

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ CIVA(II) İYON SEÇİCİ
FLORESANS SENSÖRLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUTKU YOLAÇAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ CIVA(II) İYON
SEÇİCİ FLORESANS SENSÖRLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

TUTKU YOLAÇAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**THE SYNTHESIS OF SELECTIVE
MERCURY(II) ION FLUORESCENCE
SENSORS BASED ON PHOSPHAZENE
CORE**

TUTKU YOLAÇAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/029 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tutku YOLAÇAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE

: Prof. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak; heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) bifenil- 2,2'-diol reaksiyonu ile bis- ve mono-spiro süstitüe halkalı fosfazen **(1)** ve **(2)** sentezlenip karakterize edildi. bileşik **(1)**'in 2-nitrofenol ile reaksiyonu sonucu bis(2-nitrofenoksi) fosfazen **(3)**, daha sonra bu bileşikteki nitro gruplarının hidrazin hidrat ve paladyum/aktif karbon ile etkileştirilerek bis(2-aminofenoksi) fosfazen'e **(4)** indirgenmesi gerçekleştirildi. **(4)** nolu bileşiğin 1-pirenkarboksaldehit ile reaksiyonu sonucu hedef bileşik olan bis-spiro halkalı Fosfazenin Piren türevi **(5)** elde edildi. Diğer hedef bileşikler olan monospiro **(7)** ve tamamen süstitüe piren türevi **(8)** halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi için ise ilk önce 1-pirenkarboksaldehit ile 2-aminofenolün reaksiyonu sonucu elde edilen imin türevi bileşiği **(6)** sentezlendi. Daha sonra imin türevi bileşiğin monospiro süstitüe halkalı fosfazen **(2)** ve heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonu sonucu sırasıyla hedef bileşikler **(7)** ve **(8)** nolu bileşikler elde edildi. Böylelikle diğer hedef ürünler **(7 ve 8)** bispiro halkalı fosfazenin piren türevi **(5)** için uygulanan yöntemden daha az basamaklı olan dolayısıyla verimi daha yüksek bir yöntem kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR, ¹H, ¹³C ve ³¹P NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan hedef bileşikler **5, 7 ve 8**'in fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi. Hedef bileşiklerin Hg²⁺ iyonuna duyarlı floresans sensör özellikleri ve analitiksel performansının gerekli koşullar optimize edilerek değerlendirilmesi yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Fosfazenler, Floresans Sensör, Cıva(II) İyonu, Piren, Ekzimer.

SUMMARY

In this project, bis- and mono-spiro substituted cyclic phosphazenes **(1)** **(2)** are synthesized and characterized by reaction of hexachlorocyclotriphosphazene and biphenyl 2,2'-diol. Bis(2-nitro-phenoxy) phosphazene **(3)** is synthesized by reaction of compound **(1)** and 2-nitrophenol after that nitro groups of compound **(3)** are reduced by hydrazine hydrate and palladium/activated carbon to synthesized bis(2-amino-phenoxy) phosphazene **(4)**. After reaction of compound **(4)** and 1-pyrenecarboxaldehyde, target compound pyrene derivative of bispiro cyclic phosphazene **(5)** is synthesized and characterized. For synthesized mono-spiro **(7)** and fully substituted **(8)** pyrene derivative of cyclic phosphazenes as other target compounds, firstly, imine derivative compound **(6)** is synthesized by reaction of 2-aminophenol and 1-pyrenecarboxaldehyde. After that, mono-spiro substituted cyclic **(2)** and hexachlorocyclotriphosphazene are react with imine derivative compound **(6)** for synthesized mono-spiro **(7)** and fully substituted **(8)** pyrene derivative of cyclic phosphazenes. Thus, other target products **(7 and 8)** were synthesized with a higher yield, which was less cascading than the method for the pyrene derivative **(5)** of bispiro ring phosphazene. Newly synthesized compounds have been fully characterized by MALDI-TOF mass spectrometry, FT-IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy. Photophysical and photochemical properties of target compounds **(5, 7 and 8)** are investigated after complete synthesized and characterization. Hg^{2+} ion-sensitive fluorescence sensor properties and analytical performance of target compounds were evaluated by optimizing the necessary conditions.

Keywords: Cyclic Phosphazene, Fluorescence Sensor, Mercury(II) Ion, Pyrene, Excimer.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana destek olan GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve laboratuvar çalışmalarımda desteklerini her daim üzerimde hissettiğim Dr. Hüsnîye Ardiç ALIDAĞI'na, Süreyya Oğuz TÜMAY'a, Semra GÜRCE'ye, Serap GENÇTÜRK'e, ve Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında üzerimden maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, bugünlere gelmemde büyük çaba sarfeden çok değerli anneme, babama, kardeşlerime, teyzeme ve benim için çok değerli olan varlığını hep yanımda hissettiğim nişanlıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 214Z069 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı	3
2. FOSFAZENLER	5
2.1. Fosfazenin Tarihsel Geçmişi	5
2.2. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması	6
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Bazı Reaksiyonları	7
2.3.1. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları	8
2.3.2. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	9
2.3.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları	11
3. FLORESANS SENSÖRLER	12
4. FOSFAZENLERİN UYGULAMA ALANLARI	16
4.1. Ağır Metaller	17
4.2. Ağır Metal Analizinde Floresans Sensörlerin Kullanımı	18
5. MALZEME VE YÖNTEM	19
5.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	19
5.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	20
5.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması	20
6. DENEYSEL SONUÇLAR	22
6.1. Bis-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazen (1) Sentezi	22
6.2. Mono-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazen (2) Sentezi	22
6.3. Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) Sentezi	23
6.4. Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen (4) Sentezi	24

6.5. Bis-Spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevinin (5) Sentezi	25
6.6. İmin Türevi Bileşiğinin (6) Sentezi	25
6.7. Mono-Spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (7) Sentezi	26
6.8. Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazenin (8) Sentezi	27
7. BULGULAR	28
7.1. Bis –Spiro Halkalı Fosfazenin (1) Yapı Analizi	28
7.2. Mono-Spiro Süstitüe Halkalı Fosfazenin (2) Yapı Analizi	30
7.3. Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) Yapı Analizi	32
7.4. Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazenin (4) Yapı Analizi	35
7.5. Bis-Spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevinin (5) Yapı Analizi	38
7.6. İmin Türevi Bileşiğinin (6) Yapı Analizi	41
7.7. Mono-Spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (7) Yapı Analizi	43
7.8. Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazenin (8) Yapı Analizi	45
8. SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	48
8.1. Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi ve Analitiksel Parametrelerin Optimizasyonu	48
9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	64
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	70
EKLER	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

ACN	:	Asetonitril
BSS	:	Bağıl Standart Sapma
DCM	:	Diklorometan
MALDI	:	Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/ionizasyon uçuş zamanı
– TOF	:	kütle spektrometresi
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	:	Tetrahidrofuran
UV-Vis	:	Ultraviyole/Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Halkalı Trimer.	7
2.2: Fosfazenlerin Sınıflandırılması.	7
2.3: Klorofosfazenlerin Hidroliz Mekanizması.	8
2.4: Fosfazen Türevlerinin Piridin/Su Ortamındaki Hidrolizi.	9
2.5: Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Aminlerin SN ₁ Tipi Reaksiyon Mekanizması.	10
2.6: Hekzaklorosiklotrifosfazen İle Aminlerin SN ₂ Tipi Reaksiyon Mekanizması.	10
2.7: Nongeminal Ürün Oluşumu.	10
2.8: Geminal Ürün Oluşumu.	10
3.1: Floresans Sensörlerin Genel Yapısı.	11
3.2: Hg ⁺² ve Fe ⁺³ İyonları İçin Geliştirilen Floresans Sensörler.	12
3.3: Fe ⁺³ İyonuna Karşı Siklotrifosfazen Çekirdekli Floresans Sensörler.	13
3.4: Fe ⁺² iyonuna karşı duyarlı Siklotrifosfazen Çekirdekli Floresans Sensörler.	14
3.5: Al ⁺³ iyonuna karşı duyarlı Siklotrifosfazen Çekirdekli Floresans Sensörler.	15
4.1: Halkalı Fosfazenlerin Potansiyel Uygulamaları.	16
6.1: Bileşik (1)'in sentez şeması.	22
6.2: Bileşik (2)'in sentez şeması.	23
6.3: Bileşik (3)'in sentez şeması.	23
6.4: Bileşik (4)'in sentez şeması.	24
6.5: Bileşik (5)'in sentez şeması.	25
6.6: Bileşik (6)'in sentez şeması.	25
6.7: Bileşik (7)'in sentez şeması.	26
6.8: Bileşik (8)'in sentez şeması.	27
7.1: Bis-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazen (1) Bileşiğinin Yapısı.	28
7.2: Bis-spiro sübstitüe halkalı fosfazen (1) bileşiğinin spektrumları.	29
7.3: Mono-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazen (2) Bileşiğinin Yapısı.	30
7.4: Mono-spiro sübstitüe halkalı fosfazen (2) bileşiğinin spektrumları.	31

7.5:	Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) bileşiminin yapısı.	32
7.6:	Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) bileşiminin spektrumları.	33
7.7:	Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen (4) bileşiminin yapısı.	35
7.8:	Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen (4) bileşiminin spektrumları.	36
7.9:	Bis-spiro halkalı Fosfazen Piren türevinin (5) yapısı.	38
7.10:	Bis-spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (5) spektrumları.	39
7.11:	İmin türevi bileşiminin (6) yapısı.	41
7.12:	İmin türevi bileşiminin (6) spektrumları.	42
7.13:	Mono-spiro halkalı Fosfazen Piren türevi bileşiminin (7) yapısı.	43
7.14:	Mono-spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (7) bileşiminin spektrumları.	44
7.15:	Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazen (8) bileşiminin Yapısı.	45
7.16:	Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazen (8) bileşiminin spektrumları.	46
8.1:	Farklı çözücüler içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8 'in floresans spektrumları.	48
8.2:	1µM bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in asetonytril içindeki elektronik spektrumu.	50
8.3:	Asetonytril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in değişik metal iyonları varlığında floresans sinyalleri.	51
8.4:	Asetonytril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in değişik metal iyonları varlığında absorpsiyon spektrumları.	52
8.5:	Asetonytril içinde içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in artan cıva (II) iyonu derişimine karşı floresans sinyal değişimlerinin incelenmesi.	54
8.6:	Asetonytril içinde içinde bileşik 5,bileşik 7 ve bileşik 8'in artan cıva (II) iyonu derişimine karşı absorpsiyon sinyallerindeki değişimlerinin incelenmesi.	55
8.7:	Asetonytril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in çalışma aralıkları.	57
8.8:	Bileşik 5, 7 ve 8'in µg/L mertebesinde gözlenebilme sınırları.	58
8.9:	Asetonytril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in Job's grafiği.	59

8.10:	Asetonitril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in $1/F-F_0$ 'a karşı $1/[Hg^{2+}]$ grafiğı.	60
8.11:	Asetonitril içinde bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in fotokararlılık grafikleri.	61
8.12:	Bileşik 5, 7 ve 8 'in Cıva(II) ile reaksiyondan sonraki katı faz renkleri.	63

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fosfazan, fosfazen, fosfazın bileşiklerinin temel yapıları.	6
5.1: Sentez , ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	19
5.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	20

1.GİRİŞ

Geçen yıllar boyunca kimyasal sensör alanındaki gelişme bilim insanlarının ilgisini çekmektedir ve bu konuyla ilgili çalışmalar, yatırımlar, bilimsel yayınlar gibi birçok etken genişleyerek artmaktadır. Kimyasal sensör olarak kullanılan maddeler hedef türlere karşı duyarlılığı ve seçiciliği arttıran, kimyasal reaksiyon yoluyla seçimli olarak bir dizi analite yanıt veren, nitel ve nicel olarak analitin belirlenmesini sağlayan cihazlardır [1]. Kimyasal sensörleri temel olarak dört sınıf altında toplayabiliriz. Bunlar, elektrokimyasal sensörler, kütleye duyarlı sensörler, ısıya duyarlı sensörler ve optik sensörlerdir. Kimyasal analizler için optik tekniklerin kullanımı sensörler içinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Molekül temelli kimyasal sensörler özellikle, diğer türlerin varlığına yanıt olarak özelliklerini değiştirmek için tasarlanmış moleküllerdir. Bu tür floresans sensörler iyonofora bağlı florofor kısımlar içerir ve bu türleri içeren moleküler sistemlere floroiyonofor denir [2]. Bu tür sensörlerin tasarımında tanıma ve sinyal kısımlarına dikkat edilmelidir. Sinyal kısmı, tanımlama sonucu floroforun fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliği optik sinyale dönüştüren sinyal dönüştürücüler olarak davranır. Bu değişim analite bağlanma sonucu elektron transferi, yük transferi, enerji transferi gibi ışın-etkili prosesler sayesinde olur. Tanımlama kısmı, ligandın topolojisi, analitin çapı, yükü, koordinasyon sayısı, bağlanma afinitesi, çözücünün doğası (sulu çözeltiler için pH, iyonik şiddet) gibi parametrelere bağlı olarak seçici ve etkili bağlanma sağlayan bölgedir [3]. 1980 yılının başında Tsien ve çalışma ekibi floresans ışımayı kullanarak moleküler tanımlamadan kalsiyum indikatörlerinin kullanılmasıyla bahsetmişlerdir [4],[5]. Burada sinyal dönüştürücü olarak basit aromatik bileşikler kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda buna benzer moleküllerin sentezlenmesi bilim dünyasında oldukça dikkat çekmiştir ve bir çok floresans indikatör rapor edilmiştir [6],[7]. Floresans sensörler, son on yıldır birçok biyolojik ve çevresel uygulamada geniş yer tutmaktadır. Bu çevresel uygulamalardan birisi de ağır metal analizi ve takibidir [8-12].

Endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi, hızlı nüfus artışı ve kentleşme ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin gerek canlı metabolizmasına gerekse çevreye olan olumsuz etkileri giderek önem kazanması, ağır metal analizinin kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmesine sebep olmuştur [13]. Toksik etkisi en yüksek ağır

metallerden olan cıva (II) iyonunun sağlık üzerindeki etkisi göz önüne alınırsa, çevresel örneklerde rutin cıva(II) iyonu analizinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Bu nedenle cıva(II) iyonu tayini ve takibi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi kimya alanında büyük öneme sahip bir konudur. Ancak cıva(II) iyonunun çevresel örneklerdeki derişiminin genellikle mg/L, µg/L düzeylerinde olması ve bu ortamların karmaşık yapısı tayinleri oldukça zorlaştırmaktadır. Alev fotometri, atomik absorpsiyon spektrometri, iyon seçici elektrotlar, elektron mikroprob analizi, nötron aktivasyon analizi vb., birçok analitiksel metot çevresel ve biyolojik örneklerdeki analitlerin miktarlarını belirlemek için kullanılsa da bu yöntemler anlık görüntüleme imkanı sağlamaz, pahalı, gözlenebilme sınırları yüksek, hassasiyeti nispeten düşük, genelde büyük miktarda numune gerektirir [14-16].

Son zamanlarda azot ve oksijen içeren moleküllerin koordinasyon özelliklerinden yararlanılarak cıva(II) için floresans sinyalindeki değişime dayalı birçok kemosensör çalışması yapılmıştır [17-20].

Gelişen cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör sentezlerinin yanında bilim insanları bu tür sensörlerin geri dönüşümlü olarak cıva(II) iyonuna bağlanması ve suda çözünebilir özellik göstermesi için çeşitli iyonofor ve florofof gruplarla çalışmalar yapmışlardır. Çevresel örneklerde Hg^{2+} iyonlarını algılamak için suda çözülebilir floresans sensör dizaynları önceki çalışmaların ışığında yapılmıştır. Ancak, bu çalışmaların bir çoğunda spesifik olarak cıva(II) iyonuna karşı duyarlık sağlanamamıştır [22-25]. Bununla birlikte, şuan sadece birkaç floresans sensör kullanılabilir durumdadır çünkü floresans sensörler için hassasiyet sağlamak ve tekrarlanabilir sinyal sonuçları elde etmek hala çok zor ve üzerinde durulan bir konudur. cıva(II) iyonuna karşı duyarlı florojenik kemosensör geliştirilmesinde piren molekülü en yararlı florofoflardan biridir. Ağır metal iyonu koordine olmamış piren molekülünün karakteristik monomer absorpsiyon ve emisyon bandları sırasıyla 310-340 ve 360-380 nm civarlarındadır. Bu aralıklar floresans sensör uygulamaları için önemli olan görünür bölge dalga boyu için uygun bir aralık olmadığı için “çıplak gözle görülebilme” özelliği göstermez. Ancak son zamanlarda metal iyonu ile koordine olmadığı zaman mor ötesi bölgede monomer emisyon yapan piren türlerinin ortamdaki bir metal iyonu koordinasyonu ile iki piren türünün yüz yüze yeterince yaklaşması sonucu görünür bölgede ekzimer emisyon oluştuğu vurgulanmış ve bu özellik sensör uygulamaları için eşsiz bir nitelik olarak kullanılmıştır. Buna göre, piren molekülünün

monomer ve ekzimer emisyon özelliğinden yararlanılarak cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici “off-on” floresans sensör sistemlerinin geliştirilmesinin mümkün olabileceği düşünülmektedir [26],[27]. Halkalı Fosfazenler, optik özellikleri bakımından inert oldukları için süstitüe edilen inorganik, organik ya da organometalik gruba göre oluşan bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine göre optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı ilgi çekici olmuştur [28].

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı

Tezin amacı; cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör olarak kullanılabilecek halkalı fosfazen çekirdekli piren süstitüe moleküllerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve sensör özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle üç yeni halkalı fosfazen çekirdekli piren süstitüe bileşiklerin sentezleri, saflaştırılmaları ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapıldı.

Bu tez kapsamında ilk önce başlangıç maddeleri olarak; heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) bifenil- 2,2'-diol reaksiyonu ile bis- ve mono-spiro süstitüe halkalı fosfazen (1) ve (2) sentezlenip karakterize edildi. Daha sonra sentezlenmesi planlanan bispiro halkalı fosfazenin piren türevinin sentezi gerçekleştirildi. Bu kapsamda (1)'in 2-nitrofenol ile reaksiyonu sonucu bis(2-nitrofenoksi) fosfazen (3), daha sonra bu bileşikteki nitro gruplarının hidrazin hidrat ve paladyum/aktif karbon ile etkileştirilerek bis(2-aminofenoksi) fosfazen'e (4) indirgenmesi gerçekleştirildi. (4) nolu bileşiğin 1-pirenkarboksaldehit ile reaksiyonu sonucu hedef bileşik olan bispiro halkalı fosfazenin piren türevi (5) elde edildi. Diğer hedef bileşikler olan monospiro (7) ve tamamen süstitüe piren türevi (8) halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi için ise ilk önce 1-pirenkarboksaldehit ile 2-aminofenolün reaksiyonu sonucu elde edilen imin türevi bileşiği (6) sentezlendi. Daha sonra imin türevi bileşiğin monospiro süstitüe halkalı fosfazen (2) ve heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonu sonucu sırasıyla hedef bileşikler (7) ve (8) nolu bileşikler elde edildi. Böylelikle diğer hedef ürünler (7 ve 8) bispiro halkalı fosfazenin piren türevi (5) için uygulanan yöntemden daha az basamaklı dolayısıyla verimi daha yüksek bir yöntem kullanılarak sentezlenmiş oldu. Sentezlenen hedef bileşiklerin (5 ve 7) fotofiziksel davranışları ve cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopi yöntemlerinden

yararlanılarak belirlenmiş, metot için gerekli analitiksel parametreler optimize edilmeye başlanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmaları standart spektroskopik yöntemler uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Spektral zellikleri incelenen piren sübstitüe halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör özelliklerinin değerlendirmesi yapılmıştır.

2. FOSFAZENLER

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonları sonucu elde edilen Fosfor–azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar. Bu yüzden dikkat çekici olmuştur. fosfazen molekülünün yapısında Fosfor atomları üzerinde süstitüsyon reaksiyonlarına katılabilecek iki tane klor atomu bulunur. Bu yapı heksaklorosiklotrifosfazen olarak da adlandırılır. Hekzaklorosiklotrifosfazen yapısı termal ve kimyasal olarak kararlıdır.

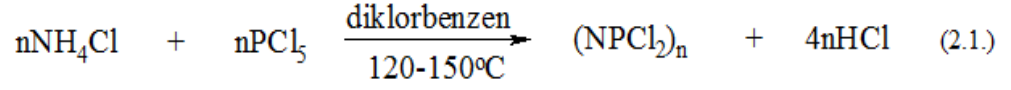
Fosfazen bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri süstitüsyon ile bağlanan yan grupların yapısına göre değişkenlik gösterebilir. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre materyaller ve floresans sensör olarak kullanılabilecek moleküller hazırlanabilmektedir.

Fosfazenler genel olarak lineer ve halkalı yapılarda bulunurlar. Bununla birlikte fosfazen bileşikleri içerisinde genel formülleri $(\text{PNCI}_2)_n$ olan halkalı fosfazenler akademik ve bilimsel çalışmalarda ayrı bir öneme sahiptirler. Literatürlerde; lineer fosfazenlerden daha az bahsedilmiştir. Açık zincirli ve siklik yapıdaki fosfazenler ısıtıldıkları zaman polimer yapıya dönüşür.

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Liebig ve Wöhler'in çalışmaları sonucunda elde edilen ilk fosfazen bileşiği heksaklorosiklotrifosfazen olmuştur. Ancak 1834 yılında bu bileşiğin yapısı açıklanamamıştır [29]. 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından fosfazenlerin ampirik formülü NPCl_2 olarak açıklanmış ve 1865 yılında Gladstone ve Holmes tarafından fosfazen bileşiğinin molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ şeklinde olduğu kanıtlanmıştır [29]. Klorofosfazenlerin sentezi için 1900'lü yıllardan beri birçok metot geliştirmiştir ki bu yöntemler bu gün dahi ticari üretimin temelini oluşturmaktadır. Bu amaçla Schenck ve Römer birçok çalışma yapmış ve çeşitli metotlar geliştirmişlerdir [29]. Bu metodlardan biri amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, simetrik tetrakloroetan (s-TCE) veya diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde

etkileştirilmesidir (2.1). Schenck ve Römer, $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerini yüksek verimle elde etmişlerdir [29].



2.2. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Azot arasında bulunan bağın yapısı, yapının Fosfazan ($\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_4$), fosfazen ($\text{HN}=\text{PH}_3$) veya fosfazin ($\text{N}\equiv\text{PH}_2$) olmasını sağlamaktadır. Bu yapıların temel örnekleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 2.1: Fosfazan, Fosfazen ve Fosfazin bileşiklerinin temel yapıları.

Fosfazan	Fosfazen	Fosfazin	Fosfor Atomunun Değerliği
$\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_4$ (Aminofosforan)	$\text{HN}=\text{PH}_3$ $\text{N}\equiv\text{PH}_2$ (İminofosforan)	$\text{N}\equiv\text{PH}_2$	5
$\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_2$ (Aminofosfin)	$\text{HN}=\text{PH}$ (İminofosfin)	$\text{N}\equiv\text{P}$ (Fosfornitrit)	3

Fosfazenler düz zincirli, halkalı ya da polimerik olmak üzere üç temel yapıda bulunurlar. Halkalı fosfazenler yapılarındaki fosfor ve azot sayısına göre trimerik, tetramerik, pentamerik vb. yapılarda bulunabilirken, polifosfazenler; düz zincirli, siklolineer, siklomatriks, lineer matriks yapılarda olabilir. Fosfazenlerin şematize hali aşağıdaki gibidir (Şekil 2.4.).

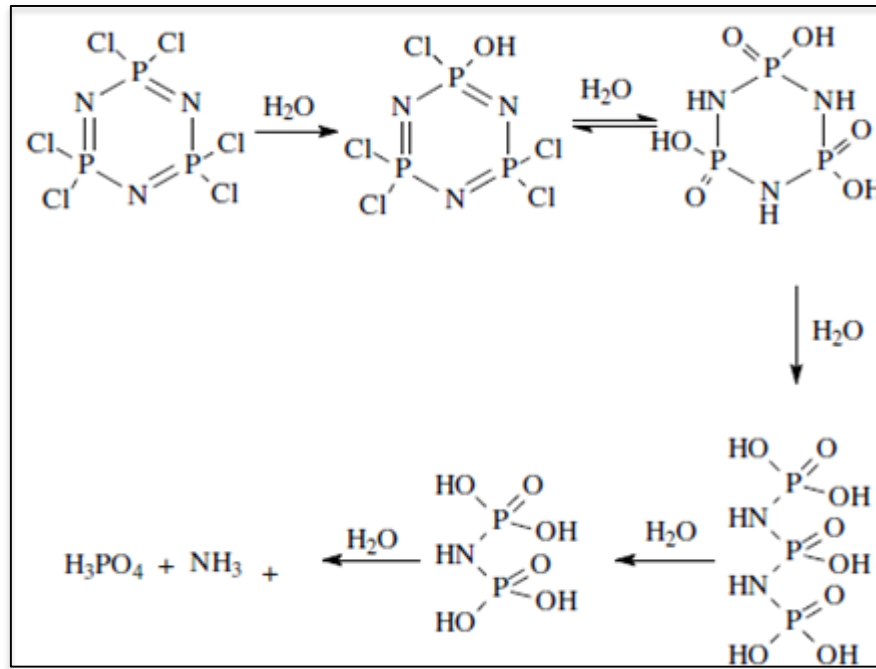
Düz zincirli Fosfazenler $(\text{R})\text{HN}=\text{PX}_3$ veya $\text{X}_2\text{P}(\text{Y})-\text{N}=\text{PX}_3$ (R:Alkil; X:Halojen, Alkil, Aril, Alkoks, Amino; Y=O, S) formülleri ile gösterilir. Örnek olarak ise P-triklor-N-diklorfosforilmonofosfazen verilebilir.

