

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BENZİMİDAZOL TÜREVLERİNİN
FLORİMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muzaffer ÜNAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Konya, 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırmaların yürütülmesinde her türlü bilgi ve önerileriyle bana yol gösteren kıymetli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı birlikte yürüttüğümüz ve çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Beniz GÜNDÜZ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan grup arkadaşlarım Eda EDİZ, Zeynep ATINORDU'ya sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Mezuniyet tezleri süresince çalışmaları beraber yürüttüğümüz 4. sınıf öğrencilerinden Şükran KÜÇÜKKARTALLAR, Ercan TIRPANCI, Özcan GÖKSAL'a da teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme de şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM.....	3
2.1. Işığın Absorplanması	3
2.1.1. Atomik Absorpsiyon	4
2.1.2. Absorpsiyon Kanunları	4
2.1.3. Beer Kanunu.....	5
2.1.4. Lambert Kanunu.....	6
2.1.5. Lambert-Beer Kanunu.....	7
2.1.6.Moleküler Absorpsiyon.....	8
2.2. Lüminesans Olayı.....	10
2.3. Fotolüminesans Olayının Elektronik Geçişinin Kaynağı.....	11
2.3.1. Floresans	12
2.3.2. Fosforesans.....	13
2.3.3. Geciktirilmiş Floresans	15
2.4. Floresansa Etki Eden Faktörler	16
2.4.1. Molekül Yapısının Floresansa Etkisi	16
2.4.1.1. Konjügasyon etkisi:.....	16
2.4.1.2. Molekülün rijitliğinin ve düzlemselliğinin etkisi.....	17
2.4.1.3 Moleküldeki süstitüentlerin etkisi:	18

2.4.2. Floresansa pH'ın Etkisi	20
2.5. Fotoluminesans Teorisi	20
2.6. Florimetri ve Uygulama Alanları	26
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	29
4. MATERYAL VE YÖNTEM	36
4.1 Kullanılan Cihazlar	36
4.2. Kimyasal Maddeler	36
4.2.1 Benzimidazoller	36
4.2.2 Çözücüler	38
4.3. Deneysel İşlem	38
4.3.1. Benzimidazollerin floresans özelliklerinin incelenmesi	38
4.3.1.1. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en'in Floresans Özelliğinin İncelenmesi	39
4.3.1.2. 3,3' - Bis(dialkil) -1,1' - (2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve Çeşitli Substituentlerinin Floresans Özelliğinin İncelenmesi	40
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	45
5.1. 1 ,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en İçin Elde Edilen Sonuçlar	45
5.1.1. Floresans şiddetine çözücünün etkisi	45

5.2. 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve Çeşitli Substitüentleri İçin Elde Edilen Sonuçlar	50
5.2.1. Floresans şiddetine çözücünün etkisi	50
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	79
7. KAYNAKLAR	81
8. ÖZGEÇMİŞ	83

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda, özellikle kanser tedavisindeki özelliklerinden dolayı bis-benzimidazol bileşiklerinin sentezi dikkate değer bir ilgi kazanmıştır. Bis-benzimidazol türevleriyle yapılan çeşitli çalışmalar, sığır timus DNA'sına bağlanma ilgisinin vitrotipoizomeraz yavaşlatıcı potansiyeli veya sitotoksitesiyle pozitif olarak ilişkili olduğunu göstermektedir. Bis-benzimidazol bileşikleri, antifungal, antihelmintik, antiviral, antikoagulant ve antiinflamatuvar aktiviteleri gibi önemli farmakolojik aktiviteler de gösterirler. Parazitik canlılar tarafından sebep olunan insan enfeksiyonları, dünyada en önemli sağlık sorunlarından birini temsil ederler ve çok önemli bir ekonomik etkiye sahiptir. Son yirmi yıldan fazladır, insan enfeksiyonlarının çoğunun tedavisi için ilaçların keşfi ve geliştirilmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Benzimidazoller, bağırsak yolu nematotlarına (parazitlerine) karşı geniş spektrumlu bir aktiviteye sahip olan geniş bir antihelmintik ilaç ailesidir. Ayrıca, benzimidazol türevleri, antiviral türevleri ilaçlar ve korozyon yavaşlatıcısı olarak da kullanılmaktadır.

Floresans spektroskopisi, optik bir yöntem olarak gittikçe artan önem kazanmaktadır ve yöntemin duyarlı ve seçimli olması, uygulama alanını genişletmiştir. Aynı zamanda florimetri, numunelerde çok düşük derişimlerdeki türlerin tayinine olanak sağladığı; biyokimyada, besin endüstrisinde, nadir toprak elementlerinin analizinde, son yıllarda büyük önem kazanan çevre kimyasında, hava ve çevre kirliliğine yol açan bazı zehirli gazların, atık organik bileşiklerin ve eser metal atıklarının tayininde, farmakolojide, klinik numunelerin analizinde, tarım kimyasında ve pek çok organik ve inorganik bileşiğin analizinde oldukça tercih edilen bir bileşiktir. Florimetri yöntemi, derişimleri 10^{-9} - 10^{-6} M olan maddeleri çok büyük bir kesinlik, doğruluk ve seçicilikle tayin etmesi özelliğinden dolayı, ultraviyole spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi diğer bazı enstrümental yöntemlere göre bazı üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Floresans ve fosforesans spektrumları, absorpsiyon spektrumları gibi deneysel şartları verilen bir madde için karakteristiktir. Bu spektrumlar maddelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılabilir. Lüminesans metodlar diğer absorpsiyometrik tekniklerden yaklaşık 10^3 defa daha duyarlıdır. Lüminesans

teknikler organik ve mineral katıların moleköl yapılarının incelenmesi ile fotokimya ve moleköl biyoloji alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu çalışmada, 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en' in, 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli substitüentlere sahip türevlerinin floresans özellikleri üzerine çözücünün etkisi, farklı polarite ve proton verme kabiliyetine sahip bir seri çözücüde, oda sıcaklığında çalışılması amaçlanmıştır. Anti-helminetik, anti-fungal, anti-virütik, antikoagulant ve antienflamatuar ilaçların etken maddelerini oluşturan benzimidazollerin tayininde floresans özelliklerinin belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Bu nedenle ilaç analizlerine de ışık tutabilmek, ilerde üretilecek benzimidazol türevi ilaçların analizi için yöntem geliştirebilmek üzere bu maddelerin floresans özelliklerine çözücü ve substitüent etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK KISIM

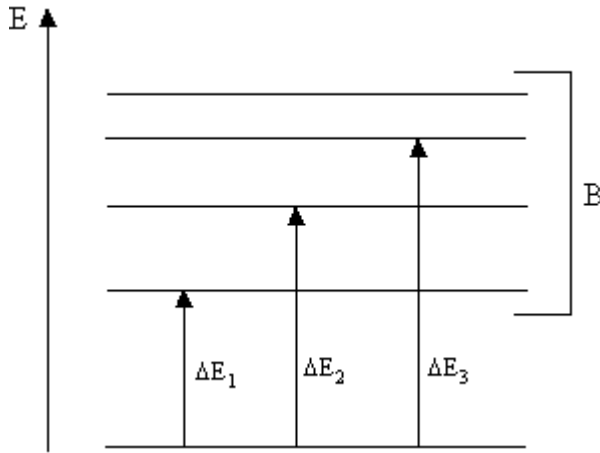
2.1. Işığın Absorplanması

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir.

Absorpsiyonla ışın enerjisi maddenin iyon, atom veya moleküllerine aktarılır. Böyle ışın enerjisini absorplamış olan atom, iyon veya moleküller uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış bir atom veya molekül 10^{-8} sn kadar yaşayabilir. Sonra absorpladığı ışın enerjisini geri vererek tekrar eski haline veya temel haline döner. Madde tarafından absorplanan ışın enerjisinin geri verilmesi, genellikle ısı şeklinde olur ve madde çok az ısınır. Maddenin titreşim enerjisi artar.

Bazı maddeler ise absorpladığı ışın enerjisini kısa süreli olmak üzere , daha uzun dalga boylu ışınlar halinde yayar. Buna fotolüminesans olayı denir. Bu olayın çok kısa süreli olmasına flouresans, daha uzun süreli olanına fosforesans adı verilir.

Atomların ve iyonların sınırlı sayıda uyarılmış halleri vardır (Şekil 2.1). Bu nedenle sınırlı sayıda ışın enerjisini veya sınırlı sayıda ışın dalgalarını absorplarlar. İki türlü absorpsiyon vardır: 1- Atomik absorpsiyon, 2-Moleküler absorpsiyon.



Şekil 2.1 Bir atomun uyarılmış halleri

2.1.1. Atomik Absorpsiyon

Sodyum buharından beyaz ışın demeti geçirilirse, demetten sarı ışının absorplandığı diğer bir ifadeyle kaybolduğu görülür. Sarı ışının sodyum atomları tarafından absorplanması, sodyum atomlarında 3s enerji seviyesinde bulunan bir elektronun sarı ışını absorplayarak 3p enerji seviyesine çıkmasıyla açıklanabilir. Bu sodyum atomunda 3s orbitaliyle 3p orbitali arasındaki enerji farkının sarı ışının ($\lambda = 5893 \text{ Å}^\circ$) enerjisi kadar olduğunu söyler. Buna şekildeki ΔE_1 enerjisi denebilir.

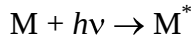
Atomların en dış tabaka elektronları ultraviyole ve görünür ışınlarla uyarılmış hale getirildikleri halde, iç tabaka elektronlarını uyarılmış hale getirmek için X-ışınları kullanılır.

Atomların en dış tabaka elektronlarının uyarılması (rezonans ışınlaması) üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik absorpsiyon, en iç tabaka elektronlarının uyarılması üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına da X-ışınları spektroskopisi denir.

2.1.2. Absorpsiyon Kanunları

Bir maddenin ışık veya elektromagnetik enerji absorplaması olayı iki basamaklıdır.

Birinci basamak;



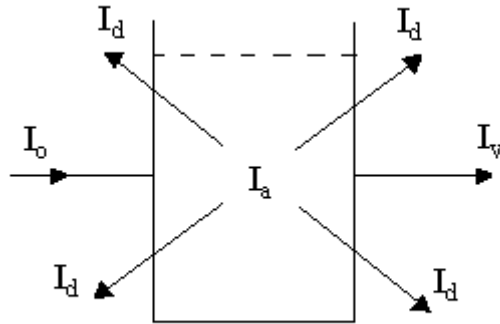
dır. M^* ışın absorplayarak uyarılmış olan atom, iyon veya moleküldür. Absorpsiyonla uyarılmış olan taneciğin ömrü 10^{-8} saniye kadardır.

İkinci basamakta ;



olayı meydana gelir. Ortalama ömürleri çok kısa olduğundan, ortamdaki M^* konsantrasyonu oldukça düşüktür.

Şeffaf bir kap içinde bulunan bir çözelti üzerine bir ışın demeti düşürülürse; I_0 şiddetindeki ışın demetinin bir kısmı çözeltide absorplanır (I_a), bir kısmı çözelti tarafından dağıtılır (I_d), bir kısmı yansır (I_y) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 I_o şiddetindeki bir ışın demetinin geçirgen yüzey ve çözelti üzerine düşmesi

Buna göre,

$$I_o = I + I_a + I_d + I_y \quad (2.1)$$

olur. Bunlardan I_d ve I_y ihmal edilecek kadar az olduğundan; $I_o = I + I_a$ olur. Bu bağıntıyla ilk ilgilenen bilim adamları Beer ve Lambert-Bouger olmuştur.

2.1.3. Beer Kanunu

Beer'e göre (1852) aynı derinlikte bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonu ile logaritmik veya üstel olarak azalır (Şekil 2.3). Bu gerçek logaritmik olarak;

$$I = I_o e^{-bc} \quad (2.2)$$

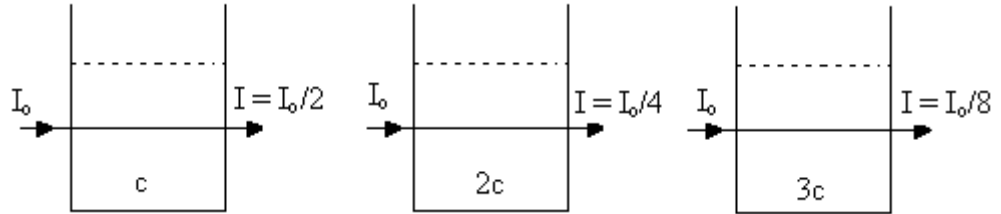
$$\ln I = \ln I_o - bc \quad (2.3)$$

veya

$$I = I_o 10^{-ac} \quad (a = b/2,303) \quad (2.4)$$

$$\log I = \log I_0 - ac \quad (2.5)$$

şeklinde verilir.



Şekil 2.3 Beer Kanunun şematik olarak gösterilişi

I_0 gelen ışının şiddeti, I çözeltiyi terkeden ışının şiddeti, a çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı bir sabit, c ise çözeltinin konsantrasyonudur.

2.1.4. Lambert Kanunu

Lambert'e göre (1760), bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin derinliğiyle (çözelti içinde aldığı yolla) logaritmik veya üstel olarak azalır (Şekil 2.2). Bu gerçek logaritmik olarak,

$$I = I_0 e^{-bl} \quad (2.6)$$

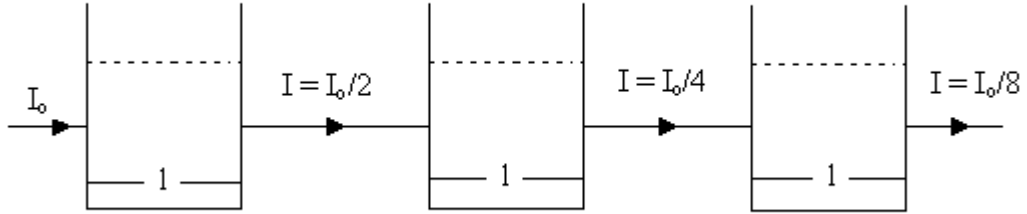
$$\ln I = \ln I_0 - bl \quad (2.7)$$

veya

$$I = I_0 10^{-al} \quad (a = b/2,303) \quad (2.8)$$

$$\log I = \log I_0 - al \quad (2.9)$$

şeklinde gösterilir. I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, a çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözeltinin derinliğidir.



Şekil 2.4 Lambert kanunun şematik olarak açıklanması

2.1.5. Lambert-Beer Kanunu

Yukarıda açıklanan iki kanun birleştirilirse, bir çözeltiden geçen monokromatik ışın şiddeti, çözeltinin derinliği (Işının çözelti içinde aldığı yol) ve konsantrasyonu ile logaritmik ve üstel olarak azalır. Buna göre;

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc} \quad (2.10)$$

ifadesi yazılır. Bu eşitliğe Lambert-Beer kanunu denir. Eşitlikte I_0 gelen ışının şiddeti, I çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti, ϵ çözeltinin kalınlığı, c ise çözeltinin konsantrasyonudur. Eşitliğin eksi logaritması alınırsa;

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (2.11)$$

olur. $\log I_0/I$ ye absorbans denir ve A ile gösterilir. Eşitliklerden anlaşılacağı gibi ϵ sabiti çözelti konsantrasyonunun ve ışın yolunun veriliş birimine göre değişir. Bunu sabit hale getirmek için konsantrasyon molarite, ışın demetinin geçtiği yol da cm olarak alınır. Böylece bulunan ϵ molar absorptivite'dir. Buna göre yukarıdaki eşitlik

$$A = \epsilon lc \quad (2.12)$$

şeklinde verilir.

Ölçme yapılırken I_0 ve I şiddetleri ayrı ayrı ölçülmez. Onun yerine söz konusu dalga boyundaki çözelti ve saf çözücünden geçen ışın demeti şiddetleri ölçülür. Saf çözücünden geçen ışın demetinin şiddeti I_0 olarak kabul edilir. Buna göre

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_{0(\text{çözücü})}}{I_{(\text{çözelti})}} \quad (2.13)$$

eşitliği yazılır.

Bir ışın demetinin çözücünden geçen kısmının çözücünden geçen kısmına oranına geçirgenlik (transmitans) denir ve T ile gösterilir.

$$T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.14)$$

ve

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.15)$$

yazılır. Bu eşitlik

$$A = - \log T \quad (2.16)$$

şeklinde de yazılabilir.

2.1.6.Moleküler Absorpsiyon

Moleküllerde enerji seviyesi atomlardakine göre daha çoktur. Bir molekülün toplam enerjisi E olduğuna göre;

$$E = E_e + E_t + E_r \quad (2.17)$$

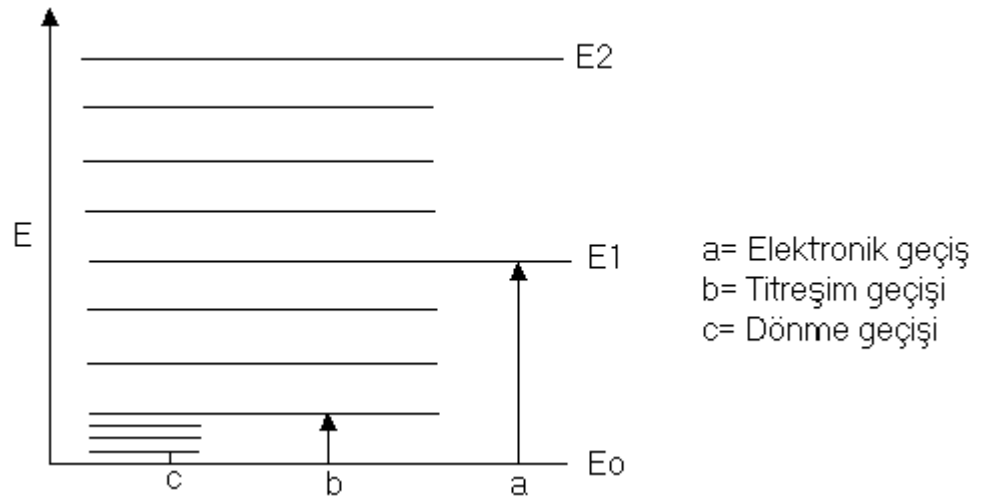
dir. E_e elektronik enerjisini, E_t titreşim enerjisini, E_r rotasyon veya molekülün ağırlık merkezi etrafında dönme enerjisini gösterir. E_e enerji terimi diğer enerji terimlerinden

(E_t ve E_r) daha büyüktür. Bu nedenle elektronik geçişler dalga boyları 200-800 nm arasında olan UV ve görünür alan ışınlarıyla gerçekleşir.

E_t , titreşim geçişleri daha düşük enerjilidir. Bunlar için dalga boyları 1000-1500 nm olan IR ışınları kullanılır.

E_r , rotasyon enerji seviyeleri enerjice, titreşim enerji seviyelerinden de daha düşük olduklarından, bu geçişler için dalga boyları 10000-100000 nm arasında olan ışınlar gereklidir.

Bir molekülün UV ve görünür alan spektrumu, molekülün bağ elektronlarından birinin, bir foton enerjisini absorplayarak bir üst elektronik seviyeye geçmesi şeklinde açıklanabilir. Elektronik seviyedeki geçişler daima titreşim ve rotasyon seviyelerindeki geçişlerle birlikte meydana gelir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Enerji seviyeleri arasındaki geçişler

Organik ve inorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Her iki grup maddede de elektron geçişinin temeli aynı olmasına rağmen açıklanma metotları farklıdır. Organik maddelerin absorplanmaları molekül orbital teorisine göre, inorganik maddelerin ki ise kristal alan teorisine göre yapılır. Molekül orbital teorisi molekül orbitalleri kabulüne dayanır.

2.2. Lüminesans Olayı

Soğurdukları ışık enerjisini tekrar ışık enerjisi olarak yayma özelliğine sahip olan maddelere “fotolüminesans maddeler”; bu olaya da “fotolüminesans olayı” adı verilir.

Lüminesans spektrumları normal olarak ultraviyole ve görünür bölgededir ve daima tekabül ettikleri soğurma spektrumlarına göre daha uzun dalga boylarına kaymışlardır. Maddenin kimyasal yapısına, fiziksel durumuna ve sıcaklığına bağlı olarak farklı lüminesans olayları gözlenebilir.

Floresans (normal ve hızlı)

Fosforesans

Geciktirilmiş Floresans

Bu farklı lüminesans olayları birbirinden emisyon dalga boyları veya emisyon ve absorpsiyon arasında geçen zaman (lifetime = ömür) ile ayırt edilir. Normal floresans, bir madde için, her hangi bir fiziksel durumda ve hem adi hem de düşük sıcaklıklarda gözlenebilir. Floresansın ömrü genellikle çok kısadır. $10^{-10} - 10^{-8}$ sn arasındadır.

Maddeler genellikle katı veya katı çözelti halinde iken çok düşük sıcaklıkta fosforesans özellik gösterirler. Fosforesans, floresanstan öncelikle spektrumlarının durumuyla ayırt edilir. Fosforesans spektrumları daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Aynı zamanda fosforesans ömrü oldukça uzundur. (10^{-4} sn birkaç sn hatta daha uzun)

Geciktirilmiş floresans olayına birkaç maddede rastlanmıştır ve genellikle fosforesans yayan maddelerle aynı fiziksel haldedirler. Emisyon spektrumları hızlı floresans için verilenler gibidir. Yalnız uyarılma ve yayılma arasında geçen zaman fosforesans ömrü mertebesinde.

Yukarıda izah edilen floresans ve fosforesans spektrumları, absorpsiyon spektrumları gibi deneysel şartları verilen bir madde için karakteristiktir. Bu spektrumlar maddelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılabilir. Lüminesans metodlar diğer absorbsiometrik tekniklerden yaklaşık 10^3 defa daha duyarlıdır.

Lüminesans teknikler organik ve mineral katıların molekül yapılarının incelenmesi ile fotokimya ve moleküler biyoloji alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

2.3. Fotolüminesans Olayının Elektronik Geçişinin Kaynağı

Bir molekül, UV veya görünen ışığı absorpladığı zaman, elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesine çıkar. Elektron temel seviyesine döndüğü zaman ise floresans veya bir başka lüminesans olayı meydana gelir. Moleküllerdeki elektronlar karakterize ettikleri bağa göre; σ ve π elektronları olarak sınıflandırılır. Sigma (σ) elektronları tek bağ teşkil eden elektronlardır. Pi (π) elektronları ise ikili, üçlü bağların ve aromatik sistemlerin bağını teşkil eden elektronlardır.

Bir molekül uygun dalga boyunda bir ışık absorpladığı zaman absorplanan ışık enerjisi ya dönme enerjisine çevrilir (30 μ dan büyük dalga boyları için) veya titreşim enerjisine çevrilir. (1-30 μ dalga boyları için) ya da daha büyük bir enerji absorplanmışsa (1 μ dan daha küçük dalga boyları için) molekülün elektronik yapısının değişimine harcanır. Lüminesans olayları, molekül içindeki elektronik dağılımındaki değişimin görünür veya mor ötesi ışık yayması sonucudur.

Lüminesans olayını molekülsele enerji seviyeleri diyagramıyla açıklamaya çalışalım: Molekülün en düşük enerji seviyesi temel hal denilen uyarılmamış halidir. Diğer enerji seviyeleri uyarılmış hallerdir. Bunlarda birli (singlet) haller ve üçlü (triplet) haller olarak ikiye ayrılır.

Uygun bir dalga boyundaki ışığın absorplanmasıyla molekülün temel halden singlet durumlara doğrudan doğruya geçmesi sağlanır. Halbuki triplet hallere temel halden doğrudan geçiş mümkün değildir. İlgili elektron, molekül içerisinde singlet uyarılmış bir durumdan başlayarak triplet hale geçebilir.

1- Molekölün temel halin titreşim düzeylerinden birine, daha sonra da bir enerji dönüşümüyle en düşük titreşim düzeyine geri dönmesi ile ışığın emisyonu floresans olayının meydana gelmesine yol açar.

2- Molekül içerisindeki enerji dönüşümü veya çevredeki diğer moleküller ile enerji değişimi, dönme veya titreşim enerjisi şeklinde olur (Şekil 2.6b). Bu geçişler ışın yayıcı değildir.

3- Bir molekül, bir titreşim seviyesine uyarıldıktan sonra, temel hale, bir başka moleküle enerji transferi ile döner (Şekil 2.6c).

Bu diyagramdaki açıklamalardan da görüldüğü gibi verilen bir emisyon spektrumu; bir miktar enerjinin iç dönüşümlerde harcanması veya ışımasız dönüşümlerle harcanması nedeniyle daima uyarıcı olarak görev yapan absorpsiyon spektrumlarından daha düşük frekans bölgesinde (veya daha uzun dalga boyu bölgesinde) meydana gelir.

Floresans emisyonunun diğer mümkün yöntemlere göre üstünlüğü kuantum verimi nicel olarak belirlenebilir. Kuantum verimi; yayılan floresans fotonlarının sayısının absorplanmış fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır.

2.3.2. Fosforesans

Fosforesans olayını izah edebilmek için Şekil 2.7. de gösterilen bir molekülün singlet ve triplet durumlarının enerji seviyeleri diyagramını göz önüne alalım.

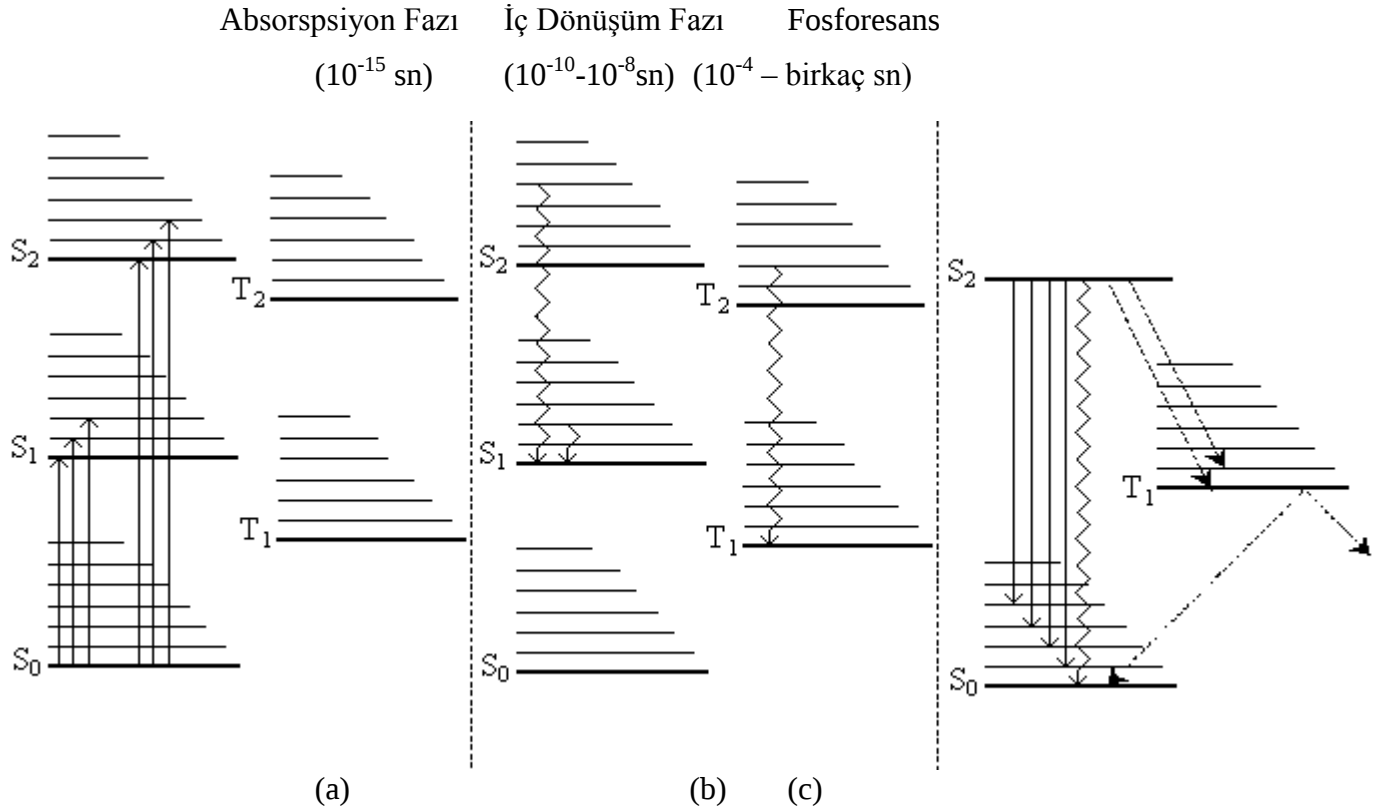
Işık ışınlarının absorpsiyonu, molekülü temel halin en düşük titreşim seviyesinden , uyarılmış bir singlet durumun titreşim düzeylerinden birini uyarır (Şekil 2.7a). Bu geçiş 10^{-15} sn mertebesinde meydana gelir. Uyarma enerjisinin fazlasını atmak için;

1- Floresans oluşturarak birinci uyarılmış singlet durumunun en düşük enerji düzeyine dönebilir yada ;

2- Uyarılmış bir triplet hale titreşim düzeylerinden birine geçer ve sonra uyarılmış triplet durumunun en düşük enerji düzeyine inebilir.

Molekül birinci uyarılmış durumdan temel hale daha önce söylendiği gibi ışıma oluşturmada veya fluresans yayarak dönebilir.

Molekül birinci uyarılmış triplet durumunda ise (yukarıda ikinci maddede belirtildiği gibi) ışığın emisyonu ile temel hale dönüş zordur. Sonuç olarak; oldukça yavaş bir emisyonla temel hale dönülür. Uyarılmadan 10^{-4} – bir kaç sn lik bir süreye kadar oluşan bu ışımalı dönüşte fosforesans meydana gelir.



Şekil 2.7. Fosforesans Emisyonunun şematik diyagramı

Molekül birinci uyarılmış triplet durumunun en düşük titreşim seviyesinde sadece fosforesans ışıma ile temel hale dönmez. Bu arada başka moleküllere enerji transferi olabilir veya ışımasız deaktivasyonla temel hale dönebilir. (Şekil 2.7c)

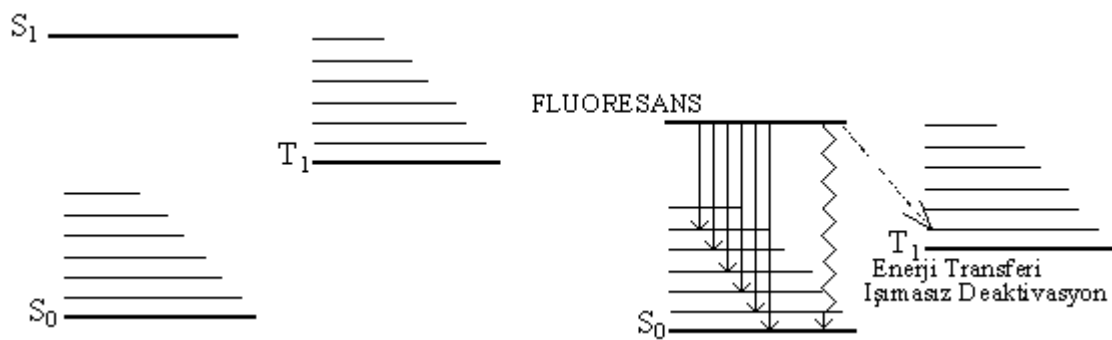
Denemelerle fosforesans gösteren bir maddenin daima aynı derecede floresans göstereceği bulunmuştur. Enerji düzeyleri diyagramında, fosforesans emisyonunun floresanstan daha düşük bir frekansta veya daha uzun bir dalga boyunda meydana geldiği görülmektedir. Floresans ve fosforesans ömürleri farklı olduğundan, iki emisyon uygun mekanik aletler kullanılarak ayrılabilir.

Fosforesans, en iyi şekilde katı veya viskoz bir ortamda, ışımasız deaktivasyonun azalmasına sebep olan düşük sıcaklıkta gözlenir.

2.3.3. Geciktirilmiş Floresans

Geciktirilmiş floresans olayı, singlet veya triplet durumların bir enerji düzeyi diyagramı yardımıyla da izah edilebilir. Olayların birbirini izleyişi fosforesans için anlatıldığı gibidir. Yani absorpsiyon ve dahili enerji dönüşümünde sonra moleküller ya birinci uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesinde ya da birinci triplet halin en düşük titreşim seviyesindedirler. (Şekil 2.7b)

Belirli moleküller için özel deneysel şartlar altında triplet halin en düşük titreşim seviyesinden singlet halin en düşük titreşim düzeyine geçişi mümkündür (Şekil 2.8a). Bu değişme için gerekli olan enerji, içinde bulunan şartlar tarafından sağlanır. Bu şartlar altında birinci uyarılmış singlet hale dönüşten sonra floresans emisyonu meydana gelebilir (Şekil 2.8b).



Şekil 2.8 Geciktirilmiş floresansın şematik diyagramı

Bu tartışmadan, bu yeni emisyonun spektral karakteristiklerinin normal floresansinkine mutlak benzediği görülebilir. Bununla beraber lüminesans emisyonu uzun bir süre sonra meydana gelir.

