

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

SÜREYYA OĞUZ TÜMAY
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN
FOSFAZEN ÇEKİRDEKLİ BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

SÜREYYA OĞUZ TÜMAY
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2020

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

**SYNTHESIS OF FLUORESCENT
PHOSPHAZENE COMPOUNDS AND
INVESTIGATION OF SENSOR
PROPERTIES**

SÜREYYA OĞUZ TÜMAY
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/12/2019 tarih ve 2019/54 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/12/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Süreyya Oğuz TÜMAY'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

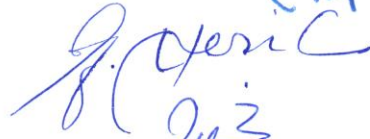
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT



ÜYE : PROF. DR. MAHMUT DURMUŞ



ÜYE : PROF. DR. OKAN ZAFER YEŞİLEL



ÜYE : PROF. DR. ZEKERİYA BIYIKLIOĞLU



ÜYE : DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca sensör alanındaki araştırma-geliştirme çalışmalarına olan ilgi, bu alanı destekleyen finansal yatırımlar, bilimsel yayınlar ve aktif araştırmacı gibi birçok etken genişleyerek artmıştır. Bu tez kapsamında, hedef türlere karşı hassas ve seçici olarak floresans sensör özelliği gösteren yeni köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli naftalen, antrasen, piren ve 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit (NDI) süstitüe bileşiklerin sentezi ve floresans sensör uygulamaları gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen köprüsüz ve köprülü floresans özellik gösteren bileşiklerde suda çözünürlüğünü arttırmak için trietilen glikol monometil eter (TEGME) süstitüe halkalı fosfazen çekirdekleri olan bileşik **3** ve bileşik **18** kullanıldı. Halkalı fosfazen platformunda non-geminal-cis pozisyonda TEGME ve azid grupları ile fonksiyonelleştirilmiş çekirdek olan bileşik **3**'ün naftalen, antrasen ve piren floroforları ile gerçekleştirilen klik reaksiyonu sonucu floresans özellik gösteren köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler olan **9**, **10** ve **11**'in sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra non-geminal-cis-tetrakis TEGME süstitüe halkalı fosfazen çekirdeği olan bileşik **18**'in naftalen, naftalendiimid ve antrasen floroforları ile gerçekleştirilen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler olan **19**, **20** ve **21** elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin (**1-21**) kimyasal yapıları kütle spektrometresi, IR, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Karakterizasyonu tamamlanan köprüsüz (**9**, **10**, **11**) ve köprülü (**19**, **20**, **21**) halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi. Elde edilen sonuçlar, köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin (**9**, **10**, **11**) Fe^{3+} iyonuna karşı seçici, köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerden olan **21**'in ise 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)'ye karşı seçici olduğunu gösterdi. Bu sonuçlar ışığında, gerekli deneysel koşullar optimize edilerek, analitiksel parametreler belirlendi. Bileşik **9**, **10** ve **11** gerçek su örneklerinde demirin, bileşik **21** ise gerçek su örneklerinde TNT'nin spektroflorimetrik olarak tayininde kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Floresans Sensör, Halkalı fosfazenler, Spektroflorimetri, Gerçek örnek analizi, Florofor.

SUMMARY

Past two decades, research and developments, financial investment about this field, scientific publications and active researchers, etc. about fluorescence sensors are getting increase. The synthesis and fluorescence sensor applications of new non-bridged and bridged naphthalene, anthracene, pyrene and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NDI)-containing cyclophosphazene cores which are selective and sensitive to target species were performed in this thesis. Compounds **3** and **18** which are triethylene glycol monomethyl ether (TEGME) substituted cyclophosphazenes were used as a cores to increase the water solubility of synthesized new non-bridged and bridged fluorescent compounds. Synthesis of new non-bridged naphthalene, anthracene and pyrene-containing cyclophosphazene core compounds **9**, **10** and **11** were synthesized by click reaction of compound **3** which is functionalized with TEGME and azide groups in non-geminal-cis-position on cyclophosphazene platform with naphthalene, anthracene and pyrene fluorophores. Then, new bridged naphthalene, naphthalenedimide and anthracene-containing cyclophosphazene core compounds **19**, **20** and **21** were synthesized by nucleophilic substitution reaction of compound **18** which is non-geminal-cis-tetrakis TEGME substituted cyclophosphazene core with naphthalene, naphthalenedimide and anthracene fluorophores. The chemical structures of synthesized compounds (**1-21**) were characterized by mass spectrometry, IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopies.

After characterization, sensor properties of bridgeless (**9**, **10**, **11**) and bridged (**19**, **20**, **21**) cyclophosphazene core compounds were examined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Obtained results showed that non-bridged cyclophosphazene compounds (**9**, **10** and **11**) were selective against to Fe^{3+} ion and one of the bridged cyclophosphazene compound **21** was found selective to TNT. In light of these results, the required experimental conditions were optimized, analytical parameters were determined. Compounds **9**, **10**, **11** and compound **21** were used for the spectrofluorimetric determination of iron and TNT in real water samples.

Key Words: Fluorescence Sensor, Cyclophosphazenes, Spectrofluorimetry, Real sample analysis, Fluorophore.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve doktora eğitimim süresince her konuda desteğini, ilgisini ve güvenini hissettiğim engin bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a en içten saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a, tez savunmamda bulunan jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ ve Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tamamlamış olduğum lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktaran başta yüksek lisans tez danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN olmak üzere Prof. Dr. Halit KANTEKİN, Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ ve KTÜ Kimya bölümü öğretim üyesi hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım ve doktora eğitimim boyunca bana destek olan başta Öğr. Gör. Ahmet ŞENOCAK ve Dr. Hüsnüye Ardıç ALİDAĞI olmak üzere GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyesi/görevlisi hocalarıma ve laboratuvar çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde kuşkusuz en büyük paya sahip olan çok değerli annem Hatice Serap TÜMAY'a, babam İsmail Hakan TÜMAY'a ve kardeşim Mustafa Serhat TÜMAY'a, yükseköğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, beraber geçirebileceğimiz çoğu zamanımızı doktora eğitimime ayırmama rağmen anlayışlarını, sevgilerini, desteklerini ve güzel gülüşlerini benden hiç esirgemeyen çok kıymetli hayat arkadaşım Gözde TÜMAY'a ve biricik kızım Serap Ayşe TÜMAY'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 2017-A102-17 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Optik Sensörler	4
2.1.1. Floresans Sensörler	5
2.2. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi	11
2.2.1. Absorpsiyon Yapan Türler	12
2.2.2. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometreleri	14
2.2.2.1. Çift Işın Demetli Spektrofotometrelerin Özellikleri	14
2.2.3. Işının Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu	15
2.2.3.1. Konsantrasyon Değişmeleriyle İlgili Kimyasal Sapmalar	17
2.2.3.2. Konsantrasyon Değişmeleriyle İlgili Enstrümental Sapmalar	18
2.3. Moleküler Floresans Spektroskopisi	18
2.3.1. Moleküler Floresans Spektroskopisinde Temel Kavramlar	19
2.3.2. Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü	24
2.3.3. Floresans Sönümlenmesi	25
2.3.4. Floresansı Etkileyen Değişkenler	28
2.3.5. Spektroflorimetrenin Temel Bileşenleri	30
2.4. Fosfazen Bileşikleri	31
2.4.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Geçmişi	32
2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Özellikleri ve Nükleofilik Reaksiyonları	33

2.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	35
2.5.1. Naftalen	36
2.5.2. Antrasen	36
2.5.3. Piren	37
2.6. Klik Reaksiyonları	38
2.7. Analitiksel Değerlendirme Ölçütleri	39
2.7.1. Doğruluk	39
2.7.2. Kesinlik	39
2.7.3. Seçicilik ve Kalibrasyon Duyarlılığı	39
2.7.4. Gözlenebilme Sınırı	40
2.7.5. Tayin Sınırı	40
2.7.6. Çalışma (Doğrusal) Aralığı	40
2.7.7. Konuk-Konak Stokiyometrisinin Belirlenmesi	41
2.7.8. Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi	41
2.7.9. Metot Validasyonu	42
3. KONUS İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI	43
3.1. Metallerin Önemi ve Tayini	43
3.2. Nitroaromatik Bileşiklerin Önemi ve Tayini	48
3.3. Fosfazen Bileşikleri Kullanılarak Hazırlanan Floresans Sensörler	54
3.4. Tezin Amacı	59
4. MALZEME ve YÖNTEM	62
4.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler	62
4.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	62
5. DENEYSEL KISIM	64
5.1. Genel İşlemler	64
5.1.1. Çevresel Su Örneklerinin Temini ve Analize Hazırlanması	64
5.1.2. Analitiksel Yöntem Geliştirme	64
5.2. Sentez Çalışmaları	66
5.2.1. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-trikloro siklotrifosfazatrien (1) Bileşiğinin Sentezi	66
5.2.2. 2-Azido-1-etanol (2) Bileşiğinin Sentezi	67
5.2.3. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-trisazidoetoksi siklotrifosfazatrien (3) Bileşiğinin Sentezi	67
5.2.4. 2-(Propiniloksi) naftalen (4) Bileşiğinin Sentezi	68

5.2.5.	9-(Propiniloksimetil) antrasen (5) Bileşiminin Sentezi	68
5.2.6.	2-(4-((Naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il) etanol (6) Bileşiminin Sentezi	69
5.2.7.	2-(4-((Antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il) etanol (7) Bileşiminin Sentezi	69
5.2.8.	((4-Pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (8) Bileşiminin Sentezi	70
5.2.9.	Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (9) Bileşiminin Sentezi	71
5.2.10.	Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (10) Bileşiminin Sentezi	72
5.2.11.	Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (11) Bileşiminin Sentezi	73
5.2.12.	9,10-Bis(bromometil) antrasen (12) Bileşiminin Sentezi	74
5.2.13.	2,6-Bis(aminometil) naftalen (13) Bileşiminin Sentezi	74
5.2.14.	9,10-Bis(aminometil) antrasen (14) Bileşiminin Sentezi	75
5.2.15.	Tert-butil (2-aminoetil) karbamat (15) Bileşiminin Sentezi	75
5.2.16.	N,N'-Bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (16) Bileşiminin Sentezi	76
5.2.17.	N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetra karboksilik-1,8:4,5 -diimid (17) Bileşiminin Sentezi	76
5.2.18.	Non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-dikloro siklotrifosfazatrien (18) Bileşiminin Sentezi	77
5.2.19.	19 Bileşiminin Sentezi	78
5.2.20.	20 Bileşiminin Sentezi	78
5.2.21.	21 Bileşiminin Sentezi	79
6.	BULGULAR	81
6.1.	Yapı Aydınlatma Çalışmaları	81
6.1.1.	Bileşik 1'in Yapı Analizi	81
6.1.2.	Bileşik 2'nin Yapı Analizi	83
6.1.3.	Bileşik 3'ün Yapı Analizi	85
6.1.4.	Bileşik 4'ün Yapı Analizi	88

6.1.5.	Bileşik 5'in Yapı Analizi	89
6.1.6.	Bileşik 6'nin Yapı Analizi	91
6.1.7.	Bileşik 7'nin Yapı Analizi	94
6.1.8.	Bileşik 8'in Yapı Analizi	96
6.1.9.	Bileşik 9'un Yapı Analizi	99
6.1.10.	Bileşik 10'un Yapı Analizi	102
6.1.11.	Bileşik 11'in Yapı Analizi	106
6.1.12.	Bileşik 12'nin Yapı Analizi	109
6.1.13.	Bileşik 13'ün Yapı Analizi	111
6.1.14.	Bileşik 14'ün Yapı Analizi	113
6.1.15.	Bileşik 15'in Yapı Analizi	115
6.1.16.	Bileşik 16'nın Yapı Analizi	117
6.1.17.	Bileşik 17'nin Yapı Analizi	119
6.1.18.	Bileşik 18'in Yapı Analizi	122
6.1.19.	Bileşik 19'un Yapı Analizi	125
6.1.20.	Bileşik 20'nin Yapı Analizi	128
6.1.21.	Bileşik 21'in Yapı Analizi	131
6.2.	Fotofiziksel ve Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	134
6.2.1.	Köprüsüz Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	136
6.2.2.	Köprülü Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	139
6.2.3.	Köprüsüz Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	143
6.2.3.1.	Bileşik 9, 10 ve 11 için Seçicilik Çalışması	143
6.2.3.2.	Bileşik 9, 10 ve 11'in Floresans Sinyallerine pH'in Etkisi	146
6.2.3.3.	Bileşik 9, 10 ve 11'in Başlangıç Konsantrasyonlarının ve Tampon Çözeltinin Floresans Sinyallere Etkisi	147
6.2.3.4.	Bileşik 9, 10 ve 11'in Floresans Sinyallerine Ölçümden Önceki Süresinin Etkisi	148
6.2.3.5.	[Bileşik - Fe ³⁺] Komplekslerin Formasyonu ve Floresans Sönümlenme Mekanizması	149
6.2.3.6.	Bileşik 9, 10 ve 11'in Analitiksel Performansı ve Gerçek Örnek Uygulamaları	155

6.2.4. Köprülü Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi	162
6.2.4.1. Bileşik 19, 20 ve 21 için Seçicilik Çalışması	162
6.2.4.2. Bileşik 21'in Floresans Sinyaline pH'in Etkisi	168
6.2.4.3. Bileşik 21'in Floresans Sinyaline Tampon Çözeltinin Etkisi	169
6.2.4.4. Bileşik 21'in Floresans Sinyaline Ölçümden Önce Geçen Süresinin Etkisi	170
6.2.4.5. Bileşik 21'in TNT ile Etkileşiminin İncelenmesi ve Floresans Sönümlenme Mekanizması	171
6.2.4.6. Bileşik 21'in Analitiksel Performansı ve Gerçek Örnek Uygulamaları	179
7. SONUÇLAR	185
KAYNAKLAR	188
ÖZGEÇMİŞ	206
EKLER	207

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
mmol	: Milimol
°C	: Selsius cinsinden sıcaklık birimi
δ	: Kimyasal kayma
Hz	: Hertz
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
NDI	: 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı
ZF	: Zenginleştirme faktörü
SFL	: Spektroflorimetri
MALDI-MS	: Matris destekli lazer desorpsiyonu/ionizasyonu-kütle spektrometresi
LOQ (TS)	: Tayin sınırı
LOD (GS)	: Gözlenebilme sınırı
X-RAY	: X-ışını kırınım spektroskopisi
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
BODIPY	: 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen
HEPES	: 2-[4-(2-Hidroksietil)piperazin-1-il]etansülfonik asit
CuAAC	: Bakır katalizli azid-alkin siklo katılma reaksiyonu
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Å	: Angstrom
FRET	: Floresans rezonans enerji transferi
2,4,6-TNT	: TNT, 2,4,6-Trinitrotoluen
2,4-DNT	: DNT, 2,4-Dinitrotoluen
TNP	: Trinitrofenol
PA	: Pikrik asit

UV-Vis	: Morötesi-Görünür bölge
ϵ	: Epsilon (molar absorptivite)
ICP-MS	: İndüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
TEGME	: Trietilen glikol monometil eter
PMDTA	: N,N,N',N'',N''-Pentametil dietilentriamin
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
CHEF	: Şelat oluşumuna dayanan artmış floresans
CHEQ	: Şelat oluşumu ile floresanın sönümlenmesi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbital
PET	: Işına dayalı elektron transferi
ICT	: Molekül içi ve moleküller arası yük transferi
PCT	: Işına dayalı yük transferi
B-R	: Britton-Robinson tamponu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Metal iyonunun bağlanması ile gerçekleşen paramanyetik floresans sönümlenme.	7
2.2: Metal iyonunun bağlanması ile gerçekleşen PET inhibisyonu.	8
2.3: PCT sensörlerde bir metal iyonunun a) elektron akseptör ve b) elektron donör grup ile etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar.	9
2.4: FRET mekanizmasının şematik gösterimi.	9
2.5: Monomer ve ekzimer emisyon oluşumunun şematik gösterimi.	10
2.6: Uyarılmış halde farklı yapısal konfigürasyonda bulunan moleküller için ESIPT mekanizmasının şematik gösterimi.	11
2.7: Çift ışın demetli bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.	15
2.8: Bir numune tarafından ışının absorplanması.	15
2.9: Moleküllerin elektronik spin durumları; a) temel elektronik hal, b) uyarılmış singlet hal ve c) uyarılmış triplet hal.	18
2.10: Fotolüminesans sistemler için önerilen bir Jablonski diyagramı.	20
2.11: Jablonski diyagramında gösterilen fotofiziksel olaylar, h: Plank sabiti ve ν , ν^1 , ν^u : absorpsiyon ve emisyon yapılan ışının frekansları.	22
2.12: Tek moleküllü (monomoleküler) ve iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçleri.	23
2.13: Statik sönümlenme için önerilen mekanizma. F; florofor, Q; sönümleyici.	26
2.14: a) Dinamik ve b) statik sönümlenmenin artan sıcaklık ile değişimi.	27
2.15: Floresans şiddeti ile derişim arasındaki ilişki.	30
2.16: Bir spektroflorimetrenin temel bileşenlerinin şematik gösterimi.	31
2.17: a) Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (halkalı trimer), b) Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (halkalı tetramer) ve c) poli(dikloro)fosfazen'in kimyasal yapısı.	32
2.18: Schenck ve Römer'in halkalı trimer ve tetramerin üretimi için kullandığı reaksiyon.	33
2.19: Trimerin X-ışını yöntemiyle aydınlatılmış yapısı.	34

2.20: Bakır katalizli azid-alkin siklo katılma reaksiyonunun basit gösterimi.	38
3.1: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının tespiti için kullanılan piren temelli floresans sensör.	44
3.2: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan sakkarit-rodamin türevi floresans sensörler.	45
3.3: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan karbon nanodotlar.	45
3.4: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının tespiti için kullanılan aren temelli floresans sensörler.	46
3.5: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan benzimidazol ve antrasen temelli floresans sensör.	46
3.6: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan 7-aminokumarin temelli floresans sensör.	47
3.7: Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılan BODIPY temelli floresans sensör.	48
3.8: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan rodamin temelli floresans sensör.	48
3.9: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan gözenekli dallanmış konjuge polimer nanopartikül temelli floresans sensör.	50
3.10: TNT ve DNT moleküllerinin tespiti için kullanılan stilben-binaftil temelli floresans sensör.	51
3.11: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan piren sübstitüe edilmiş konjuge polimerler.	51
3.12: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan piren temelli floresans sensörler.	52
3.13: TNT ve TNP moleküllerinin tespiti için kullanılan polimer film temelli floresans sensörler.	53
3.14: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan fosfonat-piren temelli floresans sensörler.	53
3.15: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan diaminofurazan temelli floresans sensörler.	54
3.16: Fe^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılan BODIPY-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.	55

3.17: Fe ³⁺ ve Cu ²⁺ iyonlarının tespiti için kullanılan piren-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.	56
3.18: Fe ³⁺ iyonlarının tespiti için kullanılan rodamin 6G-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.	56
3.19: PA'nın tespiti için kullanılan fosfazen-kurkumin temelli floresans sensör.	57
3.20: Nitroaromatik bileşiklerin tespiti için kullanılan fosfazen-piren temelli floresans sensörler.	58
3.21: TNT'nin tespiti için kullanılan fosfazen-antrasen temelli floresans sensörler.	59
5.1: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien (1) bileşiğinin sentezi.	66
5.2: 2-Azido-1-etanol (2) bileşiğinin sentezi.	67
5.3: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-azidoetoksi siklotrifosfazatrien (3) sentezi.	67
5.4: 2-(Propiniloksi) naftalen (4) bileşiğinin sentezi.	68
5.5: 9-(Propiniloksimetil) antrasen (5) bileşiğinin sentezi.	68
5.6: 2-(4-((Naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (6) bileşiğinin sentezi.	69
5.7: 2-(4-((Antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (7) bileşiğinin sentezi.	69
5.8: ((4-Pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (8) bileşiğinin sentezi.	70
5.9: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (9) bileşiğinin sentezi.	71
5.10: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (10) bileşiğinin sentezi.	72
5.11: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (11) bileşiğinin sentezi.	73
5.12: 9,10-Bis(bromometil) antrasen (12) bileşiğinin sentezi.	74
5.13: 2,6-Bis(aminometil) naftalen (13) bileşiğinin sentezi.	74
5.14: 9,10-Bis(aminometil) antrasen (14) bileşiğinin sentezi.	75

5.15:	Tert-butil (2-aminoetil) karbamat (15) bileşişinin sentezi.	75
5.16:	N,N'-Bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (16) bileşişinin sentezi.	76
5.17:	N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (17) bileşişinin sentezi.	76
5.18:	Non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-dikloro siklotrifosfazatrien (18) bileşişinin sentezi.	77
5.19:	19 bileşişinin sentezi.	78
5.20:	20 bileşişinin sentezi.	78
5.21:	21 bileşişinin sentezi.	79
6.1:	Bileşik 1'in yapısı.	81
6.2:	Bileşik 1'in kütle spektrumu.	82
6.3:	Bileşik 1'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	82
6.4:	Bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu.	83
6.5:	Bileşik 2'nin yapısı.	83
6.6:	Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu.	84
6.7:	Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu.	84
6.8:	Bileşik 3'ün yapısı.	85
6.9:	Bileşik 3'ün kütle spektrumu.	85
6.10:	Bileşik 3'ün $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	86
6.11:	Bileşik 3'ün ^1H NMR spektrumu.	87
6.12:	Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu.	87
6.13:	Bileşik 4'ün yapısı.	88
6.14:	Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrumu.	88
6.15:	Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu.	89
6.16:	Bileşik 5'in yapısı.	89
6.17:	Bileşik 5'in kütle spektrumu.	90
6.18:	Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu.	91
6.19:	Bileşik 6'nın yapısı.	91
6.20:	Bileşik 6'nın kütle spektrumu.	92
6.21:	Bileşik 6'nın ^1H NMR spektrumu.	92
6.22:	Bileşik 6'nın ^{13}C NMR spektrumu.	93
6.23:	Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.	94
6.24:	Bileşik 7'nin yapısı.	94

6.25: Bileşik 7'nin kütle spektrumu.	95
6.26: Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu.	95
6.27: Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu.	96
6.28: Bileşik 8'in yapısı.	96
6.29: Bileşik 8'in kütle spektrumu.	97
6.30: Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu.	98
6.31: Bileşik 8'in ^{13}C NMR spektrumu.	98
6.32: Bileşik 9'un yapısı.	99
6.33: Bileşik 9'un kütle spektrumu.	100
6.34: Bileşik 9'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	100
6.35: Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu.	101
6.36: Bileşik 9'un ^{13}C NMR spektrumu.	102
6.37: Bileşik 10'un yapısı.	102
6.38: Bileşik 10'un kütle spektrumu.	103
6.39: Bileşik 10'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	104
6.40: Bileşik 10'un ^1H NMR spektrumu.	105
6.41: Bileşik 10'un ^{13}C NMR spektrumu.	105
6.42: Bileşik 11'in yapısı.	106
6.43: Bileşik 11'in kütle spektrumu.	107
6.44: Bileşik 11'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	107
6.45: Bileşik 11'in ^1H NMR spektrumu.	108
6.46: Bileşik 11'in ^{13}C NMR spektrumu.	109
6.47: Bileşik 12'nin yapısı.	109
6.48: Bileşik 12'nin kütle spektrumu.	110
6.49: Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu.	110
6.50: Bileşik 13'ün yapısı.	111
6.51: Bileşik 13'ün a) THF- d_8 ve b) THF- d_8 + D_2O içinde alınan ^1H NMR spektrumu.	112
6.52: Bileşik 13'ün FT-IR spektrumu.	112
6.53: Bileşik 14'ün yapısı.	113
6.54: Bileşik 14'ün kütle spektrumu.	113
6.55: Bileşik 14'ün a) THF- d_8 ve b) THF- d_8 + D_2O içinde alınan ^1H NMR spektrumu.	114
6.56: Bileşik 14'ün FT-IR spektrumu.	115

6.57: Bileşik 15'in yapısı.	115
6.58: Bileşik 15'in ^1H NMR spektrumu.	116
6.59: Bileşik 15'in FT-IR spektrumu.	116
6.60: Bileşik 16'nın yapısı.	117
6.61: Bileşik 16'nın kütle spektrumu.	117
6.62: Bileşik 16'nın ^1H NMR spektrumu.	118
6.63: Bileşik 16'nın FT-IR spektrumu.	119
6.64: Bileşik 17'nin yapısı.	119
6.65: Bileşik 17'nin kütle spektrumu.	120
6.66: Bileşik 17'nin a) CDCl_3 ve b) $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ içinde alınan ^1H NMR spektrumu.	121
6.67: Bileşik 17'nin FT-IR spektrumu.	121
6.68: Bileşik 18'in yapısı.	122
6.69: Bileşik 18'in kütle spektrumu.	123
6.70: Bileşik 18'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	123
6.71: Bileşik 18'in ^1H NMR spektrumu.	124
6.72: Bileşik 18'in ^{13}C NMR spektrumu.	124
6.73: Bileşik 19'un yapısı.	125
6.74: Bileşik 19'un kütle spektrumu.	125
6.75: Bileşik 19'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	126
6.76: Bileşik 19'un ^1H NMR spektrumu.	127
6.77: Bileşik 19'un ^{13}C NMR spektrumu.	127
6.78: Bileşik 20'nin yapısı.	128
6.79: Bileşik 20'nin kütle spektrumu.	128
6.80: Bileşik 20'nin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	129
6.81: Bileşik 20'nin ^1H NMR spektrumu.	130
6.82: Bileşik 20'nin ^{13}C NMR spektrumu.	130
6.83: Bileşik 21'in yapısı.	131
6.84: Bileşik 21'in kütle spektrumu.	131
6.85: Bileşik 21'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.	132
6.86: Bileşik 21'in ^1H NMR spektrumu.	133
6.87: Bileşik 21'in ^{13}C NMR spektrumu.	133
6.88: Tez kapsamında fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri incelenen köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin yapıları.	135

- 6.89: a) 10 μM 9'un, b) 5 μM 10'un ve c) 10 μM 11'in farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 136
- 6.90: a) 10 μM 9'un ($\lambda_{\text{uyr}} = 290$), b) 5 μM 10'un ($\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm) ve c) 1 μM 11'in ($\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları. 137
- 6.91: a) 9, b) 10 ve c) 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) Stokes kaymaları (9 için, 10 μM , 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; 10 için, 5 μM , 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm; 11 için, 10 μM , 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 138
- 6.92: a) 9, b) 10 ve c) 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları (9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm; 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 139
- 6.93: a) 3.2×10^{-4} M 19'un, b) 3.2×10^{-4} M 20'nin ve c) 4.0×10^{-5} M 21'in farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 140
- 6.94: a) 3.2×10^{-4} M 19'un ($\lambda_{\text{uyr}} = 290$), b) 3.2×10^{-4} M 20'nin ($\lambda_{\text{uyr}} = 320$ nm) ve c) 4.0×10^{-5} M 21'in ($\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları. 141
- 6.95: a) 19, b) 20 ve c) 21'in su içinde Stokes kaymaları (9 için, 3.2×10^{-4} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; 20 için, 3.2×10^{-4} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 320$ nm; 21 için, 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 141
- 6.96: a) 19, b) 20 ve c) 21'in su içinde (pH 8.0) değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 142
- 6.97: a) 19, b) 20 ve c) 21'in su içinde (pH 8.0) değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları (19 için, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; 20 için, $\lambda_{\text{uyr}} = 320$ nm; 21 için, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 142
- 6.98: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları (9 için, 3:1 v/v, 400 μM metal iyonları; 10 için, 9:1 v/v, 350 μM metal iyonları; 11 için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları). 144
- 6.99: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları (9 için, 3:1 v/v, 400 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; 10 için, 9:1 v/v, 350 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm; 11 için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 145

- 6.100: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı yarışmacı iyonlar eklenmesi ile değişen bağlı floresans emisyon sinyalleri (9 için, 3:1 v/v, 400 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 10 için, 9:1 v/v, 350 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 11 için, 19:1 v/v, 100 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 145
- 6.101: a) 10 μM 6, b) 5 μM 7 ve c) 1 μM 8'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile değişen floresans emisyon sinyalleri (6 için, 10:1 v/v, 400 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 7 için, 10:1 v/v, 350 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 8 için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 146
- 6.102: [Bileşik - Fe^{3+}] komplekslerinin sulu etanol içinde farklı pH değerlerinde alınan floresans emisyon sinyalleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 147
- 6.103: [Bileşik - Fe^{3+}] komplekslerinin sulu etanol içindeki (pH 7.0) floresans sinyallerine sürenin etkisi (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 149
- 6.104: Bileşik 9, 10 ve 11'in Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için çizilen Job's grafikleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 150
- 6.105: Bileşik 11 + Fe^{3+} kompleksinin MALDI-MS analizi. 151
- 6.106: Bileşik 9, 10 ve 11'in Fe^{3+} iyonu ile oluşturduğu kompleksler için önerilen bağlanma mekanizması. 151
- 6.107: Bileşik 9, 10, 11 ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için ışığa karşı kararlılık grafiği (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 152
- 6.108: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) Fe^{3+} iyonları ve EDTA eklenmesi ile değişen floresans spektrumları (9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 290 \text{ nm}$; 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$; 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}= 345 \text{ nm}$). 153

- 6.109: Sulu etanol çözeltisindeki (pH 7.0) bileşik 9, 10 ve 11'e Fe^{3+} iyonları eklenmesi ile çizilen Stern-Volmer grafiği (10 μM 9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=290$ nm; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm). 154
- 6.110: Bileşik 9, 10, 11 ve [Bileşik - Fe^{3+}] kompleksleri için floresans ömür grafikleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=310$ nm; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=390$ nm; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=390$ nm). 155
- 6.111: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) kademeli olarak artan Fe^{3+} iyonları ile gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri (9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=290$ nm; 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm; 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm). 156
- 6.112: a) 10 μM 9, b) 5 μM 10 ve c) 1 μM 11'in sulu etanol içinde (pH 7.0) kademeli olarak artan Fe^{3+} iyonları ile değişen rengi (üst: gün ışığı; alt: floresans ışın, 365 nm). 156
- 6.113: Bileşik 9, 10 ve 11'in Fe^{3+} iyonları için çizilen kalibrasyon grafikleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=290$ nm; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm). 157
- 6.114: 4.0×10^{-5} M 19'un sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 164
- 6.115: 1.6×10^{-4} M 20'nin sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 164
- 6.116: 1.0×10^{-5} M 21'in sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları. 165
- 6.117: 1.6×10^{-4} M 19'un sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{uyr}}=290$ nm). 166

- 6.118: 1.6×10^{-4} M 20'nin sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{uyr}} = 320$ nm). 167
- 6.119: 4.0×10^{-5} M 21'in sulu çözeltisine a) 100 ekivalent metal iyonlarının, b) 100 ekivalent anyonların, c) 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve d) 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 167
- 6.120: 4.0×10^{-5} M 21'in sulu çözeltisine (pH 8.0) farklı yarışmacı türler eklenmesi ile değişen bağıl floresans emisyon sinyali (aromatik/nitroaromatik bileşikler: 15 mg/L, iyonlar: 100 ekivalent, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 168
- 6.121: [21 - TNT] komplekslerinin su içinde farklı pH değerlerinde alınan floresans emisyon sinyalleri (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 169
- 6.122: [21 - TNT] yapısı için maksimum bağıl floresans sinyallerinin elde edildiği a) tampon çözelti ve b) tampon çözelti konsantrasyonları (pH 8.0, Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 170
- 6.123: [21 - TNT] yapısının su içindeki (pH 8.0) floresans sinyaline sürenin etkisi (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 171
- 6.124: Bileşik 21'in TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [21 - TNT] yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 172
- 6.125: Bileşik 21'in TNT ile su içerisindeki (pH 8.0) etkileşimi için çizilen $1/(F_0 - F)$ 'ye karşı $1/[TNT]$ grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 172
- 6.126: Bileşik 21'in TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [21 - TNT] yapısı için ışığa karşı kararlılık grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 173
- 6.127: Su içinde (pH 8.0) bileşik 21'in TNT eklenmesi ile çizilen Stern-Volmer grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 174
- 6.128: Bileşik 21 ve [21 - TNT] yapısı için floresans ömür grafikleri (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm). 175

6.129: a) - b) Bileşik 21'in B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilen geometrisinin farklı açılardan alınmış görüntüleri, c) en yakın karbon atomları arasındaki uzaklıklar.	176
6.130: Bileşik 21 ve nitroaromatik bileşiklerin TD-DFT ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerji seviyeleri.	177
6.131: a) - b) [21 - TNT] yapısının B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilen geometrisinin farklı açılardan alınmış görüntüleri.	178
6.132: a) [21 - TNT] yapısında bulunan π --- π ve CH--- π istif etkileşimleri, b) [21 - TNT] yapısında bulunan zayıf H-bağı etkileşimleri.	179
6.133: Bileşik 21'in su içinde (pH 8.0) kademeli olarak artan TNT ile gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).	180
6.134: Bileşik 21'in TNT için çizilen kalibrasyon grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).	180

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.	63
6.1: [Bileşik - Fe^{3+}] kompleksleri için maksimum bağıl floresans sinyallerinin elde edildiği başlangıç konsantrasyonları ve tampon çözelti özellikleri (9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 290$ nm; 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345$ nm; 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 345$ nm).	148
6.2: Bileşik 9, 10, 11 ve [Bileşik - Fe^{3+}] kompleksleri için floresans ömür değerleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 310$ nm; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 390$ nm; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}= 390$ nm).	154
6.3: Bileşik 9, 10 ve 11'in Fe^{3+} iyonu tayini için belirlenen analitiksel parametreler.	158
6.4: Fe^{3+} iyonu için bileşik 9, 10 ve 11'i kullanarak çevresel su örneklerinde gerçekleştirilen ekleme/geri kazanma çalışmaları.	159
6.5: Demir miktarının bileşik 9, 10 ve 11'i kullanarak çevresel su örneklerinde tayini.	160
6.6: Bileşik 9, 10 ve 11'i kullanarak çevresel su örneklerinde spektrofotometrik olarak demir tayini için geliştirilen yöntemlerin literatürde rapor edilmiş bazı diğer demir tayin yöntemleri ile karşılaştırılması.	161
6.7: Bileşik 21 ve [21 - TNT] yapısı için floresans ömür değerleri (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{\text{uyr}}= 345$ nm).	175
6.8: Bileşik 21'in TNT tayini için belirlenen analitiksel parametreleri.	181
6.9: TNT için bileşik 21'i kullanarak çevresel su örneklerinde gerçekleştirilen ekleme/geri kazanma ve HPLC analiz çalışmaları.	182
6.10: Bileşik 21'i kullanarak çevresel su örneklerinde spektrofotometrik olarak TNT tayini için geliştirilen yöntemin literatürde rapor edilmiş diğer yöntemler ile karşılaştırılması.	184

1. GİRİŞ

Kimyasal reseptörlerin hazırlanmasında hedef metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip olabilmeleri için moleküler modifikasyona dayanan birçok farklı sentetik strateji bulunmaktadır. Bu modifikasyon işlemlerinde, kimyasal reseptörün topolojisi, metal iyonu ile etkileşim için çok önemli bir parametre haline gelmiştir. Asiklik iyonofor grubunun en önemli üyelerinden olan “üç ayaklı reseptörler”, analitin morfolojisi ya da kimyasal özelliklerine göre fonksiyonel gruplar içeren çok kollu ligantlar ile analite koordine olmakta ve “üç ayaklı reseptör” sistemi içeren moleküler platformlar hedef türlerin belirlenmesinde floresans sensör olarak kullanılmaktadır [1-6]. “Üç ayaklı reseptörlerin” moleküler tasarımı, reseptörün içerdiği çok kollu ligantların kavitesi ve rijitliği ayarlanarak, hedef türe karşı seçiciliği, hassasiyeti ve kompleks sabiti gibi bağlanma süreçlerinin kontrolüne imkân sağlamaktadır [7, 8]. Ayrıca, “üç ayaklı reseptörler”, bir- ve iki ayaklı reseptörlere ile karşılaştırıldığında, genişletilmiş hacimleri ve kompleksleşme özellikleri sayesinde metal iyonlarına karşı afiniteyi arttırmakta ve metal iyonuna daha kuvvetli bağlanmaktadır [3]. Bu nedenle, yeni “üç ayaklı reseptörlerin” tasarımı ve sentezi sadece supramoleküler kimya için değil aynı zamanda analitik kimya içinde oldukça ilgi çekici bir konudur [3, 9].

Günümüzde çevre kirliliğinin en önemli kaynağı haline gelen metal iyonlarının belirli miktarları insan sağlığı için gerekli olsa da, yüksek miktarları akut ve kronik toksisiteye neden olmaktadır. Buna paralel olarak çevresel örneklerde metal miktarlarının belirlenmesi için gerçekleştirilen rutin analizler artan bir şekilde önem kazanmıştır. Bu metaller içinde demir, insan vücudu için zorunlu bir elementtir ve oksidatif enerji üretiminde önemli rol oynar. İşlevsel demir olarak adlandırılan, hemoglobin, myoglobin, demir-bağlı enzimler ve solunum zinciri proteinlerinin yapısında bulunan demir, insan vücudunda enerji üretimi için kullanılan oksijenin iletimini sağlar. Ancak, insan vücudunun demire fazla maruz kalması, kalp, akciğer hastalıkları, kanser, Parkinson ve Alzheimer gibi nörodavranışsal bozukluklarla ilişkilendirilmektedir. En ufak demir zehirlenmelerinin bile sağlık üzerindeki etkisi göz önüne alınırsa, çevresel örneklerde rutin demir analizinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır.

Nitroaromatik bileşikler, en önemli patlayıcı sınıfı bileşikler olmaları yanında aynı zamanda çevre için oldukça tehlikeli organik kirleticilerdir [10]. İçme suları ve yeraltı suları toksik seviyede nitroaromatik bileşikler ile kirlenip insan hayatını tehdit edebilmektedir [11]. Örneğin, insan vücudunun fazla miktarda TNT'ye maruz kalması ile akciğer, göz ve nörolojik hasarların oluşumu söz konusudur [12]. Bu nedenle, nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesi ve tayini, ulusal güvenlik başta olmak üzere çevresel ve endüstriyel süreçlerin kontrolünde de oldukça önemli bir araştırma alanıdır [13, 14]. Şimdiye kadar, GC-MS, iyon mobilite spektroskopisi, yüzey-zenginleştirilmiş raman spektroskopisi gibi birçok analitiksel yöntem nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesinde kullanılmıştır [15, 16]. Ancak bu analitiksel yöntemler seçici olsa da, bazıları çok pahalı ve anlık analize imkân sağlamamaktadır. Son yıllarda, floresans sönümlenme mekanizması nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesi için, kısa cevap süresi ve kolay uygulanabilirliği sayesinde önemli bir analiz metodu haline gelmiştir [17]. Özellikle, piren, antrasen ve naftalen gibi elektronca zengin sistemler nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesi için uygun adaylardır [18, 19]. Çünkü nitroaromatik bileşiklerin elektronca eksik yapısı, elektron transfer mekanizmalarıyla elektronca zengin olan floroforun floresans sinyalini sönümlenmektedir [20].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin yapısında bulunan altı klor atomunun alkoksit ve ariloksitler ile kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verebilmesi, elde edilen yeni fosfazen çekirdekli bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri bağlanan yan gruplara göre ayarlanabilmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle elde edilen fosfazen çekirdekli yeni bileşikler gösterdikleri özelliklere göre farklı çalışma alanlarında kullanılabilirler. İstenilen özelliklere göre sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilen fosfazen çekirdekli bileşikler ile ilgili akademik çalışmalar, ileri teknolojik malzemelere olan ihtiyaç ve gelişen endüstriyel faaliyetler nedeniyle oldukça hız kazanmıştır. Termal ve kimyasal olarak kararlı olan fosfazen çekirdeği, UV-Vis bölgede de inerttir ve bağlanan florofor gruba göre optik ve elektronik özellikleri modifiye edilebilir. Bu özelliğinden dolayı da son yıllarda halkalı fosfazen bileşiklerine farklı florofor gruplar bağlanarak hedef türlere karşı hassas ve seçici floresans sensörler geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır [21-29].

Bu nedenlerle tez kapsamında, hedef türlere karşı hassas ve seçici olarak floresans sensör özelliği gösteren yeni köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli naftalen, antrasen, piren ve 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit (NDI) süstitüe bileşiklerin sentezi ve floresans sensör uygulamaları gerçekleştirildi. Bu tez

kapsamında ilk defa sentezi gerçekleştirilen köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler; non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)etanoksisiklotrifosfazatrien (**9**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksisiklotrifosfazatrien (**10**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**11**) ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler; **19**, **20** ve **21**'in floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi. Elde edilen sonuçlar, köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin (**9**, **10**, **11**) Fe^{3+} iyonuna karşı seçici, köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerden olan **21**'in ise TNT'ye karşı seçici olduğunu gösterdi. Bu sonuçlar ışığında, gerekli deneysel koşullar optimize edildi, analitiksel parametreler belirlendi ve bileşik **9**, **10**, **11** gerçek su örneklerinde demirin, bileşik **21** ise gerçek su örneklerinde TNT'nin spektrofotometrik olarak tayininde kullanıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Optik Sensörler

Optik sensörler ya da optodlar, bir dönüştürücü yardımıyla analitik sinyal üretmek için elektromanyetik ışımanın kullanıldığı kimyasal sensörleri temsil eder. Bu ışımanın numune ile etkileşimi, belirli bir optik parametrenin değişmesi ile değerlendirilir ve bu değişim analitin konsantrasyonu ile ilgilidir [30]. Bir optik kimyasal sensör, genel olarak bir dönüştürücü ile birleştirilmiş bir kimyasal tanıma elemanından (iyonofor veya reseptör) oluşur. Reseptör, analit konsantrasyonu, pH vb. bir parametreyi tanımlar ve bu parametrenin büyüklüğüyle orantılı bir optik sinyal değişimi sağlar. Reseptörün optik sensördeki işlevi birçok durumda analit molekülleri ile etkileşime girmek veya bir reaksiyonu seçici olarak gerçekleştirmektir. Dönüştürücü, reseptör tarafından üretilen optik sinyali, artırma, filtreleme, kayıt, görüntüleme vb. şekilde işlemeye uygun ölçülebilir bir sinyale çevirir [31, 32].

Optik sensörler, elektromanyetik spektrumun farklı bölgelerini (UV, Görünür, IR, NIR) kapsayan ve sadece ışığın şiddetinin değil, aynı zamanda ışıma ömrü, kırılma indisi, saçılma, kırınım ve polarizasyon gibi diğer optik özelliklerinde de ölçülmesini sağlayan çeşitli optik prensiplere (absorbans, yansımaya, lüminesans, floresans vb.) dayalı olabilir [33].

- Absorbans Temelli Sensörler

Analiz ortamına gönderilen ışının analite maruz kaldıktan sonra çözelti ortamında meydana gelen soğurma ile ilgili sinyal değişiklikleri ölçülen optik sensörlerdir.

- Yansımaya Temelli Sensörler

İmmobilize edilmiş bir indikatör kullanılarak, yansımaya ile ilgili sinyal değişikliklerini saydam olmayan bir yüzeyden ölçüldüğü optik sensörlerdir.

- Kırılma Temelli Sensörler

Çözelti bileşiminde meydana gelen değişimin sonucu olarak kırılma indisinin ölçüldüğü optik sensörlerdir.

- Opto-termal Temelli Sensörler

Işın soğurmasının neden olduğu termal etkinin ölçüldüğü optik sensörlerdir.

- Işık saçılımı Temelli Sensörler

Numunede mevcut olan belli büyüklükteki partiküllerin neden olduğu ışık etkileşimlerinden yola çıkarak ışık saçılımının ölçüldüğü optik sensörlerdir.

- Lüminesans Temelli Sensörler

Bir uyarma veya alıcı sistemdeki kimyasal bir reaksiyondan sonra yayılan ışığın şiddetinin ölçüldüğü optik sensörlerdir. *Floresans sensörler* ve fosforesans sensörler olarak iki alt gruba ayrılabilirler.

2.1.1. Floresans Sensörler

Çevresel ve biyolojik olarak tayini ve takibi önemli metal iyonları için yeni analiz yöntemlerinin geliştirilmesi, analitik kimyanın önemli bir hedefi olmuştur [34-36]. Bu türleri tespit etmek için mevcut yaklaşımlar, indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), kolorimetri ve sıyırma voltametrisini içerir [37-40]. Her ne kadar bu yöntemler yüksek hassasiyet ve birden çok elementin analizine imkân sağlasa da çoğu pahalı ölçüm araçları, zaman alıcı ve karmaşık örnek hazırlama teknikleri gerektirir. Ayrıca bu ölçüm yöntemleri saha analizine uygun değildir [41, 42]. Floresans sinyal değişimine dayanan tayin yöntemleri yüksek hassasiyet, seçicilik, muhtemelen çoğu tayin metodundan düşük gözlenebilme sınırı ve kısa analiz süresi ile gerçek zamanlı tayin avantajlarına sahiptir.

Bir bağlama bölgesi (iyonofor), bir sinyal kaynağı (florofor) ve bu iki bölge arasında iletişimi sağlamak için bir mekanizma içeren bileşiklere floresans kemodosensörler denir [43]. Bağlanma bölgeleri tersinir olmayan kimyasal reaksiyonlar ile hedef türe bağlanıyorsa bu tür indikatörler floresans kemodosimetreler olarak tanımlanmaktadır. İlk floresans kemodosensör, 1867 yılında F. Goppelsröder tarafından rapor edinilen alüminyum iyonunun (Al^{3+}) belirlenmesi için bir kullanılan kuvvetli bir floresans morin şelatıdır [44]. Bu çalışma, ilerleyen yıllarda diğer metal iyonlarının tayini için birçok floresans sensörün geliştirilmesine imkân sağlayarak kısmen analitik

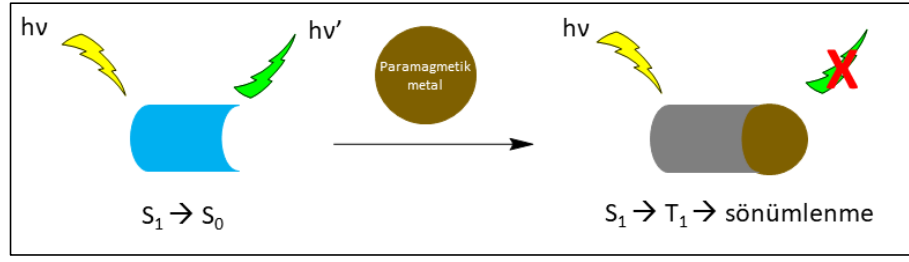
kimyanın doğuşuna neden olmuştur. Geliştirilen floresans sensörler, ilk yıllarda anyonların veya nötr türlerin tespiti yerine metal iyonlarının tespitine yoğunlaşmıştır. Bunun nedeni, sulardaki metal iyonlarının anyonlardan veya nötr türlerden önemli ölçüde daha seçici bir şekilde floresans sensöre bağlanmasıdır. 1980'lerden bu yana, de Silva ve Czarnik tarafından gerçekleştirilen ilham verici ve öncü çalışmalar, kemosensör alanının çok hızlı büyümesine ve gelişmesine neden olmuştur [45]. Günümüzde ise, floresans sensörlerin uygulanabilirlik kapsamı çevresel ve biyolojik olarak önemli birçok analiti içerecek şekilde genişlemiştir. Özellikle, biyolojik ve çevresel olarak önemli katyonlar, anyonlar, küçük nötr moleküller ve biyomakromoleküller (proteinler ve DNA gibi) için floresans sensörler hızlı bir ilerleme göstererek geliştirilmiştir.

İdeal bir floresans sensörün üç temel gereksinimi karşılaması gerekir; 1) bağlanma seçiciliği; iyonofor, hedef türe karşı yüksek afiniteye sahip olmalıdır; 2) sinyal seçiciliği; floresans sinyali, çözücü, gibi çevresel faktörlerden etkilenmemelidir. 3) Foto-kararlılık; ışın varlığında kimyasal yapısında bir bozulma meydana gelmemelidir.

Bir metal iyonunun iyonofor grup ile koordinasyonundan sonra, floresans reseptörün emisyon şiddeti artabilir veya azalabilir. Floresans sinyalinde meydana gelen bu değişim sırasında, şelat oluşumuna dayanan artmış floresans (CHEF) veya şelat oluşumu ile floresansın sönümlenmesi (CHEQ) olarak adlandırılır. Her iki mekanizmada floroforun emisyon bandında kırmızıya ya da maviye kaymaya neden olabilir. Ölçümler esnasında ortamda bulunan moleküler oksijen, hemen hemen tüm floroforların floresans sinyalini sönümleyebilmektedir. Bu nedenle, güvenilir ölçümler elde etmek için çözünmüş oksijeni ortamdan uzaklaştırmak gerekebilir. Floresans algılama için farklı mekanizmalar aşağıda verilmiştir.

- Paramanyetik Floresans Sönümlenme

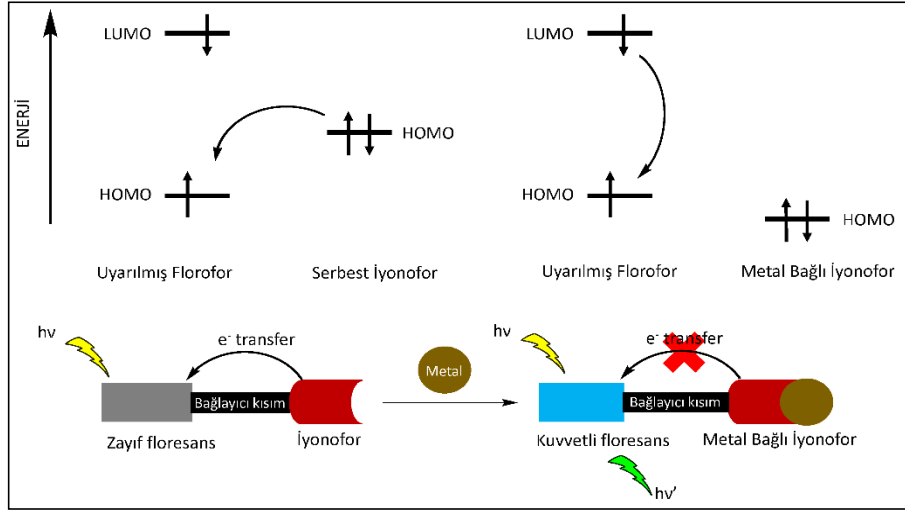
Floroforun yakınında bir paramanyetik türün bulunması nedeniyle, yasaklı sistemler arası geçiş daha hızlı meydana gelir. Bu durum paramanyetik etki olarak bilinir. Uyarı ile birlikte, uyarılmış elektron, floroforun S_1 enerji seviyesinden T_1 enerji seviyesine sistemler arası geçiş yapar ve bunun sonucunda elektron bimoleküler ışımasız prosesle durulur. 2001 yılında gerçekleştirilen çalışmada, $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Co^{2+}(d^7)$ ve $Cu^{2+}(d^9)$ gibi paramanyetik metal iyonlarının belirlenmesinde bu özellikten faydalanılmıştır (Şekil 2.1) [46].



Şekil 2.1: Metal iyonunun bağlanması ile gerçekleşen paramanyetik floresans sönümlenme.

• Işına Dayalı Elektron Transferi (PET)

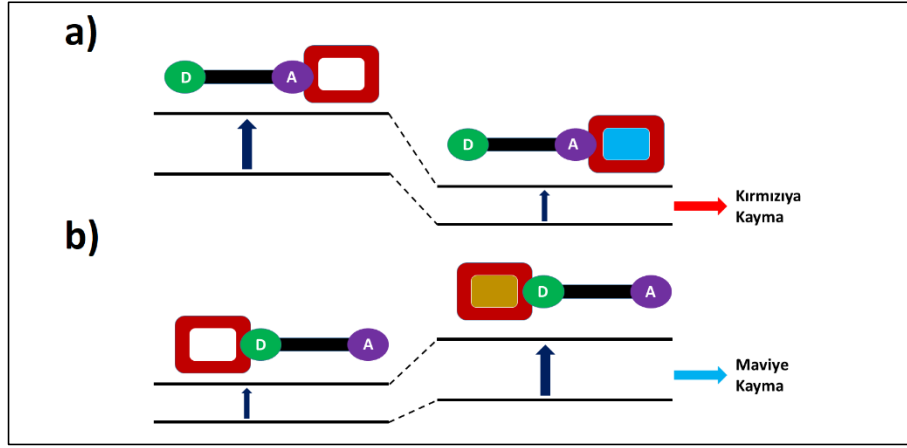
Genel olarak PET, donör atomlar (eşleşmemiş elektron çifti içeren atomlar, N, O, S ve P gibi) ile uyarılmış haldeki floroforun HOMO enerji seviyesi arasında meydana gelir. Metal iyonu koordinasyonundan önce floresans sensörün florofor kısmı uygun dalga boyundaki ışın ile uyarıldığında HOMO enerji seviyesindeki bir elektron LUMO enerji seviyesine geçer. Bu durumda iyonofor kısmında bulunan donör atomun HOMO enerji seviyesindeki bir elektron, floroforun HOMO enerji seviyesine transfer olur. Buna bağlı olarak, florofor grubun HOMO enerji seviyesinde bulunan ve eşlenerek floresans emisyonu neden olacak elektron floroforun LUMO enerji seviyesinden HOMO enerji seviyesine geçemez. Bu da floresans sinyalinde azalmaya yani sönümlenmeye neden olur. Floresans sensörün iyonofor kısmına metal iyonu bağlanınca; donör atomun HOMO enerji seviyesi, redoks potansiyeli artarak floroforun HOMO enerji seviyesinden daha düşük enerjili hale gelir ve PET mekanizması inhibe olur. PET inhibisyonu ile floroforun LUMO enerji seviyesinde bulunan uyarılmış elektron fazla enerjisini floresans ışıma yoluyla kaybederek HOMO enerji seviyesine geçer. PET mekanizması çok büyük oranda çözücü polaritesine de bağlıdır. Yüksek çözücü polaritesi, elektron transferini kolaylaştırır ve floresansın sönümlenmesini hızlandırır. PET inhibisyon mekanizmasıyla çalışan floresans sensörler, genellikle hedef tür ile bağlandığında emisyon bandında spektroskopik kayma göstermez (Şekil 2.2). Örneğin, 2012 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, naftalen bileşiğinin floresans sinyalinin sönümlenmesi ile Al^{3+} iyonunu PET mekanizmasına dayanarak belirlenmiştir [47].



Şekil 2.2: Metal iyonunun bağlanması ile gerçekleşen PET inhibisyonu.

• Işına Dayalı Yük Transferi (PCT)

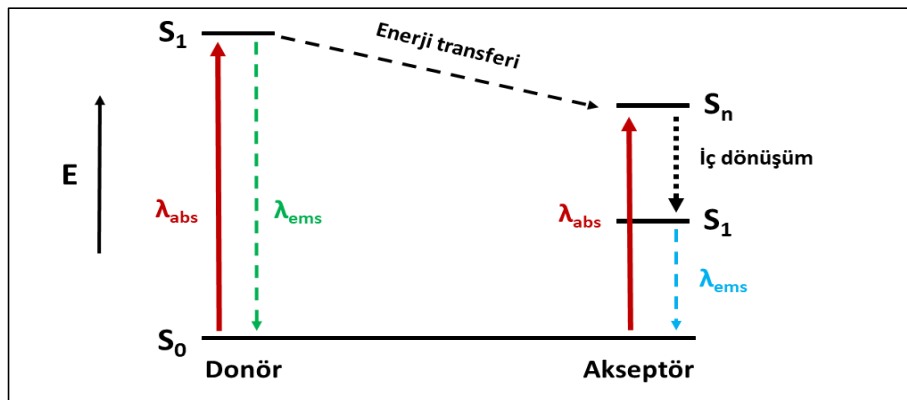
Bu mekanizma, elektron donörü ve elektron akseptörü arasında meydana gelen elektron transferine dayanır. PCT sensörleri tamamen π -konjuge sistemin kısmi yük aktarımını içerir. Tüm PCT sensörleri, florofordan bir bağlayıcı grup ile ayrılan iyonofor kısmına sahip PET sensörlerinin aksine, bütünleşik bir iyonofor ve florofor içerir. Bu nedenle PCT sensörlerinde metal iyonunu ile bağlanma, elektron enerji seviyelerinde değişime neden olur. Bu değişim, florofora, metal iyonuna ve kompleksleşme türüne bağlı olarak floresans sinyalinin azalması, artması veya dalga boyunda bir değişim olarak gözlenebilir [48]. Florofor grupta bulunan bir elektron donör grup, metal iyonu ile etkileştiğinde yapısındaki konjugasyon azaldığı için florofor grubun elektron verme özelliği düşerek geçiş için daha çok enerji gerekir. Bu durum spektrumda maviye kayma olarak gözlenir. Tam tersi durumda ise akseptör grupla bağlanan bir metal iyonu bu grubun elektron akseptör özelliğini artırarak molar absorpsiyon katsayısını artırır ve kırmızıya kayma gözlenir. Ayrıca bu tür etkileşimler, floresans sensör sisteminin floresans kuantum verimini de etkiler. Floresans emisyon spektrumunda meydana gelen bu kaymalar elektronik absorpsiyon spektrumunda da geçerlidir (Şekil 2.3). Bu mekanizma, geçtiğimiz yıllarda metal iyonlarının belirlenmesinde oldukça sık kullanılmıştır [48].



Şekil 2.3: PCT sensörlerde bir metal iyonunun **a)** elektron akseptör ve **b)** elektron donör grup ile etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar.

- Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET)

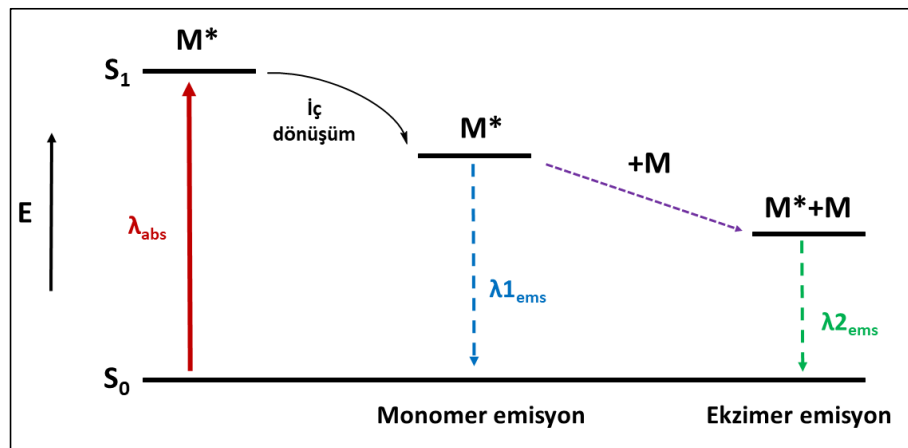
FRET, floroforun elektronik olarak uyarılmış hali ile uyarılmış halin floresans emisyonu yapmadan başka bir donör florofor gruba aktarıldığı mesafeye bağlı bir etkileşimdir. Eğer FRET, bir floroforun uyarılması üzerine meydana gelirse, başka bir florofordan emisyon sinyali alınır. Bir FRET sürecini gözlemlemek için, bazı temel şartların yerine getirilmesi gerekir. Bunlar; 1) donör ve akseptör gruplar birbirine yakın olmalıdır (tipik olarak 10-100 Å); 2) akseptörün absorpsiyon spektrumu ile donörün floresans emisyon spektrumları örtüşmelidir; 3) donör ve akseptör grupların geçiş dipollerinin yaklaşık olarak paralel yönlenmelidir. FRET prosesi mesafeye bağlı olduğundan, etkinliği iki florofor grup arasındaki mesafeyi kontrol edebilen bir metal iyonunun varlığında değişir (Şekil 2.4) [49]. Örneğin, 2018 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, rodamin ve karbazol bileşiklerinden oluşan donör-akseptör sistemi ile pikrik asidin belirlenmesinde FRET mekanizmasından faydalanılmıştır [50].



Şekil 2.4: FRET mekanizmasının şematik gösterimi.

• Ekzimer ve Ekzipleks Oluşumu

Bir floresans sensördeki uyarılmış ve temel durum arasındaki etkileşim yeterince güçlü olursa, ekzimer veya ekzipleks adı verilen yeni kimyasal türler oluşur (Şekil 2.5). Ekzimer veya ekzipleks oluşumu tersinir bir olaydır ve her ikisi de ışın yayan kimyasal bileşenler olabilir. Bir ekzimer veya ekzipleksin floresans emisyonu, monomer emisyonuna kıyasla her zaman daha düşük enerjidedir ve genellikle bu emisyonu karşılık gelen bant, oldukça zayıf ve geniştir. Bir metal iyonunun varlığı, kuvvetli bir şekilde, ekzimer veya ekzipleks oluşumunu sağlar ya da bozar bu da floresans emisyon spektrumunu önemli derece etkiler. Çoğu zaman, monomer ve ekzimer emisyonların şiddeti arasındaki oran, çözeltide bulunan metal iyonu miktarının nicel bir ölçümünü verir. Bu konseptte dayanan sensörlere “orantısal (ratiometric) sensörler” denir [51]. Son yıllarda, Hg^{2+} , Fe^{3+} ve nitroaromatik bileşikler gibi çeşitli analitlere karşı geliştirilen floresans sensörlerde piren molekülünün ekzimer emisyon özelliğinden faydalanılmıştır [26, 27, 52, 53].

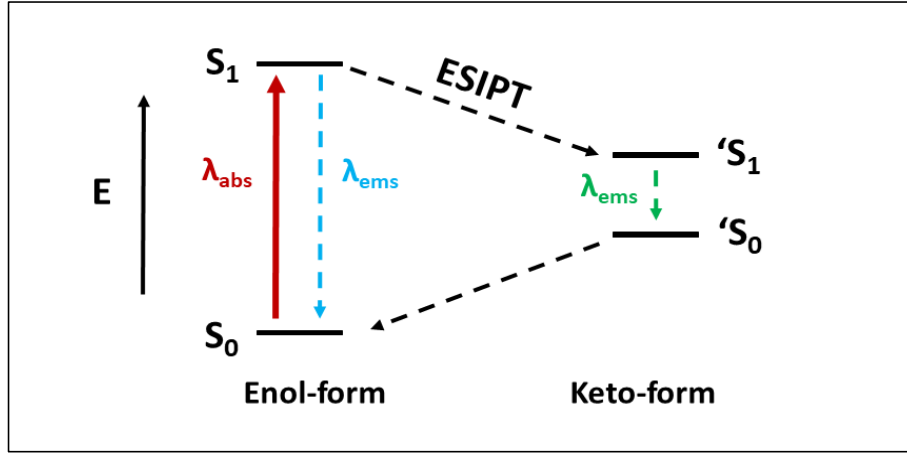


Şekil 2.5: Monomer ve ekzimer emisyon oluşumunun şematik gösterimi.

• Uyarılmış Hal Molekül İçi Proton Transfer Reaksiyonu (ESIPT)

Bu tür floresans sensörler, algılama teknolojileri için ilgi çekicidir. Çünkü, bu özelliğe sahip floresans sensörler, biri ışın ile uyarılmış florofora ve diğeri reaksiyon ürününe ait olan floresans emisyon sinyali üretebilirler. Eğer böyle sensörler floresans reseptörü olarak kullanılıyorsa, elde edilen iki emisyon bandın şiddetindeki oran hassas ve seçici şekilde analitin bağlanma verileri olabilir. Birbirinden farklı dalga boylarında floresans emisyon veren temel hal ve uyarılmış hal reaksiyonlarının meydana gelmesi ile iki veya daha fazla floresans emisyon sinyali veren sistemler elde

edilebilir [54]. Temel halden uyarılmış hale geçerken meydana gelen bir izomerizasyon, uyarılmış seviyedeki molekülün yapısal konfigürasyonun farklı olduğu bir molekülün oluştuğu anlamına geldiği (örneğin enol ve keto-form) için beklenen reaksiyonlardan biridir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Uyarılmış halde farklı yapısal konfigürasyonda bulunan moleküller için ESIPT mekanizmasının şematik gösterimi.

2.2. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi

Morötesi ve görünür (UV-Vis) bölge spektroskopisi, bir molekülün elektronik enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerinin bir ışının absorplanması sonucu meydana geldiği spektroskopi tekniğidir. UV-Vis spektrometreleri ise, genellikle morötesi ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyonların (200-1000 nm) ölçümüne ve kaydedilmesine yarayan cihazlardır. UV-Vis bölgedeki ışın, kızılötesi ışınlardan daha yüksek enerjiye ve frekansa sahiptir. Bu nedenle daha düşük dalga boylu ışınlardır. 400-800 nm dalga boyundaki ışınlar gözle görünür (Vis) spektrum bölgesidir ve bu dalga boyu aralığında absorpsiyon yapan türler insan gözüne renkli olarak görünürler. Gözlenen bu renk gerçekte absorpsiyonun yapıldığı dalga boylarının tamamlayıcı rengidir. Morötesi bölgede birçok bileşiğin kuvvetli absorpsiyon bantları vardır. Mor rengin beyaz ışıktan çıkarılması (gözle görünür bölge ışığı), geriye tamamlayıcı renkleri bırakır. Bu nedenle, pek çok organik bileşiğin rengi sarı-turuncu arasındadır. Bir bileşiğin 400 nm' den 800 nm'ye doğru ilerleyen absorpsiyonu, renginde sarı, turuncu, kırmızı yeşil, mavi, mor ve siyah renge kadar değişime yol açar [55, 56].

Moleküllerin morötesi ve görünür bölgede yapmış oldukları absorpsiyonun nicel bir ifadesi olan molar absorptivite katsayıları (ϵ) $0-10^5$ düzeyleri arasında gözlenebilir. Belirli bir absorpsiyon piki için, molar absorptivite katsayılarının büyüklüğü absorpsiyon yapan türün yakalama etki kesitine ve enerji-absorplayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır. Molar absorptivite ile ilgili değişkenler arasındaki ilişki;

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} P.A \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir. Burada A hedef bölgenin cm^2 olarak kesit alanı, P ise geçiş olasılığını gösterir. Genel olarak organik bileşiklerin X-ışını ve elektro-kırınım teknikleriyle belirlenen kesit alanları yaklaşık olarak 10^{-15}cm^2 'dir ve geçiş olasılığı da 0-1 arasında değişir. Kuantum mekaniğince olası geçişlerde P değerleri 0.1-1 arasındadır ve bu geçişler molar absorptivite katsayısı $10^4-10^5 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 'e ulaştığı kuvvetli absorpsiyon bantlarına yol açarlar. Düşük şiddetli olarak sınıflandırılan ($\epsilon < 10^3$) piklerin, gerçekleşme olasılığı 0.01' den azdır [55, 57].

2.2.1. Absorpsiyon Yapan Türler

Morötesi ve görünür bölgedeki ışını ($h\nu$) absorplayarak uyarılan bir molekül veya iyon (M) ile uyarılmış tür (M^*) arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



uyarılmış tür (M^*), yaklaşık 10^{-8} saniye uyarılmış halde kalarak absorpladığı ışın enerjisini çeşitli yollarla ortama vererek temel elektronik enerji seviyesine döner, bu temel haline dönmesi olayına durulma (relaksasyon) denir. Absorpsiyon yapan türün kimyasal yapısında bozunmaya neden olabilecek durulma olayına “fotokimyasal reaksiyon” denir. Ayrıca uyarılan tür, floresans veya fosforesans emisyon yaparak da temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin (M^*) ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır. Bir molekülün relaksasyonu esnasında açığa çıkan temel enerji, bazı durumlarda oldukça küçüktür ve ölçümü gerçekleştirilemez. Bu nedenle fotokimyasal parçalanma reaksiyonları hariç

absorpsiyon yapan bir türün absorbands değerinin ölçülmesi o türün kimyasal yapısını neredeyse hiç etkilemez.

Bir molekülün ışını absorplaması, o molekülde bulunan bağ elektronları aracılığıyla gerçekleşir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, çalışılan molekülde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde de kullanılabilir. Çünkü elektronik absorpsiyonda her absorpsiyonun bir kimyasal bağ karşılığı vardır. En önemlisi, morötesi ve görünür bölge spektroskopisinden faydalanılarak absorpsiyon spektrumunda meydana gelen elektronik geçişler ile kantitatif analiz yapılabilir. Elektronik geçişler; 1) σ , π ve n elektron geçişi, 2) d ve f elektronları geçişi ve 3) yük aktarım geçişleri olarak üç temel gruba ayrılır.

- σ , π ve n geçişleri

σ orbitalinde bulunan bir elektronun σ^* orbitaline uyarılması için yüksek enerji gerektir. Bu yüksek enerji ise ancak morötesi bölgeye (uzak ultraviyole) düşen yüksek enerjili ve düşük dalga boylu ışınlar ile sağlanabilir. Uzak ultraviyole bölge ise birçok spektrometrenin ölçüm yapabildiği bölgenin dışındadır. Karşılaşılan diğer geçişlerden $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ise nispeten daha düşük enerji gerektiren geçişlerdir. Bu geçişler ise genellikle “yakın ultraviyole” bölgede gözlenir [56].

- d ve f elektronları geçişi

Geçiş metali iyonlarından kaynaklanan absorpsiyon $3d$ ve $4d$ orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlere dayanırken, lantanit ve aktinit serileri için bu geçişler $4f$ ve $5f$ elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

- Yük aktarım geçişleri

Analitik amaçlar için oldukça önemli olan "Yük-aktarım absorpsiyonu" yapan türlerin molar absorptiviteyi çok yüksektir ($\epsilon_{\text{mak}} > 10000$) ve bu özelliklerinden dolayı absorpsiyon yapan türün belirlenmesi ve tayini oldukça kolaydır. İnorganik komplekslerin birçoğu yük-aktarım absorpsiyonu özelliği gösterir ve bunlara "yük-transfer kompleksleri" denir. Bir kompleksin yük aktarım geçişi göstermesi için, kompleksi oluşturan türlerden birinin elektron verici, diğerinin de elektron alıcı özellik göstermesi gerekir. UV-Vis bölge ışınının absorpsiyonu ile elektron verici türe daha yakın olan orbitalden elektron alıcı türe daha yakın olan orbitale elektron geçişi (transferi) meydana gelir. Bu geçiş sonucunda uyarılmış hal oluşur. Buradaki

mekanizma organik bir floroforda meydana gelen elektronik geçiŖten farklıdır; floroforda uyarılmış haldeki elektron, moleküler orbitalde bulunur ve bu orbital iki veya daha fazla atomdan oluşur. Elektron transferinde ise elektron, elektron alıcıya ait olan orbitaldedir.

2.2.2. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometreleri

Morötesi ve görünür bölge spektrofotometreleri genel olarak;

- Işın kaynağı,
- Dalga boyu ayırıcıları (filtre veya monokromatör),
- Numune kabı
- Dedektör
- Okuma düzeneğı kısımlarından oluşur.

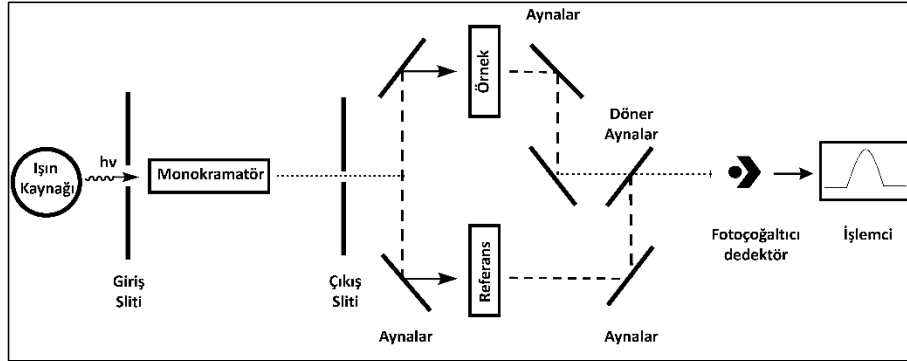
Morötesi ve görünür bölge spektrofotometreleri 190 nm-1000 nm dalga boyu arasında çalışmaktadır. Genel olarak bant genişlikleri 2-8 nm arası değıŖmektedir. Ayrıca, çoğunda değıŖtirilebilir hidrojen veya döteryum (morötesi bölge) ve tungsten (görünür bölge) lambalar bulunur. Morötesi ve görünür bölge spektrofotometreleri yapılarına göre tek ve çift ışın demetli spektrofotometreler olarak ikiye ayrılır. Tez kapsamında çift ışın demetli morötesi ve görünür bölge spektrofotometre kullanılmıştır. Çift ışın demetli morötesi ve görünür bölge spektrofotometrelerin çalışma ilkeleri aşağıda belirtilmiştir [56].

2.2.2.1. Çift Işın Demetli Spektrofotometrelerin Özellikleri

Tek ışın demetli spektrofotometreler ile karşılaştırıldığında çift ışın demetli spektrofotometreler hem elektronik hem de optik yönden daha karmaşıktır (Şekil 2.7).

Işın kaynağı olarak döteryum (morötesi bölge) ve tungsten (görünür bölge) lambalar kullanılır. İki adet Littrow prizması bulunan cihazda, ışın demeti bölücüsünde monokromatör çıkış slitinden gelen ışın demeti ikiye ayrılır. Ayrılan ışın demetlerinden biri referans küvetten, diğeri ise örnek küvetinden geçerek ayrı ayrı

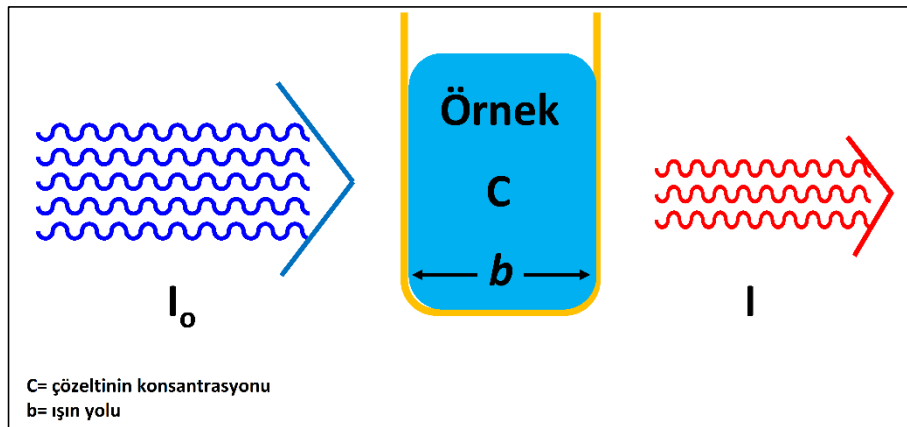
dedektöre ulaşırlar. Dedektörler arasında meydana gelen akım farkı absorpsiyon veya geçirgenlik şeklinde kaydedilerek işlemciden okunur [56].



Şekil 2.7: Çift ışın demetli bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.

2.2.3. Işığın Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu

Bir çözelti içinden tek dalga boyunda bir ışın geçirilirse, bu ışının bir bölümü çözeltide bulunan tür tarafından absorplanır. Bu durumda, ışın şiddeti azalarak çözeltiden çıkar (Şekil 2.8). Çözeltiye gönderilen I_0 şiddetinde bir ışının, çözeltiyi I şiddetinde terk ettiğini düşünürsek; ışının şiddeti I_0 'dan I 'ya düşmüş olur ve ışının çözeltiden geçme oranı I/I_0 olarak ifade edilir.



Şekil 2.8: Bir numune tarafından ışının absorplanması.

Tek dalga boylu bir ışının molekül ya da iyonlar tarafından absorpsiyonu için Lambert ve Beer kanunu olmak üzere iki kanun vardır [56]. Işığın absorpsiyonu ile ilgili temel prensibi bu iki kanunun birleştirilmesiyle ortaya çıkan Lambert-Beer kanunu ortaya koymuştur:

Lambert kanunu, ışın geçiren bir ortam tarafından absorplanan ışın enerjisinin şiddetinin, numunenin konulduğu hücrenin genişliğine bağlı olarak (ışın yolu ile) değiştiğini ifade ederken, Beer kanunu, maddenin konsantrasyonu ile absorpsiyonun doğru orantılı olduğunu ileri sürmektedir. Bu iki yasanın birleşmesi ile geliştirilen Lambert-Beer kanunu absorpsiyon ölçümlerinin temel eşitliğini oluşturmaktadır. Monokromatik bir ışın kaynağından çıkan ışının “b” uzunluğunda ve “C” derişimine sahip bir numune içeren kaptan geçmesiyle absorplanan ışın miktarı numunenin konulduğu hücrenin genişliğinin (ışın yolunun) veya numunenin konsantrasyonunun artması ile logaritmik veya üstel bir biçimde azalır.

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abC \quad (2.3)$$

Eşitlikte;

- I_0 : Işın kaynağından çıkan monokromatik ışının şiddeti,
- I : Numune kabından çıkan ışın şiddeti,
- A : Absorbans,
- a : Absorptivite katsayısı
- b : Işının çözelti içinde katettiği yol,
- C : Maddenin konsantrasyonudur.

Eğer “C” değerini mol.L^{-1} ve “b” değerini cm olarak alırsak, absorptivite katsayısı, molar absorptivite katsayısı olarak adlandırılır ve “ ϵ ” ile gösterilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC \quad (2.4)$$

Formül 2.3 ve 2.4’te verilmiş olan eşitlikler “Lambert Beer kanunu”nu ifade eder. Numune kabını terk eden ışın şiddetinin (I), monokromatik ışın kaynağından çıkan ışının şiddetine (I_0) oranı “geçirgenlik” olarak adlandırılır ve “T” ile ifade edilir. Dolayısıyla maddenin ışını absorplama derecesinden faydalanılarak derişim hesaplanabilmektedir.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.5)$$

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = 2 - \log (\% T) \quad (2.6)$$

Formül 2.6'daki % T, yüzde geçirgenliği ifade etmektedir. Lambert-Beer kanunu temel olarak üç kabul üzerine kurulmuştur. Bunlar;

- Çözelti saydam ve homojendir.
- Teorik olarak, kullanılan ışın tek dalga boyuna sahiptir.
- Çözelti içinde bulunan tanecikler elektriksel açıdan birbirlerini etkilemezler.

Net yükler aracılığıyla meydana gelen elektriksel etkileşimler dipoller aracılığıyla da oluşabilir. Bu nedenle, bir çözelti içinde çözünmüş halde bulunan molekül ve iyonların konsantrasyonları 0.01 M'dan küçük olmalıdır. Çözelti içindeki yük dağılımı bir türün absorpsiyon özelliği de çok değişir.

Birkaç istisna dışında, ışın demetinin katettiği yol uzunluğu arttıkça ilgili maddenin absorbansı da artar. Ancak, katedilen ışın yolu sabit tutulsa bile absorpsiyon yapıcı türün konsantrasyonu ile absorbans arasındaki doğru orantıdan bazı durumlarda sapmalar gözlenir. Analizi gerçekleştirilecek maddenin çok konsantre olması, analit ile aynı ortamda bulunan diğer türlerin derişimlerinin yüksek olması, absorpsiyon yapıcı türü içeren çözeltinin kırılma indisinden gelen hatalar bu sapmalara örnek verilebilir. Bu sapmalara Lambert-Beer kanununun kabulünden gelen gerçek sapmalar denir. Diğer sapmalar ise konsantrasyon ile ilgili olan kimyasal ve enstrümental cihazlardaki sapmalardır [56].

