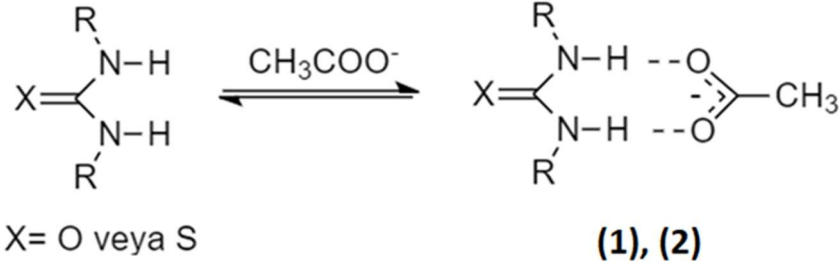
Üre ve tiyöüre fonksiyonel grupları, hidrojen bağ donörleri gibi hareket ettikleri için, algılayıcıların geliştirilmesinde geniş olarak yer almaktadırlar. -NO₂ gruplarının bulunması kemosensörlerde duyarlılığı arttırmaktadır. Algılayıcıların çeşitli iyonlarla bağlanmaları deneysel olarak izlenip, seçicilik gösterdikleri anyon ve katyonlar belirlenmektedir (Shad ve ark., 2016).

Tiyöüre türevi bileşikler kolay ve yüksek verimle sentezlenebilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle, organik bileşikler arasında tercih edilen bir bileşik grubudur. Tıp, tarım, koordinasyon ve analitik kimya alanlarında çok kullanılırlar. Ticari alanda fungusitlerin yapımında seçici analitik reaktif olarak, metallerin tayini için kompleks girişim materyali oluşturmada yararlanılmaktadır. Tiyöüre metal kompleksleri nötraldir ve renkleri metal iyonlarının rengine göre değişir. O nedenle analitik kimyada şelatlama ajanları olarak bilinirler. Ayrıca tiyöüre türevlerinden olan benzoil tiyöürenin çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Bu özellikleri nedeniyle benzoil tiyöüre, antiviral, antibakteriyel, antifungal, antitüberküloz, herbisidal, böcek öldürücü gibi birçok farmasotik alanda kullanılmaktadır (Alkherraz ve ark., 2014).

Yadav ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, sentezlenen iki tiyöüre bileşiğinin, %15'lik HCl çözeltisinde yumuşak çelik parçalarının korozyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda, tiyöüre türevlerinin iyi bir inhibisyon verimliliği gösterdiği ve inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkininde arttığı gözlenilmiştir. Böylece tiyöüre türevlerinin korozyonu önleyici etkileri olduğu belirlenmiştir (Yadav ve ark., 2014).

Wu ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, tiyöürenin davranışı H₂SO₄ ve CuSO₄ elektrolit ortamında araştırılmıştır. Bakır, ısı iletkenliği, korozyon direnci ve mekanik olarak işlenebilirliği nedeniyle endüstriyel, askeri ve sivil alanda yaygın kullanılan bir metaldir. Asitli ortamda uzun süre kalan metalin, mekanik özelliklerini kaybetme konusunda hassas olduğu düşünülür. Bakırın verimliliğini arttırmak amacıyla yaptıkları çalışmada, kullandıkları tiyöüre çözeltisinde değişimler gözlenmiştir. Elektrokimyasal çalışma tiyöürenin, bakırın korozyonunda etkili bir inhibitör olduğunu kanıtlamıştır (Wu ve ark., 2017).

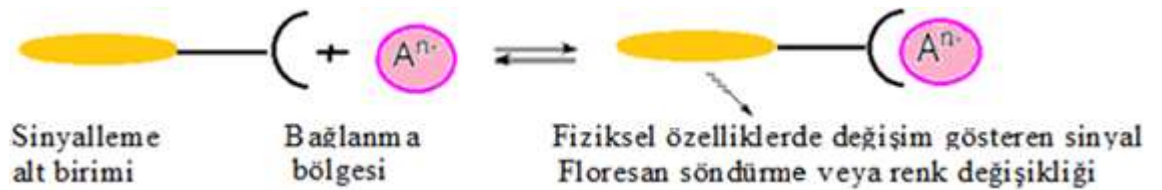
Üre-tiyöüre grupları, hidrojen bağlama özellikleriyle supramoleküler kimyada çok ilgi çekmektedir. Üre –NH protonlarından, tiyöürenin –NH protonlarının asitliği daha yüksektir (Şekil 1.6) (Bordwell, 1988). O nedenle anyonun tiyöüre bileşiği ile yaptığı hidrojen bağı etkileşimi, üre bileşiği ile olan bağlanmadan güçlüdür. Anyon ile hidrojen bağı etkileşimi sonucu deprotonasyonun gerçekleştiği çözelti renginden anlaşılmaktadır. (Gunnlaugsson ve ark., 2003; Tarafdar ve ark., 2016).



Şekil 1.6. Bileşik (1) ve (2)'de üre ve tiyöüre gruplarının, asetat anyonu ile yaptığı hidrojen bağlarının şematik gösterimi

1.3.1. Tripodal Algılayıcılarla Anyon Algılama

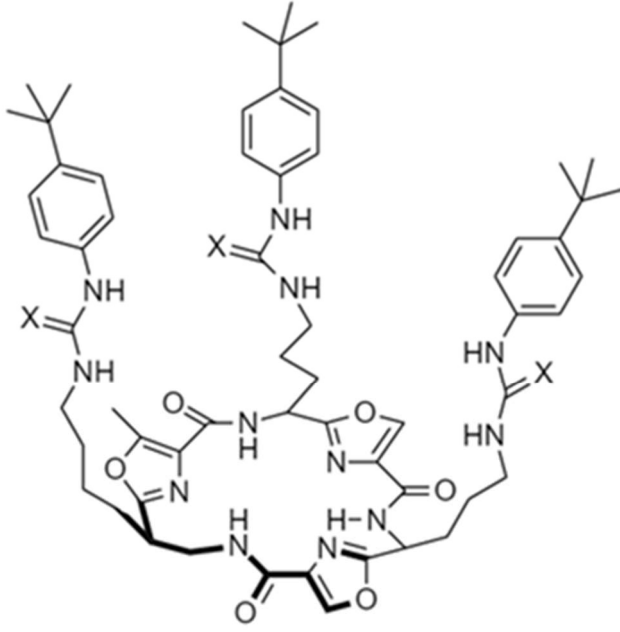
Molekül yapılarının içinde meydana gelen boşluklarda, kovalent bağ oluşmadan supramoleküler etkileşimlerle iyon algılamalara son yıllarda büyük ilgi vardır (Şekil 1.7). Tripodal algılayıcılar kromojenik ve florojenik algılamalarda çok kullanılmaktadır (Sato ve ark., 2015; Tarafdar ve ark., 2016).



Şekil 1.7. Algılayıcının anyon bağlama şeması

Seçici bir anyon algılayıcı hazırlanırken, anyonun bazlık derecesi, geometrisi ve çözücünün özellikleri göz önüne alınmalıdır.

Son yıllarda çeşitli anyonları kapsüle ederek sinyal verebilen üre ve tiyöüre bazlı tripodal iyon algılayıcıları (3) ve (4) tasarlanmıştır. Young ve Jolliffe tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada bileşik (3) ve (4)'ün SO_4^{2-} iyonu için bir algılayıcı olarak davrandığı ve etkileşim sonucu sülfat iyonları ile dokuz tane hidrojen bağının yapıldığı, tetrahedral bir geometrinin oluştuğu $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları ile belirlenmiştir (Şekil 1.8).



(3) X = S,

(4) X = O

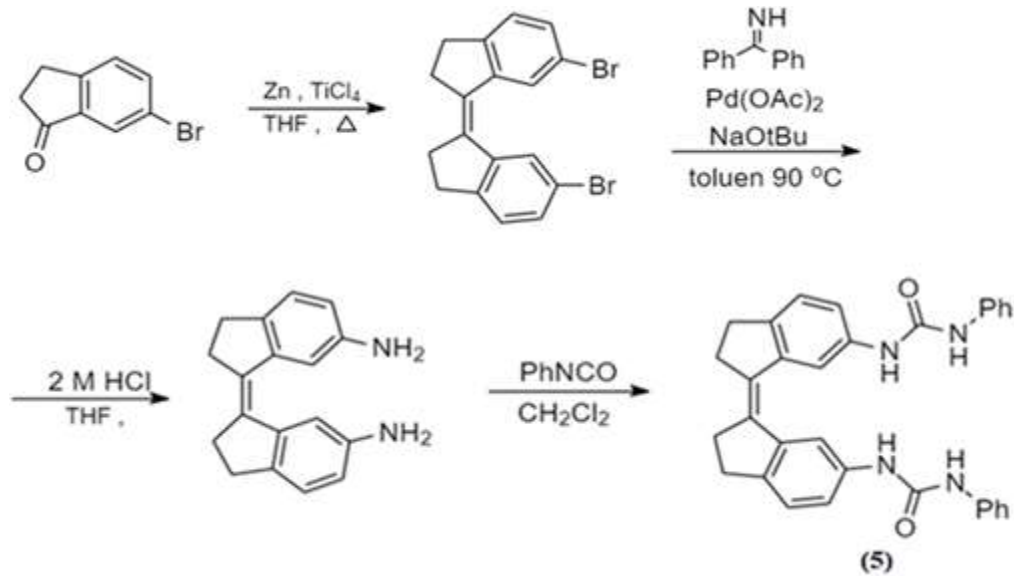
Şekil 1.8. Bileşik (3) ve (4)'ün yapısı

BÖLÜM 2

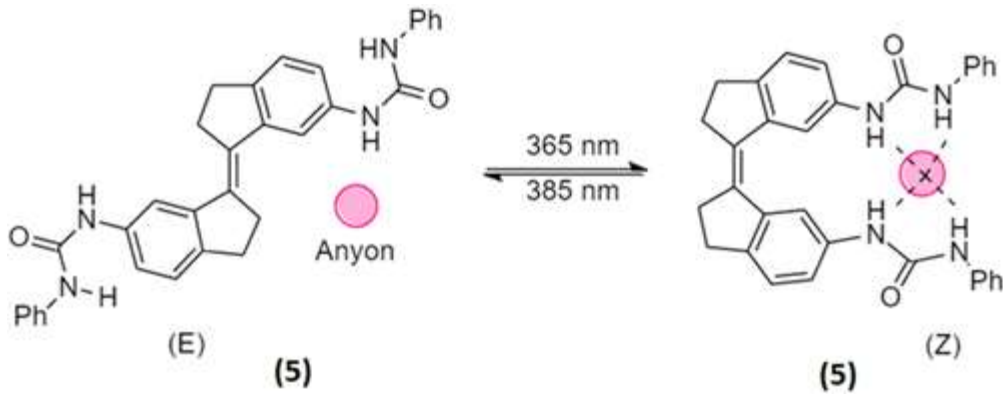
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Wezenberg ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, üzerinde iki tane üre yapısı bulunan anyon algılayıcı (**5**) bileşiğini sentezlemişlerdir. Bileşik (**5**)'in yapısının ışıkla değişimini araştırmışlardır. Sentez reaksiyonunda 6-bromo-1-indan bileşiği başlangıç maddesi olarak alınmıştır. THF çözeltisi içinde Mc Murry eşleşmesiyle dibromürlü bileşik oluşturulmuştur. Hidroliz sonucunda Buchwald-Hartwig aminasyonu ile amin grupları bağlanmıştır. Bu yapı diklorometan ortamında fenil izosiyanat bileşikleriyle reaksiyon verince, üre gruplarının bulunduğu bileşik (**5**) sentezlenmiştir (Şekil 2.1). Bu algılayıcının, 365/385 nm ışık kullanılarak, ışıkla indüklenmiş E ve Z izomerleri oluşturulmuştur. Bu izomerlerin hareketleri, DMSO çözeltisinde UV-Vis ve NMR ölçümleri ile araştırılmıştır. 20 °C'de yapılan ışınlamalarda $\lambda_{\max}$ = 365 nm ışıktaki (E)-izomerine ait, $\lambda_{\max}$ = 385 nm ışıktaki (Z)-izomerine ait sinyaller alınmıştır (Şekil 2.2).

Titrasyon denemelerinde (Z) izomerinde CH_3COO^- ve H_2PO_4^- anyonlarının bağlanması ön plana çıkmıştır. (E) izomerinde üre gruplarının birbirinden uzak olması nedeniyle, bağlanmalar zayıftır ve K_a değeri düşüktür. (Z) izomerinde ise üre protonlarının geçici olarak K_a değerinde artışa sebep olduğu görülmüştür. Bu yeni sistemin bugüne kadar rapor edilmiş en başarılı fotodeğişen anyon algılayıcıları arasında yer alabileceği belirtilmiştir (Wezenberg ve ark., 2017).

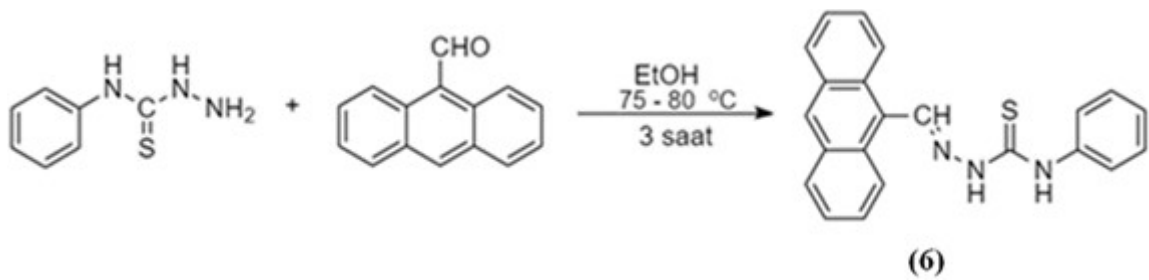


Şekil 2.1. Bileşik (**5**)'in sentez şeması

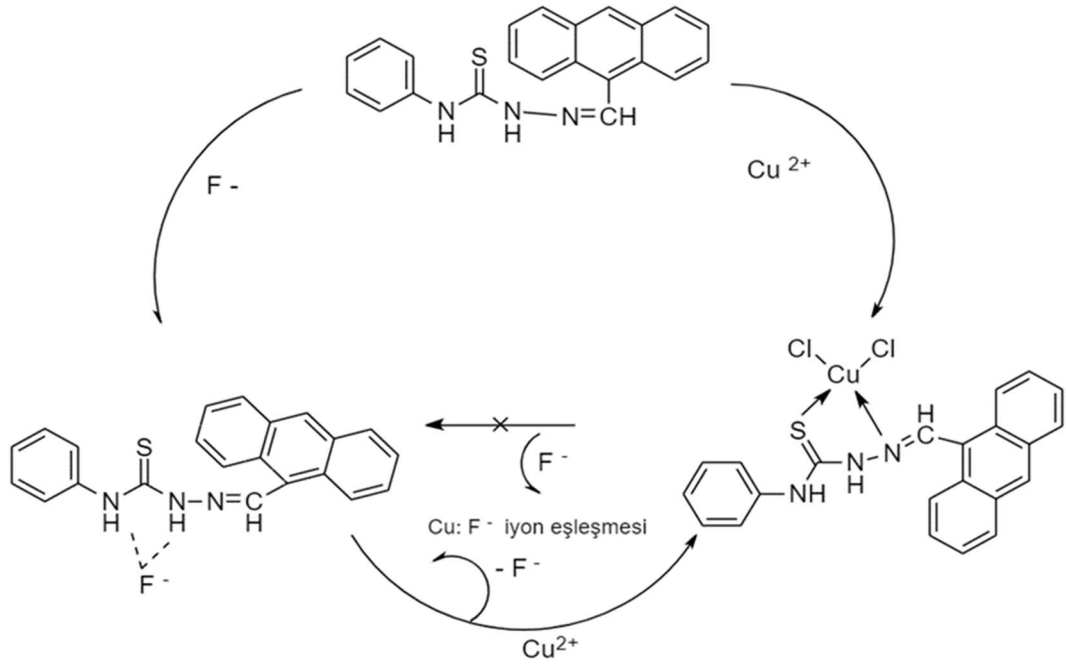


Şekil 2.2. Bileşik (5)'in anyon ile etkileşim şeması

Udhayakumari ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, N-feniltiyosemikarbazid'in 75–80 °C'deki sıcak etanolik ortamdaki çözeltisi ile antrasen-9-karboksialdehit'in reaksiyonundan tiyoüre türevi bileşik (6)'yı sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Bileşik (6)'nın CH₃CN ortamında çeşitli iyonlarla yapılan algılama çalışmaları sonucunda, F⁻ anyonu ile Cu²⁺ ve Hg²⁺ katyonlarına seçicilik gösterdiği ve bu iyonların varlığında renk değişimlerinin olduğu görülmüştür (Şekil 2.4). Nitroaromatikler arasında yapılan çalışmada ise bileşik (6)'nın pikrik aside seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. Antrasene tiyoüre bağlı olarak sentezlenen bileşiğin F⁻ anyonları, Cu²⁺ katyonları ve pikrik asit için kolorimetrik algılayıcı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pikrik asit ve Hg²⁺ katyonlarının tanınması amacıyla floresans algılayıcı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Böylece bileşik (6)'nın Cu²⁺, Hg²⁺, F⁻ iyonlarını ve pikrik asidi tanıma amacıyla, güçlü bir floresans kimyasal algılayıcı olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (Udhayakumari ve ark., 2015).

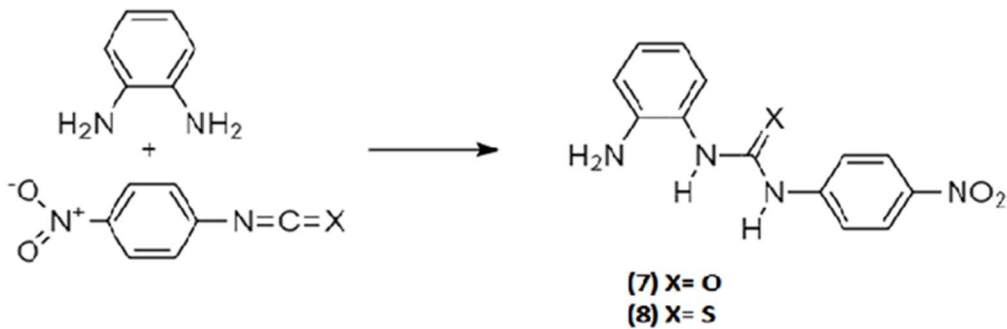


Şekil 2.3. Bileşik (6)'nın sentez şeması

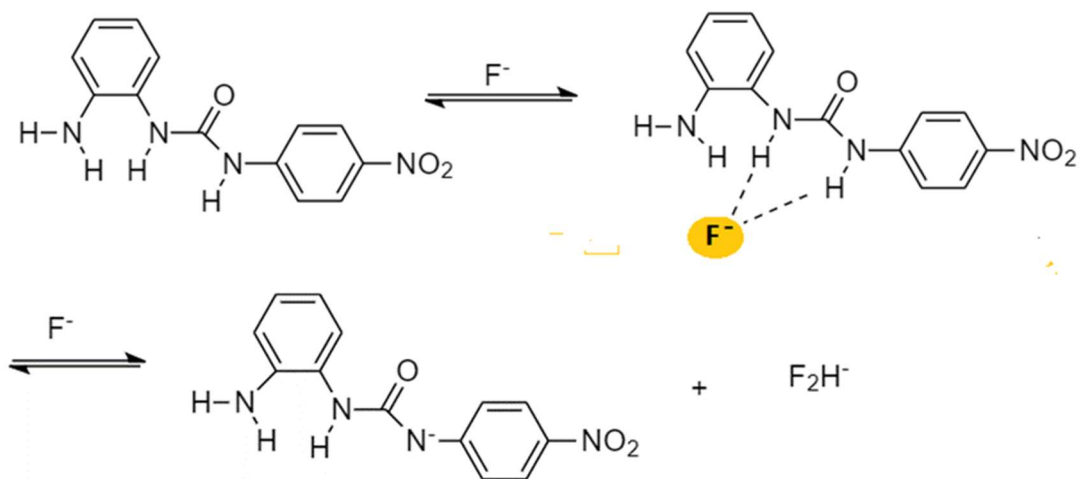


Şekil 2.4. Bileşik (6)'nın iyonlar ile etkileşim şeması

Kang ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, 1,2-diaminobenzen'in 4-nitrofenil-izosiyanat ile reaksiyonundan üre türevi bileşik (7)'yi ve 4-nitrofenilizotiyosiyanat ile reaksiyonundan ise tiyoüre türevi bileşik (8)'i sentezlemişlerdir (Şekil 2.5). Sentezlenen bu bileşiklerin DMSO ortamında anyonlarla etkileşimini incelemişler ve florür, asetat, dihidrojen fosfat ve benzoat iyonları varlığında bileşik (7)'nin çözeltisinin renksizden turuncuya döndüğünü gözlemlemişlerdir (Şekil 2.6). İçerdiği protonlar daha asidik olan tiyoüre türevi bileşik (8) ise aynı anyonlara daha kuvvetli bir tepki göstermiş ve çözelti renginde daha güçlü bir değişim olmuştur (Kang ve ark., 2011).

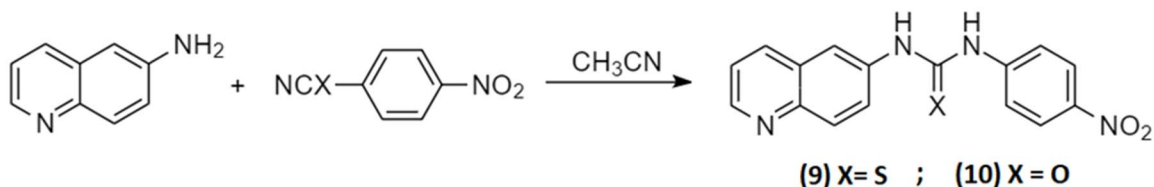


Şekil 2.5. Bileşik (7) ve (8)'in sentez şeması



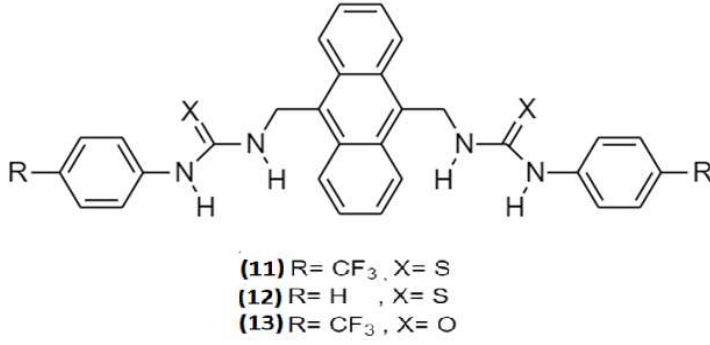
Şekil 2.6. Bileşik (7) ve (8)'in florür iyonu ile etkileşim şeması

Kim ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, 6-aminokinolinin 4-nitrofenilizotiyosiyanat ile reaksiyonundan tiyoüre türevi bileşik **(9)**'u ve 4- nitrofenilizosiyanat ile reaksiyonundan ise üre türevi bileşik **(10)**'u sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu bileşiklerin DMSO ortamında anyonlarla etkileşimini incelemişlerdir (Şekil 2.7). F⁻ anyonları varlığında iki bileşiğinde çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü gözlemlenmiştir (Kim ve ark., 2012).



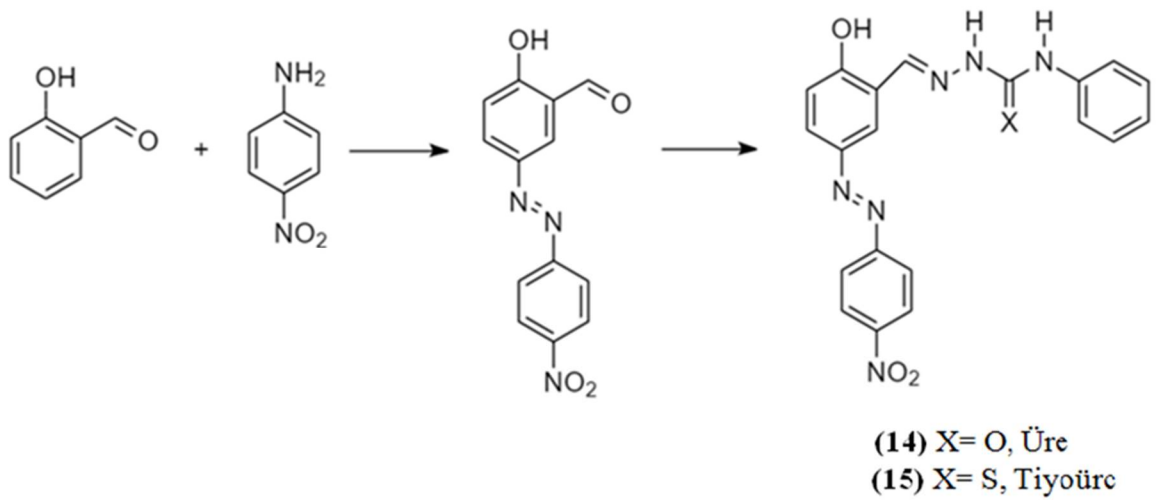
Şekil 2.7. Bileşik (9) ve (10)'un sentez şeması

Gunnlaugsson ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, bis-karboksilatlar ile pirofosfatları tanımak amacıyla floresan ışığa duyarlı **(11)**, **(12)** ve **(13)**'ü sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Bu bileşiklerin DMSO ortamında çeşitli anyonlarla etkileşimleri incelendiğinde, AcO⁻, H₂PO₄⁻ ve F⁻ anyonlarına seçimlilik gösterdikleri gözlenmiştir. Ancak ClO₄⁻, Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ gibi anyonları tanımada etkili olamamışlardır. Değişimler spektroskopik olarak UV-Vis titrasyonu ve ¹H-NMR titrasyonu çalışmaları ile detaylı olarak incelenmiştir (Gunnlaugsson ve ark., 2005).



