

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANTRASEN YAN KOLLU YENİ FLORESENT MAKROSİKLIK LİGANDIN SENTEZİ
VE METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semanur PARLAYAN

**TEMMUZ 2009
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANTRASEN YAN KOLLU YENİ FLORESENT MAKROSİKLIK LİGANDIN
SENTEZİ VE METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Semanur PARLAYAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarihi: 05.06.2009
Tezin Savunma Tarihi : 06.07.2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ümmühan OCAK
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK
Jüri Üyesi : Yrd. Dr. Hasan GENÇ**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışma, 106T642 nolu TÜBİTAK projesinin bir parçası olup Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yürütülmesinde değerli görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Ümmühan OCAK'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Ayrıca laboratuvar imkanlarını kullandığımız değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, deneysel çalışmalarımızda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e, Doç. Dr. Miraç OCAK'a, Yrd. Doç. Dr. Hakan ALP'e ve Doktora öğrencisi Aysel BAŞOĞLU'na ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme en içten saygı, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Semanur PARLAYAN
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Makrosiklik Bileşikler.....	1
1.2. Crown Eterler.....	3
1.3. Moleküler Sensörler	8
1.3.1. Floroiyonoforlar.....	10
1.3.2. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörler.....	12
1.3.3. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörlerin Çalışma Mekanizmaları	13
1.3.4. PET (Işına Dayalı Elektron Transferi) Katyon Sensörler	14
1.3.4.1. Crown Eter İçeren PET Sensörler.....	15
1.3.5. PCT (Işına Dayalı Yük Transferi) Sensörler	16
1.3.5.1. Crown Eter İçeren PCT Sensörler.....	16
1.3.6. Antrasen İçeren Floresent Katyon Sensörler.....	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
2.3. Ligandların Sentezi	22
2.3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	22
2.3.1.1. 2-Merkaptobenzen Metanol Sentezi	22
2.3.1.2. 2-((3-Aminopropil)tiyo)Benzenmetanol Sentezi.....	23
2.3.1.3. 7,8,16,17,18-Pentahidro-1H,6H-dibenzo[9,0][1,9,5,13]Ditiyadi- Azasikloheksadesin Sentezi	23
2.3.1.4. 7,8,9,10,16,17,18,19,20-Nonahidro-1H,6H-dibenzo[g,o][1,9,5,13]Ditiyadi- Azasikloheksadesin Hidrat Sentezi.....	24

2.3.2.	Antrasen Yan Kollu Yeni N ₂ S ₂ Karışık Donörlü Makrosiklik Ligand (5)'in Sentezi	26
2.4.	Yapılan Ölçümler.....	27
2.4.1.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması	27
2.4.2.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	27
2.4.3.	Spektrofotometrik Ölçümler.....	27
2.4.4.	Spektroflorimetrik Ölçümler	28
2.4.5.	Kompleks Bileşiminin Tayini.....	29
2.4.6.	Kararlılık Sabiti Tayini.....	29
3.	BULGULAR.....	32
3.1.	Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler	32
3.1.1.	Ligand (5)'in Absorpsiyon Spektrumuna Metal Perkloratların Aşırısının Etkisi.....	32
3.1.2.	Ligand (5) İçin Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri	33
3.1.3.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bileşim Tayini	39
3.1.1.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.	42
3.2.	Spektroflorimetrik Ölçüm ve Grafikler.....	45
4.	TARTIŞMALAR	47
5.	SONUÇLAR.....	51
5.	ÖNERİLER	52
6.	KAYNAKLAR	53
7.	EKLER.....	57
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada azot-kükürt donör atomlu iki antril grubu taşıyan yeni bir crown eter tasarlandı. Yeni ligand 9-klorometil antrasen ve ilgili makrosiklik bileşiğin tetrahidrofurandaki reaksiyonuyla sentezlendi.

Antrasen yan kollu yeni N₂S₂ karışık donörlü makrosiklik ligandın karakterizasyonu ¹H NMR, ¹³C NMR, IR Spektrokopisi, Kütle ve Elementel analiz verileri ile yapıldı. Analitik kısım çalışmaları ise UV-Vis spektrofotometresi ve PTI QM-4 2006 spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Yeni makrosiklik ligandın spektroskopik özellikleri Al²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ ve Pb²⁺ gibi metallerin üzerine etkisi absorpsiyon ve emisyon spektrometresi yardımıyla incelendi. Spektrofotometrik titrasyon deneylerinin sonuçlarından Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺ ve Hg²⁺ katyonlarının yeni ligand ile verdiği komplekslerin kararlılık sabiti ve kompleks bileşimleri tespit edildi. Kompleks bileşimlerinin tespiti için molar oranlar metodu kullanıldı. Al³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ ve Pb²⁺ katyonlarının fazlasının varlığı antril grubunun floresansında artışa sebep oldu. Yeni ligandın Zn²⁺'nin spektrofotometrik tayininde kullanılabilirliği gösterildi. Doğrusal aralık 1.4x10⁻⁷ M, 4.1x10⁻⁶M arasıydı.. Tayin sınırı 1.0x10⁻⁸M olarak tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Crown eter, 9-klorometil antrasen, Floresans Spektroskopisi, Kararlılık Sabiti, Metal Katyon.

SUMMARY

The Synthesis and Complexation of Metal Ions with the Novel Fluorescent Crown Ether Carrying Anthracene Pendant in Acetonitril-Dichloromethane

In this study, a new crown ether carrying two anthryl groups with nitrogen-sulfur donor atom was designed and synthesized by the reaction of the corresponding macrocyclic compound and 9-chloromethyl anthracene.

Structure of the novel diazadithia crown ether carrying two anthryl pendants are demonstrated according to ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, elemental and mass spectral data. Also analytical results is taking from spectrophotometer and ve PTI QM-4 2006 spektrofluorimeter.

The influence of metal cations such as Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} on the spectroscopic properties of the ligand was investigated in acetonitrile-tetrahydrofuran solution (1/1) by means of absorption and emission spectrometry. Absorption spectra show isobestic points in the spectrophotometric titration of Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} . The results of spectrophotometric titration experiments disclosed the complexation stoichiometry and complex stability constant of the novel ligand with Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} cations. The presence of excess amounts of Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} cations caused an enhancement of anthryl fluorescence. The ligand showed good sensitivity for Zn^{2+} with respect to other metal cations with linear range and detection limit of 1.4×10^{-7} to $4.1 \times 10^{-6}\text{M}$ and $1.0 \times 10^{-8}\text{M}$ respectively.

Key Words: Crown ether, 9-chloromethyl anthracene, Fluorescence spectroscopy, Stability constant, Metal cation.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Koordinasyon bileşiklerine bazı örnekler	1
Şekil 2. Makrosiklik bileşiklere örnekler	2
Şekil 3. Makrosiklik olmayan bazı siklik moleküller	2
Şekil 4. Bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter sentez basamakları.....	4
Şekil 5. İlk sentezlenen crown-eter; dibenzo-18-crown-6.....	4
Şekil 6. Kristal crown-eter komplekslerinde tipik katyon/ligand yerleşme örnekleri	7
Şekil 7. $KMnO_4$ 'nın bir miktar 18-crown-6 varlığında benzen çözeltilisinde çözünme reaksiyonu.	7
Şekil 8. 6-Metoksi kinolinyum ile heparinin spektrofotometrik tayin mekanizması	9
Şekil 9. Saksitoksin için bazı sentetik kemosensörler	10
Şekil 10. Bazı floresent gruplar	11
Şekil 11. Çeşitli floroiyonoforların şematik gösterimleri	12
Şekil 12. Katyon bağlayıcı floresent moleküler sensörlerin temel gösterimi	13
Şekil 13. Metal katyonu ile ışına dayalı elektron transferindeki (PET) değişim.....	14
Şekil 14. Crown içeren PET sensörlere örnekler	15
Şekil 15. PCT sensörlerde bir katyonun elektron veren veya alan grupla etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar.....	17
Şekil 16. Katyonun donör atomla etkileştiği crown içeren bazı PCT sensörler	17
Şekil 17. N-(9-Antrazenmetil)aza-18-crown-6	19
Şekil 18. Antrilazacrown eter molekülleri.....	19
Şekil 19. Antrilazacrown eterler için yaklaşık floresans şiddet değişimleri.....	20
Şekil 20. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	22
Şekil 21. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	23
Şekil 22. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	24
Şekil 23. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu	25
Şekil 24. Yeni makrosiklik ligand (5)'in sentez reaksiyonu	26
Şekil 25. Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} metallerinin ligand(5)'e etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58×10^{-4} M, [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M.....	32

Şekil 26. 340-400 arasındaki ligand (5) absorpsiyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. $[Hg(ClO_4)_2]$: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M.....	33
Şekil 27. 340-400 arasındaki ligand (5) absorpsiyon spektrumuna değişen Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. $[Fe(ClO_4)_2]$: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M.....	34
Şekil 28. 340-400 arasındaki ligand (5) absorpsiyon spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. $[Fe(ClO_4)_3]$: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M.....	35
Şekil 29. 340-400 arasındaki ligand (5) absorpsiyon spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. $[Al(ClO_4)_3]$: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M.....	36
Şekil 30. 340-400 arasındaki ligand (5) absorpsiyon spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M $[Cu(ClO_4)_2]$: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M.....	37
Şekil 31. Ligan(5)'in UV absorpsiyon (a) ve emisyon spektrumu (c). Ligand konsantrasyonu, absorpsiyon spektrumunda 2.58×10^{-5} M, emisyon spektrumunda $1,93 \times 10^{-6}$ M'dır. Eksidasyon dalga boyu 368 nm. b, $1,93 \times 10^{-6}$ M'lık 9-klorometil antrasenin floresans spektrumu	38
Şekil 32. Hg^{2+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği	39
Şekil 33. Fe^{2+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği	40
Şekil 34. Fe^{3+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği	40
Şekil 35. Al^{3+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği	41
Şekil 36. Cu^{2+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği.....	41
Şekil 37. Hg^{2+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği	42
Şekil 38. Fe^{2+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği	42
Şekil 39. Fe^{3+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği	43
Şekil 40. Al^{3+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği	43
Şekil 41. Cu^{2+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği.....	44
Şekil 42. Ligand (5) ile çeşitli metal katyonları ile değişen $[M]/[L]$ oranlarında floresans şiddetindeki artışlar (I/I_0). Ligand konsantrasyonu = 9.7×10^{-7} M. $\lambda_{ex}=368$ nm, $\lambda_{em}=424$ nm	45
Şekil 43. Değişen konsantrasyonlarda Zn^{2+} 'nin ligand (5)'in floresans spektrumu üzerine etkisi. Ligand konsantrasyonu = 9.7×10^{-7} M. $\lambda_{ex}=368$ nm.	46
Şekil 44. Zn^{2+} konsantrasyonuna karşı ligand (5)'in floresans şiddetindeki artış grafiği ...	46

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Çeşitli crown eter boşluk büyüklükleri, alkali ve toprak alkali metallerinin iyon çapları	6
Tablo 2. [18]-crown-6'nın ve bazı sülfür- ve azot-analog koronandlarının K^+ - ve Ag^+ - komplekslerinin $\log K_s$ değerlerinin karşılaştırılması	8
Tablo 3. Bazı katyon bağlanmış crown-eterler için asetonitrildeki maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları. $\Delta\lambda$; serbest ligand için maksimum dalga boyu ve kalsiyum bağlı ligandın için maksimum dalga boyu arasındaki farkını ifade etmektedir.	18
Tablo 4. Ligand (5)'in belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri	44

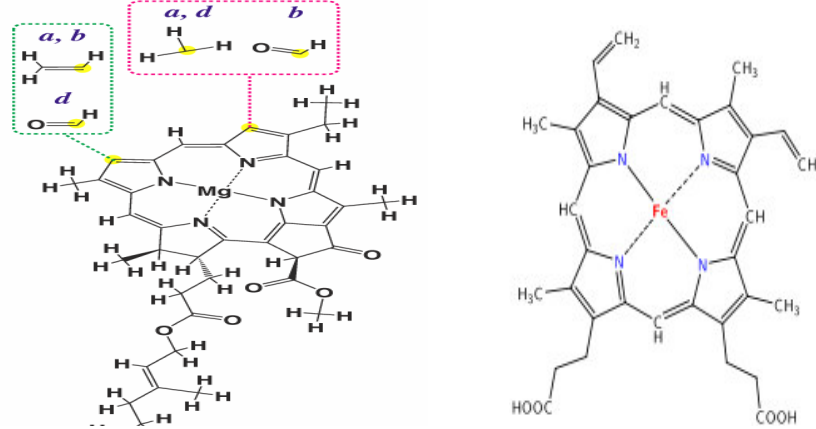
SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
IR	: Infrared Spektroskopisi
M	: Molarite
mL	: Mililitre
T	: Sıcaklık
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
¹³ C NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
K _s	: Kararlılık sabiti
M ⁺	: Metal İyonu
Å	: Angstrom
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikleri içeren koordinasyon kimyası son yıllarda hızla gelişmiştir. Bu gelişme metal iyonları ile koordinasyon ligandları gibi davranan çok sayıda makrosiklik bileşiğin senteziyle olmuştur [1]. Koordinasyon bileşikleri tekstil sanayisinde boyar madde, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayisinde, suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda koordinasyon bileşiklerinin önemide bilinmektedir [2]. Hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi de koordinasyon bileşiklerine örnektir (Şekil 1) [3].



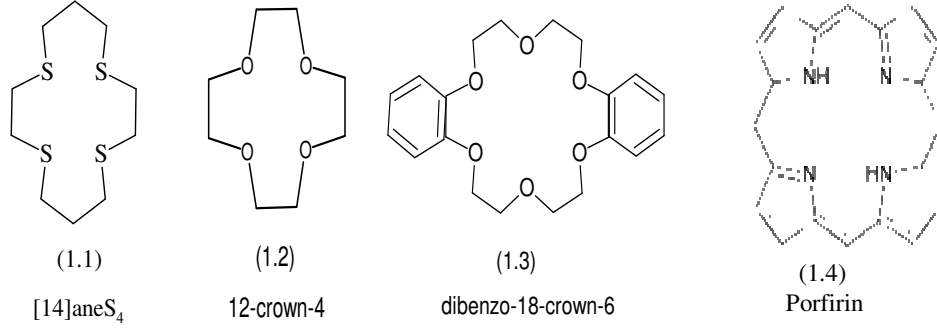
(a) Klorofil

(b) Demirin Hem ile oluşturduğu kompleks

Şekil 1. Koordinasyon bileşiklerine bazı örnekler

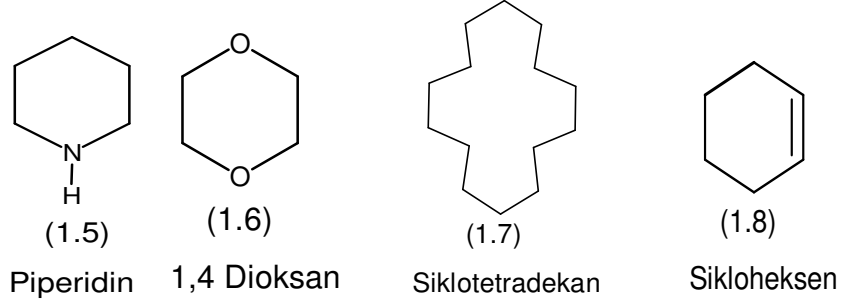
Makrosiklik bileşikler en az 9 atomdan oluşan ve bu atomlardan da en az 3'ü donör atom olan halka sistemlerine verilen isimdir. Bu halkada bulunan heteroatomlar oksijen, azot, kükürt ve nadiren fosfor, arsenik ve silisyum gibi atomlardır [2]. Bu tanıma göre

[14]aneS₄ (1.1), 12-crown-4 (1.2), dibenzo-18-crown-6 (1.3), porfirin (1.4) bileşikleri makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2).



Şekil 2. Makrosiklik bileşiklere örnekler

Fakat piperidin (1.5), 1,4 dioksan (1.6), siklotetradekan (1.7) ve sikloheksen (1.8) bileşikleri makrosiklik bileşikler değildirler (Şekil 3).



Şekil 3. Makrosiklik olmayan bazı siklik moleküller

Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Kriptandlar, kaliksarenler, rotaksenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [4]. Alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri ile makrosiklik bileşikler “konak-konuk etkileşimi” yaparlar. Makrosiklik bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır [5].

Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, makrosikliğin içerdiği donör atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır [4].

Metal iyonu ile makrosiklik bileşiği kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak” uyumuna göre hareket ederler. Burdaki sertlik kavramı asitlerin ve bazların her ikisi içinde elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, yani polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Aynı şekilde yumuşaklık kavramı da elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [6].

Sert oksijen donör atomlarını içeren makrosiklikler A grubu sert asitleri, azot donör atomlarını içeren makrosiklikler sertlik-yumuşaklık sınırındaki geçiş metal iyonlarını, yumuşak kükürt donör atomlarını içeren makrosiklikler ise B grubu yumuşak asitler olan ağır metal iyonlarını iyon-dipol etkileşimi ile kolaylıkla bağlayabilirler [6].

Kasyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye “template etki” denir [7, 8].

Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları, 1950’lilerde bazı makrosiklik ligandların sentezini bildirdiler. Tri ve tetradentat ligandlar olarak da isimlendirilen bu ligandların bir kısmı porfirinler ve ftalosiyeninler ile ilgilidir [9].

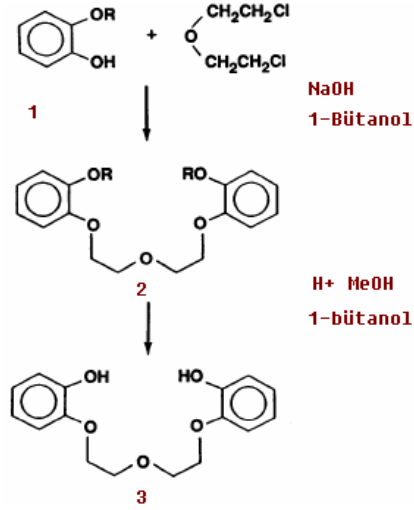
1960’lı yılların başında, Yeni Zelanda çalışma grubundan Curtis, 1962’de de Alman çalışma grubu Schrauzer, Umland ve Thierig yeni sentetik makrosiklik komplekslerin üzerine bir dizi çalışmalar yaptılar [1].

Siklik ligandların komplekslerinin kararlılıklarının benzer bileşimdeki açık zincirli olanlara göre daha fazla olduğu çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Cabbiness ve Margerum bu ekstra kararlılığa “makrosiklik etki” adını vermişlerdir [10].

1.2. Crown Eterler

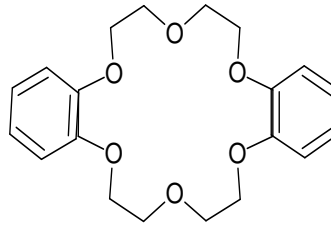
Crown eterlerin keşfi tesadüf eseri olmuştur. Charles J. Pedersen, New Jersey’de bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant olarak çalışan bir kimyacıydı. Pedersen,

bakır ve vanadyum içeren çok dişli ligandların sentezleriyle ilgilenmekteydi ve 1960'da bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter sentezlemeye çalıştı Şekil (4) [11].



Şekil 4. Bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter sentez basamakları

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış ve sentez sonunda %0,4 verimle yapısı bilinmeyen beyaz kristaller izole edilmiştir. Bu bilinmeyen bileşiğin metanolde NaOH varlığında iyi çözündüğü görüldü. Kristallerin elementel analiz ve kütle spektroskopisiyle karakterizasyonu yapıldı ve dibenzo[18-crown-6] bileşiği olduğuna karar verildi (Şekil 5) [11].



(1.3)

dibenzo-18-crown-6

Şekil 5. İlk sentezlenen crown-eter; dibenzo-18-crown-6

Bu bileşiklerin sistematik adlandırılması çok uzun olduğundan adlandırma Pedersen tarafından yapılmıştır. Bu bileşiklerin moleküler modelleri kral taçına benzediğinden isimlerini “crown-eterler” olarak tanımladı ve adlandırma sırasını şöyle önerdi [12] ;

- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Crown adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı.