2.2.3.1. Konsantrasyon Değişmeleriyle İlgili Kimyasal Sapmalar

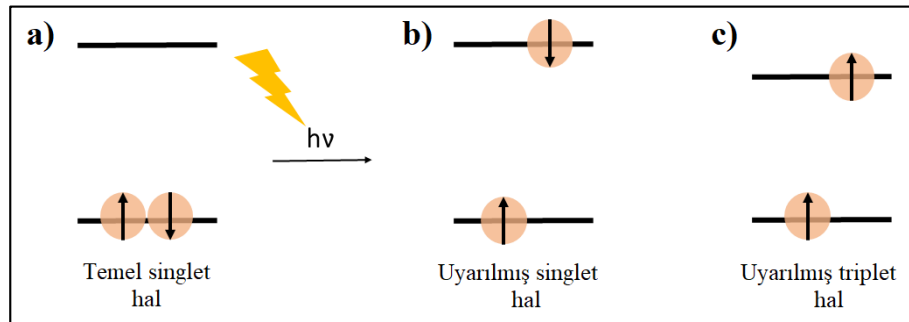
Analizi yapılan türde meydana gelen floresans, fosforesans, disosyasyon ve asosyasyon gibi olaylar ya da çözücü ile analit arasında bir etkileşim meydana gelirse, absorbans değerlerinde Lambert-Beer kanunundan sapmalar görülebilir [56].

2.2.3.2. Konsantrasyon Değişimleriyle İlgili Enstrümental Sapmalar

Enstrümental sapmalar; cihazın içindeki kaçak ışınlar, ışın kaynaklarında gözlenen hatalar, cihaz potansiyelinin düzgün olmaması, slit ayarlarının bozuk olması, dedektörde bir arıza olması, monokromatörün bozuk olması gibi çeşitli kaynaklardan gelebilir [56].

2.3. Moleküler Floresans Spektroskopisi

Bir molekülün gerçekleştirmiş olduğu ışın absorpsiyonu sonucu, temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçmesinden sonra uyarılan molekülün fazla enerjisini foton olarak vermesi olayına “moleküler lüminesans” denir. Moleküler lüminesans, moleküler floresans, moleküler fosforesans ve kemilüminesans olarak üç ayrı şekilde meydana gelebilir. Moleküler floresans ve fosforesans emisyonlarında, molekülün üzerine uygun dalga boyunda ışın gönderilerek molekülün uyarılması sağlanır. Uyarılan bu molekülün temel hale dönerken gösterdiği davranışlar incelenerek kalitatif ve kantitatif veriler elde edilebilir [56]. Uyarılan molekülün temel hale dönüşü, uyarılmış olan seviyenin durumuna göre floresans ya da fosforesans olarak iki şekilde meydana gelebilir. Temel elektronik (en düşük enerjili) halde, spinler her zaman eşleşmiş durumdadır ve bu eşleşmiş hale “singlet hal” denir. Uyarılmış singlet halde, elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki orbitalde ters spinli halde bulunur, uyarılmış triplet halde ise, yüksek enerji seviyesindeki orbitalde bulunan elektron ile temel elektronik halde bulunan elektron paralel spindedir yani eşleşmemiş durumdadır (Şekil 2.9c).



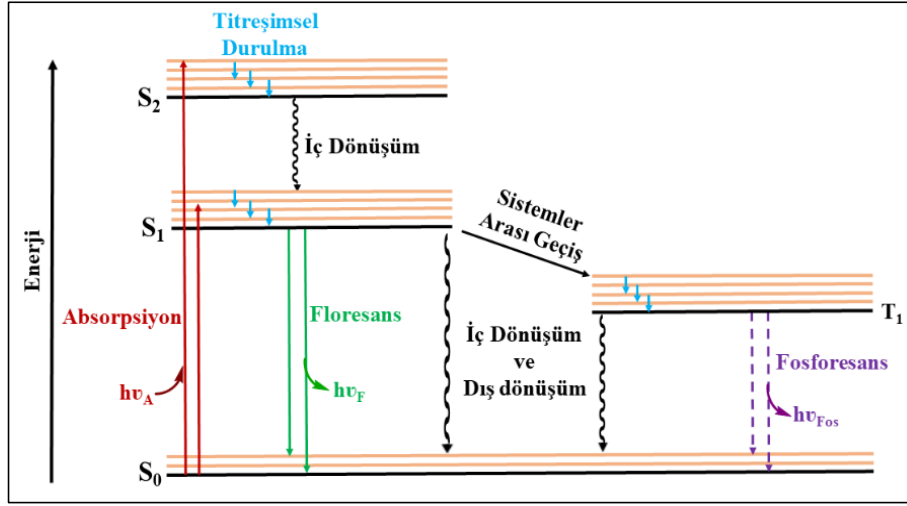
Şekil 2.9: Moleküllerin elektronik spin durumları; a) temel elektronik hal, b) uyarılmış singlet hal ve c) uyarılmış triplet hal.

Uyarılmış singlet durumunda, uyarılan elektron, temel enerji seviyesindeki elektrona zıt spinli olarak eşleşerek geri döner. Aynı spin yönüne sahip iki elektronun aynı enerji seviyesindeki bir orbitalde bulunmaları Pauli uyarılma ilkesine göre yasaklanmıştır. Sonuç olarak, bu şekilde gerçekleşen bir temel hale dönüş kuantum mekaniğince izinli ve hızlı bir ışıma şeklinde meydana gelir. Bu yolla gerçekleşen ışıma türüne floresans emisyonu denir. Floresans emisyonu ortalama 10^{-8} saniye mertebelerinde gerçekleşir. Fosforesans emisyonunda ise ışın absorpsiyonu ile uyarılan elektron, temel haldeki elektron ile aynı spinde bulunduğu triplet uyarılmış haldedir. Bu enerji halinden temel hale dönüş kuantum mekaniğince yasaklı ve uzun süreli ışıma (10^{-6} - 10^0 saniye) şeklinde meydana gelir (Şekil 2.9c) [55, 58, 59]. Kısaca, floresans emisyonu, singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden, singlet temel hale ışımalı olarak gerçekleşen elektronik geçişleri temsil eder.

2.3.1. Moleküler Floresans Spektroskopisinde Temel Kavramlar

Moleküler floresans emisyonu, genel olarak aromatik özellikteki moleküllerden meydana gelir. Bu tür floresans ışıma yapabilen moleküllere “florofor” denir [59]. Aromatik moleküllerin aksine, atomlar floresans özelliği taşımazlar ancak bu konuda bilinen en önemli istisna yaygın olarak lantanitler olarak bilinen element grubunda gözlenir [60]. Evropiyum ve terbiyum iyonlarından gelen floresans, f orbitalleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Ancak lantanitler, küçük sönmelenme katsayıları ve düşük emisyon oranları nedeniyle uzun bozulma sürelerine sahiptirler.

Floresans ölçümleri ile elde edilen spektral veriler genel olarak, floresans şiddetine karşı dalga sayısı (cm^{-1}) ya da dalga boyunun (nm) grafiğe geçirildiği emisyon spektrumu şeklinde sunulur. Bu emisyon spektrumları, floroforun kimyasal yapısı ve çözücü sistemine göre önemli derecede değişkendir. Bir molekülün ışığı absorplaması ve emisyonu arasındaki süreç genel olarak Jablonski diyagramı ile gösterilir [61]. Jablonski diyagramlarının çeşitli formları, ışık absorpsiyonu ve emisyonunu tartışmak ve uyarılmış durumlarda ortaya çıkabilen çeşitli moleküler süreçleri göstermek için kullanılır. Şekil 2.10’daki Jablonski diyagramında temel, birinci ve ikinci elektronik uyarılmış singlet enerji düzeyleri sırasıyla S_0 , S_1 ve S_2 , birinci elektronik uyarılmış triplet enerji düzeyi ise T_1 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.10: Fotolüminesans sistemler için önerilen bir Jablonski diyagramı.

Bir molekül elektronik olarak, birçok titreşim düzeylerinden herhangi birine uyarılabilir. Uyarılmış olan molekülün sahip olduğu aşırı titreşim enerjisi, içinde bulunduğu çözücü molekülleri ile çarpışması sonucu kaybedilir ve sonuçta bir enerji aktarımı ile çözücü sıcaklığında çok az bir artış olur. Bu şekilde ışıma olmadan gerçekleşen durulma olayına “titreşimsel durulma” denir. Elektronik olarak uyarılmış durumda olan bir molekülün ortalama ömrü, titreşim enerji düzeyleri bakımından uyarılmış halin ortalama ömründen (10^{-12} saniye) daha fazladır, yani titreşimsel durulma süreci çok daha etkindir. Eğer çözelti floresans emisyon yapıyorsa, bu emisyon her zaman uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim düzeyinden meydana gelen bir geçiş ile alakalıdır. Ayrıca, meydana gelen bu geçiş temel halin herhangi bir titreşim düzeyine gerçekleşebileceği için birbirine yakın çizgiler oluşturur (Şekil 2.10).

Elektronik olarak uyarılmış olan bir molekül, emisyon yapmadan daha düşük enerjili bir elektronik seviyeye geçmesi ile ilgili moleküller arası durulmaya “iç dönüşüm” denir. Bu durum genellikle elektronik uyarılmış enerji seviyelerinin titreşim düzeyleri arasında ($S_2 \rightarrow S_1$) oluşur. Özellikle, titreşim enerji düzeylerinde bir örtüşme olacak kadar yakın olan iki elektronik enerji düzeyinde iç dönüşüm çok etkilidir. Bazı durumlarda, $S_1 \rightarrow S_0$ iç dönüşümü, moleküllerdeki temel elektronik halin titreşim düzeyleri ile birinci elektronik uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkının az olması nedeniyle gerçekleşir ve sönümlenme emisyon olmaksızın çok hızlı bir şekilde meydana gelir. Örneğin alifatik bileşiklerde titreşim düzeylerinin enerjileri arasındaki örtüşmeden dolayı meydana gelen enerji aktarımı ile gerçekleşen sönümlenme o kadar

hızlıdır ki floresans emisyon yapmak için yeterli zaman yoktur. İç dönüşüm ortalama $10^{-11} - 10^{-9}$ saniye mertebelerinde meydana gelir.

Uyarılmış bir elektronik halde bulunan molekülün enerjisini kaybetmesi, uyarılmış molekülün fazla enerjisini çözücü ya da aynı ortamda bulunduğu diğer türlere aktarması ile de gerçekleşebilir. Bu yolla gerçekleşen ışımasız durulma olaylarının toplamına “dış dönüşüm” denir. Floresans şiddetinin çözücü değişiminden önemli derecede etkilenmesi durumu dış dönüşümün en belirgin kanıtlarındandır. Dolayısıyla en düşük elektronik uyarılmış singlet ya da en düşük elektronik uyarılmış triplet hallerden temel hale ışımasız dönüşler iç dönüşüm kadar dış dönüşümlerin etkisiyle de olabilir.

Spin durumları farklı olan elektronik enerji seviyeleri arasında meydana gelen geçişlere “sistemler arası geçiş” denir. Bu geçişlerin en yaygın örneği Şekil 2.10’da görüldüğü gibi elektronik uyarılmış singlet halden, elektronik uyarılmış triplet hale geçiştir ($S_1 \rightarrow T_1$). Sistemler arası geçiş, iç dönüşüm durumundaki gibi, titreşimsel enerji düzeyleri örtüşen iki elektronik enerji seviyesi arasında oluşur. Şekil 2.10’da görülen $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi, elektronik olarak uyarılmış singlet halin en düşük titreşim enerji seviyesi, elektronik olarak uyarılmış triplet halin üst titreşim enerji seviyelerinden biri ile örtüştüğünde meydana gelir. Sistemler arası geçişler iyot ve brom gibi ağır atomlar varlığında çok yaygın şekilde gözlenir. Bu şekilde sistemler arası geçişi arttıran etkiye “ağır atom etkisi” denir. Bu durumlarda spin ve orbital etkileşimi artarak spinin hal değişim ihtimali artar. Çözelti ortamında bulunan paramanyetik türlerin varlıkları da sistemler arası geçiş olasılığını arttırarak floresans emisyonunda azalmaya neden olur.

Elektronik olarak uyarılmış singlet halde bulunan molekül fazla enerjisini titreşimsel durulma yoluyla emisyon yapmadan kaybederken, uyarılmış elektronik halin titreşim düzeylerini kademeli olarak inerek bulunduğu elektronik olarak uyarılmış singlet enerji seviyesinin en düşük titreşim enerji seviyesine gelir. Eğer, molekülün bulunduğu çevre molekülden gelecek daha fazla enerjiyi kabul etmeyecek durumda olursa, elektronik olarak uyarılmış singlet enerji seviyesinin en düşük titreşim enerji seviyesinde bulunan molekül, kendiliğinden emisyon yapmak için yeterli ömrü bulur ve elektronik olarak uyarılmış singlet halden, fazla enerjisini çevresine emisyon şeklinde yayarak temel singlet hale geçer. Bu durum “floresans” olarak bilinmektedir. Molekülün yaptığı floresans emisyon, absorpsiyon yaptığı ışıdan daha düşük enerjilidir dolayısıyla floresans emisyon daha uzun dalga boyunda

gerçekleşir. Floresans emisyonu ortalama $10^{-10} - 10^{-7}$ saniye mertebelerinde meydana gelir.

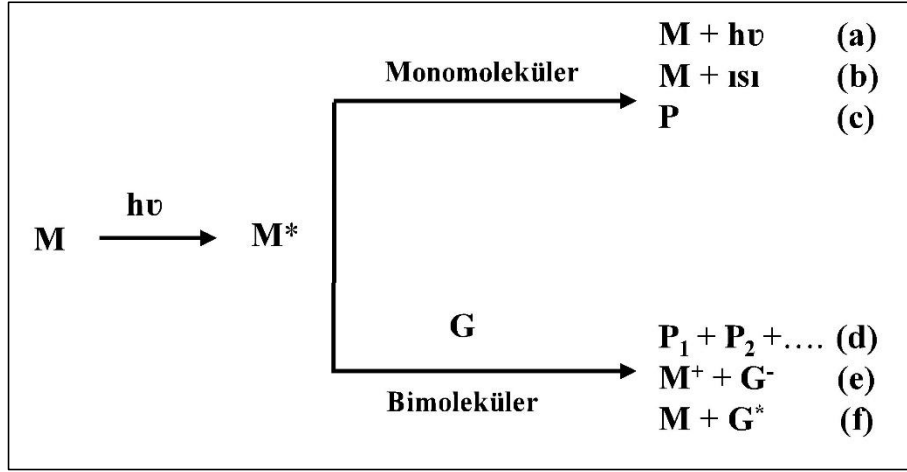
Fosforesansta ise, elektronik olarak uyarılmış singlet halde bulunan molekül fazla enerjisini belirli bir seviyeye kadar ışımasız yollarla kaybettikten sonra ulaştığı elektronik olarak uyarılmış titreşim enerji seviyesi ile elektronik olarak uyarılmış triplet enerji seviyesinin potansiyel enerjilerinin kesiştiği noktada spin değişimi meydana gelir ve sistemler arası geçiş ile elektronik olarak uyarılmış triplet hal oluşur. Bu durumda molekül elektronik olarak uyarılmış triplet halden temel singlet hale geçer. Bu geçiş esnasında molekülün fazla enerjisini yaydığı ışıma türüne “fosforesans” denir ve elektronun spininde değişiklik olduğu için bu kuantum mekaniğince yasaklı bir geçiştir. Floresans emisyonu ortalama $10^{-6} - 10^0$ saniye mertebelerinde meydana gelir. Jablonski diyagramda gösterilen fotofiziksel olayların denklemsel olarak özeti Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

Absorpsiyon:	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$ veya $S_0 + h\nu \longrightarrow T_1$
Floresans:	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu^I$
Fosforesans:	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu^{II}$
İç Dönüşüm:	$S_1 \longrightarrow S_0 + ısı$
Sistemler arası geçiş:	$T_1 \longrightarrow S_0$ veya $S_1 \longrightarrow T_1$

Şekil 2.11: Jablonski diyagramında gösterilen fotofiziksel olaylar, h: Plank sabiti ve ν, ν^I, ν^{II} : absorpsiyon ve emisyon yapılan ışının frekansları.

Jablonski diyagramında özetlenen ışın uyarımlı süreçler hem fotofiziksel hem de fotokimyasal olaylarla gerçekleşebilir. Tek moleküllü (monomoleküler) ve iki moleküllü (bimoleküler) olarak meydana gelen fotokimyasal olaylarda çoğunlukla uyarılmış hal etkindir (Şekil 2.12).

Şekil 2.12’de gösterilen tek moleküllü (monomoleküler) ve iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçlerinde, M, temel elektronik seviyedeki molekülü, M^* , uyarılmış elektronik seviyedeki molekülü, P, uyarılma neticesinde elde edilen herhangi bir ürünü, G ise, M^* ’ın dışında M^* ile etkileşebilecek ve ortamda bulunan farklı bir molekülü temsil etmektedir.



Şekil 2.12: Tek moleküllü (monomoleküler) ve iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçleri.

Şekil 2.12’de gösterilen ilk üç süreç (a, b ve c) tek moleküllü (monomoleküler), son üç süreç ise (d, e ve f) iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçlerini oluşturmaktadır. Birinci ve ikinci (a ve b) tek moleküllü (monomoleküler) deaktivasyon süreçleri M molekülü için, yukarıda geniş biçimde bahsedilen floresans (a) ve iç dönüşüm (b) basamaklarını göstermektedir. Bu basamaklar fotofiziksel olaylardır. M molekülü için verilen üçüncü (c) tek moleküllü (monomoleküler) deaktivasyon sürecinde ise, uyarılmış elektronik haldeki M* molekülü, yeni bir ürün olan P molekülüne dönüşebilir ve bu süreç fotokimyasal bir olaydır. Tek moleküllü (monomoleküler) deaktivasyon sürecinde hangi basamağın daha etkili olduğunu anlayabilmek için, verilen her basamağın hız sabitlerinin bulunması ve potansiyel enerji yüzey diyagramlarının bilinmesi gerekmektedir. M molekülü için verilen dördüncü (d) süreç iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçlerinden birincisidir. Burada uyarılmış elektronik haldeki M* molekülünün yanında onun ile etkileşebilecek temel elektronik düzeyde bulunan bir G molekülü vardır. M* ile G molekülün etkileşimi sonucunda P₁ ve P₂ gibi bir veya birden fazla ürün oluşabilir. Beşinci basamakta (e) diğer iki moleküllü (bimoleküler) deaktivasyon süreçlerinden biridir. Bu süreçte uyarılmış elektronik haldeki M* molekülü fazla enerjisini ortamda bulunan G molekülüne vererek M⁺ ve G⁻ iyonlarının oluşmasına neden olur.

M molekülü ışın ile uyarıldığı zaman belirli bir enerjiye sahip hale gelir (M*). M* molekülü, kendisi ile aynı ortamda bulunan ve etkileşebileceği başka bir molekül (G) var ise üzerinde bulunan fazla enerji o moleküle aktararak kendisi temel elektronik hale geçerken, etkileştiği molekülün elektronik olarak uyarılmasına neden olur (G*)

ve aktarılan enerji ışıma olarak gözlenememektedir (f basamağı). Bu şekilde ışın ile uyarılan bir molekülün aldığı enerjiyi başka bir moleküle transfer ederek temel elektronik haline emisyon yapmadan geçmesine “sönümlenme” denir. Bu duruma neden olan akseptöre ise “sönümleyici” denir.

Floresans sönümlenme reaksiyonları, M* ve G molekülleri gibi iki molekül arasındaki çarpışmalardan dolayı gerçekleşebileceği gibi bu iki türün kompleksleşmesi ile de meydana gelebilir. Bu konu hakkında biyokimyasal ve makro moleküler açıdan birçok önemli araştırmalar yapılmıştır [59, 62, 63].

2.3.2. Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü

Floresans kuantum verimi ve floresans ömrü sistemin moleküler düzeydeki özellikleri ile ilgili bilgi veren en önemli parametrelerdendir. Bir sistemin kuantum verime, izlemiş olduğu emisyon süreci floresans ise floresans kuantum verimi, fosforesans ise fosforesans kuantum verimi denir ve sırasıyla, Φ_F ve Φ_P ile gösterilir. Floresans emisyon yapan bir tür için kuantum verimi, sistemde floresans emisyon olarak yayılan foton sayısının, absorplanan toplam foton sayısına oranıdır. Yüksek floresans kuantum verimine sahip moleküllerin yüksek floresans emisyon şiddetine sahip olacağı söylenebilir. Elektronik olarak uyarılmanın sonucunda herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığı saf sistemlerde, floresans özellikli bir molekülün kuantum verimi (Φ_F), sıfır ile bir arasında olmak zorundadır. Bahsi geçen saf sistemlerin floresans kuantum verimleri (Φ_F), Parker-Rees metoduyla standart bir bileşiğe karşı belirlenir. Bu standart bileşiğin fotofiziksel özellikleri detaylı olarak bilinen floresans özellikte bir molekül olması gerekmektedir, floresans kuantum verimi hesaplanacak olan molekül ile standart olarak kullanılan molekül yaklaşık aynı dalga boyu aralığında elektronik absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumuna sahip olmalıdır. Saf sistemlerin floresans kuantum verimlerini hesaplamak için uygun standart bileşikler literatürde verilmiştir [63-65]. Floresans kuantum verimi dolaylı olarak aşağıdaki formül ile hesaplanabilmektedir.

$$\Phi_F = \Phi_{F_{std}} \frac{F \cdot A_{std} \cdot \eta^2}{F_{std} \cdot A \cdot \eta_{std}^2} \quad (2.7)$$

Bu formülde;

- Φ_F : İlgilenilen türün floresans kuantum verimi,
- Φ_{Fstd} : Kullanılan standardın floresans kuantum verimi,
- F : İlgilenilen türün floresans emisyon spektrumunun altında kalan toplam alan,
- F_{std} : Kullanılan standardın floresans emisyon spektrumunun altında kalan toplam alan,
- A : İlgilenilen türün absorpsiyonu,
- A_{std} : Kullanılan standardın absorpsiyonu,
- η : İlgilenilen türün çözöldüğü çözöcünün kırılma indisi,
- η_{std} : Kullanılan standardın çözöldüğü çözöcünün kırılma indisi.

Floresans kuantum verimini hesaplariken düşük konsantrasyonlarda çalışılmalıdır. Çünkü yüksek konsantrasyonlarda, kuantum verimi yüksek olan floroforlarda gözlenen “öz sönümleme” ya da “özgül absorpsiyon” floresans kuantum verimi hesabında negatif sapmaya neden olur.

Floresans emisyon özelliğine sahip bir bileşimin uyarılmış elektronik seviyelerde kalma süresine floresans ömrü (τ_F) denir. Floresans ömrü, emisyon özellikleri hakkında bilgi edinmek için çok önemli bir parametredir. Floresans ömrü belirlemek için kullanılan direkt metotlar ile birlikte dolaylı metotlar da mevcuttur.

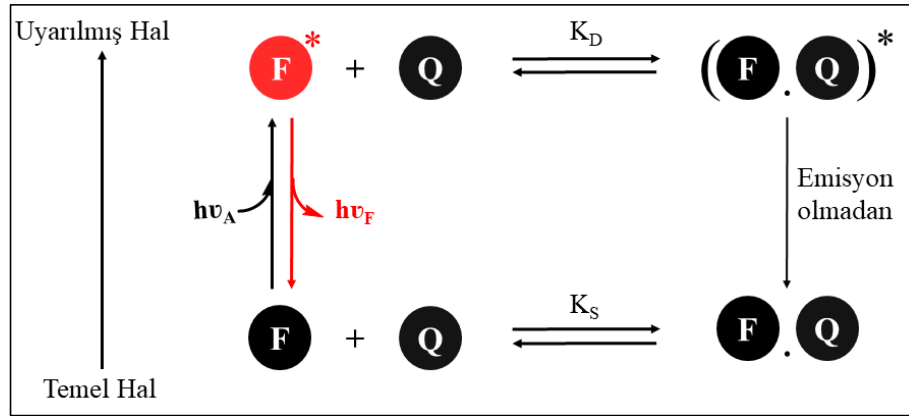
2.3.3. Floresans Sönümlemesi

Bir molekülün floresans emisyon şiddeti, elektronik olarak uyarılmış durumda gerçekleşen moleküler değişiklikler, enerji transferleri, çarpışma ve temel hal kompleks oluşumu gibi süreçlerle azalabilir. Bu duruma “floresans sönümlemesi” denir. Floresans sönümlemesi oluşum mekanizmasına göre ikiye ayrılır. Bunlar; dinamik ve statik sönümlemedir [59].

Dinamik sönümlenme, çarpışma sönümlemesi adıyla da bilinir ve aynı ortamda bulunan florofor ile sönümleyici tür arasındaki çarpışmalar sonucu oluşur. Çarpışan türlerin difüzyon hızı dinamik sönümlenme hızı ile doğrudan ilgilidir. Bu yüzden dinamik sönümlenme hızı sıcaklığa ve viskoziteye bağlıdır. Dinamik sönümlemenin meydana gelebilmesi için sönümleyici tür konsantrasyonunun, elektronik olarak

uyarılmış halde bulunan molekül ile sönmöleyici türün çarpışmasını mümkün kılacak kadar yüksek olması gerekir.

Floresans emisyonunda meydana gelen sönmölenme, temel halde florofor ile sönmöleyici tür arasında meydana gelen ve floresans özelliği olmayan kompleks sayesinde de olabilir (Şekil 2.13). Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, statik sönmölenme temel halde bulunan florofor ile sönmöleyicinin oluşturduğu floresans özelliği olmayan kompleks ya da bu floresans özelliği olmayan kompleksin florofor uyarıldıktan sonra oluşması ile meydana gelir.



Şekil 2.13: Statik sönmölenme için önerilen mekanizma. F; florofor, Q; sönmöleyici.

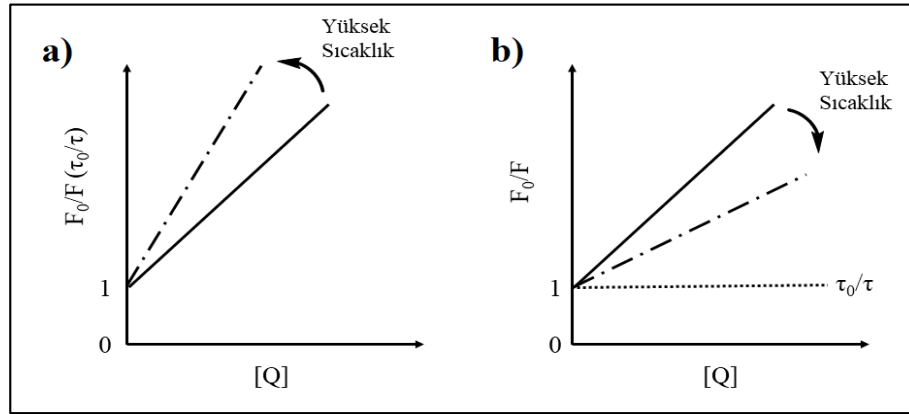
Floresans sönmölenme için elde edilen veriler aşağıda verilen Stern-Volmer eşitliği ile yorumlanır.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_{sv}[Q] \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

- F_0 : Floroforun sönmöleyici tür ile etkileşmeden önceki floresans şiddeti,
- F : Floroforun sönmöleyici tür varlığındaki floresans şiddeti,
- k_q : Bimoleküler sönmölenme sabiti,
- τ_0 : Sönmöleyici ile etkileşmeden önceki floresans ömrü,
- $[Q]$: Sönmöleyici konsantrasyonu,
- $K_{sv} = k_q\tau_0$; Stern-Volmer sönmölenme sabiti.

Sönümlenme verileri genellikle F_0/F' 'ye karşı $[Q]$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile verilir. Buradan elde edilen doğrunun y-eksenini kesim noktası bire, eğimi ise Stern-Volmer sönümlenme sabitine eşittir. Statik ve dinamik sönümlenme, çalışılan sistemin sıcaklığının, viskozitesinin ve özellikle floresans ömürlerinin ölçülmesi ile farklılaştırılabilir. Yüksek sıcaklıklar, difüzlenmeyi hızlandırdığı için dinamik sönümlenmenin artması beklenir. Bunun aksine yüksek sıcaklık, beklendiği gibi var olan komplekslerin bağlarını zayıflatıp kompleksleşme sabitini azaltacağı için statik sönümlenmenin azalması beklenir (Şekil 2.14) [59, 63].



Şekil 2.14: **a)** Dinamik ve **b)** statik sönümlenmenin artan sıcaklık ile değişimi.

Statik ve dinamik sönümlenmeyi farklılaştırabilmenin diğer bir yöntemi ise çalışılan floroforun elektronik absorpsiyon spektrumunun incelenmesidir. Dinamik sönümlenme süreci bir floroforun sadece uyarılmış hallerini etkilerken, statik sönümlenmede temel halde gerçekleşen bir kompleksleşme olduğu için floroforun temel elektronik seviyesinde de değişime neden olur. Bu nedenle dinamik sönümlenmede floroforun elektronik absorpsiyon spektrumunda değişiklik olmazken, statik sönümlenmede spektrumda değişiklikler gözlenir.

Floresans ömür ölçümleri statik ve dinamik sönümlenmenin farklılaştırılmasında en önemli yöntemlerdir. Çünkü, statik sönümlenmede oluşan floresans özelliği taşımayan kompleks floresans ömre herhangi bir etki yapmazken, ölçülen floresans ömür sadece sistemdeki florofordan ileri gelir ve floresans ömür floroforun sönümleyici olmadan ölçülen floresans ömrüne (τ_0) eşittir. Dolayısıyla, statik sönümlemede $\tau_0/\tau=1$ iken dinamik sönümlemede ise $\tau_0/\tau = F_0/F'$ dir. Bir başka ifade ile statik sönümlemede floresans ömür sabit kalırken floroforun başlangıçtaki floresans emisyon şiddeti azalır, dinamik sönümlemede ise sönümleyici türün konsantrasyonu

arttığında floroforun başlangıçtaki floresans emisyon şiddeti değişmezken floresans ömürleri azalır [66].

2.3.4. Floresansı Etkileyen Değişkenler

Moleküllerin floresans özelliklerinin nicel bir ölçüsü olan floresans kuantum verimi (Φ_F), elektronik olarak uyarılmış olan moleküllerin tamamının fazla enerjisini floresans emisyonu olarak vermesi halinde en yüksek değeri olan bire ulaşır. Bunun tam tersi olarak hiç floresans emisyonu göstermezse floresans kuantum verimi sıfır olur. Bir molekülün floresans özelliğini etkileyen bazı yapısal ya da çevresel değişkenlerden vardır. Bunlar;

- Moleküler Yapı

Aromatik fonksiyonel gruplar içeren organik moleküller genellikle floresans özellik göstermektedirler. Bu özellik halkalı yapıdaki bileşiklerde daha fazladır. Molekül yapısındaki konjugasyonun ve halka sayısının artması floresans verimini arttırmaktadır. Özellikle, yapısında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş ihtimalleri fazla olan moleküllerin floresans özellikleri, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin muhtemel olduğu moleküllere göre daha fazladır. Aromatik bir molekülün yapısına eklenen sübstitüentler de molekülün floresans özelliğini, dalga boyunda değişiklik ya da floresans emisyon şiddetinde değişiklik olması şeklinde etkiler. Örneğin, halkalı yapıdan elektron çeken grupların ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{I}$, vb.) varlığı, molekülün floresans emisyon şiddetini azaltırken, elektron salan grupların ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, vb.) varlığı, molekülün floresans emisyon şiddetini arttırmaktadır.

- Yapısal Rijitlik

Aromatik moleküllerin floresans özelliklerini etkileyen bir diğer faktördür. Rijitliği fazla olan moleküller, yapısal rijitliği az olan moleküllere göre daha şiddetli floresans özelliğine sahiptir. Bu etki serbest halde floresans özelliği düşük olan moleküllerin metal iyonları ile şelat oluşturması ile şiddetli floresans özelliğe sahip olmalarında görülebilmektedir. Ayrıca floresans özellik gösteren moleküllerin bir yüzeye tutunmaları da floresans özelliklerini arttırabilmektedir.

- Viskozite

Floresans ölçümü yapılan çözeltide en büyük bileşen olan çözücünün özelliklerinden birisidir. Genellikle, çözücünün sahip olduğu yüksek viskozite floresans kuantum verimini artırır. Yüksek viskozitede uyarılmış olan moleküllerin çözücü ve diğer türlerle çarpışma olasılığı azalır. Buna bağlı olarak, uyarılmış olan molekülün fazla enerjisini ışımasız yollarla kaybetme ihtimali azalarak floresans kuantum verimi artar.

- Çözeltide Bulunan Diğer Türler

Floresans verimini etkileyen başka bir değişkendir. Bu duruma en iyi örnek çözelti ortamında bulunan moleküler oksijendir. Moleküler oksijen gibi paramanyetik özellik gösteren moleküller, uyarılmış singlet halde bulunan moleküllerin uyarılmış triplet hale geçişini kolaylaştırarak floresans verimini düşürürler.

- pH

Aromatik halkaya bağlı olan asidik veya bazik yan gruplar floresans özelliğini etkiler. Moleküllerin protonlanmış ve protonlanmış hallerinin floresans emisyon şiddetleri ve dalga boyları farklıdır.

- Sıcaklık

Birçok molekülün floresans kuantum verimini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda çarpışma frekansının artması moleküllerin birbirleri ve çözücü molekülleri ile çarpışmasına dolayısıyla dış dönüşüm ile sönmelenme ihtimalini arttırmasına neden olur. Dış dönüşümün artması molekülün fazla enerjisini ışımasız yoldan kaybetmesi anlamına geldiği için floresans kuantum verimi azalır.

- Derişim

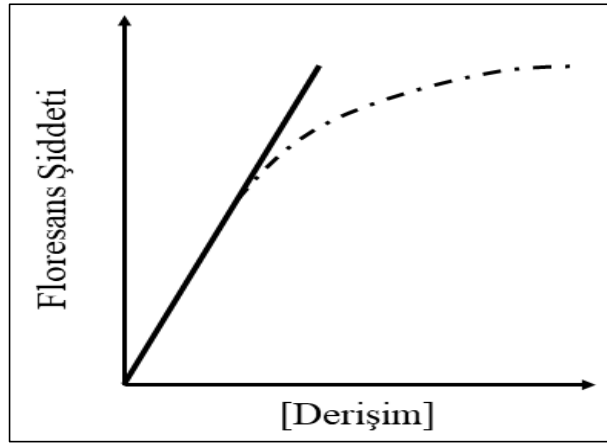
Derişim ile floresans emisyon şiddeti arasında, floresans emisyon şiddeti F , floresans kuantum verimi ve moleküller tarafından absorplanan ışımaya miktarının çarpımıdır şeklinde nicel bir eşitlik vardır.

$$F = \Phi_F(P_0 - P) \quad (2.9)$$

Diğer yandan Beer kanuna göre P ve P_0 arasında $(P_0/P) = 10^{-\epsilon b C}$ ilişkisi bulunmaktadır. Bu ilişki Eşitlik 2.9'da yerine yazıldığında eşitlik 2.10 elde edilir.

$$F = \Phi_F P_0 (1 - 10^{-\epsilon b C}) \quad (2.10)$$

Seyreltik olan çözeltilerde $\epsilon b C$ değeri floresans emisyonu için 0.05'ten küçük olduğu zaman floresans emisyon şiddeti ile derişim arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur (Şekil 2.15).

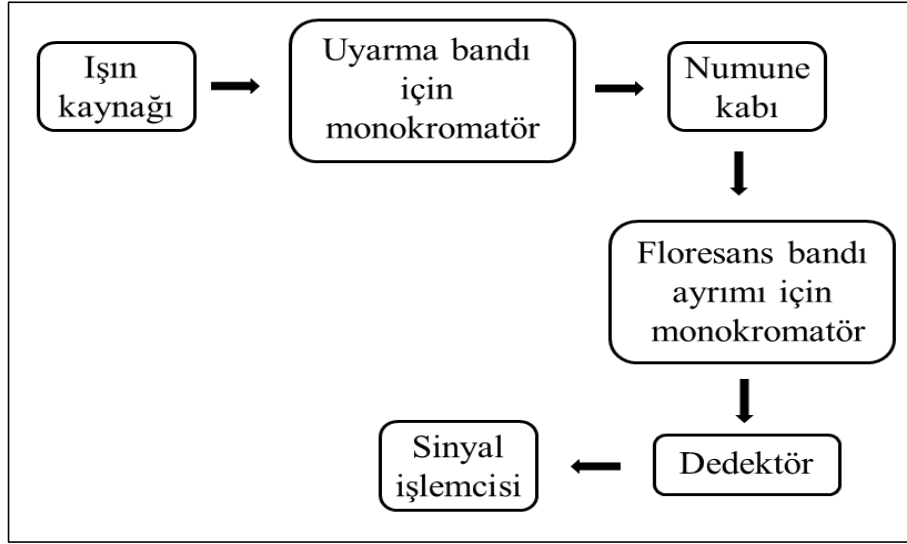


Şekil 2.15: Floresans şiddeti ile derişim arasındaki ilişki.

Şekil 2.15'te görülen doğrusal derişim aralığı floresans özellik gösteren moleküle ve bulunduğu çevreye göre değişmektedir. Belirli bir noktadan sonra floresans şiddetinin artan konsantrasyona göre doğrusal artmamasının sebepleri arasında “öz sönümleme” ya da “öz absorpsiyon” vardır. Öz sönümleme, elektronik olarak uyarılmış moleküllerin çözeltide bulunan moleküllerle çarpışması sonucunda fazla enerjisini ıstımasız olarak vermesidir. Öz absorpsiyon ise, uyarılmış halde bulunan moleküllerin yapmış olduğu floresans emisyonu aynı moleküller tarafından tekrar absorplanmasıdır. Derişimin artmasıyla bu iki durum daha da önemli hale gelir.

2.3.5. Spektroflorimetrenin Temel Bileşenleri

Floresans ölçümü için kullanılan bir cihazın temel bileşenleri şematik olarak Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



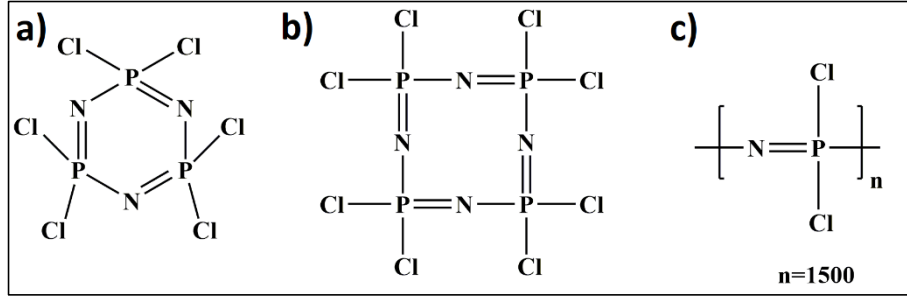
Şekil 2.16: Bir spektrofiorimetrenin temel bileşenlerinin şematik gösterimi.

Spektrofiorimetrelerde ışın kaynağı olarak ksenon ark lambası kullanılır ve 250 ila 900 nm arasında sürekli bir ışıma elde edilir. Floresans ölçümünün gerçekleştirilebilmesi için spektrofiorimetre cihazlarında uyarma ve floresans dalga boylarının ayırımına yarayan iki adet monokromatör bulunması gerekmektedir. Monokromatörler sayesinde uyarma ve floresans dalga boyları belirli bir aralıkta ve hızda taranarak uyarma ve floresans spektrumları elde edilir. Spektrofiorimetrelerde kullanılan numune kapları çalışılacak bölgeye göre değişmektedir. Morötesi ışıma söz konusu ise 190 nm'ye kadar dört tarafı optikçe geçirgen olan kuvarz hücreler kullanılır. Kullanılan cihaza göre değişmekle beraber, hücrelerin genişliği genellikle ışın yolu 1 cm olacak şekilde tasarlanmıştır. Dedektörler, numuneden gelen floresans ışımayı algılayıcı sistemlerdir ve algıladıkları ışımayı sinyale dönüştürürler. Bu amaç için foto-çoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılmaktadır. Spektrofiorimetrelerde bulunan sinyal işlemcisi dedektörden gelen sinyalleri anlamlı bir spektruma dönüştürür. Bu amaçla genel olarak çeşitli bilgisayar yazılımları kullanılmaktadır.

2.4. Fosfazen Bileşikleri

Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında $P=N$ çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözündükleri için organik, $P=N$ çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Halkalı trimer,

halkalı tetramer ve yüksek polimerler (Şekil 2.17), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir. Trimer, tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktir. Bu türevlerin hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [67].



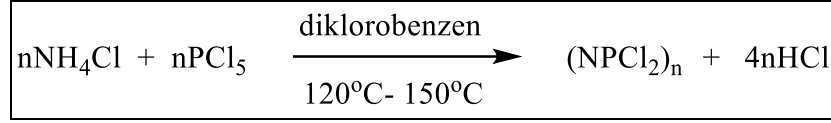
Şekil 2.17: **a)** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (halkalı trimer), **b)** Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (halkalı tetramer) ve **c)** poli(dikloro)fosfazen'in kimyasal yapısı.

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.

2.4.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Geçmişi

İlk fosfazen bileşiği Liebig ve Wöhler tarafından 1834 yılında sentezlenmiştir. Ancak sentezlenen bileşiğin yapısı o tarihlerde aydınlatılamamıştır. Fosfazen bileşiklerinin ampirik formülü 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından NPCl_2 olarak açıklanmış ve daha sonra Gladstone ve arkadaşları tarafından molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ şeklinde olduğu ispatlanmıştır [68]. 1890'lı yıllarda Stokes tarafından yapılan çalışmalarda, $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 olanlar ayrılmış ve bunların halkalı yapıda oldukları açıklanmıştır [69, 70]. Fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar enstrümental tekniklerin gelişmesiyle birlikte 1900'lü yıllardan itibaren hız kazanmaya başlamıştır. 1924 yılında Schenck ve Römer,

amonyum klorür ve fosforpentaklorürden başlayarak (N₂Cl₂)₃ ve (N₂Cl₂)₄ bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır [71]. Bu yöntem günümüzde de kullanılmaktadır (Şekil 2.18).

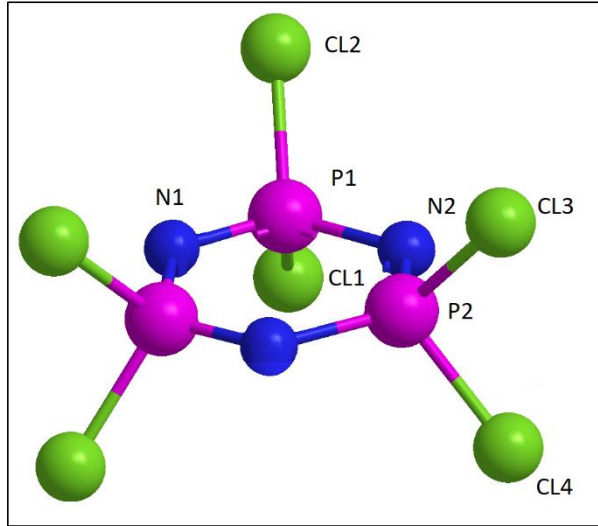


Şekil 2.18: Schenck ve Römer'in halkalı trimer ve tetramerin üretimi için kullandığı reaksiyon.

Ketelaar ve De Viries 1930'lu yıllarda fosfazenlerin yapılarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları ile çalışmaya başlamışlardır. 1943 yılında Brockway ve Bright elektrondifraksiyon yöntemiyle fosfazen bileşiği üzerinde çalışmışlardır. İnfrared ve raman spektroskopisi teknikleri ile yapı inceleme çalışmaları 1959 yılında başlamıştır. 1960 yılında halofosfazenlerdeki halojenin organik gruplarla yer değiştirme reaksiyonları sonucunda birçok organofosfazen sentezlenmiştir. İlk polifosfazen bileşiği olan poli(diklorofosfazen), Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlendikten sonra fosfazen polimerleri üretilmeye başlanmış ve bu konuya olan ilgi hızla artmıştır [72]. Daha sonraki yıllarda fosfazenlerin yer değiştirme, hidroliz ve polimerleşme reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir [73].

2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Özellikleri ve Nükleofilik Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [74]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [75]. Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [76]. Bu çalışma sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.19).



Şekil 2.19: Trimerin X-ışını yöntemiyle aydınlatılmış yapısı.

Trimer, D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi şöh ayna düzlemi olarak alınır [77]. Trimerde fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1,58 Å'dur. N-P-N bağ açısı ortalama 118,8°, P-N-P bağ açısı 120,9° ve dış bağ açısı Cl-P-Cl 101,8°'dir. Fosforlara bağlanan süstitüentlerin elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosforlar üzerinde farklı atomlar ya da gruplar varsa halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür [78].

Trimer, erime noktası 114,6°C, kaynama noktası 256°C olan beyaz kristal yapıda bir bileşiktir. Petrol eteri ve hekzan gibi çözücülerde kristallenen trimerin kristal yapısı rombiktir. 55°C'de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir ve yoğunluğu 1,98 g/cm³'tür. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz.

Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan σ ve π bağlı iskelet yapısına sahiptir. Fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan trimer halkasındaki P-N bağı, önceleri fosforun 4s veya 4p modeli, zwitterionik modeli ve $d\pi-p\pi$ modeli kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır [79]. Halkadaki her bir fosfor atomunun, valens elektronlarından dördünü bağ yapmakta kullandığı, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu, her bir azot atomunun ise, iki valens elektronunu bağ yapmakta kullandığı, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulundurduğu ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu kabul

edilmekteydi. Fosfor ve azottaki bağ yapmamış elektronların etkileşerek, halkalı yapıda π -bağı meydana getirdiği düşünülmekteydi. Halkadaki fosfor atomuna ait d orbitallerinin P-N bağının oluşumunda önemli rol oynadığı, d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesinden dolayı elektron delokalizasyonunun yeterince sağlanamadığı ve bundan dolayı trimer halkasının aromatik özellik gösteremeyeceği düşünülmekteydi. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen $d\pi-p\pi$ modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

Chaplin ve araştırma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağa katkısının düşünüldüğünden daha az olduğu belirtilmiştir [80]. Bu çalışmada, bazı halkalı fosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Halkalı fosfazen bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklamak için önerilen zwitterionik modeline göre, fosfor atomundan azot atomuna bir elektron transferinin söz konusu olduğu bilinmektedir. Çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, $O_2C_6H_4$) bağının ise kovalent karakter gösterdiği ifade edilmiştir. Doğal bağ orbitalleri ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucu, P-N bağı oluşumuna negatif hiperkonjugasyonun katkısının önemli olduğu, bunun yanında baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlemlendiği söylenmiştir. Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonu çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla, fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, $-O_2C_6H_4$ gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda yapılan NICS ölçümleri sonucu, halkada zayıfta olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiş ve halkalı fosfazenin potansiyel anorganik benzen halkası adayı olabileceği önerilmiştir [80].

2.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), birbirine kenetlenmiş aromatik halkalardan oluşan, karbon ve hidrojen atomlarından farklı atom içermeyen kimyasal

bileşiklerdir [81]. PAH'lar çoklu aromatik halkalardan (elektronların delokalize edildiği organik halkalar) meydana gelmiştir. Bu gibi en basit kimyasallar, iki aromatik halkaya sahip olan naftalen ve üç halkalı antrasen ve fenantren bileşikleridir. PAH'lar genellikle 200-400 nm arasındaki ışınları oldukça güçlü bir şekilde absorplar ve aynı zamanda oldukça yüksek floresans özelliktedir [82]. Son yıllarda, bu özelliklerinden dolayı PAH'lar kullanılarak çeşitli analitlere karşı hassas ve seçici floresans sensörlerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır [83-85]. Tez kapsamında kullanılan PAH'lar olan naftalen, antrasen ve piren ile ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.5.1. Naftalen

Naftalen, birbirine kenetlenmiş iki benzen halkası içeren, beyaz, kristal formunda, katı bir polisiklik aromatik hidrokarbondur. Benzen gibi naftalen de Hückel kuralına uymaktadır. 1819-1820 yıllarında, iki kimyager naftalenin kömür katranının damıtılmasından elde edilen keskin bir kokuya sahip beyaz bir katı olduğunu rapor etmiştir. 1821'de John Kidd, naftalenin birçok özelliğini ve üretim yollarını literatüre kazandırmıştır [86]. Naftalen, 79°C-83°C arasında erime noktasına ve 1.14 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Sübstitüe edilmemiş naftalen, morötesi bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine dayanan absorpsiyon özelliğine sahiptir [87]. Bununla birlikte 320-340 nm arasında bulunan monomer naftalen emisyonunun yanında, bağıl olarak yüksek konsantrasyonlarda ve düşük sıcaklıklarda ya da π -istif etkileşimi sayesinde meydana gelen ekzimer emisyonu vardır [88].

2.5.2. Antrasen

Antrasen, birbirine kenetlenmiş üç benzen halkasından oluşan katı bir polisiklik aromatik hidrokarbondur. Kömür katranından damıtmayla elde edilebilen katı hidrokarbonlar üzerine yaptığı çalışmalar sırasında, Fritzache, 1866'da doymuş antrasen çözeltilerinin güneş ışığına maruz kaldığında kristallenme ile renksiz bir kristalin çökelek olarak antrasenin elde edildiğini keşfetti [89]. Antrasen temel olarak, önemli bir boya olan antrakininin sentezi için öncü bileşik olarak kullanılmaktadır.

Antrasen ve türevleri mükemmel fotolüminesans özelliği ve kimyasal stabilitesi nedeniyle floresans sensörlerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan çok önemli bir florofor sınıfını oluşturmaktadır [90, 91]. Antrasen türevlerinin, 320-340 nm arasında monomer ve 450 nm civarında ise π -istif etkileşimi sayesinde meydana gelen ekzimer emisyonu vardır [28]. Bu nedenle, antrasen floroforu organik fotokimyanın gelişiminde önemli bir rol oynamıştır ve malzeme kimyası, fotokromik kimya, organik ışık yayan cihazlar gibi birçok alanda kapsamlı bir şekilde araştırma konusu olmuştur.

2.5.3. Piren

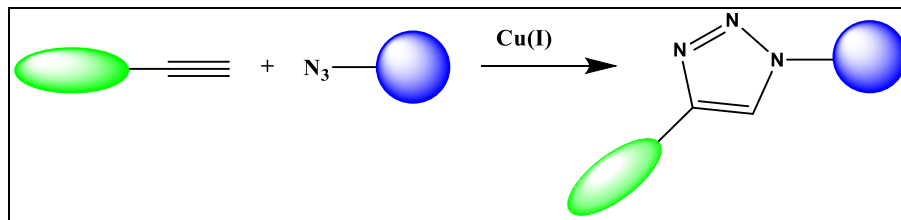
Piren, birbirine kenetlenmiş dört benzen halkasından oluşan katı bir polisiklik aromatik hidrokarbondur ve fotokimyacılar için çok önemli bir bileşik sınıfıdır. Özgün özellikleri, farklı birçok alandan bilim insanının temel ve uygulamalı fotokimyasal araştırmalarda pireni temel florofor gruplardan biri olarak kullanmasına neden olmuştur. Laurent'in 1837'de kömür katranının çok yüksek sıcaklıklarda damıtılması ile keşfettiği piren ile yaptığı öncü çalışmalar, bu polisiklik aromatik hidrokarbonun araştırılması için çok önemli bir yol açmıştır [92].

Piren monomer emisyonu tipik olarak 370-420 nm arasında meydana gelir ve çözelti içindeki monomer floresans spektrumunda vibronik yapı gösteren az sayıda polisiklik aromatik hidrokarbondan biridir [93]. Birçok florofor gibi, pirenin, floresansı da çözelti içinde bulunan çözünmüş pirenin molar konsantrasyonu arttıkça sönümlenir. Bu derişime bağlı sönümlenmeye genel olarak 480 nm civarında meydana gelen geniş, yapısal olmayan ekzimer floresans emisyonu eşlik eder [94]. Ekzimer terimi ilk olarak Stevens ve Hutton tarafından, elektronik uyarılmış halde bulunan ve temel halde bulunan bir dimeri tanımlamak için kullanılmıştır [95]. Piren bileşiklerinin göstermiş olduğu konsantrasyon temelli monomer/ekzimer emisyon, yüksek molar absorptivite, yüksek floresans kuantum verimi gibi önemli fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler bu bileşiklerin floresans sensörler, organik ışık yayan cihazlar gibi birçok uygulama alanında kullanılmasına neden olmuştur [96-98].

2.6. Klik Reaksiyonları

İlk olarak Huisgen, Szeimies ve Moebius tarafından rapor edilen ve sadece başlangıç materyallerinin kombinasyonu ile etkili triazol formları oluşturulabileceğine dair çeşitli örnekler içeren azid ve alkinlerin 1,3 dipolar siklo katılma reaksiyonları, ilginç olsa da bölgesel seçicilik ve reaksiyon hızı bakımından eksik yönler içermekteydi [99, 100]. 2001 yılında Sharpless tarafından dünyaya tanıtılan klik kimyası, küçük ve büyük ölçekte çok önemli sonuçlar doğurmuştur [101, 102]. Klik kimyası, literatüre ılıman reaksiyon koşulları ve basit saflaştırma süreci ile hem modüler hem de verimli reaksiyonlar sunmuştur. Bu niteliğe uyan reaksiyonlardan bakır katalizli azid-alkin siklo katılması (CuAAC) en ilgi çeken reaksiyondur. CuAAC reaksiyonları bölgesel seçiciliğe sahip ve birçok fonksiyonel gruba uygulanabilir. Ayrıca, CuAAC’de etkin bir birleşmeden daha fazlası olarak triazol bileşiklerine yeni formasyon verebilme özelliği de vardır [103].

1,2,3-triazol grubunun da bulunduğu azot (N)-hetero halkaları, metal bağlayıcı ligandlar olarak bilinir. Bu durum ilk olarak 1937’de metal tuzlarının 1,2,3-benzotriazol ile çözeltiden çöktürülerek ayrılması ile rapor edilmiştir [103]. Klik kimyası artan ilgi kıvılcımını 1,2,3-triazolun bu özelliğinden almıştır [103]. Diğer metal iyonları arasında Fe^{2+} , Ru^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} iyonlarının birden fazla triazol ve/veya piridin halkası ile oluşturdukları metal kompleksleri izole edilebilmiştir [103]. Triazollerin bu metal bağlama kapasiteleri ve sentez kolaylığı floresans metal iyon sensörleri için triazollerin kullanımını kaçınılmaz hale getirmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: Bakır katalizli azid-alkin siklo katılma reaksiyonunun basit gösterimi.

Bu tez kapsamında da köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin (**9**, **10**, **11**) naftalen, antrasen ve piren floroforları ile fonksiyonelleştirilmesi için klik kimyasından faydalanıldı. Bakır katalizli azid-alkin siklo katılması (CuAAC) ile oluşan 1,2,3-triazol halkası hem florofor gruplar ile halkalı fosfazen çekirdekleri

arasındaki bağlantı görevi gördü hem de metal ile koordinasyonu sağlayan iyonofor grup olarak kullanıldı.

2.7. Analitiksel Değerlendirme Ölçütleri

2.7.1. Doğruluk

Analiz amacıyla gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarının gerçek olarak kabul edilen değere ne kadar yakın olduğunun gösteren bir ifadedir. Negatif ya da pozitif olmak üzere belirli bir işarete sahiptir ve % hata olarak verilir.

$$\%Hata = \frac{(X_t - X_{ort})}{X_t} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte; X_t , gerçek olarak kabul edilen değer, X_{ort} , gerçekleştirilen ölçümlerin aritmetik ortalamasıdır.

2.7.2. Kesinlik

Bir analitiksel yöntemin kesinliği, tamamen aynı yolla elde edilen deneysel verilerin birbirine olan yakınlığını gösterir. Kesinlik aynı zamanda gerçekleştirilen ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Tekrarlanan deneysel verilerden elde edilen bir takımın kesinliği sayısal olarak mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans ile ifade edilir.

2.7.3. Seçicilik ve Kalibrasyon Duyarlılığı

Bir analitiksel yöntemin seçiciliği, numunenin matriksinde bulunan girişim yapıcı türlerden etkilenmeden analitin tayin edilebilme yeteneğidir. Çoğu zaman matriks etkisini en aza indirebilmek için çeşitli önlemler almak gerekmektedir. Numunenin matriksinde bulunan girişim yapıcı türler varlığında analitin doğru olarak belirlenmesi söz konusu analitiksel yöntemin seçiciliğini belirler. Kalibrasyon

duyarlılığı ise bir analit derişiminin ayırt edebilebilme yeteneğidir ve kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak verilir [55, 104].

2.7.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (GS ya da LOD), bir analitin tayin edilebilen en düşük konsantrasyonu olarak verilir. Teorik olarak gözlenebilme sınırı, en az on kör analizin standart sapmasının üç katı olarak hesaplanır. Gözlenebilme sınırları konsantrasyon birimleri (M, mg/L vb.) şeklinde verilir ve yöntemin analitiksel performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile verilir (Formül 2.12) [105, 106].

$$GS (LOD) = \frac{3\sigma}{K} \quad (2.12)$$

Bu ifadede; σ : kör analizin standart sapması, K: kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

2.7.5. Tayin Sınırı

Numune için alınan ölçümlerde tekrarlanabilirlik gözlenebilme sınırında çok düşük olduğundan, gerçek örnek analizlerinde sınır gözlenebilme sınırının 9 veya 10 katı daha üzerindedir. Bu değere tayin sınırı (TS ya da LOQ) denir (Formül 2.13).

$$TS (LOQ) = \frac{9\sigma}{K} \quad (2.13)$$

2.7.6. Çalışma (Doğrusal) Aralığı

Elde edilen analitiksel sinyalin analitin konsantrasyonu ile doğrusal olarak değiştiğı en alt ve en üst sınır aralığına çalışma (doğrusal) aralığı denir. Genellikle analitiksel sinyal-analitin konsantrasyonu eğrisi yüksek analit konsantrasyonlarında doğrusallıktan sapar. Birçok analitiksel yöntem için tayin sınırı ile eğriselliğın başladığı nokta çalışma aralığı olarak kabul görür.

2.7.7. Konuk-Konak Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Spektroskopik olarak stokiyometriyi belirlemek için kullanılan 3 yöntem vardır. Bunlar;

- Mol Oranı Yöntemi

Donörünün farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanıp spektrumu alınır. Bu yöntemle bir donörden birden fazla kompleksin meydana gelip gelmediğine bakılır.

- Eğim Oranı Yöntemi

Oluşan ürün bir tane ve zayıf olduğu zaman uygulanmaktadır.

- Job's Metodu (Sürekli Değişim Metodu)

Konuk ve konaktan oluşan yapı için iyi bir çözücü ve iyi bir sinyal maksimumu bulunabilirse, böyle bir maddenin kaç konak ve konuktan meydana geldiği bulunabilir. Bunun için konak ve konuktan oluşan maddenin bir spektrumu alınır, bu spektrumun en şiddetli sinyal verdiği dalga boyu belirlenir ve cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. Konak ve konunun aynı konsantrasyonda birer çözeltisi hazırlanır ve farklı oranlarda karıştırılarak sinyal değişimi ölçülür. Ölçülen sinyal değerlerine karşı alınan oranlar grafiğe geçirilir. Bu grafikte maksimum sinyal değişimine karşı gelen konak ya da konuk oranı bulunarak kompleks stokiyometrisi belirlenir. Bu yöntem Job tarafından bulunduğu için Job Metodu olarak bilinir. Diğer bir adı ise sürekli değişim metodudur [56].

2.7.8. Kararlılık Sabitinin Belirlenmesi

Bazı yük-transfer kompleksleri çok zayıf etkileşimle oluştuğu için ancak düşük sıcaklıklarda ve çözelti içinde meydana gelebilir. Sıvı fazda yük-transfer komplekslerinin ve bileşenlerin arasındaki dengeyi inceleyen birçok yöntem vardır [107]. Ayrıca denge sabitinin belirlenmesinde çoğunlukla seyreltik çözeltiler kullanılır. Sonuçlar, komplekslerin serbest enerji değerlerinin ölçümlerinden ve komplekslerin belirli sıcaklıklarda uygun entalpi ve entropi değişimlerinden elde edilebilir. Akseptör ve donör gibi birbirine etki eden türleri taşıyan çözeltilerde sadece

akseptör ve donörün absorpsiyonları görünmez. Bir bütün olarak moleküller arası yük-transfer komplekslerine ait değişimler görülebilir. Bir 1:1 elektron donör akseptör kompleksinin oluştuğu ideal bir sistemde kompleksin denge sabiti Benesi-Hildebrand denkleminde hesaplanır (Formül 2.14) [108, 109].

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{K_a x (F_{\max} - F_0) x [Fe^{3+}]} + \frac{1}{F_{\max} - F_0} \quad (2.14)$$

2.7.9. Metot Validasyonu

Gerçekleştirilen bir analiz sonucunda elde edilen verilerin aslında ne kadar doğru olduğu, elde edilen verilerin mümkün hata kaynakları ve bu hataların elde edilen verilere olan etkisi analizci tarafından bazı yöntemlerle ifade edilmelidir. Doğru ve tekrarlanabilir bir analiz verisi elde edebilmek için ilgili analiz en az 3 defa tamamen aynı yollarla gerçekleştirilmelidir. Bir kere gerçekleştirilen analizin doğruyu ne kadar yansıttığı tahmin edilemez. Bu nedenle geliştirilen/uygulanan analitik metodunun uygulanma amacı için kabul edilebilir olduğunu gösteren işlemlere metot validasyonu (yöntem geçerliliği) denir. Bu amaçla geliştirilen/uygulanan analitik metodunun validasyonu, metodun seçiciliği, doğruluğu, gözlenebilme ve tayin sınırı, kesinliği, çalışma aralığı gibi parametrelerin belirlenmesi ile sağlanmaktadır [110].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI

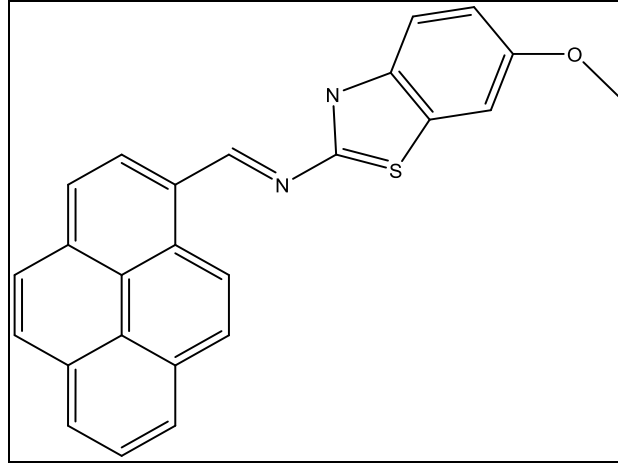
3.1. Metallerin Önemi ve Tayini

Endüstriyel faaliyetler ile teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi sonucu metallerin ve metal içeren malzemelerin yaygın kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak metallerin toksik-kanserojen olan çeşitlerinin insanlara, diğer canlı organizmalara ve çevreye olan olumsuz etkileri tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Günlük hayatta; cıva-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, içme ve kullanma suyu, yiyecek prosesleri, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu ve sabun gibi pek çok eser ağır metal içeren ürün bilinçsizce kullanılmaktadır. Bunların dışında insanlar evde, dışarıda ve pek çok iş sahasında her gün metallerin etkisine maruz kalmaktadır [111]. Metaller solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlamaktadır. Özellikle ağır metaller vücuttan uzaklaştırılamakta ve zaman içinde toksik değerlere ulaşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallere maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, nörotransmitter üretimi ve bunların fonksiyonunda düzensizlikler gözlemlenmiştir. Ayrıca maruz kalınan ağır metal çeşidi ve derişimine bağlı olarak sakatlıklar ve bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır [112]. Bu nedenle insanların sıklıkla tükettiği çevresel katı ve sıvı numunelerdeki eser ağır metal seviyelerinin tespiti son derece önemlidir.

Metaller arasında demir (Fe) hemen hemen tüm organizmalar için temel bir mikro besindir [113]. Canlı metabolizmalarında klorofil sentezi, nitrat indirgemesi, reaktif oksijen türlerinin detoksifikasyonu, hemoglobinin yapısında bulunarak oksijen taşınması ve fotosentezde elektron taşınması gibi metabolik süreçlerde önemli rol oynar [114]. Demirin dünyadaki bağıl bolluğu %5-6'dır ve oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra en bol bulunan dördüncü elementtir [115-117]. Ancak, insanların demire fazla maruziyeti, Alzheimer, Parkinson gibi nörolojik hastalıklar ile birlikte kanser gibi ölümcül hastalıklara neden olabilirken, demir eksikliği de şeker hastalığı, kansızlık ve nefes problemlerine neden olmaktadır [118, 119]. Doğal su kaynaklarında demir konsantrasyonunun, düşük çözünürlüğünden dolayı 10^{-6} - 10^{-11} M arasında olduğu göz önüne alındığında spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrometrisi

(AAS), indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi demir türlerinin konsantrasyonlarını belirlemek için birçok analitiksel yöntem geliştirilmiştir [120-124]. Ancak, bu yöntemlerin çoğu, potansiyel uygulamalarını sınırlayan karmaşık ve pahalı analitik ekipman ve bu ekipmanları kullanabilecek uzman personel gerektirir. Buna ek olarak ayırma ve zenginleştirme yöntemleri de fazla miktarda adsorbent ve çözücü sarfiyatına neden olmaktadır [121, 125]. Floresans sensörler ise analitlerin tayini için kullanılan geleneksel enstrümental yöntemler ile karşılaştırıldığında seçicilik, hassasiyet, yanıt zamanı, anlık görüntüleme, düşük maliyet, minyatürize edilebilirlik, mükemmel esneklik gibi avantajlarıyla daha üstündür [42, 63].

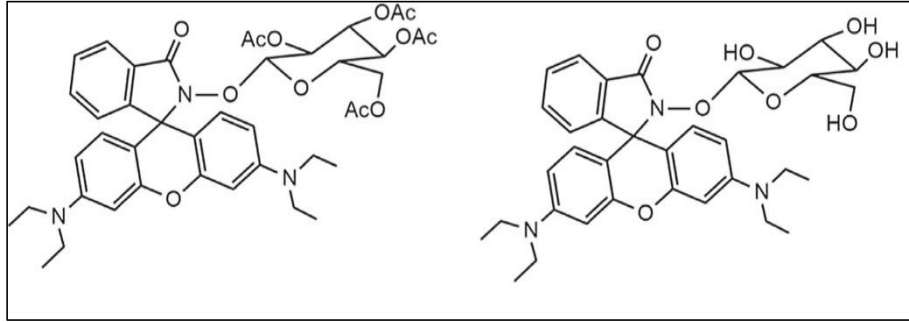
Bu üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının tespiti için birçok yeni floresans sensör sistemi tasarlanmış ve rapor edilmiştir. Örneğin 2017 yılında yapılan bir çalışmada, piren temelli bir floresans sensör sentezlenmiş ve asetonitril:su karışımı içinde Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılmıştır [126]. Sentezlenen floresans sensörün floresans sinyali Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının varlığında artma göstermiş ve diğer metal iyonları sensörün floresans sinyalinde bir değişime neden olmamıştır. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için gözlenebilirlik sınırı sırasıyla 2.06×10^{-6} M ve 2.61×10^{-6} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan piren temelli floresans sensör.

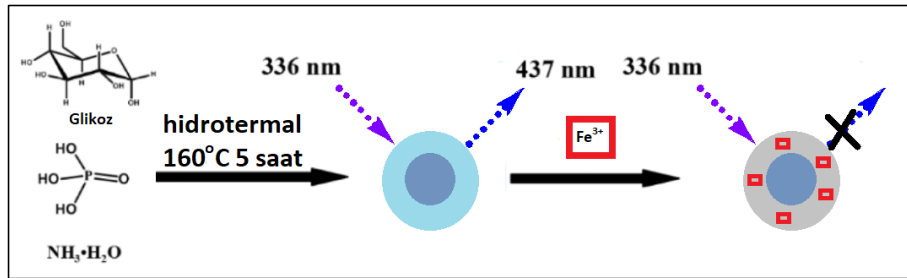
İki adet sakkarit-rodamin türevi floresans sensör Fe^{3+} iyonlarının seçici olarak tespiti için rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları için hesaplanan gözlenebilirlik sınırları 3.46×10^{-6} M ve 2.09×10^{-6} M'dır. İki floresans sensör de Fe^{3+} iyonları varlığında renksiz halden, 575 nm'deki floresans sinyalinde meydana gelen artma ile

pembe renge dönmektedir. Ayrıca diğer metal iyonları herhangi bir girişime neden olmamaktadır (Şekil 3.2) [127].



Şekil 3.2: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan sakkarit-rodamin türevi floresans sensörler.

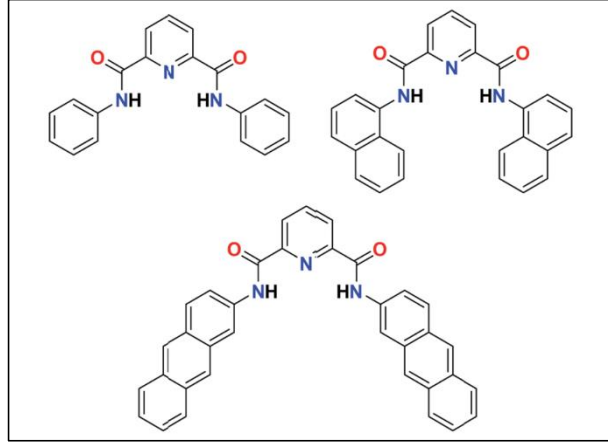
Bir başka çalışmada hidrotermal reaksiyon prosesi ile hazırlanan suda çözülebilir karbon nanodotlar Fe^{3+} iyonlarının seçici olarak tespiti için rapor edilmiştir. Hazırlanan karbon nanodotlar Fe^{3+} iyonlarının hücre içinde ve kan serumunda belirlenmesinde kullanılmış ve gözlenebilme sınırı 1.8×10^{-9} M olarak belirtilmiştir (Şekil 3.3) [128].



Şekil 3.3: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan karbon nanodotlar.

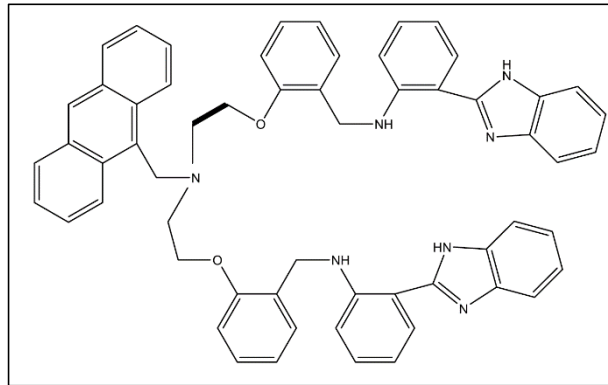
2015 yılında rapor edilen bir çalışmada ise, üç adet aren temelli floresans sensör $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının tespiti için kullanılmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonlarının bağlanması ile meydana gelen floresans sönümlenmesi ve bağlanmanın yapısı Stern-Volmer grafiği ile belirlenmiştir. Üç floresans sensöründe $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları için hesaplanan gözlenebilme sınırları mikromolar mertebesinde. Job's metodu ile bağlanma stokiyo metrikleri ise 1:1 (ligand:metal) olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen floresans sensörlerin $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları ile olan etkileşiminin tersinir olduğu ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları eklenmesi ile sönümlenen floresans sinyalinin EDTA ile geri kazanıldığı görülmüştür.

Sentezlenen floresans sensörler başarılı bir şekilde hücre görüntüleme çalışmasında kullanılmıştır (Şekil 3.4) [129].



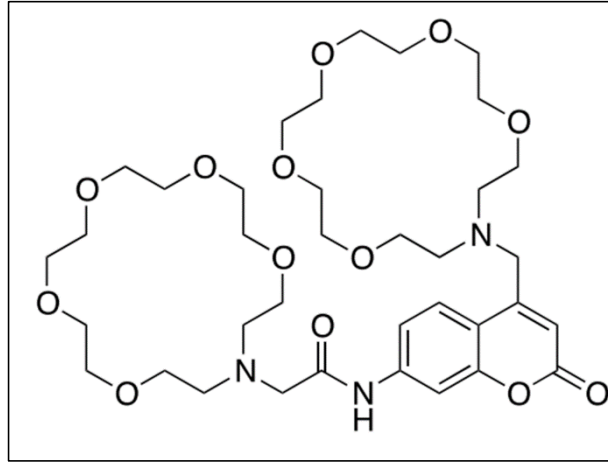
Şekil 3.4: $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$ iyonlarının tespiti için kullanılan aren temelli floresans sensörler.

2014 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada benzimidazol ve antrasen temelli floresans sensör tasarlanmıştır. Bu durumda aynı dalga boyunda uyarılan ancak floresans davranışları birbirinden farklı iki florofor grup bir floresans sensör sisteminde bir araya getirilmiştir. Asetonitril-su çözücü ortamında HEPES tamponu kullanılarak pH 7’de gerçekleştirilen çalışmada floresans sensörün geçiş metalleri içinde Fe^{3+} iyonlarına karşı seçici ve hassas sinyal değişimi verdiği gözlenmiştir. Böylece bu bileşiğin Fe^{3+} iyonlarının tayininde floresans sensör olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 3.5) [130].



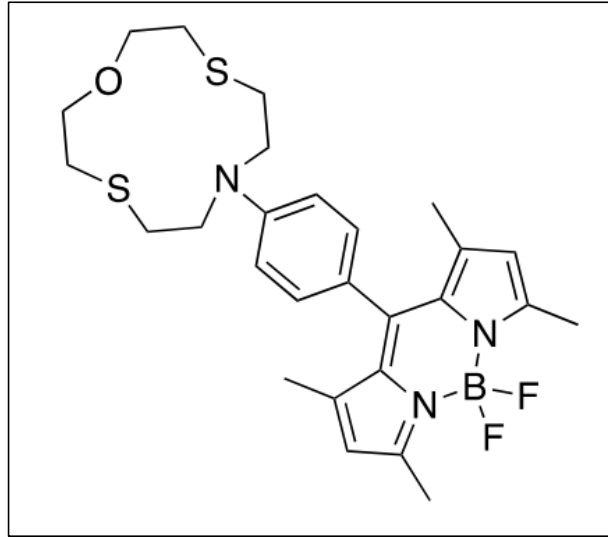
Şekil 3.5: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan benzimidazol ve antrasen temelli floresans sensör.

2005 yılında kadar kullanılan floresans sensörlerde $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları, floresans sönümlenme mekanizmaları ile belirlenebiliyordu. 2005 yılında sentezi gerçekleştirilen 7-aminokumarin temelli floresans sensör Fe^{3+} iyonuna karşı seçici floresans artımı ile belirleme yapılabilinen ilk floresans sensördür [131]. Bu floresans sensör iki halkalı polieter grubunun 7-aminokumarine bağlanması ile elde edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının eklenmesi ile floresans sensörün 412 nm'deki sinyali 15 kat artmıştır. Sensör ile Fe^{3+} 'ün bağlanma sabiti $1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca Job's metoduyla Fe^{3+} iyonları ile floresans sensörün bağlanma stokiyometrisi 1:1 olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.6).



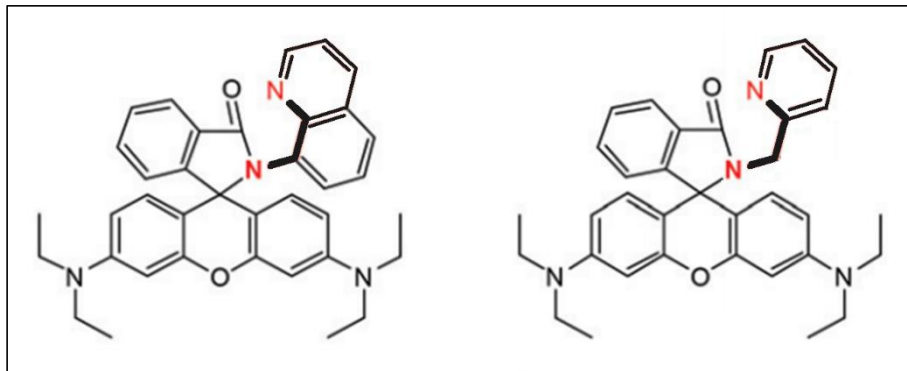
Şekil 3.6: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan 7-aminokumarin temelli floresans sensör.

Bir başka çalışmada, BODIPY temelli sensörün Fe^{3+} iyonları için tanımlama mekanizması floresans sinyalinin artmasına dayanmaktadır [132]. Bu çalışmada BODIPY floroforunun meso pozisyonuna süstitüe edilmiş 3-aza-10-oksa-1,7-ditiasiklododekan makro halkası Fe^{3+} iyonunu bağlamak için kullanılmıştır. Elde edilen floresans sensörün 512 nm'deki sinyali Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonunu varlığında 500 kat artmaktadır. Floresans sinyalindeki artış zayıf asidik sulu çözeltide ya da tamponlanmamış su içinde 15 kata düşmektedir. Sulu sistemin aksine floresans sensörün sinyal cevabı asetonitril içinde seçici değildir. Sensör ile Fe^{3+} 'ün bağlanma stokiyometrisi 1:1 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılan BODIPY temelli floresans sensör.

Rodamin grubunun rijit yapıdaki 8-aminokinolin iyonoforuna süstitüsüyonu ile elde edilen floresans sensörün Fe^{3+} iyonuna karşı seçiciliği gösterilmiştir [133]. Job's grafiğiyle bağlanma stokiyometrisi 2:1 (ligand:metal) olarak belirlenmiş ve bağlanma mekanizması NMR kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen floresans sensör canlı hücre görüntüleme çalışmalarında kullanılmış ve gözlenebilme sınırı asetonitril içinde 3.5×10^{-6} M olarak belirlenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan rodamin temelli floresans sensör.

3.2. Nitroaromatik Bileşiklerin Önemi ve Tayini

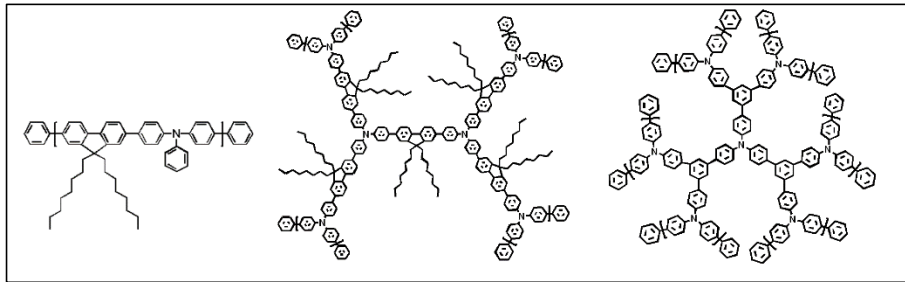
Nitroaromatik bileşikler, günümüzde kullanılan en geniş ve önemli endüstriyel kimyasal bileşik sınıfları arasındadır. Bu bileşikler, bir aromatik halkaya bağlı en az bir nitro grubundan ($-\text{NO}_2$) oluşan organik moleküllerdir. Nitroaromatik bileşiklerin

büyük bir çoğunluğu sentetik yollarla elde edilir. Yapılarında bulunan nitro grubunun güçlü elektronegatifliği, kısmen pozitif azot atomuna bağlı ve iki elektron eksikliği olan oksijen atomlarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Bir benzen halkasına bağlandığında, nitro grubu kendi yük eksikliğini gidermek için halkanın delokalize elektronlarını kendisine çeker. Bu, yalnızca moleküle yük sağlamakla kalmaz, aynı zamanda nitro grubunu kimyasal sentezlerde önemli bir fonksiyonel grup haline getiren benzersiz özellikler sunar. Aromatik halkalara bağlı nitro gruplarının hem konjugasyon durumu hem de rezonans özellikleri, elektrofilleri itmek için hareket eden orto ve para pozisyonlarında kısmen pozitif yüklere neden olur ve sonuç olarak, ataklar açık meta pozisyonlarına doğru yönlendirilir. Ayrıca, çoklu nitro gruplarına sahip aromatik bileşikler elektrofillerle reaksiyona girdiğinde, kararlı Meisenheimer kompleksleri oluşturulabilir. Bu özellikler, bu kimyasal sınıfının kararlılığına katkıda bulunur. Son birkaç yıl boyunca, birçok araştırma makalesi, nitroaromatik bileşiklerin toksisitesini ve mutajenitesini ele almıştır [134-137].

