T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENDRİMERİK FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ TNT TAYİNİNE DUYARLI FLORESANS SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRAH ÖZCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENDRİMERİK FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ TNT TAYİNİNE DUYARLI FLORESANS SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRAH ÖZCAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF DENDRIMERIC PHOSPHAZENE CORE-BASED COLORIMETRIC SENSORS FOR TNT DETECTION

EMRAH ÖZCAN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31/05/2017 tarih ve 2017/28 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/06/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emrah ÖZCAN'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT

ÜYE :Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE :Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Patlayıcı maddeler, özellikle güvenlik endişelerini ve çevresel tahribatı beraberinde getiren kimyasallardır. Bu açılardan, patlayıcı maddelerin tespiti büyük önem arz etmektedir. Patlayıcı madde tayininde özellikle spektrofotometrik yaklaşımlar büyük bir başarı yüzdesine sahiptirler. Ancak, bu metotların sahada kullanılamaması, göreceli olarak pahalı olmaları ve uzman kullanıcı gerektirmeleri alternatif metotların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Sıralanan bu dezavantajları aşabilmeleri nedeniyle sensörler, patlayıcı tayininde sıkça çalışılan ve önemli ilerlemeler kaydedilen bir yaklaşımdır. Bu amaç doğrultusunda yeni sensörlerin dizaynı ve karakterizasyonu büyük önem arz etmektedir. Sunulan çalışma, patlayıcı maddeler arasında en çok bilinen ve en tehlikeli sınıfta yer alan trinitro toluenin (TNT) tayinine yönelik dendrimerik fosfazen çekirdekli kolorimetrik kimyasal sensörün dizaynını ve karakterizasyonu amaçlamaktadır. Çalışmada ilk olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) benziloksi fenoksi grupları ile tamamen subsitüe edildi. İkinci olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) benziloksi fenoksi grupları ile kısmen subsitüe edilerek sentezlenen bileşiğin, Bisfenol A ile reaksiyonu sonucu köprülü fosfazen bileşiği sentezlendi. Üçüncü olarak elde edilen halkalı fosfazen bileşiklerinin $Pd(OH)_2$\Siklohekzen yardımıyla esterleşme reaksiyonuna uygun hale getirmek için –OH grubuna indirgendi. –OH grubuna indirgenen bileşiklerin, 9-antrasen karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu sonucunda dendrimerik fosfazen bileşikleri sentezlendi. Ayrıca TNT'nin seçici olarak belirlenmesine fosfazen halkasının etkisini daha iyi araştırabilmek için fenol bileşiği de 9-antrasen karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonu sonucu öncü bileşik sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, MALDI-TOF kütle spektrometresi, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan dendrimerik bileşiklerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektrofotometresi ile elektrokimyasal özellikleri ise döngüsel voltametri ile incelendi. Son olarak sentezlenen tüm bu bileşiklerin sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektrometresi ile detaylı olarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Fosfazenler, Floresans Sensör, Floresans Sönümleme, TNT, Patlayıcılar.

SUMMARY

Explosives are chemicals that cause security concerns and environmental disruption. In this perspective, detection of explosive is crucial. Spectroscopic approaches are the methods which are widely and successfully used in the detection of explosives. However, these methods have some disadvantages, such as that they cannot be used in field work, are relatively expensive and require well-trained personnel. Sensors, on the other hand, are able to overcome those disadvantages. Thus, sensors are widely studied and major progressions have been managed in terms of detection of explosives by sensors. Thus, that the development and characterization of sensor systems for the explosive detection is fundamental. The present study aims to design and characterization of a novel dendrimeric phosphazene core-based colorimetric chemical sensor for the sensitive and selective detection of trinitro toluene (TNT) which is well known and highly dangerous amongst other chemical explosives. Firstly, hexachlorophosphazene (trimer) and octachlorocyclotetraphosphazene (tetramer) were substituted by benzyloxy phenoxy groups. Secondly, hexachlorophosphazene benzyloxy was partly substituted by phenoxy groups and this compound was used to obtain bridged phosphazene via reaction with Bisphenol A. Thirdly, benzyloxy phenoxy groups in the synthesized ringed phosphazene compounds were reduced to –OH groups by habilitating esterification reaction with the help of $Pd(OH)_2$\cyclohexene. The compounds reduced to –OH groups were then converted to dendrimeric phosphazene compounds by the esterification reaction with 9-anthracene carboxylic acid. A precursor was synthesized by the esterification reaction of phenol with 9-anthracene carboxylic acid to investigate the effect of phosphazene ring on the selectivity of TNT. The compounds were characterized by MALDI-TOF mass spectroscopy, ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR. After synthesis and characterization processes, thermal properties of dendrimeric compounds were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Photophysical properties were examined by UV-vis and fluorescence spectrometry, and electrochemical properties were analyzed by cyclic voltammetry. Finally, sensor properties of all compounds were investigated in detail by UV-vis and fluorescence spectrometry.

Key Words: Ringed phosphazenes, Fluorescence sensor, Quenching, TNT, Explosives.

TEŞEKKÜR

Tezimin tüm aşamalarında yardımcı olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden çok değerli tez danışmanım sayın Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a çok teşekkür ederim.

Bilgi ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmama yaptığı katıkılardan dolayı Doç. Dr. Gül Altınbaş ÖZPINAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan başta Doç. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK olmak üzere GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve laboratuar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Hasan Hüseyin KAZAN, Arş. Grv. S. Oğuz TÜMAY, Arş. Grv. Ahmet ŞENOCAK, Arş. Grv. Burcu TOPALOĞLU ve Arş. Grv. Semiha YILDIRIM'a teşekkür ederim. Ayrıca arkadaşlarım Samet ÖZDEM, Muhammet ALKAN ve Mehmet ULUTÜRK'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, ilgisini, anlayışını ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük çaba sarf eden çok değerli Anne ve Babama, hayatımın her aşamasında yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen çok değerli abilerim ve kardeşime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında sağladıkları maddi destek için TÜBİTAK'a (214Z259 no'lu Proje) çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. PATLAYICILAR	5
2.1. Askeri Amaçlı Olarak Sıklıkla Kullanılan Bazı Patlayıcı Maddeler ve Genel Özellikleri	6
2.1.1. TNT'in Genel Özellikleri	6
2.1.2. RDX'in Genel Özellikleri	7
2.2. Patlayıcı Tayin Yöntemleri	8
2.2.1. Patlayıcı Tayini İçin Spektroskopik Yaklaşımlar	9
2.2.1.1. İyon Hareketlilik Spektroskopisi	9
2.2.1.2. Kütle Spektroskopisi	9
2.2.1.3. Terahertz Spektroskopisi	10
2.2.1.4. Kızılötesi Spekstroskopisi	10
2.2.1.5. Lazer Kaynaklı Dağınım Spektroskopisi	10
2.2.1.6. Raman Spektroskopisi	11
2.2.1.7. Kavite Halkası Aşağı Spektroskopisi	11
2.2.2. Koku Tipi Sensörler	11
2.2.2.1. Hayvanlar	11
2.2.2.2. Elektronik Burunlar	12
2.2.3. Nanoteknoloji	12
2.2.3.1. Moleküler İşaretli Polimerler	12
2.2.3.2. Nanotüpler	12
2.2.3.3. Nanoparçacıklar	13
2.2.4. Kuartz Kristal Mikrobalans	13
2.2.5. Sensör Teknikleri	13

2.2.5.1. Elektrokimyasal Sensörler 13
2.2.5.2. İmmünokimyasal Sensörler 13
2.2.5.3. Lüminesans Sensörler 14
2.2.5.4. Kimyasal Sensörler 14
3. FOSFAZENLER 15
3.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi 15
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) 16
3.3. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (Tetramer) 17
3.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları 18
3.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları 19
4. DENDRİMERLER 21
4.1. Dendrimerlerin Yapısı 21
4.2. Dendrimerlerin Sentez Yöntemi 22
4.3. Dendrimerik Fosfazenler 23
4.4. Patlayıcı Tespitinde Dendrimerlerin Kullanımı 25
5. GEREÇ VE YÖNTEM 26
6. BULGULAR 27
6.1. Sentez ve Yapı Analizleri 27
6.1.1. 2,2,4,4,6,6-hekzakis(benziloksifenoksi)siklotrifosfaza trienin (1) sentezi 27
6.1.1.1. 1 Bileşiğinin Yapı Analizi 28
6.1.2. 2,2,4,4,6,6-hekzakis(hidroksifenoksi)siklotrifosfaza trienin (2) sentezi 31
6.1.2.1. 2 Bileşiğinin Yapı Analizi 32
6.1.3. 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(benziloksifenoksi)siklotetrafosfazatetraenin (3) sentezi 36
6.1.3.1. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi 37
6.1.4. 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(hidroksifenoksi)siklotetra fosfazatetraenin (4) sentezi 40
6.1.4.1. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi 40
6.1.5. 5 Bileşiğinin Sentezi 44
6.1.5.1. 5 Bileşiğinin Yapı Analizi 44
6.1.6. 6 Bileşiğinin Sentezi 48
6.1.6.1. 6 Bileşiğinin Yapı Analizi 49
6.1.7. 7 Bileşiğinin Sentezi 52
6.1.7.1. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi 53

6.1.8. 8 Bileşiğin Sentezi 54
6.1.8.1. 8 Bileşiğinin Yapı Analizi 55
6.1.9. 9 Bileşiğin Sentezi 58
6.1.9.1. 9 Bileşiğinin Yapı Analizi 59
6.1.10. 10 Bileşiğin Sentezi 62
6.1.10.1. 10 Bileşiğinin Yapı Analizi 63
6.1.11. 11 Bileşiğin Sentezi 66
6.1.11.1. 11 Bileşiğinin Yapı Analizi 67
6.2. Termal Özellikleri 69
6.3. Fotofiziksel Özellikleri 70
6.4. Sensör Özellikleri 71
6.4.1. 8, 9 ve 10 Bileşiklerinin TNT'ye Karşı Sensör Özellikleri 71
6.4.2. 8 ve 9 Bileşiklerinin RDX'e Karşı Sensör Özellikleri 79
6.4.3. 8, 9 ve 10 Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özellikleri 80
6.4.4. 8, 9 ve 10 Bileşiklerinin Teorik Hesaplama Çalışmaları 83
7. TARTIŞMA/SONUÇ 85

KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 98

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
σ	:	Standart sapma
%RSD	:	Yüzde Bağıl Standart Sapma
K	:	Kalibrasyon Grafiğinin Eğimi
Ka	:	Birleşme Sabiti
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	:	Erime Sıcaklığı
CV	:	Döngüsel voltametre
DCC	:	N,N'-Disikloheksilkarbodimid
DCM	:	Diklorometan
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMAP	:	4-Dimetilaminopiridin
HOMO	:	En Yüksek Dolu Molekül Ortbitali
LUMO	:	En Düşük Boş Molekül Ortbitali
MALDI-TOF	:	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
RDX	:	1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromotografisi
TNT	:	Trinitrotoluen
UV/Vis	:	Ultraviyole/Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No: **Sayfa**

1. 1 : Polimer temelli tnt ye karşı duyarlı floresans sensör. 2
1. 2 : Çapraz bağlı polifosfazen temelli floresans sensör. 3
2. 1 : Askeri amaçlı yaygın olarak kullanılan patlayıcı maddeler. 6
3. 1 : Halkalı trimer (a), halkalı tetramer (b), polimer (c). 15
3. 2 : Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in x-ışını kırınımı belirlenen yapısı. 16
3. 3 : a) Tetramerin açık yapısı b) k konformasyonu ve c) t konformasyonu. 18
3. 4: Denderimerik fosfazenlerin potansiyel uygulamaları. 20
4. 1: Dendrimerlerin genel yapısı. 21
4. 2: Dendrimerlerin ıraksak yöntemle sentezi. 22
4. 3: Dendrimerlerin yakınsak yöntemle sentezi. 22
4. 4: Katalizör çalışmaları için sentezlenen dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri. 23
4. 5: Yüzeyinde iyonik gruplar taşıyan biyolojik transfer ajanı dendrimerler. 24
4. 6: Yüzeyinde ve çekirdeğinde siklofosfazen içeren dendrimerik bileşikler. 24
4. 7: MWCNT üzerinde adsorplanmış dendrimerik fenoksi-sübstitüe siklotetrafosfazen bileşiği. 25
6. 1: Bileşik (1)'e ait sentez şeması. 27
6. 2: Bileşik (1)'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 28
6. 3: Bileşik (1)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 29
6. 4: Bileşik (1)'e ait ^{13}C NMR spektrumu. 30
6. 5: Bileşik (1)'e ait kütle spektrumu. 31
6. 6: Bileşik (2)'ye ait sentez şeması. 31
6. 7: Bileşik (2)'ye ait ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR. 32
6. 8: Bileşik (2)'ye ait ^{1}H NMR spektrumu. 33
6. 9: Bileşik (2)'ye ait ^{13}C NMR spektrumu. 34
6. 10: Bileşik (2)'ye ait kütle spektrumu. 35
6. 11: Bileşik (2)'ye ait tek kristal x-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı. 35
6. 12: Bileşik (3)'e ait sentez şeması. 36
6. 13: Bileşik (3)'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 37
6. 14: Bileşik (3)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 38

6. 15: Bileşik (3)'e ait ^{13}C NMR spektrumu. 39
6. 16: Bileşik (3)'e ait kütle spektrumu. 39
6. 17: Bileşik (4)'e ait sentez şeması. 40
6. 18: Bileşik (4)'e ait ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 41
6. 19: Bileşik (4)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 42
6. 20: Bileşik (4)'e ait ^{13}C NMR spektrumu. 43
6. 21: Bileşik (4)'e ait kütle spektrumu. 43
6. 22: Bileşik (5)'e ait sentez şeması. 44
6. 23: Bileşik (5)'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 45
6. 24: Bileşik (5)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 46
6. 25: Bileşik (5)'e ait ^{13}C NMR spektrumu. 47
6. 26: Bileşik (5)'e ait kütle spektrumu. 48
6. 27: Bileşik (6)'ya ait sentez şeması. 48
6. 28: Bileşik (6)'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 49
6. 29: Bileşik (6)'ya ait ^{1}H NMR spektrumu. 50
6. 30: Bileşik (6)'ya ait ^{13}C NMR spektrumu. 51
6. 31: Bileşik (6)'ya ait in kütle spektrumu. 52
6. 32: Bileşik (7)'ye ait sentez şeması. 52
6. 33: Bileşik (7)'ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 53
6. 34: Bileşik (7)'ye ait kütle spektrumu. 54
6. 35: Bileşik (8)'e ait sentez şeması. 54
6. 36: Bileşik (8)'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 55
6. 37: Bileşik (8)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 56
6. 38: Bileşik (8)'e ait ^{13}C NMR spektrumu. 57
6. 39: Bileşik (8)'e ait kütle spektrumu. 57
6. 40: Bileşik (9)'a ait sentez şeması. 58
6. 41: Bileşik (9)'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 59
6. 42: Bileşik (9)'a ait ^{1}H NMR spektrumu. 60
6. 43: Bileşik (9)'a ait ^{13}C NMR spektrumu. 61
6. 44: Bileşik (9)'a ait kütle spektrumu. 61
6. 45: Bileşik (10)'a ait sentez şeması. 62
6. 46: Bileşik (10)'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 63
6. 47: Bileşik (10)'a ait ^{1}H NMR spektrumu. 64
6. 48: Bileşik (10)'a ait ^{13}C NMR spektrumu. 65

6. 49: Bileşik (10)'a ait kütle spektrumu. 66
6. 50: Bileşik (11)'e ait sentez şeması. 66
6. 51: Bileşik (11)'e ait ^{1}H NMR spektrumu. 67
6. 52:11 Bileşiğinin tek kristal x-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüş yapısı. 68
6. 53: Bileşik (8-10) bileşiklerinin DSC termogramları. 69
6. 54: Bileşik (8-10) bileşiklerinin TGA termogramları. 70
6. 55: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) bileşik 8, 9,10 ve 11 bileşiklerinin a) uV-vis spektrumları b) floresans spektrumları (uyarma dalga boyu: 365 nm). 71
6. 56: THF içinde değişik konsantrasyonlarda a) Bileşik 8, b) Bileşik 9 ve c) Bileşik 10'un floresans sinyali (uyarma dalga boyu: 365 nm). 72
6. 57: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8, b) Bileşik 9 ve c) 10 ve d) Bileşik 11'in TNT'ye karşı seçicilik özelliklerinin floresans sinyali ile incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm) 73
6. 58: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un artan TNT . . konsantrasyonuna karşı floresans sinyal değişimlerinin incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm). 74
6. 59: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'unçalışma aralıkları. 74
6. 60: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un Job's grafiği (uyarılma dalga boyu= 365 nm). 75
6. 61: Spektroskopik verilere dayanarak önerilen bağlanma mekanizması. 75
6. 62: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un $1/f-f_0$'a karşı 1/[TNT] grafiği. 76
6. 63: THF içinde ($5x10^{-5}$ m)) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un $1/1_0$'a karşı [TNT] grafiği. 76
6. 64: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un artan RDX konsantrasyonuna karşı absorpsiyon sinyal değişimlerinin incelenmesi. 79
6. 65: THF içinde ($5x10^{-5}$ m) a) Bileşik 8 ve b) Bileşik 9'un artan RDX konsantrasyonuna karşı floresans sinyal değişimlerinin incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm). 80
6. 66: Bileşik 8'in DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı. 81
6. 67: Bileşik 9'un DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı. 82
6. 68: Bileşik 10'un DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı. 82
6. 69: Bileşik 8, 9 ve 10 'un üst üste DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı. 83
6. 70: Dendrimerik 8 ve 9 bileşiklerinin DFT optimizasyonları. 84

6. 71: Dendrimerik 8 ve 9 bileşiklerinin TNT ile homo-lumo sevilerinin DFT optimizasyonları. 84

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:	**Sayfa**
2. 1: TNT'nin kimyasal özellikleri.	7
2. 2: RDX'in kimyasal özellikleri.	8
6. 1: Bileşik (2)'e ait kristal yapısı verileri.	36
6. 2: Bileşik (11)'a ait kristal yapısı verileri.	68
6. 3: Bileşik 8,9 ve 10'un TNT'ye Karşı Sensör Parametreleri.	77
6. 4: Bileşik (8-10) HOMO/LUMO sonuçları.	81

1. GİRİŞ

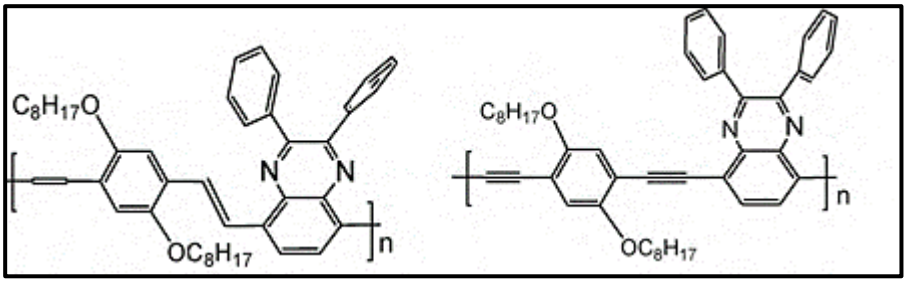
Floresans sinyalini kullanarak moleküler tanımlama, ilk olarak 1980'lerin başında Tsien ve arkadaşları tarafından kalsiyum indikatörlerinin kullanılmasıyla başlamıştır [1, 2]. Burada florofor olarak basit aromatik bileşikler kullanılmıştır. Takip eden yıllarda bu tip malzemelerin sentezlenmesi bilim insanlarının oldukça ilgisini çekmiş ve bir çok floresans indikatör rapor edilmiştir [3-5]. Floresans sensörler, biyolojik, medikal [6] ve çevresel uygulamada geniş yer tutmaktadır. Bu çevresel uygulamalardan birisi de patlayıcı madde analizi ve takibidir [7, 8].

Patlayıcı maddelerin tayininde ayrıntılı tekniklerin uygulanmasından önce süratli ön değerlendirmeler yapılabilmesi veya bu gibi maddelerle kirlenmiş askeri alanlarda toprak temizleme çalışmalarının birim zamanda çok sayıda analizle izlenmesi, genellikle kolorimetri ya da spektrofotometri gibi basit, ucuz ve seçimli saha tekniklerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Gerek askeri amaçlı gerekse de kriminal aktivitelerde sıklıkla kullanılan polinitro aromatik patlayıcılardan biri trinitro toluendir (TNT) ve patlayıcı tekniğinde kullanılan tüm nitro bileşiklerinden çok daha büyük bir öneme sahiptir. Bir diğer genel patlayıcı olan 1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin (RDX) yaygın olarak savunma sistemlerinde TNT ile karışım halinde kullanılmaktadır [9].

Günümüzde toprak ve patlama sonrası enkaz kalıntılarında çevresel ve kriminolojik alanlarda patlayıcı madde analizi için gaz kromatografisi-kütle spektrometresi [10], Raman spektroskopisi [11], Nükleer kuadropol rezonans[12] ve elektron yakalama dedektörlü kütle spektrometresi gibi birçok analitik metodun patlayıcı madde analizinde kullanıldığı bilinmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemler anlık görüntüleme imkânı sağlamaz, pahalıdır, gözlenebilme sınırları yüksektir ve hassasiyetleri nispeten düşüktür. Bu sistemlerin yerini, düşük gözlenebilme sınırlı olmaları, gerçek zamanlı analiz gerçekleştirebilmeleri ve çevre dostu olmaları sebebiyle floresans sensörler almaya başlamıştır. Kolorimetrik yöntemler patlayıcı madde analizlerinde büyük ölçüde kullanılmaktadır [13]. Bunların uygulanması kolaydır ve hassasiyetleri mikrogram seviyesindedir. Bu avantajlar patlayıcı malzemelerin hızlı bir şekilde sahada tayinlerini mümkün kılar. Yapılan araştırmalar özellikle TNT ve RDX patlayıcının tanımlaması üzerine yoğunlaşmıştır. TNT ve RDX gibi patlayıcı maddelerde bulununan nitro gruplarının

elektron çekme özellikleri, aromatik halkada boş olan p* orbitallerinin enerji seviyelerinin düşmesine sebep olur ve böylece, molekül iyi bir elektron alıcısı hale gelir. Floresans spektroskopisi kullanılarak yapılan tayinlerde, patlayıcı türevlerinin düşük enerjili en düşük boş moleküler orbital (LUMO) özelliklerinden faydalanarak floroforun uyarılmış halde elektron vermesi sonucu floresans spektrumunda daha yüksek veya düşük dalgaboyuna kayma ya da floresans şiddetinde azalma oluşmaktadır. Bu özelliği kullanılarak patlayıcıların tayini yapılabilmektedir [14].

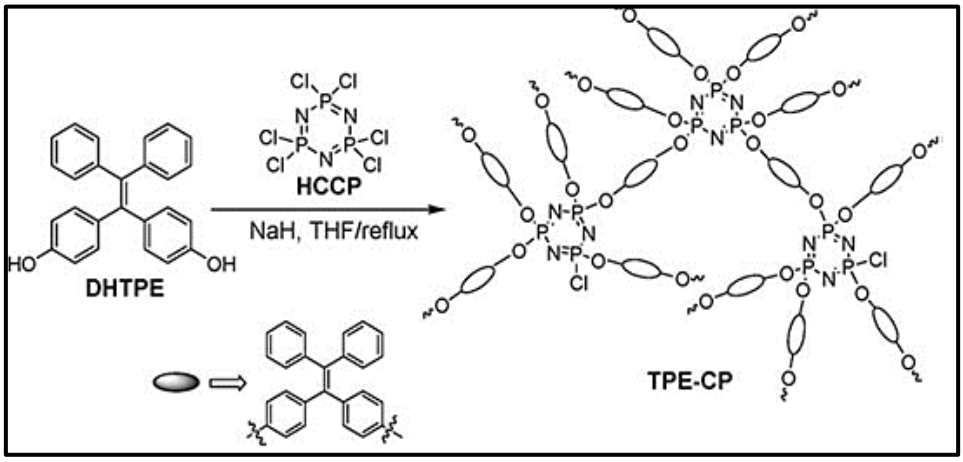
Son zamanlarda polimer esaslı malzemelerin elektron verici özelliklerinden yararlanılarak TNT için kolorimetrik absorpsiyon temeline dayalı birçok kemosensör çalışması yapılmıştır [6, 15-19]. Yapılan bu çalışmalardan biri Şekil 1.1'de ifade edilen konjuge polimerik yapının kullanıldığı sistemdir. Bu çalışmada TNT'nin belirlenmesi ve izlenmesinde difenil quinoksalin bazlı konjuge polimerler kullanılmıştır.



Şekil 1.1: Polimer temelli TNT ye karşı duyarlı floresans sensör.

Bununla birlikte, polimerik malzemeler istenilen doğrultuda yönlendirilebilmeleri, termal kararlılıklarının yüksek olması, geniş bir renk yelpazesine sahip olmalarının yanında, yüksek saflıkta hazırlanamamaları ve çözünürlük problemleri gibi dezavantajlara sahiptir. Monomerik yapılar ise kuantum verimlerinin yüksek olması, yüksek derecede saflıkla hazırlanması ve çoğu çözücülerde çözünmesi gibi avantajları yanı sıra, termal davranışlarının yeterli olmaması gibi dezavantajları da vardır. Hem monomerik hem de polimerik yapıdaki bileşiklerde görülen bu dezavantajları, dendirimerik yapıdaki bileşikler ile gidermek mümkün olabilir. Dendrimerik yapılar termal kararlılığa, çözünebilirliğe ve yüksek saflıkta hazırlanma özelliklerine sahiptir. Özellikle son yıllarda halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre birçok dendrimerik yapı hazırlanmıştır [20]. Duyarlı ve seçici floresans sensörlerin hazırlanmasında da

halkalı fosfazen bileşiklerinin kullanılması birçok avantaj sağlar. Bunlardan birincisi, halkalı fosfazenlerin, fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları sayesinde çok çeşitli gruplarla nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vererek çeşitli fosfazen bileşikleri oluşturmaları; ikincisi, fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdeklerinin ağır kimyasal şartlar altında bile çok kararlı olması; ve üçüncüsü üç boyutlu kararlı küresel yönelim göstermeleridir. Halkalı fosfazenler, optik özellikleri bakımından inert oldukları için sübstitüe edilen inorganik, organik ya da organometalik gruba göre oluşan bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine göre optik özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı ilgi çekici olmuştur [21]. Sensör çalışmalarında, halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre floresans sensörler hazırlanmıştır. Bununla birlikte, fosfazen türevleri kullanılarak hazırlanmış birkaç metal sensör [20, 22] rapor edilmiştir. Patlayıcı maddelerin analizinde kullanılmak üzere sentezlenmiş fosfazen tabanlı floresans sensör çalışmaları literatürde çok çok azdır ve bunlardan biri Şekil 1.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Çapraz Bağlı Polifosfazen temelli floresans sensör.

Sunulan tez kapsamında dendrimerik fosfazen çekirdekli, patlayıcı tayinine duyarlı yeni sensörlerin dizaynı ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) benziloksi fenoksi grupları ile tamamen subsitüe edilerek **1** ve **3** bileşikleri sentezlendi. İkinci olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) benziloksi fenoksi grupları ile kısmen subsitüe edilerek **5** bileşiği ve **5** bileşiğinin bisfenol A ile reaksiyonu sonucu **6** bileşiği

sentezlendi. Üçüncü olarak elde edilen **1, 3** ve **6** halkalı fosfazen bileşikleri $Pd(OH)_2$\Siklohekzen yardımıyla esterleşme reaksiyonuna uygun hale getirilerek OH grubuna indirgenip bileşik **2**, **4** ve **7** elde edildi. Son olarak da **2**, **4**, **7** numaralı bileşikler ve TNT'nin seçici olarak belirlenmesine fosfazen halkasının etkisini görmek için fenol'ün, 9-antrasen karboksilik asit ile tepkimeleri sonucu dendrimerik **8**, **9, 10** ve **11 (öncü)** bileşikleri sentezlenmiştir.

* (**1**ve **2**) nolu bileşikler [23], (**3** ve **4**) nolu bileşikler [24], ve (**11**) nolu bileşik [25] literatüre göre sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi (MALDI-TOF), ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR ve infrared spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan dendrimerik bileşiklerin termal, fotofiziksel ve sensör özellikleri incelendi.

Aşağıda, amaç ve dizaynda kullanılan materyallerin literatür bilgileri detaylıca sunulmuştur.

2. PATLAYICILAR

Patlayıcılar; katı, sıvı ya da bunların karışımı olarak bulunabilen, çevresinde tahribata neden olabilecek belirli bir hızda ve sıcaklıkta basınçlı gaz oluşturabilen kimyasal reaksiyonları gerçekleştirme kabiliyetine sahip malzemelerdir. Patlayıcılarda merkezde genellikle bir karbon ve bu karbona kovalent bağlı nitro, nitroamin ve nitrat ester gibi yükseltgeyici gruplar bulunur. N-N ve N-O benzeri bağlar içeren bu gruplar p-orbitallerindeki bağ yapmayan serbest elektronlara kovalent bağlanan iki ya da daha fazla atoma sahiptir. Bu durum atomlar arasında elektrostatik etki oluşturur ve bu bağların kırılmasıyla ortaya yüksek enerjili N_2 ve CO_2 gibi gazlar çıkar.

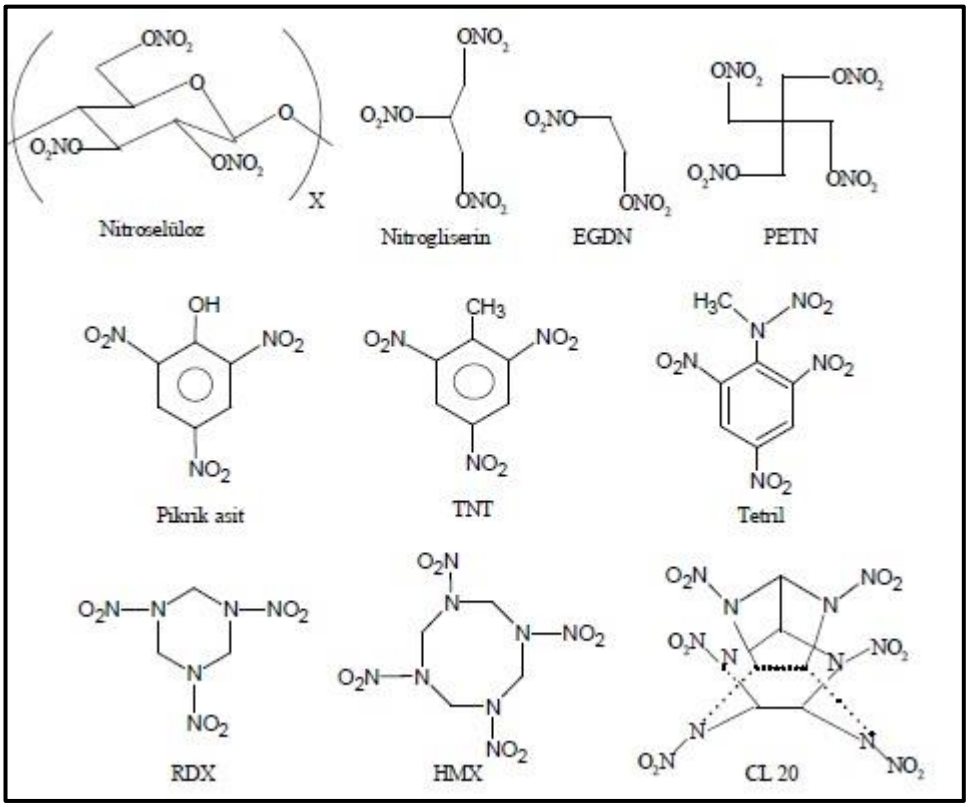
Tüm kimyasal patlayıcıların gerçekleştirdiği reaksiyonlarda bazı ortak özellikler bulunmaktadır. Reaksiyonların tümü ekzotermiktir; tüm reaksiyonlarda önemli ölçüde ısı ve gaz açığa çıkar. Gaz salımı bazı metal patlayıcılar için gerçekleşmese de birçok patlayıcı türü için ortak bir özelliktir. Gay Lussac Yasasına göre herhangi bir gazın basıncı sıcaklığıyla doğru orantılıdır. Patlayıcı reaksiyonu ile oluşan gaz ve artan ısı patlayıcıların yıkıcı özelliğinin temelini oluşturur. Reaksiyonların birçoğu kendiliğinden gerçekleşir ve bir kez başlayan reaksiyon kendini sürdürme eğilimindedir.

Patlayıcılarda ana olarak aranan iki özellikler vardır. Patlayıcıların termal açıdan stabil olması istenir. Patlayıcı kontrolünü sağlamak açısından mekanik etkilere karşı hassasiyetinin düşük olması aranan bir diğer özelliktir. Patlayıcılar geniş çaplı tahribata yol açabilecek malzemelerdir ve bunların tespiti askeri ve sivil güvenlik, anti terörist uygulamalar, çevre temizliği ve insani çabalar açısından önem arz etmektedir. Son yıllarda dünya çapında yaşanan terör olayları, patlayıcı tespit çalışmalarında artışa neden olmuştur. Bu nedenle, tespit amaçlı geliştirilen onlarca yöntem vardır [26].

Geliştirilen yöntemler en kaba hatlarıyla spektroskopik yaklaşımlar, koku duyusu tipi sensörler, sensör teknikleri, nanoteknoloji, kuartz kristal mikrobalans, ince film sensörler şeklinde sıralanabilir. Esasen bu tekniklerden ikisi ya da daha fazlası, hassasiyeti arttırmak için birçok çalışmada beraber kullanılmaktadır [27].

2.1. Askeri Amaçlı Olarak Sıklıkla Kullanılan Bazı Patlayıcı Maddeler ve Genel Özellikleri

Patlayıcılar özellikle askeri amaçlar için sıkça kullanılmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan patlayıcıların yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir [28]. TNT ve RDX askeri amaçlarla en çok kullanılan patlayıcılardandır. Bu patlayıcılar genellikle balmumu, kalsiyum klorür ve plastik katkı maddeleri ile beraber kullanılırılar.



Şekil 2.1: Askeri amaçlı yaygın olarak kullanılan patlayıcı maddeler.

2.1.1. TNT'nin Genel Özellikleri

TNT en çok bilinen ve en etkili patlayıcılardan bir tanesi olup, polinitro aromatik patlayıcı türüdür ve bu sınıf içerisinde büyük bir öneme sahiptir. TNT tek başına ya da diğer patlayıcı türleriyle birlikte karışım halinde kullanılabilir. TNT'nin etkisi, atom bombasının etkisinin birimlendirilmesinde de kullanılan megaton TNT eşdeğeri birimiyle ifade edilir. TNT, J. Wilbrand tarafından 1863'te icat edilmiş ve ilk üretimi

1891'de Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Alman ordusu 1902 yılında TNT'yi Granat dolgusu olarak kullanmıştır. TNT suda çözünmeyen, saf sülfat asidi ile sınırlı çözünebilen fakat organik çözücülerde iyi çözünen bir patlayıcıdır. TNT en iyi aseton, toluen ve benzende çözünür. Sıcak alkol, klorlu hidrokarbonlar ve sıcak karbon tetraklorür de iyi çözündüğü çözücüler arasındadır. TNT asitlere karşı dirençlidir ve alkalilere karşı duyarlıdır. TNT'nin Fe_2O_3 ya da kükürt gibi maddelerle karıştırılması patlamanın başlama süresini kısaltır. TNT ısıtmaya karşı dirençlidir ve doğrudan ateşle tutuşturmak zordur. Işığa maruziyeti TNT'nin azot gruplarının bir kısmının kaybına neden olur ve bu durum asitle reaksiyonu arttırarak yüksek darbe hassasiyeti kazandırır. TNT'nin aminlerle ve aromatik hidrokarbonlarla etkileşimi zehirli ürünler açığa çıkartır [29]. TNT'nin bazı temel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: TNT'nin kimyasal özellikleri.

Molekül Ağırlığı	227,13
Molekül formülü	$C_7H_5N_3O_6$
Çözünürlük özelliği (g/100g) Su Karbon disülfür Karbon tetraklorür Etanol Dietil eter Kloroform Toluen Benzen Aseton	 0,01 (25 °C) 0,02 (42 °C) 0,14 (100 °C) 0,63 (25 °C) 0,82 (25 °C) 1,5 (25 °C) 3,8 (25 °C) 25 (25 °C) 67 (25 °C) 88 (25 °C) 132 (25 °C)
Erime noktası (°C)	80,65
Kaynama noktası (°C)	210
Tutuşma noktası (°C)	295

2.1.2. RDX'in Genel Özellikleri

1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine,1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (RDX), Cyclotrimethylenetrinitramine, cyclonite, heksojen ve T4 olarak da isimlendirilebilen bir patlayıcı türüdür. RDX, askeriyede genellikle balmumu, kalsiyum klorür ve plastik katkı maddeleri mevcudiyetinde TNT ile beraber

kullanılır. RDX, askeriyede en sık tercih edilen ilave patlayıcılardandır. RDX'in bazı temel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir [9].