Bu bileşikler her ne kadar crown eter olarak bilinseler de aslında makrosiklik bileşiklerin bir alt bölümünü oluşturmaktadırlar. Değişik hetero atomlar içeren tek makro halkalı bileşiklere koronandlar, değişik heteroatom içeren iki veya daha çok halkalı bileşiklere kriptandlar ve zincir yapısındaki koronandlar ve kriptand benzerlerine podandlar denir. Crown eterler ise heteroatom olarak sadece oksijen içeren koronandlardır [13].

Crown eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamlarda çözünmüş halde tutabilirler [14]. Bu durum bu bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanımlarını sağlamıştır [15]. Bu iyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonları, enzimatik reaksiyonlarda da önemli rol oynamaktadır. Bu iyonofor özelliklerinin üzerine yapılan çalışmalar, suni ve biyolojik membranlarda belirli iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede artırdığını ortaya çıkarmıştır [16].

Crown eterler, değişik katyonlarla, amonyum ve nötral organik moleküllerle ve bazı durumlarda anyonlarla kompleks verirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır [3],

- 1) Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi,
- 2) Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı,
- 3) Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi,
- 4) İyonun ve taç eterdeki oyuğun bağlı büyüklükleri,
- 5) Halkadaki sterik engeller,
- 6) Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi,
- 7) İyonların elektriksel yükü.

Bu bileşiklerin çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özellikleri vardır ve yapılarına bakıldığında hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve hidrofobik karakterde esnek bir dış

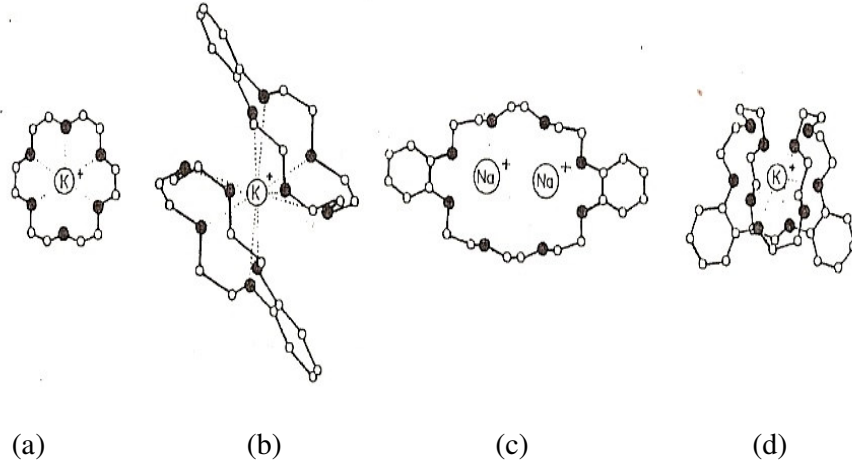
kısımdan oluştuğu görülür. İç oyukta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar vardır ve pek çok anyon, katyon hatta nötral moleküllerle bağ yapabilirler. Bu bağ yapımı sırasında da çeşitli konformasyonel değişimlere uğrarlar [2].

Katyon-ligand bağlanma gücünü ve seçiciliğini etkileyen en önemli parametrelerden biri de katyonun çapı ve makrosiklik halkanın boşluk büyüklüğünün birbiriyle uyumlu olmasıdır. Ligandın halka boşluk büyüklüğüne bağlı olarak bir seri katyon içinde sadece bir katyonla güçlü bir şekilde kompleks yaptığı görülmüştür [17, 18]. Örneğin; 14-crown-4 Li^+ ile, 15-crown-5 Na^+ ile, 18-crown-6 K^+ ile ve 21-crown-7 Rb^+ ile güçlü kompleksler oluşturmaktadır (Tablo1).

Tablo 1. Çeşitli crown eter boşluk büyüklükleri, alkali ve toprak alkali metallerinin iyon çapları

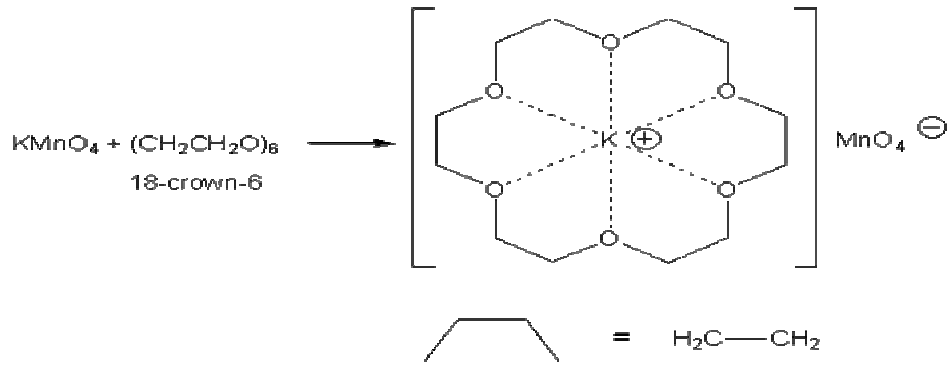
Crown-eter	Kavite Çapı	Katyon	Katyon Çapı [Å°]
[12]-crown-4	1,2-1,5	Li^+	1,48
[15]-crown-5	1,7-2,2	Na^+	2,02
[18]-crown-6	2,6-3,2	K^+	2,76
[20]-crown-6	3,3	Tl^{+2}	3,00

Bir kompleksteki ligand-katyon stokiyometrisi ligandın boşluk büyüklüğü ve katyon çapının birbiriyle uyumlu olmasına bağlıdır. Genelde katyon çapı crown eterin boşluk büyüklüğüne iyi bir şekilde uyduğunda 1:1 tipi ligand:metal “filling” kompleksi oluşur. Buna 18-crown-6’ nın K^+ ile oluşturduğu kuvvetli kompleks örnek verilebilir (Şekil 6a). Eğer katyon crown eter boşluğuna giremeyecek kadar büyükse “sandviç” 2:1 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelir (Şekil 6b). Diğer yandan crown eter halkası çok geniş ve esnekse halka boşluğunda iki katyonuda aynı anda tutarak 1:2 tipi ligand:metal kompleksi meydana gelir (Şekil 6c) veya 1:1 tipi ligand:metal kompleksine sahip sarılmış (coiled) yapılarda oluşmaktadır (Şekil 6d) [19, 20].



Şekil 6. Kristal crown-eter komplekslerinde tipik katyon/ligand yerleşme örnekleri [19].

Bu kompleksleşme o kadar güçlüdür ki iyonların organik çözücülerde çözünmesini sağlar. Potasyum permanganat (KMnO_4) suda çözündüğü halde benzende çözünmez, fakat benzendeki karışımına bir miktar 18-crown-6 eklendiğinde çözündüğü ve benzeni pembe renge bürüdüğü görülmüştür (Şekil 7) [21].

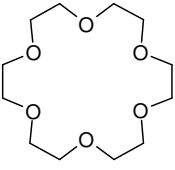
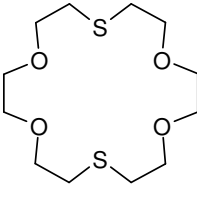
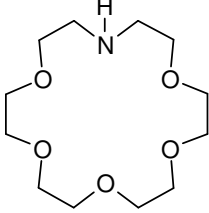
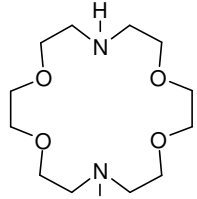


Şekil 7. KMnO_4 'nın bir miktar 18-crown-6 varlığında benzen çözeltisinde çözünme reaksiyonu

Bir ligand ve katyon arasındaki kompleksleşme reaksiyonu denge sabiti K tarafından tanımlanır. Genelde makrosiklik kimyasında K_s olarak bilinir ve kararlılık denge sabiti olarak ifade edilir. K_s büyüklüğü ligand ve metale bağlıdır (Tablo2). Fakat çözücü ve

sıcaklık tarafından da etkilenir. Daha az polar çözücülerde, anyonun bu konudaki etkisi fazla olabilir [22].

Tablo 2. [18]-crown-6'nın ve bazı sülfür- ve azot-analog koronandlarının K^+ - ve Ag^+ - komplekslerinin $\log K_s$ değerlerinin karşılaştırılması [15]

Ligand				
$\log K_s$ $K^{+(a)}$	6,10	1,15	3,90	2,04
$\log K_s$ $Ag^{+(b)}$	1,60	4,34	3,30	7,80

(a): metanolde, (b): suda

1.3. Moleküler Sensörler

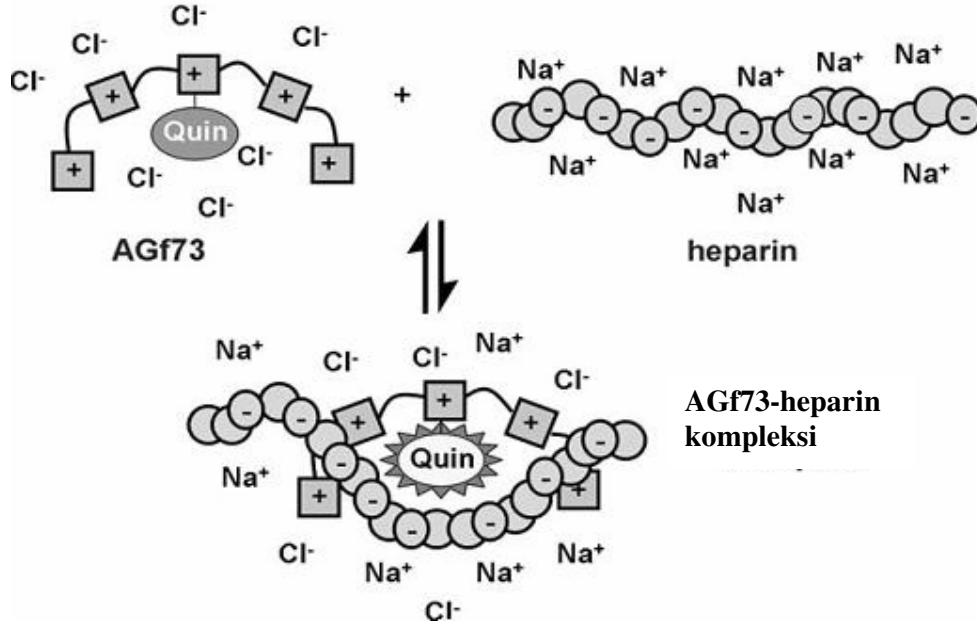
Moleküler sensörler veya kemosensörler analit ile etkileşmesi sonucu yapılarında tespit edilebilen değişimler gösteren moleküllerdir. Moleküler sensörler analit ile bazı formlarda birleşebilir ve bu da gözlemlenebilir [23]. Supramoleküler analitik kimya alanı, analitik kimyada moleküler sensörlerin araştırma alanıdır [24].

Moleküler sensör ve analit arasındaki değişimler genelde spektroskopik olarak incelenebilmektedir. Örnek olarak, floresans özellikteki bir molekül incelendiğinde analit bu molekülün floresans özelliğini artırabilir, azaltabilir ya da yok edebilir. Bu değişimler incelenerek analitin tayini yapılabilir.

Heparin, kan pıhtılaşmasına karşı tedavide yaygın olarak kullanılan yüksek derecede sülfatlanmış glikosaminoglikans (GAGs)'dır. Glikosaminoglikans (GAGs), hücreler arası iletişimde görev alan önemli bir doğrusal anyonik polisakkarit sınıfıdır. Hücre içindeki GAG konsantrasyonunu aynı anda doğru ve spesifik ölçülmesi için floresant sensörler kullanılabilir. Bunun için protein-GAG etkileşmesinin incelenmesi gerekir.

Fizyolojik şartlar altında GAG bağlanması olayı süresince GAG bağlayabilen katyonik kısımlara birleşmiş klorür anyonları polianyonik GAG ile yer değiştirir. Klorür

iyonlarının yer değiştirmesi GAG'ın bağlandığıının bir belirtisi olarak düşünülebilir. 6-metoksi kinolinyum floroforu hücre içi tayinlerde klorür iyonları için etkili bir sensör olarak kullanılmaktadır. Bu madde halojenür iyonları ile dinamik bir sönmeye (quencing) sebep olur ve bir çok yaygın biyolojik anyonlara da hassas değildir. Böylece 6-metoksi kinolinyum floroforunun bir GAG bağlayıcı sistemde doğru yerleşimi bir sensör sağlayacaktır. GAG'ın bağlanması ile quencing mekanizması bozulur, floresans artar. Bu mekanizma ile yüksek derecede sülfatlanmış bir GAG molekülü olan heparinin tayini literatürde önerilmiştir (Şekil 8) [25].

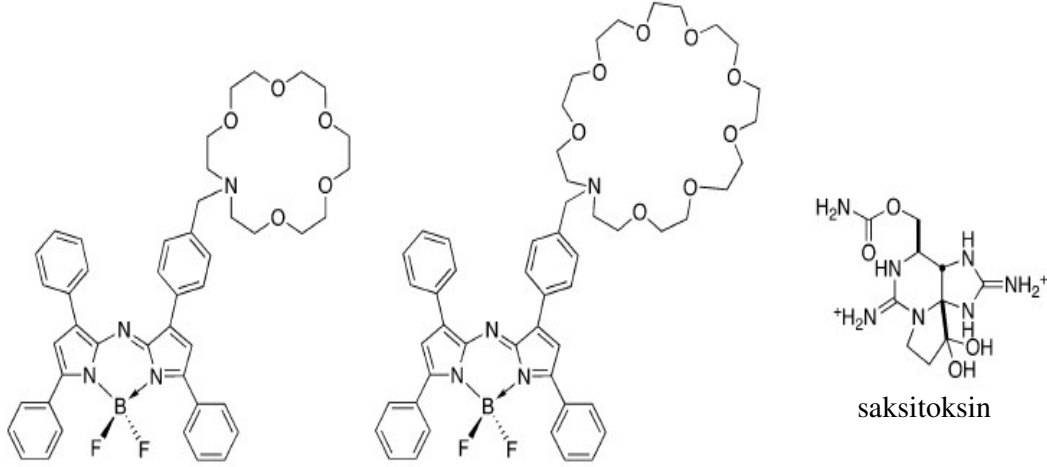


Şekil 8. 6-Metoksi kinolinyum ile heparinin spektrofotometrik tayin mekanizması [25].

Saxitoksin için literatürde bir çok crown eter bileşikleri moleküler sensör olarak önerilmiştir. Mesela aminometilantrasenler serbest ligand olarak düşük ışın yayarlar. Çünkü azot atomundaki ortaklanmamış elektronlar PET nedeniyle uyarılmış basamakta sönmeye (quencing) neden olur. Eğer bu ortaklanmamış elektronlar, bir proton veya bir alkali katyonla bağlanırsa PET mekanizmasına engel olur ve antrasenin floresansında artmaya neden olur [26].

Farklı bir çalışmada da saksitoksin için yeni kemosensörler belirlenmiştir ve bunların çalışması PET mekanizmasına dayalıdır. Saksitoksinle crown eterlerin etkileşmesi, PET'in

azalmasına neden olur. PET'in azalması floresansın artmasına sebep olur. Sensördeki bor atomu taşıyan kısım da floresansın görünür bölgeye kaymasını sağlar (Şekil 9) [27].

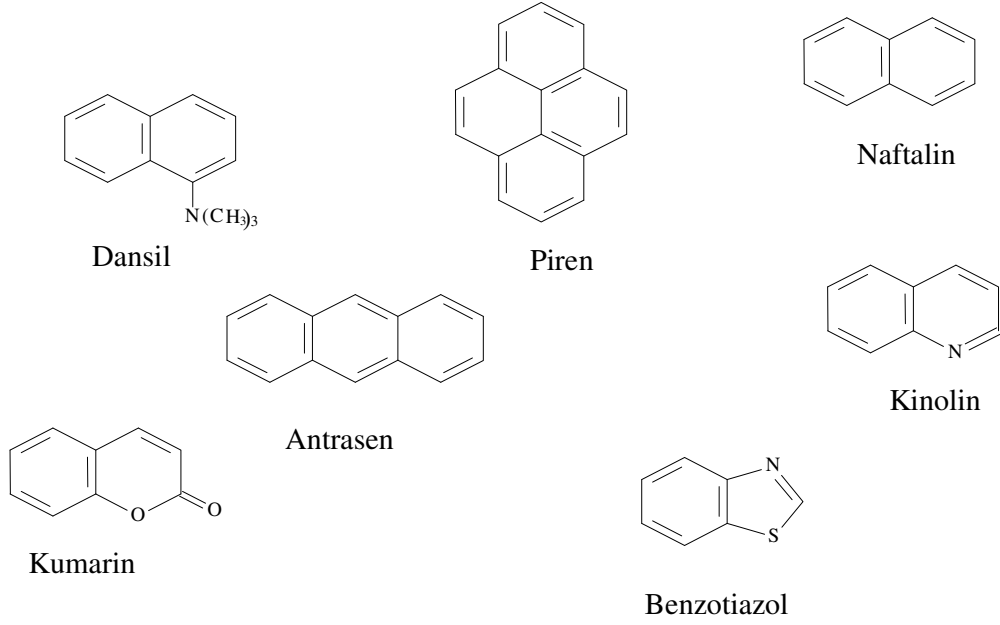


Şekil 9. Saksitoksin için bazı sentetik kemosensörler [27].

1.3.1. Floroionoforlar

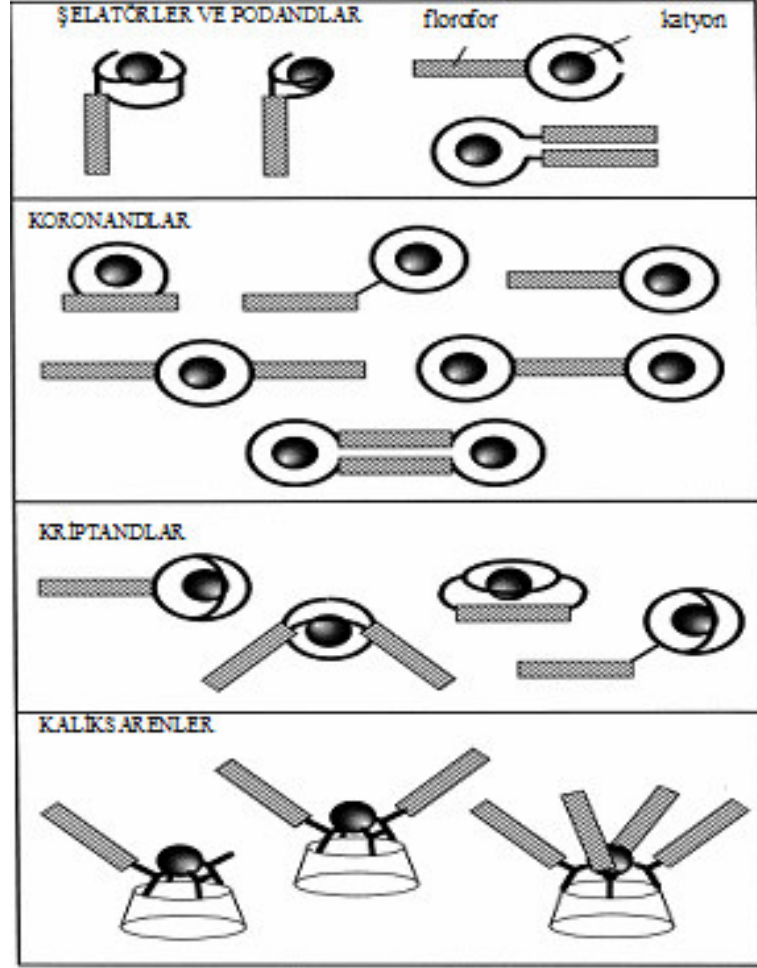
Floresans grup içeren bir florofora iyonofor bir yapı bağlanmışsa buna floroionofor denir. İyonofor maddeler iyon bağlama özelliği gösteren maddelerdir. Katyonun iyonofor kısma bağlanmasıyla florofor kısmının floresans özelliğinde değişim takip edilerek kompleks oluşumu incelenebilir. Moleküler sensörün iyon bağlayıcı kısmı makrosiklik bileşiklerden oluşabilir [11]. Bu iyonofor kısımlarında, crown eterler, kriptandlar ve kaliksarenler kullanılabilir. Floroionoforların florofor kısmı sinyal üretici olarak görev yapar. Bu florofor kısmı, floresans özellik gösteren konjuge çifte bağlar taşıyan organik bileşikler oluşturur.