Nitroaromatik bileşiklerin toksik özellikleri düşünüldüğü zaman bu bileşik sınıfının yüksek hassasiyetle tayini çevresel açıdan hayati öneme sahiptir [138, 139]. Bilindiği gibi nitroaromatik bileşikler, özellikle TNT, DNT ve TNP savunma sanayinde en sık kullanılan patlayıcı bileşenlerdir [140, 141]. Yıkıcı etkisinin yanı sıra, bu çevresel kirlenici bileşikler canlı organizmalar üzerinde aşırı toksik etkilere sahiptir [142]. Nitroaromatik bileşikler, örneğin TNT, ciltte kuvvetli tahriş ve solunum bozuklukları gibi ciddi sağlık etkilerine yol açar [143]. Bu önemli toksisite nedeniyle TNT, DNT ve TNP, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı öncelikli kirleniciler listesine dâhil edilmiştir [144]. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi, nükleer dört kutuplu rezonans, X ışını kırınımı, yüzey-zenginleştirilmiş Raman spektrometresi gibi çeşitli ve karmaşık yöntemler bu malzemelerin tespitinde kullanılmıştır [145-148]. Bununla birlikte, bu teknikler, alan analizi için yüksek maliyet, karışık prosedürler, düşük hassasiyet ve zaman alan analiz süreleri nedeniyle çok uygun değildir [149]. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, floresan sensör yaklaşımı, düşük maliyet, yüksek hassasiyet, hızlı tepki, basit prosedür gibi birçok farklı özelliklerin ortaya çıkması nedeniyle büyük ilgi görmüştür [150-152]. Nitroaromatik bileşiklerin analizi için kullanılan çoğu floresans sensörde, floresans sönmülemenin, elektronca zengin yapıda olan floresans sensörün, elektron eksikliği olan nitroaromatik bileşikler ile etkileşime girmesi sırasında, uyarılmış haldeki floresans sensörden analitlere elektron transferi yoluyla gerçekleştiği gözlenmiştir

[153]. Floresans sensörlerin tüm pozitif özelliklerine rağmen, genellikle hidrofobik yapıda olması, nitroaromatik bileşiklerin sulu ortamlarda tayini için sınırlı seçicilik, düşük hassasiyet, alan analizine engel olması ve güvenilirlik gibi yeni problemler doğurur [154-157]. Bu nedenle, TNT gibi nitroaromatik bileşiklerin sulu ortamlarda tayini için yeni analitiksel yöntemlerin geliştirilmesi hala üzerinde çalışılan önemli bir araştırma konusudur.

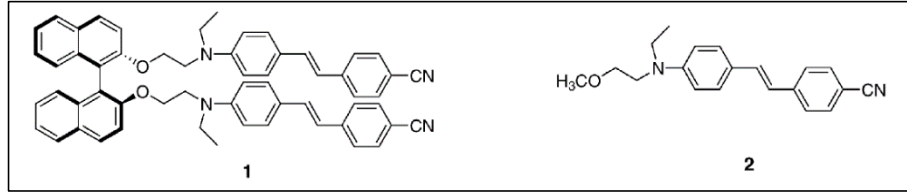
2014 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, benzen ve trifenilamin birimlerinden oluşan ve çözelti içinde dağılabilen gözenekli dallanmış konjuge polimer nanopartiküller (PHCPN) geliştirilmiştir [158]. Geliştirilen nanopartiküllerin, referans dallanmış konjuge polimer nanopartiküllerden ve lineer konjuge polimerden daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir. Gerçekleştirilen floresans ölçümleri sonucunda TNT molekülleri seçici ve hassas olarak nanopartiküllerin floresans emisyon sinyalini sönmüştür. TNT için hesaplanan Stern-Volmer sabiti THF içinde $1.38 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 'dir. Geliştirilen test kağıtlarının TNT molekülleri için gözlenebilirlik sınırı $0,5 \text{ ng} \cdot \text{mm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin TNT'ye karşı göstermiş olduğu yüksek hassasiyet gözenekli yapısından dolayı kolay difüzyona neden olmasına bağlanmıştır. Bu çalışmada belirtilen bu durum gözenekli konjuge polimer nanopartiküllerin pratik sensör uygulamaları için önemli olabilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan gözenekli dallanmış konjuge polimer nanopartikül temelli floresans sensör.

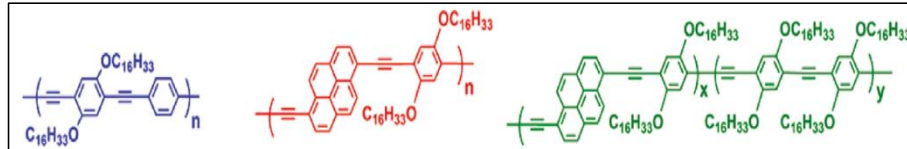
2010 yılında yapılan bir çalışmada elektron donör-akseptör grup içeren stilben-binaftilden oluşan yük transfer molekülü tasarlanmıştır [159]. Yük aktarımı ile meydana gelen floresans emisyon sinyali, DNT ve TNT gibi elektron eksikliği olan moleküller varlığında sönmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda bu sönmelenmenin ışına dayalı elektron transferi ile meydana geldiği vurgulanmıştır.

Nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesindeki hassasiyet, kendiliğinden düzenlenen moleküler yapı ile önemli ölçüde arttırılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: TNT ve DNT moleküllerinin tespiti için kullanılan stilben-binaftil temelli floresans sensör.

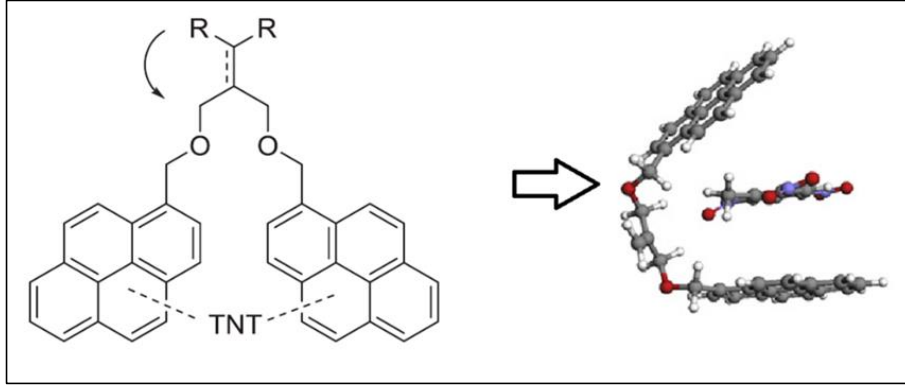
2011 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada konjuge polimer, poli(fenilenetilen) ve piren grubu içeren farklı kompozisyonlara sahip iki konjuge kopolimerler sentezlenmiştir [160]. İki kopolimer ve bir kontrol polimeri, cam yüzeylere kaplanarak floresans filmler üretilmiştir. Gerçekleştirilen floresans çalışmaları sonunda, kopolimerlerden oluşan filmler, TNT'yi sulu ortamda hassas bir şekilde belirlediği gözlenmiştir. Daha da önemlisi DNT, NB ve PA gibi girişim yapıcı türler, floresans filmlerin emisyonuna kayda değer bir sönümlenmeye neden olmamıştır. İnce filmlerin floresans sinyalinde meydana gelen seçici sönümleme, kopolimerlerin LUMO enerji seviyesi ile TNT'nin LUMO enerji seviyesinin yakın olması ve bu iki enerji seviyesi arasında meydana gelen elektron transferine atfedilmiştir. Elde edilen ince filmlerden biri, deniz suyu ve yer altı sularında TNT belirlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan piren süstitüe edilmiş konjuge polimerler.

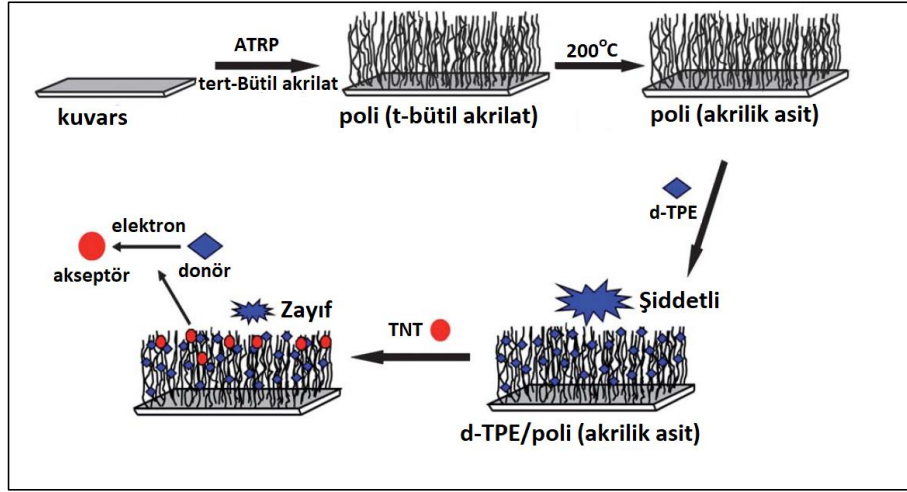
2013 yılında piren floroforunun kullanıldığı basit floresans sensörler, yarı-sulu ortamda hidrofobik etkileşimler ve çift bağ veya metil grubu tarafından indüklenen konformasyonel gerginlik sayesinde elektron eksikliği olan aromatik patlayıcıları belirlemek için kullanılmıştır [18]. Floresans sensör iki pirenil grubu arasına istiflenen TNT ile bir yük transfer kompleksi oluşturur; bu etkileşim teorik hesaplamalar, Job's

grafığı ve TNT için elde edilen bağlanma sabiti ile desteklenmiştir. Bu çalışmada kullanılan floresans sensörler için gözlenebilme sınırı $< 6 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. Bu değerin Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından TNT'nin içme sularında tolere edilebilir maksimum limiti olan 2 ppb'den küçük olduğu vurgulanmış ancak herhangi bir gerçek örnek uygulaması yapılmamıştır (Şekil 3.12).



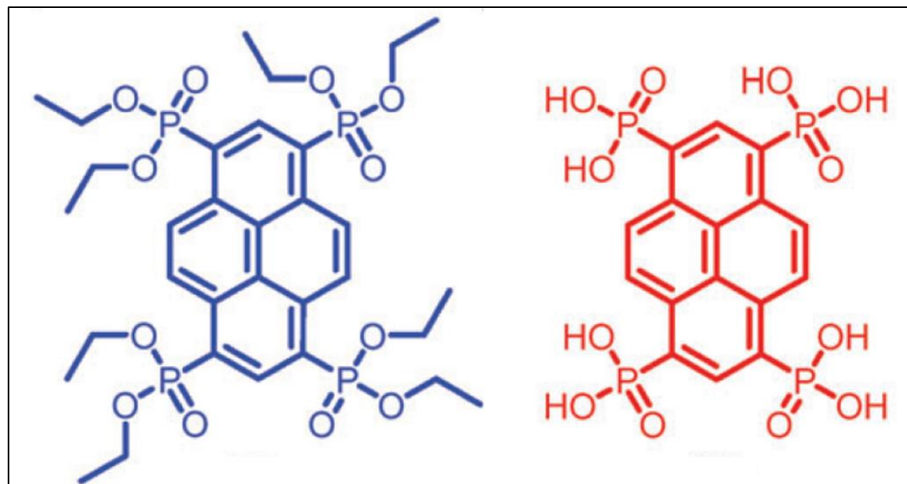
Şekil 3.12: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan piren temelli floresans sensörler.

2013 yılında rapor edilen bir çalışmada, yüksek floresans emisyonu, önemli bir seçicilikle TNT varlığı ile sönmölen polimer filmler üretilmiştir [161]. Elektronca zengin floresans sensörden elektron eksikliği bulunan nitroaromatik bileşiklere uyarılmış hal elektron transferi, bu sönmölemenin muhtemel mekanizması olarak önerilmiştir. TNT için gözlenebilme sınırı 0.1 ppb olarak hesaplanmıştır. Artan TNT konsantrasyonuna doğru orantılı olarak azalan floresans emisyon sinyaline sahip olan polimer filmlerin, nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesi, çevresel ve alan analizi gibi uygulamaları için uygun, hassas ve stabil materyallerin hazırlanması için umut verici olduğu belirtilmiştir ancak herhangi bir gerçek örnek uygulaması yapılmamıştır (Şekil 3.13).



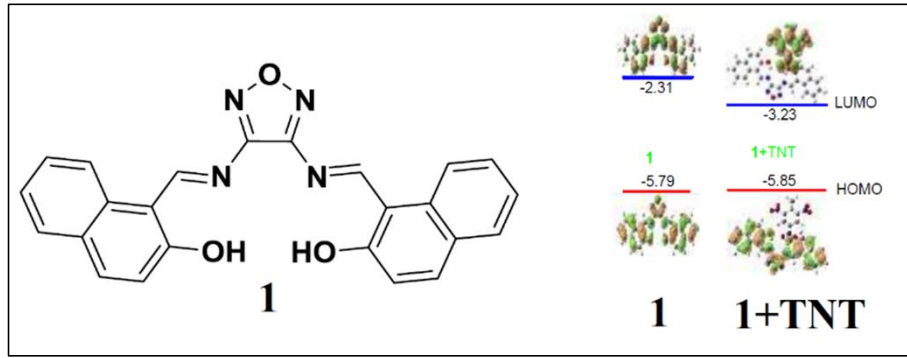
Şekil 3.13: TNT ve TNP moleküllerinin tespiti için kullanılan polimer film temelli floresans sensörler.

2014 yılında gerçekleştirilen diğer bir çalışmada fosfonat gruplarının (korumalı ve korumasız) süstitüe edildiği piren temelli yeni sensör bileşikler sentezlenmiştir [162]. Geliştirilen floresans sensör sistemi, çözelti ortamında piren monomer emisyonunda, katı fazda ise piren ekzimer emisyonunda TNT'nin hızlı tespiti için iki farklı sinyal değişimi sağlamaktadır. Pirene bağlı fosfonat grupları, LUMO enerjisini düşürmektedir ve ayrıca π --- π istifleme ile beraber TNT'nin nitro gruplarının fosfonik asit ile gerçekleştirdiği güçlü hidrojen bağı etkileşimi sinyal hassasiyetini ve seçiciliğini arttırmaktadır. Sentezlenen bileşiklerden üretilen gözenekli ve fibrık yapıdaki ince filmlerinin, nitroaromatik bileşiklerin belirlenmesinde, foto-stabil ve hassas malzemeler üretme olasılığının oldukça fazla olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan fosfonat-piren temelli floresans sensörler.

2017 yılında, TNT ve TNP'nin UV-Vis ve floresans sinyallerinde meydana gelen değişimine dayanarak kolorimetrik tespit için diaminofurazan temelli molekül tasarlanmıştır [163]. Diğer nitroaromatik bileşiklerin varlığında dahi TNT ve TNP'nin tespitinde çıplak gözle gözlenebilen renk değişimi ve spektroskopik değişimler gözlenmiştir. Konak ve konuk arasındaki bağlanma modeli UV-Vis ve floresans titrasyonları ile belirlenmiştir. Ayrıca, TNT ve TNP'nin floresans davranışı, herhangi bir maskeleye ve zenginleştirme işlemine gerek kalmadan miktar analizine imkân sağlamıştır. Analizin basitliği ve hassasiyeti nedeniyle sensörün, alan ve laboratuvar analizlerinde kullanılabileceği vurgulanmıştır (Şekil 3.15).



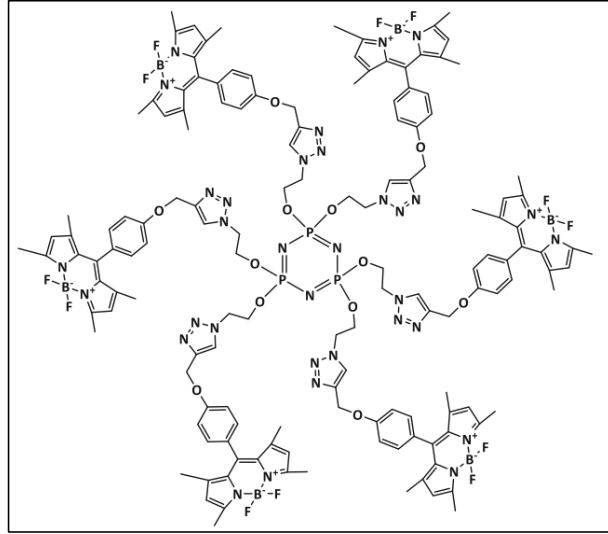
Şekil 3.15: TNT moleküllerinin tespiti için kullanılan diaminofurazan temelli floresans sensörler.

3.3. Fosfazen Bileşikleri Kullanılarak Hazırlanan Floresans Sensörler

Hassas ve seçici floresans sensörlerin hazırlanmasında halkalı fosfazen bileşiklerinin kullanılması birçok avantaj sağlamaktadır. Bunlardan birincisi, halkalı fosfazenler, fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları sayesinde çok çeşitli gruplarla nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vererek çeşitli fosfazen bileşikleri oluşturmaları, ikincisi fonksiyonlandırılmış halkalı fosfazen çekirdekleri ağır kimyasal şartlar altında bile çok kararlı olması, üçüncüsü halkalı fosfazenler, UV-Vis bölgede optik özellikleri bakımından inert oldukları için süstitüe edilen inorganik, organik ya da organometalik gruba bağlı olarak fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin ayarlanabilmesidir [26, 27, 29]. Buna ek olarak, heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) düzlemsel yapısı floresans sensör sistemleri için çok uygun bir platform özelliği göstermektedir. Gelişen sensör çalışmalarında halkalı fosfazen bileşikleri çekirdek

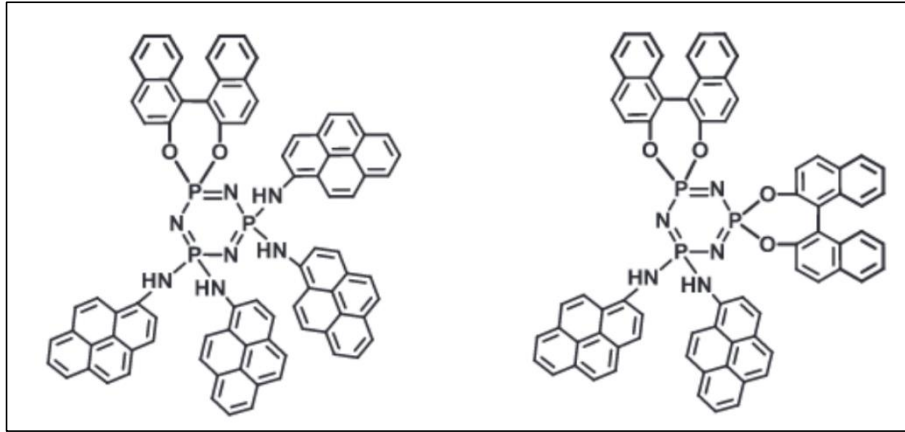
olarak fenantrolin, BODIPY, rodamine, benzimidazol ve piren gibi floroforlar kullanılarak istenilen optik özelliğe göre Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} gibi metal iyonlarına karşı seçici ve hassas floresans sensörler hazırlanmaya başlanmıştır [22-24, 27, 164]. Son yıllarda, halkalı fosfazen bileşikleri, $Fe^{2+/3+}$ iyonlarının tespitinde hassas ve seçici floresans sensörlerin elde edilmesinde kullanılmaya başlansa da bu çalışmaların sayısı literatürde oldukça azdır.

2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, altı adet BODIPY grubunun süstitüe edildiği halkalı trimer sentezlenmiştir [22]. Sentezlenen floresans sensör Fe^{2+} iyonlarının seçici ve hassas olarak belirlenmesinde kullanılmıştır. Fe^{2+} ve floresans sensör arasındaki stokiyometri Job's grafiğiyle 1:1 olarak belirlenmiş gözlenebilme sınırı ise 2.03×10^{-6} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.16).



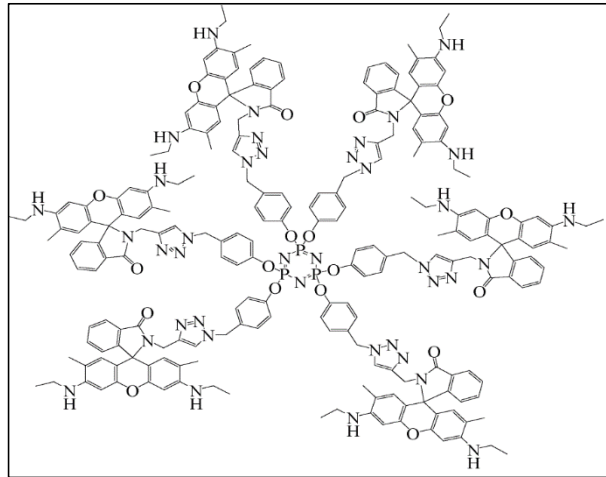
Şekil 3.16: Fe^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılan BODIPY-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.

2018 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ise aminopiren bağlı halkalı trimer bileşikler sentezlenmiş ve Fe^{3+}/Cu^{2+} iyonlarının belirlenmesinde floresans sensör olarak kullanılmıştır [165]. Sentezlenen bileşiklerin floresans sinyalleri Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının varlığında önemli derecede sönmüş diğer metaller varlığında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Job's grafiğiyle sensörler ile Fe^{3+}/Cu^{2+} iyonlarının stokiyometrilere 1:1 (ligant:metal) ve 2:1 (ligant:metal) olarak belirlenmiş, her iki floresans sensör için gözlenebilme sınırları ise Fe^{3+} iyonu için 1.82×10^{-6} M ve 1.77×10^{-6} M olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının tespiti için kullanılan piren-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.

2014 yılında gerçekleştirilen çalışmada ise altı adet rodamin 6G grubunun süstitüe edildiği halkalı trimer sentezlenmiş ve bu bileşiğin floresans sinyali Fe^{3+} iyonu varlığında seçici olarak artmıştır [164]. Gün ışığı altında renksiz olan floresans sensörün rengi, Fe^{3+} iyonu varlığında spirolaktam halkasının açılması ile pembe renge dönmekte ve çıplak gözle görülebilme özelliği göstermektedir. Floresans sensör ve Fe^{3+} iyonu arasındaki stokiyometri 1:3 (ligant:metal), gözlenebilme sınırı ise 4.8×10^{-6} M olarak belirlenmiştir (Şekil 3.18).

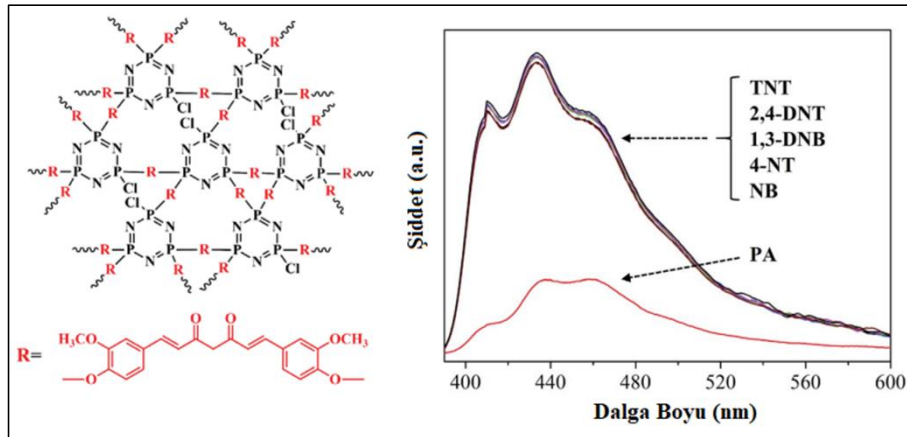


Şekil 3.18: Fe^{3+} iyonlarının tespiti için kullanılan rodamin 6G-halkalı trimerden oluşan floresans sensör.

Geliştirilen halkalı trimer temelli floresans sensörlerin birçoğu metal iyonlarının tespiti için kullanılmıştır [22-24, 26-29]. Ancak, artan çevresel duyarlılık ve nitroaromatik bileşiklerin özellikle de TNT'nin toksik ve askeri önemi göz önüne

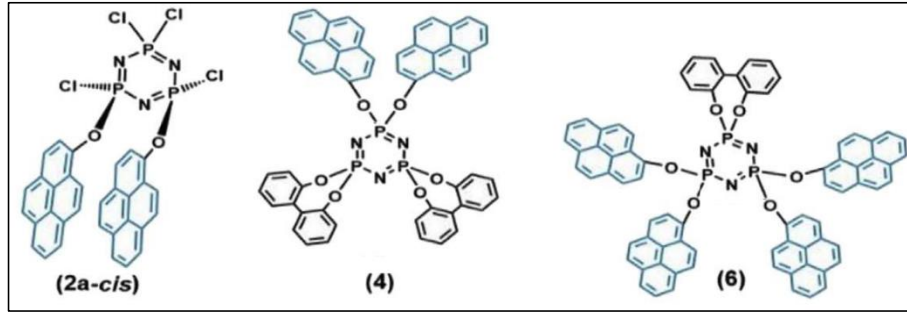
alındığında bu bileşiklerin tespiti için yeni fosfazen temelli floresans sensörlerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [25, 28, 157]. Buna rağmen, literatürde rapor edilen fosfazen temelli floresans sensörlerden hiçbiri TNT'nin çevresel örneklerde spektrofotometrik olarak tayin edilmesinde henüz kullanılmamıştır.

2015 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, çapraz bağlanmış organik/inorganik hibrid fosfazen polimer yapı, çözelti fazında PA'nın tespiti için hazırlanmıştır [157]. Hazırlanan floresans sensörün, düşük toksisitenin yanı sıra olağanüstü termal ve foto-kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Spektrofotometrik titrasyonlar, floresans sensör'ün PA'ya karşı floresans sönümlenme tepkisinin diğer nitroaromatik bileşikler karşısında seçici olduğunu göstermiştir. PA için Stern-Volmer sabiti ve gözlenebilir sınırları sırasıyla $1.52 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ve 85 ppb olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, floresans sensörün emisyonunun PA tarafından yüksek verimli ve oldukça seçici bir şekilde sönümlenmesinin, PA moleküllerinin asidik özellikteki fenolik hidroksil grupları ile fosfazen bileşiğinde bulunan azot atomunun eşlenmemiş elektron çifti arasında meydana gelen asit-baz etkileşiminden kaynaklandığını göstermiştir. Floresans sensörde bulunan halkalı trimer gruplarının elektron içeren azot atomları, bileşiğin yüzeyinde fazla sayıda PA'yı etkili bir şekilde tutmasını ve böylece uyarılmış hal enerji transferinin yanı sıra floresans özelliği göstermeyen temel hal kompleksi oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Çalışmada, düşük toksisite, basit hazırlama işlemi ve yüksek seçicilik dikkate alındığında, bileşiğin, PA'nın tespiti için polimer bazlı floresans sensör olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu vurgulanmaktadır (Şekil 3.19).



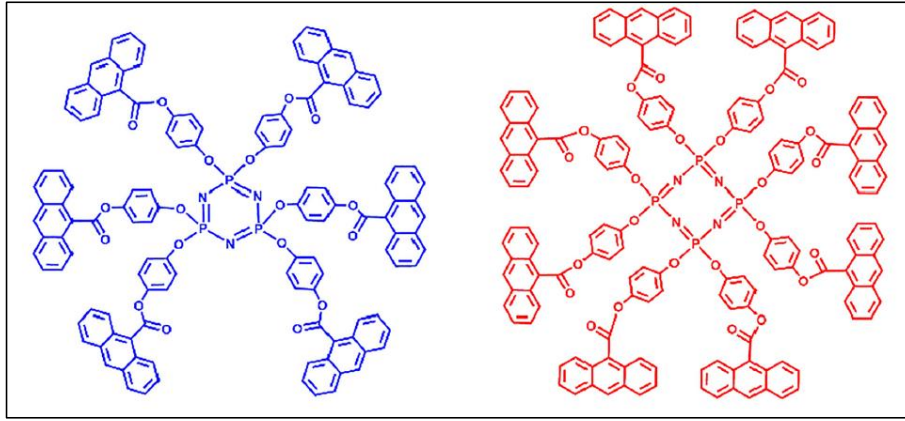
Şekil 3.19: PA'nın tespiti için kullanılan fosfazen-kurkumin temelli floresans sensör.

2018 yılındaki bir çalışmada, piren ile fonksiyonelleştirilmiş siklotrifosfazen temelli bileşik serisi sentezlendi [25]. Pireniloksi kısımları arasındaki kovalent olmayan π --- π istif etkileşimlerinden kaynaklanan ekzimer emisyonları deneysel ve teorik yöntemlerle incelenmiştir. Ayrıca, molekül içi ekzimer emisyon oluşumuna yapısal izomerlerin (cis/trans) katkısı da araştırılmıştır. Molekül içi ekzimer emisyonlarından kaynaklanabilecek öz sönümlemenin gözlenmediği 2a, 4 ve 6 girişim yapıcı türler varlığında nitroaromatik bileşiklerin karşı yüksek hassasiyet ve seçicilikte floresans sensör özelliği göstermiştir. Çalışmadan elde edilen ön sonuçlar, bu bileşiklerin, nitroaromatik bileşikler tespiti için göstermiş olduğu seçici ve duyarlı floresans sinyal değişiminin yeni floresans sensörlerin geliştirilmesinde umut verici olduğunu göstermiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: Nitroaromatik bileşiklerin tespiti için kullanılan fosfazen-piren temelli floresans sensörler.

2019 yılında yapılan çalışmada ise, floresans antrasen moleküllerinin süstitüe edildiği dendrimerik halkalı fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir [28]. Elde edilen spektroskopik veriler göz önüne alındığında, sentezlenen floresans sensörler TNT'ye yüksek bağlanma afinitesi ve seçicilik gösterirken, nitrobenzen, nitrofenol, pikrik asit, toluen ve benzen gibi diğer nitroaromatik bileşiklere herhangi bir seçicilik göstermemiştir. Teorik hesaplamalar, kompleks içindeki antrasen ile TNT molekülü arasında etkileşim olduğunu göstermiş ve deneysel sonuçları desteklemiştir. Bileşiklerin, TNT için THF içinde gözlenebilme sınırları 8.35 ppm ve 6.43 ppm olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: TNT'nin tespiti için kullanılan fosfazen-antrasen temelli floresans sensörler.

3.4. Tezin Amacı

Bu tez kapsamında, hedef türlere karşı hassas ve seçici olarak floresans sensör özelliği gösterebilecek yeni halkalı fosfazen çekirdekli naftalen, antrasen, piren ve 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit (NDI) süstitüe bileşiklerin sentezi, floresans sensör özelliklerinin incelenmesi ve yeni spektrofotometrik analiz metotlarının geliştirilmesi planlanmıştır. Bu amaç ile, ilk olarak naftalen, antrasen ve piren floroforları içeren köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi klik reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Bu amaçla, trimer ile trietilen glikol monometil eter (TEGME)'in nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien (**1**) bileşiği sentezlendi. Daha sonra 2-bromo-1-etanol bileşiği ile sodyum azid reaksiyonu sonucu 2-azido-1-etanol (**2**) bileşiği sentezlendi. Elde edilen **1** ve **2** bileşiklerinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-azidoetoksi siklotrifosfazatrien (**3**) bileşiği elde edildi. Böylelikle köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi için gerekli olan azid fonksiyonlu halkalı fosfazen çekirdeğinin sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra, hedef ürünler için gerekli olan bileşiklerin sentez işlemleri gerçekleştirildi. Bu amaçla, 2-naftol ve 9-antrasenmetanol bileşiklerinin 3-bromo-1-propin ile reaksiyonlarından 2-(propiniloksi) naftalen (**4**) ve 9-(propiniloksimetil) antrasen (**5**) bileşikleri elde edildi. Daha sonra, floresans sensör çalışmalarında öncü olarak kullanılacak olan 2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**6**), 2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**7**) ve ((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**8**) bileşikleri, **4**, **5** ve 1-etinil piren

bileşiklerinin **2** bileşiği ile klik reaksiyonu sonucu sentezlendi. 1-etinil piren ve sentezi gerçekleştirilen **4** ve **5** bileşiklerinin **3** bileşiği ile klik reaksiyonu sonucu tez kapsamında sentezi hedeflenen köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler; non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**9**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**10**) ve non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**11**) bileşikleri elde edildi.

Tezin ikinci serisinde ise naftalen, naftalentetrakarboksilik dianhidrit ve antrasen floroforları içeren köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi. Bu amaç için ilk olarak gerekli ligantların sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. Antrasen bileşiği kullanılarak 9,10-bis(bromometil) antrasen (**12**) bileşiği sentezlendi. Daha sonra 2,6-bis(bromometil) naftalen ve elde edilen **12** bileşik kullanılarak 2,6-bis(aminometil) naftalen (**13**) ve 9,10-bis(aminometil) antrasen (**14**) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit türevi ligantın sentezi için ise öncelikle etilendiamin bileşiğinin tek amin grubu di-tert-butil dikarbomat grubu ile korunarak tert-butil (2-aminoetil) karbamat (**15**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen **15** bileşiğinin 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik dianhidrit ile reaksiyonu sonucu N,N'-bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilik-1,8:4,5-diimid (**16**) elde edildi. Daha sonra elde edilen **16** bileşiğinde korunmuş olan amin grupları trifloroasetikasit ile muamele edilip diamin fonksiyonlu N,N'-bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik-1,8:4,5-diimid (**17**) bileşiği elde edildi. Sonraki basamakta sentezi yapılmış olan non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien (**1**) bileşiği ile TEGME bileşiğinin reaksiyonu sonucu non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-dikloro siklotrifosfazatrien (**18**) bileşiği elde edilmiştir. Son olarak bileşik **18** ile bileşik **13**, **14** ve **17** nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunda naftalen, 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik dianhidrit ve antrasen köprülü halkalı fosfazen çekirdekli hedef bileşikler (**19**, **20** ve **21**) elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında, non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-tris-kloro siklotrifosfazatrien (**1**), 2-azido-1-etanol (**2**), 2-(propiniloksi) naftalen (**4**), 9-(propiniloksimetil) antrasen (**5**), 9,10-bis(bromometil) antrasen (**12**), 2,6-bis(aminometil) naftalen (**13**), 9,10-bis(aminometil) antrasen (**14**), tert-butil(2-aminoetil) karbamat (**15**), N,N'-bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik-1,8:4,5-diimid (**16**) ve N,N'-bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-

naftalentetrakarboksilik-1,8:4,5-diimid (**17**) bileşikleri literatürde belirtilen yöntemler uygulanarak elde edilirken, non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-dikloro siklotrifosfazatrien (**18**) literatürde belirtilen yöntemden farklı bir sentetik yolla sentezlenmiştir [166]. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-azidoetoksi siklotrifosfazatrien (**3**), 2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**6**), 2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**7**), ((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (**8**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksisiklotrifosfazatrien (**9**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**10**), non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (**11**), **19**, **20** ve **21** bileşikleri ise bu tez kapsamında ilk defa sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen tüm bileşiklerin yapıları standart spektroskopik yöntemler ile (kütle spektrometresi, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR ve FT-IR) aydınlatıldı.

Hedef bileşiklerin sentez ve karakterizasyon işlemlerinden sonra, bileşiklerin (bileşik **9**, **10**, **11** ve bileşik **19**, **20**, **21**) fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopileri kullanılarak incelendi. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in floresans sensör özellikleri sulu etanol çözeltileri içinde çeşitli metal ve anyonlara karşı incelenirken, bileşik **19**, **20** ve **21**'in UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları saf su içinde çeşitli metal, anyon, karbohidrat/organik asit ve aromatik/nitroaromatik bileşiklere karşı incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, bileşik **9**, **10** ve **11**, $\text{Fe}^{2+/3+}$ iyonlarına, bileşik **21** ise TNT'ye karşı yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterdi. Bu bilgiler ışığında, pH, bileşiklerin başlangıç konsantrasyonları, tampon çeşidi ve konsantrasyonu, ölçümden önce gerekli süre, bağlanma mekanizması, stokiyometri gibi deneysel şartların floresans emisyon sinyali üzerine olan etkisi optimize edilerek bileşik **9**, **10**, **11** ve **21** kullanılarak demirin ve TNT'nin çevresel su örneklerinde tayini için yeni spektroflorimetrik tayin yöntemleri geliştirildi.

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen; bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu, fotofiziksel ve floresans sensör özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan kimyasal maddeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), CDCl_3 , THF- d_8 , DMSO- d_8 , D_2O , THF, n-hekzan, siklohekzan, diklorometan, 1,4-dioksan, asetonitril, DMSO, DMF, etanol, metanol, dietileter, kloroform, sodyum hidrür, Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} metal katyonlarının nitrat tuzları, Cl^- , CN^- , F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} anyonlarının sodyum tuzları, borik asit, fosforik asit, asetik asit, sodyum hidroksit, hidrojen klorür, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , sükroz, laktoz, D-(+)-ksiloz, α -D-metilglukozid, L-ramnoz, D-mannitol, D-(+)-mannoz, sodyum L-laktat, D-(+)-maltoz, D(-) fruktoz, D-(+)-galaktoz, D(-)-riboz, D(-)-arabinoz, D(-)-liksoz, D-(+)-trehaloz dihidrat, 2-deoksi-D-glukoz, D-glukoz, D-sorbitol, sodyum D-glukonat monohidrat, N-asetil-D-glukozamin, L-laktik asit, D(-)-laktik asit, L-(+)-mandelik asit, R-(+)-mandelik asit, D(-)-tartarik asit, L-(+)-tartarik asit, L(-)-3-fenillaktik asit, (R)-(-)-heksahidromandelik asit, (S)-(+)-heksahidromandelik asit, benzen, toluen, fenol, nitrofenol, nitrobenzen, 2,4-DNT reaktifleri kullanılmış olup tümü Merck (Darmstadt, Almanya), Fluka (Buch, İsviçre) ve Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD) firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır. TNT ise 214Z259 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında temin edilmiştir.

4.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapı aydınlatması, fotofiziksel ve floresans sensör özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan cihazlar Tablo 4.1’de özetlemiştir.

Tablo 4.1: Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi	Varian 500 MHz	GTÜ
Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	GTÜ
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	GTÜ
İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon (ICP-OES) Spektroskopisi	Perkin Elmer	GTÜ
Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	Agilent 1100 serisi	GTÜ
Zaman Çözümlemeli ve Temel Hal Floresans Spektrometresi	Horiba-Fluorolog-3	GTÜ

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Genel İşlemler

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, sentez için kullanılan kimyasalların havada bulunan nem ve oksijenden etkilenmemesi için sentez işlemleri argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, çöktürme, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi ve kristallendirme tekniklerinden uygun olanı kullanılarak saflaştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR ölçümlerinde CDCl_3 , THF-d_8 , DMSO-d_8 ve D_2O çözücülerinden uygun olanı seçilerek (dış standart olarak H_3PO_4 , iç standart olarak TMS) kullanıldı.

5.1.1. Çevresel Su Örneklerinin Temini ve Analize Hazırlanması

Çevresel su örneklerinde analiz işlemlerinin yapılması için Dilovası/Kocaeli mevkiinden deniz suyu, Gebze/Kocaeli mevkiinden çeşme suyu ve İkitelli Organize Sanayi Bölgesi/İstanbul mevkiinden endüstriyel atık su numunesi alındı. Su numuneleri mavi bantlı filtre kâğıdından süzöldükten sonra nitrik asit ile asitlendirilip analiz işlemi gerçekleştirilinceye kadar 4°C 'de buzdolabında polietilen kaplarda muhafaza edildi.

5.1.2. Analitiksel Yöntem Geliştirme

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin fotofiziksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi. Köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin toplam 20 tane metal iyonu (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) ve 9 tane anyon ile (Cl^- , CN^- , F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) etkileşimleri spektrofotometrik ve spektrofotometrik olarak incelendi. Köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin ise yukarıda verilen metal iyonları ve anyonlar haricinde 7 tane aromatik/nitroaromatik, 29 tane karbohidrat/organik asit ile olan etkileşimleri de araştırıldı. Gerçekleştirilen inceleme sonucu köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin (**9**, **10** ve **11**) Fe^{2+} ve Fe^{3+}

iyonları ile etkileştiği gözlenirken, köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerden olan bileşik **21**'in ise seçici olarak TNT ile etkileştiği floresans spektroskopisi ile gözlemlendi. Bu sonuçlara dayanarak sentezi gerçekleştirilen köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler ile sulu çözeltideki demirin, bileşik **21** ile de sulu çözeltilerdeki TNT'nin spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği düşünüldü. Her iki seride bulunan bileşiklerin yapısında bulunan florofor grupların (naftalen, antrasen ve piren) floresans sinyallerinde meydana gelen sönümlenmeden faydalanılarak demirin (köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler ile) ve TNT'nin (bileşik **21** ile) tayini için gerekli deneysel parametreler optimize edildikten sonra yeni spektrofotometrik tayin yöntemleri geliştirildi. Geliştirilen tayin metotları için metot doğruluğu ekleme/geri kazanma, ICP-OES ve HPLC sonuçları ile test edildi.

Köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikleri ile analizi gerçekleştirilen su numuneleri saklanmadan önce asitlendirildiği için ihtiva ettiği Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} iyonlarına oksidasyonu söz konusudur. Bu nedenle köprüsüz seri bileşikler ile geliştirilen metotlar bileşiklerin floresans sinyalinin Fe^{3+} iyonu ile sönümlenmesine dayanmaktadır. Fe^{3+} iyonunun ve TNT'nin su örneklerinde tayini için bileşiklerin maksimum emisyon yaptığı dalga boylarındaki sinyaller ve artan analit konsantrasyonundan üretilen kalibrasyon grafiği kullanıldı (Formül 5.1).

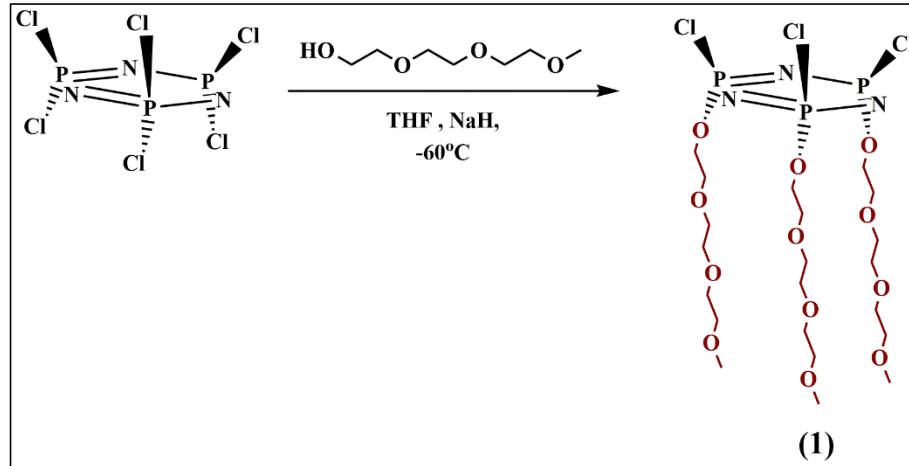
$$C_{(A)} = \frac{[(F_0 - F)/F_0] - n}{m} \quad (5.1)$$

Bu formülde; $C_{(A)}$ su örneğinde bulunan analitin konsantrasyonu, F_0 sentetik reseptörün başlangıçtaki floresans sinyali, F sentetik reseptörün analit ile oluşturduğu kompleksin floresans sinyali, n , doğrunun $C_{(A)}$ eksenini kesim noktası, m , kalibrasyon doğrusunun eğimidir. Buna eşitliğe göre $(F_0 - F)/F_0$ ifadesi de bağıl floresans sinyalini ifade etmektedir. Sentezi gerçekleştirilen köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin florofor gruplarından kaynaklanan floresans sinyali bileşiklere eklenen analit miktarı ile çalışma aralığı içinde doğru orantılı olarak sönümlenmektedir. Su örneklerinde demir tayini için **9**, **10** ve **11** bileşiklerinin etanol içinde sırasıyla 4×10^{-4} M, 1×10^{-3} M ve 6.40×10^{-5} M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden sırasıyla 0.250 mL, 0.100 mL ve 0.156 mL **9**, **10** ve **11** bileşikleri 10 mL'lik balon jojeler içerisine alındı. Balon jojelere 0.5 mL (**9** ve **10** için) ve 0.1 mL Britton–Robinson tamponu (pH 7.0) (**11** için) eklendi. Daha sonra her bir balon jöyeye

0.4 mL numune eklenerek son hacimler etanol ile 10 mL'ye tamamlandı. Elde edilen karışımlar **9**, **10** ve **11** bileşikleri için sırasıyla 20, 25 ve 30 saniye kuvvetli bir şekilde karıştırılarak bileşiklerin maksimum floresans sinyali verdiği dalga boylarındaki şiddetlerin azalmalardan faydalanılarak spektrofotometrik tayin gerçekleştirildi. Su örneklerinde TNT tayini içinse, bileşik **21**'in 3.2×10^{-3} M'lık stok çözeltisi deiyonize su içinde hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltiden 0.250 mL alınarak 10 mL'lık balon joje içerisine alındı. Balon jojeye 0.5 mL Britton–Robinson tamponu (pH 8.0) eklendikten sonra 0.5 mL su numunesi eklenip son hacim deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Elde edilen karışım 40 saniye boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırılarak **21** bileşiğinin maksimum floresans sinyali verdiği dalga boylarındaki şiddetlerin azalmalardan faydalanılarak spektrofotometrik tayin gerçekleştirildi. Her bir bileşik için çalışılan optimizasyon parametreleri ve optimum deneysel koşullar “Bölüm 6”da detaylı olarak verilmiştir.

5.2. Sentez Çalışmaları

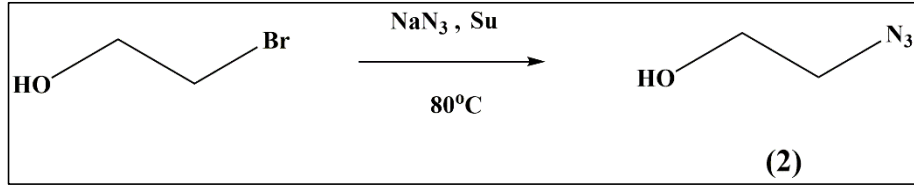
5.2.1. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien (**1**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.1: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien (**1**) bileşiğinin sentezi.

Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-klorosiklotrifosfazatrien (**1**) bileşiği literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi ve saflaştırıldı [167]. Renksiz ve yağmsı görünümdeki ürün (**1**) elde edildi (2,50 g, verim: %15).

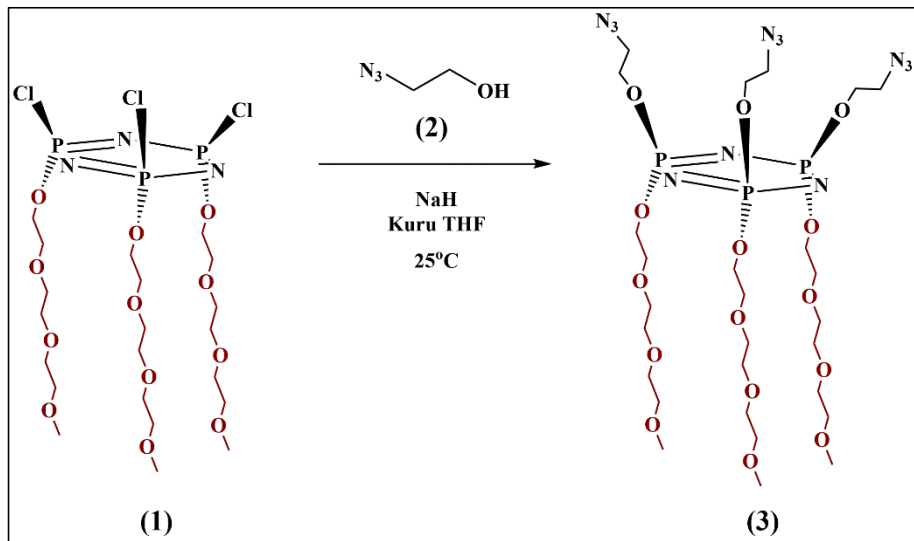
5.2.2. 2-Azido-1-etanol (2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.2: 2-Azido-1-etanol (2) bileşiğinin sentezi.

2-Azido-1-etanol bileşiği literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi ve saflaştırıldı [168]. Renksiz ve yağimsı görünümdeki ürün (2) elde edildi (1,24 g, verim: %80).

5.2.3. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-azido-etoksi siklotrifosfazatrien (3) Bileşiğinin Sentezi

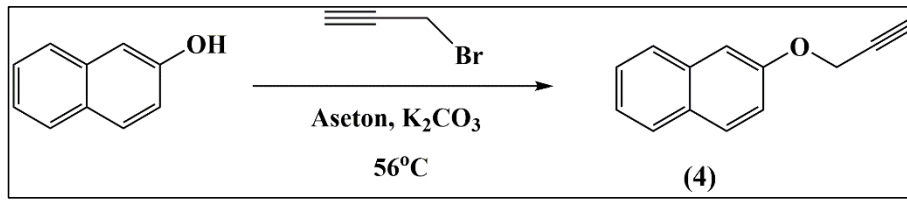


Şekil 5.3: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-azidoetoksi siklotrifosfazatrien (3) sentezi.

20 mL tetrahidrofuran içinde çözünen non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tri-kloro siklotrifosfazatrien bileşiği (1) (3,21 g, 4.39 mmol) yuvarlak dipli 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna alınarak üzerine argon atmosferinde 2-azido-1-etanol bileşiği (2) (1,91 g, 21,94 mmol) ve NaH (0,880 g, 21,94 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla başlangıç maddesi (1) bitinceye kadar karıştırıldı. Reaksiyon boyunca

karışım, ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edildi ve başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon sonlandırıldı. Bu amaç için ilk olarak reaksiyon ortamında oluşan tuzlar G4 filtre kullanılarak reaksiyon karışımından arındırıldı. Kısmen düşük basınç altında, döner buharlaştırıcı kullanılarak tetrahidrofuran süzütüden uzaklaştırıldı ve elde edilen reaksiyon karışımı sabit faz olarak silika jelin (70-230 mesh), mobil faz olarak ise THF:n-hekzan:diklorometanın (3:1:1) kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (3) yağmsı görünümündedir (2,68 g, verim: %69,1).

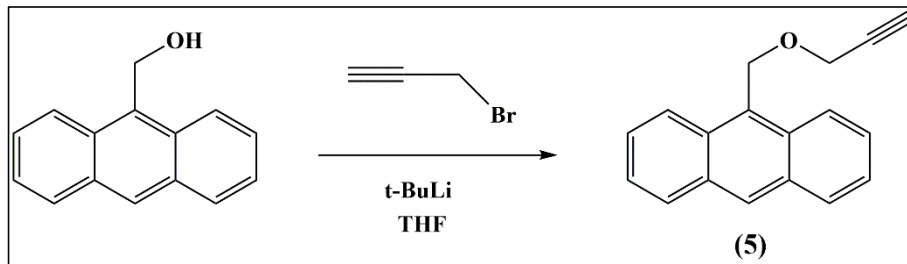
5.2.4. 2-(Propiniloksi) naftalen (4) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.4: 2-(Propiniloksi) naftalen (4) bileşiğinin sentezi.

2-(Propiniloksi) naftalen (4) bileşiği literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi ve saflaştırıldı [169]. Elde edilen ürün (4) beyaz katı görünümündedir (1,53 g, verim: %60,4).

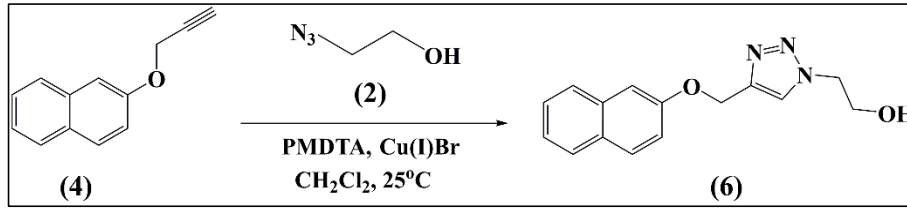
5.2.5. 9-(Propiniloksimetil) antrasen (5) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.5: 9-(Propiniloksimetil) antrasen (5) bileşiğinin sentezi.

9-(Propiniloksimetil) antrasen (5) bileşiği, literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi ve saflaştırıldı [170]. Elde edilen ürün (5) sarı katı görünümündedir (1,90 g, verim: %80,3).

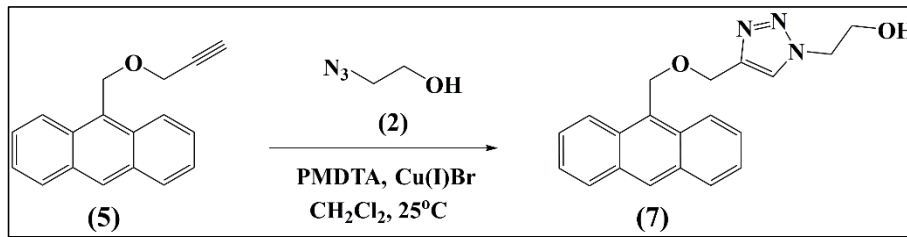
5.2.6. 2-(4-((Naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (6) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.6: 2-(4-((Naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (6) bileşiğinin sentezi.

Yuvarlak dipli 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 15 mL diklorometan içince çözünmüş 2-azido-1-etanol (2) (0,0797 g, 0,914 mmol) ve 2-(propiniloksi) naftalen (4) (0,2 g, 1.09 mmol) bileşikleri eklendi. Daha sonra elde edilen diklorometan içindeki çözelti üzerine sırasıyla N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDTA, 0,318 g, 1.834 mmol) ve Cu(I)Br (0,264 g, 1.834 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon süresince ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edildi. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF:n-hekzan (2:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (6) beyaz katı görünümündedir (0,26 g, verim: %89,5).

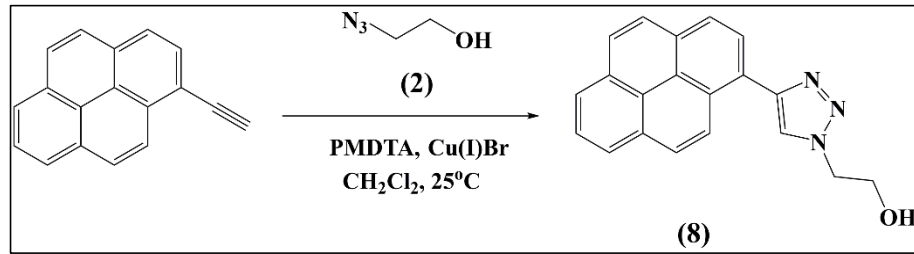
5.2.7. 2-(4-((Antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (7) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.7: 2-(4-((Antrasen-9-ilmetoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (7) bileşiğinin sentezi.

Yuvarlak dipli 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 15 mL diklorometan içince çözünmüş 2-azido-1-etanol (2) (0,0177 g, 0,203 mmol) ve 9-(propiniloksümetil)antrasen (0,060 g, 0,244 mmol) bileşikleri eklendi. Daha sonra elde edilen diklorometan içindeki çözelti üzerine sırasıyla PMDTA (0,0704 g, 0,406 mmol) ve Cu(I)Br (0,0582 g, 0,406 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon süresince ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edildi. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF:n-hekzan (2:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (7) sarı katı görünümündedir (0,044 g, verim: %53,7).

5.2.8. ((4-Pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (8) Bileşiğinin Sentezi

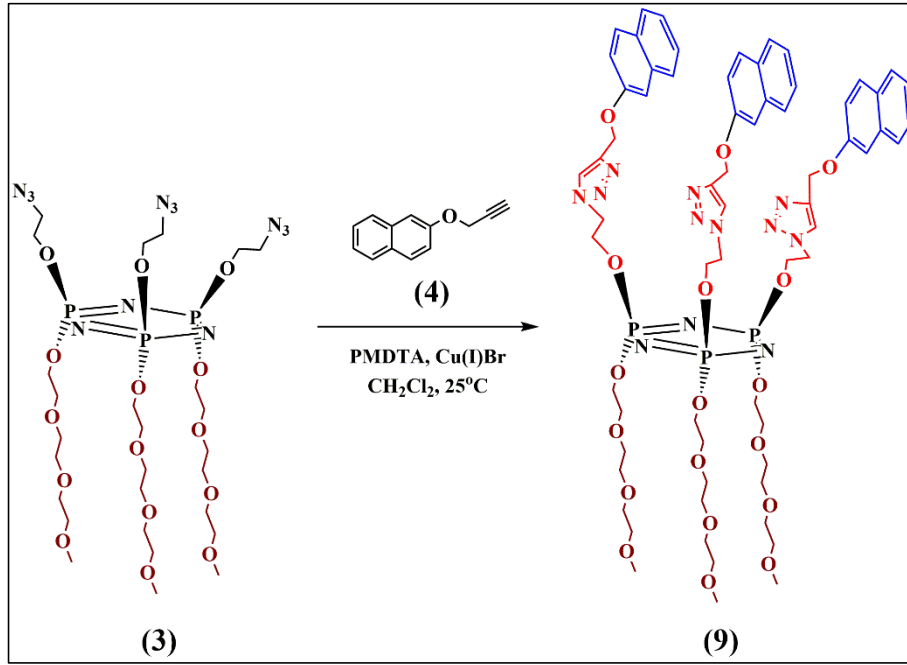


Şekil 5.8: ((4-Pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanol (8) bileşiğinin sentezi.

Yuvarlak dipli 50 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında 15 mL diklorometan içince çözünmüş 2-azido-1-etanol (2) (0,0641 g, 0,736 mmol) ve 1-etinil piren (0,200 g, 0,883 mmol) bileşikleri eklendi. Daha sonra elde edilen diklorometan içindeki çözelti üzerine sırasıyla PMDTA (0,255 g, 1,47 mmol) ve Cu(I)Br (0,212 g, 1,47 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon süresince ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edildi. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF:n-hekzan (2:1) mobil fazının ve silika jel

(70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (8) sarı katı görünümündedir (0,212 g, verim: %92,1).

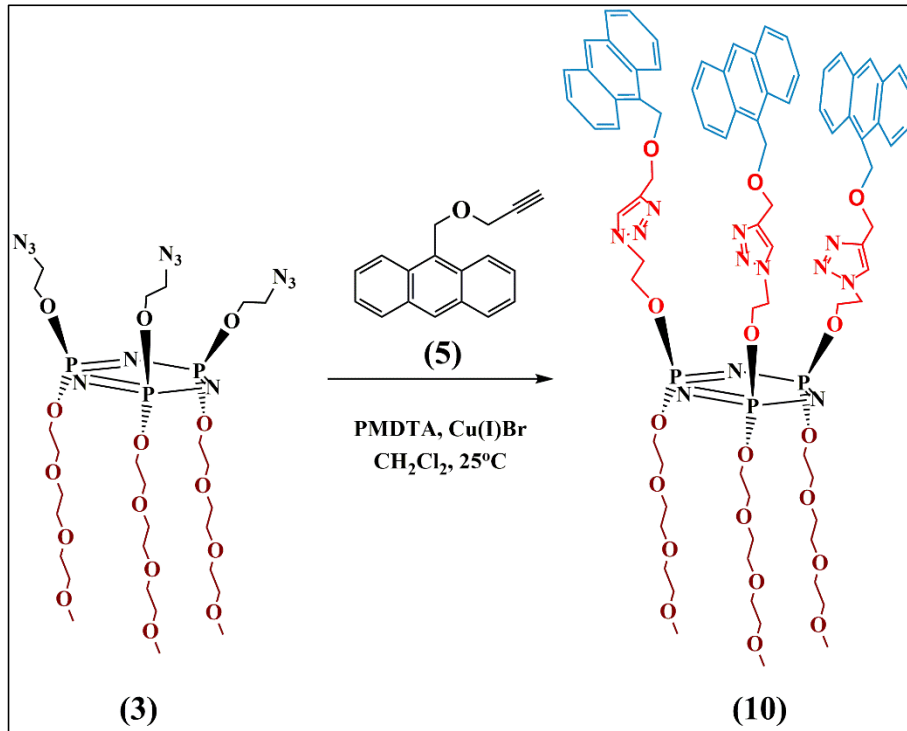
5.2.9. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (9) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.9: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((naftalen-2-iloksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (9) bileşiğinin sentezi.

Bileşik 3 (0,539 g, 0,610 mmol) argon atmosferinde 100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 30 mL diklorometan içince çözüldü ve üzerine 2-(propiniloksi) naftalen (4) (0,555 g, 3,02 mmol) bileşiği, PMDTA (0,634 g, 3,66 mmol) ve Cu(I)Br (0,525 g, 3,66 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF:n-hekzan (6:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (9) kahverengi katı görünümündedir (0,803 g, verim: %90,1).

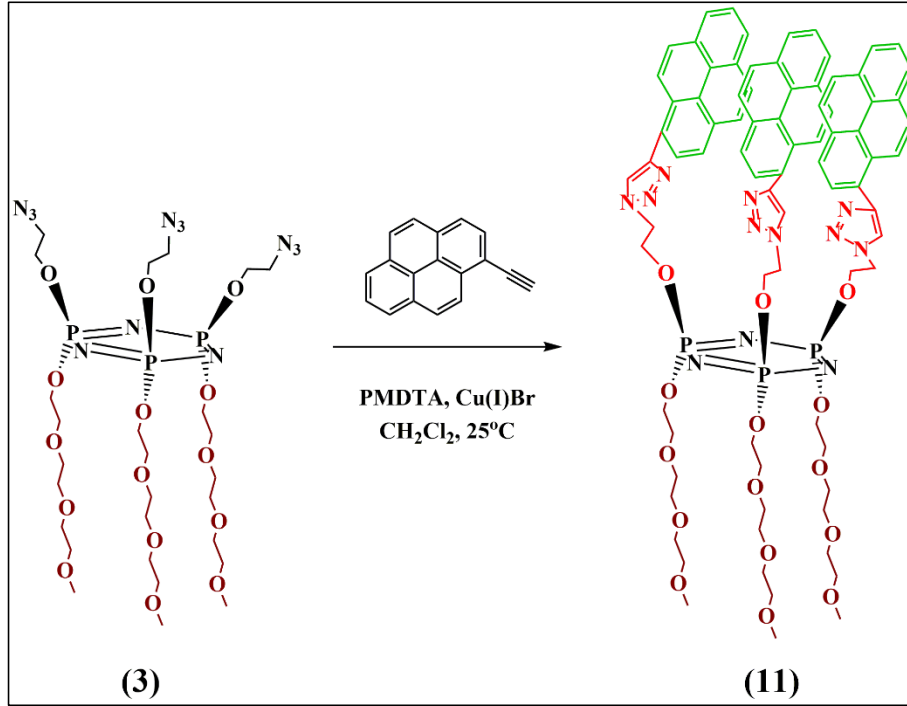
5.2.10. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-iletoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (10) Bileşığının Sentezi



Şekil 5.10: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-2-(4-((antrasen-9-iletoksi)metil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (10) bileşığının sentezi.

Bileşik 3 (0,062 g, 0,070 mmol) argon atmosferinde 100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 30 mL diklorometan içince çözündü ve üzerine 9-(propiniloksümetil) antrasen (5) (0,087 g, 0,353 mmol) bileşığı, PMDTA (0,073 g, 0,421 mmol) ve Cu(I)Br (0,061 g, 0,421 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF-n-hekzan (6:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (10) sarı katı görünümündedir (0,103 g, verim: %90,8).

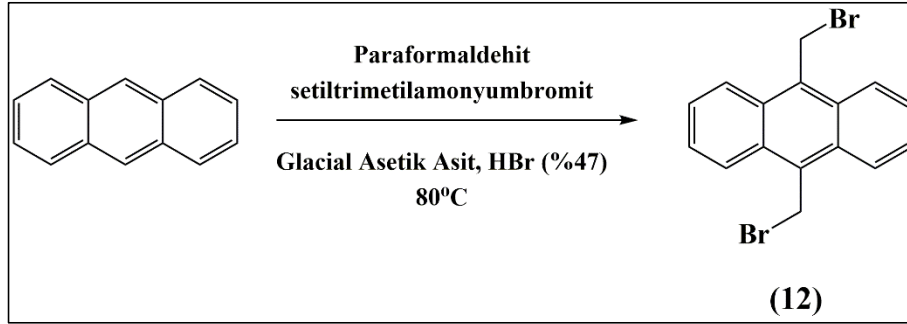
5.2.11. Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (11) Bileşiminin Sentezi (11)



Şekil 5.11: Non-geminal-cis-2,4,6-tris-(metiltriglikol)-2,4,6-tris-((4-pirenil)-1,2,3-triazol-1-il)-etanoksi siklotrifosfazatrien (11) bileşiminin sentezi.

Bileşik 3 (0,488 g, 0,552 mmol) argon atmosferinde 100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 30 mL diklorometan içince çözüldü ve üzerine 1-etinil piren (0,500 g, 2,21 mmol), PMDTA (0,574 g, 3,31 mmol) ve Cu(I)Br (0,475 g, 3,31 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı 500 mL'lik ayırma hunisine alındı ve diklorometan:su ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ayırma hunisinden organik faz alınarak Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen reaksiyon karışımı THF:n-hekzan (6:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (11) sarı katı görünümündedir (0,635 g, verim: %71,8).

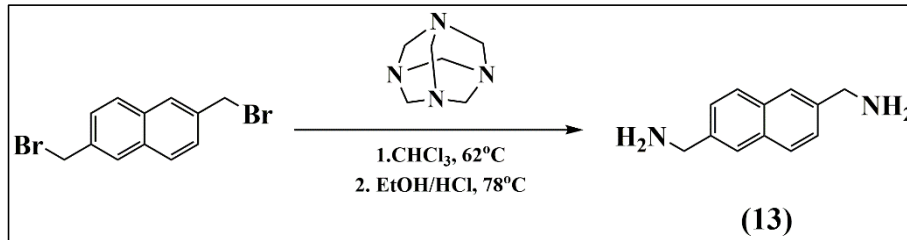
5.2.12. 9,10-Bis(bromometil) antrasen (12) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.12: 9,10-Bis(bromometil) antrasen (12) bileşiğinin sentezi.

9,10-Bis(bromometil) antrasen (12) bileşiğinin sentezi ve saflaştırılması için literatürde verilen prosedür uygulanmıştır [171]. Elde edilen ürün (12) sarı katı görünümündedir (16,42 g, verim: %80,4).

5.2.13. 2,6-Bis(aminometil) naftalen (13) Bileşiğinin Sentezi

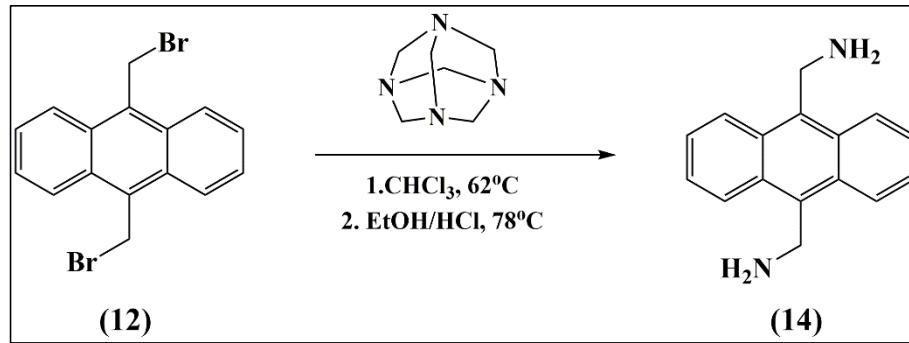


Şekil 5.13: 2,6-Bis(aminometil) naftalen (13) bileşiğinin sentezi.

2,6-Bis(bromometil) naftalen (0,20 g, 0,64 mmol) ve heksametilentetramin (0,20 g, 1,413 mmol) argon atmosferinde 100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 40 mL kloroform içerisinde çözüldü ve manyetik karıştırıcı yardımıyla kloroformun kaynama noktasında bir gece karıştırıldı. Daha sonra, oluşan beyaz çökelekler filtre kâğıdından süzüldü ve 100 mL kloroform ile yıkandı. Yıkanan beyaz çökelekler, argon atmosferi altında 50 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda alınarak etanol:HCl (8:1 v/v, 36 mL) içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla etanolün kaynama noktasında 48 saat boyunca karıştırıldı ve reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edildi. Başlangıç maddesi bitince reaksiyon karışımı 0°C'ye soğutuldu, G4 filtreden süzüldü ve 100 mL

soğuk etanol ile yıkandı. Elde edilen beyaz çökelek 24 saat hava ortamında kurumaya bırakıldı. Kurutulan beyaz katı 50 mL'lik yuvarlak dipli balon içerisine alındı ve %10'luk 20 mL Na_2CO_3 çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışma işlemi devam ederken oluşan süspansiyonun üzerine 30 mL kloroform eklendi ve 30 dakika karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen iki fazlı karışımın organik fazı 100 mL'lik ayırma hunisi yardımıyla alındı ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Kurutulan organik fazın çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve beyaz katı görünümündeki bileşik (13) elde edildi (0,084 g, verim: %70,7).

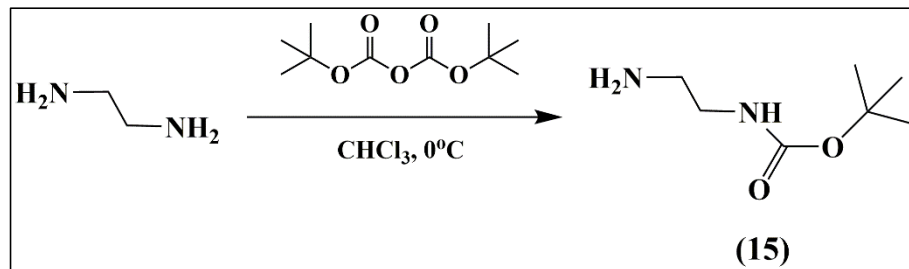
5.2.14. 9,10-Bis(aminometil) antrasen (14) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.14: 9,10-Bis(aminometil) antrasen (14) bileşiğinin sentezi.

9,10-Bis(aminometil) antrasen (14) bileşiğinin sentezi ve saflaştırılması için literatürde verilen prosedür uygulanmıştır [172]. Elde edilen ürün (14) sarı katı görünümündedir (0,293 g, verim: %90,3).

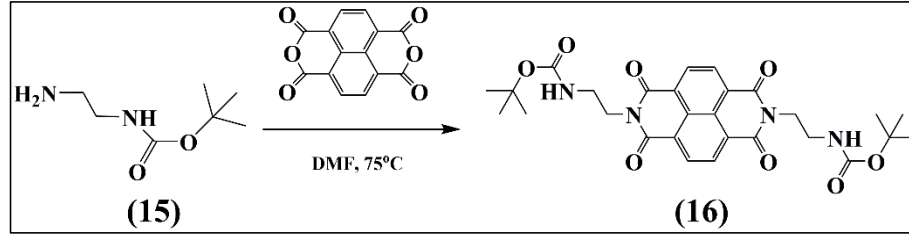
5.2.15. Tert-butil (2-aminoetil) karbamat (15) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.15: Tert-butil (2-aminoetil) karbamat (15) bileşiğinin sentezi.

Tert-butil (2-aminoetil) karbamat (**15**) bileşiğinin sentezi ve saflaştırılması için literatürde verilen prosedür uygulanmıştır [173]. Elde edilen ürün (**15**) yağimsı renksiz görünümündedir (0,30 g, verim: %40,9).

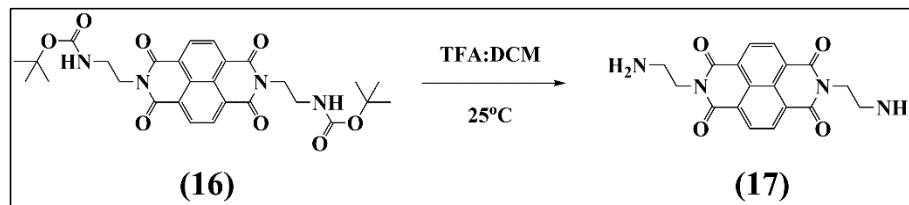
5.2.16. N,N'-Bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (**16**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.16: N,N'-Bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (**16**) bileşiğinin sentezi.

N,N'-Bis[tert-butil(2-aminoetil)karbamat]-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (**16**) bileşiğinin sentezi ve saflaştırılması için literatürde verilen prosedür uygulanmıştır [173]. Elde edilen ürün (**16**) beyaz katı görünümündedir (0,578 g, verim: %70,2).

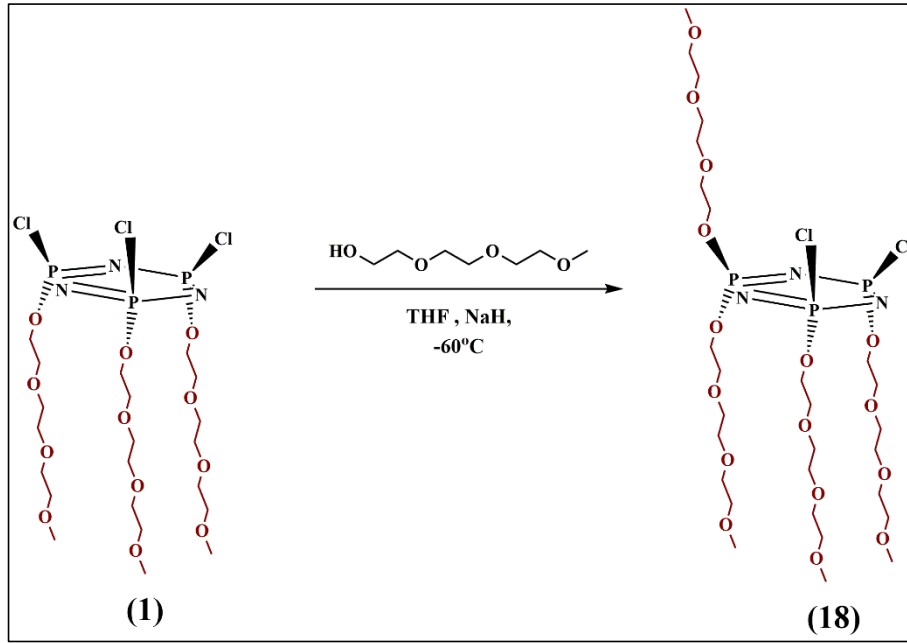
5.2.17. N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik-1,8:4,5-diimid (**17**) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.17: N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (**17**) bileşiğinin sentezi.

N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,4,5,8-naftalentetrakarboksilik 1,8:4,5-diimid (**17**) bileşiğinin sentezi ve saflaştırılması için literatürde verilen prosedür uygulanmıştır [174]. Elde edilen ürün (**17**) sarı katı görünümündedir (0,038 g, verim: %30,1).

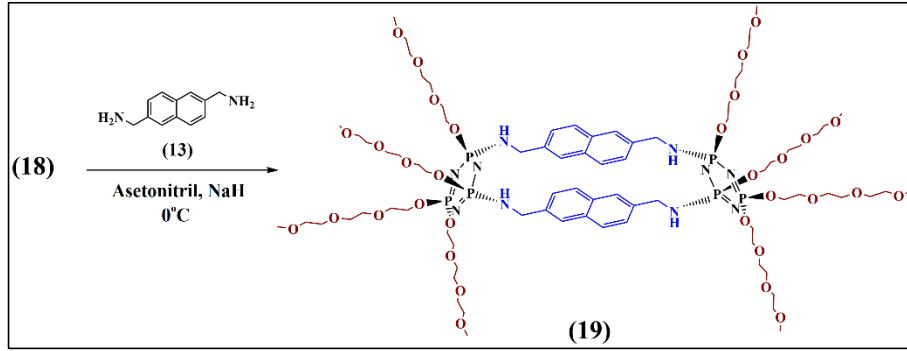
5.2.18. Non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-diklorosiklotrifosfazatrien (18) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.18: Non-geminal-cis-2,4,6,6-tetrakis-(metiltriglikol)-2,4-dikloro siklotrifosfazatrien (18) bileşiğinin sentezi.

Bileşik **1** (0,200 g, 0,2736 mmol) argon atmosferinde 100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 10 mL THF içerisinde çözüldü ve manyetik karıştırıcı yardımıyla -60°C'de (sıvı azot:aseton) karıştırıldı. Oluşan çözelti üzerine NaH (0,011 g, 0,2736 mmol, %60) eklendi ve karışmaya devam edildi. Daha sonra, oluşan süspansiyonun üzerine 10 mL THF içinde çözünmüş olan trietilen glykol monometil eter (0,045 g, 0,2736 mmol) eklendi ve reaksiyon -60°C'de 5 saat boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesi bittikten sonra, reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek oluşan tuzlarından arındırıldı. Daha sonra süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen reaksiyon karışımı THF-n-hekzan:diklorometan (4:1:1) mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. İzole edilen ürün (**18**) renksiz, yağmsı görünümündedir (0,064 g, verim: %27,3).

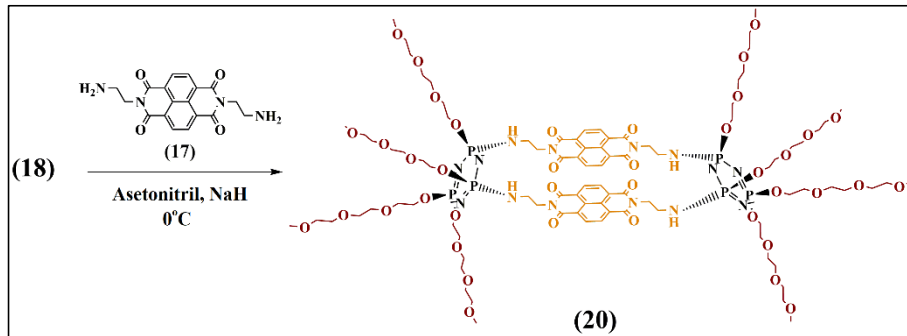
5.2.19. 19 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.19: 19 bileşiğinin sentezi.

Bileşik **18** (0,200 g, 0,233 mmol) argon atmosferinde 50 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 14 mL asetonitril içerisinde çözüldü ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de karıştırıldı. Oluşan çözelti üzerine NaH (0,056 g, 1,398 mmol, %60) eklendi ve 0°C'de karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra oluşan karışımın üzerine 8 mL asetonitril içinde süspanse edilmiş olan bileşik **13** (0,152 g, 0,816 mmol) eklendi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de 4 gün boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı metanolün mobil faz olarak kullanıldığı preparatif ince tabaka kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. Elde edilen ürün (**19**) yağmsı görünümündedir (0,008 g, verim: %3,4).

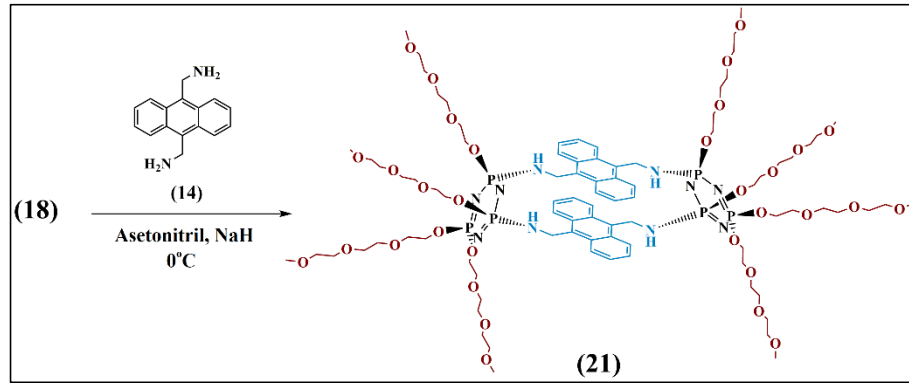
5.2.20. 20 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.20: 20 bileşiğinin sentezi.