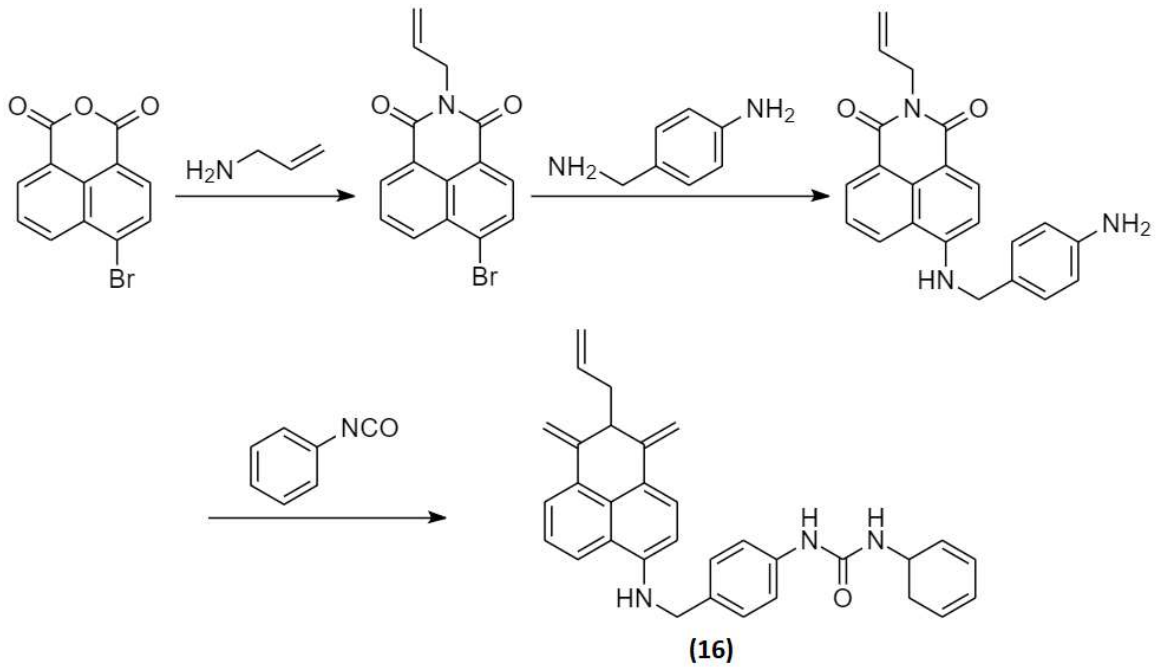
Şekil 2.8. Bileşik (11), (12) ve (13)'ün yapısı

Okudan ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, azo ve nitrofenil gruplarına sahip iyon algılayıcı olabilecek bileşiklerin sentezlenebilmesi için öncelikle 5-(4-nitrofenilazo)-salisilaldehit bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen azo boyar madde türevi aldehit bileşiğinin, 4-nitrofenilsemikarbazit ve 4-nitrofenil-tiyosemikarbazit ile reaksiyonundan ise sırasıyla üre türevi bileşik (14) ve tiyöüre türevi bileşik (15) sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Kloroform ortamında çeşitli anyonlarla etkileşimleri incelendiğinde bileşiklerin florür ve asetat anyonlarına seçimlilik gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmalar spektral yöntemlerle desteklenmiştir. Protonları daha asidik olan tiyöüre parçasının bulunduğu algılayıcı (15) bileşiği anyonlarla, üre türevi bileşik (14)'den daha güçlü bir etkileşim göstermiştir. Algılayıcı bileşiklerin yüksek oranda seçimlilik gösterdiği anyonlarla etkileşimleri kolorimetrik olarak gözlenip, UV-Vis, ¹H-NMR çalışmalarıyla da desteklenmiştir (Okudan ve ark., 2013).



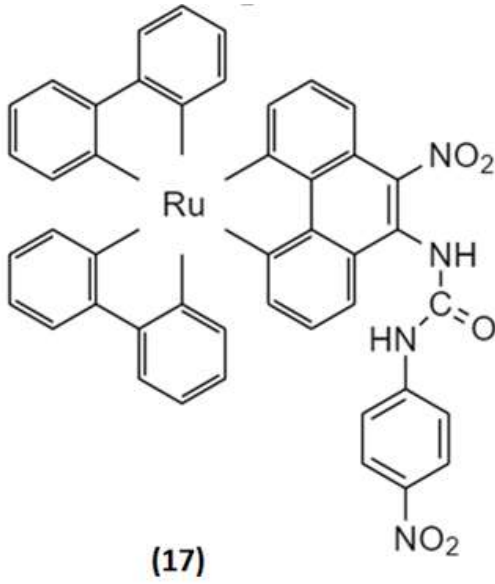
Şekil 2.9. Bileşik (14) ve (15)'in sentez şeması

Blok ve ark. (2017), yeni bir üre bazlı 4-amino-1,8-naftalimid florofor grubu içeren floresans anyon algılayıcı bileşik (**16**)’yı bir seri reaksiyon sonucu sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). Bileşiğin DMSO ortamında asetat ve dihidrojen fosfat anyonlarına algılayıcı özellik gösterdiği belirlenmiştir. Üre ve tiyoüre anyon algılayıcı gruplarla kombinasyon halindeki 4-amino-1,8-naftalimid florofora dayalı moleküllerin, dihidrojen fosfat, asetat ve florür anyonları için etkili birer “aç-kapa” algılayıcı oldukları belirlenmiştir. Bu algılayıcı modelinde anyonlar, doğrudan üre (ya da tiyoüre) ile bağlanabilir. Bu da, algılayıcıdan florofora fotoindükteli elektron transferi (PET)’ne dayalı olarak floresans yoğunluğunda bir düşüşle sonuçlanır (Blok ve ark., 2017).



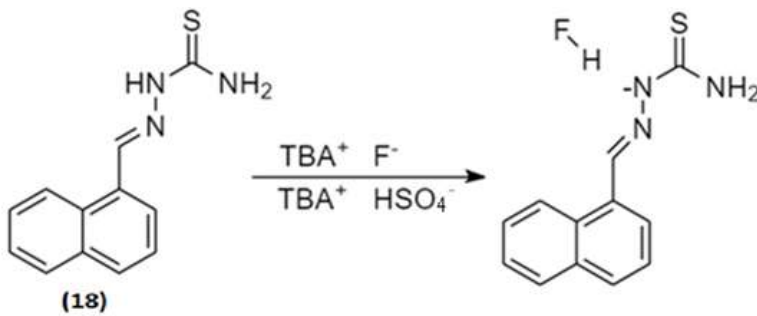
Şekil 2.10. Bileşik (16)’nın sentez şeması

Ghosh ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada, asetonitril çözücü ortamında ki rutenyum (II) kompleks bileşiği ile THF içinde çözülmüş 4-nitrofenilizosiyanat bileşiğinin reaksiyonu sonucunda rutenyum (II)-polipiridil kompleks bileşiği (**17**) sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Bu algılayıcı molekülün, asetonitril çözücü ortamında çeşitli anyonlarla etkileşimi incelendiğinde, CH_3COO^- , H_2PO_4^- ve F^- anyonlarına seçicilik gösterdiği gözlenmiştir. Asetonitril çözücü ortamında bu anyonlar çıplak gözle görülür şekilde renk değişimine sebep olmuşlardır. Absorpsiyon, emisyon ve ^1H -NMR çalışmalarıyla sonuçlar desteklenmiştir (Ghosh ve ark., 2007).



Şekil 2.11. Bileşik (17)'nin yapısı

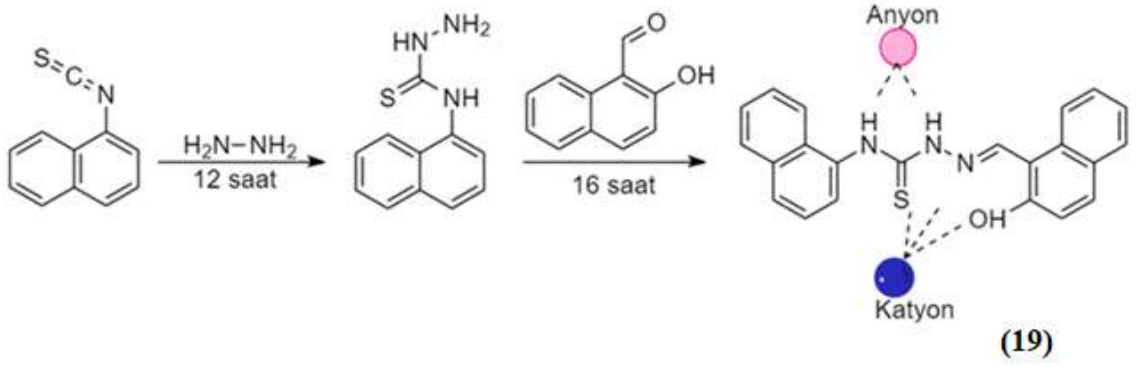
Lu ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada, 1-naftaldehit ile tiyosemikarbazit'in asetonitril çözücüsündeki reaksiyonu ile 2-(naftilmetilen)hidrazinkarbotiyo-amid **(18)** bileşiğini sentezleyip, DMSO ortamında anyonlar ile etkileşimlerini incelemişlerdir (Şekil 2.12). Bileşiğin, UV-Vis ve floresan spektroskopik çalışmalarda F^- anyonuna yüksek ölçüde seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. F^- anyonlarının eklenmesiyle algılayıcı çözeltisinin renksizden sarı renge dönüşü çıplak gözle gözlenmiştir (Lu ve ark., 2011).



Şekil 2.12. Bileşik (18)'in yapısı ve F^- anyonu ile etkileşim şeması

Samanta ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, hem anyon hemde katyonlarla etkileşebilecek gruplar içeren algılayıcı bileşik **(19)**'u sentezlemişlerdir. 1-naftilizotiyosiyonat ve hidrazin hidratın tepkimesinden elde edilen ara ürünün, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesinden bileşik **(19)**'un sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiğin katyon ve anyonlarla etkileşimi incelenmiştir (Şekil 2.13). Bileşik **(19)**'un anyonlarla yapılan UV-Vis spektroskopik çalışmalarda F^- iyonlarına, katyonlardan ise

Zn^{2+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarına seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Araştırma sonucu bileşiğin, farklılık gösteren kolorimetrik ve florometrik cevap yeteneği ile çoklu hedefleri tespit edebileceği görülmüştür (Samanta ve ark., 2015).



Şekil 2.13. Bileşik (19)'un sentez ve iyonlar ile etkileşim şeması

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamında bileşiklerin sentezi, saflaştırılması ve diğer çalışmalarda kullanılan; cyclen (Sigma-Aldrich), 4-Nitrofenilizotiyosiyanat (Sigma), 4-Nitrofenilizosiyanat (Sigma), 2-Aminobenzotiyazol (Merck), piperazin (Sigma-Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO, Sigma-Aldrich), tetrahidrofuran (THF, Sigma-Aldrich), diklorometan (CH_2Cl_2 , Sigma-Aldrich), kloroform (CHCl_3 , J. T. Baker), asetonitril (CH_3CN , Sigma-Aldrich) kimyasal firmalarından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

Anyon algılama çalışmalarında anyon kaynağı olarak tetrabutilamonyum tuzları kullanılmıştır. Bu amaçla tetrabutilamonyum florür (TBAF, Aldrich), tetrabutilamonyum klorür (TBAcl , Aldrich), tetrabutilamonyum bromür (TBAbr , Aldrich), tetrabutilamonyum iyodür (TBAI , Aldrich), tetrabutilamonyum siyanür (TBAcn , Aldrich), tetrabutilamonyum tiyosiyanat (TBAscn , Aldrich), tetrabutilamonyum nitrat (TBAO_3 , Aldrich), tetrabutilamonyum nitrit (TBAO_2 , Aldrich), tetrabutilamonyum asetat (TBAH_3COO , Aldrich), tetrabutilamonyum dihidrojen fosfat (TBAH_2PO_4 , Aldrich), tetrabutilamonyum bisülfat (TBAHSO_4 , Aldrich) belirtilen firmalardan temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç, Gereç ve Cihazlar

Tez çalışması kapsamında tartım işlemleri Shimadzu marka elektronik terazi ile yapıldı. Tez kapsamındaki bileşiklerin sentez aşamasında reaksiyon ortamının karıştırılmasında Heidolph marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanıldı. Küçük hacim ölçümlerinde, Labart (0-20 mikrolitre, 0-100 mikrolitre) marka mikro pipetlerden yararlanıldı. UV-Vis spektrumları, bant genişliği 0,5-5 nm aralığında isteğe göre ayarlanabilen, PG Instruments T80+ marka spektrofotometre kullanılarak kaydedildi.

Sentezlenen bileşiklerin İnfrared spektrumları, ÇOMÜ Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 markalı FT-IR spektrofotometresinden yararlanılarak kayda alındı. ^1H -NMR ile ^{13}C -NMR spektrum ölçümleri için, ÇOMÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇOBİLTUM, ÇOMÜ Merkez Laboratuvarı) bulunan Jeol markalı 400 MHz'lik NMR cihazı kullanıldı. Ölçüm çalışmalarında, kaymalar ppm

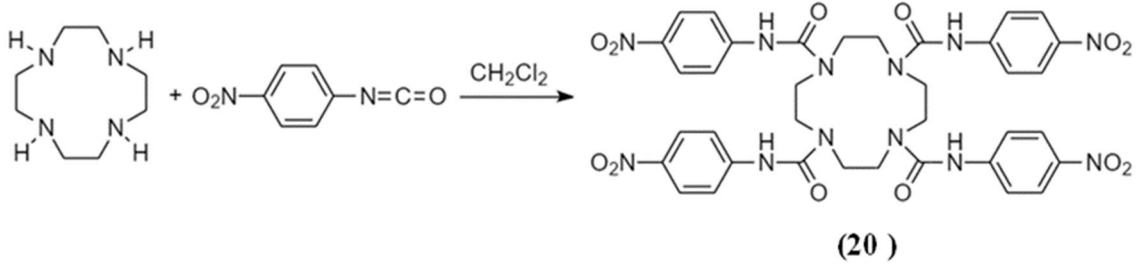
olarak kayda alınıp, iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Ayrıca ölçümler organik çözücü olarak döterodimetilsülfoksit (DMSO- d_6) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. İyon Algılayıcıların Sentezi

3.2.1.1. Bileşik (20)'nin Sentezi

4-Nitrofenilizosiyanat'ın (0,419 g; 2,55 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisine cyclen'in (0,1 g; 0,58 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan açık sarı renkli katı madde süzülüp, $CHCl_3$ ile yıkandı ve kurutularak tartıldı. Açık sarı renkli bileşik (20) elde edildi (0,356 g, % 68,59) (Şekil 3.1).

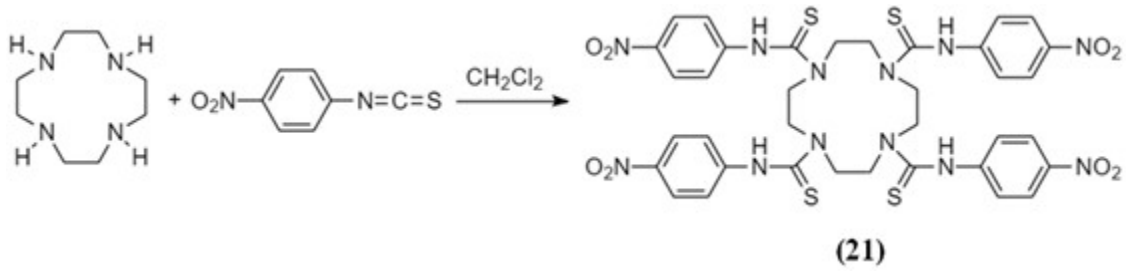


Şekil 3.1. Bileşik (20)'nin sentez şeması

FTIR-ATR (ν_{max} , cm^{-1}) : 3251 (NH), 3080 (ArCH), 2912-2885 (Alifatik CH), 1647 (C=O), 1495 ve 1323 (NO_2), 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, ppm): δ 9,09 (s, 1H, NH), 8,13-8,11 (d, 2H, ArH), 7,69-7,67 (d, 2H, ArH), 3,28 (s, 2H, CH_2), ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, ppm): δ 159,29 (C=O), 148,12, 141,00, 125,50, 117,66, 46,85.

3.2.1.2. Bileşik (21)'in Sentezi

4-Nitrofenilizotiyosiyanat'ın (0,459 g; 2,55 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisine cyclen'in (0,1 g; 0,58 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan sarı renkli katı madde süzülüp, $CHCl_3$ ile yıkandı ve kurutularak tartıldı. Sarı renkli bileşik (21) elde edildi (0,263 g, % 47,04) (Şekil 3.2).

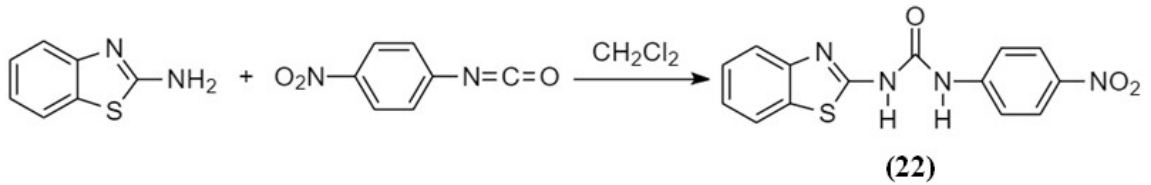


Şekil 3.2. Bileşik (21)'in sentez şeması

FTIR-ATR ($v_{\max}$, cm^{-1}) : 3328 (NH), 3076 (ArCH), 2924 ve 2820 (Alifatik CH), 1294 (N-C=S), 1500 ve 1317 (NO_2), ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, ppm): δ 9,40 (s, 1H, NH), 8,12-8,09 (d, 2H, ArH), 7,60-7,58 (d, 2H, ArH), 3,89 (s, 2H, CH_2), ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, ppm): δ 181,72 (C=S), 148,19, 142,87, 124,38, 124,16, 48,98.

3.2.1.3. Bileşik (22)'nin Sentezi

4-Nitrofenilizosiyanat'ın (0,273 g; 1,664 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 deki çözeltisine 2-aminobenzotiyazolün (0,25 g; 1,664 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan beyaz renkli katı madde süzüldü ve kurutularak tartıldı. Beyaz renkli bileşik (22) elde edildi (0,472 g, % 90,24) (Şekil 3.3).



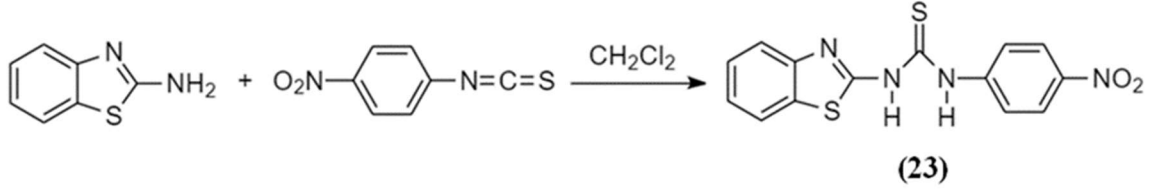
Şekil 3.3. Bileşik (22)'nin sentez şeması

FTIR-ATR ($v_{\max}$, cm^{-1}) : 3208 (NH), 3040 (ArCH), 1706 (C=O), 1511 ve 1329 (NO_2), ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, ppm): δ 11,33 ve 9,90 (1H, NH), 8,20-8,17 (d, 2H, ArH), 7,87-7,85 (d, 1H, ArH), 7,79-7,77 (d, 2H, ArH), 7,57 (m, 1H, ArH), 7,37 (t, 1H, ArH), 7,22 (t, 1H, NH), ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C, ppm): δ 159,27 (C=O), 155,75, 152,32, 148,11, 146,09, 142,19, 126,80, 125,61, 123,65, 122,37, 118,70.

3.2.1.4. Bileşik (23)'ün Sentezi

4-Nitrofenilizotiyosiyanat'ın (0,299 g; 1,664 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisine 2-aminobenzotiyazolün (0,25 g; 1,664 mmol) 15 mL CH_2Cl_2 'deki çözeltisi damla damla

ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan katı madde süzüldü ve sarı-turuncu renkli katı olarak bileşik (23) elde edildi (0,4623 g , % 84,15) (Şekil 3.4).

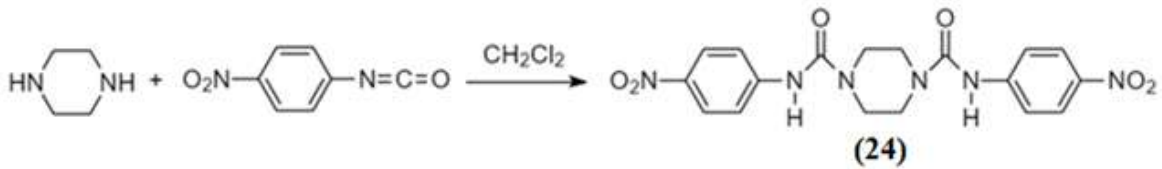


Şekil 3.4. Bileşik (23)'ün sentez şeması

FTIR-ATR ($v_{\max}$, cm^{-1}) : 3235 (NH), 3118 ve 3052 (ArCH), 1589 (C=C), 1527 ve 1310 (-NO₂), 1286 (N-C=S), ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 10,91 ve 10,71 (s, 1H NH), 8,17-8,14 (d, 2H, ArH), 8,08-8,06 (d, 2H, ArH), 7,88-7,86 (d, 1H, ArH), 7,50-7,48 (d, 1H, ArH), 7,45 (t, 1H, ArH), 7,30 (t, 1H, ArH), ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 185,25(C=S), 169,95, 146,42, 142,20, 127,73, 124,99, 124,41, 123,44, 122,62, 121,31, 113,77.

3.2.1.5. Bileşik (24)'ün Sentezi

4-Nitrofenilizosiyanat'ın (0,381 g; 2,322 mmol) 20 mL CH₂Cl₂'de çözeltisi hazırlandı. Piperazinin (0,100 g; 1,161 mmol) 5 mL THF ve 10 mL CH₂Cl₂ çözücü karışımındaki çözeltisi, 4-nitrofenilizosiyanat'ın çözeltisine oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan beyaz renkli katı madde süzüldü ve kurutularak tartıldı. Beyaz renkli bileşik (24) elde edildi (0,429 g, % 89,00) (Şekil 3.5).



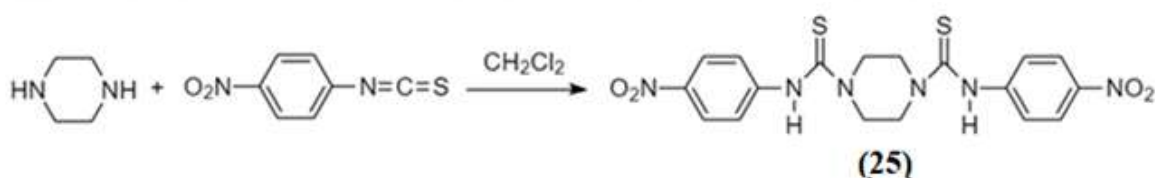
Şekil 3.5. Bileşik (24)'ün sentez şeması

FTIR-ATR ($v_{\max}$, cm^{-1}) : 3367 (NH), 3087 (ArCH), 2909 ve 2870 (Alifatik CH), 1647 (C=O), 1496 ve 1325 (NO₂), ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 9,27 (s, 1H

NH), 8,18-8,14 (d, 2H, ArH), 7,71-7,69 (d, 2H, ArH), 3,52 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 154,59 (C=O), 147,88, 141,43, 125,27, 118,90, 44,21.

3.2.1.6. Bileşik (25)'in Sentezi

4-Nitrofenilizotiyosiyanat'ın (0,418 g; 2,322 mmol) 20 mL CH₂Cl₂ de çözeltisi hazırlandı. Piperazinin (0,100 g; 1,161 mmol) 5 mL THF ve 10 mL CH₂Cl₂ çözücü karışımındaki çözeltisi, 4-nitrofenilizotiyosiyanat çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan çok açık turuncu renkli katı madde süzüldü ve kurutularak tartıldı. Açık turuncu renkli bileşik (25) elde edildi (0,491 g, % 94,78) (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Bileşik (25)'in sentez şeması

FTIR-ATR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹) : 3184 (NH), 3049 (ArCH), 2986 ve 2928 (Alifatik CH), 1593 (C=C), 1500 ve 1327 cm⁻¹ (NO₂), 1294 (N-C=S), ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 9,82 (b, 1H NH), 8,15-8,13 (d, 2H, ArH), 7,62-7,60 (d, 2H, ArH), 4,04 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, ppm): δ 181,15 (C=S), 148,24, 142,73, 124,57, 123,47, 47,83.

3.2.2. Algılayıcı Bileşiklerin UV-Vis Spektrum Deneyleri İçin Genel Prosedürler

Anyon algılama deneylerinde algılayıcıların ve anyonların stok çözeltileri kullanıldı. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin THF içerisinde 1x10⁻³ M'lık çözeltileri hazırlandı. Anyonların stok çözeltileri ise tetrabutylamonyum tuzları kullanılarak DMSO içerisinde 1x10⁻² M konsantrasyonda hazırlandı. Bileşiklerin anyonlar ile etkileşiminin incelenmesinde stok çözeltilerden, etkileşim ortamı olarak kullanılan çözücünün 2 mL'sine toplam hacim değişmeyecek şekilde mikropipet yardımıyla ilave edildi. Bu aşamada gözle görülür bir renk değişimi olup olmadığı incelendi. Daha sonra algılayıcı ve anyon içeren her bir çözeltinin UV-Vis spektrumları kaydedilerek bileşiklerin seçicilik gösterdiği anyonlar belirlendi. Seçicilik belirlemesinden sonra ilgili anyon ile algılayıcı bileşik için, anyon titrasyonu, stokiyometri belirlenmesi ve yarışmalı anyon denemeleri gerçekleştirildi.

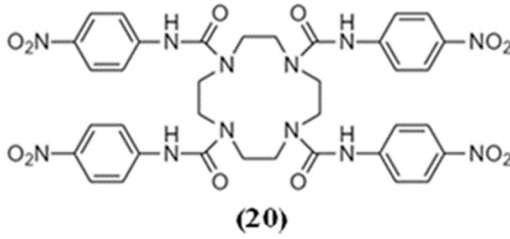
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İyon Algılayıcıların Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonları

4.1.1. Bileşik (20)'nin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (20), 4-Nitrofenilizosiyanat ile cyclen'in CH_2Cl_2 çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 68,59 verimle sentezlendi (Şekil 4.1).

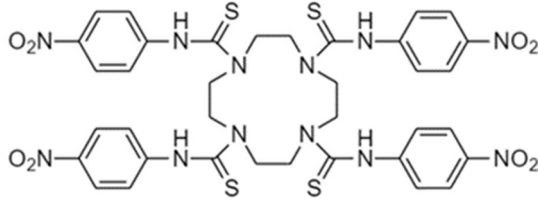


Şekil 4.1. Bileşik (20)'nin açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 1) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3251 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimi ise 1647 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki aromatik halkaya ait C=C gerilme piki 1597 cm^{-1} 'de ve nitro gruplarına ait $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimleri 1495 ve 1323 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR spektrumundan (EK 2) görüleceği gibi, üre grubuna ait NH protonuna ait sinyal $9,09\text{ ppm}$ de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise $8,13$ - $8,11\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ve $7,69$ - $7,67\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili pikler olarak gözlenmiştir. Azomakrosiklik halkanın alifatik $-\text{CH}_2-$ protonları $3,28\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (EK 3) C=O grubuna ait sinyal $159,29\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 6 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.1.2. Bileşik (21)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (21), 4-nitrofenilizotiyosiyanat ile cyclen'in CH_2Cl_2 çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 47,04 verimle sentezlendi (Şekil 4.2).



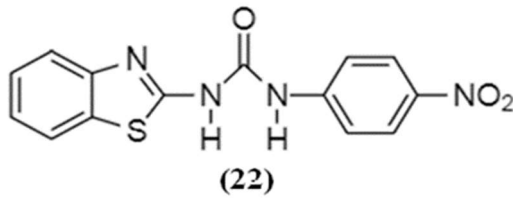
(21)

Şekil 4.2. Bileşik (21)'in açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 4) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3328 cm^{-1} 'de, N-C=S gerilme titreşimi ise 1294 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki nitro gruplarına ait -NO₂ gerilme titreşimleri 1500 ve 1317 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Bileşik (21)'in ¹H-NMR spektrumundan (EK 5) görüleceği gibi, amit grubuna ait NH protonuna ait sinyal $9,40\text{ ppm}$ de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise $8,12$ ve $8,09\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ve $7,60$ - $7,58\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili pikler olarak gözlenmiştir. Azomakrosiklik halkanın alifatik -CH₂-protonları $3,89\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (EK 6) C=S grubuna ait sinyal $181,72\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 6 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.1.3. Bileşik (22)'nin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (22), 4-nitrofenilizosiyanat ile 2-aminobenzotiyazol'ün CH₂Cl₂ çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 90,24 verimle sentezlendi (Şekil 4.3).