Tablo 2.2: RDX'in kimyasal özellikleri.

Molekül Ağırlığı	222,26
Molekül formülü	$C_3H_6N_6O_6$
Çözünürlük özelliği (g/100g)	
Su	0,006 (25 °C)
Toluen	0,02 (25 °C)
Benzen	0,05 (25 °C)
Dietil eter	0,055 (25 °C)
Etanol	0,11 (25 °C)
Nitrobenzen	1,5 (25 °C)
Metil asetat	1,9 (25 °C)
Asetik anhidrit	4,9 (25 °C)
Asetonitril	5,5 (25 °C)
Aseton	8,3 (25 °C)
Sikloheksanon	12,7 (25 °C)
Dimetil formamid	37 (25 °C)
Dimetil sülfoksit	41 (25 °C)
Erime noktası (°C)	204
Tutuşma noktası (°C)	295

RDX 1899'da ilk olarak tedavi amacıyla Henning tarafından icat edilmiştir ve 1920'de Hertz tarafından patlayıcı madde olarak kullanılmıştır [30]. RDX tahrip gücü en yüksek patlayıcılar arasındadır. Bu özellik, yüksek yoğunluk ve infilak hızının bir sonucudur. RDX oldukça kararlı bir yapıya sahiptir [31]. RDX beyaz ve kristalize bir katıdır. Çarpma ve sürtünmeye oldukça hassastır; bu nedenlerle, RDX kristalleri yağlar ya da vakslarla veya kristallerin bir polimerik matriks içerisinde hapsolması ile muamele edilir. Polimerik matriks içerisindeki bu tür patlayıcılar polimer bağlı patlayıcılar olarak adlandırılırlar ve yüksek kararlılık sergilerler. RDX organik sıvılarda zor çözünür ancak aseton ile tekrar kristallendirilebilir [30].

2.2. Patlayıcı Tayin Yöntemleri

Patlayıcıların ya da patlayıcılarla ilişkili bileşenlerin tayini, son yıllarda özellikle güvenlik ve anti-terörizm faaliyetlerinde büyük önem arz etmektedir. Bu bakımdan, patlayıcı tayini için birçok farklı yeni yöntem ve mevcut yöntemlerin geliştirilmesi

hususlarında çalışmalar hızla devam etmektedir. Minyatürleştirme, taşınabilirlik, araziye uygunluk, seçicilik ve hassasiyet, patlayıcı tayininde geliştirilmek istenen özelliklerdendir. Patlayıcı tayin yöntemlerini farklı alt başlıklar altında toplamak mümkündür. Caygill vd. literatüde en güncel çalışmaları derlemişlerdir [32]. Bu nedenle patlayıcı tayin yöntemleri, bu derleme çerçevesinde, aşağıda sunulduğu üzere gerçekleştirilmiştir.

2.2.1. Patlayıcı Tayini için Spektroskopik Yaklaşımlar

Kütle spektroskopisi metotları, havadaki örneklerin kütle spektroskopisi içerisine çekilmesi ve iyonlaştırılması, oluşan iyonların elektrik ya da manyetik alan altında kütle yük oranına göre ayrıştırılması, tayini ve kantifikasyonu basamaklarını kapsamaktadır. Bu metotlar yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahiptirler ancak pahalıdırlar ve genelde laboratuar temelli ekipmanlar gerektirirler [32].

2.2.1.1. İyon Hareketlilik Spektroskopisi

İyon hareketlilik spektroskopisi, çok düşük tayin limitleri ile analitin kantitatif ve kalitatif analizini gerçekleştirebilen ve bu sayede rutin olarak kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntem analiti, enstrümanın gaz fazında elektrik alan altında yarattığı iyon hareketliliği sayesinde karakterize eder. Analit buharları, taşınım tüplerine aktarılmadan önce atmosferik basınçta buharlaştırılır. Taşınım süreleri, iyonların yüküne bağlıdır ve kütle/yük oranı ile tespit edilebilir. Böylelikle, analitteki bileşenlerin, bilinen standartlarla kıyaslanarak tayini mümkün kılınır [33, 34].

2.2.1.2. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi, bileşenlerin tayinindeki spesifikliği ve analiz hızı sayesinde patlayıcı tayininde çokça kullanılmaktadır. Ancak, kütle spektroskopisi araçlarının pahalılığı ve büyüklülüğü, bu yöntemin en önemli dezavantajlarındandır. Kütle spektroskopisi, bir bileşiğin bileşenlerini kütle-yük oranına göre ayırır ve analiz eder. Kütle spektroskopisinin, kuadropol, iyon kapanı, uçuş zamanı ve ardışık spektroskopi gibi alt tipleri mevcuttur [35]. Kütle spektroskopisi ile nitroaromatik

patlayıcıların [36, 37], 2,4,6-trinitrotoluenin (TNT), nitrobenzenin ve 2,4-dinitrotoluenin (DNT) [38], 1,3,5Trinitro-1,3,5-triazasiklohekzanın (RDX) [39] çok düşük limitlerde tayini gerçekleştirilebilmiştir.

2.2.1.3. Terahertz Spektroskopisi

Terahertz spektroskopisi, patlayıcı buharı izlerinin tayini için sıkça kullanılmıştır [40-42]. Ancak, sistemin güç gereksinimleri, analitle uzaklığın artması sonucu güç yitirim kaybı ve çerçeve hızı, yöntemin en önemli dezavantajları arasındadır [43]. Terahertz radyasyonu uzak kızıl ötesi (0.1-10 Terahertz) içerisinde uzanır ve bu aralıktaki dalgalar polar olmayan birçok materyale girişir. Birçok patlayıcı ya da patlayıcılarla ilişkili bileşenler bu aralıkta spektral parmak izlerine sahiptirler ve bu durum, bu maddelerin Terahertz spektroskopisi ile tayinine imkan tanır. Terahertz spektroskopisi ile RDX'in [44] ve patlayıcılarla ilişkili bileşenlerin [45] tayini gerçekleştirilebilmiştir.

2.2.1.4. Kızıl Ötesi Spektroskopisi

Kızıl ötesi spektroskopisinin prensibinde, kızıl ötesi bir ışından geçen analitin belirli grupları spesifik dalga boylarında absorplama gerçekleştirir ve bu özellik analit içerisindeki maddelerin tayinini mümkün kılar. Bu metotla pentaerithritol tetranitrat (PETN), DNT, Octahydro-1,3,5,7tetranitro-1,3,5,7-tetrazosinin (HMX) [46] , TNT ve dinitrobenzenin (DNB) [47] tayini gerçekleştirilebilmiştir.

2.2.1.5. Lazer Kaynaklı Dağınım Spektroskopisi

Lazer kaynaklı dağınım spektroskopisi, analiti buharlaştırmak için yüksek yoğunlukta lazer kullanan ve ışın emisyonunu sağlayacak bir plazma ağzı yaratarak analit karakterizasyonunu sağlayan bir metottur. Örneklemede ön hazırlık gerektirmemesi, gerçek zamanlı sonuç verebilmesi, ekipmanların minyatürleştirilebilmesi ve yüksek hassasiyette işlem gerçekleştirmesi, bu yöntemi paylatıcı tayininde ön plana çıkartır [48]. Bu yöntem ile TNT tayinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir [49].

2.2.1.6. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, analitin lazer ile uyarımı sonrasında, saçılan fotonların koleksiyonu ve analizi aracılığıyla bir örnekteki vibrasyonel geçişleri ölçer. Elde edilen spektrum, analit için parmak izi niteliğindedir. Yöntem yüksek hassasiyet sergiler [50]. Bu yöntem ile TNT, DNT, triaseton triperoksit (TATP), RDX [51] , potasyum nitrat, PETN [52], amonyum nitrat ve heksametilentetramin (HMTA) [53] tayin edilebilmiştir.

2.2.1.7. Kavite Halkası Aşağı Spektroskopisi

Kavite halkası aşağı spektroskopisinde, ışığın pulsları, yansıtıcı aynalarla çevrelenmiş rezonant kavite içerisine enjekte edilir. Kavitede yeterli radyasyon oluştuğunda, lazer kapatılır ve zamana göre ışık yoğunluğundaki azalış ölçülür. Boş kavitelerle analitin içerisinde olduğu kaviteler kıyaslanarak spektrum elde edilir [54, 55]. Bu yöntem ile daha önce 2,4-DNT, 2,6-DNT [56] ve TNT [57] tayini gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Koku Tipi Sensörler

Bu başlık altında, patlayıcı maddeleri kokularından tespit edebilen hayvanlar ve yapay sistemler yer alabilir [32].

2.2.2.1. Hayvanlar

Literatürde ve pratikte, patlayıcı tayini için koku alma kabiliyetleri yüksek, farklı türlerden hayvanların kullanımına sıkça rastlanmaktadır. Köpekler [58], sıçanlar [59], böcekler [60], domuzlar [61] özellikle TNT ve RDX tayininde kullanılan hayvanlardandır. Bu yöntemin en büyük problemi, işlemin kantitatif bir çıktıya sahip olamamasıdır.

2.2.2.2. Elektronik Burunlar

Elektronik burunlar, kimyasal sensörlerin bir dizisini ve yapay nöral ağlar gibi patern tanıma sistemlerini bir araya getiren özelleşmiş sistemlerdir. Kimyasal sensörler, analit buharına, analitin kimyasına ve konsantrasyonuna bağlı olarak bir cevap oluşturur ve bu cevap patern tanıma sistemince işlenerek analitin determinasyonu gerçekleştirilir [62]. Bu yöntemle, farklı patlayıcıların tayini mümkün kılınmıştır [51].

2.2.3. Nanoteknoloji

Nanoölçekte, materyallerin özgün karakterler taşıması, nanoteknolojinin günümüzde birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Bu kullanım alanlarından biri de patlayıcı tayinidir. Nanoteknolojik patlayıcı tayin yöntemleri aşağıda detaylandırıldığı şekilde üç alt başlık halinde sunulabilir [32].

2.2.3.1. Moleküler İşaretli Polimerler

Moleküler işaretli polimerler, monomerleri kovalent ya da kovalent olmayan bağlarla bir araya getirilmiş ve istenilen bileşenlerle etkileşime girebilecek ve bir şablon görevi üstlenebilecek polimerlerin dizaynı ve kullanımını betimlemektedir [63]. Bu polimerler kullanılarak literatürde TNT, RDXve PETN tayininin gerçekleştirildiği çalışmalar bulunmaktadır [64].

2.2.3.2. Nanotüpler

Nanotüpler özgün elektriksel, kimyasal, termal ve fiziksel özellikleri sayesinde önemli yapı ve analiz materyalleri arasındadır [65]. Bu bakımdan, nanotüp kullanılarak özellikle TNT tayini için geliştirilen sistemler mevcuttur [66].

2.2.3.3. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar da nanotüplerde olduğu gibi çeşitli sistemlerin geliştirilmesinde sıkça kullanılan materyallerdendir. Literatürde özellikle TNT [67] ve RDX [68] tayinine yönelik geliştirilen ve nanoparçacık içeren sistemler bulunmaktadır.

2.2.4. Kuartz Kristal Mikrobalans

Kuartz kristal mikrobalans, kütle değişimi üzerinden rezonans frekans değişimlerini kullanan bir yöntemdir [69]. Bu yöntemle TNT, DNT ve TATP tayin edilebilen patlayıcılar arasındadır [70].

2.2.5. Sensör Teknikleri

Sensörler, hareketsiz aktif bileşenler aracılığıyla analitin tespitini optik, elektrokimyasal ya da başka bir şekilde kantitatif olarak verebilecek ucuz, taşınabilir ve spesifik sistemlerdir. Bu açıdan, sensörler patlayıcı tayininde özellikle çalışılan konulardan bir tanesidir. Yine de hassasiyet, güvenilirlik ve tekrarlanabilirlik patlayıcı tayininde sensör kullanımı sırasında görebilecek en büyük problemlerdendir [32].

2.2.5.1. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, transdüksiyonun potensiyometrik, amperometrik ve iletkenlik temelli olması üzerine kategorize edilebilir [18]. Bu tip sensörler hızlıdır, ucuzdur, yüksek hassasiyete sahiptir ve minyatürleştirmeye uygundur [71]. Elektrokimyasal sensörlerle, farklı yapı ve elektrokimyasal malzemeler kullanılarak özellikle TNT'nin tayini literatürde çokça çalışılmıştır [32].

2.2.5.2. İmmünokimyasal Sensörler

İmmünokimyasal sensörler, analitlerin antijen-antikor etkileşimi prensibi çerçevesinde geliştirilebilmektedir. Yöntemin hassasiyeti çok yüksektir ancak

biyolojik materyalin çevre şartlarına hassas olması yöntemin en açık dezavantajıdır [72]. Bu yaklaşımla, DNT [73], TNT [74], PETN [75] tayin çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.2.5.3. Lüminesans Sensörler

Lüminesans temelli sensörler, analitten doğal olarak yayılan ya da bir tetikleyici ile açığa çıkan floresansın ya da analitin bir floresan malzemeye etkisinin ölçümü prensiplerini kullanır [76]. Bu metotla TNT'nin [77], DNT'nin ve PETN'in [78] tayini gerçekleştirilebilmiştir.

2.2.5.4. Kimyasal Sensörler

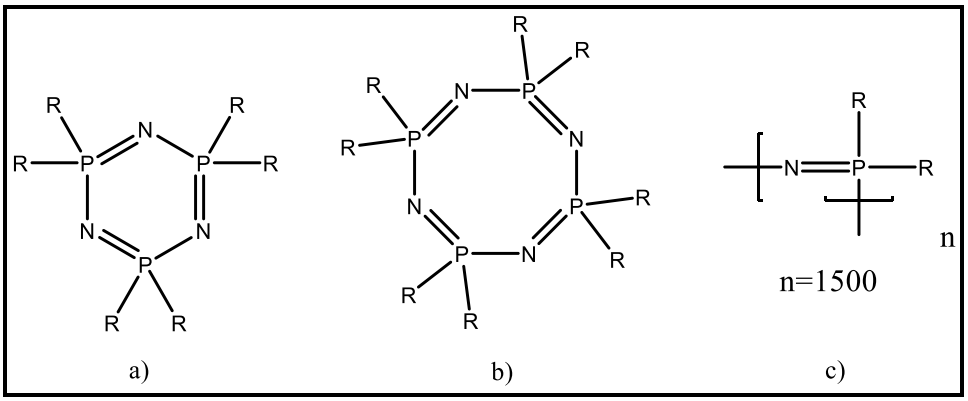
Kimyasal sensörlerin prensibi, patlayıcının bir kimyasal ile reaksiyona girmesi ve renk değişimi ya da iletkenlik gibi gözle görünür bir değişime neden olmasına dayanır. Kimyasal sensörlerle farklı özelliklerde kimyasallar kullanılarak TNT, DNT, plastik patlayıcı ve nitrat tayini suda ve/veya havada gerçekleştirilebilmiştir [79-82] Aguilar vd. 2010). Yine de patlayıcıların pratikte daha geniş ve kolay tayinine yönelik kimyasal sensörlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

3. FOSFAZENLER

Fosfazenler, halka ve zincir yapıları üzerinde ardışık fosfor bağları bulunduran bileşiklerdir. Fosfazenler, fosfonitrilik bileşikler olarak da bilinirler ve düşük ya da yüksek moleküler ağırlıklı oligomerik ya da polimerik yapıları kapsayan düz zincirli [(R)HN=PX_3, XP(Y)N=PX_3 (R: alkil; X: halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S)] ve halkalı [$(NPX_2)_n$ (X: F, Cl, Br; n=3,12)] yapıda bileşiklerdir. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) halkalı fosfazenlerin en bilinen üyelerindendir. Yüksek –P=N- birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir. Fosfazen bileşiklerinde, fosfor atomlarında iki substitüent bulunurken, azot atomlarında substitüent bulunmamaktadır. Fosfazen bileşikler, organik çözücülerde çözündükleri için organik ve P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar [79].

3.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

$(NPCl_2)_n$ yapısında ilk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler, 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesiyle sentezlenmiştir. Stokes, hekzaklorosiklotrifosfazatrien için ilk altı üyeli siklik yapıyı önermiştir [80]. Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi ondokuzuncu yüzyılın ortalarında yapılmıştır [81]. Sıklıkla çalışılan fosfazen bileşikleri Şekil 3.1'de halkalı yapıdaki trimer (a), halkalı yapıdaki tetramer b) ve yüksek molekül kütleli lineer polimerler (c) yapılarıdır.



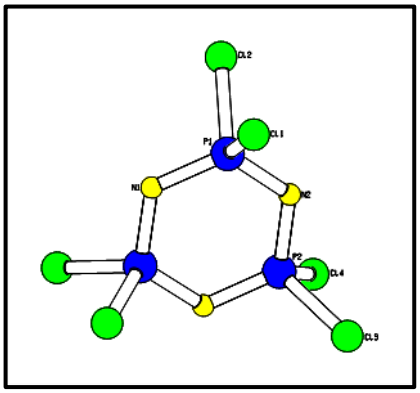
Şekil 3.1: Halkalı trimer **a**), Halkalı tetramer **b**), Polimer **c**).

Halkalı trimer, halkalı tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Düz zincirli yüksek molekül ağırlıklı polimerler, elastomerik veya termoplastiktir. Bu türevlerin hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [82].

Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur [83].

3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien(Trimer)

Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [84]. Bu çalışma sonucu fosfazen halkasında fosfor atomlarının dörtyüzlü geometride halka düzlemsel bir yapıda olup, azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle olup, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 3.2). Trimer, erime noktası 114,6 ^{o}C, kaynama noktası 256 ^{o}C olan beyaz kristal yapıda bir bileşiktir. Kristal yapısı rombiktir. 55 ^{0}C' de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir ve yoğunluğu 1,98 g/cm$^{3'}$ tür. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz [82, 85].



Şekil 3.2: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı.

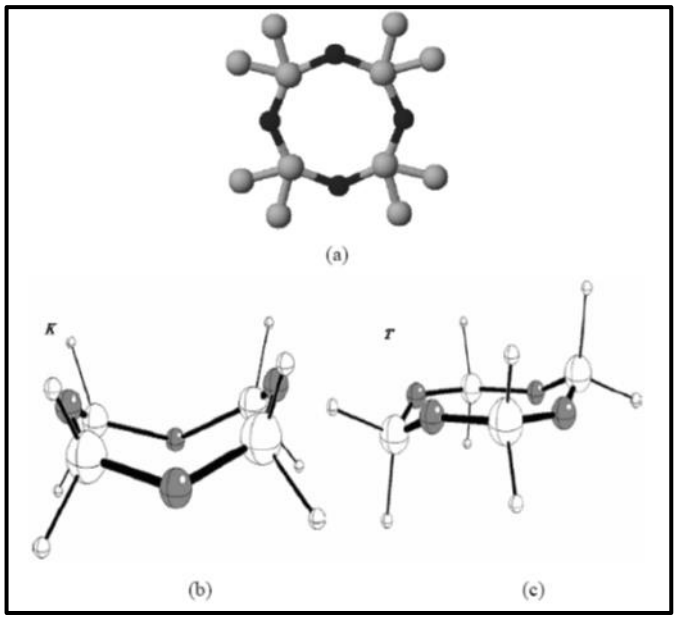
1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metot geliştirmiştir ki bu yöntemler bu gün dahi ticari üretimin temelini oluşturmaktadır. Bu amaçla Schenck ve Römer birçok çalışma yapmış ve çeşitli metotlar geliştirmişlerdir [86]. Bu metodlardan biri amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, simetrik tetrakloroetan (s-TCE) veya diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde etkileştirilmesidir (3.1). Schenck ve Römer, $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerini yüksek verimle elde etmişlerdir.

$$nNH_4Cl + nPCl_5 \xrightarrow[120\text{-}150^{o}C]{\text{diklorbenzen}} (NPCl_2)_n + 4nHCl \qquad \textbf{(3.1)}$$

1.1'de verilen tepkime sonucunda halkalı ve düz zincirli yapıdaki fosfazenlerin genellikle bir karışımı elde edilir. Halkalı bileşikler; $(PNCl_2)_3$ (%40), $(PNCl_2)_4$ (%20), $(PNCl_2)_5$ (%20), $(PNCl_2)_6$ (%15) ve $(PNCl_2)_6$ (%5)'dir. Düz zincirli oligomerik maddeler eter gibi organik çözücülerle çözünmemelerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

3.3. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen(Tetramer)

Tetramer bileşikleri fosfor atomlarına bağlı sübstitüentlerin yapılarına göre yapısal farklılıklar gösterirler. Tetramerin iki konformasyonu vardır. Bunlar, sandalye konformasyonu (T formu) ve kayık konformasyonlarıdır (K formu) (Şekil 3.3) [87].



Şekil 3.3: a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu c) T konformasyonu.

Halkalı fosfazenlerde atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğü halde benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir. Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için π bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda birçok teorik çalışma yapılmıştır. Craig ve Paddock, fosforların dxz orbitalleri ile azot atomlarının pz orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüştüklerini ve bu örtüşme sonucu dπ-pπ sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir [88]. Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre ise fosforun dxz ve dyz atomik orbitallerinin lineer örtüşmesi ile ikisi birden azotun pz orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar [89].

3.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden birisidir (1.2). Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimer alanında çalışmaların yapılmasına

neden olmuştur. Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücüde, (i) alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir (1.3) [90]. (ii) alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesinden elde edilmiştir. Bu yolla birçok fosfazen türevi sentezlenmiştir [82].

Fosfazenlerin alkoller ile olan reaksiyonlarının şeması aşağıdaki gibidir (3.2).

$$2n\ ROH + \left[NPX_2 \right]_n \longrightarrow \left[NP(OR)_2 \right]_n + 2n\ HX \qquad \textbf{(3.2)}$$

ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diolü ifade edebilir. Reaksiyonlarda çoğu zaman serbest alkol ya da fenoller yerine, sodyum alkolat ve sodyum fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda (3.3)' de gösterildiği gibi yan ürün olarak sodyum halojenür oluşur.

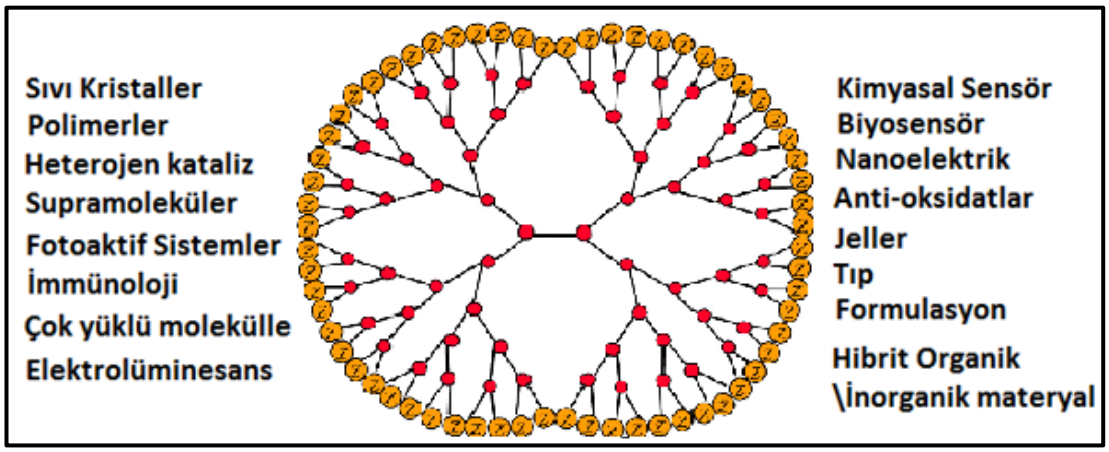
$$2n\ RONa + \left[NPX_2 \right]_n \longrightarrow \left[NP(OR)_2 \right]_n + 2n\ NaX \qquad \textbf{(3.3)}$$

3.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [79]. Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazen türevleri sübstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak 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 bileşikleri kullanılarak elde edilen makromoleküllerin yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkan sağlar. Günümüzde dendrimer kimyasındaki araştırmalar; dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra fonksiyonolize dendritik moleküllerin pratik yararlarının keşfedilmesi ile basit

fonksiyonel birimlerin (örneğin foto-aktif, redoksaktif, veya katalitik) dendritik matrikse bağlandığında fiziksel/fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır. Literatürde fosfazen bileşiklerinin dendrimerleri konusunda birçok araştırma yapılmış ve birçok uygulama alanında kullanılabileceği öngörülmüştür (Şekil 3.4) [91].



Şekil 3.4: Denderimerik Fosfazenlerin Potansiyel Uygulamaları.

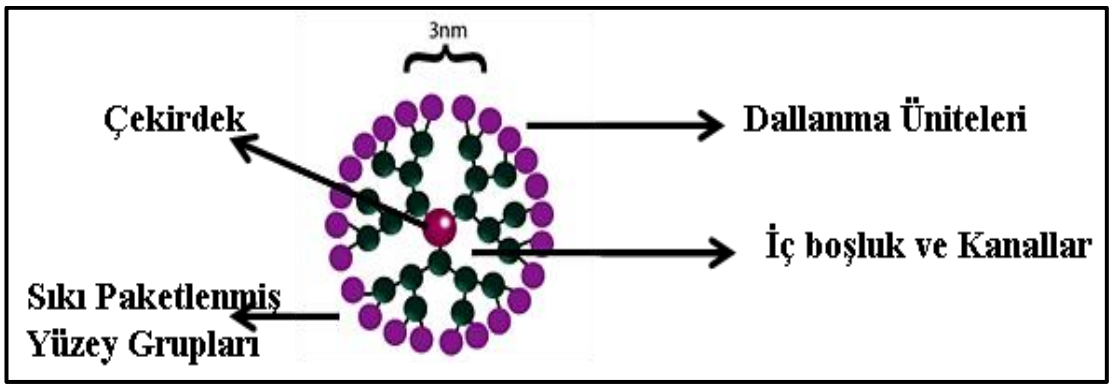
Genel olarak günümüze kadar yapılan çalışmalara bakıldığında fosfazen bileşiklerinin termal kararlılığı, nükleofilik ve elektrofilik reaksiyonlarla kolayca hazırlanabilmeleri ve elde edilen bileşiklerin kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara dayanıklılığı nedenleriyle yeni elektrolüminesans, biyolojik olarak aktif ve katalizör özelliği gösteren malzemelerin hazırlanması gibi birçok alanda çalışma yapılmıştır [92].

4. DENDRİMERLER

4.1. Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler, moleküler manipülasyonlara son derece açık olan makromoleküler polimer sınıfının bir türevidir. Bu yapıların boyutları 1-10 nm arasındadır ve çevrelerinde birçok farklı fonksiyonel gruplar taşıyabilir. Dendrimerler eşsiz yapıları ve manipülasyonlara açıklıkları sayesinde birçok alanda kullanılmış ve popülaritelerini korumuşlardır [93, 94].

Dendrimerler, bir çekirdekten ve bu çekirdek etrafında dallanan birimlerden ve fonksiyonel gruplardan oluşur. Dallanma birimleri, dendrimerlerin supramoleküler yapı oluşturmasına olanak tanır. Şekil 4.1 genel hatlarıyla dendrimerlerin yapısını göstermektedir [95].



Şekil 4.1: Dendrimerlerin genel yapısı.

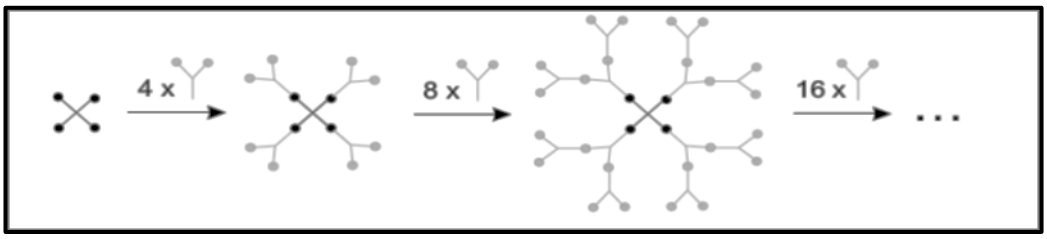
Dendrimer içerisindeki makromoleküler yüzeye çok sayıda fonksiyonel grup yerleştirerek farklı dendrimerik yapıların sentezi mümkündür. Dendrimer sentezi, yapısal özelliklerinin tespiti, fonksiyonlandırma ile yeni moleküllerin keşfi ve aktivitelerinin incelenmesi dendrimer çalışmalarında rutin olarak yapılabilecek çalışmalardandır. Yeni sentezlenen dendrimerik yapılarla farklı fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerde malzeme eldesi mümkündür. Dendrimerler, çekirdek etrafındaki boşluklar sayesinde dışarıdan verilecek molekülleri buralarda tutabilme özelliğindedirler. Bunun yanı sıra, nanoboyutta aşağıdan yukarı sentez ile farklı özelliklerde ve bileşenlerle yeni

dendrimer sentezi gerçekleştirilebilir. Son zamanlarda, dendrimerlerin floresans çalışmalarda sıkça yer aldığı görülmektedir [96].

4.2. Dendrimerlerin Sentez Yöntemi

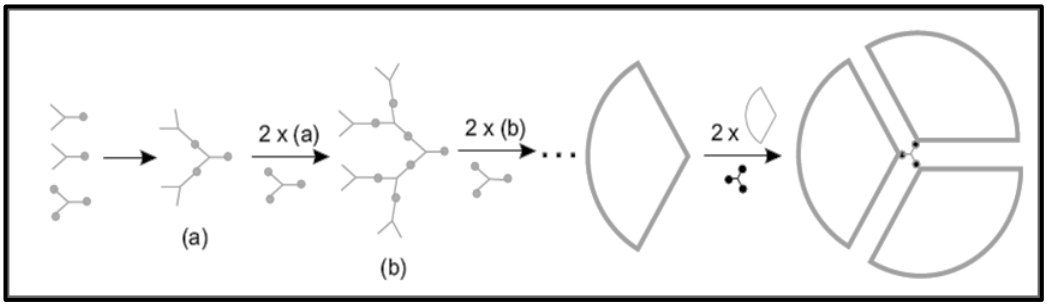
Dendrimerler monodispers yapıdadırlar. Bu özellik, dendrimer sentezi sırasında molekül kütlesi ve boyutunun kontrolünü mümkün kılar. Dendrimerler, yakınsak ya da ıraksak olarak adlandırılan ve kendi içlerinde avantaj ve dezavantajlara sahip iki yaklaşımla sentezlenebilir.

Iraksak sentezde, çekirdekten dışa sentez gerçekleşir (Şekil 4.2). Bu yöntem ile sentez verimi yüksektir ancak çok sayıda yan ürün oluşur. Bu durum, hedef molekülün saflaştırılmasını zorunlu kılar [97].



Şekil 4.2: Dendrimerlerin ıraksak yöntemle sentezi.

Yakınsak sentez yönteminde, ıraksak yöntemin aksine önce dendronlar (dendritik kollar) sentezlenir. Sentezlenen bu kollar, kollar çekirdekteki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girer ve dendrimerler oluşur (Şekil 4.3). Bu yaklaşım sayesinde sentez sayısı azdır ve saflaştırma problemi ortadan kalkar [99].

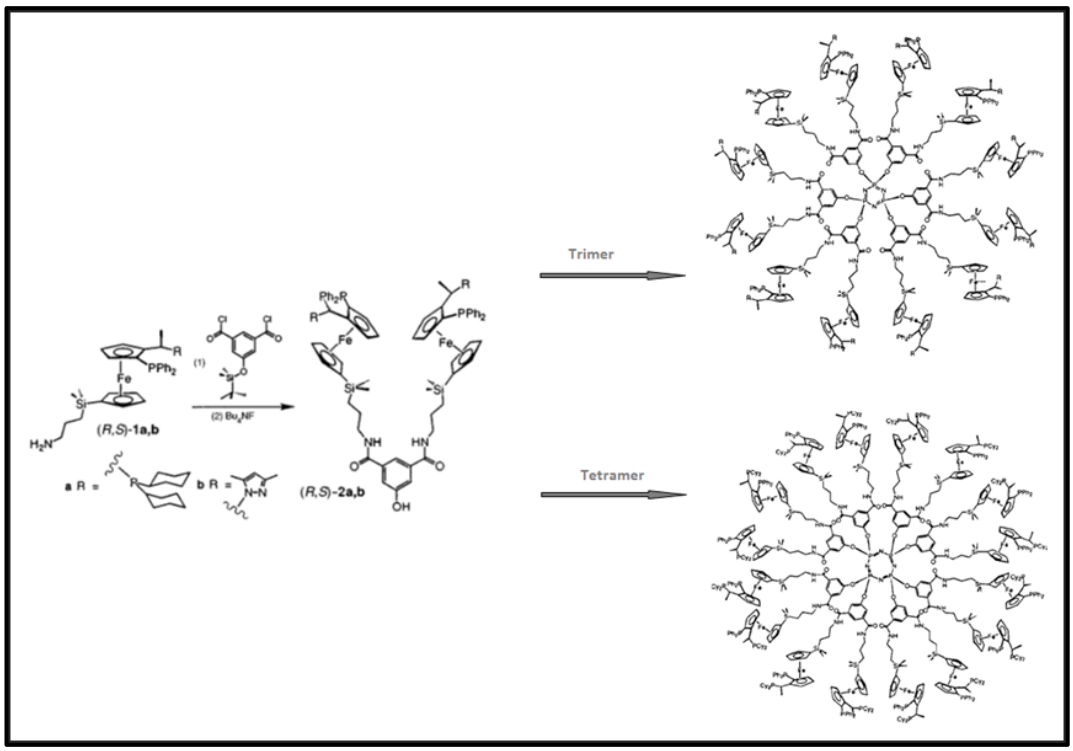


Şekil 4.3: Dendrimerlerin yakınsak yöntemle sentezi.

4.3. Dendrimerik Fosfazenler

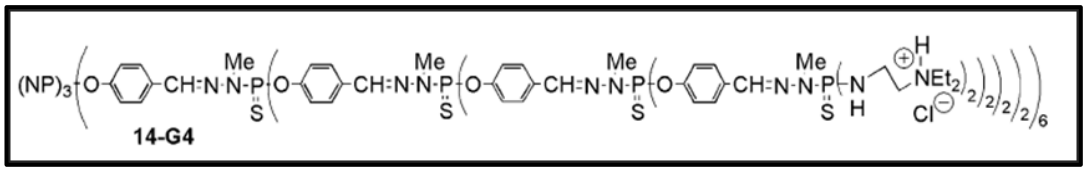
Dendrimerik fosfazenler, dallanan birimlerinde veya çekirdeğinde fosfazen grupları içeren dendrimerlerdir. Kolay nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna girmeleri, kararlı yapıya sahip olmaları, inert olmaları ve elektronik ve optik özellikleri etkilememeleri nedeniyle çekirdek olarak genellikle halkalı fosfazenler kullanılır.

Literatürde halkalı fosfazen çekirdekli dendrimer çalışmaları çokça bulunmaktadır. Halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerik yapılarla katalizör özellikleri incelenmiş (Şekil 4.4) ve bu yapıların monomerik katalizörlere kıyasla daha avantajlı olduğu gösterilmiştir [100].