Bileşik **18** (0,180 g, 0,209 mmol) argon atmosferinde 50 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 10 mL asetonitril içerisinde çözündü ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de karıştırıldı. Oluşan çözelti üzerine NaH (0,051 g, 1,257 mmol, %60) eklendi ve 0°C'de karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra oluşan karışımın üzerine 10 mL asetonitril içinde süspanse edilmiş olan bileşik **17** (0,261 g, 0,732 mmol) eklendi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de 4 gün boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı metanolün mobil faz olarak kullanıldığı preparatif ince tabaka kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. Elde edilen ürün (**20**) sarı yağimsı görünümündedir (0,010 g, verim: %2,1).

5.2.21. 21 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.21: **21** bileşiğinin sentezi.

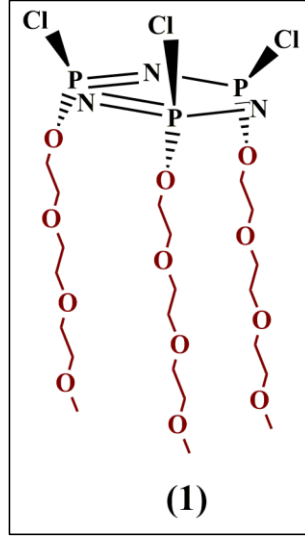
Bileşik **18** (0.200 g, 0,233 mmol) argon atmosferinde 50 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 10 mL asetonitril içerisinde çözündü ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de karıştırıldı. Oluşan çözelti üzerine NaH (0,056 g, 1,398 mmol, %60) eklendi ve 0°C'de karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra oluşan karışımın üzerine 10 mL asetonitril içinde süspanse edilmiş olan bileşik **14** (0,192 g, 0,960 mmol) eklendi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 0°C'de 4 gün boyunca ince tabaka kromatografisi ile düzenli olarak kontrol edilerek karıştırıldı. Başlangıç maddesinin bitmesi ile reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı

metanolün mobil faz olarak kullanıldığı preparatif ince tabaka kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. Elde edilen ürün (**21**) sarı yağimsı görünümündedir (0,020 g, verim: %4,2).

6. BULGULAR

6.1. Yapı Aydınlatma Çalışmaları

6.1.1. Bileşik 1'in Yapı Analizi

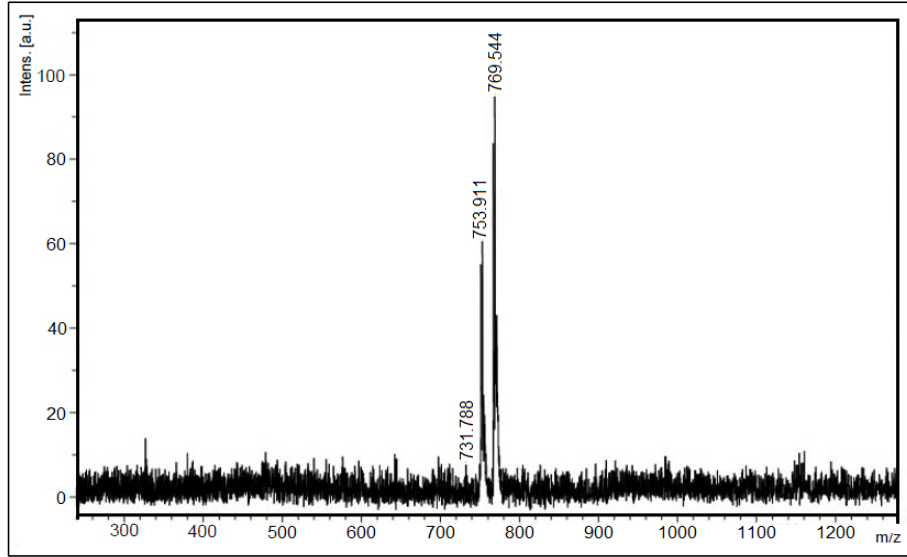


Şekil 6.1: Bileşik 1'in yapısı.

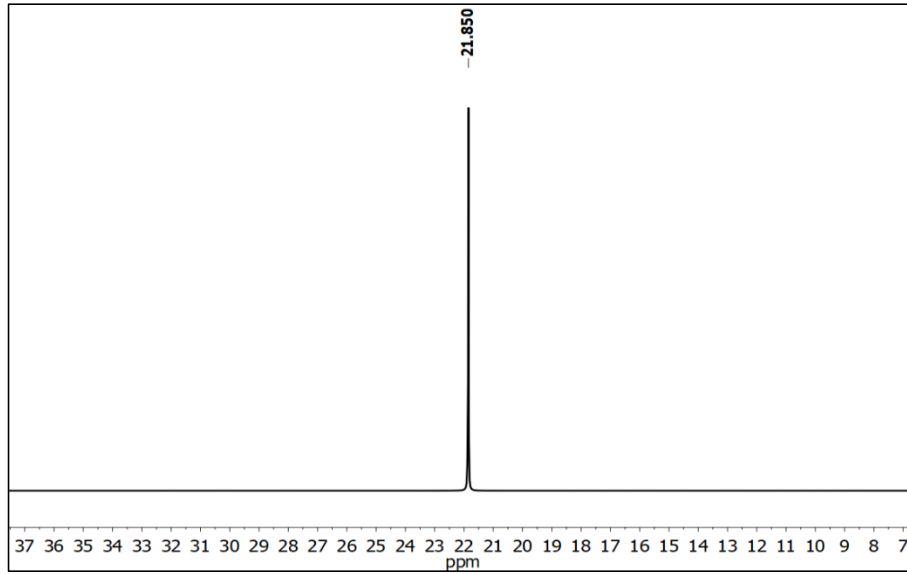
Bileşik 1'in (Şekil 6.1) kütle, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik 1'in kütle analizi, matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon-kütle spektrometresi (MALDI-MS) tekniğiyle ditranol matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.2). Elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri sırasıyla 731.788 m/z, 753.911 m/z ve 769.544 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}_3$, 730.87 g/mol).

Bileşik 1'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, 500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 21.850$ ppm'de tekli pik gözlenmekte ve yapının A_3 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.3). Bu veri, halkalı fosfazen çekirdeğindeki üç fosfor atomunun da kimyasal çevresinin aynı olup, önerilen yapı ile spektrumun uyum içinde olduğunu göstermektedir (Şekil 6.3).



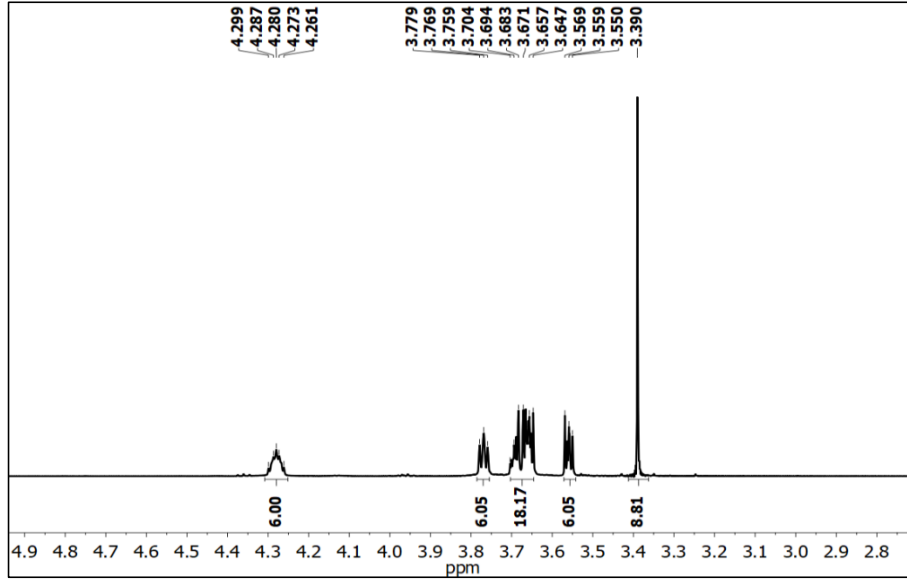
Şekil 6.2: Bileşik 1'in kütle spektrumu.



Şekil 6.3: Bileşik 1'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

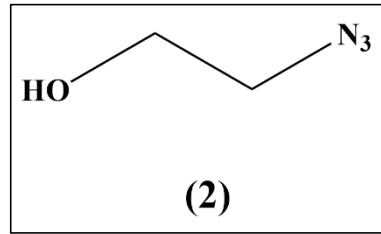
Bileşik 1'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, bileşikte bulunan metil protonları $\delta = 3.390$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenirken, metilen protonları $\delta = 4.299$ - 3.550 ppm arasında rezonansa gelmiştir (Şekil 6.4). ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4.299-4.261 (m, 6H), 3.769 (t, $J = 5.2$ Hz, 6H), 3.704-3.647 (m, 18H), 3.559 (t, $J = 4.9$ Hz, 6H), 3.390 (s, 9H).



Şekil 6.4: Bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu.

6.1.2. Bileşik 2'nin Yapı Analizi



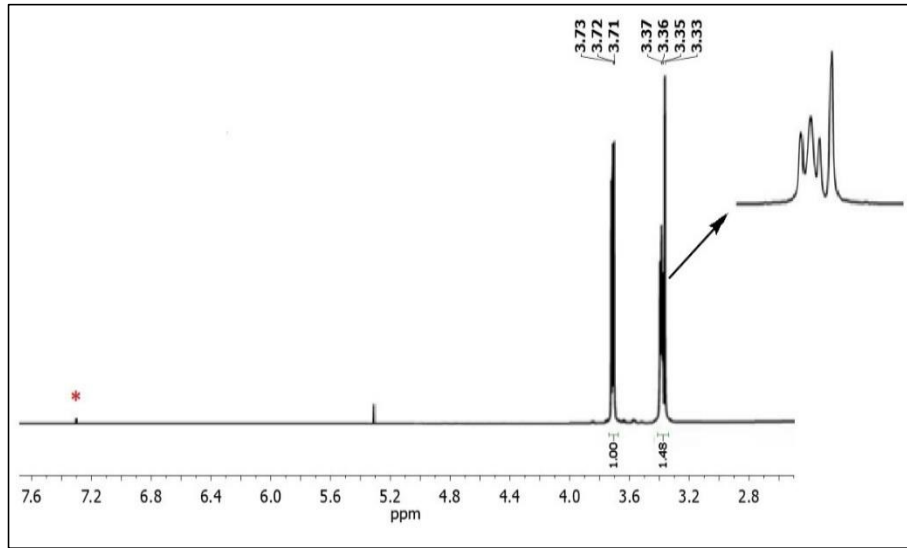
Şekil 6.5: Bileşik 2'nin yapısı.

Bileşik 2'nin (Şekil 6.5) ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

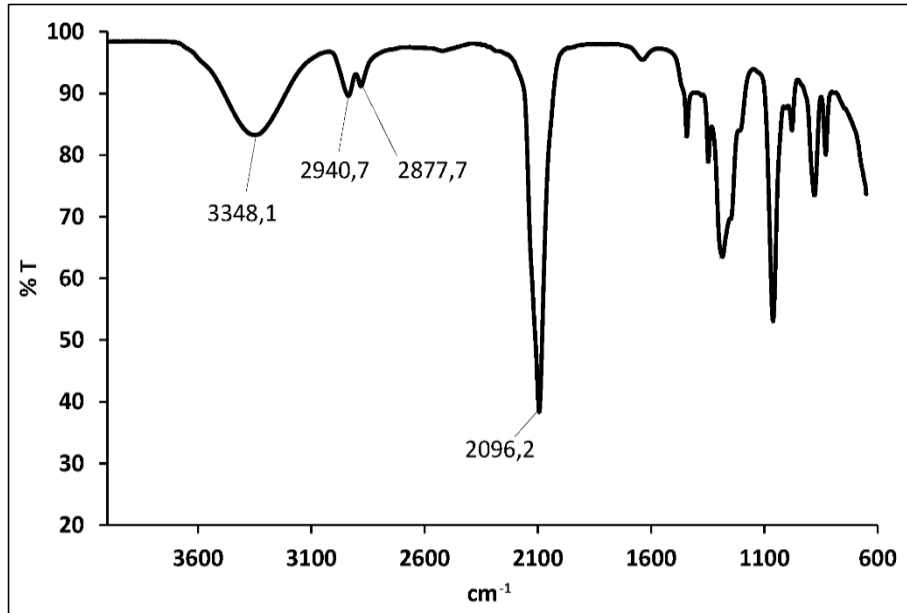
Bileşik 2'nin oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, N-CH_2 protonları $\delta = 3.36$ ppm'de komşu protonlar nedeniyle üçlü pik şeklinde, -O-CH_2 protonları $\delta = 3.72$ ppm'de çoklu pik şeklinde ve -OH protonu ise $\delta = 3.33$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Ayrıca, $\delta = 7.26$ ppm'de gözlenen tekli pik ise CDCl_3 çözücüsünün pikidir. ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.6).

Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, -OH gerilmesi 3348.1 cm^{-1} 'de, alifatik -C-H gerilmeleri 2940.7 cm^{-1} ve 2877.7 cm^{-1} 'de ve azid grubu (N=N=N)

gerilmesi ise 2096.2 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Elde edilen FT-IR verileri bileşik 2'nin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.7).

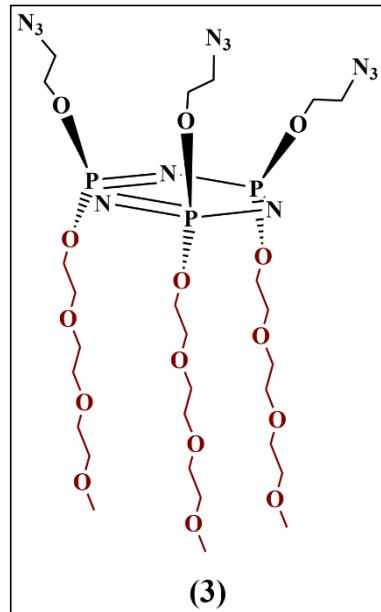


Şekil 6.6: Bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.7: Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu.

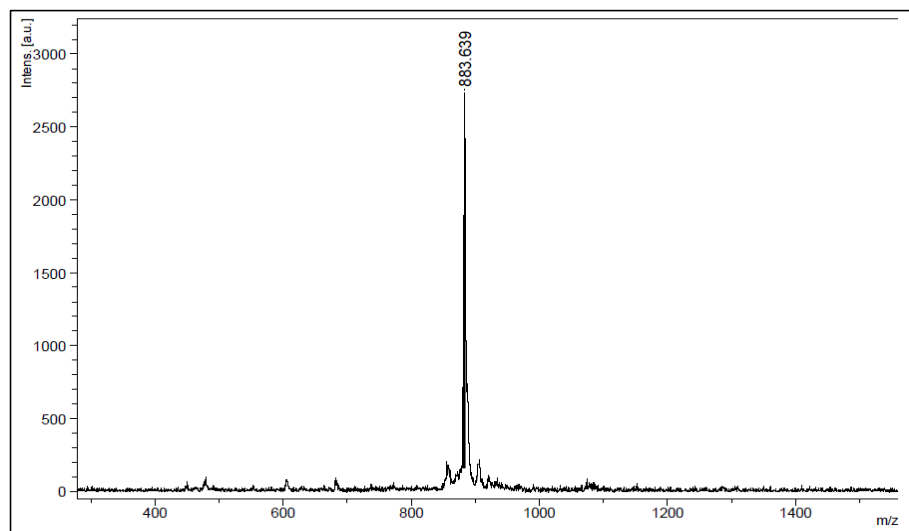
6.1.3. Bileşik 3'ün Yapı Analizi



Şekil 6.8: Bileşik 3'ün yapısı.

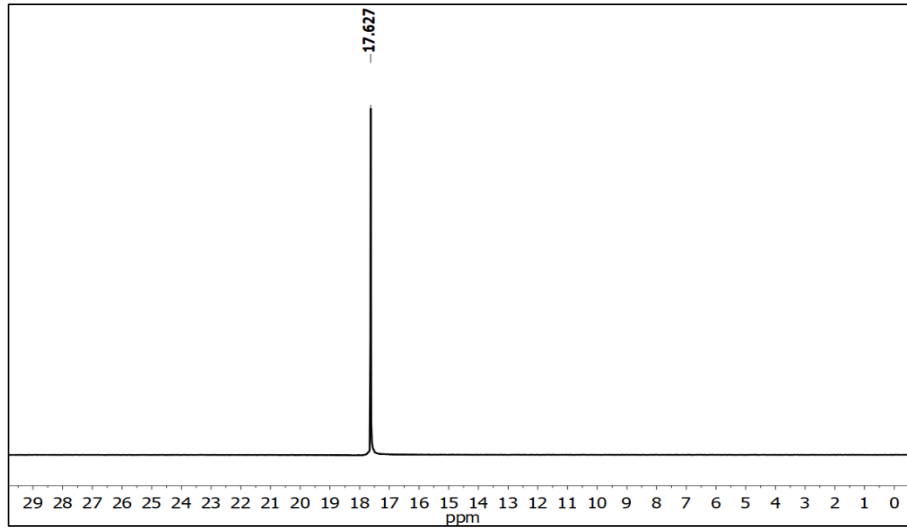
Bileşik **3**'ün yapısı (Şekil 6.8) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik 3'ün kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matrisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.9). Elde edilen kütle spektrumunda $[M+H]^+$ piki 883.639 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($C_{27}H_{57}N_{12}O_{15}P_3$, 882.74 g/mol).



Şekil 6.9: Bileşik 3'ün kütle spektrumu.

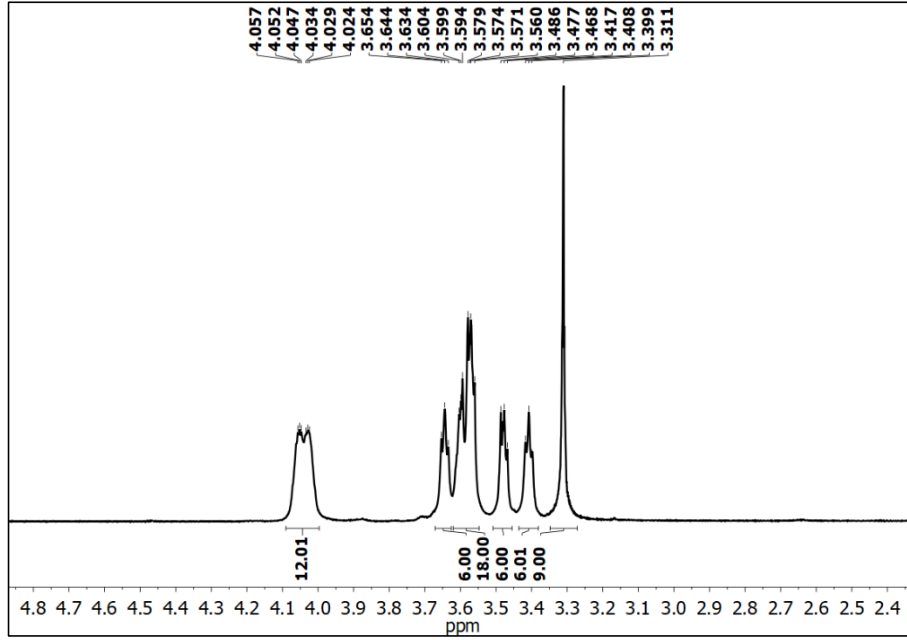
Bileşik 3'ün oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 17.627$ ppm'de tekli pik gözlenmekte ve yapının A_3 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.10). Bileşik 1'in ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 21.850$ ppm'de gözlenen tekli pik (Şekil 6.3), bileşik 3'ün ^{31}P NMR spektrumunda gözlenmemektedir (Şekil 6.10). Bu veri, bileşik 3'ün yapısındaki üç fosfor atomunun da kimyasal çevresinin aynı olduğunu yani bileşik 1'in yapıdaki üç klor grubunun da tamamen sübstitüsyona uğrayarak bileşik 3'ün elde edildiğini göstermektedir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.10: Bileşik 3'ün $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

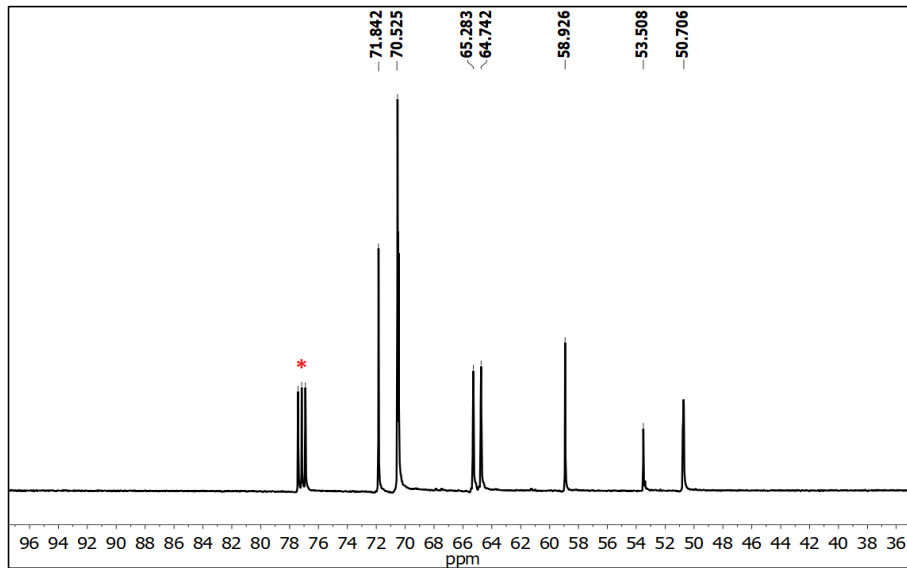
Bileşik 3'ün oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 3.311$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, metilen protonları $\delta = 4.057$ - 3.399 ppm arasında gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılımlar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.11).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4.057-4.024 (m, 12H), 3.644 (t, $J=4.8$ Hz, 6H), 3.604-3.560 (m, 18H), 3.477 (t, $J= 4.6$ Hz, 6H), 3.408 (t, $J= 4.5$ Hz, 6H), 3.311 (s, 9H).



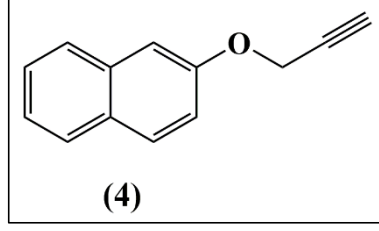
Şekil 6.11: Bileşik 3'ün ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 3'ün oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, N-CH_2 karbonları $\delta = 50.706$ ppm'de, bileşikteki diğer metilen grubu karbonları ise $\delta = 71.842$ - 53.508 ppm arasında tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. $\delta = 77.500$ ppm'de gözlenen üçlü pik ise CDCl_3 çözücüsüne ait olan piktir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu.

6.1.4. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

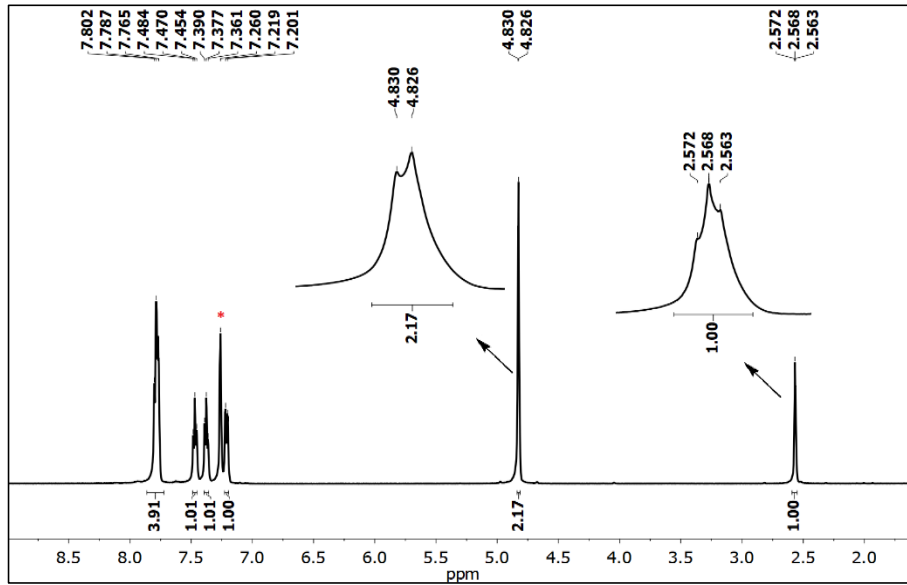


Şekil 6.13: Bileşik 4'ün yapısı.

Bileşik 4'ün (Şekil 6.13) ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

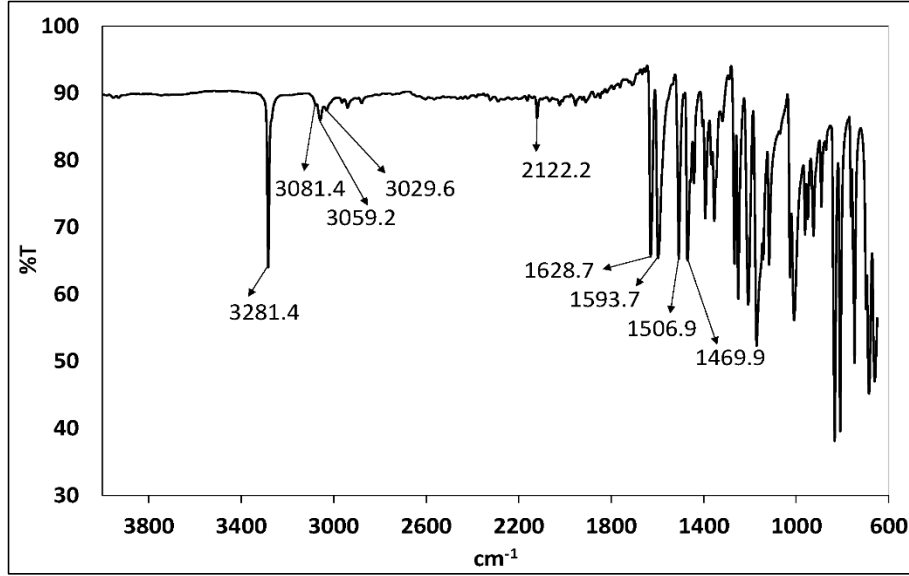
Bileşik 4'ün oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ protonu $\delta = 2.568$ ppm'de komşu protonlar nedeniyle üçlü pik şeklinde, $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 4.828$ ppm'de ikili pik şeklinde rezonansa gelmiştir. $\delta = 7.818$ - 7.217 ppm arasında ise aromatik protonlar gözlenmiştir. $\delta = 7.260$ ppm'de gözlenen pik CDCl_3 çözücüsüne aittir (Şekil 6.14). ^1H NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.802-7.201 (m, 7H), 4.828 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 2.568 (t, $J = 2.3$, 1H)



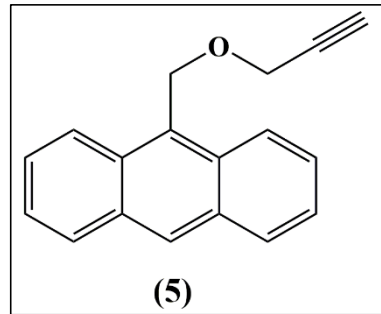
Şekil 6.14: Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 4'ün katı halde alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde, asetilenik C-H gerilmeleri $\nu = 3281.4 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alkinil grubu ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) gerilmeleri $\nu = 2122.2 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca, aromatik C-H gerilmeleri $\nu = 3081.4\text{-}3029.6 \text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik C=C gerilmeleri ise $1628.7\text{-}1469.9 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.15).



Şekil 6.15: Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu.

6.1.5. Bileşik 5'in Yapı Analizi



Şekil 6.16: Bileşik 5'in yapısı.

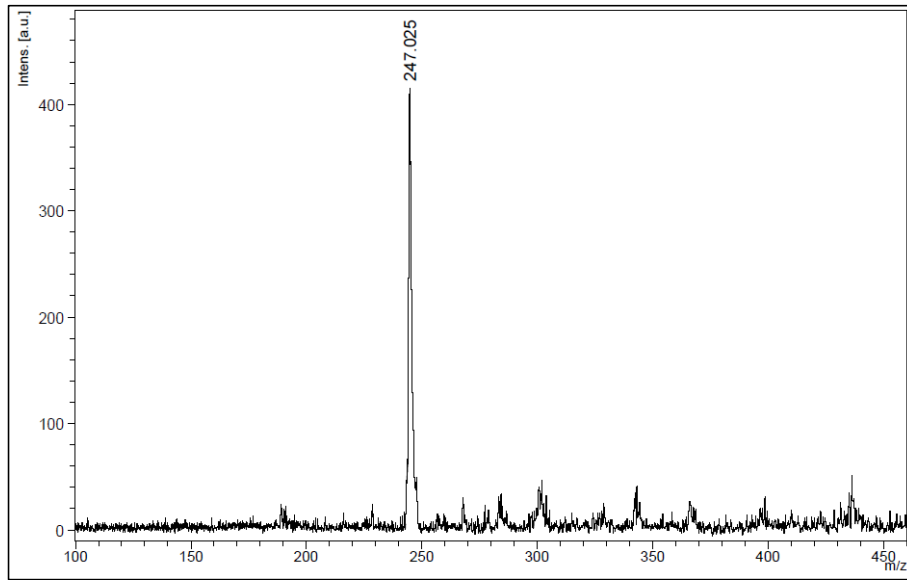
Bileşik 5'in (Şekil 6.16) kütle ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik 5'in kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.17). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 247.025

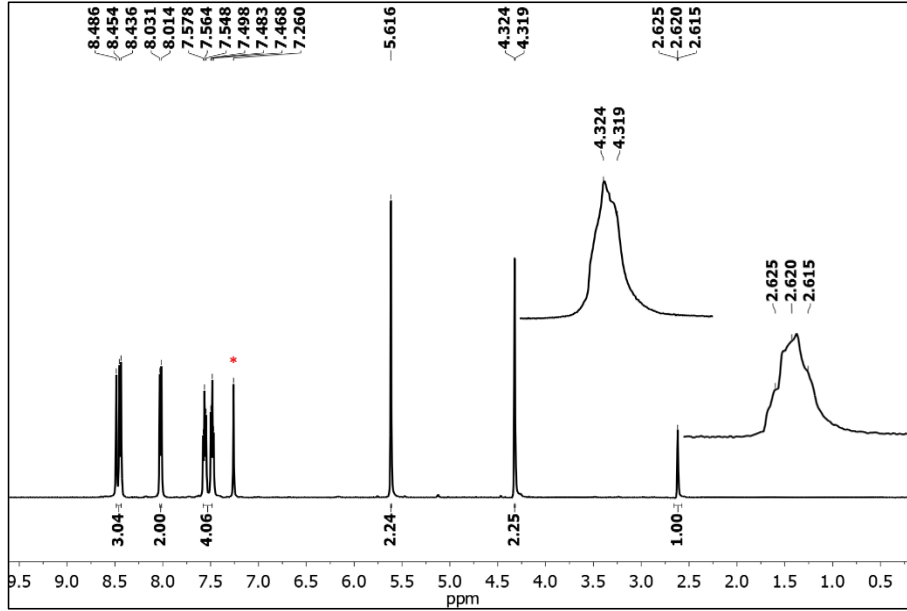
m/z’de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($C_{18}H_{14}O$, 246.310 g/mol).

Bileşik 5’in oda sıcaklığında $CDCl_3$ çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $C\equiv CH$ protonu $\delta = 2.620$ ppm’de komşu protonlar nedeniyle üçlü pik, $H_2C-C\equiv C$ protonları $\delta = 4.322$ ppm’de ikili pik, diğer $-CH_2$ protonları ise $\delta = 5.616$ ppm’de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Ayrıca, $\delta = 8.486-7.468$ ppm arasında rezonansa gelen pikler aromatik protonlara ve $\delta = 7.260$ ppm’de gözlenen pik $CDCl_3$ çözücüsüne aittir. ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalara yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.18).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 8.486-8.436 (m, 3H), 8.022 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.578-7.468 (m, 4H), 5.616 (s, 2H), 4.322 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 2.620 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H).

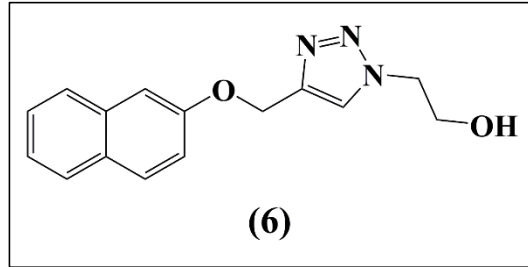


Şekil 6.17: Bileşik 5’in kütle spektrumu.



Şekil 6.18: Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu.

6.1.6. Bileşik 6'nin Yapı Analizi



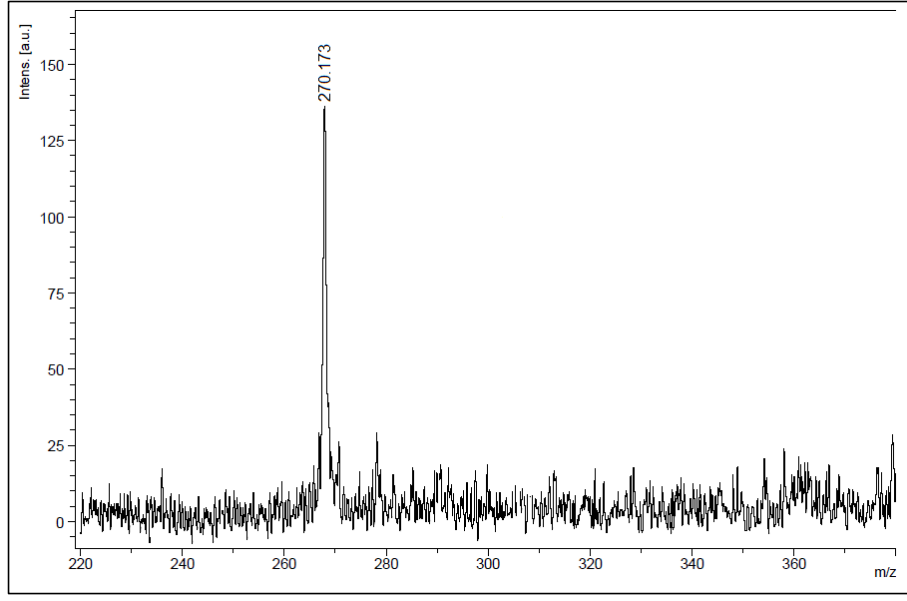
Şekil 6.19: Bileşik 6'nın yapısı.

Bileşik 6'nın yapısı (Şekil 6.19) kütle, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

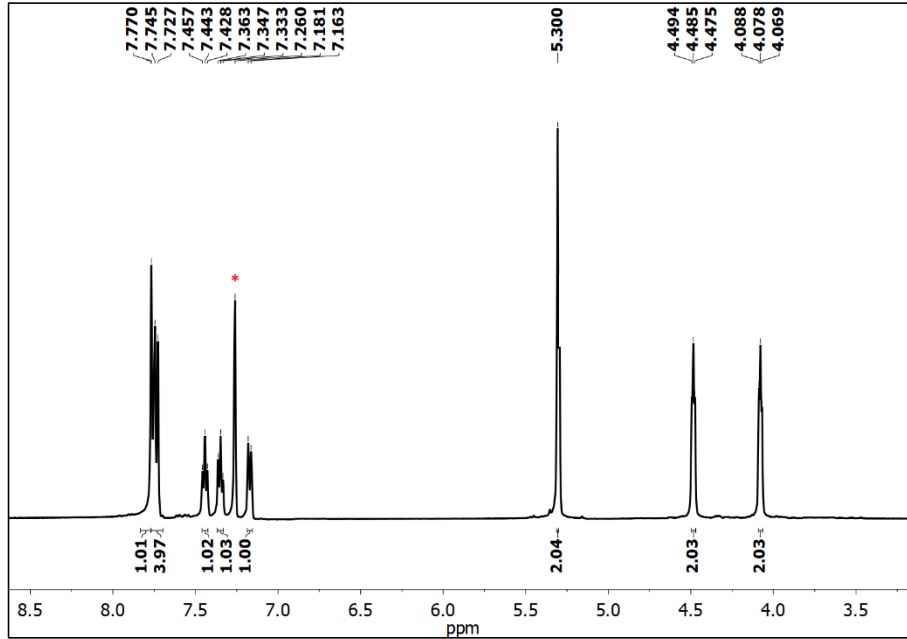
Bileşik 6'nın kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.20). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 270.173 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, 269.300 g/mol).

Bileşik 6'nın oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ ve $\text{N}-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 4.078$ ppm ve 4.485 ppm'de komşu protonlar nedeniyle üçlü pikler, $-\text{O}-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 5.300$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenmiştir. Aromatik protonlar $\delta = 7.767$ -7.163 ppm arasında, triazol halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonu ise $\delta = 7.770$ ppm'de tekli pik olarak

rezonansa gelmiştir. $\delta = 7.260$ ppm'deki pik CDCl_3 çözücüsüne aittir. ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.21). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 298 K, δ (ppm); 7.770 (s, 1H), 7.745 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.443 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.347 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.172 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.300 (s, 2H), 4.485 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 4.078 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H).

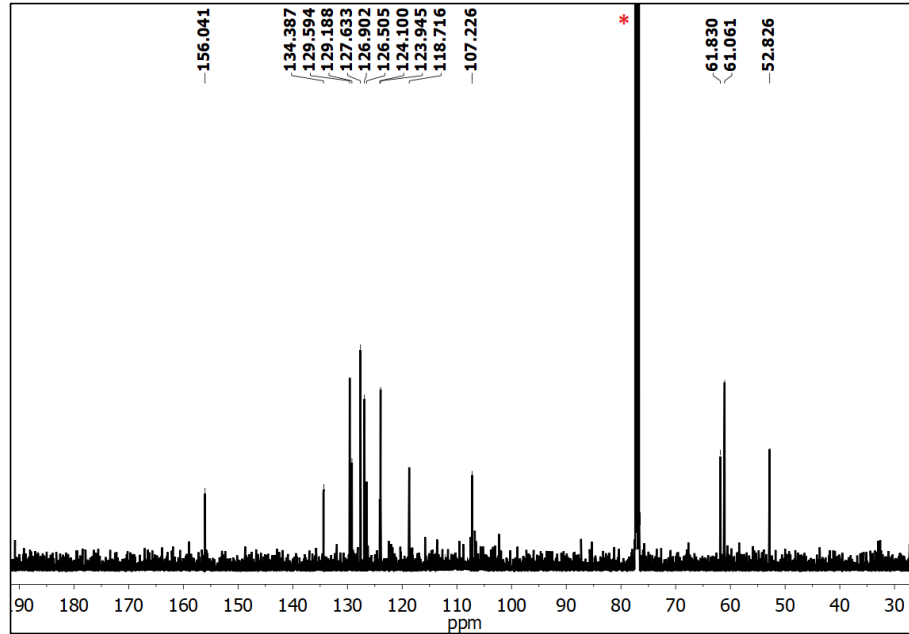


Şekil 6.20: Bileşik 6'nın kütle spektrumu.

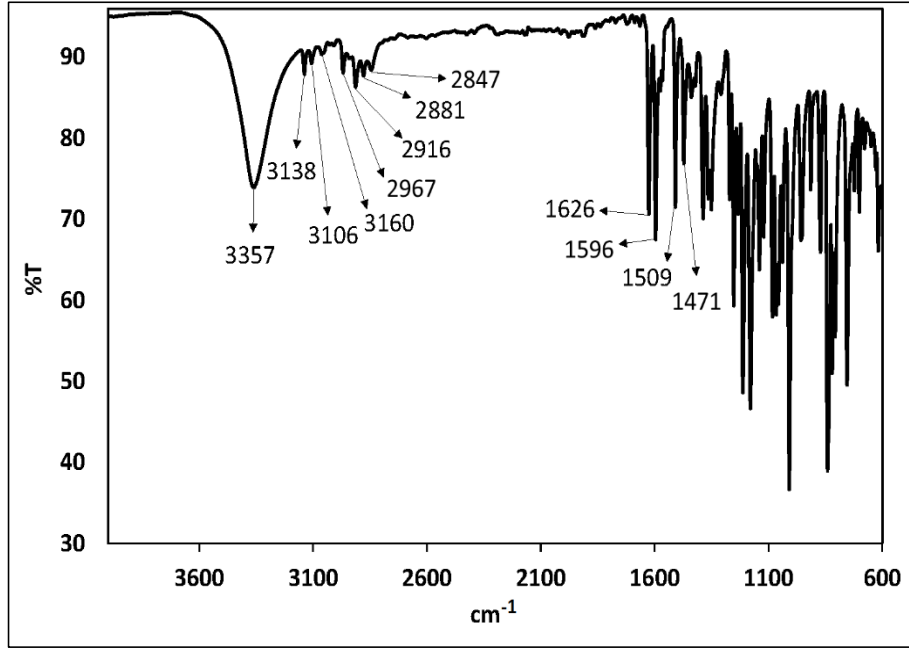


Şekil 6.21: Bileşik 6'nın ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **6**'nın oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ve $\text{H}_2\underline{\text{C}}-\text{OH}$ karbonları sırasıyla $\delta = 52.826$ ppm ve $\delta = 61.061$ ppm'de, $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ karbonu ise $\delta = 61.830$ ppm rezonansa gelmiştir. Triazol halkasında bulunan karbon atomları ile aromatik karbon atomları $\delta = 156.041-107.226$ ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca, $\delta = 77.500$ ppm'deki üçlü pik ise CDCl_3 çözücüsüne ait olan piktir. ^{13}C NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.22). Bileşik **6**'nın katı halde alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde, $-\text{OH}$ gerilmesi 3357 cm^{-1} 'de, aromatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri $\nu = 3138-3160\text{ cm}^{-1}$ arasında, alifatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri $2967-2847\text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmeleri, $1628.7-1469.9\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiş ve spektrumun yapıyı desteklediği gözlenmiştir (Şekil 6.23). Şekil 6.23'de gösterildiği üzere bileşik **2** ve bileşik **4**'ün FT-IR spektrumlarında gözlenen azid grubu ($\text{N}=\text{N}=\text{N}$) gerilmesi (Şekil 6.7, 2096.2 cm^{-1}) ve asetilenik $\text{C}-\text{H}$ gerilmesi (Şekil 6.15, $\nu = 3281.4\text{ cm}^{-1}$), bileşik **6**'nın FT-IR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu veri, bileşik **2** ve bileşik **4**'ün klik reaksiyonu sonucu bileşik **6** oluşumunun önemli bir göstergesidir (Şekil 6.23).

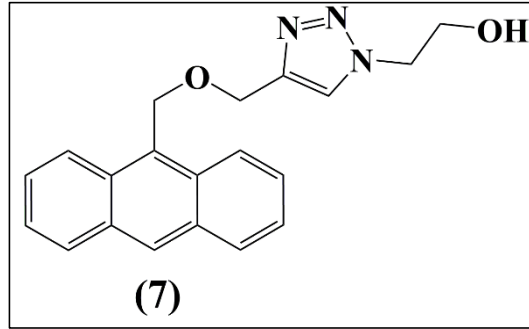


Şekil 6.22: Bileşik **6**'nın ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 6.23: Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.

6.1.7. Bileşik 7'nin Yapı Analizi



Şekil 6.24: Bileşik 7'nin yapısı.

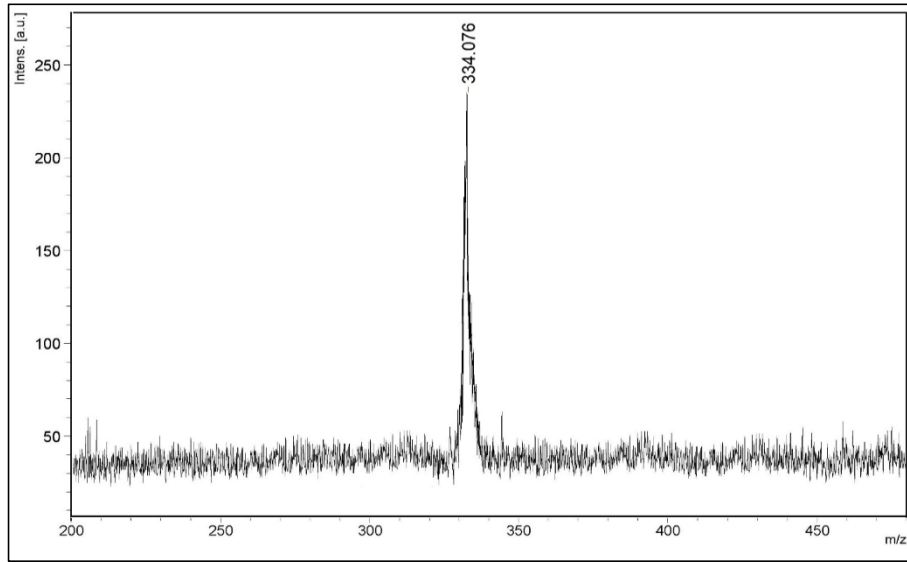
Bileşik 7'nin yapısı (Şekil 6.24) kütle, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik 7'nin kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.25). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 334.076 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, 333.390 g/mol).

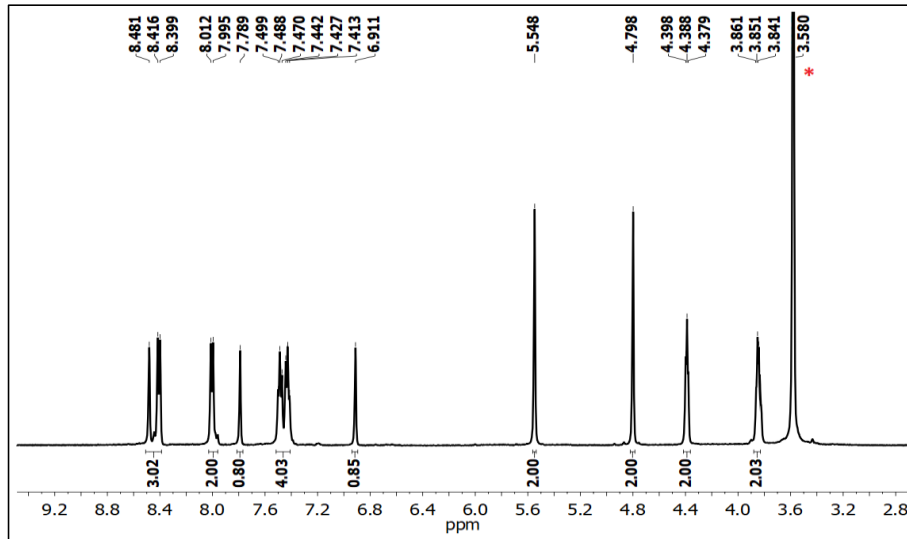
Bileşik 7'nin oda sıcaklığında THF- d_8 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\text{H}_2\text{C-OH}$ ve $-\text{N-CH}_2$ protonları $\delta = 3.851$ ppm ve $\delta = 4.388$ ppm'de komşusu olan protonlar nedeniyle üçlü pikler, $\text{H}_2\text{C-O-CH}_2$ protonları $\delta = 4.798$

ppm ve $\delta = 5.548$ ppm'de tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. -OH protonu $\delta = 6.911$ ppm'de ve triazol halkasında bulunan -CH protonu $\delta = 7.789$ ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. Ayrıca, $\delta = 8.481$ - 7.413 ppm aromatik protonlar ve $\delta = 3.580$ ppm'de THF-d₈ çözücüsünün piki rezonansa gelmiştir. ¹H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalara önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.26).

¹H NMR (500 MHz, THF-d₈), 298 K, δ (ppm); 8.481-8.399 (m, 3H), 8.003 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.789 (s, 1H), 7.499-7.413 (m, 4H), 6.911 (s, 1H), 5.548 (s, 2H), 4.798 (s, 2H), 4.388 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 3.851 (t, J = 4.9 Hz, 2H).

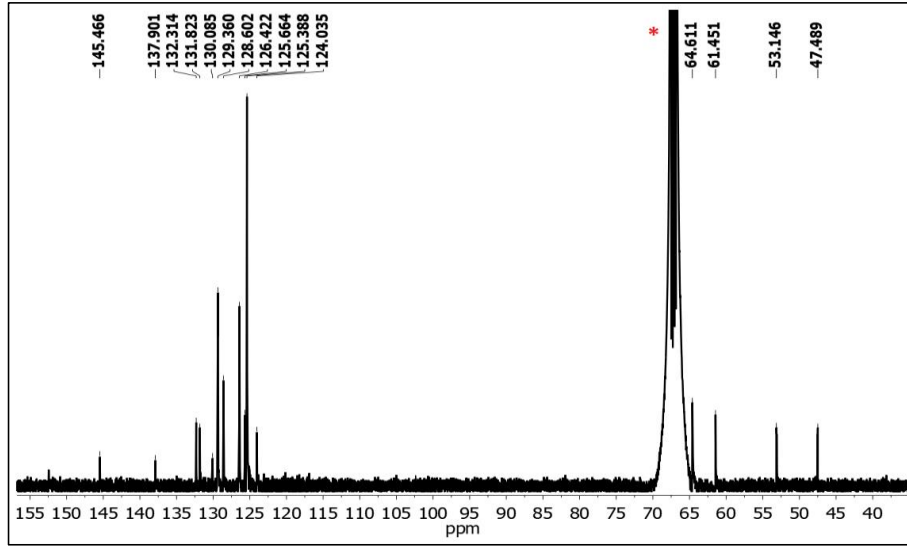


Şekil 6.25: Bileşik 7'nin kütle spektrumu.



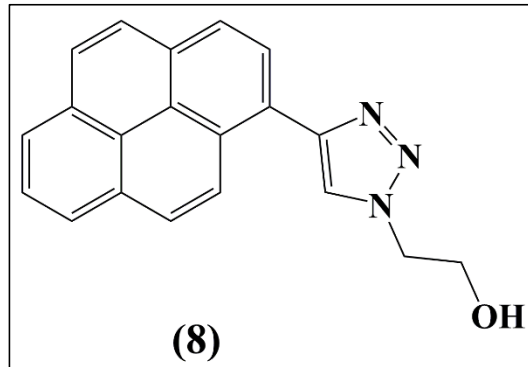
Şekil 6.26: Bileşik 7'nin ¹H NMR spektrumu.

Bileşik 7'nin oda sıcaklığında THF-d₈ çözücüsüne alınan ¹³C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, -N-CH₂ ve H₂C-OH karbonları sırasıyla δ= 47.489 ppm ve δ= 53.146 ppm'de, ²H₂C-O-CH₂ karbonları ise δ= 61.451 ppm ve δ= 64.611'de tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Ayrıca, triazol halkasında bulunan karbon atomları ile aromatik karbon atomları δ= 145.466-124.035 ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. δ= 67.570 ppm'de gözlenen beşli pik ise THF-d₈ çözücüsüne ait olan piktir. ¹³C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.27).



Şekil 6.27: Bileşik 7'nin ¹³C NMR spektrumu.

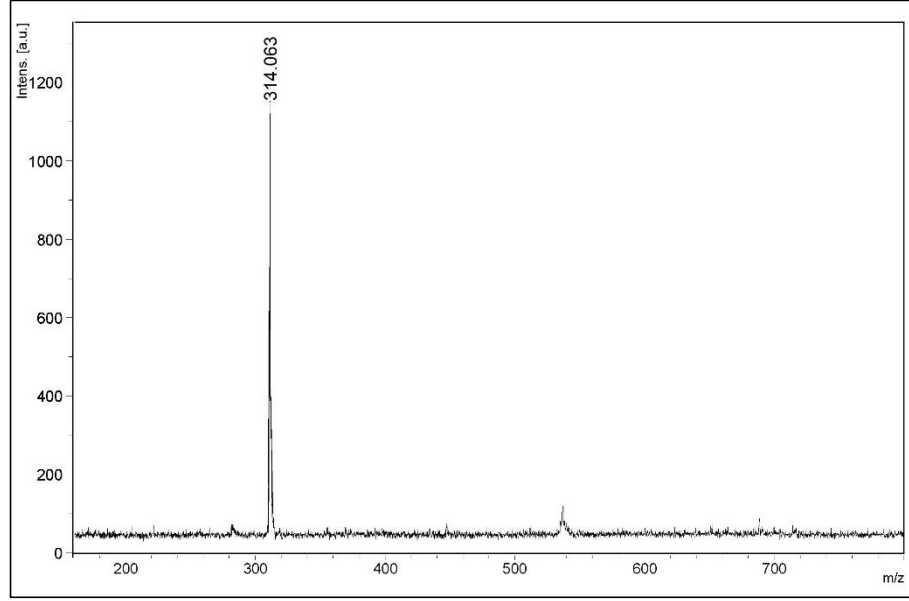
6.1.8. Bileşik 8'in Yapı Analizi



Şekil 6.28: Bileşik 8'in yapısı.

Bileşik **8**'in yapısı (Şekil 6.28) kütle, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik **8**'in kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matrisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.29). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 314.063 m/z 'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$, 313.360 g/mol).



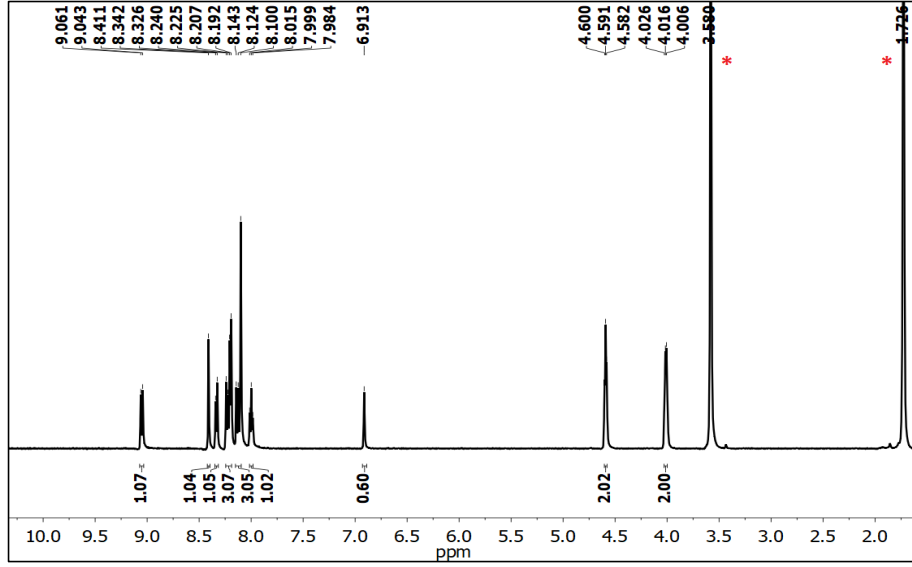
Şekil 6.29: Bileşik **8**'in kütle spektrumu.

Bileşik **8**'in oda sıcaklığında THF- d_8 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\text{H}_2\text{C-OH}$ ve $-\text{N-CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 4.016$ ppm ve $\delta = 4.591$ ppm'de komşusu olan protonlar nedeniyle üçlü pikler, $-\text{OH}$ protonu ise $\delta = 6.913$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Aromatik protonlar $\delta = 9.061$ - 7.984 ppm arasında rezonansa gelirken, triazol halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonu ise $\delta = 8.411$ ppm'de tekli pik olarak gözlenmiştir. Ayrıca, $\delta = 3.580$ ve 1.726 ppm'deki pikler THF- d_8 çözücüsüne aittir. ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.30).

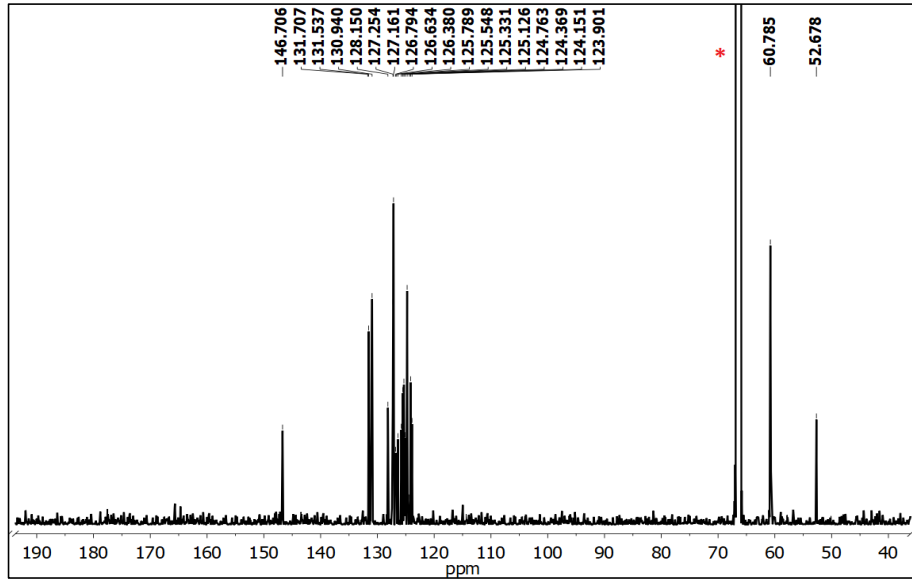
^1H NMR (500 MHz, THF- d_8), 298 K, δ (ppm); 9.052 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 8.411 (s, 1H), 8.334 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.240-8.192 (m, 3H), 8.143-8.100 (m, 3H), 7.999 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.913 (s, 1H), 4.591 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 4.016 (t, $J = 4.9$ Hz, 2H).

Bileşik **8**'in oda sıcaklığında THF- d_8 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{N-CH}_2$ ve $\text{H}_2\text{C-OH}$ karbonları sırasıyla $\delta = 52.678$ ppm ve

$\delta = 60.785$ ppm'de tekli pikler şeklinde rezonansa gelirken, triazol halkasının ve aromatik karbon atomları ise $\delta = 146.706$ - 123.901 ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 67.570$ ppm'deki beşli pik ise THF- d_8 çözücüsüne aittir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.31).

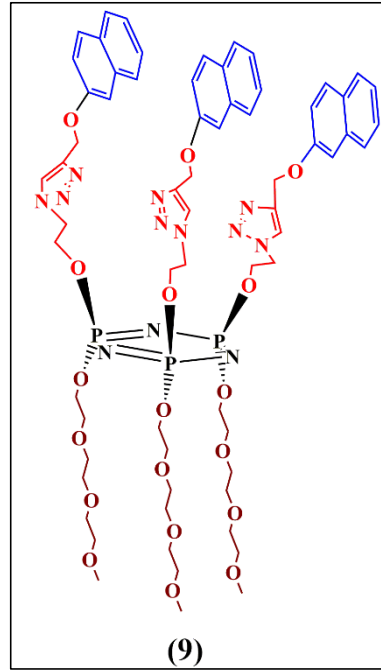


Şekil 6.30: Bileşik **8**'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.31: Bileşik **8**'in ^{13}C NMR spektrumu.

6.1.9. Bileşik 9'un Yapı Analizi



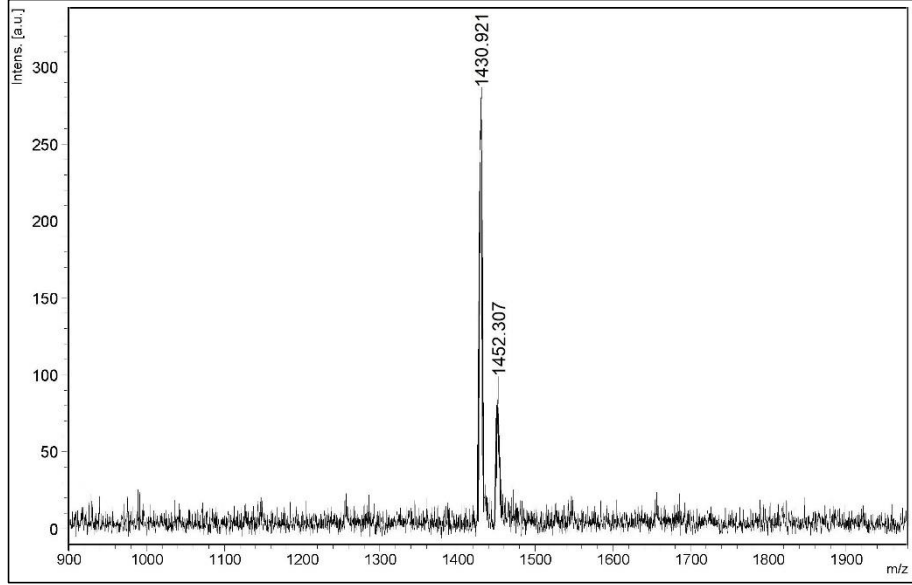
Şekil 6.32: Bileşik 9'un yapısı.

Bileşik 9'un yapısı (Şekil 6.32) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

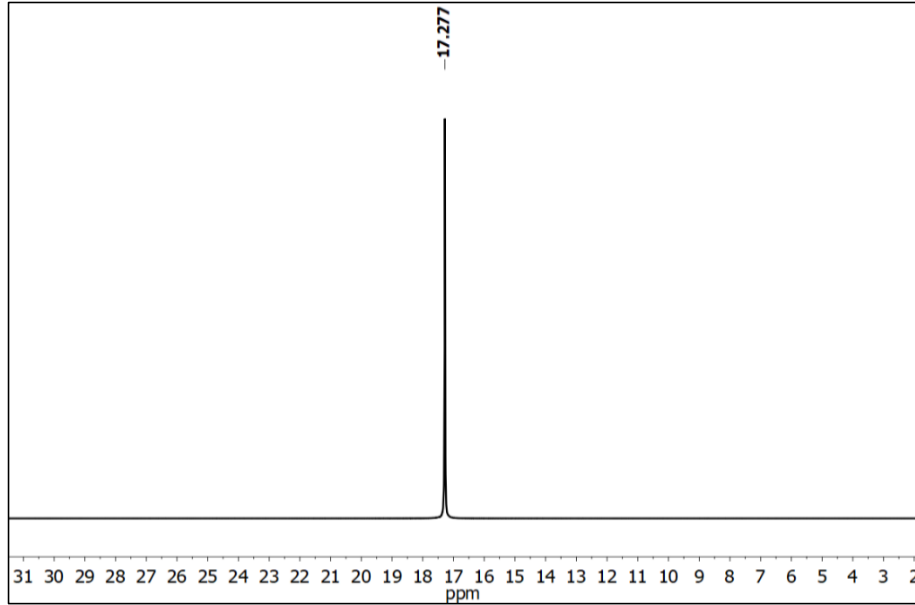
Bileşik 9'un kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.33). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikleri sırasıyla 1430.921 m/z ve 1452.307 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{66}\text{H}_{87}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{P}_3$, 1429.410 g/mol).

Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 17.277$ ppm'de tekli pik gözlenmekte ve yapının A_3 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.34). Bileşik 9'un yapısında bulunan fosfor atomlarının A_3 spin sisteminde rezonansa gelmesi bu bileşikteki üç fosfor atomunun da kimyasal çevresinin tamamen aynı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bileşik 3'ün ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 17.627$ ppm'de gözlenen tekli pik (Şekil 6.10), bileşik 9'un ^{31}P NMR spektrumunda gözlenmemektedir (Şekil 6.34). Bu sonuç, bileşik 3 ile bileşik 9'un yapısındaki fosfor atomlarının kimyasal çevrelerinin birbirinden farklı olduğunu ve bileşik 9'un elde

edildiğinin göstergesidir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.33: Bileşik 9'un kütle spektrumu.

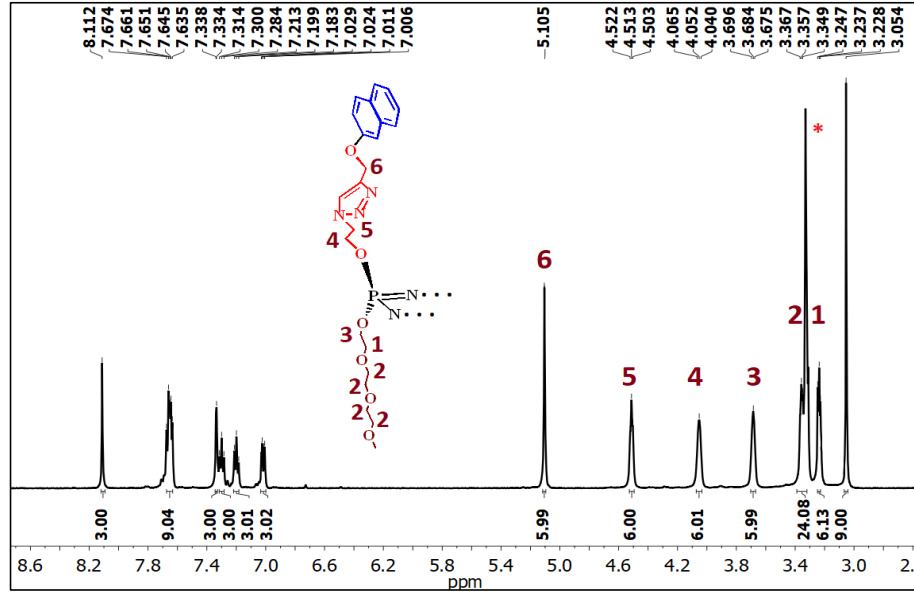


Şekil 6.34: Bileşik 9'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

Bileşik 9'un oda sıcaklığında DMSO- d_6 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 3.054$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenmiştir. 1 ve 2 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 3.238$ ppm ve $\delta = 3.357$ ppm'de çoklu pik, 3, 4 ve 5 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 3.357$ ppm, $\delta =$

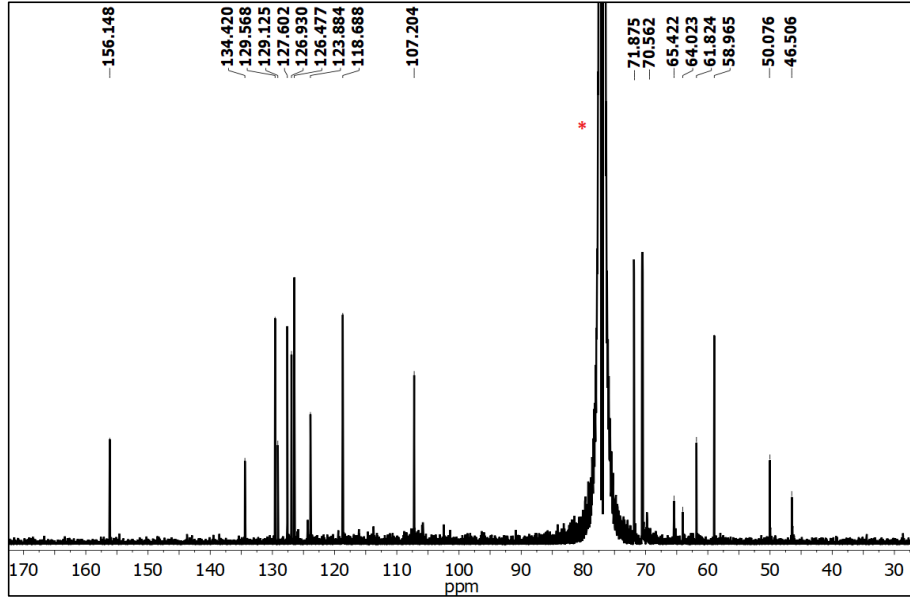
3.357' de ve $\delta = 4.513$ ppm' de üçlü pik, 6 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 5.105$ ppm' de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Aromatik protonlar $\delta = 7.674$ - 7.006 ppm arasında gözlenirken, $\delta = 8.112$ ppm' deki tekli pik triazol halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonuna aittir. DMSO- d_6 çözücüsünün piki ise $\delta = 3.330$ ppm' de rezonansa gelmiştir. ^1H NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılımlar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.35).

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6), 298 K, δ (ppm); 8.112 (s, 3H), 7.651 (dd, $J = 8.1, 4.8$ Hz, 9H), 7.336 (d, $J = 2.0$ Hz, 3H), 7.300 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 7.119 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 7.022 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 3H), 5.105 (s, 6H), 4.513 (t, $J = 4.7$ Hz, 6H), 4.052 (t, $J = 4.7$ Hz, 6H), 3.684 (t, $J = 5.3$ Hz, 6H), 3.367-3.349 (m, 24H), 3.247-3.228 (m, 6H), 3.054 (s, 9H).



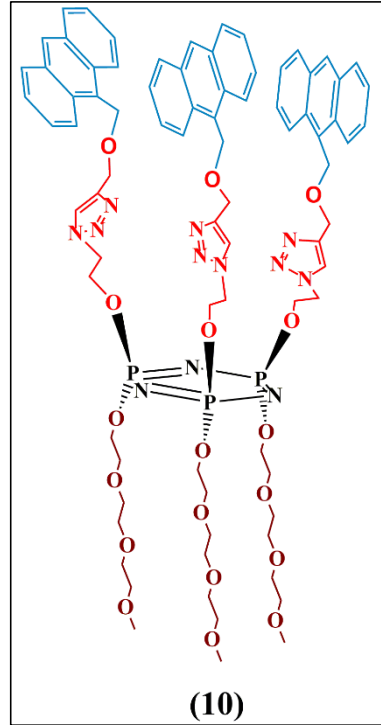
Şekil 6.35: Bileşik 9'un ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{N}-\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 46.506$ ppm, $\delta = 50.076$ ppm ve $\delta = 58.965$ ppm' de tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Bileşikteki diğer $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 71.875$ - 61.824 ppm arasında, triazol halkasının karbon atomu ve aromatik karbon atomları ise $\delta = 146.706$ - 123.901 ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 77.500$ ppm' deki beşli pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir. ^{13}C NMR spektrumda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılımlar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.36).



Şekil 6.36: Bileşik 9'un ^{13}C NMR spektrumu.

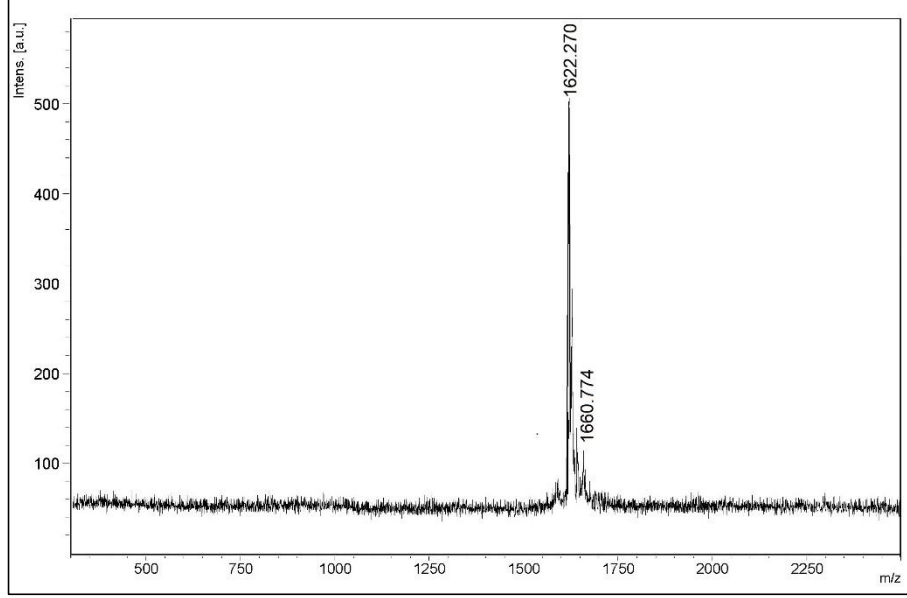
6.1.10. Bileşik 10'un Yapı Analizi



Şekil 6.37: Bileşik 10'un yapısı.

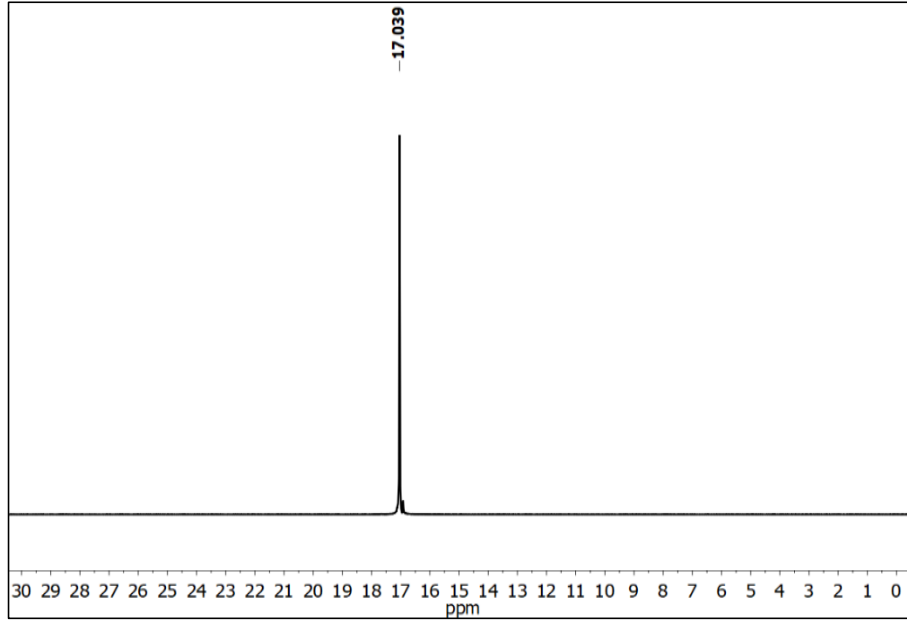
Bileşik 10'un yapısı (Şekil 6.37) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik **10**'un kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matriksi gerçekleştirildi (Şekil 6.38). Elde edilen kütle spektrumunda $[M+H]^+$ ve $[M+K]^+$ pikleri sırasıyla 1622.270 m/z ve 1660.774 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($C_{81}H_{99}N_{12}O_{18}P_3$, 1621.670 g/mol).



Şekil 6.38: Bileşik **10**'un kütle spektrumu.

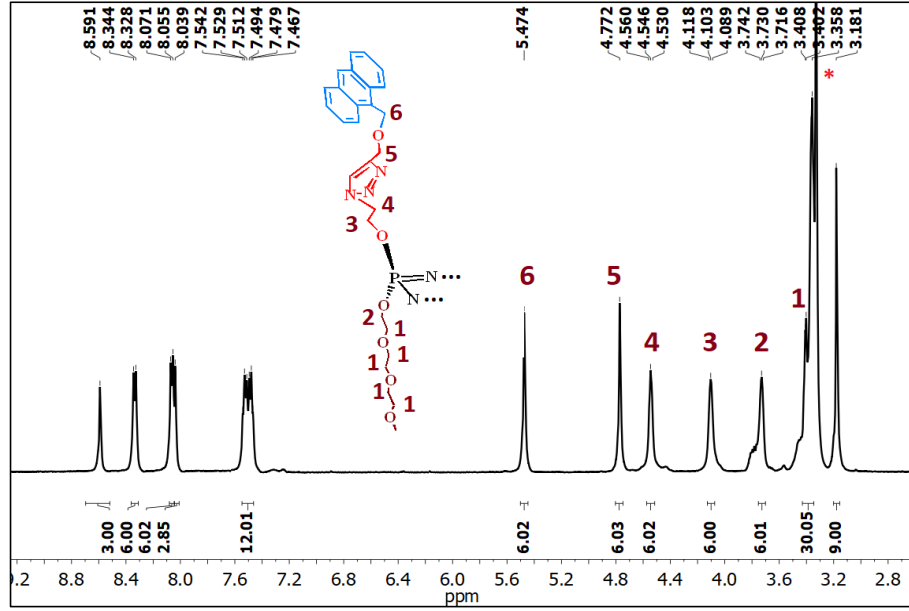
Bileşik **10**'un oda sıcaklığında $CDCl_3$ çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 17.039$ ppm'de tekli pik gözlenmekte ve yapının A_3 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.39). Bileşik **10**'un yapısında bulunan fosfor atomlarının A_3 spin sisteminde rezonansa gelmesi bu bileşikteki üç fosfor atomunun da kimyasal çevresinin tamamen aynı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bileşik **3**'ün ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 17.627$ ppm'de gözlenen tekli pik (Şekil 6.10), bileşik **10**'un ^{31}P NMR spektrumunda gözlenmemektedir (Şekil 6.39). Bu sonuç, bileşik **3** ile bileşik **10**'un yapısındaki fosfor atomlarının kimyasal çevrelerinin birbirinden farklı olduğunu ve bileşik **10**'un elde edildiğinin göstergesidir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.39: Bileşik **10**'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

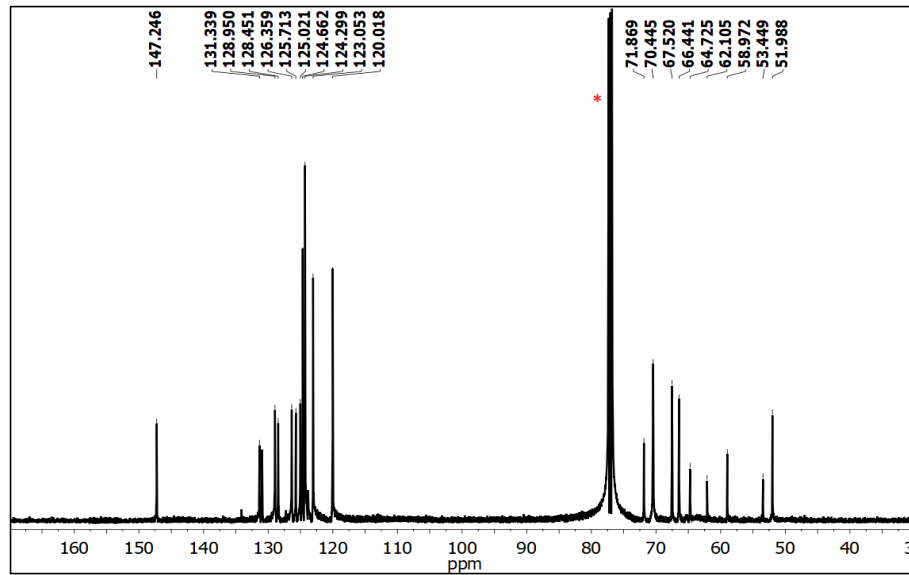
Bileşik **10**'un oda sıcaklığında DMSO- d_6 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 3.181$ ppm'de tekli pik, 1 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 3.402$ ppm'de çoklu pik şeklinde gözlenmiştir. 2, 3 ve 4 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 3.730$ ppm, $\delta = 4.103$ ppm ve $\delta = 4.546$ ppm'de üçlü pik, 5 ve 6 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 4.772$ ve $\delta = 5.474$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Aromatik protonlar $\delta = 8.344$ - 7.467 ppm arasında gözlenirken, $\delta = 8.039$ ppm'deki tekli pik triazol halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonuna aittir. DMSO- d_6 çözücüsünün piki ise $\delta = 3.330$ ppm'de rezonansa gelmiştir. ^1H NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.40).

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6), 298 K, δ (ppm); 8.591 (s, 3H), 8.336 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 8.062 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 8.039 (s, 3H), 7.512 (dt, $J = 13.6, 6.2$ Hz, 12H), 5.474 (s, 6H), 4.772 (s, 6H), 4.546 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 4.103 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.730 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H), 3.408 – 3.358 (m, 30H), 3.181 (s, 9H).