2.4. Floresansa Etki Eden Faktörler

2.4.1. Molekül Yapısının Floresansa Etkisi

Moleküllerde floresans şiddeti molekül yapısına bağlı olarak;

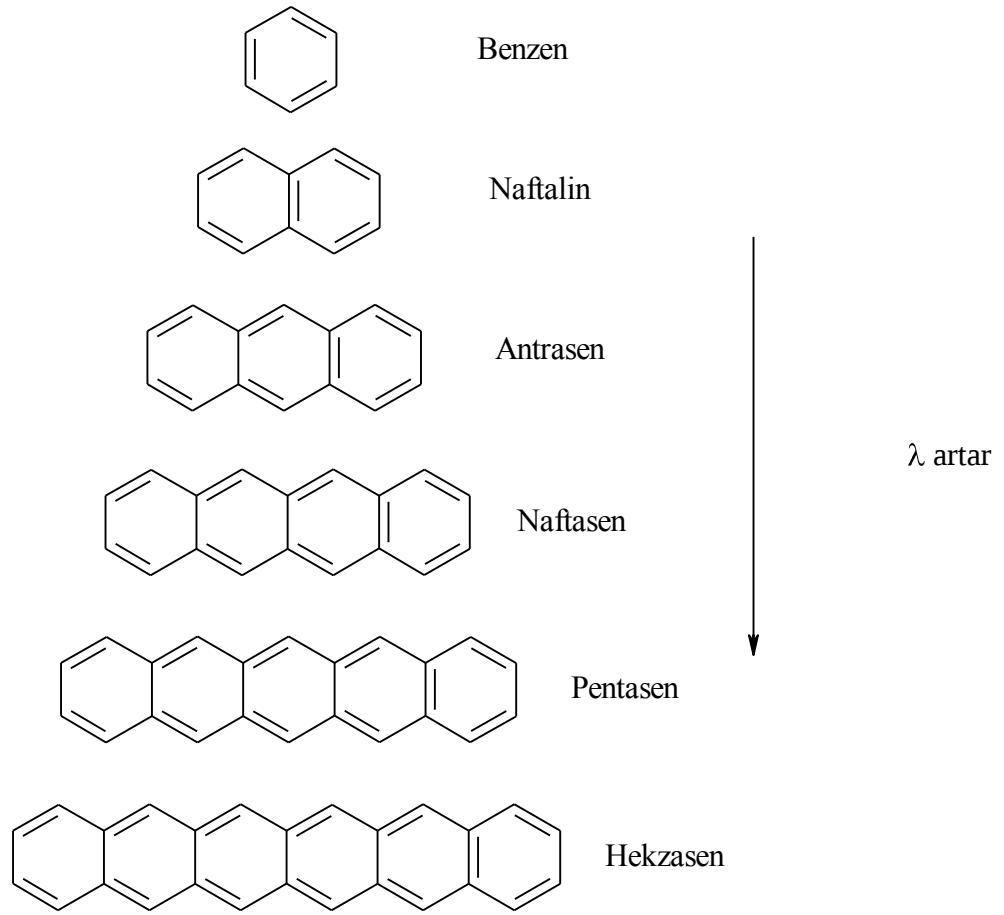
- 1) Çift bağ konjügasyonunun geniş bir şekilde delokalize olmasına,
- 2) Molekülün rijitliğine, düzlemsel olmasına ve
- 3) Bağlı bulunan süstitüentlere bağlıdır.

2.4.1.1. Konjügasyon etkisi:

Konjügasyona hem aromatik hem de alifatik bileşiklerde rastlanır. Bu iki bileşik türü karşılaştırıldığı zaman; aromatik konjügasyonda π elektronları delokalize durumda, alifatik konjügasyonda ise lokalize durumda olduğu görülür. Yani π elektronları aromatik bileşiklerde düşük bir enerjiyle uyarılabilirken alifatik bileşiklerde molekül yapısını bozmadan uyarılabilecek kadar gevşek bağlı değildirler. Ancak alifatik karbonil bileşikleri floresans kuantum verimini çok düşük olacak şekilde bir floresans yapalabilirler. Çünkü karbonil oksijeni üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti π^* orbitaline düşük bir enerji ile uyarılabilir.

Yukarıda belirtildiği gibi aromatik bileşiklerde konjüge durumdaki çift bağların π elektronları delokalize durumdadır. Halka sayısı arttıkça delokalizasyon da artar. Bunun sonucu olarak ta halka sayısı arttıkça floresans sayısı artar.

Benzende floresans yüksek enerjili fotonlarla gerçekleştirilirken pentasende düşük enerjili fotonlarla olmaktadır. Benzendeki floresans daha yüksek enerjili olan UV bölgede olurken, pentasendeki floresans görünür bölgede olur.

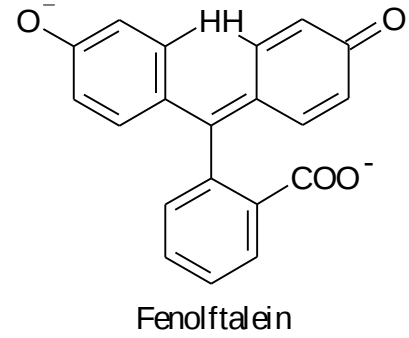
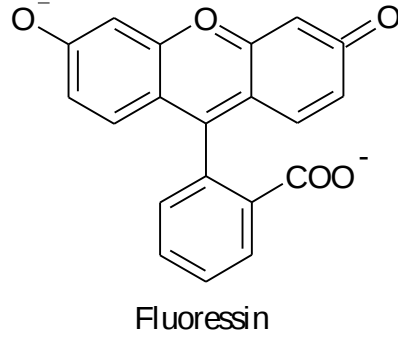


2.4.1.2. Molekölün rijitliğinin ve düzlemselliğinin etkisi

Rijitlik, molekülün esnek olmama özelliği olarak ifade edilebilir. Rijit bir molekül üzerine düşen fotonun enerjisi titreşim enerjisine dönüştürülemez ve geriye yansıtılır. Bu sert ve parlak bir metal blok üzerine düşürülen ışığın geriye yansımaya benzetilebilir. Floresans özellik gösteren bir boya sert bir yüzeye absorbe edilirse rijiditesi artar.

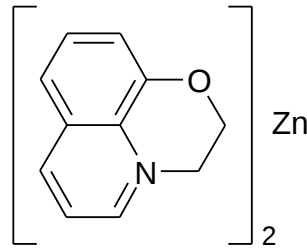
Rijit olmayan moleküllerde iç dönüşme daha kolay olduğundan ışın yaymaksızın enerji kaybı olma ihtimali çok daha fazladır. Bu hal, bilindiği gibi floresans şiddetini azaltır. Bundan başka, rijit olmayan bir molekülün bir tarafı diğer tarafına göre daha zayıf bir enerjiyle uyarılmış olabilir. Bu da floresans verimini azaltabilir. Örnek olarak, yapı olarak birbirine çok benzeyen floressein ve

fenolftalein moleküllerini ele alalım: floresseinin alkol su karışımındaki çözeltisi çok kuvvetli floresans olduğu halde, fenolftaleinin çözeltisi floresans özellik göstermez.



Floresseinin molekülü rijit bir yapıya sahip olduğu halde fenolftalein molekülü rijit değildir. Bu nedenle fenolftalein uyarıldığında zaman zaman temel hale dönmek için iç dönüşümü tercih edilir.

Şelat kompleksi veren bir ligand bir katyonla kompleks verdiği zaman rijiditesi artar. Örneğin; çinko katyonuyla 8-hidroksi kinolinin verdiği kompleks şiddetli floresanstır.



2.4.1.3 Moleküldeki süstituentlerin etkisi:

Benzen Halkası ve Süstituentler

Benzen halkasında meydana gelen süstitüsyon, maddenin absorpsiyon dalga boyunu ve şiddetini değiştirir. Buna bağlı olarak maddenin floresans dalga boyu ve şiddeti de değişir, Tablo 2.1.

Tablo 2.1. Benzenin floresans özelliğine süstitüent etkisi.

Bileşik	Formülü	Floresans dalga boyu (nm)	Floresans bağıl şiddeti
Benzen	C ₆ H ₆	270-310	10
Florobenzen	C ₆ H ₆ F	270-320	10
Klorobenzen	C ₆ H ₆ Cl	275-345	7
Borobenzen	C ₆ H ₅ Br	290-380	5
İyodobenzen	C ₆ H ₅ I	-	0
Fenol	C ₆ H ₅ OH	285-365	18
Fenolat	C ₆ H ₅ O ⁻	310-400	10
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	270-320	17
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	310-405	20
Anilinyum	C ₆ H ₅ NH ₃	-	0
Benzoikasit	C ₆ H ₅ COOH	310-390	3
Benzonitrü	C ₆ H ₅ CN	280-360	20

Süstitüentler arasında halojenlerin farklı bir yeri vardır, şöyleki: halojen süstitüsüyonda, halojenin atom numarasının artmasıyla maddenin floresans şiddeti azalır. Örneğin, benzenin floresans şiddeti 10 kabul edilirse, florobenzenin de 10 dur. Buna karşılık klorobenzenin 7, bromobenzenin 5 ve iyodobenzenin sıfırdır (Tablo 2.1). Buna daha önce de söylendiği gibi ağır atom etkisi denir. Ağır atom etkisinde kalan bir madde kolayca triplet hale geçer ve floresansı azalır veya sıfır olur. İyodun floresans üzerine etkisi kısmen de olsa predissosyasyonla açıklanabilir. Başka bir deyişle iyodobenzende kolayca kopacak bir bağ bulunur. Benzen halkasına bir karboksilik grubu süstitüe olursa, halkanın floresans emisyonu azalır. Çünkü, böyle bir sistemde daha düşük enerjili $n - \pi^*$ geçişi vardır. Bu geçişin floresans özelliğiye $n - \pi^*$ geçişininkine göre çok daha zayıftır.

Floresans Üzerine Grupların Etkisi

Elektron donörü olan $-NH_2$, $-OH$ gibi gruplar floresansı artırdığı halde, elektron akseptörü olan,

$-NO_2$, $-X$ (halojenürler), $-COOH$, $-CHO$, $-N=N-$ gibi gruplar floresansı azaltır ve bazen de ortadan kaldırır.

-NO₂ gibi π elektronunu delokalize eden (gevşeten) sübstitüentler, floresansı ya azaltırlar ya da tamamen yok ederler.

Örneğin; benzen UV bölgede floresans yapar. Bu moleküle (-NH₂) grubu sübstitüe edilirse floresansı artar ve yüksek dalga boyuna kayar. (-NO₂) ile sübstitüe edilirse floresans özelliği tamamen kaybolur. Bunun nedeni, anilinde (C₆H₅-NH₂:) bağ yapmamış elektron çifti bulunması, nitrobenzende (C₆H₅-NO₂) bu halin görülmemesidir.

Bağ yapmamış elektron çiftleri düşük enerjili ışık fotonlarıyla molekül yapısını bozmadan bir üst enerji seviyesine uyarılabilirler.

2.4.2. Floresansa pH'ın Etkisi

Proton aktarımı tepkimeleri çok hızlı tepkimeler olduğundan, proton aktarımının temel durumdaki moleküllerle olduğu gibi, uyarılmış moleküllerle de gerçekleşme olasılığı çok yüksektir. Ortamın pH'ındaki değişimler, hem temel hem de uyarılmış molekülleri etkileyeceği için pH, bir floresans verimini etkileyen bir faktör olabilir. Asit veya baz grubu içeren maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış hallerinin floresans ışımlarının dalga boyları ve şiddetleri birbirlerinden farklıdır.

2.5. Fotolüminesans Teorisi

Fotolüminesans boyunca yayılan radyasyonun miktarı, absorblanan radyasyonun (ışığın) miktarına bağlıdır. Mümkün olan uyarılmış bir molekül radyasyonsuz bir enerji kaybıyla temel enerji düzeyine geri döndüğü için, yayılan radyasyonun fotonlarının sayısı genellikle absorblanan fotonların radyasyonunun fotonlarının sayısından daha az olur. Kuantum ürünü, kuantum verimini veya lüminesans verimini Φ , absorblanan fotonların sayısının yayılan fotonların sayısına oranı olarak verilebilir. Kuantum verimini, floresansın normal formları boyunca biri geçmemelidir. Belirlenen deney şartlarında belli bir maddenin kuantum verimi

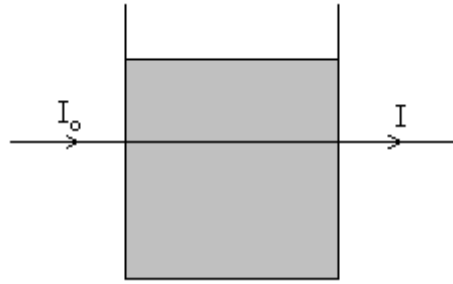
sabittir. Yayılan radyasyonun ışık şiddeti F , kuantum veriminin ve absorblanan radyasyonun şiddeti cinsinden şöyle yazılabilir.

$$F = \Phi(I_0 - I) \quad (2.18)$$

Absorblanan radyasyonun ışık şiddeti, gelen uyarıcı radyasyonun (ışığın) I_0 ve geçen radyasyonun (ışığın) I arasındaki farka eşittir. Buradan

$$I_a = I_0 - I \quad (2.19)$$

elde edilir.



Şekil 2.9

Geçen ışığın (radyasyonun) şiddeti Beer yasasından hesaplanabilir.

$$A = \epsilon l C = - \log \frac{I}{I_0} \quad (2.20)$$

Burada

ϵ : Maddenin molar absorblanma katsayısı

C : Çözeltideki çözünen maddenin molar konsantrasyonu

l : optik ışık yolu

Geçen ışık şiddetine göre Beer yasasının çözümü verilirse:

$$I = I_0 10^{-\epsilon l C} = I_0 e^{-2,303 \epsilon l C} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.20 de I yerine yukarıdaki eşitlikteki değeri yazılırsa

$$F = \Phi[I_0 - I e^{-2,303\epsilon l C}] \quad (2.22)$$

şeklini alır.

Yukarıdaki eşitlikteki üstel ifadeler sonsuz seriler şeklinde yazılırsa;

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \quad (2.23)$$

Eşitlik (2.22) deki üstel ifadeler yerine seriler konursa şu denklem ortaya çıkar:

$$F = \Phi I_0 [1 - 1 + 2,303\epsilon l C - \frac{(2,303\epsilon l C)^2}{2} + \frac{(2,303\epsilon l C)^3}{6} - \dots] \quad (2.24)$$

$$F = \Phi I_0 [2,303\epsilon l C - \frac{(2,303\epsilon l C)^2}{2} + \frac{(2,303\epsilon l C)^3}{6} - \dots] \quad (2.25)$$

Seyreltik çözeltiler için absorbans ($\epsilon l C$) küçüktür. ($\epsilon l C$), 0,05 e eşitse Eşitlik 2.25 deki serilerin ikinci terimi, birinci terimin %2,5'u kadardır ve bunu takip eden terimler daha küçük veya eşittir. Analitin konsantrasyonu sabit alınmak suretiyle absorbans 0,05'den küçük tutulursa birinci terim hariç serilerdeki terimlerin tümü, ihmal edilir ve Eşitlik 2.25 şu şekilde basitleştirilir.

$$F = \Phi I_0 2,303\epsilon l C \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.26) dan görüldüğü gibi seyreltik çözeltiler için ($10^{-8} - 10^{-5}$ M) yayılan fotoluminesansın şiddeti kuantum verimi, gelen veya absorblanan ışığın şiddeti ve analitin konsantrasyonu ile orantılıdır. Çoğu laboratuvar cihazlarında yalnızca dedektöre gelen toplam lüminesansın sabit bir kesri, f, ölçülür ve bu

denkleme, dedektörün cevabı için de bir değerin “R” ilave edilmesi gerekir. Bu iki faktörün ilavesi ile Eşitlik (2.26) şöyle verilir:

$$F = 2,303fR\Phi I_0 \varepsilon l C \quad (2.27)$$

Belirli bir analit, hücre ve cihaz için sabitlerin bileşimi, basitçe şu eşitlikle verilir.

$$F = K I_0 C \quad (2.28)$$

veya eşitlik (2.28)’de I_0 ’da sabit yapılırsa, C’den başka hepsi sabit olacağından tümü K’ sabiti ile gösterilebilir. Sonuç olarak, floresans ışın şiddeti ile konsantrasyon arasında:

$$F = K' C \quad (2.29)$$

bağıntısı bulunur. K^I sabiti konsantrasyonu düşük ve belli bir takım çözeltilerin F floresansı ölçmek suretiyle hesaplanır. Absorbansı küçük ($A < 0,05$) çözeltilerde floresans şiddeti konsantrasyonla doğru orantılıdır ve doğrunun eğimi K’ ’yı verir. Ama konsantrasyon arttıkça doğrudan doğruya sağa doğru bir bükülme olur. Yani floresans konsantrasyonla orantılı olarak artmaz. Bunun nedeni

1- Self - söndürme

2- Self – absorpsiyon’dur.

Self söndürme, floresant moleküllerin birbirlerine çarparak enerjilerini birbirlerinin enerjice daha düşük olan taraflarına aktarmaları ve böylece radyasyonsuz bir enerji kaybı olmasıdır. Bu floresant taneciklerle çözücü molekülleri arasında meydana gelen dış dönüşmeye benzer. Bu olay konsantrasyonun artmasıyla artar.

Self – absorpsiyon, fuloresant moleküllerin yaydıkları ışının dalga boyu, bu moleküllerin absorbladıkları ışının dalga boyunun aynıysa, fluoresant bir molekülün

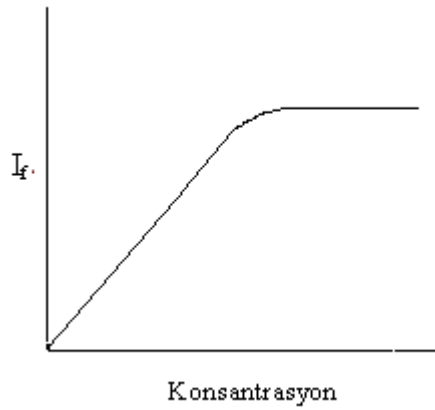
yaydığı ışın çözelti içinden geçerken öteki fluorescent moleküller tarafından absorplanır.

Absorbans yaklaşık 0,05'den çok daha büyük olduğunda Eşitlik (2.25) deki parantez içerisinde olan ilk terim dışındaki terimler bir anlam taşır ve lüminesans şiddeti ile konsantrasyon arasında doğrusal (lineer) olmayan bir bağıntı söz konusudur. Absorbans çok büyük olduğu zaman Eşitlik (2.25) basit bir şekilde

$$F = \Phi I_0 \quad (2.30)$$

ile verilir. Ve lüminesans şiddeti böyle konsantrasyondan bağımsız olmaktadır. Eşitlik (2.30)'un esası, gelen ışın şiddetinin hücrenin her yerinde aynı olduğunu kabul eder. Seyreltik çözeltiler için bu kabul uygundur, ancak yüksek konsantrasyonlarda absorbsiyon (absorbans 2'den daha büyük) hücrenin içerisinden geçen ışığın şiddetini büyük ölçüde azaltır ve gözlenen lüminesans da bir azalmaya sebep olur. Çoğu cihazlar, ışık şiddetindeki azalmanın, yüksek analit konsantrasyonlarında önemli yeri olan hücrenin merkezindeki lüminesans şiddetini ölçmek için tasarladıklarından dolayı, analit konsantrasyonunun bir fonksiyona karşı lüminesans şiddetinin grafiği çoğu kez bir maksimumdan geçer ve gerçekte yüksek konsantrasyonlarda lüminesans şiddeti azalır.

Bu durum, analitin aynı yayma şiddetine sahip iki konsantrasyona sahip olması halinde mümkündür. Eğer belirli bir denemede bir problem olduğundan şüpheleniliyorsa, analit çözeltisi seyreltilebilir ve lüminesans tekrar ölçülür. Eğer lüminesans, seyreltilmeyle orantılı olarak azalıyorsa, konsantrasyon mümkün olan ölçülerin ikisinin de daha altındadır. Lüminesans artıyorsa veya beklendiği kadar çok azalmıyorsa, analit konsantrasyonu muhtemelen mümkün olan değerin daha üstündedir.



Şekil 2.10 Konsantrasyonun floresans şiddeti ile değişimini gösteren grafik

Eşitlik (2.26) daki molar absorblanma katsayısı (ϵ) gelen uyarıcı ışığın λ_e (uyarma dalga boyu) dalga boyuna bağlıdır ve $\epsilon(\lambda_e)$ yazabiliriz. Floresans kuantum veriminin normal olarak, uyarılma dalga boyuna bağlı değildir. Molar absorblama katsayısının uyarma dalga boyunun bir fonksiyonu olduğu ifadesini ve kuantum verimini (Φ) yerine de floresans kuantum verimi (Φ_f) yazarsak, ifade aşağıdaki şekli alır.

$$F = I_0 [2,303.\epsilon(\lambda_e)1C] \Phi_f \quad (2.31)$$

Deneyisel bir işlem ile yayılan ışık gelme açısı tayin edilecek belli bir katı üzerinde gözlenmiştir. Ayrıca floresans spektrumun $d\lambda_f$ dalga boylarının yayılan bir bölümü bir monokromatör veya bir filtre yardımıyla ayrılarak ölçüm yapılmıştır. Bu şartlar altında birim bant genişliği başına yayılan foton sayısı aşağıdaki bağıntıyla verilmiştir.

$$\frac{df}{d\lambda_f} = K_I I_0 [2,303. \epsilon(\lambda_e)1C] \frac{d\Phi_f}{d\lambda_f} \quad (2.32)$$

Burada K_I ölçüm yapılan aletin geometrisine bağlı bir sabittir.

Sonuç olarak; seyreltik çözeltilerde nicel analiz, kalibrasyon eğrisi oluşturularak veya standart ekleme yöntemine göre gerçekleştirilir. Çözeltide bulunan bir madde, lüminesant bir maddenin yaydığı ışığı söndürüyor yani azaltıyorsa, lüminesansı önleyen bu maddenin de nicel analizi yapılabilir.

Lüminesanstaki azalma, genellikle, bu önleyici maddenin miktarı ile doğru orantılıdır. Burada da, lüminesans şiddetinin azalmasının lüminesansı önleyici madde derişimine karşı ölçülmesiyle bir kalibrasyon eğrisi çıkarılabilir veya standart ekleme yönteminden yararlanılabilir.

2.6. Florimetri ve Uygulama Alanları

Florimetri, çok düşük derişimlerdeki numunelerin tayinine olanak sağladığı için besin endüstrisinde, farmakolojide, klinik numunelerde, biyokimyasal bileşiklerin analizinde, hava ve çevre kirliliği tayinlerinde, tarım kimyasında ve pekçok organik ve inorganik bileşiğin analizinde tercih edilen bir enstrümental yöntemdir. Bütün bu uygulama alanları ve florimetrik olarak tayin edilen bazı maddeler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Florimetrimin bazı uygulama alanları.

KULLANIM ALANI	ANALİT TÜRÜ	ÖRNEKLER
İnorganik bileşiklerin Analizi	Anyonlar	Siyanür, florür, sülfat, iyodür, bromür, klorür, nitrat, fosfat
	Katyonlar	Alüminyum, arsenik, berilyum, bor, kadmiyum, seryum, kalsiyum, galyum, demir, lityum, magnezyum, nadir toprak elementleri, selenyum, kalay, tungsten, silisyum, çinko, zirkonyum
Organik bileşiklerin Analizi	Aromatik Hidrokarbonlar	Benzen, toluen, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksilenler, mesitilen, fenol, krezol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -hidrobenzoik asitler, anilin, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -anisidinler, bifenil, bibenzil, difenilamin, bibenziletilen, difenilmetan, floren, naftalen, antrasen, fenantren ve benzeri halkalı bileşikler

	Heterosiklik bileşikler	Piridin, pirol, diazin, piron, kinolin, akridin, karbazol, alloksazin, lumazin, kumarin ve benzerleri
	Organik boyalar	Fluoran, floresein, eosin, eritrosin, rodamin-B, akridin, reomin-A, magdala kırmızısı, safranin, tionin, metilen mavisi
	Asit, alkol,aldehit ve ketonlar	Etandikarbosilik asit, antranilik asit, umbelliferon -4- karbosilik asit, 1,3-dihidroksibenzen (rezorsinol), 1,2- diformilbenzen (ftalaldehit), 3,5- diasetil -1,4- dihidroksi-2, 6- lutidin, 2-difenilasetil-1, 3-indandion - 1-monohidrazon
Tarım kimyası	İnorganik tarımsal bileşikler	Selenyum, magnezyum, bor florürler, alüminyum ve kalay bileşikleri
	Organik tarımsal bileşikler	İnsektisit ve pestisitler
	Tabii ürünler	Klorofiller, pigmentler
	Vitaminler	A ₁ , B ₁ , B ₂ , B ₆ , C, D ve E
	Proteinler	Süt proteinleri (kazein, laktik asit)
Sağlık hizmet sektörü ve çevre kimyası	Çevre kirliliği yapan bileşikler	İnsektisit kirlilik ürünleri, su ve hava kirlilik ürünleri (azot bileşikleri, sülfür bileşikleri, ozon ve bazı kanserojen aromatik hidrokarbonlar
	Zehirli metal Bileşikleri	Berilyum, bor, kurşun, uranyum, kadmiyum ve bileşikleri

Tablo 2.2 (devamı)

KULLANIM ALANI	ANALİT TÜRÜ	ÖRNEKLER
Besin kimyası	Karbonhidratlar	Glukoz, fruktoz, maltoz, laktoz, sellobiyozun rezorsinol ve ksantenon ile türevleri
Farmakoloji	İlaçlar	Barbitüratlar, salisilatlar, aspirinden salisilik asit, indol, prokain penisilin, alkaloidler, LSD (lizerjik asit dietilamid), tetrasiklinler, N-asetil sistein
Bakteriyoloji	Bakteri	Çeşitli bakteri teşhis ve sayımları
İmmünoloji	Kan numuneleri	Floresant antikor ve antijenler
Klinik patoloji	Elektrolit	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , inorganik sülfat ve fosfatlar
	Steroidler	Kortikosteroidler, östrojen, projesteron, androjen, testosteron, adrenalin
	Lipidler	Lipoproteinler, fosfolipitler, kolesterol, trigliseritler
	Plazma proteinleri, aminoasitler ve metabolitler	Serum albümini, adenin, sistein, guanidin, triptofan, serotonin, fenilalanin, tirozin, katekolaminler, tiramin, 3-OH tiramin, histidin, histamin, kreatinin, arjinin, homovanilik asit, kinurenik asit, folik asit (nikotinamid), kan glikozu, porfirinler, karbosilik asitler ve ketonlar, kandaki üre azotu, NH ₃ , hippurik asit, hemoglobin demiri, kolesterol, kortizon
	Enzimler	Dehidrojenazlar, transaminaz, fosfataz, lipaz, kreatinkinaz, LDH-izoenzimler, peroksidazlar
	Alkaloidler	Kodein, morfin, papaverin, nikotin

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Shin ve arkadaşları 2002 yılında yapmış oldukları çalışmada ruthenium tris (2,2'-bipiridin) kompleksi tarafından çeşitli tetrafenilmorfirinlerin floresans sönümü üzerindeki substituent etkilerini araştırmışlardır. Yer değiştiren çeşitli tetrafenilporfirin'lerin floresans sönümü ve bunların ruthenium (II) tris (2,2'-bipyridine) ile çinko kompleksleri diklorometan'da incelemişler ve floresans sönümü serbest bazlı porfirin açısından etkili olmazken, çinko porfirin durumunda oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Uyarılmış singlet porfiriniler'den ruthenium (II) tris (2,2'-bipyridine)'e kadar olan Fotoboşaltılmış oksitleme elektron transferi (ET) işlemleri için hesaplanan serbest enerji değişikliğine karşı (AGred) Stern-Volmer sönüm sabiti çizimleri lineer olarak gösterildi. Hesaplanan serbest enerji değişiklikleri tarafından en uygun foto-boşaltılmış oksitleme elektron transfer işlemlerini gerçekleştirmesi öngörüldüğünden dolayı, bu çalışmada incelenen porfirin/ruthenium (II) tris (2,2'-bipyridine) çiftler arasında, ZnTMeOPP/ruthenium (II) tris (2,2'-bipyridine) çifti en etkili floresans sönümü sergilemiştir.

2004 yılında suganya ve Kabilan süstitüent ve çözücü etkileri, 20-400 nm arasındaki yaklaşık 23 *orto*- ve *para*-*N* (süstitüe fenil) benzen sülfonamid'in absorpsiyon spektrumları yardımıyla incelendi. Mevcut araştırma altında süstitüent'lerin bileşiklere ait absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkileri basit ve yaygın Hammett denklemlerinin korelasyonu ile değerlendiriliyor. Çözücü polaritesi ve absorpsiyon spektrumlarına bağlanan hidrojen Kamlet denklemi ile değerlendiriliyor ve sonuçlar tartışılmıştır.

Uscumlic ve arkadaşları (2004), 5-(4-süstitüe arilazo)-6-hidroksi-4 metil-3-siyano-2-piridonlar'ın UV/Vis absorpsiyon spektrumları üzerinde substituent ve çözücü etkilerini araştırmışlardır. 5-(4-süstitüe arilazo)-6-hidroksi-4 metil-3-siyano-2-piridonlar'ın absorpsiyon spektrumları onbeş çözücüde 200-600 nm dalga boyları arasında kaydetmişlerdir. Fenil çekirdeğindeki süstitüentler şöyledir: OH, OCH₃, CH₃, C₂H₅, H, Cl, Br, I, COOH ve NO₂'lerin incelenen bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkileri basit Hammett denklemi sayesinde absorpsiyon frekanslarının korelasyonu ile değerlendirilmiş ve çözücü polaritesinin etkileri ve çözücü/çözünen hidrojen bağlama etkileşimleri Kamlet ve

Taft tarafından önerilen lineer bir çözünüm enerjisi ilişkileri kavramı vasıtasıyla analiz edilmiştir. Azo-hidrazon tautomerik dengenin, çözücülerin yanı sıra süstitüentlere de bağı olduğu bulunmuştur.

1998 yılında Cireş ve arkadaşları, 2,3-difenilbenzo [b] furan türevlerinin floresans spektrumuna substituent etkisini incelemişlerdir. 2,3-difenilbenzo[b] furanlar 1-16 ve phenanthrobenzofuranları 17-22 açısından emisyon bandının konumu ve yoğunluğu, özellikle konjuge sistemi yayan süstitüentler olmak üzere bu süstitüentlerin niteliği ve konumu tarafından etkilenir. Floresans kuantum veriminin artmasından sorumlu olan önemli yapısal faktörler ve floresans spektrumların daha uzun dalga boylarına yönelik yer değişimi, çalışma altında bileşiklerin moleküllerindeki elektron yoğunluğu dağılımını bozan süstitüentlerin elektron-donor davranışını ve konjugasyon sisteminin kayda değer bir uzanımını hasaba kattığını ileri sürmüşlerdir.

2004' de El-Rayyas ve Htun yaptıkları çalışmada 2-anilinonaftalin floresansı üzerinde çözücü etkilerini çalışmışlardır. 2-anilinonaftalin' in (2-AN) solvasyon dinamikleri farklı polariteye sahip çözücüler serisinde oda sıcaklığında incelemişlerdir. 2-AN' nin temel ve uyarılmış durumdaki yapısını incelemek amacıyla 3-2İG* ile Hartree-Fock düzeyinde hesaplama yapılmıştır. Kararlı durumdaki floresans ve 2-AN'nin floresans ömrü, floresans sönümünün çözücünün polaritesi ve akışkanlığına bağı olduğunu göstermiştir.

Gaplovsky ve arkadaşları 2002 yılında UV-vis ve 2[2-(4- cyclaminophenyl) ethen -1-yl] benzotiazollerin ile bunların N- allylbenzothiazolium bromitlerinin floresans spektrumları ölçölüp değerlendirmişlerdir. Elektronik yapı ve spektrumlar üzerindeki süstitüsyon (yer değiştirme) ve çözücü etkileri incelenmiştir. Doymuş siklaminler yer değiştiren benzothiazolium tuzları güçlü çekme- itme özelliği sergilerler ve potansiyel NLO materyalleri olarak kullanılabilirler. Kümelenmiş yapıların oluşumu daha yüksek derecedeki benzothiazolium bromit konsantrasyonlarında gözlenmiştir.

G. De Armas ve arkadaşları 2001 de yaptığı çalışmada çeşitli açılarda ki tarayıcı floresans spektrometrisi ile fuberidazol ve tiabendazol'ün tayini için sıralı enjeksiyon analizini yapmışlardır. Fluorimetrik bir dedektör ile sıralı bir enjeksiyon sisteminde füberidazol (FBZ) (2-(2'-furil)benzimidazol) ve tiabendazol (TBZ) (2-

(Tiyazol-4 -yl) benzidamidazol) davranışı ile ilgili bir çalışma yapmak için pH, tamponların bileşimi, örnek ve ayıraçların hacimleri, ekleme sırası, karışım teli geometrisi ve spektrofotometrik parametreler gibi çeşitli değişkenler optimize edildi. Hem FBZ hemde TBZ açısından pH 2 tampon çözeltisinin optimal olduğu bulundu. Sırasıyla 0.012 ve 0.02 $\mu\text{g l}^{-1}$ 'lik bir tayin sınırları ile kalibrasyon grafikleri FBZ için 0.04 ve 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında ve TBX için 0.08 ve 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında lineerdir. Bağlı standart sapma (n=10) FBZ'nin 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ 'i için % 0.3 ve TBZ'nin 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ i için % 0.5'ti. Sistemin çözünürlüğü çoklu bir lineer regresyon (MLR) kalibrasyon modeli uygulanarak yapıldı. Yöntem nötr suya eklenen her iki mantar ilacının tayini için uygulandı. % 96 ve % 106 arasında geri kazanım elde edildi.