Bu bileşiklere antrasen, piren, naftalin, kumarin, kinolin, dansil örnek verilebilir (Şekil 10).



Şekil 10. Bazı floresent gruplar

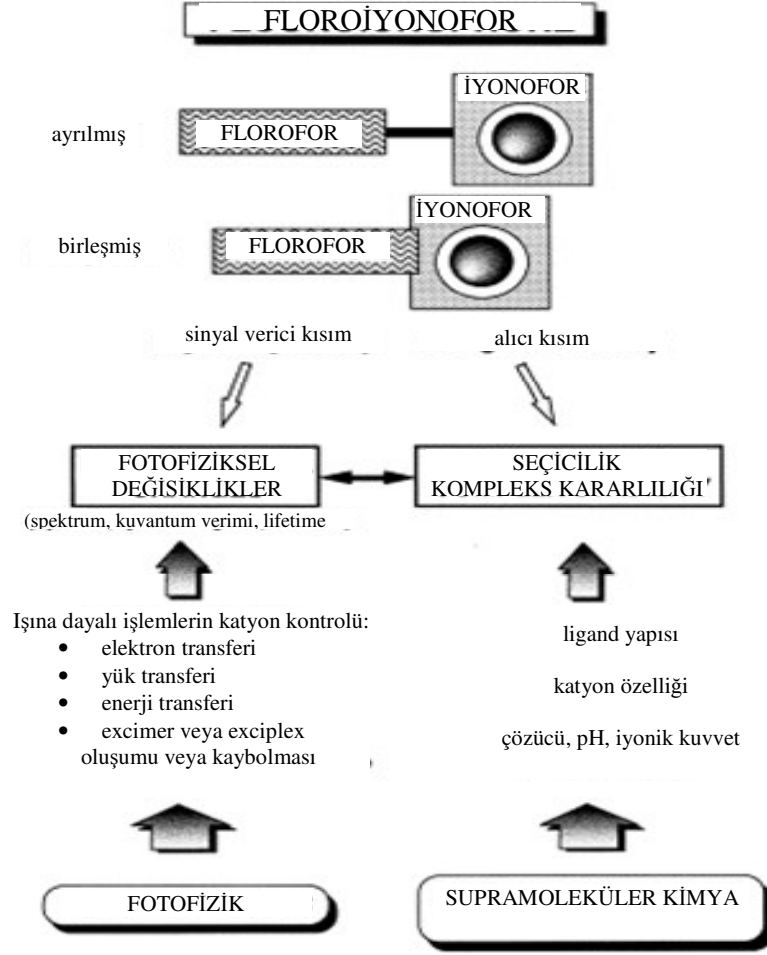
Bu bileşikler makrohalkaya bağlanarak çeşitli şekillerde floroionoforlar oluşturabilirler. Şekil 11 'de çeşitli floroionoforlar gösterilmektedir.



Şekil 11. Çeşitli floroiyonoforların şematik gösterimleri [28].

1.3.2. Katyon Bağlayıcı Floresant Sensörler

Bu floresant sensörler 2 kısımdan oluşur (Şekil 12); katyon tanıma ve sinyal kısmı. Sinyal kısmı, sinyal dönüştürücü olarak davranır. Eğer bir katyon bağlanırsa floresanın fotofiziksel özelliği değişir ve bu değişimler sinyal dönüştürücü görevi yapan kısım tarafından optik sinyale dönüştürülür. Bu fotofiziksel değişimler, elektron transferi, yük transferi, enerji transferi, uyarılmış hal dimeri (excimer) veya uyarılmış hal heterodimeri (exciplex) oluşumu ve sönme (quencing) gibi mekanizmalarla açıklanabilirler.



Şekil 12. Katyon bağlayıcı floresent moleküler sensörlerin temel gösterimi [28].

Floroiyonoforun katyon tanıma kısmı, liganda katyonun bağlanmasının verimliliğinden ve seçiciliğinden sorumludur. Katyonun liganda bağlanmasındaki bu olayda katyonun iyon çapı, yükü, koordinasyon sayısı, sertlik gibi özellikleri ve çözücünün türü önemlidir [28].

1.3.3. Katyon Bağlayıcı Floresent Sensörlerin Çalışma Mekanizmaları

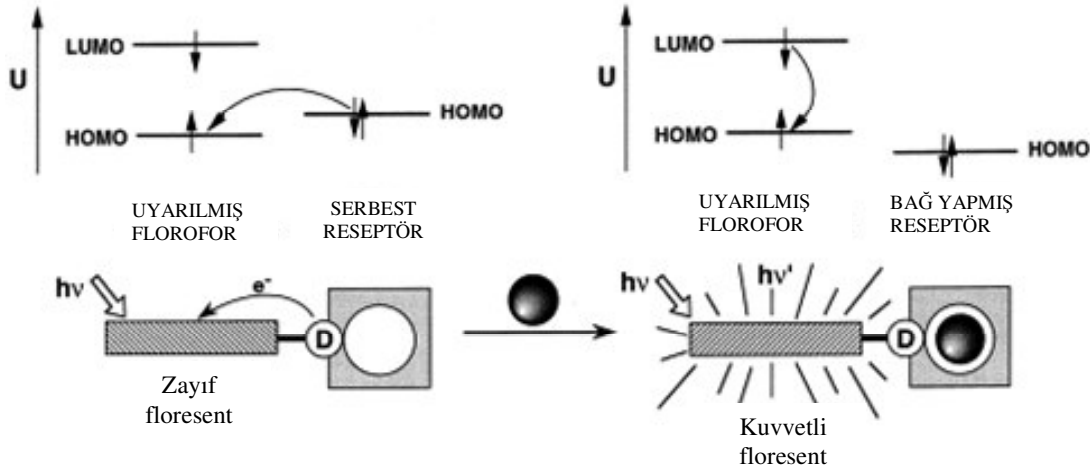
Katyon bağlayıcı floresent sensörleri ışına dayalı işlemlerin yapısına göre;

- 1) ışına dayalı elektron transferi (PET),
- 2) ışına dayalı yük transferi (PCT),
- 3) uyarılmış hal dimeri (excimer) oluşumu,

şeklinde sınıflandırabiliriz [28].

1.3.4. PET (Işına Dayalı Elektron Transferi) Katyon Sensörler

Bu çeşit sensörler yaygın olarak araştırılmıştır. Şekil 13’de bir floroionoforda, katyon tutucu kısmının bir elektron donör (verici) ve florofor kısmının da bir akseptör (alıcı) gibi davrandığı ışına dayalı elektron transferinin(PET), bir katyon tarafından nasıl kontrol edildiği gösterilmektedir.



Şekil 13. Metal katyonu ile ışına dayalı elektron transferindeki (PET) değişim

Şekil 13’de görüldüğü gibi, floroionoforun florofor kısmı uyarıldığında HOMO orbitalindeki elektron LUMO orbitaline geçer. Floroionoforun katyon bağlayıcı reseptör kısmındaki donör atomun HOMO orbitalinden bir elektron floroforun HOMO orbitaline aktarılır ve floroforun HOMO orbitalindeki elektron eşleşmiş olur. Böylece floresans ışımaya neden olacak olan uyarılmış elektronun LUMO’dan HOMO’ya aktarımı gerçekleşmez ve bu da floresans ışımasını engeller ve sönmeye neden olur.

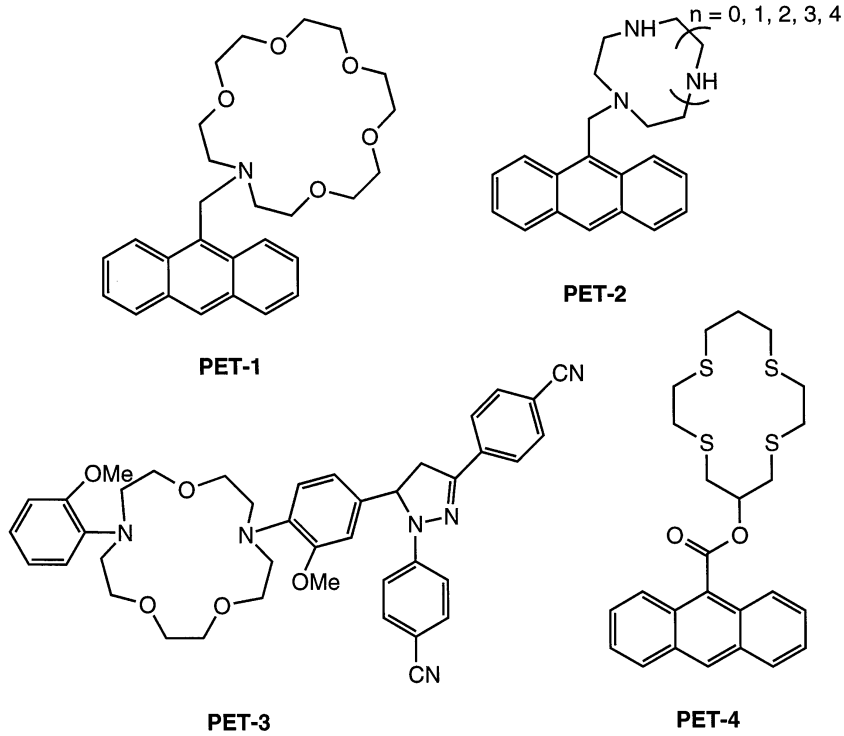
Eğer sensörün katyon bağlayıcı reseptör kısmına katyon bağlanmış olsaydı floresans ışımaya gerçekleşecek ve floresans yoğunluğunda artış gözlemlenecekti. Bununla şü mekanizmayla açıklayabiliriz. Reseptör kısmındaki donör atomlarından katyon bağlandığında bu donör atomlarının redoks potansiyelini artırır ve donör atomunun HOMO orbitali floroforunkinden daha düşük enerjili olur. Burada floroforun HOMO orbitaline elektron geçişi olmaz. Böylece florofora ait LUMO’daki elektron floresans ışını yayarak HOMO orbitaline geri döner ve floresans yoğunluğunda artışa neden olur.

Makrosiklik içeren PET sensörlere çeşitli örnekler verilebilir ve bunlar da katyon bağlayıcı (iyonofor) kısımlarının kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır [28];

- 1) Crown eter içeren PET sensörler,
- 2) Kriptant içeren PET sensörler,
- 3) Kaliksaren içeren PET sensörler

1.3.4.1. Crown Eter İçeren PET Sensörler

Şekil 14'de gösterilen PET-1 bileşiği ilk ve en basit koronand PET sensördür. Bu sensörün floresans kuantum verimi metal çözeltisi içinde K^+ bağlandığında 0,003'den 0,14'e artar [29]. Poliazamakrosiklik içeren PET-2 sensörü Zn^{2+} gibi yumuşak metalleri tutmak için tasarlanmıştır [30]. PET-3 ise crownda bulunan orto pozisyonundaki metoksi grupları Na^+ ile kompleksleşmeye katkıda bulunur ve kuvvetli Na^+ bağlandığında floresans gerçekleşir [31].



Şekil 14. Crown içeren PET sensörlere örnekler [28]

PET-4'de crown kısmı azot atomu içermemektedir. Fakat 4 tane kükürt atomuna sahiptir ve Cu(II)'e karşı kuvvetli ilgisi vardır. Bu sensörde de PET temel alınır fakat diğer PET içeren bileşiklerden farklı bir durum vardır. PET-4'e Cu(II) bağlandığında floresansta sönmeye neden olur. Etanol çözeltisi içinde Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} gibi diğer geçiş metalllerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir ve hatta crown Ag^+ ile verimli bağlanır. Fakat floresans yoğunluğunda bir değişim olmaz. Çünkü florofordan metal merkezine elektron transferine engel olur [32].

1.3.5. PCT (Işına Dayalı Yük Transferi) Sensörler

Elektron veren grup içeren bir florofor elektron çeken bir grupla konjuge olup ışık ile uyarıldığında donörden akseptöre molekül içi yük transferi gerçekleşir. Kompleksleşmiş katyon molekül içi yük transferini etkiler ve bu da floroforun fotofiziksel özelliklerinin değişmesine neden olur.

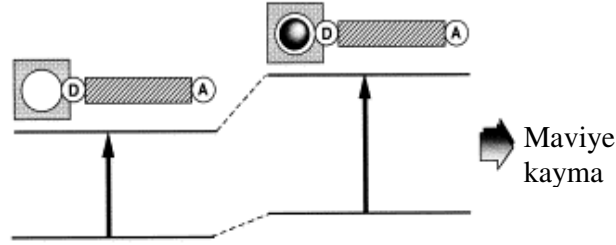
PET sensörle PCT sensör arasındaki temel fark, PET sensöre katyon bağlandığında floresans spektrumunda genellikle kayma gözlenmezken PCT sensörde kayma gözlemlenmesidir (Şekil 15). Katyon reseptöründeki fonksiyonel gruplar bu kaymalara neden olur. İlaveten, katyon bağlandığında PCT sensörlerde floresans şiddeti azalabilir ya da artabilir. Fakat buradaki artış PET'de olanı kadar fazla değildir.

PCT sensörlerde florofor kısımda elektron donör (verici) veya elektron akseptör (alıcı) kısımlar olabilir. Eğer floroforda elektron verici bir grup varsa ve bu grup katyonla etkileştiği zaman konjugasyon azalacağından bu grupta elektron verme karakteri azalır. Bu azalmayla birlikte yük transferi için daha çok enerjiye ihtiyaç olur ve maviye kaymalar gerçekleşir. Bunun tersine akseptör bir grupla etkileşen katyon bu grubun elektron çekme kabiliyetini artırır ve böylece yük transferi için çok enerji gerekmez ve absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kaymalar görülür. Bu kaymalar, floresans spektrumlarında da absorpsiyon spektrumlarındakiler gibidir [28].

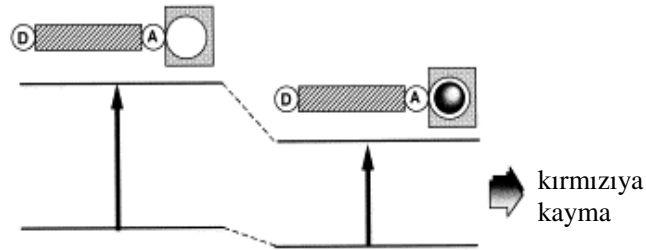
1.3.5.1. Crown Eter İçeren PCT Sensörler

PCT prensiplerine göre pek çok floroiyonofor tasarlanmıştır; bu bileşiklerde katyon reseptör, elektron çeken grup ile konjuge olmuş azot atomu içeren bir azacrown bileşiğidir (Şekil 16).

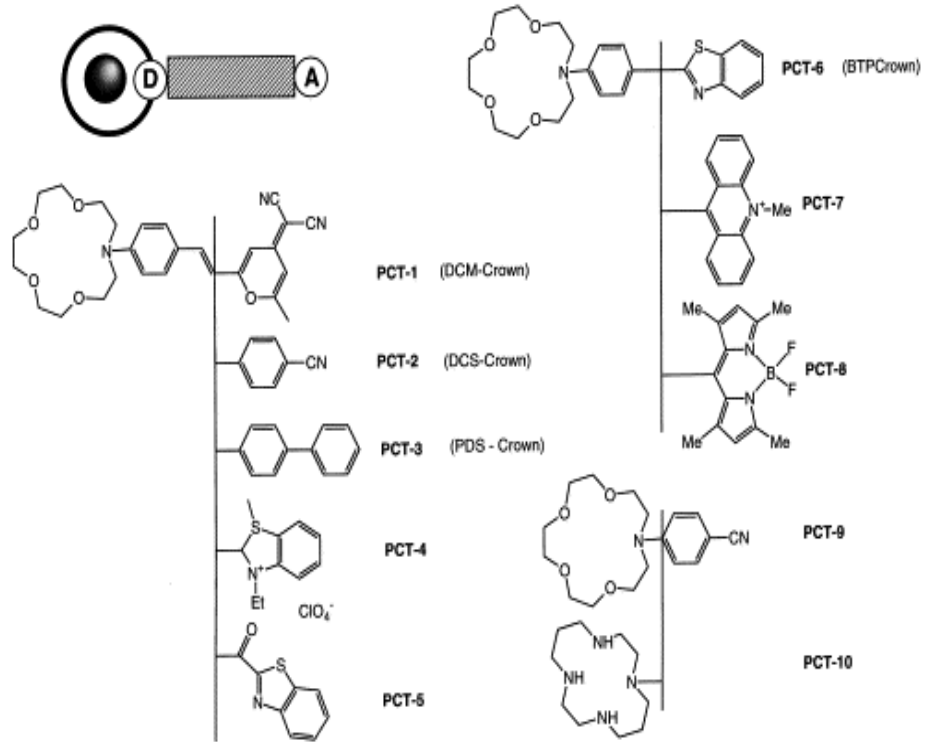
• donör grupla etkileşim



• Akseptör grupla etkileşim



Şekil 15. PCT sensörlerde bir katyonun elektron veren veya alan grupla etkileşimi sonucu oluşan spektral kaymalar



Şekil 16. Katyonun donör atomla etkileştiği crown içeren bazı PCT sensörler

Kasyon bağlandığında absorpsiyon spektrumlarındaki maviye kayma emisyon spektrumlarından daha fazladır. Kalsiyum varlığındaki absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki maksimum dalga boylarının karşılaştırılması Tablo 3’de gösterilmiştir [33].

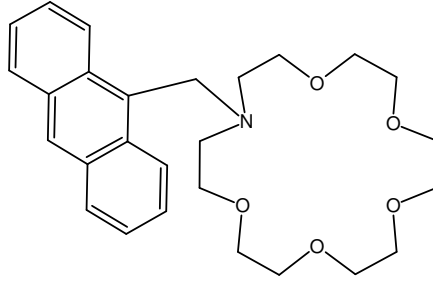
Tablo 3. Bazı kasyon bağlanmış crown-eterler için asetonitrildeki maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları. $\Delta\lambda$; serbest ligand için maksimum dalga boyu ve kalsiyum bağlı ligandın için maksimum dalga boyu arasındaki farkını ifade etmektedir.

	Maksimum Absorpsiyon (nm)		$\Delta\lambda$ (nm)	Maksimum Emisyon (nm)		$\Delta\lambda$ (nm)
	Serbest ligand	Ca ²⁺ kompleksi		Serbest ligand	Ca ²⁺ kompleksi	
PCT-1	464	398	66	621	608	13
PCT-2	392	330	62	525	503	22
PCT-3	372	332	40	483	469	14
PCT-4	521	411	110	600	591	9
PCT-5	463	360	103	634	606	28
PCT-6	360	315	45	420	~418	~2

Floresans spektrumundaki küçük kayma şu şekilde açıklanır. PCT, crown eterdeki azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltır ve bu da azot atomunun koordinasyonunu bozar. Çünkü polarize olmuştur. Katyonla crown eterdeki azot atomu arasındaki bağ zayıflar ve yük transferi daha kolay olur. Maviye kayma bu şekilde azalır.

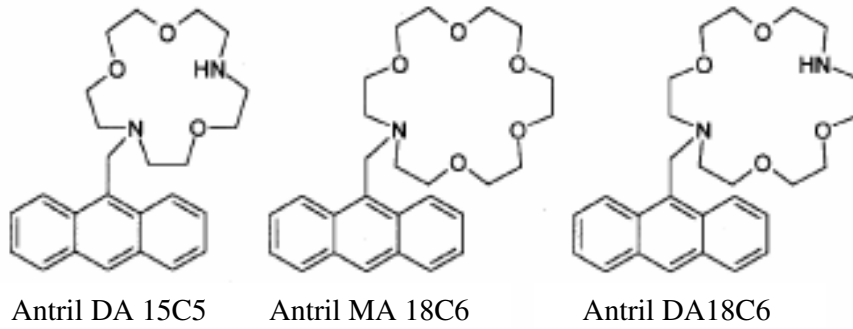
1.3.6. Antrasen İçeren Floresant Katyon Sensörler

9-Antrasen bağlı azamakrosiklikler gibi antrasen türevli makrosiklikler Czarnik tarafından çalışılmıştır. Czarnik bu çalışmalarında floresans spektrumlarında katyona bağlı renk değişmelerini incelemiştir [34, 35]. Ayrıca Silva ve arkadaşları ise bir katyon kompleks tarafından tutulan PET mekanizması içeren pek çok antrasen türevlerini incelemiştir [36, 37]. Bu bileşikler CH₂ bağlayıcı gruplar içermektedir (Şekil 17).