Literatürde en fazla bulunan Fosfazen bileşikler halkalı yapıdaki trimer (Şekil 2.1), halkalı yapıdaki tetramer (Şekil 2.2), ve yüksek polimerlerdir (Şekil 2.3). (R= halojen, alkil, ariloksi v.b.

2.3.1. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları

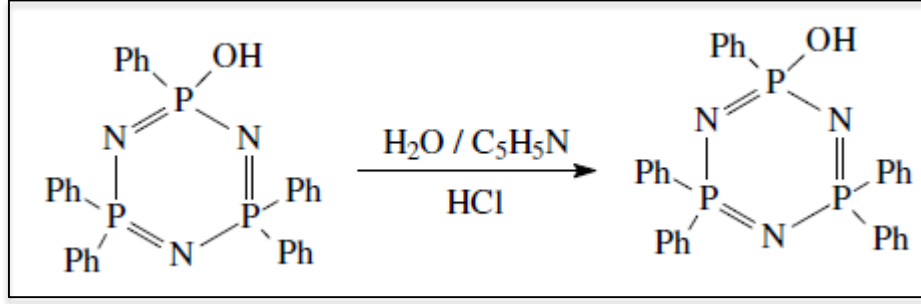
Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları, fosfazen polimerlerinin yapımı ve biyoaktif maddelerin sentezinde önemlidir. Halkalı ve polimerik fosfazenlerin hidrolitik davranışları bu bileşiklerin biyomedikal uygulamaları açısından önemlidir. halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar [30]. Hidroliz derecesi $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ şeklindedir.

Hidroliz sırasında önce hidroksifosfazen, sonra tautomerleşme ile hidroksioksofosfazen oluşur. Asidik ortamda hidroksifosfazen olusumundan sonra hızlı bir şekilde halka parçalanarak fosforik asit ve amonyak oluşur (Şekil 2.5.), Bazik ortamda ise hidroksioksofosfazen tuzu izole edilebilir.



Şekil 2.3: Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması.

Organoklorosiklofosfazen bileşikleri de benzer şekilde hidroliz olurlar. Örneğin, pentafenilklorosiklotrifosfazen ($\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$), sulu pridin ortamında hidroliz olarak hidroksifosfazen türevini oluşturur.



Şekil.2.4: Fosfazen türevlerinin piridin/su ortamındaki hidrolizi.

2.3.2. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

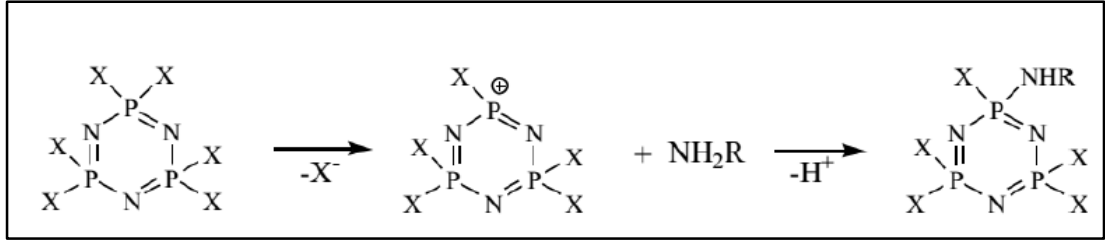
İlk aminoliz çalışmaları, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir [31]. Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sürmüştür.

Fosfazen konusunda en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi aminoliz reaksiyonlarıdır. Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu aminofosfazenler oluşmuştur. Çıkan HX genel olarak aminin bir mol aşırısı veya trietilamin ve piridin gibi tersiyer bir amin kullanarak tutulmaktadır. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşmaktadır (2.2) .

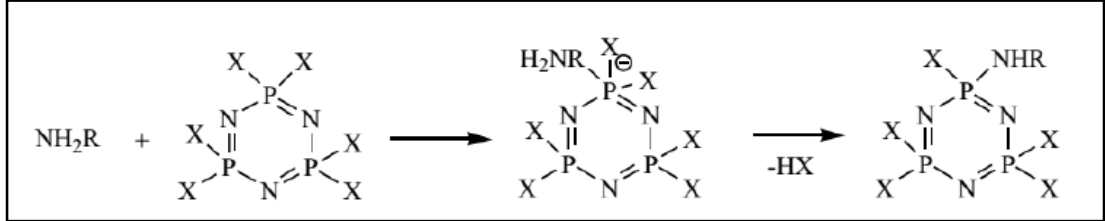


Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Klor atomlarının tamamının yer degistirmesi için, aminin türüne bağlı olarak, etkin şartlar gerekebilmektedir.

Yer değiştirme tepkimelerinin geminal yada nongeminal olacağı; aminin elektron salma gücüne, sterik etkiye ve ortamdaki çözücü durumlarına göre belirlenir. Örneğin hacimli aminlerde sterik engel durumundan dolayı aynı fosfor atomuna bağlanmak zorlu olduğu için nongeminal yerdeğiştirme olur.

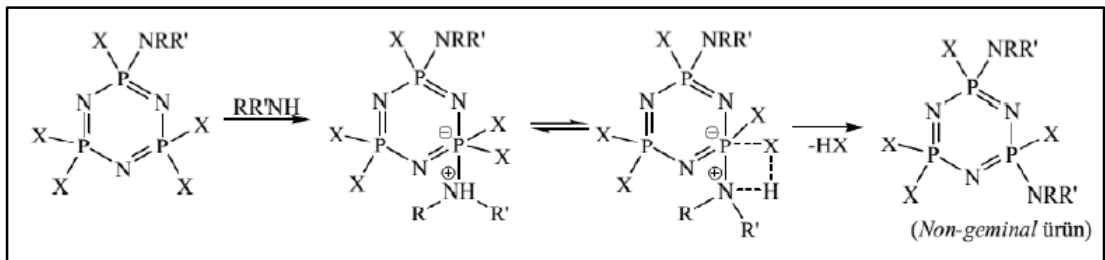


Şekil.2.5: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin S_N1 tipi reaksiyon mekanizması.

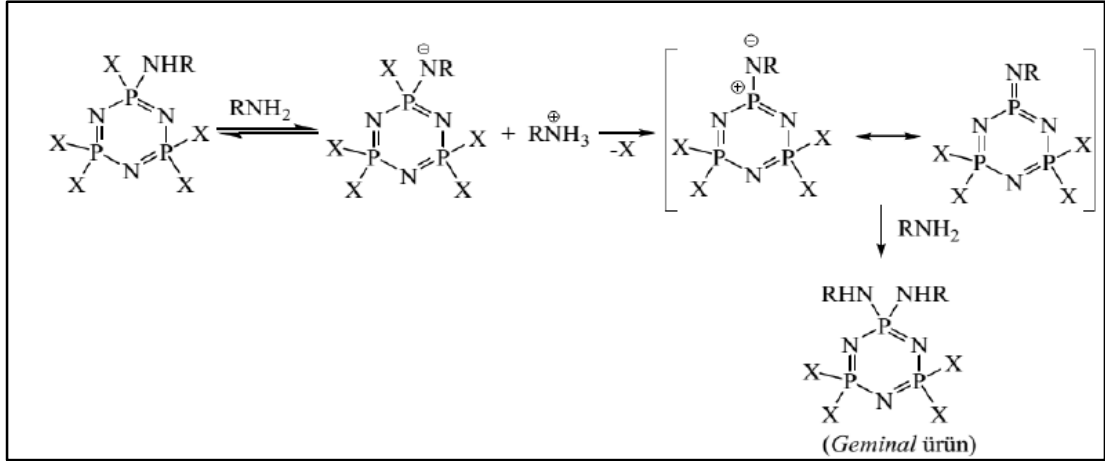


Şekil.2.6: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin S_N2 tipi reaksiyon mekanizması.

Eğer reaksiyon ortamında yeteri kadar amin bileşiği (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin, metilamin) varsa non-geminal ürün oluşur (Şekil 2.9.). Amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler verdiği görülmüştür (Şekil 2.10). Etilamin, izopropilamin, enzilamin ve N-metilanilinin hem geminal hem de non-geminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-bütilaminin non-geminal yer değiştirme reaksiyonu vermesi beklenirken geminal ürünler vermesi durumunun açıklanması için literatürde “proton abstraction chloride elimination” mekanizması önerilmiştir [32]. Bu reaksiyonların mekanizması şekil 2.10 da gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Nongeminal ürün oluşumu.



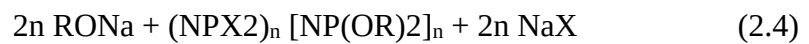
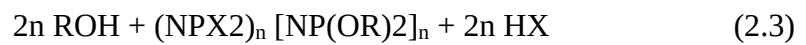
Şekil 2.8: Geminal ürün oluşumu.

2.3.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

Fosfazenler alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile yer değiştirme reaksiyonları verirler. Bu tepkimelerde çok az yan ürün oluşur ve bileşikler kolayca saflaştırılabilir. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık materyallerini ve polimerleri sentezlemek kolaylaşmıştır [33-37]. Alkoksit ve ariloksi fosfazen türevleri organik çözücülerde;

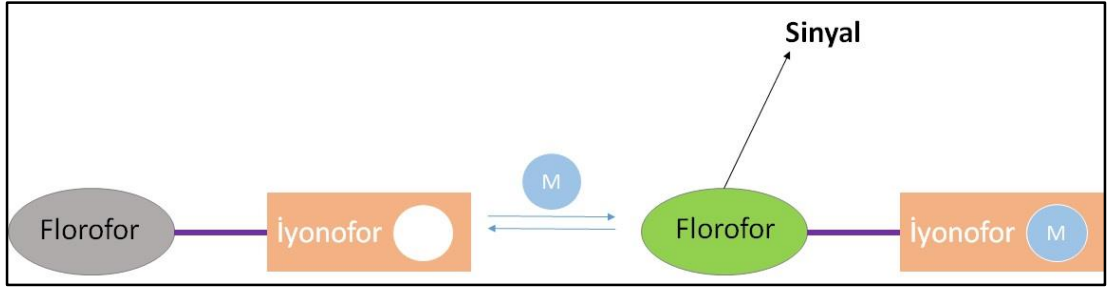
- Alkol veya fenollerin, piridin veya trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileşiminden sentezlenir.
- Alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenebilmektedir. Sodyum tuzları çeşitli yöntemlerle;
- i- Alkol veya fenolün sodyum hidrür ile tepkimesiyle
- ii-Tepkime ortamına susuz sodyum karbonat ilave edilerek sentezlenebilir [38].

Aşağıdaki yöntemle birçok fosfazen türevi sentezlenebilmiştir (2.3 ve 2.4) [39]



3. FLORESANS SENSÖRLER

Moleküler sensörler veya kemosensörler analit ile etkileştiğinde tespit edilebilen bir değişiklik gösteren moleküllerdir. Bu değişiklikler genellikle spektroskopik olarak incelenebilen değişikliklerdir. Belirli bir molekül için seçici oldukları zaman ölçülebilir bir sinyal üretme yeteneğine sahiptirler (Şekil 2.4.). Moleküler ve iyon tanıma; enzimler, genler gibi biyolojik sistemlerde, çevre ve kimyasal alanlarda önemlidir. Bir çok ağır metal iyonları toksik özelliklerinden dolayı hem canlı metabolizmasına verdikleri zararlı etkilerden hem de çevrede oluşturdukları kirlilik sebebiyle bu metallerin belirlenmesi büyük önem teşkil eder. Bu işlem ise atomik absorpsiyon ve emisyonu dayalı analitik metotlar ile gerçekleştirilebilir. Kemosensör sistemleri arasında floresans metotlarının, hassaslık, seçicilik, fiyatının düşük olması, aleti kullanmanın basitliği ve çözeltilerde direk tayin yapılabilmesi gibi birçok avantajları vardır. Floresans çalışmalar nanomolar konsantrasyonda bile uygulanabilir.

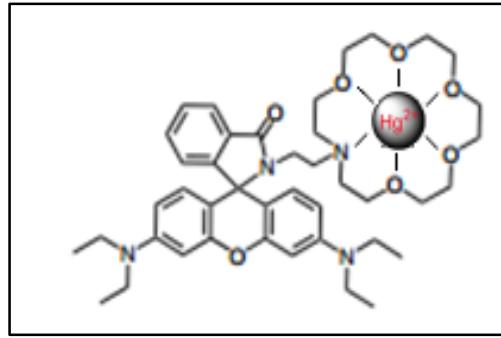


Şekil 3.1: Floresans sensörlerin genel yapısı.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin, nükleofilik süstitüsyon ile kolaylıkla fonksiyonlaştırılması, fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdeklerinin ağır kimyasal şartlar altında kararlı olması, uygun şartlar altında spektroskopik özellikleri ayarlanabilmesi sayesinde floresans özellik gösteren reseptörlerin sentezinde kullanılan uygun bileşiklerdir. Floresans kemosensörler flofor ve iyonofor bölümler olmak üzere iki bölümden oluşur. İyonofor bölümde substrat seçici bir şekilde tutabilir. Flofor bölümde ise sinyal transferi ile emisyon olur [40]. İyonofor grupların önemi analitin bağlanması konusunda seçici oluşudur. Bu durum gerçekleştiği zaman bağlanma olayı PET (ışın-uyarılmış elektron transferi), PCT (ışın-uyarılmış yük

transferi) ekzimer oluşumu veya FRET (floresans rezonans enerji transferi) gibi çeşitli mekanizmalar ile açıklanabilir [40].

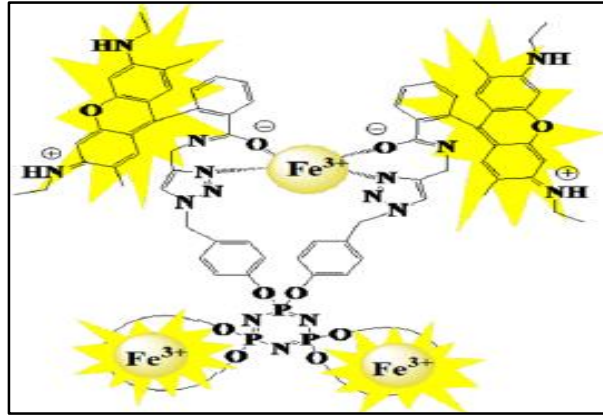
Son zamanlarda azot ve oksijen içeren moleküllerin koordinasyon özelliklerinden yararlanılarak cıva(II) için floresans sinyalindeki değişime dayalı birçok kemosensör çalışması yapılmıştır [17-20]. Yapılan bu çalışmalardan birinde (Şekil 1.)’de ifade edilen taç eter ekli rodamin çekirdekli floresans sensör, asetonitril içinde, Fe^{3+} iyonu varlığında 450–550 nm dalga boylarında floresans ışıma yaparken, Hg^{2+} iyonu varlığında 550-650 nm dalga boylarında floresans ışıma yaptığı gözlenmiştir. Burada ağır metal iyonları taç eter ile koordine olmuştur [41].



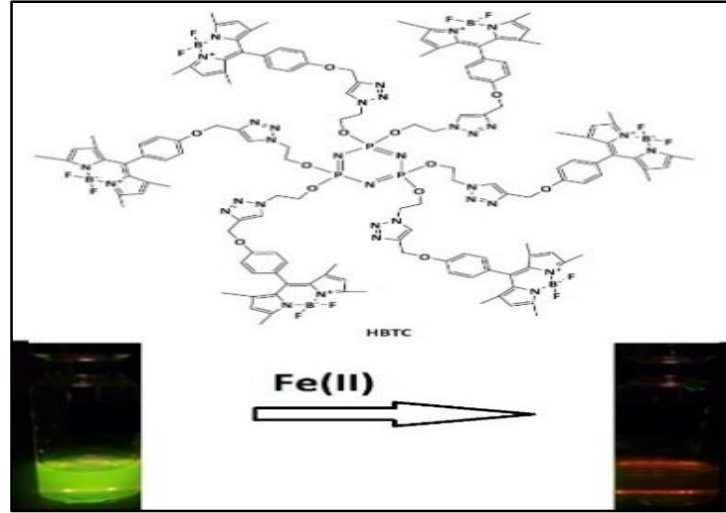
Şekil 3.2: Hg^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için geliştirilen floresans sensör.

Gelişen cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör sentezlerinin yanında bilim insanları bu tür sensörlerin geri dönüşümlü olarak cıva(II) iyonuna bağlanması ve suda çözünebilir özellik göstermesi için çeşitli iyonofor ve florofor gruplarla çalışmalar yapmışlardır. Çevresel örneklerde Hg^{2+} iyonlarını algılamak için suda çözünebilir floresans sensör dizaynları önceki çalışmaların ışığında yapılmıştır. Ancak, bu çalışmaların bir çoğunda spesifik olarak cıva (II) iyonuna karşı duyarlık sağlanamamıştır [42-45]. Bununla birlikte, şuan sadece birkaç floresans sensör kullanılabilir durumdadır çünkü floresans sensörler için hassasiyet sağlamak ve tekrarlanabilir sinyal sonuçları elde etmek hala çok zor ve üzerinde durulan bir konudur. Cıva(II) iyonuna karşı duyarlı florojenik kemosensör geliştirilmesinde piren molekülü en yararlı floroforlardan biridir. Ağır metal iyonu koordine olmamış piren molekülünün karakteristik monomer absorpsiyon ve emisyon bandları sırasıyla 310-340 ve 360-380 nm civarlarındadır. Bu aralıklar floresans sensör uygulamaları için önemli olan görünür bölge dalga boyu için uygun bir aralık olmadığı için “çıplak gözle görülebilme” özelliği göstermez. Ancak son zamanlarda metal iyonu ile koordine

olmadığı zaman mor ötesi bölgede monomer emisyon yapan piren türlerinin ortamdaki bir metal iyonu koordinasyonu ile iki piren türünün yüz yüze yeterince yaklaşması sonucu görünür bölgede ekzimer emisyon oluştuğu vurgulanmış ve bu özelliğin sensör uygulamaları için eşsiz bir nitelik olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Buna göre, piren molekülünün monomer ve ekzimer emisyon özelliğinden yararlanılarak cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici “off-on” floresans sensör sistemlerinin geliştirilmesinin mümkün olabileceği düşünülmektedir [46],[47]. Halkalı fosfazenler, optik özellikleri bakımından inert oldukları için süstitüe edilen inorganik, organik ya da organometalik gruba göre oluşan bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine göre optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı ilgi çekici olmuştur [48]. Gelişen sensör çalışmalarında halkalı fosfazen bileşikler çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre floresans sensörler hazırlanmaya başlanmıştır. Bir çalışmada, siklotrifosfazen çekirdekli floresans sensör azid-alkin klik reaksiyonu ile sentezlenmiş ve Fe^{3+} iyonuna karşı seçici olduğu gözlenmiştir (Şekil 2) [49]. Başka bir çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen çekirdekli BODIPY süstitüe floresans sensör sentezlenmiş ve Fe^{2+} iyonuna karşı seçici olduğu gözlenerek analitiksel parametreler optimize edilmiştir [50].

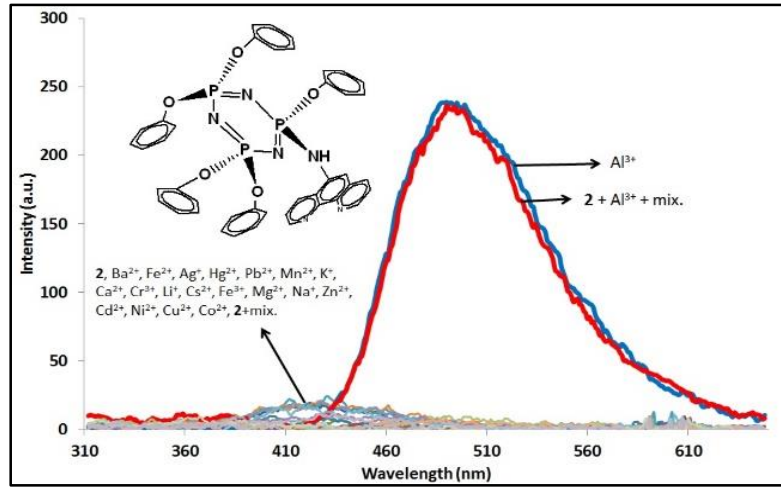


Şekil 3.3: Fe^{3+} iyonuna karşı siklotrifosfazen çekirdekli floresans sensör.



Şekil 3.4: Fe^{2+} iyonuna karşı duyarlı siklotrifosfazen çekirdekli floresans sensör.

Siklotrifosfazenin çekirdek olarak kullanıldığı bir başka floresans sensör çalışmasında trimere fenantrolin süstitüe edilmiştir. Floresans sensör Al^{3+} iyonuna karşı seçici özellik göstermiştir ve gerekli analitiksel parametreler optimize edilerek çalışma gerçekleştirilmiştir [51].

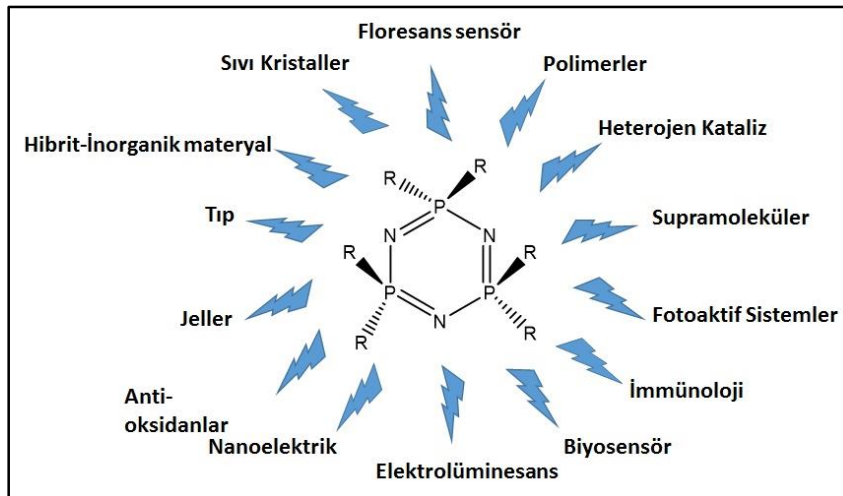


Şekil 3.5: Al^{3+} iyonuna karşı duyarlı siklotrifosfazen çekirdekli floresans sensör.

4. FOSFAZENLERİN UYGULAMA ALANLARI

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [52]. Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağılı olarak floresans sensör, sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör ve yanmaya dayanıklı malzeme gibi uygulama alanları araştırılmıştır. Bunların dışında supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da bakılmaktadır.

Halkalı fosfazen bileşiklerindeki süstitüentleri kullanılarak elde edilen sistemler, çok sayıda farklı floresans sensörlerin sentezlenmesine imkan sağlar. Günümüzde floresans sensör uygulaması için araştırmalar; floresans sensörlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesiyle beraber bu malzemelerin rutin analizlerde kullanılabilirliğinin incelenmesine yönelmiştir. Ayrıca halkalı fosfazen bileşiklerinin, kolay fonksiyonlandırılabilmesi, fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdeklerinin ağır kimyasal şartlar altında kararlı olması ve özellikle son yıllarda ortaya çıkan geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilme özelliğı gibi birçok avantajları vardır. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğı göre floresans sensör olarak kullanılabilecek moleküller hazırlanabilmektedir.



Şekil 4.1: Halkalı Fosfazenlerin Potansiyel Uygulama Alanları.