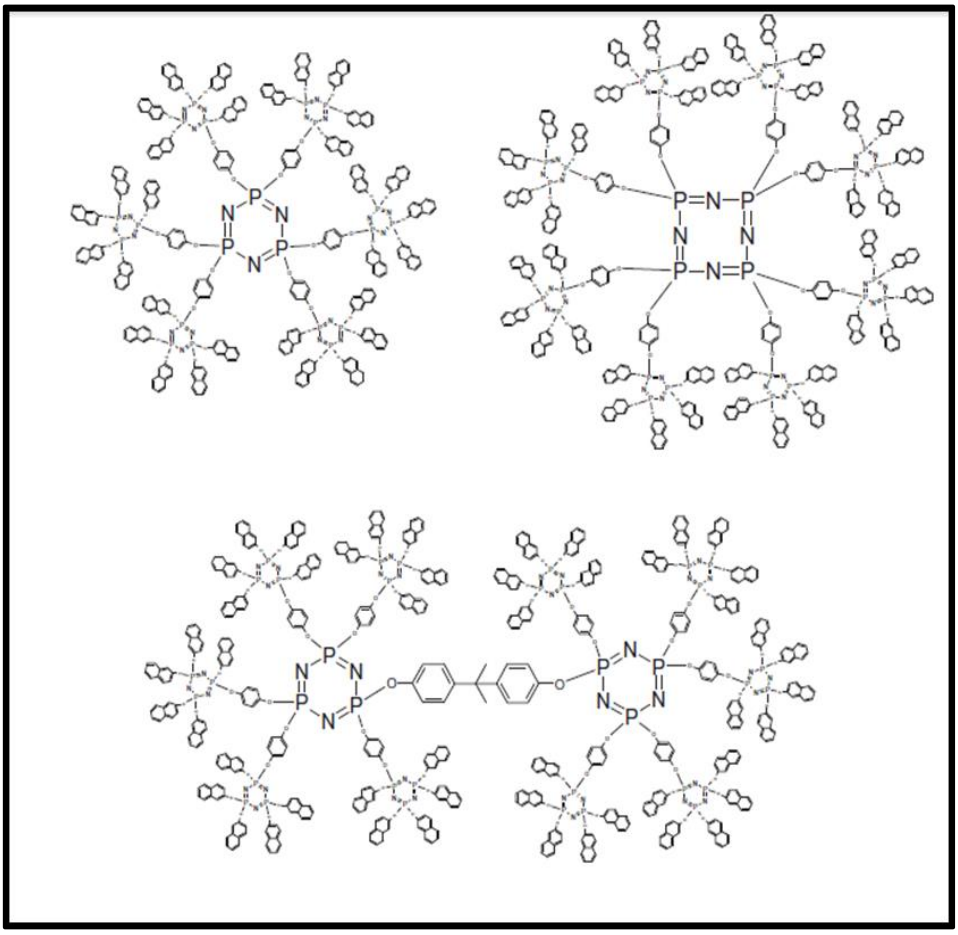
Şekil 4.4: Katalizör çalışmaları için sentezlenen dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri.

Bir diğer çalışmada, yüzeylerinde iyonik gruplar taşıyan dendrimerlerin (Şekil 4.5) biyolojik fonksiyonları incelenmiş ve bu yapıların birer iyon transfer ajanı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [101].



Şekil 4.5: Yüzeyinde iyonik gruplar taşıyan biyolojik transfer ajanı dendrimerler.

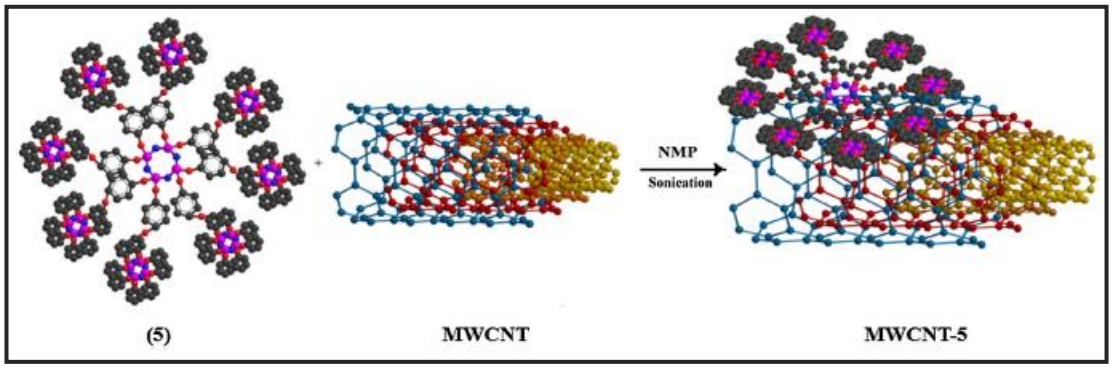
Bir diğer çalışmada, yüzeyinde ve çekirdeğinde siklotrifosfazen bulunduran naftoksi sübstitüe dendrimerik halkalı trimer, tetramer ve köprülü fosfazen bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 4.6) ve floresans ve termal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bu yapıların katkı maddesi ya da organik ışık yayan cihazlarda kullanılabileceği önerilmiştir [102].



Şekil 4.6: Yüzeyinde ve çekirdeğinde siklofosfazen içeren dendrimerik bileşikler.

Dendrimerlerin nanoteknolojiyle kombinasyonu da literatürde yer bulmaktadır. Bir çalışmada, siklotetretrafosfazenli dendrimerik yapının çok katmanlı karbon

nanotüpe adsorplanması ile nanokompozit yapı elde edilmiş (Şekil 4.7) ve yapının termal ve floresans özellikleri incelenmiştir [103].



Şekil 4.7: MWCNT üzerinde adsorplanmış dendrimerik fenoksi-sübstitüe siklotetrafosfazen bileşiği.

4.4. Patlayıcı Tespitinde Dendrimerlerin Kullanımı

TNT ve RDX' e karşı hassas ve seçici floresans sensörlerin yaygın olarak kullanılabilmesi için sensör olarak kullanılacak olan moleküllerin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Kullanılacak sensörlerin, seçici, yüksek duyarlılıkta, düşük gözlenebilme sınırlarına erişebilen, sentezi kolay ve ucuz, gerçek zamanlı analiz imkânı sağlayan ve çok kısa yanıt süresine sahip olması gibi özelliklerinin olması istenmektedir. Bu özelliklere sahip bileşiklerin sentezlenmesi oldukça önemli olup, son yıllarda bilim insanları birçok yeni bileşikler dizayn etmekte ve floresans sensör teknolojisinde kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadır. Literatür kısmında şimdiye kadar yapılan floresans sensörlerin patlayıcılara karşı hassasiyeti ve seçiciliği ile ilgili eksiklikler verilmiştir. Bu proje kapsamında sentezlenmesi önerilen halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin TNT ve RDX' e karşı yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olacağı, diğer enstrümental metotlardan ileri gelen dezavantajları giderebileceği ve seçici floresans sensörler geliştirilerek literatürde bu konudaki boşluğu dolduracağı öngörülmüştür [104-106].

5. GEREÇ VE YÖNTEM

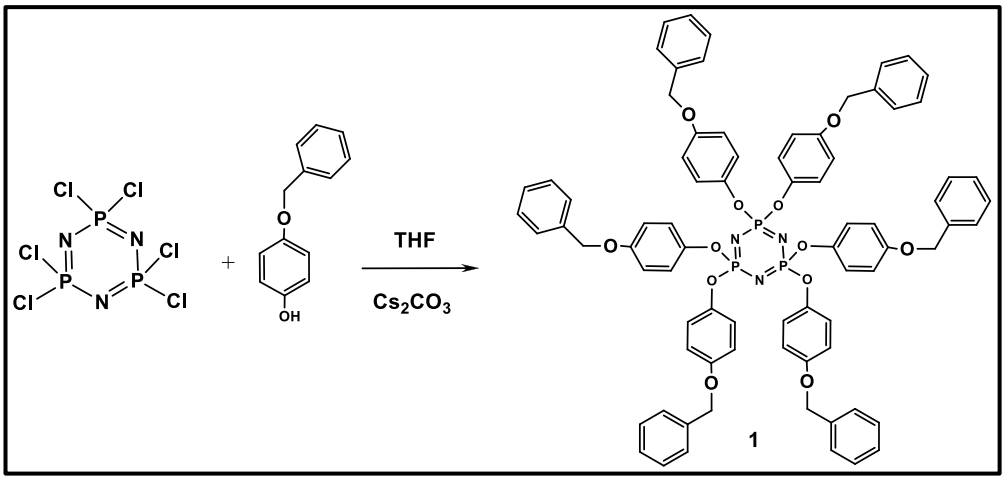
Tez kapsamında kullanılan tüm kimyasallar ve çözücüler ticari firmalardan (Aldrich, Fluka, Merck Ltd.) satın alınmış olup, hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (Merck TLC Silica gel 60 F_{254}) tekniği kullanılarak takip edilmiştir. Bileşiklerin ayırma ve saflaştırma işlemleri silikajel dolgulu kolonlarda (Merck silikajel 60, tanecik büyüklüğü: 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM) kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

^{1}H NMR, ^{31}P NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Varian INOVA 500 MHz cihazında ve ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları dış standart olarak tetrametilsilan kullanılarak alınmıştır. Tüm NMR spektrumlar 25°C' de alınmış olup, eşleşme sabitleri (*J*) Hz, kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak verilmiştir. Tüm ^{13}C NMR spektrumları proton ile eşleşmemiş olarak kaydedilmiştir. Kütle spektrumları, Bruker MALDI–TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight) cihazı kullanılarak alınmıştır. Absorpsiyon ölçümleri Shimadzu 2101 UV-Vis Spektrofotometresi cihazı kullanılarak, emisyon ölçümleri ise Varian Eclipse spektroflometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Erime noktası tayinleri kapiler tüp kullanılarak Gallenkamp cihazı ile yapılmıştır. Termal özellikler (DSC ve TGA) Mettler Toledo cihazı ile yapılmıştır.

6. BULGULAR

6.1. Sentez ve Yapı Analizleri

6.1.1. 2,2,4,4,6,6-hekzakis(benziloksifenoksi)siklotrifosfaza-trienin(1) sentezi

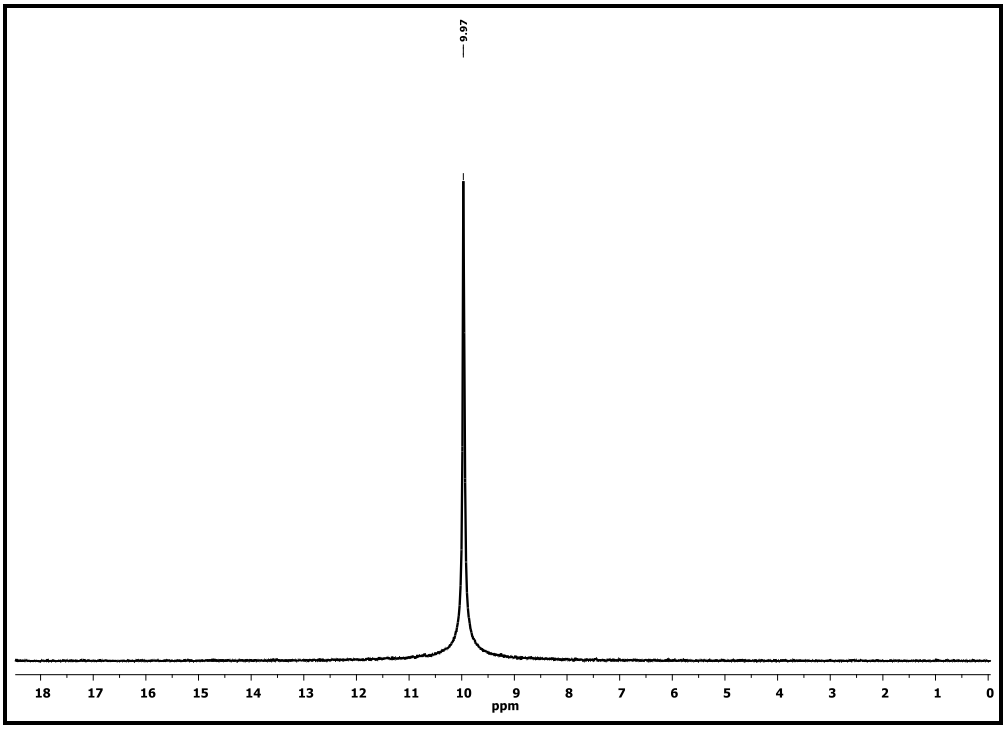


Şekil 6.1: Bileşik **(1)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 50 mL THF içerisinde 4-(benziloksi) fenol (4.0 g, 19.8 mmol) ve Cs_2CO_3 (6.5 g, 19.8 mmol) çözüldü. Bu çözeltiye, 10 mL kuru THF içindeki trimer (0.993 g, 2.85 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (4:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve beyaz katı olarak 2,2,4,4,6,6-hekzakis(benziloksifenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği **(1)** izole edildi (3.31g, verim %87) [23].

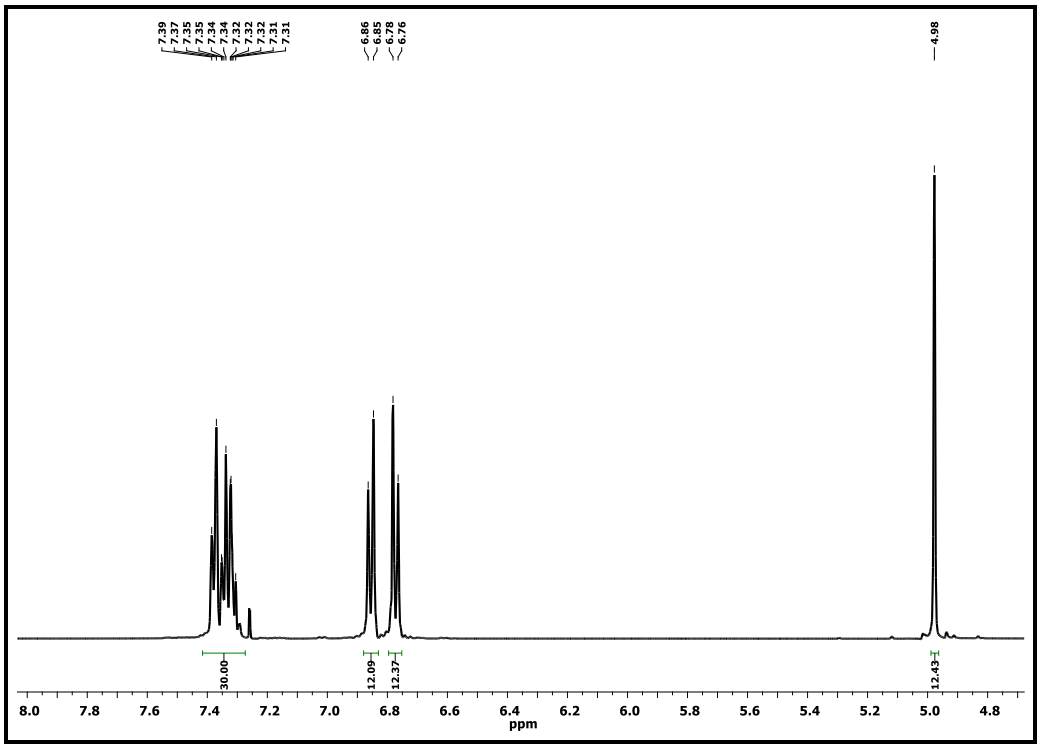
6.1.1.1. 1 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu: **1** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) A_3 spin sistemindedir. 3 fosforunda kimyasal çevresi eşdeğer olduğundan δ= 9.97 ppm'de rezonansa gelmişlerdir.



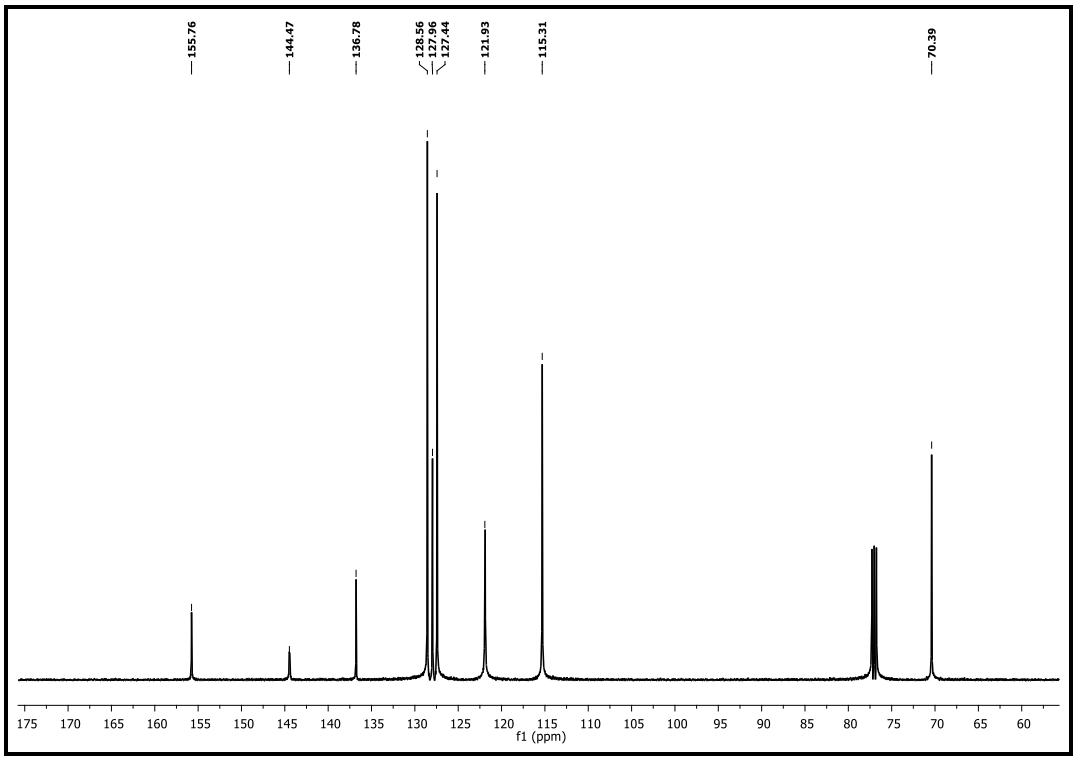
Şekil 6.2: Bileşik **(1)**'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **1**'nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.75 ile 7.35 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 4.93 ppm'de gözlenen pik ise, alifatik -CH_2 protonlarına aittir. δ 7.44 – 7.27 ppm arasında gözlenen 30 protonluk multiplet pik benzil grubundaki aromatik protonlara aittir. δ 6.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 12H), ve 6.77 (d, *J* = 8.5 Hz, 12H), ppm de gözlenen dublet pikler P-O-Ph-grubundaki aromatikler protonlara aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4.5 olup beklenen alifatik\aromatik proton oranı ile uygunluk göstermektedir.



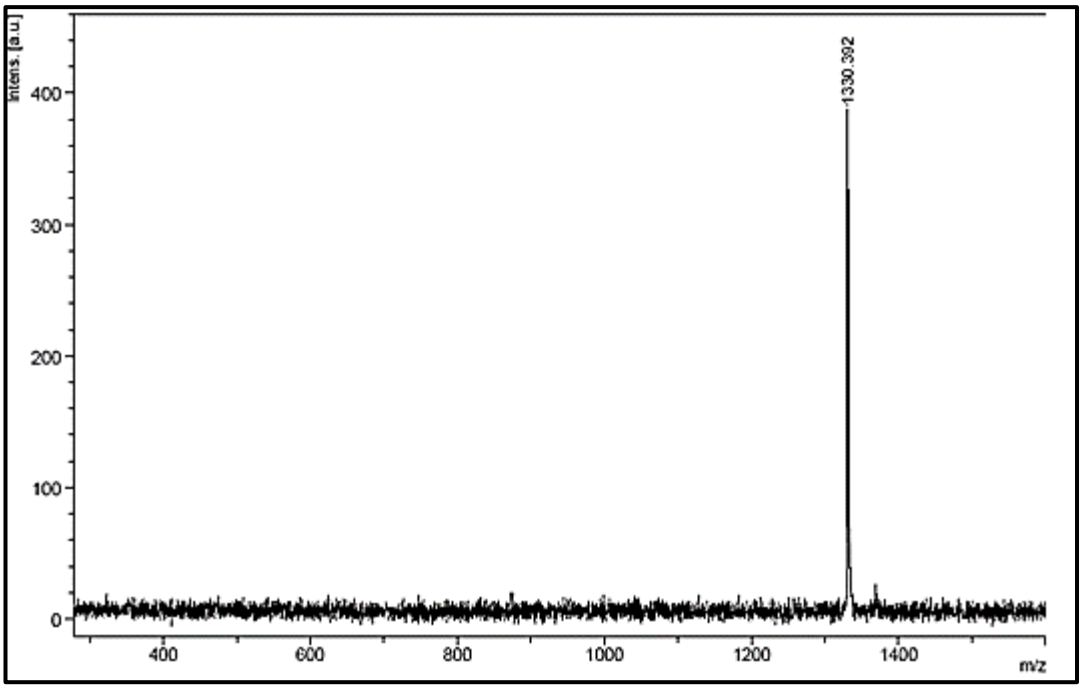
Şekil 6.3: Bileşik **(1)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **1** numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 155.76 (ArC), 144.47 (ArCH), 136.78 (ArC), 128.56, 127.96, 127.44 (ArCH), 121.93 (ArCH), 115.31 (ArCH), 70.39 (CH_2) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



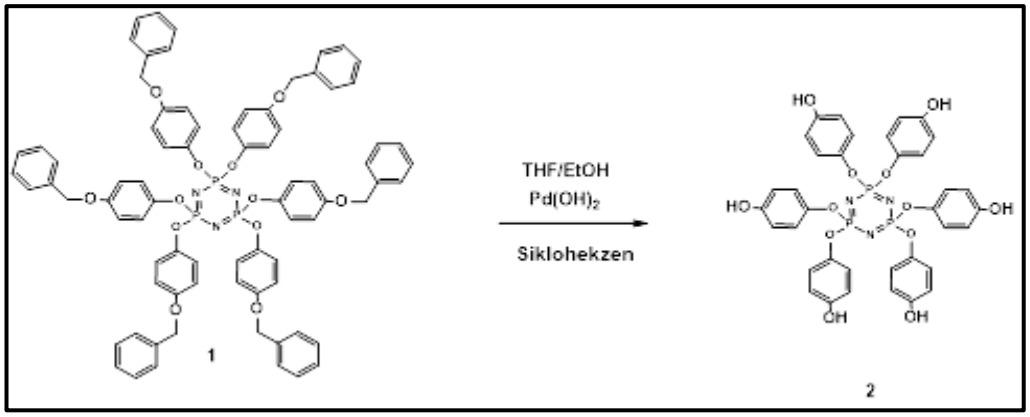
Şekil 6.4: Bileşik **(1)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

1 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1330 m/z'de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 1329.39 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.5: Bileşik **(1)**'e ait kütle spektrumu.

6.1.2. 2,2,4,4,6,6-hekzakis(hidroksifenoksi)siklotrifosfaza-trien'in (2) Sentezi



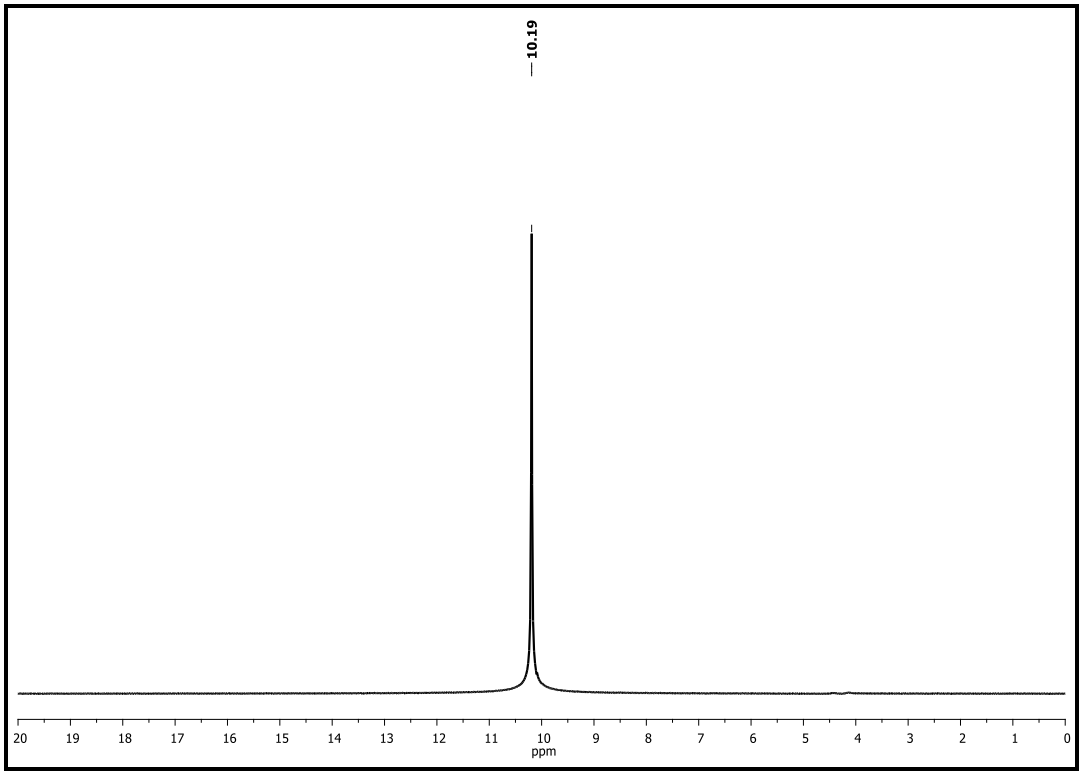
Şekil 6.6: Bileşik **(2)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 20 mL kuru THF de çözülmüş olan 2,2,4,4,6,6-hekzakis(benziloksifenoksi) siklotrifosfazatrien (1.33 g, 1 mmol) üzerine sırasıyla 10 mL siklohekzen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.80 g) ve 10 mL etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi **(1)** bitene kadar magnetik

karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kâğıdından süzülerek $Pd(OH)_2$ ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına diklorometan çözücüsünde birkaç kez yıkandı ve beyaz katı olarak 2,2,4,4,6,6-hekzakis(hidroksifenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiği **(2)** izole edildi (0.48 g, verim % 60) [23].

6.1.2.1. 2 Bileşiğinin Yapı Analizi

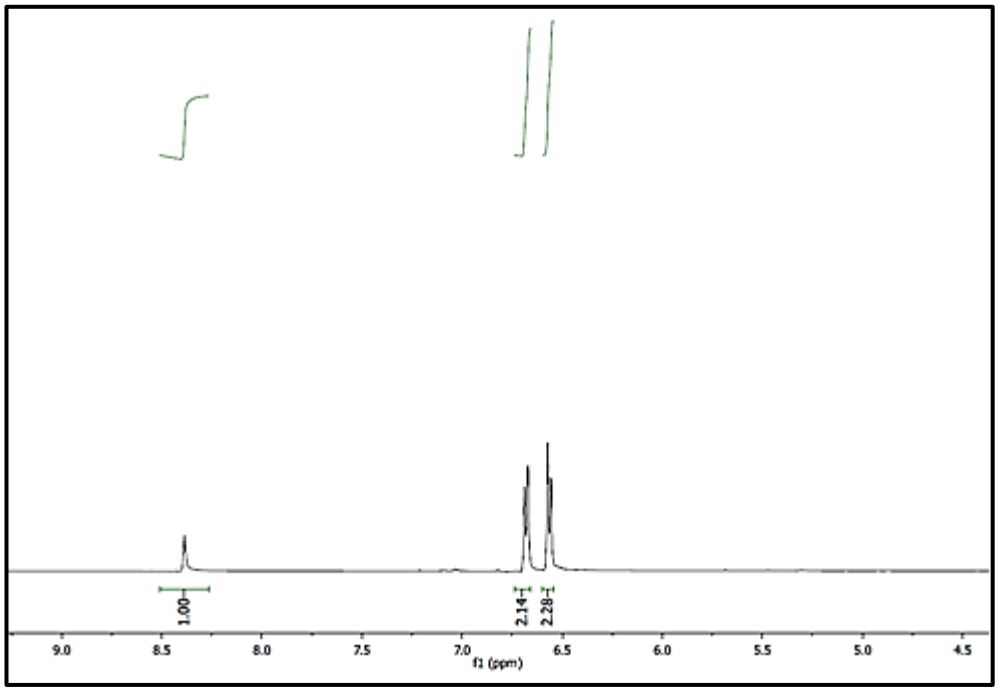
^{31}P NMR spektrumu: **2** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 K) A_3 spin sistemindedir. Fosforların kimyasal çevreleri eşdeğer olduğundan bütün fosforlar δ= 10.19 ppm' de rezonansa gelmiştir.



Şekil 6.7: Bileşik **(2)**'e ait ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

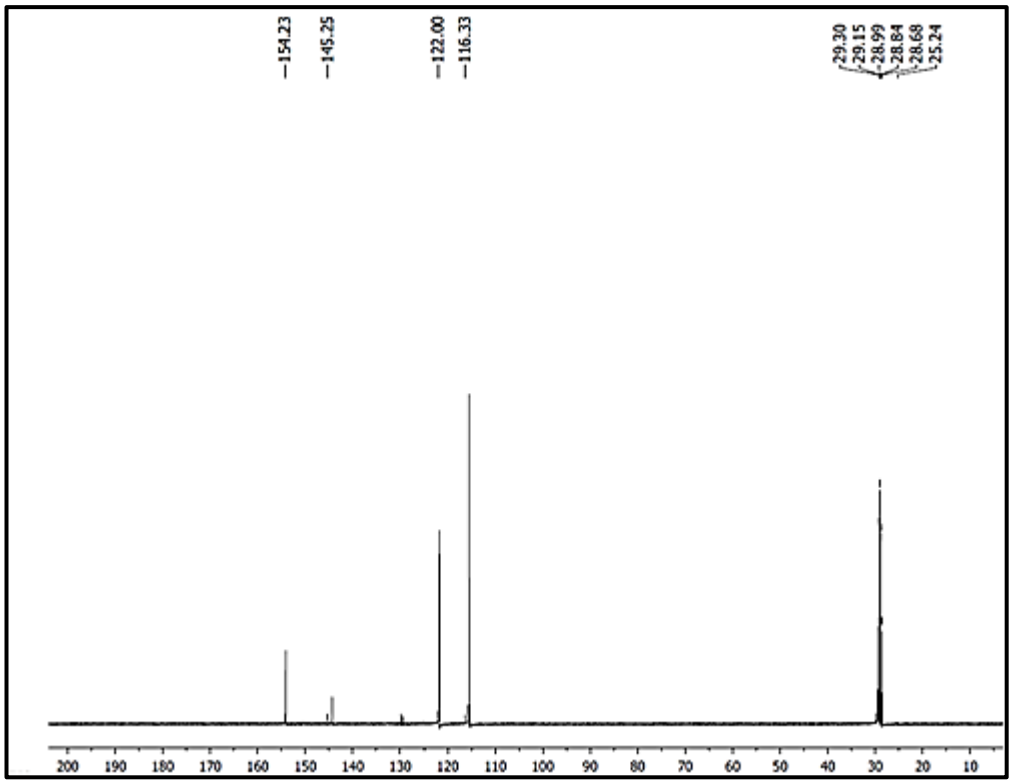
^{1}H NMR Spektrumu: **2** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K'de $(CD_3)_2CO$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.66 ile 6.79 ppm arasında aromatik protonlara ait iki tane ikili pik grubu gözlenmiştir. 8.42 ppm'de

gözlenen pik ise, -OH protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4 olup beklenen OH\aromatik proton sayısı ile uygunluk göstermektedir.



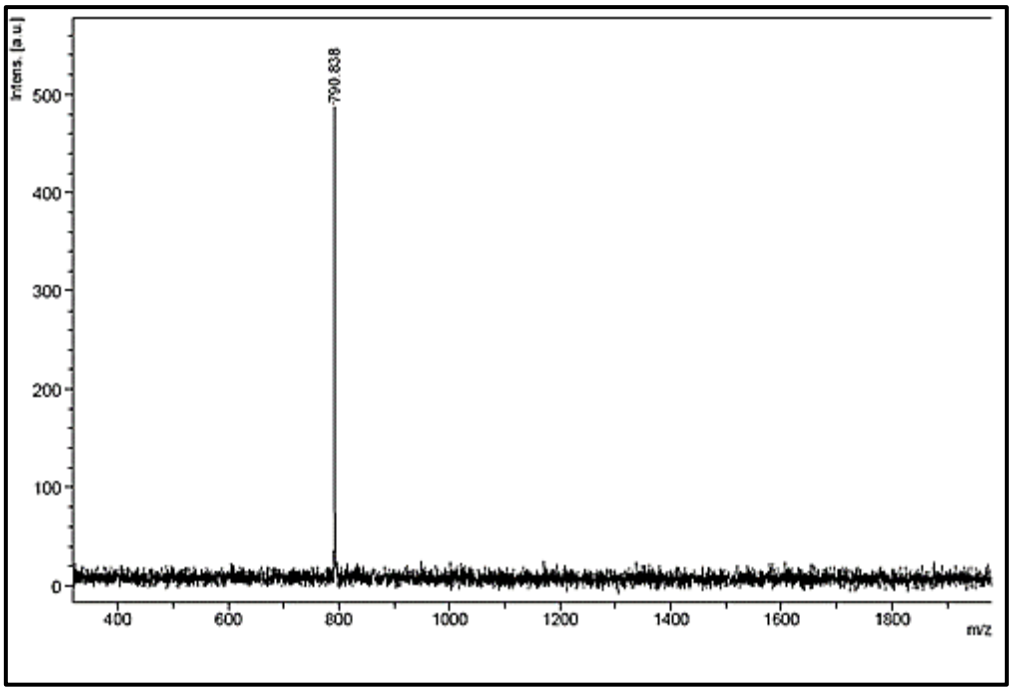
Şekil 6.8: Bileşik **(2)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **2** numaralı bileşiğin $(CD_3)_2CO$'de ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 154.23 (ArC), 145.25 (ArCH), 122.00 (ArCH), 116.33 (ArCH) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



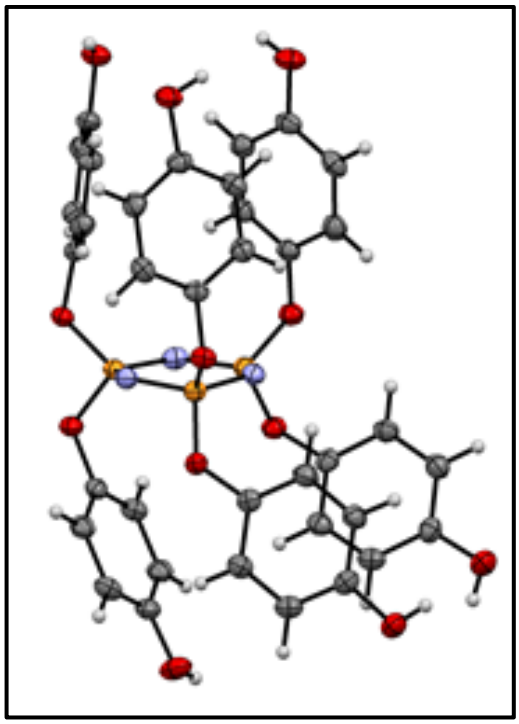
Şekil 6.9: Bileşik **(2)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

2 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 790 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 789.10 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.10: Bileşik **(2)**'e ait Kütle spektrumu.

2 Bileşiğinin tek kristal X-Işını kırınımı ile çözülmüş yapısı ve ilgili parametreler aşağıda verilmiştir. Önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

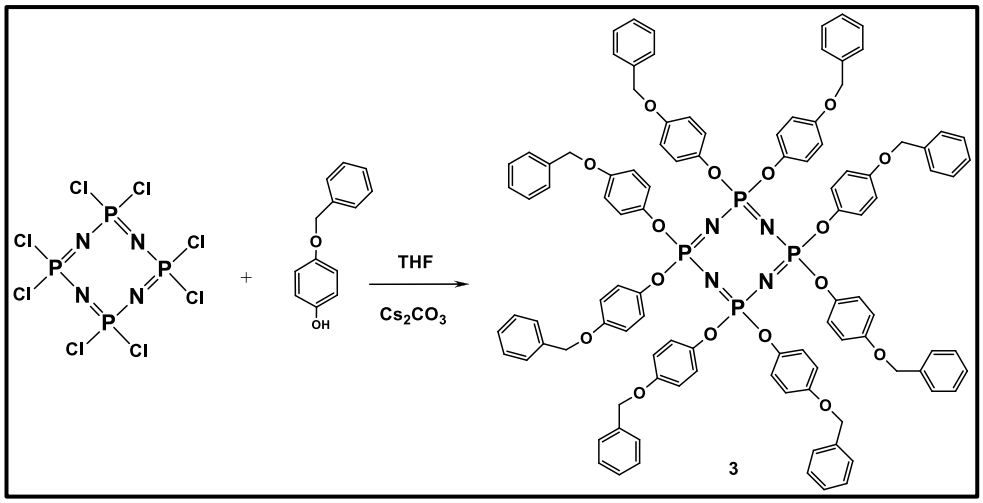


Şekil 6.11: Bileşik **(2)**'e ait tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.

Tablo 6.1: Bileşik **(2)**'e ait çözülmüş yapısının değerleri.