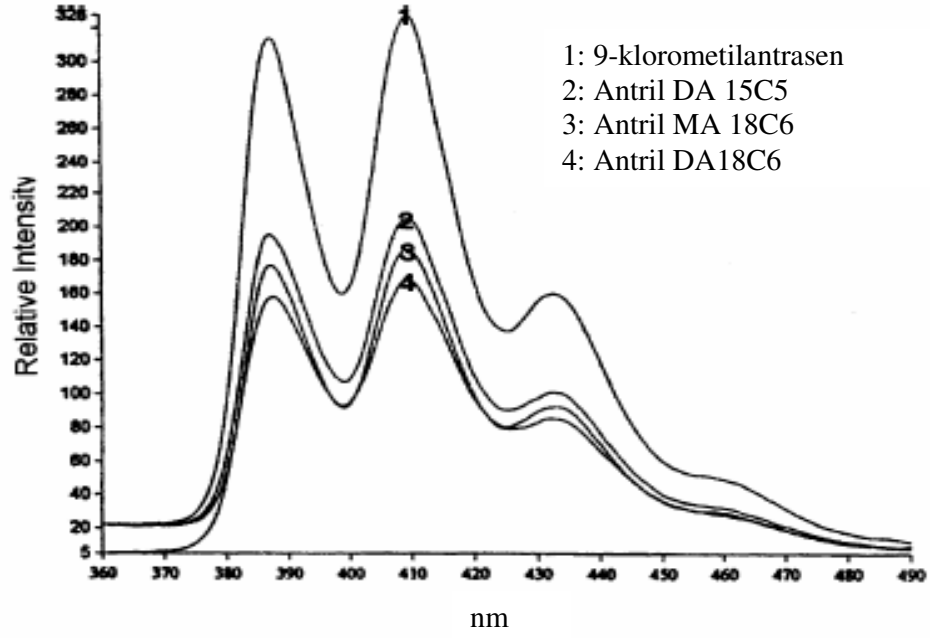


Şekil 17. N-(9-Antrasenmetil)aza-18-crown-6

Üç antrilazacrown eterin (Şekil 18) ve 9-klorometilantrasenin metanoldeki absorban ve floresans spektrumları ölçülmüştür. 254 nm de uyarılan 5×10^{-5} M'lık dört çözeltinin floresans spektrumu Şekil 19'da verilmiştir. Hazırlanan bu dört farklı çözelti 254 nm'de maksimum bir absorban ve 410 nm de ise maksimum bir floresans göstermiştir. Floresans spektrumlarında sönmeye (quenching) gerçekleşmiştir. Bu üç antrilazacrown eterin floresans sönmelerinin verimi, halka büyüklüğüne veya azacrown eter halkasındaki antrasene bağlı olmayan azot atomlarının varlığına bağlı değildir. Bu sonuçlar, floroformun floresansının, ışısız sönmeye katılan benzilik azot atomlarının bağ yapmamış elektronları tarafından gerçekleştiğini gösterir. Bu durum sistemler arası geçiş ile uyumludur [38].



Şekil 18. Antrilazacrown eter molekülleri



Şekil 19. Antrilazacrown eterler için yaklaşık floresans şiddet değişimleri

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer 1600-IR Spektrofotometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrofotometre
Kütle Spektrofotometresi	: Micromas Quattro LC-MS/MS
Elementel Analiz	: Costech 4010 CHNS cihazı
PTIQ Spektrofluorimetresi	: QM-4-2006 A Photon Technologies International Quanta Spectrofluorimeter
UV-Spektrofotometresi	: Thermo Scientific EVO 60
pH Metre	: Orion Research Model 601 Digital Ionalyzer
Analitik Terazı	: Sartorius ED224S Hassas Terazı

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve titrasyonlarda kullanılan maddeler:

2-metkaptobenzoik asit (Fluka), 3-kloropropanamin hidroklorür (Fluka), Metalik sodyum (Merck), LiAlH_4 (Merck), baryum manganat (Fluka), 9-klorometil antrasen (Aldrich), trietilamin (Merck), P_2O_5 (Merck), NaOH (Fluka), Na_2SO_4 (Merck), MgSO_4 (Merck), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (Merck), tetrahidrofuran (Merck), tetrahidrofuran (spectrometric grade, J.T.Baker), Der. H_2SO_4 (Merck), dietileter (Merck), diklorometan (Merck), diklorometan (spectrometric grade, Merck), etanol (Merck), metanol (Merck), der. NH_3 (%32 Merck), asetonitril (Merck), asetonitril (spectrometric grade, Merck), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (Alfa Aesar), $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich).

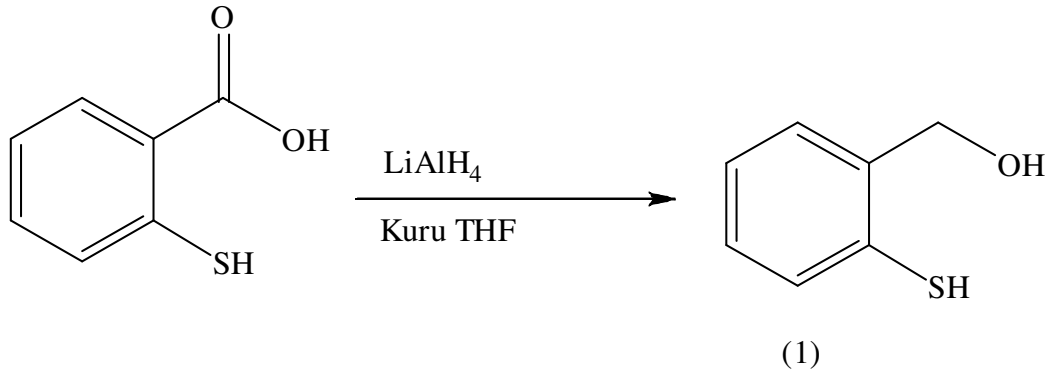
2.3. Ligandların Sentezi

2.3.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1.1. 2-Merkaptobenzen Metanol Sentezi

Bu sentez literatüre göre gerçekleştirilmiştir [39]. 0 °C’de 25 mL kuru tetrahidrofur (THF) çözeltisine LiAlH₄ (0.625 g , 0.0165 mol) yavaş yavaş ilave edilip süspansiyon oluşturuldu. 6.25 mL kuru THF’deki 2-merkaptobenzoik asit (1.5 g , 0.00975 mol) çözeltisi süspansiyona damla damla ilave edildi. Damlatma sonunda karışım 30 dak. reflaks edildi ve sonra 0 °C’ye soğutuldu. H₂SO₄’deki Na₂SO₄ çözeltisi (18M) ile LiAlH₄’ün fazlası dekompoze edildi. Gri renkli çökelek dekompoze işlemi sonunda selit yerleştirilmiş cam krozedan süzüldü ve 22.5 mL diklorometan ile yıkandı. Süzütünün çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve turuncu yağimsi bir ürün elde edildi. Verim 1.125 g (%82).

¹H NMR (CDCl₃ , ppm) : δ 7.40-7.00 (m, 4 H, ArH), 4.67 (s, 2 H , CH₂O).
IR (KBr disk , cm⁻¹) : 3350 cm⁻¹ (ν_{OH}) , 2585 cm⁻¹ (ν_{SH}).

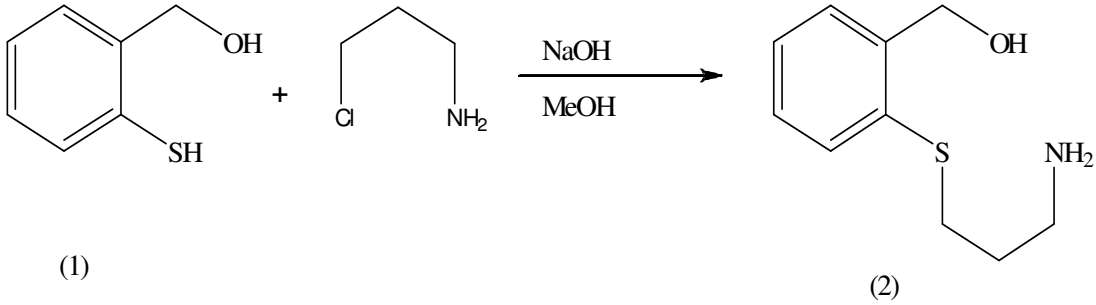


Şekil 20. (1) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.2. 2-((3-Aminopropil)tiyo)Benzenmetanol Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [39]. 2-merkaptobenzen metanol (1.125 g , 0.008 mol) ve 3-kloropropanamin hidroklorür (1.56 g , 0.012 mol) 13.4 mL metanolde oda sıcaklığında çözüldü ve üzerine 11.1 mL etanoldeki NaOH (0.82 g , 0.0205 mol) çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bu reaksiyon karışımı bir gece karıştırıldı ve oluşan tuzlar selit yerleştirilmiş cam krozedden süzüldü. Daha sonra süzütünün çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve yağimsı ürüne 13 mL su ilave edilip 11 mL diklorometan ile 3 defa ekstraksiyon yapıldı. Diklorometan fazı MgSO₄ ile kurutuldu. MgSO₄ süzüldü ve süzöntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sarı renkli yağimsı madde elde edildi. Verim: 1.26 g (%80)

¹H NMR (CDCl₃ , ppm) : δ 7.43-7.21 (m, 4 H , ArH) , 4.77 (s, 2 H , CH₂O)
 IR (Nujol , cm⁻¹) : 3340 cm⁻¹ (ν_{OH}) , 3270 cm⁻¹ (ν_{NH})



Şekil 21. (2) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.1.3. 7,8,16,17,18-Pentahidro-1H,6H-dibenzo[9,0][1,9,5,13]Ditiyadisikloheksadesin Sentezi

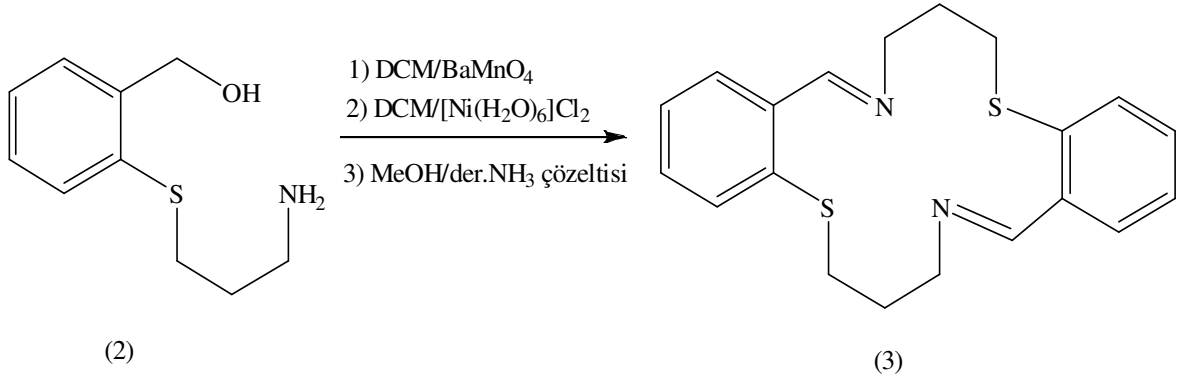
Bu madde literatüre göre sentezlendi [39]. 2-((3-aminopropil)tiyobenzen metanol (1.26 g , 0.006 mol)'ün 65 mL DCM'daki çözeltisine, BaMnO₄ (7.75 g)'ın biraz fazlası ilave edildi ve 12 sa. oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı selit yerleştirilmiş cam krozedden süzüldü. Süzöntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Yağimsı ürün 6.9 mL DCM'da çözüldü ve [Ni(H₂O)₆]Cl₂ (0.935 g, 0.004 mol)'ün 10 mL metanoldeki sıcak çözeltisi sıcak su banyosunda bu çözeltiliye ilave edildi. Bu karışım 30 dak. su banyosunda karıştırıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutulup açık yeşil Ni(II)

kompleksi süzüldü. Ayrıca Ni(II) kompleksi süzüntüden de elde edildi. Toplam verim:1.43 g (%90). Elde edilen Ni(II) kompleksi 6.9 mL metanolde süspanse edildi ve 34.5 mL der. NH₃ çözeltisi karışıma yavaş yavaş ilave edildi. Bir gece karışmaya bırakıldı ve oluşan beyaz kristaller süzüldü. Madde 13.8 mL der. NH₃ çözeltisi ve 41.4 mL su ile yıkandı. Daha sonra 40°C’de vakum etüvünde P₂O₅ ile kurutuldu. Verim: 2.03 g , (%90), e.n: 120-122°C

¹H NMR (CDCl₃) : δ 9.01 (s, 2 H , CH=N) , 7.92-7.25 (m, 8 H , ArH) , 3.82 (t, 4 H , ³J=6.6 Hz , CH₂N) , 2.85 (t, 4 H , ³J=6.6 Hz , CH₂S) , 2.02 (q, 4 H , ³J=6.6 Hz , CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃) : δ 161.6 (CH=N) , 138.1-128.3 (ArC) , 60.3 (CH₂N) , 36.0 (CH₂S) , 29.6 (CH₂)

IR (KBr , cm⁻¹) : 1640 cm⁻¹ (ν_{C=N})



Şekil 22. (3) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

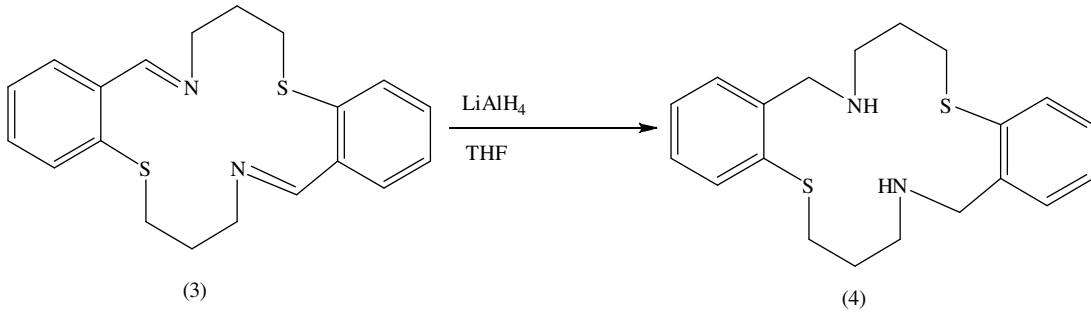
2.3.1.4. 7,8,9,10,16,17,18,19,20-Nonahidro-1H,6H-dibenzo[g,o][1,9,5,13]Ditiyadiazasikloheksadesin Hidrat Sentezi

Bu madde literatüre göre sentezlendi [39]. 0°C’ de kuru 135mL kuru THF içerisinde LiAlH₄ (0.43 g , 0.0115 mol) ile süspanse bir karışım hazırlandı. Daha sonra diimin (3) bileşiği (2.03 g , 0.0055 mol) 0°C’ de yavaş yavaş ilave edildi. İlave bittikten sonra karışım 2 sa. reflaks edildi ve sonra tekrar buz banyosu yardımıyla 0°C’ ye soğutuldu. LiAlH₄’ün fazlası sırasıyla 0.43 mL su, 0.43 mL %15’ lik NaOH’in sulu çözeltisi ve tekrar 1.3 mL su ile dekompoze edildi. Bozulmuş LiAlH₄ selit yerleştirilmiş cam krozedden süzülüp

uzaklaştırıldı ve 40.5 mL THF ile yıkandı. Daha sonra süzütünün çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kahverengi yağmsı madde DCM-dietileter çözücü karışımı ile kristallendirildi ve renksiz saf kristaller elde edildi. Verim: 1.9 g , (%93) , e.n: 69-70°C

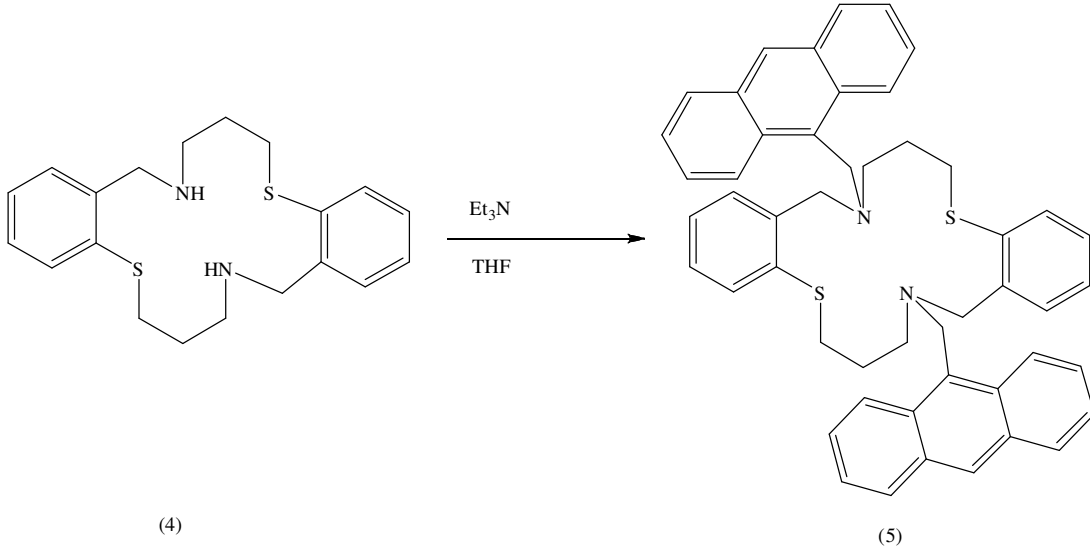
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : δ 7.35-7.16 (m, 8 H , ArH) , 3.88 (s, 4 H , ArCH₂) , 3.01 (t, 4 H , $^3\text{J}=6.4$ Hz , CH₂N) , 2.78 (t, 4 H , $^3\text{J}=6.4$ Hz , CH₂S) , 1.91 (q, 4 H , $^3\text{J}=6.4$ Hz , CH₂)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : δ 140.6-126.8 (ArC) , 52.6 , 48.1 (CH₂N) , 33.1 (CH₂S) , 29.0 (CH₂)



Şekil 23. (4) Bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.2. Antrasen Yan Kollu Yeni N₂S₂ Karışık Donörlü Makrosiklik Ligand (5)'in Sentezi



Şekil 24. Yeni makrosiklik ligand (5)'in sentez reaksiyonu

(1.9 g, 0.0053 mol) (4) bileşiği N₂ atmosferi altında 100 mL kuru THF'de çözüldü ve (1.25 g, 0.00725 mol) 9-klorometil antrasen bu çözeltiliye ilave edildi. Ortama baz olarak da 26.5 mL trietilamin konuldu. Reaksiyon karıştırılarak 47 sa. reflaks edildi ve TLC [silika jel (diklorometan:etanol) (17:1)] ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda ortamda çöken katı kısım süzüldü ve evaporatörde çözücüsü buharlaştırıldı. Çöken katı süzülüp benzenden kristallendirildi. Açık sarı katı madde elde edildi. Verim: 3.78 g (%96), e.n: 210-212 °C

IR (KBr disk, cm⁻¹) : 3056-3029 (Ar-H), 2942-2813 (C-H)

¹H NMR (CDCl₃) : (δ) 7.00-7.25 (m, 8H, makrosiklik Ar-H), 7.36- 8.39(m, 18H, antrasen Ar-H) 4.51 (s, 4H, antrasen -CH₂), 3.76 (s, 4H, benzen-CH₂), 2.58-2.68 (m, 8H, N-CH₂ ve S-CH₂), 1.87 (m, 4H, C-CH₂-C)

¹³C NMR (CDCl₃) : δ 131.33, 131.28, 130.48, 129.72, 128.84, 128.32, 127.56, 127.36, 127.21, 125.69, 125.45, 125.31,125.24, 125.10, 124.81, 124.59, 55.68, 54.06, 50.88.