Güven, Ö. Ö. (2007), benzil eterle süstitüeli bazı yeni fenil ve benzimidazolün sentezi yapmış ve antimikrobiyal aktivitesini araştırmıştır. Bu çalışmada, bir dizi yeni fenil -ve benzimidazol'le yer değiştiren benzil-eterler sentezlendi ve *Staphylococcus aureus*, Metisiline dirençli *S. aureus* (MRSA), *Escherichia coli*, *Candida albicans*, ve *Candida krusei*'ye karşı antibakteriyel ve antifungal aktiviteler açısından değerlendirildiler. 6g bileşeni sırasıyla *S. aureus* ve MRSA'ya karşı 3.12 ve 6.25 $\mu\text{g l}^{-1}$ 'lik en düşük MIC değerleri ile en etkili antibakteriyel aktiviteyi sergiledi.

Asiklovir ile bağlantılı bazı imidazol [1,2-a] purin türevlerinin spektral ve fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır (Wenska G, 2004) . 3,9 dihidro - 3 - [2-hidroxyethoxy) metil]-6- fenil - 9 - oxo - imidazol [1,2-a] purin 7b'nin (asiklovirin türdesi) ve bunun üç substitütif 7a, c ve 8a türevlerinin organik çözücüdeki ve sulu tampon çözeltilerindeki spektral ve fotofiziksel özellikleri belirlendi. 7c bileşeni fenil halkasının *para* konumunda bir ester gruba sahiptir. 7a ve 8a bileşenleri sırasıyla üç halkalı iskeletin imidazol (N5) veya primidin (N4)'üne birleşen/yapışan bir metil grubuna sahip olan 7b'nin türevleridir. Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel kuramı ile tekli elektronik geçiş enerjileri ve de osilatör kuvvetlerinin kuramsal hesaplamaları sayesinde deneysel çalışma tamamlandı (TD-DFT). Deneysel ve sayısal sonuçların birleşimi, hareketli hidrojene sahip 7b bileşenlerinin tekli bir N(5)H tautomerik şekilde temel seviyede var olduğunu gösterdi. İncelenen tüm bileşenlerinin en düşük uyarılan S_1 hali ise π , π^* şekillerine sahiptir. 7 a-c'nin spektral ve fotofiziksel özellikleri benzerdir. Bileşenlerin floresans davranışı pH:0-4

ve 6-12 aralığındaki sulu ortamın pH'ına ve çözücünün polaritesine bağlıdır. pH bağılılığı, moleküllerin protonasyonunun ve (7a için $pK_a = 2.2$ ve 7b ile c için $pK_a = 2.0$) ve bunların temel haldeki deprotonasyonunun (sırasıyla 7b için $pK_a = 8.8$ ve 8.2 ve 7b ve c için 8.2) bir sonucudur. İyonik şekillerin absorpsiyon ve floresans özellikleri belirlendi. 7 a-c'nin aksine 8a'nın spektral ve fotofiziksel özellikleri çözücünün polaritesinden anlamlı oranda etkilenmemiştir ve bunlar 4-12 aralığındaki sulu bir çözeltinin pH'ına bağımsızdırlar.

Santra, S. ve Dogra, S. K., 1999'da yaptıkları çalışmada bir dizi üç farklı 2-(2'-aminofenil) benzimidazol metil türevlerinin uyarılmış singlet hali (S_1) ve temel halinin (S_0) prototrofik reaksiyonları, absorpsiyon, floresans emisyonu, floresans eksitasyonu ve uyarılmış singlet hal ömür süresi ölçümleri aracılığıyla incelemişlerdir. Monokasyonların (MCs) hem absorpsiyon hem de floresans spektrumu büyük oranda kırmızıya kayarken, dikasyonlar (DCs) açısından büyük bir mavi kayma gözlemlenir. Çift ve tekli üstel bozulma süreleri sırasıyla MCs'ler ve DCs'ler için gözlemlenir. Floresans uyarma spektrumu ve yarı-ampirik kuantum mekanik hesaplamaları özellikle hem izole edilmiş hem de hidratlı durumlarda S_0 halindeki bir tür monokasyon ve dikasyonun varlığını teyit ederken, oysaki S_1 halinde iki tür MCs bulunur. Farklı nötr moleküllerde yapılan moleküler elektrostatik potansiyel enerji hesaplamaları, monokasyon-nötr denge için global minima ve monokasyon-nötr denge için pK_a değerleri arasında iyi bir ilişki sağlar ve ayrıca S_1 halindeki uyarılan halde bulunan intramoleküler proton transferi olanaklarını gösterir. Florimetrik titrasyon prototropik dengenin S_1 halinde saptanmadığını ve de MCs ve DCs'lerin oluşumundan önce hiçbir proton indüklenmeli floresans quenchinginin gözlemlenmediğini gösteriyor.

F. Ge ve arkadaşları (2007), benzo-1,3-diazollerin 2-triflorometrik ve 2-diflorometil substitüellerinin tek kademede sentezini gerçekleştirmişlerdir. Benzimidazol, benzoksazol ve bezothiazol türevlerinin 2-triflorometil ve 2-diflorometil substitüelleri, ticari olarak mükemmel miktarlara kadar bulunabilen o-fenilinediyaminler, 2-aminofenoller ve 2-aminobenzenethioller sayesinde sırasıyla trifloroasetik asit ve difloroasetik asitin tek kademeli reaksiyonu sayesinde etkili bir şekilde hazırlanmıştır. NBS sayesinde fotolysis ile 2-difluorometrik grubun sonraki

brominasyonu ilaç sentezleri için *gem*-difluorometile bağlı benzer veya benzer olmayan ikiz moleküllerin yeni oluşumunu hazırlamak amacıyla yararlanılabilen bromodifluorometil benzo 1.3 diazollerin oluşmasına neden olmuştur.

Popova, A., Christov, M. Ve Zwetanova, A. (2007), 1 M hidroklorik asitte yumuşak çelik korozyonundaki azollerin inhibitör özellikleri üzerine moleküler yapının etkisini incelemişlerdir. Gravimetrik ve polarizasyon tekniklerini kullanan 1 M HCl'deki yumuşak çeliğin korozyon inhibitörleri olarak beş azol incelendi. Seçilen azoller benzer kimyasal yapıya sahiptir bunların molekülleri benzer geometriye sahiptir ve hemen hemen benzer bir alanda bir adsorpsiyon halindedir. Engelleyici özelliklerin bileşiklerin hem yoğunlaşmasına hem de moleküler yapısına bağlı olduğu bulundu. Benzimidazol ve 1,3-benzothiazol adsorpsiyonu Frumkin izotermi tarafından tanımlanırken, 1H-benzodiazol ve indol durumunda ise, Langmuir izotermi uygulanabilir. Engelleyici özellikleri moleküllerin elektronik yapısı ile ilişkilendirmek için bir çaba sarf edildi ve engelleyici özelliklerin heterosiklik içeren ve bir çok yalnız elektron çiftine bağlı olan aromatik yapının varlığı ile ilişkilendirildiği bulundu. HOMO ve LUMO enerjileri hesaplandı ve bunların değerlerinin gözlemlenen olgunun yalnızca bir takım özelliklerini açıklayabildiği bulundu.

2007' de Mukherjee, K. ve arkadaşları protein-sürfaktan etkileşimini izlemek için bir floresans prob olarak 2- (2'-piridil) benzimidazolü incelemişlerdir. Makromoleküler etkileşimlere ait floresans bir prob olarak 2-(2'-pidil) benzimidazolin etkililiği, test sistemi olarak iyi bilinen insan serum albumin-sodyum dodesil sülfat toplamaları sayesinde incelenir. Negatif olarak yüklenen sodyum dodesil sülfat misillerin yüzeyin de proton-transfer halinde ortaya çıkan 2PBI'nın ikinci flüoresan bandı bir bütün olarak bastırılır. Geçici özellikler nispi katyonik nüfusta ve normal florofor şekillerindeki değişikliği yansıtır. Bu nedenle 2PBI'nın tıpkı protein sürfaktan toplamaları gibi karmaşık sistemlerin incelenmesi açısından potansiyel olarak iyi oldukları bulunur.

2-(3'-aminofenil) prido [3,4-d] imidazol'ün (3-APPI) prototropik türlerinin spektral özellikleri zamana bağlı spektrofometrinin yanı sıra absorpsiyon, floresans uyarması ve floresans spektroskopisi kullanılarak üç susuz ve sulu çözücüde incelendi (Manoj K., 2005). Her ikisinin de asit yoğunlaşması trifloroasetik asit

(TFA) tarafından kontrol edilirken diğer üç çözücüde H_2SO_4 kullanıldı. Tüm nötr ve iyonik türlerin hepsinde yarı-ampirik kuantum mekanik hesaplamaları (AM1) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları yapıldı. Deneysel ve kuramsal sonuçları birleştirerek, çeşitli katyonik ve monoanyonik türlere spektral özellikler atfedildi (i) $>N-H$ kısmının deprotonasyonu ve bir tür katyon tarafından bir monoanyon türü (MA) oluşturulduğu (ii) tabanda (S_0) iki monokasyon (MC1 ve MC2) türü ve polar aprotik ve protik çözümlerdeki ilk uyarılan tekli (S_1) durumları olurken yalnızca bir monokasyonun (MC) eter TFA sistemde oluşturulduğu gösterildi. Çeşitli prototropik reaksiyonlar için pKa değerleri S_0 ve S_1 hallerinde belirlenip tartışıldı.

Balamurali, M.M. ve Dogra, S. K., 2-(6'-hidroksi-3' piridil) benzimidazol'un fotofizikleri: çözücülerin ve asit baz konsantrasyonları etkisini göstermişlerdir (2004). 2-(6'hidroksi-3 piridil) benzimanzol'un fotofizikleri (6-H3PyBI) zamana bağlı spektrofotometri kullanımının yanı sıra absorpsiyon, floresans eksitasyonu ve flüoresan spektroskopisinin yardımı sayesinde incelendi. Nötr GH3pyBI'nın çeşitli izomerleri ve farklı iyonik türleri hakkındaki elektronik yapı hesaplamaları, AM1 yarı ampirik hesaplamalar ve 6-31G** temel setli yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) B3LYB ve de Gaussian 98 programı kullanılarak yapıldı. Her bir tür için geçiş absorpsiyon enerjileri CNDO/S-CI yöntemi, AM1 metodu ve 6-31G** temel setli zamana bağlı (TD) DFT B3LYP kullanan tek nokta hesaplamalar kullanılarak hesaplandı. Bu sonuçlar, nötr 6-H3PyBI (enol, keto-1 ve keto-2)'nin üç izomeri/rotamerinin, iki tür monokasyonun (MCE-1 ve MCK-1), bir tür dikasyonun ve S_1 ve S_0 halindeki monoanyon ve dianyonun varlığını teyit etti. Çeşitli dengeler açısından absorpsiyon ve flüoresan verileri kullanılarak pKa ve PK*a belirlendi ve tartışıldı.

Klinkel, K. L. ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada, iki çekirdekli tertrabenzimidazol ligant N,N,N', N'-tetrakis (2-benzimidazol) metil]- n-hidroksi-1,3- diaminopropan ('L')deki sistematik ligant değişiklikleri (Örn. bağlayıcı uzunluğunu köprüleyen bazı fonksiyonel gruplar) ve de metalden-liganda kadar olan değişme oranları model fosforlu triester, p-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP)'nin hidrolizi için dizinc (II) kompleksin katalitik performansını geliştirme yolları olarak incelemişlerdir. Toplu olarak, bu çalışmalar $ZnCl_2$ 'nin 2 eşitine sahip toluoilesterle

değiştirilmiş liganttan (2L) yapılan homobimetallik çinko (II) komplekslerinin en yüksek genel reaktivitiyi gösterdiğini ortaya koydu (hemen hemen 1L dizinc kompleksinde bir büyüklük gelişimi sırası). Bu sistemlere bir ila dört kat ilave edilmesi bu sistemleri şu anda bilinen fosforlu triesterler açısından en hızlı bilinen metal bazlı kataliz haline getirerek, neredeyse iki büyüklük sırasının gözlemlenmiş bir oran artışına neden oldu. Elde edilen sonuçlar sırasıyla bu yeni bimetalik tetrabenzimidazol komplekslerinin hareket mekanizmasının doğasına bir takım ipuçları sağlayabileceği belirtilmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Cihazlar

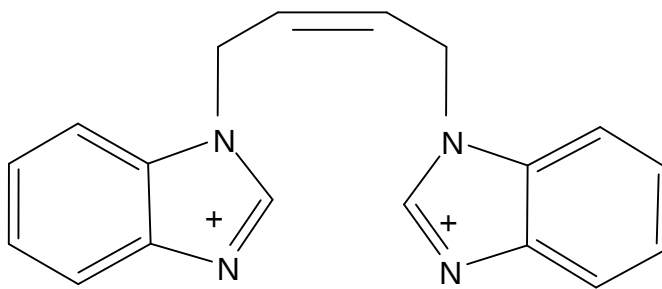
Bu çalışmada floresans ölçümleri Perkin Emler LS/55. Uyarma monokromotorunun slit aralığı 5 nm emisyon monokromotorunun slit aralığı ise 5 nm olarak ayarlandı ve tüm ölçümler bu aralıkta yapıldı. Deney çözeltilerinin pH'larını ayarlamak amacıyla Jenway 3040 marka pH-metre ve Orion marka kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. pH-metrenin kalibrasyonu, Hanna firmasından temin edilen pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri kullanılarak yapıldı.

4.2. Kimyasal Maddeler

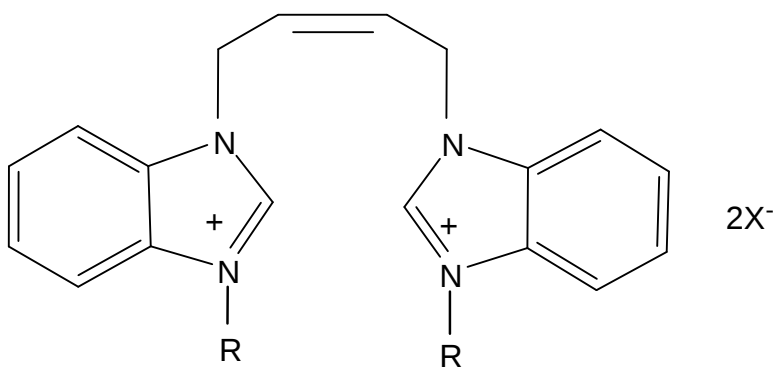
4.2.1 Benzimidazoller

Çalışmada kullanılan 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ve 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli substitüentlere sahip türevleri, sentezlendi ve kristallendirilerek saflaştırıldı (Küçükbay, 2004).

1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en



3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli sübstitüentleri



No:I

R= - CH₃ X= I

No: II

R= - CH₂CH₃ X= I

No:III

R = -CH(CH₃)₂ X = I

No:IV

R = -H₂CCH₂ —  X = Br

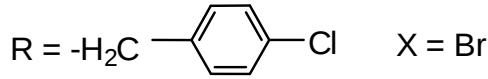
No:V

R = -H₂C —  — NO₂ X = Cl

No:VI

R= -CH₂CH₂CH₂CN X= Cl

No:VII



Bu maddelerin floresans özelliklerinin incelenmesi amacıyla, dioksan, metanol, etanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, DMF, kloroform, DMSO, ultra saf su çözücülerindeki 10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlanmıştır.

4.2.2 Çözücüler

Ligandların hazırlanmasında kullanılan dioksan, metanol, etanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, dmf, kloroform, dmso Merck firmasından temin edildi. Tüm deneysel çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanmasında, ultra saf su kullanıldı.

4.3. Deneysel İşlem

4.3.1. Benzimidazollerin floresans özelliklerinin incelenmesi

Benzimidazol türevi olan 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ve 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli substitüentlere sahip türevlerinin floresans özelliklerini inceleyeceğimiz çözücülerini belirlemek amacı ile aşağıdaki işlemler yapıldı:

Maddenin hangi çözücüde ve hangi koşullarda çözündüğünü belirlemek amacıyla, yukarıda belirtilen maddelerden derişimi 1.10^{-4} mg/mL olacak şekilde tartımlar alındı ve sırasıyla dioksan, metanol, etanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, dmf, kloroform, dmso, ultra saf su çözünürlükleri incelendi. Oda sıcaklığında çözünmeyenler $40^{\circ}C$ ' da su banyosunda ısıtılarak çözülmeye çalışıldı. Maddelerin farklı çözücülerde oda sıcaklığında ve $40^{\circ}C$ ' da çözünürlükleri ile ilgili sonuçlar sırasıyla Tablolarla verilmiştir.

4.3.1.1. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en'in Floresans Özelliğinin İncelenmesi

Bir benzimidazol türevi olan 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en'in floresans özelliklerinin incelenmesi amacıyla, dioksan, metanol, etanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, dmf, kloroform, dmsu, ultra saf su de, 10^{-4} M'lık stok çözeltileri hazırlandı.

Tablo 4.1. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en in çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	+	
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	-	+
Toluen	-	+
n-Hekzan	+	
Kloroform	+	
DMF	+	
DMSO	+	
Su	+	

Tablo 4.1'den de görüleceği gibi 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en'n dioksan, etanol, metanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, DMF, DMSO, ultra saf su ve kloroformda çözündüğü saptandı, bu çözücülerdeki floresans emisyonları dikkate alınarak floresans şiddetine çözücünün etkisi incelendi. Maddenin çözündüğü çözücülerden herbirinde floresans özelliklerini incelemek amacı ile spektroflorimetrede uyarma dalga boyu 250 nm'den başlayarak 10 nm aralıklarla 450 nm'ye kadar çoklu emisyon spektrumları alındı. Ayrıca kullandığımız çözücünün de

çoklu emisyon spektrumu aynı dalga boyları arasında tarandı. Spektrumlardan, uygun çözücüleri belirlemek için, çözücünün floresans emisyonunun etken maddenin floresans emisyonunu en az etkilediği dalga boyları göz önüne alındı. Böylece her bir etken madde için kullanabilecek çözücüler belirlendi (Küçükklobaşı S., Doktora tezi,2003).

4.3.1.2. 3,3' - Bis(dialkil) -1,1'- (2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve Çeşitli Substitüentlerinin Floresans Özelliğinin İncelenmesi

Benzimidazol türevi olan 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli substitüentlere sahip türevlerinin floresans özelliklerinin incelenmesi amacıyla, dioksan, metanol, etanol, asetonitril, toluen, n-hekzan, DMF, kloroform, DMSO, ultra saf su de, 10^{-4} M'lık stok çözeltileri hazırlandı.

Tablo 4.2 NO I'nin çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	-
Etanol	-	+
Metanol	-	+
Asetonitril	+	
Toluen	-	-
n-Hekzan	-	-
Kloroform	-	-
DMF	-	+
DMSO	+	
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.3. NO II ‘in çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	+	
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	+	
Toluen	+	
n-Hekzan	-	-
Kloroform	-	-
DMF	+	
DMSO	+	
Su	-	-

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.4 NO III’in çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	+
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	+	
Toluen	-	-
n-Hekzan	-	-
Kloroform	+	
DMSO	-	+
DMF	+	
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.5 NO IV'ın Çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	-
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	+	
Toluen	-	-
n-Hekzan	-	-
Kloroform	+	
DMSO	+	
DMF	+	
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.6 NO V'ın Çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	-
Etanol	-	+
Metanol	-	+
Asetonitril	-	+
Toluen	-	-
n-Hekzan	-	-
Kloroform	+	
DMSO	+	
DMF	-	+
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.7 NO VI in çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	-
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	-	+
Toluen	-	+
n-Hekzan	-	-
Kloroform	+	
DMSO	+	
DMF	+	
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

Tablo 4.8. NO VII' ının çeşitli çözücülerde çözünme özellikleri

ÇÖZÜCÜLER	ÇÖZÜNME ÖZELLİKLERİ	
	Oda sıcaklığı	40°C
Dioksan	-	-
Etanol	+	
Metanol	+	
Asetonitril	+	
Toluen	+	
n-Hekzan	-	-
Kloroform	+	
DMSO	+	
DMF	+	
Su	+	

(-) :Çözünmedi

(+) :Tamamen Çözündü

4.3.1.3. Benzimidazollerin uyarma ve emisyon dalga boyunun belirlenmesi

Maddelerinin spektrofotometrik analizlerini yapabilmek amacı ile öncelikle çözündükleri çözücülerde 1,4-Bis(benzimidazol-1-il)but-2-en ve 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve çeşitli substitüentlere sahip türevleri için uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi. Bunun için her bir etken maddenin 1.10^{-4} M'lik çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin uyarma ve emisyon spektrumları alınarak incelendi. Her bir madde için uyarma ve floresans emisyon piklerinin net bir şekilde gözlemlendiği ve floresans şiddetinin en yüksek olduğu dalga boyları göz önüne alınarak en uygun uyarma dalga boyu (λ_{uy}) ve en uygun emisyon dalga boyu (λ_{em}) belirlendi.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

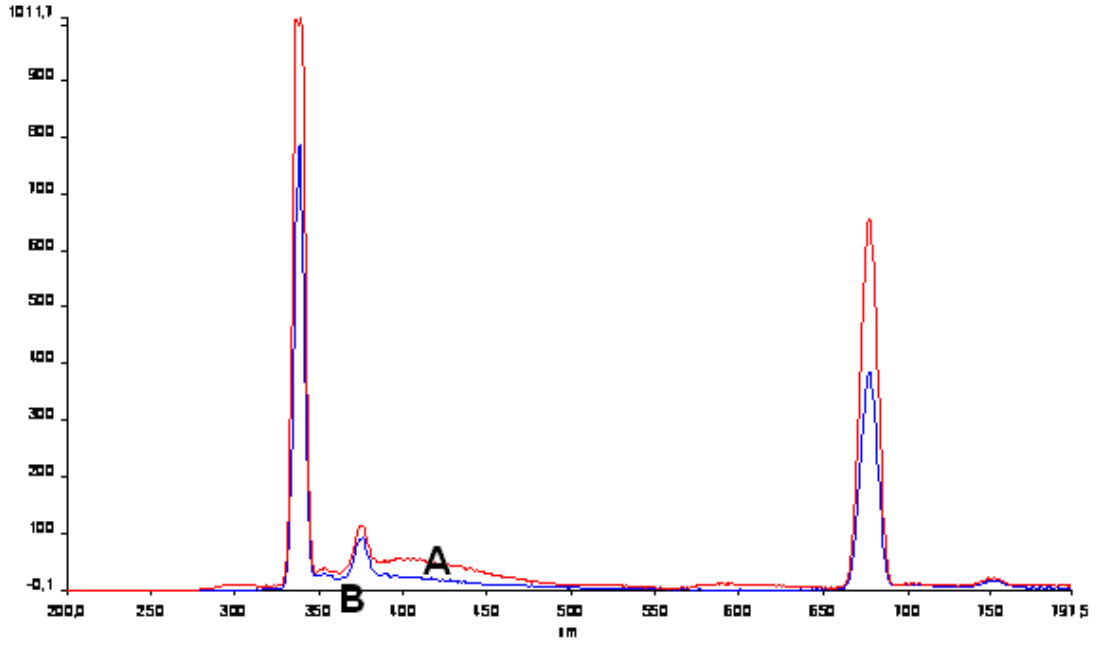
5.1. 1 ,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en İçin Elde Edilen Sonuçlar

5.1.1. Floresans şiddetine çözücünün etkisi

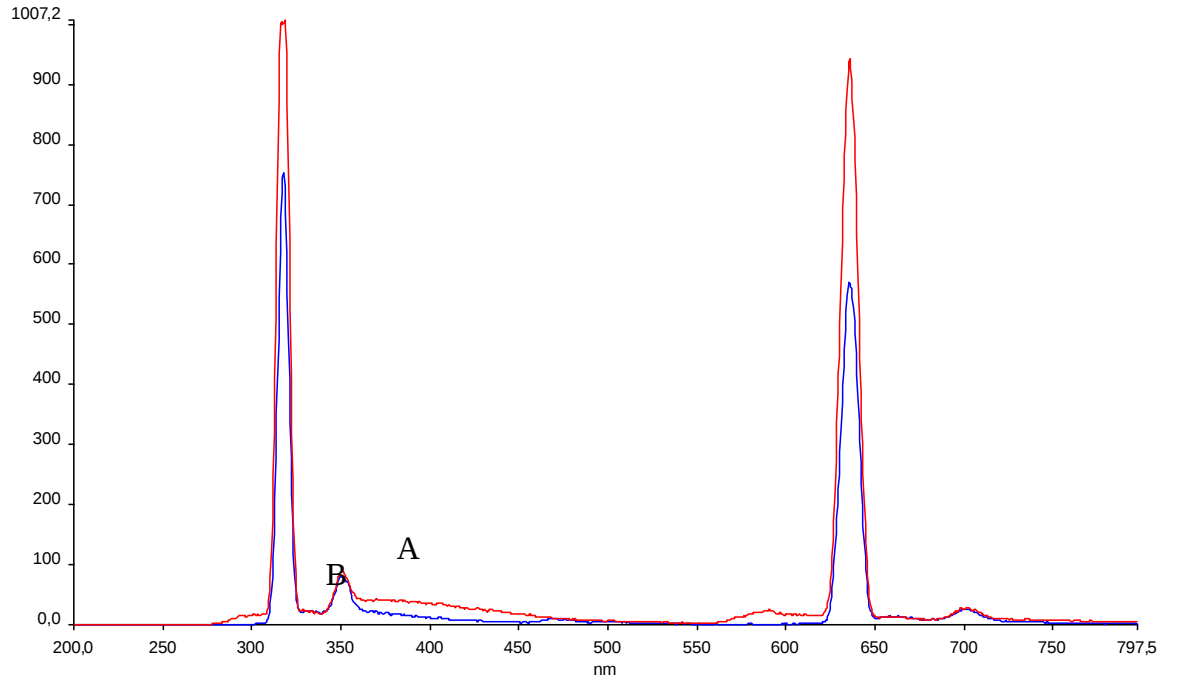
Maddenin hangi çözücünde en yüksek floresans şiddeti verebileceğini belirlemek amacıyla, Tablo 5.1'de verilen çözücüler kullanılarak, belli bir derişimde çözeltisi hazırlandı ve çeşitli dalga boylarında uyarılarak çoklu emisyon spektrumları kaydedildi. Diğer çözücülerden elde edilen çoklu spektrumlardan yararlanılarak en yüksek floresans şiddetinin elde edildiği uyarma ve emisyon dalga boyları belirlendi ve Tablo 5.1'de verildi. Tablo incelendiğinde, bu madde için en yüksek floresans şiddetinin toluende elde edildiği görüldü. Dioksan ve DMF' de de nisbeten yüksek floresans şiddetleri gözlemlendi. Ancak, çalışmamızda, en yüksek floresans şiddeti veren ve aynı dalga boyunda çözücü emisyonu olamamasına dikkat edildi.

Tablo 5.1 1 ,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' ın farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri.

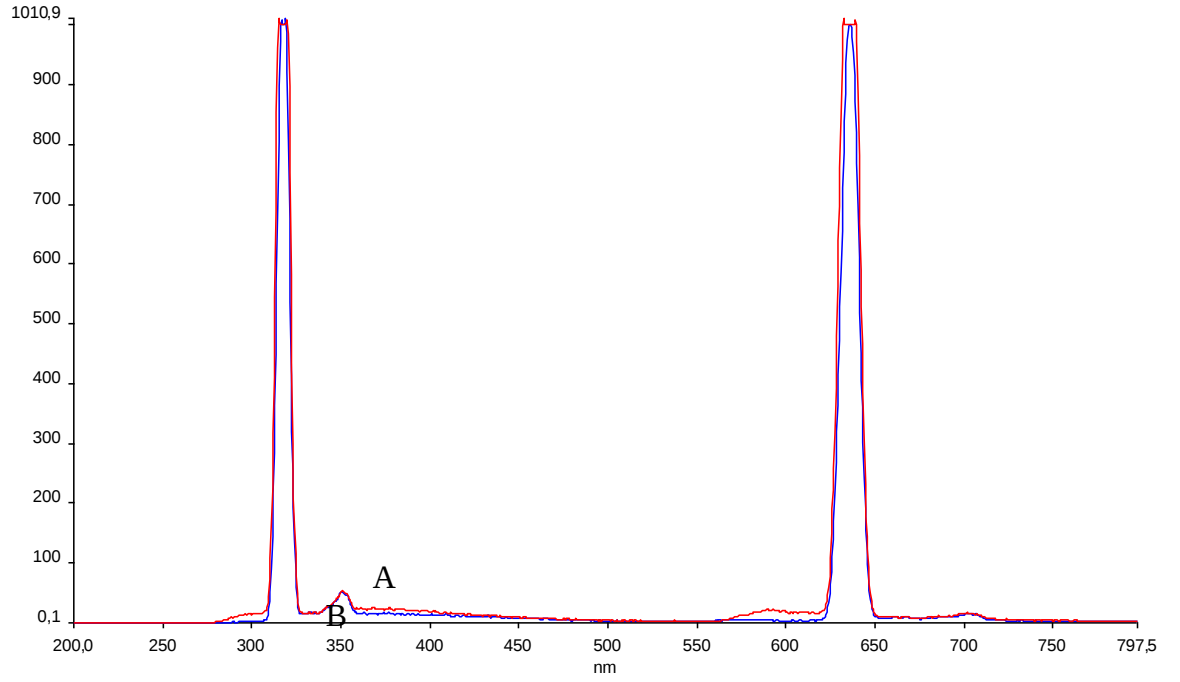
	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Çözücü				
Dioksan	337,88	376,04	90,79	113,36
Etanol	317,07	350,89	80,8	89,93
Asetonitril	317,93	350,89	51,88	55,29
Toluen	308,39	345,68	41,68	695,66
Kloroform	297,99	372,57	0,95	39,37
DMF	317,93	350,89	82,94	107,62
DMSO	308,39	369,10	15,21	88,47
Su	297,72	373	3,61	47,73



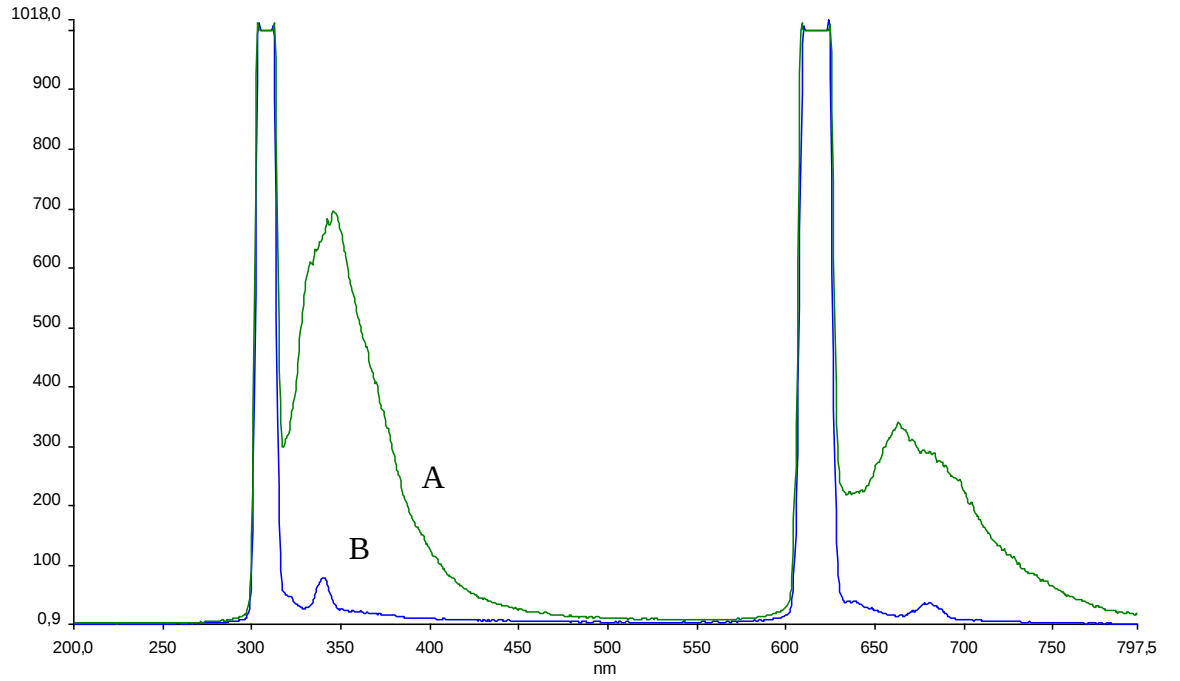
Şekil 5.2. 1,4-Bis(benzimidazol-1-yl)but-2-en 'ın dioksandaki emisyon spektrumu(A=çözücü+ madde B= Çözücü)