	2
Formül	$C_{36}H_{30}N_3O_{12}P_3$
Fw	789.41
T(K)	120 (2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
a (Å)	25.6141(7)
b (Å)	13.9657(4)
c (Å)	9.4706(2)
β (deg.)	92.082(2)
V (Å^3)	3385.58(15)
Z	1
μ (mm^{-1})	0.080
Ref. Collected	7545
Indep. Ref.	3130
Data	3130
R(int)	0.0571
Goodness-of-fit on F^2	1.041
R(F)^a	0.0520
Rw(F^2)^b	0.1415

6.1.3.2. 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(benziloksifenoksi)siklotetrafosfaza-tetraen'in (3) sentezi



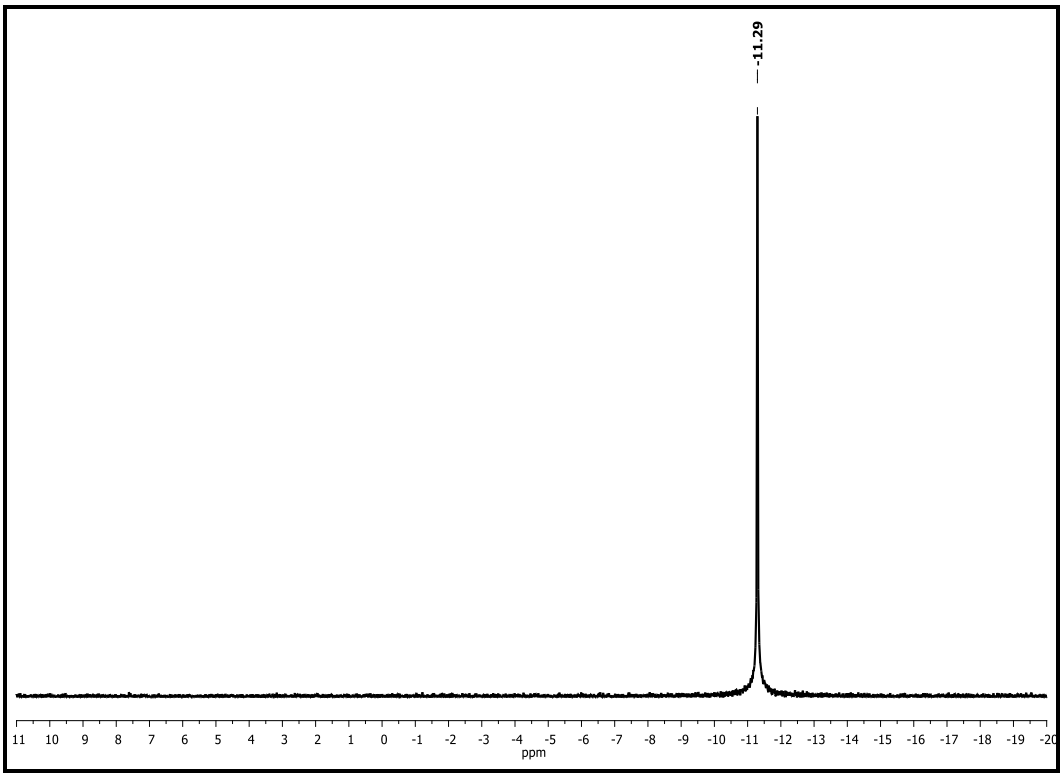
Şekil 6.12: Bileşik **(3)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 50 mL THF içerisinde 4-(benziloksi) fenol (2.64 g, 13.2 mmol) ve Cs_2CO_3 (9.75 g, 30 mmol) çözüldü. Bu çözeltiye, 10 mL kuru tetrahidrofuran içindeki tetramer (0.69 g, 1.5

mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (tetrahidrofuran), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve beyaz katı olarak 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(benziloksifenoksi)siklotetrafosfazatetraen bileşiği **(3)** izole edildi (2.07 g, verim %78) [24].

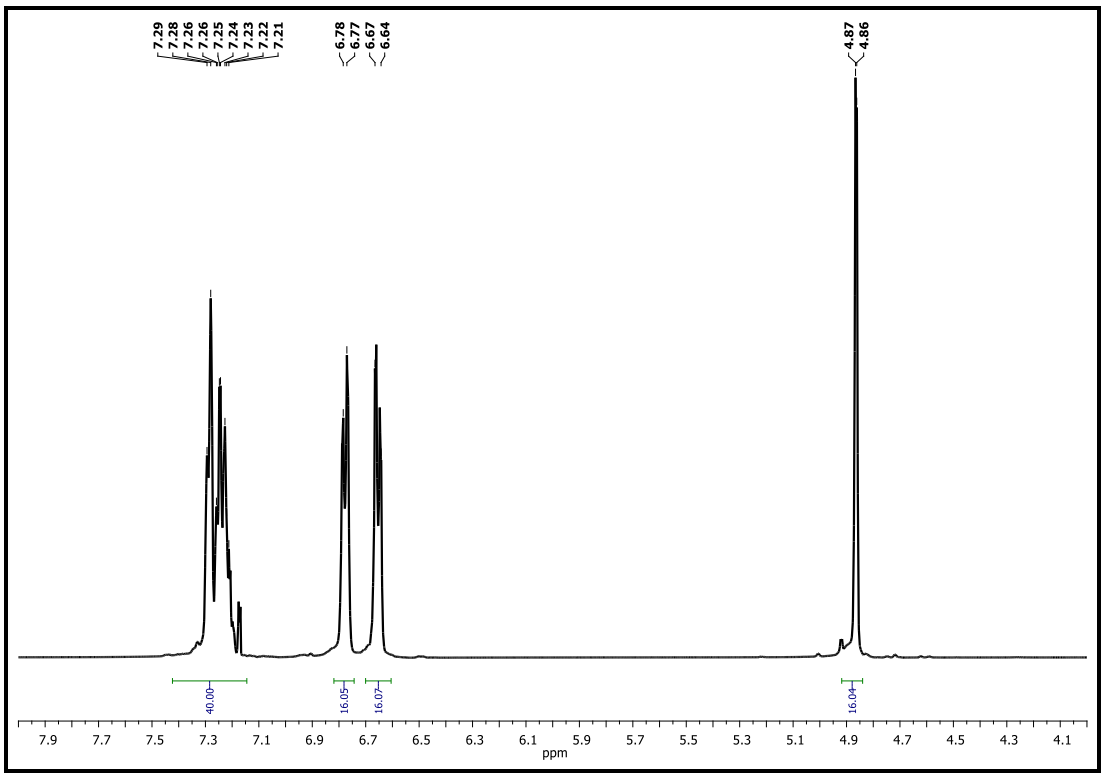
6.1.3.1. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu: **3** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu(298 K) A_4 spin sistemindedir. Tüm fosforların kimyasal çevreleri eşdeğerdir ve fosforlar δ= -11.24 ppm'de rezonansa gelmiştir.



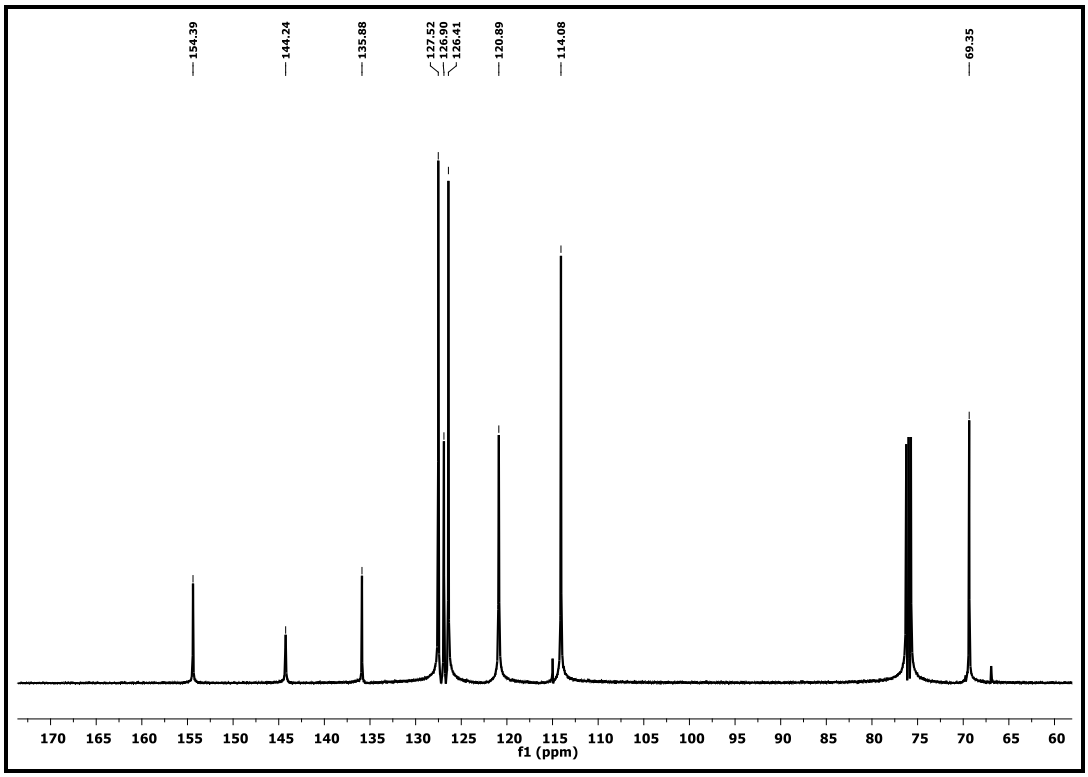
Şekil 6.13: Bileşik **(3)**'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}PNMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **3**'nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.67 ile 7.28 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 4.86 (d, *J* = 2.3 Hz, 16H) ppm'de gözlenen pik ise, alifatik -CH_2 protonlarına aittir. δ 7.36 – 7.12 ppm arasında gözlenen 40 protonluk multiplet pik benzil grubundaki aromatik protonlara aittir. δ 6.78 (d, *J* = 6.8 Hz, 16H), ve 6.65 (d, *J* = 11.4 Hz, 16H), ppm de gözlenen dublet pikler P-O-Ph- grubundaki aromatikler protonlara aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4.5 olup beklenen alifatik\aromatik proton oranı ile uygunluk göstermektedir.



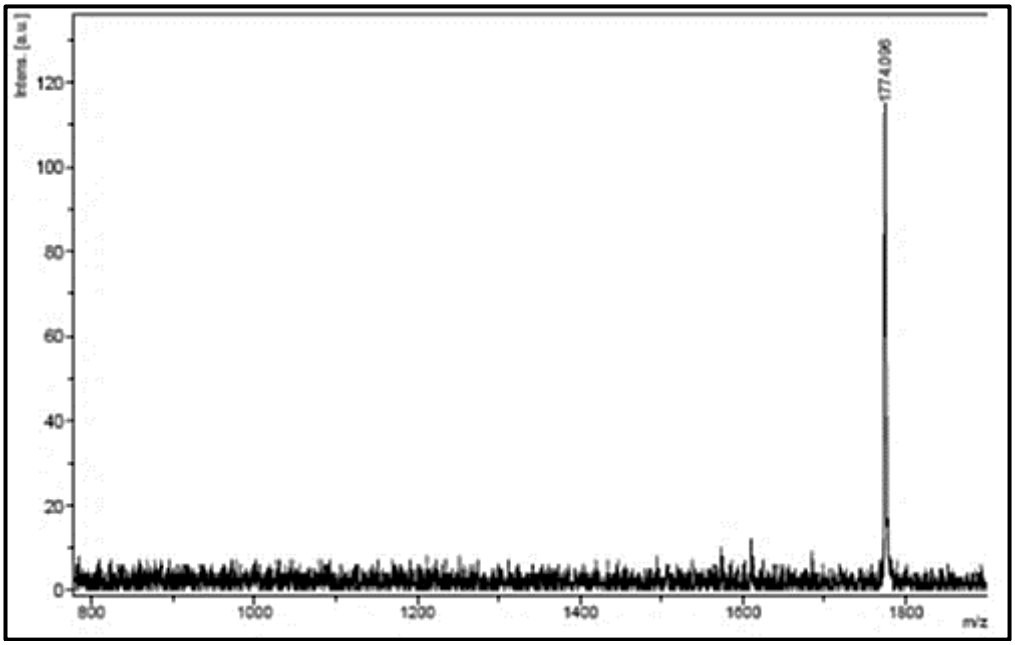
Şekil 6.14: Bileşik **(3)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **3** numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 154.39 (ArC), 144.24 (ArCH), 135.88 (ArC), 127.52, 126.90, 126.41 (ArCH), 120.89 (ArCH), 114.08 (ArCH), 69.35 (CH_2) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



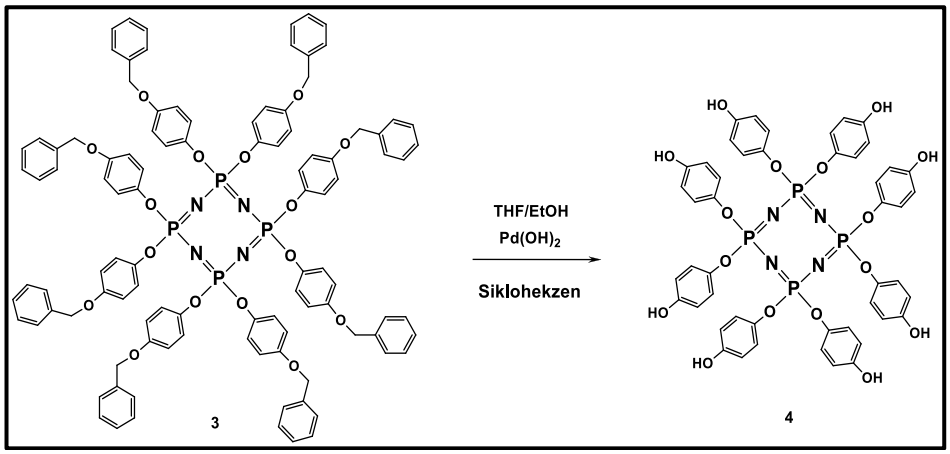
Şekil 6.15: Bileşik **(3)**'e ait ^{13}C NMR Spektrumu.

3 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1774 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 1773 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.16: Bileşik **(3)**'e ait Kütle spektrumu.

6.1.4. 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(hidroksifenoksi)siklotetra-fosfazatetraenin (4) Sentezi

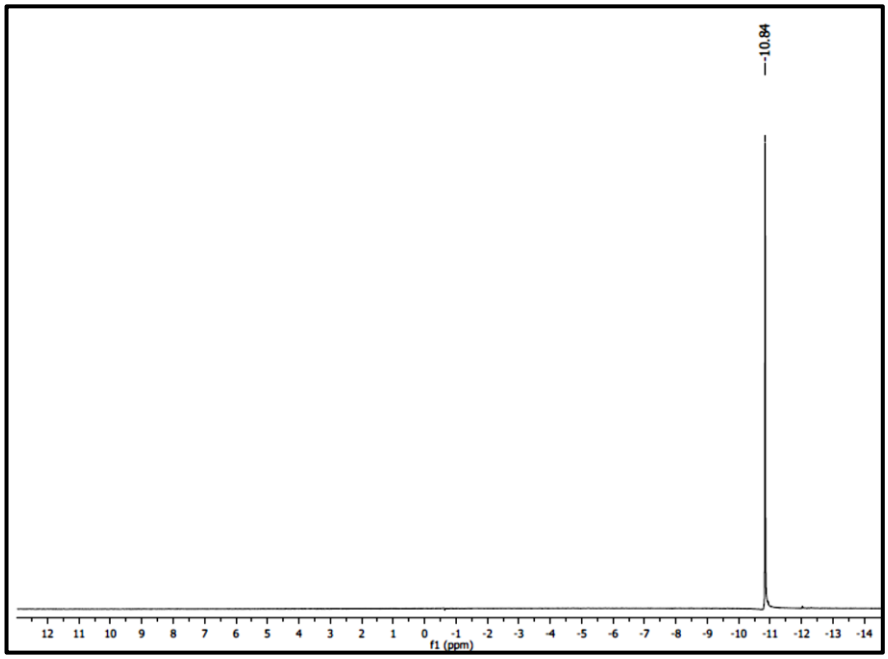


Şekil 6.17: Bileşik **(4)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde 15 mL kuru tetrahidrofuranda içerisinde 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(benziloksifenoksi)siklotetrafosfazatetraen (1.77 g, 1 mmol) çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 9 mL siklohekzen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.80g) ve 9 mL etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 12 saat başlangıç maddesi **(3)** bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi filtre kâğıdından süzülerek $Pd(OH)_2$ ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve yağsı olarak 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(hidroksifenoksi)siklotetra fosfazatetraen bileşiği **(4)** izole edildi (0.71 g, verim %68) [24].

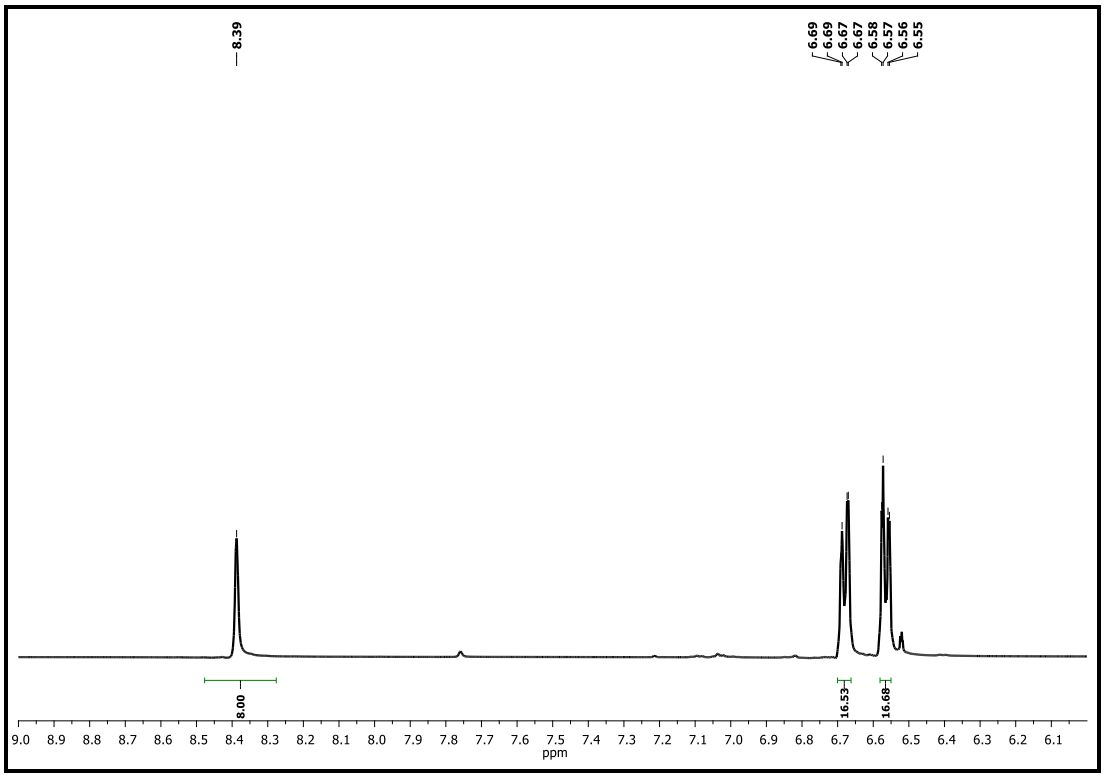
6.1.4.1. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu : **4** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) A_4 spin sistemindedir. Tüm fosforların kimyasal çevreleri eşdeğerdir ve δ= -10.84 ppm' de rezonansa gelmişlerdir.



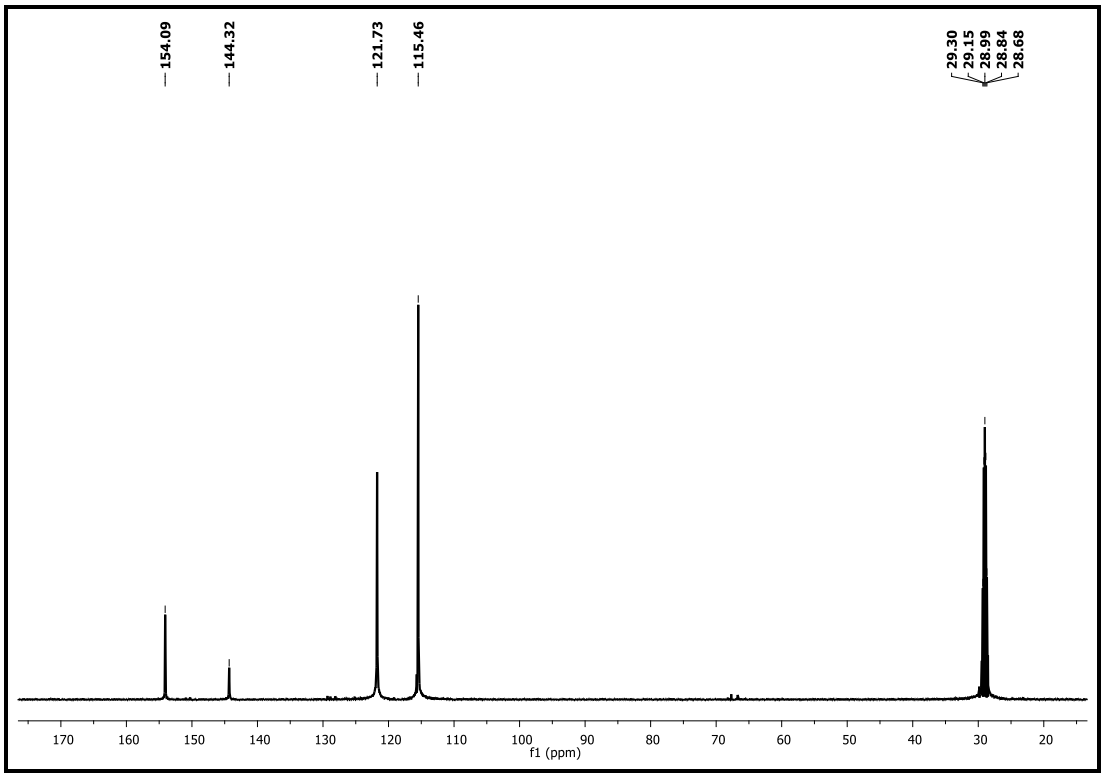
Şekil 6.18: Bileşik **(4)**'e ait ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **4** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 K'de $(CD_3)_2CO$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.57 (dd, J = 8.9, 2.0 Hz, 16H) ile 6.68 (dd, J = 8.7, 1.7 Hz, 16H) ppm arasında aromatik protonlara ait iki tane ikili pik grubu gözlenmiştir. 8.38 ppm'de gözlenen 8 protonluk pik ise, -OH protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4 olup beklenen OH/aromatik proton sayısı ile uygunluk göstermektedir.



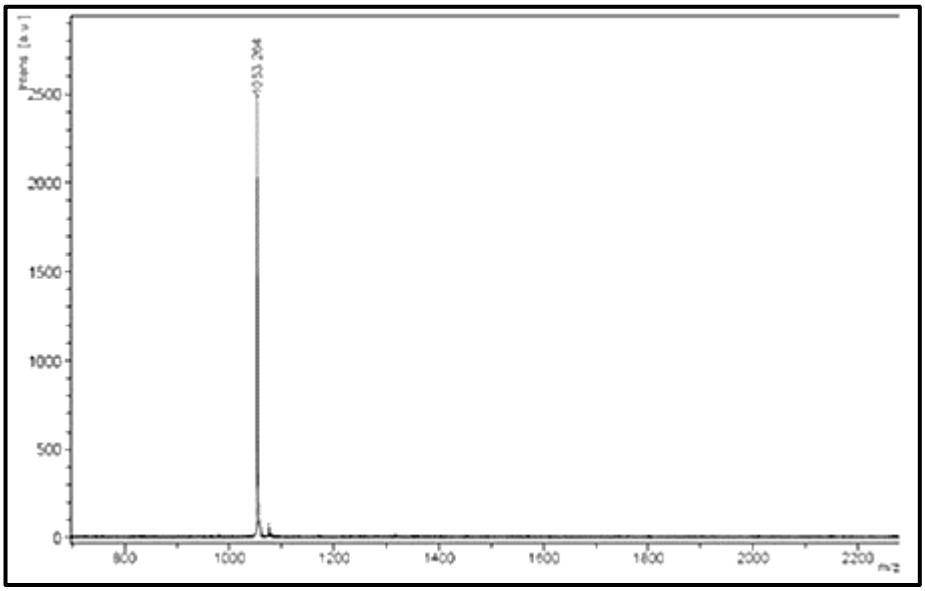
Şekil 6.19: Bileşik **(4)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **4** numaralı bileşiğin $(CD_3)_2CO$'de ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 154.09 (ArC), 144.32 (ArCH), 121.73 (ArCH), 115.46 (ArCH) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



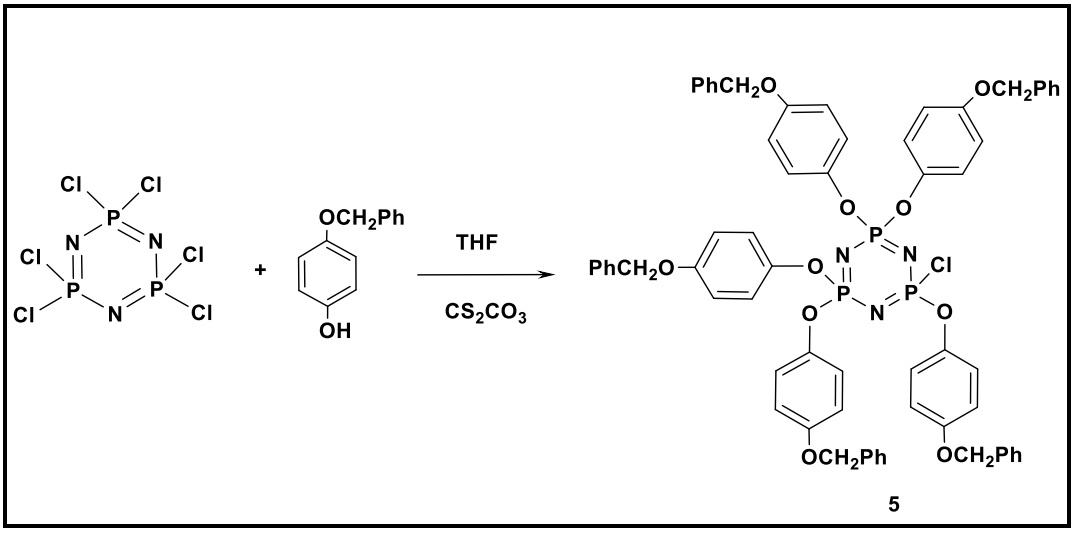
Şekil 6.20: Bileşik **(4)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

4 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1053 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 1052 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.21: Bileşik **(4)**'e ait Kütle spektrumu.

6.1.5. 5 Bileşiğinin Sentezi



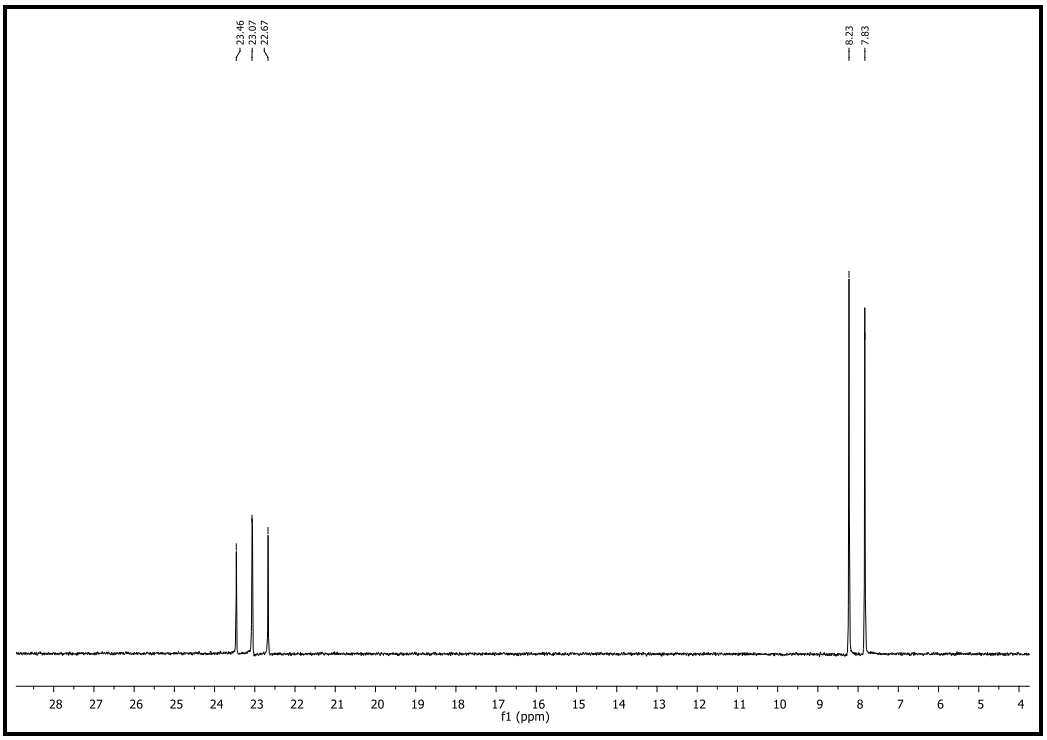
Şekil 6.22: Bileşik **(5)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 50 mL THF içerisinde 4-(benziloksi) fenol (2.850 g, 14.25 mmol) ve Cs_2CO_3 (4.7 g, 14.25 mmol) çözüldü. Bu çözeltiye, 10 mL kuru THF içerisindeki trimer (0.993 g, 2.85 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (4:1) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve beyaz katı olarak **5** Bileşiği izole edildi (3.0 g, verim % 81).

6.1.5.1. 5 Bileşiğinin Yapı Analizi

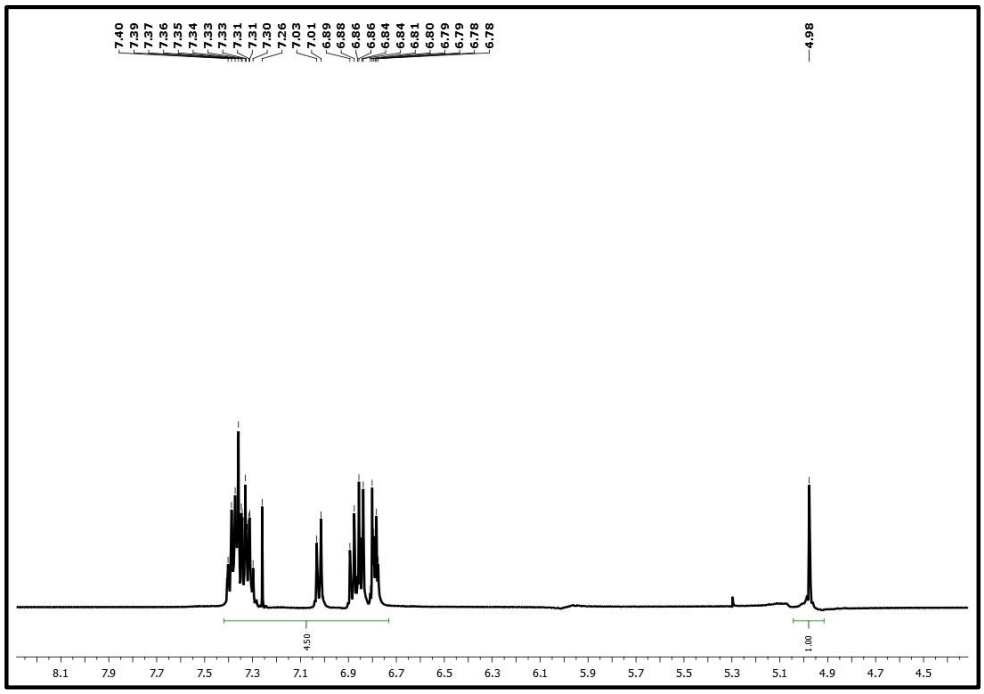
^{31}P NMR spektrumu : **5** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AX_2 spin sistemindedir. δ= 23.07 ppm'de [P(Cl)(R)] grubundaki fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[P(OR)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye (J_{AX} =79.8 Hz) yarılmıştır. δ=8.03 ppm'de rezonansa

gelmiş olan ikili pik ise $[P(OR)_2]$ gruplarındaki fosfor atomuna ait olup $[P(Cl)(R)_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye (J_{AX}= 79.8 Hz) yarılmıştır.



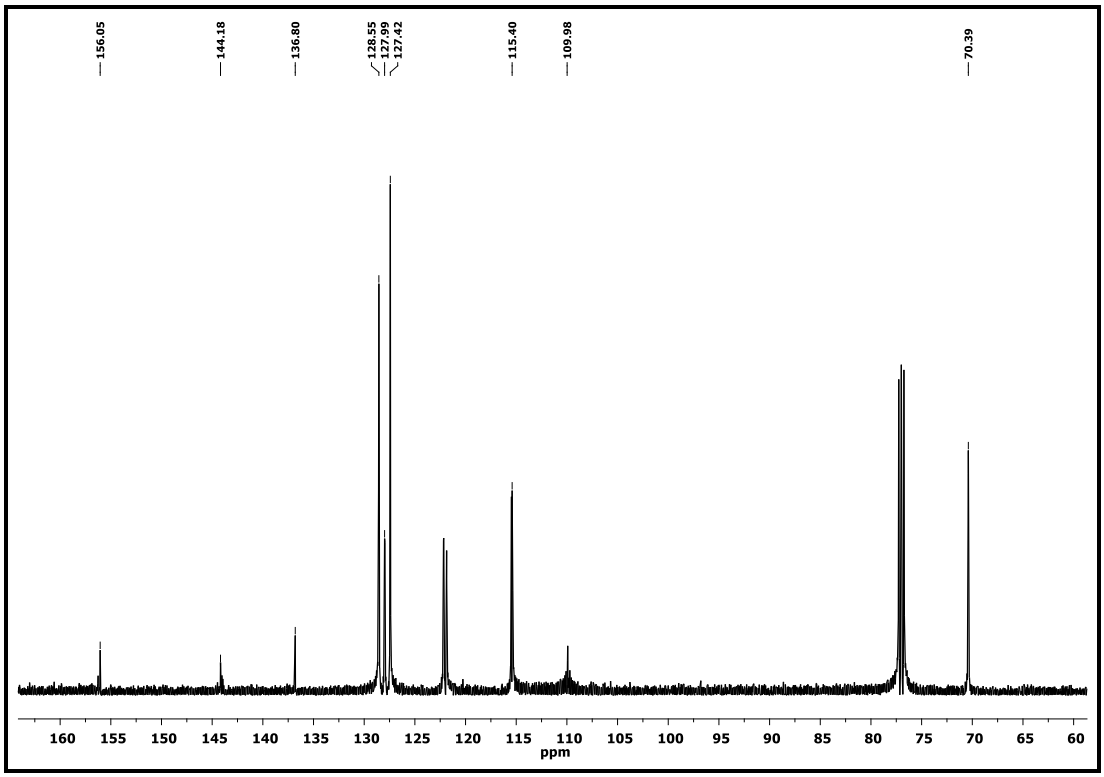
Şekil 6.23: Bileşik **(5)**'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **5** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 ^{0}K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.76 ile 7.54 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 4.99 ppm'de gözlenen pik ise, alifatik $-CH_2$ protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4.5 olup beklenen alifatik\aromatik proton oranı ile uygunluk göstermektedir.