Elementel analiz: $C_{50}H_{46}N_2S_2$: Hesaplanan:C, 81.30; H, 6.23; N, 3.79; S, 8.67 %.
Bulunan: C, 81.35; H, 6.27; N, 3.95; S, 8.42 %.

2.4. Yapılan Ölçümler

2.4.1.Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Ligand (5)'in absorpsiyon spektrumu üzerine metal katyonlarının etkisini incelemek için $2,58 \times 10^{-4}$ M metal perklorat çözeltileri asetonitrilde hazırlandı. Floresans spektrumları üzerine metal katyonlarının etkisini incelemek için ise $2,58 \times 10^{-5}$ M metal perklorat çözeltileri asetonitrilde hazırlandı. Spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyonlarda bu metal çözeltilerinden uygun hacimleri alındı.

2.4.2.Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Ligand (5)'in absorpsiyon spektrumu üzerine metal katyonlarının aşırısının etkisini inceleme çalışmalarında $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand (5)'in tetrahidrofurandaki çözeltisi kullanıldı. Spektrofotometrik titrasyon çalışmalarında ise M/L oranı 0.2-6.0 arasında olan çözeltiler hazırlandı.

Ligand (5)'in floresans spektrumu alınması için $2,58 \times 10^{-6}$ M tetrahidrofurandaki çözeltisi hazırlandı. Ligand (5)'in floresans emisyon spektrumu üzerine metal katyonlarının aşırısının etkisini incelemek için aynı konsantrasyondaki ligand çözeltisi kullanıldı. Spektroflorimetrik titrasyon çalışmalarında M/L oranı 0.2-6.0 arasında olan çözeltiler kullanıldı.

2.4.3.Spektrofotometrik Ölçümler

Metal katyonlarının aşırısının, ligand (5)'in absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini incelemek için; 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisine 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ M metal perklorat (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) çözeltisi ilave edildi ve ayrıca kör okuması içinde 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisine 2 mL asetonitril ilave edildi. Oluşan bu çözeltilerin UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 25).

Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} metallerinin değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelendi. Spektrofotometrik titrasyonlar M/L oranının 0.2-6.0 arasında olan çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alınarak gerçekleştirildi. Bu spektrumlar Şekil 26-30 arasında verildi. Elde edilen spektrumlardan ligandın maksimum absorbansının olduğu dalga boyundaki (368 nm) absorbans değerleri kullanılarak molar oranlar grafikleri çizildi. Grafiğin düzgün değişen ve sabit kısımlarının ekstrapolasyonlarının kesim noktasından x eksenine çizilen dikmeden kompleks bileşimi tespit edildi (Şekil 32-36). Aynı verilerden $1/[M]$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ 'nın grafiğinin denkleminde kesim noktasının eğime oranından kompleks kararlılık sabitleri hesaplandı (Şekil 37-41). Hesaplanan bu değerler Tablo 4'de gösterilmiştir.

2.4.4. Spektroflorimetrik Ölçümler

Metal katyonlarının aşırısının ligandın emisyon spektrumuna etkisini tespit etmek için 2 mL 2.58×10^{-6} M ligand (5) ile 2 mL 2.58×10^{-5} M metal perklorat çözeltileri (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{+2} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) karıştırılıp oda sıcaklığında 1-2 dak. çalkalandı. Bu çözelti karışımları 368 nm'de uyarılarak 400-600 nm arasında floresans spektrumları kaydedildi. Ligand (5), 368 nm'de uyarılarak 415 nm'de maksimum bir emisyon bandı verdi. 415 nm'de görülen emisyon bandının yoğunluğu, 9-klorometil antrasenle bağlanmasıyla % 85 oranında azaldı (Şekil 31).

Ligand (5)'in floroionofor özellikleri Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin perklorat çözeltileri varlığında floresans ölçümleri ile incelendi (Şekil 42). Şekil 42 çeşitli metal katyonlarının değişen $[M]/[L]$ oranlarına bağlı floresans şiddetlerini (I/I_0) göstermektedir. $[M]/[L]$ oranları 10 ile 1000 arasında değiştirdiğinde Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} metalleri ligand (5)'in floresans şiddetinde artışa neden oldular. Özellikle Şekil 42'de Hg^{2+} için yüksek floresans artışı gözlenmektedir. Fakat bu katyonun spektroflorimetrik tayinine imkan sağlayacak floresans şiddetinde düzenli bir değişimin olduğu konsantrasyon aralığı tespit edilemedi. Buna rağmen artan Zn^{2+} konsantrasyonu ile ligand (5)'in floresans yoğunluğunda düzenli değişimler bulundu (Şekil 43-44).

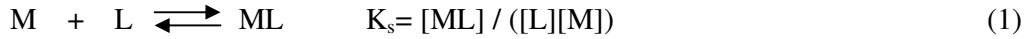
2.4.5. Kompleks Bileşiminin Tayini

Kompleks bileşimi tayini molar oranlar yöntemine göre yapıldı [40, 41]. Hesaplamalar için absorbans değerleri kullanılarak $[M]/[L]$ 'ye karşı A_0-A değerleri ile grafik çizildi (Şekil 26–30). Burada A_0 sadece ligandı içeren çözeltinin absorbansını, A ise metal katyonunu içeren çözeltilerin absorbansını temsil eder. Bu grafiklerden elde edilen doğruların kesiştiği noktadan x eksenine dikme indirildiğinde o eksen üzerindeki değer M:L oranı yeni kompleksin bileşimini verir. Ligand (5) için bu grafikler Şekil 32–36 arasında verildi.

Kompleks bileşimi tayini emisyon spektrumundaki floresans şiddeti kullanılarak da aynı yöntemle tayin edilebilir. Burada da $[M]/[L]$ 'ye karşı I_0-I değerlerine karşı grafik çizilir. Burada I_0 sadece ligand içeren çözeltinin floresans şiddetini, I ise metal katyonu içeren çözeltilerin floresans şiddetini temsil eder. Doğruların kesiştiği noktadan x eksenine dikme indirilir ve bu eksenindeki değer M:L oranını yani kompleks bileşimini verir. Ancak bu çalışmada floresans ölçümlerinden kompleks bileşimlerinin tespit edilmesine imkan sağlayan molar oranlar grafikleri elde edilemedi.

2.4.6. Kararlılık Sabiti Tayini

Serbest ligand (L) ve metal (M) ile kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), gözlemlenen uygun dalga boyundaki absorbans ve floresans değişiminden tayin edilebilir.



Absorbans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorbansı (A_0) ve metal katyonunu içeren çözeltinin absorbansının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir. [42]:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\epsilon_L c_0}{\epsilon_L c_0 - (\epsilon_L [L] + \epsilon_{ML} [ML])} \quad (2)$$

Burada C_0 ligandın başlangıç konsantrasyonudur. ϵ_L ve ϵ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorpsivitesidir.

Eşitlik 1 ve 2'nin yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 3 elde edilir:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - \epsilon_{ML}} (K_s^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - \epsilon_{ML}} = n \text{ denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = nK_s^{-1} [M]^{-1} + n \quad (4)$$

$$nK_s^{-1} = m \text{ denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = m[M]^{-1} + n \quad (5)$$

Buradan $[M]^{-1}$ ' e karşı $A_0/A_0 - A$ grafiği $y=mx+n$ doğru denklemi ile ifade edilebilir. Böylece denklemin kesim noktasının (n) eğime (m) oranı kararlılık sabitini verir.

Benzer bir eşitlik floresans ölçümleri için de türetilir.

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = \frac{\epsilon_L \Phi_L}{\epsilon_L \Phi_L - \epsilon_{ML} \Phi_{ML}} (k^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (6)$$

$$\frac{I_0}{I_0 - I} = m[M]^{-1} + n \quad (7)$$

Böylece Eşitlik 6'dan Eşitlik 7 elde edilir.

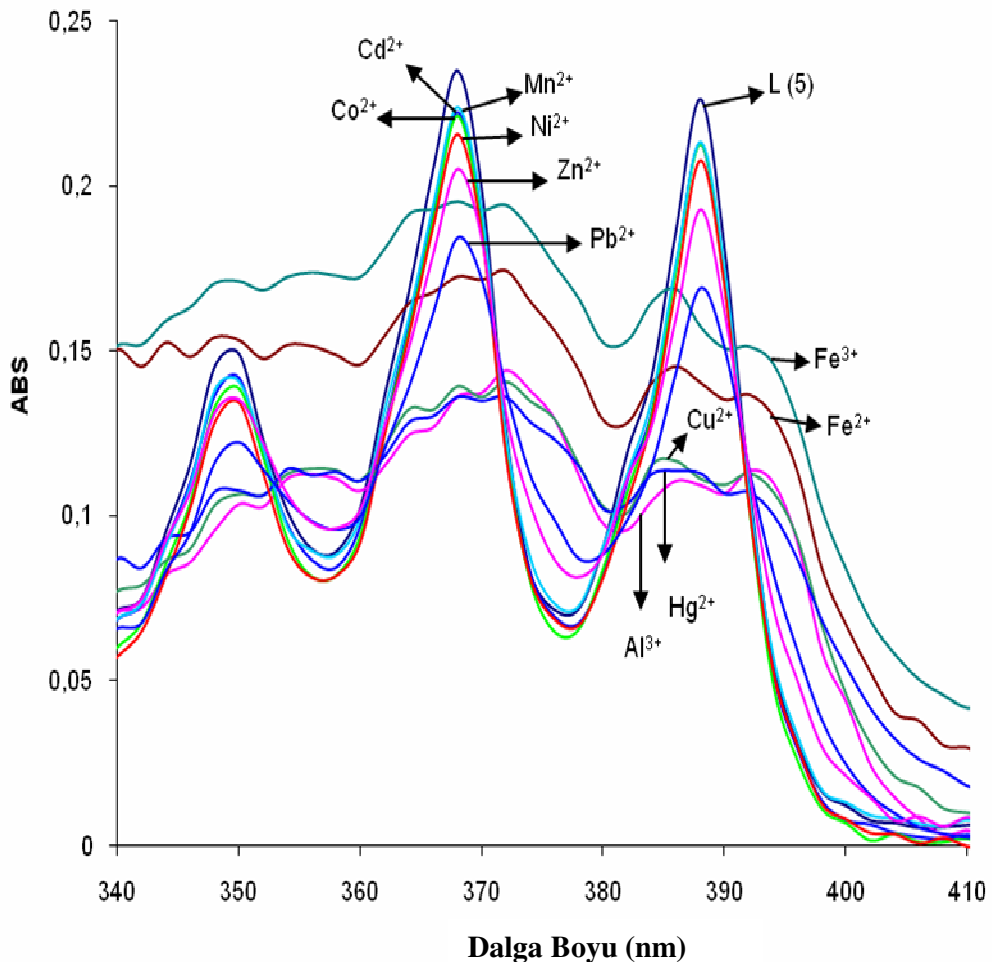
Burada Φ_L ve Φ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin kuantum verimidir. $[M]^{-1}$ 'e karşı $I_0/I_0 - I$ grafiğinin $y = mx + n$ denkleminde yine kesim noktasının eğime oranı kararlılık sabitini verir.

Absorbans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand (5) için Şekil 37-41 arasında verildi.

3. BULGULAR

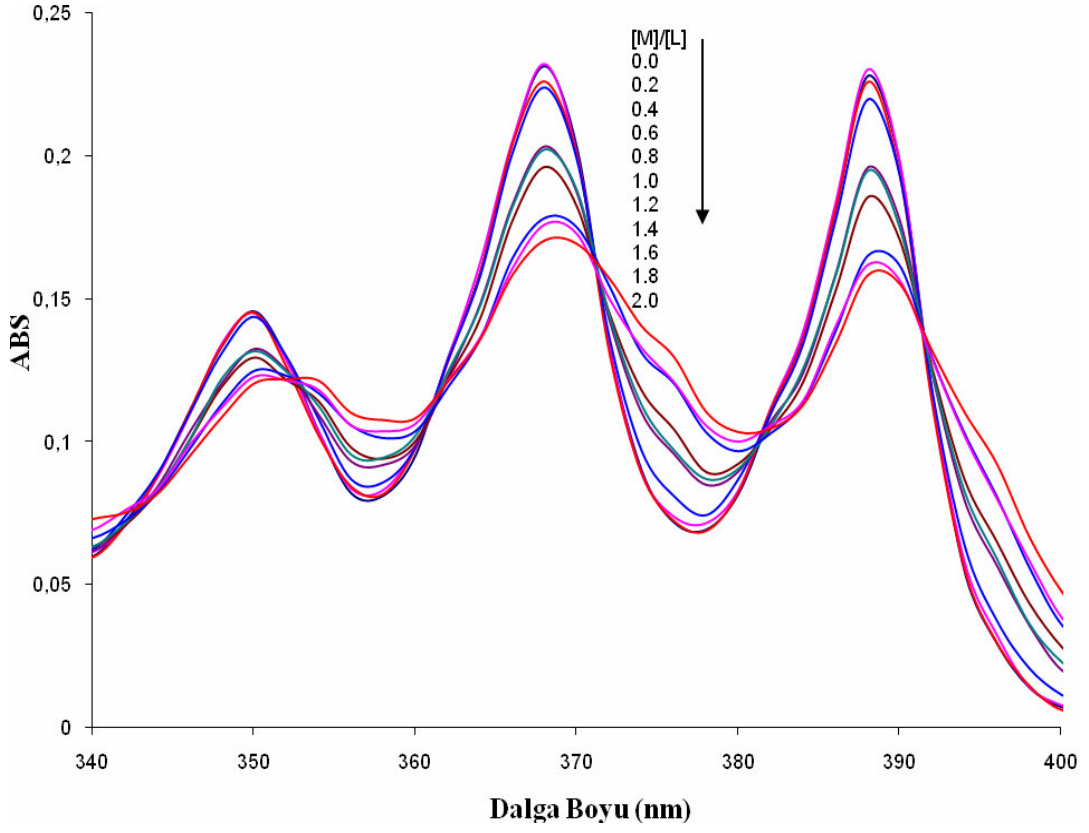
3.1. Spektrofotometrik Ölçüm ve Grafikler

3.1.1. Ligand (5)'in Absorpsiyon Spektrumuna Metal Perkloratların Aşırısının Etkisi

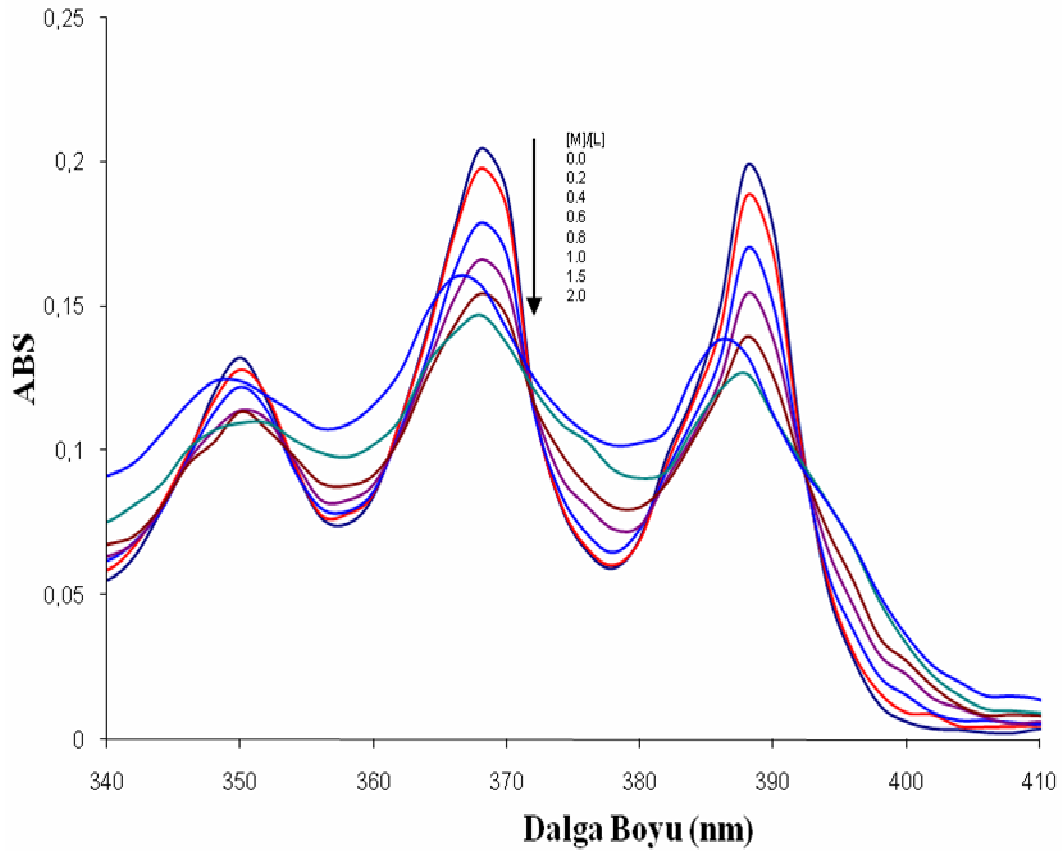


Şekil 25. Pb²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ metallerinin ligand (5)'e etkisinin absorbans spektrumları ile incelenmesi. [Metal perkloratlar]: 2.58x10⁻⁴ M, [Ligand (5)]: 2.58x10⁻⁵ M.