(22)

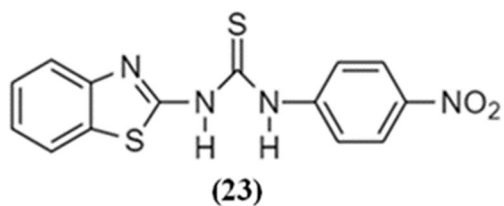
Şekil 4.3. Bileşik (22)'nin açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 7) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3208 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimi ise 1706 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki nitro gruplarına ait gerilme titreşimleri 1511 ve 1329 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşik (22)'nin ¹H-NMR spektrumundan (EK 8) görüleceği gibi, amit grubuna ait NH protonlarına ait sinyaller $11,33$ ve $9,90\text{ ppm}$ de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise $8,20$ - $8,17\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili, $7,87$ - $7,85\text{ ppm}$ 'de (1H'lık) ikili, $7,79$ - $7,77$

ppm'de (2H'lık) ikili, 7,57 ppm'de (1H'lık) çoklu, 7,37 ppm'de (1H'lık) üçlü ve 7,22 ppm'de (1H'lık) üçlü pikler olarak gözlenmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (EK 9) C=O grubuna ait sinyal 159,27 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 11 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.1.4. Bileşik (23)'ün Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (23), 4-nitrofenilizotiyosiyanat ile 2-aminobenzotiyazolün CH_2Cl_2 çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 84,15 verimle sentezlendi (Şekil 4.4).

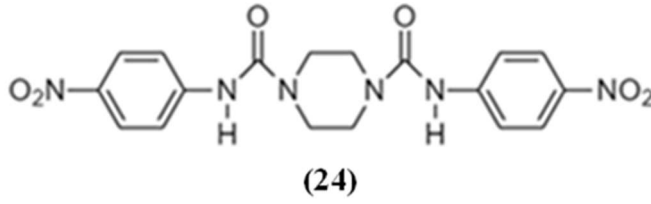


Şekil 4.4. Bileşik (23)'ün açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 10) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3235 cm^{-1} 'de, N-C=S gerilme titreşimi ise 1286 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki aromatik halkaya ait nitro gruplarının gerilme pikleri 1527 ve 1310 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşik (23)'ün ^1H -NMR spektrumundan (EK 11) görüleceği gibi, tiyoüre grubunun NH protonlarına ait sinyaller 10,91 ve 10,71 ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise 8,17-8,14 ppm'de (2H'lık) ikili, 8,08-8,06 ppm'de (2H'lık) ikili, 7,88-7,86 ppm'de (1H'lık) ikili, 7,50-7,48 ppm'de (1H'lık) ikili, 7,45 ppm'de (1H'lık) üçlü ve 7,30 ppm'de (1H'lık) üçlü pikler olarak gözlenmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (EK 12) C=S grubuna ait sinyal 185,25 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 11 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.1.5. Bileşik (24)'ün Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (24), 4-nitrofenilizosiyanat ile piperazin'in THF çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 89,00 verimle sentezlendi (Şekil 4.5).

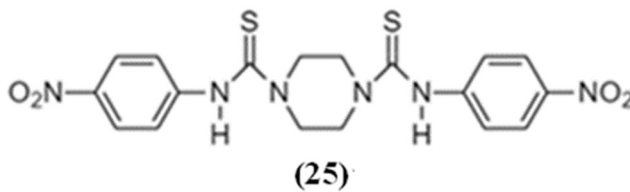


Şekil 4.5. Bileşik (24)'ün açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 13) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3367 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimi ise 1647 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki nitro gruplarına ait -NO_2 gerilme pikleri 1496 ve 1325 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşik (24)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (EK 14) görüleceği gibi, amit grubunun NH protonuna ait sinyal $9,27\text{ ppm}$ 'de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise $8,18\text{-}8,14\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili, $7,71\text{-}7,69\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili pikler olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasının alifatik $\text{-CH}_2\text{-}$ protonları $3,52\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (EK 15) C=O grubuna ait sinyal $154,59\text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 6 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.1.6. Bileşik (25)'in Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Bileşik (25), 4-nitrofenilizotiyosiyanat ile piperazin'in THF çözücü ortamındaki reaksiyonundan % 94,78 verimle sentezlendi (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Bileşik (25)'in açık yapısı

Bileşiğin FT-IR spektrumunda (EK 16) üre gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3184 cm^{-1} 'de, N-C=S gerilme titreşimi ise 1294 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki nitro gruplarına ait gerilme titreşimlerinin pikleri 1500 ve 1337 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşik (25)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan (EK 17) görüleceği gibi, tiyoüre grubunun NH protonuna ait sinyal $9,82\text{ ppm}$ de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin aromatik halka protonları ise $8,15\text{-}8,13\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili, $7,62\text{-}7,60\text{ ppm}$ 'de (2H'lık) ikili pikler olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasının alifatik $\text{-CH}_2\text{-}$ protonları $4,04\text{ ppm}$ 'de

(2H'lık) tekli sinyal olarak gözlenmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda (EK 18) $\text{C}=\text{S}$ grubuna ait sinyal 181,15 ppm'de gözlenmiştir. Spektrumda gözlenen 6 karbon sinyali bileşiğin yapısını desteklemektedir.

4.2. İyon Algılayıcılarla Anyonların Etkileşimi

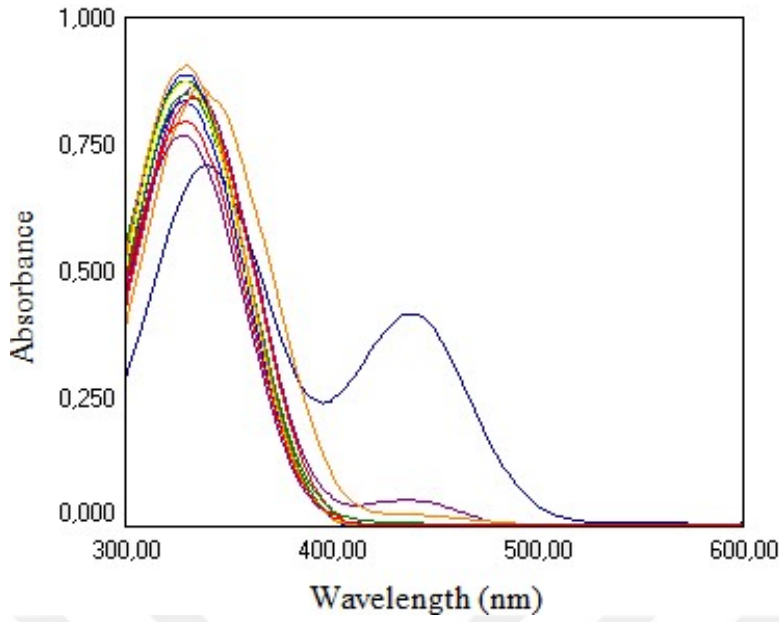
4.2.1. Bileşik (20)'nin Anyonlar İle Etkileşimi

Bileşik (20)'nin seçicilik denemeleri için asetonitril (2,00 mL) bulunan viallere son konsantrasyon 10 μM olacak şekilde stok (20) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu 100 μM olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , AcO^-) eklendi. Görsel olarak CN^- , F^- ve AcO^- anyonu bulunan viallerde renk değişimi gözlemlendi. (20)'nin CN^- anyonuna yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü görüldü. F^- ve AcO^- anyonlarının bulunduğu viallerde de çok az oranda renk değişimi gözlemlendi (Şekil 4.7). Diğer anyonların bulunduğu çözeltielerde ise renk değişimi gözlenmedi.



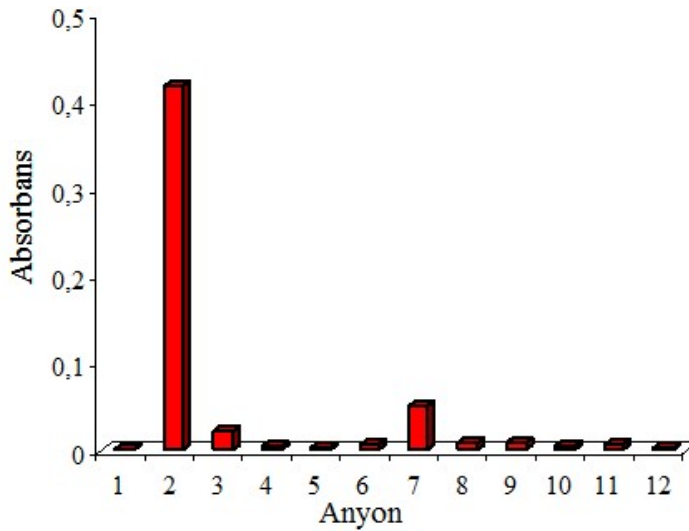
Şekil 4.7. Asetonitril çözücü ortamında (20) (10 μM)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekv.) gün ışığındaki görünüşleri

Görsel seçiciliği desteklemek amacıyla spektrofotometrik seçicilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.8'de verilen spektrumlardan da görülebileceği gibi yalnızca CN^- iyonu varlığında bileşik (20)'nin spektrumunda dikkate değer bir değişim olmuştur. CN^- iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 438 \text{ nm}$ 'de yeni bir pikin oluştuğu gözlemlendi.



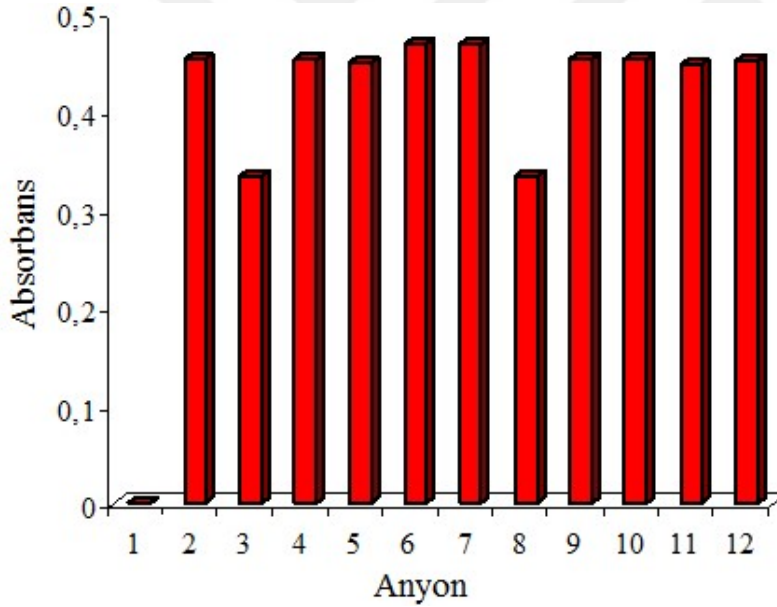
Şekil 4.8. Asetonitril çözücü ortamında (20) ($10 \mu\text{M}$)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Ayrıca farklı anyonların varlığında $\lambda = 438 \text{ nm}$ 'de ki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.9'da grafiğe geçirildi. Grafikten de görüleceği gibi üç farklı anyon varlığında $\lambda = 438 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- için bu değişim dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik (20)'nin asetonitril çözücü ortamında CN^- anyonuna karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.9. Asetonitril çözücü ortamında (20) ($10 \mu\text{M}$)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 438 \text{ nm}$ dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği. (1: (20), 2: (20)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)

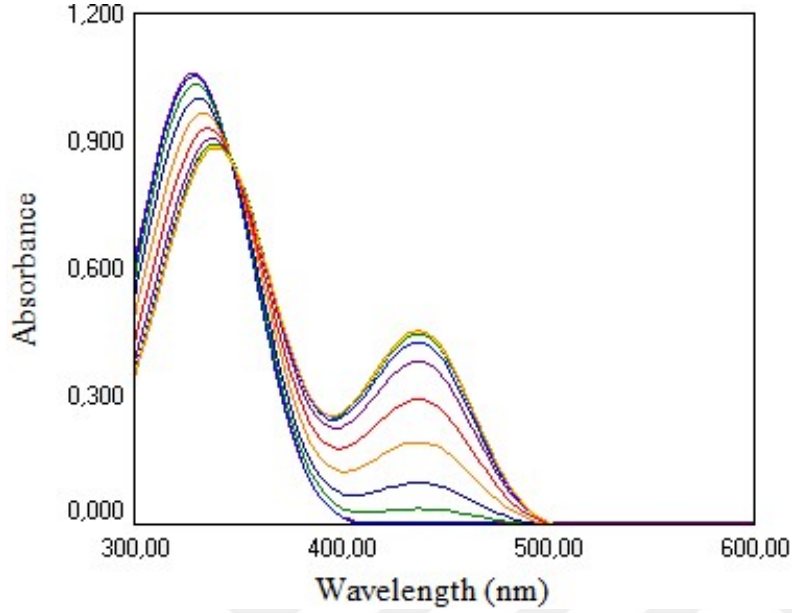
Bileşik (20)'nin, CN^- anyonlarına gösterdiği seçiciliğin diğer anyonların varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (20) ve CN^- anyonu içeren viyallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların CN^- varlığında bileşik (20)'nin $\lambda = 438$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.10'dan görüleceği gibi bileşik (20)'nin CN^- anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine F^- ve HSO_4^- iyonlarının küçük bir etkisi olduğu belirlendi. Anyonların pK_a değerlerinde seçicilikte etkili olduğu bilinmektedir. pK_a değeri asitlik değerine yakın olan HSO_4^- iyonu ilave edilince, CN^- iyonu algılayıcı bileşik yerine bu anyonun protonu ile etkileşime geçmektedir. Bu etkileşim sonucunda seçicilik azaldığı için absorpsiyon şiddeti düşmektedir. Aynı şekilde ortama etkileşim gücü yüksek olan F^- iyonu ilave edilince ise, CN^- iyonlarının seçiciliğe etkisinin azalması sonucunda absorpsiyon değerinin düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.10. Asetonitril çözücü ortamında (20)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 438$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (20), 2: (20)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: CH_3COO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)

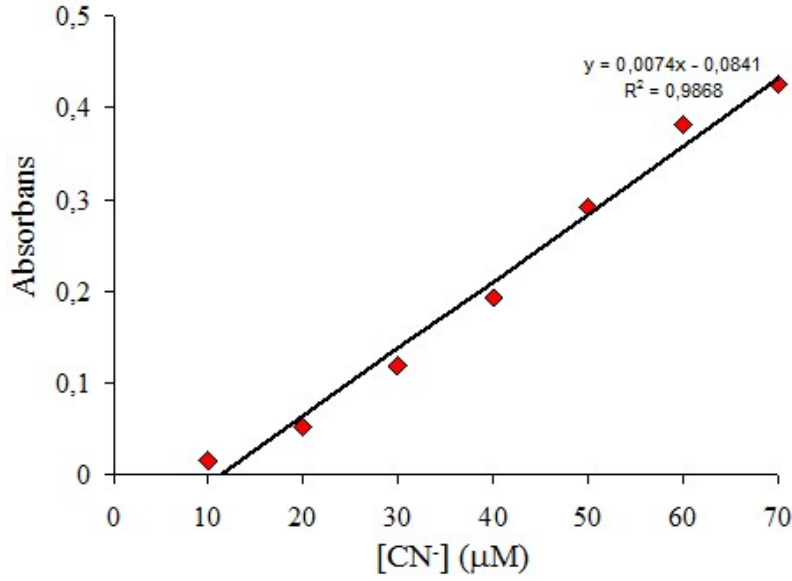
Görsel ve spektrofotometrik seçicilik çalışmaları sonucunda da (20)'nin CN^- anyonuna seçimli olduğu belirlendikten sonra, anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinin incelenmesinde anyon titrasyonu önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla (20)'nin (10 μM) asetonitril ortamındaki çözeltisine farklı

konsantrasyonlarda CN^- iyonu (0-100 μM) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi artan CN^- anyonu konsantrasyonu ile $\lambda = 438 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.



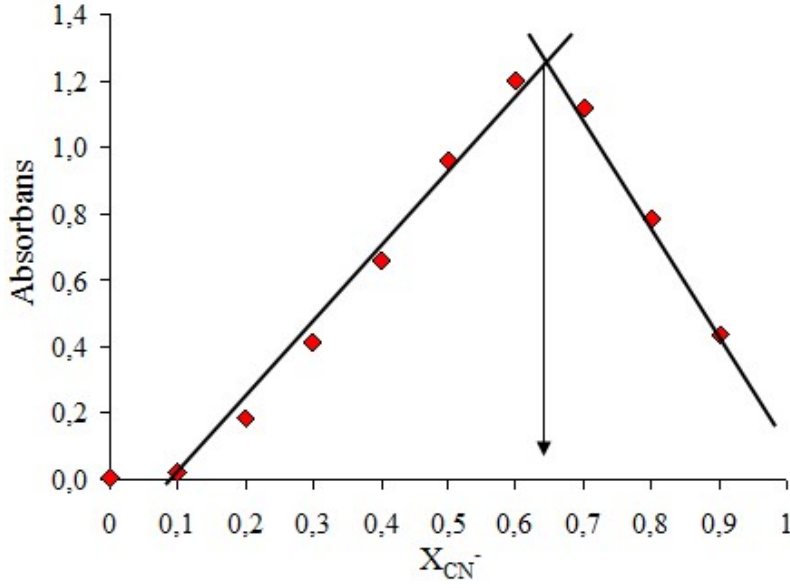
Şekil 4.11. Asetonitril çözücü ortamında (20)'nin (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

CN^- iyonlarının artan konsantrasyonları (0-100 μM) için $\lambda = 438 \text{ nm}$ dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri CN^- iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.12). Elde edilen grafik incelendiğinde CN^- konsantrasyonunun artışıyla, absorpsiyon şiddetindeki değişimin 10-70 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



Şekil 4.12. (20)'nin (10 μM) çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 438$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

Bileşik (20) ile CN⁻ iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (20) ve CN⁻ anyonunu farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide 100 μM olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda = 438$ nm'deki absorpsiyon şiddetleri CN⁻ anyonunun mol kesrine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.13'de verilen Job's grafiği elde edildi. Grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran 0,66'dır. Buna göre bileşik (20)-CN⁻ konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:2 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13. (20) ile CN^- iyonlarının stokiyoimetrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

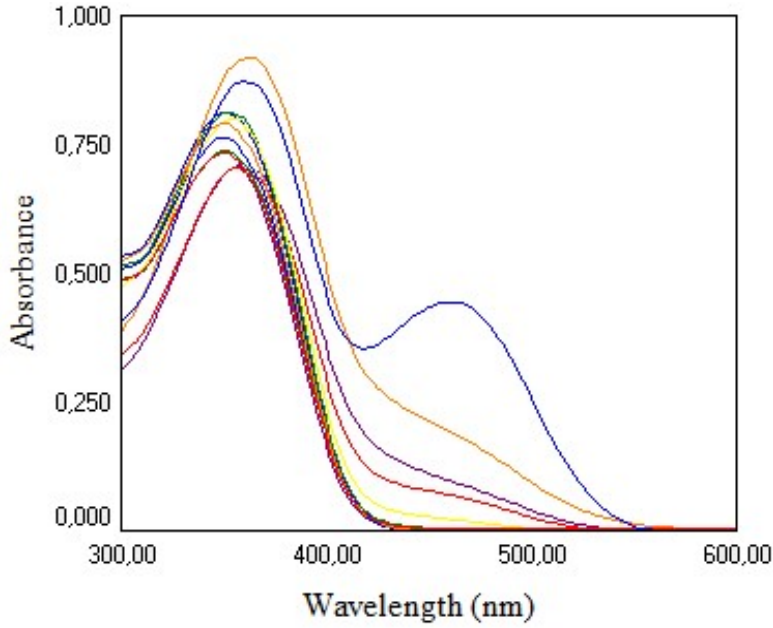
4.2.2. Bileşik (21)'in Anyonlar İle Etkileşimi

Bileşik (21)'in seçicilik denemeleri için asetonitril (2,00 mL) bulunan viallere son konsantrasyon 10 μM olacak şekilde stok (21) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu 100 μM olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, AcO^-) eklendi. Görsel olarak CN^- , F^- , AcO^- ve $H_2PO_4^-$ anyonu bulunan viallerde renk değişimi gözlemlendi. (21)'in CN^- ve F^- anyonlarına yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu, çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü görüldü. Bunlardan daha az renk değişimi AcO^- anyonlarının bulunduğu vialde ve çok az oranda renk değişimide $H_2PO_4^-$ anyonlarının bulunduğu çözelti ortamında gerçekleşti (Şekil 4.14). Diğer anyonların bulunduğu çözeltielerde ise renk değişimi gözlenmedi.



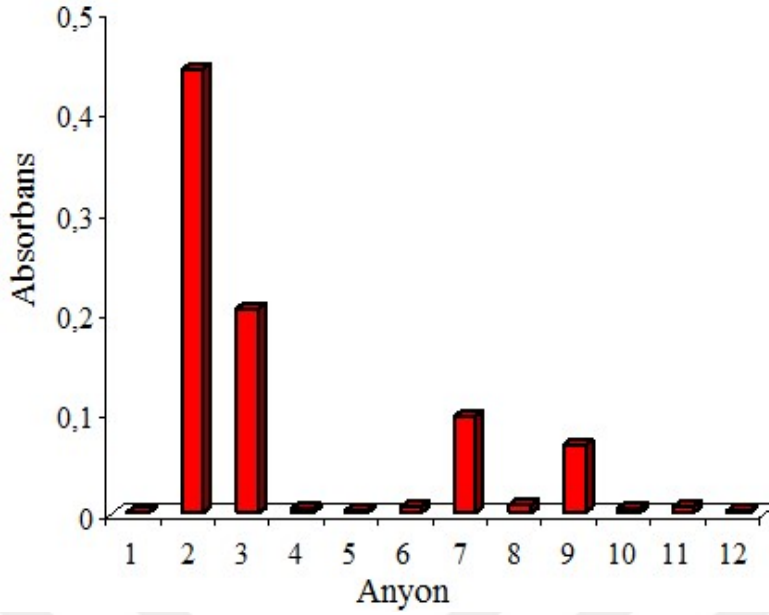
Şekil 4.14. Asetonitril çözücü ortamında (21) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri

Görsel seçimliliği desteklemek amacıyla, spektrofotometrik seçimlilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.15’de verilen spektrumlardan da görüleceği gibi yalnızca CN^- iyonu varlığında bileşik **(21)**’in spektrumunda dikkate değer bir değişim gözlemlendi. CN^- iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 465 \text{ nm}$ ’de yeni bir pikin oluştuğu belirlendi.



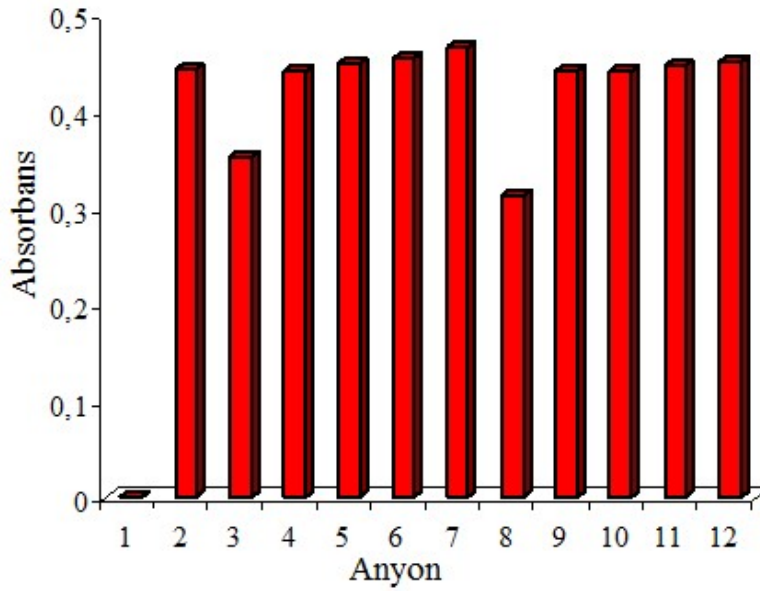
Şekil 4.15. Asetonitril çözücü ortamında **(21)** ($10 \mu\text{M}$)’in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Ayrıca farklı anyonların varlığında $\lambda = 465 \text{ nm}$ ’deki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.16’da grafiğe geçirildi. Grafikten de görüleceği gibi dört farklı anyon varlığında $\lambda = 465 \text{ nm}$ ’deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- için bu değişim dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik **(21)**’in asetonitril çözücü ortamında CN^- anyonuna karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



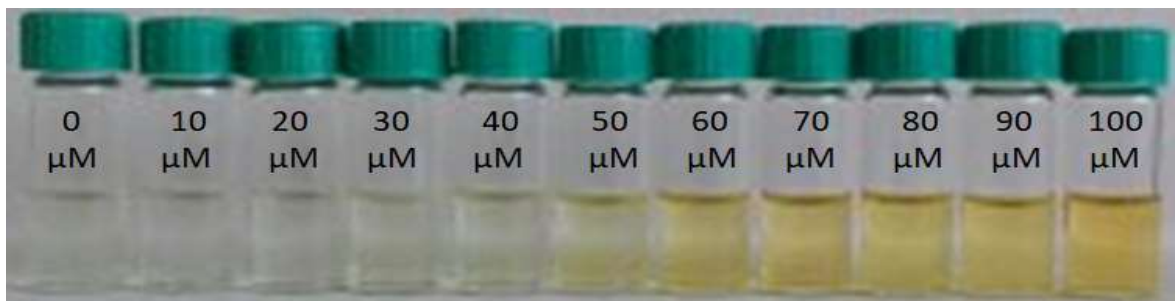
Şekil 4.16. Asetonitril çözücü ortamında (21) (10 μ M)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 465$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği. (1: (21), 2: (21)-CN, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: AcO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

Bileşik (21)'in, CN⁻ anyonlarına gösterdiği seçiciliğin diğer anyonlar varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (21) ve CN⁻ anyonu içeren viyallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların CN⁻ varlığında bileşik (21)'in $\lambda = 465$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.17'den görüleceği gibi bileşik (21)'in CN⁻ anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine F⁻ ve HSO₄⁻ iyonlarının küçük bir etkisi olduğu belirlendi. Anyonların pK_a değerlerinde seçicilikte etkili olduğu bilinmektedir. pK_a değeri asitlik değerine yakın olan HSO₄⁻ iyonu ilave edilince, CN⁻ iyonu, algılayıcı bileşik yerine bu anyonun protonu ile etkileşime geçmektedir. Bu etkileşim sonucunda seçicilik azaldığı için absorpsiyon şiddeti düşmektedir. Aynı şekilde ortama etkileşim gücü yüksek olan F⁻ iyonu ilave edilince ise, CN⁻ iyonlarının seçiciliğe etkisinin azalması sonucunda absorbans değerinin düştüğü gözlenmektedir.

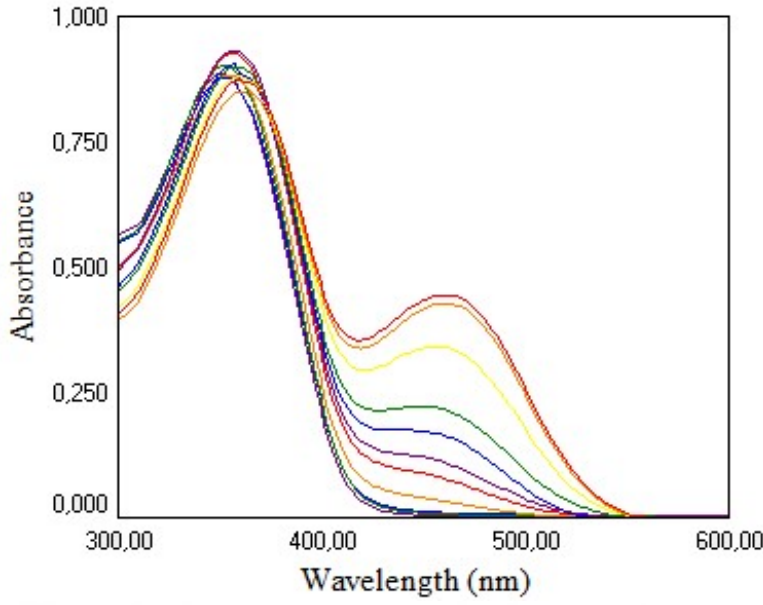


Şekil 4.17. Asetonitril çözücü ortamında (21)-CN⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 465$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (21), 2: (21)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

CN⁻ anyonlarının algılayıcı bileşik (21)'in yapısında ki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da ortamın renk değişimi gözlenmektedir (Şekil 4.18). Görsel ve spektrofotometrik seçicilik çalışmaları sonucunda (21)'in CN⁻ anyonuna seçimli olduğu belirlendikten sonra anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinin incelenmesinde anyon titrasyonu önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla bileşik (21)'in (10 μ M) asetonitril ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-100 μ M) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi artan CN⁻ anyonu konsantrasyonuyla $\lambda = 465$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.