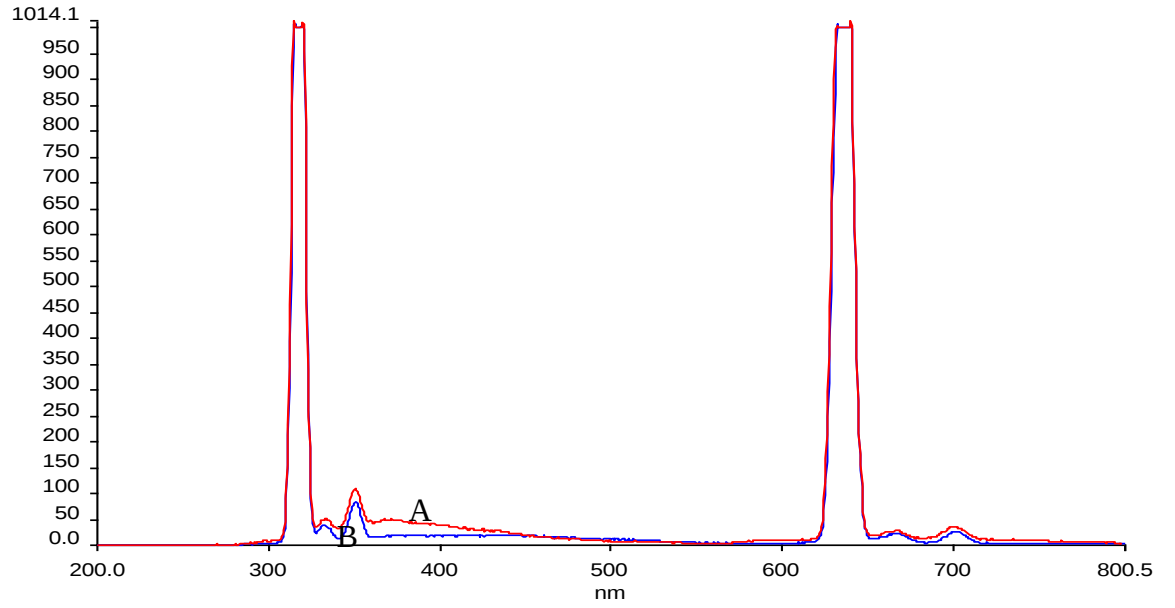
Şekil 5.3. 1,4-Bis(benzimidazol-1-yl)but-2-en ' ın etanoldeki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= çözücü)



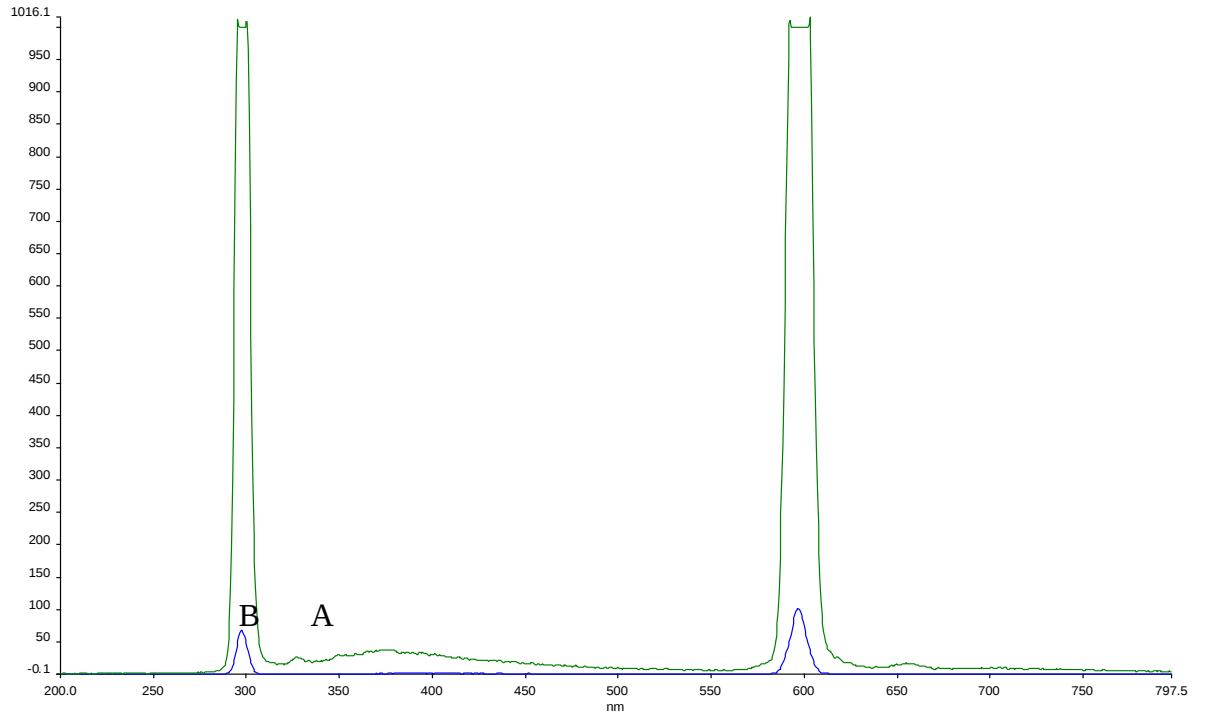
Şekil 5.4. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' ın asetonitrildeki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)



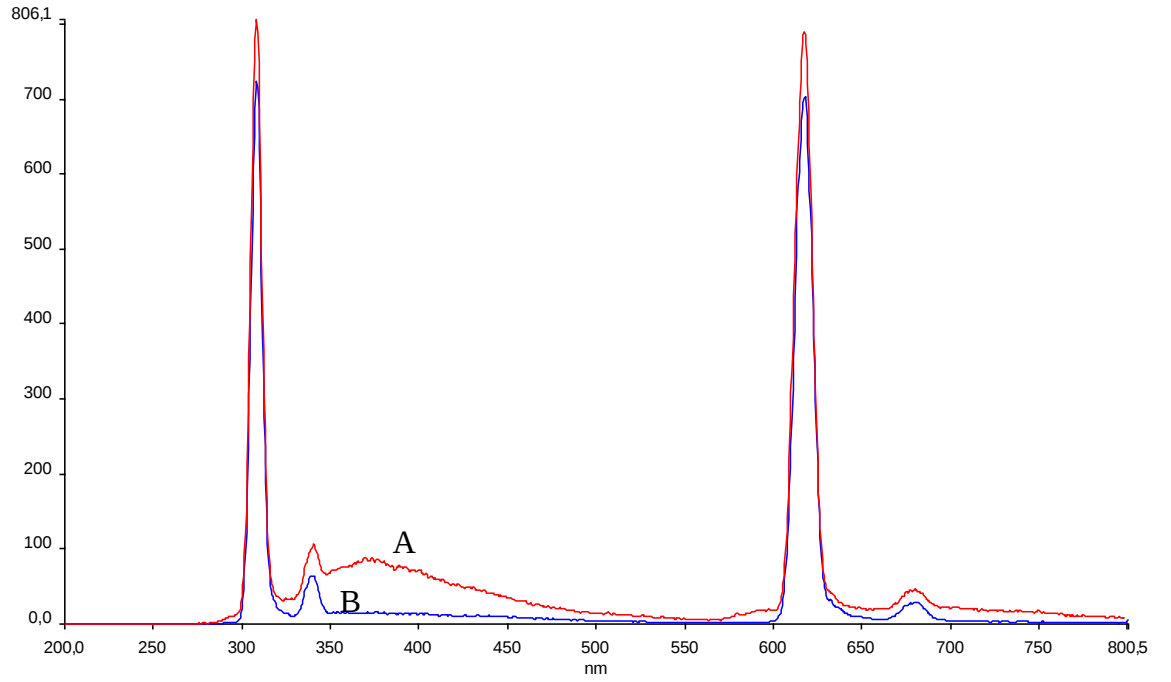
Şekil 5.5. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' ın toluendeki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)



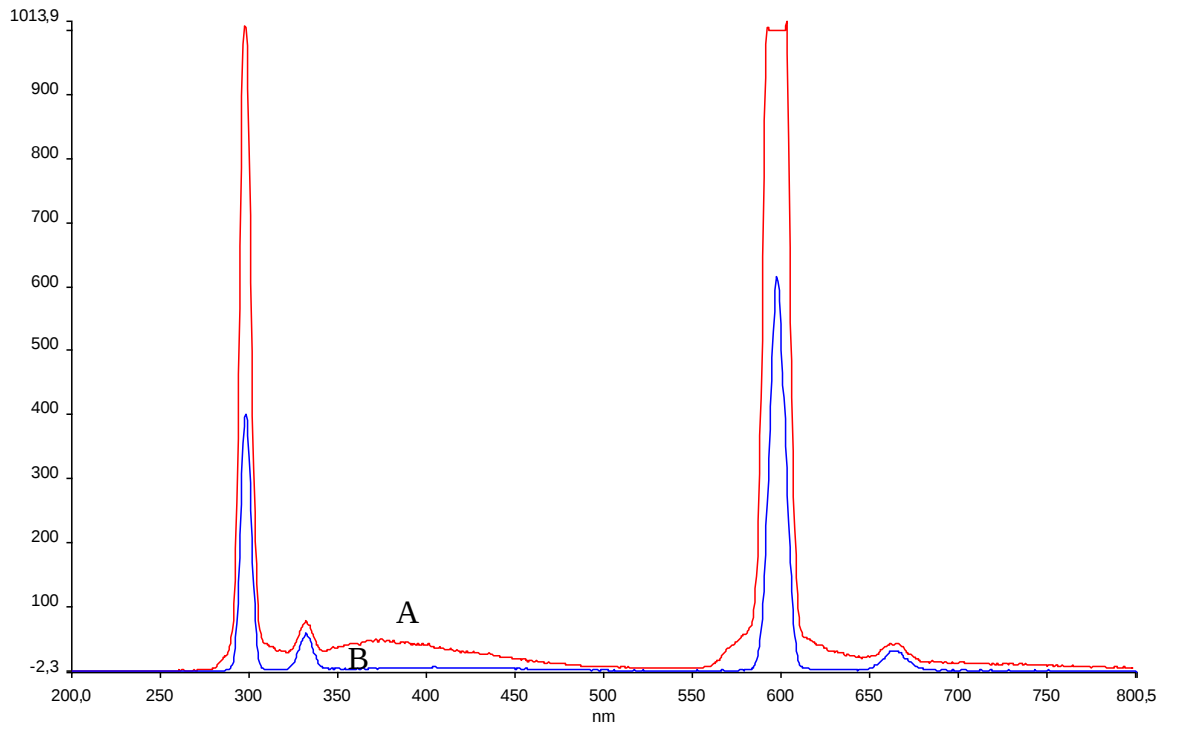
Şekil 5.6. 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' ın DMF'deki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)



Şekil 5.7 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' ın kloroformdaki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)



Şekil 5.8 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' in DMSO'deki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)



Şekil 5.9 1,4-Bis(benzimidazol1-il)but-2-en ' in sudaki emisyon spektrumu (A=çözücü+ madde B= Çözücü)

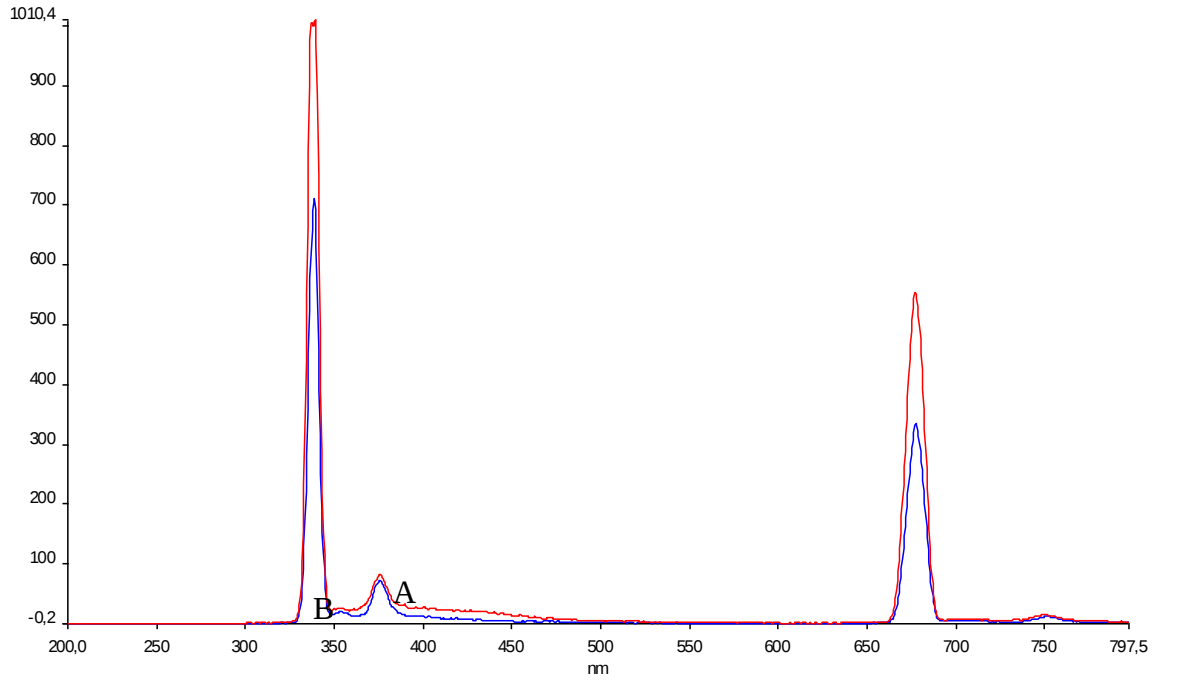
5.2. 3,3'-Bis(dialkil)-1,1'-(2-butenilen) dibenzimidazolyum dihalojenür ve Çeşitli Substitüentleri İçin Elde Edilen Sonuçlar

5.2.1. Floresans şiddetine çözücünün etkisi

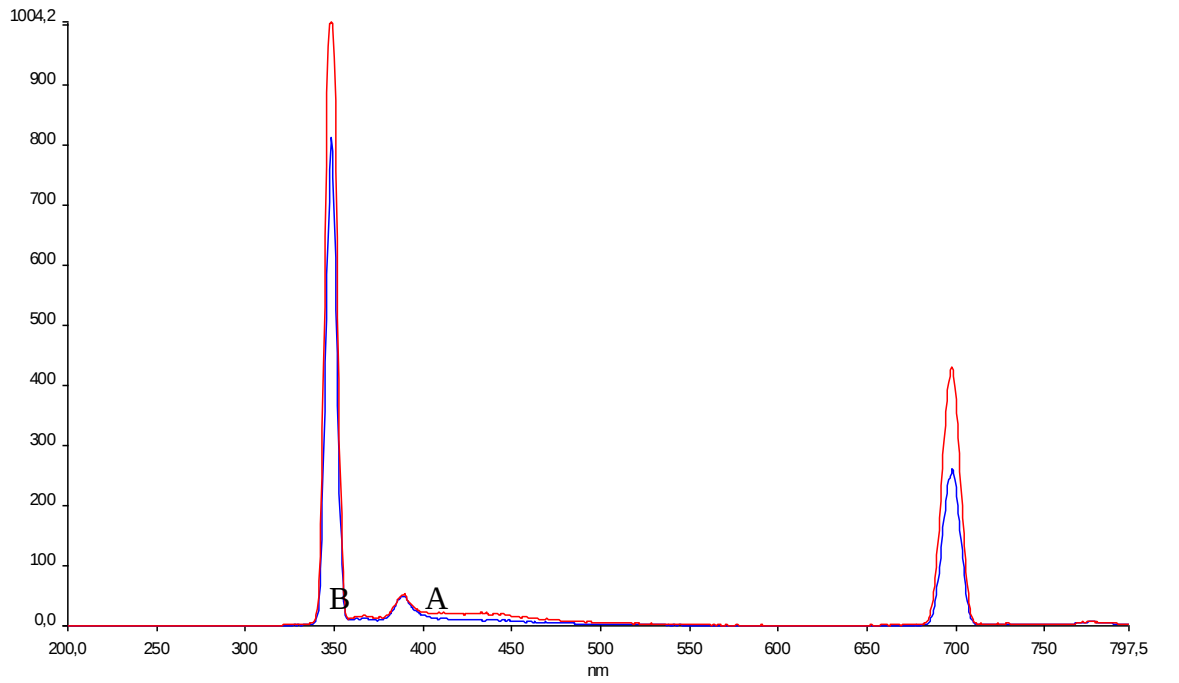
Tablo 5.2. no I' in farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No:I]: 1×10^{-4} M)

Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	337,01	376,04	71,91	81,32
Metanol	348,29	389,91	56,05	52,42
Asetonitril	330,07	364,76	48,37	74,66
DMF	315,04	369,95	82,94	293,55
DMSO	297,99	370,83	17,99	222,81
Su	297,99	378,64	4,72	128,0

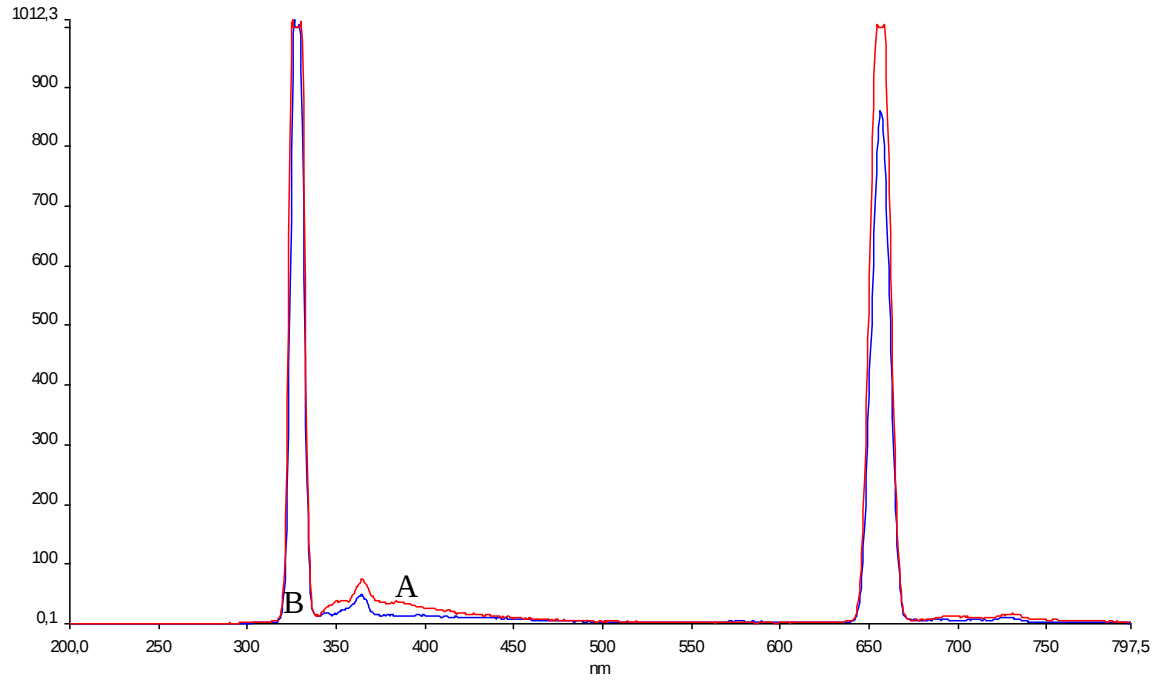
Tablo incelendiğinde, bu madde için en yüksek floresans şiddetinin DMF de elde edildiği görüldü. Madde DMF de çözündüğünde görülen emisyon piki yüksek, floresans şiddetinde ve çözücü pikinden farklı dalga boyundadır. DMSO ve suda da nisbeten yüksek floresans şiddetleri gözlemlendi.



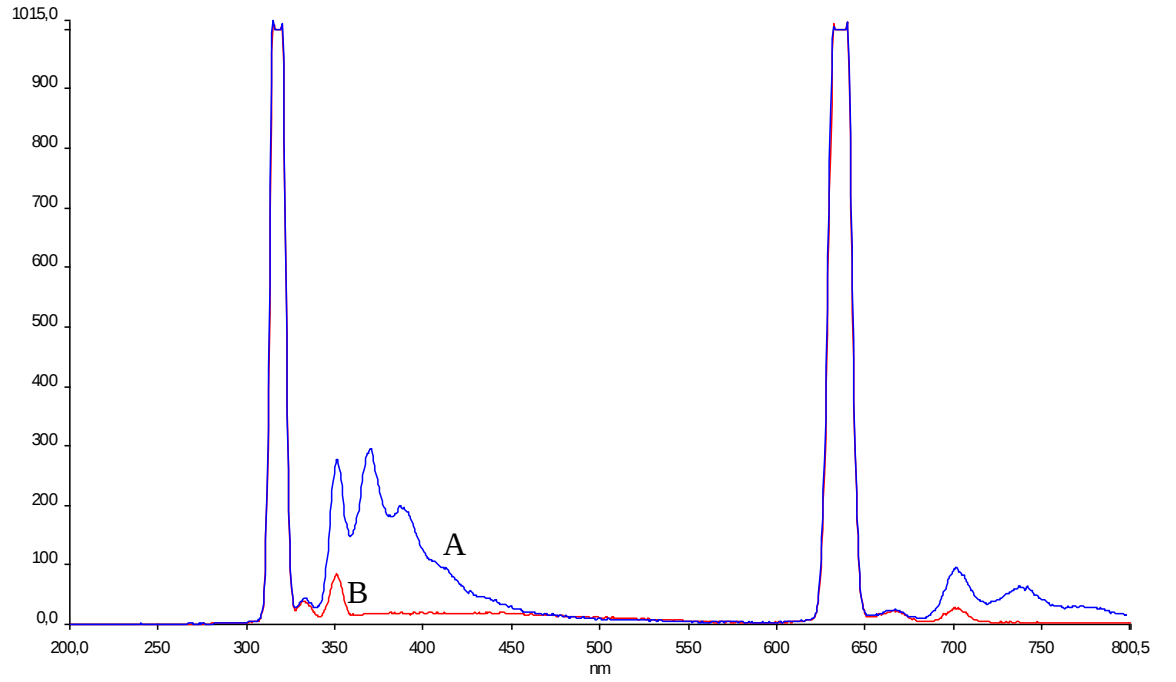
Şekil 5.10. No:I'ün etanoldeki emisyon spektrumları (A=ETANOL+ No:I, B=ETANOL)



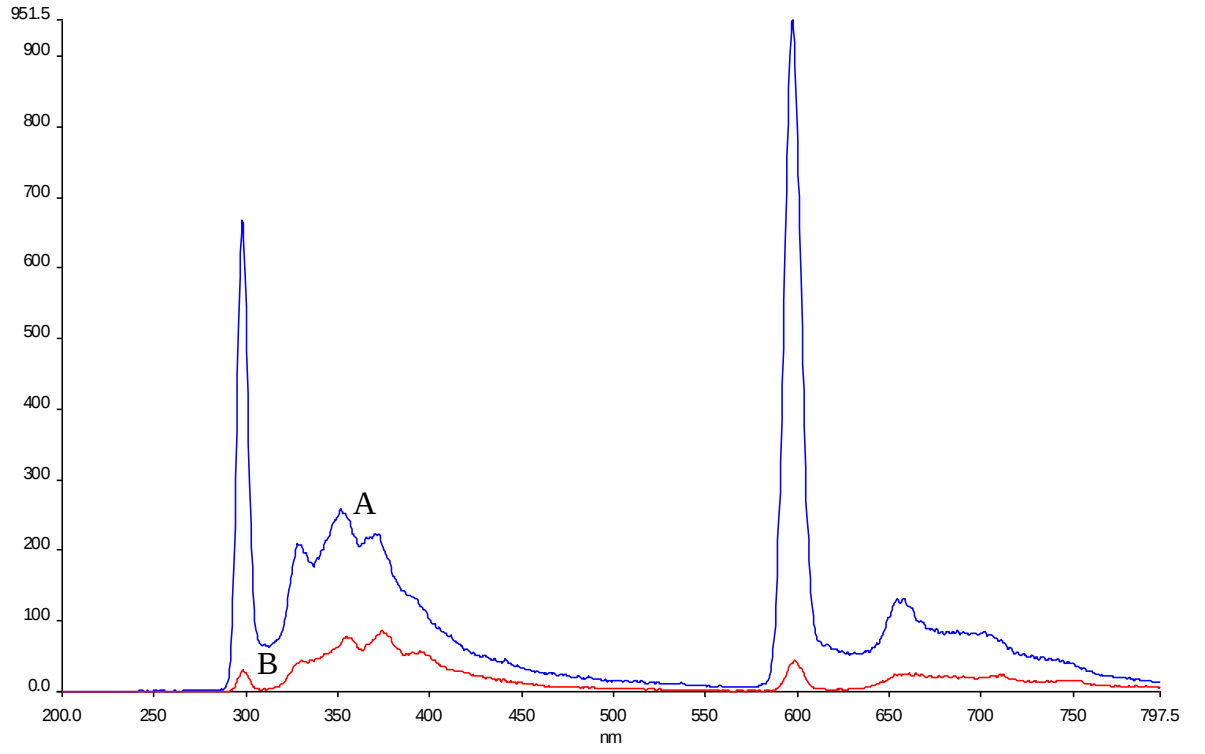
Şekil 5. 11. No:I'un metanoldeki emisyon spektrumları (A=METANOL+ No:I, B=METANOL)



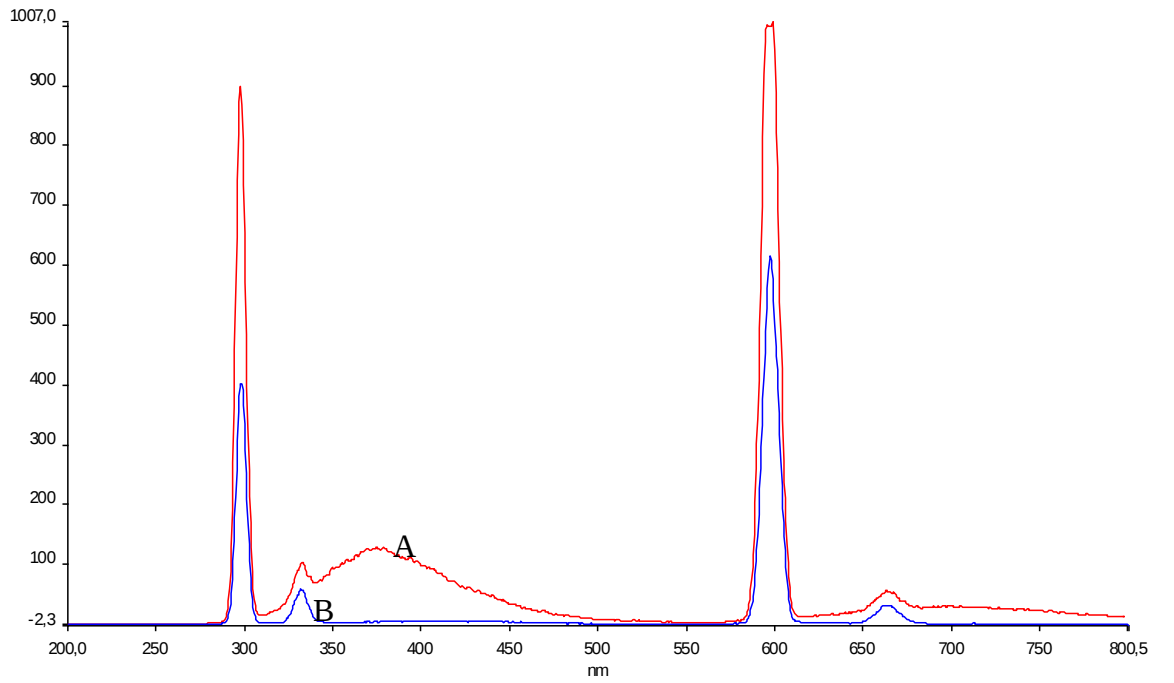
Şekil 5.12. No:I'un asetonitrildeki emisyon pikleri (A=ASETONİTRİL+ No:I, B=ASETONİTRİL)



Şekil 5.13. No:I'un DMF' deki emisyon spektrumları (A=DMF+ No:I, B=DMF)



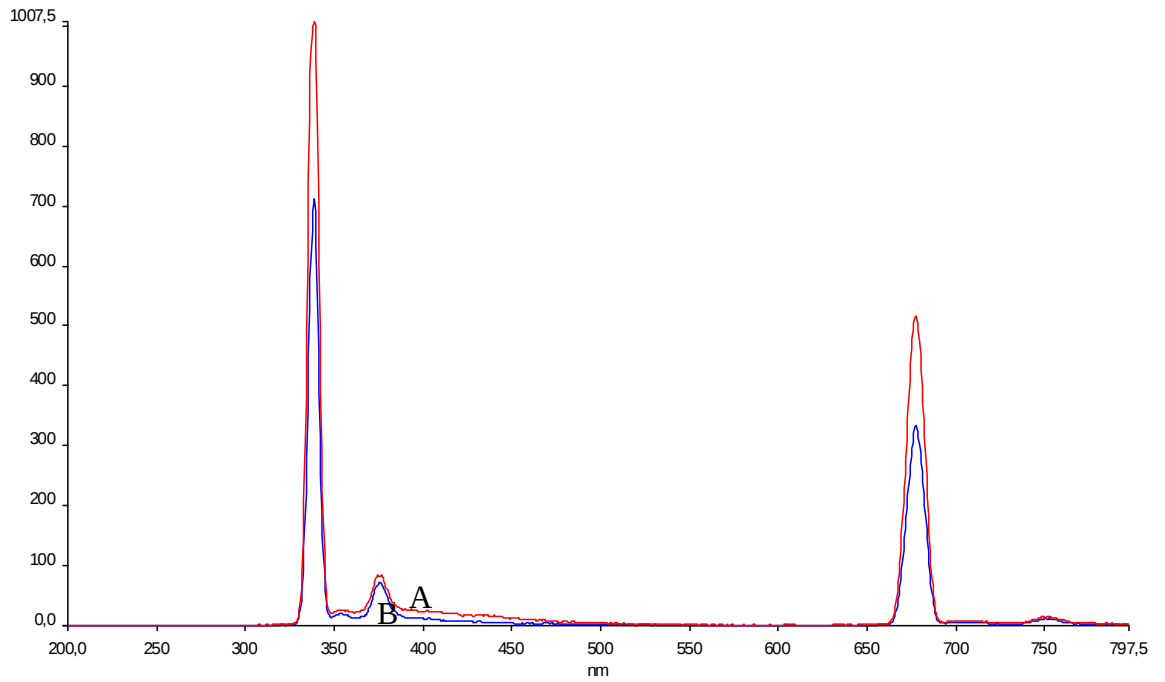
Şekil 5.14. No:I'un DMSO' daki emisyon spektrumları (A= DMSO+ No:I, B= DMSO)



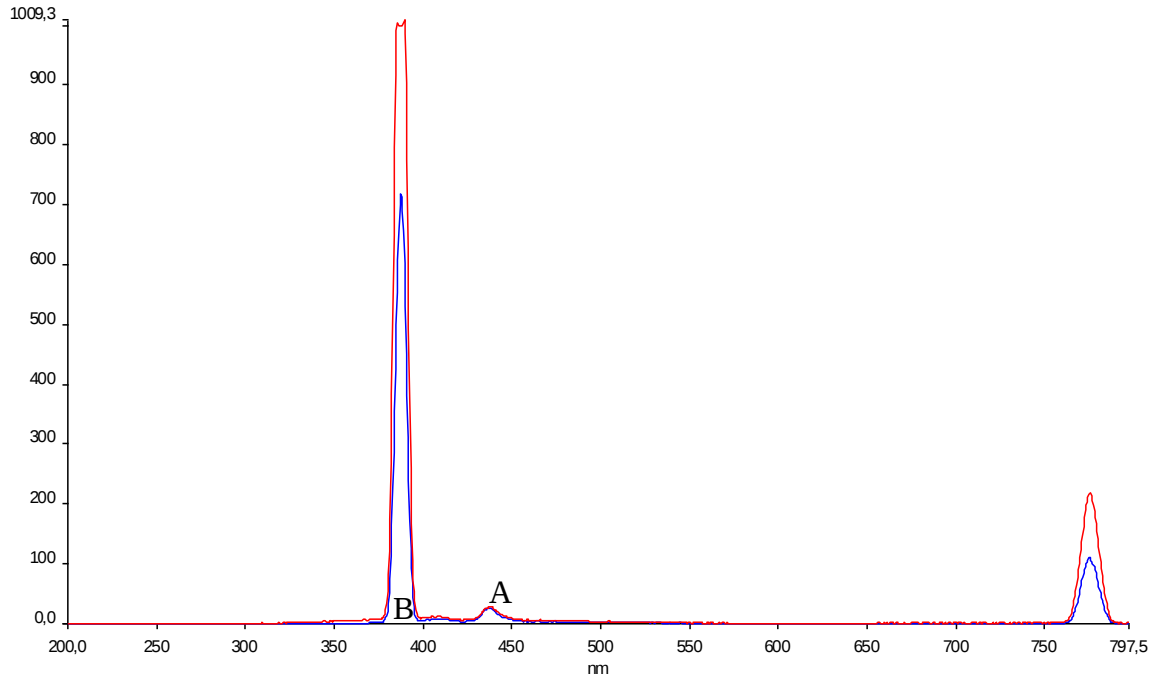
Şekil 5. 15. No:I'un sudaki emisyon spektrumları (A=SU+ No:I, B=SU)

Tablo 5.3. No: II ' in farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No: II]: 1×10^{-4} M)