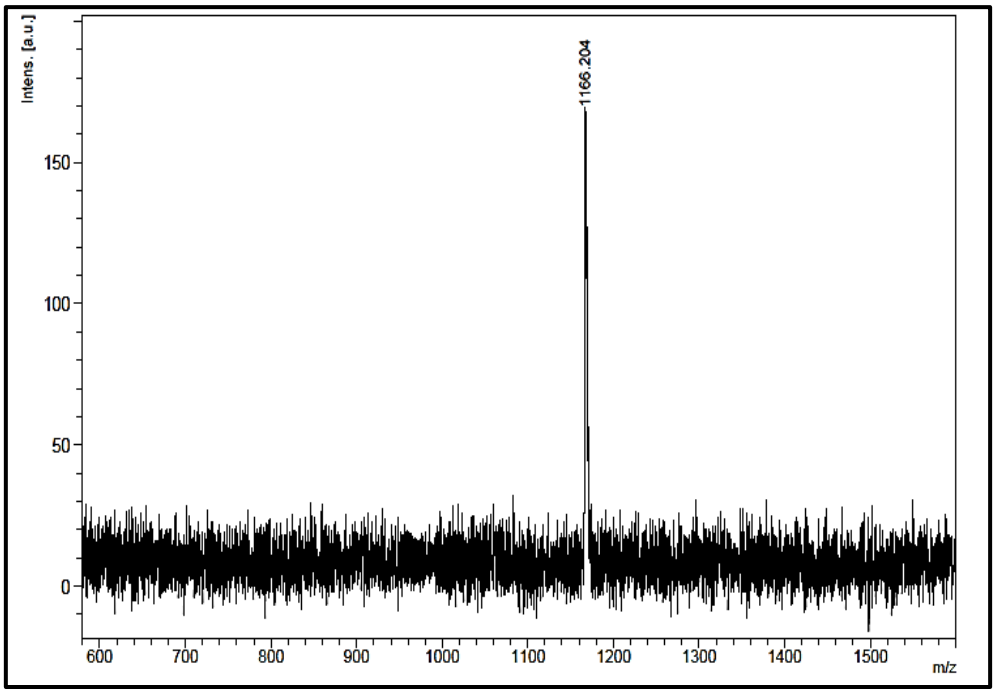
Şekil 6.24: Bileşik **(5)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **5** numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 156.00 (ArC), 144.10 (ArCH), 136.75 (ArC), 128.57, 127.97, 127.43 (ArCH), 115.43 (ArCH), 109.98 (ArCH), 70.39 (CH_2) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



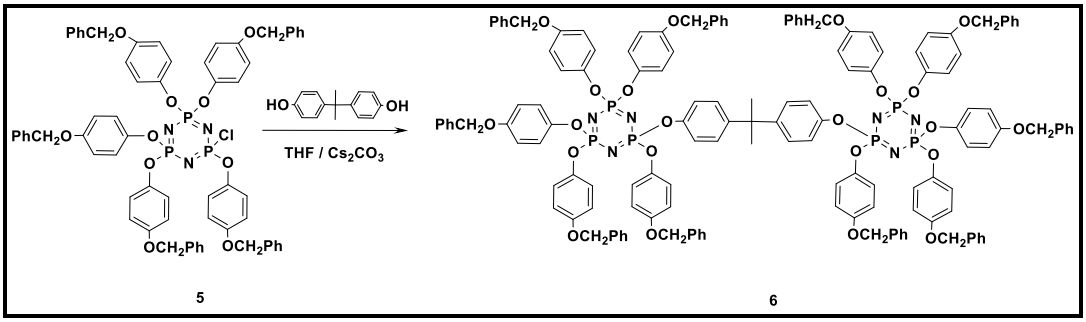
Şekil 6.25: Bileşik **(5)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

5 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1166 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 1165 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.26: Bileşik **(5)**'e ait Kütle Spektrumu.

6.1.6. 6 Bileşiğinin Sentezi



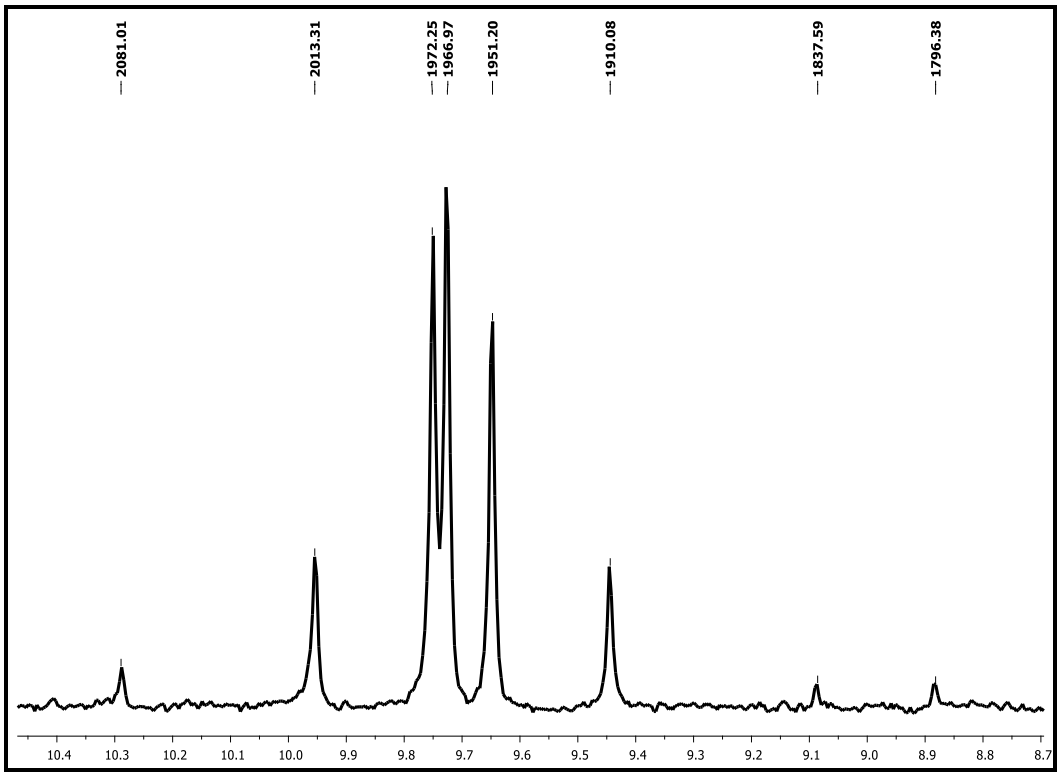
Şekil 6.27: Bileşik **(6)**'ya ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 25 mL kuru tetrahidrofuran içerisinde çözülmüş olan **5** bileşiği (0.7 g, 0.64 mmol) üzerine sırasıyla bisfenol A (0.06 g, 0.3 mmol**)** ve Cs_2CO_3 (0.3 g, 0,64 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında başlangıç maddesi (5) bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla 72 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon

karışımına n-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve sarımsı katı olarak yapıdaki **6** bileşiği izole edildi (1.2 g, verim % 81).

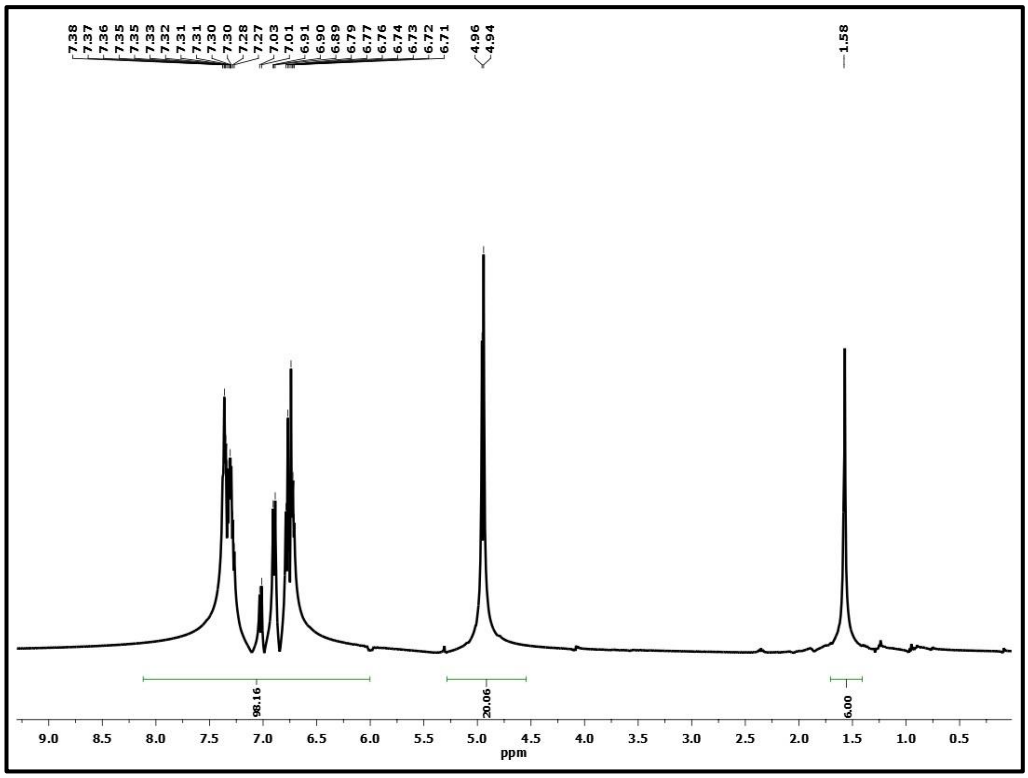
6.1.6.1. 6 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu: **6** bileşiğine ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sistemindedir. δ= 9.84 ppm'de ve δ= 9.44 ppm'de [P(OR_2)] ve [P(Oköprü)] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler görülmektedir (J_{AB} =87.9 Hz).



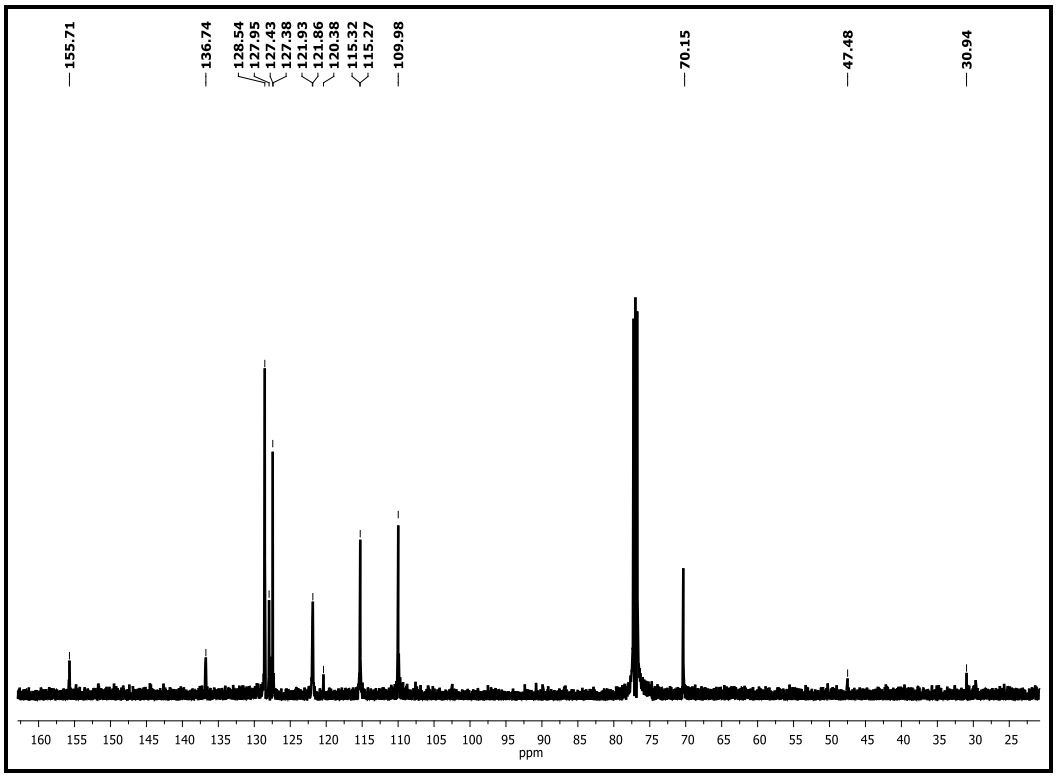
Şekil 6.28: Bileşik **(6)**'ya ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **6** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 9.83 ile 5.36 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 4.9 ppm'de gözlenen pik ise, alifatik -CH_2 protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:4.5 olup beklenen alifatik\aromatik proton oranı ile uygunluk göstermektedir.



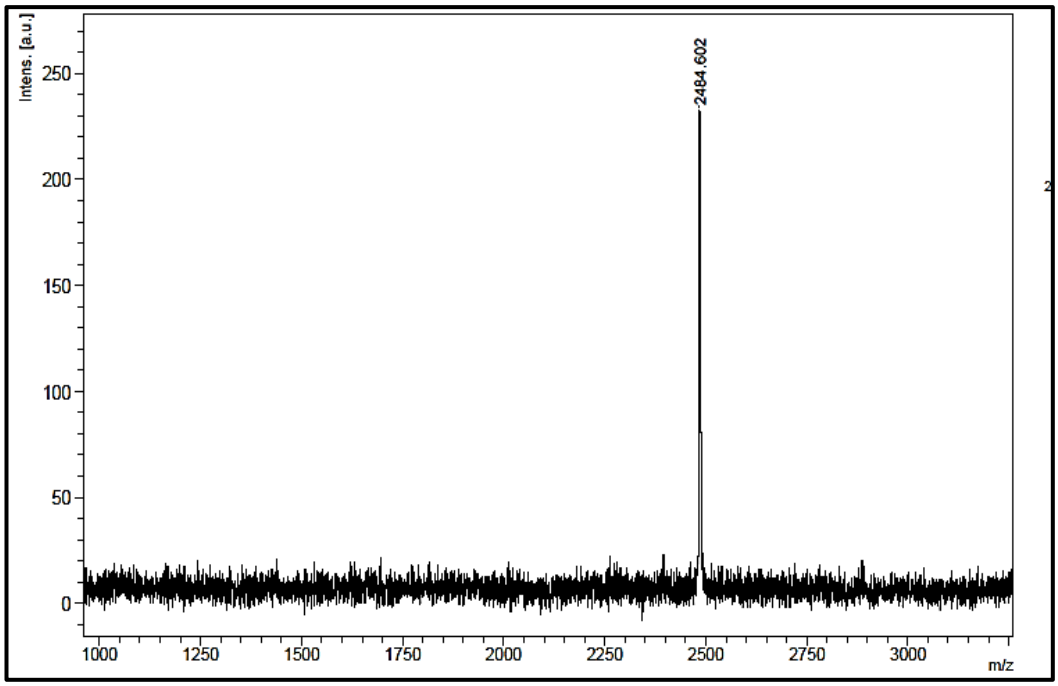
Şekil 6.29: Bileşik **(6)**'ya ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **6** numaralı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 155.71 (ArC), 136.74 (ArCH), 128.54 (ArC), 127.95, 127.41, 121.89, 120.38 (ArCH), 115.30 (ArCH), 109.98 (ArCH), 70.15 (CH_2), 47.48 (C), 30.94 (CH_3) gruplarına ait pikler gözlenmiştir.



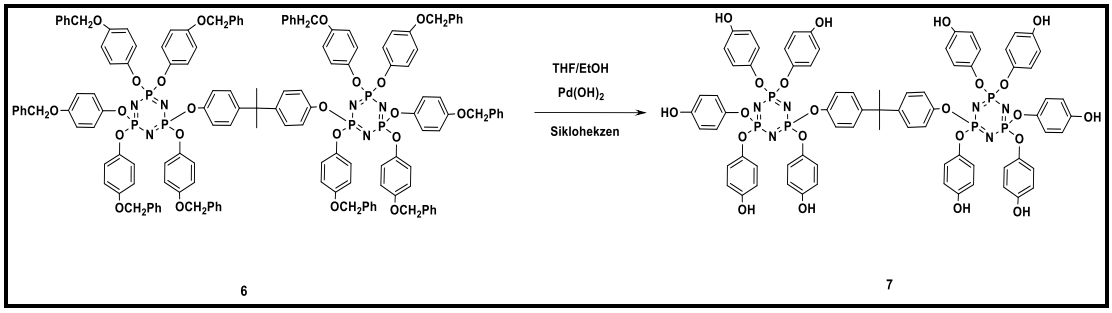
Şekil 6.30: Bileşik **(6)**'ya ait ^{13}C NMR spektrumu.

6 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M]^+$ 2484.602 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 2484.10 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.31: Bileşik **(6)**'ya ait in Kütle Spektrumu.

6.1.7. 7 Bileşiğinin Sentezi



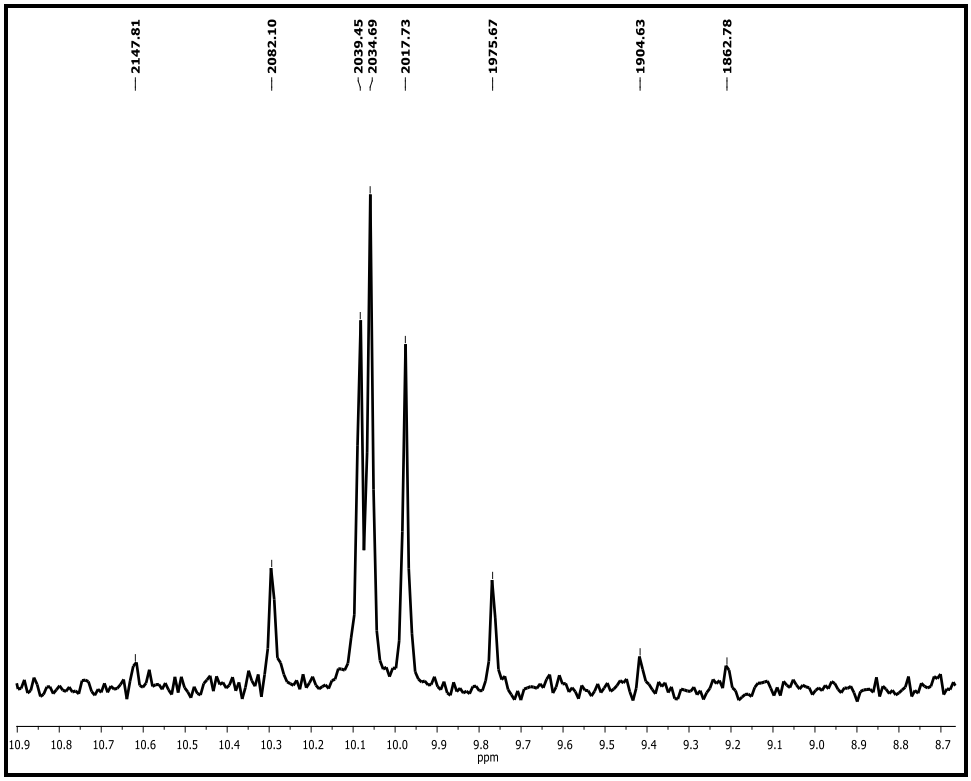
Şekil 6.32: Bileşik **(7)**'ye ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 10 mL kuru THF içerisinde 6 bileşiği (2.48 g, 1 mmol) çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 6 mL siklohekzen, palladyum hidroksit (20 wt % on carbon, 0.4 g) ve 6 mL etanol ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 24 saat başlangıç maddesi **(6)** bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kâğıdından süzülerek $Pd(OH)_2$ ten ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla

uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına diklorometan çözücüsünde birkaç kez yıkandı ve sarı yağımsı katı olarak bileşik **(7)** izole edildi (0.9 g, verim % 57).

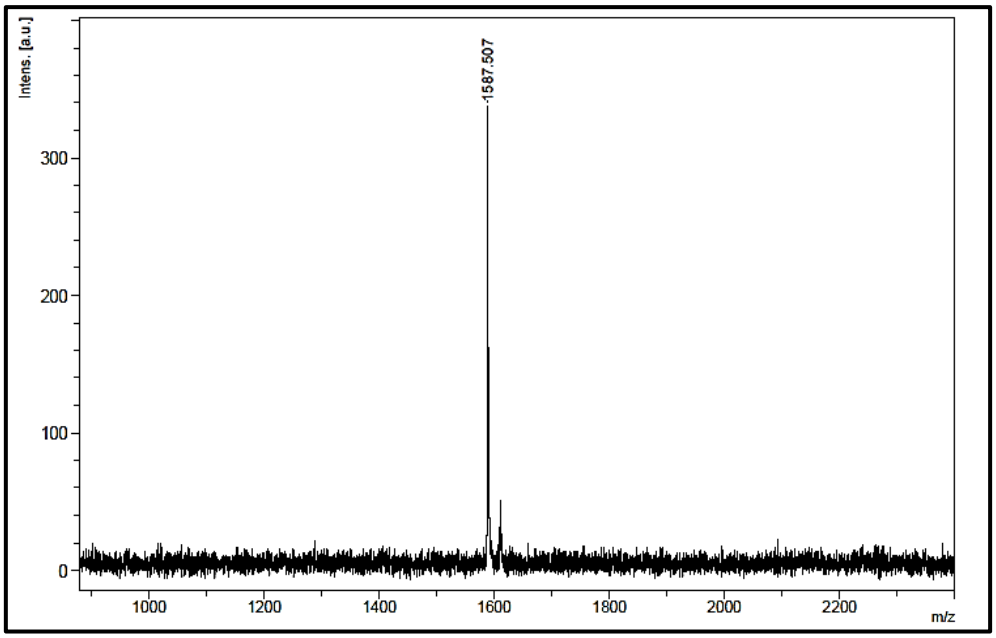
6.1.7.1. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu **: 7** bileşiğine ait ($(CD_3)_2CO$) çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sistemindedir. δ= 10.18 ppm'de ve δ= 9.77 ppm'de [$P(OR_2)$] ve [P(Oköprü)] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler rezonansa gelmiştir. (J_{AB} =87.8 Hz).



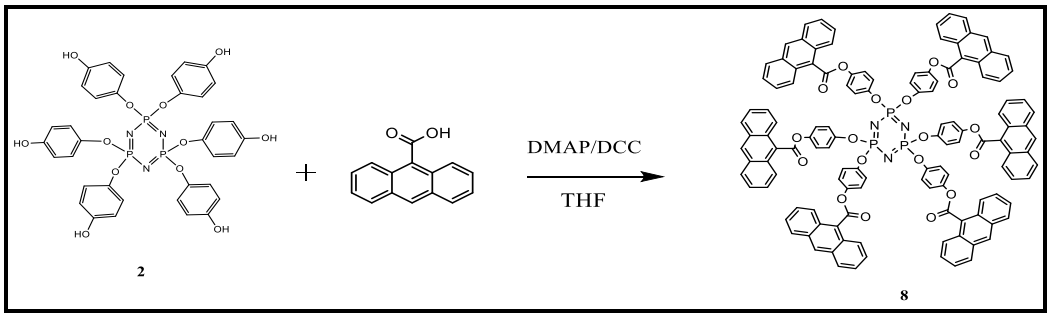
Şekil 6.33: Bileşik **(7)**'ye ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

7 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M]^+$ 1587.507 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 1587.10 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.34: Bileşik **(7)**'ye ait Kütle spektrumu.

6.1.8. 8 Bileşiğinin Sentezi



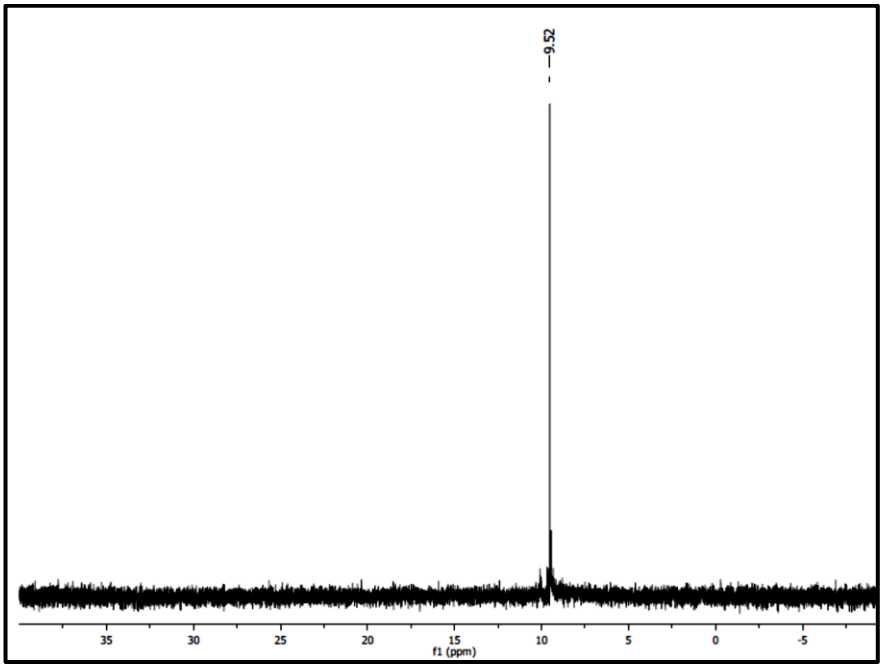
Şekil 6.35: Bileşik **(8)**'e ait sentez şeması

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuda ve argon atmosferinde 15 mL kuru THF içerisinde 2,2,4,4,6,6-hekzakis(hidroksifenoksi)siklotrifosfazatrien (0.24 g, 0.3 mmol) bileşiği çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 9-antrasenkarboksilik asit (0.54g, 2.4 mmol**)**, DMAP (0.146g, 1.2 mmol) ve DCC (0.24g,1.2 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında başlangıç maddesi **(2)** bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla 36 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (DCM), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı.

Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (1:2) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve sarımsı katı olarak yapıdaki **8** bileşiği izole edildi (0.47 g, verim %78).

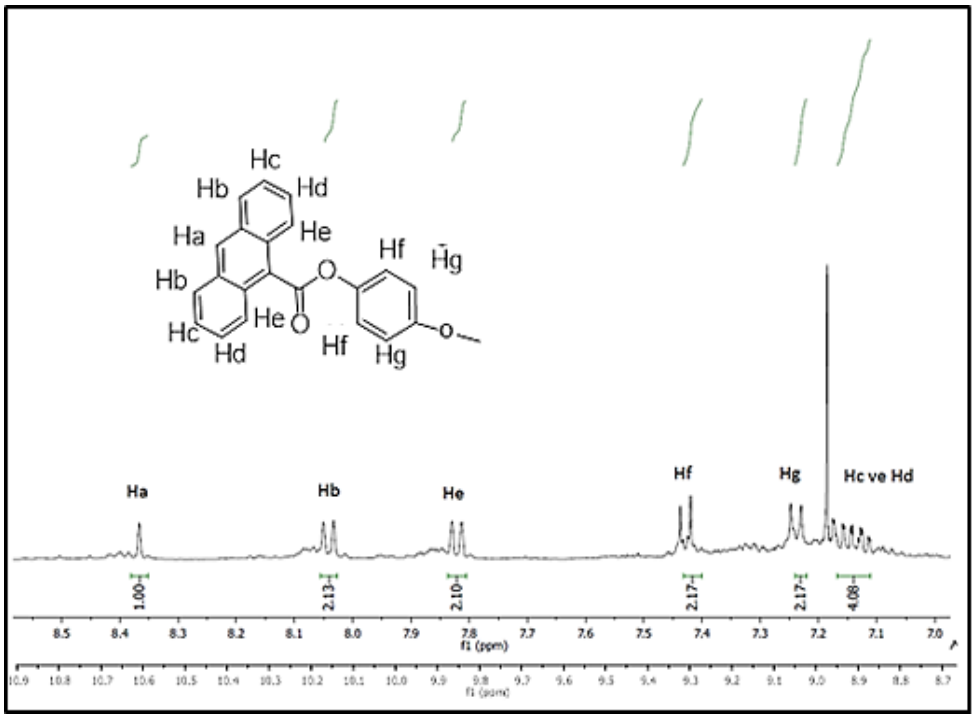
6.1.8.1. 8 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu: **8** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 K) A_3 spin sistemindedir. Tüm fosforların kimyasal çevreleri eşdeğer olduğundan δ= 9.52 ppm' de rezonansa gelmişlerdir.



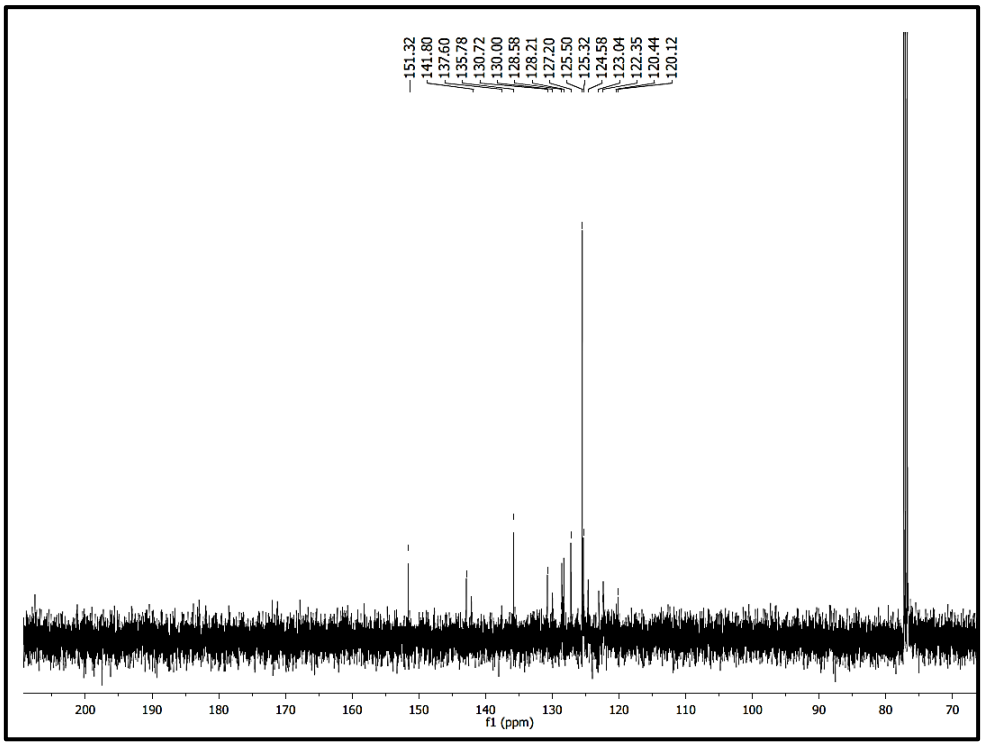
Şekil 6.36: Bileşik **(8)**'e ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **8** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.37 (s, Ha), 8.05 (d, Hb), 7.81 (d, He), 7.42 (d, Hf), 7.23 (d, Hg), 7.11-7.23 (m, Hc ve Hd) aromatik protonlara ait pikler ifade edildiği gibi gözlenmiştir. 7.30 ppm'de gözlenen pik ise, çözücü piklerine aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:2:2:2:2:4 olup beklenen proton oranları ile uygunluk göstermektedir.



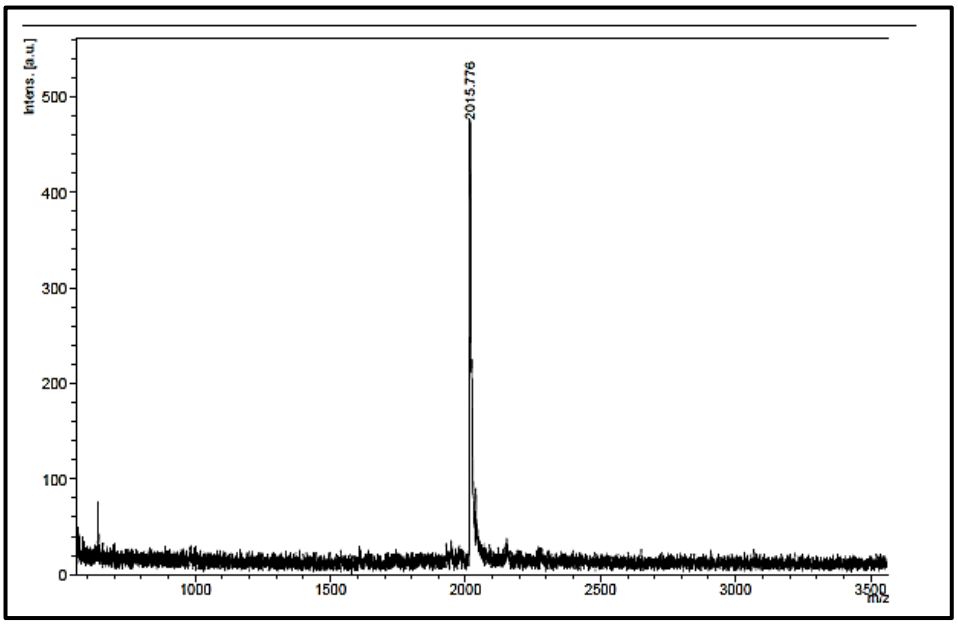
Şekil 6.37: Bileşik **(8)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **8** numaralı bileşiğin $CDCl_3$'de ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 151.32, 141.80, 137.60, 135.78, 130.72, 130.00, 128.58, 128.21, 127.20, 125.50, 125.32, 124.58, 123.04, 122.35, 120.44, 120.12 olmak üzere toplamda 16 tane (ArC) pik gözlenmiş olup yapıdaki C sayısını desteklemektedir.



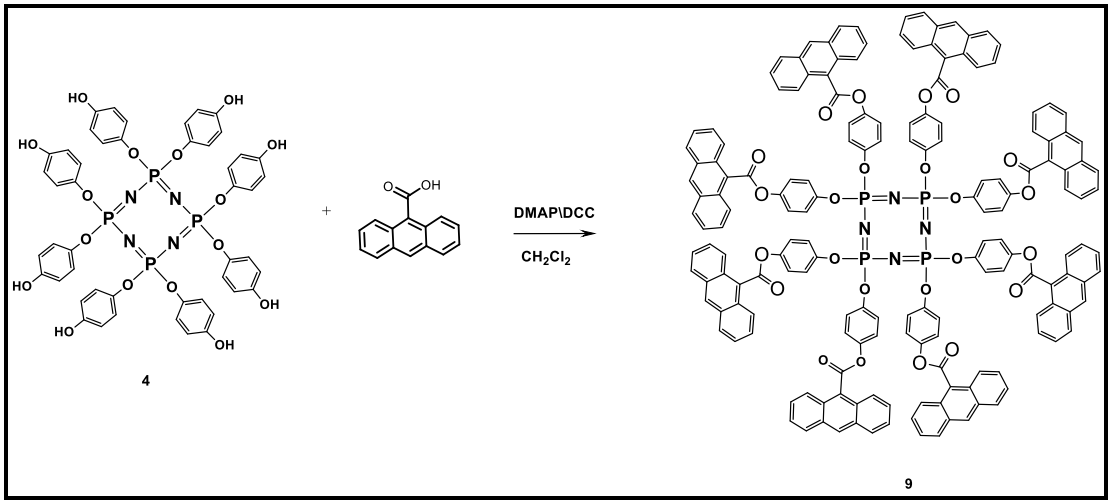
Şekil 6.38: Bileşik **(8)**'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

8 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 2015.776 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 2015 m/z ile uyum göstermektedir



Şekil 6.39: Bileşik **(8)**'e ait Kütle spektrumu.

6.1.9. 9 Bileşiğinin Sentezi

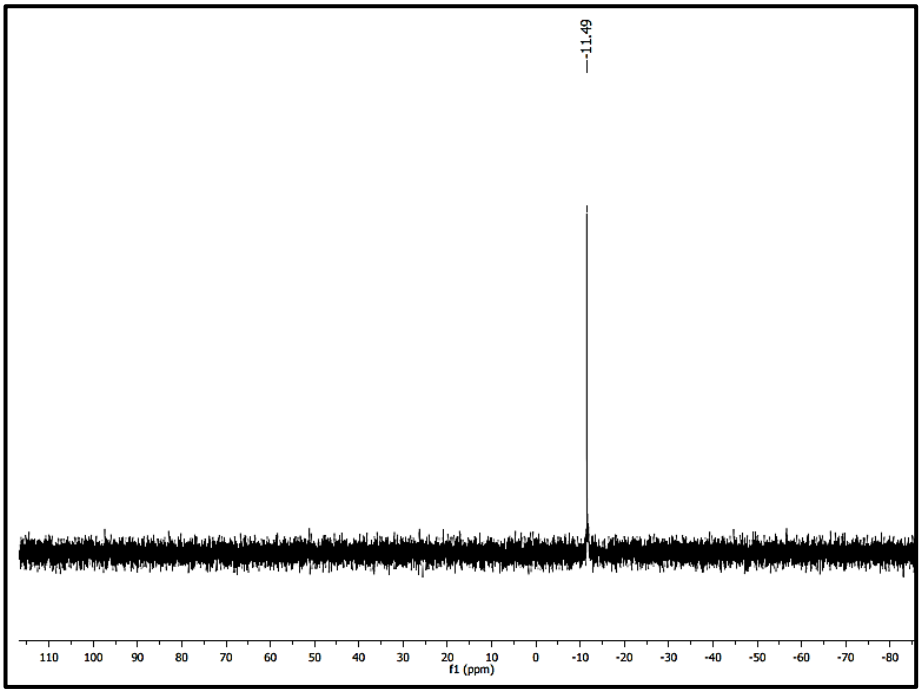


Şekil 6.40: Bileşik **(9)**'a ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 15 mL diklorometan içerisinde 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis(hidroksifenoksi)siklotetrafosfazatetraen (1.05 g, 1 mmol) bileşiği çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 9-antrasenkarboksilik asit (2.2 g, 10.0 mmol**)**, DMAP (0.61 g, 5.0 mmol) ve DCC (1.03 g, 5.0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 36 saat başlangıç maddesi **(4)** bitene kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (DCM), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (1:2) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve sarımsı katı olarak yapıdaki **9** bileşiği izole edildi (1.52 g, verim %57).