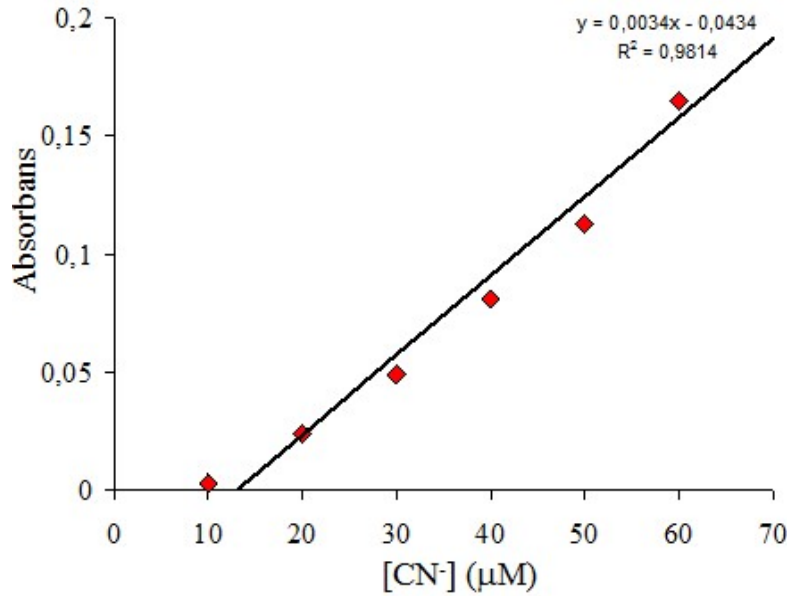


Şekil 4.18. (21) (10 μ M)'in asetonitrildeki çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μ M) gün ışığındaki görünümü



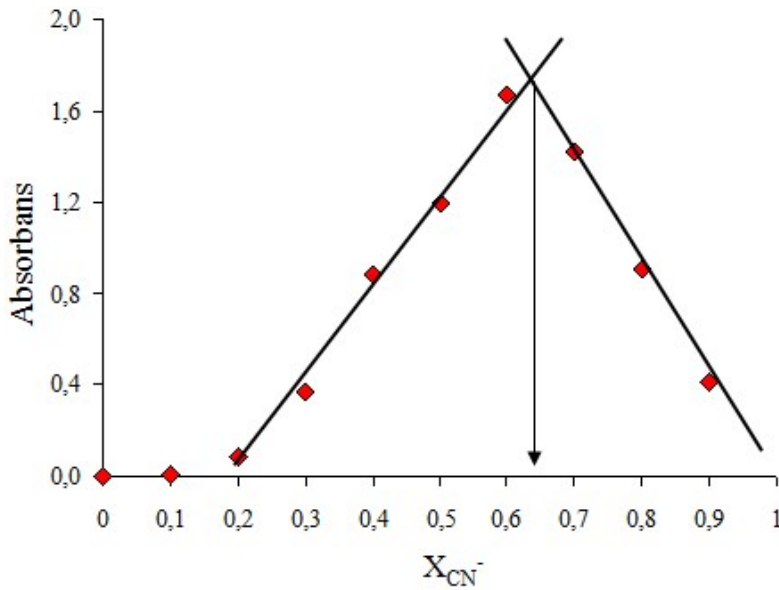
Şekil 4.19. Asetonitril çözücü ortamında (21)'in (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

CN^- iyonlarının artan konsantrasyonları (0-100 μM) için $\lambda = 465$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri CN^- iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.20). Elde edilen grafik incelendiğinde CN^- konsantrasyon artışıyla, absorpsiyon şiddetindeki değişimin 10-60 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



Şekil 4.20. (21)'in (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 465$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

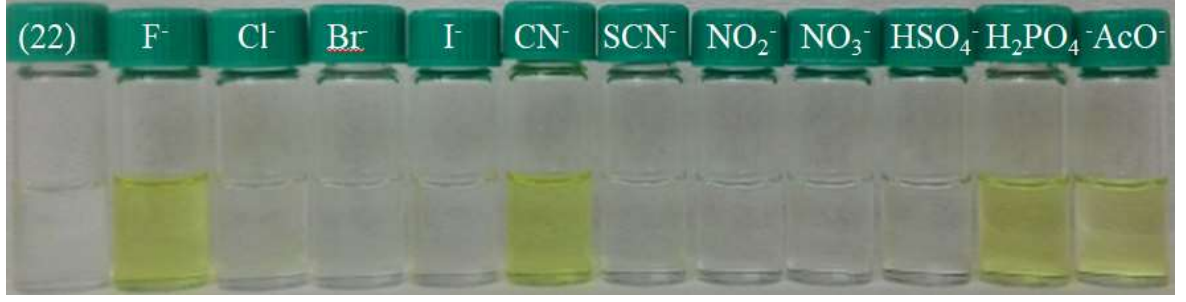
Bileşik (21) ile CN^- iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (21) ve CN^- anyonunu farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide $100 \mu\text{M}$ olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda = 465 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri CN^- anyonunun mol kesrine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.21'de verilen Job's grafiği elde edildi. Grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran 0,66'dır. Buna göre bileşik (21) CN^- konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:2 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.21. (21) ile CN^- iyonlarının stokiyometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

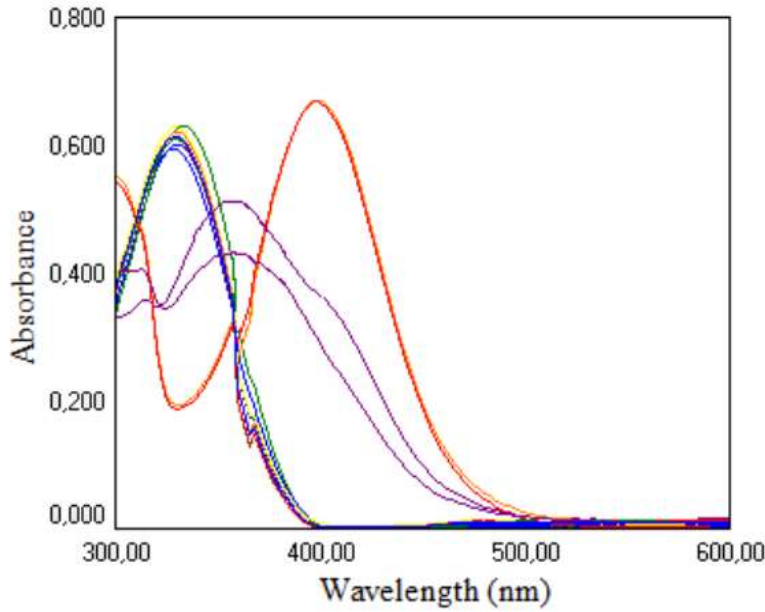
4.2.3. Bileşik (22)'nin Anyonlar İle Etkileşimi

Bileşik (22)'nin seçicilik denemeleri için asetonitril (2,00 mL) bulunan viallere son konsantrasyon $10 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok (22) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu $100 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , AcO^-) eklendi. Görsel olarak CN^- , F^- , AcO^- ve H_2PO_4^- anyonu bulunan viallerde renk değişimi gözlemlendi. (22)'nin CN^- ve F^- anyonlarına yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü görüldü. Bunlardan daha az renk değişimi H_2PO_4^- anyonlarının bulunduğu vialde ve çok az oranda renk değişiminde AcO^- anyonlarının bulunduğu çözelti ortamında gerçekleşti (Şekil 4.22). Diğer anyonların bulunduğu çözeltilerde ise renk değişimi gözlenmedi.



Şekil 4.22. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μ M)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri

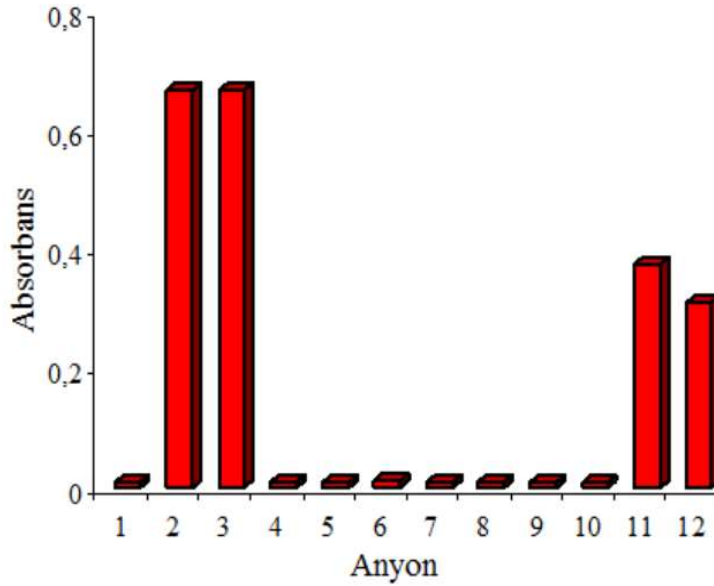
Görsel seçiciliği desteklemek amacıyla spektrofotometrik seçicilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.23'de verilen spektrumlardan da görülebileceği gibi CN^- ve F^- iyonları varlığında bileşik (22)'nin spektrumunda dikkate değer bir değişim olmuştur. CN^- iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 398 \text{ nm}$ 'de ve F^- anyonlarına ait pik de $\lambda = 398 \text{ nm}$ 'de gözlemlendi.



Şekil 4.23. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μ M)'nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

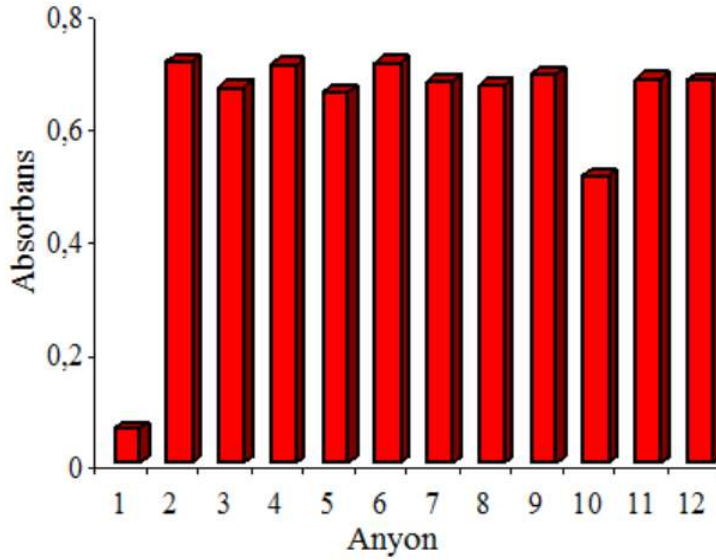
Ayrıca farklı anyonların varlığında $\lambda = 398 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.24'de grafiğe geçirildi. Şekilden de görüleceği gibi dört farklı anyon varlığında $\lambda = 398 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- ve F^- anyonları için bu değişimler dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik (22)'nin asetonitril

çözücü ortamında CN^- ve F^- anyonlarına karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



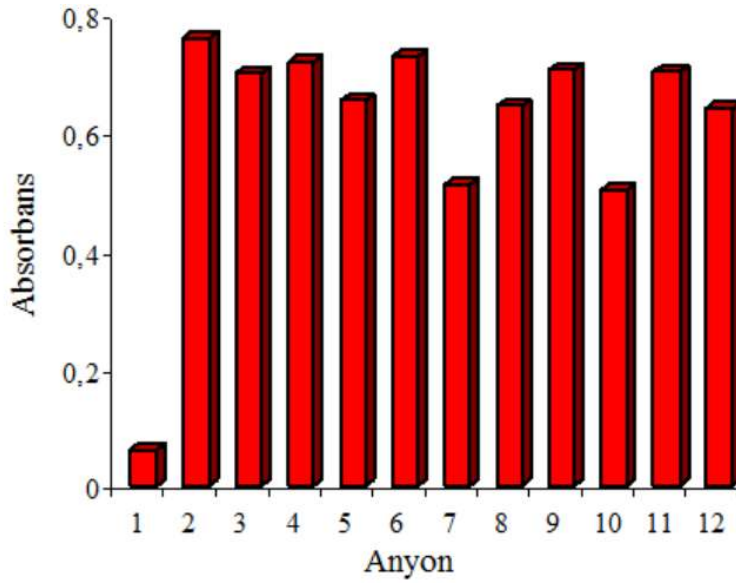
Şekil 4. 24. Asetonitril çözücü ortamında (22) (10 μM)’nin farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (22), 2: (22)- F^- , 3: CN^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-)

Bileşik (22)’nin, CN^- ve F^- anyonlarına gösterdiği seçimliliğin diğer anyonlar varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (22) ve CN^- anyonu içeren viallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların bileşik (22)’nin $\lambda = 398$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.25’den görüleceği gibi bileşik (22)’nin CN^- anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine HSO_4^- iyonlarının küçük bir etkisi olduğu belirlendi. Anyonların pK_a değerlerinde seçimlilikte etkili olduğu bilinmektedir. pK_a değeri asitlik değerine yakın olan HSO_4^- iyonu ilave edilince, CN^- iyonu algılayıcı bileşik yerine bu anyonun protonu ile etkileşime geçmektedir. Bu etkileşim sonucunda seçimlilik azaldığı için absorpsiyon şiddeti düşmektedir.



Şekil 4.25. Asetonitril çözücü ortamında (22)-CN⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (22), 2: (22)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: SCN⁻, 8: NO₂⁻, 9: NO₃⁻, 10: HSO₄⁻, 11: H₂PO₄⁻, 12: AcO⁻)

Bileşik (22)'nin F⁻ anyonlarına gösterdiği seçiciliğin diğer anyonlar varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (22) ve F⁻ anyonu içeren viallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların F⁻ varlığında bileşik (22)'nin $\lambda = 398$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.26'da görülebileceği gibi bileşik (22)'nin F⁻ anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine SCN⁻ ve HSO₄⁻ iyonlarının küçük bir etkisi olduğu belirlendi. Anyonların pK_a değerlerinin seçicilikte etkili olduğu bilinmektedir. pK_a değeri asitlik değerine yakın olan HSO₄⁻ iyonları ilave edilince, F⁻ iyonları algılayıcı bileşik yerine HSO₄⁻ iyonlarının asidik protonlarıyla etkileşime geçmektedir. Bu etkileşim sonucunda seçicilik azaldığı için absorpsiyon şiddeti düşmektedir. Ayrıca Br⁻, NO₂⁻ ve AcO⁻ iyonlarında seçiciliğe etki ettiği gözlenmiştir. Bu anyonlarda F⁻ iyonunun seçiciliğini azalttıkları için absorbans değerinin düştüğü gözlenmektedir.

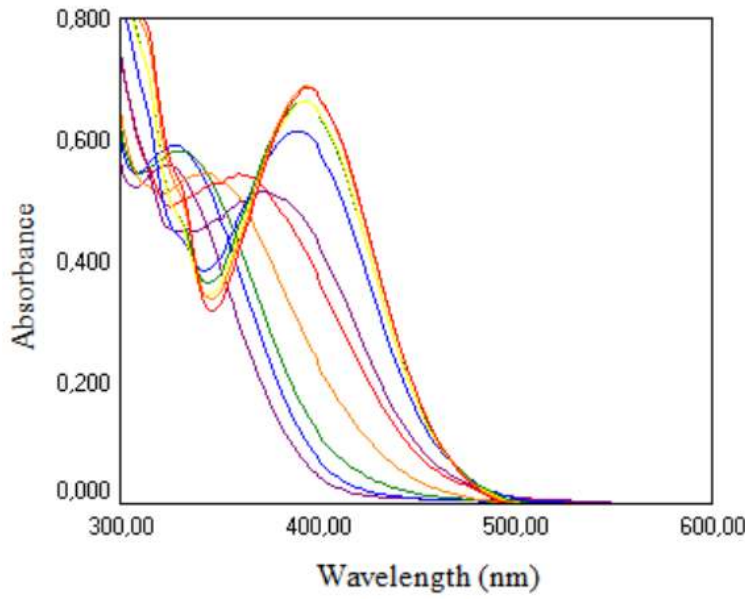


Şekil 4.26. Asetonitril çözücü ortamında (22)-F⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 398$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (22), 2: (22)-F⁻, 3: CN⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: SCN⁻, 8: NO₂⁻, 9: NO₃⁻, 10: HSO₄⁻, 11: H₂PO₄⁻, 12: AcO⁻)

CN⁻ anyonlarının algılayıcı bileşik **(22)**'nin yapısındaki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da ortamın renginin değiştiği gözlenmektedir (Şekil 4.27). Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik çalışmaları sonucunda **(22)**'nin CN⁻ ve F⁻ anyonlarına seçimlilik göstermesi sonucu, anyon titrasyonu denemeleri gerçekleştirildi. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinde anyon titrasyonu önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla bileşik **(22)**'nin (10 μ M) asetonitril ortamındaki çözeltisine, farklı konsantrasyonlarda CN⁻ anyonu (0-100 μ M) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.28'den görüldüğü gibi, artan CN⁻ anyonu konsantrasyonu ile $\lambda = 398$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.

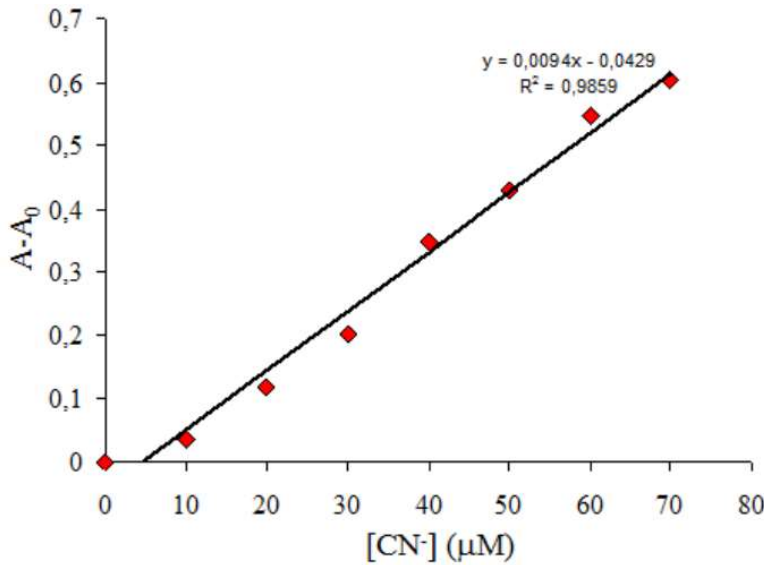


Şekil 4.27. (22) (10 μ M)'nin asetonitrildeki çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μ M) gün ışığındaki görünümü



Şekil 4.28. Asetonitril çözücü ortamında (22)'nin (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

CN^- iyonlarının artan konsantrasyonları (0-100 μM) için $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri CN^- iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.29). Elde edilen grafik incelendiğinde CN^- konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-70 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



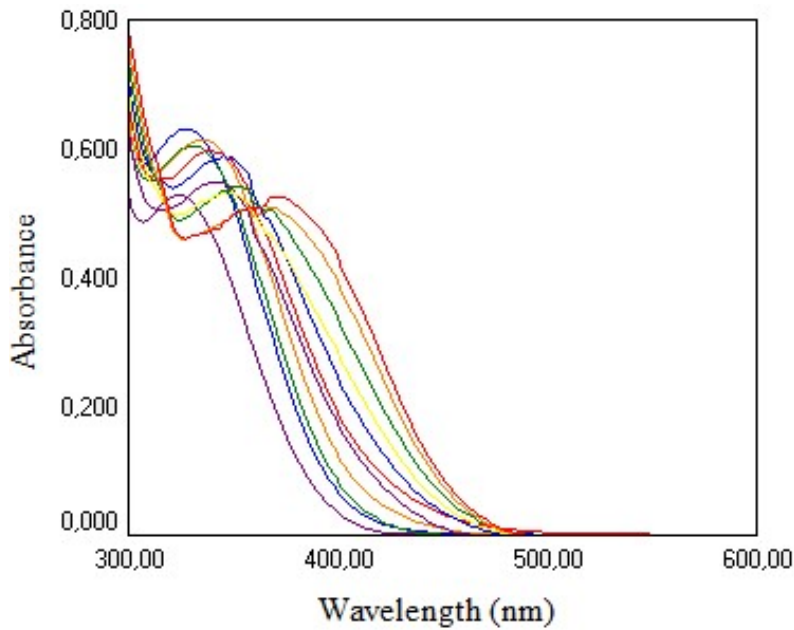
Şekil 4.29. (22)'nin (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 398 \text{ nm}$ dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

F⁻ anyonlarının algılayıcı bileşik **(22)**'nin yapısında ki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da ortamın renk değişimi gözlenmektedir (Şekil 4.30).



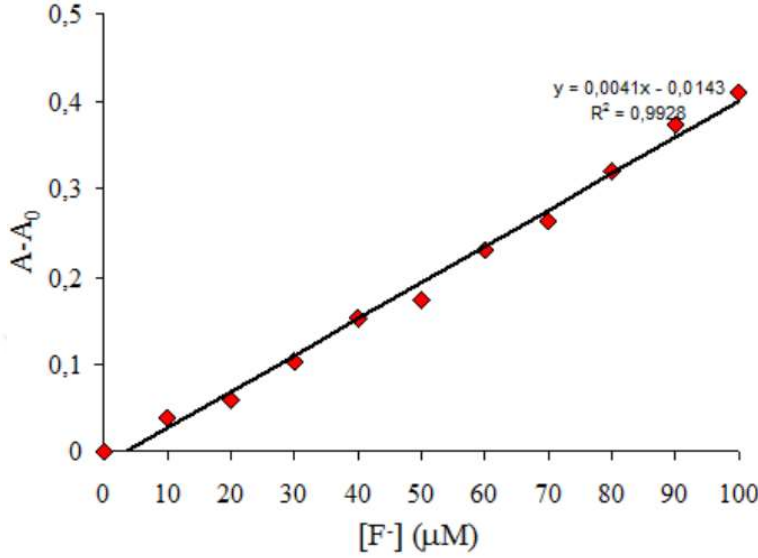
Şekil 4.30. **(22)** (10 µM)'nin asetonitrildeki çözeltisinin F⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 µM) gün ışığındaki görünümü

Görsel ve spektrofotometrik seçicilik çalışmaları sonucunda **(22)**'nin F⁻ anyonuna seçimli olduğu belirlendikten sonra anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinde anyon titrasyonu önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla bileşik **(22)**'nin (10 µM) asetonitril ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda F⁻ iyonu (0-100 µM) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.31'den görüldüğü gibi artan F⁻ anyonu konsantrasyonu ile $\lambda=398$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.



Şekil 4.31. Asetonitril çözücü ortamında **(22)**'nin (10 µM) artan konsantrasyonlarda F⁻ anyonu varlığında (0-100 µM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

F⁻ iyonlarının artan konsantrasyonları (0-100 µM) için $\lambda=398$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri, F⁻ iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.32). Elde edilen grafik incelendiğinde F⁻ konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-100 µM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.

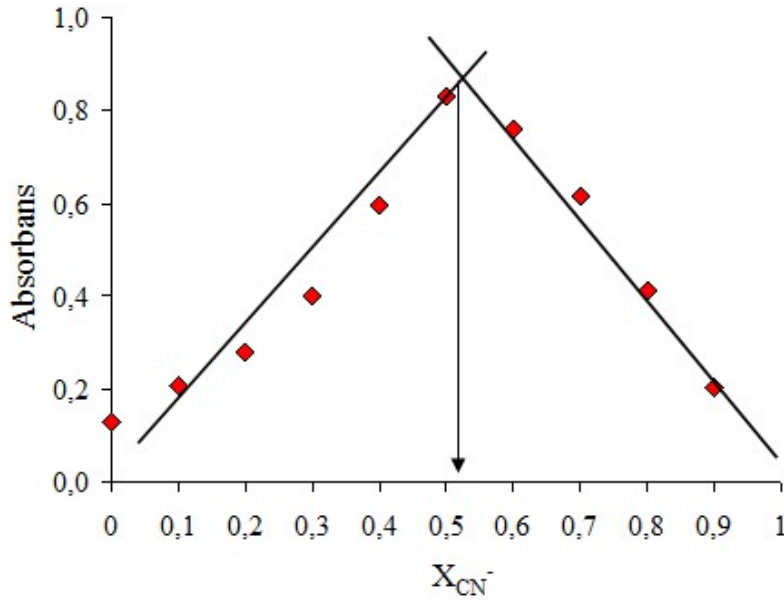


Şekil 4.32. (22)'nin (10 µM) çözeltisinin F⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda=398$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

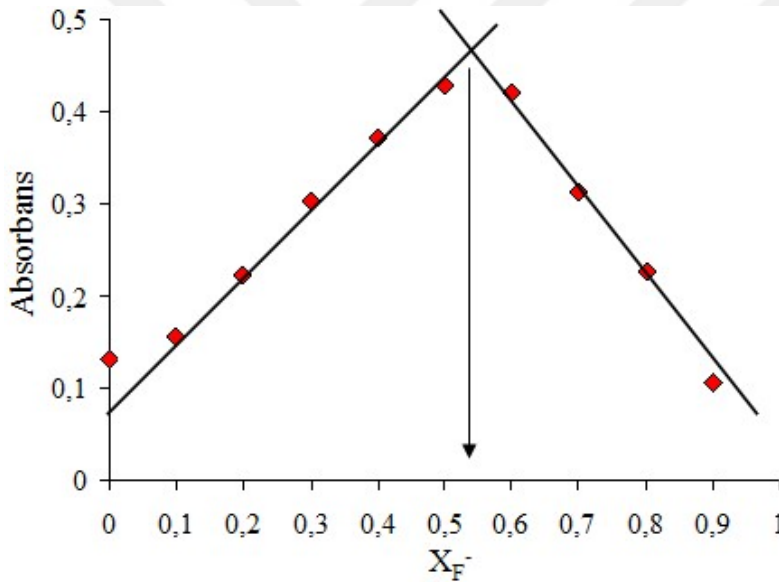
Bileşik (22) ile CN⁻/F⁻ iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (22) ve CN⁻/F⁻ anyonlarını farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide 100 µM olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda=398$ nm'deki absorpsiyon şiddetleri CN⁻/F⁻ anyonlarının mol kesirlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilen Job's grafikleri çizildi.

CN⁻ anyonları için çizilen Şekil 4.33'deki grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran yaklaşık 0,5 dir. Buna göre bileşik (22)-CN⁻ konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:1 olduğu söylenebilir.