4.1. Ağır Metaller

Endüstrinin ilerlemesiyle canlıların yaşamını sürdürdüğü tabiat gidererek kirlenmektedir. Teknolojinin gelişimi; su, toprak ve havanın kirlenmesine sebep olarak ekolojik dengeyi bozmuş ve beraberinde bir takım sorunlar getirmiştir. Bu sorunların çevreye ve canlı metabolizmasına olumsuz etkileri eser ağır metal analizlerinin analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmesine neden olmuştur [53]. Eser ağır metal analizleri kimyada olduğu kadar biyoloji, tıp, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme sahiptir. Özellikle sanayi bölgelerinin yakınında bulunduğu nüfus yoğunluğuna sahip yerleşim alanları civarlarında olması, insan ve hayvanların içme suyu ve doğal sular yoluyla toksik atıklarla temas ihtimalini arttırmaktadır. Cıva, çevreye ve sağlığa etkisi bakımından en tehlikeli ağır metal türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle cıva analizi ve takibi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi kimya alanında büyük öneme sahip bir konudur.

Eski çağlardan beri bilinen cıva elementi, günümüzde endüstriden tıpa kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kimi durumlarda oldukça gerekli olan cıva, kullanım alanları, yaygınlığı, metabolizmada birikme eğilimi ve düşük dozlarda bile yüksek toksisitesi nedeniyle insan ve çevre sağlığıyla ilgili önemli bir tehdit teşkil etmektedir. Cıva elementi, yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır. Ayrıca doğal yollarla atmosferde de bulunur ancak günümüzde asıl kaynağı, endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğu sonucu oluşan kirliliktir. Cıvanın elementel ve tuz formları, endüstride ve günlük hayatta aşağıda belirtildiği gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlar; laboratuvar cihazları (termometreler, barometreler, manometreler), manuel tansiyon ölçme aletleri, dişçilik malzemeleri (amalgam dolgu olarak), cıva buharlı lambalar (floresanlar) ile reklam ışıklandırmaları, yüzey koruyucu boyalar, böcek ve mantar öldürücü ilaçlar, bazı piller, cıva arklı redresörler, tıpta bazı tedaviler ve eczacılık, elektrik devre anahtarları, altın ve klor üretimi, krematoryumlar ve kömürle çalışan elektrik santralleri olarak sıralanabilir.

Belirtilen kullanım alanlarından bazılarının kullanımdan kalkmış veya kaldırılıyor olması (cıvalı ölçüm aletleri yerine elektronik cihazlar, amalgam dolgu yerine yeni malzemeler, yeni tedavi yöntemleri vb.), akut zehirlenme vakalarının

sayısını azaltsa da, endüstriyel kirliliğin yol açtığı riskler halk ve çevre sağlığı bakımından gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır.

4.2. Ağır Metal Analizinde Floresans Sensörlerin Kullanımı

Cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensörlerin yaygın olarak kullanılabilmesi için sensör olarak kullanılacak olan moleküllerin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Kullanılacak sensörlerin, cıva(II) iyonuna karşı seçici, yüksek duyarlılıkta, düşük gözlenebilme sınırlarına erişebilen, sentezi kolay ve ucuz, gerçek zamanlı analiz imkânı sağlayan ve çok kısa yanıt süresine sahip olması gibi özelliklerin olması istenmektedir. Bu özelliklere sahip bileşiklerin sentezlenmesi oldukça önemli olup bilim insanları birçok yeni bileşikler dizayn etmekte ve floresans sensör teknolojisinde kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadır. Literatürde şimdiye kadar yapılan floresans sensörlerin cıva(II) iyonuna karşı hassasiyeti ve seçiciliği ile ilgili eksiklikler göze çarpmaktadır. Bu proje kapsamında sentezlenmesi önerilen halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin cıva(II) iyonuna karşı yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olacağı, diğer enstrümental metotlardan ileri gelen dezavantajları giderebileceği ve seçici floresans sensörler geliştirilerek literatürde bu konudaki boşluğu dolduracağı öngörülmektedir.

5. MALZEME VE YÖNTEM

Sentez, ayırma, saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar tablo 5.1 ve 5.2’ de özetlenmiştir.

5.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 5.1:Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Fosfonitrilik klorür	Fluka Ltd.	79562	≥ 98.0 %
Bifenil 2,2’-diol	Sigma Aldrich	-	≥ 98.0 %
Potasyum Karbonat	Sigma Aldrich	590681	99.0 %
Aseton	Merck Ltd.	1.00014	Sentez için, >99.0 %
Silikajel	Merck Ltd.	1.07734	0.063-0200 mm
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, ≥ 99.0%
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	1.04368	Ekstra saf, ≥ 95 %
2-nitrofenol	Sigma Aldrich	N19702	%98
Sezyum karbonat	Alfa Aesar	012887	Susuz, 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	8.22306	Sentez için, > 99.0 %
Hidrazin hidrat	Fluka	53860	80 %
Paladyum aktif karbon	Fluka	75990	10 %
Etanol	Sigma Aldrich	32221	≥ 99.8 %
1-Pirenkarboksaldehit	Sigma Aldrich	144037	99.0 %
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	1.06649	Susuz, min 99.0 %

Tablo 5.1: Devam.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
2-Aminofenol	Sigma Aldrich	A71301	99.0 %
Sodyum hidrür	Sigma Aldrich	452912	% 60, mineral yağında
Asetonitril	Merck Ltd.	1.00030	Sentez için, ≥ 98.0 %
Dötorokloroform	Merck Ltd.	1.3420.0500	NMR analizi için, 99.0%

5.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 5.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT Maldı-Tof MS	GTÜ
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimidzu 2001 UV Pc	GTÜ
Floresans Spektrofotometresi	Varian Eclipse	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
Döner Buharlaştırıcı	Büchi Rotavapor R-200	GTÜ

5.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ile

kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

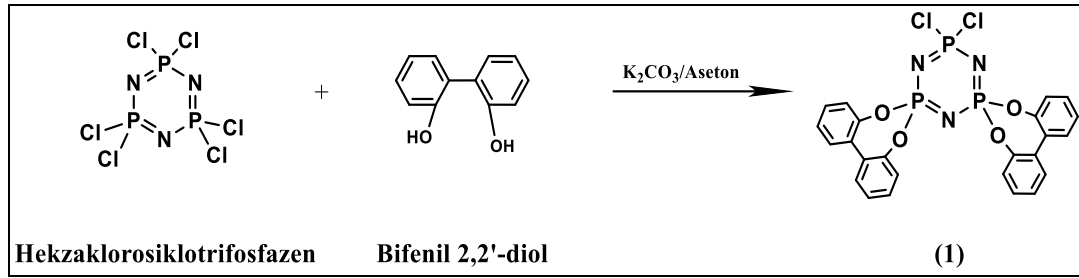
Tetrahidrofuran: Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek, ağzı sıkıca kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

Trimer: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) hekzanda yeniden kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Bis-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazen (1) Sentezi

Bileşik (1) literatür verilerine göre sentezlendi [54].

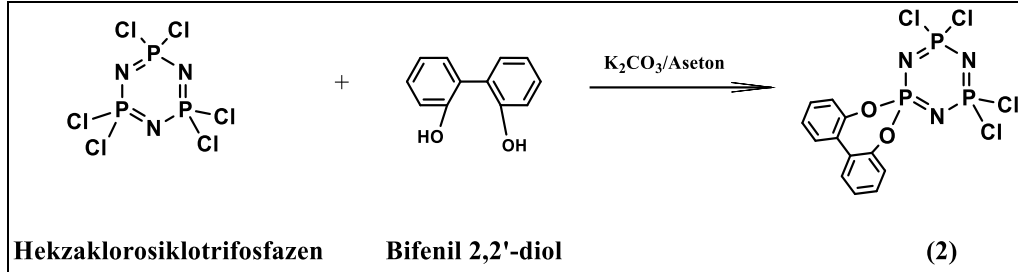


Şekil 6.1: Bileşik (1)'in sentez şeması.

Hekzaklorosiklotrifosfazenin (0.5 g, 1.44 mmol) 20 mL aseton içinde çözeltisi hazırlandı. Üzerine K_2CO_3 (0.796 g, 5.76 mmol) ve bifenil 2,2'-diol (0.536 g, 2.88 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında argon atmosferi altında magnetik karıştırıcı vasıtasıyla 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı aracılığıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı 100 mL diklorometan ve 100 mL deiyonize su ile 3 defa ekstrakte edildi. Daha sonra organik faz alınarak döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sistemi ve dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile bileşik (1) (0.750g, % 90.8) elde edildi.

6.2. Mono-Spiro Süstitüe Halkalı Fosfazen (2) Sentezi

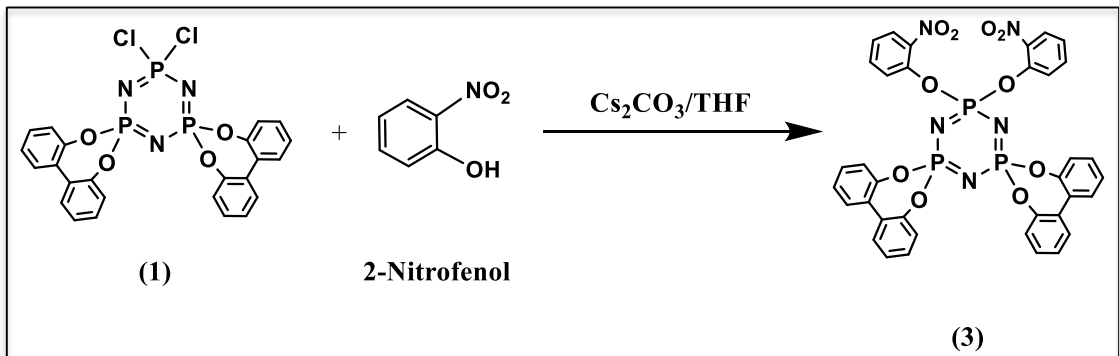
Bileşik (2) literatür verilerine göre sentezlendi [54].



Şekil 6.2: Bileşik (2)'nin sentez şeması.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (0.5 g, 1.44 mmol) 20 mL aseton içinde çözeltisi hazırlandı. Üzerine K_2CO_3 (0.398 g, 2.88 mmol) ve Bifenil 2,2'-diol (0.268 g, 1.44 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında argon atmosferi altında magnetik karıştırıcı vasıtasıyla 15 dakika karıştırıldı. Reaksiyon sonunda uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı aracılığıyla uzaklaştırıldı, reaksiyon karışımı 100 mL DCM ve 100 mL deiyonize su ile 3 defa ekstrakte edildi. Daha sonra organik faz alınarak çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımından hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sistemi ve dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile bileşik (2) (0.50g, % 75.4) elde edildi.

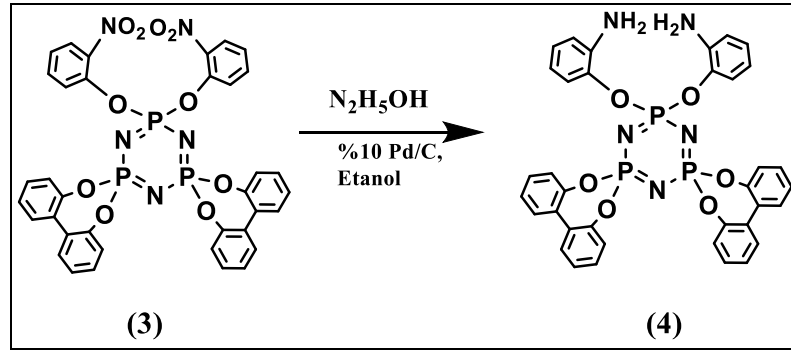
6.3. Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) Sentezi



Şekil 6.3: Bileşik (3)'ün sentez şeması.

1 nolu bileşiğin (0.200g, 0.35 mmol) 20 mL THF de çözeltisi hazırlandı ve 2 boyunlu reaksiyon balonuna aktarıldı. Daha sonra bu çözeltinin üzerine Cs₂CO₃ (0.2281g, 0.70 mmol) ve 2-nitrofenol (0.0973g, 0.70 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında argon atmosferi altında magnetik karıştırıcı vasıtasıyla 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, karışım sinterli filtreden süzöldü, süzöntüde bulunan uçucu bileşenler döner buharlaştırıcı aracılığıyla uzaklaştırıldı ve elde edilen karışımdan hekzan:diklorometan (1:2) çözücü sistemi ve dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile bileşik (3) (0.25g, % 92.3) elde edildi.

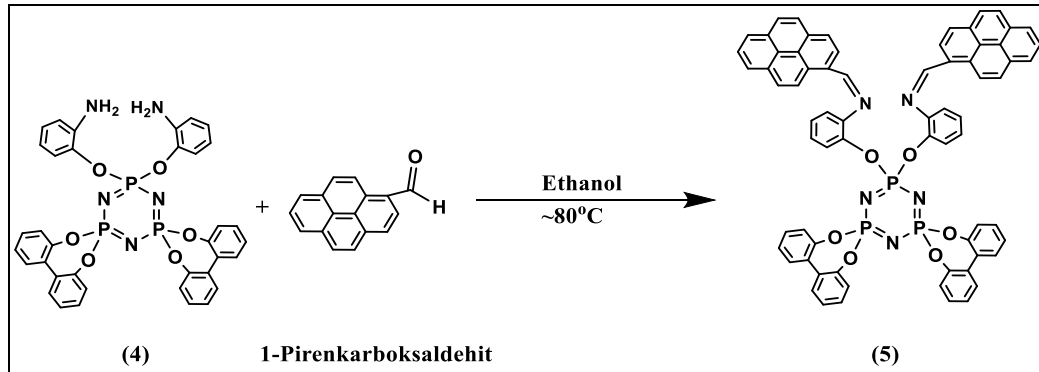
6.4. Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen (4) Sentezi



Şekil 6.4: Bileşik (4)'ün sentez şeması.

3 nolu bileşik (0.2g, 0.256 mmol) 2 boyunlu reaksiyon balonuna alınarak 15 mL etanol ilave edildi. Daha sonra Pd/C (0.02g.) ilave edildi. Argon atmosferi altında yağ banyosunda geri soğutucuyla etanolün kaynama noktasında karıştırılarak ısıtıldı. Kaynama başlayınca hidrazin hidrat (2 mL) balonun diğer boynundan damla damla ilave edildi. 4 saat sonra reaksiyon sıcak halde iken dikkatli bir şekilde filtre edildi. Süzöntü ısıtılarak başlangıç hacminin yarısına kadar indirildi ve yağmsı ürün hekzan:etilasetat (2:1) çözücü sistemi ve dolgu maddesi olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile ayrıldı ve bileşik (4) (0.15g, % 81.52) elde edildi.

6.5. Bis-Spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevinin (5) Sentezi

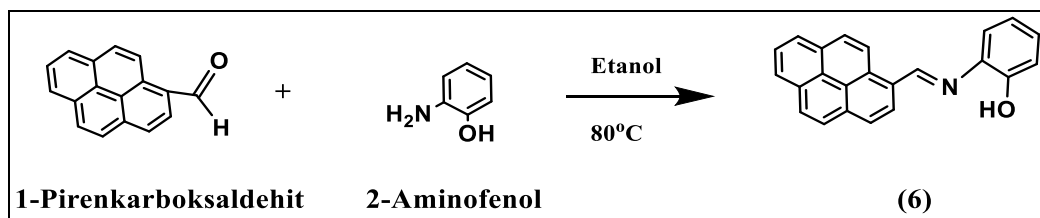


Şekil 6.5: Bileşik (5)'in sentez şeması.

1-pirenkarboksaldehit (0.1g, 0.43 mmol) 5 mL etanol içinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında ısıtılarak süspanse edildi ve daha sonra 4 nolu bileşik ile (0.8 g, 1.11 mmol) etkileştirildi. Karışım 6 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona devam edildi, reaksiyon boyunca sarı çökelekler gözlemlendi. Reaksiyon bittikten sonra karışım buz banyosunda soğutuldu. Oluşan sarı çökelekler sinterli filtre ile süzülde ve çökelek 5 mL soğuk etanol ve ardından da n-hekzan ile yıkandı ve bileşik (5) (1g, verim: %78,6) elde edildi.

6.6. İmin Türevi bileşiğın (6) Sentezi

Bileşik (6) literatür verilerine göre sentezlendi [55].

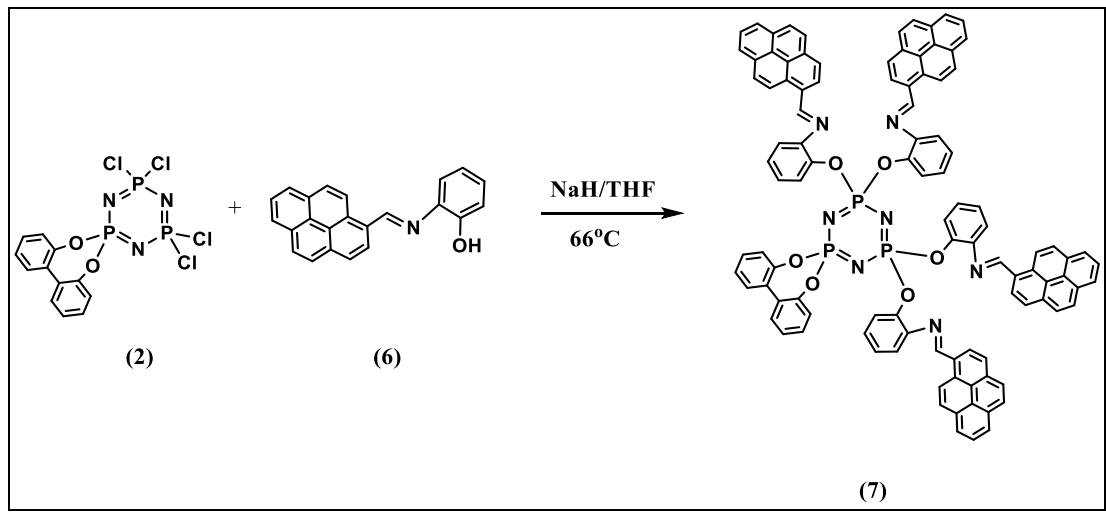


Şekil 6.6: Bileşik (6)'in sentez şeması.

2-Aminofenol (0.5g, 4.58 mmol) 50 mL metanol içerisinde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırıldı. 1-pirenkarboksaldehit (1g, 4.58 mmol) aromatik amin

çözeltisinin üzerine argon atmosferi altında yavaşça eklendi, reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve reaksiyon süresince sarı çökelekler gözlemlendi. Reaksiyonun bittiği anlaşılmınca karışım soğutuldu, uçucu bileşikler uzaklaştırıldı ve karışım etanolde kristallendirilerek imin türevi bileşik (6) elde edildi. (1.1g, verim: %74,7)

6.7. Mono-Spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (7) Sentezi

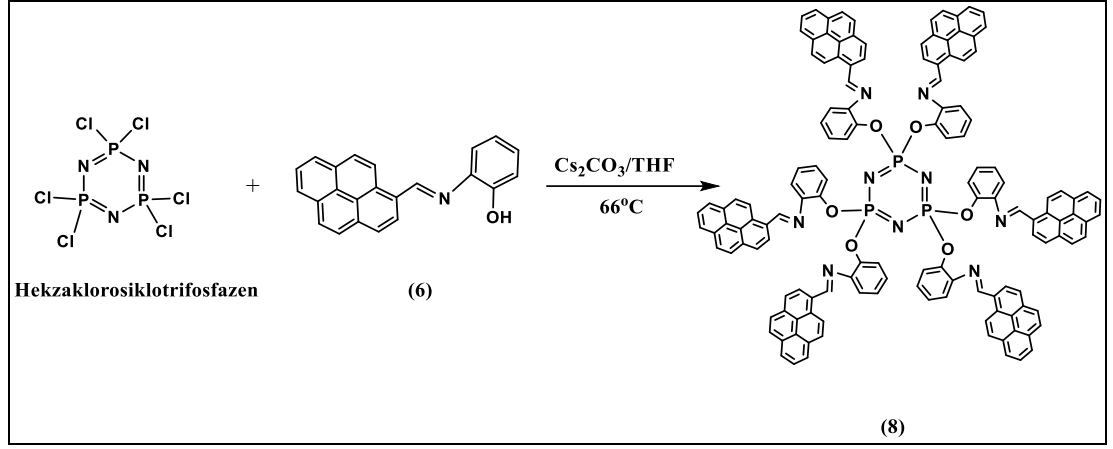


Şekil 6.7: Bileşik (7)'in sentez şeması.

(2) bileşiğinin (0.200 g, 0.43 mmol) 20 mL THF içerisinde çözeltisi hazırlandı ve 2 boyunlu reaksiyon balonuna aktarıldı. Daha sonra bu çözeltinin üzerine NaH (0.086 g, 2.15 mmol, %60) ve bileşik (6) (0.566g, 1.76 mmol) eklendi.

Argon atmosferi altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla THF'in kaynama noktasında ısıtılarak 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, karışım sinterli filtreden süzüldü, uçucu bileşikler döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı ve Bileşik (7) etanolde tekrar çöktürme ile elde edildi (0.505 g, verim: %72.8).

6.8. Hekza Sübstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazenin (8) Sentezi



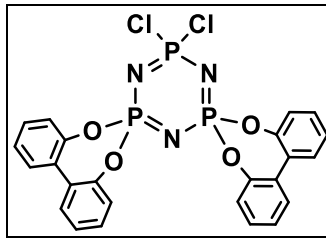
Şekil 6.8: Bileşik (8)'in sentez şeması.

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin (0.200g, 0.57 mmol) 20 mL THF içerisinde çözeltisi hazırlandı ve 2 boyunlu reaksiyon balonuna aktarıldı. Daha sonra bu çözeltinin üzerine Cs_2CO_3 (1.12g, 3.45 mmol) ve bileşik (6) (1.127g, 3.50 mmol) eklendi. Argon atmosferi altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla THF'in kaynama noktasında ısıtılarak 96 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, karışım sinterli filtreden süzüldü, elde edilen kahverengi-sarı çökelekler sırasıyla 60 mL hekzan ve 60 mL etanolle yıkandı ve bileşik (8) (0.8g, verim: %67.8) elde edildi.

7. BULGULAR

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi (MALDI-TOF), ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR ve FT-IR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır.

7.1. Bis-Spiro Sübstitüe Halkalı Fosfazenin (1) Yapı Analizi



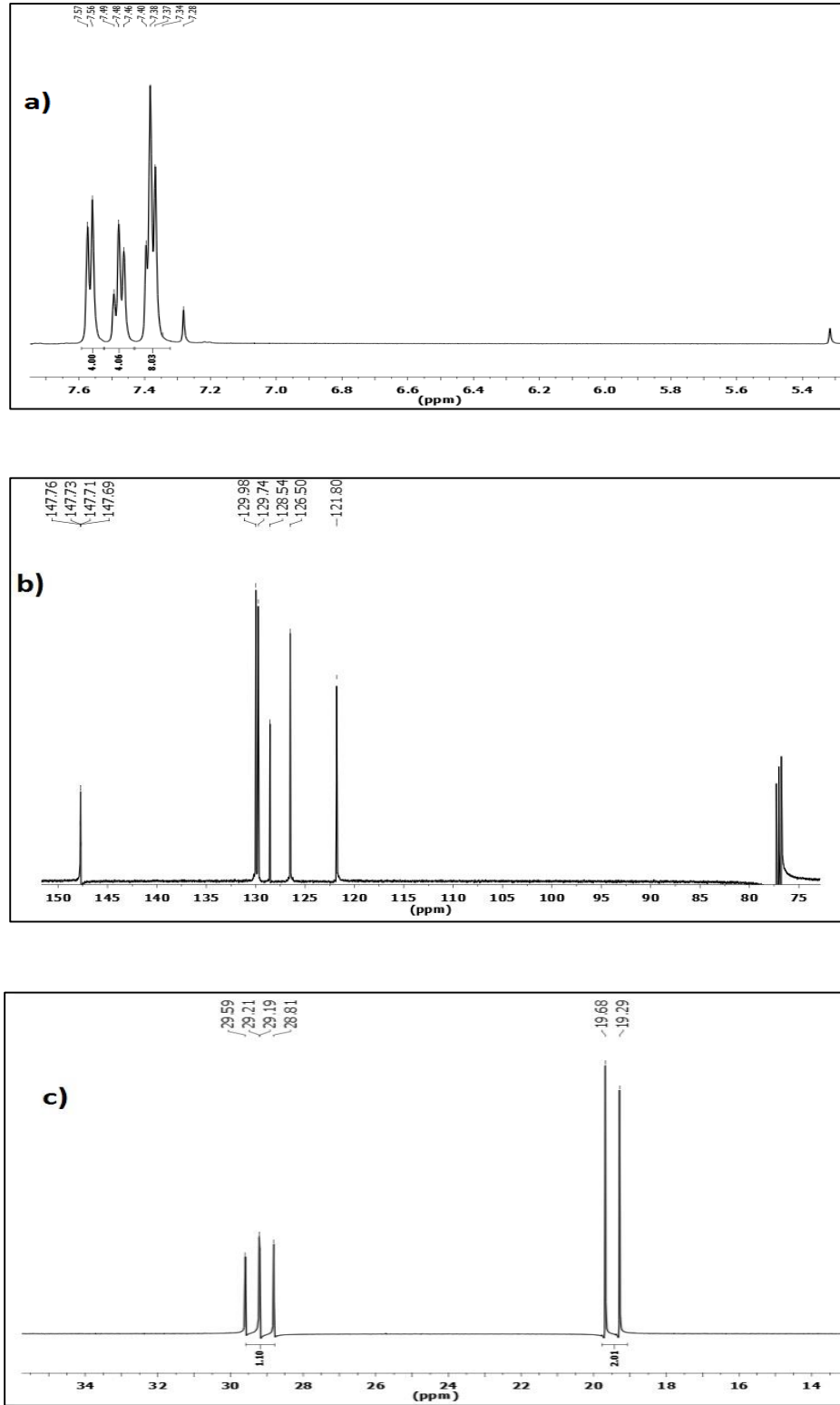
Şekil 7.1: Bis-spiro sübstitüe halkalı fosfazen (1) bileşiğinin yapısı.