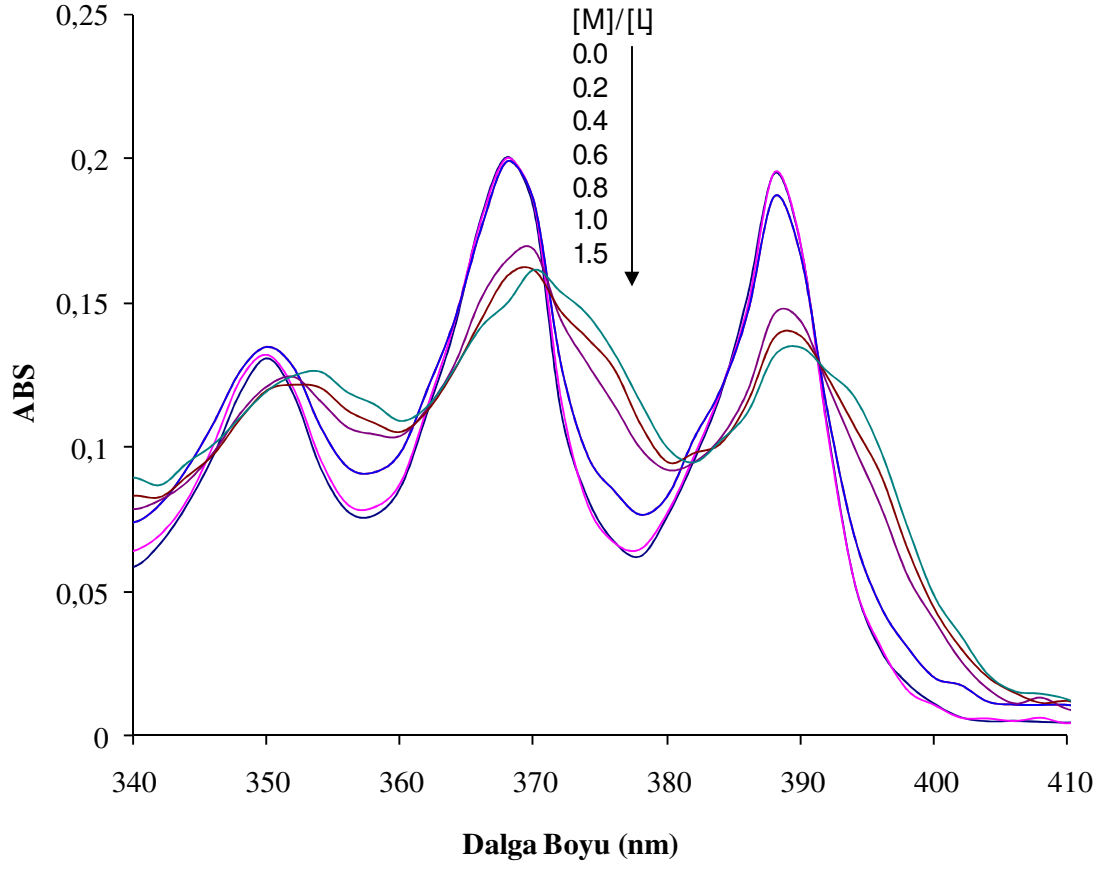
3.1.2. Ligand (5) İin Spektrofotometrik Titrasyon Grafikleri



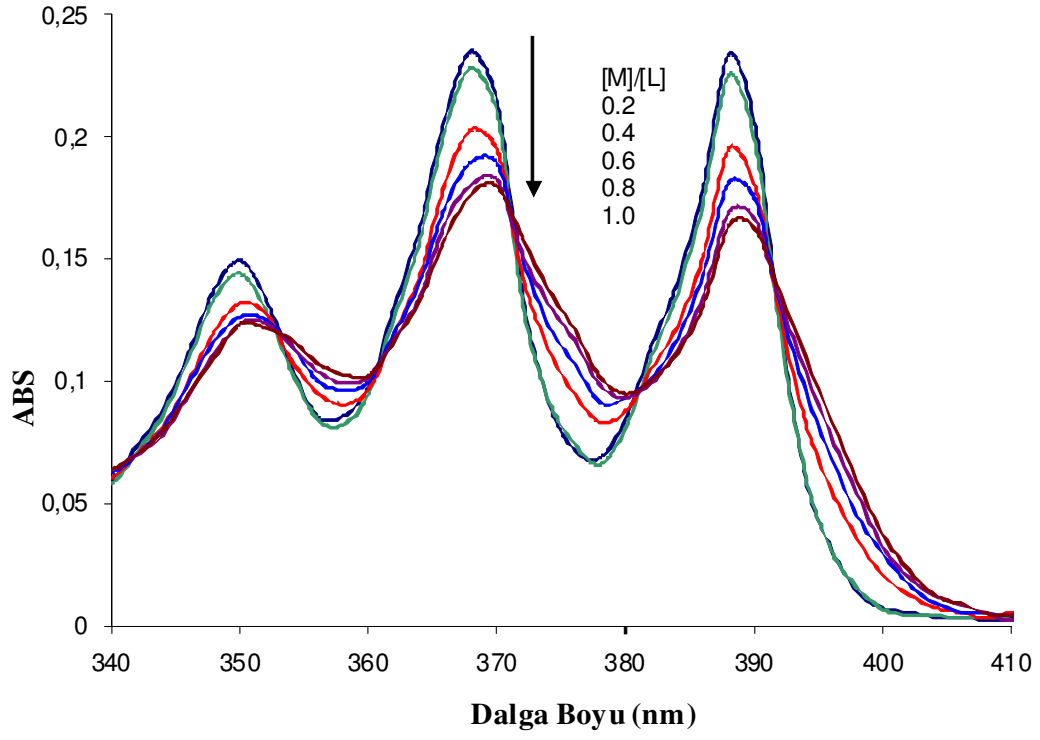
Şekil 26. 340-400 arasındaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. [Hg(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-4} M 7.74×10^{-3} M



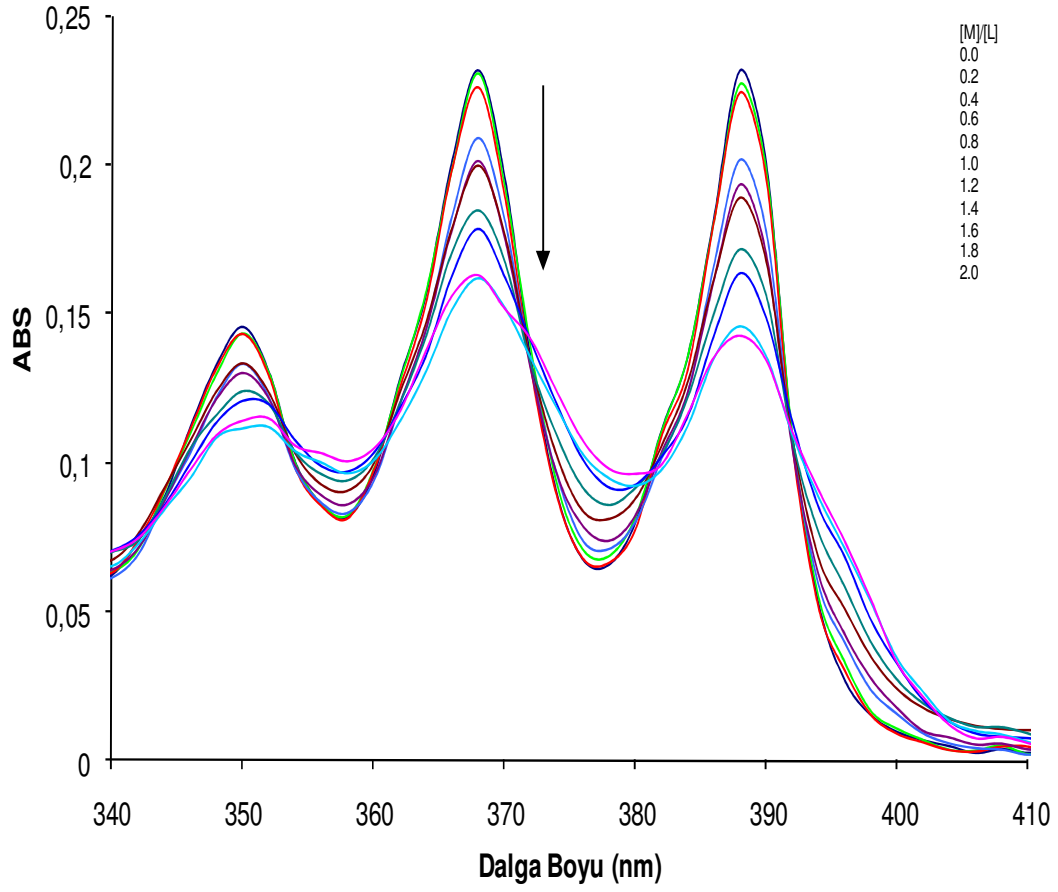
Şekil 27. 340-400 arasındaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumuna değişen Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. [Fe(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-4} M - 7.74×10^{-3} M



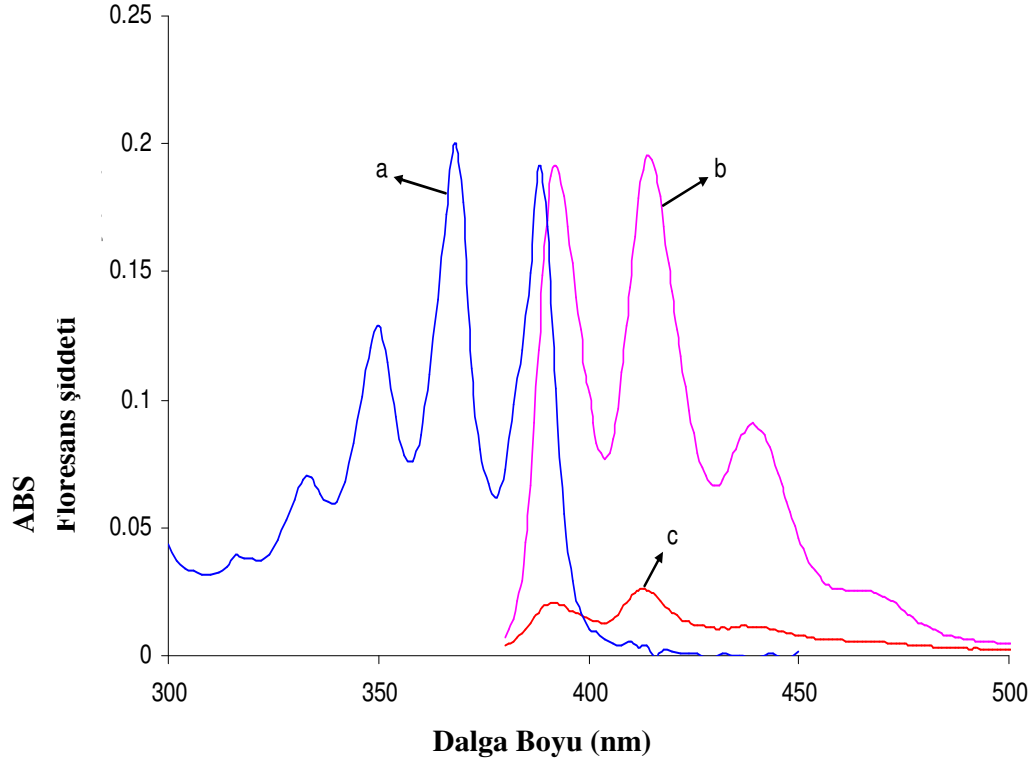
Şekil 28. 340-400 arasındaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumuna değişen Fe³⁺ konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. [Fe (ClO₄)₃]: 2.58×10^{-5} M 7.74×10^{-3} M



Şekil 29. 340-400 arasındaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M. $[Al(ClO_4)_3]$: 2.58×10^{-4} M – 7.74×10^{-3} M

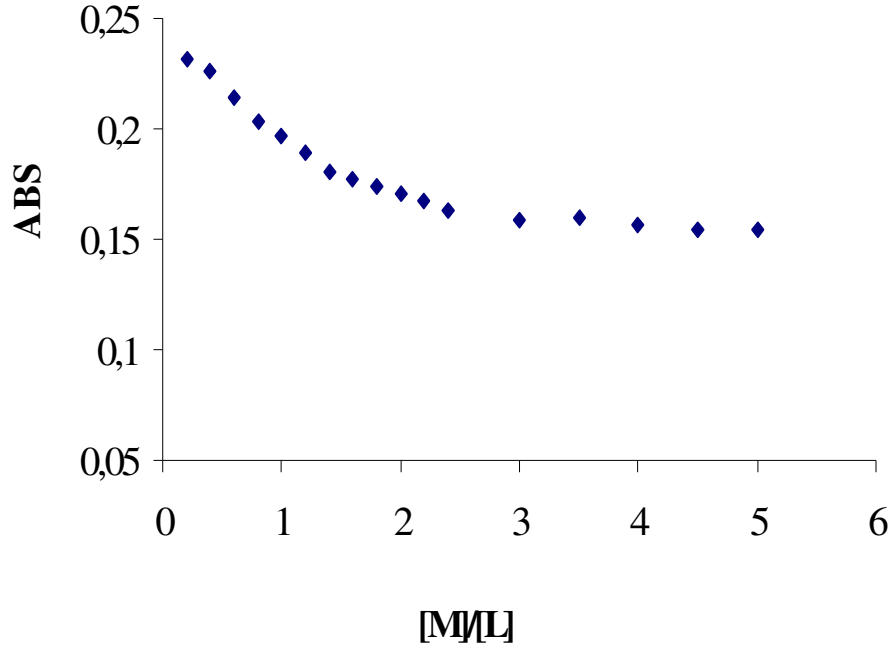


Şekil 30. 340-400 arasındaki ligand (5)'in absorpsiyon spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [Ligand (5)]: 2.58×10^{-5} M [Cu(ClO₄)₂]: 2.58×10^{-4} M – 7.74×10^{-3} M

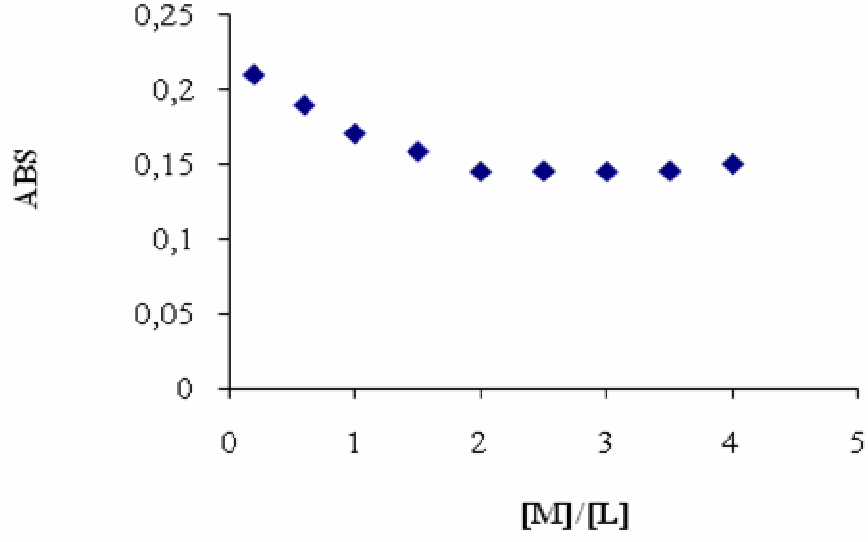


Şekil 31. Ligan (5)'in UV absorpsiyon (a) ve emisyon spektrumu (c). Ligan konsantrasyonu, absorpsiyon spektrumunda 2.58×10^{-5} M, emisyon spektrumunda $1,93 \times 10^{-6}$ M'dır. Eksidasyon dalga boyu 368 nm. b, $1,93 \times 10^{-6}$ M'lık 9-klorometil antrasenin floresans spektrumu

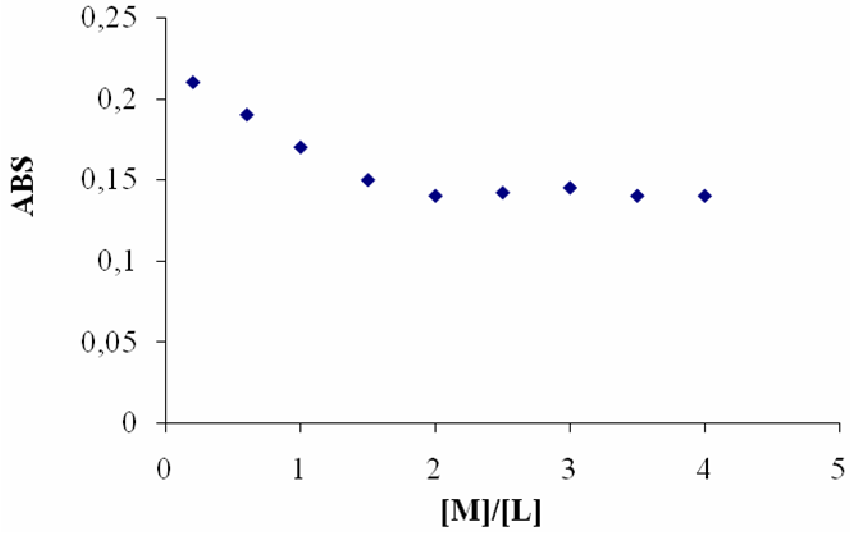
3.1.3. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini



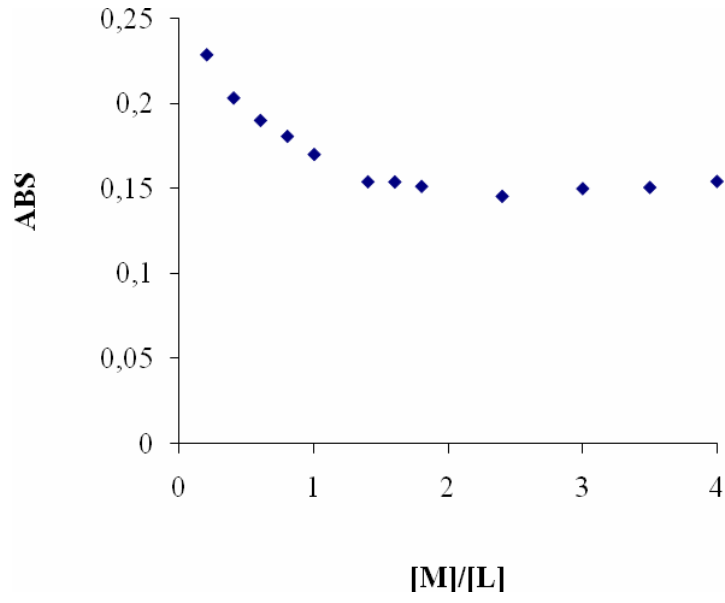
Şekil 32. Hg^{2+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği



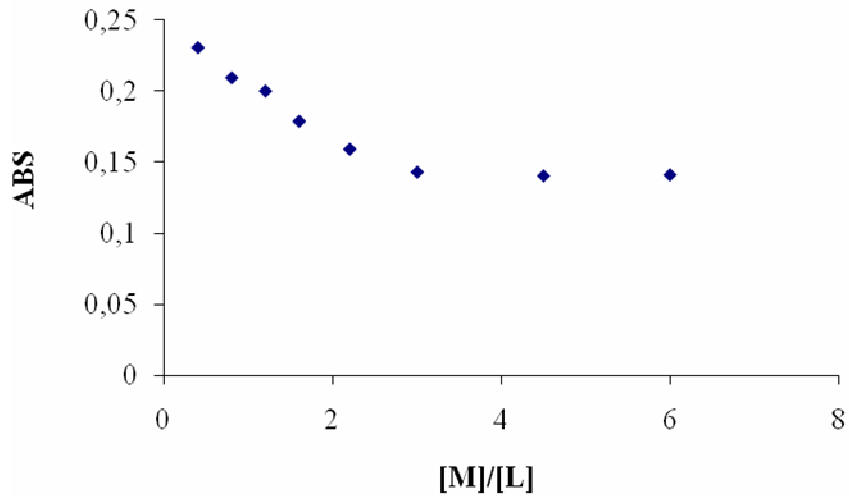
Şekil 33. Fe^{2+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği



Şekil 34. Fe^{3+} içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği

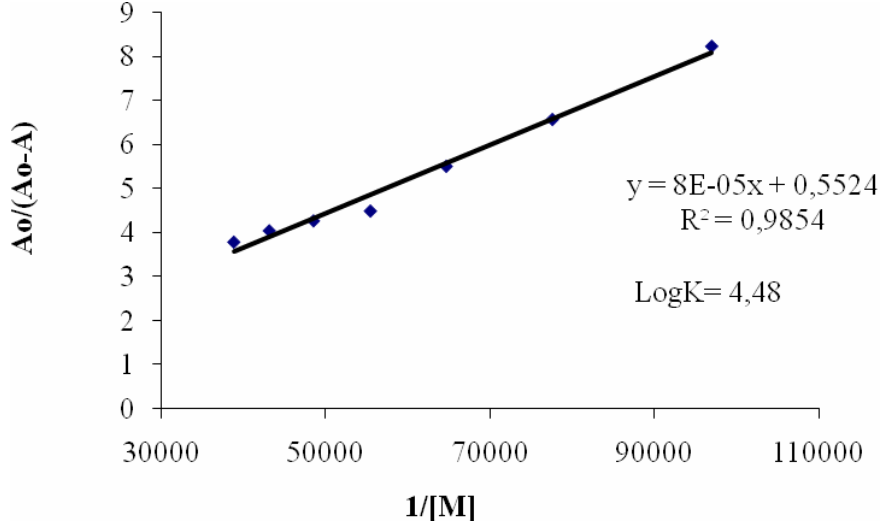


Şekil 35. Al³⁺ içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği

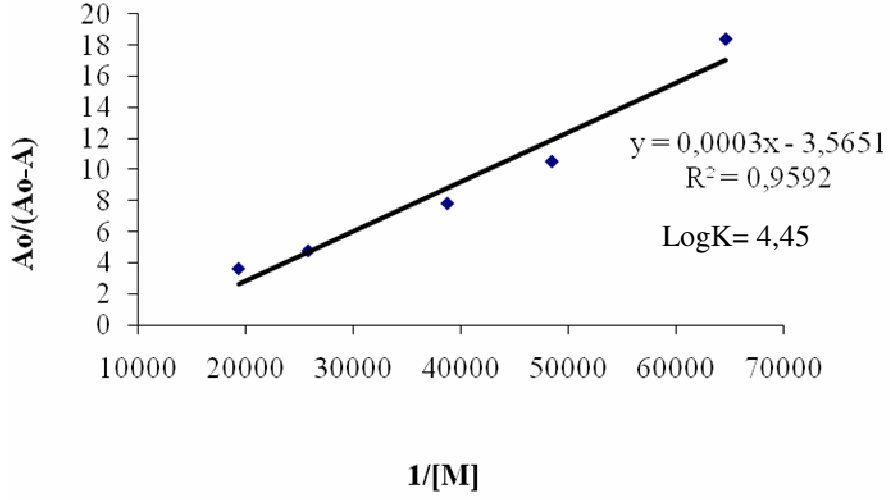


Şekil 36. Cu²⁺ içeren ligand (5) için molar oranlar grafiği

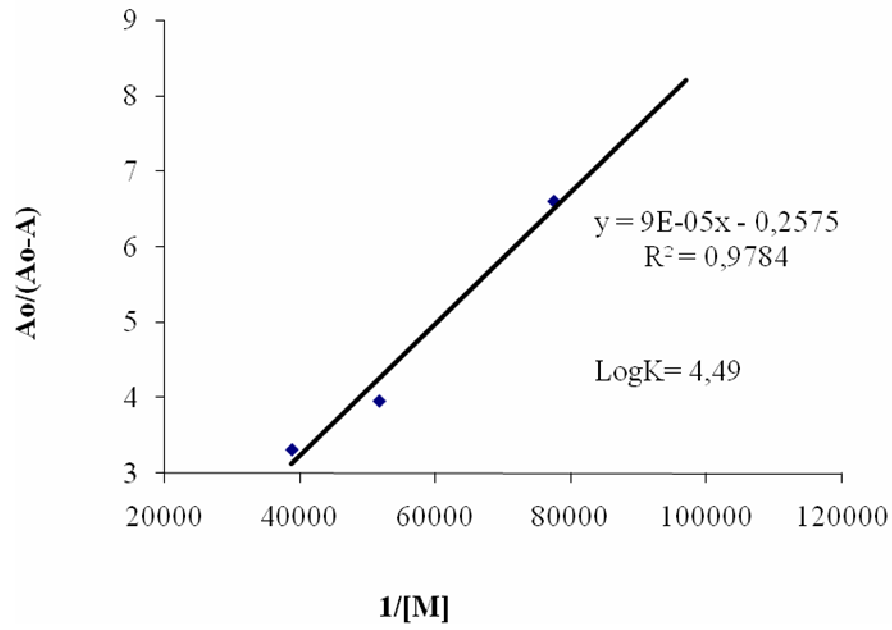
3.1.1. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.