F⁻ anyonları için çizilen Şekil 4.34'deki grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran yaklaşık olarak 0,5 dir. Buna göre bileşik (22)-F⁻ konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:1 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.33. (22) ile CN^- iyonlarının stokiyoimetrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

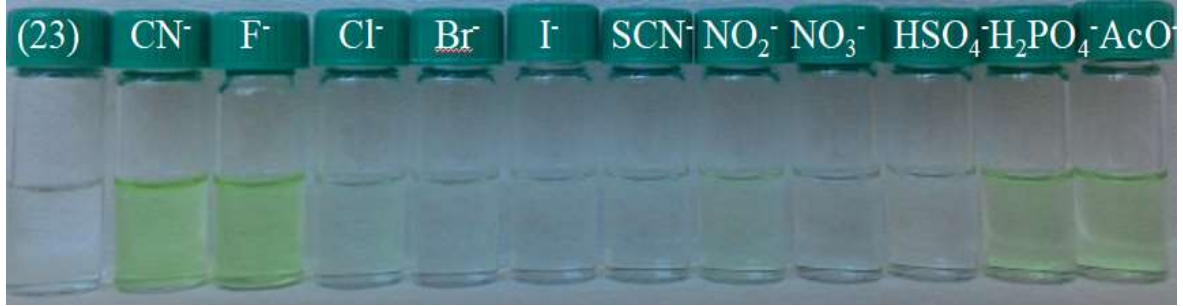


Şekil 4.34. (22) ile F^- iyonlarının stokiyoimetrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

4.2.4. Bileşik (23)'ün Anyonlar İle Etkileşimi

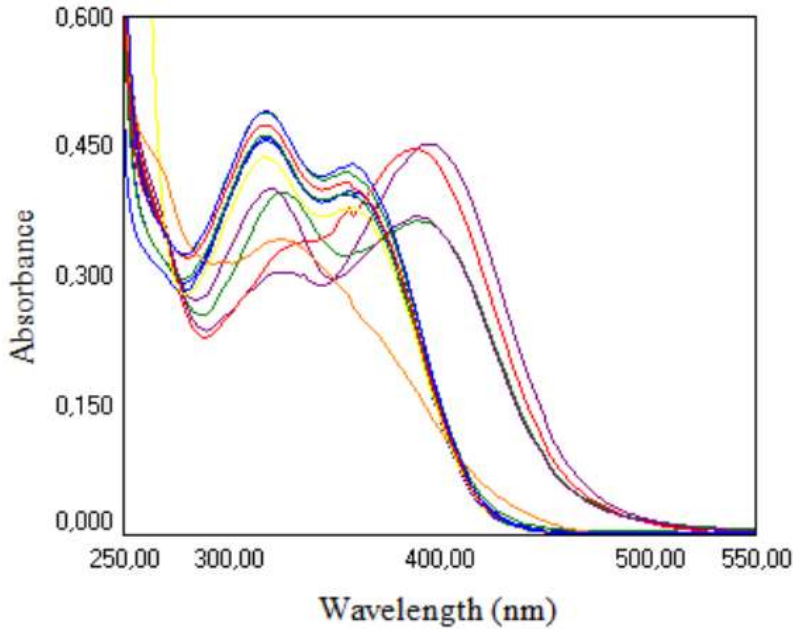
Bileşik (23)'ün seçicilik denemeleri için asetonitril (2,00 mL) bulunan viallere son konsantrasyon 10 μM olacak şekilde stok (22) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu 100 μM olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, AcO^-) eklendi. Görsel olarak CN^- , F^- , AcO^- ve $H_2PO_4^-$ anyonu bulunan viallerde renk değişimi gözlemlendi. (23)'ün CN^- ve F^- anyonlarına yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü görüldü. Bunlardan daha az renk değişimi $H_2PO_4^-$ ve AcO^- anyonlarının bulunduğu çözelti

ortamlarında gerçekleşti (Şekil 4.35). Diğer anyonların bulunduğu çözeltilerde ise renk değişimi gözlenmedi.



Şekil 4.35. Asetonitril çözücü ortamında (23) (10µM)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri

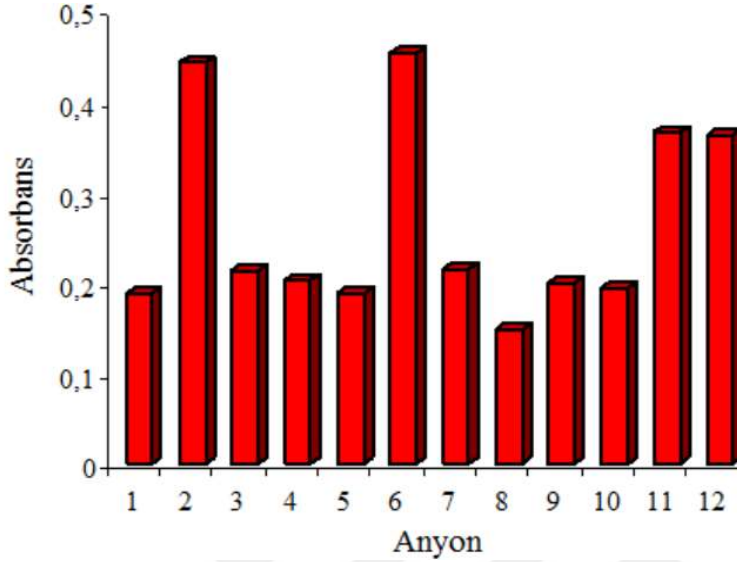
Görsel seçiciliği desteklemek amacıyla spektrofotometrik seçicilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.36'da verilen spektrumlardan da görülebileceği gibi CN⁻ ve F⁻ iyonları varlığında bileşik (23)'ün spektrumunda kayda değer değişim olmuştur. CN⁻ iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 396$ nm'de ve F⁻ iyonları varlığında da $\lambda = 388$ nm'de yeni piklerin oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 4.36. Asetonitril çözücü ortamında (23) (10 µM)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Ayrıca farklı anyonlar varlığında $\lambda = 396$ nm'deki absorpsiyon şiddetleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.37). Grafikten de görüleceği gibi dört farklı anyon varlığında $\lambda = 396$

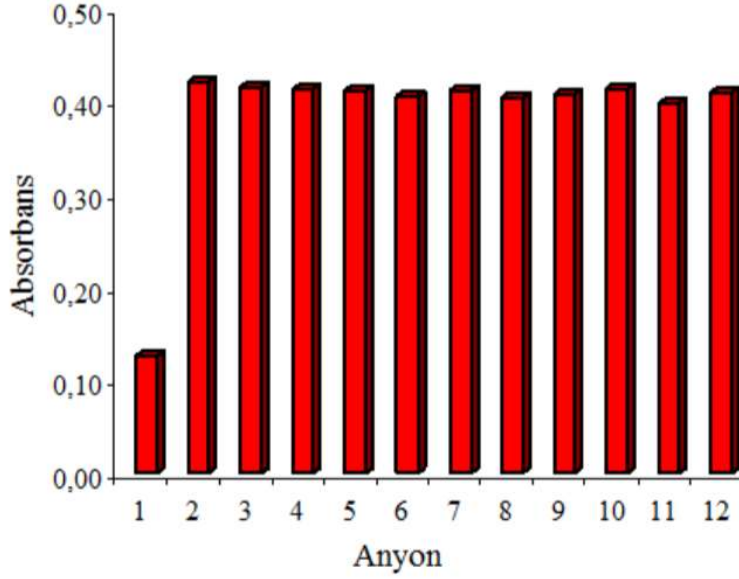
nm'deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- ve F^- anyonları için bu değişimler dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik (23)'ün asetonitril çözücü ortamında CN^- ve F^- anyonlarına karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



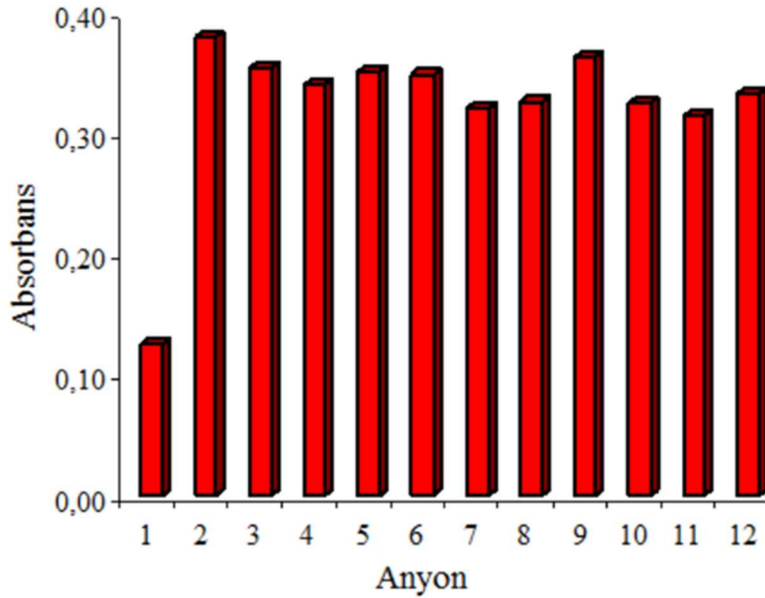
Şekil 4.37. Asetonitril çözücü ortamında (23) (10 μM)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 396$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (23), 2: (23)- F^- , 3: Cl^- , 4: Br^- , 5: I^- , 6: CN^- , 7: SCN^- , 8: NO_2^- , 9: NO_3^- , 10: HSO_4^- , 11: H_2PO_4^- , 12: AcO^-)

Bileşik (23)'ün, CN^- ve F^- anyonlarına gösterdiği seçimliliğin, diğer anyonların varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (23) ve CN^- anyonu içeren viallere, diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların CN^- varlığında bileşik (23)'ün $\lambda = 396$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.38'den görüleceği gibi bileşik (23)'ün CN^- anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine diğer anyonların etkisinin olmadığı belirlendi. Yarışmalı anyon deneyi F^- iyonları için de yapıldı. Asetonitril çözücü ortamındaki bileşik (23) ve F^- anyonu içeren viallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların F^- iyonları varlığında bileşik (23)'ün $\lambda = 388$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şeki 4.39'dan görüleceği gibi bileşik (23)'ün F^- anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine AcO^- , HSO_4^- , NO_3^- ve

NO_2^- iyonlarının etkileşimler sonucunda, absorpsiyon şiddetinin çok az düşmesine neden olsalar da, o anyonların F^- iyonları yanında seçimliliğe etkilerinin olmadığı belirlendi.



Şekil 4.38. Asetonitril çözücü ortamında (23)- CN^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 396$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (23), 2: (23)- CN^- , 3: F^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)

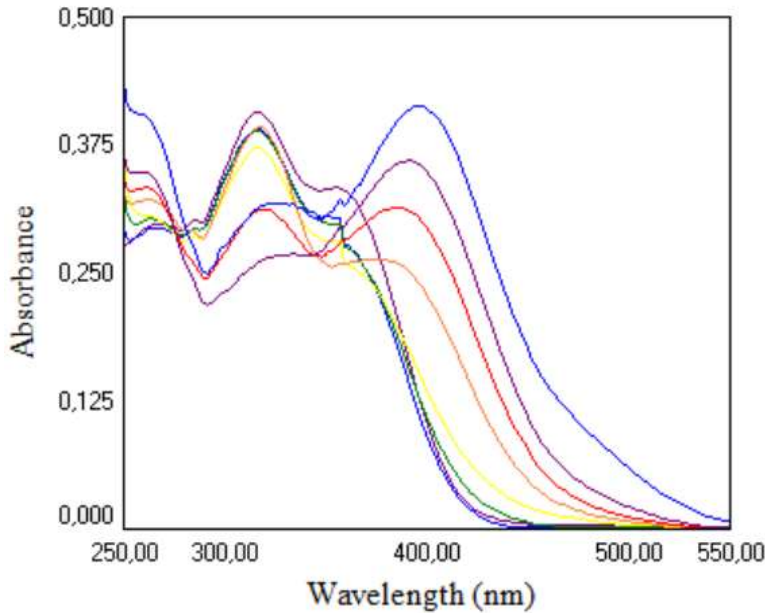


Şekil 4.39. Asetonitril çözücü ortamında (23)- F^- çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 388$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1:(23), 2:(23)- F^- , 3: CN^- , 4: Cl^- , 5: Br^- , 6: I^- , 7: AcO^- , 8: HSO_4^- , 9: H_2PO_4^- , 10: NO_3^- , 11: NO_2^- , 12: SCN^-)

CN⁻ anyonlarının algılayıcı bileşik **(23)**'ün yapısında ki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da ortamın renk değişimi gözlenmektedir (Şekil 4.40). Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik çalışmaları sonucunda **(23)**'ün CN⁻ ve F⁻ anyonlarına seçimli oldukları belirlendikten sonra anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bu amaçla bileşik **(23)**'ün (10 µM) asetonitril ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-100 µM) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi artan CN⁻ anyonu konsantrasyonuyla $\lambda = 396$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.



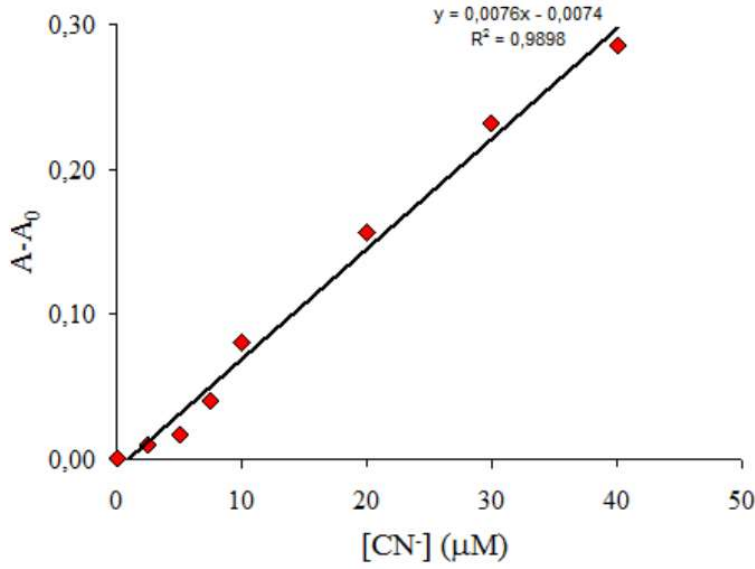
Şekil 4.40. (23) (10 µM)'ün asetonitrildeki çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 µM) gün ışığındaki görünümü



Şekil 4.41. Asetonitril çözücü ortamında (23)'ün (10 µM) artan konsantrasyonlarda CN⁻ anyonu varlığında (0-50 µM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

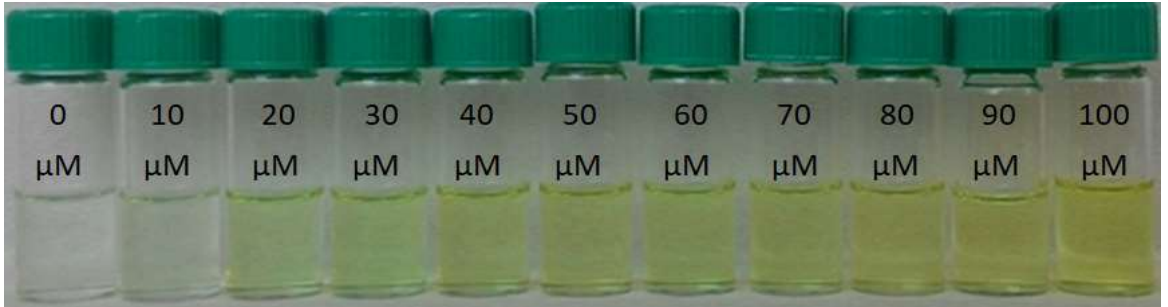
CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonları (0-50 µM) için $\lambda = 396$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri, CN⁻ iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi

(Şekil 4.42). Elde edilen grafik incelendiğinde, CN^- konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-40 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



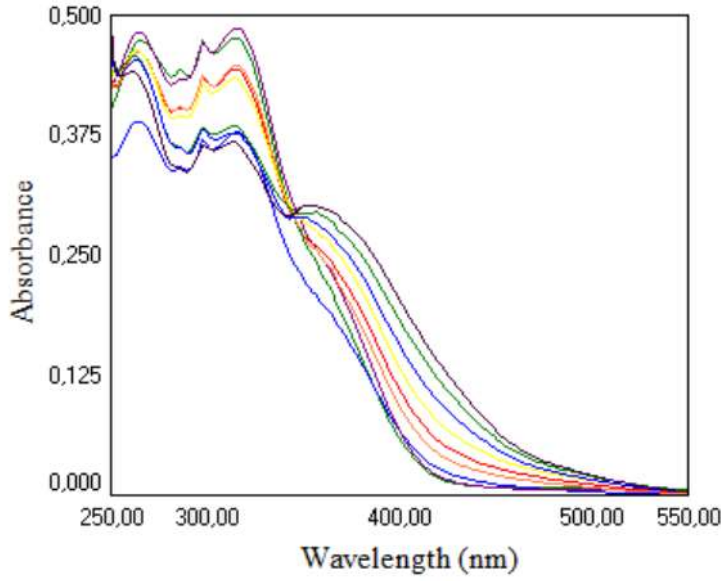
Şekil 4.42. (23)'ün (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 396 \text{ nm}$ dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

F^- anyonlarının algılayıcı bileşik (23)'ün yapısında ki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda da ortamın renk değişimi gözlenmektedir (Şekil 4.43).



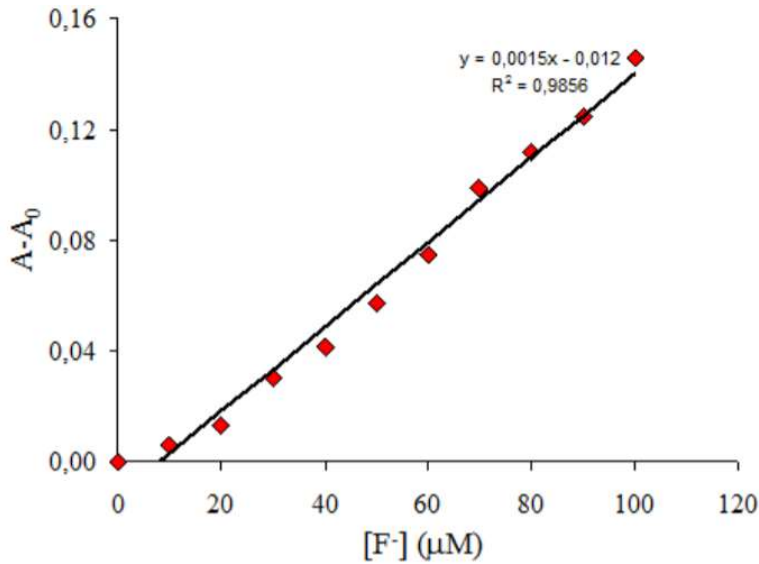
Şekil 4.43. (23) (10 μM)'ün asetonitrildeki çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μM) gün ışığındaki görünümü

F^- anyonları için de anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bileşik (23)'ün (10 μM) asetonitril ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda F^- anyonu (0-100 μM) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.44'de görüldüğü gibi artan F^- anyonu konsantrasyonu ile $\lambda = 388 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.



Şekil 4.44. Asetonitril çözücü ortamında (23)'ün (10 μM) artan konsantrasyonlarda F^- anyonu varlığında (0-100 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

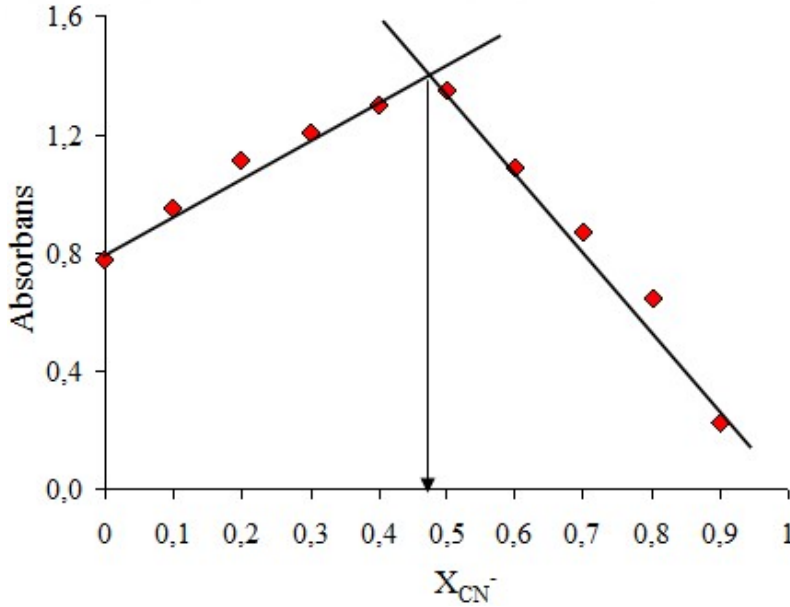
F^- iyonlarının artan konsantrasyonları (0-100 μM) için $\lambda=388$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri F^- iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.45). Elde edilen grafik incelendiğinde F^- konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-100 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



Şekil 4.45. (23)'ün (10 μM) çözeltisinin F^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda=388$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

Bileşik (23) ile CN^- iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla asetonitril çözücü ortamında bileşik (23) ve CN^- anyonunu farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide $100 \mu\text{M}$ olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda=396 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri CN^- anyonlarının mol kesrine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.46'da verilen Job's grafiği çizildi.

CN^- anyonları için çizilen Şekil 4.46'daki grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran yaklaşık olarak 0,5 dir. Buna göre bileşik (23)- CN^- konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:1 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.46. (23) ile CN^- iyonlarının stokiyometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

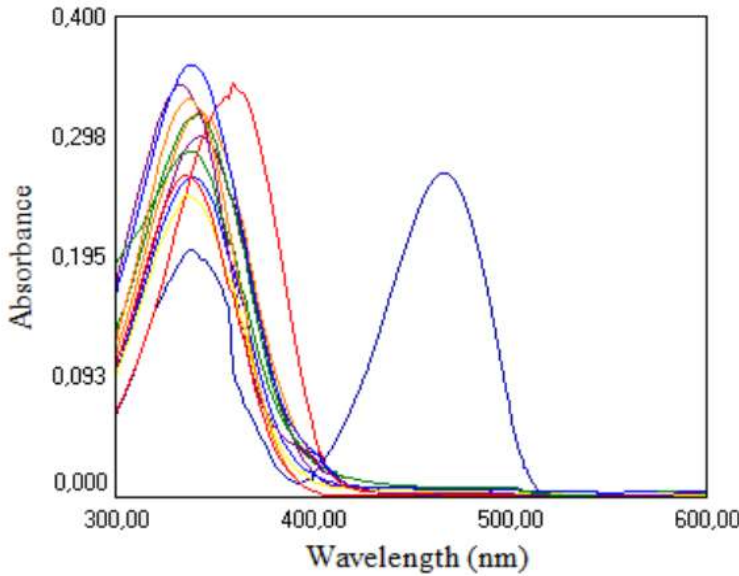
4.2.5. Bileşik (24)'ün Anyonlar İle Etkileşimi

Bileşik (24)'ün seçicilik denemeleri için THF (2,00 mL) bulunan viallere son konsantrasyon $10 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok (24) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu $100 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , AcO^-) eklendi. Görsel olarak CN^- anyonu bulunan vialde renk değişimi gözlemlendi. (24)'ün CN^- anyonlarına yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu, çözelti renginin renksizden sarıya döndüğü görüldü (Şekil 4.47). Diğer anyonların bulunduğu çözeltilerde ise renk değişimi gözlenmedi.



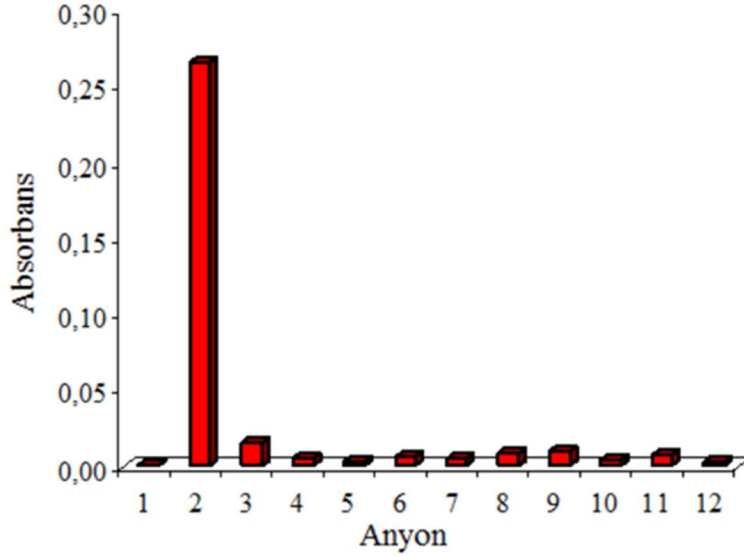
Şekil 4.47. THF çözücü ortamında (24) (10 μM)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri

Görsel seçimliliği desteklemek amacıyla spektrofotometrik seçimlilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.48'de verilen spektrumlardan da görülebileceği gibi yalnızca CN^- iyonu varlığında bileşik (24)'ün spektrumunda dikkate değer bir değişim olduğu belirlendi. CN^- iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 468 \text{ nm}$ 'de yeni bir pikin oluştuğu gözlemlendi.



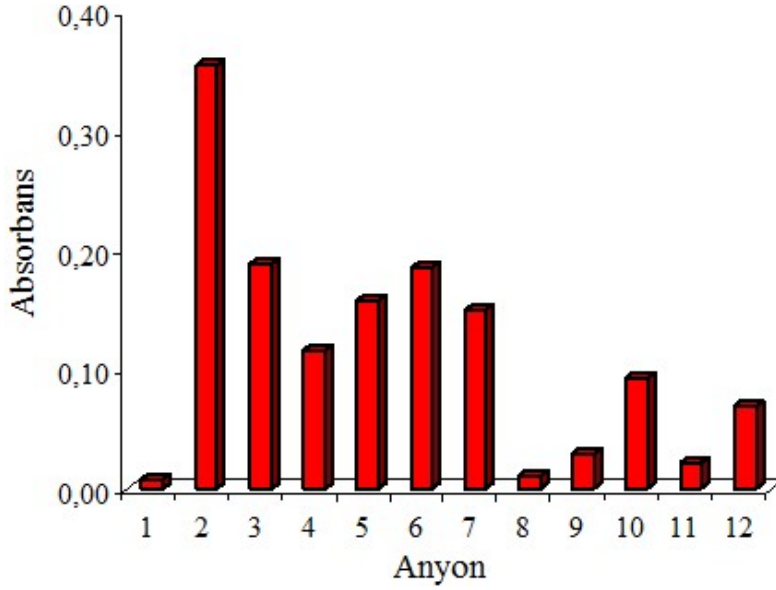
Şekil 4.48. THF çözücü ortamında (24) (10 μM)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Ayrıca farklı anyonların varlığında $\lambda = 468 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.49'da grafiğe geçirildi. Grafikten de görüleceği gibi iki farklı anyon varlığında $\lambda = 468 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- için bu değişim dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik (24)'ün THF çözücü ortamında CN^- anyonuna karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.49. THF çözücü ortamında (24) (10 μ M)'ün farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda=468$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (24), 2: (24)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

Bileşik (24)'ün, CN⁻ anyonlarına gösterdiği seçiciliğin diğer anyonların varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla THF çözücü ortamında bileşik (24) ve CN⁻ anyonu içeren viallere diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların CN⁻ varlığında bileşik (24)'ün $\lambda=468$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.50'den görüleceği gibi bileşik (24)'ün CN⁻ anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine yarışmalı anyonların büyük çoğunluğunun etki gösterdiği belirlendi.