1 nolu bileşik dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki aromatik hidrojen atomları $\delta=7.57\text{-}7.34$ ppm'de gözlenmekte olup piklerdeki yarılmalar literatür ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.2 a).

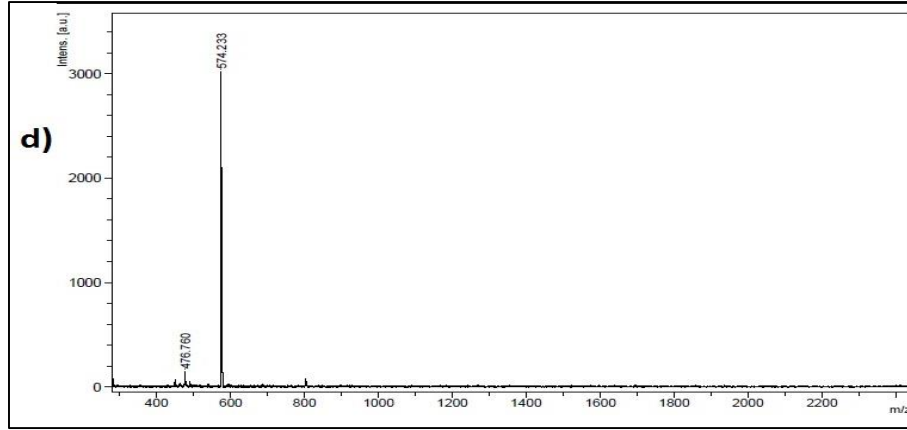
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki aromatik karbon atomları $\delta=121.8, 126.5, 128.54, 129.74, 129.98$ ppm'de singlet, 147.72 ppm'de ise multiplet olarak gözlenmekte olup bu değerler literatür ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.2 b).

1 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=19.49$ ppm'de bifenil 2,2'- diol bileşiğinin substitüe edildiği iki fosfor atomuna ait ikli pik, $\delta=29.20$ ppm'de ise sübstitüsyona uğramadan kalan tek fosfor atomuna ait üçlü pik görülmekte olup (AB_2 spin sistemi, $J_{\text{AB}}=80.8$ Hz) önerilen yapı ile uygundur (Şekil 7.2 c).

Bileşiğin dithranol matriksi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}^+)]$ 574.233 m/z beklenen (574.23) değer ile uyum içerisinde (Şekil 7.2 d).

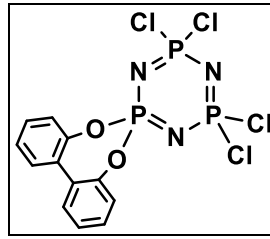


Şekil 7.2: Bis-spiro sübstitüe halkalı fosfazen (1) bileşiğinin a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR, d) MALDI-MS spektrumları.



Şekil 7.2: Devam

7.2. Mono-Spiro Süstitüe halkalı Fosfazenin (2) Yapı Analizi

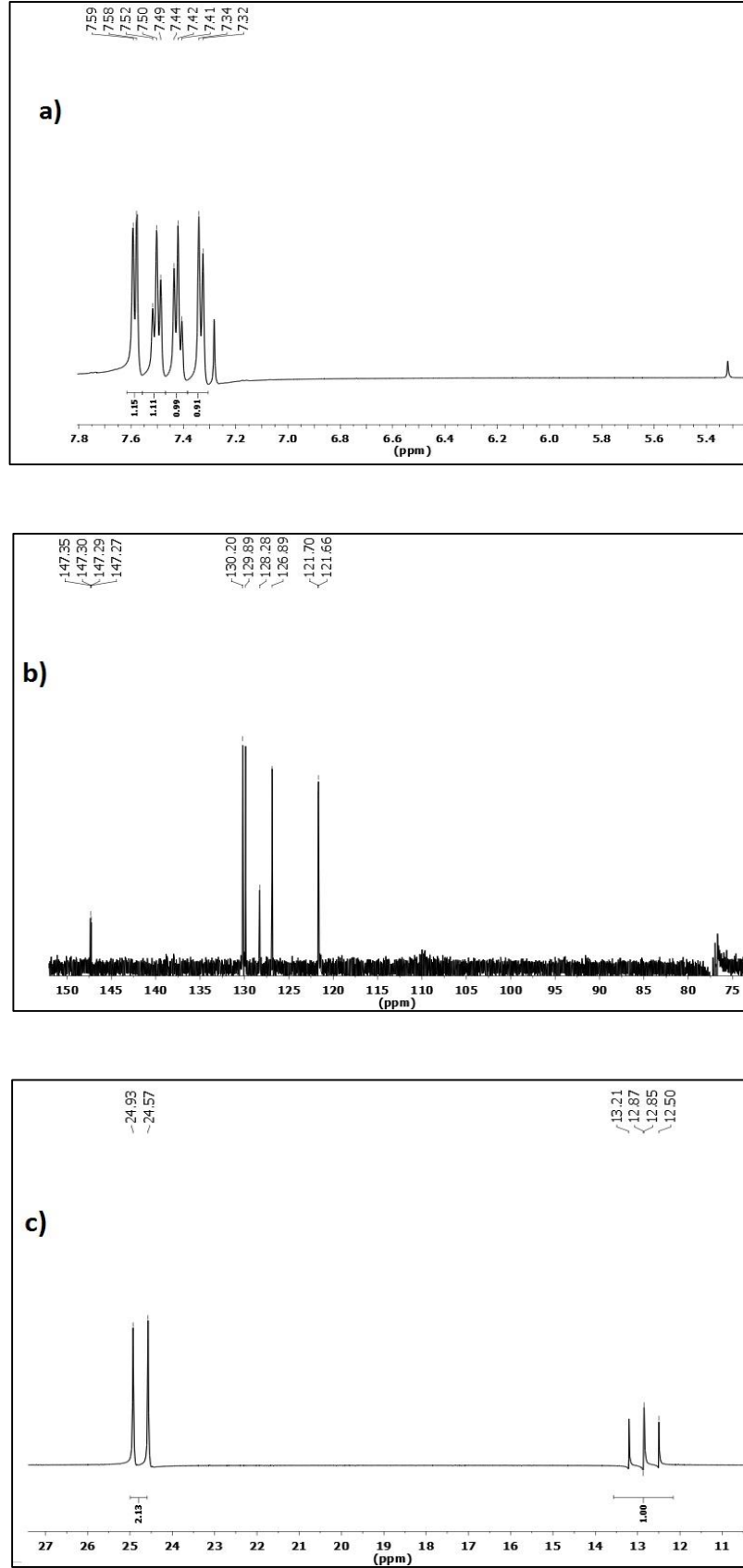


Şekil 7.3: Mono-spiro süstitüe halkalı fosfazen (2) bileşiğinin yapısı.

2 nolu bileşik dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki aromatik hidrojen atomları $\delta=7.59-7.32$ ppm'de gözlenmekte olup piklerdeki yarılmalar literatür ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.4 a).

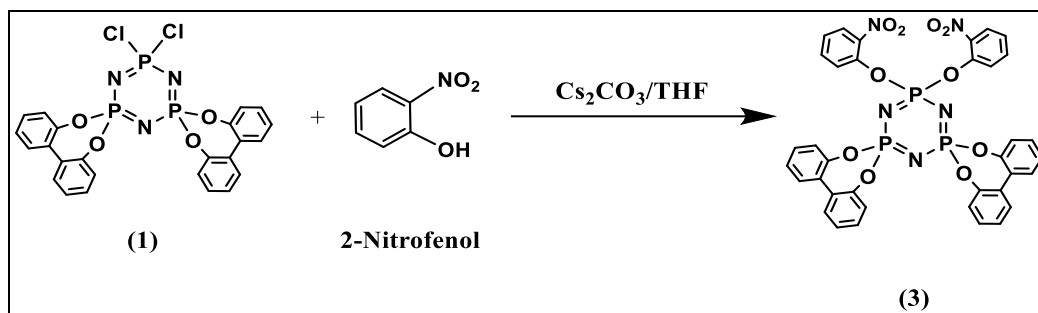
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki aromatik karbon atomları $\delta=121.68$ ppm'de dublet, 126.89, 128.28, 129.89, 130.20 ppm'de singlet ve oksijen atomuna bağlı olan karbon atomları $\delta=147.30$ ppm'de ise multiplet olarak gözlenmekte olup bu değerler literatür ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.4 b).

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=12.86$ ppm'de bifenil 2,2'- diol bileşiğinin substitüe edildiği tek fosfor atomuna ait üçlü pik, $\delta=24.75$ ppm'de süstitüsyona uğramadan kalan iki fosfor atomuna ait ikili pik görülmekte olup (A_2B spin sistemi, $J_{AB}= 71.3$ Hz) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 7.4 c).



Şekil 7.4: Mono-spiro sübstitüe halkalı fosfazen (2) bileşiğinin a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR spektrumları.

7.3. Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) Yapı Analizi



Şekil 7.5: Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3) Bileşiğinin Yapısı.

3 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki $-\text{NO}_2$ grubuna komşu metilen protonları $\delta=8.08$ ppm'de, bileşikteki diğer aromatik hidrojen atomları $\delta=7.81$ - 7.15 arasında gözlenmekte olup piklerdeki yarılmalar önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.6 a).

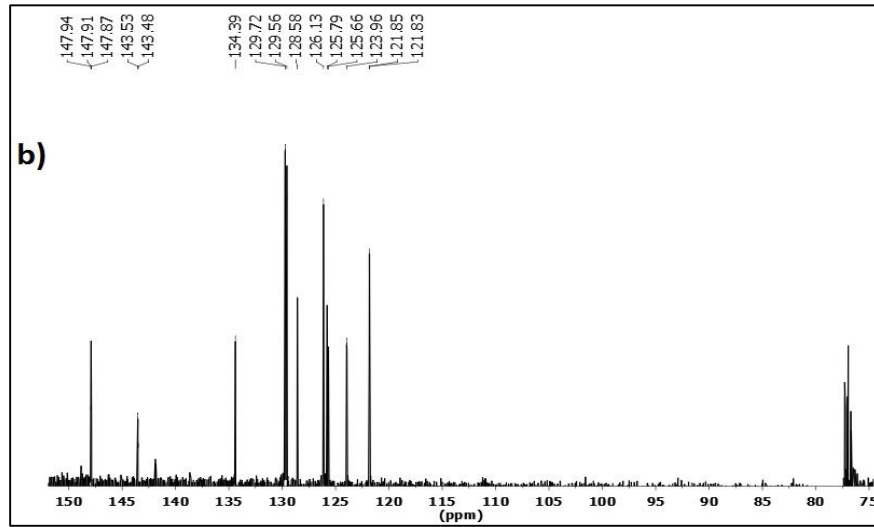
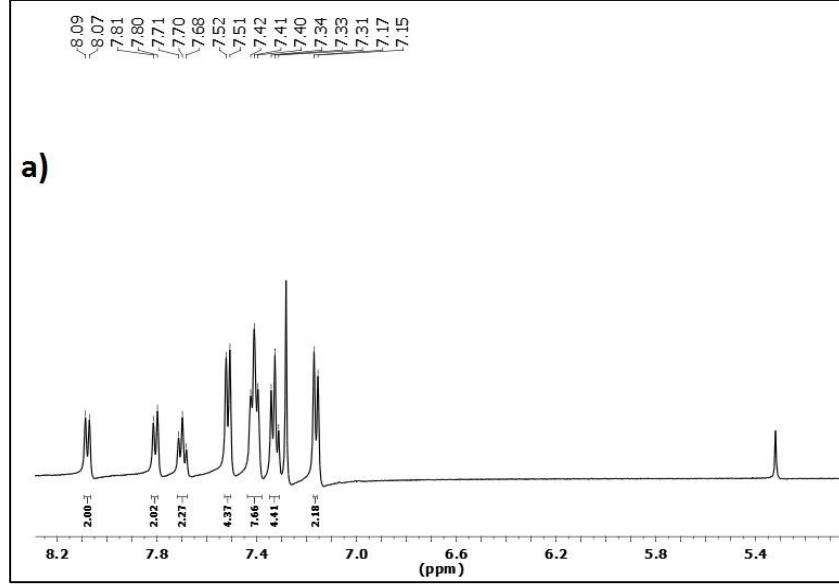
3 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki oksijen atomuna bağlı karbon atomları $\delta=147.90$ ppm'de multiplet, $-\text{NO}_2$ grubuna bağlı karbon atomları $\delta=143.50$ ppm'de dublet, diğer karbon atomları ise $\delta=134.39$ - 121.84 ppm'de singlet gözlenmekte olup bu değerler bileşik ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.6 b).

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=10.88$ ppm'de 2-nitrofenol bileşiğinin substitüe edildiği tek fosfor atomuna ait üçlü pik, $\delta=24.57$ ppm'de ise bifenil 2,2'- diol bileşiğinin bağlı olduğu iki fosfor atomuna ait ikili pik görülmekte olup (A_2M spin sistemi, $J_{AM}=94.8$ Hz) bileşiğin yapısı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.6 c).

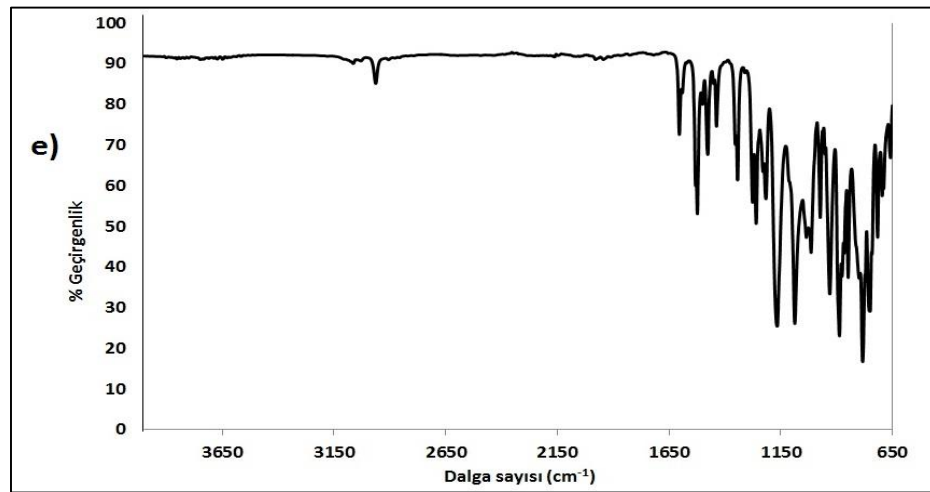
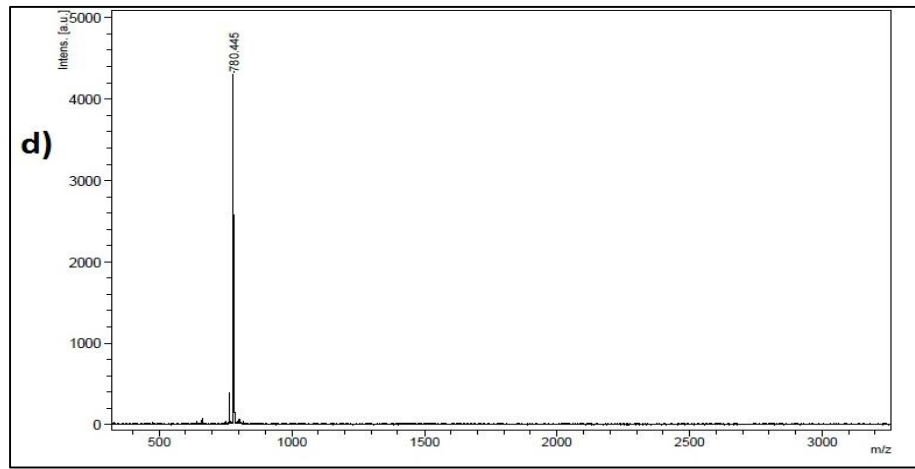
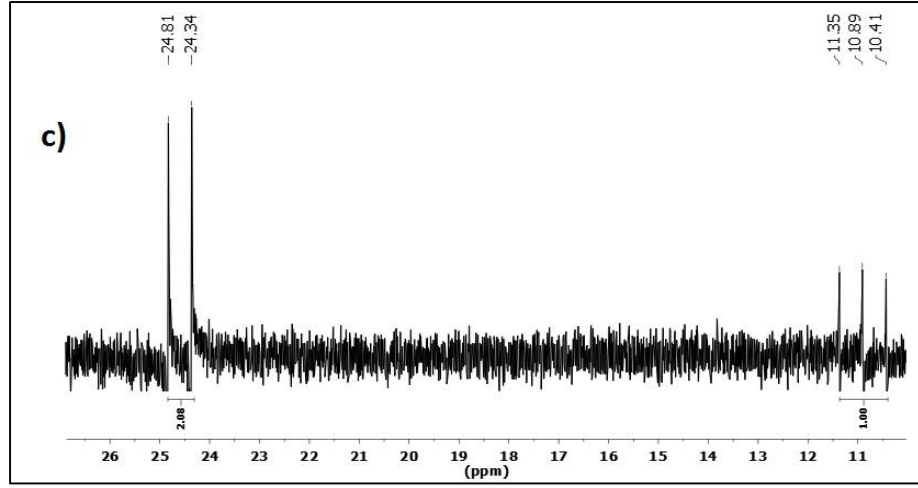
3 nolu bileşiğin dithranol matrisi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(M+H)]$ 780.445 m/z beklenen (779.52) değer ile uyum içerisinde (Şekil 7.6 d).

3 nolu bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda aromatik C-H ve C=C titreşimlerinin, sırasıyla $\nu=3063.29$ - 2963.38 cm^{-1} , $\nu=2070.88$ - 1823.03 cm^{-1} ; N-O titreşimlerinin 1523.05 - 1342.92 cm^{-1} ve P=N titreşimlerinin ise $\nu=1166$ cm^{-1} deki pikler olduğu düşünülmektedir.

Spektrumda gözlenen titreşimler, reaktifin, (1) nolu bileşik üzerindeki –Cl atomları ile tamamen yer değiştirdiğini desteklemektedir (Şekil 7.6 e).

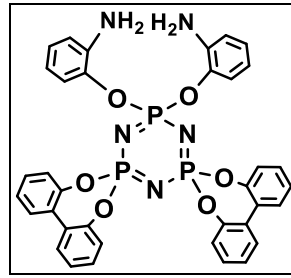


Şekil 7.6: Bis (2-nitrofenoksi)fosfazen (3) bileşiğinin a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR, d) MALDI-MS, e) FT-IR spektrumları.



Şekil 7.6: Devam

7.4. Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazenin (4) Yapı Analizi



Şekil 7.7: Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen (4) Bileşiğinin Yapısı.

4 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki $-\text{NH}_2$ grubunu bağlı olduğu aromatik protonlar $\delta=7.07$ ppm’de, bileşikteki diğer aromatik hidrojen atomları $\delta=6.77-7.53$ arasında gözlenmekte olup $-\text{NH}_2$ grubuna ait protonların aromatik bölgede rezonansa geldiği düşünülmekte olup bireysel atama yapılamamıştır (Şekil 7.8 a).

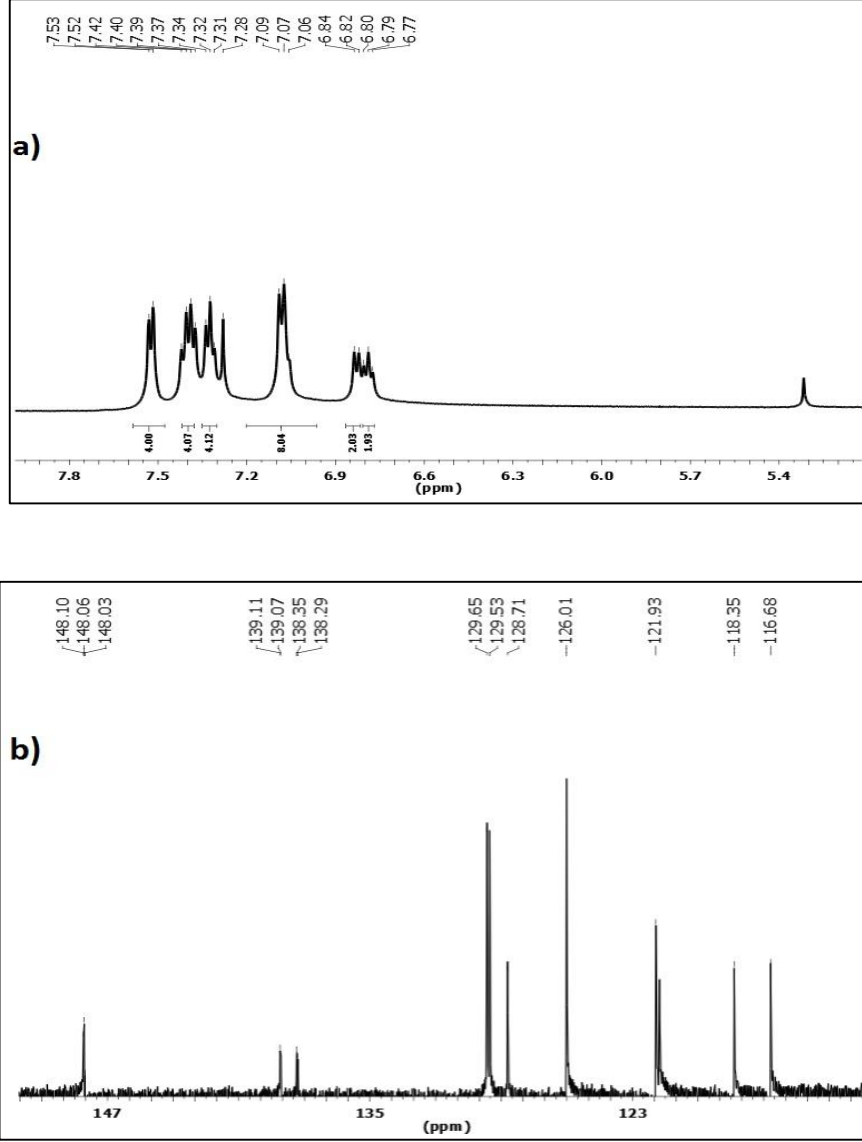
4 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki bifenil 2,2'-diol kısmının oksijen atomuna bağlı karbon atomları $\delta=148.03$ ppm'de multiplet, 2-aminofenol kısmında oksijenin bağlı olduğu karbon atomu $\delta=139.09$ ppm'de dublet, $-\text{NH}_2$ grubunun bağlı bulunduğu karbon atomları $\delta=138.32$ ppm'de dublet, diğer aromatik karbon atomları ise $\delta=129.65$ - 116.68 ppm'de singlet gözlenmekte olup bu değerler bileşik ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.8 b).

Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=11.70$ ppm'de indirgeme sonucu elde edilen amin kısmının bağlı olduğu tek fosfor atomuna ait üçlü pik, $\delta=25.39$ ppm'de ise bifenil 2,2'- diol bileşiğinin bağlı olduğu iki fosfor atomuna ait ikili pik görülmekte olup (A_2M spin sistemi, $J_{AM}=90.4$ Hz) bileşiğin yapısı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.8 c).