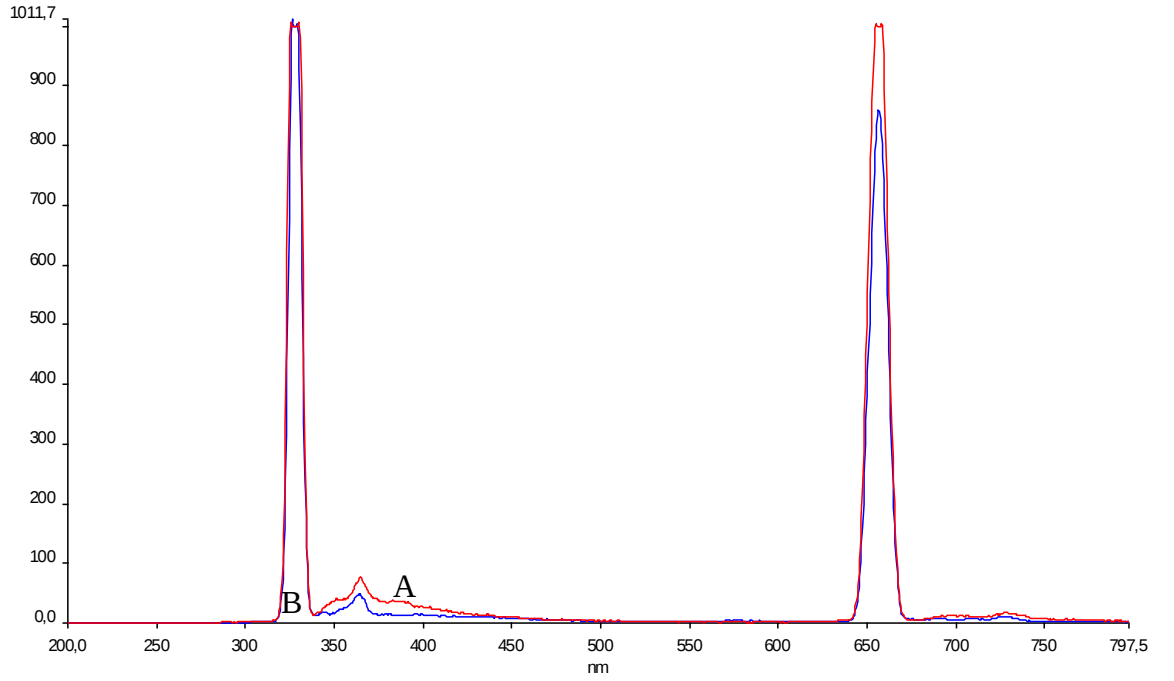
Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Dioksan				
Etanol	338,75	374,30	71,91	83,07
Metanol	387,31	437,61	27,05	27,88
Asetonitril	327,47	364,76	48,37	78,09
Toluen	328,34	364,76	72,09	73,34
DMSO	328,11	370,82		254,66



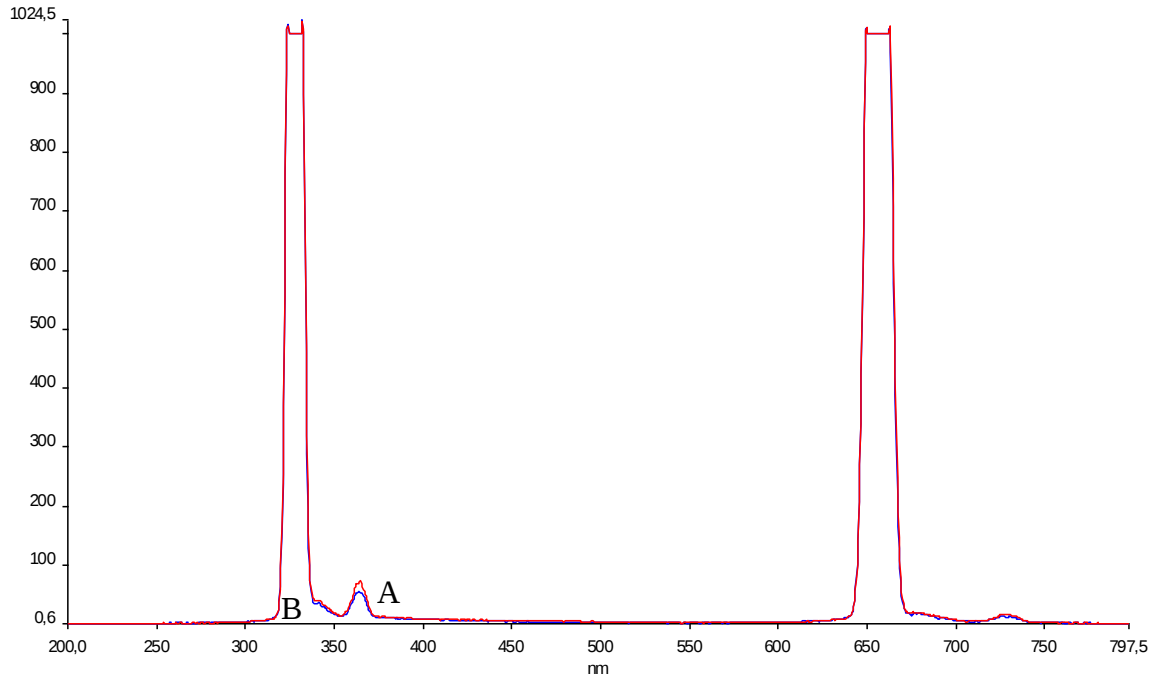
Şekil 5.16. No: II in etanoldeki emisyon spektrumları A=ETANOL+ No: II, B=ETANOL



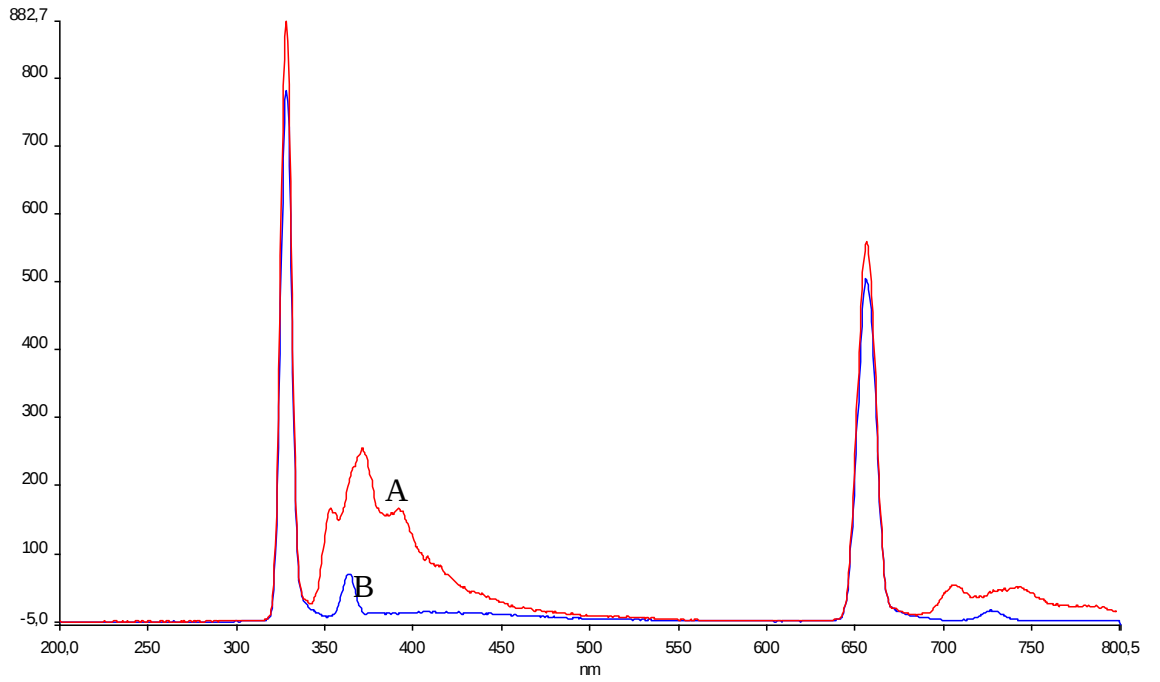
Şekil 5.17. No: II'in metanoldeki emisyon spektrumları (A=METANOL+ No: II, B=METANOL)



Şekil 5.18. No: II'in astonitrildeki emisyon spektrumları (A=ASETONİTRİL+ No: II, B=ASETONİTRİL)



Şekil 5.19. No: II'in toluendeki emisyon spektrumları (A=TOLUEN+ No: II, B=TOLUEN)

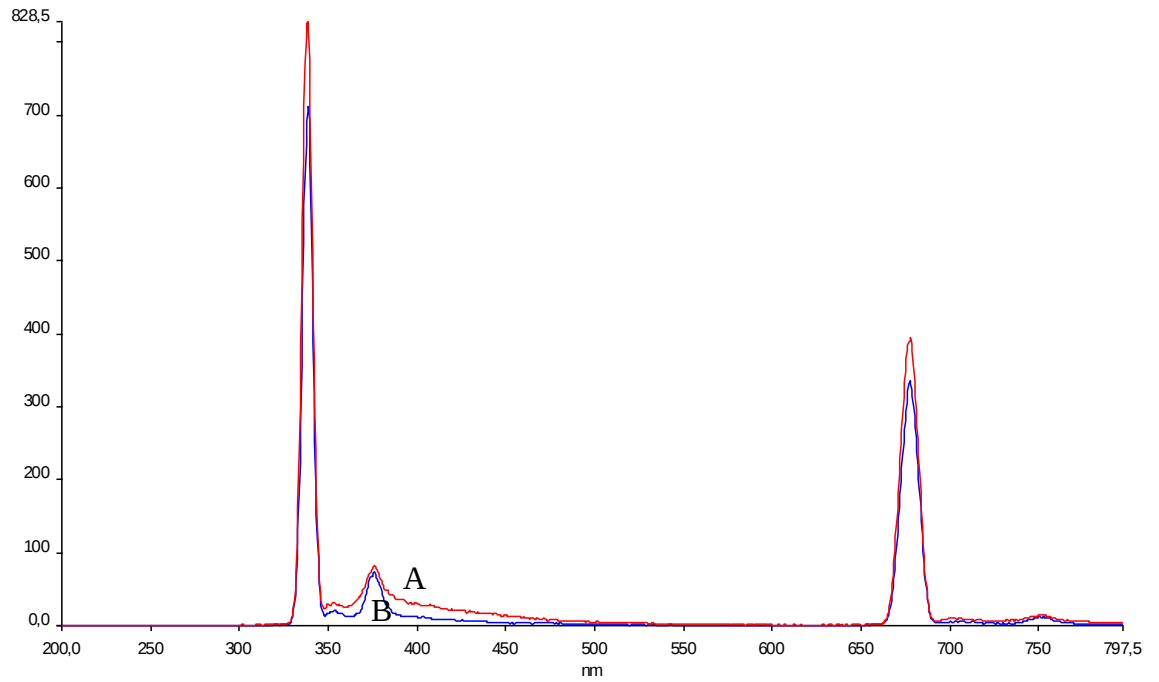


Şekil 5. 20. No: II'in DMSO' daki emisyon spektrumları (A=DMSO+ No: II, B=DMSO)

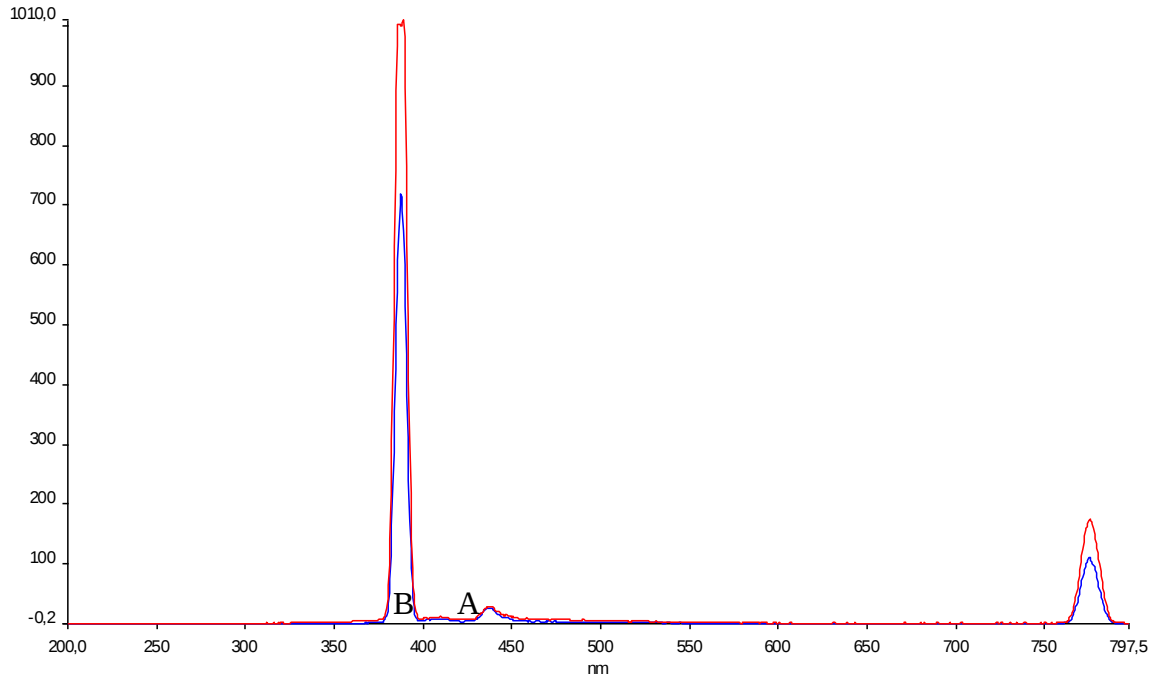
Tablo 5.4 No: III ' ın farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No: III]: 1×10^{-4} M)

Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	338,25	375,52	71,91	80,64
Metanol	389,04	46,74		29,01
Asetonitril	328,40	364,35	48,37	40,31-66,93
DMF	327,54	388,32	19,23	99,67-166,77- 99,46
Su	298,07	378,08	4,72	114,82

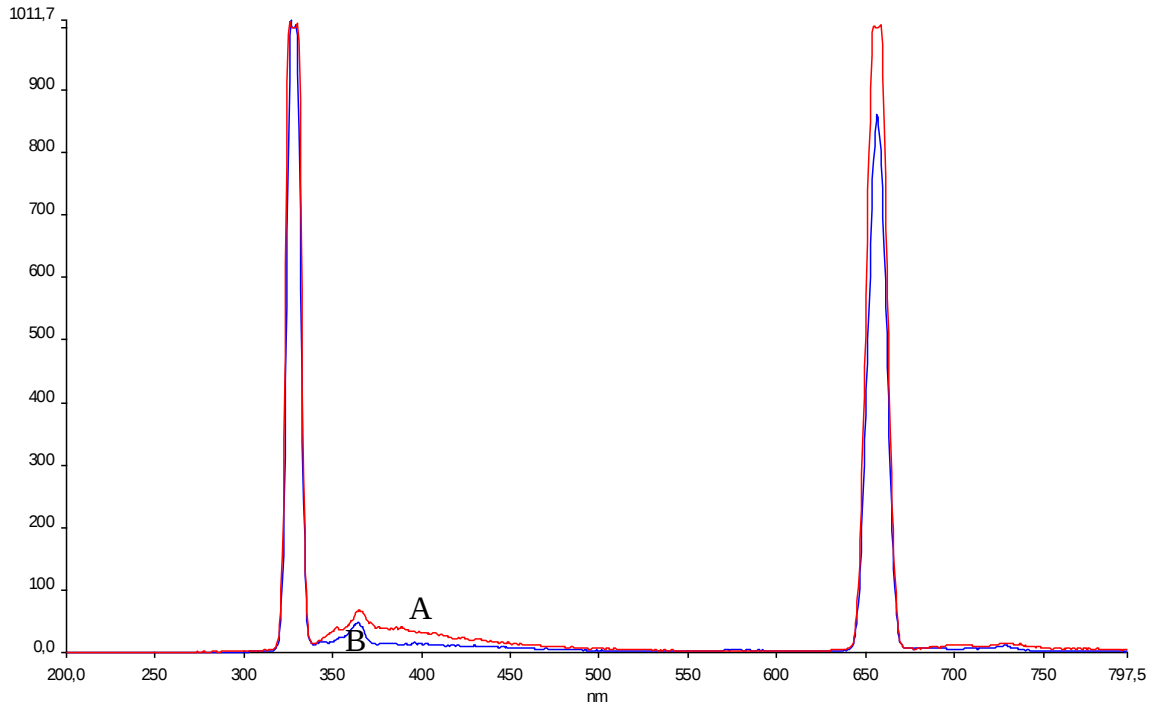
DMF ve suda madde çözüldüğünde floresans şiddeti yüksek fakat su hem ekonomik hem kolay bulunabilir çözücü olduğundan kullanılabilir.



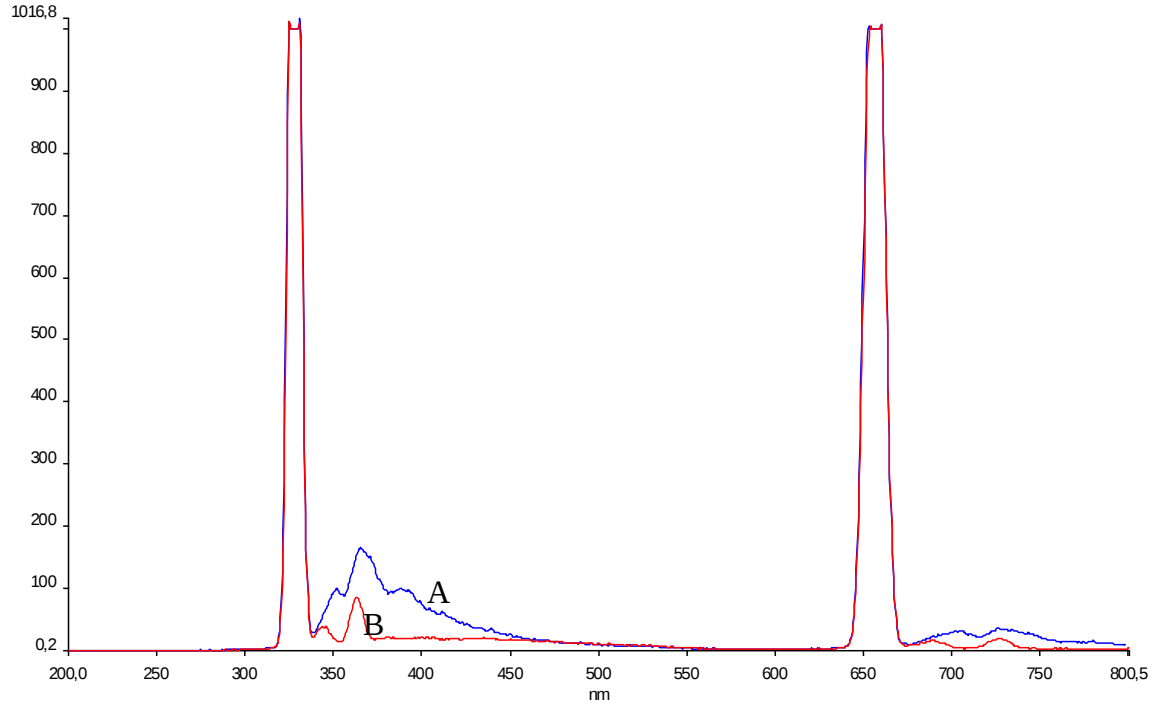
Şekil 5.21. No: III'nin etanoldeki emisyon spektrumları (A=ETANOL+ No: III, B=ETANOL)



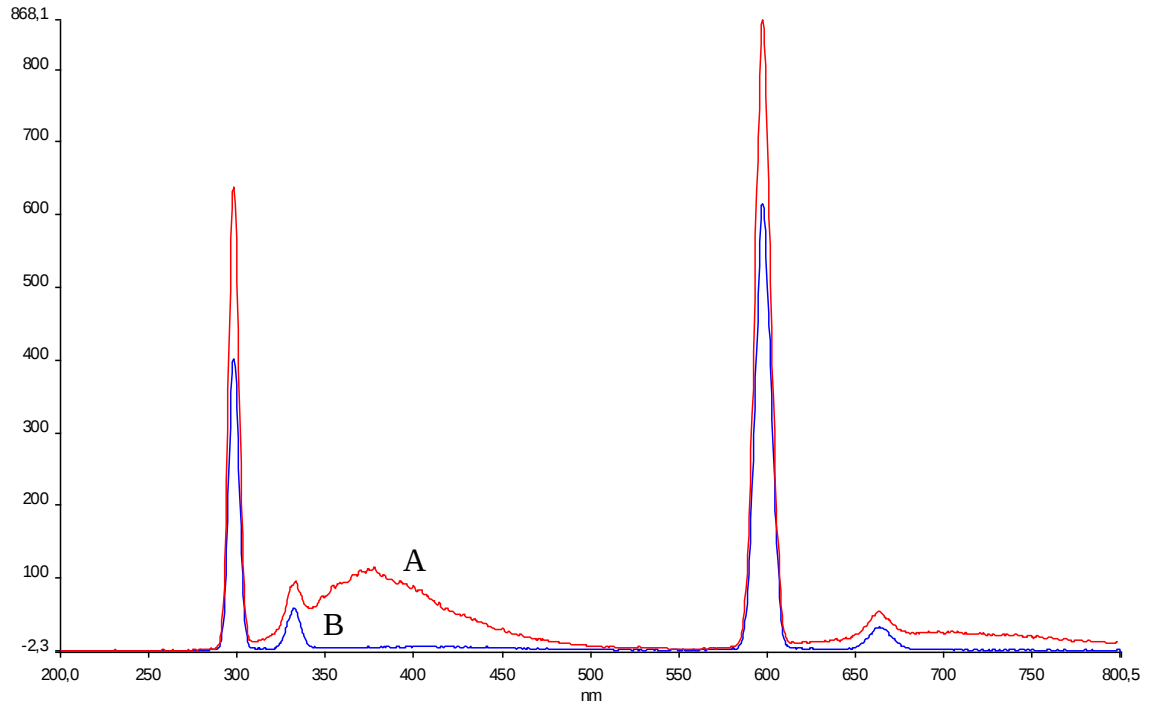
Şekil 5.22. No: III metanoldeki emisyon spektrumları (A=METANOL+ No: III, B=METANOL)



Şekil 5.23. No: III'nin asetonitrildeki emisyon spektrumları (A=ASETONİTRİL+ No: III, B=ASETONİTRİL)



Şekil 5.24. No: III'nin DMF' deki emisyon spektrumları (A=DMF+ No: III, B=DMF)

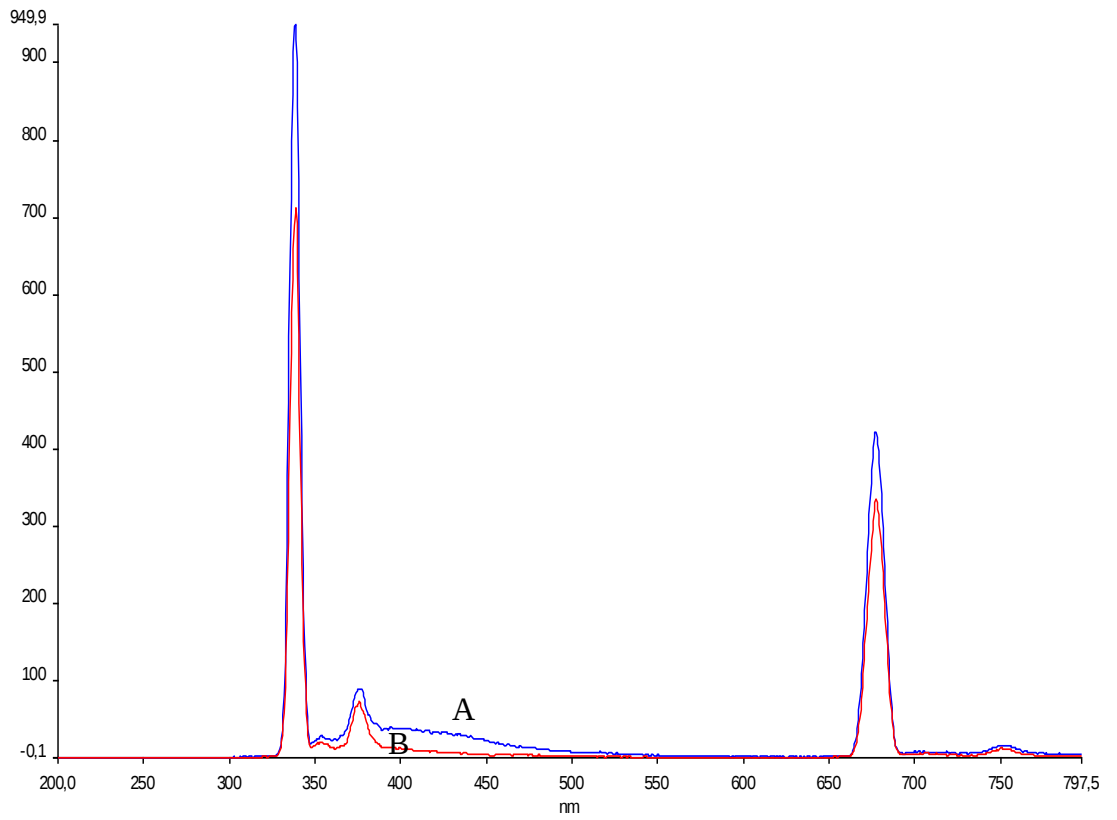


Şekil 5.25. No: III'nin sudaki emisyon spektrumları (A=SU+ No: III, B=SU)

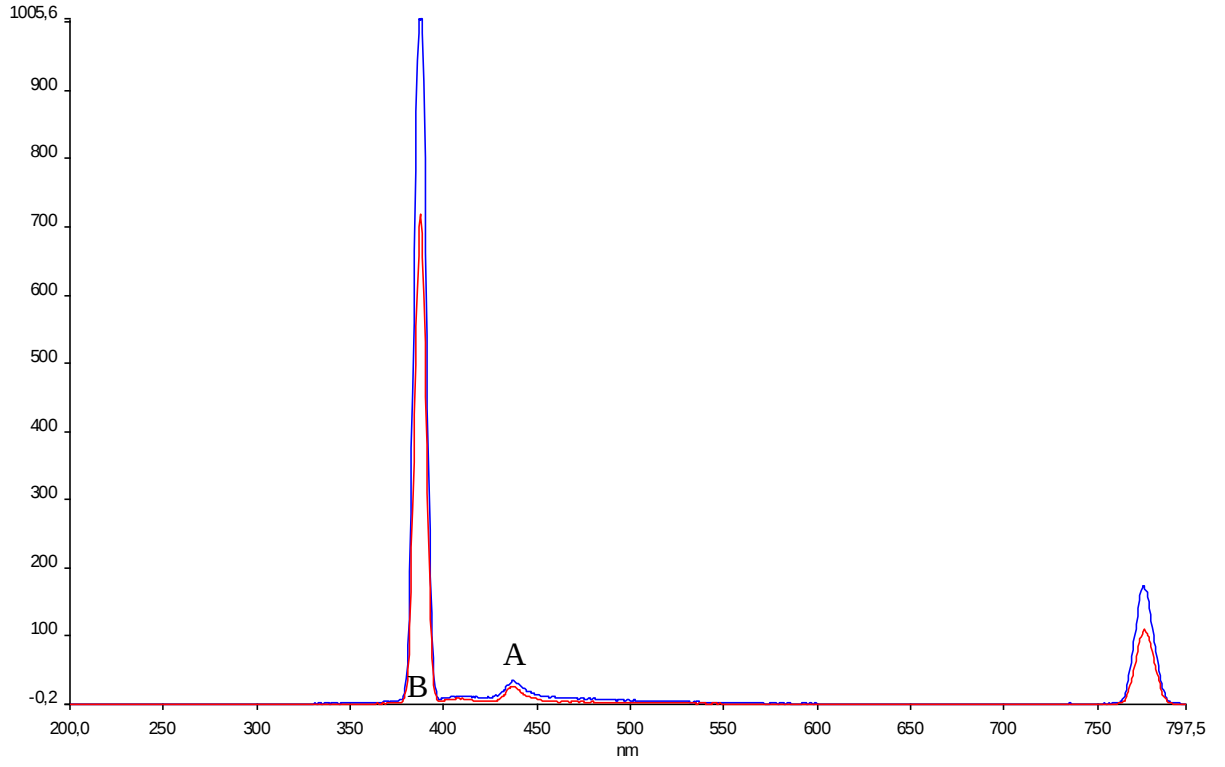
Tablo 5.5. No: IV ' ın farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No: IV]: 1×10^{-4} M)

Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	338,25	375,52	71,91	88,89
Metanol	387,73	437,45		34,25
Asetonitril	336,30	375,73	45,72	60,22
Kloroform	310,58	339,73	0,05	14,12
DMF	299,44	326,01	92,42	112,75
DMSO	298,58	326,87	74,63	76,23
Su	309,72	398,88	4,80	31,59

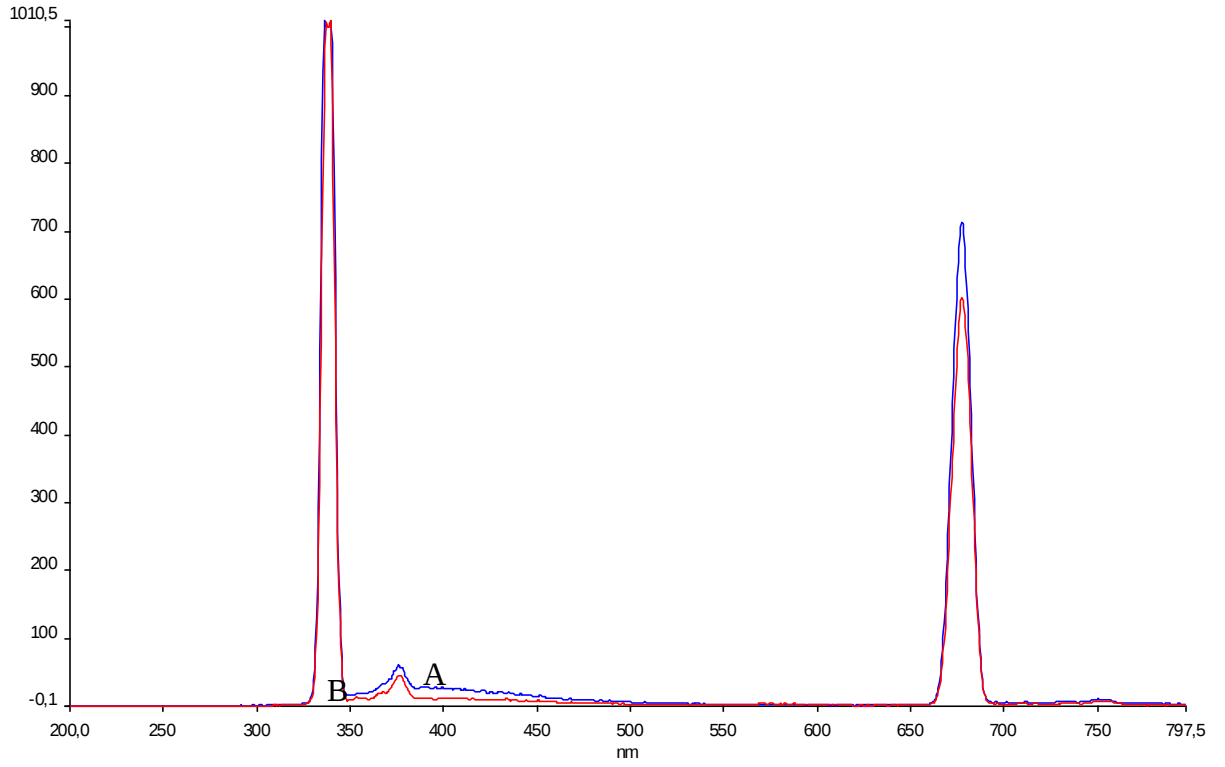
Çözücü karışımları kullanılabilir.