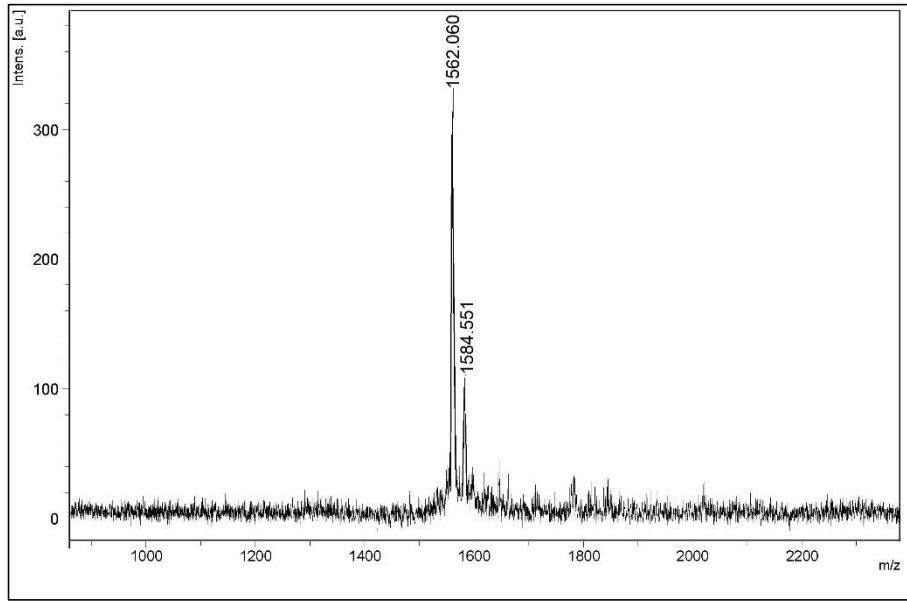
Şekil 6.40: Bileşik 10'un ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 10'un oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2$, $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ ve $-\underline{\text{CH}}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 51.988$ ppm, $\delta = 53.449$ ppm ve $\delta = 58.972$ ppm'de tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Bileşikteki diğer $-\underline{\text{CH}}_2$ protonları $\delta = 71.869$ -62.105 ppm arasında, triazol halkasının ve aromatik karbon atomları ise $\delta = 147.246$ -120.018 ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 77.500$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.41).

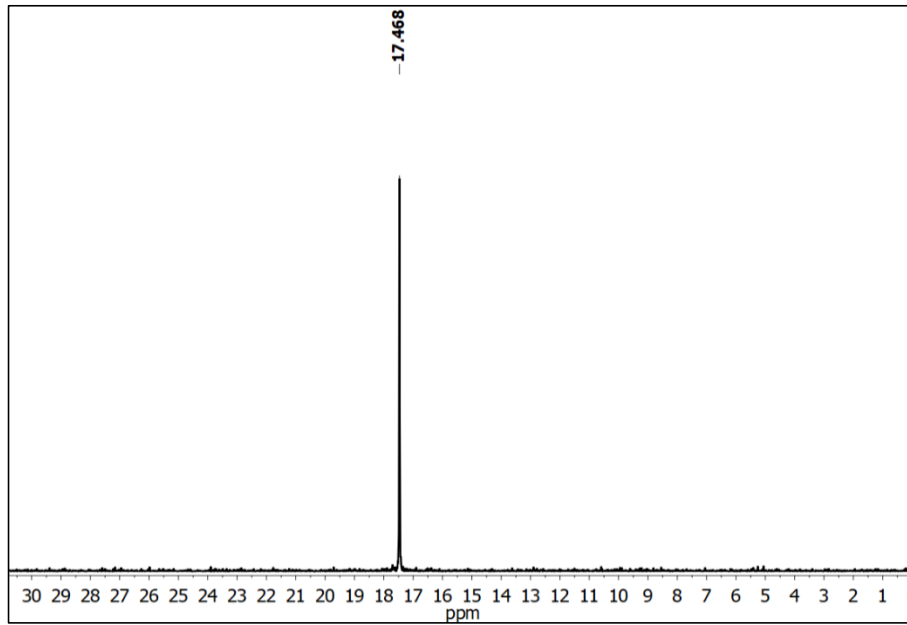


Şekil 6.41: Bileşik 10'un ^{13}C NMR spektrumu.

edildiğinin göstergesidir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.43: Bileşik **11**'in kütle spektrumu.

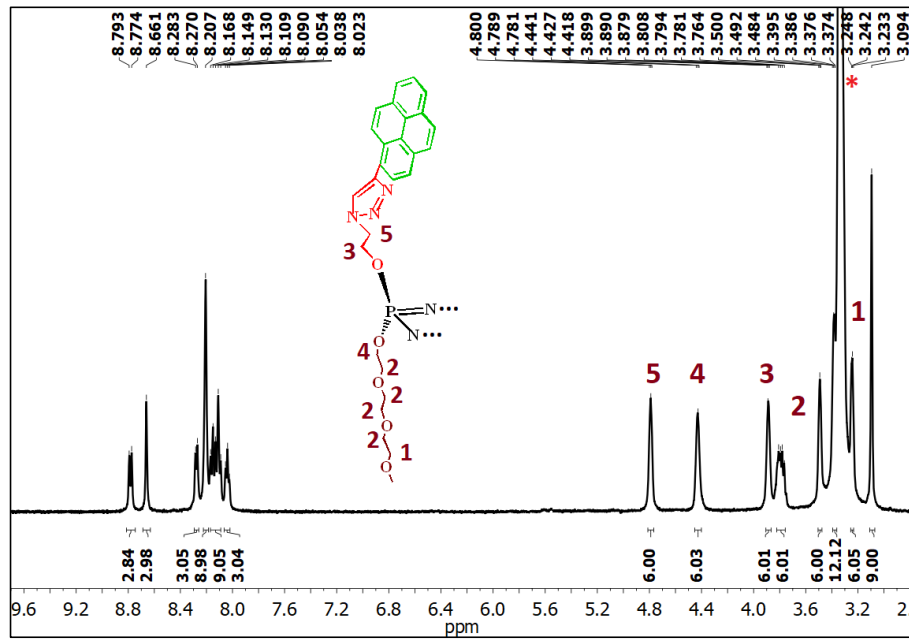


Şekil 6.44: Bileşik **11**'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

Bileşik **11**'in oda sıcaklığında DMSO- d_6 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 3.094$ ppm'de, 1 ve 2 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 3.242$ ppm'de ve $\delta = 3.500$ - 3.734 ppm arasında gözlenmiştir. 3, 4 ve 5 numaralı $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 3.890$ ppm, $\delta = 4.427$ ppm ve $\delta = 4.789$

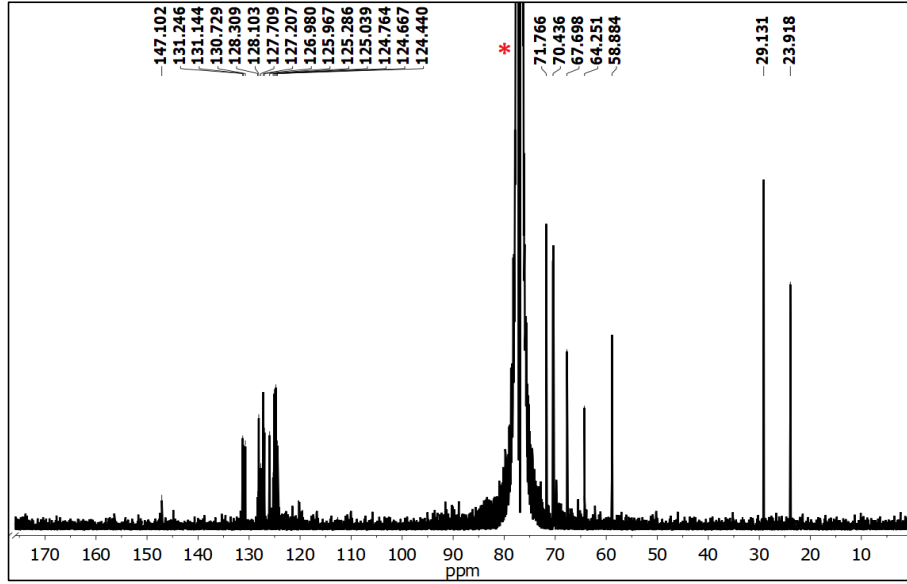
ppm’de üçlü pik, triazol halkasında bulunan $-\underline{\text{CH}}$ protonu ise $\delta = 8.661$ ppm’de tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Aromatik protonlar $\delta = 8.793$ - 8.023 ppm arasında, DMSO- d_6 çözücüsünün piki ise $\delta = 3.330$ ppm’de gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.45).

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6), 298 K, δ (ppm); 8.783 (d, $J=9.6$ Hz, 3H), 8.661 (s, 3H), 8.276 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 8.207-8.090 (m, 18H), 8.038 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 4.789 (t, $J = 4.4$ Hz, 6H), 4.427 (t, $J = 5.3$ Hz, 6H), 3.890 (t, $J = 4.7$ Hz, 6H), 3.787 (m, 6H), 3.492 (t, $J = 4.1$ Hz, 6H), 3.395-3.374 (m, 12H), 3.242 (t, $J = 3.8$, 6H), 3.094 (s, 9H).



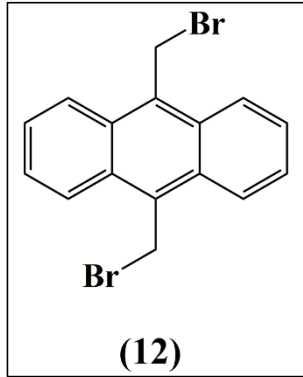
Şekil 6.45: Bileşik **11**’in ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **11**’in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2$, $\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$ ve $-\underline{\text{CH}}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 23.918$ ppm, $\delta = 29.131$ ppm ve $\delta = 58.884$ ppm’de tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Bileşikteki diğer $-\underline{\text{CH}}_2$ protonları $\delta = 71.766$ - 64.251 ppm arasında, triazol halkasının ve aromatik karbon atomları ise $\delta = 147.102$ - 124.440 ppm arasında tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 77.500$ ppm’deki pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.46).



Şekil 6.46: Bileşik **11**'in ^{13}C NMR spektrumu.

6.1.12. Bileşik **12**'nin Yapı Analizi



Şekil 6.47: Bileşik **12**'nin yapısı.

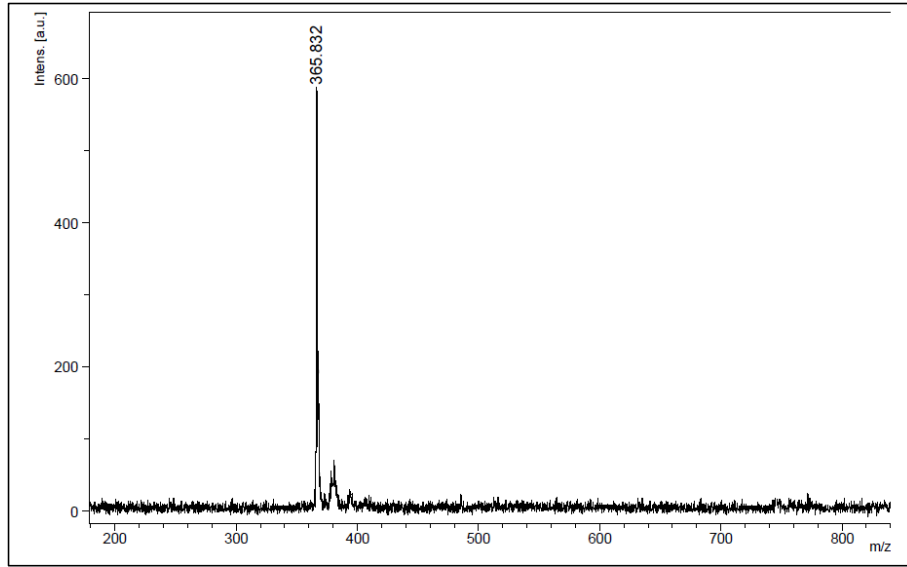
Bileşik **12**'nin (Şekil 6.47) kütle ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik **12**'nin kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.48). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 365.832 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$, 364.080 g/mol).

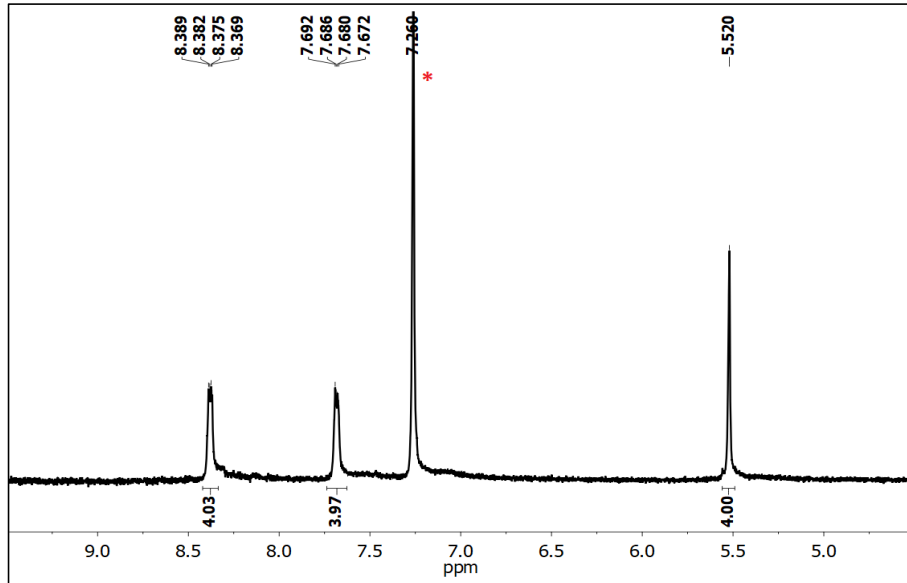
Bileşik **12**'nin oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, alifatik $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 5.520$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, antrasen grubunda bulunan aromatik protonlar ise $\delta = 8.379$

ppm'de ve $\delta = 7.689$ ppm'de ikilinin ikilisi pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. CDCl_3 çözücüsünün piki ise $\delta = 7.260$ ppm'de gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumdaki kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.49).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 298 K, δ (ppm); 8.379 (dd, $J = 6.6$ Hz, $J = 3.1$ Hz, 4H), 7.689 (dd, $J = 6.5$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 4H), 5.520 (s, 4H).

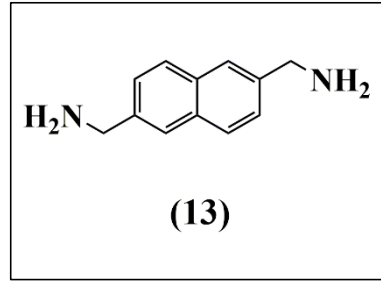


Şekil 6.48: Bileşik 12'nin kütle spektrumu.



Şekil 6.49: Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu.

6.1.13. Bileşik 13'ün Yapı Analizi



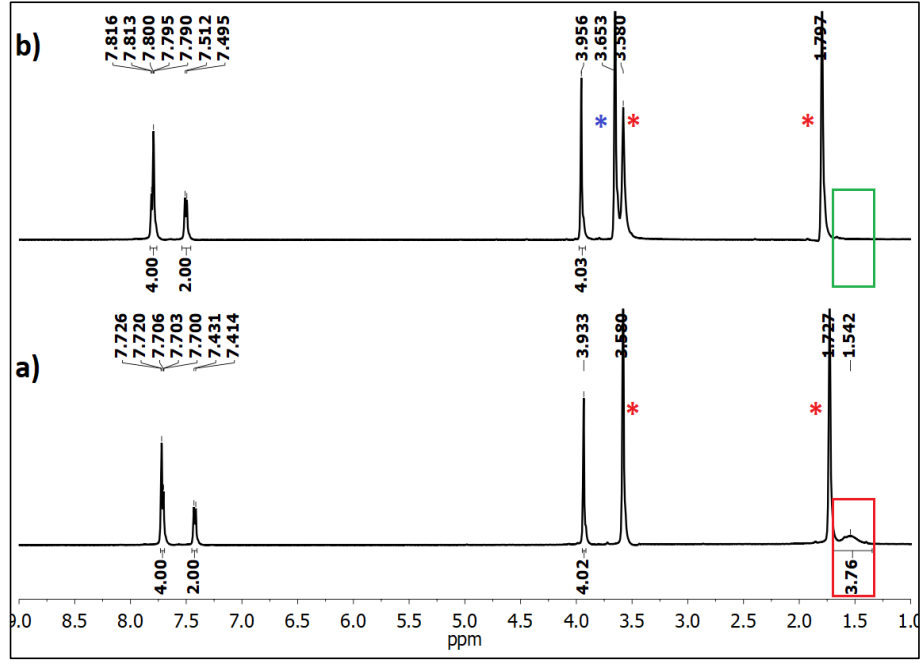
Şekil 6.50: Bileşik 13'ün yapısı.

Bileşik 13'ün yapısı (Şekil 6.50) ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

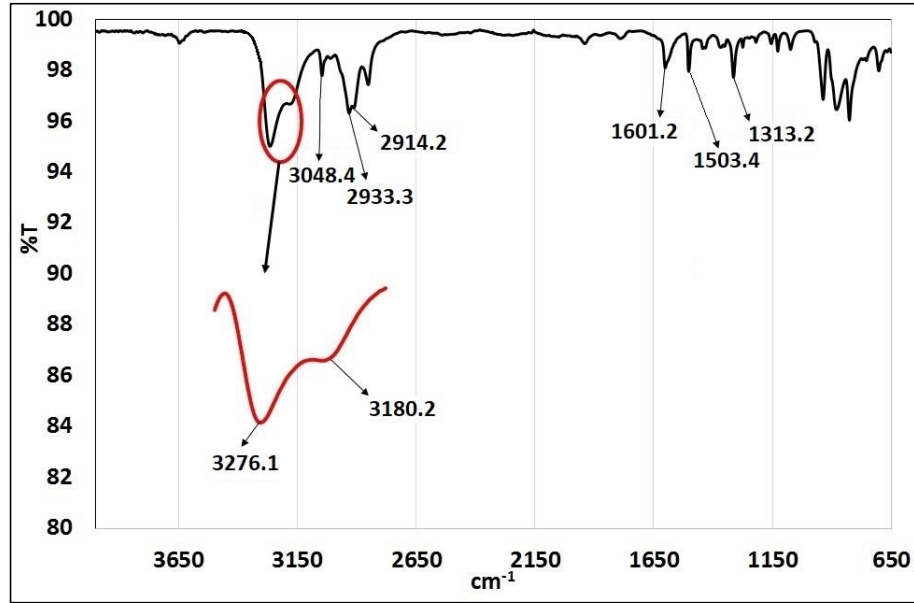
Bileşik 13'ün oda sıcaklığında THF- d_8 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.51a), yapıdaki $-\text{NH}_2$ ve alifatik $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 1.542$ ppm'de ve $\delta = 3.933$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, naftalen grubunda bulunan aromatik protonlar $\delta = 7.726$ - 7.700 ppm arasında çoklu pik ve 7.422 ppm'de ikili pik şeklinde rezonansa gelmiştir. THF- d_8 çözücüsünün pikleri ise $\delta = 3.580$ ppm'de gözlenmiştir. Yapının D_2O ile muamele edilmesinden sonra elde edilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ise $\delta = 1.542$ ppm'deki $-\text{NH}_2$ protonlarına ait olan pikin kaybolduğu ve önerilen yapıyı desteklediği gözlenmiştir (Şekil 6.51b).

^1H NMR (500 MHz, THF- d_8), 298 K, δ (ppm); 7.726-7.700 (m, 4H), 7.422 (d, 8.3 Hz, 2H), 3.933 (s, 4H), 1.542 (s, 4H).

Bileşik 13'ün katı halde alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde, birincil amin ($-\text{N}-\text{H}$) gerilmeleri $\nu = 3276.1$ cm^{-1} ve 3180.2 cm^{-1} 'de ve aromatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri $\nu = 3048.4$ cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri $\nu = 2933.3$ cm^{-1} - 2914.2 cm^{-1} arasında gözlenirken, $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmeleri ise 1601.2 - 1313.2 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.52).

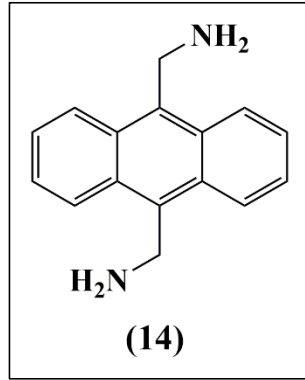


Şekil 6.51: Bileşik 13'ün a) THF-d_8 ve b) $\text{THF-d}_8 + \text{D}_2\text{O}$ içinde alınan ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.52: Bileşik 13'ün FT-IR spektrumu.

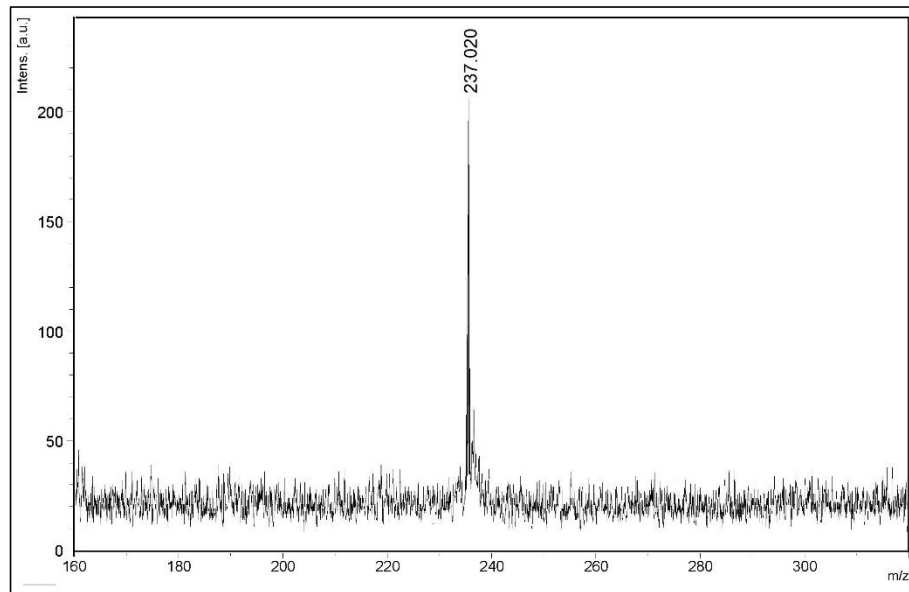
6.1.14. Bileşik 14'ün Yapı Analizi



Şekil 6.53: Bileşik 14'ün yapısı.

Bileşik 14'ün yapısı (Şekil 6.53) kütle, ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik 14'ün kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle sinapik asit matrisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.54). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 237.020 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, 236.320 g/mol).



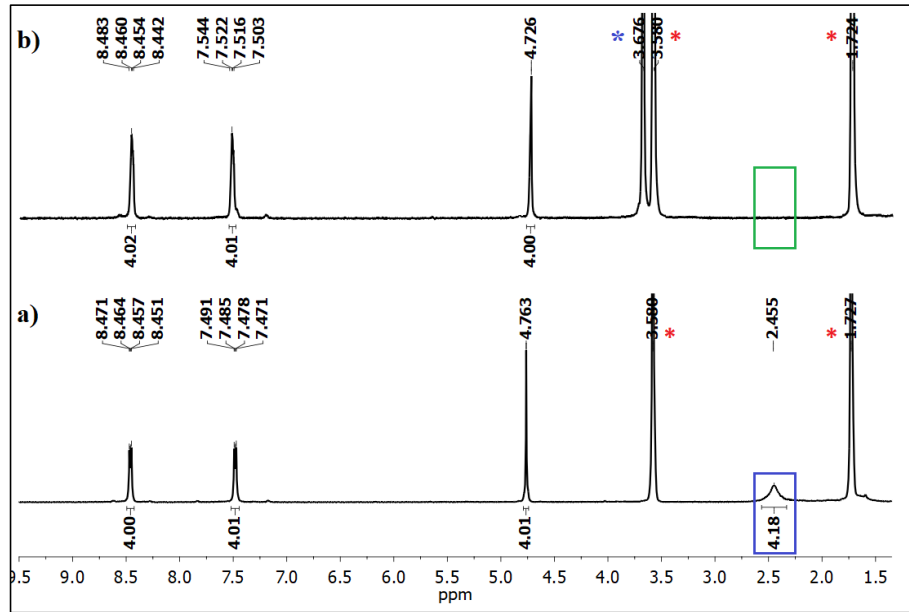
Şekil 6.54: Bileşik 14'ün kütle spektrumu.

Bileşik 14'ün oda sıcaklığında THF- d_8 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.55a), yapıdaki $-\text{NH}_2$ ve alifatik $-\text{CH}_2$ protonları

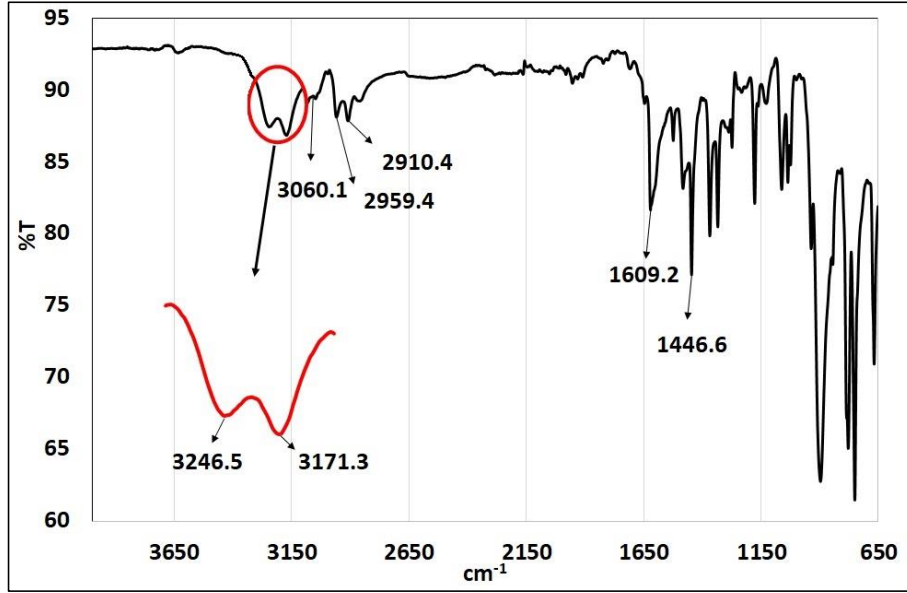
sırasıyla $\delta = 2.455$ ppm'de ve $\delta = 4.763$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, antrasen grubunda bulunan aromatik protonlar $\delta = 8.460$ ppm'de ve $\delta = 7.481$ ppm'de ikilinin ikilisi pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. THF- d_8 çözücüsünün pikleri ise $\delta = 3.580$ ppm'de gözlenmiştir. Yapının D_2O ile muamele edilmesinden sonra elde edilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ise $\delta = 2.455$ ppm'deki $-NH_2$ protonlarına ait olan pikin kaybolduğu ve önerilen yapıyı desteklediği gözlenmiştir (Şekil 6.55b).

^1H NMR (500 MHz, THF- d_8), 298 K, δ (ppm); 8.460 (dd, $J = 6.8$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 4H), 7.481 (dd, $J = 6.9$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 4H), 4.763 (s, 4H), 2.455 (s, 4H).

Bileşik **14**'ün katı halde alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde, birincil amin (-N-H) gerilmeleri $\nu = 3246.5$ cm^{-1} ve 3171.3 cm^{-1} 'de ve aromatik -C-H gerilmeleri $\nu = 3060.1$ cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik -C-H gerilmeleri $\nu = 2959.4$ cm^{-1} – 2910.4 cm^{-1} arasında gözlenirken, -C=C- gerilmeleri ise 1609.2 – 1446.6 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.56).

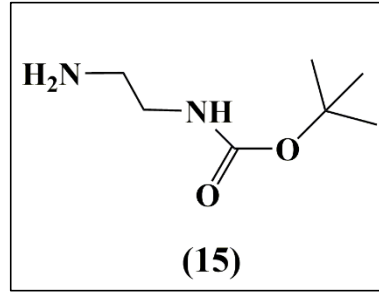


Şekil 6.55: Bileşik **14**'ün **a)** THF- d_8 ve **b)** THF- d_8 + D_2O içinde alınan ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.56: Bileşik 14'ün FT-IR spektrumu.

6.1.15. Bileşik 15'in Yapı Analizi



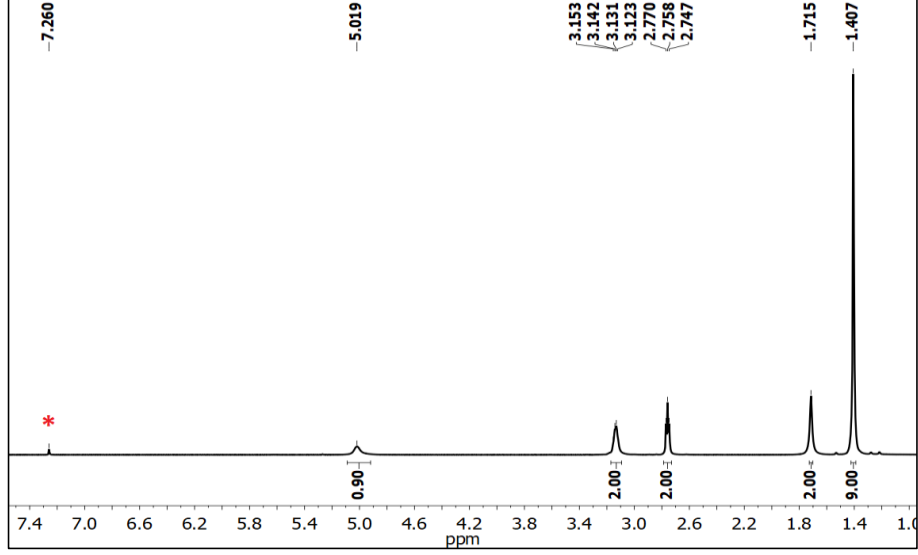
Şekil 6.57: Bileşik 15'in yapısı.

Bileşik 15'in yapısı (Şekil 6.57) ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

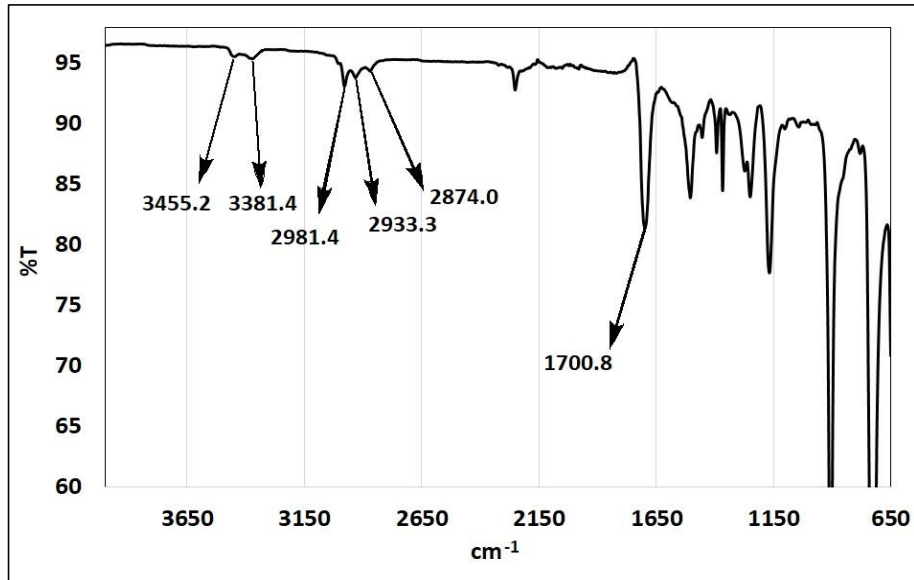
Bileşik 15'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.58), yapıdaki alifatik $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 1.407$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, ikincil amine bağlı olan alifatik $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 3.137$ ppm'de çoklu pik ve diğer alifatik $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 2.758$ ppm'de komşu protonlardan ötürü üçlü pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Ayrıca yapıda bulunan $-\text{NH}_2$ ve $-\text{NH}$ protonları ise sırayla $\delta = 1.715$ ppm ve $\delta = 5.019$ ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 7.260$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 298 K, δ (ppm); 5.019 (s, 1H), 3.153-3.123 (m, 2H), 2.758 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 1.715 (s, 2H), 1.407 (s, 9H).

Bileşik **15**'in FT-IR spektrumu incelendiğinde, birincil amin (-N-H) gerilmeleri $\nu = 3455.2 \text{ cm}^{-1}$ ve 3381.4 cm^{-1} 'de, alifatik -C-H gerilmeleri $\nu = 2981.4\text{-}2874.0 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenirken, -C=O gerilmesi ise 1700.8 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.59).

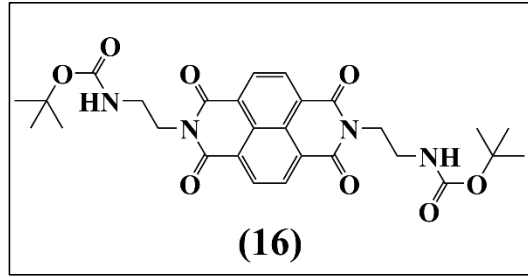


Şekil 6.58: Bileşik **15**'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.59: Bileşik **15**'in FT-IR spektrumu.

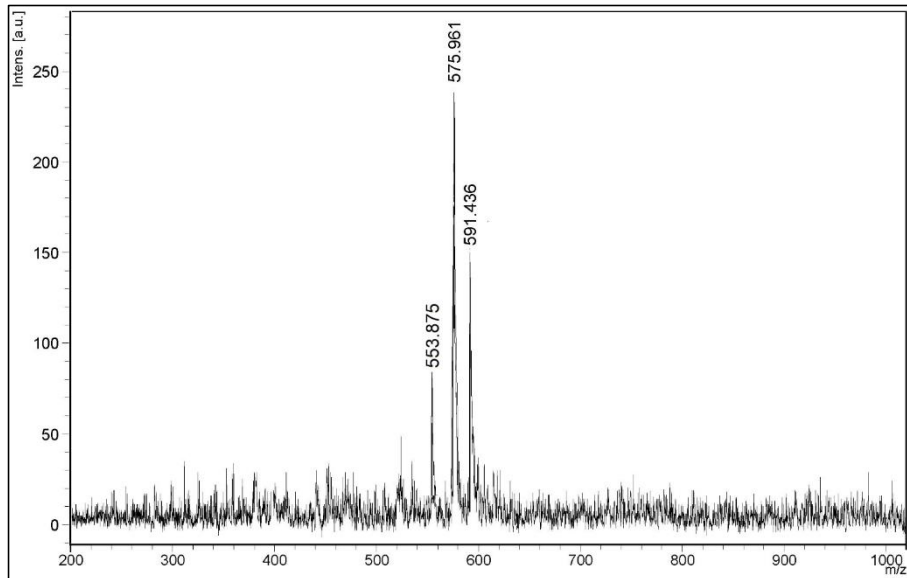
6.1.16. Bileşik 16'nın Yapı Analizi



Şekil 6.60: Bileşik 16'nın yapısı.

Bileşik 16'nın yapısı (Şekil 6.60) kütle, ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik 16'nın kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.61). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri sırasıyla 553.875 m/z, 575.961 m/z ve 591.436 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$, 552.580 g/mol).



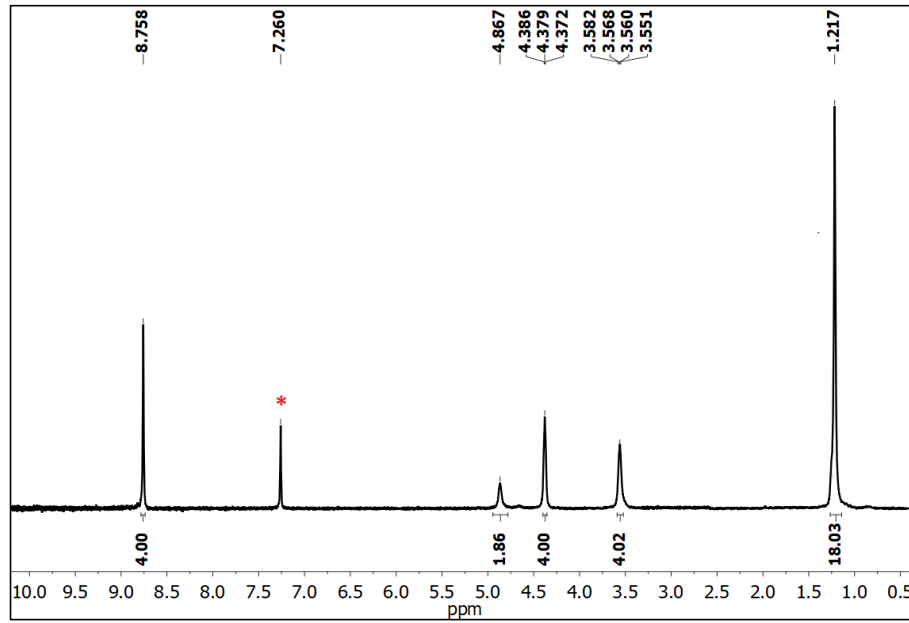
Şekil 6.61: Bileşik 16'nın kütle spektrumu.

Bileşik 16'nın oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.62), yapıdaki alifatik $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 1.217$ ppm'de tekli pik şeklinde rezonansa gelirken, ikincil amine bağlı olan alifatik $-\text{CH}_2$

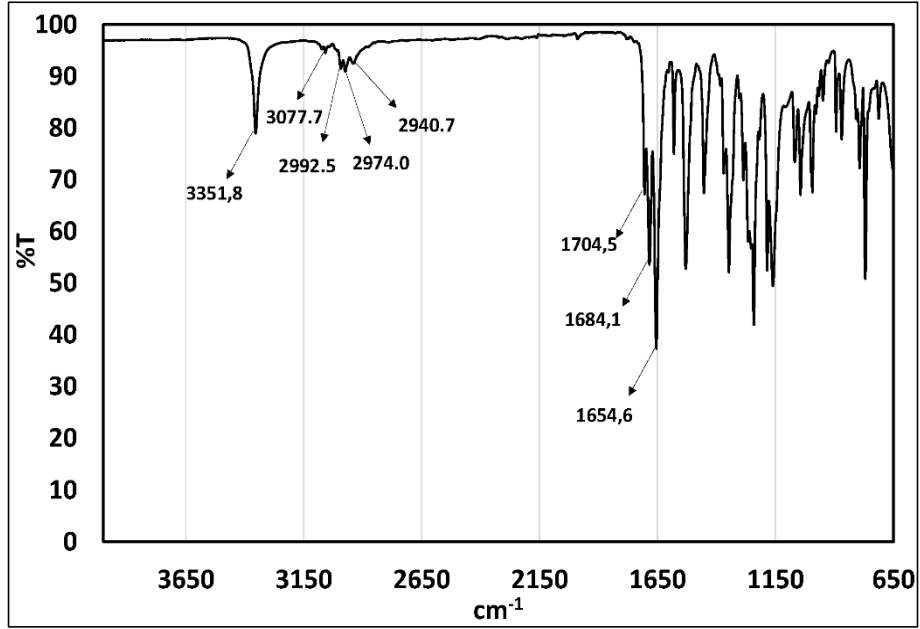
protonları $\delta = 3.564$ ppm'de çoklu pik ve diğer alifatik $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta = 4.379$ ppm'de komşu protonlardan ötürü üçlü pik şeklinde rezonansa gelmiştir. Ayrıca yapıda bulunan $-\text{NH}$ ve aromatik protonlar ise sırayla $\delta = 4.867$ ppm'de ve $\delta = 8.758$ ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 7.260$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 298 K, δ (ppm); 8.758 (s, 4H), 4.867 (s, 2H), 4.379 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H), 3.582-3.551 (m, 4H), 1.217 (s, 18H).

Bileşik **16**'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde, ikincil amin ($-\text{N-H}$) gerilmeleri $\nu = 3351.8 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik $-\text{C-H}$ gerilmeleri $\nu = 3077.7 \text{ cm}^{-1}$, alifatik $-\text{C-H}$ gerilmeleri $\nu = 2992.5\text{-}2940.7 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenirken, $-\text{C=O}$ gerilmeleri ise $1704.5\text{-}1654.6 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.63).

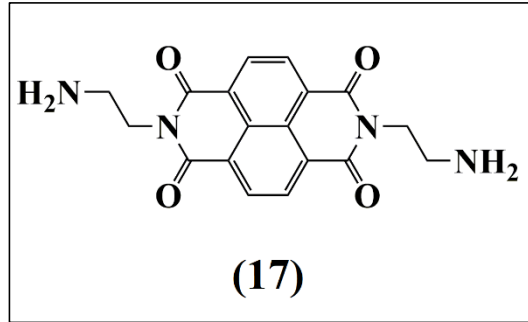


Şekil 6.62: Bileşik **16**'nın ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.63: Bileşik 16'nın FT-IR spektrumu.

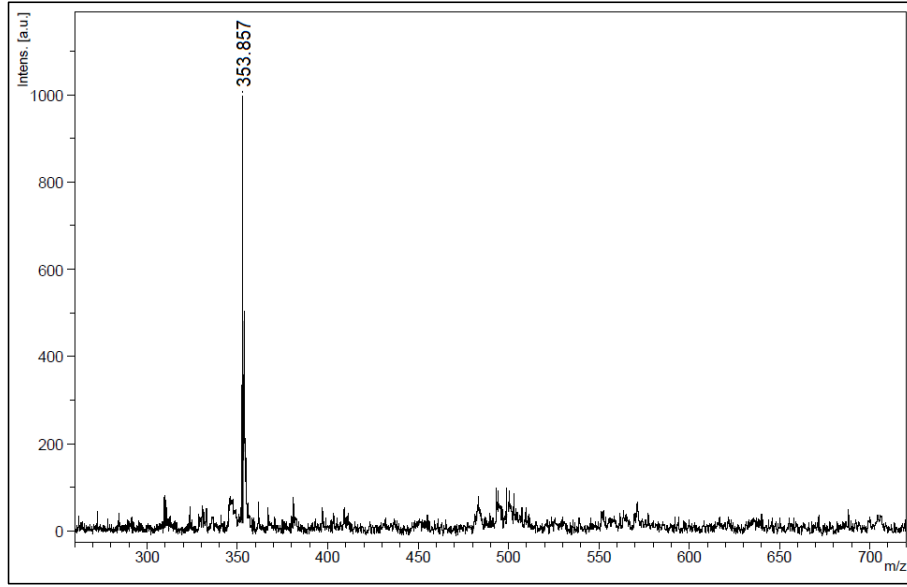
6.1.17. Bileşik 17'nin Yapı Analizi



Şekil 6.64: Bileşik 17'nin yapısı.

Bileşik 17'nin yapısı (Şekil 6.64) kütle, ^1H NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik 17'nin kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.65). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 353.857 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$, 352.350 g/mol).

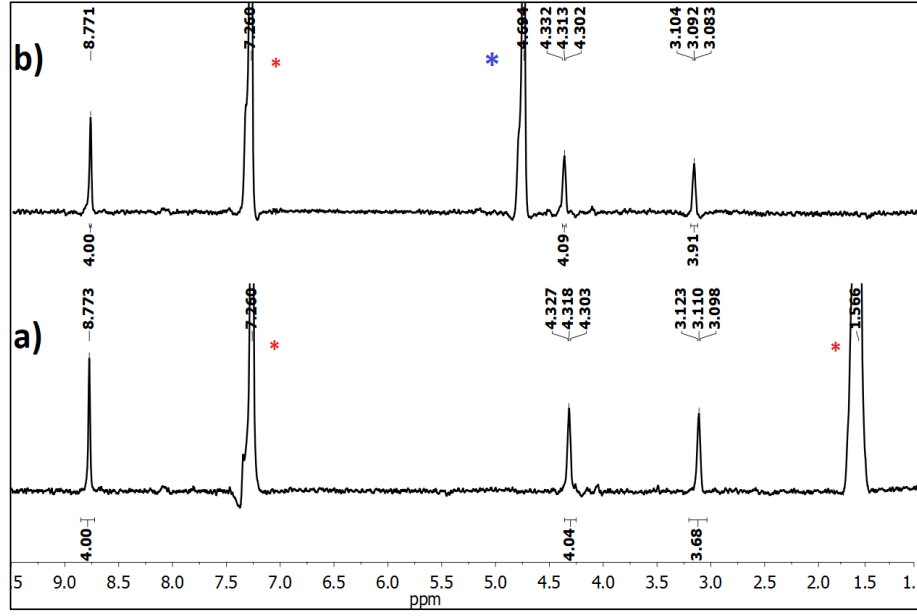


Şekil 6.65: Bileşik **17**'nin kütle spektrumu.

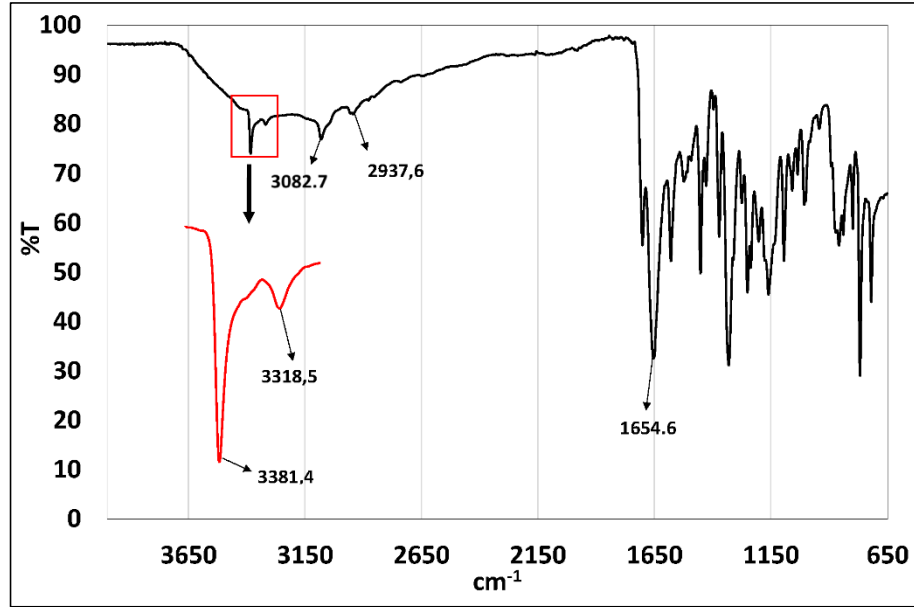
Bileşik **17**'nin oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.66a), yapıdaki alifatik $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 3.110$ ppm'de ve $\delta = 4.318$ ppm'de üçlü pikler şeklinde rezonansa gelirken, aromatik protonlar $\delta = 8.773$ ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. $\delta = 7.260$ ppm'deki pik ise CDCl_3 çözücüsüne aittir. Yapının D_2O ile muamele edilmesinden sonra elde edilen ^1H NMR spektrumundaki piklerde ve integral değerlerinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Dolayısıyla birincil amin grubu protonları ^1H NMR spektrumu ile belirlenememiştir (Şekil 6.66b). Bileşik **17**'nin korumalı hali olan bileşik **16**'nın ^1H NMR spektrumunda (Şekil 6.62) gözlenen alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{NH}$ protonları piklerinin gözlenmemesi, bileşik **16**'nın yapısında bulunan koruma grubunun başarı ile kesilerek bileşik **17**'nin elde edildiğini göstermektedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 298 K, δ (ppm); 8.771 (s, 4H), 4.318 (t, $J = 5.8$ Hz, 4H), 3.110 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H).

Bileşik **17**'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, birincil amin ($-\text{N-H}$) gerilmeleri $\nu = 3381.4$ cm^{-1} 'de ve $\nu = 3318.5$ cm^{-1} 'de, aromatik $-\text{C-H}$ gerilmeleri $\nu = 3082.7$ cm^{-1} , alifatik $-\text{C-H}$ gerilmeleri $\nu = 2937.6$ cm^{-1} 'de gözlenirken, $-\text{C=O}$ gerilmeleri ise ~ 1654.6 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. FT-IR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.67).

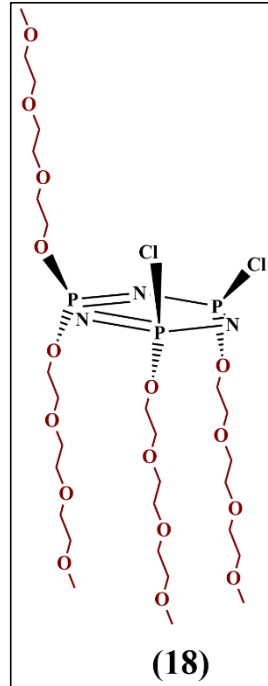


Şekil 6.66: Bileşik **17**'nin **a)** CDCl₃ ve **b)** CDCl₃ + D₂O içinde alınan ¹H NMR spektrumu.



Şekil 6.67: Bileşik **17**'nin FT-IR spektrumu.

6.1.18. Bileşik 18'in Yapı Analizi

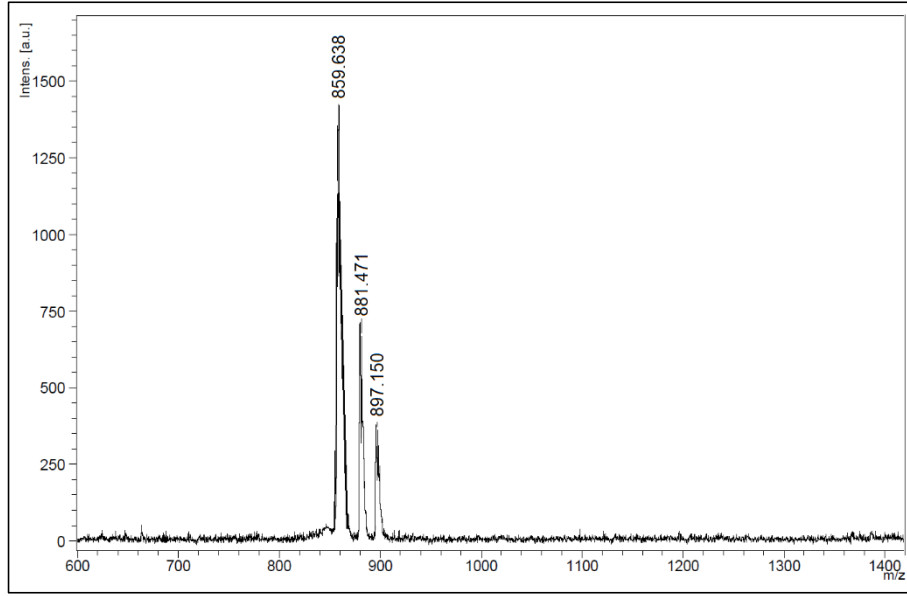


Şekil 6.68: Bileşik 18'in yapısı.

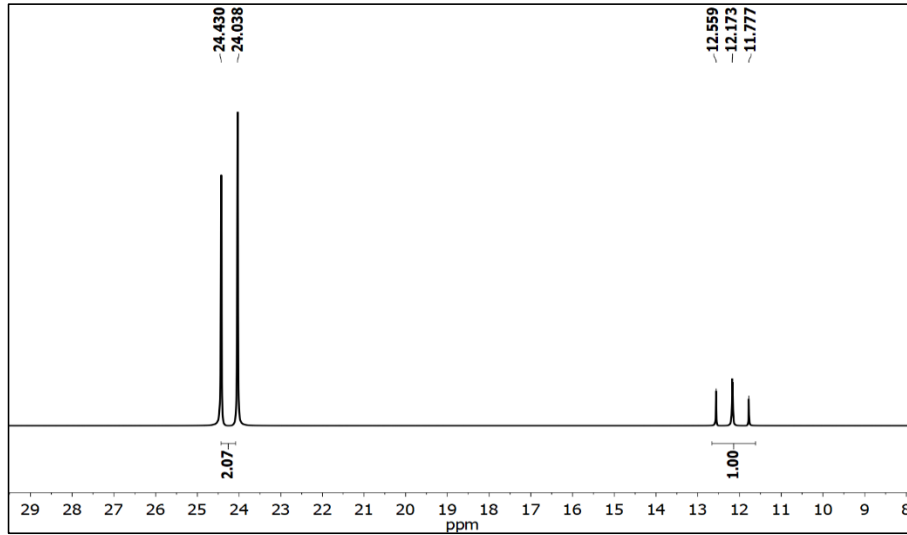
Bileşik 18'in yapısı (Şekil 6.68) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik 18'in kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.69). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri sırasıyla 859.638 m/z, 881.471 m/z ve 897.150 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_{16}\text{P}_3$, 858.610 g/mol).

Bileşik 18'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 24.234$ ppm'de $[\text{P}((\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)\text{Cl})_2]$ ikili pik, $\delta = 12.169$ ppm'de $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)_2]$ üçlü pik gözlenmekte ve yapının A_2X spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.70). Bileşik 1'in ^{31}P NMR spektrumunda $\delta = 21.850$ ppm'de gözlenen A_3 spin sistemine sahip tekli pik (Şekil 6.3), bileşik 18'in ^{31}P NMR spektrumunda gözlenmemiş ve bileşik 18'de bulunan fosfor atomları A_2X spin sistemine sahip ikili-üçlü pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Bu veri, bileşik 18'in yapısındaki iki fosfor atomunun kimyasal çevresi aynıyken üçüncü fosfor atomunun diğerlerinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.69: Bileşik **18**'in kütle spektrumu.

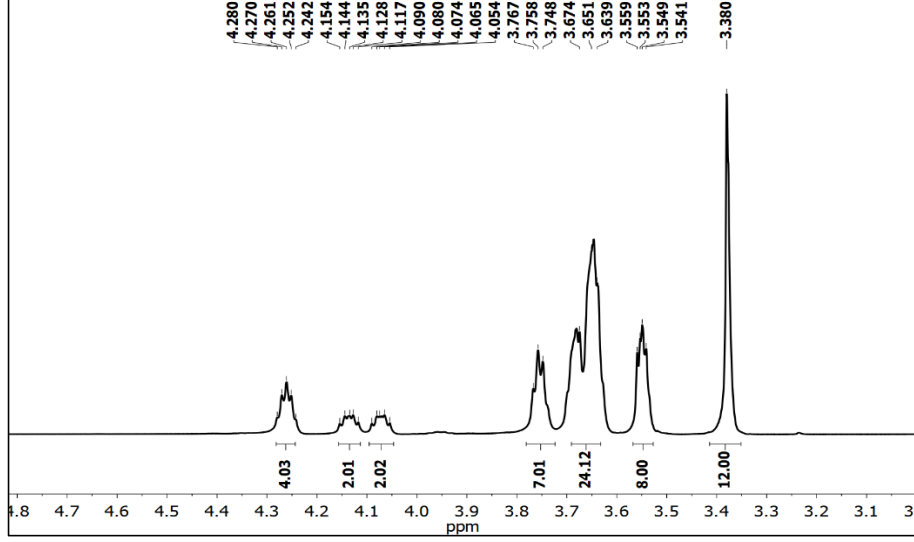


Şekil 6.70: Bileşik **18**'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

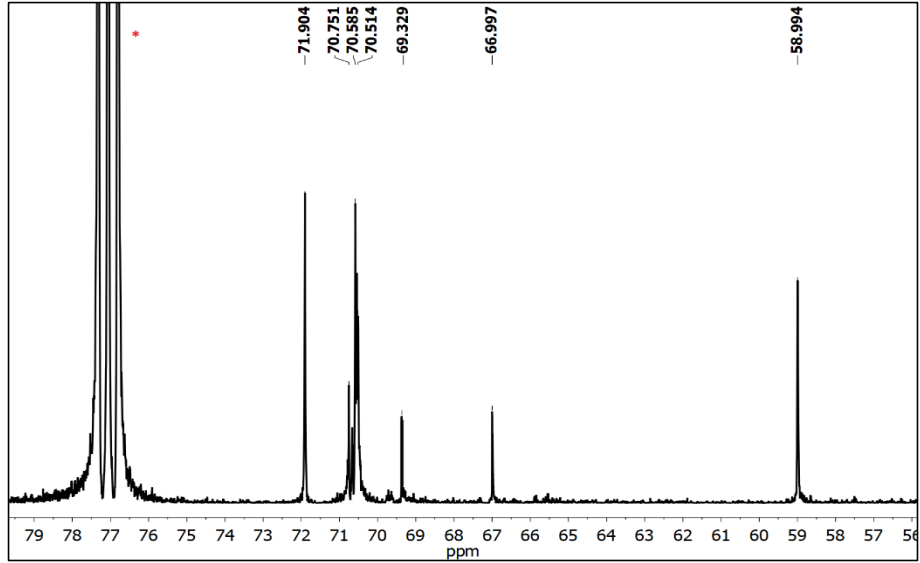
Bileşik **18**'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, bileşikte bulunan metil protonları $\delta = 3.380$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenirken, metilen protonları $\delta = 4.280$ - 3.541 ppm arasında rezonansa gelmiştir (Şekil 6.71). ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 4.280-4.242 (m, 4H), 4.140 (dt, $J = 8.7$ Hz, 5.2 Hz, 2H), 4.072 (dt, $J = 9.1$ Hz, 5.1 Hz, 2H), 3.758 (t, $J = 4.8$ Hz, 8H), 3.674-3.639 (m, 24H), 3.559-3.541 (m, 8H), 3.380 (s, 12H).

Bileşik **18**'in oda sıcaklığında CDCl_3 çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, metil karbonları $\delta = 58.994$ ppm'de, metilen karbonları ise $\delta = 71.904$ - 66.329 ppm arasında tekli pik şeklinde rezonansa gelmiştir. $\delta = 77.500$ ppm'de gözlenen üçlü pik ise CDCl_3 çözücüsüne ait olan piktir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.72).

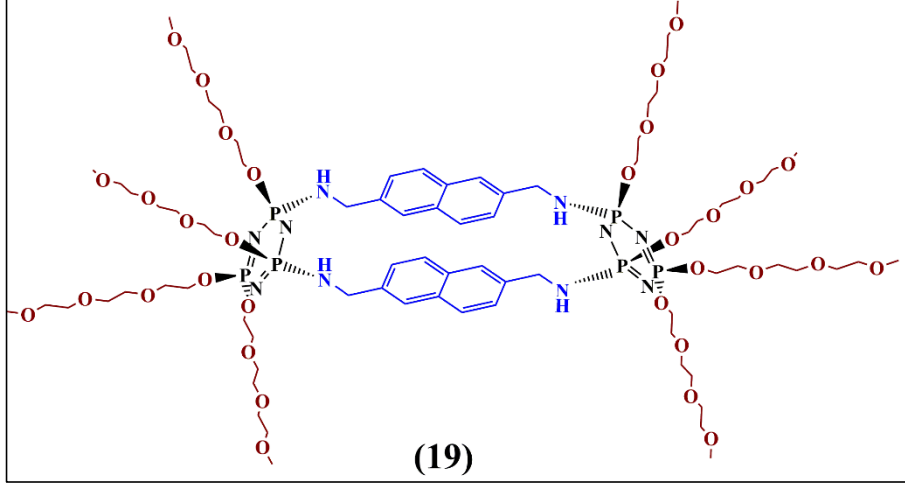


Şekil 6.71: Bileşik **18**'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.72: Bileşik **18**'in ^{13}C NMR spektrumu.

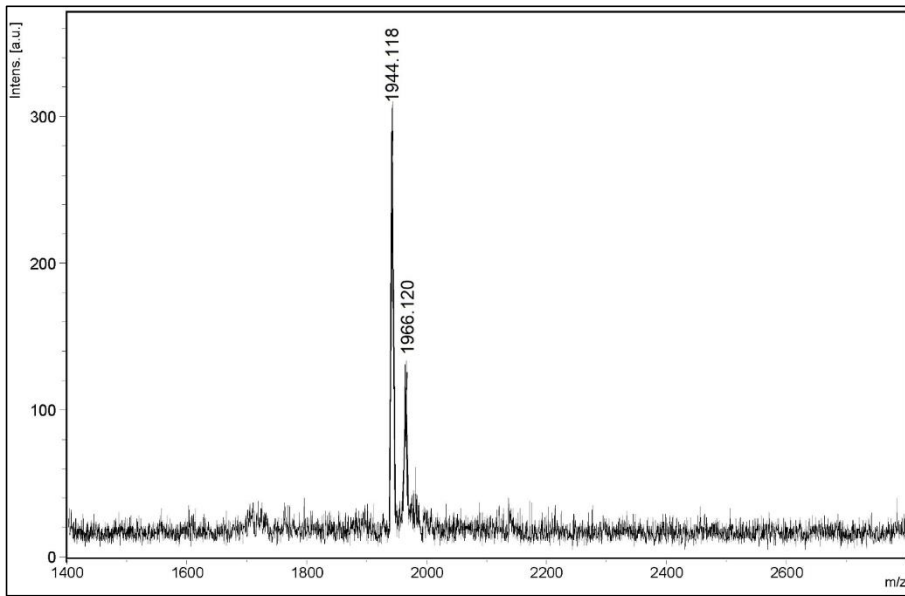
6.1.19. Bileşik 19'un Yapı Analizi



Şekil 6.73: Bileşik **19**'un yapısı.

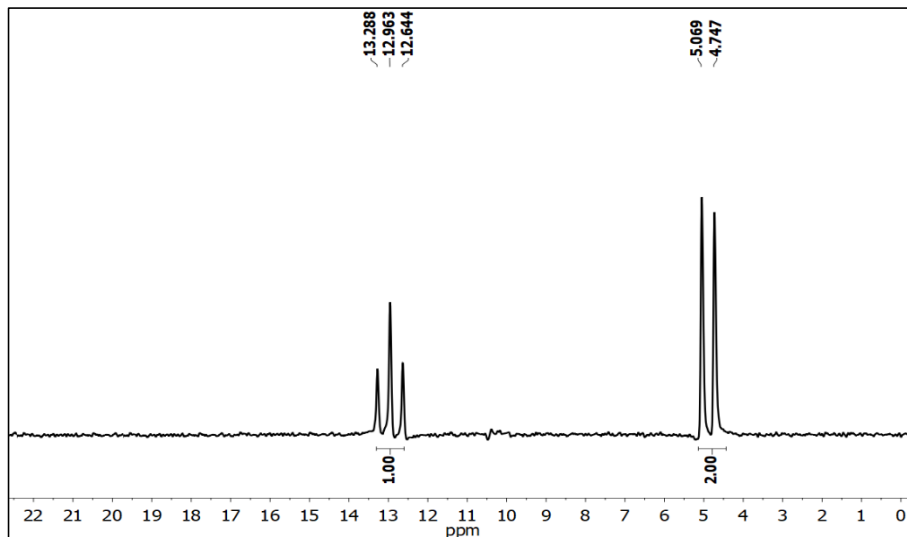
Bileşik **19**'un yapısı (Şekil 6.73) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik **19**'un kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.74). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikleri sırasıyla 1944.118 m/z ve 1966.120 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{80}\text{H}_{144}\text{N}_{10}\text{O}_{32}\text{P}_6$, 1943.910 g/mol).



Şekil 6.74: Bileşik **19**'un kütle spektrumu.

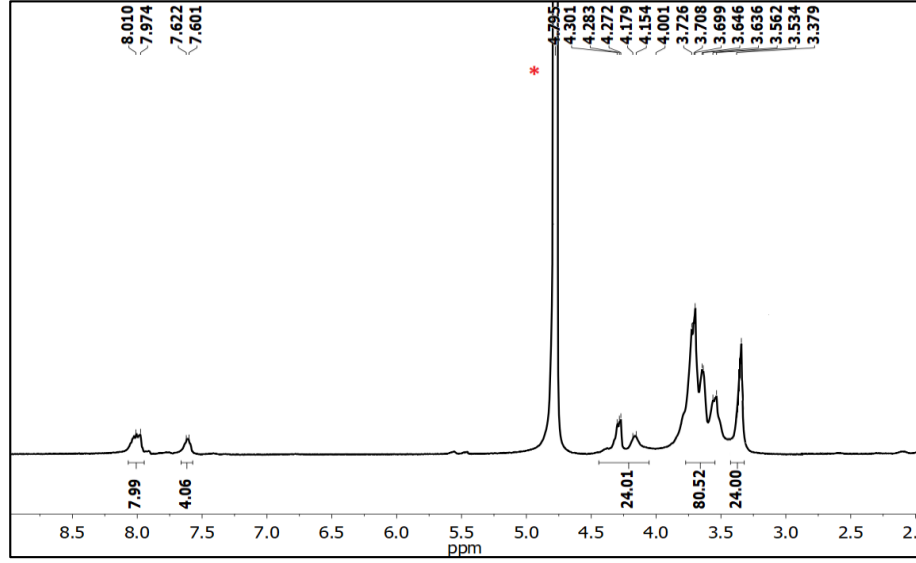
Bileşik **19**'un oda sıcaklığında metanol- d_4 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 4.908$ ppm'de $[\text{>P}((\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)\text{NH})_4]$ ikili pik, $\delta = 12.963$ ppm'de $[\text{>P}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)_4]$ üçlü pik gözlenmekte ve yapının AX_2 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.75). Bileşik **18**'in $\delta = 24.234$ ppm'de ikili pik, $\delta = 12.169$ ppm'de üçlü pik şeklinde rezonansa gelen A_2X spin sistemine sahip fosfor atomlarının (Şekil 6.70) gerçekleşen reaksiyon sonucu AX_2 spin sistemine sahip fosfor atomlarına dönüştüğü ve kimyasal kaymalarında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 6.75). Bu veri, bileşik **19**'un yapısındaki iki fosfor atomunun kimyasal çevresi aynıyken üçüncü fosfor atomunun diğerlerinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu, aynı zamanda bileşik **18** ve bileşik **19**'da bulunan fosfor atomlarının birbirinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.75: Bileşik **19**'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

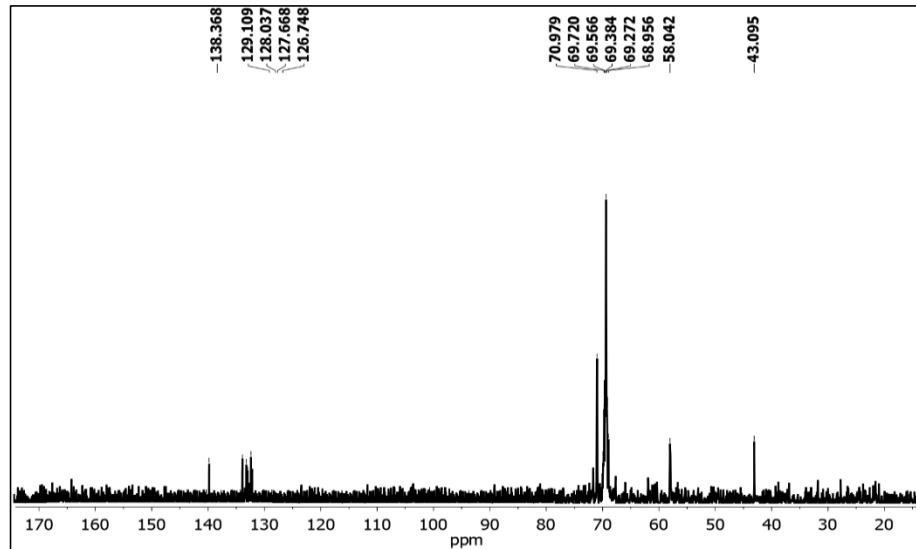
Bileşik **19**'un oda sıcaklığında D_2O çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, bileşikte bulunan metil protonları $\delta = 3.379$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenirken, metilen protonları $\delta = 4.301$ - 3.534 ppm arasında, aromatik protonlar ise $\delta = 8.010$ - 7.601 ppm arasında rezonansa gelmiştir (Şekil 6.76). $\delta = 4.790$ ppm'deki pik ise D_2O çözücüsüne aittir. ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalara önerilen yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.010-7.974 (m, 8H), 7.622 (d, 10.6 Hz, 4H), 4.301-4.154 (m, 24H), 4.001-3.534 (m, 80 H), 3.379 (s, 24H).



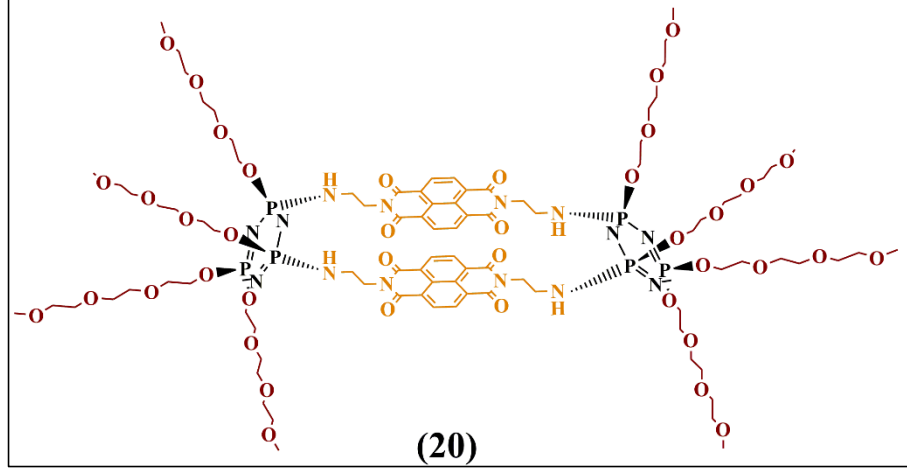
Şekil 6.76: Bileşik **19**'un ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **19**'un oda sıcaklığında D_2O çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{HN}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ karbonları $\delta = 43.095$ ppm'de, metil karbonları $\delta = 58.042$ ppm'de, diğer metilen karbonları $\delta = 70.904$ - 68.956 ppm arasında tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Aromatik karbon atomları ise $\delta = 138.68$ - 126.748 ppm arasında gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.77).



Şekil 6.77: Bileşik **19**'un ^{13}C NMR spektrumu.

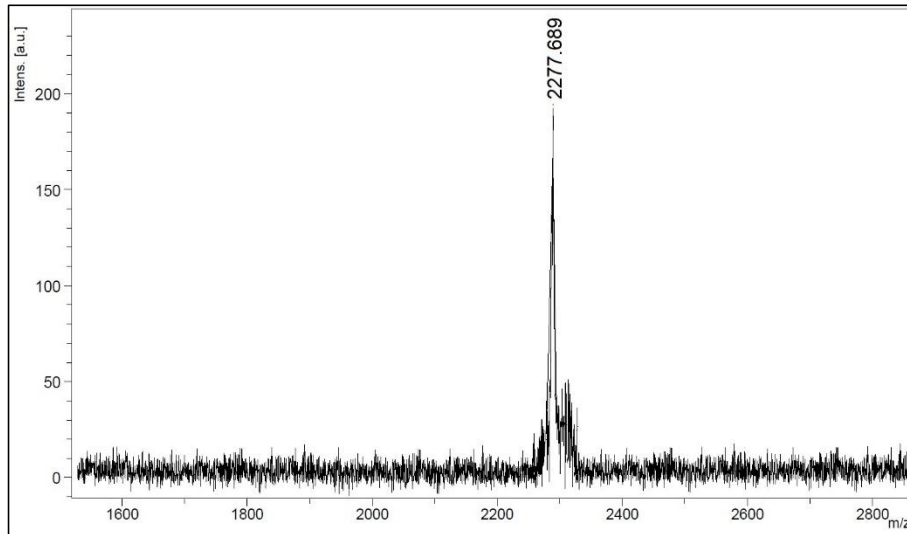
6.1.20. Bileşik 20'nin Yapı Analizi



Şekil 6.78: Bileşik 20'nin yapısı.

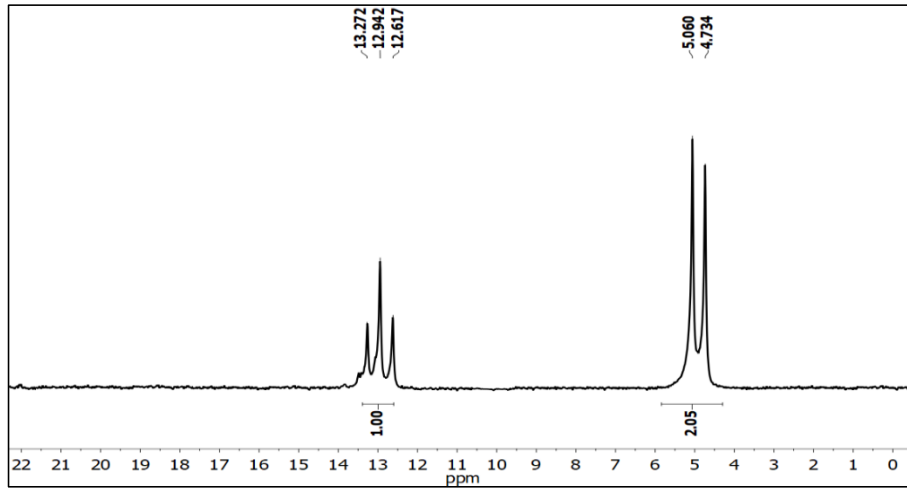
Bileşik 20'nin yapısı (Şekil 6.78) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik 20'nin kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle ditranol matrisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.79). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki 2277.689 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{92}\text{H}_{148}\text{N}_{14}\text{O}_{40}\text{P}_6$, 2276.10 g/mol).



Şekil 6.79: Bileşik 20'nin kütle spektrumu.

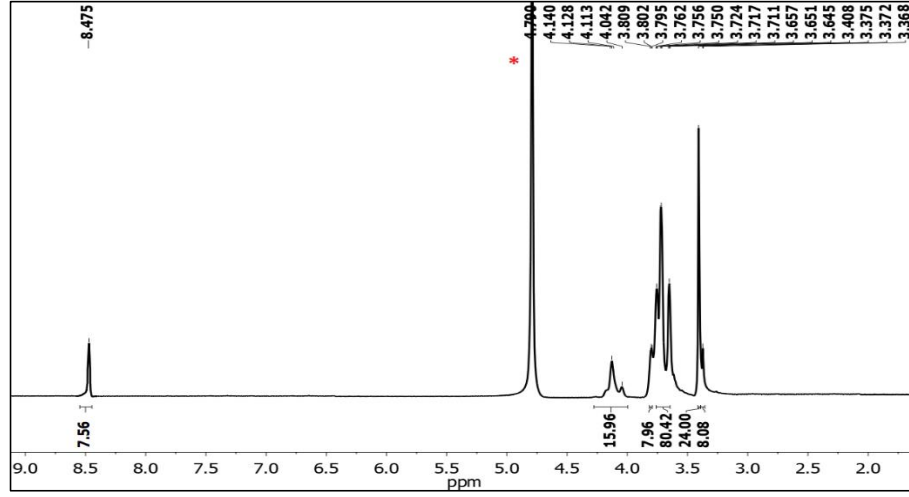
Bileşik **20**'nin oda sıcaklığında metanol-d₄ çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, δ= 4.897 ppm'de [$>P((C_7H_{15}O_4)NH)_4$] ikili pik, δ= 12.942 ppm'de [$>P(C_7H_{15}O_4)_4$] üçlü pik gözlenmekte ve yapının AX₂ spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.80). Bileşik **18**'in δ= 24.234 ppm'de ikili pik, δ= 12.169 ppm'de üçlü pik şeklinde rezonansa gelen A₂X spin sistemine sahip fosfor atomlarının (Şekil 6.70) gerçekleşen reaksiyon sonucu AX₂ spin sistemine sahip fosfor atomlarına dönüştüğü ve kimyasal kaymalarında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 6.80). Bu veri, bileşik **20**'nin yapısındaki iki fosfor atomunun kimyasal çevresi aynıken üçüncü fosfor atomunun diğerlerinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu, aynı zamanda bileşik **18** ve bileşik **20**'de bulunan fosfor atomlarının birbirinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.80: Bileşik **20**'nin ³¹P{¹H} NMR spektrumu.

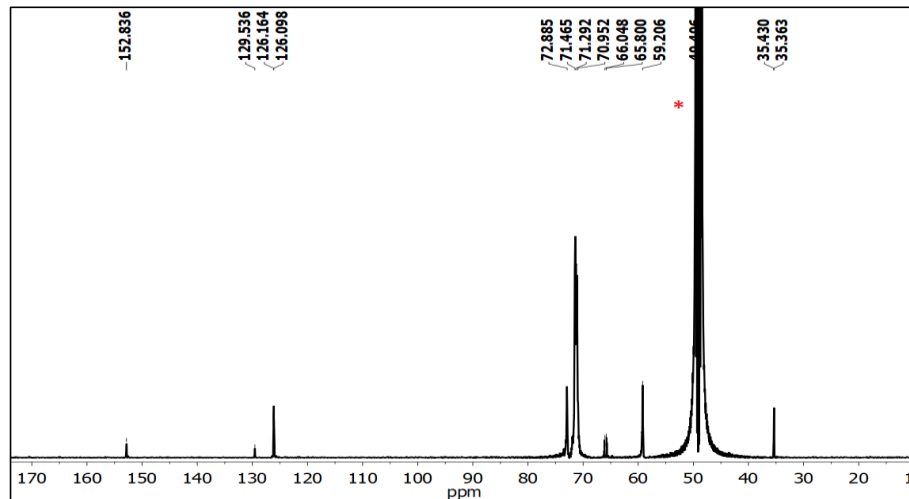
Bileşik **20**'nin oda sıcaklığında D₂O çözücüsüne alınan ¹H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, bileşikte bulunan metil protonları δ= 3.408 ppm'de tekli pik şeklinde gözlenirken, -HN-CH₂-CH₂-N- grubunda bulunan metilen protonları δ= 3.802 ve δ= 3.371 ppm'de üçlü pikler şeklinde gözlenmiştir. Diğer metilen protonları δ= 4.140-3.645 ppm arasında, aromatik protonlar ise δ= 8.475 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 6.81). δ= 4.790 ppm'deki pik ise D₂O çözücüsüne aittir. ¹H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.475 (s, 8H), 4.092 (m, 16H), 3.802 (t, J = 3.9 Hz, 8H), 3.762-3.645 (m, 80 H), 3.408 (s, 24H), 3.372 (t, J = 3.7 Hz, 8H).



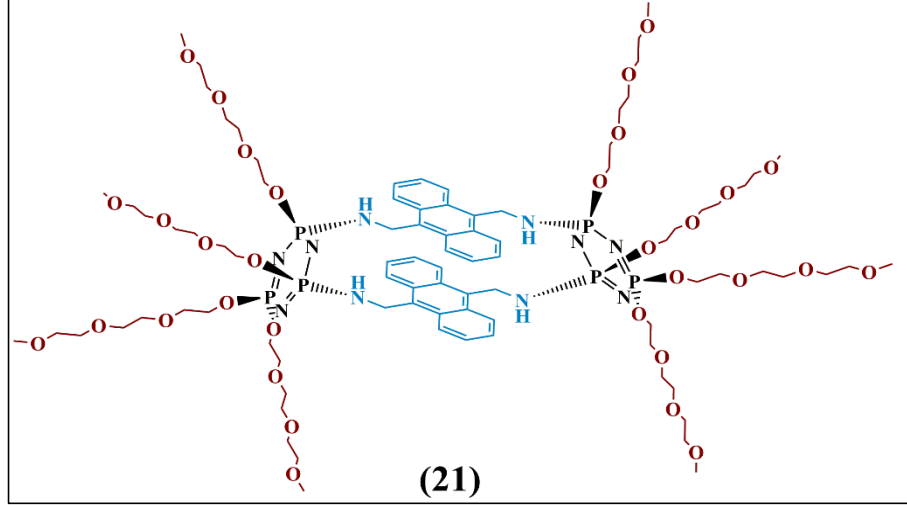
Şekil 6.81: Bileşik **20**'nin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **20**'nin oda sıcaklığında D_2O çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{HN}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ karbonları $\delta = 35.430$ ppm ve $\delta = 35.363$ ppm'de, metil karbonları $\delta = 59.206$ ppm'de, diğer metilen karbonları $\delta = 72.885$ - 65.800 ppm arasında tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Yapıda bulunan aromatik karbon atomları $\delta = 129.536$ - 126.098 ppm arasında rezonansa gelirken, karbonil grubu karbon atomları $\delta = 152.836$ ppm'de gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar önerilen yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.82).



Şekil 6.82: Bileşik **20**'nin ^{13}C NMR spektrumu.