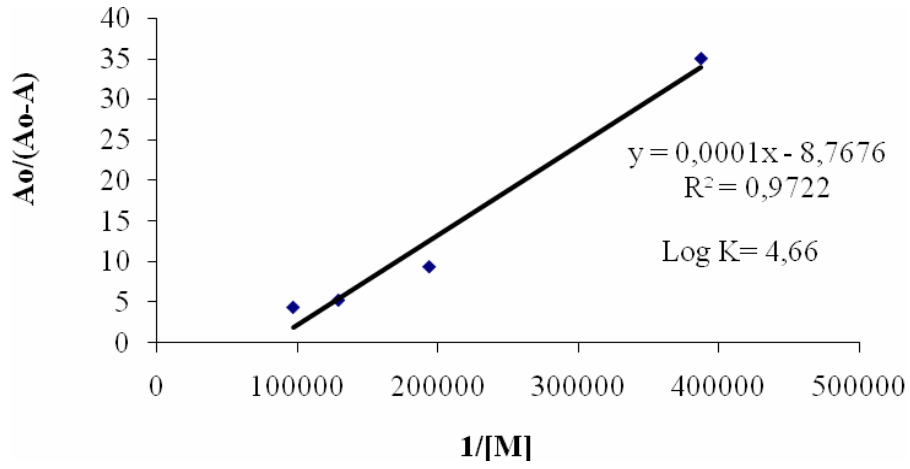
Şekil 37. Hg^{2+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



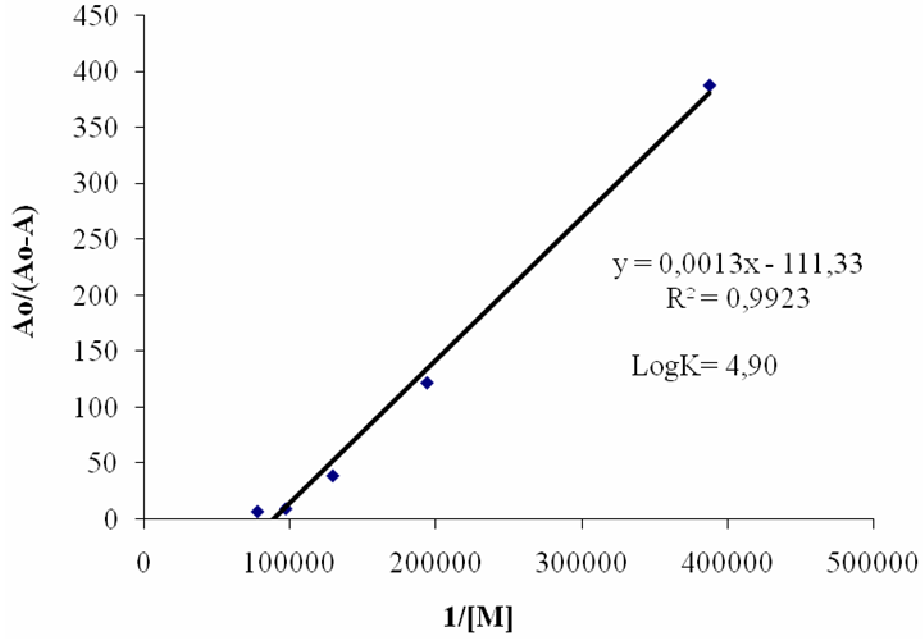
Şekil 38. Fe^{2+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



Şekil 39. Fe^{3+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği



Şekil 40. Al^{3+} içeren ligand (5)'in $[M]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği

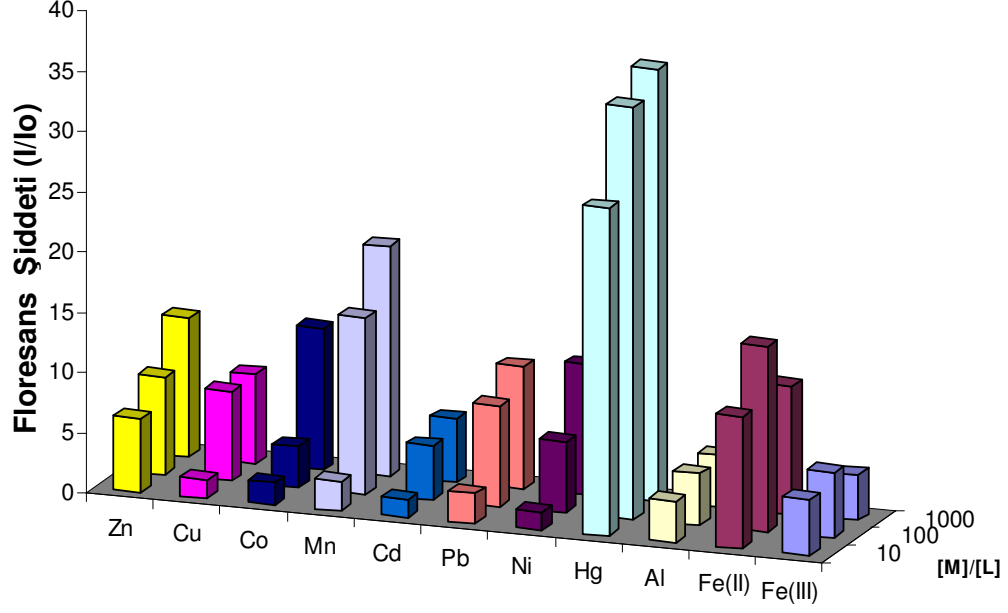


Şekil 41. Cu^{2+} içeren ligand (5)'in $[\text{M}]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0 - A)$ grafiği

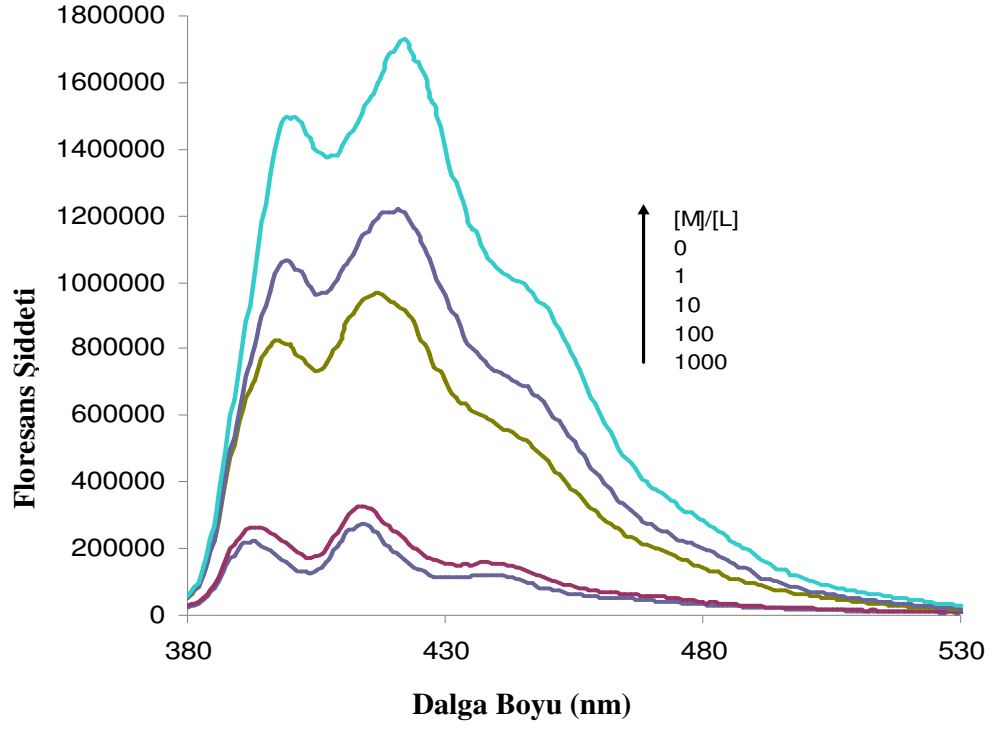
Tablo 4. Ligand (5)'in belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri

Katyon	Kompleks bileşimi (M:L)	Kararlılık sabiti
		(Log K_s)
Hg^{2+}	2:1	4.48±0.16
Fe^{2+}	2:1	4.45±0.10
Fe^{3+}	2:1	4.49±0.23
Cu^{2+}	2:1	4.90±0.04
Al^{3+}	1:1	4.66±0.09

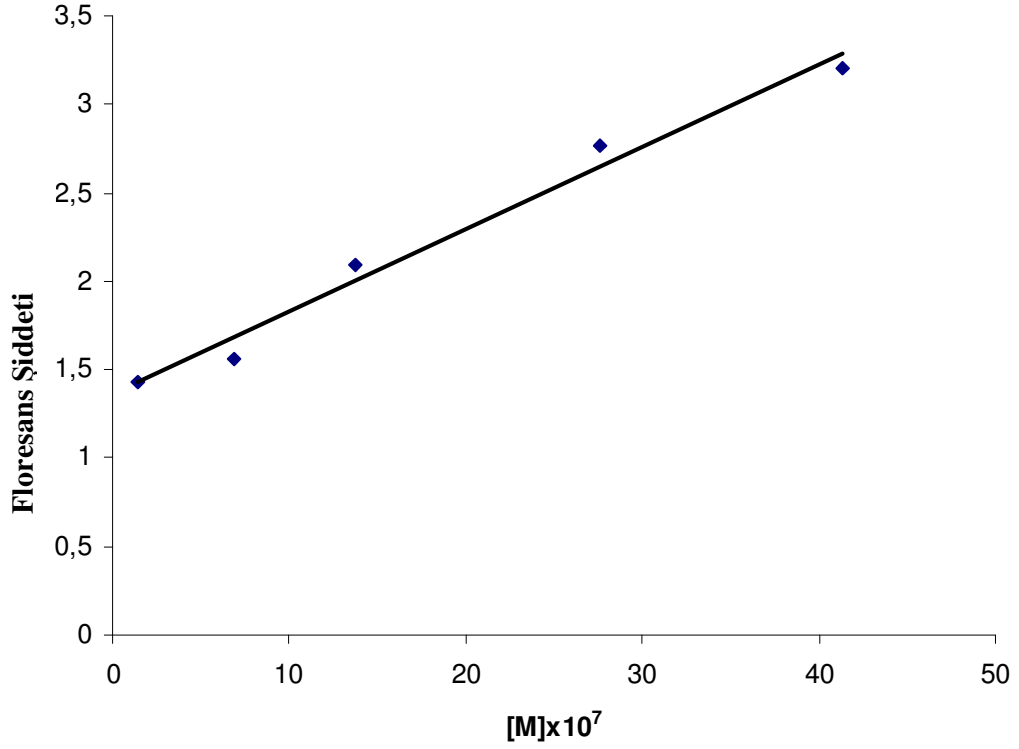
3.2. Spektroflorimetrik Ölçüm ve Grafikler



Şekil 42. Ligand (5) ile çeşitli metal katyonları ile değişen $[M]/[L]$ oranlarında floresans şiddetindeki artışlar (I/I_0). Ligand konsantrasyonu = 9.7×10^{-7} M. $\lambda_{ex}=368$ nm, $\lambda_{em}=424$ nm



Şekil 43. Değişen konsantrasyonlarda Zn^{2+} 'nin ligand (5)'in floresans spektrumu üzerine etkisi. Ligand konsantrasyonu = 9.7×10^{-7} M. $\lambda_{ex}=368$ nm.



Şekil 44. Zn^{2+} konsantrasyonuna karşı ligand (5)'in floresans şiddetindeki artış grafiği

4. TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında azot-kükürt donör atomlu makrosiklik bileşiğinin 9-klorometil antrasen ile reaksiyonundan iki antril grubu taşıyan yeni bir crown eter sentezlendi. Bu bileşiğin karakterizasyonu için IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz kullanıldı.

Antril yan kollu crown eterin IR spektrumunda başlangıç maddesine ait amin bandının kaybolması önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin ¹HNMR spektrumunda benzilik metilen protonlarına ait singlet 3.76 ppm'de ve antril gruplarının metilen protonlarına ait singlet ise 4.52 ppm'de gözlenmiştir. 2.58 ppm ve 2.68 ppm arasındaki multiplet N-CH₂ ve S-CH₂ protonlarına aittir. Ayrıca 1.87 ppm'deki multiplet ise C-CH₂-C protonlarına aittir. Elementel analiz sonuçları da önerilen yapıyı desteklemektedir.

Ligandın karakterizasyonundan sonra çeşitli metal katyonlarının ligandın absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerine etkisi incelendi.

Absorpsiyon ölçümlerinde ilk olarak metal katyonlarının aşırısının sabit ligand konsantrasyonundaki çözeltilerin spektrumları üzerine etkisi incelendi. UV-Vis spektrofotometre ile yapılan bu çalışmanın sonucu Şekil 25'de verildi. Ligand için kullanılan çözelti konsantrasyonu 2.58x10⁻⁵ M iken metal perkloratların konsantrasyonları ise 2.58x10⁻⁴ M'dır.

Asetonitril-THF(1/1) karışımındaki ligandın absorpsiyon spektrumunda antrasen gruplarının 330-400 nm'de karakteristik kuvvetli $\pi-\pi^*$ absorpsiyon bandları görüldü. Şekil 31'den ligand (5)'in 334, 350, 368 ve 388 nm'de 4 absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Bu dalga boylarında sırasıyla molar absorpsiyon katsayıları 5.4x10³, 9.9x10³, 1.6x10⁴ ve 1.5x10⁴ cm⁻¹ M⁻¹'dir. Ligandın 10 katı oranında Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ ve Pb²⁺ katyonları varlığında ligandın absorpsiyon spektrumunda az bir değişim meydana gelmektedir (Şekil 25). Cu²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının ligandın absorpsiyon spektrumuna etkisinden bahsedecek olursak Şekil 25'de görüldüğü gibi Fe²⁺ ve Fe³⁺'ün ligand ile etkileşimi benzerdir. 368 ve 388 nm'de bu katyonlar absorpsiyon da büyük bir düşüğe sebep olur. Fakat 350 nm de Fe²⁺ ve Fe³⁺ için absorpsiyonda bir artış gözlemlendi. Cu²⁺, Hg²⁺ ve Al³⁺,un liganda etkisi benzerdir. Bu katyonlar bütün maksimum absorpsiyonlar için absorpsiyonda beklenen bir düşüğe neden olur. Diğer taraftan Cu²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları için 388 nm'deki absorpsiyon bandlarında çok az maviye

kayma gözlemlendi. Aynı etki Cu^{2+} ve Hg^{2+} varlığında 350 nm deki absorpsiyon bandlarında da gözlemlendi. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının 394 nm'de yeni geniş bir absorpsiyon bandına sebep olması ilginçtir. Bu sonuç Cu^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} kationlarının ligandın antrasen grupları ile etkileşiminden kaynaklanır.

Cu^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} kationlarının konsantrasyonu artmasıyla ligandın absorpsiyon spektrumunda düzenli bir değişimin olduğu görüldü. Ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine bu kationların fazlasının etkisinin benzer olması ilginçtir. Şekil 25'den anlaşıldığı gibi bahsedilen kationlar 368 ve 388 nm'deki absorpsiyonlarda bir azalmaya sebep oldu. Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} kationlarının artan konsantrasyonu ile ligandın absorpsiyon spektrumunda düzenli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Ayrıca bu ligandın absorpsiyon spektrumuna aşırısının etkisinin benzer olması ilginçtir. Şekil 25'den anlaşılacağı gibi ligandın 10 katı oranındaki bu kationların varlığı 350, 368 ve 388 nm'deki absorpsiyonda az bir düşüşe neden olur.

Hg^{2+} 'nin artan konsantrasyonu ile ligandın absorpsiyon spektrumundaki değişim Şekil 26'da gösterilmiştir. 354, 362, 372, 382 ve 392 nm'de beş izobestik nokta görüldü. Bu sonuç kompleksleşme süresince beş dengenin varlığını gösterir. 392 nm'deki izobestik nokta oldukça nettir. Diğer izobestik noktalar detaylarıyla incelendiğinde net bir şekilde görülmemektedir. Bu durum serbest haldeki ligandan bir miktar ortamda kalmış olma ihtimalinden kaynaklanabilir. Pek çok izobestik noktanın varlığı farklı kompleks bileşimlerinin olmasından da olabilir. 368 nm'deki absorbansın düşüşü Hg^{2+} -ligand kompleks bileşiminin belirlenmesini sağlar. Şekil 32'de görüldüğü gibi kırılma noktası 2.0 ($[\text{M}]/[\text{L}]$)'dir. Böylece ligandın Hg^{2+} ile kararlı 2:1 (M:L) kompleksi oluşturduğu belirlendi. Kompleks kararlılık sabitlerinin belirlenmesi için $A_0/(A_0-A)$ oranının $[\text{M}]^{-1}$ 'ye karşı grafiği çizildi. Şekil 37'de görüldüğü gibi düzgün değişen bir grafik oluştu. A_0 serbest ligandın absorbansı A ise Hg^{2+} kasyonu içeren çözeltinin absorbansıdır. Kararlılık sabiti kesim noktasının eğime oranından hesaplandı [33]. Hg^{2+} kompleksi için $\log K_s$ 'nin değeri 4.48 dir.

Şekil 27, Fe^{2+} 'nin artan konsantrasyonu ile ligandın absorpsiyon spektrumundaki değişimi göstermektedir. Bu absorpsiyon spektrumundaki değişimler Hg^{2+} iyonundan biraz farklıdır. 372 ve 392 nm'de iki tane izobestik nokta vardır. Bu sonuç Fe^{2+} ile kompleksleşme süresince sadece iki dengenin varlığını gösterir. Şekil 33, Fe^{2+} için molar oranlar grafiğini gösterir. Burada görüldüğü gibi kırılma noktası 2.0 ($[\text{M}]/[\text{L}]$)'dir. Böylece 368 nm'deki absorbans değişimlerinden ligandın Fe^{2+} ile kararlı 2:1 (M:L) kompleksi

oluşturduğu belirlendi. Şekil 38'den de bu kompleksin kararlılık sabiti hesaplanmıştır. Fe^{2+} kompleksi için $\log K_s$ 'nin değeri 4.45 dir.