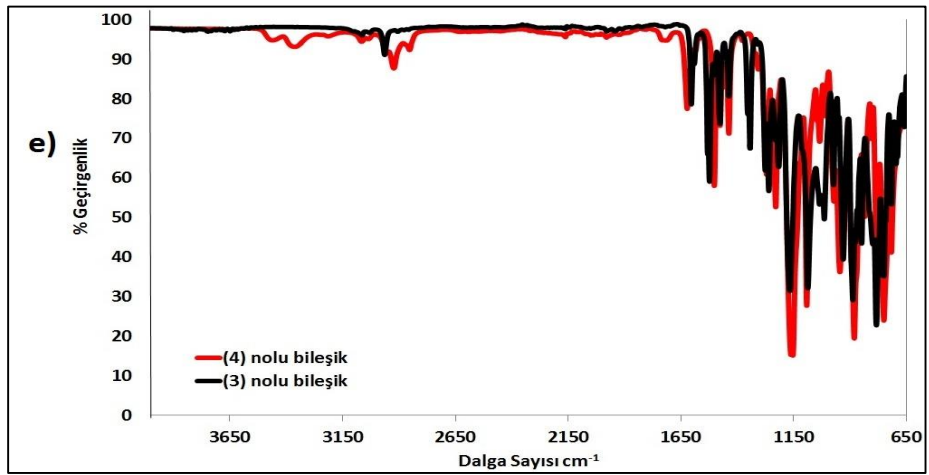
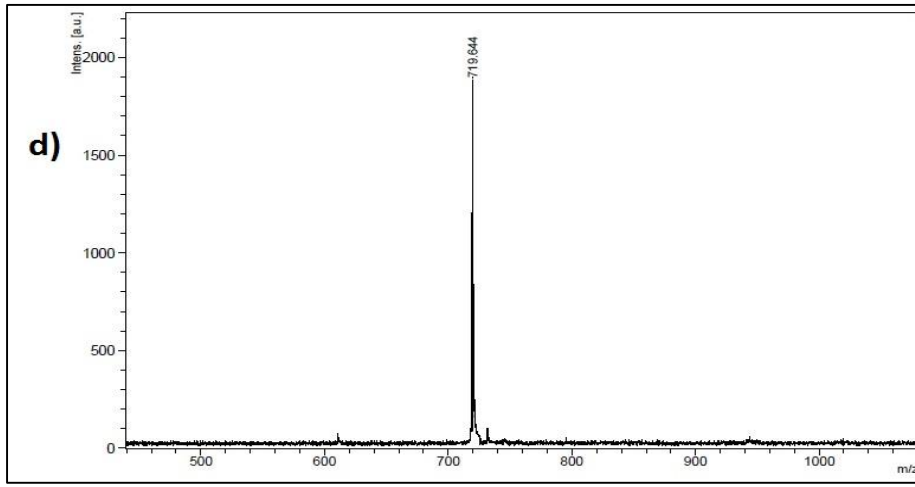
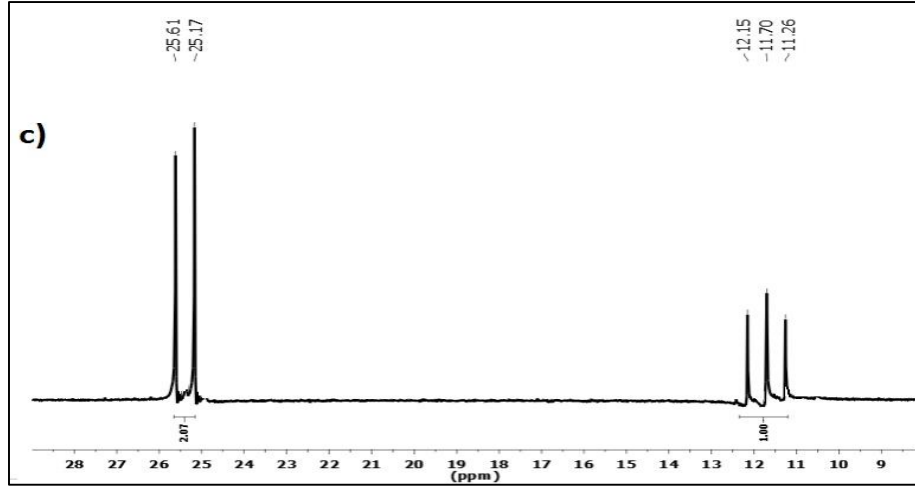
4 nolu bileşiğin dithranol matriksi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki [(M+)] 719.64 m/z beklenen (719.57) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.8 d).

4 nolu bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda aromatik C-H ve C=C titreşimlerinin sırasıyla, $\nu=2921\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, $2100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$; C-N titreşiminin 1269 cm^{-1} , primer aminlerin N-H gerilmesinin $\nu=3362$ ve 3453 cm^{-1} ; primer aminlerin N-H eğilmesinin $\nu=1620\text{ cm}^{-1}$ ve P=N titreşimin ise $\nu=1166\text{ cm}^{-1}$ de çıktığı düşünülmektedir. Beklendiği gibi 3 nolu bileşikte gözlenen -NO_2 gruplarına ait

titreşimlerin yok olduğu (Şekil 7.8 e, siyah renkte) ve primer amin gruplarının titreşimlerinin olduğu gözlenmektedir (Şekil 7.8 e, kırmızı renkte). Spektrumda gözlenen titreşimler, 3 nolu bileşikteki $-\text{NO}_2$ gruplarının tamamen $-\text{NH}_2$ grubuna indirgendiğini ve 4 nolu bileşiğin elde edildiğini desteklemektedir.

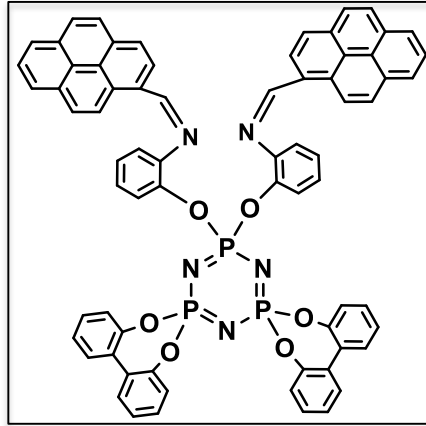


Şekil 7.8: Bis(2-aminofenoksi)fosfazen (4) bileşiğinin a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR, d) MALDI-MS, e) (3 ve 4) bileşiğinin FT-IR spektrumları.



Şekil 7.8: Devam

7.5. Bis-spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevinin (5) Yapı Analizi



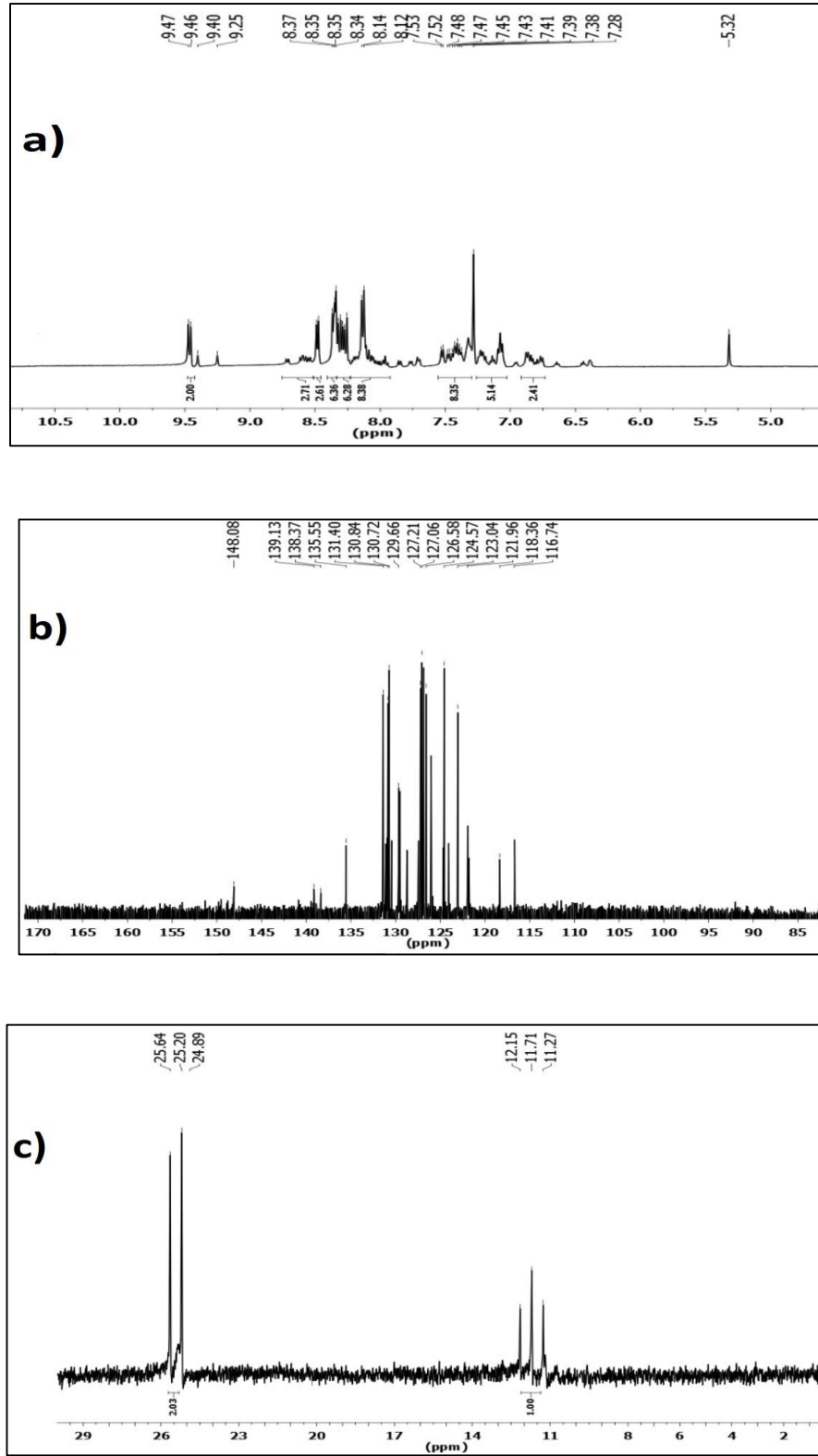
Şekil 7.9: Bis-spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevinin (5) yapısı.

5 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağı oluşturarak karbona bağlı protonlar $\delta=9.46$ ppm'de, bileşikteki diğer aromatik hidrojen atomları $\delta=7.28-8.37$ arasında gözlenmekte olup integral değerleri bileşik ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.10 a).

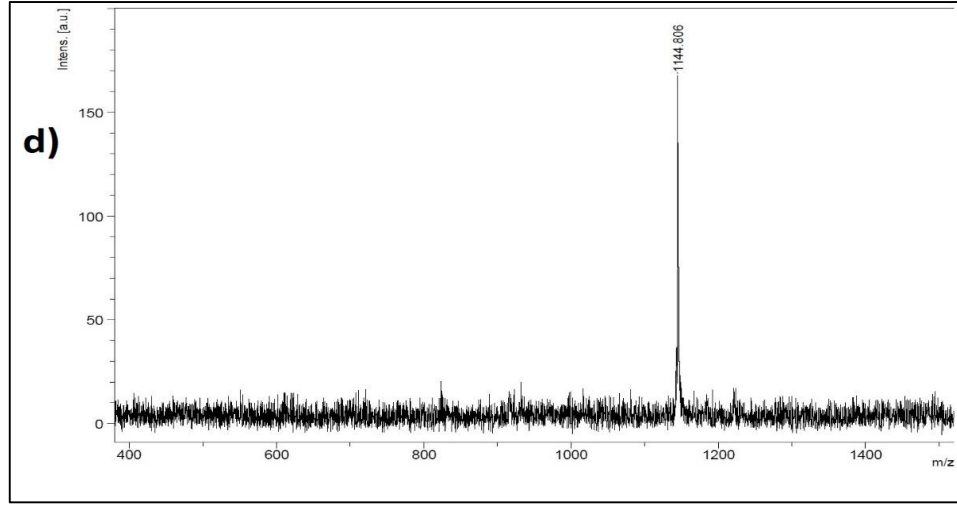
Bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağı oluşturarak karbonlar $\delta=148.08$ ppm'de dublet, bifenil 2,2'-diol oksijenlerine bağlı karbonlar $\delta=139.13$ ppm'de, fenol kısmında oksijene ve azota bağlı karbonlar sırasıyla $\delta=138.37$ ve $\delta=135.55$ ppm'de, diğer aromatik karbon atomları ise $\delta=130.99-116.74$ ppm'de singlet gözlenmekte olup bu değerler bileşik ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.10 b).

5 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=11.71$ ppm'de oluşan imin kısımlarının bağlı olduğu tek fosfor atomuna ait üçlü pik, $\delta=25.24$ ppm'de ise bifenil 2,2'- diol bileşiğinin bağlı olduğu iki fosfor atomuna ait ikili pik görülmekte olup (A_2M spin sistemi, $J_{AM}=89.9$ Hz) bileşiğin yapısı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.10 c).

Bileşiğin dithranol matriksi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(M+)]$ 1144.868 m/z beklenen (1144.07) değer ile uyum içerisinde (Şekil 7.10 d).

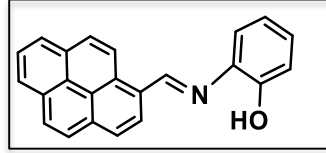


Şekil 7.10: Bis-spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (5) a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR, d) MALDI-MS spektrumları.



Şekil 7.10: Devam.

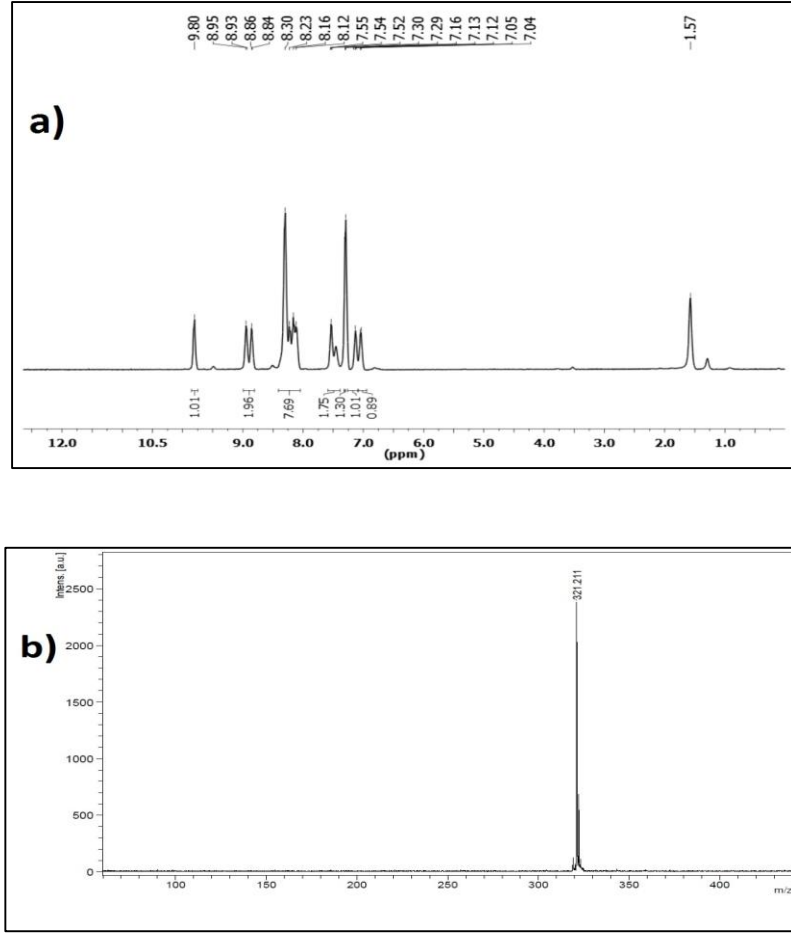
7.6. İmin Türevi bileşiğin (6) Yapı Analizi



Şekil 7.11: İmin Türevi bileşiğin (6) yapısı.

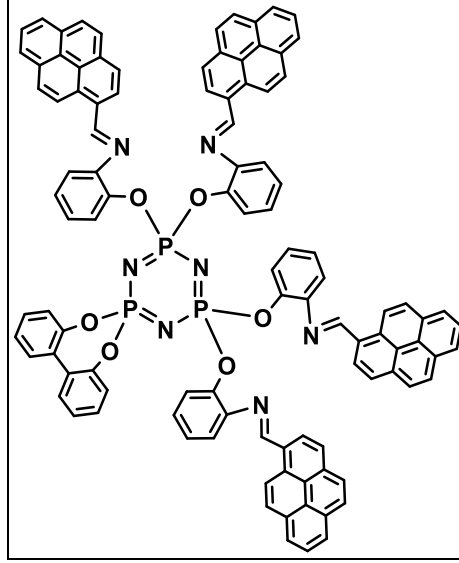
6 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki oksijene bağlı bulunan protonlar $\delta=9.80$ ppm'de singlet, piren kısmına ait aromatik protonlar $\delta=8.95$ - 8.12 ppm arasında, fenol kısmına ait aromatik protonlar ise $\delta=7.55$ - 7.04 ppm arasında gözlenmekte olup önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.12 a).

6 nolu bileşiğin dithranol matrisi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}^+)]$ 321.211 m/z beklenen (321.38) değer ile uyum içerisinde (Şekil 7.12 b).



Şekil 7.12: İmin Türevi (6) bileşiğin a) ^1H NMR b) MALDI-MS spektrumları.

7.7. Mono-spiro Halkalı Fosfazenin Piren Türevi (7) Yapı Analizi



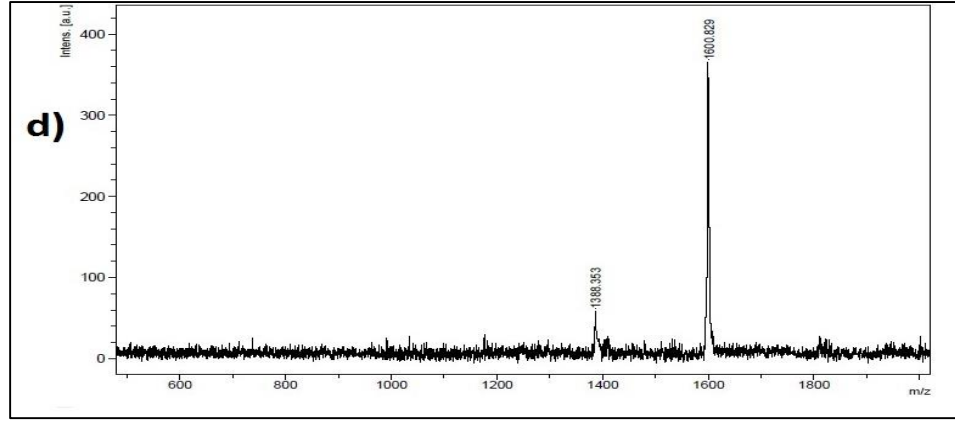
Şekil 7.13: Mono-spiro Halkalı Fosfazen Piren Türevi bileşiğin (7) yapısı.

7 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağınyı oluşturan karbona bağlı protonlar $\delta=9.46$ ppm'de, bileşikteki piren kısmına ait aromatik protonlar $\delta=8.50$ - 8.13 ppm arasında, diğer aromatik protonlar ise $\delta=7.50$ - 6.66 ppm arasında gözlenmekte olup önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.14 a).

7 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağınyı oluşturan karbonlar $\delta=140.24$ ppm'de dublet, oksijen atomlarına bağlı karbonlar $\delta=139.10$ ve 136.19 ppm'de, azot atomuna bağlı karbon atomları $\delta=135.59$ ppm'de ve diğer aromatik karbon atomları ise $\delta=131.43$ - 119.68 ppm'de rezonansa geldiği düşünülmektedir (Şekil 7.14 b).

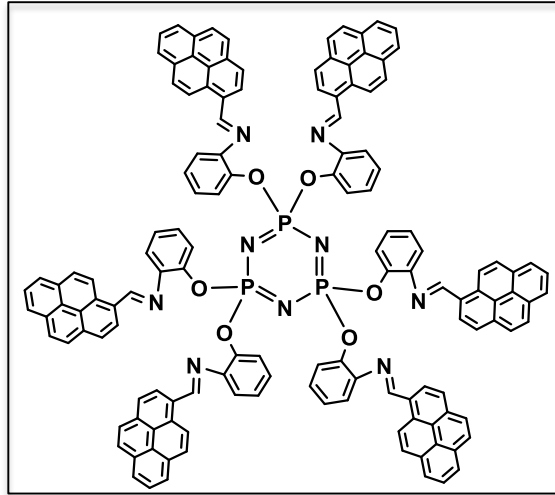
7 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=11.50$ ppm'de bileşik 6'nın bağlı olduğu iki fosfor atomuna ait ikili pik, $\delta=25.02$ ppm'de ise bifenil 2,2'- diol bileşiğinin bağlı olduğu tek fosfor atomuna ait üçlü pik görülmekte olup (A_2M spin sistemi, $J_{AM}=89.3$ Hz) bileşiğin yapısı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.14 c).

7 nolu bileşiğin dithranol matriksi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M^+]$ 1600.83 m/z beklenen (1600.42) değer ile uyum içerisinde (Şekil 7.14 d).



Şekil 7.14: Devam.

7.8. Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazenin (8) Yapı Analizi



Şekil 7.15: Hekza Süstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazen (8) bileşiğinin yapısı.

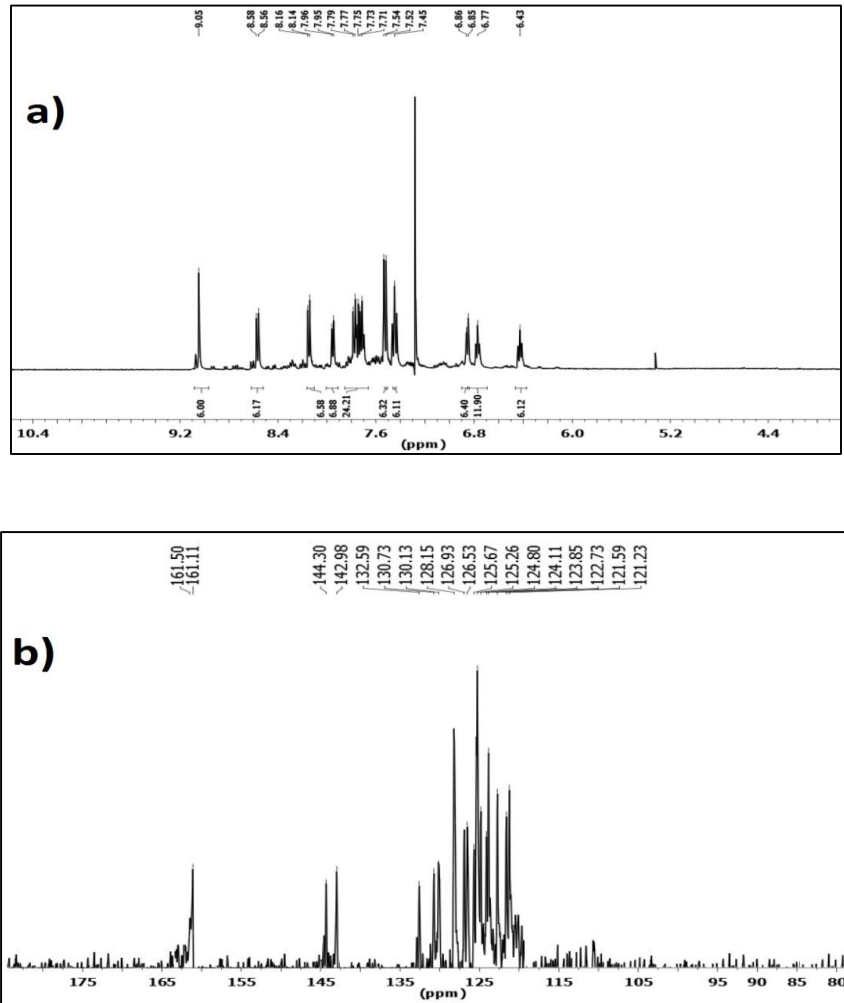
8 nolu bileşiğin, dış referans olarak tetrametilsilan kullanıldığı CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağınyı oluşturan karbona bağlı protonlar $\delta=9.05$ ppm’de, bileşikteki piren kısmına ait aromatik protonlar $\delta=8.58-7.45$ ppm arasında, diğer aromatik protonlar ise $\delta=6.43-6.86$ ppm arasında gözlenmekte olup önerilen yapı ile uygunluk göstermektedir (Şekil 7.16 a).