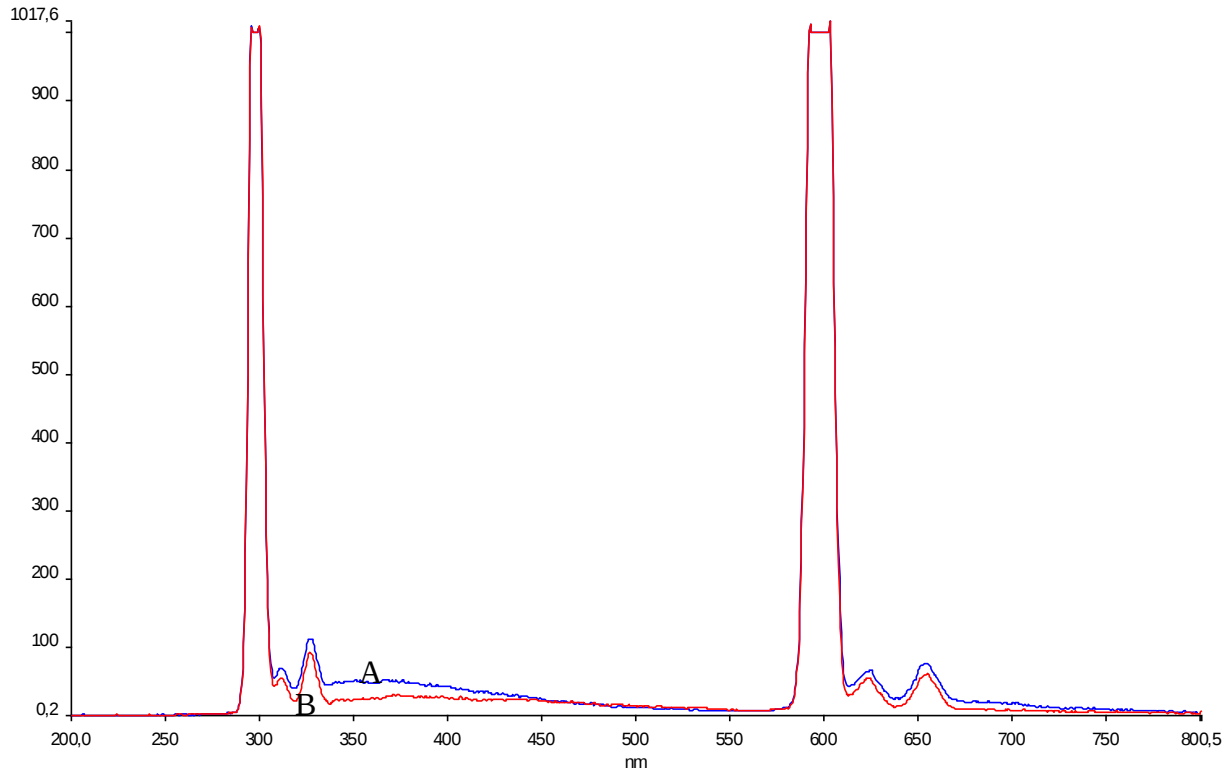
Şekil 5.26. No: IV'ün etanoldeki emisyon spektrumları (A=ETANOL+ No: IV, B=ETANOL)



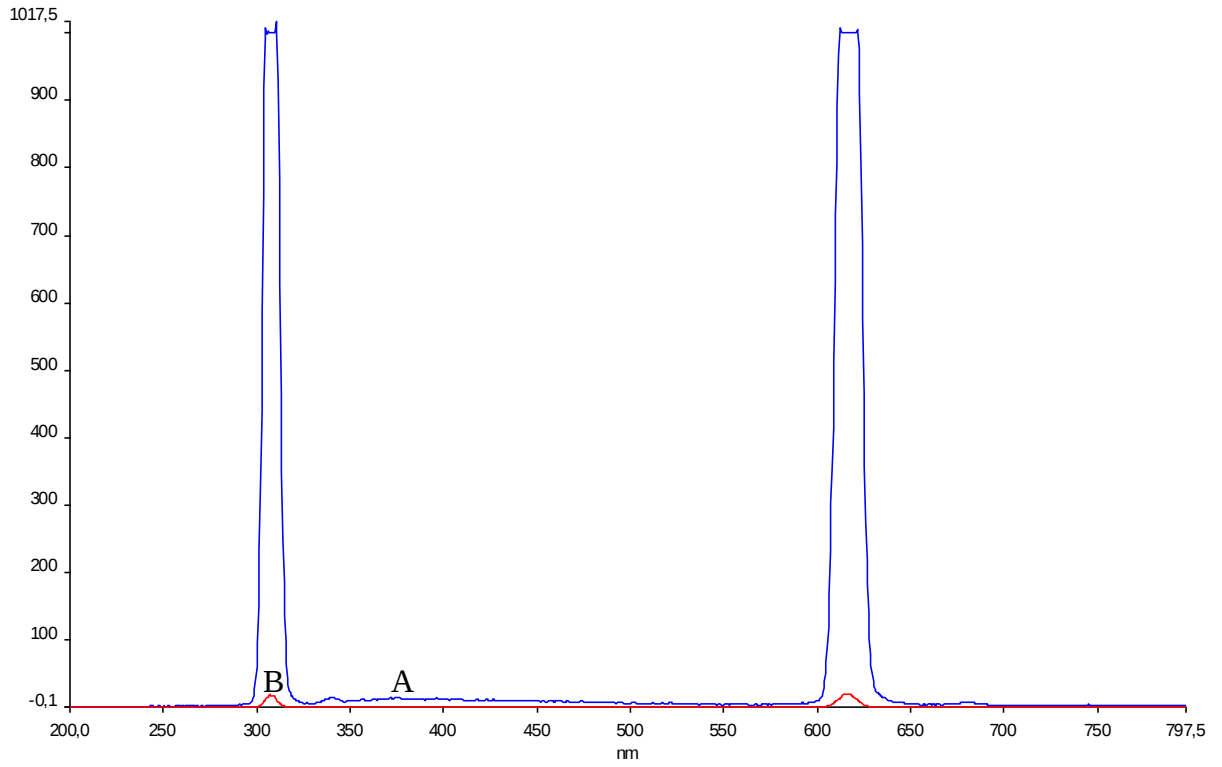
Şekil 5.27. No: IV'ün metanoldeki emisyon spektrumları (A=METANOL+No: IV, B=METANOL)



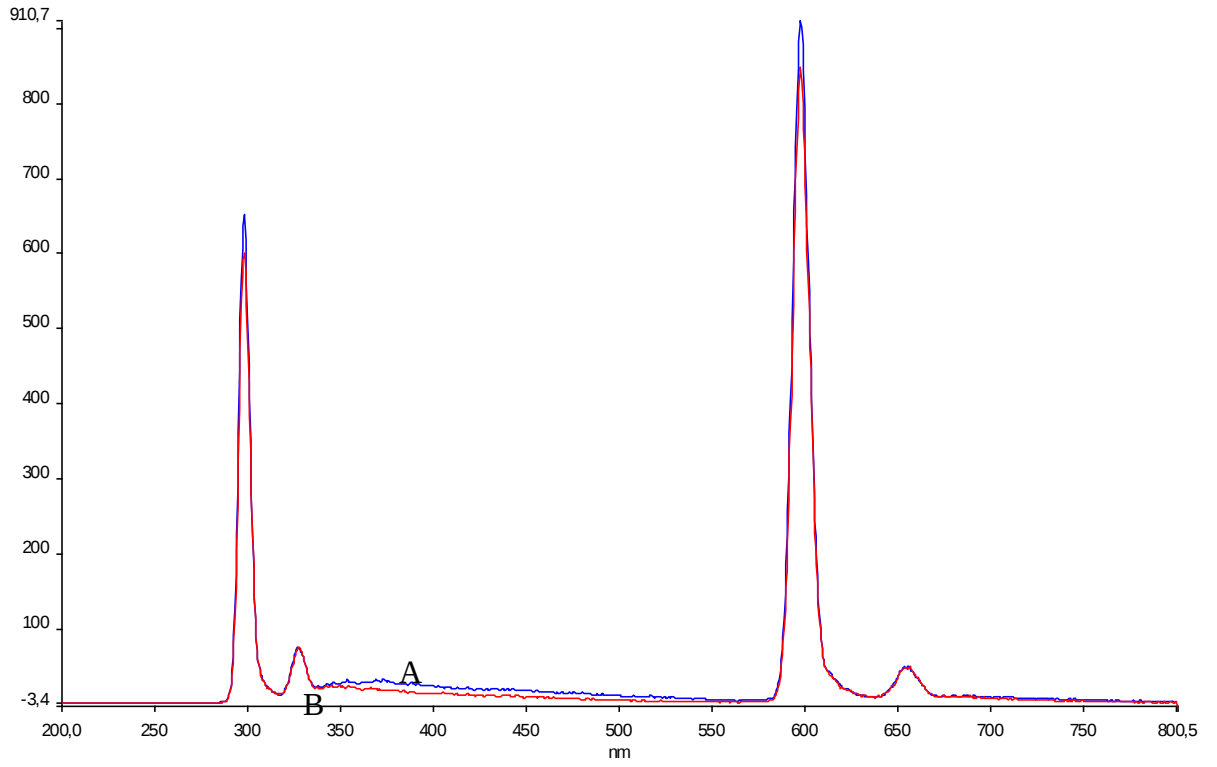
Şekil 5.28. No: IV'ün asetonitrildeki emisyon spektrumları A=ASETONİTRİL+No: IV, B=ASETONİTRİL)



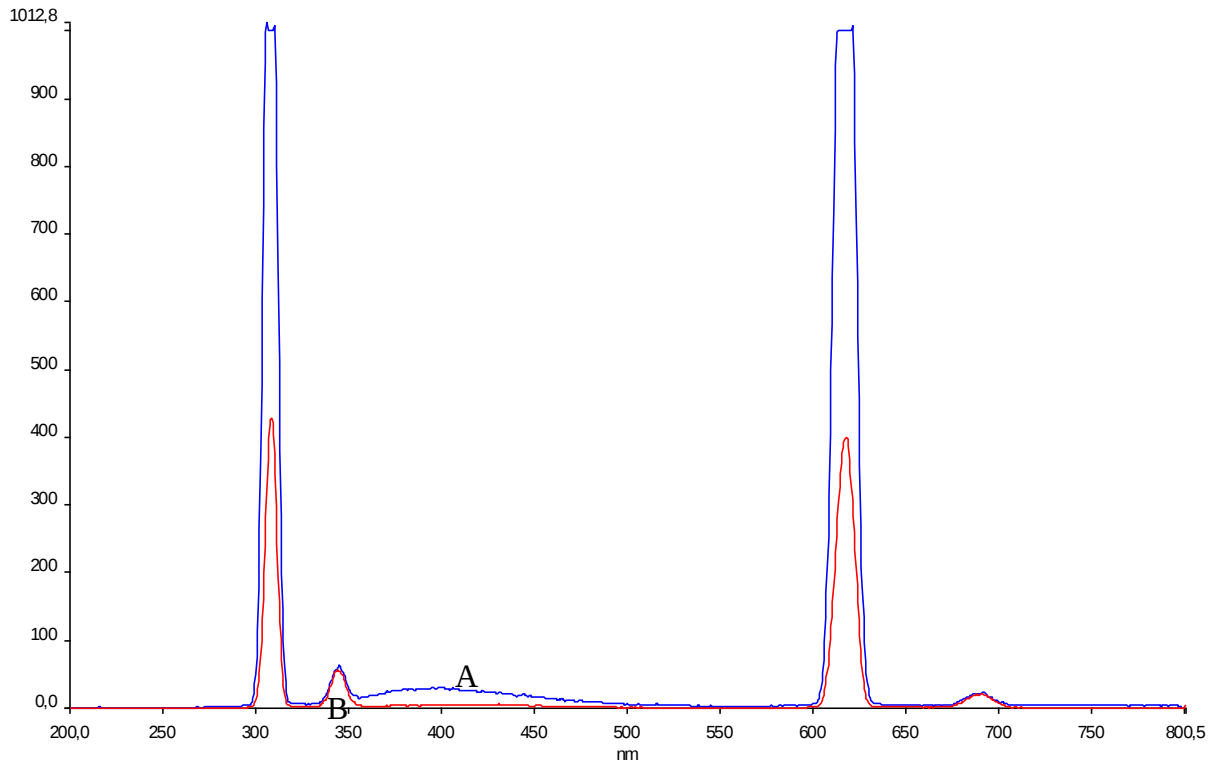
Şekil 5.29. No: IV'ün DMF'deki emisyon spektrumları (A=DMF+No: IV, B=DMF)



Şekil 5.30. No: IV'ün kloroformdaki emisyon spektrumları (A=KLOROFORM+No: IV, B=KLOROFORM)



Şekil 5.31. No: IV'ün DMSO'daki emisyon spektrumları (A=DMSO+No: IV, B=DMSO)

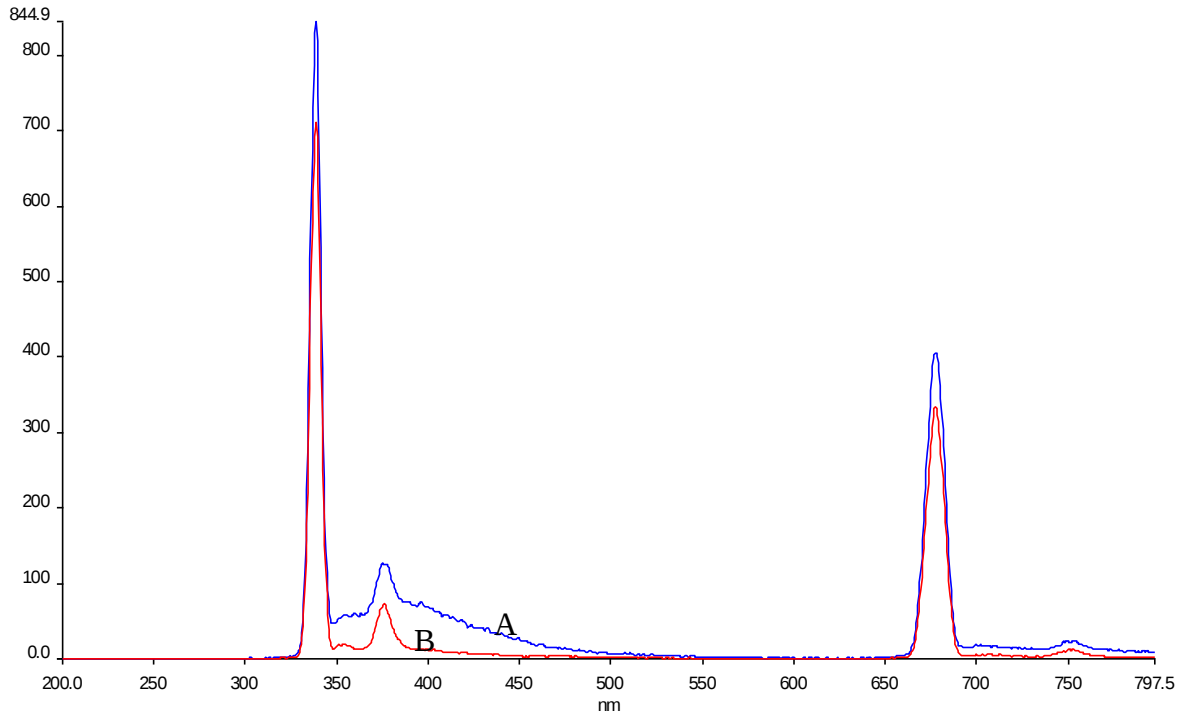


Şekil 5.32. No: IV'ün sudaki emisyon spektrumları (A=SU+No: IV, B=SU)

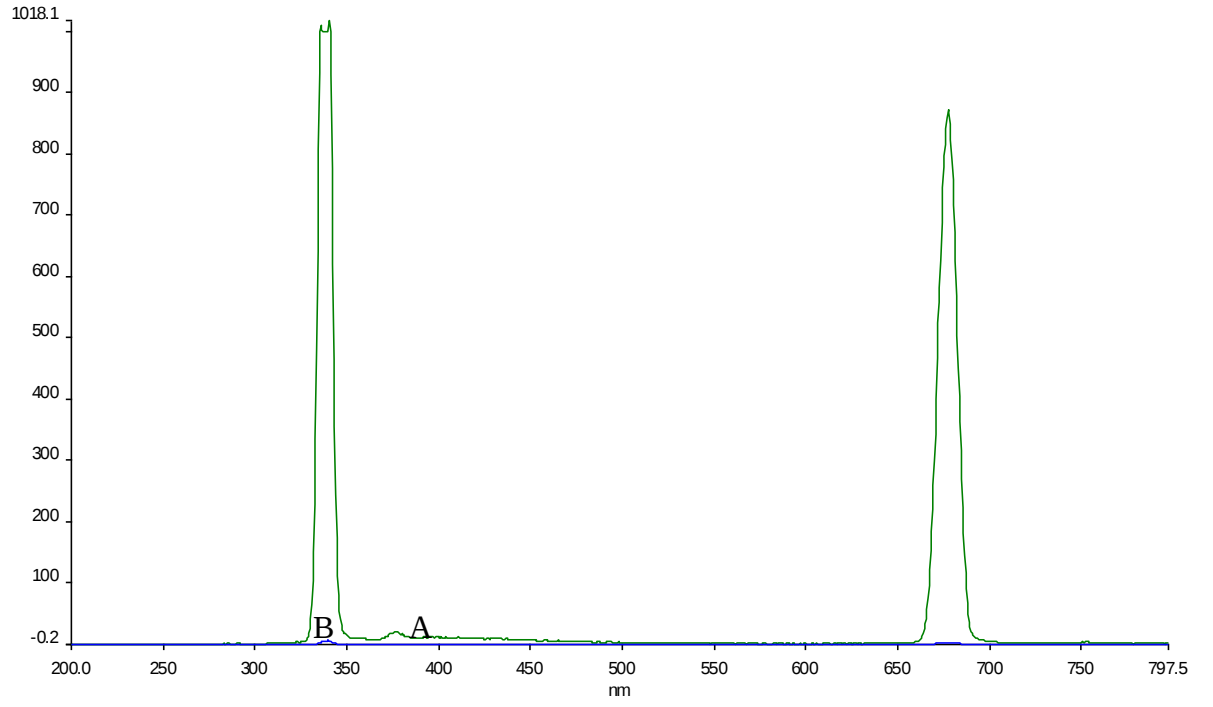
Tablo 5.6 No: V ' in farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No: V]: 1×10^{-4} M)

Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	338,70	375,15	71,91	88,89
Kloroform	340,45	376,90	0,11	20,48
Su	337,88	415	3,05	12,35

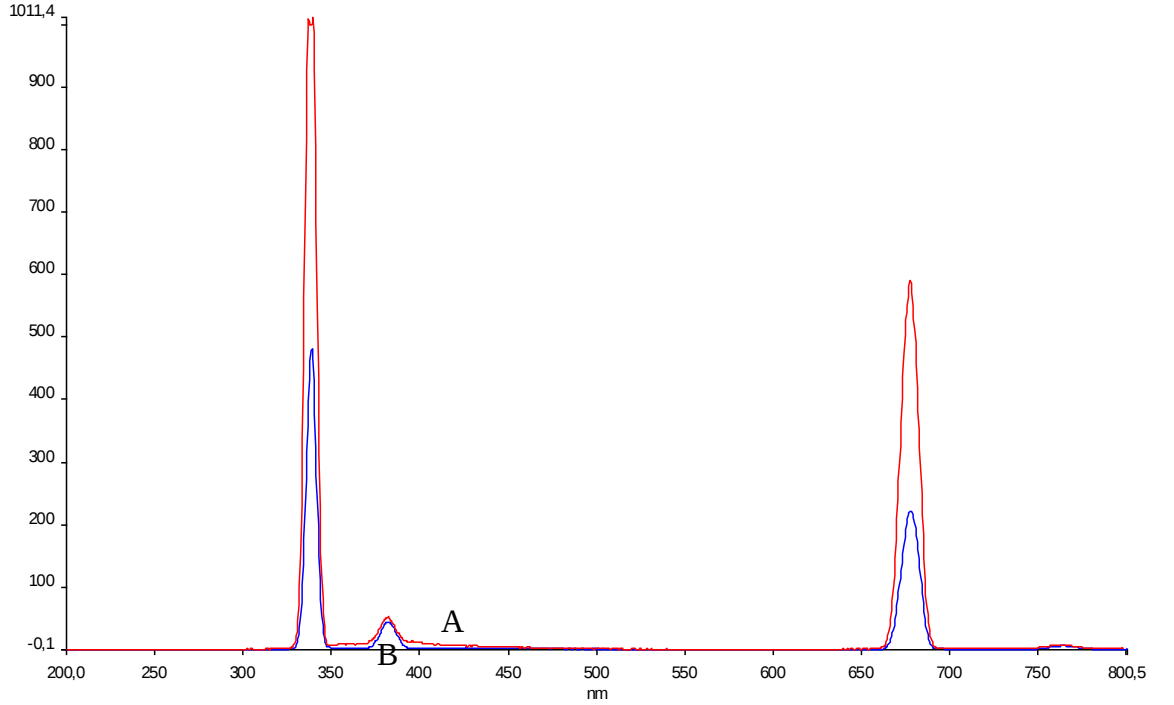
Konsantrasyon artırılarak kloroform çözücü olarak kullanılabilir. Bu uyarma ve emisyon dalga boylarında kloroformun floresans şiddetinin ihmal edilebilecek kadar düşük olması da bir avantaj olarak görüldü.



Şekil 5.33. No: V'in etanoldeki emisyon spektrumları (A=ETANOL+NO: V, B=ETANOL)



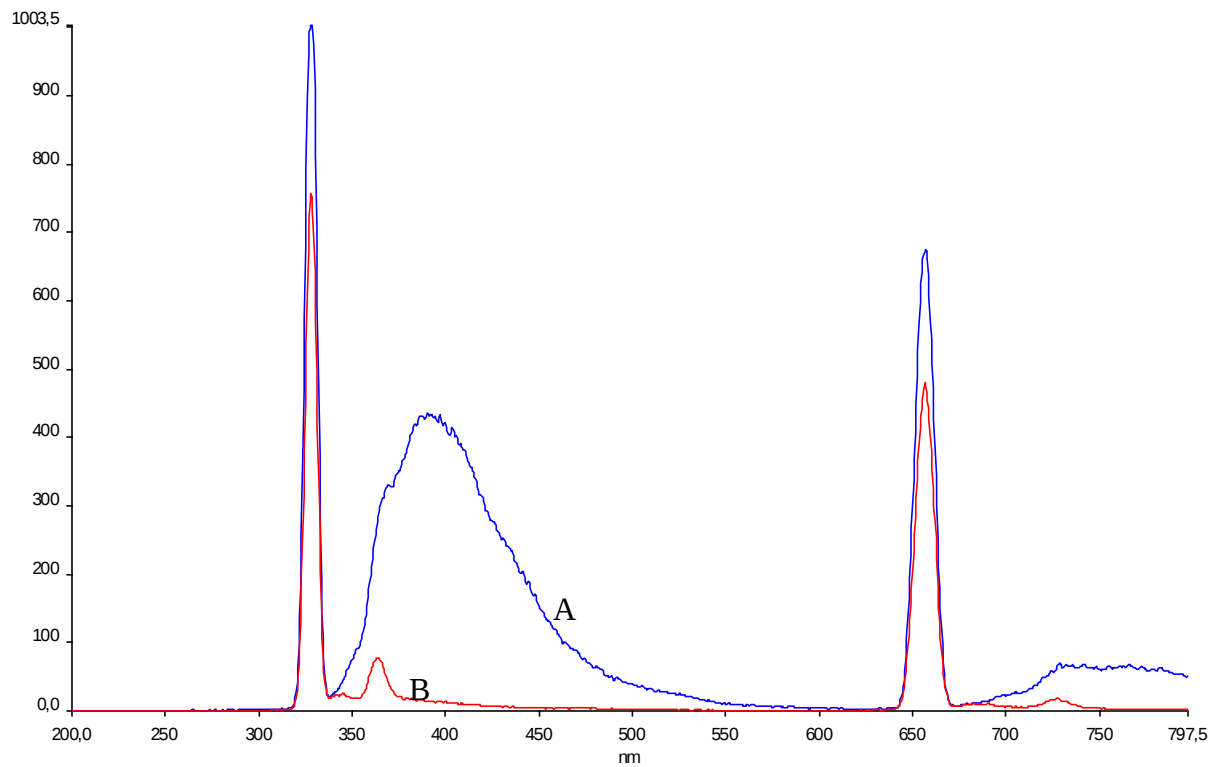
Şekil 5.34. NO: V'in kloroformdaki emisyon spektrumları (A=KLOROFORM+NO: V, B=KLOROFORM)



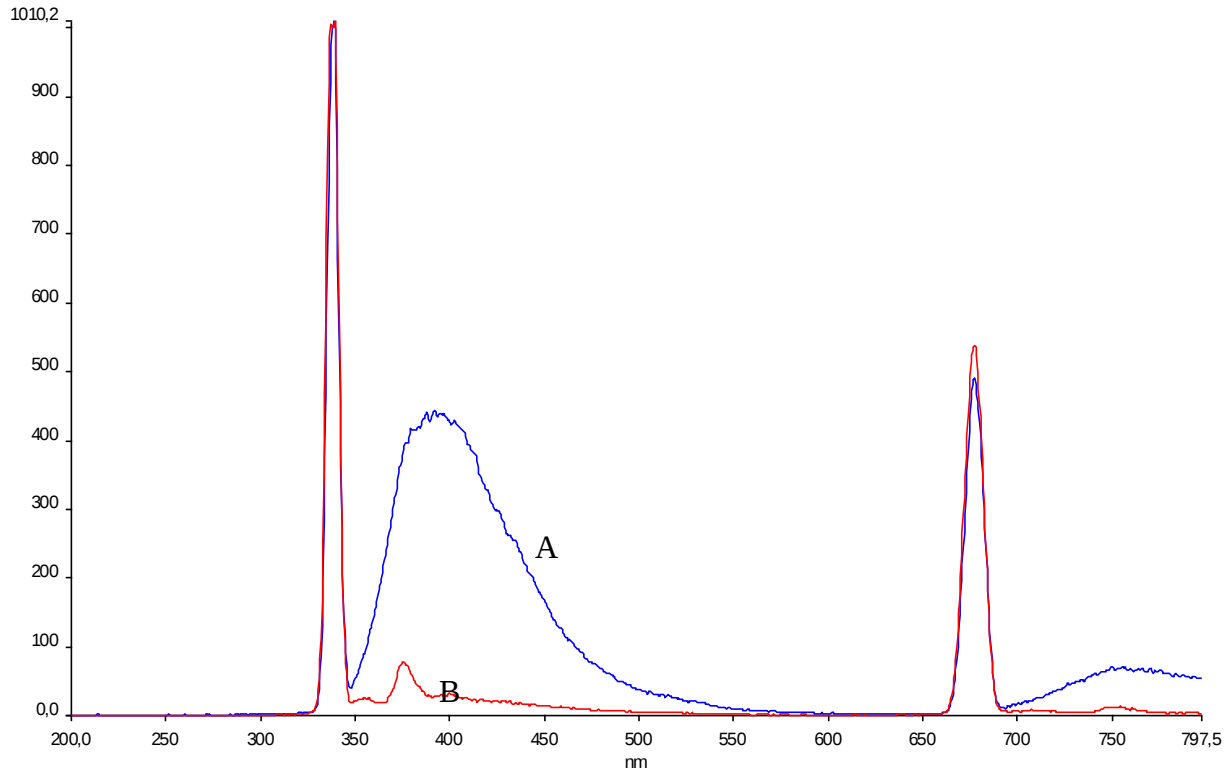
Şekil 5.35. NO: V'in sudaki emisyon spektrumları (A=SU+NO: V, B=SU)

Tablo 5.7 No: VI ' in farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No: VI]: 1×10^{-4} M)

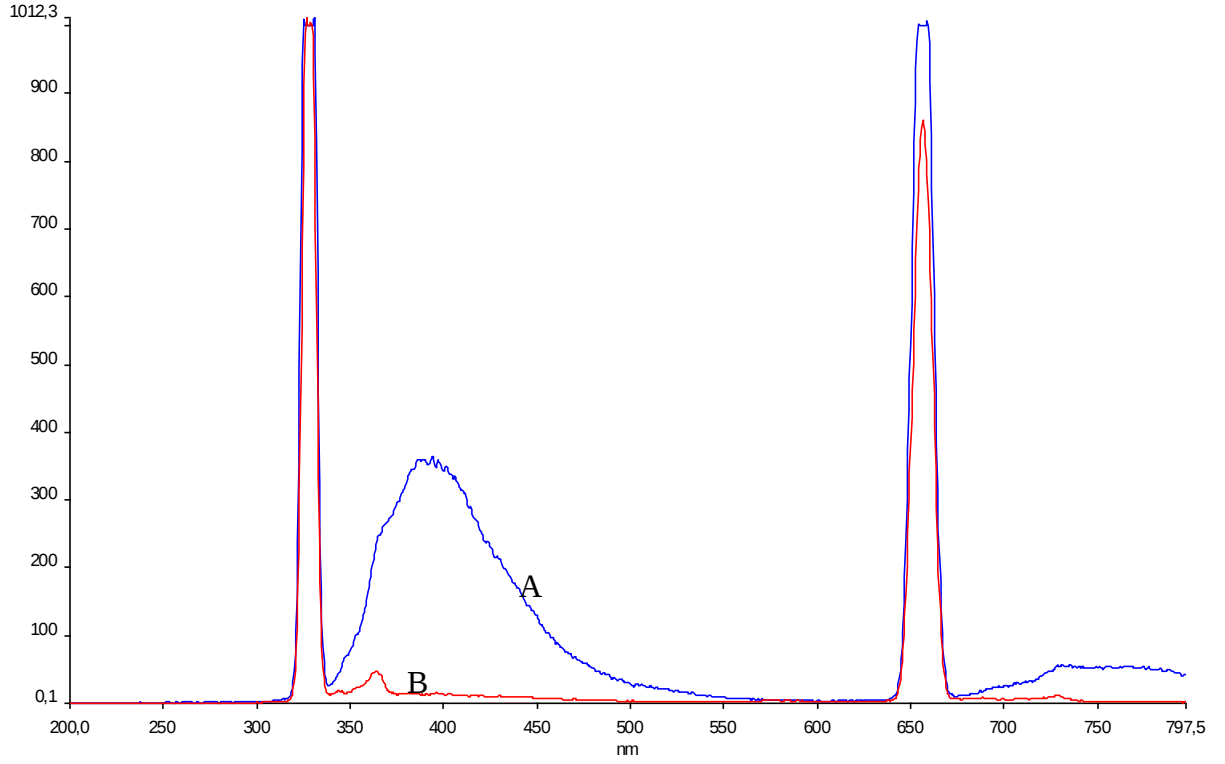
Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	328,58	390,30	13,68	436,20
Metanol	338,87	392,02	29,74	444,49
Asetonitril	330,30	394,59	48,37	362,75
Toluen	332,87	364,59	65,20	57,96-91,59
Kloroform	304,58	373,16	0,18	68,28-102,60
DMF	333,73	396,30	20,77	411,98
DMSO	318,29	389,09	10,36	89,09
Su	319,15	386,72	3,04	



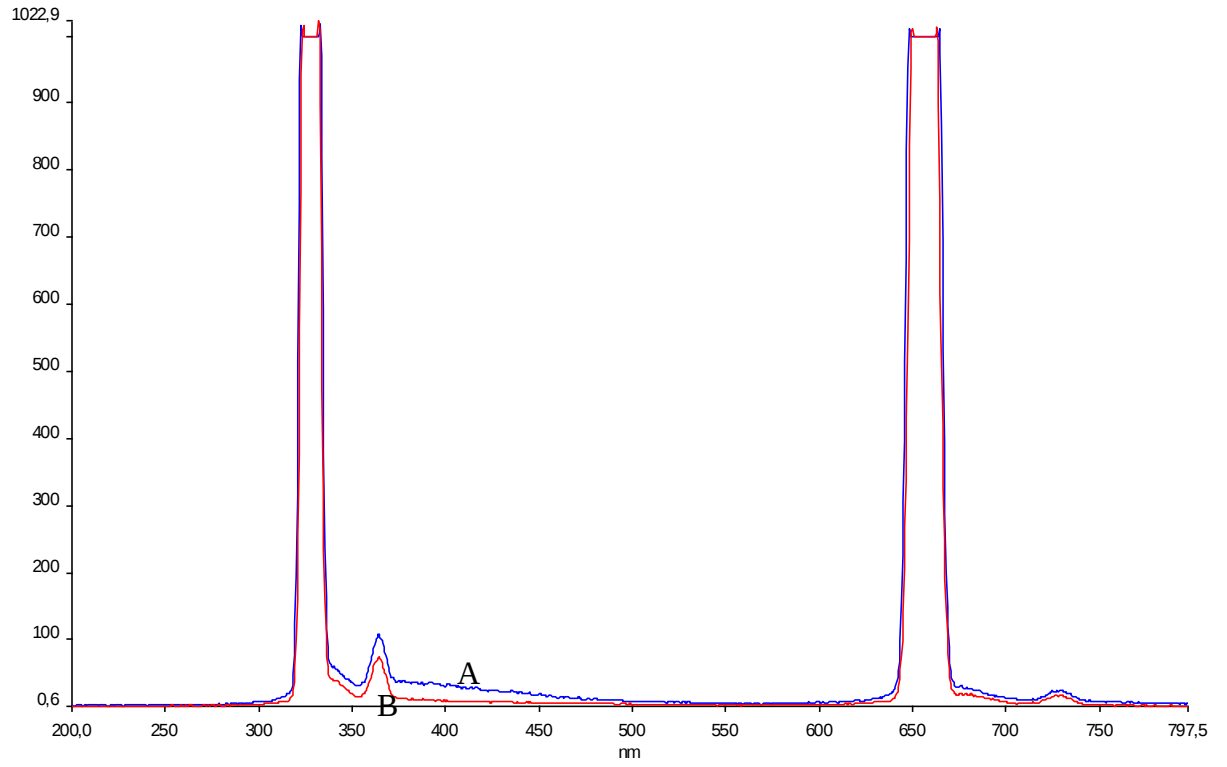
Şekil 5.36. NO: VI'in etanoldeki emisyon spektrumları (A=ETANOL+NO: VI, B=ETANOL)



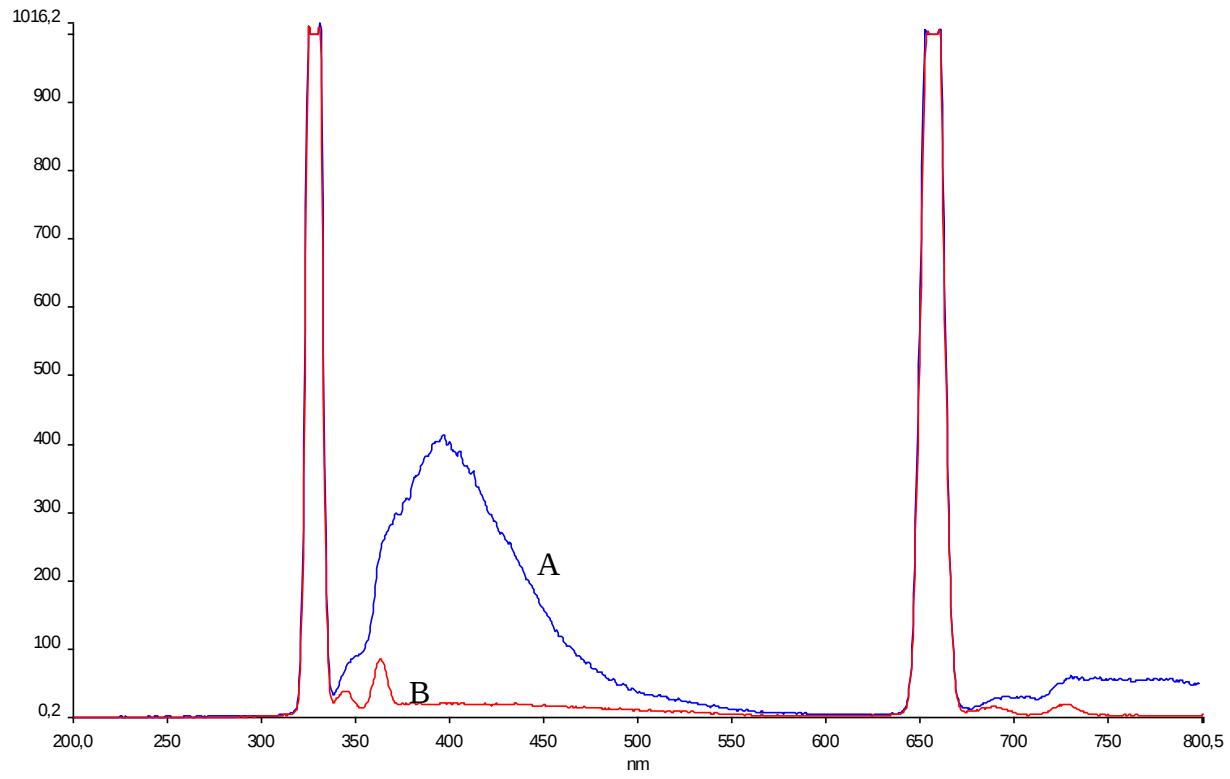
Şekil 5.37. NO: VI'in metanoldeki emisyon spektrumları (A=METANOL+NO: VI, B=METANOL)