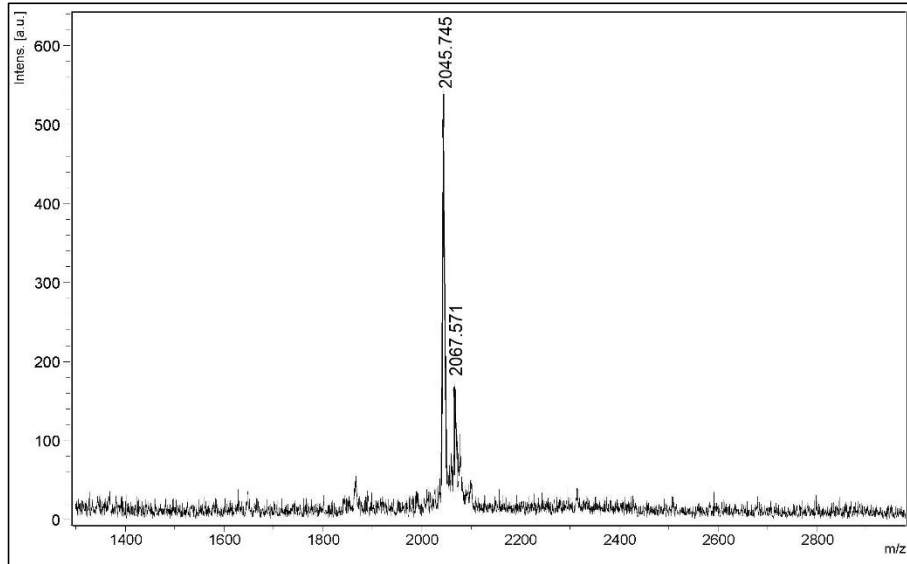
6.1.21. Bileşik 21'in Yapı Analizi



Şekil 6.83: Bileşik 21'in yapısı.

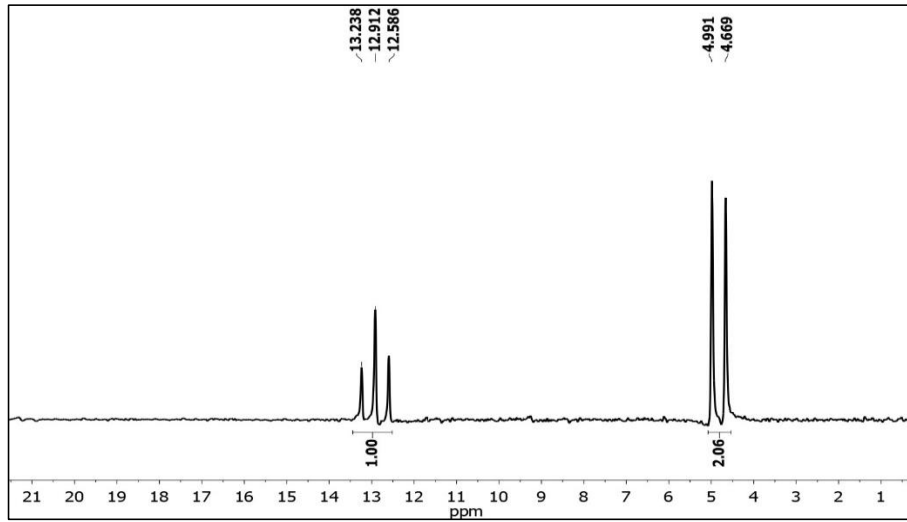
Bileşik 21'in yapısı (Şekil 6.83) kütle, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler incelenerek aydınlatılmıştır.

Bileşik 21'in kütle analizi, MALDI-MS tekniğiyle 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 6.84). Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikleri sırasıyla 2045.745 m/z ve 2067.571 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{88}\text{H}_{148}\text{N}_{10}\text{O}_{32}\text{P}_6$, 2044.030 g/mol).



Şekil 6.84: Bileşik 21'in kütle spektrumu.

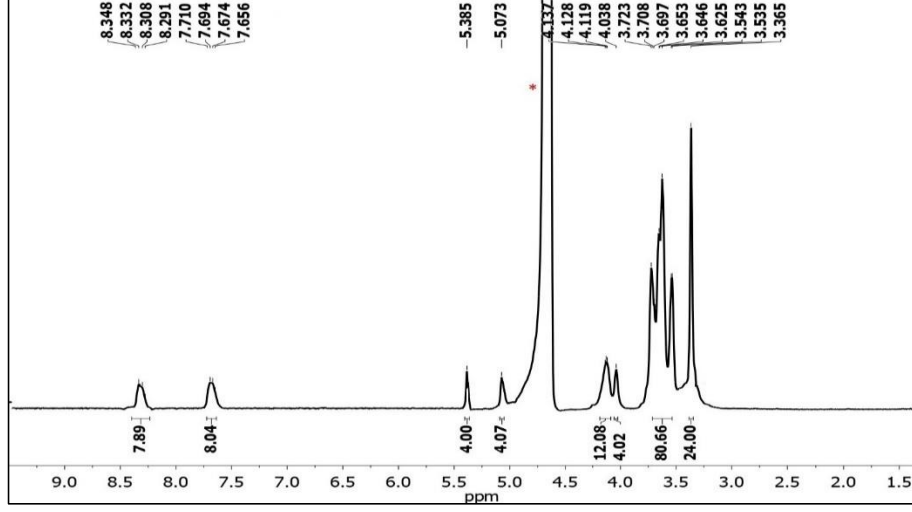
Bileşik **21**'in oda sıcaklığında metanol- d_4 çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 4.830$ ppm'de $[\text{>P}((\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)\text{NH})_4]$ ikili pik, $\delta = 12.912$ ppm'de $[\text{>P}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4)_4]$ üçlü pik gözlenmekte ve yapının AX_2 spin sisteminde olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.85). Bileşik **18**'in $\delta = 24.234$ ppm'de ikili pik, $\delta = 12.169$ ppm'de üçlü pik şeklinde rezonansa gelen A_2X spin sistemine sahip fosfor atomlarının (Şekil 6.70) gerçekleşen reaksiyon sonucu AX_2 spin sistemine sahip fosfor atomlarına dönüştüğü ve kimyasal kaymalarında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 6.85). Bu veri, bileşik **21**'in yapısındaki iki fosfor atomunun kimyasal çevresi aynıken üçüncü fosfor atomunun diğerlerinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu, aynı zamanda bileşik **18** ve bileşik **21**'de bulunan fosfor atomlarının birbirinden farklı kimyasal çevreye sahip olduğunu göstermektedir. Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 6.85: Bileşik **21**'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu.

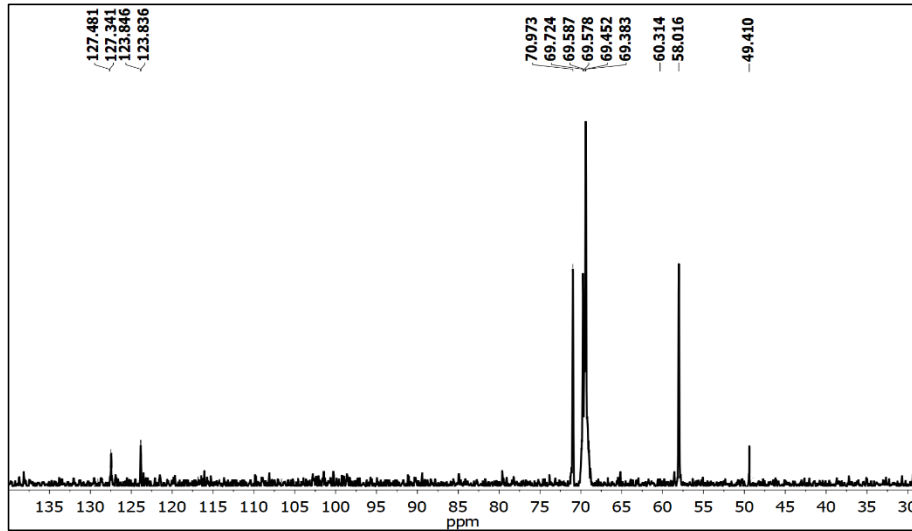
Bileşik **21**'in oda sıcaklığında D_2O çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, bileşikte bulunan metil protonları $\delta = 3.365$ ppm'de tekli pik şeklinde gözlenirken, $-\text{HN}-\text{CH}_2$ grubunda bulunan metilen protonları $\delta = 5.385$ ve $\delta = 5.073$ ppm'de tekli pikler şeklinde gözlenmiştir. Diğer metilen protonları $\delta = 4.137$ - 3.535 ppm arasında, aromatik protonlar ise $\delta = 8.320$ ppm'de ve $\delta = 7.681$ ppm'de ikilinin ikilisi pikler şeklinde rezonansa gelmiştir (Şekil 6.86). $\delta = 4.790$ ppm'deki pik ise D_2O çözücüsüne aittir. ^1H NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar, integral değerleri ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8.320 (dd, $J = 14.3$ Hz, 5.8 Hz, 8H), 7.681 (dd, $J = 13.41$ Hz, 5.5 Hz, 8H), 5.385 (s, 4H), 5.073 (s, 4H), 4.137-4.038 (m, 16H), 3.723-3.535 (m, 80H), 3.365 (s, 24H).



Şekil 6.86: Bileşik **21**'in ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **21**'in oda sıcaklığında D_2O çözücüsüne alınan ^{13}C NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $-\text{HN}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ karbonları $\delta = 49.410$ ppm'de, metil karbonları $\delta = 58.016$ ppm'de, diğer metilen karbonları $\delta = 70.973$ -60.314 ppm arasında tekli pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. Yapıda bulunan aromatik karbon atomları ise $\delta = 127.481$ -123.836 ppm arasında gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda gözlenmekte olan kimyasal kaymalar ve yarılmalar yapı ile uyum içindedir (Şekil 6.87).

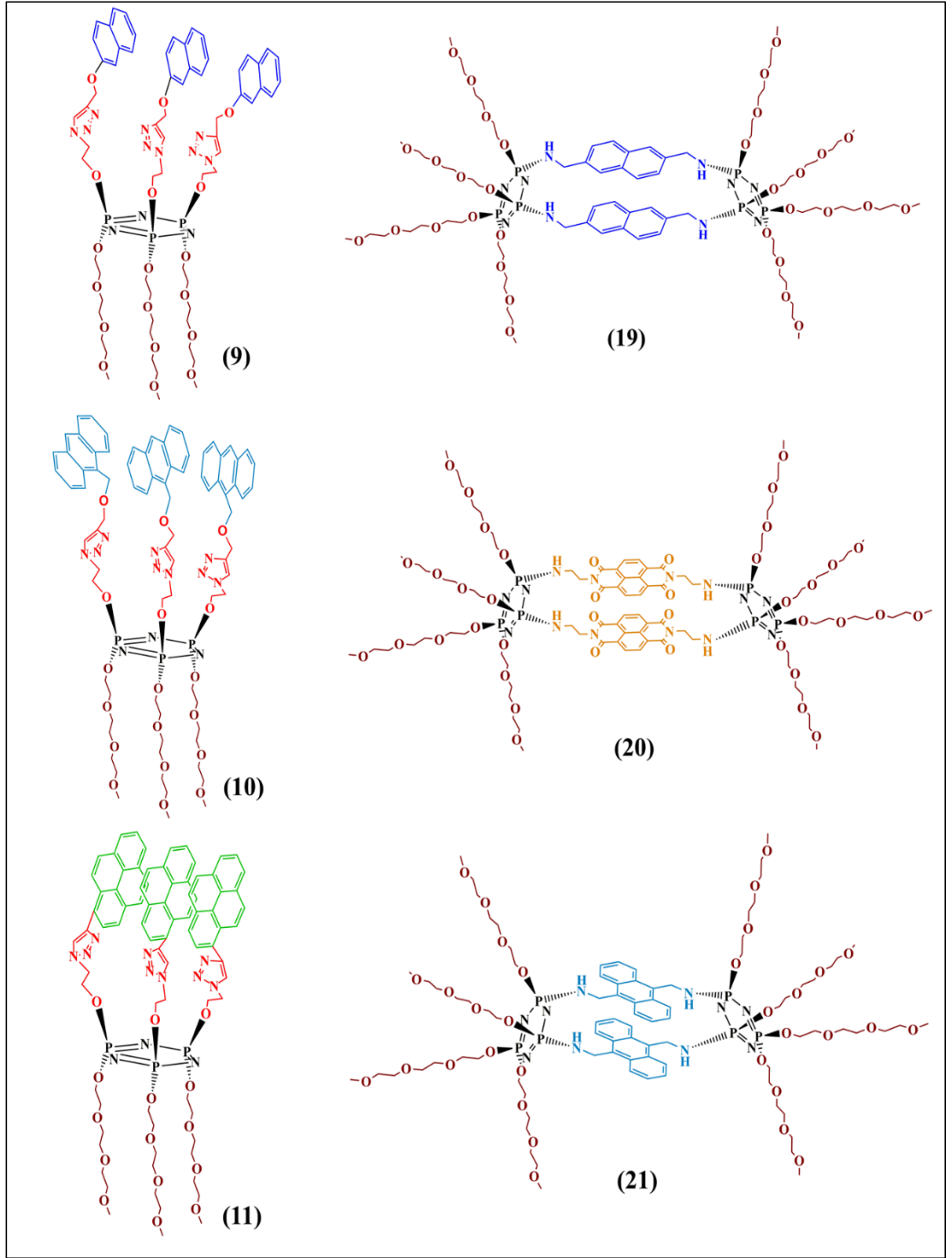


Şekil 6.87: Bileşik **21**'in ^{13}C NMR spektrumu.

6.2. Fotofiziksel ve Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

İnorganik trimer halkasının ($N_3P_3Cl_6$), sahip olduğu düzlemsel yapı, halkanın üst kısmı ile alt kısmının farklı özelliklerdeki sübstitüentler ile fonksiyonelleştirilmesine ve metal belirlenmesi için üstün özelliklere sahip sentetik reseptörlerin geliştirilebilmesine imkân sağlamaktadır [26]. $N_3P_3Cl_6$ halkası UV-Vis bölgede optikçe inert olmasından dolayı halkaya bağlanan fonksiyonel gruplara göre optik özellikleri ayarlanabilir ve hedef uygulamaya göre moleküler sistemler elde edilebilir [23, 175]. Ayrıca fosfazen bileşikler, ağır kimyasal şartlar altında kararlı ve ariloksit, alkoksit ya da amin bileşikler ile ılımlı koşullar altında kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verdikleri için çekirdek bileşen olarak kullanılabilir. Bu avantajlarından dolayı, $N_3P_3Cl_6$ halkasının, hedef türlerin miktar analizleri için seçici ve hassas floresans sensörlerin geliştirilmesinde kullanılabilme olasılıkları oldukça yüksektir. Tez kapsamında, floresans özellik gösteren ve spektrofotometrik tayin metotlarının geliştirilmesinde kullanılabilecek halkalı trimer türevi bileşikler ve bu bileşiklerin öncülleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin, karakterizasyon işlemlerinden sonra fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile araştırıldı.

Sentezi ve karakterizasyonu yapılarak fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri incelenen bileşiklerin yapıları aşağıda verilmiştir.

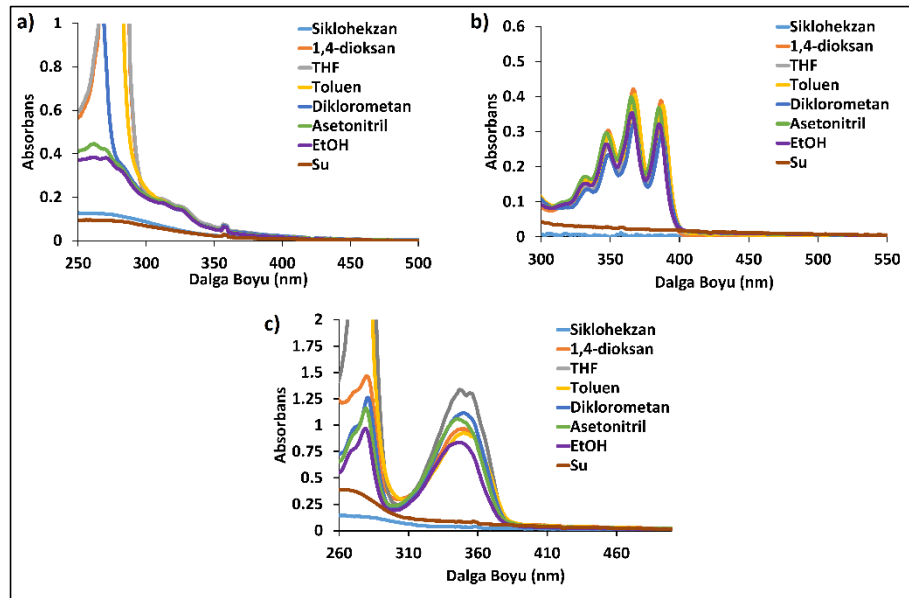


Şekil 6.88: Tez kapsamında fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri incelenen köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin yapıları.

6.2.1. Köprüsüz Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin fotofiziksel özellikleri 25°C’de spektroskopik kuvar küvetler kullanılarak UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi.

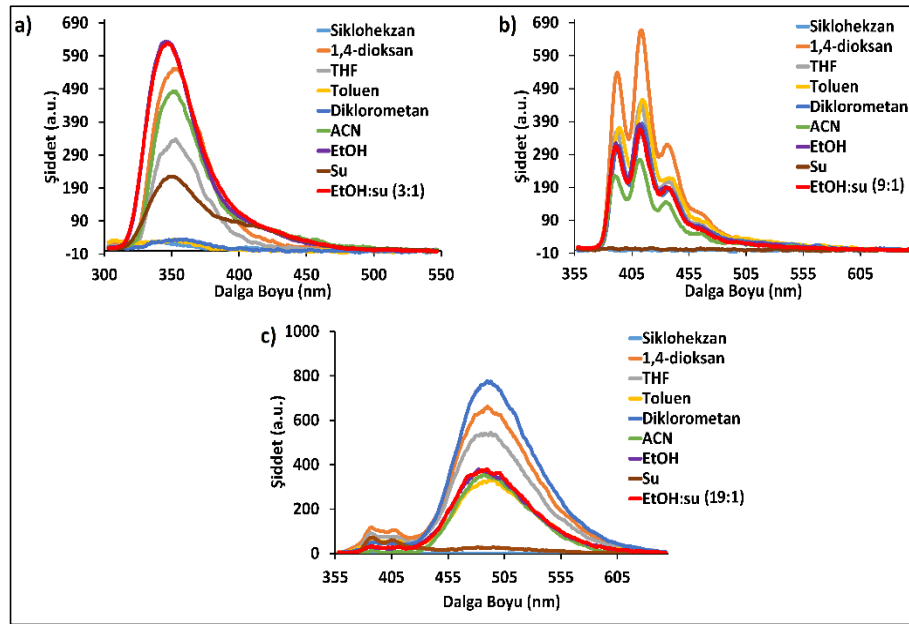
10 μ M **9**, 5 μ M **10** ve 10 μ M **11**’in sikloheksan, 1,4-dioksan, THF, toluen, diklorometan, asetonitril (ACN), etanol (EtOH), su ve sulu etanol (EtOH:su) gibi farklı çözücüler içinde UV-Vis spektrumları incelendi. Şekil 6.89’da görüldüğü üzere **9**, **10** ve **11**’in maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları sırasıyla 274 nm, 366 nm ve 347 nm’dir. Bileşiklerde gözlenen absorpsiyon özellikleri yapılarında bulunan florofor gruplar (naftalen, antrasen ve piren) ile benzerdir çünkü fosfazen bileşikleri UV-Vis bölgede optikçe inert oldukları için yapılarına eklenen floroforların optik özelliklerini göstermektedirler [27, 170, 176].



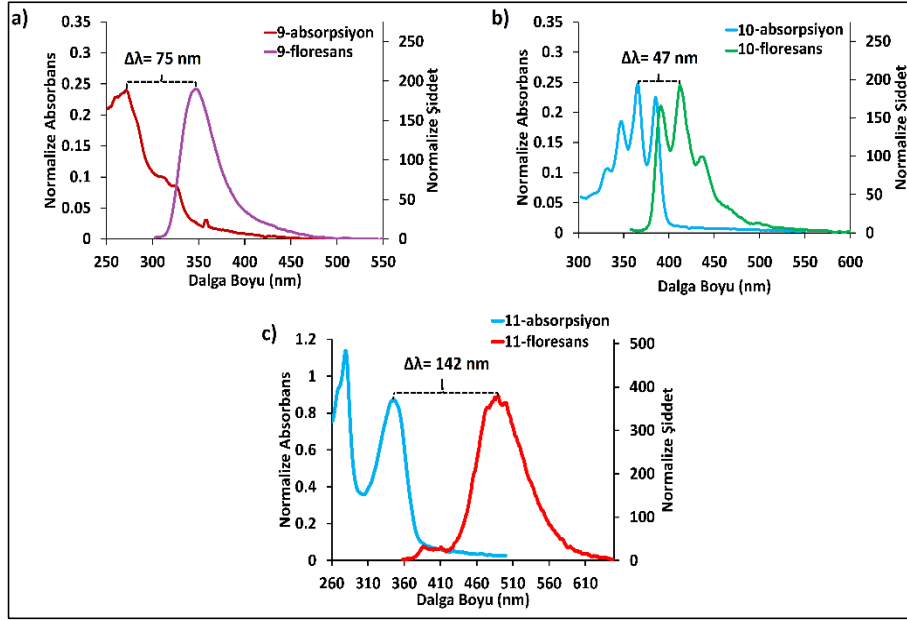
Şekil 6.89: a) 10 μ M **9**’un, b) 5 μ M **10**’un ve c) 10 μ M **11**’in farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

10 μ M **9**, 5 μ M **10** ve 1 μ M **11**’in aynı çözücüler ile incelenen floresans spektrumunda ise bileşiklerin floresans sinyali verdikleri maksimum dalga boyları sırasıyla 351 nm, 412 nm ve 489 nm’dir. Şekil 6.90’da gözlemlendiği üzere, bileşik **9** ve **10**’un farklı çözücülerde elde edilen floresans sinyalleri monomerik formdaki naftalen ve antrasen gruplarının floresans sinyalleri ile aynıdır ve değişen çözücü sistemlerine

karşı kararlıdır. Ancak, bileşik **11**'in UV-Vis spektrumunda herhangi bir temel hal etkileşimi gözlenmezken, floresans sinyalinde batokromik kayma ile 489 nm'de ekzimer emisyon gözlemlendi (Şekil 6.90c). Bu batokromik kayma halkalı fosfazen çekirdeğinin üst kısmında yönelmiş olan piren-triazol grupları arasında gözlenen π -- π ve CH--- π istif etkileşimine aittir. Halkalı fosfazen platformunda gözlenen bu istif etkileşimleri literatürde detaylı olarak incelenmiştir [25, 175]. Ekzimer emisyonun oluşmasına neden olan π -istif etkileşimleri polar çözücü etkisiyle bozulduğu için bileşik **11**' su içinde 380-420 nm arasında monomer piren emisyonu gösterdi [25, 175]. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in sulu etanol çözücülerinde gözlenen Stokes kaymaları sırasıyla 75 nm, 47 nm ve 142 nm'dir (Şekil 6.91).

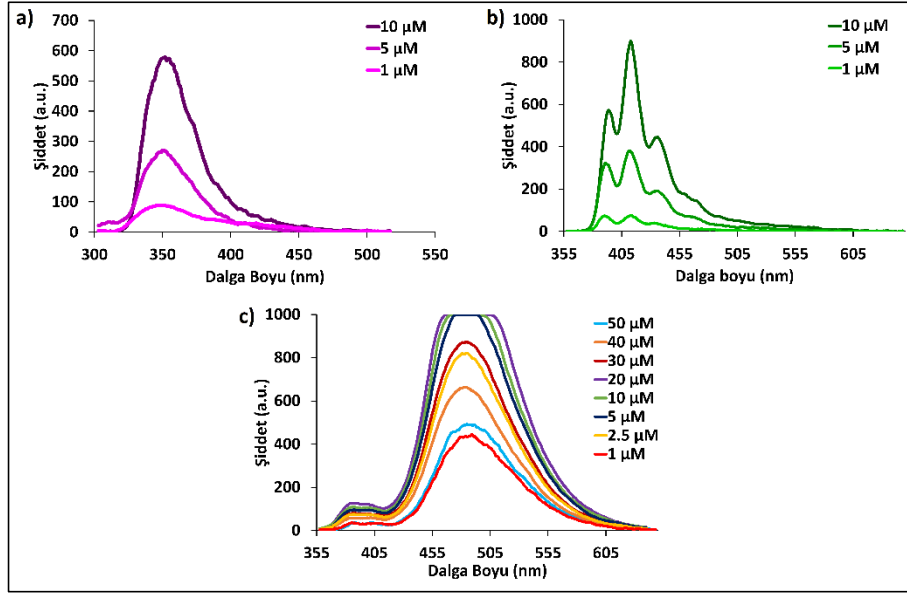


Şekil 6.90: **a)** 10 μ M **9**'un (λ_{uyr} = 290), **b)** 5 μ M **10**'un (λ_{uyr} = 345 nm) ve **c)** 1 μ M **11**'in (λ_{uyr} = 345 nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.



Şekil 6.91: **a) 9**, **b) 10** ve **c) 11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) Stokes kaymaları (**9** için, 10 μM , 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; **10** için, 5 μM , 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; **11** için, 10 μM , 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).

Florofor grupların floresans özellikleri uygulanan konsantrasyona bağlı olarak değişebilmektedir [63]. Bu nedenle, bileşik **9**, **10** ve **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) değişen konsantrasyonlarda floresans spektrumları incelendi (Şekil 6.92). Bileşik **9** ve **10**'un 10 μM ile 1 μM arasında değişik konsantrasyonlardaki floresans grafikleri incelendiğinde, azalan konsantrasyonla doğru orantılı olarak bileşiklerin floresans sinyalleri, dalga boylarında herhangi bir kayma olmadan azalmıştır (Şekil 6.92a ve b). Bu durum, bileşik **9** ve **10**'da bulunan florofor gruplar (naftalen ve antrasen) arasında herhangi bir molekül içi ya da moleküller arası etkileşim olmadığını göstermektedir. Ayrıca, elde edilen bu deneysel sonuç, bileşik **9** ve **10**'un gösterdiği monomer naftalen ve antrasen emisyonunu ile uyum içindedir. Bileşik **11**'in 50 μM ile 1 μM konsantrasyonlar arasındaki floresans spektrumları incelendiğinde, bileşiğin konsantrasyonu 50 μM 'dan 20 μM 'a kademeli olarak azaltıldığında, floresans sinyalin doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Bu durum büyük olasılıkla literatürde geniş ölçüde çalışılan moleküller arası öz sönmülemenden ileri gelmektedir [177]. Konsantrasyon 20 μM 'dan daha seyreltik duruma gelince bileşikteki moleküller arası etkileşim bozularak floresans sinyali beklendiği gibi seyrelen konsantrasyon ile doğru orantılı bir şekilde azalmaktadır (Şekil 6.92c) [177].



Şekil 6.92: a) **9**, b) **10** ve c) **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları (**9** için, 3:1 v/v, λ_{uyr} = 290 nm; **10** için, 9:1 v/v, λ_{uyr} = 345 nm; **11** için, 19:1 v/v, λ_{uyr} = 345 nm).

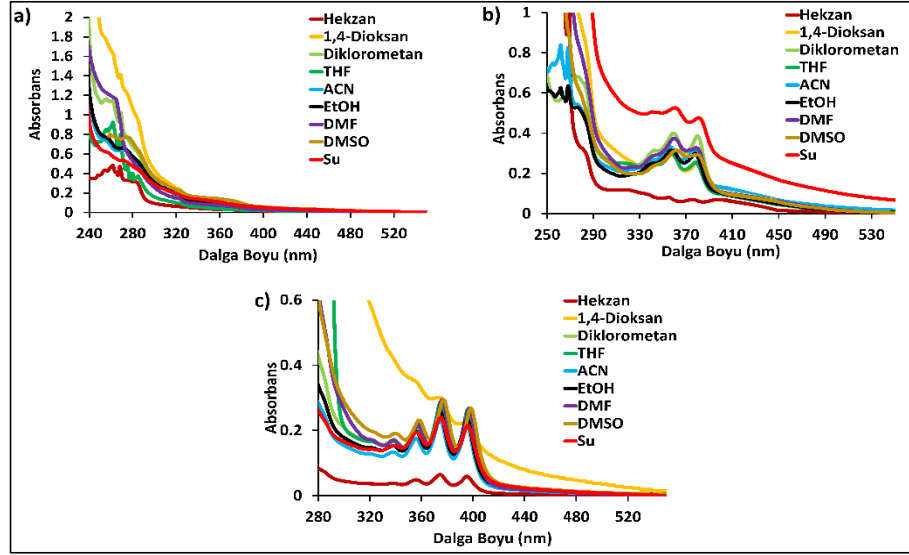
Bileşik **9**, **10** ve **11**'in fotofiziksel özelliklerini daha detaylı değerlendirmek için bileşiklerin floresans kuantum verimleri (Φ_F) karşılaştırmalı yöntem ile hesaplandı (Formül 2.7) [65]. Referans olarak kullanılan kinin sülfat (0.1 M H₂SO₄ içinde Φ_F = 0.54) ile bileşikler farklı çözücülerde çözündüğü için çözücülerin kırılma indisleri de (n) hesaba katıldı [178]. Ayrıca kinin sülfat ve **9**, **10**, **11** aynı konsantrasyonda çalışıldı. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in etanol içinde floresans kuantum verimleri sırasıyla 0.11, 0.08 ve 0.15 olarak hesaplanmıştır.

6.2.2. Köprülü Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin fotofiziksel özellikleri 25°C'de spektroskopik kuvartz küvetler kullanılarak UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi.

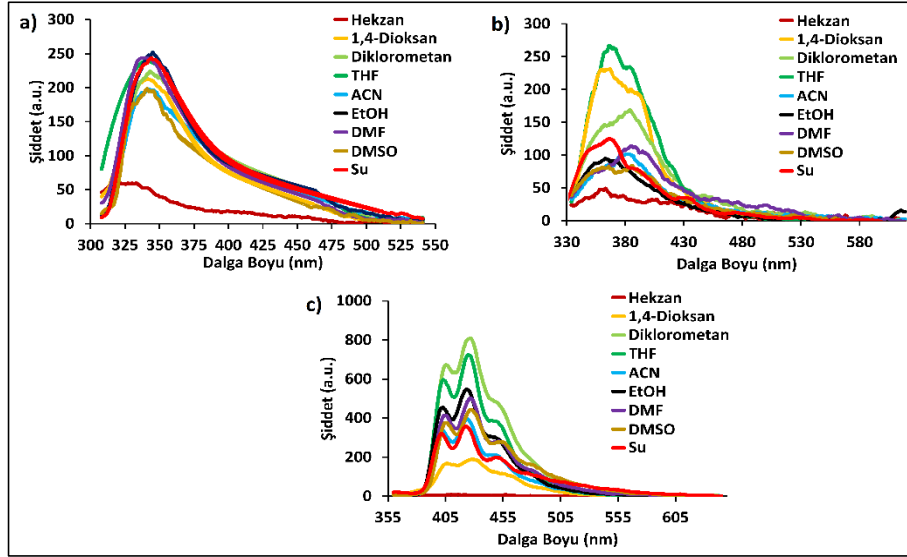
3.2×10^{-4} M **19**, 3.2×10^{-4} M **20** ve 4.0×10^{-5} M **21**'in hekzan, 1,4-dioksan, THF, diklorometan, asetonitril (ACN), etanol (EtOH), dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve su gibi farklı çözücüler içinde UV-Vis spektrumları incelendi. Şekil 6.93'de görüldüğü üzere **19**, **20** ve **21**'in maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları sırasıyla ≈ 273 nm, 360 nm ve 375 nm'dir. Bileşiklerde gözlenen absorpsiyon özellikleri yapılarında bulunan florofor gruplar (naftalen, naftalentetrakarboxilik ve

antrasen) ile benzerdir ve gözlenen absorpsiyon piklerinin bu florofof grupların $\pi\text{---}\pi^*$ geçişlerinden kaynakladığı gözlenmiştir. Bu durum fosfazen bileşiklerinin UV-Vis bölgede optikçe inert olmalarından dolayı yapılarına eklenen florofofoların optik özelliklerini göstermelerinden kaynaklanmaktadır [25, 170, 176].

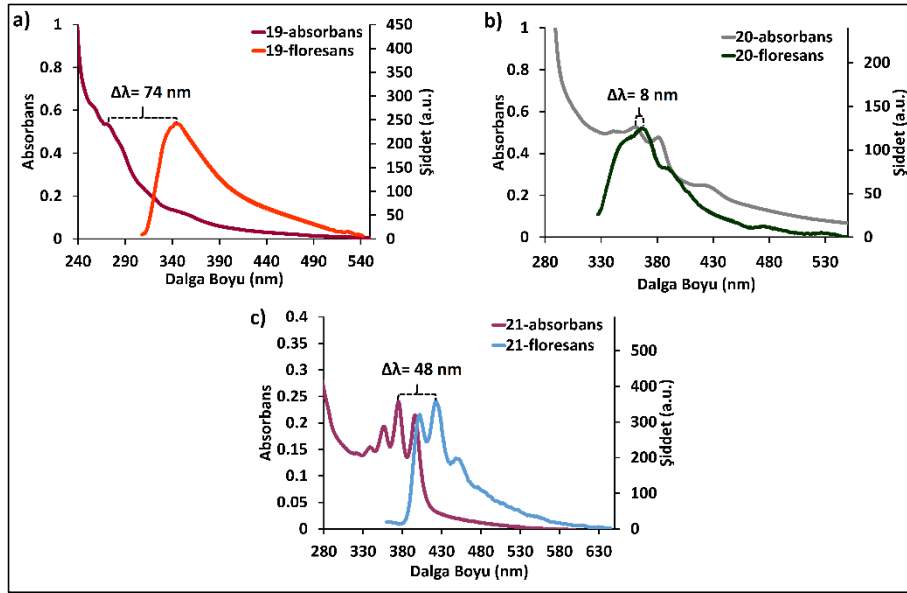


Şekil 6.93: **a)** 3.2×10^{-4} M **19**'un, **b)** 3.2×10^{-4} M **20**'nin ve **c)** 4.0×10^{-5} M **21**'in farklı çözücülerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

3.2×10^{-4} M **19**, 3.2×10^{-4} M **20** ve 4.0×10^{-5} M **21**'in aynı çözücüler ile incelenen floresans spektrumunda ise bileşiklerin floresans sinyali verdikleri maksimum dalga boyları sırasıyla 347 nm, 368 nm ve 423 nm'dir. Şekil 6.94'de gözlendiği üzere, bileşik **19**, **20** ve **21**'in farklı çözücülerde elde edilen floresans sinyalleri monomerik formdaki naftalen, naftalentetrakarboksilik ve antrasen gruplarının floresans sinyalleri ile aynıdır ve değişen çözücü sistemlerine karşı sentezlenen bileşiklerin floresans emisyonları kararlıdır. Bileşik **19**, **20** ve **21**'in su içinde gözlenen Stokes kaymaları sırasıyla 74 nm, 8 nm ve 48 nm'dir (Şekil 6.95).



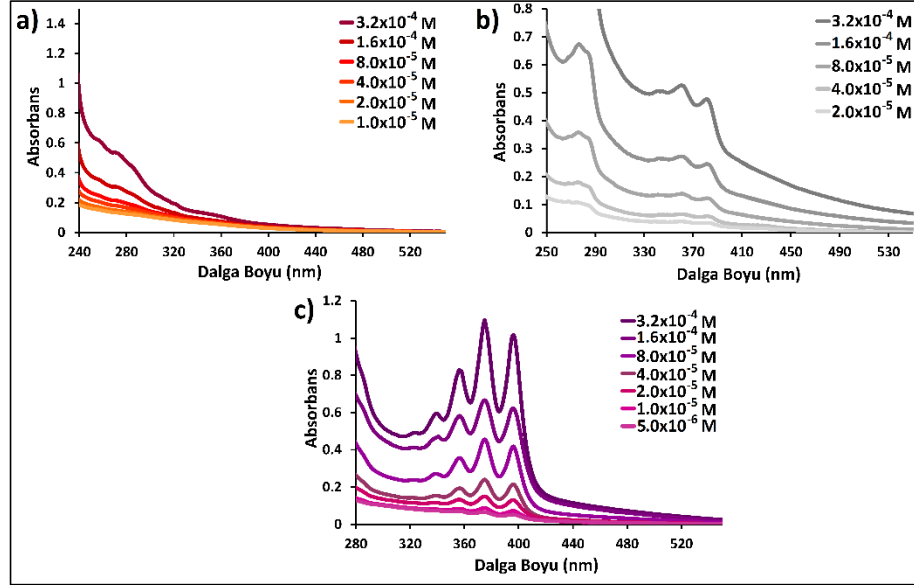
Şekil 6.94: **a)** 3.2×10^{-4} M **19**'ün ($\lambda_{uyr} = 290$), **b)** 3.2×10^{-4} M **20**'nin ($\lambda_{uyr} = 320$ nm) ve **c)** 4.0×10^{-5} M **21**'in ($\lambda_{uyr} = 345$ nm) farklı çözücülerdeki floresans spektrumları.



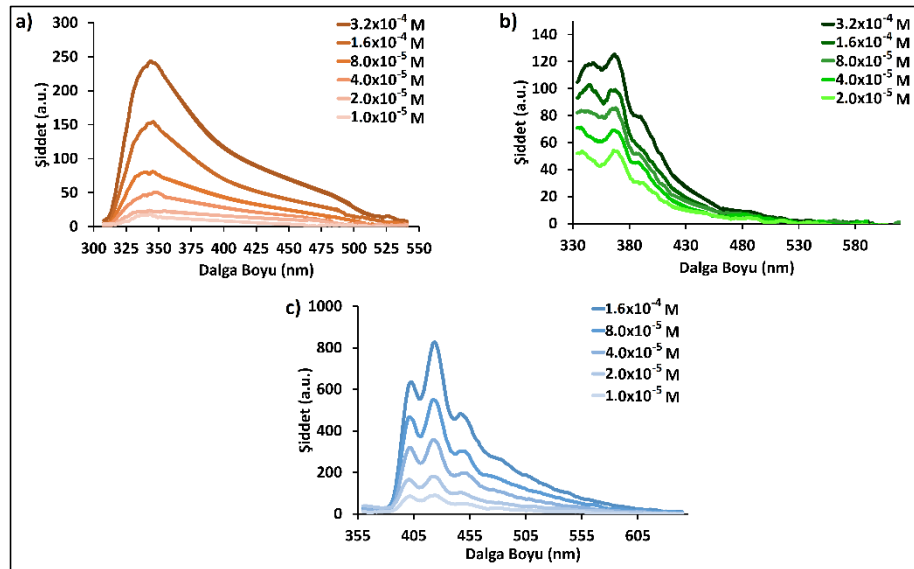
Şekil 6.95: **a)** **19**, **b)** **20** ve **c)** **21**'in su içinde Stokes kaymaları (**9** için, 3.2×10^{-4} M, $\lambda_{uyr} = 290$ nm; **20** için, 3.2×10^{-4} M, $\lambda_{uyr} = 320$ nm; **21** için, 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

Florofor grupların optik özellikleri uygulanan konsantrasyona bağlı olarak değişebilmektedir [63]. Bu nedenle, bileşik **19**, **20** ve **21**'in su çözücülerinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis ve floresans spektrumları incelendi. Şekil 6.96-6.97'de gözlendiği üzere, bileşik **19**, **20** ve **21**'in optik sinyallerinin, dalga boylarında herhangi bir kayma olmadan azalan konsantrasyonla doğru orantılı olarak, değiştiğini göstermiştir. Bu durum, bileşik **19**, **20** ve **21**'de bulunan florofor gruplar (naftalen, naftalentetrakarboksilik ve antrasen) arasında herhangi bir molekül içi ya da

moleküller arası etkileşim olmadığını göstermektedir. Ayrıca, elde edilen bu deneysel sonuçlar, bileşik **19**, **20** ve **21**'in gösterdiği monomerik naftalen, naftalentetrakarboksilik ve antrasen emisyonunu ile uyum içindedir.



Şekil 6.96: **a) 19**, **b) 20** ve **c) 21**'in su içinde (pH 8.0) değişen konsantrasyonlarda alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.97: **a) 19**, **b) 20** ve **c) 21**'in su içinde (pH 8.0) değişen konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları (**19** için, $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; **20** için, $\lambda_{\text{uyr}} = 320$ nm; **21** için, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm).

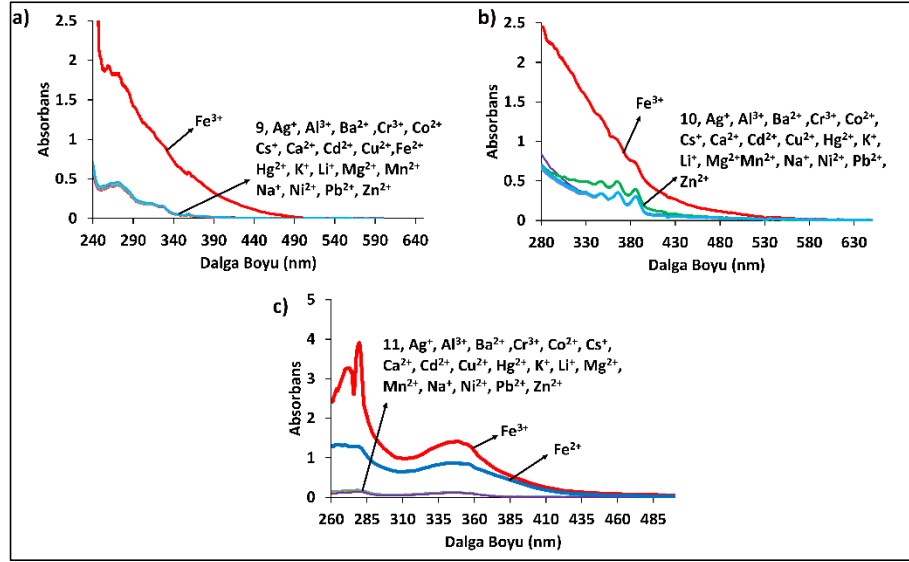
6.2.3. Köprüsüz Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi. Bileşiklerin stok çözeltileri etanol içinde hazırlanırken, metallerin nitrat tuzları ve anyonların sodyum tuzlarının stok çözeltileri saf su içinde hazırlandı. Bütün ölçümler spektroskopik kuvartz küvetler içinde mikro pipetler yardımıyla ölçülen 2 mL çözelti içinde gerçekleştirildi.

6.2.3.1. Bileşik 9, 10 ve 11 için Seçicilik Çalışması

Özellikle gerçek örnek analizi yapılan floresans sensör çalışmaları için en önemli parametrelerden biri seçiciliktir [26]. Bileşik 9, 10 ve 11'in metal iyon seçiciliği UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları incelenerek değerlendirildi. 10 μM 9, 5 μM 10 ve 1 μM 11'in UV-Vis absorpsiyon spektrumları sulu etanol çözeltileri içinde toplam 20 tane metal iyonu (9 için 400 μM ; 10 için 350 μM ; 11 için 100 μM : Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) ilavesi ile incelendi. Şekil 6.98'de gösterildiği üzere, diğer metal iyonları bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında önemli bir değişikliğe neden olmazken, Fe^{3+} iyonu eklenmesi ile bileşiklerin UV-Vis absorpsiyonu 4 ila 10 kat arasında arttırmaktadır. Bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen bu değişim, Fe^{3+} iyonu koordinasyonu ile [Bileşik - Fe^{3+}] komplekslerinin oluşmasıyla bileşiklerin elektronik yapısında meydana gelen yeniden düzenlenmeye atfedilebilir [179, 180].

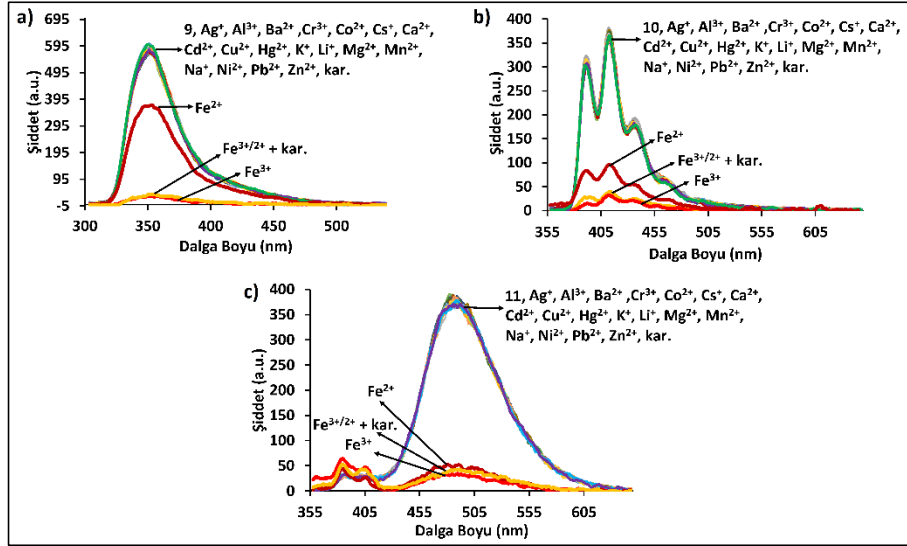
Bileşik 9, 10 ve 11'in metal iyonlarına karşı seçicilikleri, UV-Vis absorpsiyon spektrumları ile incelendikten sonra, aynı deneysel koşullar altında floresans emisyonları ile de incelenmiştir. Şekil 6.99'da açıkça görülmektedir ki, 10 μM 9, 5 μM 10 ve 1 μM 11'in sulu etanol çözeltilerinde gözlenen floresans sinyalleri, çözeltilere eklenen sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM metal iyonlarından sadece $\text{Fe}^{3+/2+}$ iyonları ve $\text{Fe}^{3+/2+}$ iyonlarını içeren metal karışımı ile tamamen sönmüldü. Ancak, diğer metal iyonları bileşiklerin floresans sinyallerini etkilemedi.



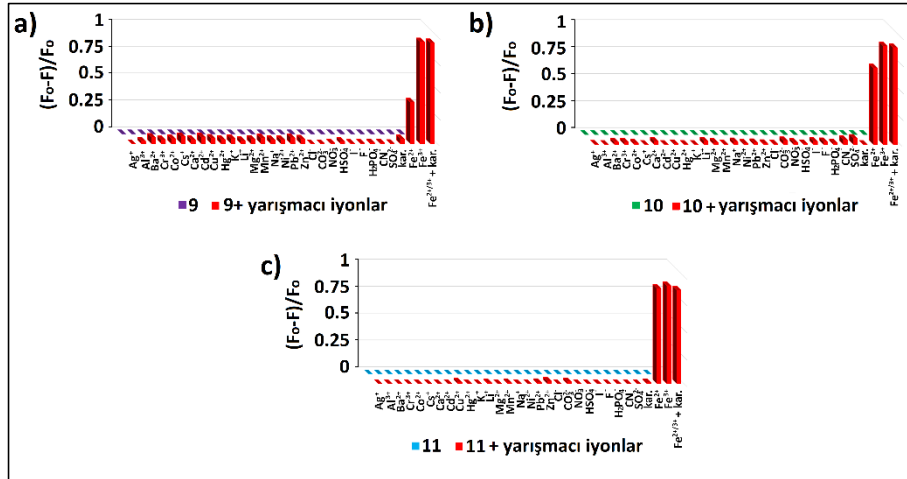
Şekil 6.98: a) 10 μM **9**, b) 5 μM **10** ve c) 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları (**9** için, 3:1 v/v, 400 μM metal iyonları; **10** için, 9:1 v/v, 350 μM metal iyonları; **11** için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları).

Floresans reseptörlere Fe^{3+} (d^5) ve Fe^{2+} (d^6) gibi paramanyetik özellikteki metal iyonlarının eklenmesi ile floresans sinyallerinde meydana gelen bu sönümlenme genel olarak şelat oluşumuna dayanan floresans sönümlenme (CHEQ) mekanizması ile açıklanmaktadır [46, 181]. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in analiz matriksinde bulunabilecek yarışmacı iyonlar (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cl^- , CN^- , F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) varlığındaki seçiciliği bağlı floresans sinyallerindeki değişim göz önüne alınarak Şekil 5.100'de gösterilmiştir. Şekil 6.100'de açıkça görülmektedir ki, bileşiklerin bağlı floresans sinyalleri, analiz matriksinde bulunabilecek yarışmacı iyonlardan ve $\text{Fe}^{3+/2+}$ iyonu içermeyen metal karışımı eklenmesi ile değişmezken, $\text{Fe}^{3+/2+}$ iyonu ve $\text{Fe}^{3+/2+}$ iyonu içeren metal karışımı eklenmesi ile tamamen değişmektedir.

Bileşik **9**, **10** ve **11**'in “üç ayaklı” yapıda olmayan öncü bileşikleri **6**, **7** ve **8** halkalı trimer yapısının kompleksleşmeye olan etkisini incelemek için sentezlendi ve karakterize edildi. Bileşik **6**, **7** ve **8**'in metal iyonlarını eklenmesi ile floresans emisyon sinyallerinde meydana gelen değişimler, “üç ayaklı” halkalı fosfazen çekirdekli formları olan bileşik **9**, **10** ve **11** ile aynı deneysel koşullar altında incelendi. Şekil 6.101'de görüldüğü gibi, bileşik **6** ve **7**'in floresans sinyali verdikleri maksimum dalga boyları, “üç ayaklı” halkalı fosfazen çekirdekli formları olan bileşik **9** ve **10** ile aynıdır.



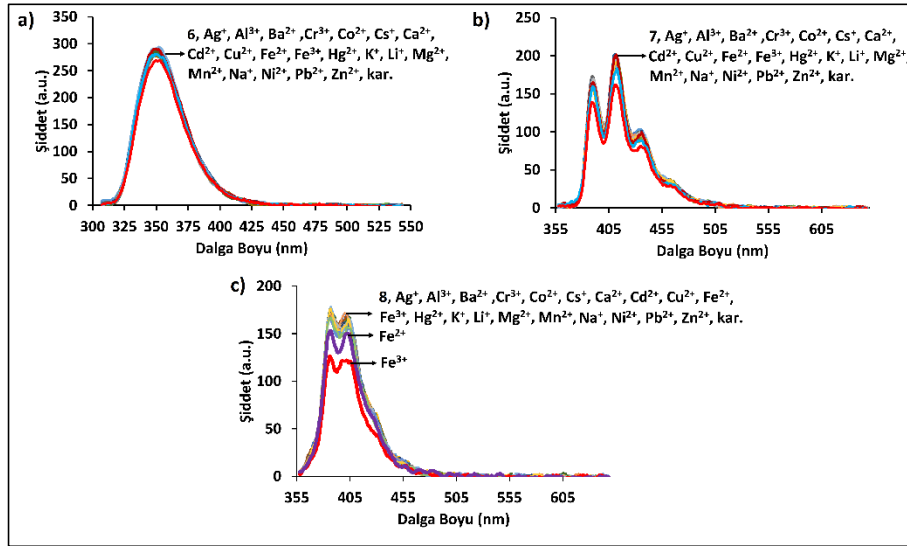
Şekil 6.99: a) 10 μM **9**, b) 5 μM **10** ve c) 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları (**9** için, 3:1 v/v, 400 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; **10** için, 9:1 v/v, 350 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; **11** için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).



Şekil 6.100: a) 10 μM **9**, b) 5 μM **10** ve c) 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı yarışmacı iyonlar eklenmesi ile değişen bağıl floresans emisyon sinyalleri (**9** için, 3:1 v/v, 400 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; **10** için, 9:1 v/v, 350 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; **11** için, 19:1 v/v, 100 μM yarışmacı iyonlar, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).

Ancak, bileşik **8**'in floresans sinyali 380-420 nm arasında klasik piren monomer emisyonu şeklinde gözlenirken, “üç ayaklı” halkalı fosfazen çekirdekli formu olan bileşik **11**'in floresans sinyali 489 nm'de piren ekzimer emisyonu şeklinde gözlemlendi [18, 175]. Bu sonuç, bileşik **9** ve **10**'da herhangi bir molekül içi ya da moleküller arası etkileşim yokken, bileşik **11**'de, halkalı fosfazen çekirdeğinin üst kısmında yönelmiş olan piren-triazol grupları arasında molekül içi $\pi\cdots\pi$ ve $\text{CH}\cdots\pi$ istif etkileşimi

olduğunu desteklemektedir. Bileşik 6, 7 ve 8'in yarışmacı metal iyonları ile yapılan seçicilik çalışması, eklenen metal iyonlarının (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) öncü bileşiklerin floresans sinyallerinde herhangi bir değişime neden olmadığını gösterdi. Bu sonuç, halkalı fosfazen platformunun üst kısmında bulunan iyonoflorofor gruplarının sağladığı sinerjik etkinin ve “üç ayaklı” yapının, Fe^{3+} ile seçici olarak etkileşim için gerekli olduğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar, metal iyonları ile koordinasyona sinerjik etkinin katkısı, hekzahomotriokzakaliks[3]aren çekirdeğinin Zn^{2+} iyonuna karşı göstermiş olduğu seçicilik için de rapor edilmiştir [182].

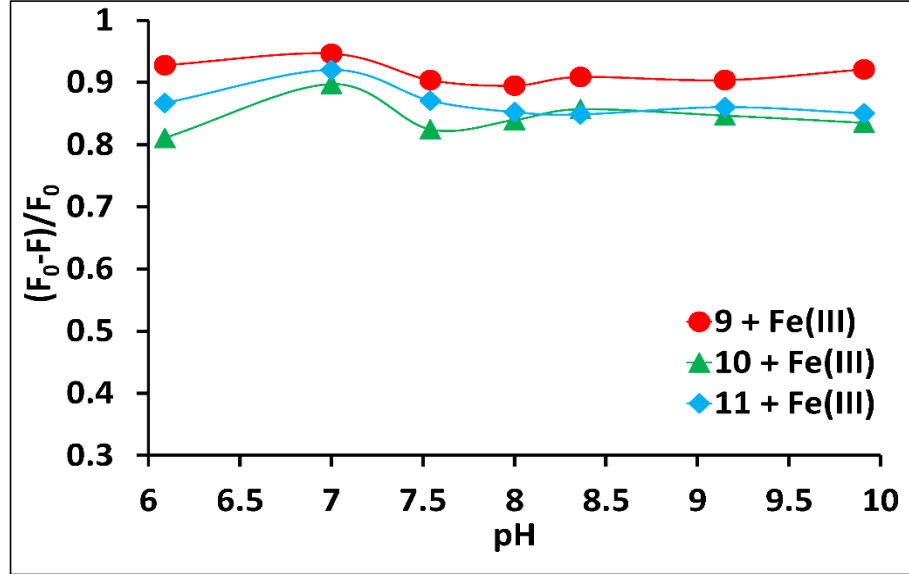


Şekil 6.101: a) 10 μM 6, b) 5 μM 7 ve c) 1 μM 8'in sulu etanol içinde (pH 7.0) farklı metal iyonları eklenmesi ile değişen floresans emisyon sinyalleri (6 için, 10:1 v/v, 400 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; 7 için, 10:1 v/v, 350 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; 8 için, 19:1 v/v, 100 μM metal iyonları, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).

6.2.3.2. Bileşik 9, 10 ve 11'in Floresans Sinyallerine pH'in Etkisi

Çevresel ve biyolojik analizler için çalışılan çözeltinin pH'sı, reseptörlerin kimyasal yapısını ve metal iyonu ile kompleksleşmeyi etkileyebildiği için önemlidir [183]. Bu nedenle, 10 μM 9, 5 μM 10 ve 1 μM 11'in sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM Fe^{3+} ile elde edilen [Bileşik - Fe^{3+}] komplekslerinin bağlı floresans sinyallerine pH'nın etkisi 6.0-10.0 arasında, diğer deneysel parametreler sabit tutularak incelendi. Sulu etanol içinde çözünen bileşiklerin pH'sı 0.1 M Britton-Robinson (B-R) tamponu ile ayarlandı. Şekil 6.102'de görüldüğü gibi, [Bileşik - Fe^{3+}] kompleksleri için en

yüksek bağıl floresans sinyalleri pH 7.0’da elde edildi. Elde edilen komplekslerin formasyonu ve kararlılığı göz önüne alındığında çalışmanın geri kalanı için pH, 7.0 olarak belirlendi.



Şekil 6.102: [Bileşik - Fe³⁺] komplekslerinin sulu etanol içinde farklı pH değerlerinde alınan floresans emisyon sinyalleri (10 μ M **9** için, 3:1 v/v, 400 μ M Fe³⁺, λ_{uyr} = 290 nm; 5 μ M **10** için, 9:1 v/v, 350 μ M Fe³⁺, λ_{uyr} = 345 nm; 1 μ M **11** için, 19:1 v/v, 100 μ M Fe³⁺, λ_{uyr} = 345 nm).

6.2.3.3. Bileşik 9, 10 ve 11’in Başlangıç Konsantrasyonlarının ve Tampon Çözeltinin Floresans Sinyallere Etkisi

Bileşik **9**, **10** ve **11**’in başlangıç konsantrasyonlarının Fe³⁺ ile kompleksleşmeye olan etkisini incelemek için sulu etanol içinde 10 μ M ile 1 μ M arasında değişen konsantrasyonlarda **9**, **10** ve **11** çözeltilerine ile sırasıyla 400 μ M, 350 μ M ve 100 μ M Fe³⁺ iyonunun eklenmesi ile oluşan komplekslerin bağıl floresans sinyallerindeki değişim diğer deneysel parametreler sabit tutularak incelendi. Elde edilen veriler ışığında maksimum bağıl floresans sinyallerinin elde edildiği konsantrasyonlar bileşik **9**, **10** ve **11** için sırasıyla 10 μ M, 5 μ M ve 1 μ M olarak belirlendi.

Bileşik **9**, **10** ve **11**’i kullanarak elde edilen [Bileşik - Fe³⁺] komplekslerinin kararlılığı için çözeltilerin pH’sının ayarlanacağı tampon çözelti de önemlidir [183]. Bu nedenle, Tris-HCl, B-R ve fosfat tampon sistemleri, bileşik **9**, **10** ve **11** çözeltilerinin pH’sını 7.0’ye ayarlamak için kullanıldı ve bu tampon sistemlerinin bağıl floresans sinyalleri üzerine olan etkileri incelendi. Optimizasyon için 10 μ M **9**,

5 μM **10** ve 1 μM **11** ve sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM Fe^{3+} kullanıldı, diğer deneysel parametreler sabit tutuldu. Elde edilen verilere göre, bileşiklerin maksimum bağıl floresans sinyallerinin B-R tampon sisteminde elde edildiği belirlendi. Tampon çözelti sistemi belirlendikten sonra, seçilen tampon sisteminin konsantrasyonunun 10 μM **9**, 5 μM **10** ve 1 μM **11**'in sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM Fe^{3+} iyonu ile oluşturdukları [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin bağıl floresans sinyallerine olan etkisi, değişen konsantrasyonlardaki B-R tampon çözeltileri ile incelendi. Bu amaçla, 0.4 M ile 0.1 M arasında değişen B-R tampon çözeltileri diğer deneysel parametreler sabit tutularak çözeltilerin pH'sını 7.0'a ayarlamak için kullanıldı. Elde edilen veriler, [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin maksimum bağıl floresans sinyallerinin 0.1 M B-R tampon çözeltisi kullanılarak elde edildiğini artan tampon çözelti konsantrasyonunda ise bağıl floresans sinyalin düştüğünü göstermiştir.

Sonuç olarak, [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin bağıl floresans sinyalleri ve oluşan komplekslerinin kararlılığı göz önüne alındığında, çevresel su örneklerinde Fe^{3+} iyonu miktarını tayin etmek için çalışmanın geri kalanında 10 μM bileşik **9**, 5 μM bileşik **10**, 1 μM bileşik **11** ve tampon çözelti olarak 0.1 M B-R tamponu kullanıldı. Elde edilen veriler Tablo 6.1'de özetlendi.

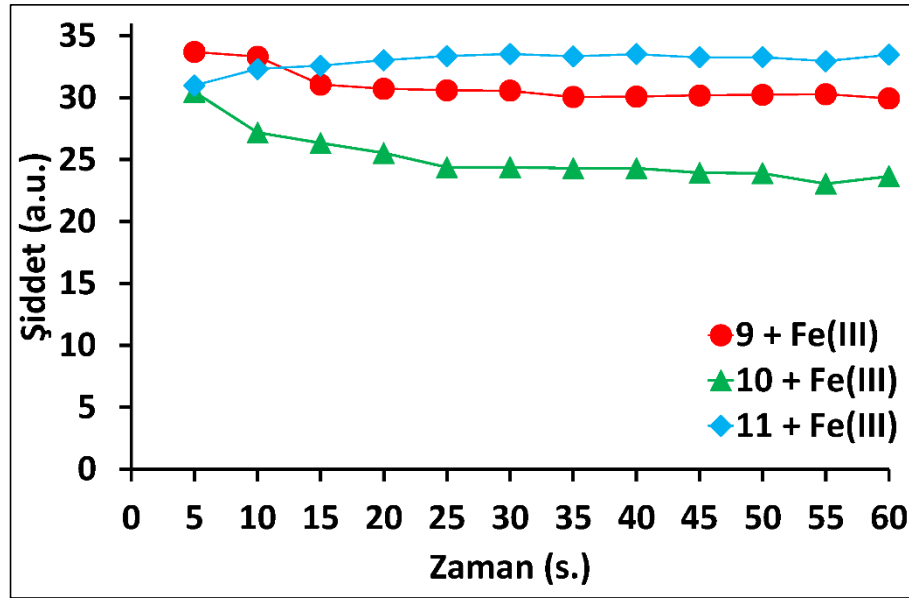
Tablo 6.1: [**Bileşik** - Fe^{3+}] kompleksleri için maksimum bağıl floresans sinyallerinin elde edildiği başlangıç konsantrasyonları ve tampon çözelti özellikleri (**9** için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm; **10** için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm; **11** için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm).

	9	10	11
Sensör Konsantrasyonu (μM)	10.0	5.0	1.0
Tampon Türü (pH = 7.0)	B-R	B-R	B-R
Tampon Konsantrasyonu (B-R, M)	0.1	0.1	0.1

6.2.3.4. Bileşik 9, 10 ve 11'in Floresans Sinyallerine Ölçümden Önceki Süresinin Etkisi

Bileşik **9**, **10** ve **11**'i kullanarak elde edilen [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin floresans sinyallerine sürenin etkisi 0-60 saniye arasında diğer deneysel parametreler sabit tutularak incelendi. Bu amaçla, 10 μM **9**, 5 μM **10** ve 1 μM **11**'in sulu etanol içindeki çözeltilerinin pH'sı 0.1 M B-R tamponu ile 7.0'a ayarlandı ve bileşiklerin tamponlanmış sulu etanol çözeltilerine sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM Fe^{3+} iyonu eklendi. Elde edilen çözeltiler 0-60 saniye arasında değişen sürelerde kuvvetlice

karıştırıldıktan floresans ölçümleri yapıldı. Şekil 6.103'deki sonuçlar, Bileşik **9**, **10** ve **11** ile Fe^{3+} iyonunun kompleksleşmesi için sırasıyla 20, 25 ve 30 saniyenin yeterli olduğunu ve bu sürelerden sonra oluşan komplekslerin floresans sinyallerinin nerdeyse sabit kaldığını gösterdi. Oluşan [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin bağıl floresans sinyalleri ve oluşan komplekslerinin kararlılığı göz önüne alındığında çevresel su örneklerinde Fe^{3+} iyonu miktarını tayin etmek için çalışmanın geri kalanında ölçümden önceki sürelerin bileşik **9**, **10** ve **11** için sırasıyla 20, 25 ve 30 saniye olmasına karar verildi.

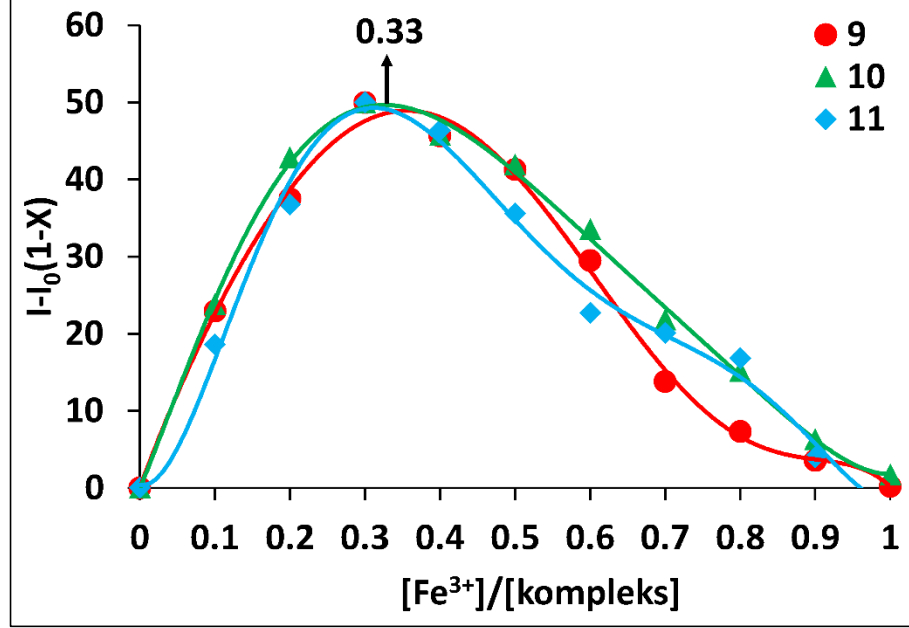


Şekil 6.103: [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin sulu etanol içindeki (pH 7.0) floresans sinyallerine sürenin etkisi (10 μM **9** için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=290\text{ nm}$; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$).

6.2.3.5. [**Bileşik** - Fe^{3+}] Komplekslerin Formasyonu ve Floresans Sönümlenme Mekanizması

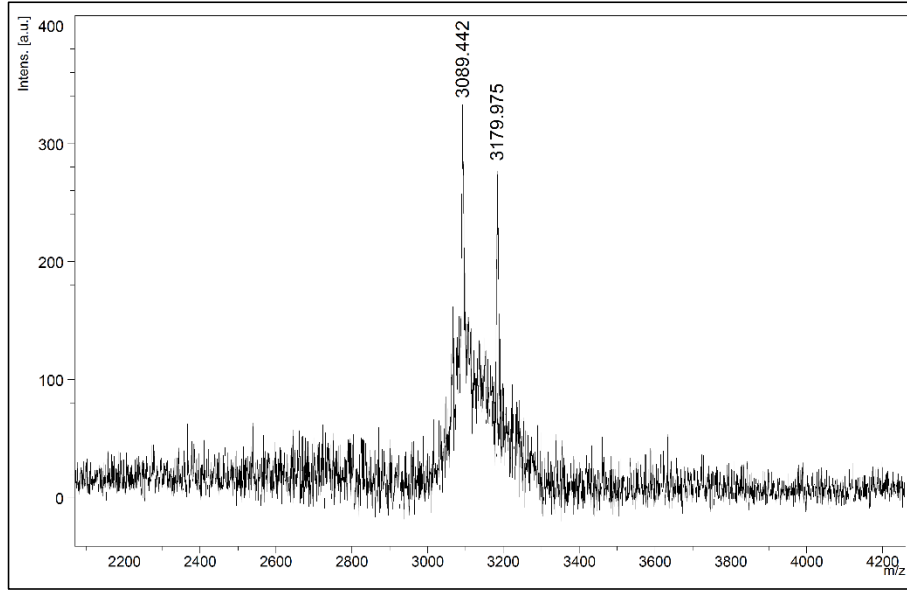
Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturduğu komplekslerin stokiyometrilere "Sürekli Değişim Yöntemi (Job's metodu)" kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir [184]. Bu amaçla, 10 μM **9**, 5 μM **10** ve 1 μM **11**'in Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturduğu komplekslerdeki Fe^{3+} iyonlarının mol fraksiyonları kademeli olarak arttırılmış ve Job's grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.104'de görüldüğü üzere, bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturduğu komplekslerdeki Fe^{3+}

iyonlarının mol fraksiyonları 0.33 değeriinde iken oluşan komplekslerin floresans sinyallerinin maksimum değere ulaştığı gözlemlendi. Bu durum oluşan [**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerindeki stokiometrinin 2:1 (bileşik:metal) olduğunu göstermektedir [185].

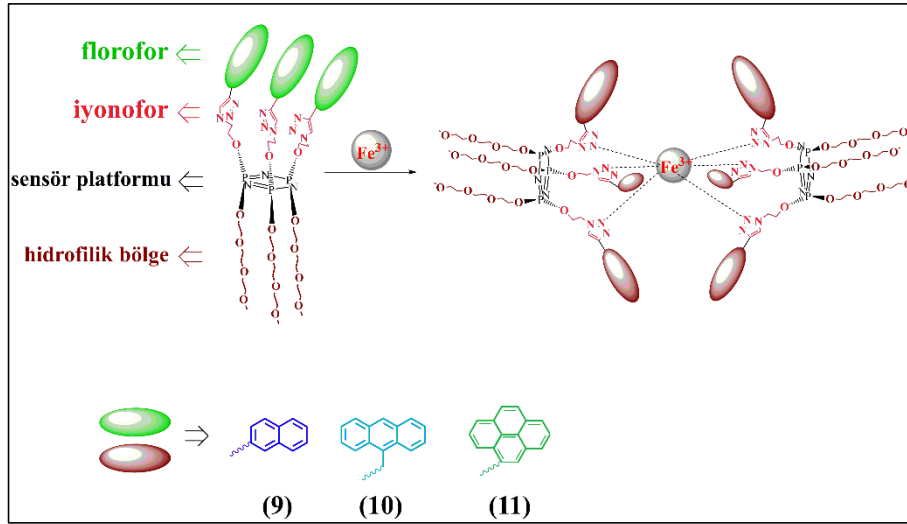


Şekil 6.104: Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için çizilen Job's grafikleri (10 μM **9** için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=290$ nm; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345$ nm).

[**Bileşik** - Fe^{3+}] komplekslerinin formasyonu ile ilgili daha detaylı bilgi edinebilmek için elde edilen bileşiklerin MALDI-MS analizleri gerçekleştirildi. Bileşik **9** ve **10**'un Fe^{3+} iyonları ile oluşturdukları komplekslerin çeşitli matris ortamlarında gerçekleştirilen kütle analizlerinden uygun spektrumlar elde edilemezken, bileşik **11**'in Fe^{3+} iyonları ile oluşturduğu kompleksin ditranol matrisinde gerçekleştirilen kütle analizinde 3179.975 m/z'de [(2 x bileşik **11**) + Fe]⁺ moleküler iyon piki gözlemlendi (Şekil 6.105). Elde edilen bu veri, bileşik **11**'in Fe^{3+} iyonları ile 2:1 (bileşik:metal) stokiometri ile kompleks oluşturduğunu göstermekte ve Job's grafiklerinden elde edilen spektrofotometrik sonuçları desteklemektedir. Job's grafiklerinden ve MALDI-MS analizinden elde edilen sonuçlara dayanarak bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) kompleksleşmesi için bağlanma mekanizması Şekil 6.106'da önerilmiştir.



Şekil 6.105: Bileşik **11** + Fe^{3+} kompleksinin MALDI-MS analizi.

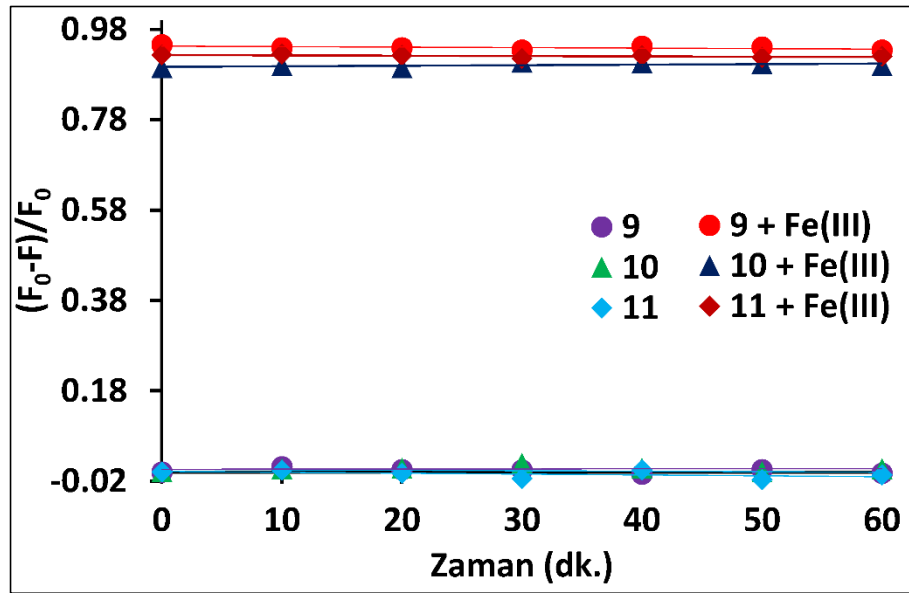


Şekil 6.106: Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonu ile oluşturduğu kompleksler için önerilen bağlanma mekanizması.

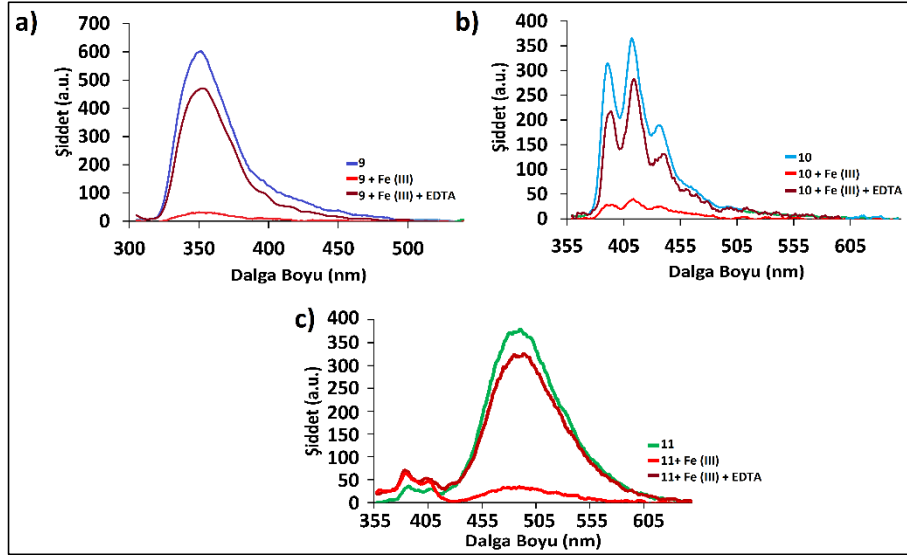
Spektroflorimetrik analizlerde tekrarlanabilirliği yüksek ve doğru sonuçların alınması için analizde kullanılacak floresans reseptörlerin ve oluşturdukları komplekslerin ışıığa karşı kararlı olması beklenir. Bu nedenle, 10 μM **9**, 5 μM **10**, 1 μM **11**'in ve bu bileşiklerin sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturduğu komplekslerin ışıığa karşı kararlılıkları gün ışığında 0-60 dakika arasında bağlı floresans sinyallerindeki değişimler ile değerlendirildi. Şekil 6.107'de görülmektedir ki, bileşik **9**, **10**, **11**'in ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturduğu komplekslerin bağlı

floresans sinyallerinin 60 dakikaya kadar neredeyse hiç değişmediği gözlemlendi. Bu sonuç, floresans reseptör olarak kullanılan bileşik **9**, **10**, **11**'in ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile oluşturdukları komplekslerin ışığa karşı yüksek kararlılıkta olduğunu göstermektedir. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları eklenmesi ile sönümlenen floresans emisyon sinyallerinin geri dönüşümü EDTA ile test edilmiştir. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonlarının eklenmesi ile sönümlenen floresans emisyon sinyalleri 50.0 ekivalent EDTA eklenmesi ile büyük ölçüde artmıştır. Bu sonuç, Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları ile oluşturduğu komplekslerin tersinir olduğunu göstermektedir (Şekil 6.108).

Sönümleyici türün, floroforun floresans sinyalini sönümleme mekanizması, statik ve dinamik sönümlenme olarak bilinen ve birbirinden tamamen farklı yollarla ilerleyen sönümlenme mekanizmaları ile gerçekleşebilir. Statik sönümlenmede, florofor ile sönümleyici tür arasında temel elektronik halde oluşan floresans özellik göstermeyen kompleks, floresans sinyalinde meydana gelen sönümlenmenin nedeniyken, dinamik sönümlenmede florofor ve sönümleyici türün uyarılmış haldeki moleküllerinin çarpışması ile sönümlenme olayı gerçekleşir [63].



Şekil 6.107: Bileşik **9**, **10**, **11** ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için ışığa karşı kararlılık grafiği (10 μM **9** için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=290\text{ nm}$; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$).

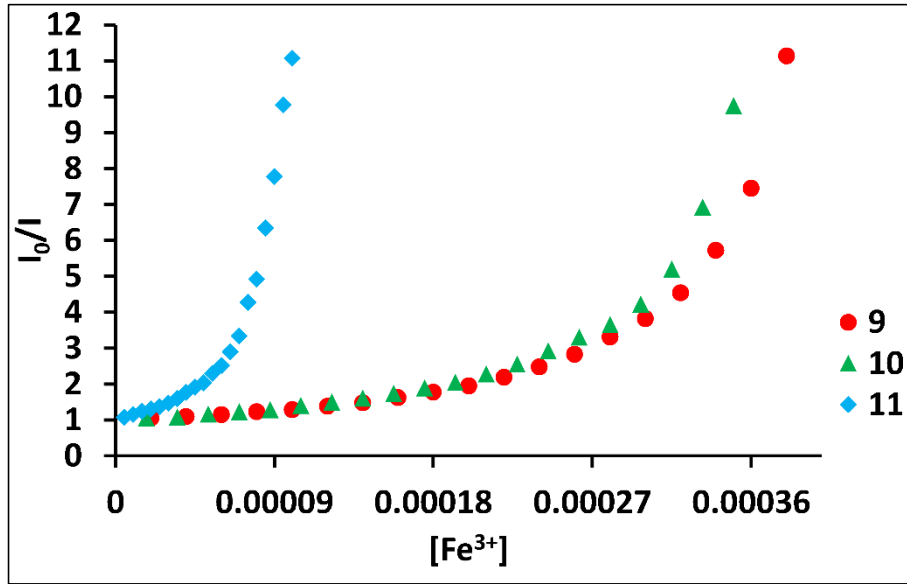


Şekil 6.108: a) 10 μM **9**, b) 5 μM **10** ve c) 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) Fe^{3+} iyonları ve EDTA eklenmesi ile değişen floresans spektrumları (**9** için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=290\text{ nm}$; **10** için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$; **11** için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}}=345\text{ nm}$).

[Bileşik - Fe^{3+}] komplekslerinin oluşumu ile bileşik **9**, **10** ve **11**'in floresans sinyallerinde meydana gelen sönümlenmenin mekanizması Stern-Volmer eşitliği ile araştırıldı (Formül 2.8) [186]. Bu eşitliğe göre, statik sönümlenmenin olduğu bir sistemde, I_0/I değerlerinin artan sönümleyici konsantrasyonuna (Fe^{3+}) karşı çizilen grafiğinde, doğru y-eksenini 1 değerinden keser. Ancak, sönümleyici türün konsantrasyonu arttıkça doğrudan gözlenen pozitif sapmalar sistemde hem statik hem de dinamik sönümlenmenin etkin olduğunu gösterir. Şekil 6.109'da bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları için çizilen Stern-Volmer grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre, bileşik **9** ve **10** için I_0/I değerleri, 200 μM Fe^{3+} iyonuna kadar, bileşik **11** için ise 50 μM Fe^{3+} iyonuna kadar doğrusal olarak arttı daha yüksek konsantrasyonlarda pozitif sapma gözlemlendi. Bu durum, bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları eklenmesi ile floresans sinyallerinde meydana gelen sönümlenmede hem statik sönümlenmenin hem de dinamik sönümlenmenin etkin olduğunu göstermektedir.