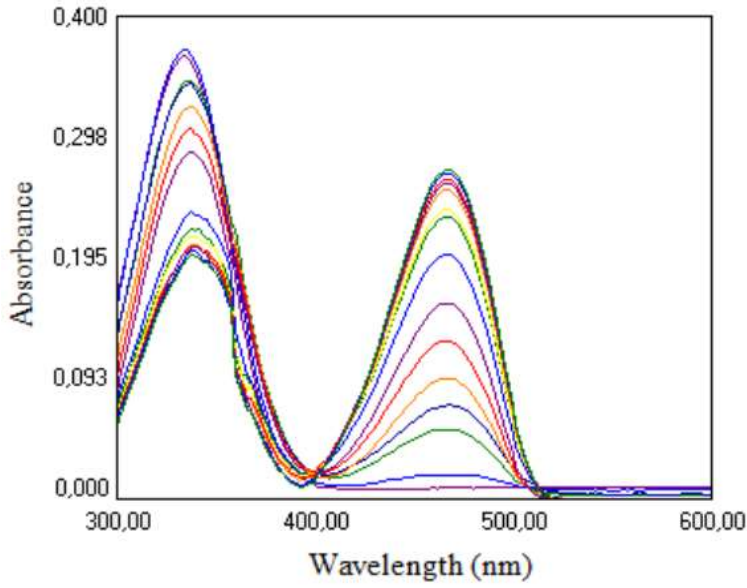


Şekil 4.50. THF çözücü ortamında (24)-CN⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 468$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği(1: (24), 2: (24)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: AcO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

CN⁻ anyonlarının algılayıcı bileşik **(24)**'ün yapısında ki asidik protonlarla etkileşimi konjugasyonun artmasına sebep olmaktadır. Etkileşimler sonucunda da ortamın renk değişimi gözlenmektedir (Şekil 4.51). Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik çalışmaları sonucunda **(24)**'ün CN⁻ anyonuna seçimli olduğu belirlendikten sonra anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinin incelenmesinde anyon titrasyonu önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla bileşik **(24)**'ün (10 μ M) THF ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-140 μ M) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.52'den görüldüğü gibi artan CN⁻ anyonu konsantrasyonu ile $\lambda = 468$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.

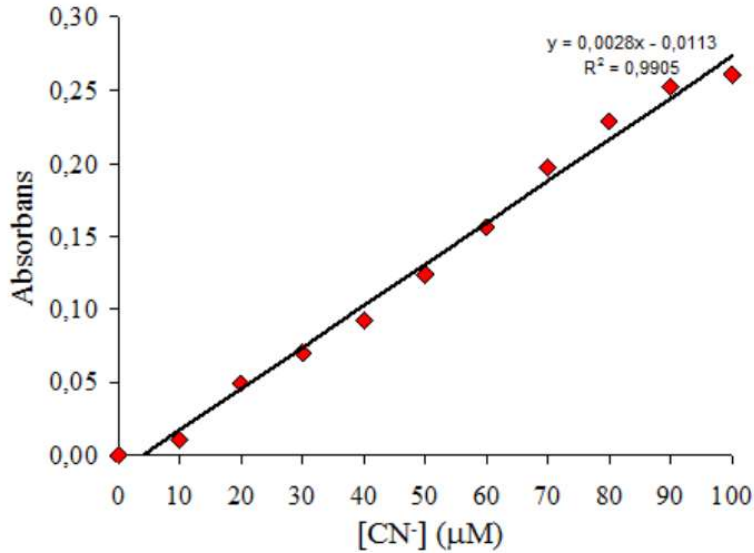


Şekil 4.51. (24) (10 μ M)'ün THF'deki çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarında (0-100 μ M) gün ışığındaki görünümü



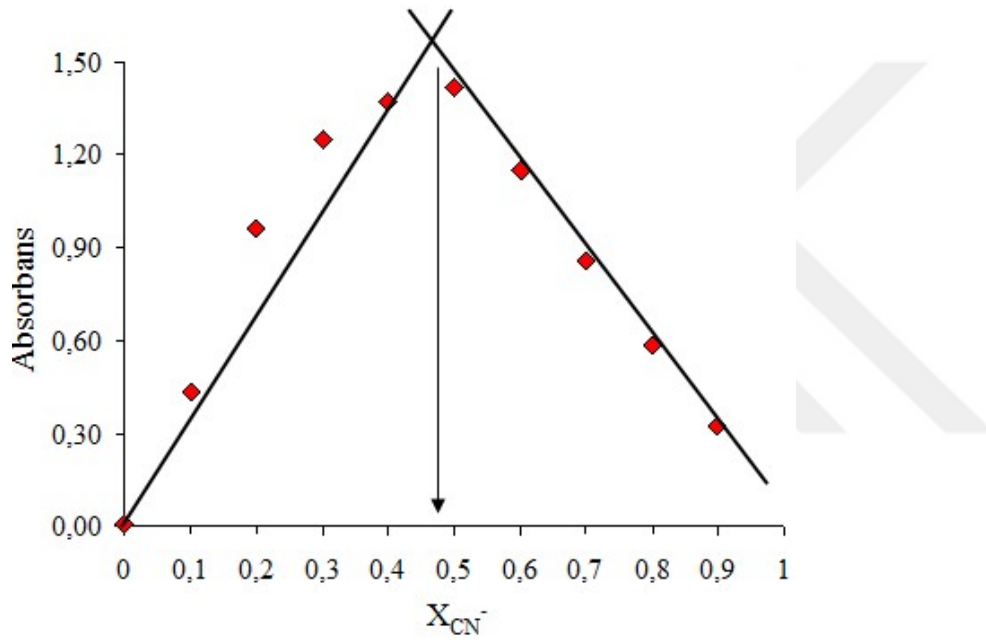
Şekil 4.52. THF çözücü ortamında (24)'ün (10 μM) artan konsantrasyonlarda CN^- anyonu varlığında (0-140 μM) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

CN^- iyonlarının artan konsantrasyonları (0-140 μM) için $\lambda = 468$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri CN^- iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.53). Elde edilen grafik incelendiğinde CN^- konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-100 μM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



Şekil 4.53. (24)'ün (10 μM) çözeltisinin CN^- iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 468$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

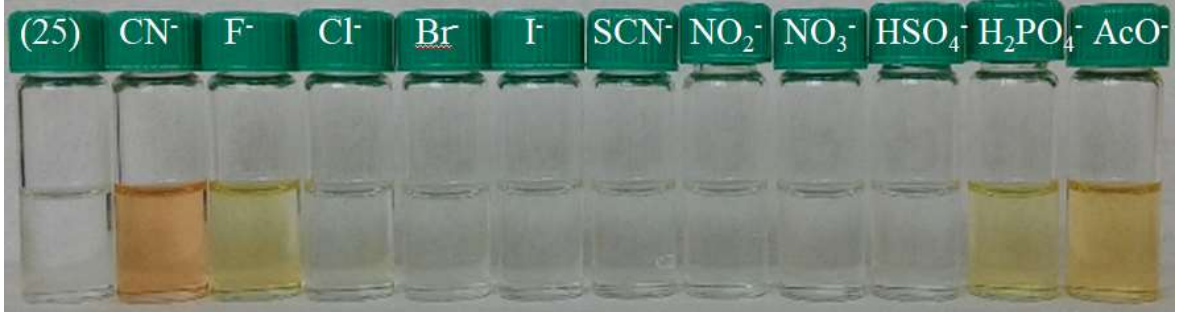
Bileşik (24) ile CN^- iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla THF çözücü ortamında bileşik (24) ve CN^- anyonunu farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide $100 \mu\text{M}$ olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda = 468 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri CN^- anyonunun mol kesrine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.54'de verilen Job's grafiği elde edildi. Grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran yaklaşık olarak 0,5 dir. Buna göre bileşik (24)- CN^- konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:1 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.54. (24) ile CN^- iyonlarının stokiyometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

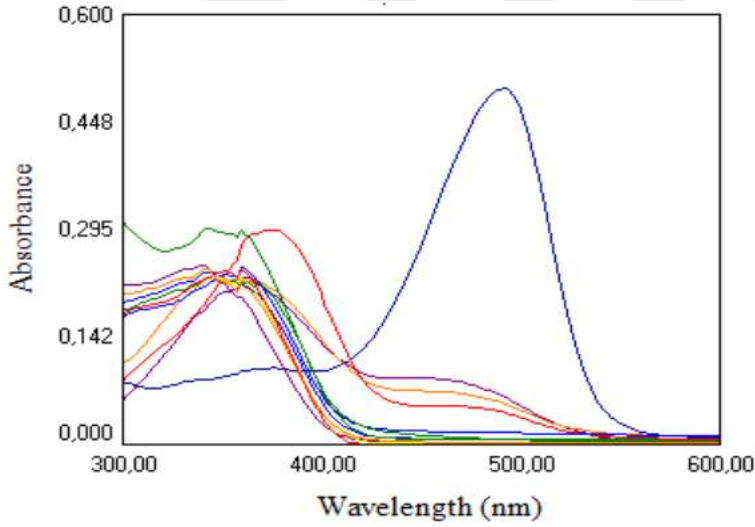
4.2.6. Bileşik (25)'nin Anyonlar İle Etkileşimi

Bileşik (25)'nin seçicilik denemeleri için THF (2,00 mL.) bulunan viallere son konsantrasyon $10 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok (25) çözeltisinden ilave edildi. Viallere anyonların son konsantrasyonu $100 \mu\text{M}$ olacak şekilde stok anyon çözeltisi (CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , AcO^-) eklendi. Görsel olarak F^- , CN^- , H_2PO_4^- ve AcO^- anyonu bulunan viallerde renk değişimi gözlemlendi. (25)'in CN^- anyonlarına yüksek oranda seçicilik göstermesi sonucu, çözelti renginin renksizden turuncuya döndüğü görüldü (Şekil 4.55). Diğer anyonların bulunduğu çözeltilerde ise renk değişimi gözlenmedi.



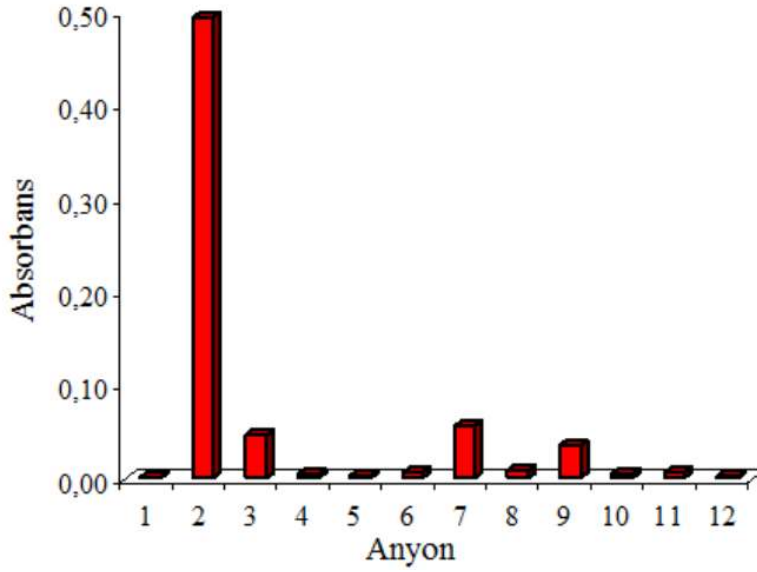
Şekil 4.55. THF çözücü ortamında (25) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) gün ışığındaki görünüşleri

Görsel seçimliliği desteklemek amacıyla spektrofotometrik seçimlilik çalışması yapıldı. Bu amaçla her bir çözeltinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 4.56'da verilen spektrumlardan da görülebileceği gibi yalnızca CN^- iyonu varlığında bileşik (25)'in spektrumunda dikkate değer bir değişim olmuştur. CN^- iyonları varlığında spektrumda $\lambda = 477 \text{ nm}$ 'de yeni bir pikin oluştuğu gözlemlendi.



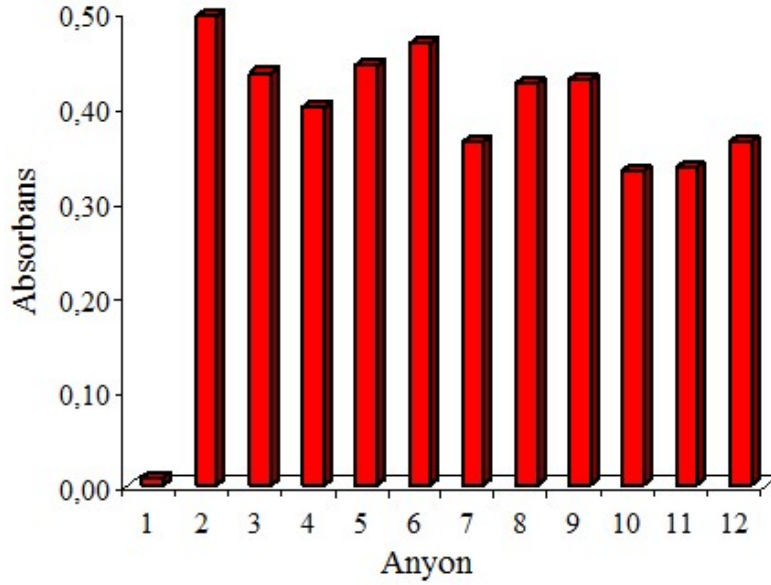
Şekil 4.56. THF çözücü ortamında (25) (10 μM)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

Ayrıca farklı anyonların varlığında $\lambda = 477 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetleri Şekil 4.57'de grafiğe geçirildi. Grafikten de görüleceği gibi dört farklı anyon varlığında $\lambda = 477 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon şiddetinde değişim olmasına rağmen, yalnızca CN^- için bu değişim dikkate değerdir. Bu sonuçlara bakılarak bileşik (25)'in THF çözücü ortamında CN^- anyonuna karşı seçimli bir algılayıcı olarak davrandığını söylemek mümkündür.



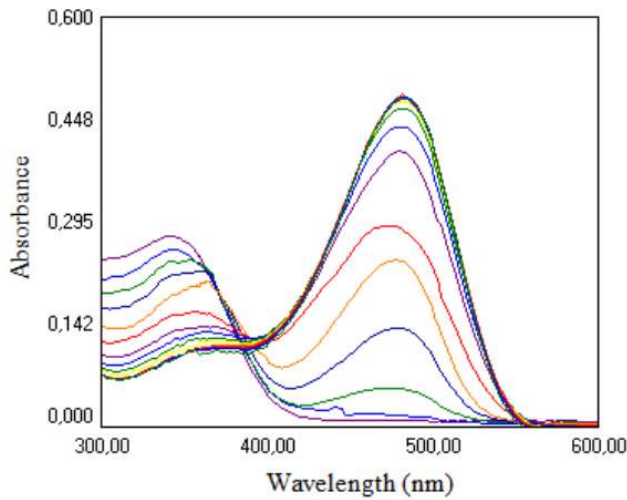
Şekil 4.57. THF çözücü ortamında (25) (10 μ M)'in farklı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 477$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon yoğunlukları grafiği (1: (25), 2: (25)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: CH₃COO⁻, 8: HSO₄⁻, 9: H₂PO₄⁻, 10: NO₃⁻, 11: NO₂⁻, 12: SCN⁻)

Bileşik (25)'in, CN⁻ anyonlarına gösterdiği seçiciliğin, diğer anyonların varlığında nasıl değişiklik göstereceğini araştırmak amacıyla yarışmalı anyon deneyi yapıldı. Bu amaçla THF çözücü ortamında bileşik (25) ve CN⁻ anyonu içeren viallere, diğer anyonların stok çözeltilerinden ilave edildi. Elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Bu anyonların CN⁻ varlığında bileşik (25)'in $\lambda = 477$ nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon değerine etki edip etmedikleri araştırıldı. Şekil 4.58'den görüleceği gibi bileşik (25)'in CN⁻ anyonuna karşı algılayıcı özelliği üzerine F⁻, AcO⁻ ve H₂PO₄⁻ iyonlarının küçük bir etkisi olduğu belirlendi. Anyonların pK_a değerlerinde seçicilikte etkili olduğu bilinmektedir. pK_a değeri asitlik değerine yakın olan iyonlar ilave edilince, CN⁻ iyonu algılayıcı bileşik yerine bu anyonun protonu ile etkileşime geçmektedir. Bu etkileşim sonucunda seçicilik azaldığı için absorpsiyon şiddeti düşmektedir. Aynı şekilde ortama etkileşim gücü yüksek olan F⁻ iyonu ilave edilince ise, CN⁻ iyonlarının seçiciliğe etkisinin azalması sonucunda absorbans değerinin düştüğü gözlenmektedir.



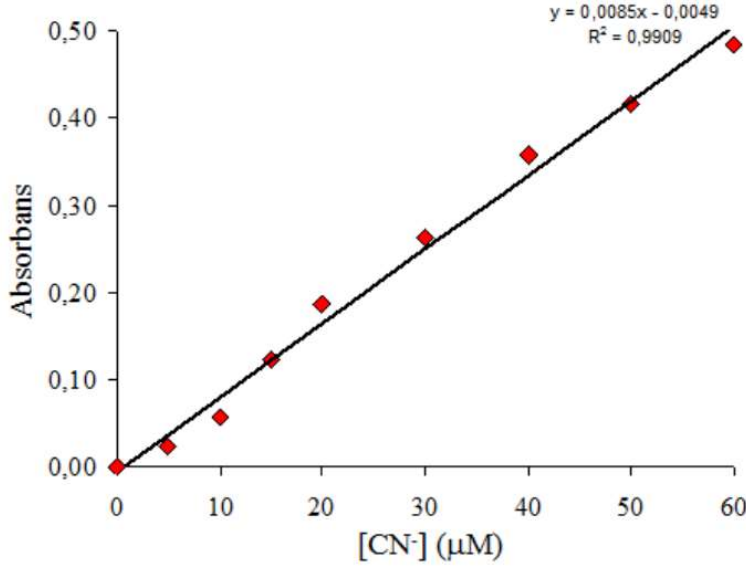
Şekil 4.58. THF çözücü ortamında (25)-CN⁻ çözeltisinin yarışmalı anyonlar varlığında (10 ekiv.) $\lambda = 477$ nm dalga boyunda kaydedilen absorpsiyon şiddeti grafiği (1: (25), 2: (25)-CN⁻, 3: F⁻, 4: Cl⁻, 5: Br⁻, 6: I⁻, 7: NO₂⁻, 8: NO₃⁻, 9: SCN⁻, 10: HSO₄⁻, 11: H₂PO₄⁻, 12: AcO⁻)

Görsel ve spektrofotometrik seçimlilik çalışmaları sonucunda (25)'in CN⁻ anyonuna seçimli olduğu belirlendikten sonra anyon titrasyonu denemeleri yapıldı. Bir anyonun algılayıcılar ile tayin edilebilirliğinin incelenmesinde anyon titrasyonu önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla bileşik (25)'in (10 μ M) THF ortamındaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda CN⁻ iyonu (0-100 μ M) ilave edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Şekil 4.59'dan görüldüğü gibi artan CN⁻ anyonu konsantrasyonu ile $\lambda = 481$ nm'deki absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi.



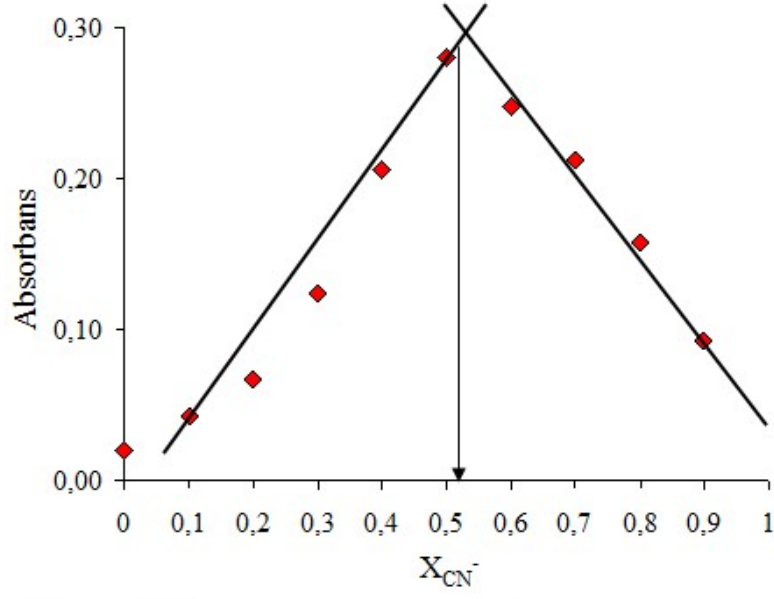
Şekil 4.59. THF çözücü ortamında (25)'in (10 μ M) artan konsantrasyonlarda CN⁻ anyonu varlığında (0-140 μ M) kaydedilen absorpsiyon spektrumları

CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonları (0-140 µM) için $\lambda = 481$ nm dalga boyunda ölçülen maksimum absorbans değerleri CN⁻ iyon konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.60). Elde edilen grafik incelendiğinde CN⁻ konsantrasyon artışıyla absorpsiyon şiddetindeki değişimin 0-60 µM aralığında doğrusal olduğu belirlendi.



Şekil 4.60. (25)'in (10 µM) çözeltisinin CN⁻ iyonlarının artan konsantrasyonlarına karşı $\lambda = 481$ nm dalga boyunda absorbans değerlerine ait titrasyon grafiği

Bileşik (25) ile CN⁻ iyonları arasındaki stokiyometrik bağlanmayı belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla THF çözücü ortamında bileşik (25) ve CN⁻ anyonunu farklı oranlarda içeren ancak toplam konsantrasyonun her çözeltide 100 µM olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumları kaydedildi. Elde edilen spektrumlardan $\lambda = 481$ nm'deki absorpsiyon şiddetleri CN⁻ anyonunun mol kesrine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.61'de verilen Job's grafiği elde edildi. Grafikten görüldüğü gibi tepe noktasından inilen dik çizginin karşılık geldiği stokiyometrik oran 0,5 dir. Buna göre bileşik (25)-CN⁻ konuk-konak kompleksine ait stokiyometrinin 1:1 olduğu söylenebilir.



Şekil 4.61. (25) ile CN^- iyonlarının stokiometrik bağlanmasını belirten Job's grafiği

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde biyolojik, tıbbi ve çevresel etkenler nedeniyle anyonlar arasında florür ve siyanür iyonlarına çok büyük ilgi gösterilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda literatürde daha önce sentezlenmemiş altı tane üre ve tiyoüre türevi iyon algılayıcı bileşik sentezlendi. Üre ve tiyoüre türevi bu bileşiklerin çeşitli anyonlarla etkileşimleri incelendi. Yapısında çift hidrojen atomu bulunduran üre türevi bu bileşiklerin, anyon tanımada kolaylık sağladığı gözlemlendi. Üre gruplarında ki hidrojenler ile anyonların hidrojen bağı oluşturmalarıyla gerçekleşen deprotonasyon sonucu konjugasyon oluşmaktadır. Algılayıcı bileşiklerde kromofor grup olarak nitro grupları bulunmaktadır. Anyonlarla hidrojen atomlarının etkileşimi gerçekleştiğinde, kromofor grup ortamın renklenmesine sebep olmaktadır. Etkileşimler sonucunda konjugasyonun gerçekleşmesiyle, kromofor grubun çözelti ortamının rengini çok belirgin bir şekilde değiştirdiği gözlemlendi. Böylece bu renk değişimi, yapılan çalışmalarda anyonların kısa sürede tanınmasını sağladı.

Siyanür ve florür anyonlarının kısa sürede belirlenmesi sağlık açısından büyük önem taşımaktadır. Çözelti ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda sentezlediğimiz bütün algılayıcı bileşikler, oldukça zehirli olan CN^- anyonunu tanımada yüksek derecede başarılı olmuştur. Bazı bileşikler ise F^- anyonlarına da seçicilik göstermişlerdir.

Bundan sonra ki çalışmalarda yararlanılabilmesi amacıyla, literatüre yeni algılayıcı bileşikler kazandırılmıştır. Sentezlenen bu algılayıcı bileşiklerden biyolojik, tıbbi ve çevresel konularda ilgili anyonları arama çalışmalarında yararlanılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Aldrey A., Nunez C., Garcia V., Bastida R., Lodeiro C., Macias A., 2010. Anion Sensing Properties of New Colorimetric Chemosensors Based on Macrocyclic Ligands Bearing Three Nitrophenylurea Groups. *Tetrahedron*, 66 (47): 9223-9230.
- Ali H.D.P., Kruger P.E., Gunnlaugsson T., 2008. Colorimetric ‘Naked-Eye’ and Fluorescent Sensors for Anions Based on Amidourea Functionalised 1,8-Naphthalimide Structures: Anion Recognition Via Either Deprotonation or Hydrogen Bonding in DMSO. *New Journal of Chemistry*, 32 (32): 1153-1161.
- Alkherraz A.M., Lusta Z.I., Zubi A.E., 2014. Synthesis and Use of Thiourea Derivative (1-Phenyl-3-Benzoyl-2-Thiourea) for Extraction of Cadmium Ion. *International Scholarly and Scientific Research*, 8 (2): 2014.
- Banerji B., Chatterjee M., Pal U., Maiti N.C., 2016. Molecular Details of Acetate Binding to a New Diamine Receptor by NMR and FT- IR Analyses. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120 (15): 2330-2341.
- Bian G., Yang S., Huang H., Zong H., Song L., Fan H., Sun X., 2016. Chirality Sensing of Tertiary Alcohols by a Novel Strong Hydrogen-Bonding Donor – Selenourea. *Chemical Science*, 7 (2): 932-938.
- Blok A.J., Johnston M.R., Lenehan C.E., 2017. Insights into the Complexation of N-Allyl-4-(4-(N-Phenylureido) Benzylamino-1, 8-Naphthalimide with Various Anions. *Scientific Reports*, 7 (1): 2512.
- Byrne B., Stack E., Gilmartin N., O’ Kennedy R., 2009. Antibody-Based Sensors: Principles, Problems and Potential for Detection of Pathogens and Associated Toxins. *Sensors*, 9 (6): 4407-4445.
- Castiglione N., Rinaldo S., Giardina G., Stelitano V., Cutruzzola F., 2012. Nitrite and Nitrite Reductases: From Molecular Mechanisms to Significance in Human Health and Disease. *Antioxid Redox Signal*, 17 (4): 684-716.
- Erdik E., 2008. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (5. Baskı), Gazi Kitabevi, Ankara. 27 “s”.
- Faridbod F., Ganjali M.R., Dinarvand R., Norouzi P., 2008. Developments in the Field of

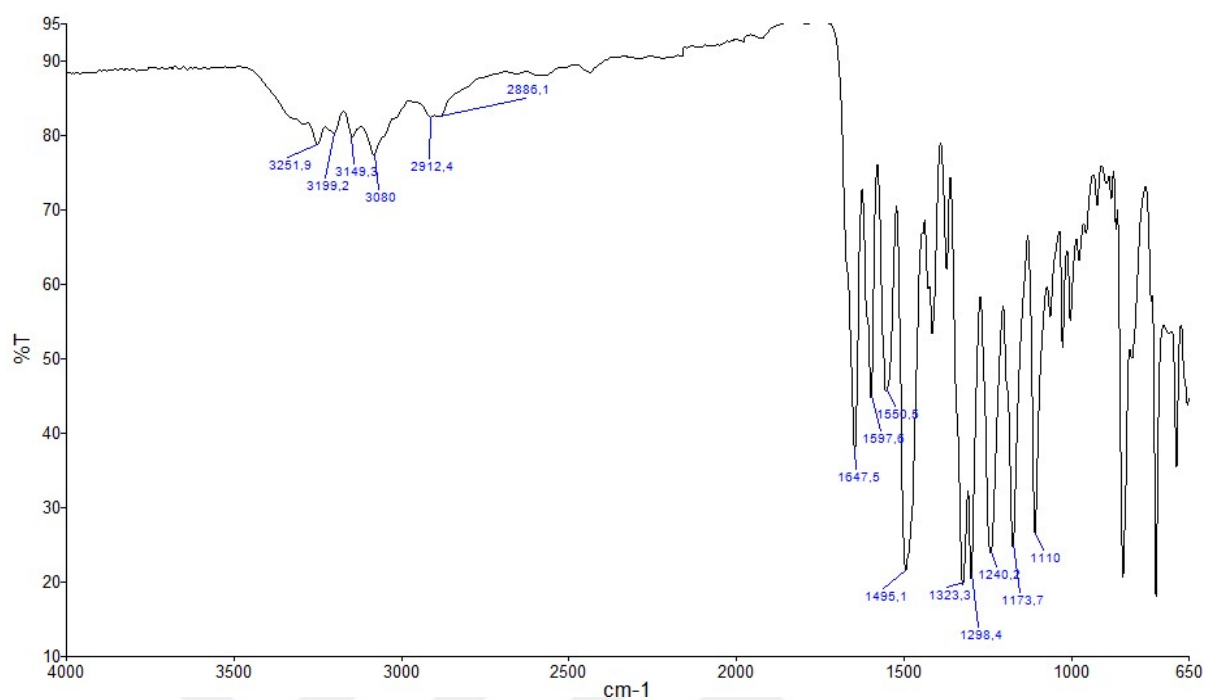
- Conducting and Non-Conducting Polymer Based Potentiometric Membrane Sensors for Ions over the Past Decade. *Sensors*, 8 (4): 2331-2412.
- Ghosh A., Ganguly B., Das A., 2007. Urea-Based Ruthenium (II)-Polypyridyl Complex As an Optical Sensor for Anions: Synthesis, Characterization and Binding Studies. *Inorganic Chemistry*, 46 (23): 9912-9918.
- Gunnlaugsson T., Davis A.P., O'Brien J.E., Glynn M., 2005. Synthesis and Photophysical Evaluation of Charge Neutral Thiourea or Urea Based Fluorescent PET Sensors for Bis-Carboxylates and Pyrophosphate. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3 (1): 48-56.
- Homola J., 2008. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species. *Chemical Reviews*, 108 (2): 462-493.
- Jain A., Gupta R., Jain Y., Kumari M., Agarwal M., 2017. Recent Trends in Coumarin Based Neutral Synthetic Receptors for Naked Eye Sensing of Anions. *Chemistry & Biology Interface*, 7 (2):102-115.
- Kang J., Lee J.H., Kim Y.H., Lee S.K., Kim E.Y., Lee H.G., Kim C., 2011. Simple Urea/Thiourea Sensors for the Biologically Important Ions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 70 (1): 29-35.
- Kim D.W., Kim J., Hwang J., Park J.K., Kim J.S., 2012. Anion Sensing Properties of New Colorimetric Chemosensors Based on Thiourea and Urea Moieties. *Bulletin Korean Chemical Society*, 33 (4): 1159-1164
- Lee J-Y., Rao B.A., Hwang J-Y., Son Y-A., 2015. A Novel Sensing Capabilities and Structural Modification from Thiourea to Urea Derivative by $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$: Selective Dual Chemodosimeter for Hg^{2+} and F^- Ions. *Sensors and Actuators B: Chemical* 220 (2015): 1070-1085.
- Liana D.D., Raguse B., Gooding J.J., Chow E., 2012. Recent Advances in Paper-Based Sensors. *Sensors*, 12 (9): 11505-11526.
- Liu J., He X., Zhang J., He T., Huang L., Shen J., Li D., Qiu H., Yin S., 2015. A BODIPY Derivative for Colorimetric and Fluorometric Sensing of Fluoride Ion and Its Logic Gates Behavior. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208: 538-545.