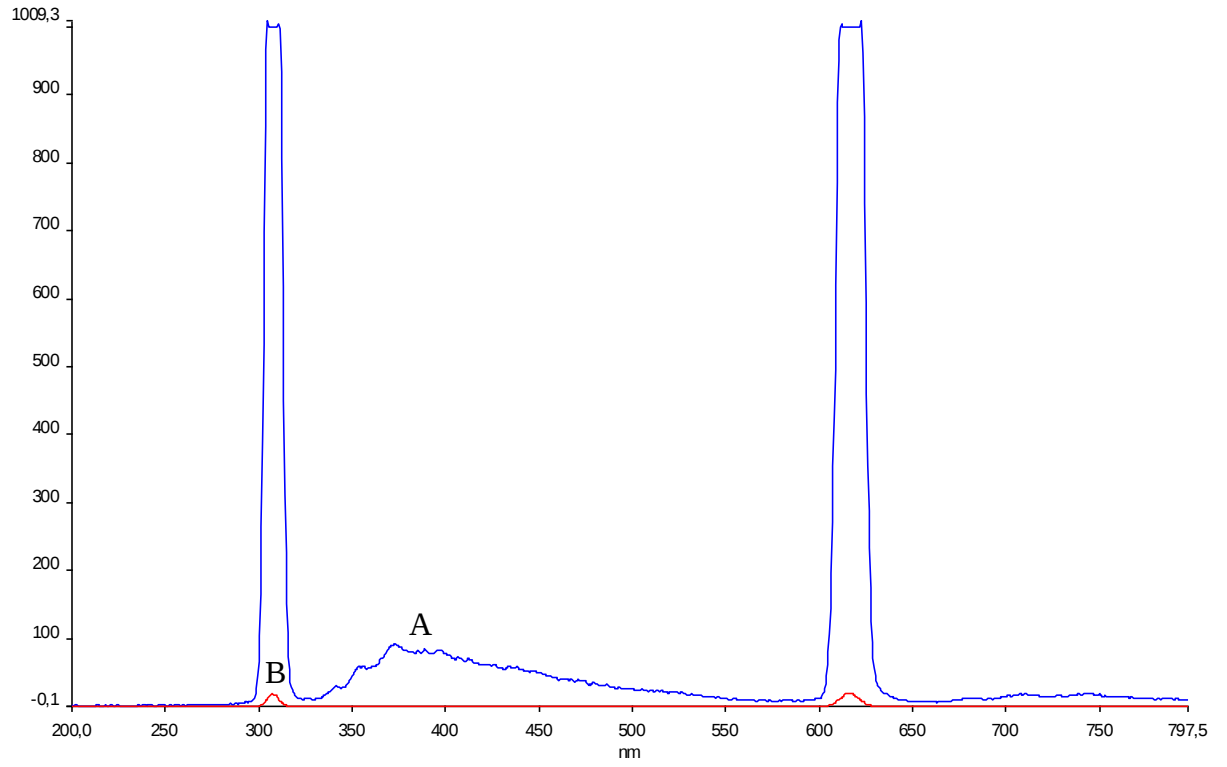
Şekil 5.38. NO: VI'in asetonitrildeki emisyon spektrumları (A=ASETONİTRİL+NO: VI, B=ASETONİTRİL)



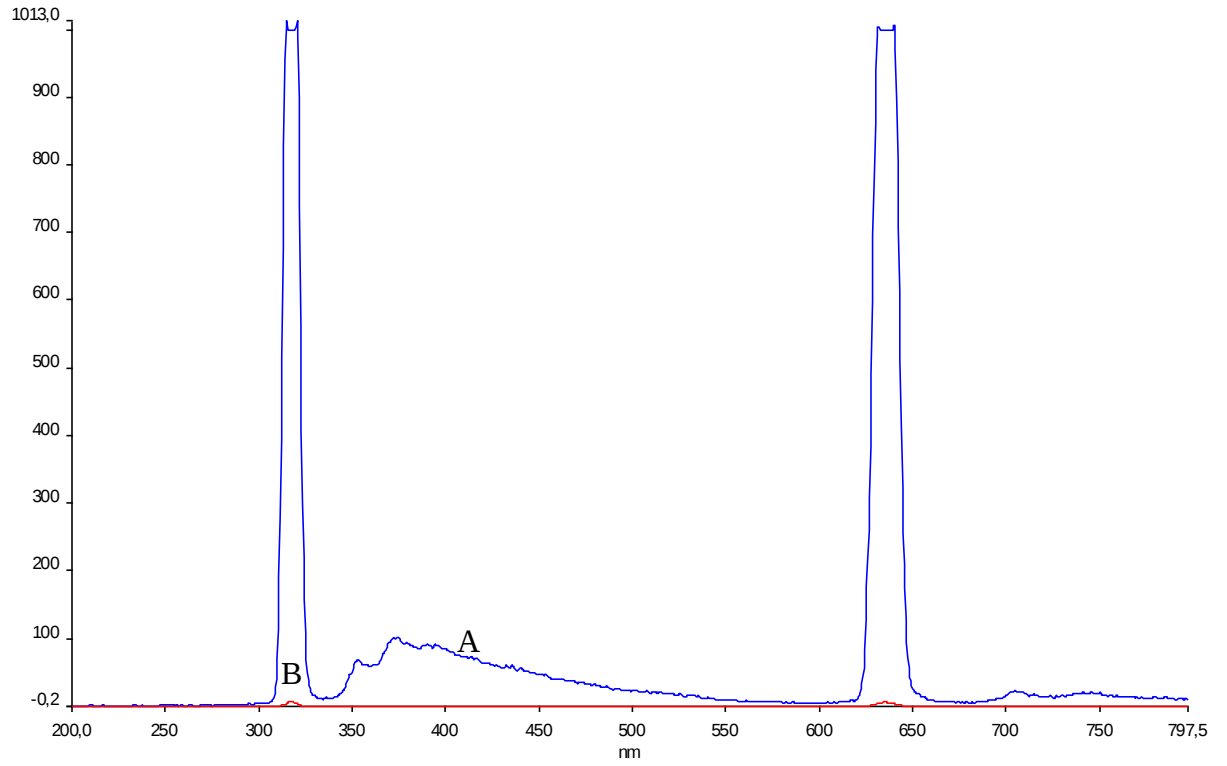
Şekil 5.39. NO: VI'nin toluendeki emisyon spektrumları (A=TOLUEN+NO: VI, B=TOLUEN)



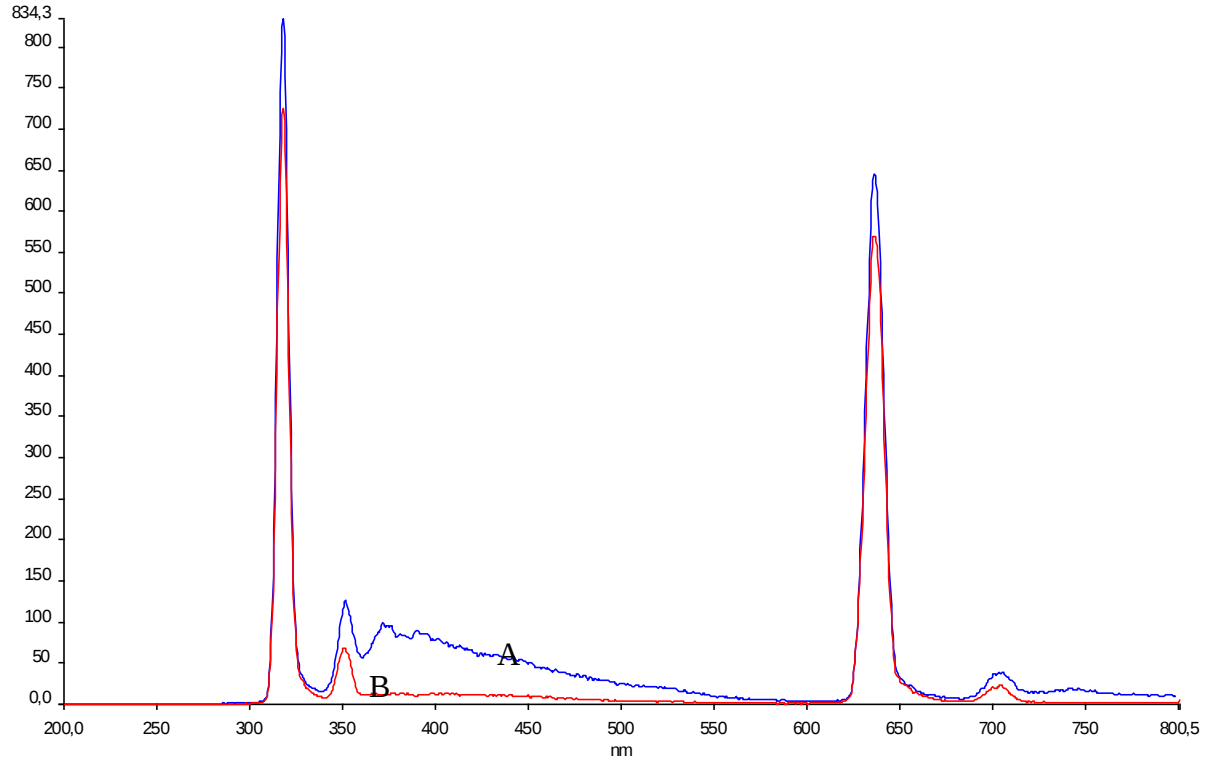
Şekil 5.40. NO: VI'nin DMF'deki emisyon spektrumları (A=DMF+NO: VI, B=DMF)



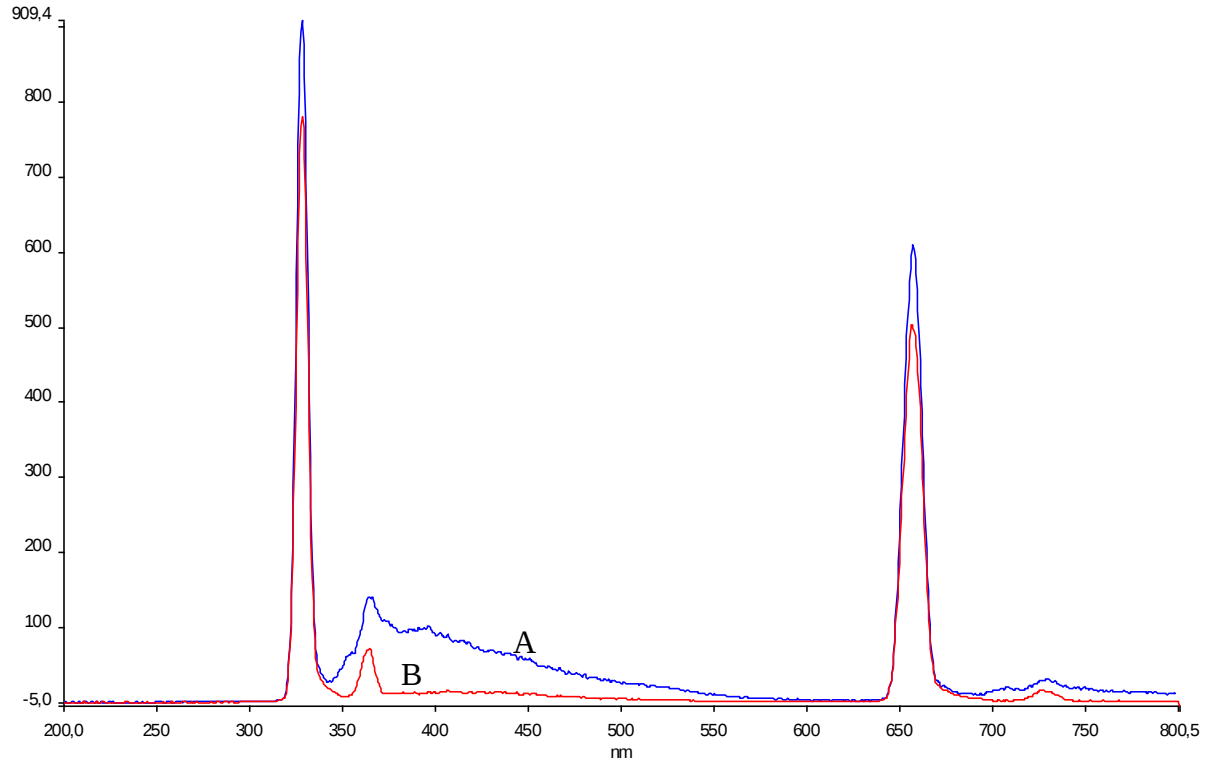
Şekil 5.41. NO: VI'in kloroformdaki emisyon spektrumları (A=KLOROFORM+NO: VI, B=KLOROFORM)



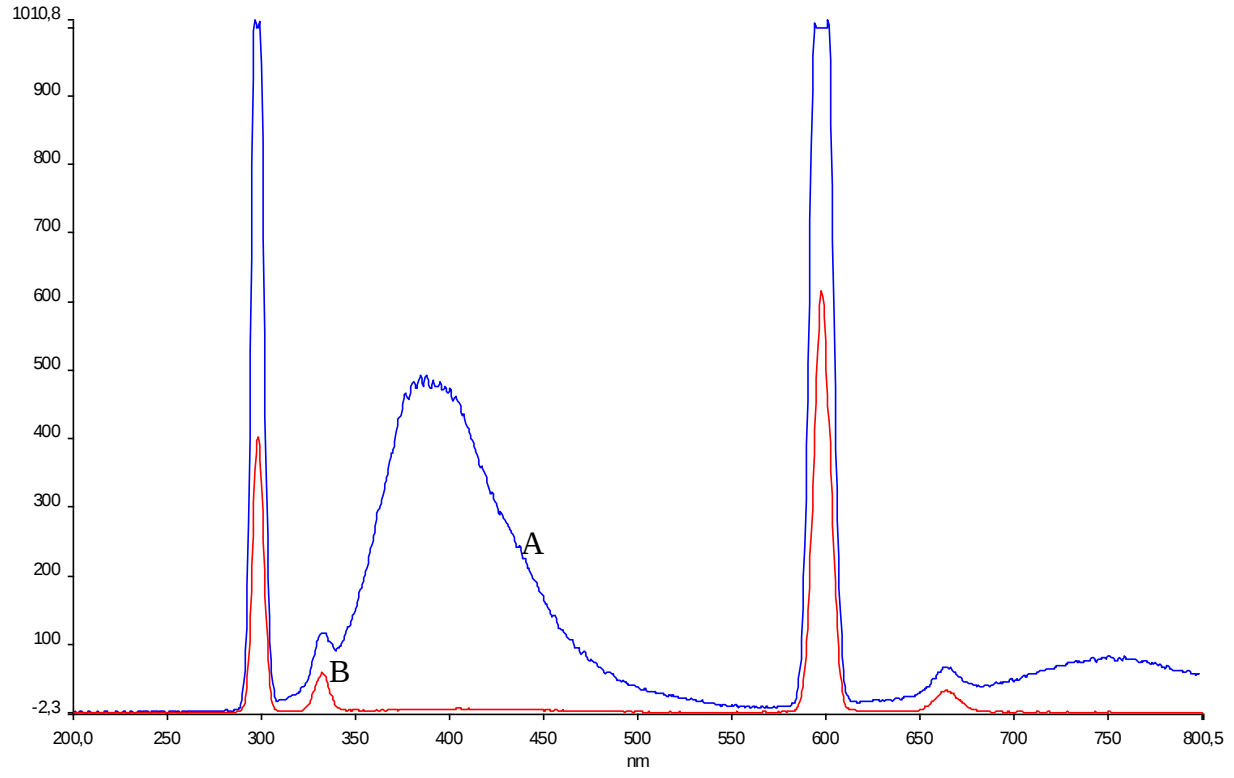
Şekil 5.42. NO: VI'in kloroformdaki emisyon spektrumları (A=KLOROFORM+NO: VI, B=KLOROFORM)



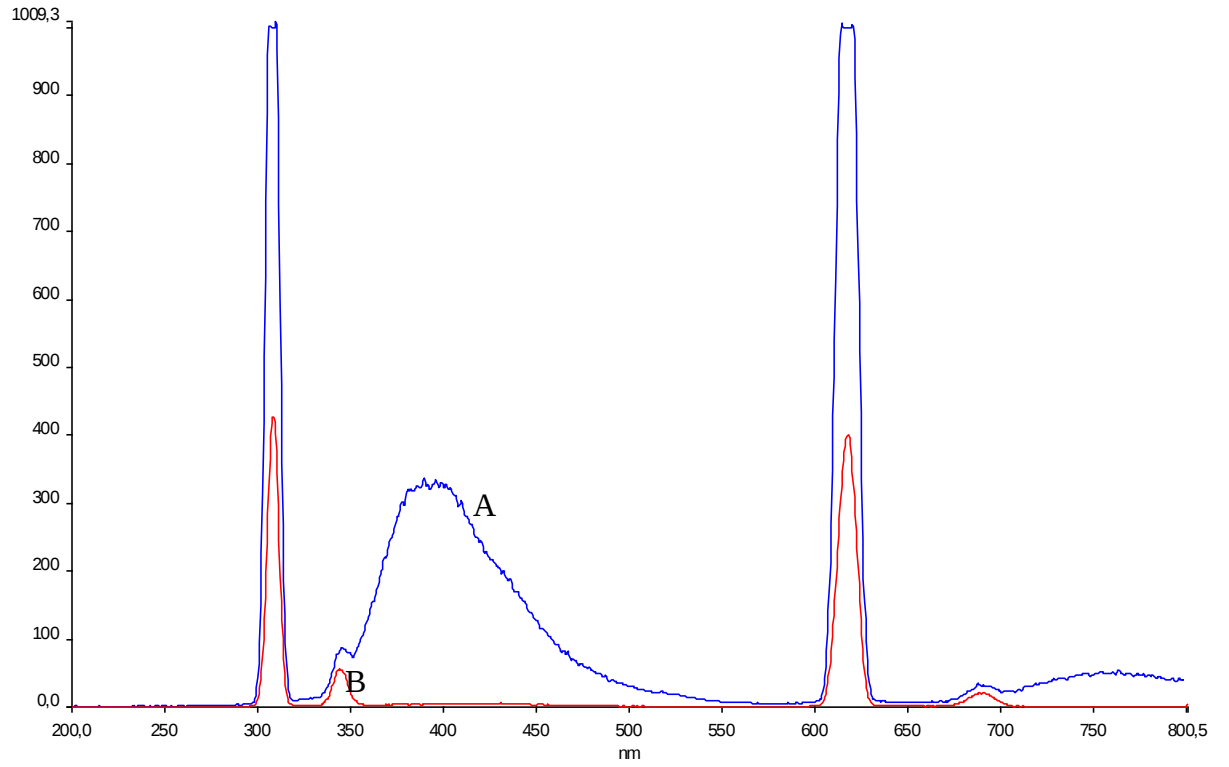
Şekil 5.43. NO: VI'in DMSO'daki emisyon spektrumları I (A=DMSO+NO: VI, B=DMSO)



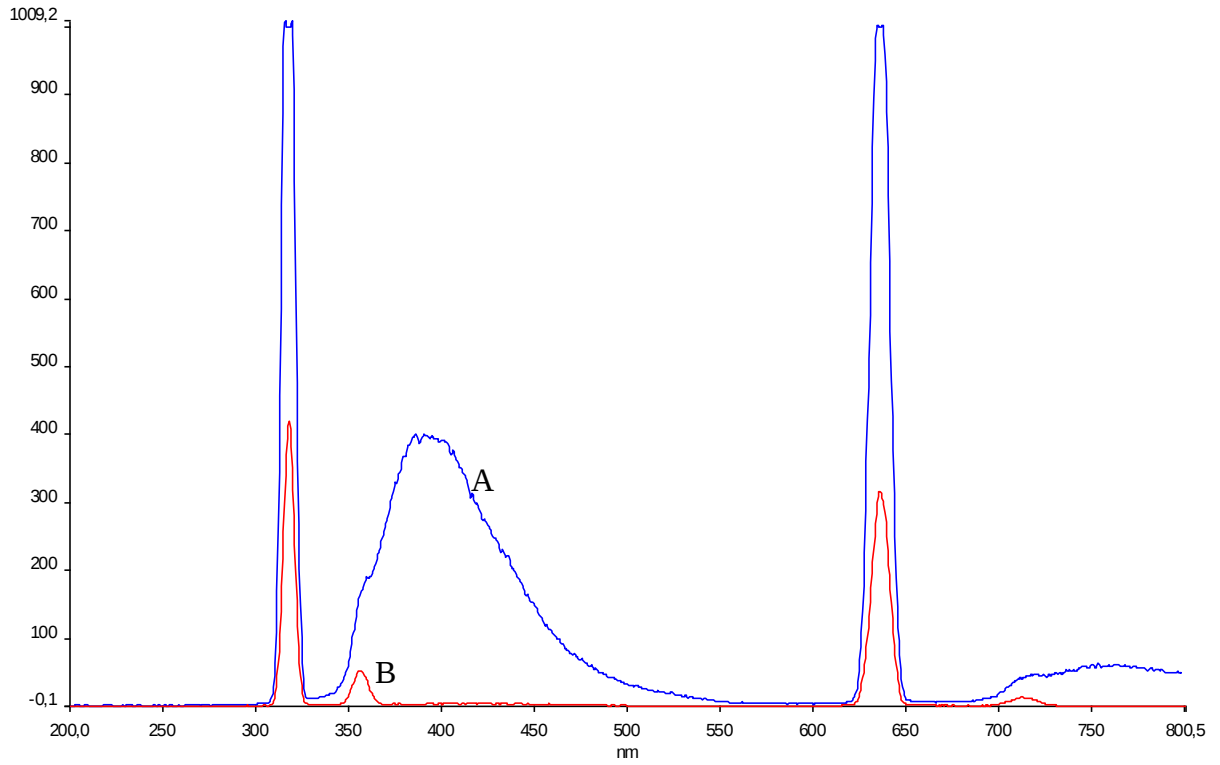
Şekil 5.44. NO: VI'in DMSO'daki emisyon spektrumları II (A=DMSO+NO: VI, B=DMSO)



Şekil 5.45. NO: VI'in sudaki emisyon spektrumları I (A=SU+NO: VI, B=SU)



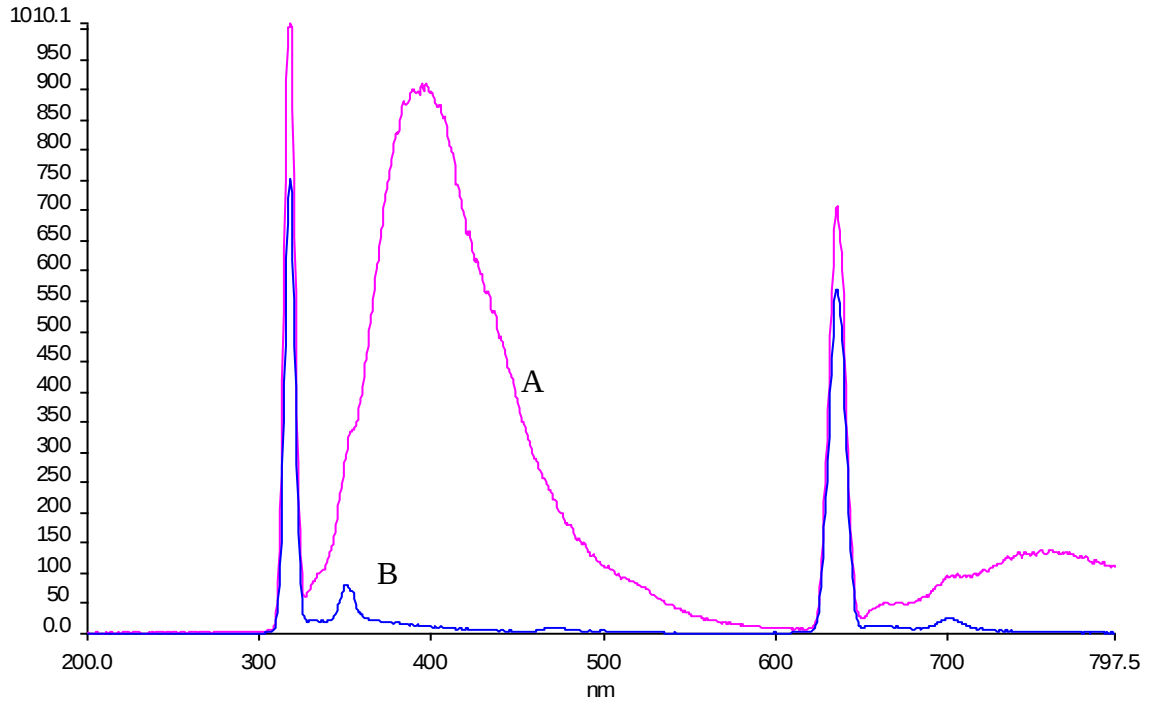
Şekil 5.46. NO: VI'in sudaki emisyon spektrumları II (A=SU+NO: VI, B=SU)



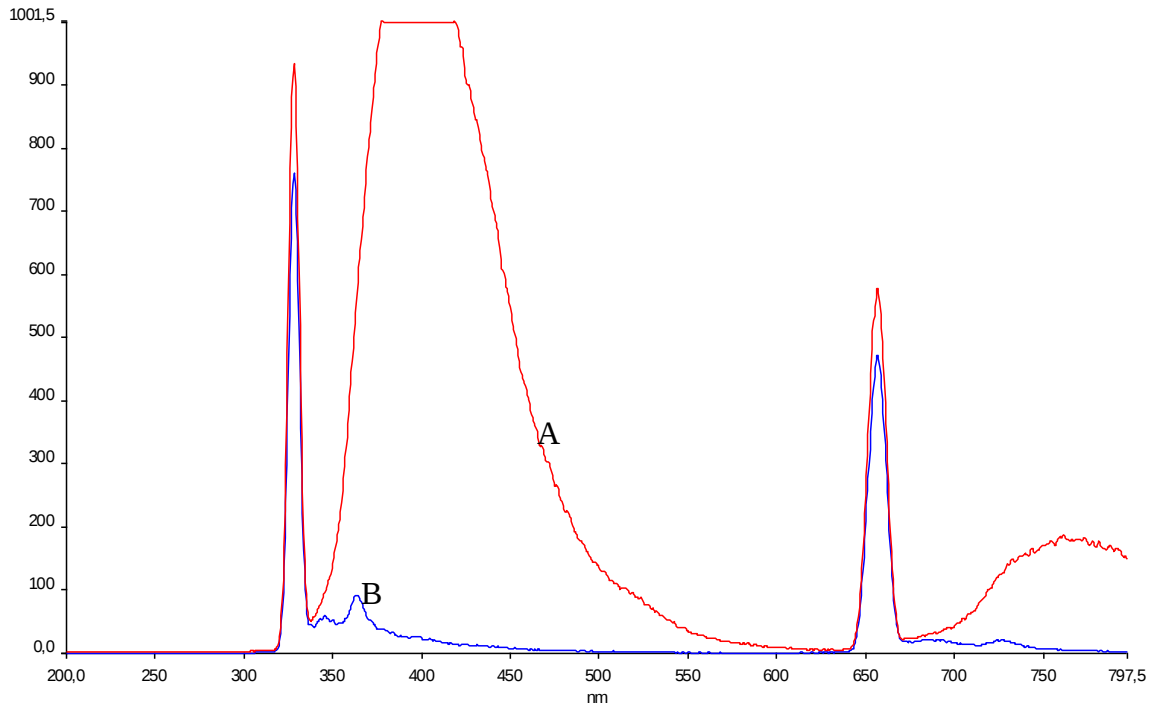
Şekil 5.47. NO: VI'in sudaki emisyon spektrumları III (A=SU+NO: VI, B=SU)

Tablo 5.8 No: VII' in farklı çözücülerdeki uyarma ve emisyon dalga boyları ve bu dalga boylarındaki floresans şiddetleri. ([No:VII]: 1×10^{-4} M)

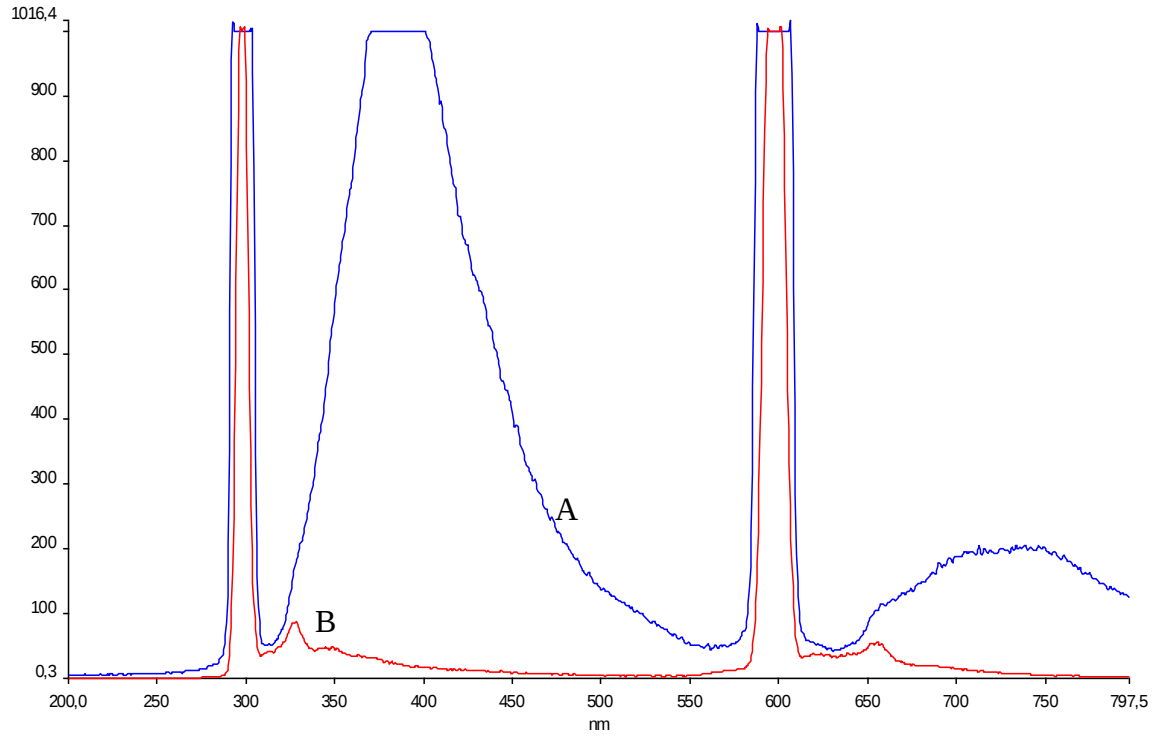
Çözücü	λ_{uy}	λ_{em}	Floresans Şiddeti	
			Çözücü	Madde
Etanol	318,03	396,88	16,62	910,20
Metanol	328,40	398,59	36,84	F.Ş>>>1000
Asetonitril	298,44	384,89	23,14	F.Ş>>>1000
Toluen	307,85	371,20	18,77	420,84
Kloroform	297,58	372,91	0,95	602,34
DMF	317,86	394,43	19,97	601,93
DMSO	317,86	373,78	11,67	336,17
Su	319,15	386,72	3,04	F.Ş>>>1000