Sönümleyici türün floroforun floresans sinyalini sönümleme mekanizmasını hakkında daha detaylı bilgi almak için bileşik **9**, **10**, **11** ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için floresans ömür (τ) ölçümleri gerçekleştirildi. “Bölüm 2.3.3”te bahsedildiği üzere, statik sönümlenmede oluşan kompleksler herhangi bir floresans özelliği taşımadığı için gözlenen floresans ömür kompleksleşmeden ortamda kalan floroforun floresans ömrüdür ve sönümleyici olmadan ölçülen floresans ömre eşittir ($\tau_0=\tau$). Ancak, dinamik sönümlemede,

kompleksler uyarılmış halde meydana geldiği için floroforun başlangıçtaki floresans ömrü azalır [66].

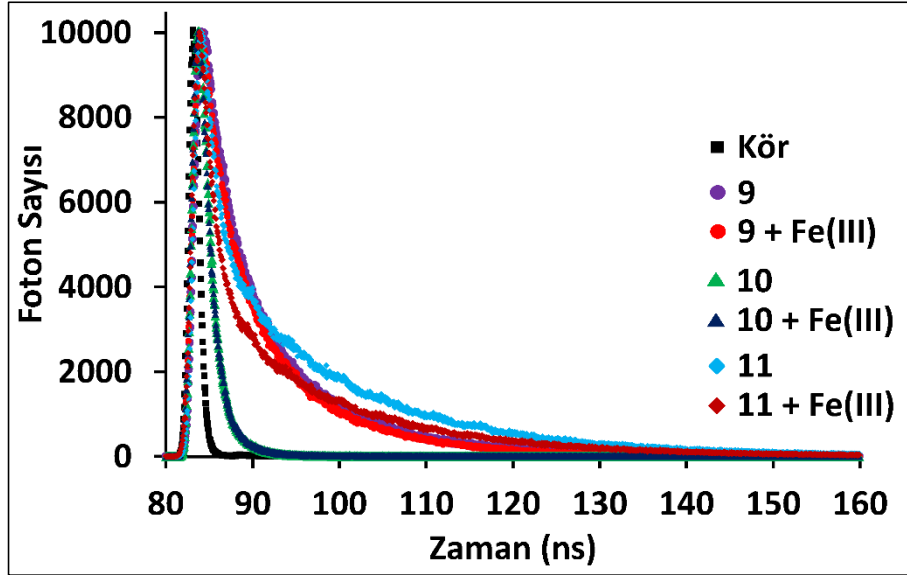


Şekil 6.109: Sulu etanol çözeltisindeki (pH 7.0) bileşik **9**, **10** ve **11**'e Fe^{3+} iyonları eklenmesi ile çizilen Stern-Volmer grafiği (10 μM **9** için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).

Bileşik **9**, **10**, **11** ve bu bileşiklerin Fe^{3+} iyonları ile sulu etanol çözeltisinde (pH 7.0) oluşturdukları kompleksler için floresans ömür (τ) grafikleri Şekil 6.110'da hesaplanan floresans ömürleri ise Tablo 6.2'de verilmiştir. Tablo 6.2 ve Şekil 6.110'dan anlaşılacağı üzere oluşan [**Bileşik** - Fe^{3+}] kompleksleri floresans ömürlerinde çok küçük değişimlere neden olmuş ve τ_0/τ neredeyse 1'e eşittir. Buda floresans sinyallerinde meydana gelen sönmülenmenin, statik sönmülenme mekanizması ile temel elektronik halde oluşan ve floresans özellik taşımayan komplekslerden kaynaklandığını göstermektedir [63].

Tablo 6.2: Bileşik **9**, **10**, **11** ve [**Bileşik** - Fe^{3+}] kompleksleri için floresans ömür değerleri (10 μM **9** için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 310 \text{ nm}$; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 390 \text{ nm}$; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 390 \text{ nm}$).

	$\tau_0 \text{ (ns)}$	$\tau \text{ (ns) [Bileşik - Fe}^{3+}]$	τ_0/τ
9	8.387 $\pm$ 0.020	8.120 $\pm$ 0.031	1.03
10	1.379 $\pm$ 0.039	1.403 $\pm$ 0.011	0.98
11	16.63 $\pm$ 0.023	15.90 $\pm$ 0.025	1.04

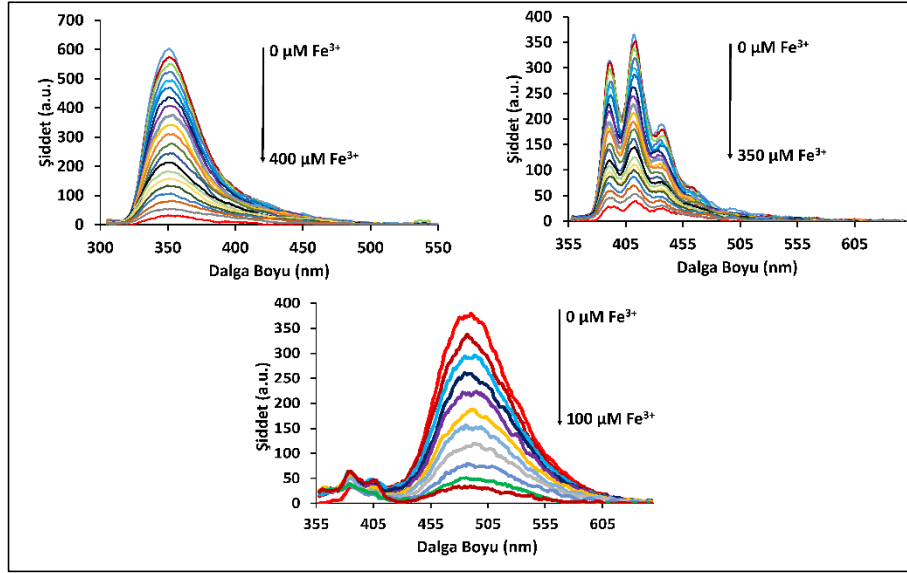


Şekil 6.110: Bileşik 9, 10, 11 ve [Bileşik - Fe^{3+}] kompleksleri için floresans ömür grafikleri (10 μM 9 için, 3:1 v/v, 400 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 310$ nm; 5 μM 10 için, 9:1 v/v, 350 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 390$ nm; 1 μM 11 için, 19:1 v/v, 100 μM Fe^{3+} , $\lambda_{\text{uyr}} = 390$ nm).

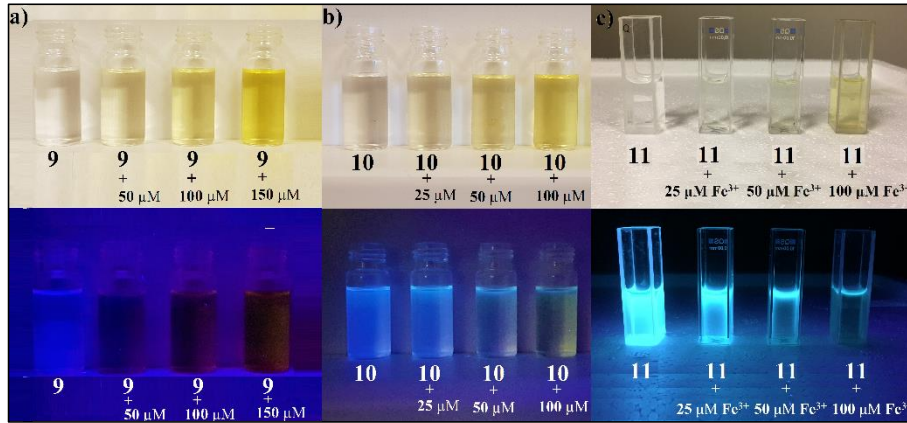
6.2.3.6. Bileşik 9, 10 ve 11'in Analitiksel Performansı ve Gerçek Örnek Uygulamaları

Bileşik 9, 10 ve 11'in Fe^{3+} iyonları varlığında meydana gelen floresans sinyal azalmaları optimize edilen deneysel koşullar altında 10 μM 9, 5 μM 10 ve 1 μM 11'in sulu etanol çözeltilerine (pH 7.0) kademeli olarak artan miktarlarda Fe^{3+} iyonlarının eklenerek gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri ile incelendi. Şekil 6.111'de görüldüğü gibi, bileşik 9, 10 ve 11'in sırasıyla 351 nm, 412 nm ve 489 nm'deki floresans sinyalleri kademeli olarak artan Fe^{3+} iyonlarına karşı doğrusal olarak azalmaktadır. Bu kademeli azalma, bileşik 9, 10 ve 11'e eklenen sırasıyla 400 μM , 350 μM ve 100 μM konsantrasyondaki Fe^{3+} iyonlarına kadar devam etmektedir.

Bileşik 9, 10 ve 11'in sulu etanol içindeki (pH 7.0) çözeltilerine Fe^{3+} iyonlarının eklenmesi ile çözeltilerin renklerinde meydana gelen değişimi incelemek için, bileşiklere artan konsantrasyonlarda Fe^{3+} iyonları eklendi. Gün ışığı altında Bileşik 9, 10 ve 11'in sulu etanol içindeki (pH 7.0) çözeltilerine artan miktarlarda Fe^{3+} iyonlarının eklenmesi ile çözeltinin rengi kademeli olarak renksiz halden kahverengiye dönerken, floresans ışın altında (365 nm) kademeli olarak parlak mavi-yeşilden renksiz hale gelmiştir (Şekil 6.112). Floresans ışın altında meydana gelen bu renk değişimleri florofor gruplarından kaynaklanan emisyonunun Fe^{3+} iyonları eklenmesi ile sönümlenmesinin bir kanıtıdır.



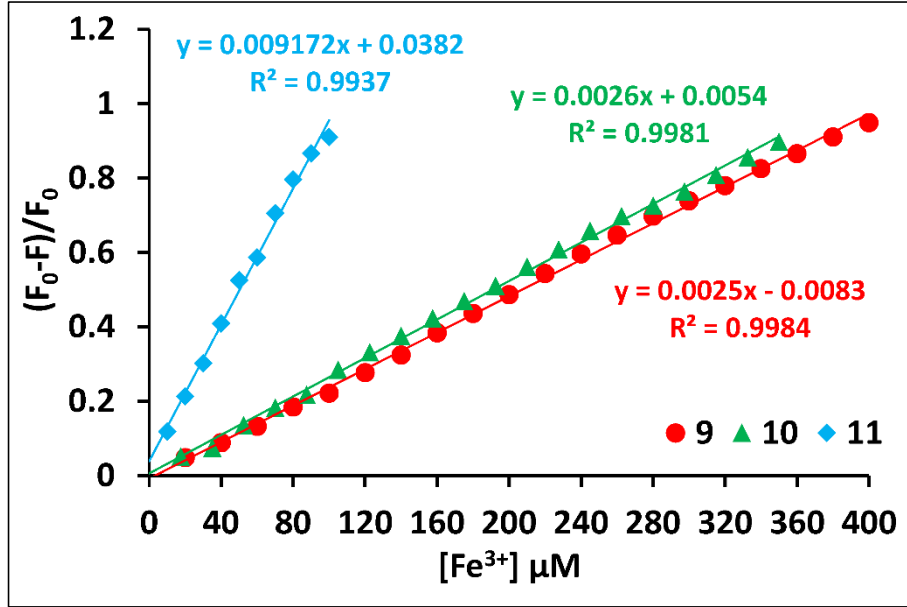
Şekil 6.111: **a)** 10 μM **9**, **b)** 5 μM **10** ve **c)** 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) kademeli olarak artan Fe^{3+} iyonları ile gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri (**9** için, 3:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 290 \text{ nm}$; **10** için, 9:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$; **11** için, 19:1 v/v, $\lambda_{\text{uyr}} = 345 \text{ nm}$).



Şekil 6.112: **a)** 10 μM **9**, **b)** 5 μM **10** ve **c)** 1 μM **11**'in sulu etanol içinde (pH 7.0) kademeli olarak artan Fe^{3+} iyonları ile değişen rengi (üst: gün ışığı; alt: floresans ışın, 365 nm).

Spektroflorimetrik olarak Fe^{3+} iyonlarının tayini için bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonlarına karşı verdiği sinyaller optimize edilen deneysel koşullar altında, bileşiklere sırasıyla 0-400 μM , 0-350 μM ve 0-100 μM Fe^{3+} iyonları eklenerek kaydedildi. Kalibrasyon grafiği, bileşiklerin maksimum floresans sinyal verdikleri dalga boyları olan 351 nm, 412 nm ve 489 nm'deki floresans sinyallerindeki değişimlerin artan Fe^{3+} iyonu konsantrasyonuna karşı grafiği çizilerek belirlendi. Şekil 6.113'de görüldüğü gibi, bileşik **9**, **10** ve **11** için sırasıyla 0.5-400 μM , 0.4-350 μM ve 0.2-100 μM arasında doğrusal cevaplar gözlemlendi. Bu konsantrasyonlardan sonra bileşiklerinden gelen

sinyaller Lambert-Beer Kanunu'ndan sapmıştır. Bileşik **9**, **10** ve **11** için doğrusal regresyon denklemleri sırasıyla $(F_0-F)/F_0=0.0025[Fe^{3+}] + 0.0083$, $(F_0-F)/F_0=0.0026[Fe^{3+}] + 0.0054$ ve $(F_0-F)/F_0=0.009172[Fe^{3+}] + 0.0382$ olarak, korrelasyon katsayıları ise sırasıyla 0.9984, 0.9981 ve 0.9937 olarak belirlendi.



Şekil 6.113: Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları için çizilen kalibrasyon grafikleri (10 μM **9** için, 3:1 v/v, $\lambda_{uyr}=290$ nm; 5 μM **10** için, 9:1 v/v, $\lambda_{uyr}=345$ nm; 1 μM **11** için, 19:1 v/v, $\lambda_{uyr}=345$ nm).

Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları için gözlenebilme sınırları, $3\sigma/K$ (σ = kör analizin standart sapması, K =kalibrasyon grafiğinin eğimi) formülünden sırasıyla 0.541 μM , 0.436 μM ve 0.320 μM olarak hesaplanmıştır [105]. Ayrıca, $9\sigma/K$ formülü kullanılarak hesaplanan tayin sınırı ise sırasıyla 1.623 μM , 1.308 μM ve 0.960 μM 'dir. Geliştirilen tayin metotları için tekrarlanabilirlik önemli bir parametredir ve yüksek tekrarlanabilir sonuçlar istenmektedir. Bu nedenle, bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları tayini için optimize edilen deneysel şartlar altındaki tekrarlanabilirlik %BSS olarak ($N=10$) sırasıyla %2.28, %3.19 ve %3.43 olarak belirlendi.

Elde edilen analitiksel sonuçlar, bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları tayini için yüksek seçicilikte ve hassasiyette sentetik reseptörler olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin analitiksel parametreleri Tablo 6.3'te özetlenmiştir.

Tablo 6.3: Bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonu tayini için belirlenen analitiksel parametreler.

	9	10	11
Uyarma Dalga Boyu (nm)	290	345	345
Emisyon Dalga Boyu (nm)	351	412	489
Gözlenebilme Sınırı (GS) (μM)	0.541	0.436	0.320
Tayin Sınırı (TS) (μM)	1.623	1.308	0.960
Doğrusal Aralık (μM)	0.5-400	0.4-350	0.2-100
Optimum pH	7.0	7.0	7.0
Sensör Konsantrasyonu (μM)	10.0	5.0	1.0
Son Hacim (mL)	10.0	10.0	10.0
Çözücü Sistemi (v/v)	EtOH:su (3:1)	EtOH:su (9:1)	EtOH:su (19:1)
Ölçüm için gereken süre (s.)	20	25	30
Korelasyon katsayısı (R^2)	0.9984	0.9981	0.9937
Tekrarlanabilirlik (% BSS)	2.28	3.19	3.43

Bileşik **9**, **10** ve **11**'in çevresel su örneklerinde Fe^{3+} iyonlarını tayin edebilmesi için geliştirilen metotların doğruluğu ekleme/geri kazanma çalışmaları ile test edildi. Çevresel su örneklerine değişen miktarlarda Fe^{3+} iyonu eklendi ve optimize edilen deneysel şartlar altında geliştirilen metotlar uygulandı. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in bağlı floresans sinyallerinde meydana gelen değişim spektrofotometrik olarak ölçüldü ve sonuçlar Tablo 6.4'te verildi. Tablo 6.4'ten de görüldüğü gibi, bileşik **9**, **10** ve **11** kullanılarak geliştirilen tayin metotlarında Fe^{3+} iyonu düşük %BSS ile kantitatif olarak geri kazanıldı. Elde edilen sonuçlara göre, eklenen Fe^{3+} iyonu miktarları ile geri kazanılan Fe^{3+} iyonu miktarları uyum içindedir.

Bileşik **9**, **10** ve **11**'in çevresel su örneklerinde Fe^{3+} iyonlarını tayin edebilmesi için geliştirilen metotların doğruluğunu değerlendirdikten sonra, bileşik **9**, **10** ve **11**, herhangi bir ön deriştirme yapılmaksızın çevresel su örneklerinde Fe^{3+} iyonlarının spektrofotometrik tayini için kullanıldı. Bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen spektrofotometrik tayin yöntemlerinden elde edilen sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği referans metot olarak ICP-OES ile karşılaştırıldı. Tablo 6.5'te görüldüğü üzere, bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen spektrofotometrik tayin yöntemlerinden elde edilen sonuçlar, %BSS ve geri kazanımlar, çevresel su örneklerinde demir iyonunun spektrofotometrik olarak tayin edilmesinde bileşik **9**, **10**

ve **11** ile geliştirilen metotların yüksek seçicilik, yüksek hassasiyet ve yüksek doğrulukta olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.4: Fe³⁺ iyonu için bileşik **9**, **10** ve **11**'i kullanarak çevresel su örneklerinde gerçekleştirilen ekleme/geri kazanma çalışmaları.

Sensör	Su Örneği	Eklenen (µM)	Bulunan (µM)	BSS (%)	Geri Kazanım (%)
9	Deniz Suyu	0	DE*	-	-
		20	19.41 ± 0.18	1.92	97.08
		40	40.93 ± 0.26	0.25	102.34
	Çeşme Suyu	0	DE	-	-
		20	19.73 ± 0.22	0.61	98.69
		40	40.89 ± 0.12	0.25	102.24
	Endüstriyel Atık Su	0	177.32 ± 1.90	2.62	-
		20	196.43 ± 1.53	2.12	95.51
		40	218.45 ± 1.79	2.56	102.76
10	Deniz Suyu	0	DE	-	-
		20	20.24 ± 0.31	1.58	101.20
		40	39.35 ± 0.87	2.08	98.39
	Çeşme Suyu	0	DE	-	-
		20	20.61 ± 0.32	1.55	103.04
		40	39.12 ± 0.87	1.43	97.81
	Endüstriyel Atık Su	0	178.69 ± 0.29	1.16	-
		20	194.41 ± 0.78	4.03	101.18
		40	215.44 ± 0.55	2.56	103.16
11	Deniz Suyu	0	DE	-	-
		10	10.29 ± 0.46	1.02	102.96
		20	20.73 ± 0.29	1.28	103.68
	Çeşme Suyu	0	DE	-	-
		10	10.08 ± 0.25	1.12	100.79
		20	19.95 ± 0.74	1.10	99.78
	Endüstriyel Atık Su	0	44.37 ± 0.80	1.01	-
		10	54.65 ± 0.73	1.13	102.93
		20	65.18 ± 0.92	1.52	104.08

*Dedekte edilemedi.

Tablo 6.5: Demir miktarının bileşik **9**, **10** ve **11**'i kullanarak çevresel su örneklerinde tayini.

Gerçek Örnek	Bileşikler						ICP-OES	
	9		10		11			
	Bulunan (mg/L)	BSS (%)	Bulunan (mg/L)	BSS (%)	Bulunan (mg/L)	BSS (%)	Bulunan (mg/L)	BSS (%)
Deniz Suyu	TSA*	-	TSA	-	TSA	-	0.050±0.008	6.45
Çeşme Suyu	TSA	-	TSA	-	TSA	-	0.010±0.006	2.00
Endüstriyel Atık Su	247.59±1.49	3.70	243.19±4.04	1.66	247.77±2.73	4.02	249.50±0.09	3.88

Bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen demir iyonunun spektrofotometrik tayin yöntemlerinin literatürde daha önceden rapor edilmiş olan spektrofotometrik ve spektrofotometrik tayin metotları ile karşılaştırılması Tablo 6.6'da gösterildi. Tablo 6.6'da görüldüğü gibi, bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen demir iyonunun spektrofotometrik tayin yöntemleri literatürde verilen spektrofotometrik ve spektrofotometrik tayin metotlarından daha geniş doğrusal aralığa ve daha yüksek hassasiyete sahiptir [177, 186-190]. Bu durum, bileşik **9**, **10** ve **11**'in Fe^{3+} iyonları ile fizyolojik pH'da oluşturduğu seçici, hassas ve kısa sürede gerçekleşebilen kompleksleşmeye atfedilmektedir. Literatürdeki bazı spektrofotometrik ve spektrofotometrik tayin metotları bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen demir iyonunun spektrofotometrik tayin yöntemlerinden daha düşük gözlenebilirlik sınırlarına sahip olsa da [186, 189, 190], bu tayin metotları girişim yapıcı iyonlar, zaman harcayıcı ve ekstra kimyasal malzeme gerektiren ön deriştirme basamakları içermektedir. Diğer tayin yöntemleri ile yapılan bu karşılaştırma da göstermiştir ki, tez kapsamında bileşik **9**, **10** ve **11** ile geliştirilen demir iyonunun spektrofotometrik tayin yöntemleri, geri kazanımlar, %BSS ve düşük gözlenebilirlik sınırları açısından çevresel su örneklerinde demir iyonu tayini için önemli ve ulaşılabilir alternatif analitiksel metotlardır.

Tablo 6.6: Bileşik **9**, **10** ve **11**'i kullanarak çevresel su örneklerinde spektrofotometrik olarak demir tayini için geliştirilen yöntemlerin literatürde rapor edilmiş bazı diğer demir tayin yöntemleri ile karşılaştırılması.

Yöntem	Örnek	Ölçümden önceki prosedürler	pH	Doğrusal aralık (µM)	GS (µM)	Girişim	Ref.
FAAS	Su örnekleri	Kompleksin 2 dakika boyunca kloroforma ekstraksiyonu (ölçüm öncesi ön deriştirme, ZF: RE)	5.0	1.790–71.626	1.790	-	[177]
SFL	Su örnekleri	Floresans sinyalin kararlılığı için 10 dakika beklenmektedir.	8.5	1-10	0.050	Co ²⁺ , Sm ³⁺ ve Y ³⁺	[186]
SFL	Sığır karaciğeri	Floresans sinyalin kararlılığı için 20 dakika beklenmektedir.	RE	5.013–10.027	3.008	KF ile maskelenme	[187]
SFL	Su örnekleri	Su örnekleri, sensör çözeltileri ve metal iyonları 5 mL'lik bir volumetrik şişeye eklenmiş, daha sonra çözelti 5 mL'ye metanol ile seyreltilmiştir.	5.0–10.0	10-150	5.260	-	[188]
SFL	Su örnekleri	Su örnekleri KI çözeltisi ile karıştırıldı ve 10 dakika süreyle karanlık bir yerde muhafaza edildi. Daha sonra, floresans reseptörü ilave edildi ve nihai çözelti, 10 dakika boyunca karanlık bir yerde tutuldu.	3.2	0.5-5.0	0.300	Cu ²⁺ ve Cd ²⁺	[189]
FAAS	Su örnekleri ve süt tozu	Modifiye oktadesil silika membranı ile ekstraksiyon, EDTA, sıyırma çözeltisi olarak kullanılmıştır (ZF:166).	2.5	0.716–17.906	0.050	-	[190]
SFL	Su örnekleri	Floresans sinyalin kararlılığı için ölçümden önce 20, 25 ve 30 saniye beklenmektedir.	7.0	0.5-400 (9) 0.4-350 (10) 0.2-100 (11)	0.541 (9) 0.436 (10) 0.320 (11)	-	Bu çalışma
FAAS, alevli atomik absorpsiyon spektrometri; SFL, spektrofotometri; ZF, zenginleştirme faktörü; RE, rapor edilmedi.							

6.2.4. Köprülü Halkalı Fosfazen Çekirdekli Bileşiklerin Floresans Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

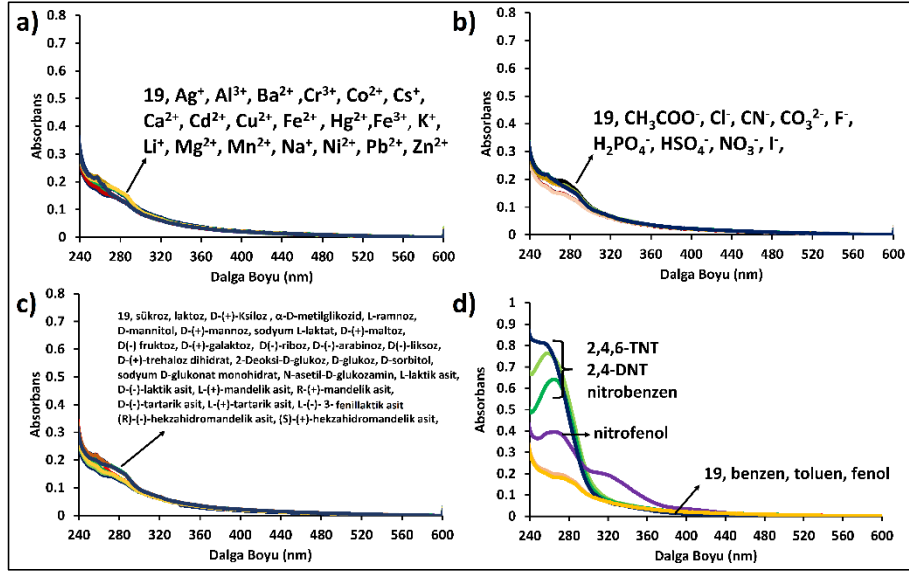
Sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelendi. Hedef bileşiklerin, metal nitrat tuzlarının, anyon sodyum tuzlarının, karbohidrat ve organik asitlerin stok çözeltileri saf su içinde hazırlanırken, aromatik/nitroaromatik bileşiklerin stok çözeltileri aseton içinde hazırlandı. Bütün ölçümler spektroskopik kuvarz küvetler içinde mikro pipetler yardımıyla ölçülen 2 mL çözelti içinde gerçekleştirildi.

6.2.4.1. Bileşik 19, 20 ve 21 için Seçicilik Çalışması

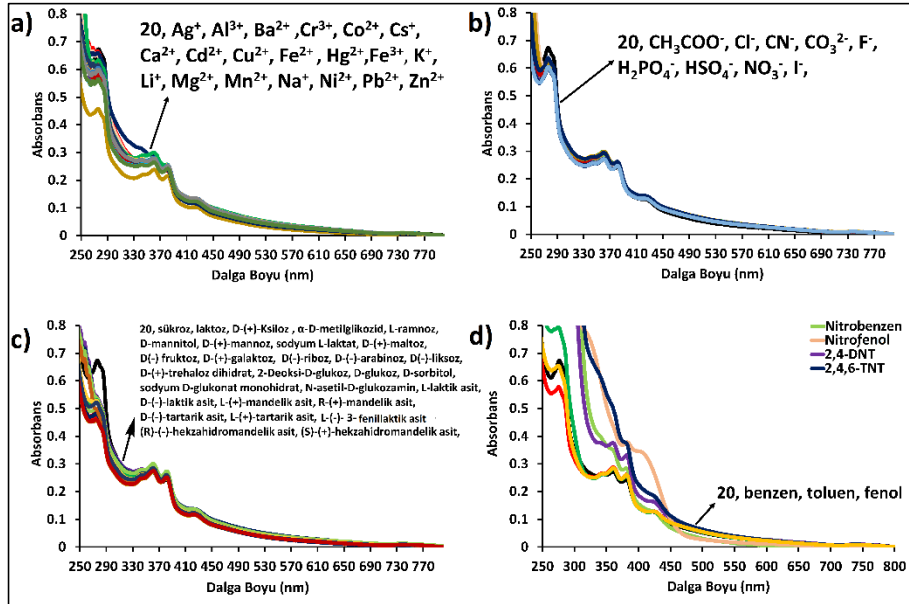
Bileşik 19, 20 ve 21'in metallere, anyonlara, karbohidratlara, organik asitlere ve aromatik/nitroaromatik bileşiklere karşı olan seçicilikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları incelenerek değerlendirildi. 4.0×10^{-5} M 19, 1.6×10^{-4} M 20 ve 1.0×10^{-5} M 21'in 100 ekivalent metal iyonlarına (Ag^+ , Cs^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), 100 ekivalent anyonlara (Cl^- , F^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , CN^- , H_2PO_4^-), 500 ekivalent karbohidrat ve organik asitlere (sükroz, laktoz, D-(+)-ksiloz, α -D-metilglukozid, L-ramnoz, D-mannitol, D-(+)-mannoz, sodyum L-laktat, D-(+)-maltoz, D(-) fruktoz, D-(+)-galaktoz, D(-)-riboz, D(-)-arabinoz, D(-)-liksoz, D-(+)-trehaloz dihidrat, 2-deoksi-D-glukoz, D-glukoz, D-sorbitol, sodyum D-glukonat monohidrat, N-asetil-D-glukozamin, L-laktik asit, D(-)-laktik asit, L-(+)-mandelik asit, R-(+)-mandelik asit, D(-)-tartarik asit, L-(+)-tartarik asit, L(-)-3-fenillaktik asit, (R)-(-)-hekzahidromandelik asit, (S)-(+)-hekzahidromandelik asit) ve 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklere (benzen, toluen, fenol, nitrofenol, nitrobenzen, 2,4-DNT, TNT) karşı göstermiş olduğu UV-Vis absorpsiyon sinyal değişimleri Şekil 6.114-6.118'de verildi. Şekil 6.114'de görüldüğü gibi, 4.0×10^{-5} M bileşik 19'un sulu çözeltisine eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar ve organik asitler 273 nm'de bulunan maksimum absorpsiyonuna herhangi bir etki yapmazken, nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi bileşik 19'un maksimum dalga boyunda ≈ 10 nm'lik hipsokromik etkiyle 263 nm'de yeni bir pik oluşumuna neden olmuştur. Benzer durum 1.6×10^{-4} M bileşik 20'in UV-Vis absorpsiyon ölçümünde de gözlemlendi. Bileşik

20'nin sulu çözeltisine eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar ve organik asitler 360 nm'de bulunan maksimum absorpsiyonuna herhangi bir etki yapmazken, nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi bileşik **20**'nin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonunda ≈ 1.5 kat artışa neden oldu (Şekil 6.115). 1.0×10^{-5} M bileşik **21**'in aynı analitlere karşı olan UV-Vis absorpsiyon sinyalindeki değişim incelendiğinde ise eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar ve organik asitler ile birlikte 2,4-DNT ve TNT hariç diğer aromatik/nitroaromatik bileşiklerinde (benzen, toluen, fenol, nitrofenol, nitrobenzen) bileşik **21**'nin maksimum dalga boyunda herhangi bir değişime neden olmadığı gözlemlendi (Şekil 6.116). 1.0×10^{-5} M bileşik **21**'in sulu çözeltisine eklenen 15 mg/L 2,4-DNT ve TNT bileşik **21**'in 375 nm'deki maksimum dalga boyunda ≈ 1.6 kat artışa neden olmuştur. UV-Vis spektroskopisi ile gerçekleştirilen seçicilik çalışması sonucunda bileşik **19**, **20** ve **21**'in denenen hedef türlerden sadece nitroaromatik bileşiklere karşı seçicilik gösterdiği ve floroforların π - π^* geçişlerinin neden olduğu absorpsiyon özelliklerini sadece nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile değiştirdiği gözlemlendi. Daha da önemlisi, bileşik **19** ve **20** nitro grubu ihtiva eden aromatik bileşikler (nitrofenol, nitrobenzen, 2,4-DNT ve TNT) arasında herhangi bir seçicilik göstermezken, bileşik **21** nitroaromatik bileşikler içinden sadece 2,4-DNT ve TNT'ye karşı artan nitro grubu sayısına orantılı olarak seçicilik gösterdi (Şekil 6.116) [191-193]. Bileşik **19**, **20** ve **21**'in nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen bu değişim, elektron eksikliği bulunan nitroaromatik bileşikler (NACs) ile elektronca zengin olan bileşik **19**, **20** ve **21**'in arasında meydana gelen etkili yük transferinden dolayı bileşiklerin elektronik yapısında meydana gelen yeniden düzenlenme ile ilgilidir ve bu durum literatür ile uyum içindedir [194].

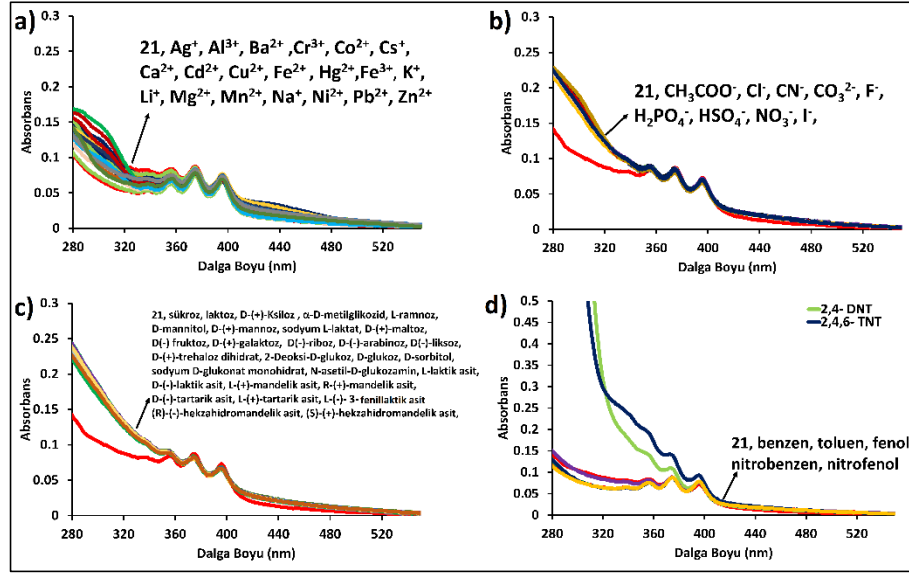
Bileşik **19**, **20** ve **21**'in hedef türlere karşı vermiş oldukları UV-Vis absorpsiyon cevapları incelendikten sonra bileşiklerin metallere, anyonlara, karbohidratlara, organik asitlere ve aromatik/nitroaromatik bileşiklere karşı olan seçicilikleri aynı analitiksel koşullar altında floresans spektroskopisi ile incelendi (Şekil 6.117-6.119). Tüm floresans emisyon ölçümlerinde bileşik **19**, **20** ve **21**, sırasıyla 290 nm, 320 nm ve 345 nm dalga boylarında uyarılmıştır. Şekil 6.117'de görüldüğü gibi, 1.6×10^{-4} M bileşik **19**'un sulu çözeltisine eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar ve organik asitler 347 nm'de bulunan maksimum floresans emisyonuna herhangi bir etki yapmazken, nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi bileşik **19**'un maksimum floresans yaptığı dalga boyunda %57.20 sönümlenmeye neden olmuştur.



Şekil 6.114: 4.0×10^{-5} M **19**'un sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.115: 1.6×10^{-4} M **20**'nin sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

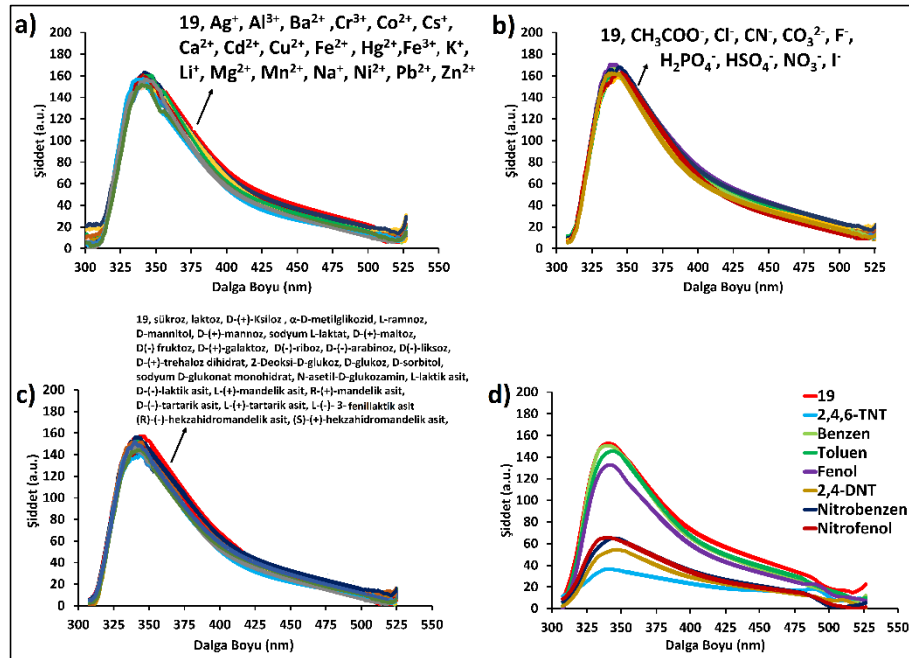


Şekil 6.116: 1.0×10^{-5} M **21**'in sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

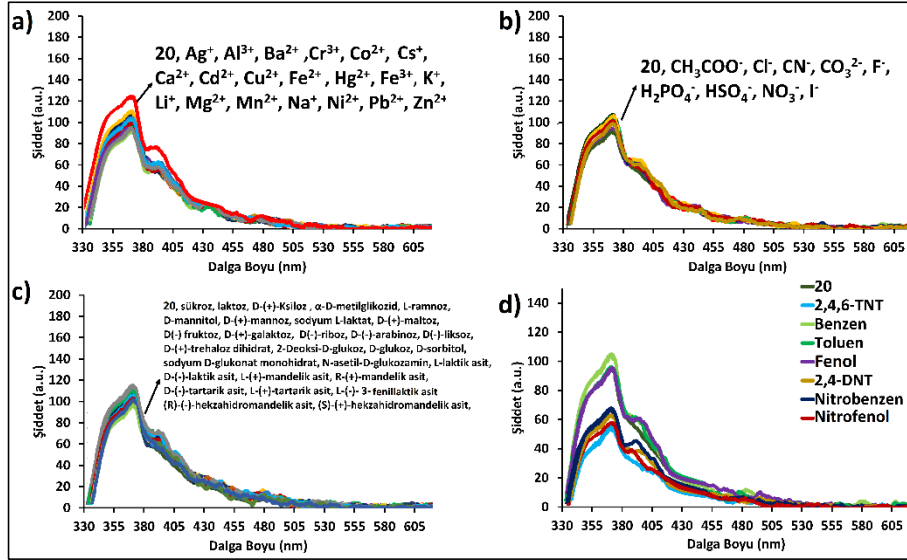
Benzer durum 1.6×10^{-4} M bileşik **20**'in floresans emisyon cevabında da gözlemlendi. Bileşik **20**'nin sulu çözeltisine eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar ve organik asitler 368 nm'de bulunan maksimum floresans emisyonuna herhangi bir etki yapmazken, nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi bileşik **20**'nin maksimum floresans yaptığı dalga boyunda %47.45 sönümlenmeye neden olmuştur (Şekil 6.118). 4.0×10^{-5} M bileşik **21**'in aynı analitlere karşı olan floresans emisyon cevabında ise 2,4-DNT ve TNT hariç eklenen metal iyonları, anyonlar, karbohidratlar, organik asitler ve diğer aromatik/nitroaromatik bileşikler herhangi bir değişime neden olmadı (Şekil 6.119). 4.0×10^{-5} M bileşik **21**'in sulu çözeltisine eklenen 15 mg/L 2,4-DNT ve TNT bileşik **21**'in 423 nm'deki maksimum floresans emisyonunda sırasıyla %41.42 ve %85.52 sönümlenmeye neden oldu. Floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilen seçicilik çalışması sonucunda bileşik **19**, **20** ve **21**'in denenen hedef türlerden sadece nitroaromatik bileşiklere karşı seçicilik gösterdiği ve floroforların emisyon özelliklerinin sadece nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile değiştirdiği gözlemlendi. UV-Vis absorpsiyon çalışmasında gözlemlendiği gibi floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilen seçicilik çalışmasında da nitro grubu ihtiva eden tüm aromatik bileşikler (nitrofenol, nitrobenzen, 2,4-DNT ve TNT) bileşik **19** ve **20**'nin floresans emisyon sinyalinde sönümlemeye neden oldu ve nitroaromatik bileşikler arasında herhangi bir seçicilik gözlenmedi. Ancak, bileşik **21** nitroaromatik bileşikler içinden

sadece 2,4-DNT ve TNT'ye karşı artan nitro grubu sayısına orantılı olarak seçicilik gösterdi (Şekil 6.119). Bileşik **19**, **20** ve **21**'in nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile floresans emisyon spektrumlarında meydana gelen bu değişim, elektronca zengin floroforlar ile nitroaromatik bileşiklerin (NACs) en düşük enerjili boş orbitali (LUMO) arasında meydana gelen etkili elektron transferine atfedilebilir. Diğer bir deyişle, NACs'lar bir florofor ile etkileşime girdiğinde, florofordaki uyarılmış elektron, temel hale geri dönerek floresans sinyali vermek yerine NAC'lerin LUMO'suna aktarılabilir ve emisyonda sönümlenmeye neden olabilir [195, 196]. Bağlanma ve sönümlenme mekanizması “Bölüm 6.2.4.5”te detaylı olarak tartışıldı.

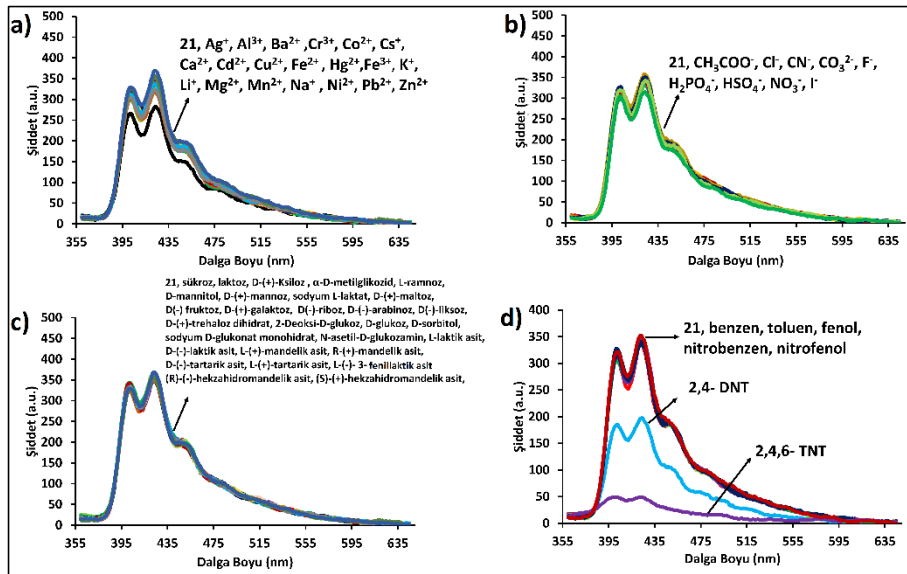
Bileşik **19**, **20** ve **21**'in metallere, anyonlara, karbohidratlara, organik asitlere ve aromatik/nitroaromatik bileşiklere vermiş oldukları UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon sinyal cevapları incelendikten sonra bileşik **21** nitroaromatik bileşikler içinden sadece 2,4-DNT ve TNT'ye karşı artan nitro grubu sayısına orantılı olarak seçicilik gösterdiği için floresans sensör özelliklerinin incelenmesine, gerekli deneysel ve analitiksel parametrelerin optimizasyonuna bileşik **21** ile devam edildi.



Şekil 6.117: 1.6×10^{-4} M **19**'un sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{\text{uyr}} = 290$ nm).



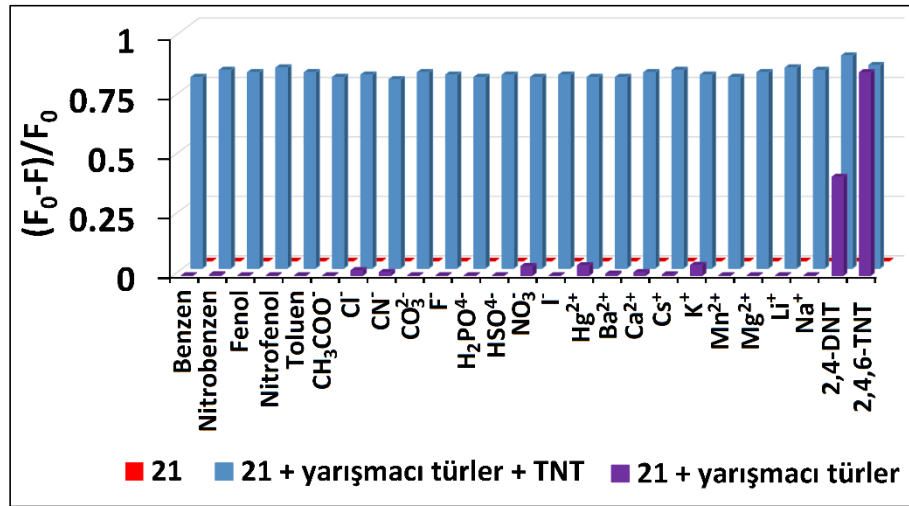
Şekil 6.118: 1.6×10^{-4} M **20**'nin sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{uyr} = 320$ nm).



Şekil 6.119: 4.0×10^{-5} M **21**'in sulu çözeltisine **a)** 100 ekivalent metal iyonlarının, **b)** 100 ekivalent anyonların, **c)** 500 ekivalent karbohidrat-organik asitlerin ve **d)** 15 mg/L aromatik/nitroaromatik bileşiklerin eklenmesi ile alınan floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{uyr} = 345$ nm).

Bileşik **21**'in analiz matrisinde bulunabilecek yarışmacı türlerden 15 mg/L benzen, nitrobenzen, fenol, nitrofenol, toluen, 2,4-DNT, TNT ve 100 ekivalent Cl^- , F^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , CN^- , H_2PO_4^- , Ba^{2+} , Cs^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ varlığındaki seçiciliği bağlı floresans sinyallerindeki değişim göz önüne alınarak

Şekil 6.120’de gösterildi. Şekil 6.120’de açıkça görülmektedir ki, bileşiklerin bağıl floresans sinyalleri, analiz matriksinde bulunabilecek yarışmacı türler varlığında değişmezken ortama 15 mg/L TNT eklenmesi ile tamamen değişti. Bileşik **21**’in bağıl floresans sinyali 2,4-DNT’nin ortalama eklenmesi ile %41.42 değişirken bu değer aynı konsantrasyondaki TNT için %85.52’dir. Bu sonuç, bileşik **21**’in TNT’ye karşı 2,4-DNT, nitrobenzen ve nitrofenol gibi diğer nitro grubu içeren bileşiklere göre daha yüksek seçicilik gösterdiğini vurgulamaktadır. TNT’nin yapısında diğer nitroaromatik bileşiklere göre daha fazla nitro grubu içermesi ve böylelikle diğer nitroaromatik gruplara göre daha fazla elektron-akseptör özelliği göstermesine neden olur. TNT’ye karşı olan yüksek seçicilik, TNT’nin yüksek elektron-akseptör özelliğinin, elektronca zengin yapıdaki bileşik **21** ile TNT arasındaki elektron transferini diğer nitroaromatik bileşiklere göre daha kolay hale getirmesine atfedilebilir [192, 197].

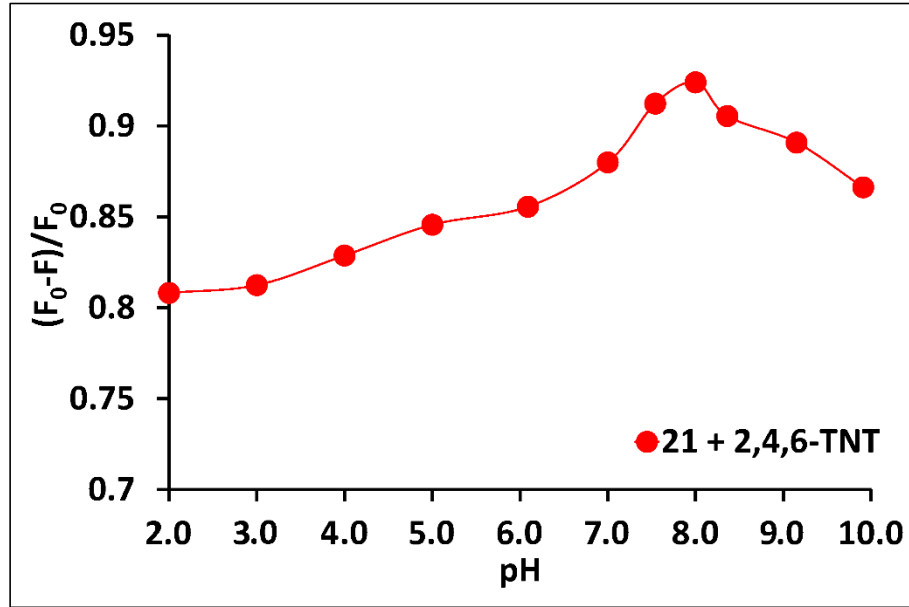


Şekil 6.120: 4.0×10^{-5} M **21**’in sulu çözeltisine (pH 8.0) farklı yarışmacı türler eklenmesi ile değişen bağıl floresans emisyon sinyali (aromatik/nitroaromatik bileşikler: 15 mg/L, iyonlar: 100 ekivalent, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

6.2.4.2. Bileşik **21**’in Floresans Sinyaline pH’in Etkisi

Nitroaromatik bileşiklerin gerçek numunelerde analizi için çalışılan ortamın pH’sı, kullanılan moleküler sensörün ve analiz matriksinde bulunabilecek türlerin kimyasal yapısını etkileyebildiği için TNT ile moleküler sensörün etkileşiminde önemli rol oynar [191]. Bu nedenle, 4.0×10^{-5} M bileşik **21**’in sulu çözeltisine eklenen 15 mg/L 2,4,5-TNT ile elde edilen [**21** - TNT] yapısının bağıl floresans sinyallerine pH’nın etkisi 2.0-10.0 arasında, diğer deneysel parametreler sabit tutularak incelendi.

Bileşik **21**'in sulu çözeltisinin pH'sı 0.1 M Britton-Robinson (B-R) tamponu ile ayarlandı. Şekil 6.121'de görüldüğü gibi, [**21** - TNT] yapısı için en yüksek bağlı floresans sinyalleri pH 8.0'da elde edildi. Elde edilen supramoleküler yapının formasyonu ve kararlılığı göz önüne alındığında çalışmanın geri kalanı için pH, 8.0 olarak belirlendi.



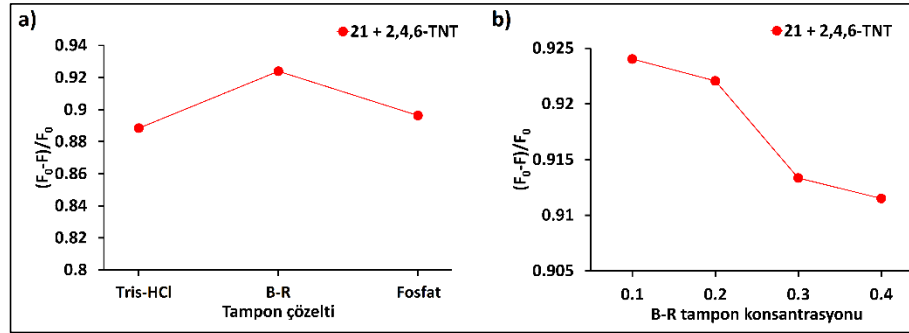
Şekil 6.121: [**21** - TNT] komplekslerinin su içinde farklı pH değerlerinde alınan floresans emisyon sinyalleri (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, λ_{uyr} = 345 nm).

6.2.4.3. Bileşik **21**'in Floresans Sinyaline Tampon Çözeltinin Etkisi

Bileşik **21**'i ile TNT' nin etkileşimi ile elde edilen [**21** - TNT] yapısının kararlılığı için çözeltilerin pH'sının ayarlanacağı tampon çözelti de önemlidir [183]. Bu nedenle ortam pH'sinin 8.0'a ayarlamasında Tris-HCl, B-R ve fosfat tampon sistemlerinin bağlı floresans sinyaline etkisi incelendi. Bu optimizasyonda, diğer deneysel parametreler sabit tutulurken, 4.0×10^{-5} M bileşik **21** ve 15 mg/L TNT kullanıldı. Elde edilen verilere göre, bileşiklerin maksimum bağlı floresans sinyallerinin B-R tampon sisteminde elde edildiği belirlendi (Şekil 6.122). Tampon çözelti sistemi belirlendikten sonra, seçilen tampon sisteminin konsantrasyonunun 4.0×10^{-5} M bileşik **21** ve 15 mg/L TNT etkileşimi ile elde edilen [**21** - TNT] yapısının kararlılığına olan etkisi, değişen konsantrasyonlardaki B-R tampon çözeltileri ile incelendi. Bu amaçla, 0.4 M ile 0.1 M arasında değişen B-R tampon çözeltileri diğer deneysel parametreler sabit tutularak çözeltilerin pH'sını 8.0'a ayarlamak için

kullanıldı. Elde edilen veriler, [21 - TNT] yapısının maksimum bağıl floresans sinyallerinin 0.1 M B-R tampon çözeltisi kullanılarak elde edildiğini artan tampon çözelti konsantrasyonunda ise bağıl floresans sinyalin düştüğünü göstermiştir (Şekil 6.122).

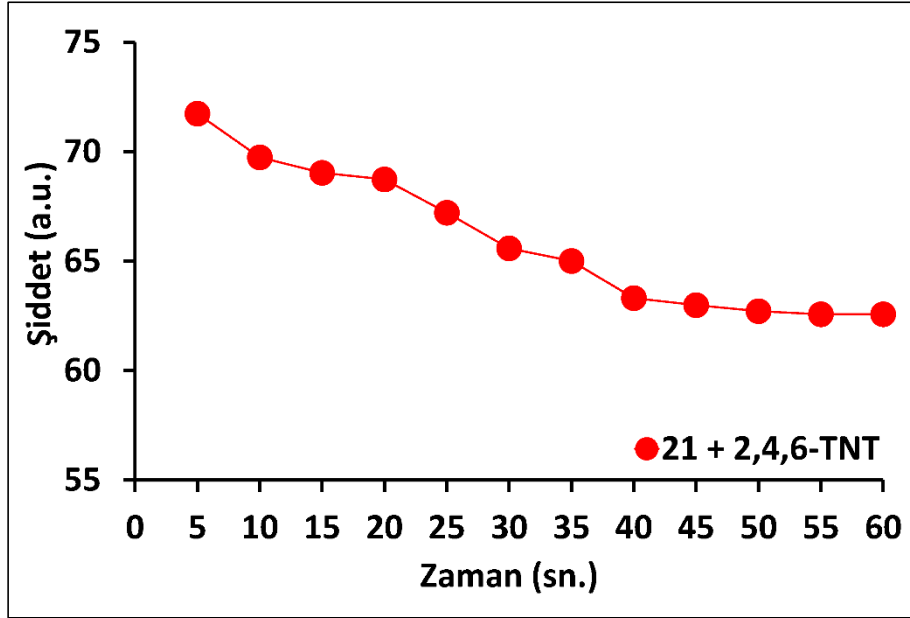
Sonuç olarak, [21 - TNT] yapısının bağıl floresans sinyalleri ve kararlılığı göz önüne alındığında, çevresel su örneklerinde TNT miktarını tayin etmek için çalışmanın geri kalanında 0.1 M B-R tamponu kullanıldı.



Şekil 6.122: [21 - TNT] yapısı için maksimum bağıl floresans sinyallerinin elde edildiği a) tampon çözelti ve b) tampon çözelti konsantrasyonları (pH 8.0, Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

6.2.4.4. Bileşik 21'in Floresans Sinyaline Ölçümden Önce Geçen Süresinin Etkisi

Bileşik 21'i ile TNT' nin etkileşiminin tamamen gerçekleşmesi ve kararlı bir floresans sinyali elde etmek için ölçümden önce gerekli sürenin etkisi 0-60 saniye arasında diğer deneysel parametreler sabit tutularak incelendi. Bu amaçla, 4.0×10^{-5} M bileşik 21 su içindeki çözeltisinin pH'si 0.1 M B-R tamponu ile 8.0'a ayarlandı ve bileşiğin tamponlanmış su çözeltilerine ve 15 mg/L TNT eklendi. Elde edilen çözeltiler 0-60 saniye arasında değişen sürelerde kuvvetlice karıştırıldıktan sonra floresans ölçümleri yapıldı. Şekil 6.123'deki sonuç, bileşik 21 ile TNT etkileşimi ve kararlı floresans sinyaller elde edilmesi için 40 saniyenin yeterli olduğunu ve bu sürelerden sonra oluşan komplekslerin floresans sinyallerinin neredeyse sabit kaldığını gösterdi. Oluşan [21 - TNT] yapısının kararlılığı ve bağıl floresans sinyali göz önüne alındığında çevresel su örneklerinde TNT miktarını tayin etmek için çalışmanın geri kalanında ölçümden önceki sürelerin bileşik 21 için 40 saniye olmasına karar verildi.

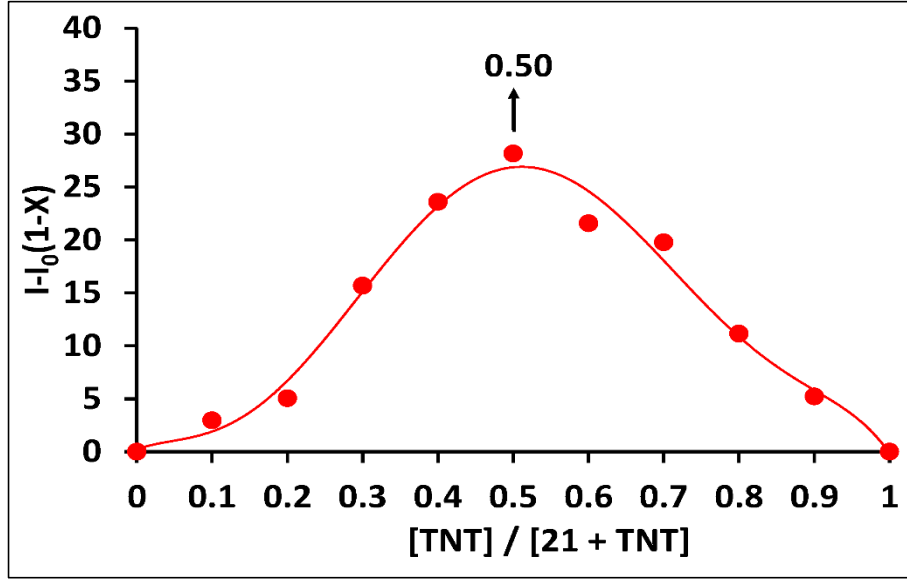


Şekil 6.123: [21 - TNT] yapısının su içindeki (pH 8.0) floresans sinyaline sürenin etkisi (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

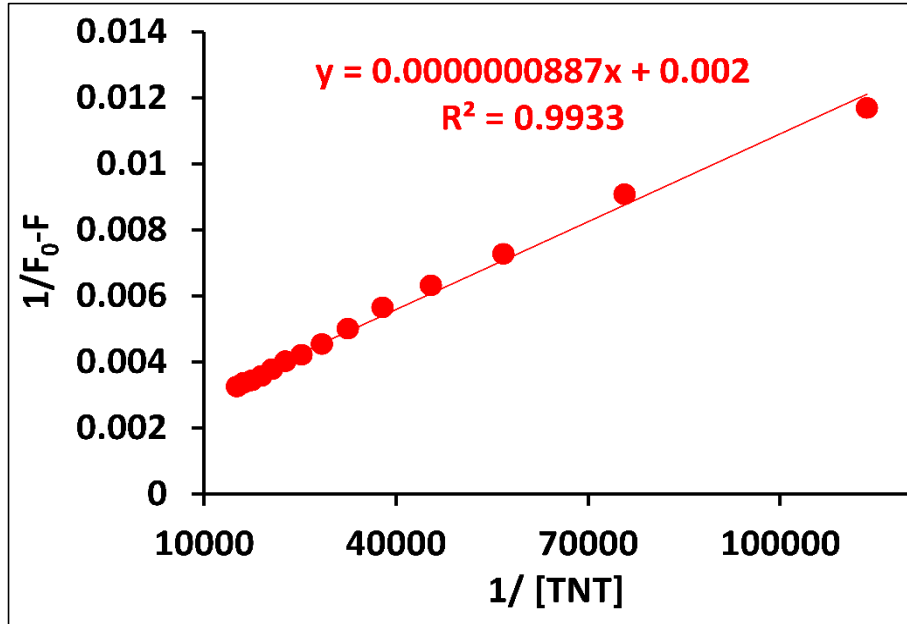
6.2.4.5. Bileşik 21'in TNT ile Etkileşiminin İncelenmesi ve Floresans Sönümlenme Mekanizması

Bileşik 21 ile TNT'nin su içerisindeki (pH 8.0) etkileşimi ile oluşan [21 - TNT] yapısının stokiyometrisi “Sürekli Değişme Yöntemi (Job's metodu)” kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir [184]. Bu amaçla, 4.0×10^{-5} M bileşik 21 ve TNT'nin su içerisindeki (pH 8.0) etkileşimi ile oluşan [21 - TNT] yapısındaki TNT'nin mol fraksiyonu kademeli olarak artırılmış ve Job's grafiği çizilmiştir. Şekil 6.124'de görüldüğü üzere, bileşik 21 ile TNT'nin su içerisindeki (pH 8.0) etkileşimi ile oluşan [21 - TNT] yapısındaki TNT'nin mol fraksiyonu 0.50 değerinde iken oluşan yapının floresans sinyali maksimum değere gelmiştir. Bu durum oluşan [21 - TNT] yapısının stokiyometrisinin 1:1 (konuk:konak) olduğunu göstermektedir [185]. Bileşik 21'in TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [21 - TNT] yapısının kompleks kararlılık sabiti Benesi-Hildebrandt eşitliği kullanılarak belirlendi (Formül 2.14) [108, 109]. Bu denklemde, F, bileşik 21'in 423 nm'de vermiş olduğu floresans sinyalinde değişik konsantrasyonlarda TNT eklenmesi ile meydana gelen değişim, F_0 , 4.0×10^{-5} M bileşik 21'in 423 nm'de TNT eklemeyen önceki floresans sinyali ve F_{max} , 4.0×10^{-5} M bileşik 21'in 423 nm'de vermiş olduğu maksimum sinyal değeridir. Kompleks kararlılık sabiti (K_a) $1/(F_0 - F)$ 'ye karşı $1/[TNT]$ grafiğinden faydalanılarak 1.12×10^7 M

¹ olarak belirlendi (Şekil 6.125). Bu değer, literatürde TNT'nin seçici ve hassas olarak belirlenmesinde kullanılan birçok floresans sensör çalışmasından yüksektir [198-202].



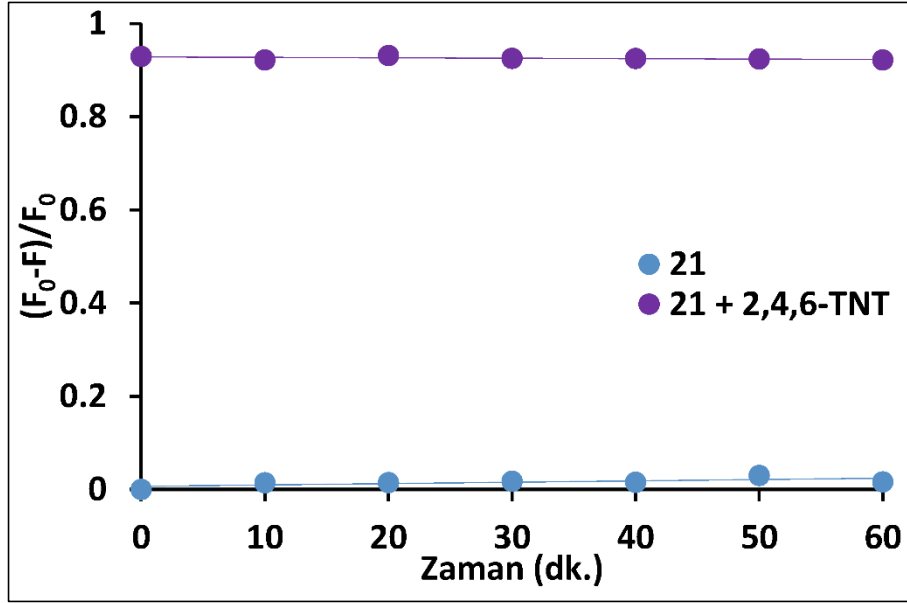
Şekil 6.124: Bileşik 21'in TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [21 - TNT] yapısı için çizilen Job's grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).



Şekil 6.125: Bileşik 21'in TNT ile su içerisindeki (pH 8.0) etkileşimi için çizilen $1/(F_0-F)$ 'ye karşı $1/[TNT]$ grafiği (Bileşik 21: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

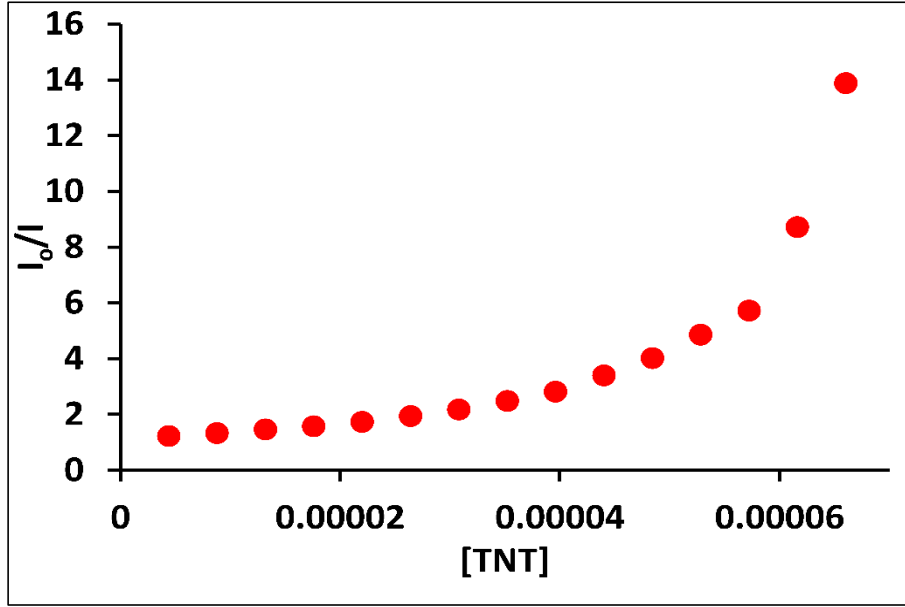
Spektroflorimetrik analizlerde tekrarlanabilirliği yüksek ve doğru sonuçların alınması için analizde kullanılacak floresans reseptörlerin ve oluşan konuk-konak yapısının yüksek kimyasal kararlılıkta olması beklenir. Bu nedenle, 4.0×10^{-5} M bileşik

21 ve 15 mg/L TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [**21** - **TNT**] yapısının ışığa karşı kararlılıkları gün ışığında 0-60 dakika arasında bağl floresans sinyallerindeki değişimler ile değerlendirildi. Şekil 6.126’da görülmektedir ki, bileşik **21**’in ve [**21** - **TNT**] yapısının bağl floresans sinyalleri 60 dakikaya kadar neredeyse hiç değişmemiştir. Bu sonuç, floresans reseptör olarak kullanılan bileşik **21**’in ve [**21** - **TNT**] yapısının ışığa karşı yüksek kararlılıkta olduğunu göstermektedir.



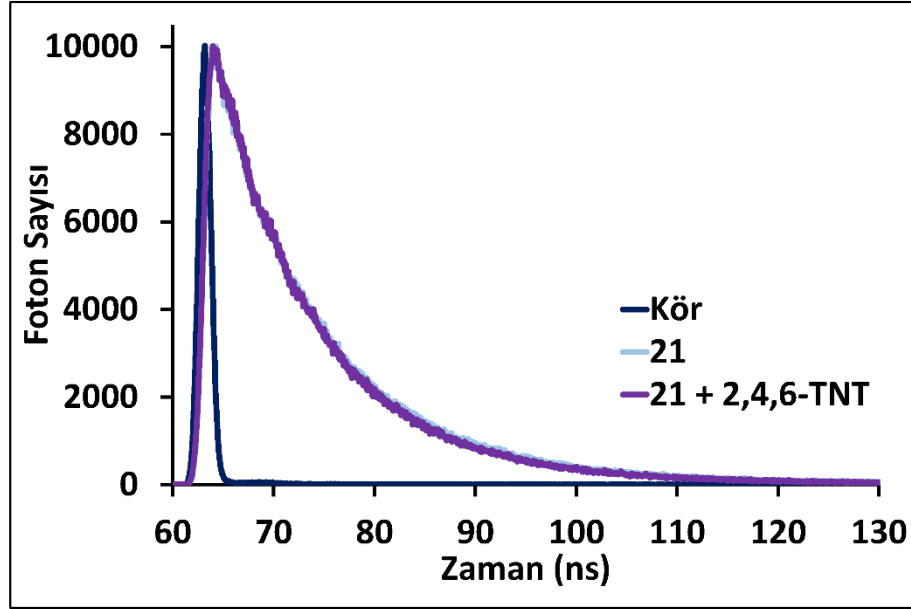
Şekil 6.126: Bileşik **21**’in TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [**21** - **TNT**] yapısı için ışığa karşı kararlılık grafiği (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{uyr}=345$ nm).

Sönümleyici türün, floroforun floresans sinyalini sönümleme mekanizması Stern-Volmer eşitliği ile araştırıldı (Formül 2.8) [186]. “Bölüm 6.2.3.5”te, statik ve dinamik sönümlenme mekanizmalarında Stern-Volmer eşitliğinden elde edilebilecek bilgilerden bahsedildi. Şekil 6.127’de bileşik **21**’in TNT için çizilen Stern-Volmer grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre, bileşik **21** için I_0/I değerleri, 15 mg/L TNT konsantrasyonuna kadar, doğrusal olarak artarken daha yüksek konsantrasyonlarda ise pozitif sapma gözlemlendi. Bu durum, bileşik **21**’in TNT eklenmesi ile floresans sinyallerinde meydana gelen sönümlenmede hem statik sönümlenmenin hem de dinamik sönümlenmenin etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.127: Su içinde (pH 8.0) bileşik **21**'in TNT eklenmesi ile çizilen Stern-Volmer grafiği (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

Sönümleyici türün floroforun floresans sinyalinin sönümleme mekanizmasını hakkında daha detaylı bilgi almak için 4.0×10^{-5} M bileşik **21** ve 15 mg/L TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [**21** - TNT] yapısı için floresans ömür (τ) ölçümleri gerçekleştirildi. “Bölüm 2.2.3”te bahseldiği üzere, statik sönümlemede oluşan kompleksler herhangi bir floresans özelliği taşımadığı için gözlenen floresans ömür kompleksleşmeden ortamda kalan floroforun floresans ömrüdür ve sönümleyici olmadan ölçülen floresans ömre eşittir ($\tau_0 = \tau$). Ancak, dinamik sönümlemede, kompleksler uyarılmış halde meydana geldiği için floroforun başlangıçtaki floresans ömrü azalır [66]. 4.0×10^{-5} M bileşik **21** ve 15 mg/L TNT ile su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [**21** - TNT] yapısı için floresans ömür (τ) grafikleri Şekil 6.128’de, hesaplanan floresans ömürleri ise Tablo 6.7’de verilmiştir. Şekil 6.128’den ve Tablo 6.7’den anlaşılacağı üzere oluşan [**21** - TNT] yapısının floresans ömürlerinde çok küçük değişimlere neden olmuş ve τ_0/τ neredeyse 1’e eşittir. Buda floresans sinyallerinde meydana gelen sönümlemenin, statik sönümleme mekanizması ile temel elektronik halde oluşan ve floresans özellik taşımayan komplekslerden kaynaklandığını göstermektedir [63].



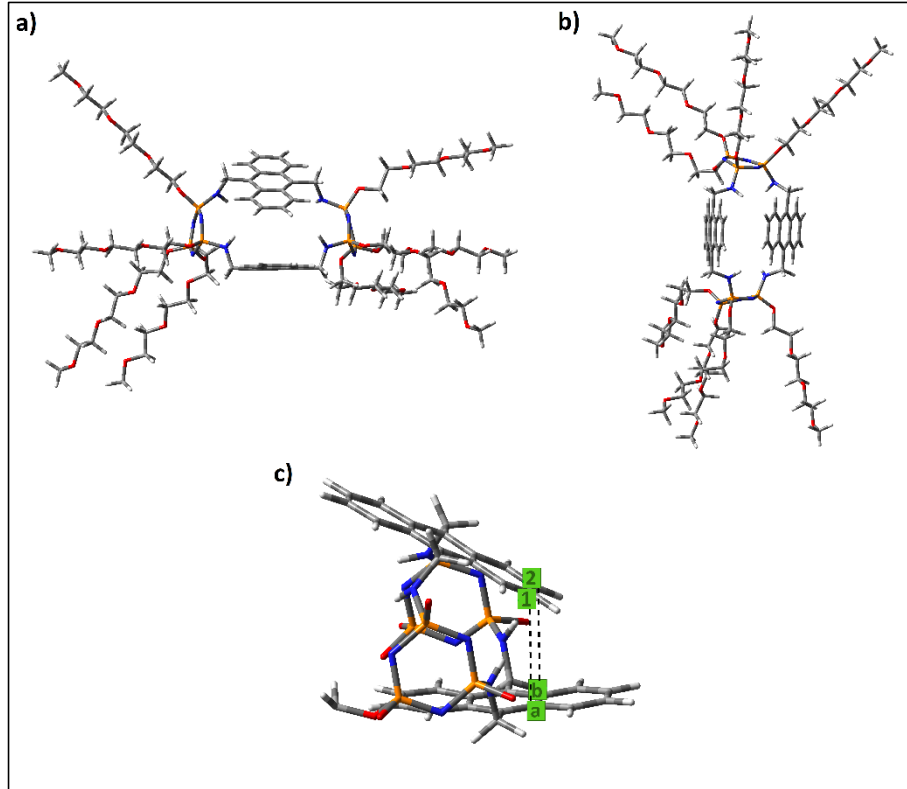
Şekil 6.128: Bileşik **21** ve [**21** - TNT] yapısı için floresans ömür grafikleri (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

Tablo 6.7: Bileşik **21** ve [**21** - TNT] yapısı için floresans ömür değerleri (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, TNT: 15 mg/L, $\lambda_{uyr} = 345$ nm).

	τ_0 (ns)	τ (ns) [21 - TNT]	τ_0/τ
21	9.247 ± 0.030	9.140 ± 0.021	1.01

Bileşik **21** ve TNT'nin su içerisinde (pH 8.0) oluşturduğu [**21** - TNT] yapısının oluşum mekanizmasını, moleküller sistemlerin geometrisini ve elektron yapılarını daha detaylı olarak incelemek için yoğunluk fonksiyon teorisinden (density functional theory, (DFT)) yararlanıldı. Bütün teorik hesaplamalar Gaussian 16 programı ile gerçekleştirildi [203]. Moleküllerin geometrik optimizasyonu literatürde en çok kullanılan DFT metotlarından biri olan B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile gerçekleştirildi. Moleküler sistemlerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ise zamana bağımlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) kullanılarak B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile gerçekleştirildi. Bileşik **21**'in optimize geometrisi Şekil 6.129'da verilmiştir. Bileşik **21**'de bulunan antrasen köprülerinin arasındaki molekül içi π --- π etkileşimi Şekil 6.129'dan incelendiğinde; antrasen köprüleri arasında birbirine en yakın karbon atomları olan 1-a ve 2-b karbon atomları arasındaki mesafenin >4.0 Å olduğu gözlemlendi. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada, molekül içi π --- π istif etkileşimi için karbon atomları arasındaki mesafenin <4.0 Å olması gerektiği belirtilmiştir [25, 175]. Bu durum bileşik **21**'de herhangi bir molekül içi π --- π istif

etkileşiminin olmadığını göstermektedir. “Bölüm 6.2.2”de bileşik **21**’in fotofiziksel özelliklerini incelerken elde edilen deneysel verilerde, bileşik **21**’in floresans sinyalinin monomerik formdaki antrasen gruplarının floresans sinyalleri ile aynı olduğu belirtilmişti. Teorik hesaplamalar ile elde edilen, bileşik **21**’de herhangi bir molekül içi π --- π istif etkileşiminin olmadığını sonucu, fotofiziksel özelliklerin incelenmesinde gerçekleştirilen deneysel sonuçlar ile tamamen uyum içindedir.

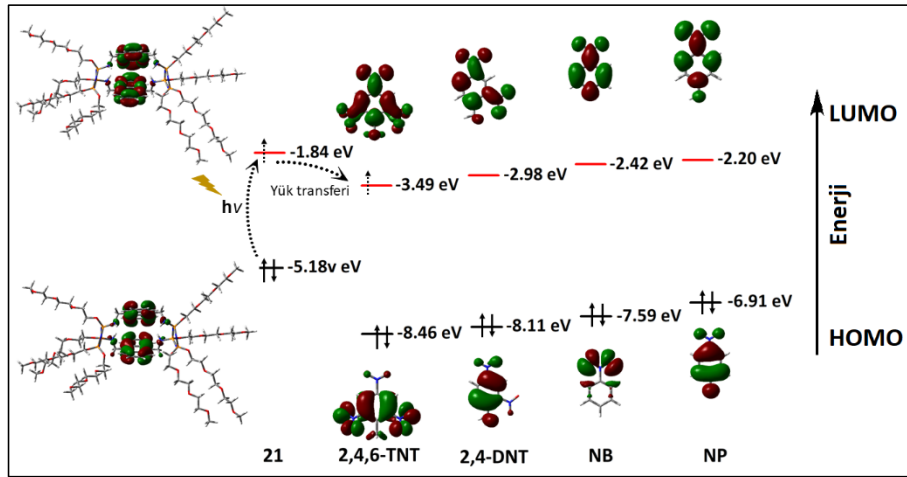


Şekil 6.129: **a) - b)** Bileşik **21**’in B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilen geometrisinin farklı açılardan alınmış görüntüleri, **c)** en yakın karbon atomları arasındaki uzaklıklar.

TNT gibi yapısında elektron eksikliği bulunan ve elektron akseptör özelliği yüksek olan moleküller, antrasen, piren gibi elektronca zengin olan floroforların floresans emisyon sinyallerini elektron transfer mekanizması ile sönmölemektedir [17]. Elektron eksikliği bulunan bu moleküllerin etkili floresans sönmölemesi elektronca zengin olan konak florofor ile aralarında gerçekleştirdikleri π --- π ve CH--- π istif etkileşimlerinin katkısı ile meydana gelebilir. Ayrıca, piren, antrasen gibi π -konjuge sistemler ile nitroaromatik bileşiklerin kolaylıkla π --- π ve CH--- π istif etkileşimi yaptığı bilinmektedir [29, 162, 204]. Elektron eksikliği bulunan moleküllerin LUMO enerji seviyesi ile elektronca zengin floroforlar arasında meydana

gelen ışın etkili elektron transferi sayesinde elektronca zengin olan floroforların uyarılan elektronu ışımasız yollarla enerjisini kaybeder ve floresans sinyali sönümlenmiş olur [160, 205, 206].

Bu bilgiler ışığında, bileşik **21** ve TNT arasında meydana gelen etkileşimi ve floresans sinyal sönümlenme mekanizmasını incelemek için bileşik **21** ve nitroaromatik bileşiklerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri zamana bağımlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) kullanılarak B3LYP/6-31G(d,p) metodu hesaplandı. Şekil 6.130'da görüldüğü gibi, bileşik **21**'in HOMO/LUMO enerji seviyeleri köprü yapısını oluşturan antrasen bölgelerinde bulunmaktadır ve sırasıyla -5.18 eV ve 1.84 eV olarak hesaplanmıştır. Nitroaromatik bileşiklerin LUMO enerji seviyelerinde bileşik **21**'in ışın ile uyarılan elektronun nitroaromatik bileşiklerin LUMO orbitallerine etkili bir şekilde transferine imkân sağlayacak şekilde bileşik **21**'in HOMO/LUMO enerji seviyeleri arasında bulunmaktadır (Şekil 6.130).