- Liu Y., Qin Y., Jiang D., 2015. Squaramide - Based Tripodal Ionophores for Potentiometric Sulfate – Selective Sensors with High Selectivity. *Analyst*, 140 (15): 5317-5323.
- Lu W., Zhang M., Liu K., Fan B., Xia Z., Jiang L., 2011. A Fluoride-Selective Colorimetric and Fluorescent Chemosensor and its Use for the Design of Molecular-Scale Logic Devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1): 1005-1010.
- Nandi S., Das D., 2015. Smart Probe for Multianalyte Signaling: Solvent Dependent Selective Recognition of I⁻. *ACS Sensors*, 1 (1): 81-87.
- Nemmiche S., Guiraud P., 2016. Cadmium-Induced Oxidative Damages in the Human BJAB Cells Correlate with Changes in Intracellular Trace Elements Levels and Zinc Transporters Expression. *Toxicology In Vitro*, 37: 169-177.
- Okudan A., Erdemir S., Koçyiğit O., 2013. ‘Naked-Eye’ Detection of Fluoride and Acetate Anions by Using Simple and Efficient Urea and Thiourea Based Colorimetric Sensors. *Journal of Molecular Structure*, 1048: 392-398.
- Richter A., Paschew G., Klatt S., Lienig J., Arndt K-F., Adler H-J.P., 2008. Review on Hydrogel-Based pH Sensors and Microsensors. *Sensors*, 8 (1): 561-581.
- Russ T.H., Pramanik A., Khansari M.E., Wong B.M., Hossain Md.A., 2012. A Quinoline Based Bis-Urea Receptor for Anions; A Selective Receptor for Hydrogen Sulfate. *Natural Product Communications*, 7 (3): 301-304.
- Samanta S., Manna U., Ray T., Das G., 2015. An Aggregation-Induced Emission (AIE) Active Probe for Multiple Targets: A Fluorescent Sensor for Zn²⁺ and Al³⁺ a Colorimetric Sensor for Cu²⁺ and F⁻. *Dalton Transactions*, 44: 18902-18910.
- Shad N.N., Gholizadeh M., Izadyar M., 2016. Sensing Activity of a New Generation of Thiourea-Based Receptors; a Theoretical Study on the Anion Sensing. *Physical Chemistry Research*, 4 (3): 427-440.
- Shang X., Yang Z., Fu J., Zhao P., Xu X., 2015. The Synthesis and Anion Recognition Property of Symmetrical Chemosensors Involving Thiourea Groups: Theory and Experiments. *Sensors*, 15 (11): 28166-28176.
- Sheng R., Wang P., Gao Y., Wu Y., Liu W., Ma J., Li H., Wu S., 2008. Colorimetric Test

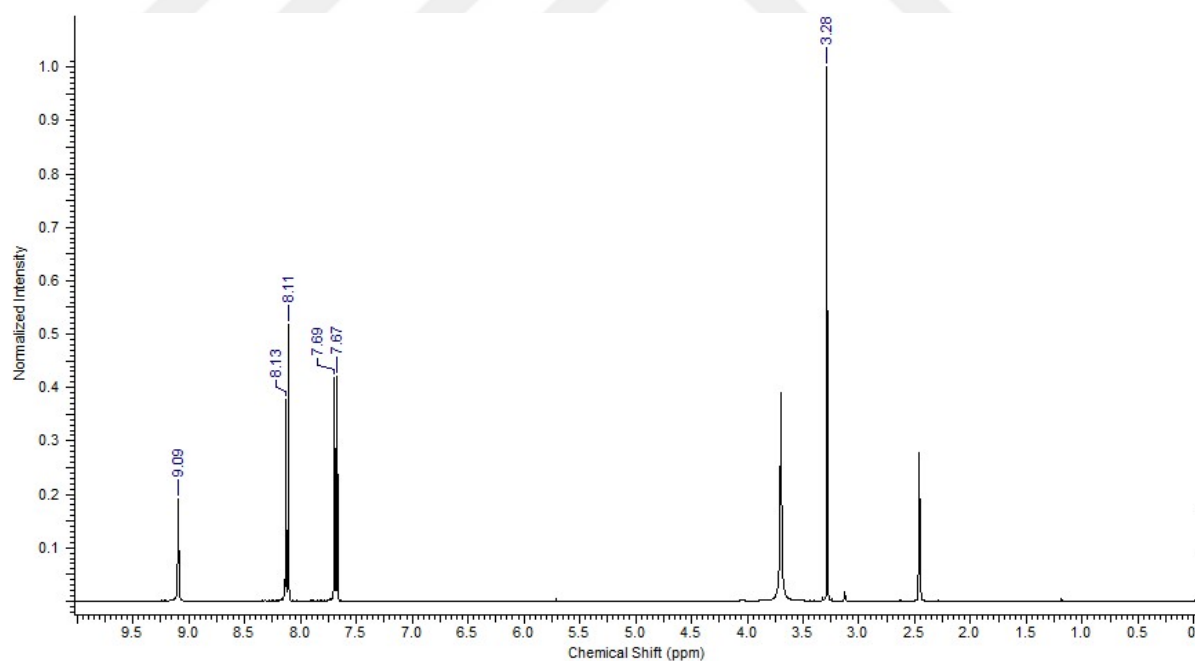
- Kit For Cu^{2+} Detection. *Organic Letters*, 10 (21): 5015-5018.
- Tarafdar D., Ghosh K., 2016. Conformational Behavior of Urea and Thiourea Groups and Their Use in Tripodal Shaped Receptors for Anion Recognition. *International Journal of Research on Social and Natural Sciences*, 1(2): 78-88.
- Udhayakumari D., Velmathi S., Venkatesan P., Wu S-P., 2015. Anthracene Coupled Thiourea as a Colorimetric Sensor for $\text{F}^-/\text{Cu}^{2+}$ and Fluorescent Sensor for Hg^{2+} /Picric Acid. *Journal of Luminescence*, 161 (2015): 411-416.
- Wang Z.L., 2013. Triboelectric Nanogenerators as New Energy Technology for Self-Powered Systems and as Active Mechanical and Chemical Sensors. *ACS Nano*, 7 (11): 9533-9557.
- Wezenberg S.J., Feringa B.L., 2017. Photocontrol of Anion Binding Affinity to a Bis-Urea Receptor Derived From Stiff-Stilbene. *Organic Letters*, 19 (2): 324-327.
- Wu J., Wang L., Liu P., Liu Y., Chen B., Tao Z., He W., 2017. Electrochemical Investigation of Thiourea as Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Solution. *AIP Conference Proceedings* 1829, 020047 (2017).
- Yadav M., Kumar S., Bahadur I., Ramjugernath D., 2014. Corrosion Inhibitive Effect of Syntheized Thiourea Derivatives on Mild Steel in a 15% HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 9: 6529-6550.
- Yu H., Lee J-Y., Angupillai S., Wang S., Feng S., Matsumoto S., Son Y-A., 2015. A New Dual Fluorogenic and Chromogenic “Turn-On” Chemosensor for $\text{Cu}^{2+}/\text{F}^-$ Ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151: 48-55.
- Zakariah E.I., Ahyak H., Heng L.Y., Hasbullah S.A., 2016. Synthesis and Characterization of (3-Naphthalene-1-Yl)-Di-Thiourea-Ethylene and Preliminary Binding Study with Metal Cations. *AIP Conference Proceedings*, 1784, 030022 (2016).
- Zhang Z., Lu S., Sha C., Xu D., 2015. A Single Thiourea –Appended 1,8-Naphthalimide Chemosensor for Three Heavy Metal Ions: Fe^{3+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} . *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208: 258-266.

EKLERİ

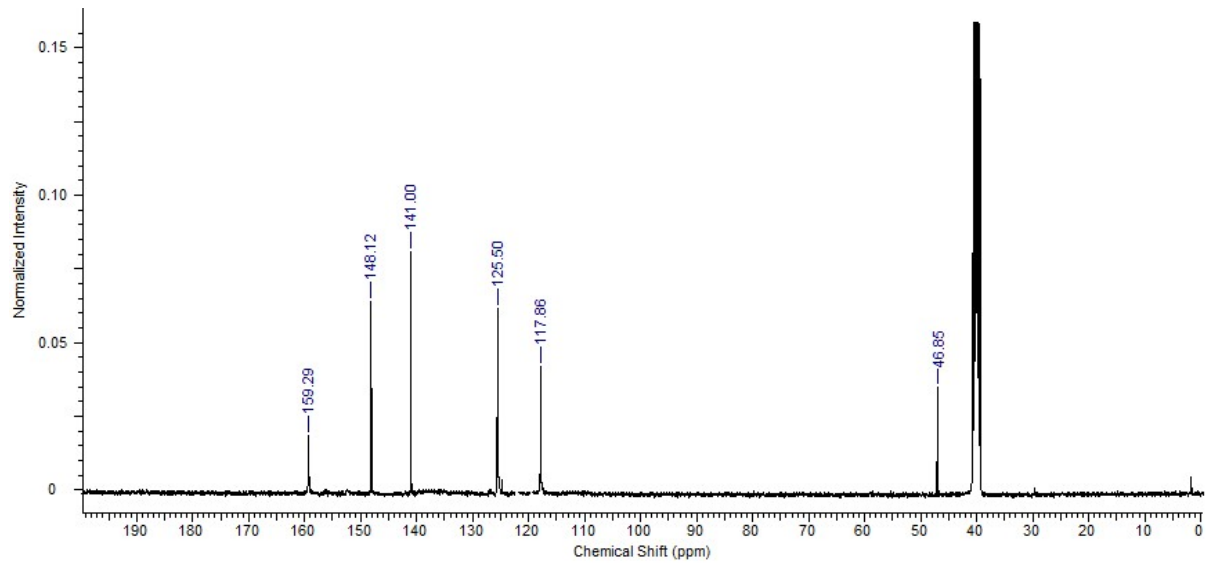
EK 1. Bileşik (20)'nin FT-IR Spektrumu



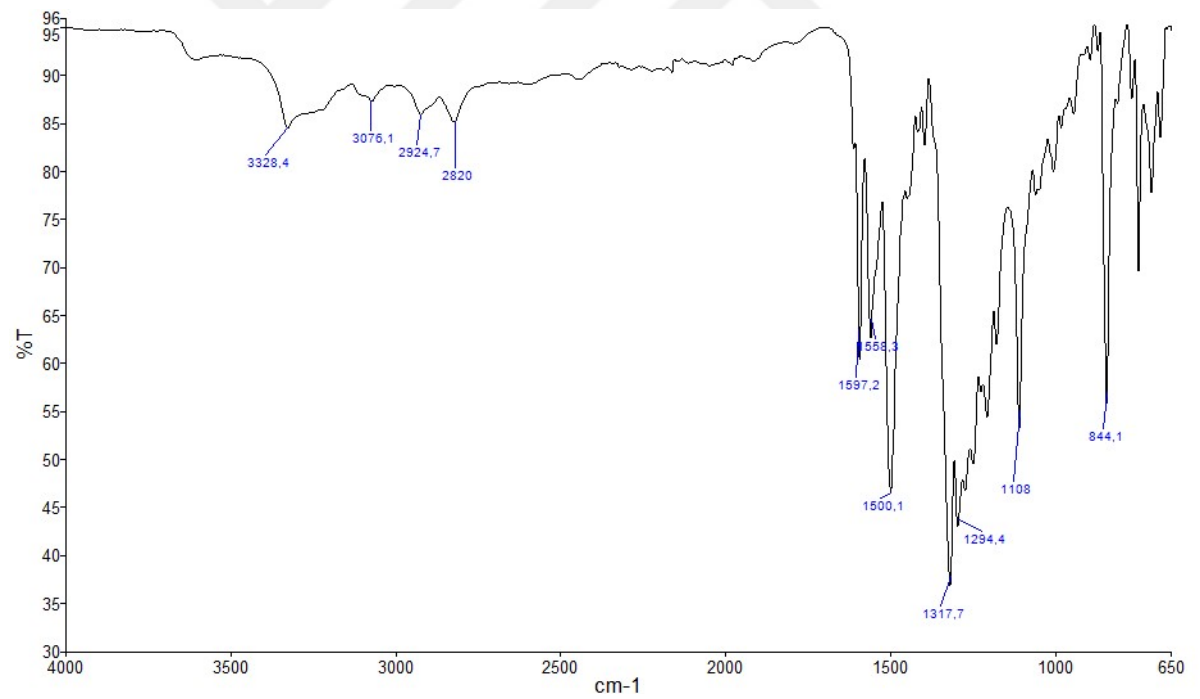
EK 2 . Bileşik (20)'nin ¹H-NMR Spektrumu



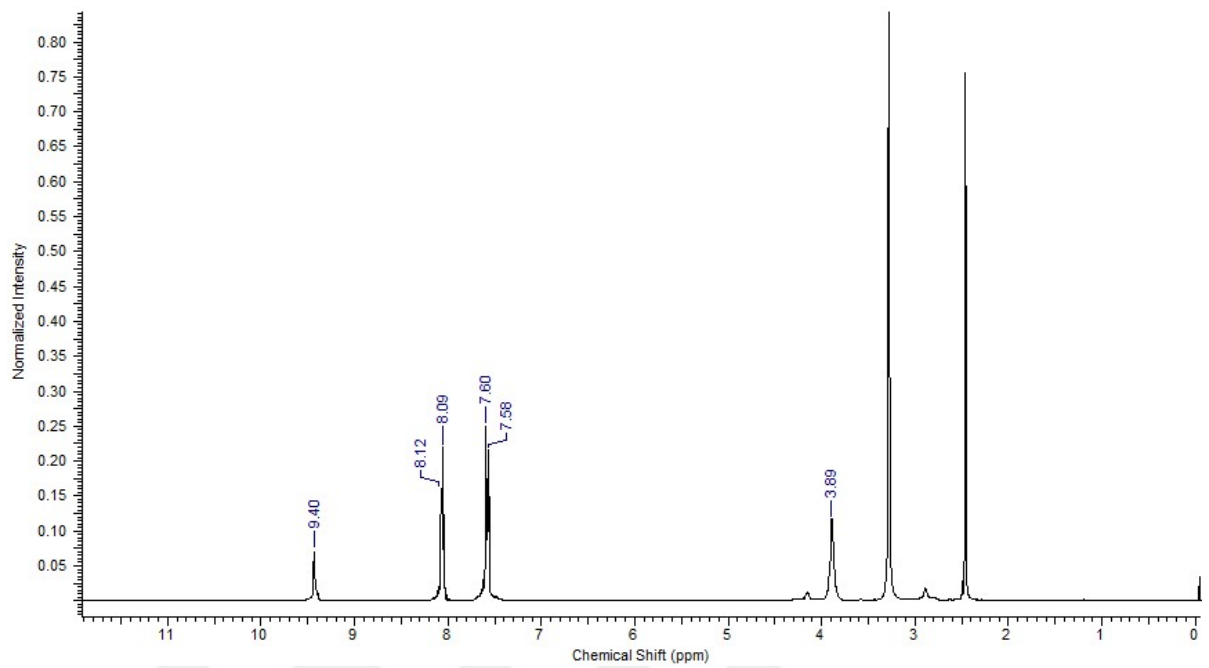
EK 3 . Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



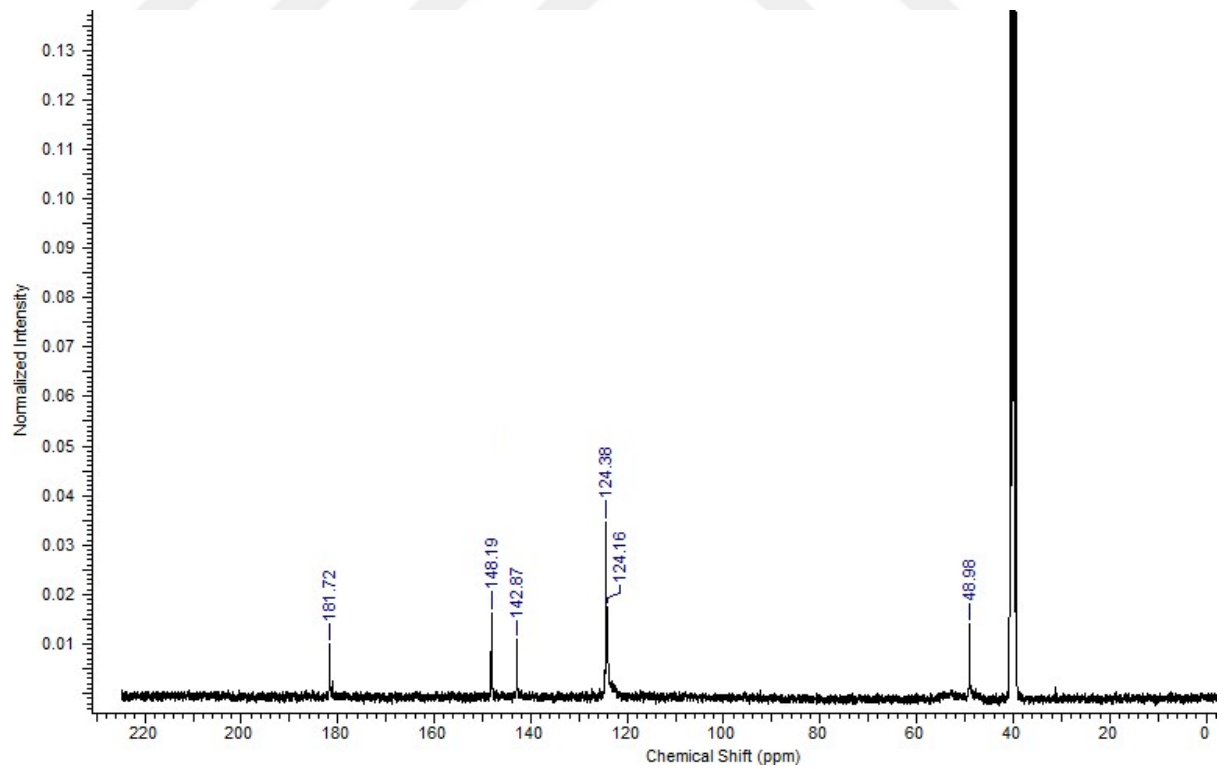
EK 4. Bileşik (21)'in FT-IR Spektrumu



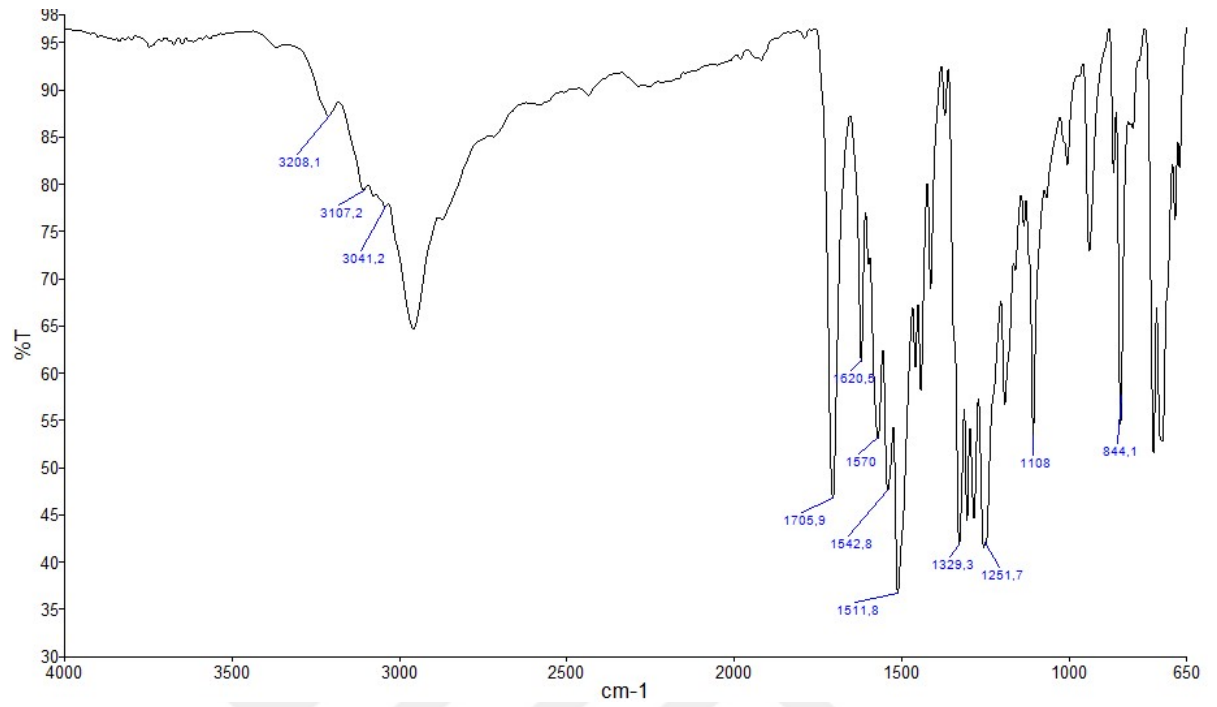
EK 5. Bileşik (21)'in ^1H -NMR Spektrumu



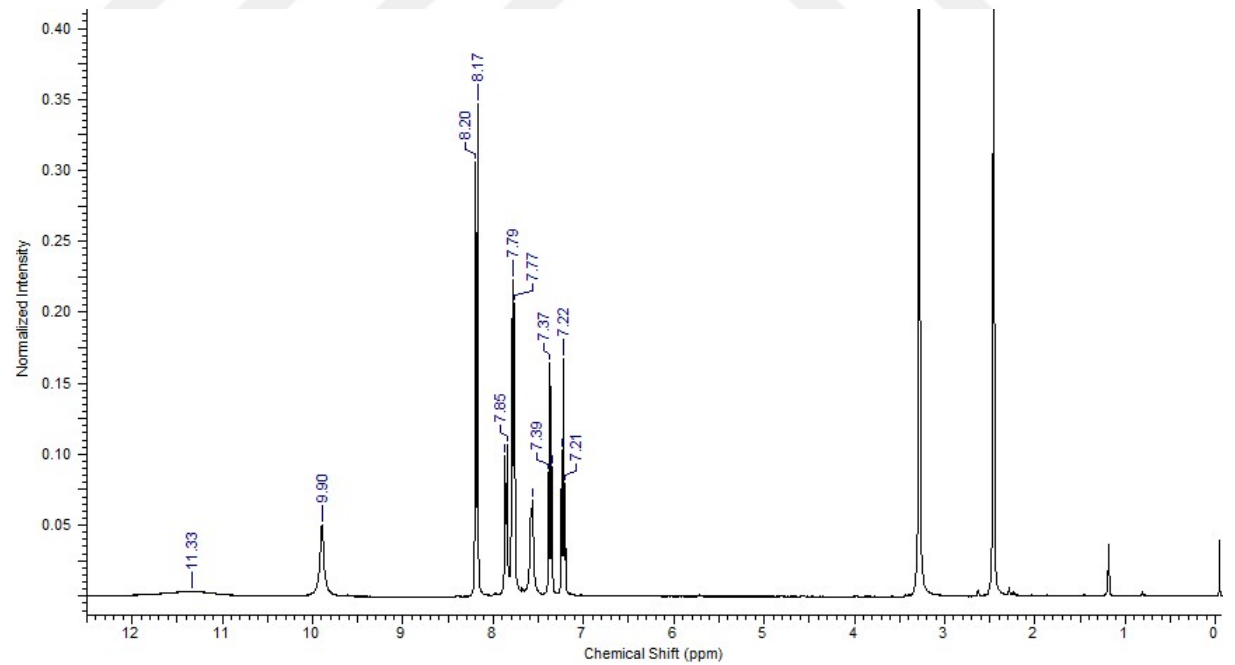
EK 6. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