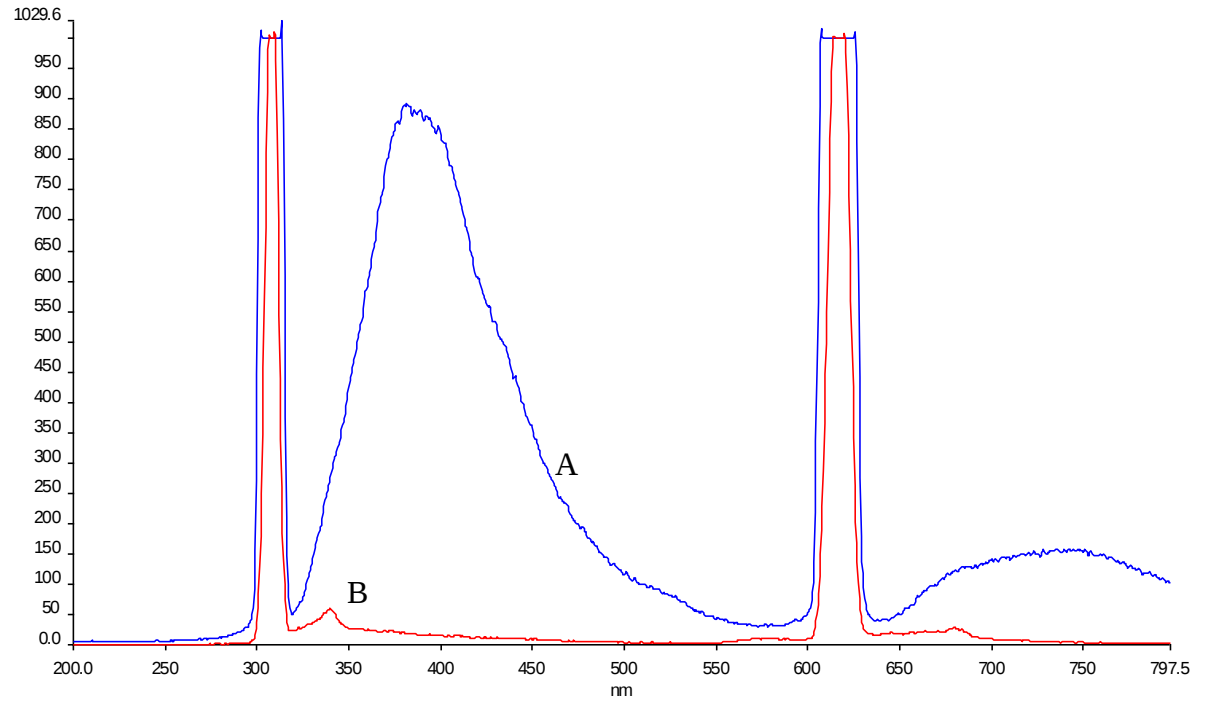
Şekil 5.48 NO: VII'un etanoldeki emisyon spektrumları
(A=ETANOL+NO: VII, B=ETANOL)



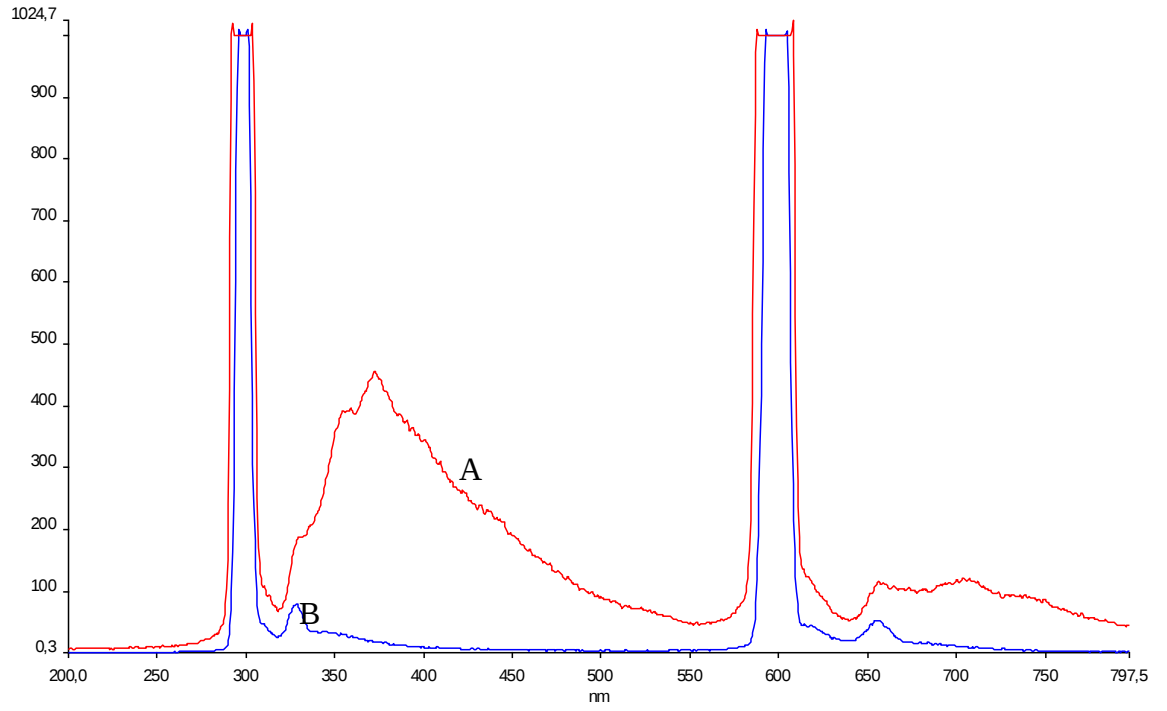
Şekil 5.49. NO: VII'un metanoldeki emisyon spektrumları
(A=METANOL+NO: VII, B=METANOL)



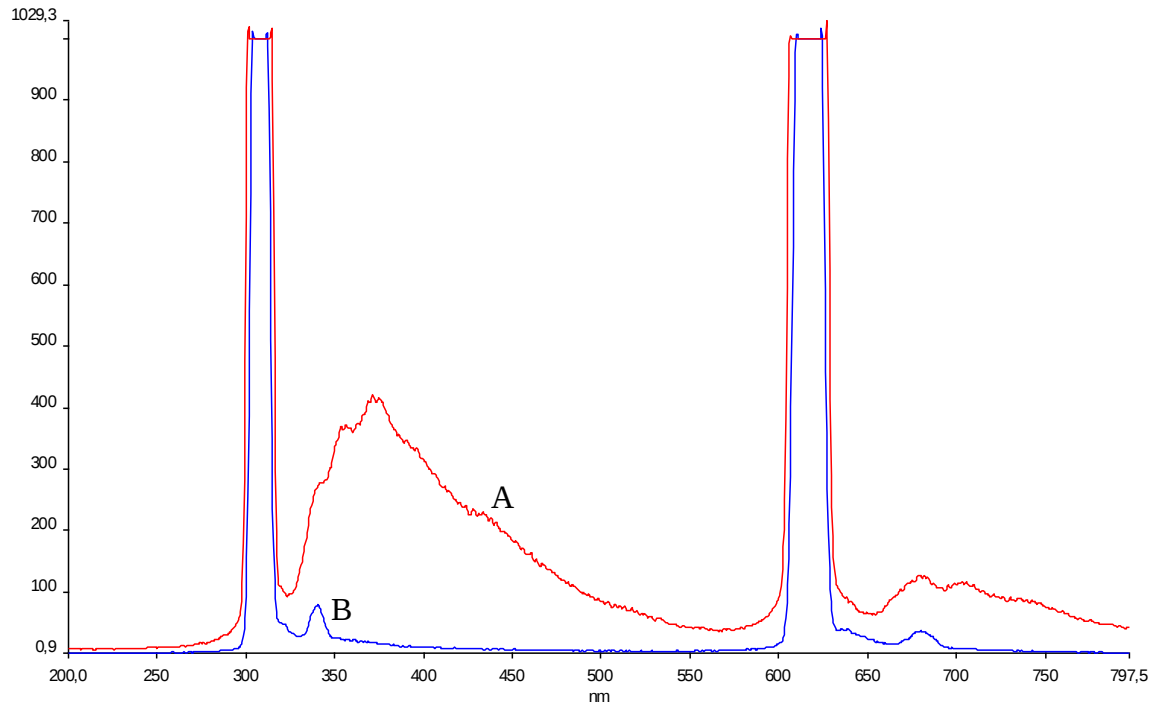
Şekil 5.50. NO: VII'un asetonitrildeki emisyon spektrumları
(A=ASETONİTRİL+NO: VII, B=ASETONİTRİL)



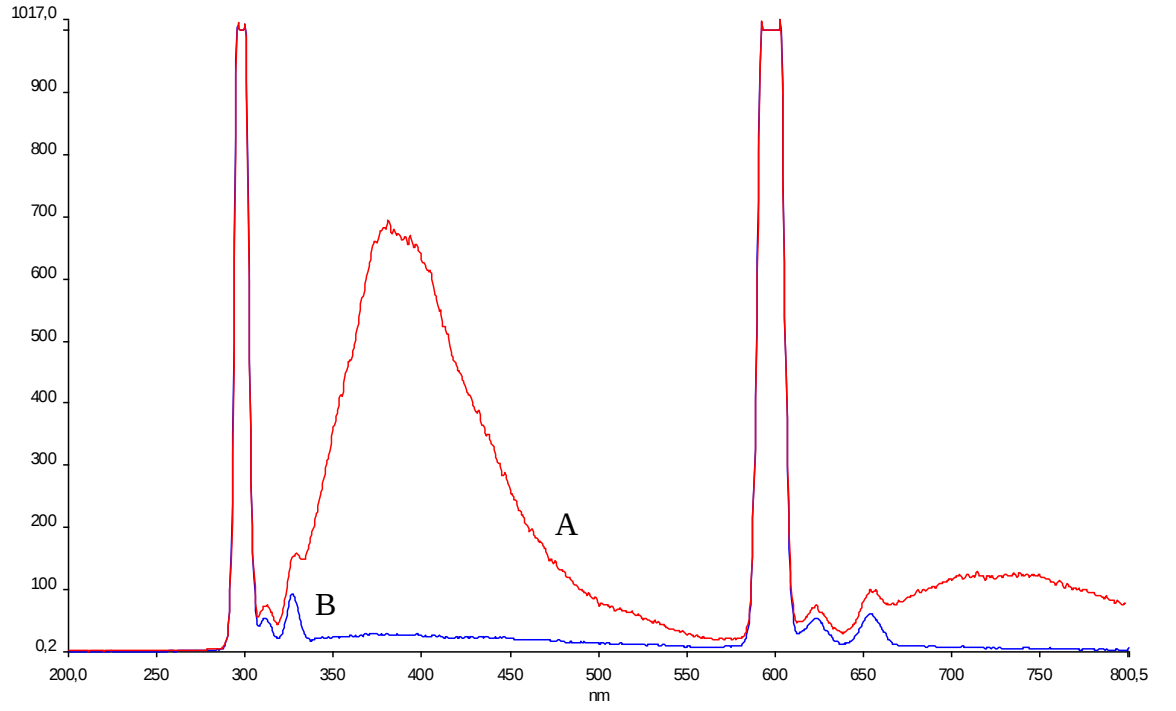
Şekil 5.51. NO: VII'un asetonitrildeki emisyon spektrumları
(A=ASETONİTRİL+NO: VII, B=ASETONİTRİL)



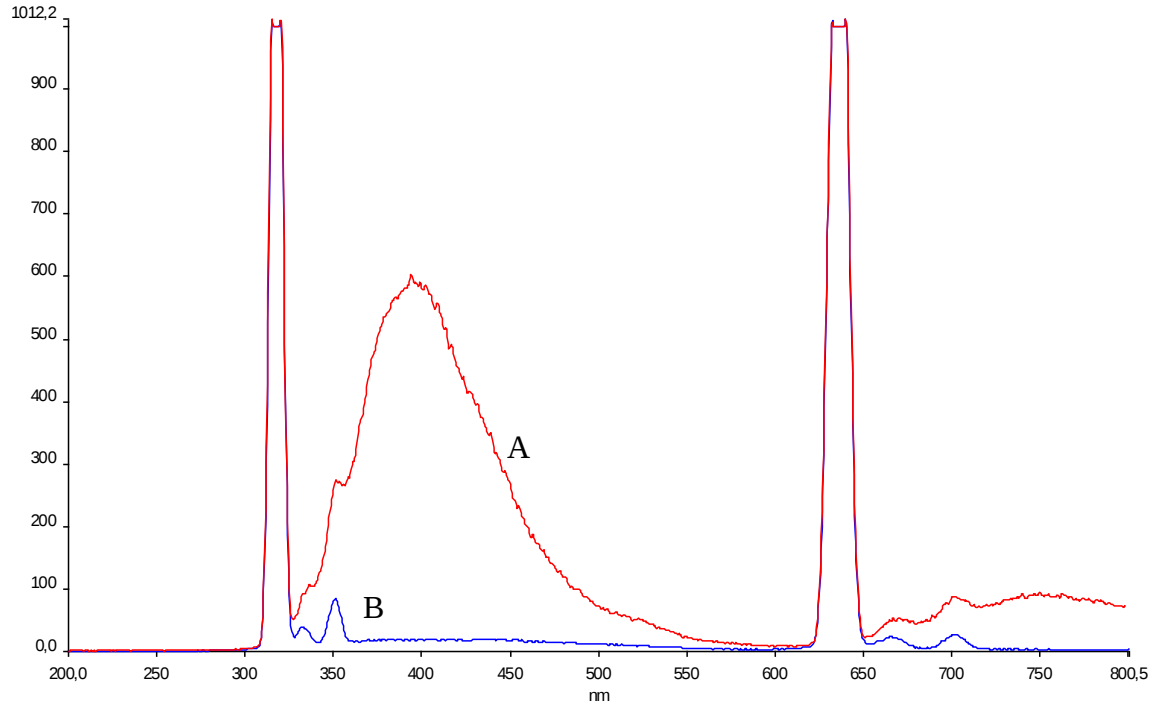
Şekil 5.52. NO: VII TOLUEN'in emisyon spektrumları (A=TOLUEN+NO: VII
B=TOLUEN)



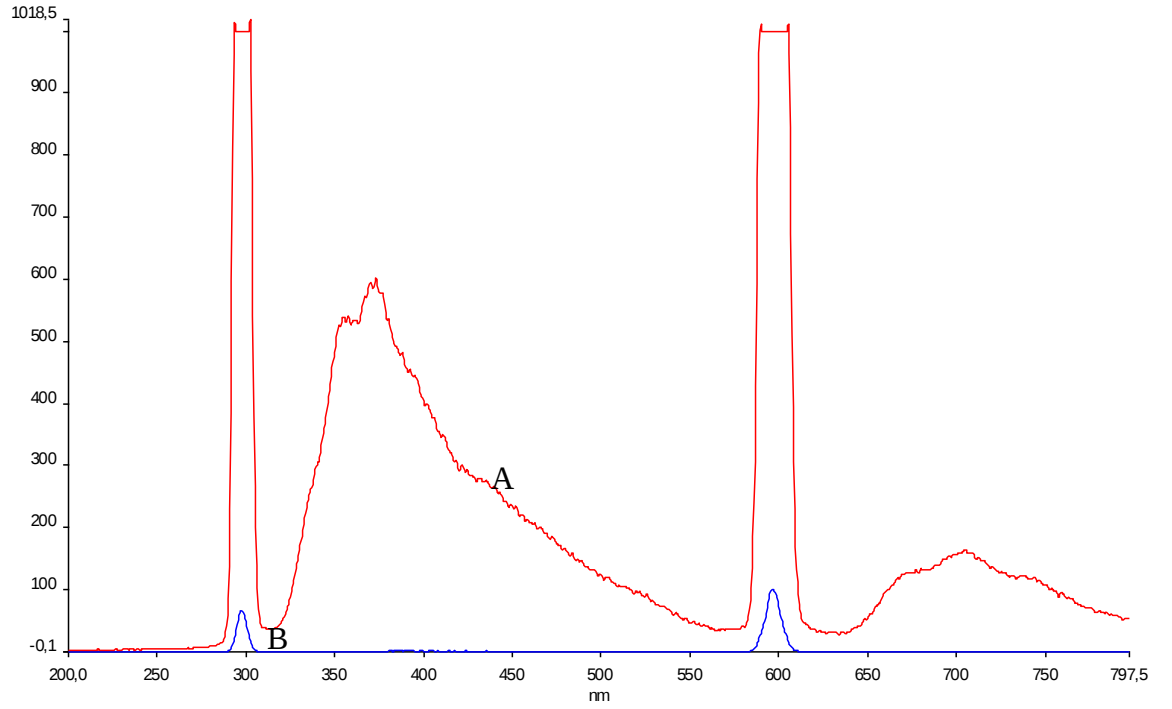
Şekil 5.53. NO: VII TOLUEN'in emisyon spektrumları(A=TOLUEN+NO: VII
B=TOLUEN)



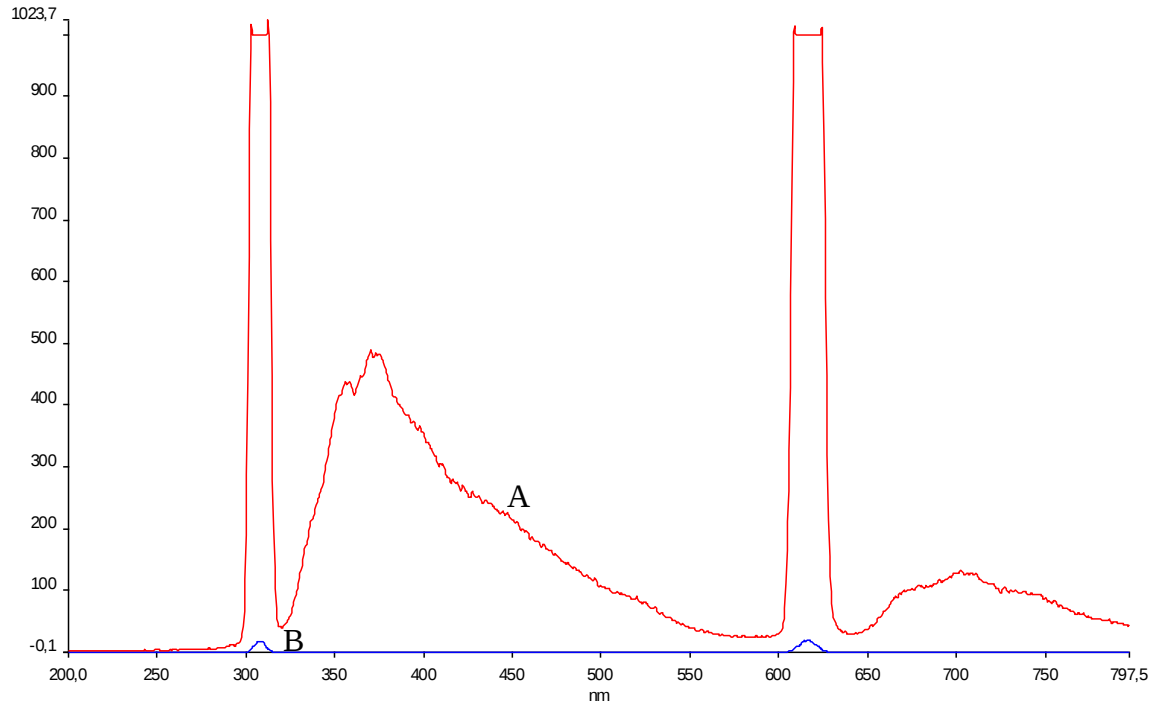
Şekil 5.54. NO: VII DMF'nin emilsiyon spektrumları (A= DMF+NO: VII B=DMF)



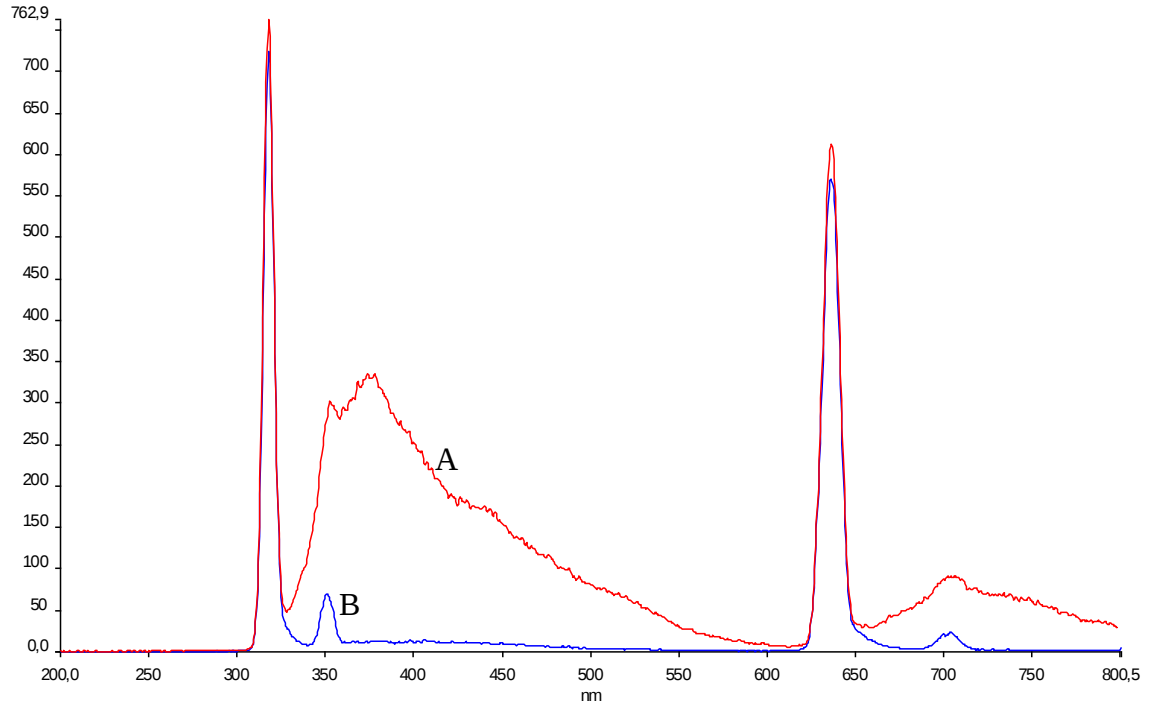
Şekil 5.55. NO: VII DMF'nin emisyon spektrumları(A=DMF+NO: VII B=NO: VII)



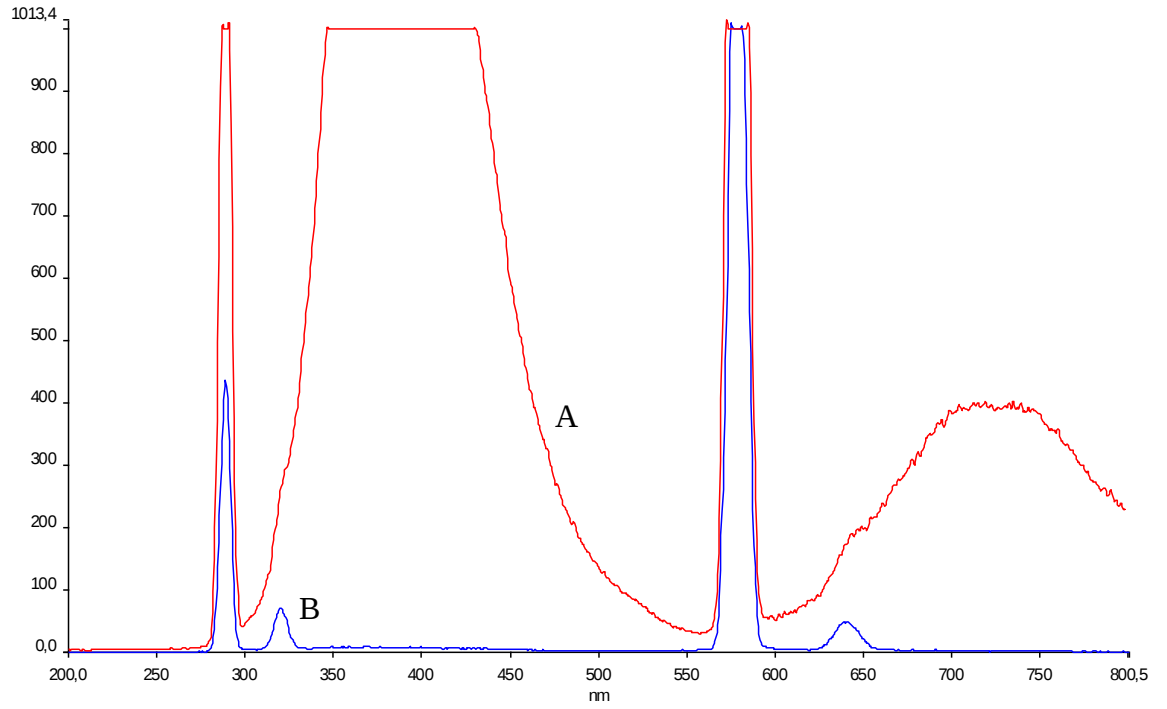
Şekil 5.56. NO: VII KLOROFORM' un emisyon spektrumları
(A=KLOROFORM+NO: VII B=KLOROFORM)



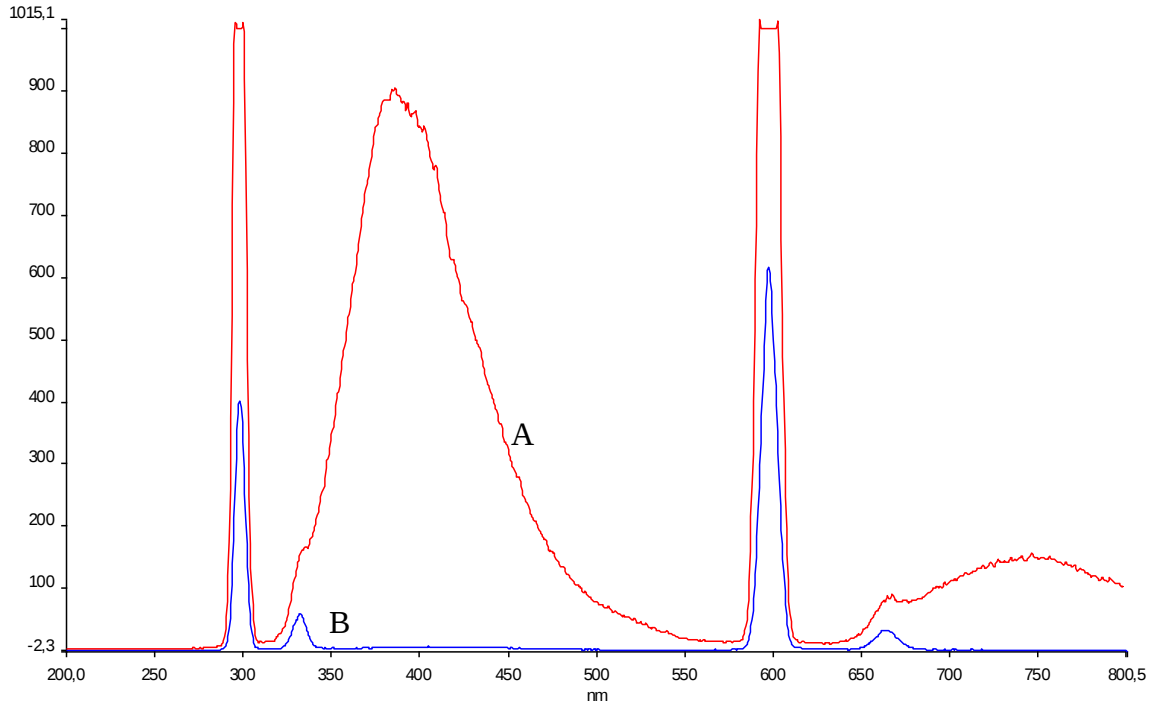
Şekil 5.57. NO: VII KLOROFORM' un emisyon spektrumları
(A=KLOROFORM+NO: VII B=KLOROFORM)



Şekil 5.58. NO: VII DMSO'nun emisyon spektrumları (A=DMSO+NO: VII B=DMSO)



Şekil 5.59. NO: VII Su'yun emisyon spektrumları (A=SU+NO: VII B=SU)



Şekil 5.60. NO: VII nın sudaki emisyon spektrumları(A=SU+NO: VII B=SU)

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışılan benzimidazol türevlerinin klorür, bromür ve iyodür tuzları olmasından dolayı birçoğu polar çözücülerde çözünmüş ve floresans özellikleri incelenebilmiştir. Benzimidazol türevlerine bağlanmış olan -R grupları üzerindeki süstitüentler bileşiğin floresans özelliklerini, uyarma ve emisyon dalga boylarını, floresans şiddetini etkilemektedir. Özellikle de süstitüe benzen halkası üzerindeki halkanın elektron yoğunluğunu arttıran grupların (-CH₃, -Cl, -Br ve -I gibi) olması floresans şiddetini artırırken, halkanın elektron yoğunluğunu azaltan grupların (-CN ve -NO₂ gibi) olması floresans şiddetini azaltırlar. Bileşiğin yapısında Br veya I gibi ağır atomların olması da floresans şiddetini düşürmektedir. Bu durum incelenen bileşiklerde gözlenmiştir. Ayrıca bileşiğin yapısında konjügasyonun olması veya yapının rijit olması da floresansı arttırmaktadır. Bu nedenle özellikle de büta-2-en türevlerinde R gruplarının süstitüe benzen olduğu bileşiklerde (özellikle de No:VII bileşiği) daha yüksek floresans şiddeti gözlenmiştir. No:IV ve No:V de bu türde

bileşikler olmasına rağmen No: V'de $-\text{NO}_2$ süstitüenti ve N0:IV'ün de ağır atom olan bromun tuzu olması sebebiyle floresans şiddetlerinin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Benzimidazol türevlerinde süstitüent olarak alifatik R gruplarının bulunması yapıda konjügasyonun azalmasına sebep olduğundan, bu bileşiklerde düşük floresans şiddetleri gözlenmiştir. $-\text{CN}$ grubu içeren alifatik süstitüent bağlı benzimidazol türevinin klorür tuzunda hemen hemen bütün çözücülerde yüksek floresans belirlenmiştir. Bunun sebebinin $-\text{CN}$ grubu içeren alifatik süstitüentin üçlü bağa sahip olması ve güçlü absorpsiyon yapması olduğu düşünülmektedir. Benzimidazol türevlerinin farklı polariteye ve viskoziteye sahip çözücülerdeki floresans davranışları incelendiğinde bileşiklerin de kısmen polar olması nedeniyle, polar çözücülerde heteroatom içeren grupların uyarma ve emisyon dalga boylarının, çözücünün polaritesinin artmasıyla daha düşük dalga boylarına kaydığı (maviye kayma), aynı zamanda bileşikte konjügasyon arttıkça artan polariteyle, uyarma ve emisyon dalga boylarının daha yüksek dalga boylarına kaydığı (kırmızıya kayma) görülmüştür.

7. KAYNAKLAR

- Anonim., 1987, Kimya Mühendisleri Odası Seminer Notları. TMMMO Yayını, s.61, Ankara.
- Armas,G. de, Becerra , E., Cladera, A., Estela, J. M., Cerdà, V., 2001, *Analytica Chimica Acta* 427,83–92.
- Balamurali M.M., Dogra, S.K., 2004, *Journal of Molecular Structure* 703, 1–10.
- Cireş, Lenuta; Ofenberg, Harry, Nicolaescu, Tatiana, Craita, Cotinica, Pollet, Alain, 1998, *Journal of Luminescence*, 79, 91-96.
- El-Rayyes, Ali A., Htun Than, 2004, Effects of solvent on the fluorescence of 2- anilinonaphthalene, *Spectrochimica Acta Part A* 60, 1985-1989.
- Gaplovsky Anton, Donovalova Jana, Magdolen Peter, Toma Stefan, Zahradnik Paval, 2002, Spectroscopic study of 2-benzothiazoles and their n-allylbenzothiazolium bromides. solvent and and substituent effects on their ultraviolet – visible and fluorescence spectra, *Spectrochimica Acta Part A* 58,363-371.
- Ge, Fenglian, Wang, Zengxue, Wan, Wen Lua Wencong and Hao Jian., 2007, *Tetrahedron Letters* 48 3251–3254
- Gündüz, T., 2002, *İnstrümental Analiz*, Altıncı baskı, Bölüm 12, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Klinkel, K,L., Kiemele Lauren A., Gin, Douglas L., Hagadorn John R., 2007, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267, 173-180
- Küçükbay,H.,Durmaz, R., Okuyucu. N., Günal,S.,Kazas,C., 2004, *Arzneim Forsch Drug Res*, 54,pp.64-68.
- Küçükkolbaşı, S., 2003. İmidazol türevi ilaçlarda etken madde tayini için spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi, , Doktora Tezi. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Nayak, Manoj K., Dogra, Sneha K., 2005, *Journ of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 171, 9–20
- Özel Güven, Ozden, Erdoğan, Taner, Göker, Hakan and Yıldız Sulhiye., 2007, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 17,2233–2236.

Popova, A., Christov M., . Zwetanova A, 2007, Corrosion Science 49 2131–2143.

Santra Swadeshmukul, Dogra Sneh K., Journal of Luminescence, 1999, 81 249-262.

Shin Eun Ju, Kim Dol, 2002, Sbstituent effect on the fluorescence quenching of various tetraphenylpophrins by ruthenium tris complex, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 152, 25-31

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2000, Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, s. 355-377, Ankara.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1996, Analitik Kimya. Bilim Yayıncılık, s. 601-609, Ankara.

Suganya, Krishnasamy, Kabilan Senthamaraikannan, Substituent and solvent effects on electronic absorption spectra of some N-benzence sulphonamides, 2004, Spectrochimica Acta Part A, 60,1225-1228.

Tushar Kanti Mukherjee, Priyanka Lahiri, Anindya Data, 2007, Chemical Physics Letters s, In press.

Uscumlic, Gordana S., Mijin ,Dusan Z., Valentic, Natasa V., Vajs,Vlatka V., Susic, Biljana M., 2004, Substituent and solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of 5-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones, Chemical Physics Letters, 397, 148-153.

Wenska,, G., Koput, J., Insinska-Rak, M., Golankiewicz, B., Goslinski, T., Ostrowski T. , 2004, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 163, 171–180.

8. ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Konya’da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Konya’da tamamladım. 1987 yılında, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandım ve yüksek öğrenimimi 1991 yılında tamamladım. 1993 yılında Gaziantep- Nizip’e Kimya öğretmeni olarak atandım. 1994 yılında yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde yüksek lisansa başladım fakat devam edemedim. 2005 yılında afdan yararlanarak tez çalışmalarına geri döndüm. Halen milli Eğitim Bakanlığında öğretmenlik mesleğine devam etmekteyim. Evli ve 2 çocuk babasıyım. Yabancı dilim İngilizcedir.