8 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda bileşikteki azometin bağınyı oluşturan karbonlar $\delta=161.30$ ppm’de dublet, oksijen atomlarına bağlı karbonlar $\delta=144.30$ ppm’de, azot atomuna bağlı karbon atomları $\delta=142.98$ ppm’de ve

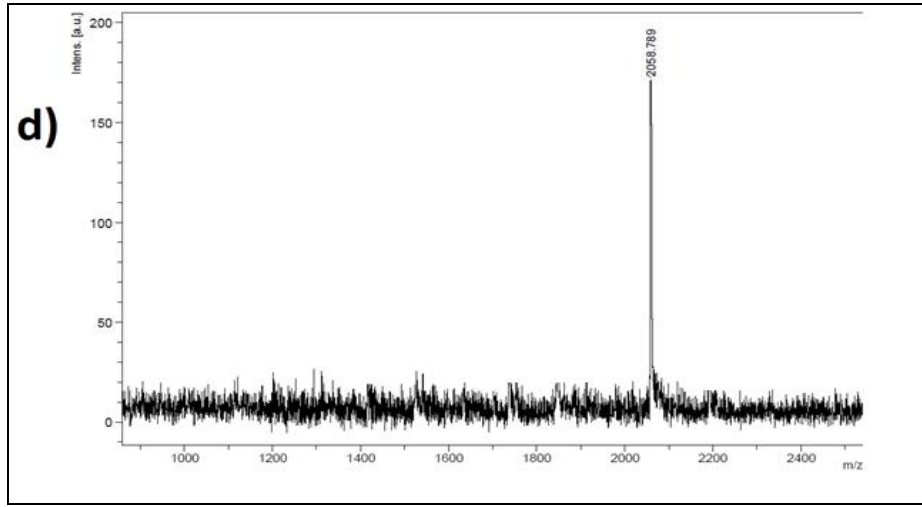
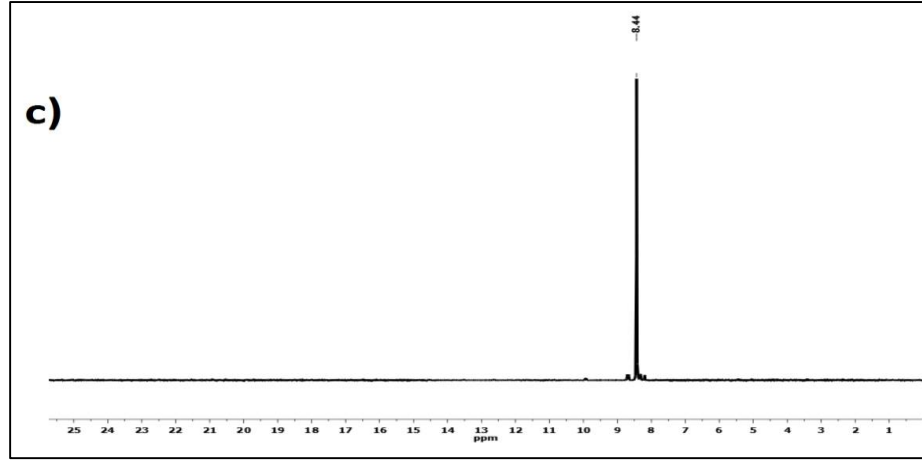
diğer aromatik karbon atomları ise $\delta=132.59\text{-}121.23$ ppm'de rezonansa geldiği düşünölmektedir (Şekil 7.16 b).

Bileşiğın CDCl_3 içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, fenoksi gruplarının sübstitüe olduğu fosfor atomlarının kimyasal çevresi eődeėer olup $[\text{NP}(\text{OAr})_2]_3$ $\delta=8.44$ ppm'de A_3 spin sisteminde beklendiği gibi tek pik olarak gözlenmektedir. Önerilen yapıya uygun olarak, bütün klorların yer deėiőtirdiėi görölmektedir (Şekil 7.16 c).

8 nolu bileşiğın dithranol matriksi içinde MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}+\text{H})^-]$ 2058.78 m/z beklenen (2057.17) değer ile uyum içerisindedir (Şekil 7.16 d).



Şekil 7.16: Hekza Sübstitüe Piren Türevi Halkalı Fosfazen (8) bileşiğının a) ^1H NMR b) ^{13}C NMR c) ^{31}P NMR, d) MALDI-MS spektrumları.



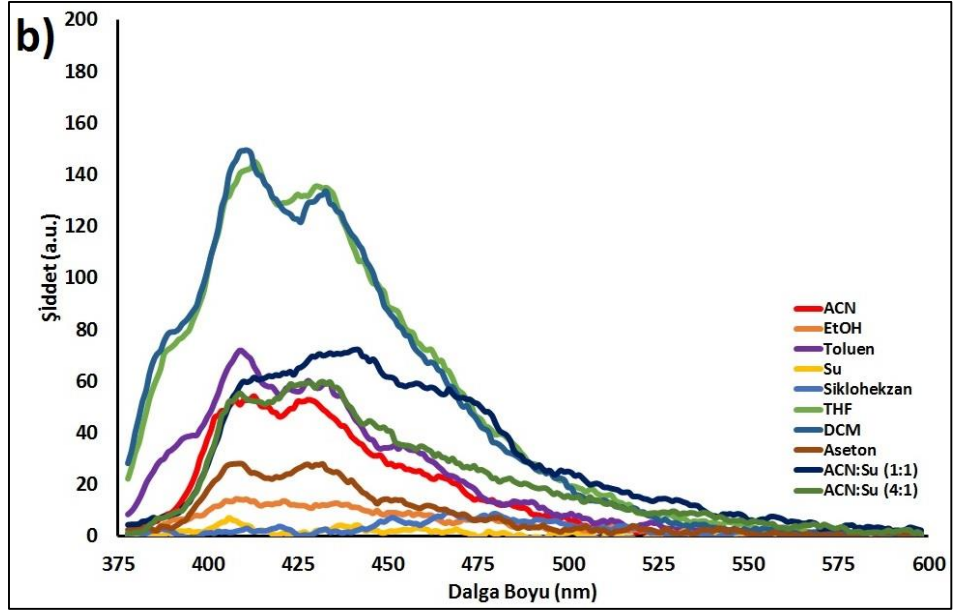
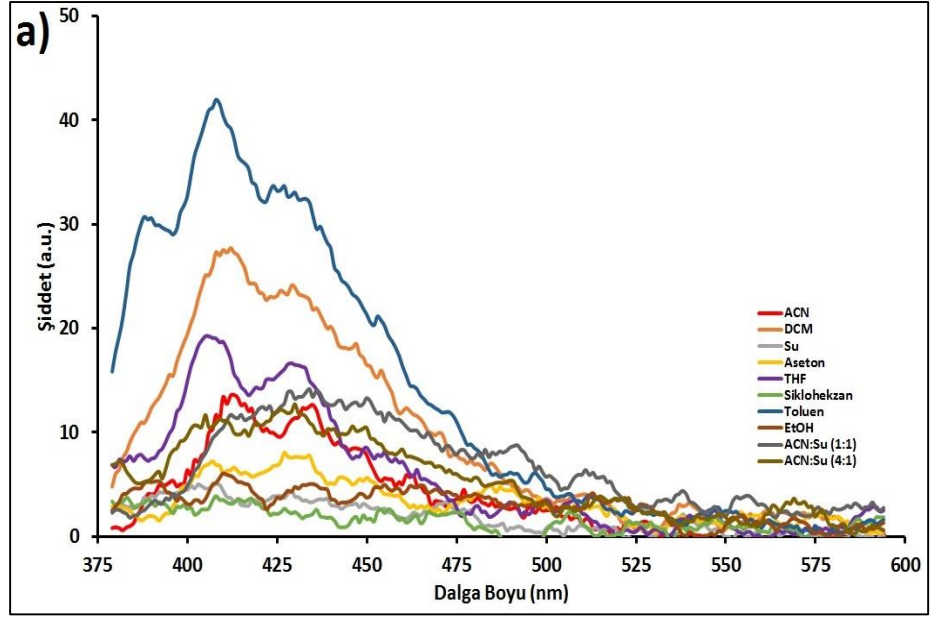
Şekil 7.16: Devam.

8. SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

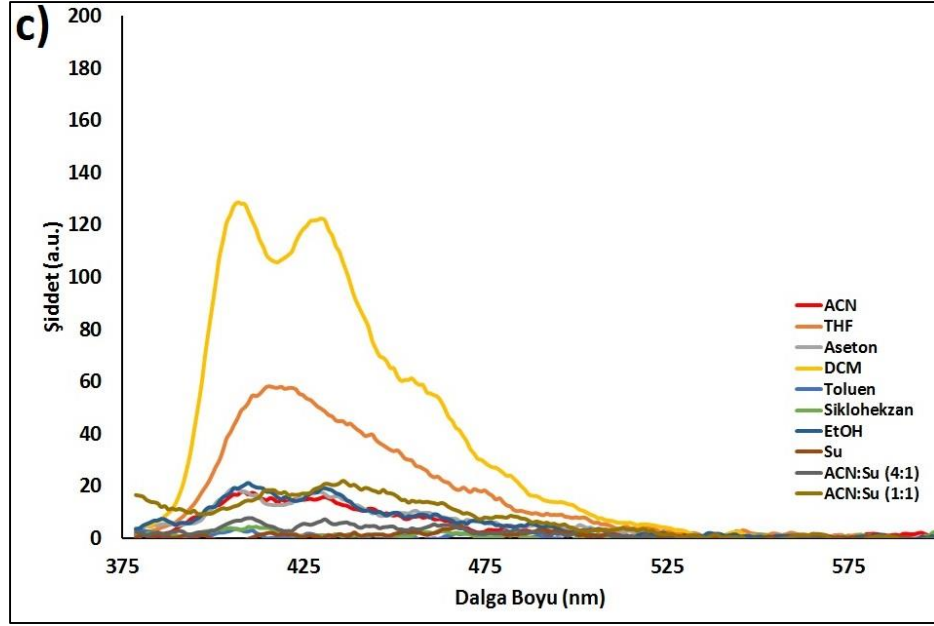
Sentezi gerçekleştirilen piren türevi halkalı fosfazen bileşiklerinin (5, 7 ve 8) fotofiziksel özelliklerini araştırmak için UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanıldı.

8.1. Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi ve Analitiksel Parametrelerin Optimizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin floresans sensör özelliklerinin incelenmesi için çözücü çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 1µM derişimindeki 5, 7 ve 8 bileşiklerinin diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF), su, aseton, sikloheksan, toluen, etanol (EtOH), asetonitril (ACN), asetonitril:su (1:1 ve 4:1) içinde emisyon spektrumları alınmıştır (Şekil 8.1 a-b-c). Şekil 8.1a-b-c'ye göre, bileşikler 388 nm, 407 nm ve 423 nm'de klasik piren monomer emisyon pikleri gözlenmiştir. Çözücü çalışmasından sonra suyla karışabilme özelliği olan, bileşiklerin zayıf monomer emisyon gösterdiği asetonitril çözücüsü seçilmiştir ve çalışmaların tamamı bu çözücü içinde gerçekleştirilmiştir.

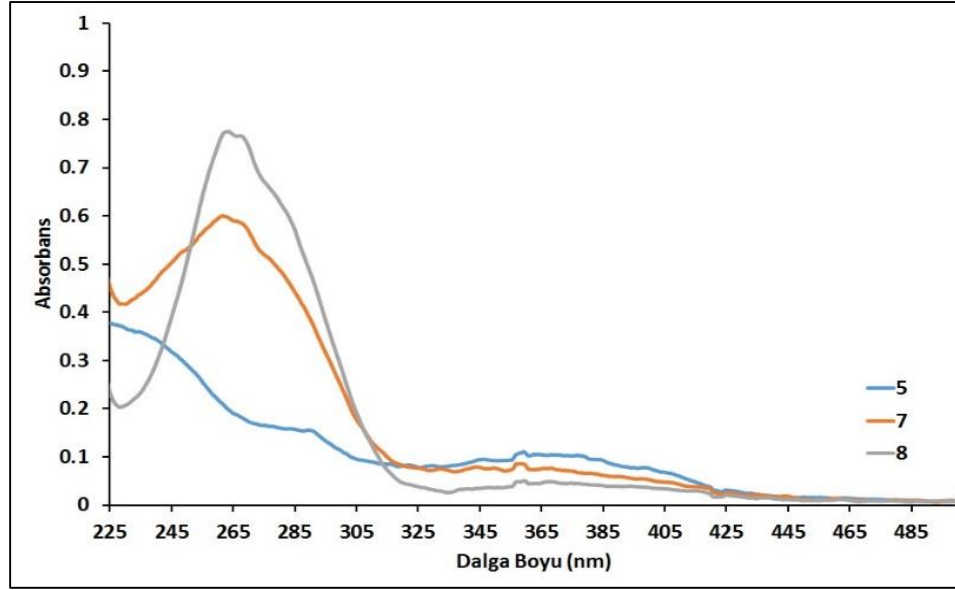


Şekil 8.1: Farklı çözücüler içinde 1 μ M a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8 'nin floresans spektrumları (uyarma dalga boyu: 365 nm).



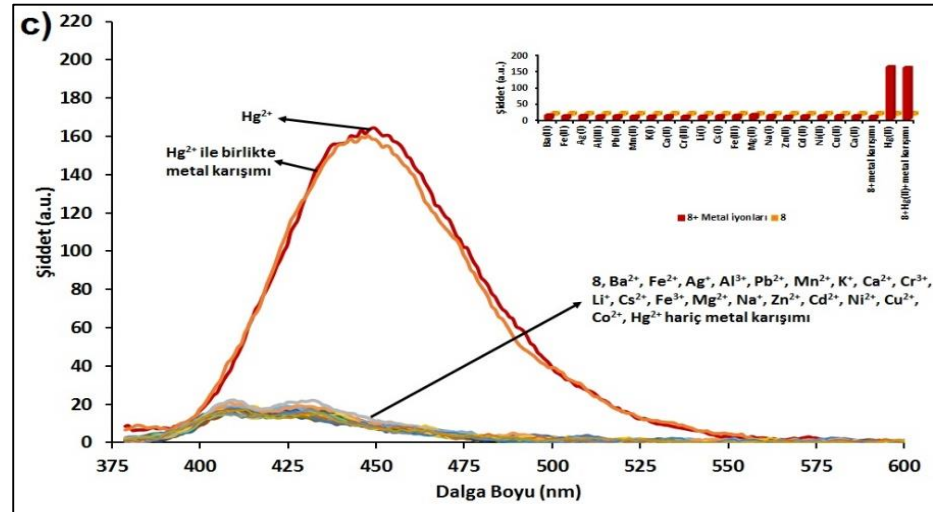
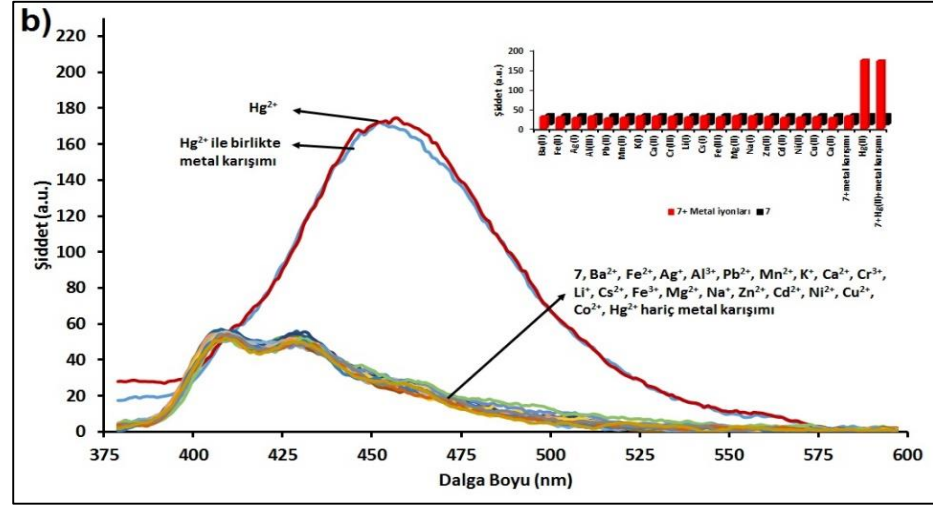
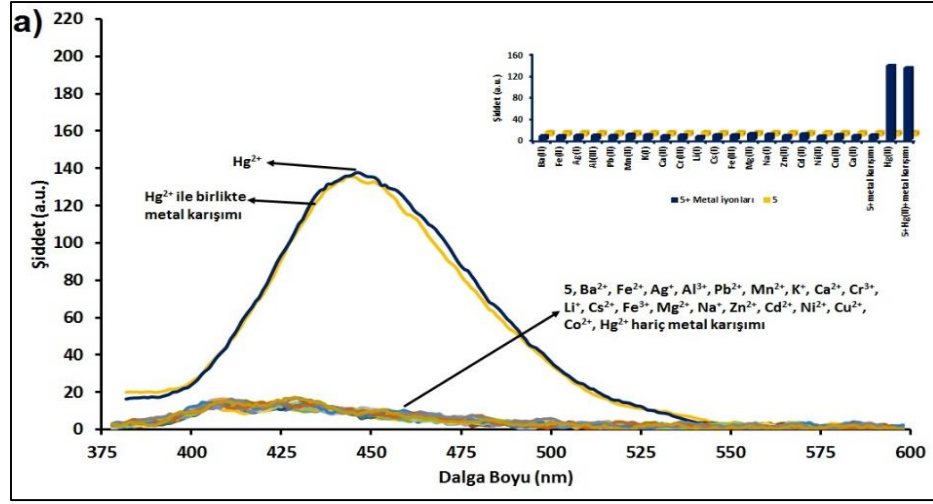
Şekil 8.1: Devam.

Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde piren süstitüe halkalı fosfazen bileşiklerinin absorpsiyon grafiklerinin klasik piren absorpsiyon piklerine sahip olduğu, bu durum literatürde sözü edilen fosfazen bileşiklerin çekirdek olarak kullanıldığında bağlı olan grupların özelliklerini değıştirmediği ve fosfazenlerin bağlanan yan grupların optik özelliklerini göstereceği ile uygunluk göstermektedir. Böylece fosfazen bileşikleri platform olarak kullanılıp istenilen özellikte bileşiklerin sentezlemesine olanak sağlamaktadır (Şekil 8.2).



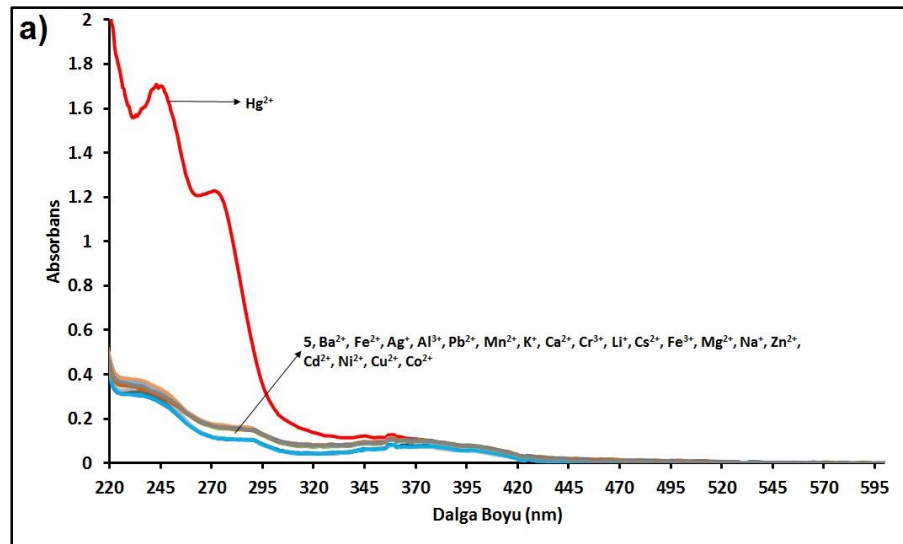
Şekil 8.2: 1 μ M bileşik 5, bileşik 7 ve bileşik 8'in asetonitril içindeki elektronik spektrumu.

Hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) cıva (II) iyonuna karşı seçicilikleri analiz matrisinde bulunabilecek ve girişim yapabilecek metal iyonlarına karşı (Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Li^+ , Cs^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 8.3 a-b-c). Bunun için asetonitril içindeki 1 μ M bileşik 5, 7 ve 8'e sırasıyla 50 μ M, 25 μ M ve 20 μ M metal iyonlarından eklenmiş ve bileşiklerin floresans sinyallerindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 8.3 a-b-c). Şekil 8.3 a-b-c'ye göre hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) Piren gruplarından ötürü göstermiş olduğu zayıf monomer emisyon sinyalleri Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Li^+ , Cs^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Hg^{2+} içermeyen metal iyonlarının karışımları eklendiğinde herhangi bir değişim gözlenmezken, Hg^{2+} ve Hg^{2+} içeren metal iyonlarının karışımı eklendiğinde ise bileşikler ~ 450 nm'de kuvvetli ekzimer emisyon göstermiştir.

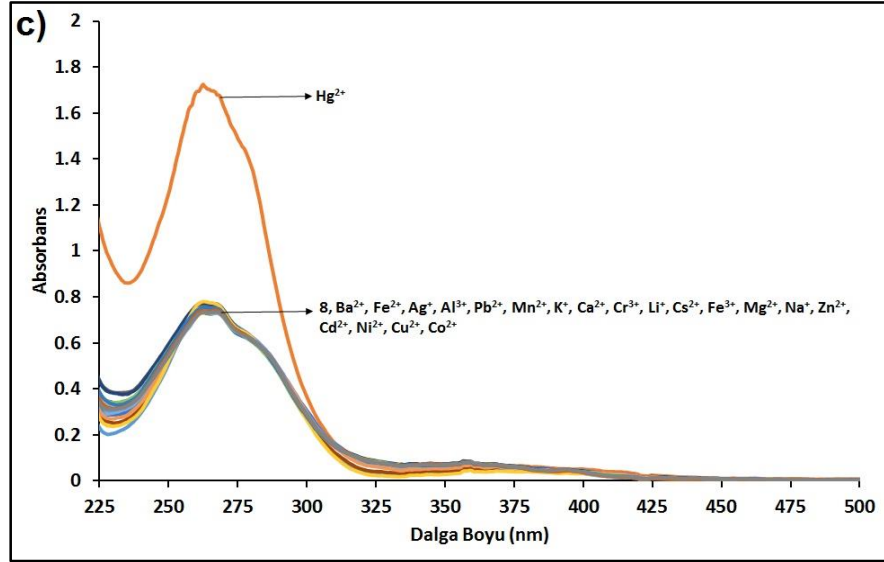
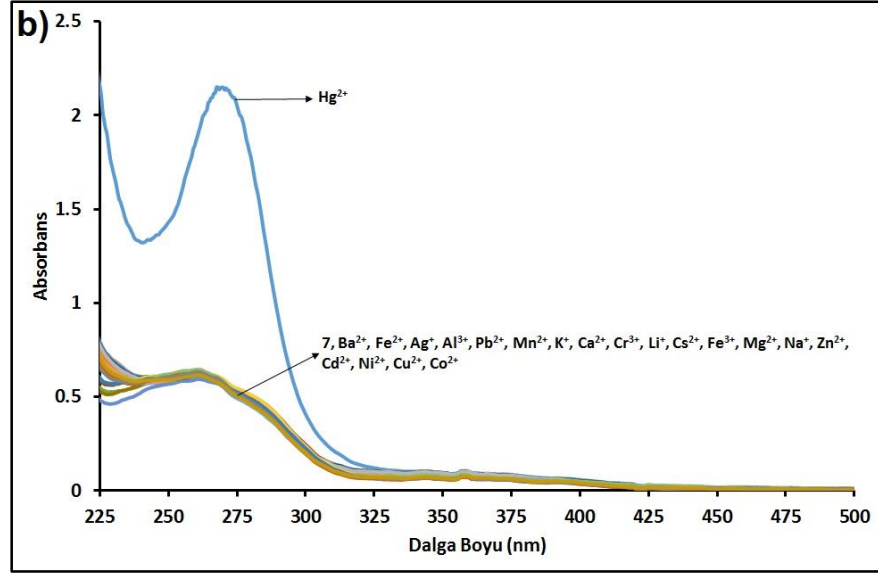


Şekil 8.3: Asetonitril içinde 1.0 μM a) bileşik 5 b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in değişik metal iyonları varlığında (sırasıyla 50 μM , 25 μM ve 20 μM) floresans sinyalleri.

Asetonitril içinde hedef bileşiklerin metal iyon seçicilikleri uyarılma dalga boyu; 365nm'dir. Hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) Cıva(II) iyonuna karşı seçici floresans sinyal değişimi gösterdiği anlaşıldıktan sonra, hedef bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon sinyalindeki değişimleri gözlenmiştir. Hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) cıva(II) iyonuna karşı seçicilikleri diğer metal iyonlarına karşı (Ba^{2+} , Fe^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Li^+ , Cs^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) incelenmiştir. Bunun için asetonitril içindeki 1 μM bileşik 5, 7 ve 8'e sırasıyla 20 μM , 10 μM ve 7 μM metal iyonlarından eklenmiş ve bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon sinyallerindeki değişimler Şekil 8.4 a-b-c gösterilmiştir. Bu sonuçlar açık bir şekilde gözlenmiştir ki, girişim yapabilecek olan türlerin arasında cıva (II) iyonu hariç diğer türlerin floresans sinyaline önemli bir etkisi yoktur ve hedef bileşikler (5, 7 ve 8) girişim yapabilecek türlerin varlığında dahi seçici floresans sensör özelliği göstermektedir.