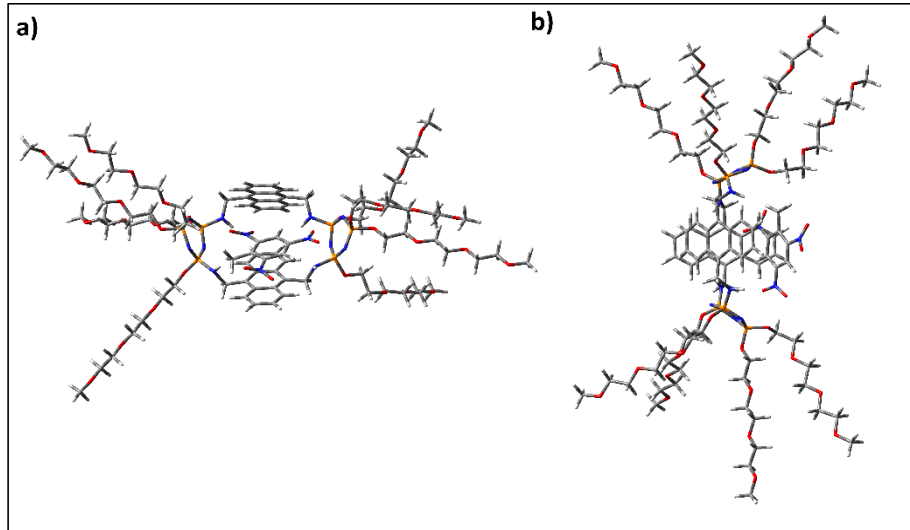


Şekil 6.130: Bileşik **21** ve nitroaromatik bileşiklerin TD-DFT ile hesaplanan HOMO ve LUMO enerji seviyeleri.

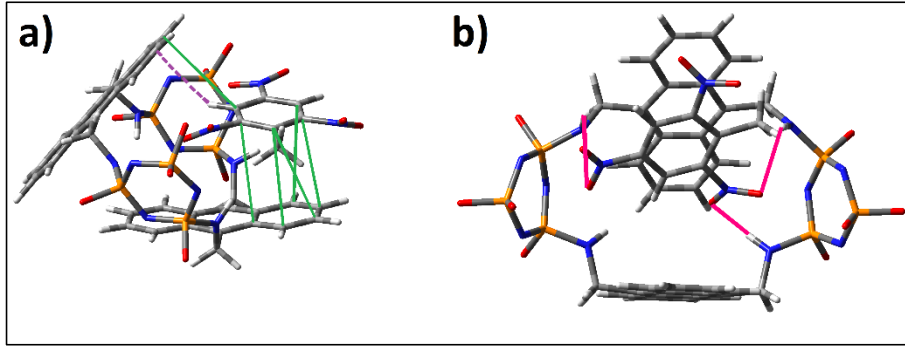
Deneyisel çalışmalarda, TNT eklenmesi ile bileşik **21**'in floresans emisyon sinyalinin %85.52 sönümlenirken 2,4-DNT eklenmesi ile floresans emisyon sinyalinin %41.42 sönümlendiği gözlemlendi. Denenen nitroaromatik bileşiklerin LUMO enerji seviyeleri, bileşik **21**'in HOMO/LUMO enerji seviyeleri arasında bulunsun da bileşik **21**, elektron transferinin gerçekleşmesi için gerekli olan elektron akseptör karakteristiği yapısındaki nitro grup sayısının diğer nitroaromatik bileşiklerden fazla olması nedeniyle 2,4,6-TNT ile seçici olarak etkileşmiştir. Bu durum daha önce rapor edilen çalışmalarla uyum göstermektedir [11, 191, 201].

Bileşik **21**'in 2,4,6-TNT arasındaki π --- π , CH--- π istif etkileşimlerini incelemek için [**21** - TNT] yapısının da optimize geometrisi ve LUMO enerji seviyeleri DFT ve TD-DFT ile B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak hesaplandı. [**21** - TNT] teorik olarak optimize edilen geometrik yapısı Şekil 6.131'de verilmiştir. Şekil 6.131'de görüldüğü üzere Job's metodunda spektroskopik olarak hesaplandığı gibi 2,4,6-TNT bileşik **21**'in antrasen köprüleri arasında konumlanmıştır. Şekil 6.132'de ise bileşik **21** ile TNT arasında meydana gelen π --- π , CH--- π istif ve muhtemel H-bağı etkileşimleri işaretlenmiştir. Şekil 6.132a'da sürekli çizgi ile gösterilen π --- π istif etkileşimleri için karbon-karbon arası uzaklıklar 3.5-4.0 Å arasında, kesik çizgi ile gösterilen CH--- π etkileşimi ise 3.35 Å olarak gözlemlendi. Bu uzaklıklar elektronca zengin π -konjuge sistemler arasında meydana gelen π --- π ve CH--- π istif etkileşim uzaklıkları ile uyumludur [29, 162, 204]. Şekil 6.132b'de ise TNT'nin iki farklı nitro grubunun köprüyü oluşturan ikincil aminlerin protonları ile yapmış oldukları muhtemel H-bağları işaretlenmiştir ve bu etkileşim için uzaklıklar 2.84-3.0 Å arasında olduğu gözlemlendi.

[**21** - TNT] yapısının TD-DFT ile LUMO enerji seviyesi -2.46 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, bileşik **21**'in ve TNT'nin aynı metotla hesaplanan sırasıyla -1.84 eV ve -3.49 eV'lık LUMO enerjisi sırasıyla 0.62 eV ve 1.03 eV kadar değişmiştir. Buda, bileşik **21** ve TNT arasında moleküller arası π --- π ve CH--- π istif etkileşimlerinin meydana gelerek yeni bir tür oluştuğunun ve konuk-konak moleküllerin geometrik yapılarının birbirinden etkilendiğinin bir kanıtıdır [29].



Şekil 6.131: a) - b) [**21** - TNT] yapısının B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile optimize edilen geometrisinin farklı açılardan alınmış görüntüleri.



Şekil 6.132: a) [21 - TNT] yapısında bulunan π --- π ve CH--- π istif etkileşimleri, b) [21 - TNT] yapısında bulunan zayıf H-bağı etkileşimleri.

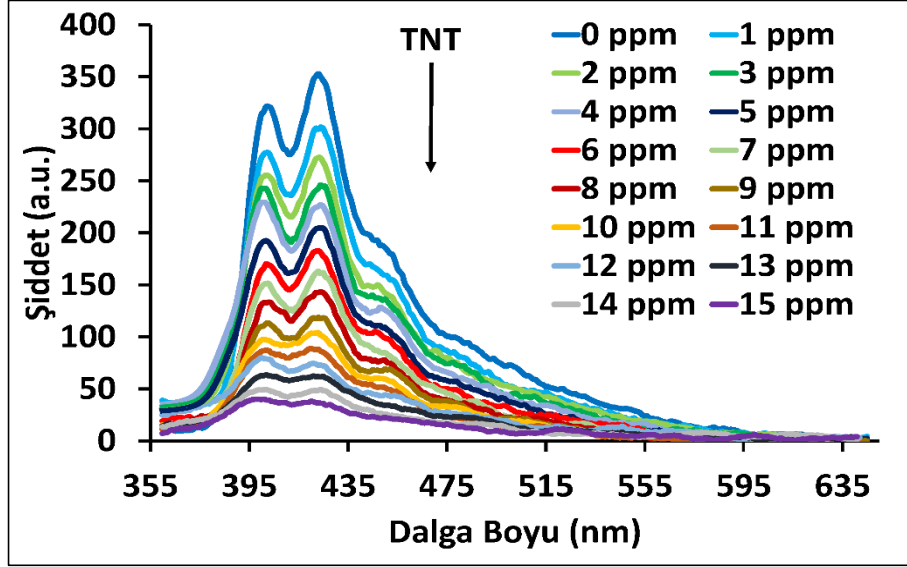
Teorik hesaplamalar ve deneysel sonuçlar, bileşik **21**'in TNT ile moleküller arası π --- π ve CH--- π istif etkileşimleri sayesinde seçici olarak bağlandığını göstermiştir. Bu seçici etkileşim, TNT'nin nitro grup sayısının diğer nitroaromatik bileşiklerden fazla olması nedeniyle yüksek olan elektron akseptör karakteristiğinden ileri gelmektedir. Elektron akseptör karakteristiği diğer nitroaromatik moleküllere göre fazla olan TNT'nin LUMO enerji seviyesi, bileşik **21**'in LUMO enerji seviyesine yakın olduğu için, bileşik **21**'in ışınlı ile uyarılan elektronun TNT'nin LUMO orbitallerine etkili bir şekilde transferine neden olur. Elektron eksikliği bulunan TNT'nin LUMO enerji seviyesine transfer olan elektron ışımsız yollarla enerjisini kaybeder ve bileşik **21**'in floresans sinyali sönümlenir.

6.2.4.6. Bileşik **21**'in Analitiksel Performansı ve Gerçek Örnek Uygulamaları

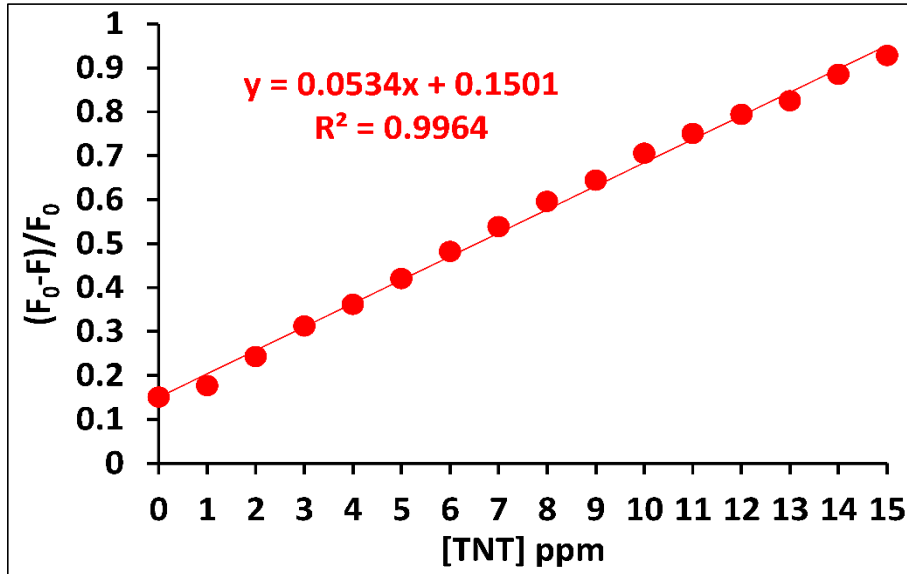
Bileşik **21**'in TNT varlığında meydana gelen floresans sinyal sönümlenmesi optimize edilen deneysel koşullar altında bileşik **21**'in su içerisinde (pH 8.0) kademeli olarak artan miktarlarda TNT eklenmesi ile gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri ile incelendi. Şekil 6.133'de görüldüğü gibi, bileşik **21**'in sırasıyla 423 nm'deki floresans sinyalleri kademeli olarak artan TNT'ye karşı oransal olarak azalmaktadır. Bu kademeli azalma, bileşik **21**'e eklenen 15 mg/L TNT'ye kadar devam etmektedir.

Spektroflorimetrik olarak TNT'nin tayini için bileşik **21**'in TNT'ye karşı verdiği sinyaller optimize edilen deneysel koşullar altında, 4.0×10^{-5} M bileşik **21**'in su içindeki çözeltisine 0-15 mg/L TNT eklenerek kaydedildi. Kalibrasyon grafiği, bileşik **21**'in maksimum floresans sinyal verdikleri dalga boyu olan 423 nm'deki floresans

sinyallerindeki değişimlerin artan TNT konsantrasyonuna karşı grafiği çizilerek belirlendi. Şekil 6.134’de görüldüğü gibi, bileşik **21** için 0.02-15 mg/L arasında doğrusal cevaplar gözlemlendi. Bu konsantrasyonlardan sonra bileşik **21**’den elde edilen sinyallerin Lambert-Beer Kanunu’ndan saptığı gözlemlendi. Bileşik **21** için doğrusal regresyon denklemi sırasıyla $(F_0-F)/F_0=0.0534[\text{Fe}^{3+}] + 0.1501$, korelasyon katsayısı ise 0.9964 olarak belirlendi.



Şekil 6.133: Bileşik **21**’in su içinde (pH 8.0) kademeli olarak artan TNT ile gerçekleştirilen floresans titrasyon deneyleri (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm).



Şekil 6.134: Bileşik **21**’in TNT için çizilen kalibrasyon grafiği (Bileşik **21**: 4.0×10^{-5} M, $\lambda_{\text{uyr}} = 345$ nm).

Bileşik **21**'in TNT analizi için gözlenebilme sınırları, $3\sigma/K$ (σ = kör analizin standart sapması, K =kalibrasyon grafiğinin eğimi) formülünden 0.030 mg/L olarak hesaplanmıştır [105]. Ayrıca, $9\sigma/K$ formülü kullanılarak hesaplanan tayin sınırı ise 0.091 mg/L'dır. Geliştirilen enstrümental tayin metotları için tekrarlanabilirlik önemli bir parametredir ve yüksek tekrarlanabilir sonuçlar istenmektedir. Bu nedenle, bileşik **21** kullanılarak TNT'nin spektrofotometrik tayini için geliştirilen metodun optimize edilen deneysel şartlar altındaki tekrarlanabilirliği % BSS olarak ($N=10$) %1.08 olarak hesaplandı.

Elde edilen analitiksel sonuçlar, bileşik **21**'in TNT'nin spektrofotometrik olarak tayini için yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip bir floresans reseptör olduğunu göstermektedir. Geliştirilen spektrofotometrik tayin metodunun analitiksel parametreleri Tablo 6.8'de özetlendi.

Tablo 6.8: Bileşik **21**'in TNT tayini için belirlenen analitiksel parametreleri.

	21
Uyarma Dalga Boyu (nm)	345
Emisyon Dalga Boyu (nm)	423
Gözlenebilme Sınırı (GS) (mg/L)	0.030
Tayin Sınırı (TS) (mg/L)	0.091
Doğrusal Aralık (mg/L)	0.02-15
Optimum pH	8.0
Sensör Konsantrasyonu (M)	4.0×10^{-5}
Son Hacim (mL)	10
Çözücü Sistemi	Su
Ölçüm için gereken süre (sn.)	40
Korelasyon katsayısı (R^2)	0.9964
Tekrarlanabilirlik (% BSS)	1.08
Tampon çözelti konsantrasyonu (M)	0.1
Bağlanma sabiti (M^{-1})	1.12×10^7

Bileşik **21**, herhangi bir ön deriştirme yapılmaksızın çevresel su örneklerinde TNT'nin spektrofotometrik kullanılabilmesi için geliştirilen metotların doğruluğu

ekleme/geri kazanma çalışmaları ile test edildi. Çevresel su örneklerine değişen miktarlarda TNT eklendi ve optimize edilen deneysel şartlar altında geliştirilen spektrofotometrik metot uygulandı. Bileşik **21**'in bağıl floresans sinyallerinde meydana gelen değişim spektrofotometrik olarak ölçüldü ve sonuçlar Tablo 6.9'da verildi. Bileşik **21** kullanılarak geliştirilen spektrofotometrik tayin metodunda TNT düşük %BSS ile kantitatif olarak geri kazanıldı. Elde edilen sonuçlara göre, eklenen TNT miktarları ile geri kazanılan TNT miktarları uyum içindedir. Bileşik **21** ile geliştirilen spektrofotometrik tayin yönteminden elde edilen sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliği referans metot olarak HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) ile karşılaştırıldı. TNT'nin HPLC-UV (Agilent 1100) ile ayrımı ve tayini; oda sıcaklığında 250x4.6 mm² boyutlarında (5 µm tanecik boyutlu) C₁₈ analitik kolun ve akış hızı 0.5 mL/dakika olarak ayarlanan metanol:su (50:50 v/v) hareketli faz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tayin için dalga boyu olarak 254 nm ve numune enjeksiyon hacmi 20 µL kullanılmıştır [207].

Hem bileşik **21** hemde HPLC analizinde, çevresel su örneklerine standart TNT çözeltisi eklemekten herhangi bir sinyal elde edilmediği ancak eklenen standart TNT çözeltilerinden sonra kantitatif geri kazanımların elde edildiği gözlemlendi. Tablo 6.9'da görüldüğü üzere, bileşik **21** ile geliştirilen spektrofotometrik tayin yönteminden elde edilen sonuçlar, %BSS ve geri kazanımlar, çevresel su örneklerinde TNT'nin spektrofotometrik olarak tayin edilmesinde bileşik **21** ile geliştirilen metodun yüksek seçicilik, yüksek hassasiyet ve yüksek doğrulukta olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.9: TNT için bileşik **21**'i kullanarak çevresel su örneklerinde gerçekleştirilen ekleme/geri kazanma ve HPLC analiz çalışmaları.

Yöntem	Su Örneği	Eklenen (mg/L)	Bulunan (mg/L)	BSS (%)	Geri Kazanım (%)
21	Deniz Suyu	5	4.96 ± 0.03	0.61	99.18
		10	9.57 ± 0.10	1.04	96.57
	Çeşme Suyu	5	4.82 ± 0.09	1.86	96.32
		10	9.84 ± 0.13	1.32	98.45
	Endüstriyel Atık Su	5	5.05 ± 0.09	1.78	100.93
		10	9.66 ± 0.15	1.55	96.66
HPLC	Deniz Suyu	5	4.81 ± 0.07	1.45	96.20
		10	10.36 ± 0.20	1.93	103.61
	Çeşme Suyu	5	4.98 ± 0.10	2.00	99.60
		10	9.73 ± 0.09	0.92	97.30
	Endüstriyel Atık Su	5	5.05 ± 0.12	0.16	101.02
		10	10.27 ± 0.12	1.17	102.70

Bileşik **21** ile geliştirilen TNT'nin tayin yönteminin literatürde daha önceden floresans reseptörler kullanılarak geliştirilen tayin yöntemleri ile karşılaştırılması Tablo 6.10'da gösterildi. Tablo 6.10'da görüldüğü gibi, bileşik **21** ile geliştirilen TNT'nin tayin yöntemi literatürde verilen diğer tayin metotlarından daha yüksek kompleks kararlılık sabitine, daha yüksek hassasiyete ve daha düşük gözlenebilme sınırına sahiptir [109, 198-202, 207]. Bu durum, bileşik **21**'in TNT ile nötral pH'ya yakın oluşturduğu seçici, hassas ve kısa sürede gerçekleşebilen elektron transfer mekanizmasına atfedilmektedir. Literatürde floresans reseptörler kullanılarak geliştirilen bazı tayin metotları bileşik **21** ile geliştirilen TNT tayin yönteminden daha düşük gözlenebilme sınırlarına sahip olsa da [208], bu tayin metotları düşük hassasiyet, düşük bağlanma sabiti ve girişim yapıcı türler içermektedir. Diğer tayin yöntemleri ile yapılan bu karşılaştırma da göstermiştir ki, tez kapsamında bileşik **21** ile geliştirilen TNT'nin tayin yöntemi, geri kazanımlar, %BSS, kararlılık sabiti ve düşük gözlenebilme sınırları açısından çevresel su örneklerinde TNT'nin tayini için önemli ve ulaşılabilir alternatif analitiksel metotlardan birisidir.

Tablo 6.10: Bileşik **21**'i kullanarak çevresel su örneklerinde spektrofotometrik olarak TNT tayini için geliştirilen yöntemin literatürde rapor edilmiş diğer yöntemler ile karşılaştırılması.

Yöntem	Örnek	Ölçümden prosedürleri	pH	Doğrusal aralık (M)	GS (M)	K _a (M ⁻¹)	Ref.
Floresans	-	Grafen oksit temelli hibrit materyal üzerinden ölçüm gerçekleştirilmektedir.	-	0 - 2.4x10 ⁻⁶	1.3x10 ⁻⁷	2.37x10 ⁵	[109]
Floresans	Çevresel kirletici	Sensör uygulaması için grafen kuantum dotlar kullanılmaktadır.	-	2.17x10 ⁻⁶ - 8.01x10 ⁻¹	2.17x10 ⁻⁶	8x10 ³	[198]
Floresans	-	Sentezlenen bileşik RDX ve TNT'ye karşı sensör özelliği göstermektedir.	-	5x10 ⁻⁶ - 4x10 ⁻⁵	1.55x10 ⁻⁷	1.0x10 ⁶	[199]
Floresans	Su örnekleri	Sensör uygulaması için ince filmler hazırlanmaktadır ancak hazırlanan ince filmler gerçek su örneklerinde hassasiyetlerini kaybetmektedir.	-	1x10 ⁻⁴ - 1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	1.6x10 ⁴	[200]
Floresans	Su örnekleri	Sentezlenen nanafiberler PA, TNT, DNT ve RDX' karşı cevap vermektedir.	-	-	1.6x10 ⁻⁷	1.8x10 ⁵	[202]
Floresans	Toprak örneği	Moleküler baskılanmış silica nanokürelerle kaplı CdTe kuantum noktacıları hazırlanıp ölçümler alınmaktadır	-	8x10 ⁻⁷ - 3x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻⁷	-	[207]
Floresans	Su örnekleri	Floresans ışımaya yapan filmler üretilmiş ve su örneklerinde TNT ve TNP'nin tayininde kullanılmış	-	10x10 ⁻⁶ - 10x10 ⁻⁵	11.0x10 ⁻⁹	-	[208]
Floresans	Su örnekleri	Floresans sinyalinin kararlılığı için ölçümden önce 40 saniye beklenmektedir.	8.0	8.80x10 ⁻⁸ - 6.60x10 ⁻⁵	1.32x10 ⁻⁷	1.12x10 ⁷	Bu çalışma

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, elektronca zengin yapıda polisiklik aromatik hidrokarbonlardan olan naftalen, antrasen ve piren floroforları içeren köprüsüz ve köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi klik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile gerçekleştirildi ve yeni bileşikler literatüre kazandırıldı. Tez çalışmasında naftalen, antrasen ve piren floroforları içeren köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler halkalı trimerin fosfor atomlarına geminal olmayan şekilde klik reaksiyonu aracılığıyla süstitüe edildi. Bu amaçla klik reaksiyonun gerçekleştirilmesi için gerekli halkalı fosfazen çekirdeği olan bileşik **3**, TEGME ve azid gruplarının halkalı trimer ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla non-geminal-cis-tris formunda süstitüe edilmesi ile elde edildi. Bileşik **3**'ün naftalen, antrasen ve piren floroforları ile gerçekleştirilen klik reaksiyonu sonucu floresans özellik gösteren köprüsüz halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler olan **9**, **10** ve **11**'in sentezi gerçekleştirildi.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ikinci seri de ise naftalen, naftalendiimid ve antrasen floroforları içeren köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla TEGME grubunun halkalı trimere non-geminal-tetra-cis formunda süstitüe edilmesi ile elde edilen bileşik **18**'in naftalen, naftalendiimid ve antrasen floroforları ile gerçekleştirilen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu köprülü halkalı fosfazen çekirdekli bileşikler olan **19**, **20** ve **21** elde edildi. Tez çalışmasında sentezi yapılan tüm bileşiklerin karakterizasyonu standart spektroskopik tekniklerle (^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, kütle, FT-IR) yapıldı.

Bu bileşiklerin (bileşik **9**, **10**, **11** ve bileşik **19**, **20**, **21**) fotofiziksel ve floresans sensör özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopileri kullanılarak incelendi. Gerçekleştirilen UV-Vis elektronik absorpsiyon ölçümleri sonucunda bileşik **9**, **10**, **11** ve bileşik **19**, **20**, **21**'de gözlenen absorpsiyon özellikleri yapılarında bulunan florofor gruplar (naftalen, naftalendiimid, antrasen ve piren) ile aynı olduğu gözlemlendi. Bu durum, fosfazen bileşiklerinin UV-Vis bölgede optikçe inert olmasına atfedilmektedir. Bunun aksine gerçekleştirilen floresans emisyon ölçümlerinde, bileşik **9** ve **10**'un floresans emisyon sinyalleri naftalen ve antrasen gruplarının monomerik emisyonu ile aynıyken, bileşik **11**'in floresans emisyon sinyali ise piren grubunun ekzimer

emisyonusunu sergilemektedir. Bileşik **11**'de gözlenen ekzimer emisyon halkalı fosfazen çekirdeğinin üst kısmında yönlenmiş olan piren-triazol grupları arasında gözlenen π --- π ve CH--- π istif etkileşimine atfedildi. Bileşik **19**, **20** ve **21**'in ise floresans emisyon sinyalleri naftalen, naftalendiimid ve antrasen gruplarının monomerik emisyonu ile aynıdır. Ayrıca, tüm bileşiklerde gözlenen UV-Vis elektronik absorpsiyon ve floresans emisyon sinyalleri değişen çözücü sistemlerine karşı kararlıdır. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in floresans sensör özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları incelenerek değerlendirildi. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları sulu etanol çözeltileri içinde toplam 20 tane metal iyonu ve 9 tane anyon ilavesiyle incelenirken, bileşik **19**, **20** ve **21**'in UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları saf su içinde 20 tane metal iyonu, 9 tane anyon, 28 tane karbohidrat/organik asit ve 7 tane aromatik/nitroaromatik bileşik eklenmesi ile incelendi. Elde edilen sonuçlara göre, bileşik **9**, **10** ve **11**'in UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları $\text{Fe}^{2+/3+}$ iyonları dışında hiçbir yarışmacı iyon varlığında değişmedi. Bileşik **21**'in ise UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları TNT dışında hiçbir yarışmacı tür ya da iyon varlığında değişmedi. Ayrıca, halkalı trimer platformunun $\text{Fe}^{2+/3+}$ iyonları ile olan etkileşime olan katkısını incelemek için bileşik **9**, **10** ve **11**'in öncü bileşikler olan bileşik **6**, **7** ve **8** sentezlendi, karakterize edildi ve yarışmacı metal iyonları ile seçicilik çalışması gerçekleştirildi. Eklenen metal iyonlarının öncü bileşiklerin floresans sinyallerinde herhangi bir değişime neden olmadığını gözlemlendi. Elde edilen bu sonuç, halkalı fosfazen platformunun üst kısmında bulunan iyonoflorofor gruplarının sağladığı sinerjik etkinin ve "üç ayaklı" yapının, Fe^{3+} ile seçici olarak etkileşim için gerekli olduğunu göstermiştir. Bileşik **9**, **10** ve **11**'in floresans emisyon sinyallerinde meydana gelen sönümlenme Fe^{3+} (d^5) ve Fe^{2+} (d^6) gibi paramanyetik özellikteki metal iyonlarının eklenmesi ile floresans sinyallerinde meydana gelen bu sönümlenme genel olarak şelat oluşumuna dayanan floresans sönümlenme (CHEQ) mekanizmasına atfedilirken, bileşik **21**'in floresans emisyon sinyalinde meydana gelen sönümlenme, deneysel verilerle birlikte DFT çalışmaları ile incelendi ve elektron akseptör karakteristiği diğer nitroaromatik moleküllere göre fazla olan TNT ile bileşik **21**'in LUMO enerji seviyelerinin yakın olması nedeniyle uyarılan elektronun bileşik **21**'in LUMO enerji seviyesinden TNT'nin LUMO enerji seviyesine etkili bir şekilde transferine atfedildi. Bileşik **21** ile TNT arasında meydana gelen π --- π ve CH--- π istif

etkileşimleri de katkı sağladığı seçici etkileşim, TNT'nin nitro grup sayısının diğer nitroaromatik bileşiklerden fazla olması nedeniyle yüksek olan elektron akseptör karakteristiğinden ileri gelmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar, DFT ile gerçekleştirilen teorik çalışmalarla da uyum içindedir.

Bileşik **9**, **10** ve **11**'in $\text{Fe}^{2+/3+}$ iyonlarına, bileşik **21**'in ise TNT'ye karşı gösterdiği yüksek hassasiyet ve seçicilik ışığında demirin ve TNT'nin çevresel su örneklerinde tayini için yeni spektrofotometrik tayin yöntemleri geliştirildi. Geliştirilen yöntemlerin optimizasyonu için pH, bileşiklerin başlangıç konsantrasyonları, tampon çeşidi ve konsantrasyonu, ölçümden önce gerekli süre, bağlanma mekanizması, stokiometri gibi deneysel şartların floresans emisyon sinyali üzerine olan etkisi incelendi. Geliştirilen yöntemlerin analitiksel performansını değerlendirmek için gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri hesaplandı. Doğruluk testi için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanma metal tayini için ICP-OES ve TNT tayini içinse HPLC ile analiz çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen yöntemler, çevresel su numunelerine uygulanmış ve spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler ve diğer tayin yöntemleri ile yapılan karşılaştırma, tez kapsamında bileşik **9**, **10**, **11** ve **21** ile geliştirilen demir iyonunun ve TNT'nin spektrofotometrik tayin yöntemlerinin, geri kazanımlar, %BSS ve düşük gözlenebilme sınırları açısından çevresel su örneklerinde demir iyonu ve TNT'nin tayini için önemli ve ulaşılabilir alternatif analitiksel yöntemler olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Metzger A., Lynch V. M., Anslyn E. V., (1997), "A Synthetic Receptor Selective for Citrate", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36, 862-865.
- [2] Sato K., Arai S., Yamagishi T., (1999), "A new tripodal anion receptor with C-H $\cdots$ X $^-$ hydrogen bonding", *Tetrahedron Letters*, 40, 5219-5222.
- [3] Berrocal M. J., Cruz A., Badr I. H. A., Bachas L. G., (2000), "Tripodal Ionophore with Sulfate Recognition Properties for Anion-Selective Electrodes", *Analytical Chemistry*, 72, 5295-5299.
- [4] Wiskur S. L., Ait-Haddou H., Lavigne J. J., Anslyn E. V., (2001), "Teaching Old Indicators New Tricks", *Accounts of Chemical Research*, 34, 963-972.
- [5] Schmuck C., Schwegmann M., (2006), "A naked-eye sensing ensemble for the selective detection of citrate-but not tartrate or malate-in water based on a tris-cationic receptor", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4, 836-838.
- [6] Kumar R., Sandhu S., Singh P., Hundal G., Hundal M. S., Kumar S., (2014), "Tripodal Fluorescent Sensor for Encapsulation-Based Detection of Picric Acid in Water", *Asian Journal of Organic Chemistry*, 3, 805-813.
- [7] Ballester P., Costa A., Deyà P. M., Vega M., Morey J., Deslongchamps G., (1999), "Influence of remote intramolecular hydrogen bonds on the thermodynamics of molecular recognition of cis-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid", *Tetrahedron Letters*, 40, 171-174.
- [8] Chawla H. M., Shahid M., Arora L. S., Uttam B., (2017), "Synthesis and evaluation of a tri-armed molecular receptor for recognition of mercury and cyanide toxicants", *Supramolecular Chemistry*, 29, 111-119.
- [9] Reinoso-García M. M., Dijkman A., Verboom W., Reinhoudt D. N., Malinowska E., Wojciechowska D., Pietrzak M., Selucky P., (2005), "Metal Complexation by Tripodal N-Acyl(thio)urea and Picolin(thio)amide Compounds: Synthesis/Extraction and Potentiometric Studies", *European Journal of Organic Chemistry*, 2005, 2131-2138.
- [10] McQuade D. T., Pullen A. E., Swager T. M., (2000), "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors", *Chemical Reviews*, 100, 2537-2574.
- [11] Goodpaster J. V., McGuffin V. L., (2001), "Fluorescence Quenching as an Indirect Detection Method for Nitrated Explosives", *Analytical Chemistry*, 73, 2004-2011.

- [12] Ownby D. R., Belden J. B., Lotufo G. R., Lydy M. J., (2005), "Accumulation of trinitrotoluene (TNT) in aquatic organisms: Part 1-Bioconcentration and distribution in channel catfish (*Ictalurus punctatus*)", *Chemosphere*, 58, 1153-1159.
- [13] Yang J.-S., Swager T. M., (1998), "Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects", *Journal of the American Chemical Society*, 120, 11864-11873.
- [14] Naddo T., Che Y., Zhang W., Balakrishnan K., Yang X., Yen M., Zhao J., Moore J. S., Zang L., (2007), "Detection of Explosives with a Fluorescent Nanofibril Film", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6978-6979.
- [15] Singh S., (2007), "Sensors-An effective approach for the detection of explosives", *Journal of Hazardous Materials*, 144, 15-28.
- [16] Shanmugaraju S., Joshi S. A., Mukherjee P. S., (2011), "Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 9130-9138.
- [17] Bell T. W., Hext N. M., (2004), "Supramolecular optical chemosensors for organic analytes", *Chemical Society Reviews*, 33, 589-598.
- [18] Kim S.-B., Lee E.-B., Choi J.-H., Cho D.-G., (2013), "Simple fluorescent chemosensors for TNT: one-step synthesis", *Tetrahedron*, 69, 4652-4656.
- [19] Kim S. K., Lim J. M., Pradhan T., Jung H. S., Lynch V. M., Kim J. S., Kim D., Sessler J. L., (2014), "Self-Association and Nitroaromatic-Induced Deaggregation of Pyrene Substituted Pyridine Amides", *Journal of the American Chemical Society*, 136, 495-505.
- [20] Niamnont N., Kimpitak N., Wongravee K., Rashatasakhon P., Baldrige K. K., Siegel J. S., Sukwattanasinitt M., (2013), "Tunable star-shaped triphenylamine fluorophores for fluorescence quenching detection and identification of nitroaromatic explosives", *Chemical Communications*, 49, 780-782.
- [21] Bolink H. J., Barea E., Costa R. D., Coronado E., Sudhakar S., Zhen C., Sellinger A., (2008), "Efficient blue emitting organic light emitting diodes based on fluorescent solution processable cyclic phosphazenes", *Organic Electronics*, 9, 155-163.
- [22] Çetindere S., Tümay S. O., Kılıç A., Durmuş M., Yeşilot S., (2016), "Hexa-BODIPY Linked-Triazole Based on a Cyclotriphosphazene Core as a Highly Selective and Sensitive Fluorescent Sensor for Fe^{2+} Ions", *Journal of Fluorescence*, 26, 1173-1181.
- [23] Özcan E., Tümay S. O., Alidağı H. A., Çoşut B., Yeşilot S., (2016), "A new cyclotriphosphazene appended phenanthroline derivative as a highly selective and sensitive OFF-ON fluorescent chemosensor for Al^{3+} ions", *Dyes and Pigments*, 132, 230-236.

- [24] Uslu A., Tümay S. O., Şenocak A., Yuksel F., Özcan E., Yeşilot S., (2017), "Imidazole/benzimidazole-modified cyclotriphosphazenes as highly selective fluorescent probes for Cu²⁺: synthesis, configurational isomers, and crystal structures", *Dalton Transactions*, 46, 9140-9156.
- [25] Alidağı H. A., Tümay S. O., Şenocak A., Yeşilot S., (2018), "Pyrene functionalized cyclotriphosphazene-based dyes: Synthesis, intramolecular excimer formation, and fluorescence receptor for the detection of nitro-aromatic compounds", *Dyes and Pigments*, 153, 172-181.
- [26] Tümay S. O., Sarıkaya S. Y., Yeşilot S., (2018), "Novel iron(III) selective fluorescent probe based on synergistic effect of pyrene-triazole units on a cyclotriphosphazene scaffold and its utility in real samples", *Journal of Luminescence*, 196, 126-135.
- [27] Tümay S. O., Uslu A., Ardiç Alidağı H., Kazan H. H., Bayraktar C., Yolaçan T., Durmuş M., Yeşilot S., (2018), "A systematic series of fluorescence chemosensors with multiple binding sites for Hg(II) based on pyrenyl-functionalized cyclotriphosphazenes and their application in live cell imaging", *New Journal of Chemistry*, 42, 14219-14228.
- [28] Özcan E., Tümay S. O., Keşan G., Yeşilot S., Çoşut B., (2019), "The novel anthracene decorated dendrimeric cyclophosphazenes for highly selective sensing of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 220, 117115.
- [29] Tümay S. O., Yeşilot S., (2019), "Tripodal synthetic receptors based on cyclotriphosphazene scaffold for highly selective and sensitive spectrofluorimetric determination of iron(III) in water samples", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 372, 156-167.
- [30] Blum L. J., (1997), "Bio- and Chemi-Luminescent Sensors", 1st Edition, World Scientific Publishing Company, Incorporated, Singapore.
- [31] Gründler P., (2007), "Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers", 1st Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [32] Nagl S., Wolfbeis O. S., (2008), "Classification of Chemical Sensors and Biosensors Based on Fluorescence and Phosphorescence", 1st Edition, s. 325-346, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [33] Jerónimo P. C. A., Araújo A. N., Conceição B.S.M. Montenegro M., (2007), "Optical sensors and biosensors based on sol-gel films", *Talanta*, 72, 13-27.
- [34] Newman R. H., Fosbrink M. D., Zhang J., (2011), "Genetically Encodable Fluorescent Biosensors for Tracking Signaling Dynamics in Living Cells", *Chemical Reviews*, 111, 3614-3666.

- [35] Wu J., Liu W., Ge J., Zhang H., Wang P., (2011), "New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years", *Chemical Society Reviews*, 40, 3483-3495.
- [36] Zhang J. F., Zhou Y., Yoon J., Kim J. S., (2011), "Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold and platinum ions)", *Chemical Society Reviews*, 40, 3416-3429.
- [37] Chen B., Zeng Y., Hu B., (2010), "Study on speciation of aluminum in human serum using zwitterionic bile acid derivative dynamically coated C18 column HPLC separation with UV and on-line ICP-MS detection", *Talanta*, 81, 180-186.
- [38] Magalhães C. G., Lelis K. L. A., Rocha C. A., da Silva J. B. B., (2002), "Direct determination of aluminium in serum and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using ruthenium as permanent modifier", *Analytica Chimica Acta*, 464, 323-330.
- [39] Liang Z.-Q., Wang C.-X., Yang J.-X., Gao H.-W., Tian Y.-P., Tao X.-T., Jiang M.-H., (2007), "A highly selective colorimetric chemosensor for detecting the respective amounts of iron(ii) and iron(iii) ions in water", *New Journal of Chemistry*, 31, 906-910.
- [40] Qiong L., Lirong W., Danli X., Guanghan L., (2006), "Determination of trace aluminum in foods by stripping voltammetry", *Food Chemistry*, 97, 176-180.
- [41] Lakowicz J. R., (1999), "Principles of fluorescence spectroscopy", 2nd Edition, New York : Kluwer Academic/Plenum.
- [42] Powe A. M., Das S., Lowry M., El-Zahab B., Fakayode S. O., Geng M. L., Baker G. A., Wang L., McCarroll M. E., Patonay G., Li M., Aljarrah M., Neal S., Warner I. M., (2010), "Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 82, 4865-4894.
- [43] Czarnik A. W., (1994), "Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors", *Accounts of Chemical Research*, 27, 302-308.
- [44] Czarnik A. W., (1994), "Fluorescent Chemosensors of Ion and Molecule Recognition", 1st Edition, s. 314-323, American Chemical Society, Washington, DC.
- [45] de Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T., Huxley A. J. M., McCoy C. P., Rademacher J. T., Rice T. E., (1997), "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches", *Chemical Reviews*, 97, 1515-1566.
- [46] Chang J. H., Choi Y. M., Shin Y. K., (2001), "A significant fluorescence quenching of anthrylaminobenzocrown ethers by paramagnetic metal cations", *Bull. Korean Chem. Soc*, 22 527-530.

- [47] Banerjee A., Sahana A., Das S., Lohar S., Guha S., Sarkar B., Mukhopadhyay S. K., Mukherjee A. K., Das D., (2012), "A naphthalene exciplex based Al^{3+} selective on-type fluorescent probe for living cells at the physiological pH range: experimental and computational studies", *Analyst*, 137, 2166-2175.
- [48] Valeur B., Leray I., (2000), "Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition", *Coordination Chemistry Reviews*, 205, 3-40.
- [49] Serin J. M., Brousmiche D. W., Fréchet J. M. J., (2002), "A FRET-Based Ultraviolet to Near-Infrared Frequency Converter", *Journal of the American Chemical Society*, 124, 11848-11849.
- [50] Zhang E., Ju P., Guo P., Hou X., Hou X., Lv H., Wang J.-j., Zhang Y., (2018), "A FRET-based fluorescent and colorimetric probe for the specific detection of picric acid", *RSC Advances*, 8, 31658-31665.
- [51] Banerjee A., Sahana A., Guha S., Lohar S., Hauli I., Mukhopadhyay S. K., Sanmartín Matalobos J., Das D., (2012), "Nickel(II)-Induced Excimer Formation of a Naphthalene-Based Fluorescent Probe for Living Cell Imaging", *Inorganic Chemistry*, 51, 5699-5704.
- [52] Wu C., Wang C., Yan L., Yang C. J., (2009), "Pyrene Excimer Nucleic Acid Probes for Biomolecule Signaling", *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 5, 495-504.
- [53] Zhou Y., Zhu C.-Y., Gao X.-S., You X.-Y., Yao C., (2010), " Hg^{2+} -Selective Ratiometric and "Off-On" Chemosensor Based on the Azadiene-Pyrene Derivative", *Organic Letters*, 12, 2566-2569.
- [54] Sytnik A., Litvinyuk I., (1996), "Energy transfer to a proton-transfer fluorescence probe: tryptophan to a flavonol in human serum albumin", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93, 12959-12963.
- [55] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., (1998), "Principles of Instrumental Analysis", 5th Edition, Harcourt Brace Collage Publishing, Florida/USA.
- [56] Gündüz T., (2002), "İnstrümental Analiz", 6. Baskı, s. 1357, Gazi Kitap Evi Tic. Ltd. Şti, Ankara.
- [57] Braude E. A., (1950), "84. Studies in light absorption. Part IX. The relation between absorption intensities and molecular dimensions, and its application to the electronic spectra of polyenes and polycyclic benzenoid hydrocarbons", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 379-384.
- [58] Turro N. J., (1978), "Modern Molecular Photochemistry", 2nd Edition, s. 286, Benjamin/Cummings Publishing.
- [59] Lakowicz J. R., (1983), "Principle of Fluorescence Spectroscopy", 1st Edition, s. 256 Plenum Pres, New York.

- [60] Martin B., Richardson F. S., (1979), "Lanthanides as probes for calcium in biological systems", *Quarterly Reviews of Biophysics*, 12, 181-209.
- [61] Jabłoński A., (1935), "Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren", *Zeitschrift für Physik*, 94, 38-46.
- [62] Lakowicz J. R., (2003), "Topics in Fluorescence Spectroscopy", 1st Edition, s. 53-67 Kluwer Academic Publishers, New York.
- [63] Lakowicz J. R., (2007), "Principles of Fluorescence Specktroscopy", 3rd Edition, s. 980, Springer Science, Business Media.
- [64] Onganer Y., Quitevis E. L., (1992), "Effect of solvent on nonradiative processes in xanthene dyes: pyronin B in alcohols and alcohol-water mixtures", *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 7996-8001.
- [65] Fery-Forgues S., Lavabre D., (1999), "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products", *Journal of Chemical Education*, 76, 1260.
- [66] Suppan P., (1994), "Chemistry and Light", 1st Edition, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [67] Allcock H. R., (1972), "Phosphorus-Nitrogen Compounds", 1st Edition, Academic Press, Newyork.
- [68] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "XXVII.-On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17, 225-237.
- [69] Stokes H. N., (1895), "On the Chloronitrides of Phosphorus", *American Chemical Journals*, 275-290.
- [70] Stokes H. N., (1897), "On the chloronitrides of phosphorus (II)", *American Chemical Journals*, 782-795.
- [71] Schenck R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 57, 1343-1355.
- [72] Allcock H. R., Kugel R. L., (1965), "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4216-4217.
- [73] Allcock H. R., Cook W. J., Mack D. P., (1972), "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11, 2584-2590.
- [74] Stokes H. N., (1899), "Über die Metaphosphimsäuren", *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 19, 36-58.

- [75] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W., (1936), "Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helvetica Chimica Acta*, 19, 930-948.
- [76] Brockway L. O., Bright W. M., (1943), "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 65, 1551-1554.
- [77] Breza M., (2000), "The electronic structure of planar phosphazene rings", *Polyhedron*, 19, 389-397.
- [78] Allen C. W., (1991), "Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes", *Chemical Reviews*, 91, 119-135.
- [79] Allcock H. R., (1963), "New Reactions of Phosphonitrilic Chloride Trimer. Substitution and Cleavage Reactions with Catechol and Triethylamine", *Journal of the American Chemical Society*, 85, 4050-4051.
- [80] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson P. J., (2005), "Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 44, 8407-8417.
- [81] Fetzer J. C., James D., (2000), "Large ($C \geq 24$) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Analysis", 1st Edition, s. 143-162, Wiley, New York.
- [82] Rivera-Figueroa A. M., Ramazan K. A., Finlayson-Pitts B. J., (2004), "Fluorescence, Absorption, and Excitation Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as a Tool for Quantitative Analysis", *Journal of Chemical Education*, 81, 242.
- [83] Chinna A. S. P., Shanmugapriya J., Singaravadivel S., Sivaraman G., Chellappa D., (2018), "Anthracene-Based Highly Selective and Sensitive Fluorescent "Turn-on" Chemodosimeter for Hg^{2+} ", *ACS Omega*, 3, 12341-12348.
- [84] Zhang D., Liu D., Li M., Yang Y., Wang Y., Yin H., Liu J., Jia B., Wu X., (2018), "A simple pyrene-based fluorescent probe for highly selective detection of formaldehyde and its application in live-cell imaging", *Analytica Chimica Acta*, 1033, 180-184.
- [85] Zhang W., Zhao X., Gu W., Cheng T., Wang B., Jiang Y., Shen J., (2018), "A novel naphthalene-based fluorescent probe for highly selective detection of cysteine with a large Stokes shift and its application in bioimaging", *New Journal of Chemistry*, 42, 18109-18116.
- [86] Robert T. M., Robert N. B., (1992), "Organic Chemistry", 6th ed., Prentice Hall, Massachusetts/U.S.A.

- [87] Xiao D., Prémont-Schwarz M., Nibbering E. T. J., Batista V. S., (2012), "Ultrafast Vibrational Frequency Shifts Induced by Electronic Excitations: Naphthols in Low Dielectric Media", *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 2775-2790.
- [88] Çoşut B., Yeşilot S., (2012), "Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazeny-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Polyhedron*, 35, 101-107.
- [89] Somashekar M. N., Chetana P. R., (2016), "A Review on Anthracene and Its Derivatives: Applications", *Research & Reviews: Journal of Chemistry*, 5 (3), 45-52.
- [90] Descalzo A. B., Jiménez D., Haskouri J. E., Beltrán D., Amorós P., Marcos M. D., Martínez-Máñez R., Soto J., (2002), "A new method for fluoride determination by using fluorophores and dyes anchored onto MCM-41", *Chemical Communications*, 562-563.
- [91] Nilsson K. P. R., Inganäs O., (2003), "Chip and solution detection of DNA hybridization using a luminescent zwitterionic polythiophene derivative", *Nature Materials*, 2, 419-424.
- [92] Laurent A., (1837), "Recherches Diverses de Chimie Organique", *Annales de Chimie et de Physique*, 66 136-213.
- [93] Kalyanasundaram K., Thomas J. K., (1977), "Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems", *Journal of the American Chemical Society*, 99, 2039-2044.
- [94] v. Büнау G., (1970), "J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley-Interscience, London 1970. 704 Seiten. Preis: 210s", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 74, 1294-1295.
- [95] Stevens B., Hutton E., (1960), "Radiative Life-time of the Pyrene Dimer and the Possible Role of Excited Dimers in Energy Transfer Processes", *Nature*, 186, 1045-1046.
- [96] Mazzeo M., Vitale V., Della Sala F., Anni M., Barbarella G., Favaretto L., Sotgiu G., Cingolani R., Gigli G., (2005), "Bright White Organic Light-Emitting Devices from a Single Active Molecular Material", *Advanced Materials*, 17, 34-39.
- [97] Chan K. L., Lim J. P. F., Yang X., Dodabalapur A., Jabbour G. E., Sellinger A., (2012), "High-efficiency pyrene-based blue light emitting diodes: aggregation suppression using a calixarene 3D-scaffold", *Chemical Communications*, 48, 5106-5108.

- [98] Kim H. N., Ren W. X., Kim J. S., Yoon J., (2012), "Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions", *Chemical Society Reviews*, 41, 3210-3244.
- [99] Huisgen R., Seidl H., Brüning I., (1969), "1.3-Dipolare Cycloadditionen, II. Kinetik und Mechanismus der Nitron-Additionen an ungesättigte Verbindungen", *Chemische Berichte*, 102, 1102-1116.
- [100] Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., (2001), "Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen", *Angewandte Chemie*, 113, 2056-2075.
- [101] Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B., (2002), "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2596-2599.
- [102] Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M., (2002), "Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides", *The Journal of Organic Chemistry*, 67, 3057-3064.
- [103] Bryant J. J., Bunz U. H. F., (2013), "Click To Bind: Metal Sensors", *Chemistry – An Asian Journal*, 8, 1354-1367.
- [104] Söğüt E., Kayalı, A., (2005), "Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış", *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 34, 41-57.
- [105] Liu J., Lu Y., (2007), "Rational Design of "Turn-On" Allosteric DNAzyme Catalytic Beacons for Aqueous Mercury Ions with Ultrahigh Sensitivity and Selectivity", *Angewandte Chemie*, 119, 7731-7734.
- [106] He J., Zhang H., Zou J., Liu Y., Zhuang J., Xiao Y., Lei B., (2016), "Carbon dots-based fluorescent probe for "off-on" sensing of Hg(II) and I⁻", *Biosensors and Bioelectronics*, 79, 531-535.
- [107] Foster R., (1969), "Organic charge-transfer complexes", 1st Edition, s. 1-100, Academic Press, New York.
- [108] Teleb S. M., Refat M. S., (2004), "Spectroscopic studies on charge-transfer complexes formed in the reaction of ferric(III) acetylacetonate with σ - and π -acceptors", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60, 1579-1586.
- [109] Li Z., Zhou Y., Yin K., Yu Z., Li Y., Ren J., (2014), "A new fluorescence "turn-on" type chemosensor for Fe³⁺ based on naphthalimide and coumarin", *Dyes and Pigments*, 105, 7-11.
- [110] Harris D. C., (1995), "Quantitative Chemical Analysis", 4th Edition, s. 750, W. H. Freeman, New York.

- [111] Yaylalı-Abanuz G., (2011), "Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey", *Microchemical Journal*, 99, 82-92.
- [112] Kasassi A., Rakimbei P., Karagiannidis A., Zabaniotou A., Tsiouvaras K., Nastis A., Tzafeiropoulou K., (2008), "Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill", *Bioresource Technology*, 99, 8578-8584.
- [113] Morel F. M. M., Price N. M., (2003), "The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans", *Science*, 300, 944.
- [114] Sunda W. G., Huntsman S. A., (1995), "Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton", *Marine Chemistry*, 50, 189-206.
- [115] Taylor S. R., (1964), "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285.
- [116] Hans Wedepohl K., (1995), "The composition of the continental crust", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- [117] Laglera L. M., Santos-Echeandía J., Caprara S., Monticelli D., (2013), "Quantification of Iron in Seawater at the Low Picomolar Range Based on Optimization of Bromate/Ammonia/Dihydroxynaphthalene System by Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry", *Analytical Chemistry*, 85, 2486-2492.
- [118] Papanikolaou G., Pantopoulos K., (2005), "Iron metabolism and toxicity", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 202, 199-211.
- [119] Aggett P. J., (2012), "Iron - Present Knowledge in Nutrition", 10th Edition, s., Wiley-Blackwell, Washington.
- [120] Wu J., Boyle E. A., (1998), "Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after $Mg(OH)_2$ coprecipitation", *Analytica Chimica Acta*, 367, 183-191.
- [121] Grotti M., Abemoschi M. L., Soggia F., Frache R., (2003), "Determination of ultratrace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 242-247.
- [122] Ruengsitagoon W., (2008), "Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using chlortetracycline reagent", *Talanta*, 74, 1236-1241.
- [123] Lu M., Rees N. V., Kabakaev A. S., Compton R. G., (2012), "Determination of Iron: Electrochemical Methods", *Electroanalysis*, 24, 1693-1702.

- [124] Zhu X., Zhang R., Liu S., Wu Y., Jiang Z., Zhang J., (2017), "Seasonal distribution of dissolved iron in the surface water of Sanggou Bay, a typical aquaculture area in China", *Marine Chemistry*, 189, 1-9.
- [125] Bobrowski A., Nowak K., Zarębski J., (2005), "Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III)–TEA–BrO₃–catalytic system", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 1691-1697.
- [126] Padghan S. D., Puyad A. L., Bhosale R. S., Bhosale S. V., Bhosale S. V., (2017), "A pyrene based fluorescent turn-on chemosensor: aggregation-induced emission enhancement and application towards Fe³⁺ and Fe²⁺ recognition", *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16, 1591-1595.
- [127] Chen Q., Fang Z., (2018), "Two sugar-rhodamine "turn-on" fluorescent probes for the selective detection of Fe³⁺", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 226-234.
- [128] Shi B., Su Y., Zhang L., Huang M., Liu R., Zhao S., (2016), "Nitrogen and Phosphorus Co-Doped Carbon Nanodots as a Novel Fluorescent Probe for Highly Sensitive Detection of Fe³⁺ in Human Serum and Living Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 10717-10725.
- [129] Kumar P., Kumar V., Gupta R., (2015), "Arene-based fluorescent probes for the selective detection of iron", *RSC Advances*, 5, 97874-97882.
- [130] Lee D. Y., Singh N., Jang D. O., (2011), "Fine tuning of a solvatochromic fluorophore for selective determination of Fe³⁺: a new type of benzimidazole-based anthracene-coupled receptor", *Tetrahedron Letters*, 52, 1368-1371.
- [131] Jun H., Yan-Guang W., (2005), "A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Chemosensor for Fe³⁺ in Physiological Aqueous Solution", *Chemistry Letters*, 34, 98-99.
- [132] Bricks J. L., Kovalchuk A., Trieflinger C., Nofz M., Büschel M., Tolmachev A. I., Daub J., Rurack K., (2005), "On the Development of Sensor Molecules that Display FeIII-amplified Fluorescence", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 13522-13529.
- [133] Huang J., Xu Y., Qian X., (2014), "Rhodamine-based fluorescent off-on sensor for Fe³⁺ in aqueous solution and in living cells: 8-aminoquinoline receptor and 2 : 1 binding", *Dalton Transactions*, 43, 5983-5989.
- [134] Rieger P.-G., Knackmuss H.-J., (1995), "Basic Knowledge and Perspectives on Biodegradation of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Nitroaromatic Compounds in Contaminated Soil", 1st Edition, s. 1-18, Springer US, Boston, MA.
- [135] Purohit V., Basu A. K., (2000), "Mutagenicity of Nitroaromatic Compounds", *Chemical Research in Toxicology*, 13, 673-692.

- [136] Padda R. S., Wang C., Hughes J. B., Kutty R., Bennett G. N., (2003), "Mutagenicity of nitroaromatic degradation compounds", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 2293-2297.
- [137] Geoffrey I. S., Guilherme L., Roman G. K., Jalal H., (2009), "Ecotoxicology of Explosives", 1st Edition, CRC Press, Boca Raton/U.S.A.
- [138] Thomas S. W., Joly G. D., Swager T. M., (2007), "Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers", *Chemical Reviews*, 107, 1339-1386.
- [139] Salinas Y., Martínez-Máñez R., Marcos M. D., Sancenón F., Costero A. M., Parra M., Gil S., (2012), "Optical chemosensors and reagents to detect explosives", *Chemical Society Reviews*, 41, 1261-1296.
- [140] Agrawal J. P., Hodgson R., (2007), "Organic Chemistry of Explosives", 1st Edition, Wiley, England.
- [141] Che Y., Gross D. E., Huang H., Yang D., Yang X., Discekici E., Xue Z., Zhao H., Moore J. S., Zang L., (2012), "Diffusion-Controlled Detection of Trinitrotoluene: Interior Nanoporous Structure and Low Highest Occupied Molecular Orbital Level of Building Blocks Enhance Selectivity and Sensitivity", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 4978-4982.
- [142] Letzel S., Göen T., Bader M., Angerer J., Kraus T., (2003), "Exposure to nitroaromatic explosives and health effects during disposal of military waste", *Occupational and environmental medicine*, 60, 483-488.
- [143] Mills A., Seth A., Peters G., (2003), "Alkaline hydrolysis of trinitrotoluene, TNT", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 3921-3927.
- [144] Keith L., Telliard W., (1979), "ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view", *Environmental Science & Technology*, 13, 416-423.
- [145] Harding G., (2004), "X-ray scatter tomography for explosives detection", *Radiation Physics and Chemistry*, 71, 869-881.
- [146] Moore D. S., (2004), "Instrumentation for trace detection of high explosives", *Review of Scientific Instruments*, 75, 2499-2512.
- [147] Robert H., Prado P. J., (2004), "Threat localization in QR explosive detection systems", *Applied Magnetic Resonance*, 25, 395.
- [148] Gupta S., Ahmad A., Gambhir V., Reddy M. N., Mehta D. S., (2015), "Raman signal enhancement by multiple beam excitation and its application for the detection of chemicals", *Applied Physics Letters*, 107, 091114.
- [149] Engel Y., Elnathan R., Pevzner A., Davidi G., Flaxer E., Patolsky F., (2010), "Supersensitive Detection of Explosives by Silicon Nanowire Arrays", *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6830-6835.

- [150] Yang J.-S., Swager T. M., (1998), "Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials", *Journal of the American Chemical Society*, 120, 5321-5322.
- [151] Zhao D., Swager T. M., (2005), "Sensory Responses in Solution vs Solid State: A Fluorescence Quenching Study of Poly(iptycenebutadiynylene)s", *Macromolecules*, 38, 9377-9384.
- [152] Zhang K., Zhou H., Mei Q., Wang S., Guan G., Liu R., Zhang J., Zhang Z., (2011), "Instant Visual Detection of Trinitrotoluene Particulates on Various Surfaces by Ratiometric Fluorescence of Dual-Emission Quantum Dots Hybrid", *Journal of the American Chemical Society*, 133, 8424-8427.
- [153] de Silva A. P., Moody T. S., Wright G. D., (2009), "Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools", *Analyst*, 134, 2385-2393.
- [154] Taudte R. V., Beavis A., Wilson-Wilde L., Roux C., Doble P., Blanes L., (2013), "A portable explosive detector based on fluorescence quenching of pyrene deposited on coloured wax-printed μ PADs", *Lab on a Chip*, 13, 4164-4172.
- [155] Zhang L., Zhao C., Zhou J., Kondo T., (2013), "Fluorescent micelles based on hydrophobically modified cationic cellulose for sensing trace explosives in aqueous solutions", *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 5756-5764.
- [156] Lin L., Rong M., Lu S., Song X., Zhong Y., Yan J., Wang Y., Chen X., (2015), "A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution", *Nanoscale*, 7, 1872-1878.
- [157] Wei W., Lu R., Tang S., Liu X., (2015), "Highly cross-linked fluorescent poly(cyclotriphosphazene-co-curcumin) microspheres for the selective detection of picric acid in solution phase", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 4604-4611.
- [158] Wu X., Li H., Xu B., Tong H., Wang L., (2014), "Solution-dispersed porous hyperbranched conjugated polymer nanoparticles for fluorescent sensing of TNT with enhanced sensitivity", *Polymer Chemistry*, 5, 4521-4525.
- [159] Vijayakumar C., Tobin G., Schmitt W., Kim M.-J., Takeuchi M., (2010), "Detection of explosive vapors with a charge transfer molecule: self-assembly assisted morphology tuning and enhancement in sensing efficiency", *Chemical Communications*, 46, 874-876.
- [160] He G., Yan N., Yang J., Wang H., Ding L., Yin S., Fang Y., (2011), "Pyrene-Containing Conjugated Polymer-Based Fluorescent Films for Highly Sensitive and Selective Sensing of TNT in Aqueous Medium", *Macromolecules*, 44, 4759-4766.

- [161] Yang X., Shen B., Jiang Y., Zhao Z., Wang C., Ma C., Yang B., Lin Q., (2013), "A novel fluorescent polymer brushes film as a device for ultrasensitive detection of TNT", *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 1201-1206.
- [162] Venkatramaiah N., Firmino A. D. G., Almeida Paz F. A., Tomé J. P. C., (2014), "Fast detection of nitroaromatics using phosphonate pyrene motifs as dual chemosensors", *Chemical Communications*, 50, 9683-9686.
- [163] Zhang Z., Chen S., Shi R., Ji J., Wang D., Jin S., Han T., Zhou C., Shu Q., (2017), "A single molecular fluorescent probe for selective and sensitive detection of nitroaromatic explosives: A new strategy for the mask-free discrimination of TNT and TNP within same sample", *Talanta*, 166, 228-233.
- [164] Kagit R., Yildirim M., Ozay O., Yesilot S., Ozay H., (2014), "Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe^{3+} Ions", *Inorganic Chemistry*, 53, 2144-2151.
- [165] Şenkuytu E., (2018), "A high selective "Turn-Off" aminopyrene based cyclotriphosphazene fluorescent chemosensors for $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ions", *Inorganica Chimica Acta*, 479, 58-65.
- [166] Eserci H., Şenkuytu E., Okutan E., (2019), "New cyclotriphosphazene based nanotweezers bearing perylene and glycol units and their non-covalent interactions with single walled carbon nanotubes", *Journal of Molecular Structure*, 1182, 1-8.
- [167] Uslu A., Güvenaltın Ş., (2010), "The investigation of structural and thermosensitive properties of new phosphazene derivatives bearing glycol and amino acid", *Dalton Transactions*, 39, 10685-10691.
- [168] Hooper N., Beeching L. J., Dyke J. M., Morris A., Ogden J. S., Dias A. A., Costa M. L., Barros M. T., Cabral M. H., Moutinho A. M. C., (2002), "A Study of the Thermal Decomposition of 2-Azidoethanol and 2-Azidoethyl Acetate by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry A*, 106, 9968-9975.
- [169] Yuan J.-W., Qu L.-B., Chen X.-L., Qu Z.-B., Liu X.-Q., Ke D.-D., (2011), "An Efficient Synthesis of Mono and Bis-1,2,3-triazole AZT Derivatives via Copper(I)-catalyzed Cycloaddition", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58, 24-30.
- [170] Guven N., Camurlu P., (2015), "Electrosyntheses of anthracene clicked poly(thienylpyrrole)s and investigation of their electrochromic properties", *Polymer*, 73, 122-130.
- [171] Aathimanikandan S. V., Sandanaraj B. S., Arges C. G., Bardeen C. J., Thayumanavan S., (2005), "Effect of Guest Molecule Flexibility in Access to Dendritic Interiors", *Organic Letters*, 7, 2809-2812.

- [172] Gassensmith J. J., Arunkumar E., Barr L., Baumes J. M., DiVittorio K. M., Johnson J. R., Noll B. C., Smith B. D., (2007), "Self-Assembly of Fluorescent Inclusion Complexes in Competitive Media Including the Interior of Living Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 15054-15059.
- [173] Avinash M. B., Verheggen E., Schmuck C., Govindaraju T., (2012), "Self-Cleaning Functional Molecular Materials", *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 10324-10328.
- [174] Licchelli M., Linati L., Orbelli Biroli A., Perani E., Poggi A., Sacchi D., (2002), "Metal-Induced Assembling/Disassembling of Fluorescent Naphthalenediimide Derivatives Signalled by Excimer Emission", *Chemistry – A European Journal*, 8, 5161-5169.
- [175] Yeşilot S., Çoşut B., Alidağı H. A., Hacıvelioğlu F., Özpınar G. A., Kılıç A., (2014), "Intramolecular excimer formation in hexakis(pyrenyloxy)cyclotriphosphazene: photophysical properties, crystal structure, and theoretical investigation", *Dalton Transactions*, 43, 3428-3433.
- [176] Mondal K., Bhattacharyya S., Sharma A., (2014), "Photocatalytic Degradation of Naphthalene by Electrospun Mesoporous Carbon-Doped Anatase TiO₂ Nanofiber Mats", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 18900-18909.
- [177] Du Y., Chen M., Zhang Y., Luo F., He C., Li M., Chen X., (2013), "Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative", *Talanta*, 106, 261-265.
- [178] Melhuish W. H., (1961), "Quantum Efficiencies of Fluorescence of Organic Substances: Effect of Solvent and Concentration of the Fluorescent Solute¹", *The Journal of Physical Chemistry*, 65, 229-235.
- [179] Lv Y., Cao M., Li J., Wang J., (2013), "A Sensitive Ratiometric Fluorescent Sensor for Zinc(II) with High Selectivity", *Sensors*, 13, 3131-3141.
- [180] Senthilkumar T., Parekh N., Nikam S. B., Asha S. K., (2016), "Orientation effect induced selective chelation of Fe²⁺ to a glutamic acid appended conjugated polymer for sensing and live cell imaging", *Journal of Materials Chemistry B*, 4, 299-308.
- [181] Zheng Y., Orbulescu J., Ji X., Andreopoulos F. M., Pham S. M., Leblanc R. M., (2003), "Development of Fluorescent Film Sensors for the Detection of Divalent Copper", *Journal of the American Chemical Society*, 125, 2680-2686.
- [182] Wu C., Ikejiri Y., Zhao J.-L., Jiang X.-K., Ni X.-L., Zeng X., Redshaw C., Yamato T., (2016), "A pyrene-functionalized triazole-linked hexahomotrioxacalix[3]arene as a fluorescent chemosensor for Zn²⁺ ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 480-485.

- [183] Pourreza N., Golmohammadi H., (2015), "Hemoglobin detection using curcumin nanoparticles as a colorimetric chemosensor", *RSC Advances*, 5, 1712-1717.
- [184] Job P., (1928), "Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution", *Annales de Chimie* 9, 113-203.
- [185] Savić T. D., Šaponjić Z. V., Čomor M. I., Nedeljković J. M., Dramićanin M. D., Nikolić M. G., Veljković D. Ž., Zarić S. D., Janković I. A., (2013), "Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties", *Nanoscale*, 5, 7601-7612.
- [186] Cha K.-W., Park K.-W., (1998), "Determination of iron(III) with salicylic acid by the fluorescence quenching method", *Talanta*, 46, 1567-1571.
- [187] Ragos G. C., Demertzis M. A., Issopoulou P. B., (1998), "A high-sensitive spectrofluorimetric method for the determination of micromolar concentrations of iron(III) in bovine liver with 4-hydroxyquinoline", *Il Farmaco*, 53, 611-616.
- [188] Tautkus S., Laura S., Kazlauskas R., (2004), "Determination of iron in natural and mineral waters by flame atomic absorption spectrometry", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69 (5), 393-402.
- [189] Lin W., Long L., Yuan L., Cao Z., Feng J., (2009), "A novel ratiometric fluorescent Fe^{3+} sensor based on a phenanthroimidazole chromophore", *Analytica Chimica Acta*, 634, 262-266.
- [190] Khayatian G., Hassanpoor S., Nasiri F., Zolali A., (2012), "Preconcentration, determination and speciation of iron by solid-phase extraction using dimethyl (E)-2-[(Z)-1-acetyl)-2-hydroxy-1-propenyl]-2-butenedioate", *Química Nova*, 35, 535-540.
- [191] Carrillo-Carrión C., Simonet B. M., Valcárcel M., (2013), "Determination of TNT explosive based on its selectively interaction with creatinine-capped CdSe/ZnS quantum dots", *Analytica Chimica Acta*, 792, 93-100.
- [192] Lu L.-Q., Zheng Y., Qu W.-G., Xu A.-W., (2013), "Convenient and sensitive synchronous fluorescence detection of trace TNT based on FRET using FITC-PAH as a probe", *Analytical Methods*, 5, 603-607.
- [193] Qian J., Hua M., Wang C., Wang K., Liu Q., Hao N., Wang K., (2016), "Fabrication of l-cysteine-capped CdTe quantum dots based ratiometric fluorescence nanosensor for onsite visual determination of trace TNT explosive", *Analytica Chimica Acta*, 946, 80-87.
- [194] Zhang Q., Zhang D., Lu Y., Yao Y., Li S., Liu Q., (2015), "Graphene oxide-based optical biosensor functionalized with peptides for explosive detection", *Biosensors and Bioelectronics*, 68, 494-499.

- [195] Sanchez J. C., DiPasquale A. G., Rheingold A. L., Trogler W. C., (2007), "Synthesis, Luminescence Properties, and Explosives Sensing with 1,1-Tetraphenylsilole- and 1,1-Silafluorene-vinylene Polymers", *Chemistry of Materials*, 19, 6459-6470.
- [196] Khasanov A. F., Kopchuk D. S., Kovalev I. S., Taniya O. S., Giri K., Slepukhin P. A., Santra S., Rahman M., Majee A., Charushin V. N., Chupakhin O. N., (2017), "Extended cavity pyrene-based iptycenes for the turn-off fluorescence detection of RDX and common nitroaromatic explosives", *New Journal of Chemistry*, 41, 2309-2320.
- [197] Dasary S. S. R., Senapati D., Singh A. K., Anjaneyulu Y., Yu H., Ray P. C., (2010), "Highly Sensitive and Selective Dynamic Light-Scattering Assay for TNT Detection Using p-ATP Attached Gold Nanoparticle", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 3455-3460.
- [198] Fan L., Hu Y., Wang X., Zhang L., Li F., Han D., Li Z., Zhang Q., Wang Z., Niu L., (2012), "Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT", *Talanta*, 101, 192-197.
- [199] Hong J.-H., Choi J.-H., Cho D.-G., (2014), "Simple Pyrene Derivatives as Fluorescence Sensors for TNT and RDX in Micelles", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, 3158–3162.
- [200] Nie H., Lv Y., Yao L., Pan Y., Zhao Y., Li P., Sun G., Ma Y., Zhang M., (2014), "Fluorescence detection of trace TNT by novel cross-linking electropolymerized films both in vapor and aqueous medium", *Journal of Hazardous Materials*, 264, 474-480.
- [201] Zhang H., Feng L., Liu B., Tong C., Lü C., (2014), "Conjugation of PPV functionalized mesoporous silica nanoparticles with graphene oxide for facile and sensitive fluorescence detection of TNT in water through FRET", *Dyes and Pigments*, 101, 122-129.
- [202] Sun X., Liu Y., Shaw G., Carrier A., Dey S., Zhao J., Lei Y., (2015), "Fundamental Study of Electrospun Pyrene–Polyethersulfone Nanofibers Using Mixed Solvents for Sensitive and Selective Explosives Detection in Aqueous Solution", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 13189-13197.

- [203] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams, Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., Wallingford, CT, 2016.
- [204] Demirel G. B., Daglar B., Bayindir M., (2013), "Extremely fast and highly selective detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescent polymer thin films", *Chemical Communications*, 49, 6140-6142.
- [205] Balan B., Vijayakumar C., Tsuji M., Saeki A., Seki S., (2012), "Detection and Distinction of DNT and TNT with a Fluorescent Conjugated Polymer Using the Microwave Conductivity Technique", *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 10371-10378.
- [206] Wang E., Sun D., Li H., Sun X., Liu J., Ren Z., Yan S., (2016), "High efficiency organosilicon-containing polymer sensors for the detection of trinitrotoluene and dinitrotoluene", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 6756-6760.
- [207] Xu S., Lu H., Li J., Song X., Wang A., Chen L., Han S., (2013), "Dummy Molecularly Imprinted Polymers-Capped CdTe Quantum Dots for the Fluorescent Sensing of 2,4,6-Trinitrotoluene", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 8146-8154.
- [208] Ma H., Li F., Yao L., Feng Y., Zhang Z., Zhang M., (2018), "Dual-emissive electropolymerization films for the ratiometric fluorescence detection of TNT and TNP with high sensitivity and selectivity", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 380-386.

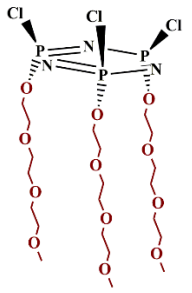
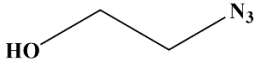
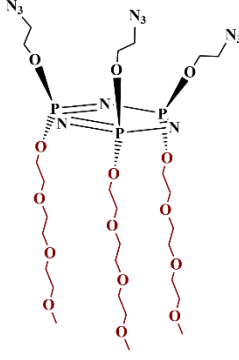
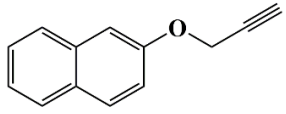
ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Altındağ/Ankara’da doğdu. İlköğrenimini Ankara Salih Alptekin İlköğretim Okulu’nda, ortaokulu Körfez Mimar Sinan İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Körfez Yarımca Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamladı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim Dönemi’nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitime başladı. 2012 yılı Bahar Dönemi’nde lisans eğitimini bölüm ikincisi olarak tamamlayarak Kimyager unvanı aldı. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT’un danışmanlığında doktora eğitime başladı. Doktora eğitimi süresince GTÜ ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü’nde 2014-2019 yılları arasında araştırma görevlisi, 2019 yılı itibari ile de öğretim görevlisi olarak çalışan Tümay’ın SCI indeks kapsamına giren yayımlanmış yirmiden fazla makalesi bulunmaktadır. İyi derecede İngilizce bilen Tümay, evli ve bir kız çocuğu babasıdır.

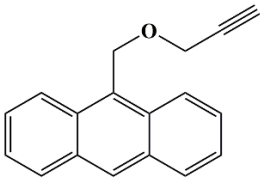
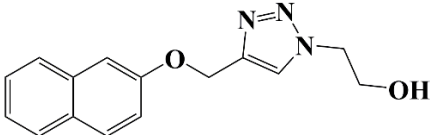
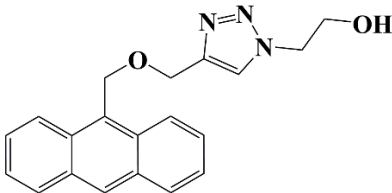
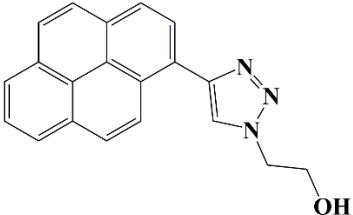
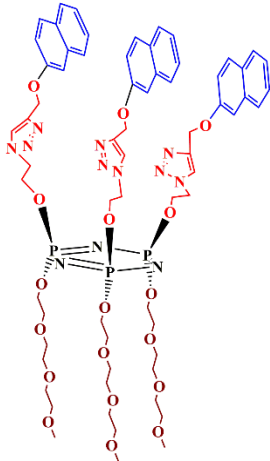
EKLER

Ek A: Tez Kapsamında Sentezi ve Karakterizasyonu Gerçekleştirilen Bileşikler

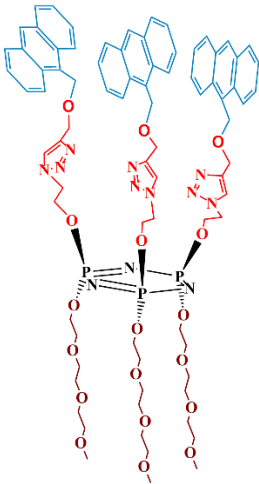
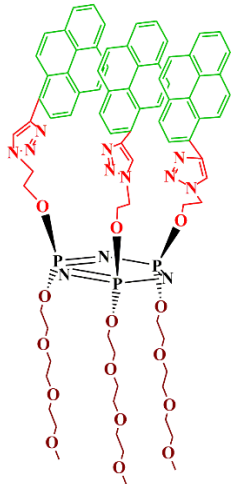
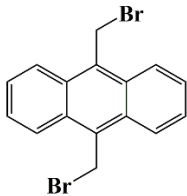
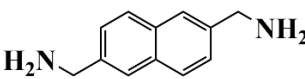
Tablo A1.1: Tez Kapsamında Sentezi ve Karakterizasyonu Gerçekleştirilen Bileşikler.

Bileşik No	Kapalı Formül	Yapısı
1	$C_{21}H_{45}Cl_3N_3O_{12}P_3$	
2	$C_2H_5N_3O$	
3	$C_{27}H_{57}N_{12}O_{15}P_3$	
4	$C_{13}H_{10}O$	

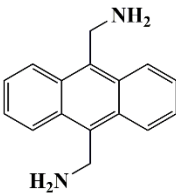
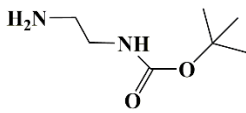
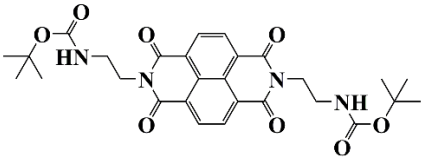
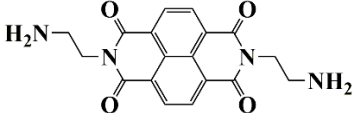
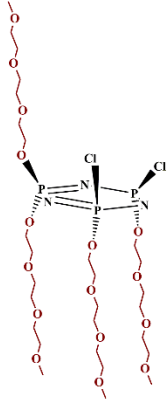
Tablo A1.1: Devam.

5	$C_{18}H_{14}O$	
6	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	
7	$C_{20}H_{19}N_3O_2$	
8	$C_{20}H_{15}N_3O$	
9	$C_{66}H_{87}N_{12}O_{18}P_3$	

Tablo A1.1: Devam.

10	$C_{81}H_{99}N_{12}O_{18}P_3$	
11	$C_{81}H_{87}N_{12}O_{15}P_3$	
12	$C_{16}H_{12}Br_2$	
13	$C_{12}H_{14}N_2$	

Tablo A1.1: Devam.

14	$C_{16}H_{16}N_2$	
15	$C_7H_{16}N_2O_2$	
16	$C_{28}H_{32}N_4O_8$	
17	$C_{18}H_{16}N_4O_4$	
18	$C_{28}H_{60}Cl_2N_3O_{16}P_3$	

Tablo A1.1: Devam.

19	$C_{80}H_{144}N_{10}O_{32}P_6$	
20	$C_{92}H_{148}N_{14}O_{40}P_6$	
21	$C_{88}H_{148}N_{10}O_{32}P_6$	

Ek B: HPLC Analizi

Tablo B1.1: HPLC Analizi için Oluşturulan Kalibrasyon Verileri



Ek C: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Uluslararası (SCI) Yayınlar

Tümay S. O., Yıldırım Sarıkaya S., Yeşilot S., (2018) “Novel Iron(III) Selective Fluorescent Probe Based on Synergistic Effect of Pyrene-Triazole Units on a Cyclotriphosphazene Scaffold and Its Utility in Real Samples” J. Luminescence, 196, 126-135.

Tümay S. O., Yeşilot S., (2019) “Tripodal synthetic receptors based on cyclotriphosphazene scaffold for highly selective and sensitive spectrofluorimetric determination of iron(III) in water samples” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 372, 156–167.

Ek D: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

Yeşilot S., Tümay S. O., (2018) “Tripodal synthetic receptors based on cyclotriphosphazene scaffolds” 11-th Chemistry Conference (11CC), 11–13 October 2018, Plovdiv/Bulgaria.

Yeşilot S., Tümay S. O., Yıldırım Sarıkaya S., Uslu A., (2018) “A highly selective and sensitive fluorescence probe for Iron(III) ions based on a cyclotriphosphazene scaffold” III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS), 26-29 August 2017, Bodrum/Turkey.

Yeşilot S., Tümay S. O., (2018) “Floresans Özellik Gösteren Halkalı Fosfazen Temelli Bileşiğin Sentezi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi” 30. Ulusal Kimya Kongresi, 5-8 Kasım 2018, Gazimağusa/KKTC.