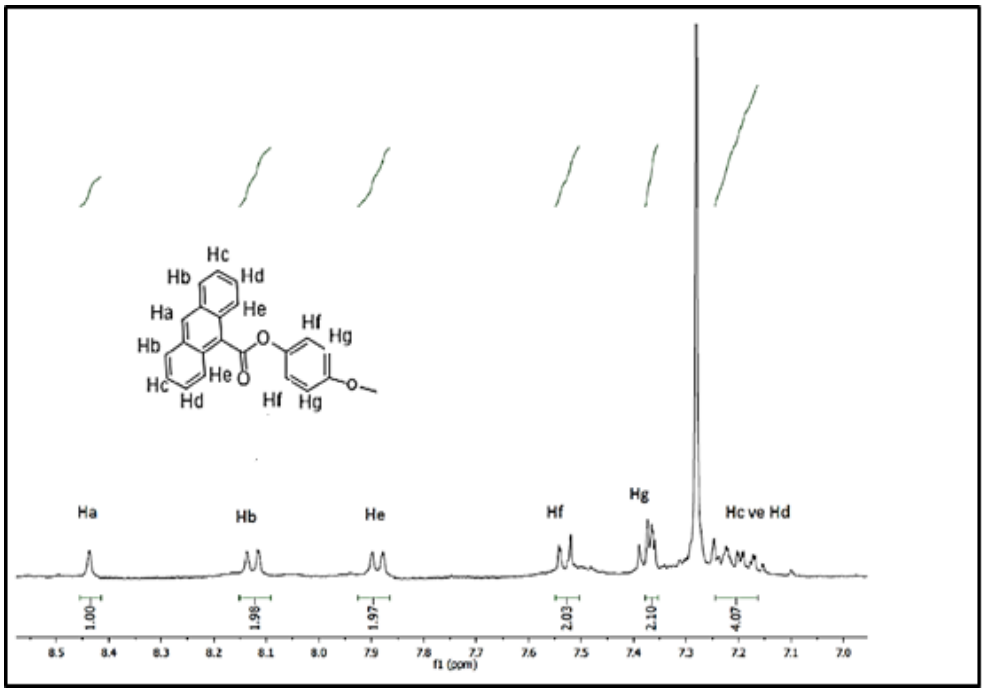
6.1.9.1. 9 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu: **9** bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 K) A_4 spin sistemindedir. Tüm fosforların kimyasal çevresi eşdeğer olduğundan δ= -11.49 ppm' de rezonansa gelmişlerdir.



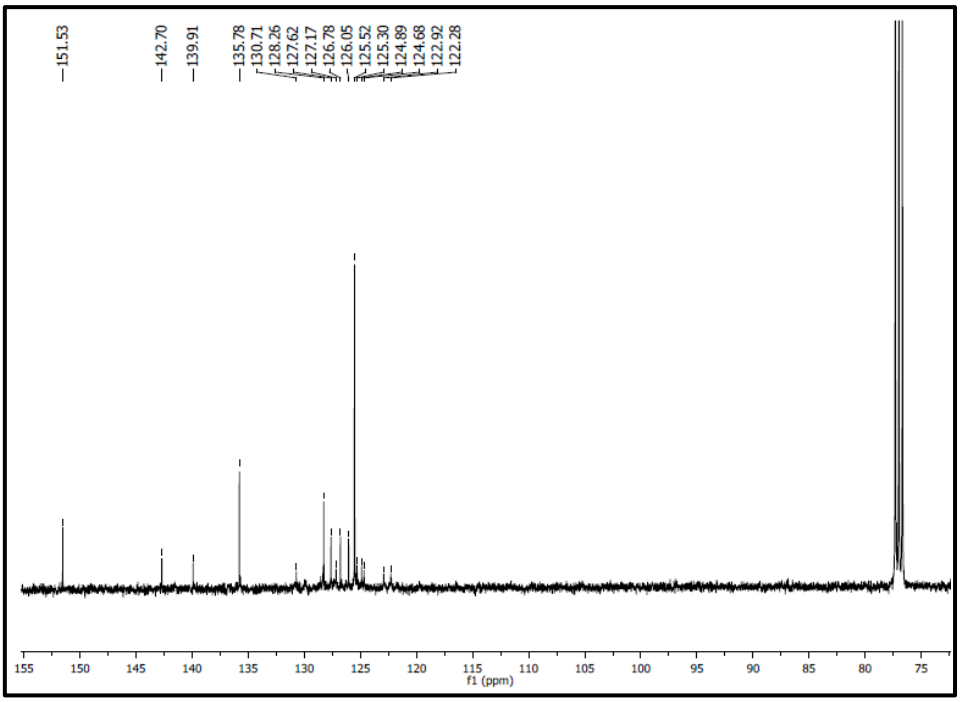
Şekil 6.41: Bileşik **(9)**'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **9'** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.44 (s, Ha), 8.10 (d, Hb), 7.90 (d, He), 7.52 (d, Hf), 7.36 (d, Hg), 7.17-7.22 (m, Hc ve Hd) aromatik protonlara ait pikler ifade edildiği gibi gözlenmiştir. 7.30 ppm'de gözlenen pik ise, çözücü piklerine aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:2:2:2:2:4 olup beklenen proton oranları ile uygunluk göstermektedir.



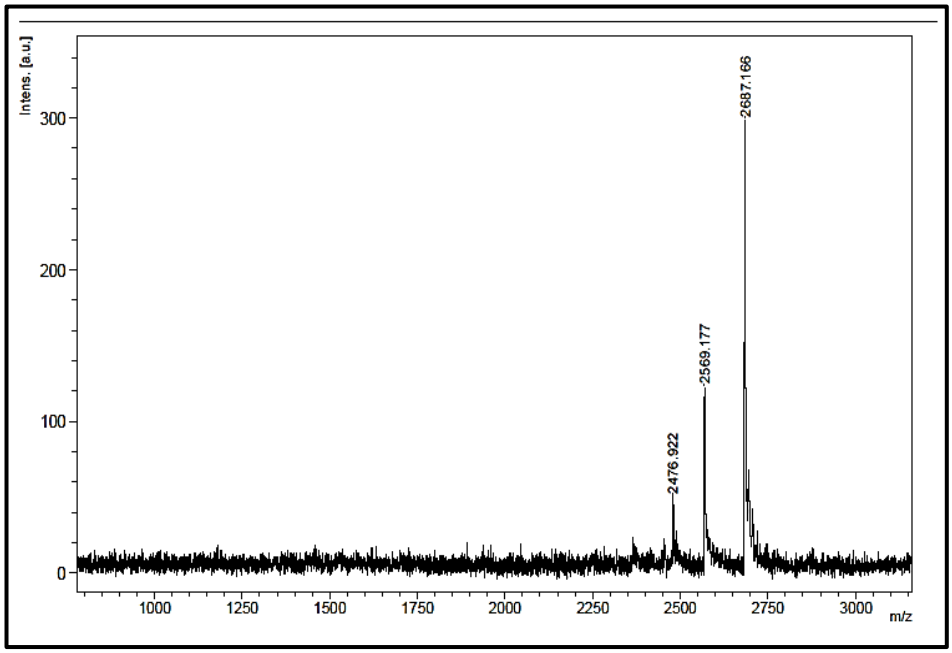
Şekil 6.42: Bileşik **(9)**'a ait ^{1}H NMR Spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **9** numaralı bileşiğin $CDCl_3$'de ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla δ= 151.53, 142.70, 139.91, 135.78, 130.71, 128.26, 127.62, 127.17, 126.78, 126.05, 125.52, 125.30, 124.89, 124.68, 122.92, 122.28 olmak üzere toplamda 16 tane (ArC) pik gözlenmiş olup yapıdaki C sayısını desteklemektedir.



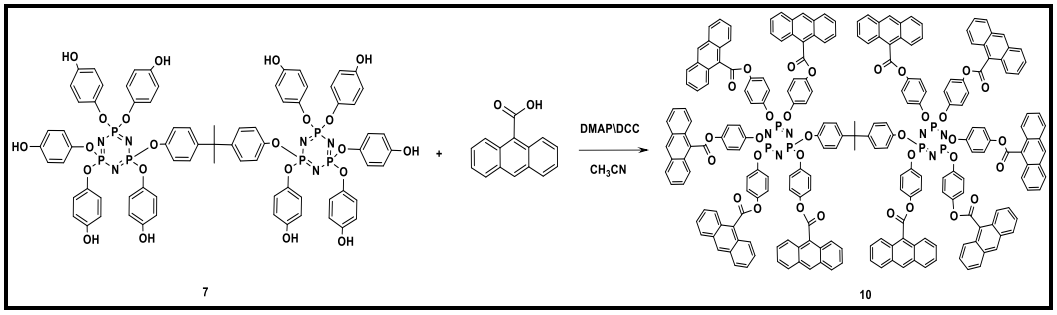
Şekil 6.43: Bileşik **(9)**'a ait ^{13}C NMR spektrumu.

9 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 2687.166 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 2687 m/z ile uyum göstermektedir



Şekil 6.44: Bileşik **(9)**'a ait Kütle spektrumu.

6.1.10. 10 Bileşiğinin Sentezi

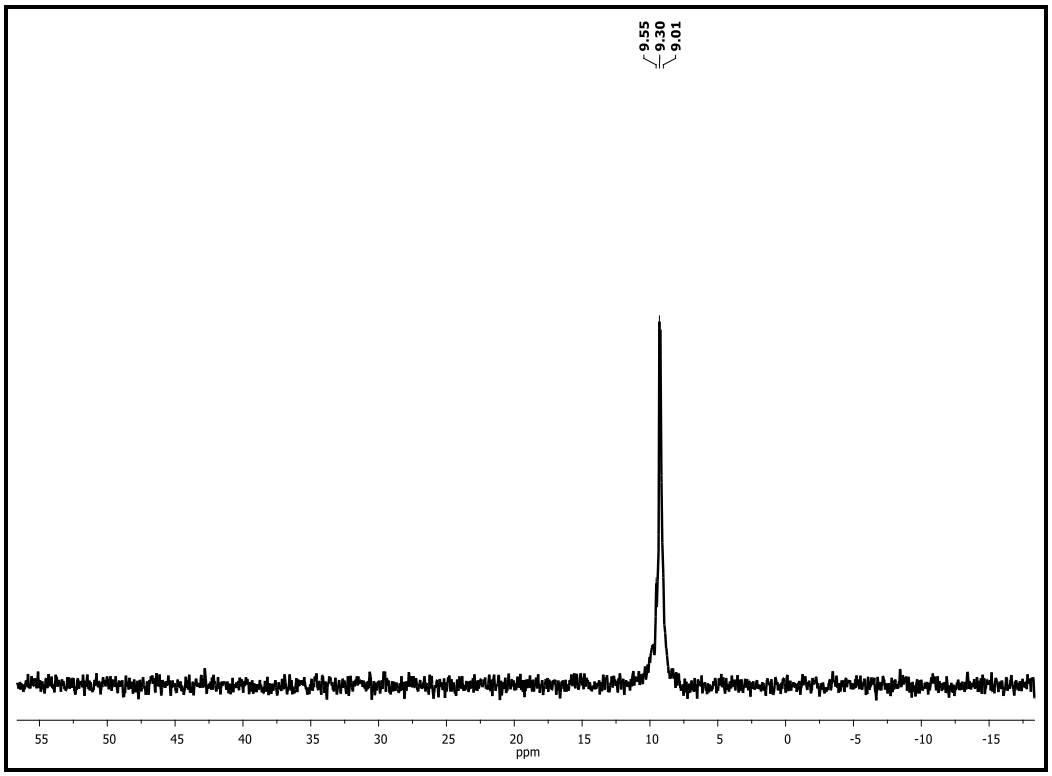


Şekil 6.45: Bileşik **(10)**'a ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 15 mL asetonitril içerisinde **7** bileşiği (0.1 g, 0.063 mmol) çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 9-antrasenkarboksilik asit (0.168 g, 0.75 mmol**)**, DMAP (0.1 g, 0.819 mmol) ve DCC (0.15 g, 0.72 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 36 saat başlangıç maddesi **(7)** bitene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (asetonitril), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve sarımsı katı olarak yapıdaki **10** bileşiği izole edildi (0.152 g, verim 66%).

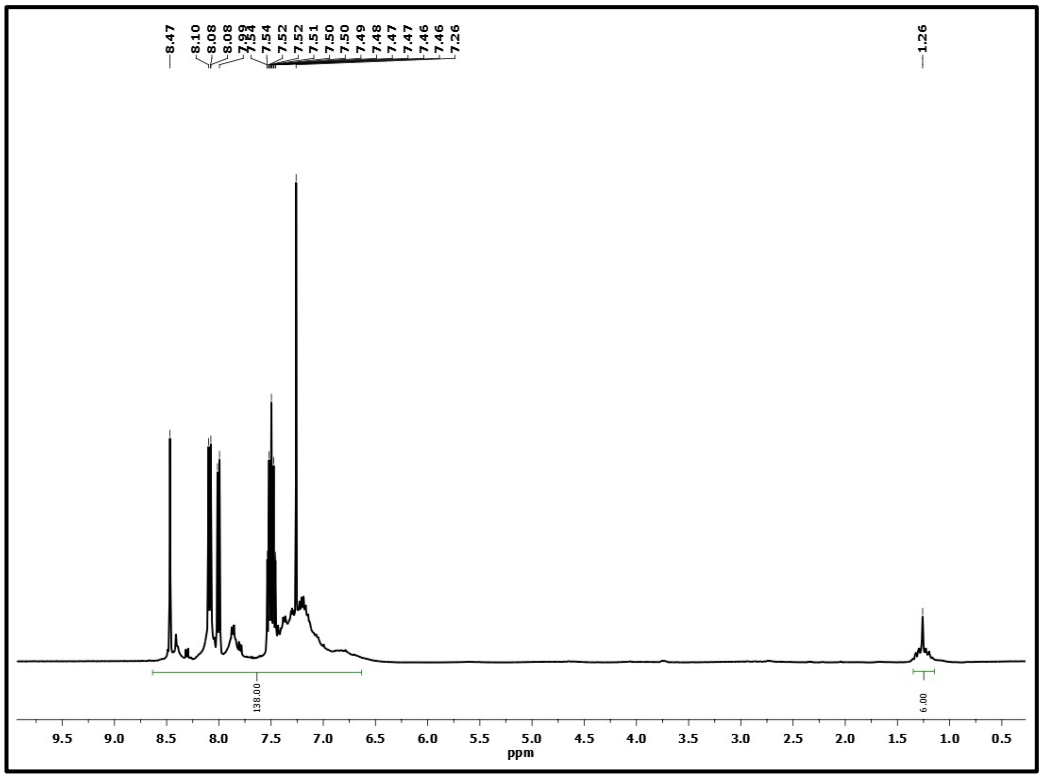
6.1.10.1. 10 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{31}P NMR spektrumu : **10** bileşiğine ait $CDCl_3$ çözücüsünde alınmış proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 K) δ= 9.55-9.01 ppm aralığında Bozulmuş A_2B spin sistemindedir.



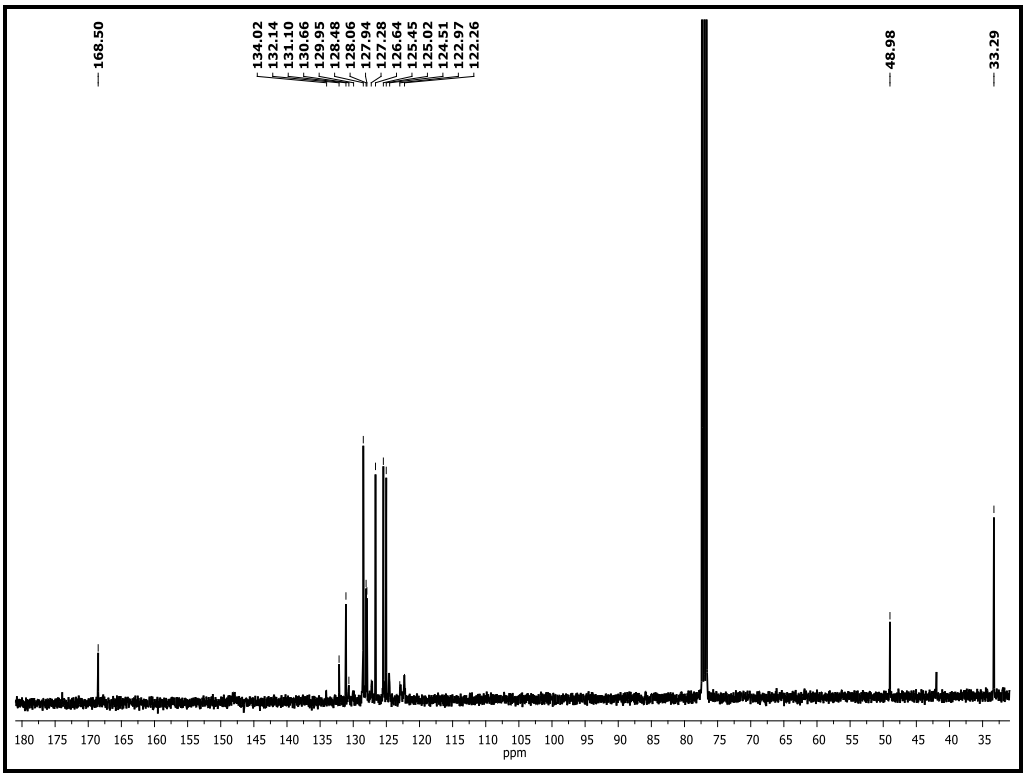
Şekil 6.46: Bileşik **(10)**'a ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

^{1}H NMR Spektrumu: **10** nolu bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.88 ile 6.75 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. 1.26 ppm'de gözlenen pik ise, alifatik $-CH_3$ protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri yaklaşık 1:23 olup beklenen alifatik\aromatik proton oranı ile uygunluk göstermektedir.



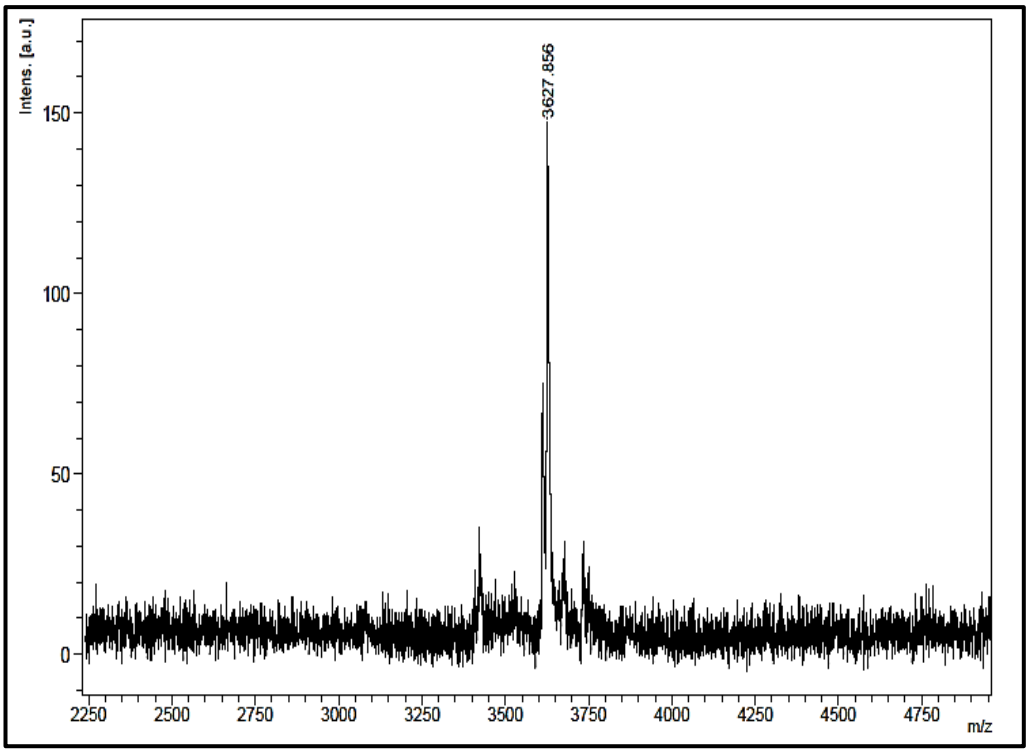
Şekil 6.47: Bileşik **(10)**'a ait ^{1}H NMR spektrumu.

^{13}C NMR Spektrumu: **10** numaralı bileşiğin $CDCl_3$'de ^{13}C NMR spektrumunda, sırasıyla sırasıyla δ= 168.5 (C=O), 134.02, 132.14 (ArC), 130.66, 129.95, 131.10 (ArCH), 128.48 (ArC), 128.06, 127.94, 126.64 (ArCH), 125.45, 124.51, 122,97, 122.26 (ArCH), 125.02 (ArCH), 48.98 (C), 33.29 (CH_3) gruplarına ait pikler gözlenmiş olup yapıdaki C sayısını desteklemektedir.



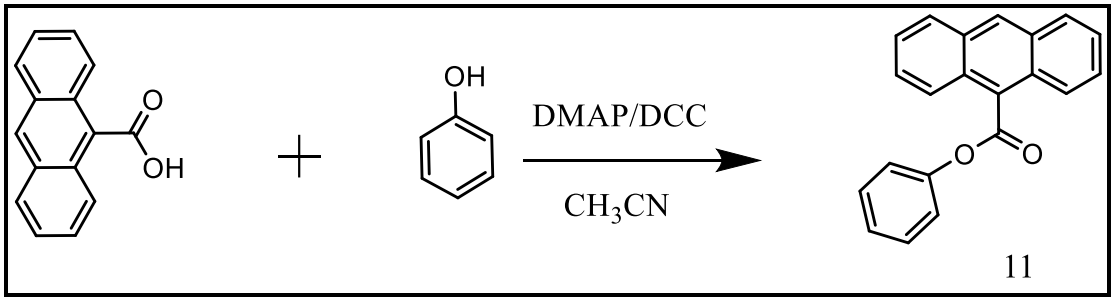
Şekil 6.48: Bileşik **(10)**'a ait ^{13}C NMR spektrumu.

10 bileşiğine ait MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 3627.856 m/z' de görülmektedir ve hesaplanan teorik $[M]^+$ 3627 m/z ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.49: Bileşik **(10)**'a ait Kütle Spektrumu

6.1.11. 11 Bileşiğin Sentezi



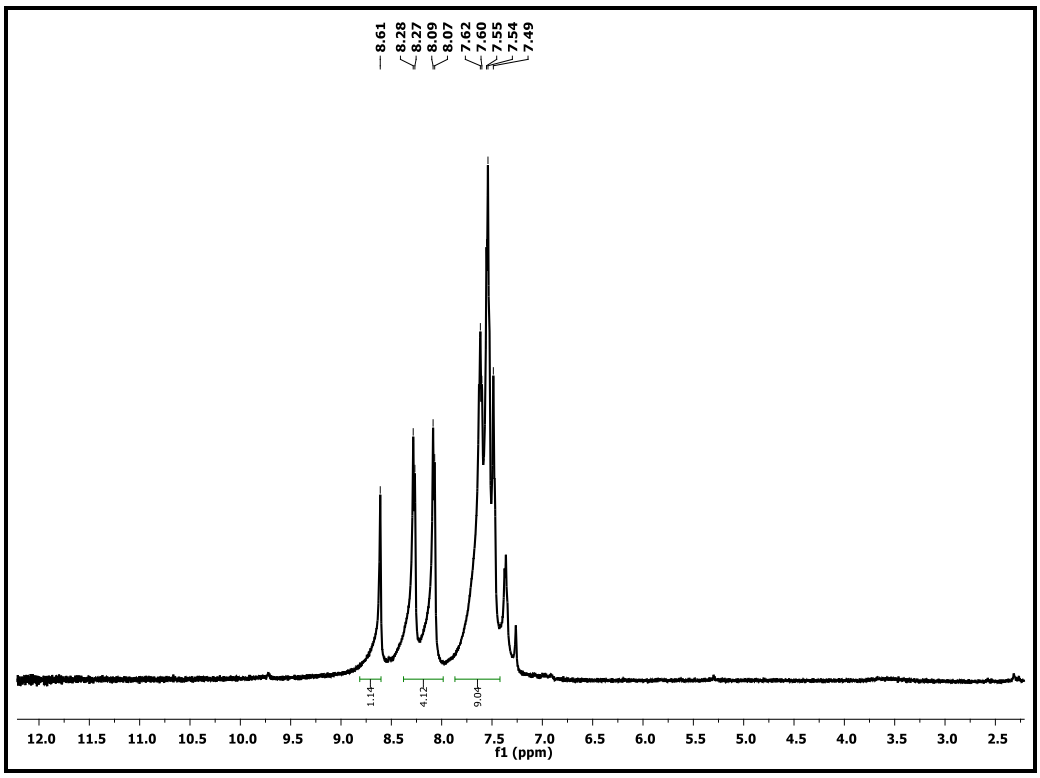
Şekil 6.50: Bileşik **(11)**'e ait sentez şeması.

100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda ve argon atmosferinde 10 mL asetonitril içerisinde fenol bileşiği (0.084 g, 0.9 mmol) çözüldü. Reaksiyon ortamına sırasıyla 9-antrasenkarboksilik asit (0.1 g, 0.45 mmol**)**, DMAP (0.22 g, 1.8 mmol) ve DCC (0.37 g, 1.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında 36 saat başlangıç maddesi (Fenol) bitene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek tuzlarından ayrıldı.

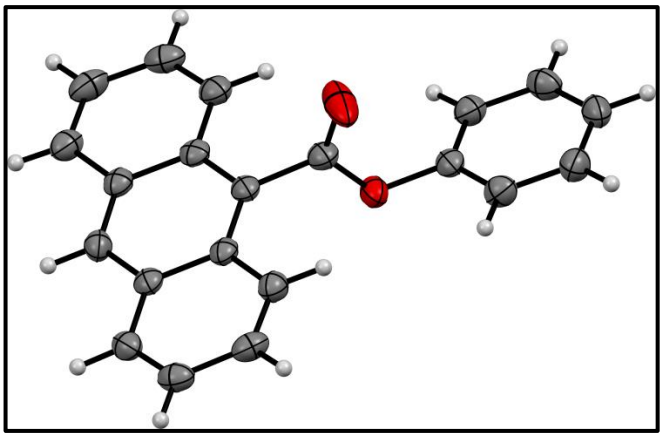
Süzüntünün çözücüsü (asetonitril), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh, 110 g) ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulandı ve sarımsı katı **11** bileşiği izole edildi (0.145 g, verim %55).

6.1.11.1. 11 Bileşiğinin Yapı Analizi

^{1}H NMR Spektrumu: **11** bileşiğin iç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298 K'de $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.9 ile 7.00 ppm arasında aromatik protonlara ait pik çokluğu gözlenmiştir. Spektrumda belirtilen integral değerleri yapı ile uyumludur.



Şekil 6.51: Bileşik **(11)**'e ait ^{1}H NMR spektrumu.



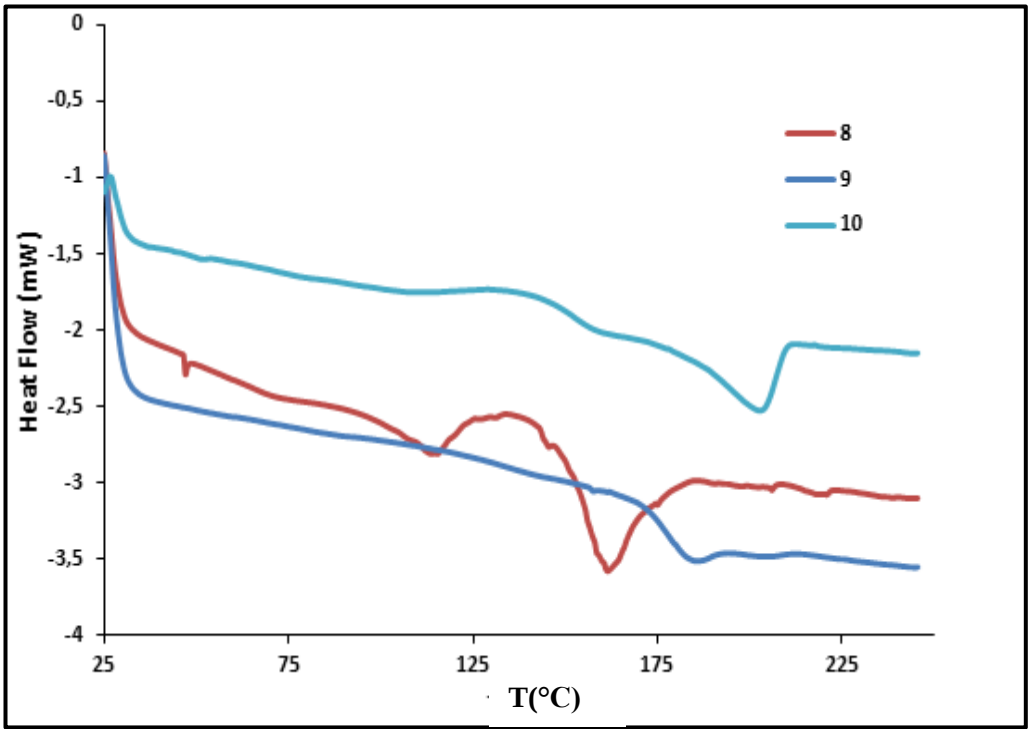
Şekil 6.52: **11** Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözülmüş yapısı.

Tablo 6.2: Bileşik **(11)**'e ait kristal yapısı verileri.

	11
Formül	$C_{21}H_{14}O_2$
Fw	298.32
T(K)	120 (2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/c
a (Å)	17.451(10)
b (Å)	5.495(4)
c (Å)	15.92(1)
β (deg.)	94.730(13)
V (Å^3)	1521.6(16)
Z	4
μ (mm^{-1})	0.083
Ref. Collected	5954
Indep. Ref.	2687
Data	2687
R(int)	0.0451
Goodness-of-fit on F^2	1.027

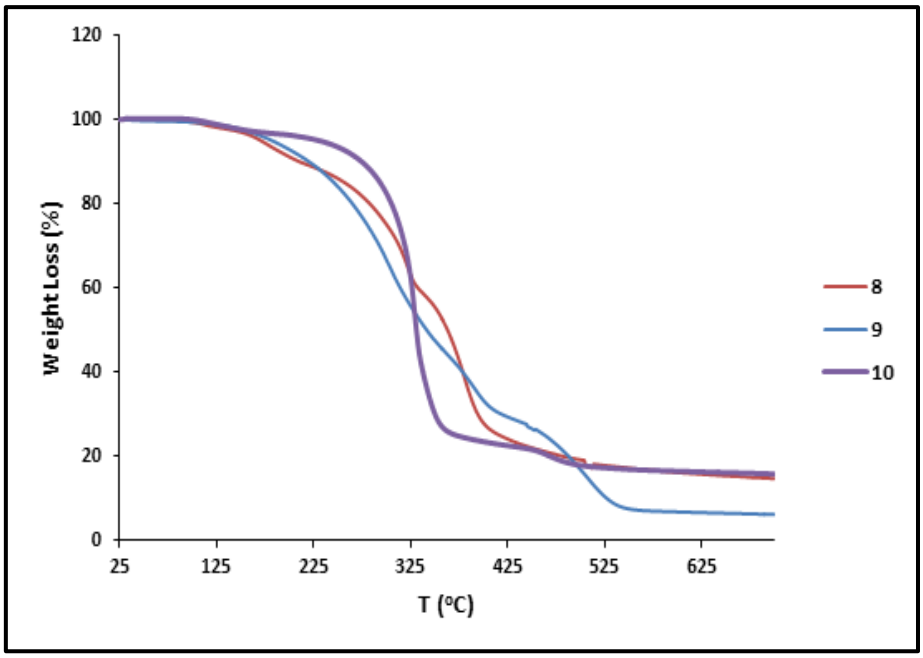
6.2. Termal Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilen dendrimerik **(8**, **9** ve **10)** fosfazen bileşiklerinin termal kararlılıklarını araştırmak için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. Bileşiklerin azot (N_2) gazı altında dakikada 10 °C ısıtılarak yapılan DSC ölçümlerinde **8**, **9** ve **10** bileşikleri için ise sırasıyla 162, 186 ve 202 °C'de camsı geçiş sıcaklıkları gözlenmiştir. **8, 9** ve **10** bileşiklerinin DSC termogramları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.53).



Şekil 6.53: Bileşik **(8-10)** Bileşiklerinin DSC Termogramları.

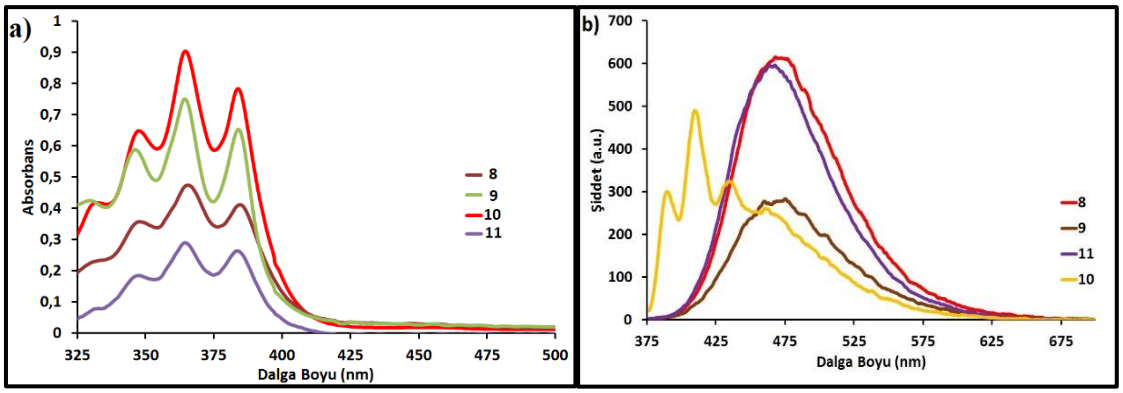
Bileşiklerin azot (N_2) gazı altında dakikada 10 °C ısıtmayla 700 °C'ye kadar yapılan TGA analiz ölçümlerinde bileşiklerin %5'lik bozunmalarının gerçekleştiği sıcaklıklar incelenmiştir. **8**, **9** ve **10** bileşikleri için bu değerlerin 218, 223 ve 331 *°C* olduğu gözlenmiştir. **8**, **9** ve **10** bileşiklerinin TGA termogramları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.54).



Şekil 6.54: Bileşik **(8-10)** Bileşiklerinin TGA Termogramları.

6.3. Fotofiziksel Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilen dendrimerik **(8, 9** ve **10)** fosfazen bileşiklerinin ve öncü bileşiğin **(11)** fotofiziksel özelliklerini araştırmak için UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin tetrahidrofuran, diklorometan, toluen ve dimetil formamid ile absorpsiyon ve floresans spektrumları incelenmeye çalışılmış ancak meydana gelen çözünürlük probleminden dolayı en uygun çözücü olarak tetrahidrofuran, seçilmiş ve bu çözücü içinde ölçümler alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin apsorbsiyon ve floresans ölçümleri tetrahidrofuran içerisinde 5.10^{-5} M konsantrasyonda çalışıldı. Bileşikler için 349, 367 ve 385 nm'de klasik antresan absorpsiyon pikleri gözlendi [107]. Emisyon spektrumları tetrahidrofuran içerisinde 5.10^{-5} M konsantrasyonda 365 nm'de uyarılarak çalışıldı. Hem emisyon spektrumlarında hem de absorpsiyon spektrumlarında antrasen grup sayısının artmasına bağlı olarak beklendiği gibi emisyon ve absorpsiyon şiddetinde artış gözlenmiştir. **8**, **9, 10** ve **11** bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları aşağıda verilmişitir (Şekil 6.55a-b.).