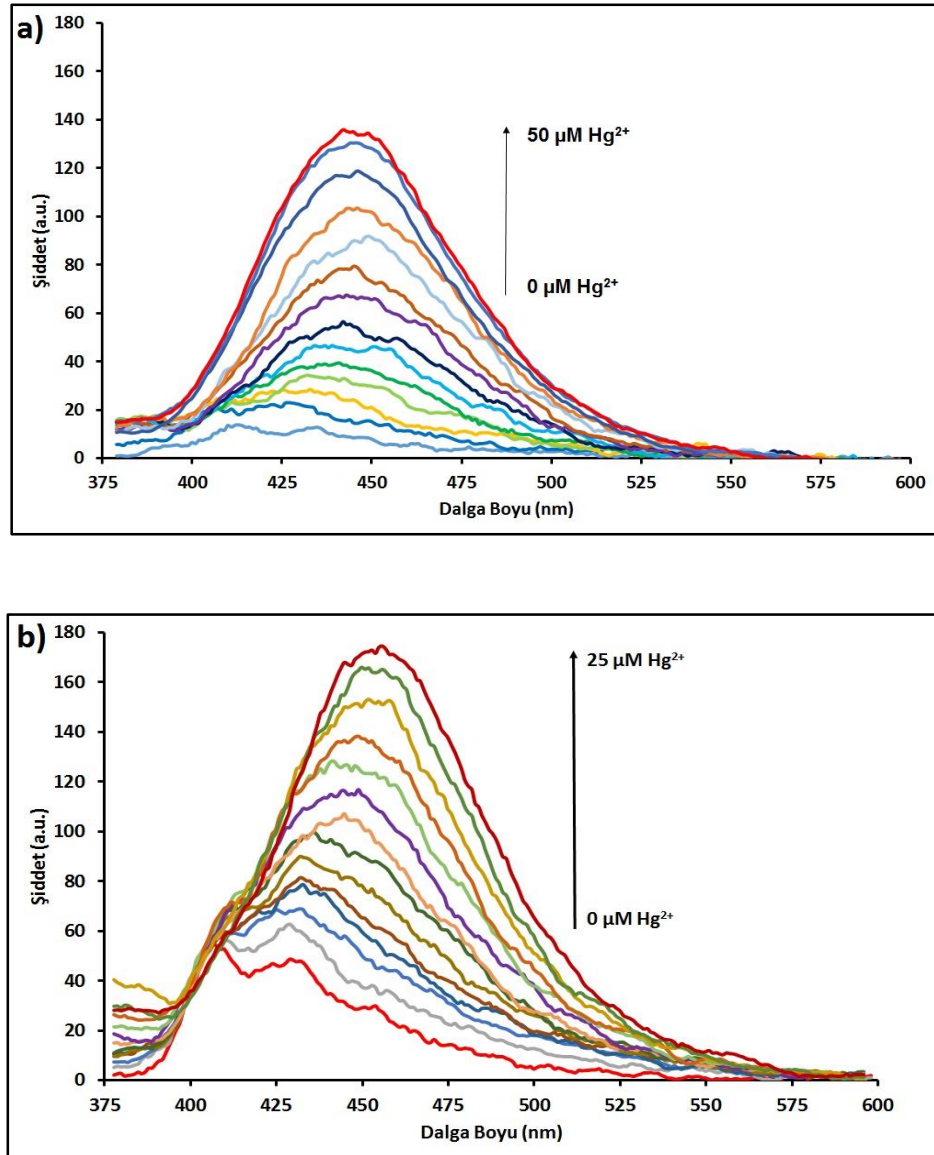
Şekil 8.4: Asetonitril içinde 1.0 μM a) bileşik 5 b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in değişik metal iyonları varlığında (sırasıyla 20 μM , 10 μM ve 7 μM) absorpsiyon spektrumları.



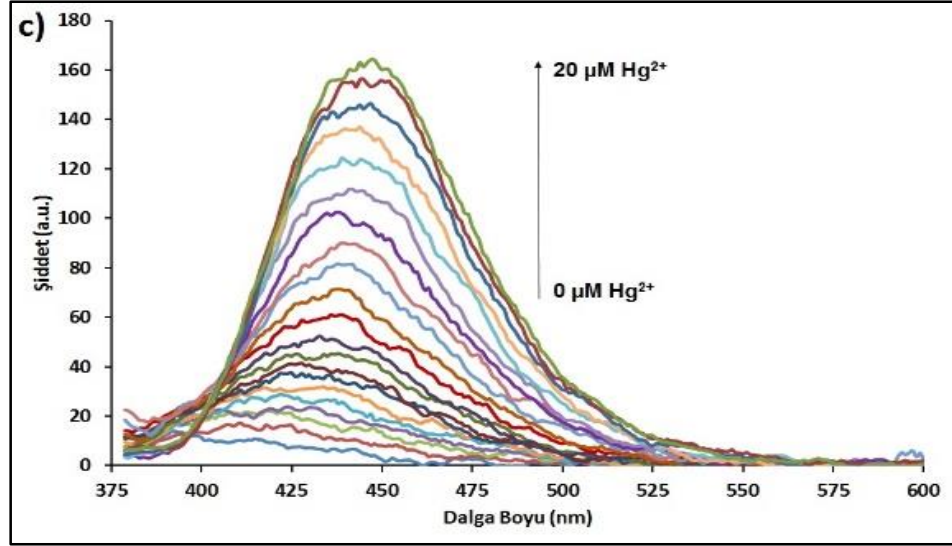
Şekil 8.4:Devam.

5, 7 ve 8 bileşiklerinin cıva (II) iyonları ile bağlanma mekanizmalarını hakkında daha açık bilgiler elde edebilmek için, hedef bileşiklere artan derişimlerde cıva (II) iyonu ekleyerek floresans titrasyon ve UV-Vis titrasyon çalışmaları yapılmış, sinyallerindeki değişim profilleri incelenmiştir (Şekil 8.5 a-b-c). Floresans titrasyon çalışması için hedef bileşiklere (5, 7 ve 8), son derişimleri sırasıyla 50 μ M, 25 μ M ve 20 μ M olacak şekilde kademeli olarak cıva (II) iyonu eklenmiştir. Floresans titrasyon çalışmasında, hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) piren bölgelerinden kaynaklanan zayıf monomer emisyon sinyallerinin, artan cıva (II) iyonu konsantrasyonuyla kademeli

olarak yok olarak ekzimer emisyonu dönüşüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi, hedef bileşiklere (5, 7 ve 8) metal iyonu ile koordine olmadığı zaman mor ötesi bölgede monomer emisyon yapan piren türlerinin ortamdaki cıva (II) iyonu koordinasyonu ile iki piren türünün yüz yüze yeterince yaklaşması sonucu görünür bölgede ekzimer emisyon oluşmasıdır [26,27]. Böylece hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8), piren kısmından göstermiş olduğu monomer ve ekzimer emisyon özelliğinden yararlanılarak cıva (II) iyonuna karşı hassas ve seçici “çıplak gözle görünebilme” özelliği gösteren floresans sensör sistemleri olarak kullanılabilirliği görülmüştür (Şekil 8.5 a-b-c).

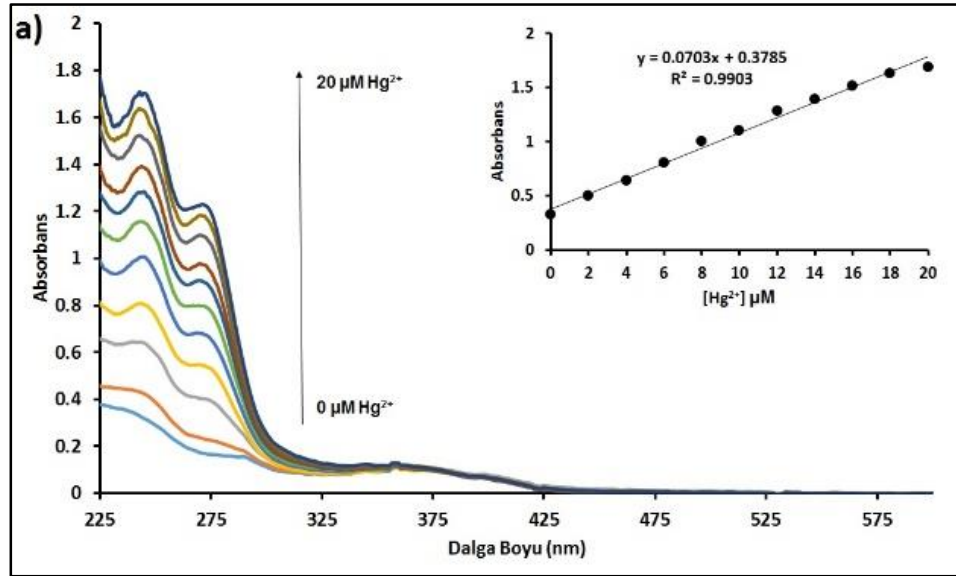


Şekil 8.5: Asetonitril içinde (1 μM) a) bileşik 5 ve b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'nin artan cıva (II) iyonu derişimine karşı floresans sinyal değışimlerinin incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm).

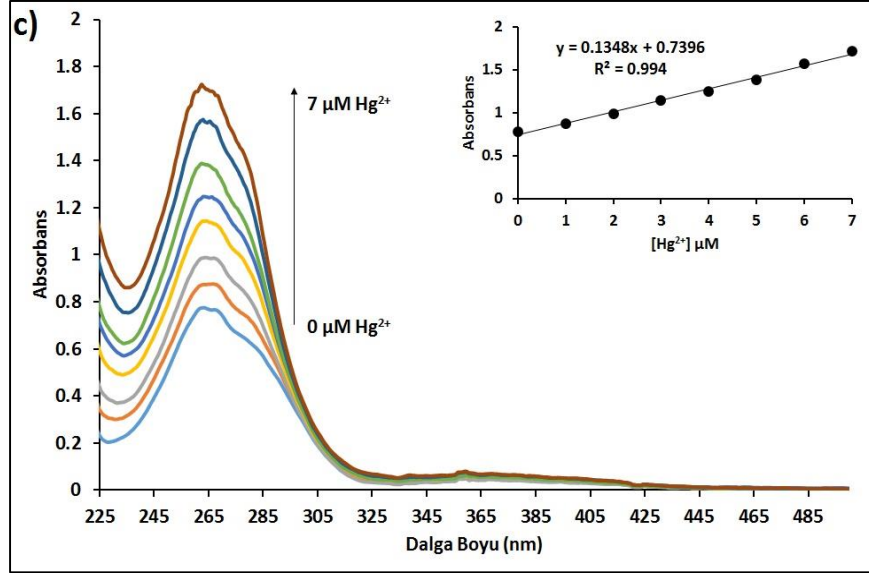
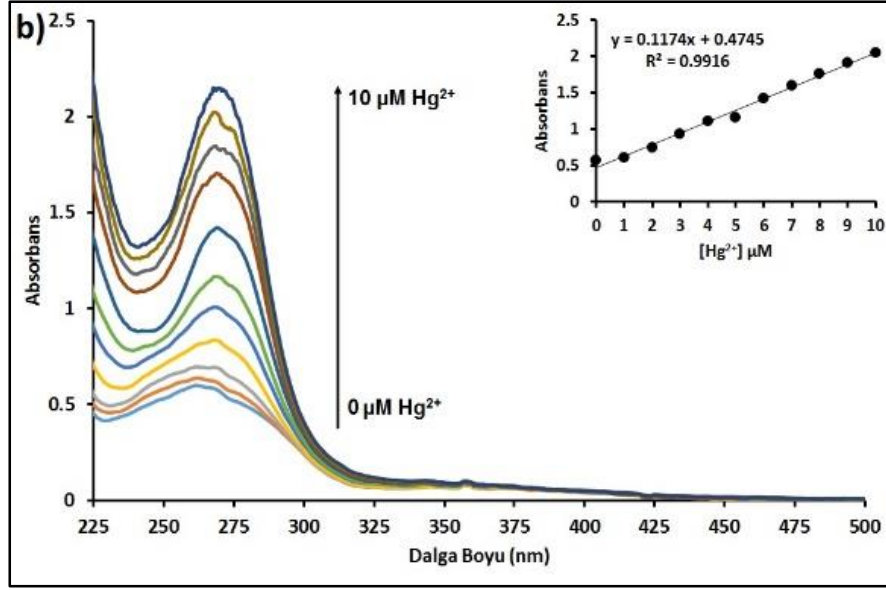


Şekil 8.5: Devam.

UV-Vis titrasyon çalışması için hedef bileşiklere (5, 7 ve 8), son derişimleri sırasıyla 20 μM , 10 μM ve 7 μM olacak şekilde kademeli olarak cıva (II) iyonu eklenmiştir. Hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) piren bölgelerinden kaynaklanan absorpsiyon sinyallerinin, artan cıva (II) iyonu derişimiyle kademeli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 8.6 a-b-c).

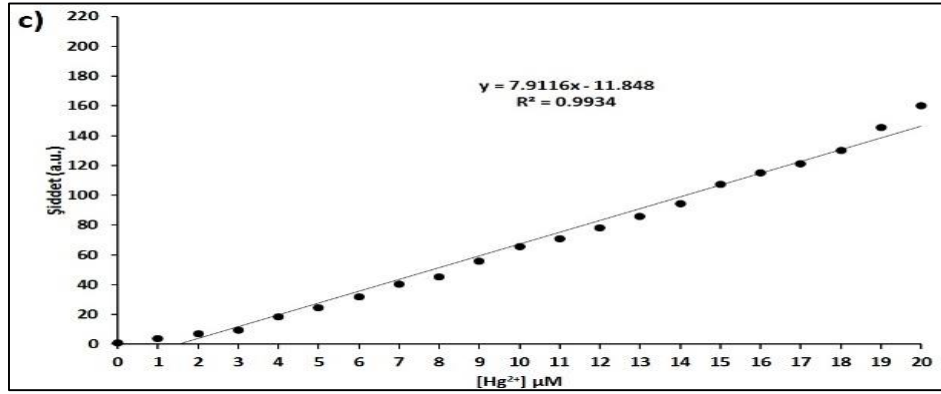
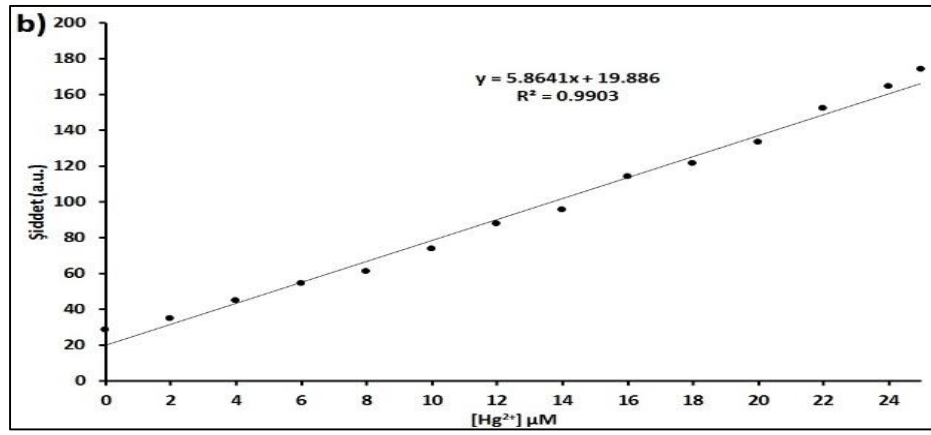
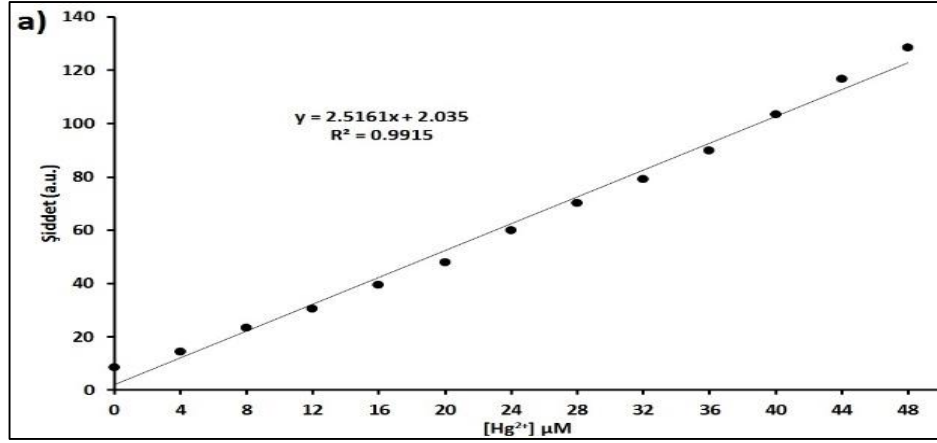


Şekil 8.6: Asetonitril içinde içinde (1 μM) a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'nin artan cıva (II) iyonu derişimine karşı absorpsiyon sinyallerindeki değişimlerinin incelenmesi.



Şekil 8.6: Devam.

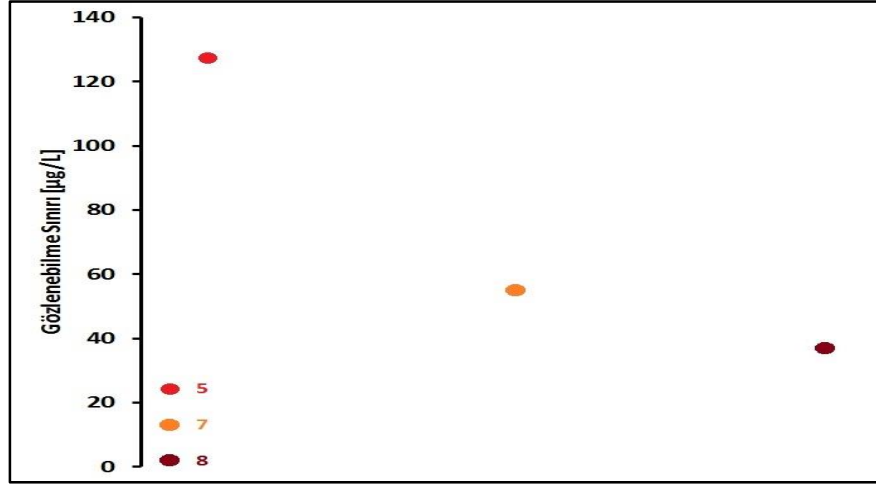
Metot kapsamında hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) hangi derişimler arasında cıva (II) iyonunu nicel olarak tayin edebilecekleri anlamak için floresans sinyallerinden faydalanarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Hedef bileşiklere (5, 7 ve 8) artan derişimlerde cıva(II) iyonu eklenmiş ve hedef bileşikler (5, 7 ve 8) sırasıyla 0-50 μM , 0-25 μM ve 0-20 μM cıva (II) iyonu için doğrusal bir değişim göstermiştir (Şekil 8.7 a-b-c).



Şekil 8.7: Asetonitril içinde (1 µM) a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in çalışma aralıkları.

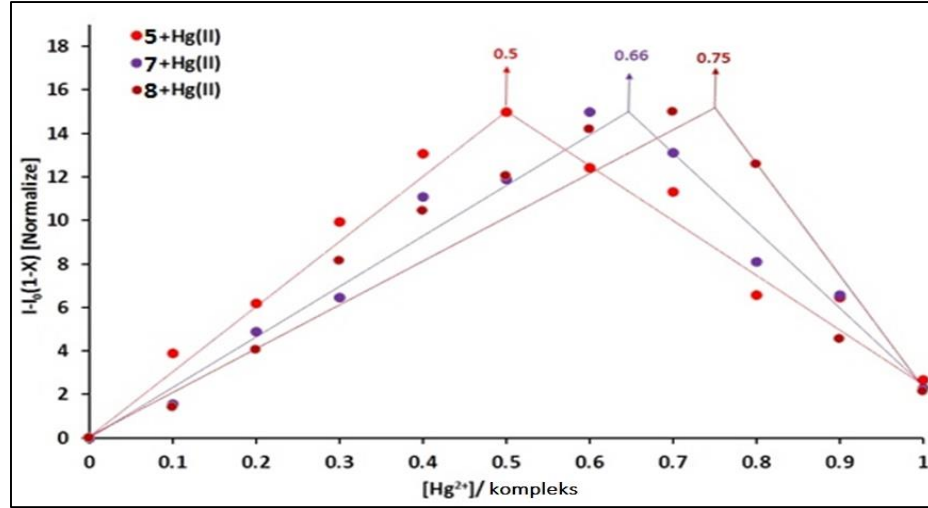
Cıva (II) iyonu için 5, 7 ve 8 bileşiklerinin gözlenebilme sınırı floresans sinyallerindeki değişimleri temel alınarak $3\sigma / K$ formülüne göre ($\sigma = 10$ tekrarlı kör denemenin standart sapması, $K =$ kalibrasyon grafiğinin eğimi) sırasıyla 126.94 µg/L, 54.70 µg/L, 36.63 µg/L olarak hesaplanmıştır (Şekil 8.8). Cıva(II) iyonunun çevresel örneklerdeki derişimi genellikle mg/L, µg/L düzeylerinde olduğu ve bu ortamların

karmaşık yapısı göz önüne alındığında bu sonuçlar gösteriyor ki hedef bileşikler asetonitril çözücüsünde cıva (II) iyonu seçici tayinde kullanılabilir.



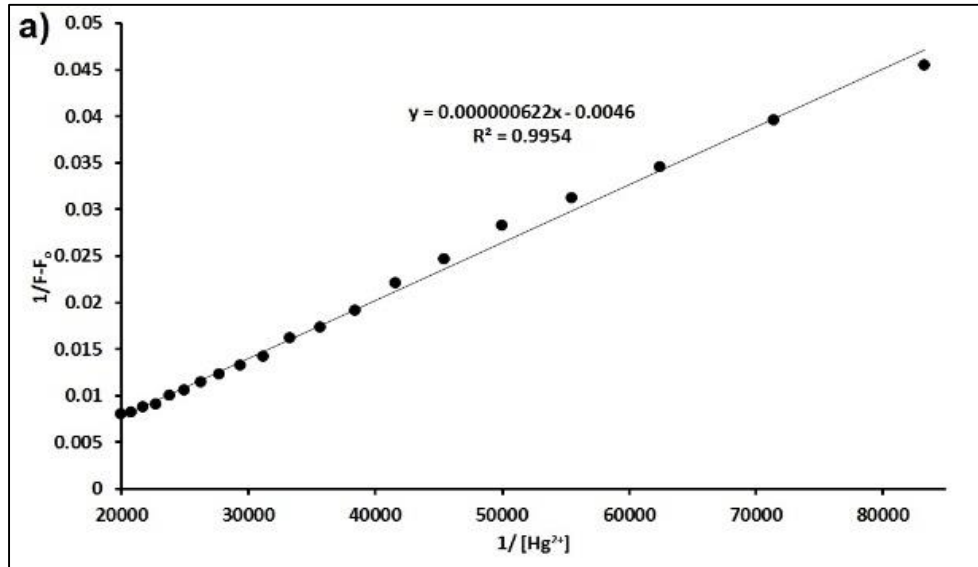
Şekil 8.8: Bileşik 5, 7 ve 8'in µg/L mertebesinde gözlenebilirlik sınırları.

Hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) cıva (II) iyonu ile koordinasyonunu daha iyi anlayabilmek için floresans sinyallerinden faydalanarak Job's eğimi analizi yapılmıştır (Şekil 8.9). Grafik 8.9'dan da anlaşılacağı üzere bileşik 5, 7 ve 8 ile cıva (II) iyonu arasında sırasıyla 1:1, 1:2 ve 1:3 (ligant:metal) stokiometri ile etkileşim gözlenmiştir. Bu sonuçlar, halkalı fosfazen çekirdekteki iyonofor ve florofofor grupların sayısının artmasıyla cıva (II) iyonunun bileşiklerle koordinasyonunun arttığını buna bağlı olarak bileşik 5'ten bileşik 8'e doğru gidildikçe cıva (II) iyonuna karşı hassasiyetin arttığı ve gözlenebilirlik sınırının düştüğünü göstermektedir.