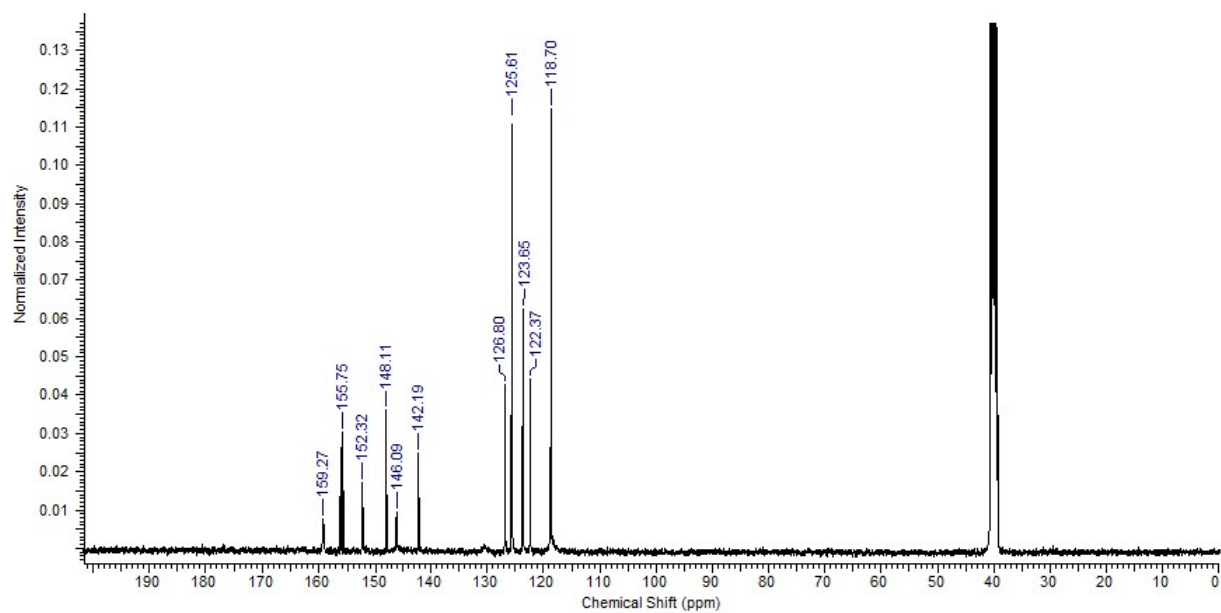
EK 7. Bileşik (22)'nin FT-IR Spektrumu



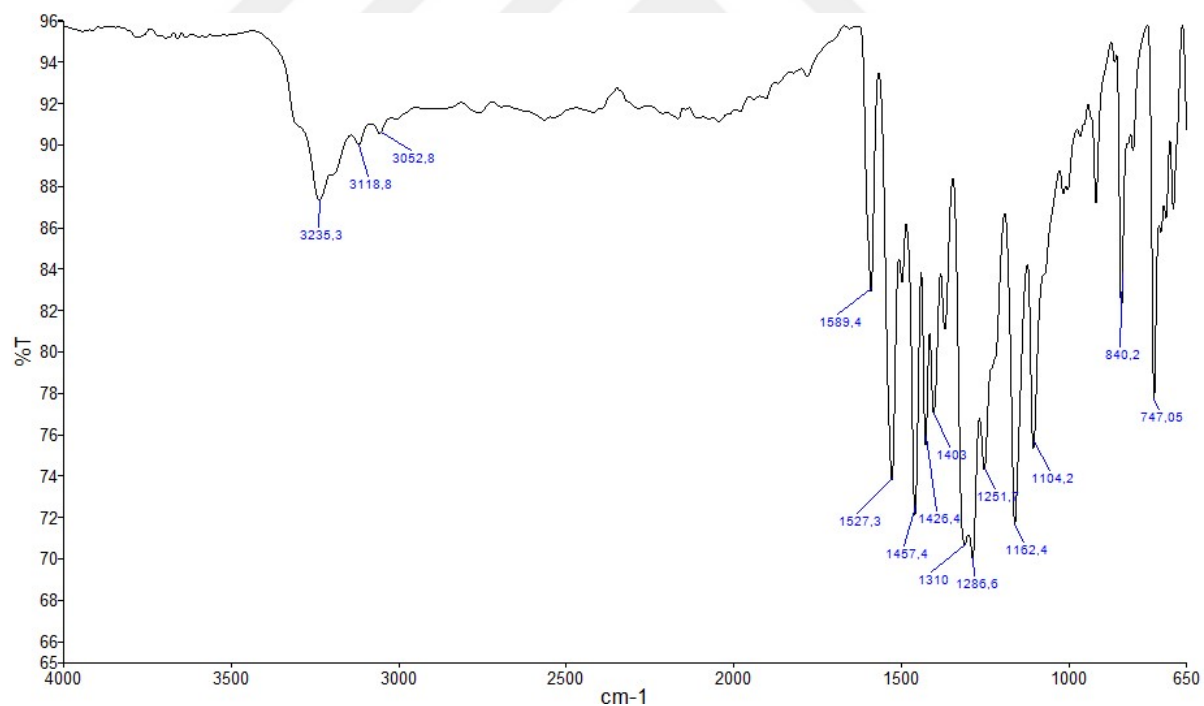
EK 8. Bileşik (22)'nin ¹H-NMR Spektrumu



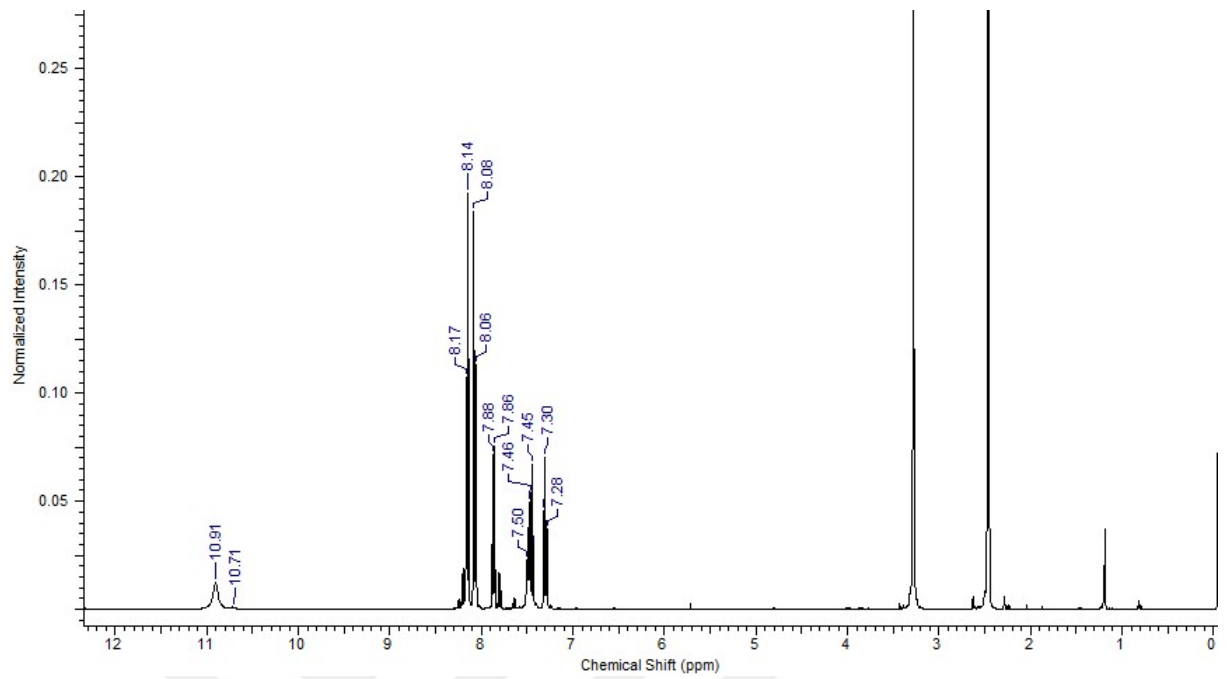
EK 9. Bileşik (22)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



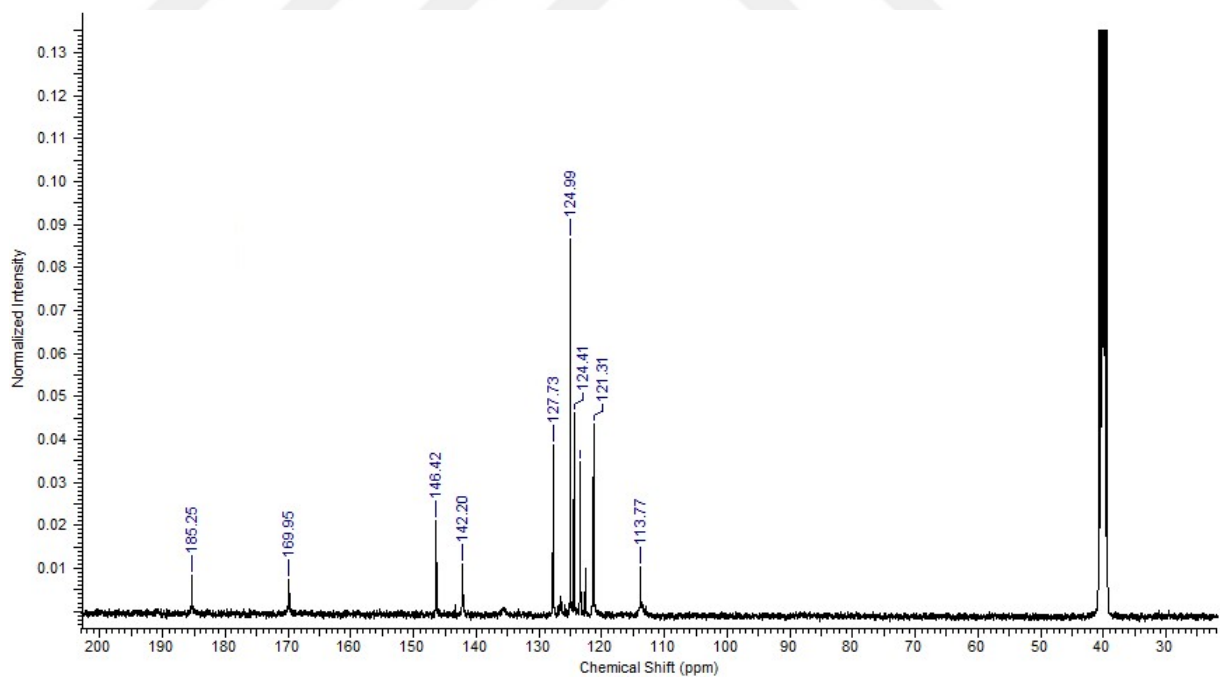
EK 10. Bileşik (23)'ün FT-IR Spektrumu



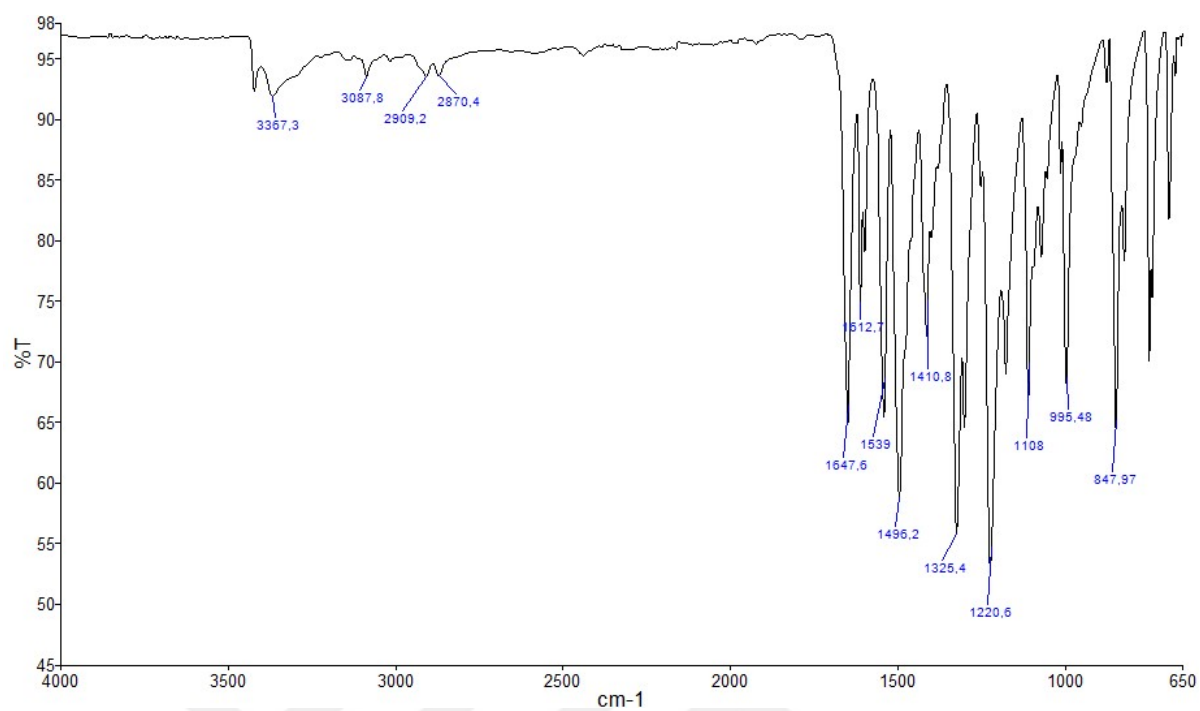
EK 11. Bileşik (23)'ün ^1H -NMR Spektrumu



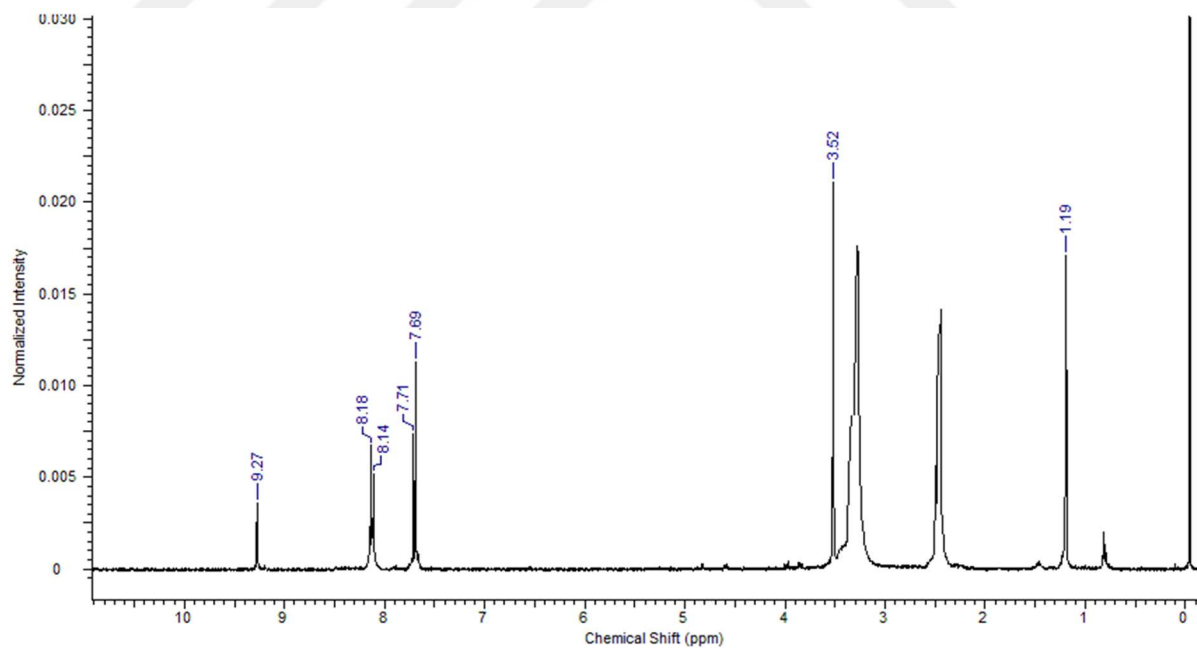
EK 12. Bileşik (23)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



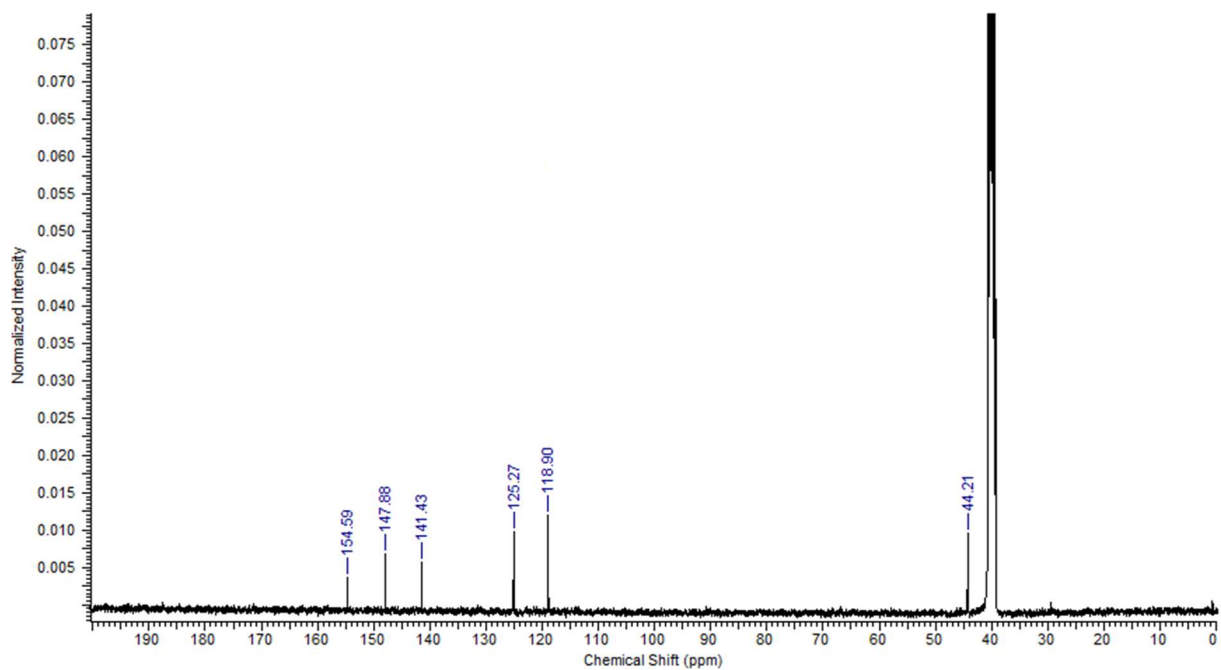
EK 13. Bileşik (24)'ün FT-IR Spektrumu



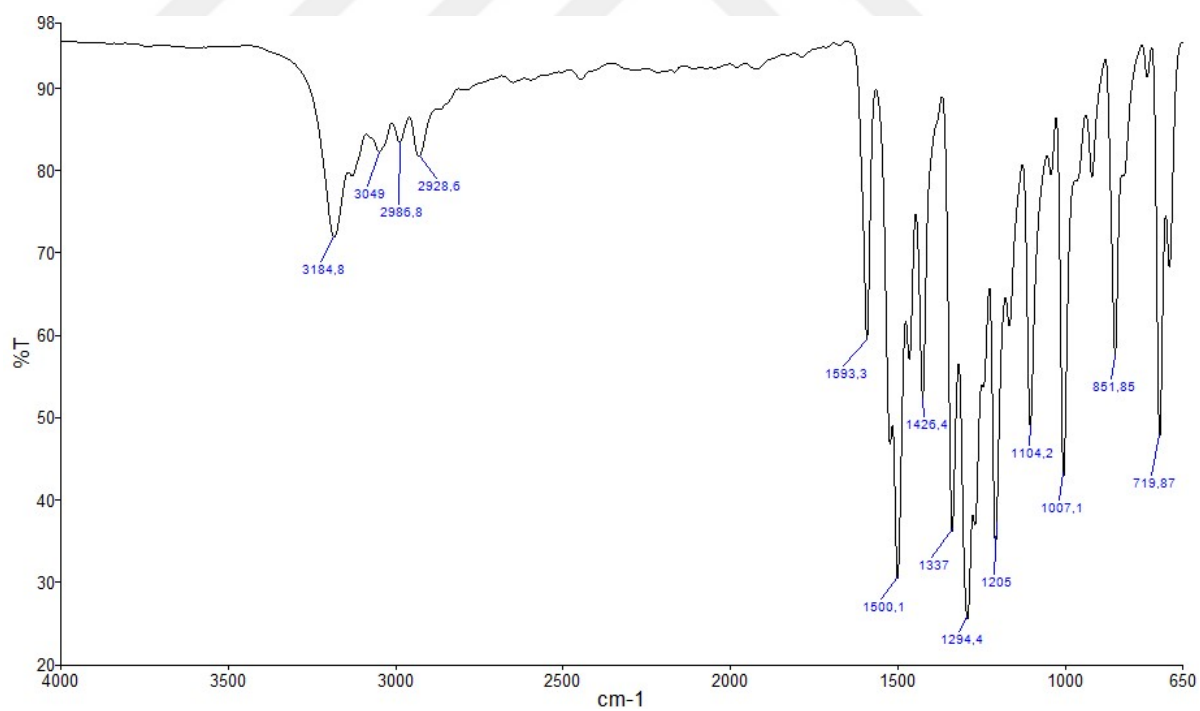
EK 14. Bileşik (24)'ün ¹H-NMR Spektrumu



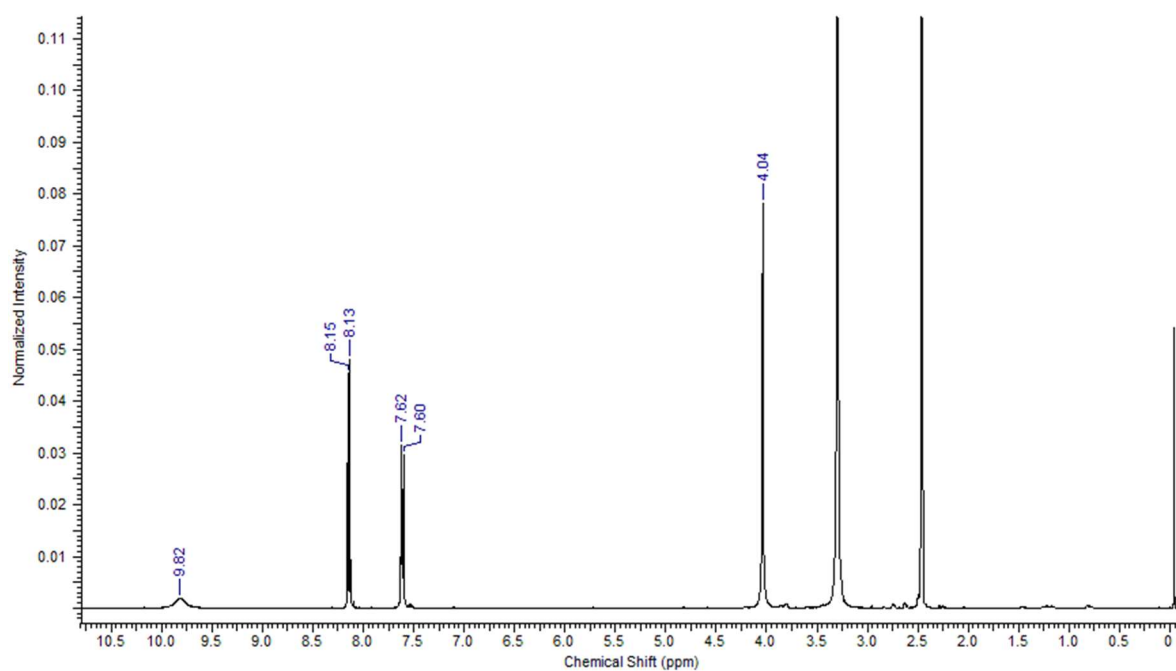
EK 15. Bileşik (24)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



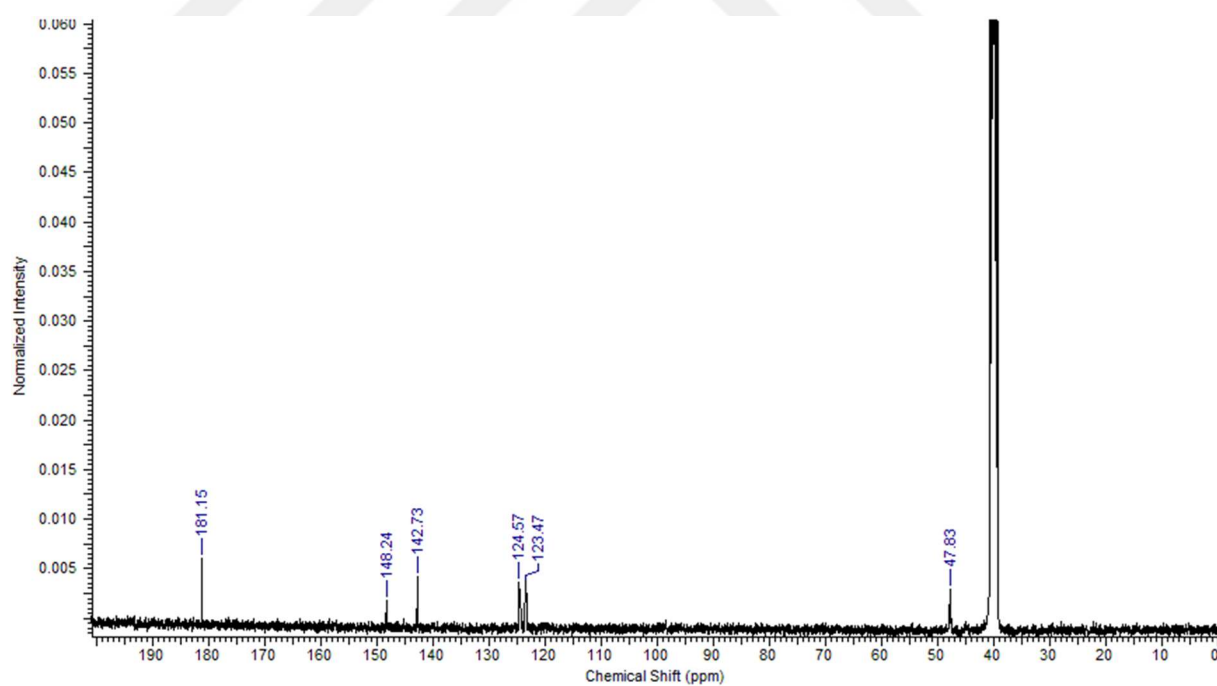
EK 16. Bileşik (25)'in FT-IR Spektrumu



EK 17. Bileşik (25)'in ^1H -NMR Spektrumu



EK 18. Bileşik (25)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hatice İNEGÖL

Doğum Yeri: Narlı

Doğum Tarihi: 04/04/1957

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Uludağ Üniversitesi Balıkesir Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya-Fizik Öğretmenliği Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1. H. İnegöl, H. Özay, “Üre ve Tiyoüre Sübstitüe Cyclen Bileşiklerinin Sentezi ve İyon Algılayıcı Özelliklerinin İncelenmesi” 27.Ulusal Kimya Kongresi (A-AN051), Poster Sunumu, Çanakkale, 2015.

2. H. İnegöl, H. Özay, “Synthesis and Applications of New Type Urea Derivative Ion Sensors”, 28. Ulusal Kimya Kongresi (P-217), Poster Sunumu, Mersin, 2016.

3. H. İnegöl, H. Özay, “Urea and thiourea substitute piperazine compounds for the colorimetric and spectroscopic determination of cyanide anion”, 8th BBCAC Uluslararası (P03), Poster Sunumu, Şile/İstanbul, 2018.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

1. Merkez Sağlık Ocağı. Kargı/ÇORUM, 1976-1979
2. Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Numune Hastanesi. BURSA, 1979-1987
3. Boztepe Lisesi. KIRŞEHİR, 1987-1990
4. Anadolu İmam Hatip Lisesi. Biga/ÇANAKKALE, 1990-1992
5. İÇDAŞ Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi. Biga/ÇANAKKALE, 1992-2001
6. Vali Fahrettin Akkutlu İlköğretim Okulu. ÇANAKKALE, 2001-2006
7. Hasan Ali Yücel Anadolu Lisesi. ÇANAKKALE, 2006- Devam ediyor.

İLETİŞİM

Adres: Barbaros Mah. 100. Yıl Caddesi. Müze Apt. No: 46 Daire: 28 Merkez /
ÇANAKKALE

E-posta Adresi: haticeinegol57@gmail.com