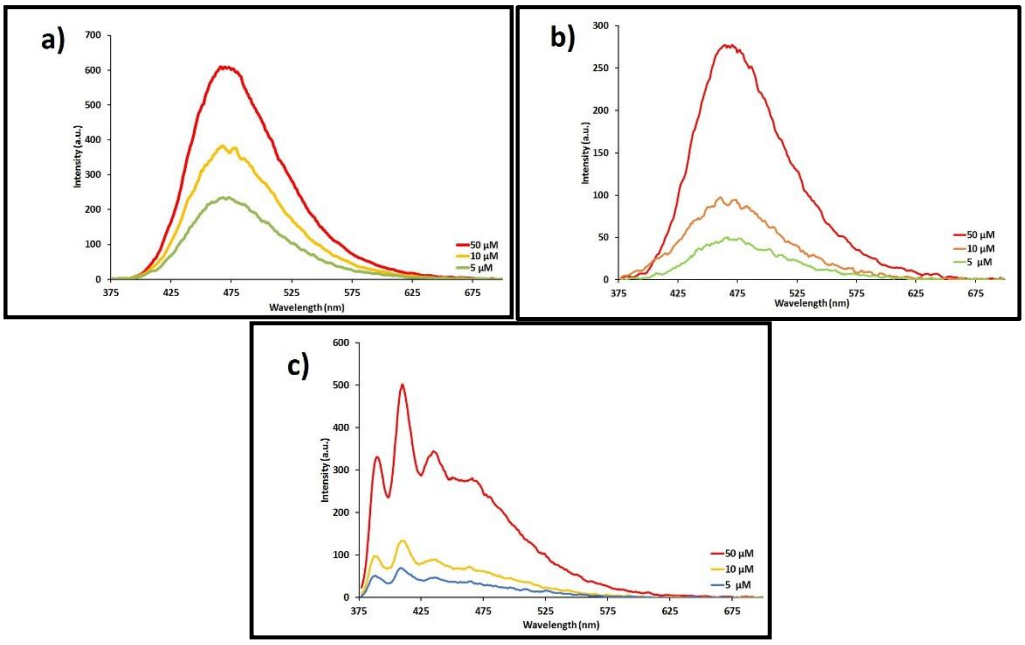


Şekil 6.55: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) Bileşik **8**, **9**, **10** ve **11** Bileşiklerinin a) UV-vis spektrumları b) Floresans spektrumları (uyarma dalga boyu: 365 nm).

6.4. Sensör Özellikleri

6.4.1. 8, 9, 10 ve 11 Bileşiklerinin TNT'ye Karşı Sensör Özellikleri

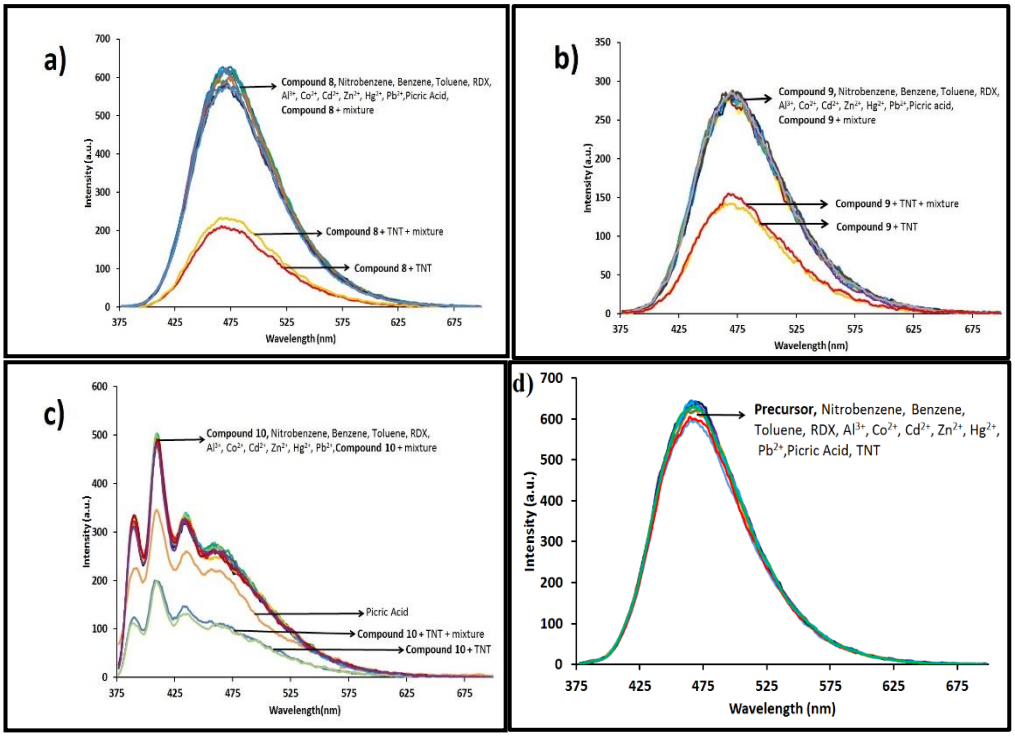
Şekil 3.55a'ya göre bileşiklerin 385 nm, 367 nm, 349 nm ve 330 nm dalga boylarında beklenen antrasen absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Şekil 3.55b'de ise tetrahidrofuran çözücüsü içinde bileşikler 365 nm dalga boyunda uyarılarak floresans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.55b'de gözlendiği üzere **8, 9** ve **11** bileşikleri 470 nm'de maksimum floresans sinyali verirken bileşik **10** 380-450 nm arasında floresans sinyali göstermiştir [107, 108]. Daha sonra bileşikler için konsantrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. (Şekil 6.56a-c). Şekil 3.56a-c'de gözlendiği üzere bileşiklerin konsantrasyonu azaldıkça floresans sinyalleri de azalmıştır bu yüzden spektral çalışma boyunca bileşiklerin konsantrasyonu en yüksek floresans sinyalinin elde edildiği $5x10^{-5}$ M'de sabit tutulmuştur.



Şekil 6.56: THF içinde değişik konsantrasyonlarda a) Bileşik **8**, b) Bileşik **9** ve c) Bileşik **10**'un floresans sinyali (Uyarma dalga boyu: 365 nm).

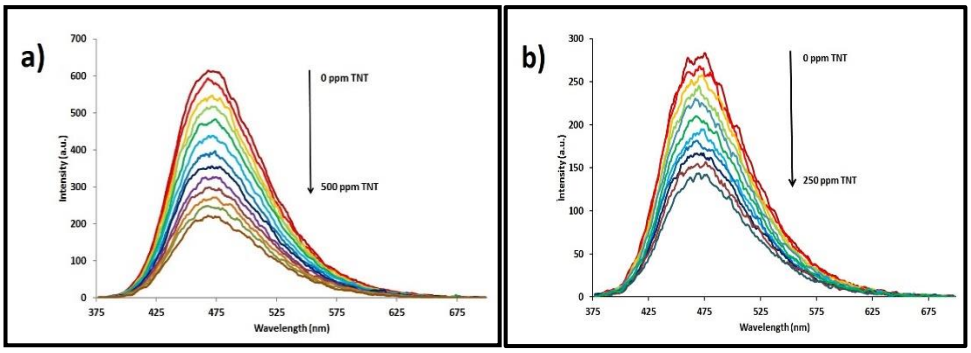
Bileşiklerin TNT'ye karşı floresans sensör özellikleri analiz matriksinde bulunup, girişim yapabilecek türlere (Nitrobenzen, Benzen, Toluen, RDX, Pikrik asit, Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) karşı incelenmiştir (Şekil 6.57a-d). Bu amaçla TNT ve girişim yapabilecek türlerden **8, 9**, **10** ve **11** bileşiklerine sırasıyla 500, 250, 200 ve 500 ppm eklenmiştir. Şekil 3.57a-b'den de anlaşılacağı üzere, **8** ve **9** bileşiklerinin 470 nm'deki floresans sinyalleri TNT ilavesiyle sırasıyla 2.61 kat ve 1.96 kat azalırken, diğer türlerin eklenmesiyle floresans sinyallerin kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 3.57c'de ise **10** Bileşiğinin 380-450 nm arasındaki floresans sinyalleri TNT ve Pikrik Asit varlığında, sırasıyla 1.43 ve 2.53 kat azalmıştır. Bu sonuçlar açık bir şekilde gözlenmiştir ki, bileşik **8 ve 9**' un floresans sinyaline TNT dışında girişim yapabilecek olan diğer türlerin kayda değer bir etkisi yoktur. Ancak, **10** Bileşiğinin floresans sinyali TNT ile beraber pikrik asit varlığında da sönümlenmiş ve TNT'ye karşı seçici floresans sensör özelliği göstermemiştir. Dolayısıyla Bileşik **10**'un TNT seçici özelliği olmadığından dolayı çalışmanın geri kalanı Bileşik **8** ve **9** için yapılmıştır. TNT'nin seçici olarak belirlenmesine fosfazen halkasının etkisini daha iyi araştırabilmek için sentezlenen öncü bileşik (**11**) için bileşik **8** ile tamamen aynı analiz koşulları altında seçicilik çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, THF içinde $5x10^{-5}$ M bileşik **11** üzerine 500 ppm girişim yapabilecek olan türlerden (Nitrobenzen, Benzen, Toluen, RDX, Pikrik asit,

Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) eklenmiştir. Şekil 6.57'den anlaşılacağı üzere bileşik **11**'in floresans sinyali eklenen herhangi bir tür varlığında değişmemiştir ve seçicilik göstermemiştir. Bu sonuçlar açıkca göstermektedir ki, halkalı fosfazen çekirdeğinin konformasyonel yapısı TNT bileşiğini seçici olarak belirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır.



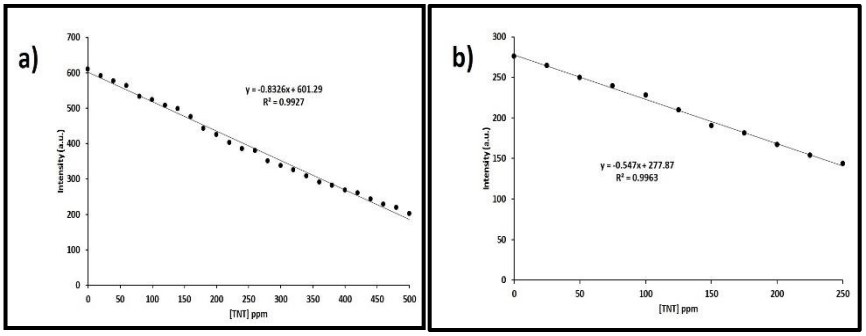
Şekil 6. 57: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) a) Bileşik **8**, b) Bileşik **9** c) Bileşik **10** ve d) Bileşik **11**'in TNT'ye karşı seçicilik özelliklerinin floresans sinyali ile incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm).

8 ve **9** bileşiklerinin bağlanma mekanizmaları ile ilgili daha açık bilgiler elde edebilmek için, bileşiklere sırasıyla toplam 500 ppm ve 250 ppm TNT ile floresans titrasyon çalışmaları yapılmış ve floresans sinyalindeki değişim profilleri incelenmiştir (Şekil 6.58a-b). Belirtilen konsantrasyonlarda TNT'nin kademeli eklenmesiyle gerçekleştirilen titrasyon çalışmasında sinyallerin azalmasının artan TNT konsantrasyonuyla orantılı olduğu gözlenmiştir.



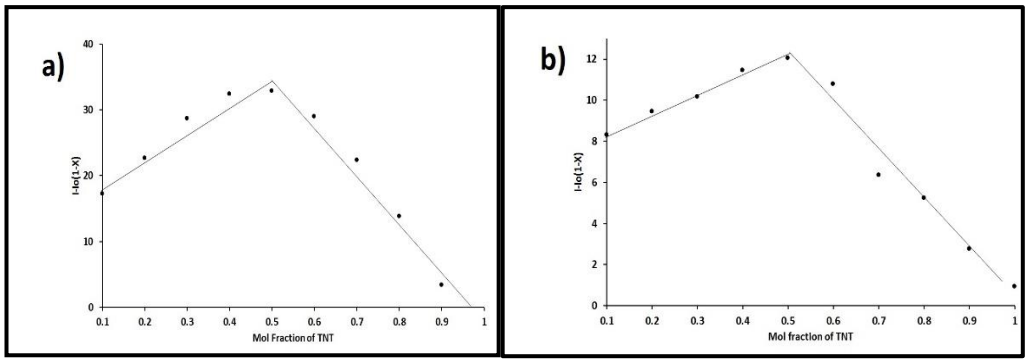
Şekil 6.58: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) a) Bileşik **8** ve b) Bileşik **9'**un artan TNT konsantrasyonuna karşı floresans sinyal değişimlerinin incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm).

8 ve **9** bileşikleri için sırasıyla 0-500 ppm ve 0-250 ppm TNT için doğrusal bir değişim gözlenmiş, çalışma aralığı bileşik **8** için 0-500 ppm, bileşik **9** için 0-250 ppm olarak belirlenmiştir (Şekil 6.59a-b). TNT için **8** ve **9** bileşiklerinin gözlenebilme sınırı floresans değişimleri temel alınarak 3σ /K formülüne göre sırasıyla 8.34 ppm ve 6.42 ppm olarak hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırları arasındaki bu farkın nedeni Bileşik **9**'un antresan sayısının Bileşik **8**' e göre daha fazla olması, dolayısıyla elektron eksikliği olan TNT ile daha fazla etkileşmesi olabilir.



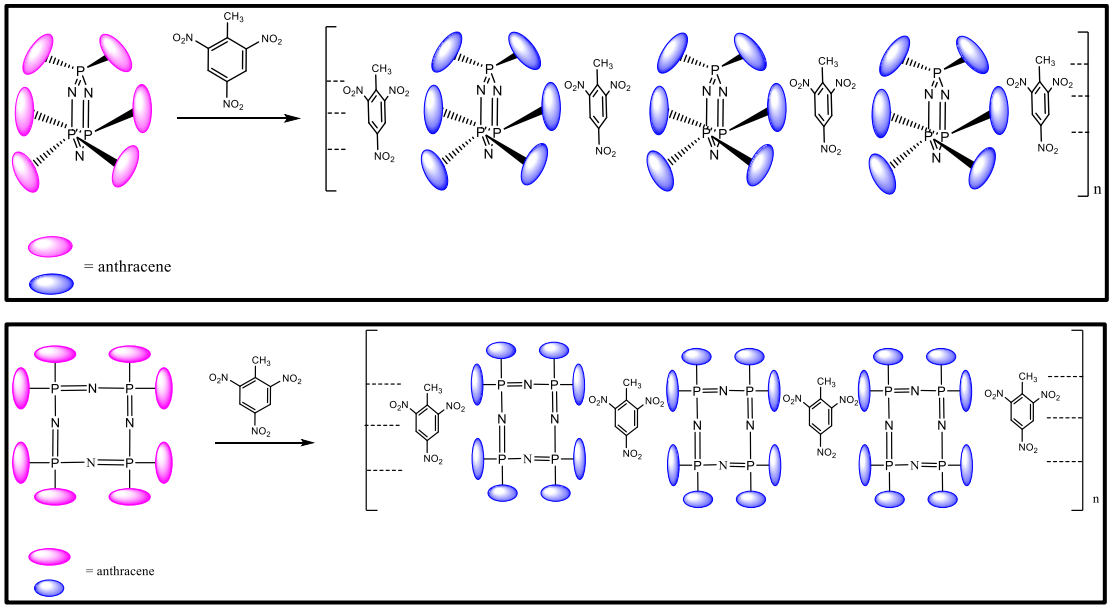
Şekil 6.59: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) a) Bileşik **8** ve b) Bileşik **9'**un çalışma aralıkları.

Job's eğimi analizi **8** ve **9** bileşikleri ile TNT arasındaki stokiyometriyi incelemek için kullanılmıştır (Şekil 6.60a-b). Job's grafiği, floresans verileri kullanılarak hedef bileşiklerin TNT ile 1:1 (ligand:TNT) stokiyometriyle etkileştiği gözlenmiştir.



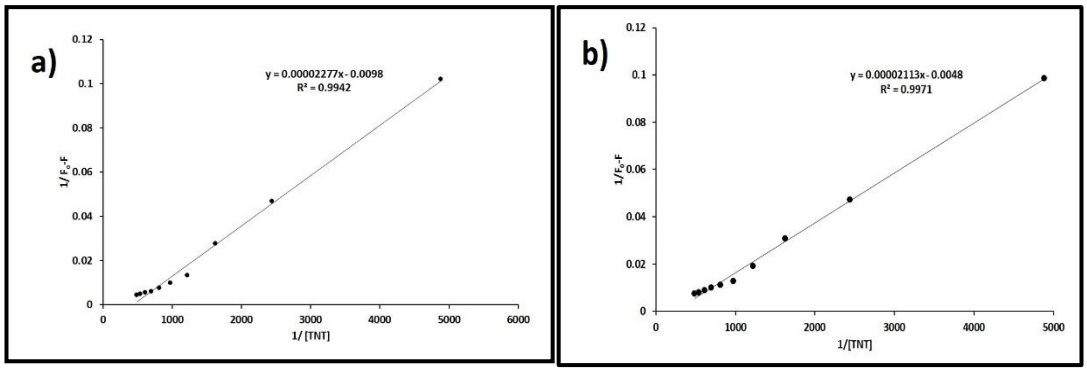
Şekil 6.60: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) a) Bileşik **8** ve b) Bileşik **9**'un Job's grafiği (Uyarılma dalga boyu= 365 nm).

Job's diyagramından elde edilen spektroskopik veriler ışığında bileşik **8** ve bileşik **9** için şekil 6.61'deki gibi bir bağlanma mekanizması önerilmiştir.



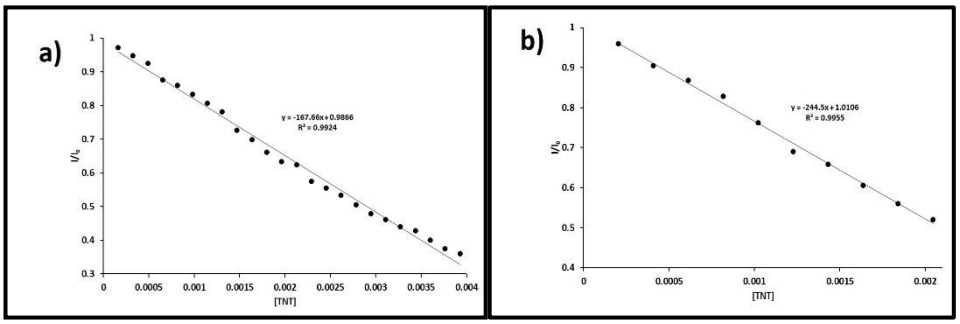
Şekil 6.61: Spektroskopik verilere dayanarak önerilen bağlanma mekanizması.

Şekil 6.62'de TNT ile **8** ve **9** bileşiklerinin etkileşimlerinin birleşme sabitleri K, Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak sırasıyla $4.39x10^{4}$ M^{-1} ve $4.73x10^{4}$ M^{-1} olarak hesaplanmıştır. Birleşme sabitlerinden de anlaşıldığı üzere bileşik **9**'un TNT ile olan etkileşimi bileşik **8**'den nispeten daha kuvvetlidir. Bu durum daha önceden açıklandığı üzere elektron eksikliği olan TNT'nin , elektronca daha zengin olan bileşik **9** ile daha güçlü etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 6.62: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) a) Bileşik **8** ve b) Bileşik **9'**un $1/F-F_0$'a karşı 1/[TNT] grafiği.

Ayrıca bileşikler için Stern-Volmer grafikleri çizilmiş ve doğrusal aralıklarda Benesi-Hildebrand eşitliği ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.63a-b).



Şekil 6.63: THF içinde ($5x10^{-5}$ M)) **a)** Bileşik **8** ve **b)** Bileşik **9'**un I/I_0'a karşı [TNT] grafiği.

Sensör uygulamalarında tekrarlanabilirlik önemli bir parametredir. Bu amaçla, **8** ve **9** bileşiklerinin tamamen aynı koşullardaki on ölçümü sırasıyla 500 ppm ve 250 ppm TNT varlığında yapılmıştır. Bu ölçümlerde **8** ve **9** bileşiklerinin yüzde bağıl standart sapmaları (%BSS) sırasıyla %1.04 ve %2.04 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.3: Bileşik **8,9 ve 10'un** TNT'ye Karşı Sensör Parametreleri.

Bileşik No:	**Gözlenebilme Sınırı**	**Çalışma Aralığı**	**Stokiyometri**	**%RSD**	**Ka**	**Sönümlenme Oranı (200 ppm TNT)**
8	8.34 ppm	0-500	1:1	1.04	$4.39x10^4$ M^{-1}	1.39
9	6.42 ppm	0-250	1:1	2.04	$4.73x10^4$ M^{-1}	1.65
10	3.94 ppm	0-200	1:1	1.38	$8x10^4$ M^{-1}	1.96

Bileşik 8 için Hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

Gözlene Bilme Sınırı

10 tekrarlı kör analiz ($5x10^{-5}$ M Bileşik 8) sonucunda elde edilen floresans şiddetlerinin standart sapması (σ) 2,315 olarak hesaplandı. Standart sapma hesabı için excell formülasyonu kullanıldı. K değeri kalibrasyon grafiğinin eğimidir. (y = -0,8326x + 601,29) . Elde edilen bu değerler 3σ/K formülünde yerine konuldu .

3σ/K = 3x(2.315) /0.8326 = 8.34 ppm

Çalışma Aralığı

$5x10^{-5}$ M Bileşik 8 üzerine oransal olarak artan miktarlarda TNT eklenmesi sonucunda doğrusal cevabın alındığı minimum konsantrasyon ile maksimum konsantrasyon arasıdır. Bu maksimum konsantrasyondan sonra oransal olarak artan miktarda TNT eklenmesine rağmen doğrusal cevap alınamamıştır.

Job's Metodu

$5x10^{-5}$ M Bileşik 8 üzerine $5x10^{-5}$ M TNT, TNT ' nin mol fraksiyonu 0,1-1 olacak şekilde değişen hacimlerde eklendi ve I-Io(1-X)' ye karşı TNT' nin mol fraksiyonu grafiğe geçirildi. Dönüm noktasındaki (x) değer okundu ve n= x / (1-x) fomülünde yerine konularak n (stokiyometri) 1 olarak hesaplandı.

X = 0,5
n= x / (1-x)= 0,5/1-0,5 = 1

%RSD (Yüzde bağıl standart sapma)

10 tekrarlı analiz ($5x10^{-5}$ M Bileşik 8 + 500 ppm TNT) sonucunda elde edilen floresans şiddetlerinin standart sapması (s) ve ortalaması (x) hesaplandı.
%RSD=Sx100/X formülünde yerine konularak hesaplandı.
%RSD=Sx100/X= 4,925893x100 / 473,2769 = 1.04 olarak hesaplandı.

Ka (Birleşme Sabiti)

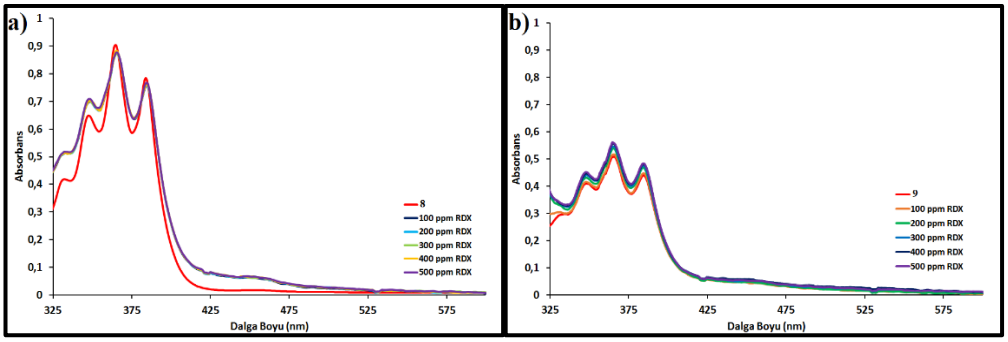
Benesi hildebrant eşiliğinden faydalanılarak 1/ Fo-F ' a karşı 1/ [TNT] grafiği çizilerek denklemi y = 0.00002277x - 0.0098 olan doğru elde edildi. Bura daki 1/eğim (1/0.00002277) ka sabitini vermektedir. Ka değeri $4.39x10^{4}$ M^{-1} olarak hesaplandı.

Sönümlenme oranı 200 ppm TNT

$5x10^{-5}$ M Bileşik 8'in floresans şiddetinin, $5x10^{-5}$ M Bileşik 8'in üzerine 200 ppm TNT eklenmesiyle elde edilen floresans şiddetine oranıdır.
S.0 = I_0/I= 614,104/436.48=1,39

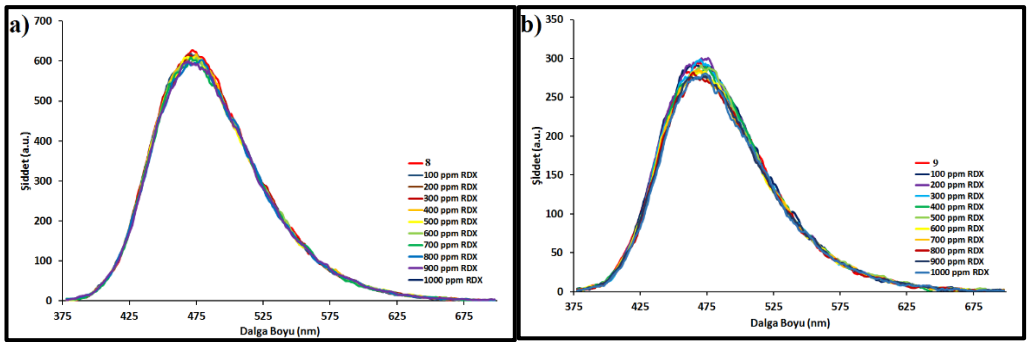
6.4.2. 8 ve 9 Bileşiklerinin RDX'e Karşı Sensör Özellikleri

Bileşiklerin THF çözücüsünde RDX'e karşı floresans sensör özellikleri analiz matriksinde bulunabilecek ve girişim yapabilecek türlere (Nitrobenzen, Benzen, Toluen, RDX, Pikrik asit, Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) karşı incelenmiştir. Bileşik **8** ve **9**'a sırasıyla toplam 500 ppm ve 250 ppm RDX ile uV titrasyon çalışmaları yapılmış ve absorbans sinyalinde kayda değer herhangi bir değişim gözlenmemiştir. (Şekil 6.64a-b).



Şekil 6.64: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) **a)** Bileşik **8** ve **b)** Bileşik **9**'un artan RDX konsantrasyonuna karşı absorpsiyon sinyal değişimlerinin incelenmesi.

(Şekil 6.65a-b).Bileşik **8** ve **9**'un Uv absorpsiyon spektrumuna RDX'in herhangi bir etkisi olmadığı anlaşıldıktan sonra RDX'in bileşik **8** ve **9**'un floresans sinyaline olan etkisi incelenmiştir. Bu amaç ile $5x10^{-5}$ M bileşik **8** ve **9**'un THF içindeki çözeltilerine 1000 ppm RDX eklenmiştir.



Şekil 6.65: THF içinde ($5x10^{-5}$ M) **a)** Bileşik **8** ve **b)** Bileşik **9**'un artan RDX konsantrasyonuna karşı floresans sinyal değişimlerinin incelenmesi (uyarma dalga boyu: 365 nm).

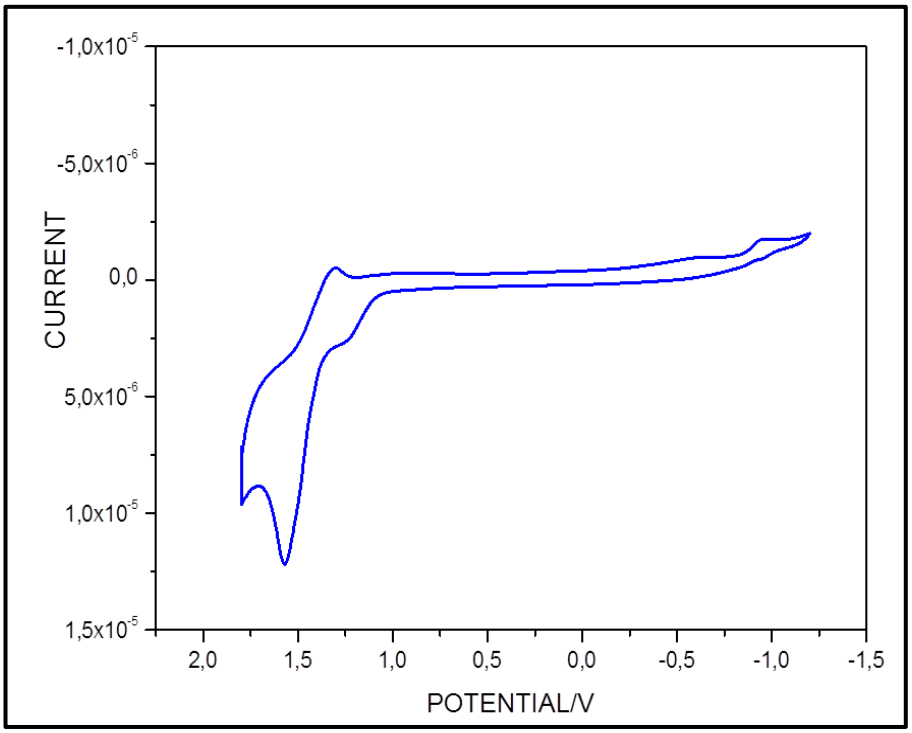
Şekil 6.65'den da anlaşılacağı üzere 1000 ppm'e kadar artan miktarlarda RDX eklenmesi bileşik **8** ve **9**'un floresans sinyallerine herhangi bir etki göstermemiştir. Elde edilen bu sonuçlardan, bileşik **8** ve **9** ile RDX arasında, bileşik **8** ve **9**'un optik özelliklerini değiştirecek herhangi bir etkileşimin söz konusu olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle bileşik **8** ve **9**'un RDX seçici floresans sensör özellikleri bu aşamadan sonra incelenememiştir.

6.4.3. 8, 9 ve 10 Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özellikleri

Sentezi gerçekleştirilen dendrimerik fosfazen bileşiklerinin **(8, 9** ve **10)** elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için dönüşümlü voltametri kullanıldı. Bu bileşiklerin diklorometan içinde 10^{-4} M olarak hazırlanan çözeltileri kullanıldı. Ölçümler 0.1 M $TBAPF_6$ çözeltisi kullanılarak Pt elektrot üzerinde 100 mVs^{-1} tarama hızında yapılarak yükseltgenme ve indirgenme pikleri tespit edildi. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar aşağıda verilmiştir. Kaydedilen voltamogramlardan elde edilen E_{ox} ve E_{red} değerleri kullanılarak diğer bileşikler içinde HOMO-LUMO değerleri hesaplandı ve sonuçlar tabloda verildi.

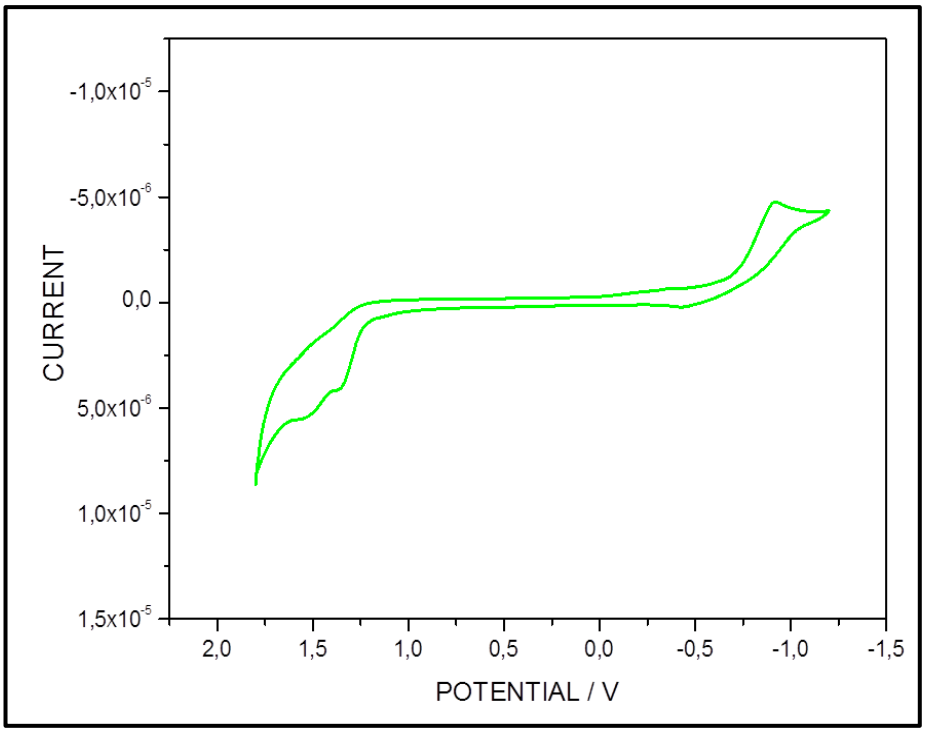
Tablo 6.4: Bileşik **(8-10)** HOMO/LUMO sonuçları.

Bileşik	**HOMO/eV (Teorik)**	**LUMO/eV (Optik)**	***HOMO- LUMO band-gap***
8	-5.70	-3.51	2.19
9	-5.60	-3.67	1.93
10	-5,62	-3.65	1.97

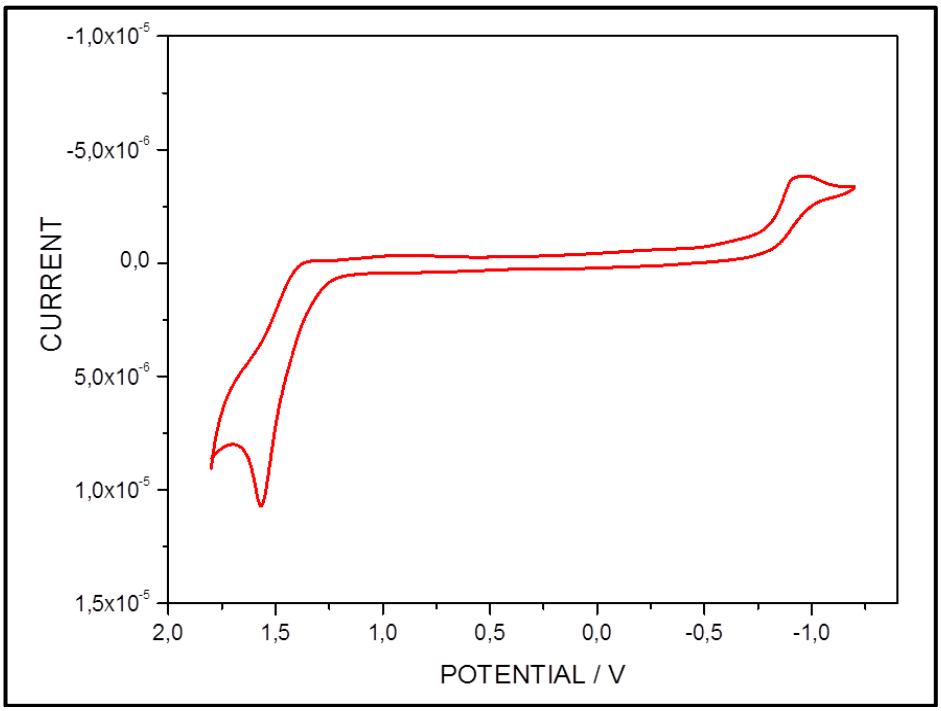


Şekil 6.66: Bileşik **8**'in DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı

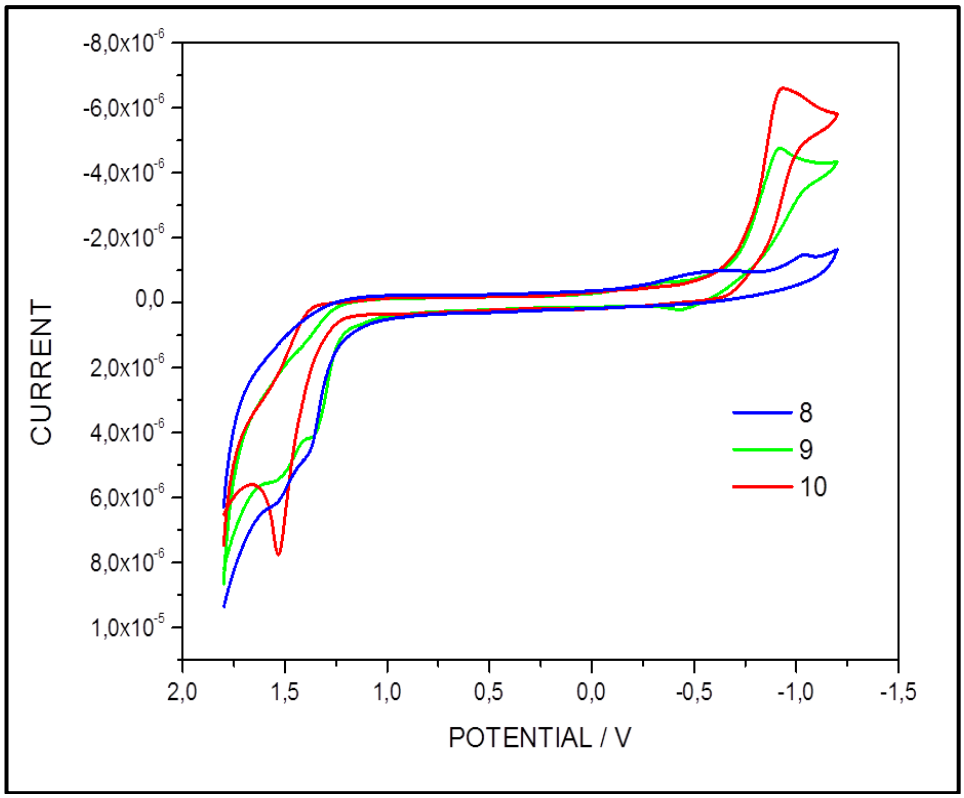
.