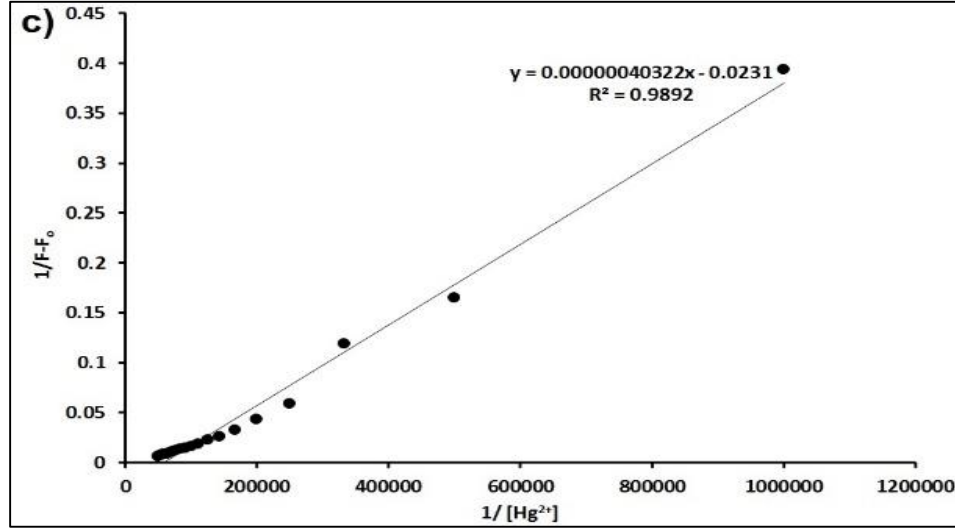
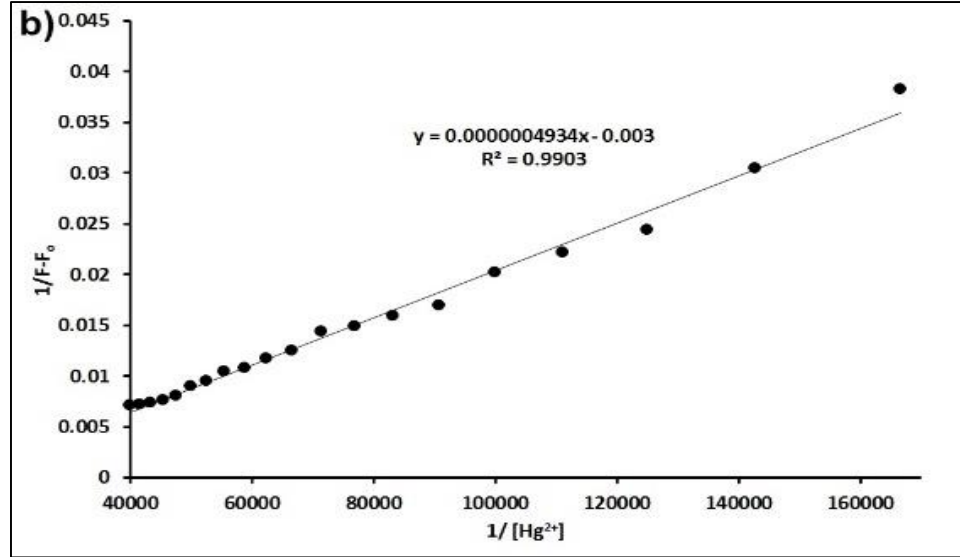


Şekil 8.9: Asetonitril içinde (1 μM) a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in Job's grafiği (Uyarılma dalga boyu= 365 nm).

Şekil 8.10 a-b-c'de cıva(II) iyonu ile bileşik 5, 7 ve 8'in etkileşimlerinin birleşme sabitleri K, Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak sırasıyla $1.60 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, $2.02 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, $2.48 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.10: Asetonitril içinde (1 μM) a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in $1/F - F_0$ 'a karşı $1/[Hg^{2+}]$ grafiği.

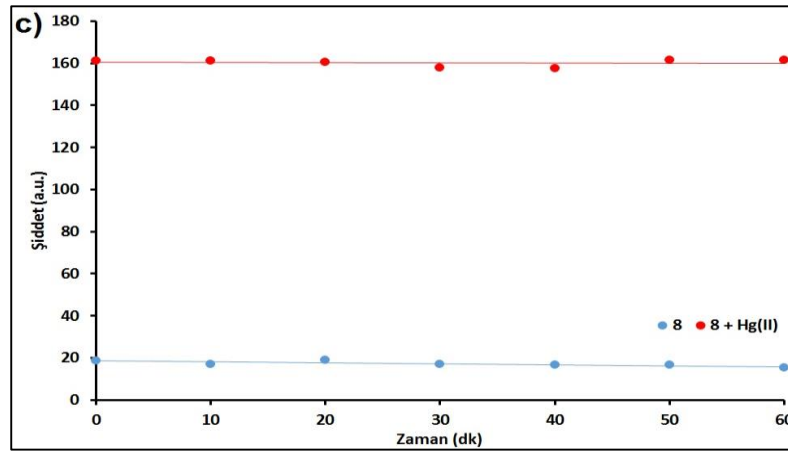
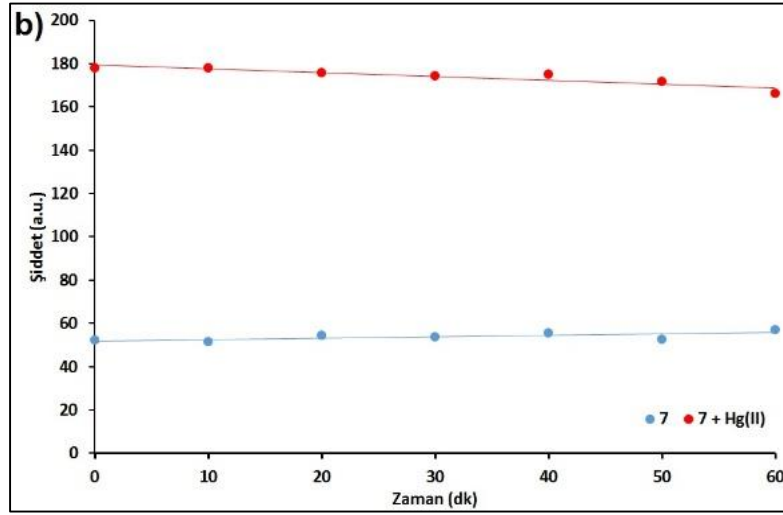
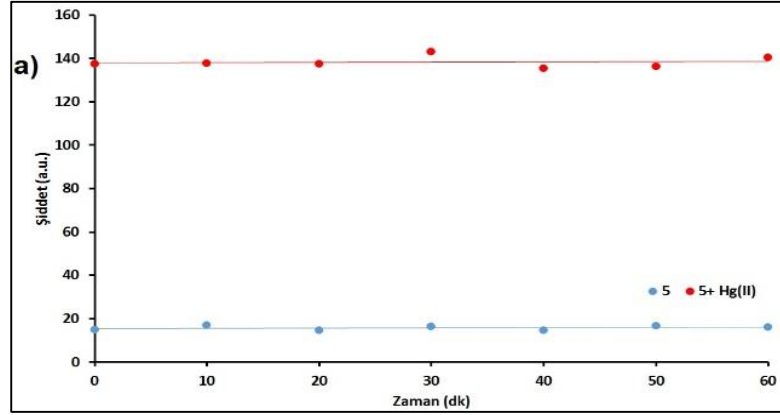


Şekil 8.10: Devam.

Sensör uygulamalarında tekrarlanabilirlik önemli bir parametredir. Bu amaçla, 5, 7 ve 8 bileşiklerinin tamamen aynı koşullardaki on ölçümü sırasıyla 50 μ M, 25 μ M ve 20 μ M cıva (II) iyonu varlığında yapılmıştır. Bu

ölçümlerde 5, 7 ve 8 bileşiklerinin yüzde bağıl standart sapmaları (%BSS) sırasıyla %1.95 % 2.26 ve %2.01 olarak hesaplanmıştır. Hedef bileşiklerin floresans sinyallerine gün ışığının etkisini araştırmak için fotokararlılığı araştırılmıştır. Bu amaçla 5, 7 ve 8 bileşiklerinin floresans sinyalleri değişik zaman aralıklarıyla cıva(II) varlığında ve yokluğunda ölçülmüştür (Şekil 8.11 a-b-c). Elde edilen sonuçlara göre hedef bileşiklerin (5, 7 ve 8) floresans sinyalleri 60 dakikaya kadar bozulmamıştır.

Bu sonuçlara göre hedef bileşikler gün ışığında çalışmaya uygun ve yüksek fotokararlılığa sahiptir.



Şekil 8.11: Asetonitril içinde a) bileşik 5, b) bileşik 7 ve c) bileşik 8'in fotokararlılık grafikleri.

Hedef bileşikler (5, 7 ve 8) ile cıva (II) iyonun kompleksleştğine dair ek bir veri olarak hedef bileşikler ile cıva (II) iyonu (HgCl_2) katı faz reaksiyonuna sokulmuştur. Bir dakika boyunca karıştırmadan sonra bileşiklerin sarımsı rengi cıva (II) iyonlarıyla koordinasyondan sonra açık bir şekilde kırmızımsı renklere dönmüştür (Şekil 8.12).



Şekil 8.12: Bileşik 5, 7 ve 8 'in cıva(II) ile reaksiyondan sonraki katı faz renkleri.

9. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör olarak kullanılabilecek halkalı Fosfazen çekirdekli Piren sübstitüe moleküllerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve sensör özelliklerinin incelenmesi amacıyla heksaklorosiklotrifosfazen ile sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş yeni bileşikler literatüre kazandırılmıştır.

Üç yeni halkalı Fosfazen çekirdekli Piren sübstitüe bileşiklerin sentezleri, saflaştırılmaları ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. İlk önce başlangıç maddeleri olarak; Heksaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Bifenil- 2,2'-diol reaksiyonu ile bis- ve mono-spiro sübstitüe halkalı Fosfazen (1) ve (2) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra Bisspiro halkalı Fosfazenin Piren türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir. (1) bileşiğinin 2-Nitrofenol ile reaksiyonu sonucu Bis (2-Nitrofenoksi) Fosfazen (3), daha sonra bu bileşikteki Nitro gruplarının Hidrazin Hidrat ve Paladyum/Aktif Karbon ile etkileştirilerek Bis (2-Aminofenoksi) Fosfazen'e (4) indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. (4) nolu bileşiğin 1-Pirenkarboksaldehit ile reaksiyonu sonucu hedef bileşik olan Bisspiro halkalı Fosfazenin Piren türevi (5) elde edilmiştir. Monospiro (7) ve tamamen sübstitüe Piren türevi (8) halkalı Fosfazen bileşiklerinin sentezi için ise ilk önce 1-Pirenkarboksaldehit ile 2-Aminofenolün reaksiyonu sonucu elde edilen İmin türevi bileşiği (6) sentezlenmiştir. Daha sonra İmin türevi bileşiğin monospiro sübstitüe halkalı Fosfazen (2) ve Heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonu sonucu sırasıyla (7) ve (8) nolu bileşikler elde edilmiştir. Böylelikle (7 ve 8) nolu ürünler bisspiro halkalı fosfazenin piren türevi (5) için uygulanan yöntemden daha az basamaklı dolayısıyla verimi daha yüksek bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin davranışları ve cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle belirlenmiştir.

Piren sübstitüe halkalı fosfazen bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, klasik piren absorpsiyon piklerine sahip olduğu görülmüş ve böylece literatürlerde sözü edilen fosfazen bileşiklerin çekirdek olarak kullanıldığında bağlı olan grupların özelliklerini değiştirmedeği ve bağlanan yan grupların optik özelliklerini göstermiştir.

(5 ve 7) nolu bileşiklere, son derişimleri sırasıyla 50 μM ve 25 μM olacak şekilde kademeli olarak cıva (II) iyonu eklenmiş ve floresans titrasyon çalışması yapılmıştır. Piren bölgelerinden kaynaklanan zayıf monomer emisyon sinyallerinin, artan cıva (II) iyonu konsantrasyonu ile kademeli olarak yok olarak, ekzimer emisyona dönüştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi, (5 ve 7) metal iyonlarıyla koordine olmadığı zaman mor ötesi bölgede monomer emisyon yapan Piren türlerinin ortamdaki cıva (II) iyonu koordinasyonu ile iki piren türünün yüz yüze yaklaşmasıyla görünür bölgede ekzimer emisyon oluşturmasıdır. Böylece monomer ve ekzimer emisyon özelliğinden yararlanılarak cıva(II) iyonuna karşı hassas ve seçici “çıplak gözle görünebilme” özelliği gösteren floresans sensör sistemleri olarak kullanılabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Rogers C.W., Wolf M.O., (2002), "Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 341-350.
- [2] Valeur B., (1999), "Probe design and chemical sensing, in: Lakowicz J.R., (Ed.), *Topics in Fluorescence Spectroscopy*", Volume 4, Plenum, New York.
- [3] Valeur B., Leray I., (2000), "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition", *Coordination Chemistry Reviews*, 205, 3-40.
- [4] Tsien R.Y., (1980), "New calcium indicators and buffers with high selectivity against magnesium and protons: design, synthesis, and properties of prototype structures", *Biochemistry*, 19(11), 2396-2404.
- [5] Grynkiewicz G., Poenie M., Tsien R.Y., (1985) "A new generation of Ca^{2+} indicators with greatly improved fluorescence properties" *Biol. Chem.*, 260, 3440-3450.
- [6] Wang S., Shen W., Feng Y. L., Tian H., (2006), "A multiple switching bithienylethene and its photochromic fluorescent organogelator", *Chem. Commun.*, (14), 1497-1499.
- [7] Callan J. F., De Silva A.P., Magri D. C., (2005), "Luminescent sensors and switches in the early 21st century", *Tetrahedron*, 61, 8551-8588.
- [8] McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M., (2000), "Conjugated polymer-based chemicals sensors", *Chem. Rev.*, 100, 2537.
- [9] Liu S. Y., He Y. B., Qing G. Y., Xu K.X., Qin H. J., (2005), "Fluorescent sensors for amino acid anions based on calix[4]arenes bearing two dansyl groups", *Tetrahedron Asymmetry*, 16, 1527-1534.
- [10] Lee J. Y., Kim S. K., Jung J. H., Kim J. S., (2005), "Bifunctional Fluorescent Calix[4]arene Chemosensor for Both a Cation and an Anion", *Journal of Organic Chemistry*, 70, 1463-1466.
- [11] Wiskur S. L., Ait-Haddou H., Lavigne J. J., Anslyn E. V., (2001), "Teaching Old Indicators New Tricks", *Accounts of Chemistry Research*, 34, 963-972.
- [12] Kubo Y., Kobayashi A., Ishida T., Misawa Y., James T. D., (2005), "Detection of anions using a fluorescent alizarin-phenylboronic acid ensemble", *Chemical Communications*, 22, 2846-2848.
- [13] Gürdal, G., (2011) "Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene)", *International Journal of Coal Geology*, 87, 157-173, Çanakkale-Turkey
- [14] Czarnik A.W., (1993) "Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition", *American Chemical Society Symposium Series*, 358 Washington, DC.

- [15] Desvergne J.P., Czarnik A.W., (1997) "Chemosensors of Ion and Molecule Recognition", 978-94-011-3973-1 NATO ASI Series
- [16] De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., (1997), "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches", *Chemical Reviews*, 97, 1515-1566.
- [17] He T., Lin C., Gu Z., Xu L., Yang A., Liu Y., Fang H., Qui H., Zhang J., Yin S., (2016), "Sensing behavior and logic operation of a colorimetric fluorescence sensor for $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ions", *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167, 66–71
- [18] Uppa Y., Kulchat S., Ngamdee K., Pradublai K., Tuntulani T., Ngeontae T., (2016) "Silver ion modulated CdS quantum dots for highly selective detection of trace Hg^{2+} ", *Journal of Luminescence* 178, 437–445.
- [19] Niu Q., Wu X., Zhang S., Li T., Cui Y., Li X., (2016), "A highly selective and sensitive fluorescent sensor for the rapid detection of Hg^{2+} based on phenylamine-oligothiophene derivative", *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 143–146
- [20] Dong J.X., Song X.F., Shi Y., Gao Z.F., Li B.L., Li N.B., Luo H.Q., (2016) "A potential fluorescent probe: Maillard reaction product from glutathione and ascorbic acid for rapid and label-free dual detection of Hg^{2+} and biothiols", *Biosensors and Bioelectronics*, 81, 473–479.
- [21] Zhang X., Shiraishi Y., Hirai T., (2008), "Fe(III) and Hg(II) selective dual channel fluorescence of a rhodamine–azacrown ether conjugate", *Tetrahedron Letters*, 49, 4178–4181.
- [22] Martínez R., Espinosa A., Tárraga A., Molina P., (2005), "New Hg^{2+} and Cu^{2+} Selective Chromo- and Fluoroionophore Based on a Bichromophoric Azine", *Organic Letters*, 7, 5869–5872.
- [23] Alfonso M., Espinosa A., Tárraga A., Molina P., (2011), "A Simple but Effective Dual Redox and Fluorescent Ion Pair Receptor Based on a Ferrocene–Imidazopyrene Dyad", *Organic Letters*, 13, 2078-2081.
- [24] Satapathy R., Wu Y.H., Lin H.C., (2012), "Novel Thieno-imidazole Based Probe for Colorimetric Detection of Hg^{2+} and Fluorescence Turn-on Response of Zn^{2+} ", *Organic Letters*, 14, 2564–2567.
- [25] Dong M., Wang Y.M., Peng Y., (2010), "Highly Selective Ratiometric Fluorescent Sensing for Hg^{2+} and Au^{3+} , Respectively, in Aqueous Media" *Organic Letters*, 12, 5310–5313.
- [26] Yeşilot S., Çoşut B., Ardiç Alidağı H., Hacıvelioğlu F., Altınbaş Özpınar G., Kılıç A., (2014) "Intramolecular excimer formation in hexakis-(pyrenyloxy)cyclotriphosphazene: photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation", *Dalton Transactions*, 43(9), 3428-3433.
- [27] Zhou Y., Zhu C.Y., Gao X.S., You X.Y., Yao C., (2010) " Hg^{2+} -Selective Ratio metric and "Off-On" Chemosensor Based on the Azadiene-Pyrene Derivative", *Organic Letters*, 12 (11), 2566-2569.

- [28] Xu C.L.T., Ke K.L., Li J.J., Cho C.M., Lu X., Tan E.W., He C., (2008) "Thermally Stable Blue-Light-Emitting Hybrid Organic-Inorganic Polymers Derived from Cyclotriphosphazene", *Macromolecules*, 41(24), 9624–9636.
- [29] Gladstone J.H., Holmes, J. D., (1864), "On chlorophosphure of nitrogen and its products of decomposition" *J. Chem. Soc.*, 17, 225
- [30] Krishnamurthy S.S., Sau A.C., Woods M., (1978), "Cyclophosphazenes Advances", *Inorg. Chem. and Radiochem*, 21, 41-113.
- [31] Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C., (1961), "The Phosphazenes Phosphonitrilic Compounds", *Chem. Rev.*, 62, 242-281.
- [32] Lensink C., Bartel R., Grampel J.C., (1984), "Geminal Bis [(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes, Synthesis substitution, reactions and nuclear magnetic resonance spectra", *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 12, 1521- 1526.
- [33] Fitzsimmon B.W., Hewlett C., Hills K., Shaw R.A., (1967), "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXIV. Studies On The Alcoholysis And Hydrolysis Of Geminal Phenylchlorocyclotriphosphazatrienes Some Cyclotriphosphazadienes And A Cyclotriphosphazene", *J.Chem. Soc. A*, 138, 679.
- [34] Allcock H.R., Walsh E.J., (1972), "Hosphonitrilic Compounds. XIV. Basic Hydrolysis Of Aryloxy And Spiroarylenedioxycyclophosphazenes" *j. Am. Chem. Soc.*, 94, 4538,
- [35] Lenton M.V., Lewis B., *J. Chem. Soc. A*, (1966), "Preparation And Properties Of Some Novel Disminotetra (Fluoralkoxy)-Triphosphonitriles", *Journal Of The Chemical Society*, 665, 1711-1732.
- [36] Fitzsimmon B.W., Shaw R.A., (1964) "Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part VIII. The Alkoxyphosphazene–Oxophosphazane Rearrangement" *J. Chem. Soc.*, 4459, 1735-1741.
- [37] Kılıç A., Begeç S., Çetinkaya B., Yıldız M., (1996) "Unusual Products In The Reactions Of Hexachlorocyclotriphosphazatriene With Sodium Aryloxides" *Heteroatom Chem.*, 7, 249-256.
- [38] Fitzsimmon B.W., Hewlett C., Hills K., Shaw R.A., (1961) "Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some cyclotriphosphazadienes and a cyclotriphosphazene", *J.Chem. Soc. A*, 11, 872-878.
- [39] Allcock H.R., Walsh E.J., (1972) "Phosphonitrilic compounds. XIV. basic hydrolysis of aryloxy- and spiroarylenedioxycyclophosphazenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4538.

- [40] Kim, S.H., Kim H.J., Yoon J., Kim J.S., (2007), "Calixarenes in the Nanoworld", *Fluorescent Chemosensors*, 311–333, Springer Hollanda, December
- [41] Zhang X., Shiraishi Y., Hirai T., (2008), "Fe(III)- and Hg(II)-selective dual channel fluorescence of a rhodamine–azacrown ether conjugate", *Tetrahedron Letters*, 49, 4178–4181.
- [42] Martínez R., Espinosa A., Tarraga A., Molina P., (2005), "New Hg²⁺ and Cu²⁺ selective chromo- and fluoroionophore based on a bichromophoric azine", *Organic Letters*, 7, 5869–5872.
- [43] Alfonso M., Espinosa A., Tárraga A., Molina P., (2011), "A simple but Effective Dual Redox and Fluorescent Ion Pair Receptor Based on a Ferrocene–Imidazopyrene Dyad", *Organic Letters*, 13, 2078–2081.
- [44] Satapathy R., Wu Y.H., Lin H.C., (2012), "Novel thieno-imidazole based probe for colorimetric detection of Hg²⁺ and Fluorescence Turn-on Response of Zn²⁺", *Organic Letters*, 14, 2564–2567.
- [45] Dong M., Wang Y.M., Peng Y., (2010), "Highly Selective Ratiometric Fluorescent Sensing for Hg²⁺ and Au³⁺ respectively in aqueous media", *Organic Letters*, 12, 5310–5313.
- [46] Yeşilot S., Çoşut B., Ardiç Alidağı H., Hacıvelioğlu F., Altınbaş Özpinar G., Kılıç A., (2014) "Intramolecular excimer formation in hexakis-(pyrenyloxy)cyclotriphosphazene photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation", *Dalton Transactions*, 43(9), 3428–3433.
- [47] Zhou Y., Zhu C.Y., Gao X.S., You X.Y., Yao C., (2010), "Hg²⁺ selective ratio metric and "off-on" chemosensor based on the azadiene-pyrene derivative", *Organic Letters*, 12 (11), 2566–2569.
- [48] Xu C.L.T., Ke K.L., Li J.J., Cho C.M., Lu X., Tan E.W., He C., (2008), "Thermally stable blue-light-emitting hybrid organic-inorganic polymers derived from cyclotriphosphazene", *Macromolecules*, 41(24), 9624–9636.
- [49] Kağıt R., Yıldırım M., Özay Ö., Yeşilot S., Özay H., (2014), "Phosphazene based multicentered naked-eye fluorescent sensor with high selectivity for Fe³⁺ ions", *Inorganic Chemistry*, 4, 2144–2151.
- [50] Çetindere S., Tümay S.O., Kılıç A., Durmuş M., Yeşilot S., (2016), "Hexa-bodipy linked-triazole based on a cyclotriphosphazene core as a highly selective and sensitive fluorescent sensor for Fe²⁺ ions", *Journal of Fluorescence*, 26, 1173
- [51] Özcan E., Tümay S.O., Alidağı H.A., Yeşilot S., Çoşut B., (2016), "A new cyclotriphosphazene appended phenanthroline derivative as a highly selective and sensitive off-on fluorescent chemosensor for Al³⁺ ions", *Dyes And Pigments*, 132, 230–236

- [52] Jaeger R., Gleria M., (1998), “Poly(organophosphazenes) and related compounds: synthesis, properties and applications”, *Prog. Poly. Sci.*, 23, 179-276.
- [53] Duran C., Tumay S.O., Ozdes D., Serencam H., Bektas H., (2014), “Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples”, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 49, 1586–1592.
- [54] Carriedo G.A., Catuxo L.F., García F.J., Elipe P.G., González P.A., (1996), “Preparation of a new type of phosphazene high polymers containing 2,2'-dioxybiphenyl groups”, *Macromolecules*, 29, 5320-5325.
- [55] Muthaiah S., Yen-Hsing W., Ashutosh S., Mandapati V.R.R., Hong-Cheu L., (2013), “Novel pyrene and anthracene based schiff base derivatives as Cu⁺² and Fe³⁺ fluorescence turn on sensors and for aggregation induced emissions”, *Journal Of Materials Chemistry A.*, 1, 1310.

ÖZGEÇMİŞ

Tutku YOLAÇAN, 1992 yılında Karadeniz Ereğli’de doğdu. 2010 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Kimya bölümünü 2014 yılında başarıyla tamamlayarak 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Eylül 2015’den Mayıs 2017’ye kadar 214Z069 numaralı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalışmıştır. 2017 Eylül’den bu yana Polifarma İlaç San. ve Tic. Aş.’de Analitik Geliştirme Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Tümay S.O., Uslu A., Alidağı H.A., Kazan H.H, Bayraktar C., Yolaçan T., Durmuş M., S. Yeşilot, 2018, “ A systematic series of fluorescence chemosensors with multiple binding sites for Hg(II) based on pyrenyl-functionalized cyclotriphosphazenes and their application in live cell imaging” , New J. Chem., 42, 14219