Şekil 6.67: Bileşik **9**'un DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı.



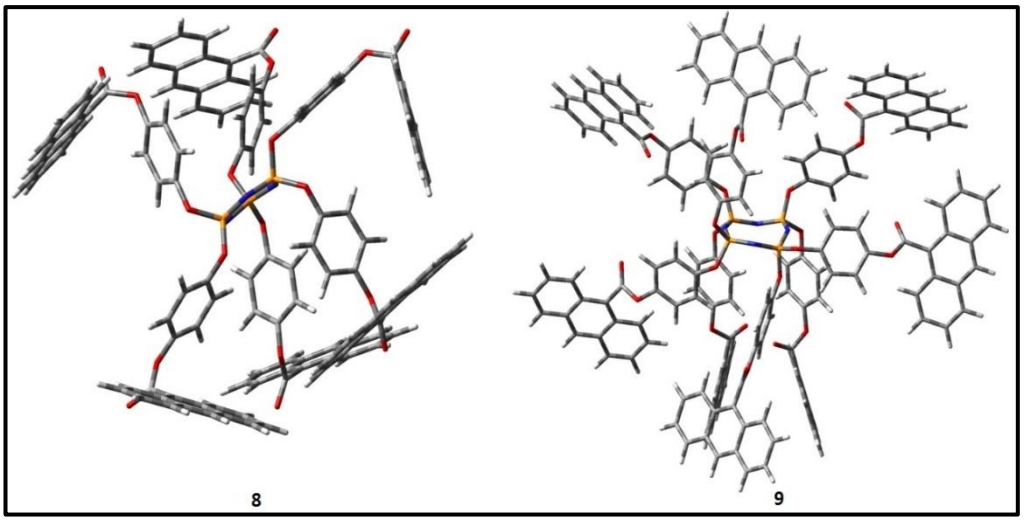
Şekil 6.68: Bileşik **10**'un DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı.



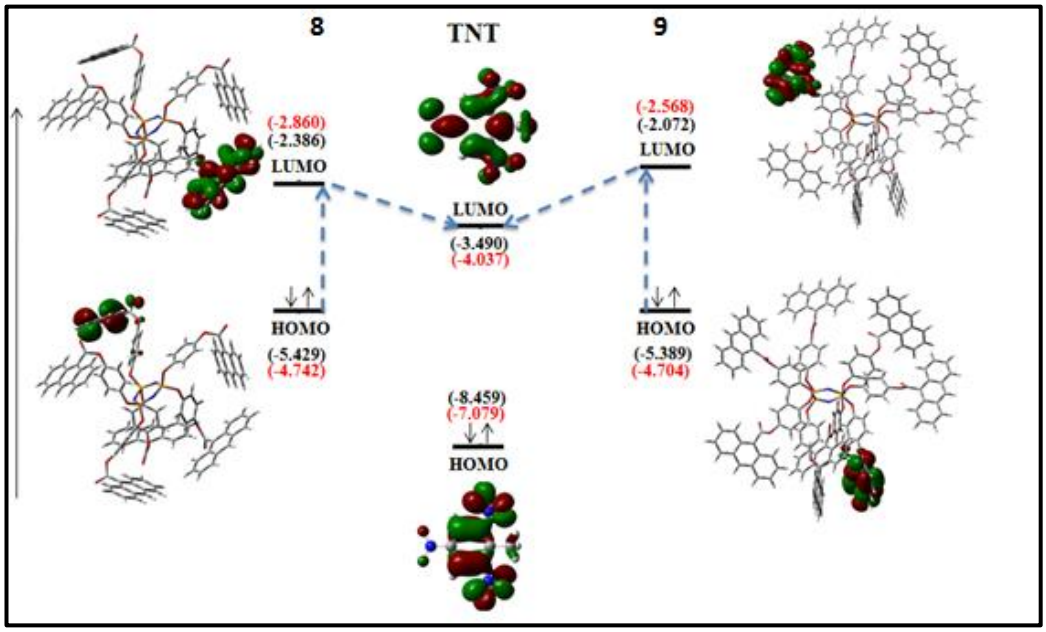
Şekil 6.69: Bileşik **8, 9** ve **10** 'un üst üste DCM içindeki dönüşümlü voltamogramı.

6.4.4. 8,9 ve 10 bileşiklerinin Teorik Hesaplama Çalışmaları

Tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT yöntemi Gaussian 09 paket programı ve elektron korelasyonuna dayanarak yapılmıştır. DFT hesaplamaları, B3LYP/6-31G fonksiyonu ile yapıldı. Hesaplamalardan dendrimerik fosfazen bileşikleri **(8, 9)** için elde edilen geometrik optimizasyonlar aşağıda verilmiştir (Şekil 6.70.). Özellikle dendrimerik **8** ve **9** bileşikleri ile TNT'nin arasındaki etkileşimin HOMO-LUMO sevilerindeki uygunluktan kaynaklandığını gösteren geometrik optimizasyon aşağıda verilmiştir (Şekil 6.71.). HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki uygunluğa bakılarak, dendrimerik **9** bileşiğinin **8** bileşiğine göre neden daha düşük gözlenebilme sınırlarına indiğini de göstermektedir ve tüm bu sonuçlar elde edilen deneysel sonuçlar ile uyum göstermiştir.



Şekil 6.70: Dendrimerik **8** ve **9** bileşiklerinin DFT optimizasyonları.



Şekil 6.71: Dendrimerik **8** ve **9** bileşiklerinin TNT ile HOMO-LUMO sevilerinin DFT optimizasyonları.

7. TARTIŞMA/SONUÇ

Doğada doğal olarak bulunabilen ya da değişik sentetik ve endüstriyel olarak meydana çıkan birçok biyolojik ve kimyasal türün takip edilebilmesi ve konsantrasyonun kontrol edilebilmesi oldukça önemlidir. Özellikle, son zamanlarda gelişen teknoloji ve genişleyen endüstri uygulamaları nedeniyle, gerek adli ve cezai soruşturmalarda gerekse askeri alanlarda patlayıcı madde kalıntılarının hızlı ve düşük maliyetli bir şekilde tayin edilmesine duyulan ihtiyaç her geçen artmaktadır [9]. Patlayıcı maddelerin tayininde ayrıntılı tekniklerin uygulanmasından önce süratli ön değerlendirmeler yapılabilmesi veya TNT, RDX gibi maddelerle kirlenmiş askeri alanlarda toprak temizleme çalışmalarının birim zamanda çok sayıda analizle izlenmesi, genellikle kolorimetri ya da spektrofotometri gibi basit, ucuz ve seçimli saha tekniklerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır [10]. Bununla birlikte, bu yöntemler anlık görüntüleme imkânı sağlamaz, pahalı, gözlenebilme sınırları yüksek ve hassasiyeti nispeten düşüktür. Bu sistemlerin yerini, düşük gözlenebilme sınırı, gerçek zamanlı analiz ve çevre dostu olması sebebiyle floresans sensörler almaya başlamıştır [13]. Bu çalışmada, uygun enerjili ışık ile uyarılma sonucu absorpladığı enerjiyi ortamdaki nitrobileşiklere aktarabilecek yeni dendrimerik bileşiklerin hazırlanması ve hazırlanan bu dendrimerik bileşiklerin literatüre geçen polimerik örneklerinin getirdiği dezavantajları ortadan kaldırmayı amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda, hem enerji transferi sonucu nitrobileşikler ile etkileşim verebilecek hem de elektron transferine imkan verebilecek HOMO-LUMO enerji sevilerine sahip olabileceği daha önceden teorik modelleme çalışmaları ile öngörülen antrasen bileşikleri ile türevlendirilmiş dendrimerik fosfazen bileşikleri uygun görülmüştür [109].

Tüm bu bilgiler ışığında ilk olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) benziloksi fenoksi grupları ile tamamen subsitüe edilerek **1** ve **3** bileşikleri sentezlendi. İkinci olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) benziloksi fenoksi grupları ile kısmen subsitüe edilerek **5** bileşiği ve **5** bileşiğinin Bisfenol A ile reaksiyonu sonucu **6** bileşiği sentezlendi. Üçüncü olarak elde edilen **1, 3** ve **6** halkalı fosfazen bileşiklerinin $Pd(OH)_2$\Siklohekzen yardımıyla esterleşme reaksiyonuna uygun hale getirilerek –OH grubuna indirgenip bileşik **2** ,**4** [23, 24] ve **7** elde edildi. Son olarak da, **2**, **4** ve **7**

numaralı bileşikler ile fenol, 9-antrasen karboksilik asit ile tepkimeleri sonucu dendrimerik **8**, **9**, **10** ve öncü **11** bileşikleri sentezlenmiştir. . Sentezlenen tüm ara ve hedef moleküller (**1-11**) her adımda uygun saflaştırma teknikleri kullanılarak saflaştırıldıktan sonra, yapıları kütle spektrometresi, ^{13}C, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez kapsamında son aşama olarak, sentezi gerçekleştirilen dendrimerik **(8, 9** ve **10)** fosfazen bileşiklerinin termal kararlılıklarını araştırmak için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. DSC ölçümlerinde **8, 9** ve **10** bileşikleri için ise sırasıyla 162 ,186 ve 202 °C'de camsı geçiş sıcaklıkları gözlenirken, TGA analiz ölçümlerinde bileşiklerin %5'lik bozunumlarının gerçekleştiği sıcaklıklar **8, 9** ve **10** bileşikleri için sırasıyla 218, 223 ve 331 °C olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, sentezlenen fosfazen bileşiklerinin **(8, 9** ve **10)** fotofiziksel özelliklerini araştırmak için UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin tetrahidrofuran, diklorometan, toluen ve dimetil formamid içinde absorpsiyon ve floresans spektrumları incelenerek en uygun çözücü olarak tetrahidrofuran seçilip bu çözücü içinde ölçümler alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon ve floresans ölçümleri tetrahidrofuran içerisinde 5.10^{-5} M konsantrasyonda çalışılmıştır. Bileşikler için 349, 367 ve 385 nm'de absorpsiyon pikleri gözlendi. Bununla birlikte, 365 nm dalga boyunda uyarılarak floresans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve **8, 9** ve **11** bileşiklerinin 470 nm'de maksimum sinyal vermiştir. Bileşik **10** ise 380-430 nm arasında maksimum sinyal vermiştir.

Çalışma planında son aşama olarak da, **8, 9 ve 10** bileşiklerinin TNT ve RDX'e karşı floresans sensör çalışmaları yapılmıştır. Bileşiklerin TNT'ye karşı floresans sensör özellikleri analiz matriksinde bulunabilecek ve girişim yapabilecek türlere (Nitrobenzen, Benzen, Toluen, RDX, Pikrik asit, Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) karşı incelenmiştir. Bu amaçla TNT ve girişim yapabilecek türlerden **8, 9** ve **10** bileşiklerine sırasıyla 500 ppm, 250 ppm ve 200 ppm eklenmiştir. **8** ve **9** bileşiklerinin 470 nm'deki floresans sinyalleri TNT ilavesiyle sırasıyla 2.61 kat ve 1.96 kat azalırken, diğer türlerin eklenmesiyle floresans sinyallerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bileşik **10'**un ise pikrik asit ile girişim yaptığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar açık bir şekilde göstermiştir ki, girişim yapabilecek olan türlerin arasında TNT hariç diğer türlerin floresans sinyaline önemli bir etkisi yoktur ve hedef bileşikler **8** ve **9** girişim yapabilecek türlerin varlığında dahi seçici floresans

sensör özelliği gösterirken **10** bileşiği seçici floresans özelliği göstermemiş ve pikrik asit ile girişim yapmıştır. TNT'nin seçici olarak belirlenmesine fosfazen halkasının etkisini daha iyi araştırabilmek için sentezlenen öncü bileşik **(11)** için bileşik **8** ile tamamen aynı analiz koşulları altında seçicilik çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, THF içinde $5x10^{-5}$ M bileşik **11** üzerine 500 ppm girişim yapabilecek olan türlerden (Nitrobenzen, Benzen, Toluen, RDX, Pikrik asit, Al^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) eklenmiştir. Şekil 6.57'den anlaşılacağı üzere bileşik **11**'in floresans sinyali eklenen herhangi bir tür varlığında değişmemiştir ve seçicilik göstermemiştir. Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, halkalı fosfazen çekirdeğinin konformasyonel yapısı TNT bileşiğini seçici olarak belirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır.

TNT için **8** ve **9** ve bileşiklerinin gözlenebilme sınırı floresans değişimleri temel alınarak 3σ /K formülüne göre sırasıyla 8.34 ppm ve 6.42 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, **8** ve **9** numaralı bileşikler THF'de TNT seçici tayininde kullanılabilme potansiyelleri olduğunu gözükmektedir. Job's eğimi analizi **8** ve **9** bileşikleri ile TNT arasındaki stokiyometriyi incelemek için kullanılmıştır. Job's grafiği, floresans verileri kullanılarak hedef bileşiklerin TNT ile 1:1 (ligand:TNT) stokiyometriyle etkileştiği gözlenmiştir. TNT ile **8** ve **9** bileşiklerinin etkileşimlerinin birleşme sabitleri K, Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak sırasıyla $4.39x10^{4}$ M^{-1} ve $4.73x10^{4}$ M^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu ölçümlerde **8** ve **9** bileşiklerinin yüzde bağıl standart sapmaları (%BSS) sırasıyla %1.04 ve %2.04 olarak hesaplanmıştır. Yukarıda sözü geçen tüm çalışmalar **10** bileşiğinin pikrik asit ile girişim vermesinden ötürü sadece **8** ve **9** bileşiklerinin RDX'e karşı sensör özelliklerini incelemek amacıyla da yapılmış olup, çalışmanın tüm detayları bulgular kısmında detaylı olarak sunulmuştur. Ancak tüm çalışmalardan, **8** ve **9** bileşiklerinin TNT ye karşı gösterilen sensör davranışının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu deneysel çalışmalar gaussian programında B3LYP/6-31G seti kullanılarak modelleme çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanırken kullanılmıştır.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

i. Bu Tez kapsamında, nitropatlayıcıların belirlenmesi ve takibinde kullanılmak üzere dendrimerik fosfazen bileşikleri bilim dünyasına sunulmuştur. Projeden elde edilen bu bilgilerden, nitropatlayıcıların floresans sensör yöntemiyle belirlenmesinde HOMO-LUMO seviyelerinin ve tasarlanan bileşiklerin üç boyutlu düzenlenmeleri esasında nitrobileşikler ile yaptıkları geçici kompleks oluşturmanın ne kadar önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

ii. Nitropatlayıcıların belirlenmesine yönelik değişik bileşik örnekleri literatürde mevcuttur. Yapılan çalışmalarda, **8** ve **9** Bileşiklerinin TNT için gözlenebilme sınırı sırasıyla 8.34 ppm ve 6.42 ppm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, **8** ve **9** numaralı bileşikler THF'de TNT seçici tayininde kullanılabilme potansiyelleri olduğu söylenebilir.

iii. Bu çalışmada, üç boyutlu düzenlenme de nitrobileşikler ile güçlü geçici supramoleküler kompleks veren bileşikler için yeni bir molekül tasarımı geliştirilmiştir. Özellikle fosfazen halkasının üç boyutlu yönelimindeki bu uygunluk birçok sensör uygulaması için kompleks yapıcı gruplar ya da floresans verici gruplar değiştirilerek amaca yönelik yeni moleküllerin sentezine açık bir tasarımdır (Şekil 6.61.)

iv. Projeden elde edilen veriler kimya alanındaki popüler dergilerden birine Fluorescence-based Sensing of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by Using Anthracene Decorated Cyclic Phosphazenes başlık altında gönderilmiştir.

v. Projeden elde edilen verilerin bir kısmı 27. Ulusal kimya Kongresinde, diğer bir kısmı ise Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry (ACSOCII) kongresinde bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR

[1] 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.

[2] Grynkiewicz G., Poenie M., Tsien R. Y., (1985), "A new generation of Ca2+ indicators with greatly improved fluorescence properties", Journal of Biological Chemistry, 260 (6), 3440-3450.

[3] Valeur B., Leray I., (2000), "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition", Coordination Chemistry Reviews, 205 (1), 3-40.

[4] Wang S., Shen W., Feng Y., Tian H., (2006), "A multiple switching bisthienylethene and its photochromic fluorescent organogelator", Chemical communications (14), 1497-1499.

[5] Callan J. F., de Silva A. P., Magri D. C., (2005), "Luminescent sensors and switches in the early 21st century", Tetrahedron, 61 (36), 8551-8588.

[6] McQuade D. T., Pullen A. E., Swager T. M., (2000), "Conjugated polymer-based chemical sensors", chemical Reviews, 100 (7), 2537-2574.

[7] Rouhi A. M., (1997), "Detecting illegal substances", Chemical & Engineering News, 75 (39), 24-29.

[8] Yinon J., (2003), Peer reviewed: detection of explosives by electronic noses, American Chemical Society, 75 (5), 98-105.

[9] Yinon J., (1999), "Forensic and environmental detection of explosives", 1st Edition, John Wiley & Sons.

[10] Czarnik A. W., (1998), "A sense for landmines", Nature, 394 (6692), 417-418.

[11] Håkansson K., Coorey R. V., Zubarev R. A., Talrose V. L., Håkansson P., (2000), "Low-mass ions observed in plasma desorption mass spectrometry of high explosives", Journal of mass spectrometry, 35 (3), 337-346.

[12] Sylvia J. M., Janni J. A., Klein J., Spencer K. M., (2000), "Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines", Analytical chemistry, 72 (23), 5834-5840.

[13] Yinon J., Zitrin S., (1993), "Explosive Compounds and Mixtures", Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives, 1-32.

[14] Nagarkar S. S., Joarder B., Chaudhari A. K., Mukherjee S., Ghosh S. K., (2013), "Highly selective detection of nitro explosives by a luminescent

metal–organic framework", Angewandte Chemie International Edition, 52 (10), 2881-2885.

[15] Chen S., Zhang Q., Zhang J., Gu J., Zhang L., (2010), "Synthesis of two conjugated polymers as TNT chemosensor materials", Sensors and Actuators B: Chemical, 149 (1), 155-160.

[16] Anferov V., Mozjoukhine G., Fisher R., (2000), "Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives", Review of Scientific Instruments, 71 (4), 1656-1659.

[17] Toal S. J., Trogler W. C., (2006), "Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection", Journal of Materials Chemistry, 16 (28), 2871-2883.

[18] Singh S., (2007), "Sensors—an effective approach for the detection of explosives", Journal of Hazardous Materials, 144 (1), 15-28.

[19] Liu Y., Mills R. C., Boncella J. M., Schanze K. S., (2001), "Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics", Langmuir, 17 (24), 7452-7455.

[20] Kagit R., Yildirim M., Ozay O., Yesilot S., Ozay H., (2014), "Phosphazene based multicentered naked-eye fluorescent sensor with high selectivity for Fe3+ ions", Inorganic chemistry, 53 (4), 2144-2151.

[21] Xu J., Toh C. L., 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.

[22] Çiftçi G. Y., Şenkuytu E., Durmuş M., Yuksel F., Kılıç A., (2013), "Fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes:‘turn-off’fluorescence probe for Cu 2+ and Fe 3+ ions", Dalton Transactions, 42 (41), 14916-14926.

[23] Barberá J., Bardají M., Jiménez J., Laguna A., Martínez M. P., Oriol L., Serrano J. L., Zaragozano I., (2005), "Columnar mesomorphic organizations in cyclotriphosphazenes", Journal of the American Chemical Society, 127 (25), 8994-9002.

[24] Çoşut B., Yeşilot S., Durmuş M., Kılıç A., (2013), "Synthesis and fluorescence properties of hexameric and octameric subphthalocyanines based cyclic phosphazenes", Dyes and Pigments, 98 (3), 442-449.

[25] Petersen T. B., Khan R., Olofsson B., (2011), "Metal-free synthesis of aryl esters from carboxylic acids and diaryliodonium salts", Organic letters, 13 (13), 3462-3465.

[26] Steinfeld J. I., Wormhoudt J., (1998), "Explosives detection: a challenge for physical chemistry", Annual Review of Physical Chemistry, 49 (1), 203-232.

[27] Germain M. E., Knapp M. J., (2009), "Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on", Chemical Society Reviews, 38 (9), 2543-2555.

[28] Marshall M., Oxley J., (2009), "Explosives: the threats and the materials", Aspects of Explosives Detection.

[29] Ullmann W., (1965), "Medieval political thought", 1st Edition, Puffin.

[30] Akhavan J., (2004), "Explosives and Propellants", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

[31] Meyer R., Köhler J., Homburg A., (2002), "Explosives", 6th Edition, Wiley-VCH: Weinheim.

[32] Caygill J. S., Davis F., Higson S. P., (2012), "Current trends in explosive detection techniques", Talanta, 88, 14-29.

[33] Ewing R. G., Atkinson D. A., Eiceman G., Ewing G., (2001), "A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds", Talanta, 54 (3), 515-529.

[34] Ewing R. G., Waltman M. J., (2009), "Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge", International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 12 (2), 65-72.

[35] Yinon J., (2011), "Counterterrorist detection techniques of explosives", 5th Edition, Elsevier.

[36] Song Y., Cooks R. G., (2006), "Atmospheric pressure ion/molecule reactions for the selective detection of nitroaromatic explosives using acetonitrile and air as reagents", Rapid communications in mass spectrometry, 20 (20), 3130-3138.

[37] Takada Y., Nagano H., Suga M., Hashimoto Y., Yamada M., Sakairi M., Kusumoto K., Ota T., Nakamura J., (2002), "Detection of Military Explosives by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry with Counter-Flow Introduction", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 27 (4), 224-228.

[38] Mullen C., Irwin A., Pond B. V., Huestis D. L., Coggiola M. J., Oser H., (2006), "Detection of explosives and explosives-related compounds by single photon laser ionization time-of-flight mass spectrometry", Analytical chemistry, 78 (11), 3807-3814.

[39] Sanders N. L., Kothari S., Huang G., Salazar G., Cooks R. G., (2010), "Detection of explosives as negative ions directly from surfaces using a miniature mass spectrometer", Analytical chemistry, 82 (12), 5313-5316.

[40] Leahy-Hoppa M. R., Fitch M. J., Osiander R., (2009), "Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection", Analytical and bioanalytical chemistry, 395 (2), 247-257.

[41] Woolard D. L., Brown R., Pepper M., Kemp M., (2005), "Terahertz frequency sensing and imaging: A time of reckoning future applications?", Proceedings of the IEEE, 93 (10), 1722-1743.

[42] Liu H.-B., Zhong H., Karpowicz N., Chen Y., Zhang X.-C., (2007), "Terahertz spectroscopy and imaging for defense and security applications", Proceedings of the IEEE, 95 (8), 1514-1527.

[43] Federici J. F., Schulkin B., Huang F., Gary D., Barat R., Oliveira F., Zimdars D., (2005), "THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs", Semiconductor Science and Technology, 20 (7), S266.

[44] Liu H.-B., Chen Y., Bastiaans G. J., Zhang X.-C., (2006), "Detection and identification of explosive RDX by THz diffuse reflection spectroscopy", Optics Express, 14 (1), 415-423.

[45] Chen J., Chen Y., Zhao H., Bastiaans G. J., Zhang X.-C., (2007), "Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz", Optics Express, 15 (19), 12060-12067.

[46] Primera-Pedrozo O. M., Soto-Feliciano Y. M., Pacheco-Londoño L. C., Hernández-Rivera S. P., (2009), "Detection of high explosives using reflection absorption infrared spectroscopy with fiber coupled grazing angle probe/FTIR", Sensing and Imaging: An International Journal, 10 (1-2), 1-13.

[47] Mou Y., Rabalais J. W., (2009), "Detection and Identification of Explosive Particles in Fingerprints Using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectromicroscopy", Journal of forensic sciences, 54 (4), 846-850.

[48] Gottfried J. L., De Lucia F. C., Munson C. A., Miziolek A. W., (2009), "Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects", Analytical and bioanalytical chemistry, 395 (2), 283-300.

[49] Dikmelik Y., McEnnis C., Spicer J. B., (2008), "Femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of trinitrotoluene", Optics Express, 16 (8), 5332-5337.

[50] Izake E. L., (2010), "Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy", Forensic science international, 202 (1), 1-8.

[51] Pacheco-Londoño L. C., Ortiz-Rivera W., Primera-Pedrozo O. M., Hernández-Rivera S. P., (2009), "Vibrational spectroscopy standoff detection of explosives", Analytical and bioanalytical chemistry, 395 (2), 323-335.

[52] Portnov A., Bar I., Rosenwaks S., (2010), "Highly sensitive standoff detection of explosives via backward coherent anti-Stokes Raman scattering", Applied Physics B: Lasers and Optics, 98 (2), 529-535.

[53] Ali E., Edwards H. G., Scowen I. J., (2009), "Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing", Journal of Raman Spectroscopy, 40 (12), 1.

[54] Paldus B. A., Kachanov A. A., (2005), "An historical overview of cavity-enhanced methods", Canadian Journal of Physics, 83 (10), 975-999.

[55] Berden G., Peeters R., Meijer G., (2000), "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications", International Reviews in Physical Chemistry, 19 (4), 565-607.

[56] Ramos C., Dagdigian P. J., (2007), "Effect of photochemistry on molecular detection by cavity ringdown spectroscopy: case study of an explosive-related compound", Applied optics, 46 (26), 6526-6532.

[57] Snels M., Venezia T., Belfiore L., (2010), "Detection and identification of TNT, 2, 4-DNT and 2, 6-DNT by near-infrared cavity ringdown spectroscopy", Chemical Physics Letters, 489 (1), 134-140.

[58] Gazit I., Terkel J., (2003), "Explosives detection by sniffer dogs following strenuous physical activity", Applied Animal Behaviour Science, 81 (2), 149-161.

[59] Otto J., Brown M. F., Long W., (2002), "Training rats to search and alert on contraband odors", Applied Animal Behaviour Science, 77 (3), 217-232.

[60] Marshall B., Warr C. G., De Bruyne M., (2010), "Detection of volatile indicators of illicit substances by the olfactory receptors of Drosophila melanogaster", Chemical senses, 35 (7), 613-625.

[61] Corcelli A., Lobasso S., Lopalco P., Dibattista M., Araneda R., Peterlin Z., Firestein S., (2010), "Detection of explosives by olfactory sensory neurons", Journal of Hazardous Materials, 175 (1), 1096-1100.

[62] Moore D. S., Scharff R. J., (2009), "Portable Raman explosives detection", Analytical and bioanalytical chemistry, 393 (6-7), 1571-1578.

[63] McCluskey A., Holdsworth C. I., Bowyer M. C., (2007), "Molecularly imprinted polymers (MIPs): sensing, an explosive new opportunity?", Organic & biomolecular chemistry, 5 (20), 3233-3244.

[64] Bunte G., Heil M., Röseling D., Hürttlen J., Pontius H., Krause H., (2009), "Trace detection of explosives vapours by molecularly imprinted polymers for security measures", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34 (3), 245-251.

[65] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., (1998), "Physical properties of carbon nanotubes", 1st Edition, World scientific.

[66] Chen P. C., Sukcharoenchoke S., Ryu K., Gomez de Arco L., Badmaev A., Wang C., Zhou C., (2010), "2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) Chemical Sensing Based on Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes and ZnO Nanowires", Advanced Materials, 22 (17), 1900-1904.

[67] Kawaguchi T., Shankaran D. R., Kim S. J., Matsumoto K., Toko K., Miura N., (2008), "Surface plasmon resonance immunosensor using Au nanoparticle for detection of TNT", Sensors and Actuators B: Chemical, 133 (2), 467-472.

[68] Riskin M., Tel-Vered R., Willner I., (2010), "Imprinted Au-Nanoparticle Composites for the Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX)", Advanced Materials, 22 (12), 1387-1391.

[69] Marx K. A., (2003), "Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution−surface interface", Biomacromolecules, 4 (5), 1099-1120.

[70] Cerruti M., Jaworski J., Raorane D., Zueger C., Varadarajan J., Carraro C., Lee S.-W., Maboudian R., Majumdar A., (2009), "Polymer-oligopeptide composite coating for selective detection of explosives in water", Analytical chemistry, 81 (11), 4192-4199.

[71] Rabenecker P., Pinkwart K., (2009), "A look behind electrochemical detection of explosives", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 34 (3), 274-279.

[72] Smith R. G., D'Souza N., Nicklin S., (2008), "A review of biosensors and biologically-inspired systems for explosives detection", Analyst, 133 (5), 571-584.

[73] Nagatomo K., Kawaguchi T., Miura N., Toko K., Matsumoto K., (2009), "Development of a sensitive surface plasmon resonance immunosensor for detection of 2, 4-dinitrotoluene with a novel oligo (ethylene glycol)-based sensor surface", Talanta, 79 (4), 1142-1148.

[74] Anderson G. P., Moreira S. C., Charles P. T., Medintz I. L., Goldman E. R., Zeinali M., Taitt C. R., (2006), "TNT detection using multiplexed liquid array displacement immunoassays", Analytical chemistry, 78 (7), 2279-2285.

[75] Anderson G. P., Moore M., Charles P. T., Goldman E. R., (2010), "Bead-based fluid array detection of pentaerythritol tetranitrate: Comparison of monoclonal vs. llama polyclonal antibodies", Analytical Letters, 43 (18), 2913-2922.

[76] Meaney M. S., McGuffin V. L., (2008), "Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives", Analytical and bioanalytical chemistry, 391 (7), 2557.

[77] Sanchez J. C., Trogler W. C., (2008), "Efficient blue-emitting silafluorene–fluorene-conjugated copolymers: selective turn-off/turn-on detection of explosives", Journal of Materials Chemistry, 18 (26), 3143-3156.

[78] Monterola M. P. P., Smith B. W., Omenetto N., Winefordner J. D., (2008), "Photofragmentation of nitro-based explosives with chemiluminescence detection", Analytical and bioanalytical chemistry, 391 (7), 2617-2626.

[79] Gleria M., De Jaeger R., (2001), "Aspects of phosphazene research", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11 (1), 1-45.

[80] Stokes H. N., (1899), "The revival of inorganic chemistry", Science, 9 (226), 601-615.

[81] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G., (1936), "Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique", Helvetica Chimica Acta, 19 (1), 930-948.

[82] Allcock H., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", chemical Reviews, 72 (4), 315-356.

[83] Rothemund S., Teasdale I., (2016), "Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review", Chemical Society Reviews, 45 (19), 5200-5215.

[84] Brockway L., Bright W. M., (1943), "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, P3N3Cl6", Journal of the American Chemical Society, 65 (8), 1551-1554.

[85] Allcock H., Gardner J., Smeltz K. M., (1975), "Polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene. The role of phosphorus pentachloride, water, and hydrogen chloride", Macromolecules, 8 (1), 36-42.

[86] Schenck R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)", Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 57 (8), 1343-1355.

[87] Wagner A. t., Vos A., (1968), "The crystal structure of compounds with (N–P) n rings. IV. The stable modification (T form) of tetrameric phosphonitrilic chloride, N4P4Cl8", Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 24 (5), 707-713.

[88] Craig D., Paddock N., (1962), "801. Electron distribution in cyclic pπ–dπ systems", Journal of the Chemical Society (Resumed), 4118-4133.

[89] Dewar M., Lucken E., Whitehead M., (1960), "490. The structure of the phosphonitrilic halides", Journal of the Chemical Society (Resumed), 2423-2429.

[90] Fitzsimmons B., Hewlett C., Hills K., Shaw R., (1967), "Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some “cyclotriphosphazadienes” and a “cyclotriphosphazene”", Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 679-683.

[91] Sournies F., Crasnier F., Graffeuil M., Faucher J. P., Lahana R., Labarre M. C., Labarre J. F., (1995), "Spherical cyclophosphazene dendrimers to the fifth generation", Angewandte Chemie International Edition in English, 34 (5), 578-581.

[92] Teasdale I., Brüggemann O., (2013), "Polyphosphazenes: multifunctional, biodegradable vehicles for drug and gene delivery", Polymers, 5 (1), 161-187.

[93] Webster O. W., (1995). "Macromolecular architecture for the twenty first century-new products from old monomers", Macromolecular Symposia, 98 (1), 1361-1372.

,

[94] Froehling P. E., (2001), "Dendrimers and dyes—a review", Dyes and Pigments, 48 (3), 187-195.

[95] Bosman A., Janssen H., Meijer E., (1999), "About dendrimers: structure, physical properties, and applications", chemical Reviews, 99 (7), 1665-1688.

[96] Wang J.-L., Yan J., Tang Z.-M., Xiao Q., Ma Y., Pei J., (2008), "Gradient shape-persistent π-conjugated dendrimers for light-harvesting: synthesis, photophysical properties, and energy funneling", Journal of the American Chemical Society, 130 (30), 9952-9962.

[97] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., (1978), "Cascade and Nonskid Chain Like′ Syntheshes of Molecular Cavity Topologies", Chemischer Informationsdienst, 9 (25), 1.

[98] Grayson S. M., Frechet J. M., (2001), "Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications", chemical Reviews, 101 (12), 3819-3868.

[99] Hawker C. J., Frechet J. M., (1990), "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules", Journal of the American Chemical Society, 112 (21), 7638-7647.

[100] Schneider R., Köllner C., Weber I., Togni A., (1999), "Dendrimers based on cyclophosphazene units and containing chiral ferrocenyl ligands for asymmetric catalysis", Chemical communications (23), 2415-2416.

[101] Caminade A.-M., Majoral J.-P., (2005), "Water-soluble phosphorus-containing dendrimers", Progress in polymer science, 30 (3), 491-505.

[102] Çoşut B., Yeşilot S., (2012), "Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazenyl-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", Polyhedron, 35 (1), 101-107.

[103] Okutan E., Çoşut B., Kayıran S. B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2014), "Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes", Polyhedron, 67, 344-350.

[104] Bragança A. M., Araújo M., Bonifácio V. D., (2015), "Polyurea Dendrimer-Perylene Self-Imprinted Nanoshells for Trace Explosive Detection", Particle & Particle Systems Characterization, 32 (1), 98-103.

[105] Geng Y., Ali M. A., Clulow A. J., Fan S., Burn P. L., Gentle I. R., Meredith P., Shaw P. E., (2015), "Unambiguous detection of nitrated explosive vapours by fluorescence quenching of dendrimer films", Nature communications, 6, (1), 8240.

[106] Ding Z., Zhao Q., Xing R., Wang X., Ding J., Wang L., Han Y., (2013), "Detection of explosives with porous xerogel film from conjugated carbazole-based dendrimers", Journal of Materials Chemistry C, 1 (4), 786-792.

[107] Quinn W. A., Saeed M. A., Powell D. R., Hossain M. A., (2010), "An anthracene-based tripodal chemosensor for anion sensing", International journal of environmental research and public health, 7 (5), 2057-2070.

[108] Guha S., Lohar S., Banerjee A., Sahana A., Mukhopadhyay S. K., Matalobos J. S., Das D., (2012), "Anthracene appended coumarin derivative as a Cr (III) selective turn-on fluorescent probe for living cell imaging: a green approach towards speciation studies", Analytical Methods, 4 (10), 3163-3168.

[109] Zhu W., Wang C., Li W., Tao C. A., Cui J., Yang H., Li G., (2013), "A new strategy for selective detection of nitrated explosives based on a confinement effect of nanocavity", Journal of Materials Chemistry A, 1 (38), 11741-11747.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Gebze'de doğan Emrah ÖZCAN, ilk, orta ve lise eğitimini Gebze'de tamamlamıştır. 2012 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'den mezun olup, 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2015-2016 yılları arasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 214Z259 numaralı ve "Dendrimerik Fosfazen Çekirdekli TNT ve RDX tayinine Duyarlı Kolorimetrik Sensörlerin Geliştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı projede bursiyer olarak çalışmıştır. 2016 yılında başlayan ve TÜBİTAK tarafından desteklenen 215Z241 numaralı ve "Grafen Oksit Temelli Fosfazen Hibrit Malzemelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Foto-elektrokimyasal Hücre performanslarının Ölçülmesi'' başlıklı projede bursiyer olarak çalışmaya devam etmektedir.