Şekil 28, Fe^{3+} 'in artan konsantrasyonu ile ligandın absorpsiyon spektrumundaki değişimi göstermektedir. Absorpsiyon spektrumundaki değişimler Fe^{2+} iyonundakine benzerdir. 372 ve 392 nm'deki iki izobestik noktanın olması çözeltide iki eşitliğin varlığını göstermektedir. Şekil 34, Fe^{3+} için molar oranlar grafiğini gösterir. Burada görüldüğü gibi kırılma noktası 2.0 ($[M]/[L]$)'dir. Fe^{3+} için kompleks bileşimi 2:1 (M:L)'dir. Fe^{3+} kompleksi için $\log K_s$ 'nin değeri 4.49 dır (Şekil 39).

Şekil 29 Al^{3+} 'un artan konsantrasyonları ile ligand (5)'in absorpsiyon spektrumundaki değişimleri göstermektedir. Al^{3+} ile kompleksleşme süresinde 354, 362, 372, 382, ve 392 nm'de beş tane izobestik nokta görülmektedir. Bütün bu izobestik noktalar Hg^{2+} 'nin tersine iyi bir şekilde gözlenmektedir. 368 nm'deki absorpsiyon değişimlerinden Al^{3+} ile ligandın kararlı 1:1 (M:L) kompleks oluşturduğu belirlendi (Şekil 35). Şekil 35'de görüldüğü gibi kırılma noktası 1.0 ($[M]/[L]$)'dir. Kompleks kararlılık sabitlerinin belirlenmesi için $A_o/(A_o-A)$ oranının $[M]^{-1}$ 'ye karşı grafiği çizildi (Şekil 40). Al^{3+} kompleksi için $\log K_s$ 'nin değeri 4.66 hesaplanmıştır.

Cu^{2+} 'nin artan konsantrasyonları ile ligand (5)'in absorpsiyon spektrumu üzerindeki değişimler Şekil 30'da gösterilmektedir. 354, 362, 372, 382 ve 392 nm'de beş tane izobestik nokta gözlenmektedir. Bu sonuç Cu^{2+} için çözeltide beş dengenin olduğunu göstermektedir. 368nm ve 388 nm'lerdeki absorpsiyon değişimlerinden Cu^{2+} ile ligandın kararlı 2:1 (M:L) kompleksi oluşturduğu bulunmuştur. Şekil 36' da kırılma noktası 2.0 olduğu gözlenmektedir. Böylece Cu^{2+} 'nin kompleks bileşimi 2:1'dir. Bu kompleks için $\log K_s$ 'nin değeri 4.90'dır (Şekil 41).

Asetonitril-THF (1/1) karışımındaki metal kationları ile ligand (5)'in kompleks bileşimleri ve kompleks kararlılık sabitleri Tablo 4'de gösterilmektedir. Değerler spektrofotometrik titrasyon verilerinden elde edildi. Tablo 4' e göre en kararlı kompleks Cu^{2+} -ligand (5) kompleksidir. Bu kompleks için $\log K_s$ değeri 4.90'dır.

Emisyon ölçümlerinde ilk olarak metal kationlarının aşırısının sabit ligand konsantrasyonundaki çözeltilerin (asetonitril:THF 1:1) spektrumları üzerine etkisi incelendi. Ligand için kullanılan çözelti konsantrasyonu 2.58×10^{-6} M iken metal perkloratların konsantrasyonları ise 2.58×10^{-5} M'dir.

368 nm'de uyarılan ligand, 380-450 nm arasında antrasenin karakteristik emisyon bandlarını verir. Yeni ligandın floresans cevabını başlangıç maddesi olan 9-klorometil

antraseninki ile karşılaştırmak için her iki maddenin $1,93 \times 10^{-6}$ M'lık (asetonitril:THF 1:1)'deki çözeltilerinin floresans spektrumları alındı. Şekil 31'den görüldüğü gibi, ligandın floresans spektrumu 415 nm'de zayıf bir emisyon bandı gösterdi. Ligandın emisyon bandının şiddeti, standart 9-klorometil antrasen ile kıyaslandığında % 85 lik bir düşüş gerçekleştirir. Literatürde antrasen floroforu taşıyan benzer aza crown eter bileşikleri için benzer floresans azalmaları gözlenmiştir [43-45]. Bu düşüş PET mekanizmasıyla açıklanabilir.

Ligand (5)'in floroiyonofor özellikleri Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} metallerinin perklorat çözeltileri varlığında floresans ölçümleri ile incelendi (Şekil 42). Şekil 42, çeşitli metal katyonlarının değişen $[M]/[L]$ oranlarına bağlı olarak floresans şiddetlerindeki artışı (I/I_0) olarak göstermektedir. Burada I metal katyonunu içeren çözeltinin floresans şiddeti, I_0 ise sadece ligand çözeltisinin floresans şiddetini göstermektedir. $[M]/[L]$ oranları 10 ile 1000 arasında değiştiğinde Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} metalleri ligand (5)'in floresans şiddetinde artışa neden oldular. Özellikle Şekil 42'de Hg^{2+} için yüksek floresans artışı gözlemlendi. Fakat bu katyonun spektrofotometrik tayinine imkan sağlayacak metal konsantrasyonuna karşı floresans şiddetinde düzenli bir değişimin olduğu herhangi bir konsantrasyon aralığı tespit edilemedi. Buna rağmen artan Zn^{2+} konsantrasyonu ile ligand (5)'in floresans şiddetinde düzenli değişimler bulundu (Şekil 43-44). Zn^{2+} 'nin crown eter kavitesine bağlanmasıyla antrasen gruplarının oluşturduğu PET mekanizmasını engellemiştir ve floresansta artışa sebep oldu. Ligand (5)'in Zn^{2+} 'nin spektrofotometrik tayinine kullanılabilirliği gösterildi. Doğrusal aralık 1.4×10^{-7} M ve 4.1×10^{-6} M arasındadır. Gözlenebilme sınırı 1.0×10^{-8} M olarak tespit edildi.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında azot-kükürt donör atomlu iki antril grubu taşıyan bir crown eter sentezlendi. Bu yeni ligandın Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} gibi metal katyonlarıyla etkileşimi asetonitril-THF (1:1) çözelti karışımında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik olarak incelendi. Bu amaçla Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} katyonların ligandlarla oluşturduğu komplekslerin bileşimleri ve kararlılık sabitleri tespitleri spektrofotometrik olarak edildi. Bu yeni ligandın Zn^{2+} 'nin spektroflorimetrik tayininde kullanılabileceği gösterildi. Elde edilen spektrofotometrik sonuçlara göre ligand, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} ile 2:1 kompleksleri ve Al^{3+} ile 1:1 kompleksini vermektedir. İncelenen metal katyonları arasında en kararlı kompleks ligandın Cu^{2+} ile oluşturduğu komplekstir. Bu kompleksin $\log K_s$ değeri 4.90'dır.

5. ÖNERİLER

Sentezlenen bu ligand incelenen metal katyonları arasında Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile kararlı kompleksler oluşturduğu tespit edildiğinden bu katyonların spektrofotometrik tayininde kullanılabileceği düşünülebilir. Bununla birlikte ligandın Zn^{2+} ile bir kompleks oluşturduğu spektrofotometrik ve spektroflorimetrik olarak tespit edilememekte birlikte bu katyonun spektroflorimetrik tayinine imkan sağlayan sonuçlar bulunduğundan metodun geliştirilmesi çalışmaları gelecekteki araştırmalarımızda öncelikli konu olacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Melson, G. A., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia, 1979.
2. Pedersen, C. S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
3. Schauzer, G. N. ve Kohnle, J., Coenzy B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
4. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Pres, New York, 1978.
5. Cram, D. J., The Desing of MolecularHosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
6. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
7. Reinhoudt, D.N., Gray, R. T., Smith, C.J. and Veenstra, M. T., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
8. Blinn, E. ve Bush, D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
9. Busch, D. H., The Compleat Coordination Chemistry-One Practioner's Perspective, Chem.Rev., 93 (1993) 867-860.
10. Cabbiness, D. K. ve Margerum, D. W., Macrocyclic effect on the stability of copper(II) tetramine complexes, J. Am.Chem. Soc., 91, 23 (1969) 6540-6541.
11. Beer, P. D., Gale, P. A. ve Smith, D. K., Supramolecular Chemistry, Oxford Chemistry Primers, 1999.
12. Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Internat., Edit II (1972) 16-25.
13. Izatt, R. M. ve Cheristensen, J., J., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and Sons, 1987.
14. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrole Organische Komplexligenanden und Alkali Komplexe, I-Kronenether, Cryptandan, Podanten, Kontakte, 77 (1977) 11-28.

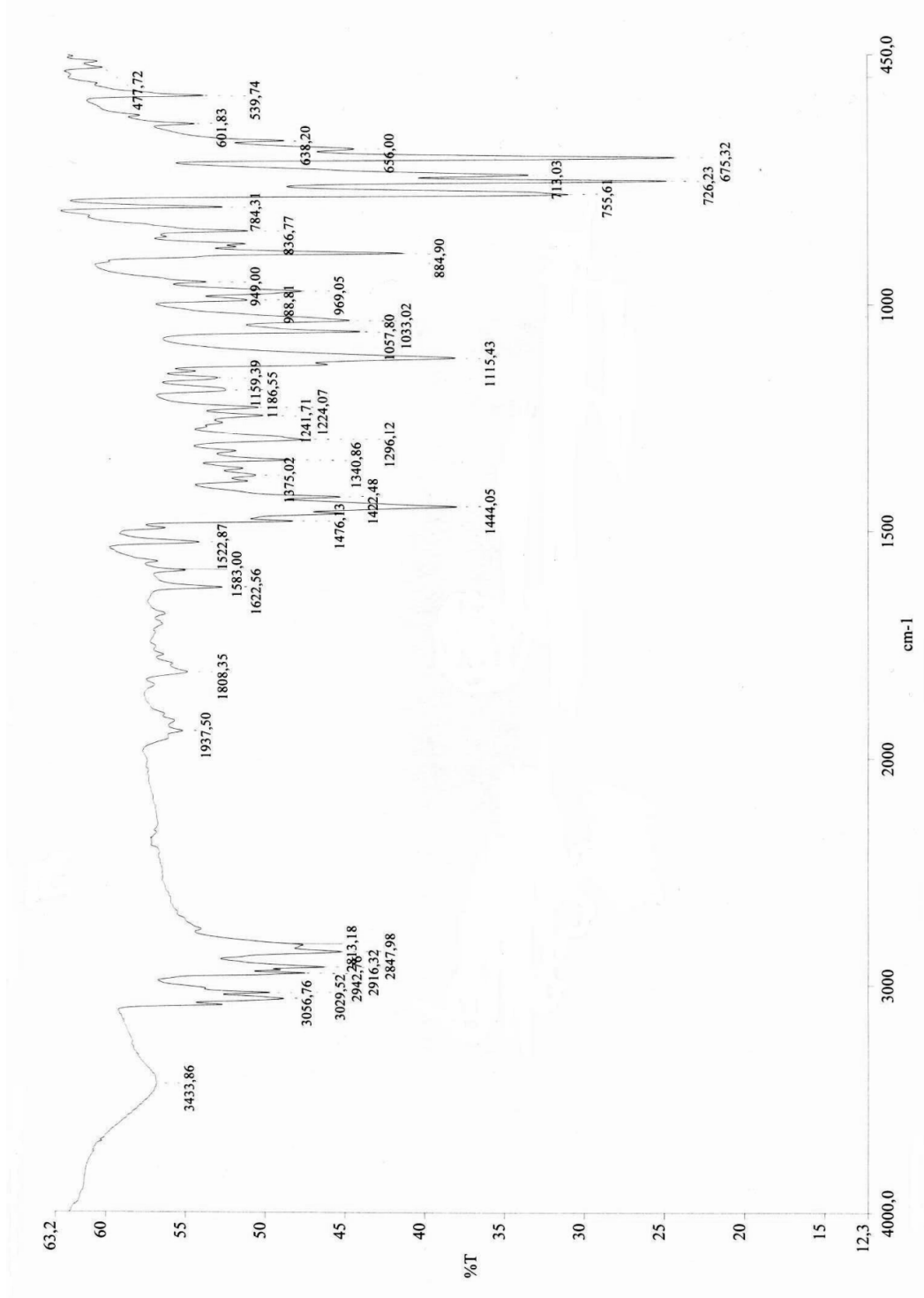
15. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrole Organische Komplexligenanden und Ihre Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
16. Yamaguchi, K. ve Kubiniwa, H., Studies on Synthetic Ionophores, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 315-321.
17. Luboch, E., Cygan, A. ve Biernat, F. J., Tetrahedron, 40 (1991) 4101-4112.
18. Kikukawa, K., He, G., Abe, A., Goto, T., Arata, R. ve Ikeda, T.L., Chem. Soc. Perkin Trans. II (1987) 135-141.
19. Vögtle, F. ve Weber, E., Host-Guest Complex Chemistry, Springer-Verlag, NewYork, 1985.
20. Ouchi, M. ve Hakushi, T., Coordination Chemistry Reviews, 148 (1996) 171-181.
21. Constable, E. C., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Oxford University Press, 1999.
22. Semlyen, J.A., Large Ring Molecules, John Wiley and Sons, Chichester, 1996.
23. Carrie W. Rogers ve Michael O. Wolf, Luminescent Molecular Sensors Based on AnalyteCoordination to Transition Metal Complexes, Coordination Chemistry Rewiews, (2002) 233-24, 341-350.
24. Eric V. Anslyn, Supramolecular Analytical Chemistry, J. Org. Chem. (2007) 72(3) 687-699.
25. Jimena C. Saucedo, Rebecca M. Duke ve Mark Nitz, Designing Fluorescent Sensors of Heparin, Chem. Bio. Chem., (2007), 8, 391 – 394.
26. Gawley, R. E., Pinet, S. ve Cardona, C.M., Chemosensors for the Marine Toxin Saxitoxin, J. Am. Chem. Soc. 2002.
27. Gawley, R. E., Mao, H., Haque, M. M., Thome, J. B. ve Pharr, J. S., visible flourescence chemosensor for saxitoxin, J. Org. Chem. 72 (2007) 2187-2191.
28. Valeur, B. ve Leray, I., Design principle of fluorescent molecular sensors for cation recognition, Coordination Chemistry Reviews, 205 (2000) 3-40.
29. De Silva, A. P. ve De Silva S. A., Fluorescent signalling crown ethers; 'switching on' of fluorescence by alkali metal ion recognition and binding in situ, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1986) 1709.
30. Akkaya, E. U., Huston, M. E. ve Czarnik, A. W., Chelation-enhanced fluorescence of anthrylazamacrocycle conjugate probes in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 112, 9 (1990) 3590-3593.

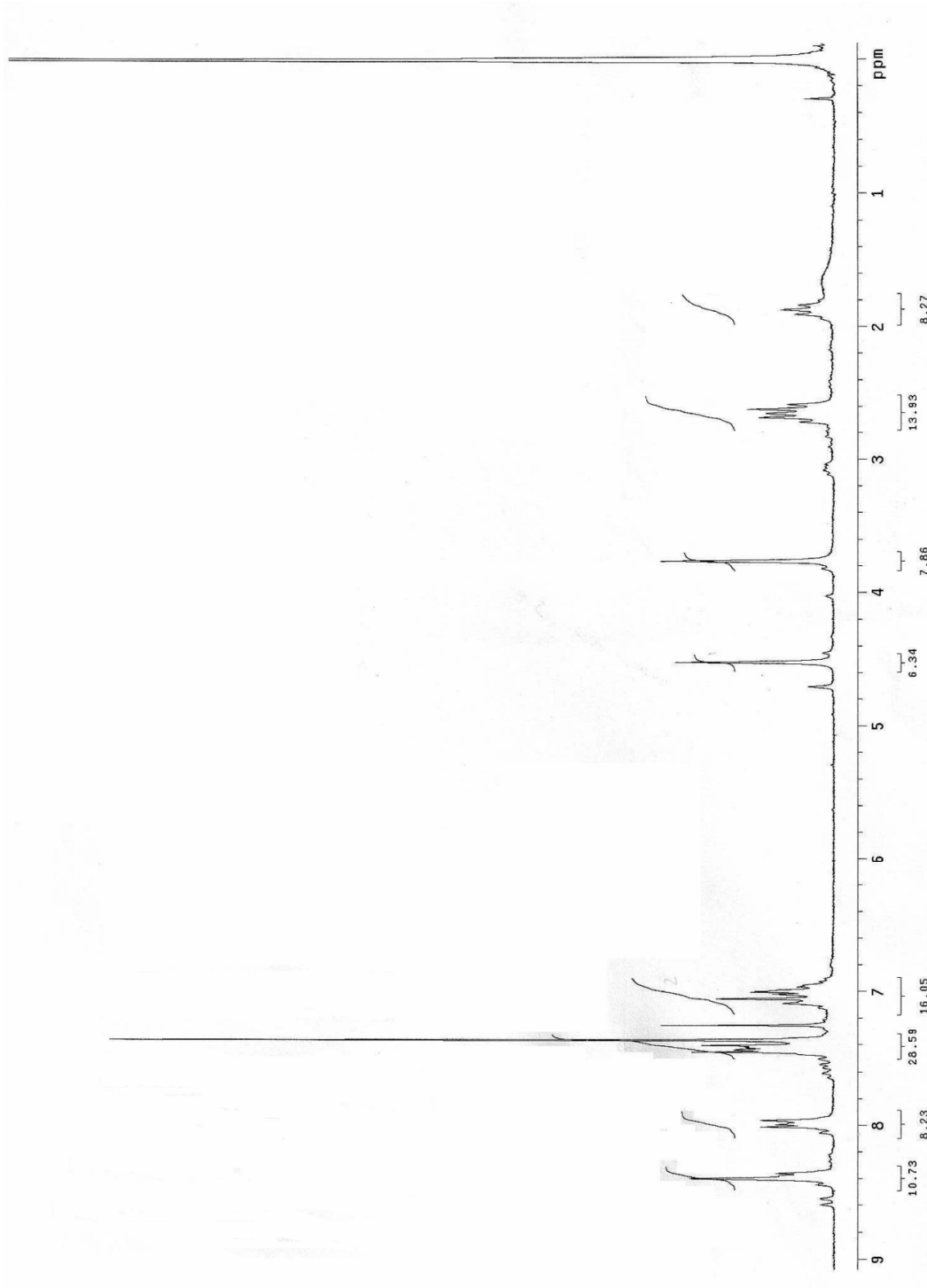
31. De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N. ve Gunnlaugsson, T., Fluorescent switches with high selectivity towards sodium ions: correlation of ion-induced conformation switching with fluorescence function, Chem. Commun., 16 (1996) 1967-1968.
32. Santis G. De, Fabbri L., Lichelli M., Mangano C., Sacchi D. ve Sardone N., Inorg. Chim. Acta 257 (1997) 69.
33. Boursan J., Valeur B., Ion-responsive fluorescent compounds. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine, J. Phys. Chem. 93 (1989) 3871-3876.
34. Czarnik, A. W., Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition; ACS Books: Washington, DC. 1993.
35. Czarnik, A. W., Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors. Acc. Chem. Res. (1994), 27, 302.
36. De Silva, A. P., Gunnlaugson, T. ve Lynch, P. L. M., Molecular Photoionic Switches with an Internal Reference Channel for Fluorescent pH Sensing Applications. New J. Chem. (1996), 20, 87.
37. De Silva, A. P., Gunnlaugsson, T. ve McCoy, C. P. Photoionic Supramolecules: Mobilizing the Charge and Light Brigades. J. Chem. Educ. (1997), 74, 53.
38. Ghosh, S., Petrin, M., Maki, A. H. ve Sousa, L. R., J. Chem. Phys. (1987), 87, 4315.
39. Martin, J. W. L., Organ, G. J., Wainwright, K. P., Weerasuria, K. D. V., Willis, A. C. ve Wild., S. B., Copper(I) complexes of 14- and 16-membered chelating macrocycles with trans-disposed pairs of imine -N and thioether-S donors: Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ and $[\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, Inorg. Chem., 26 (1987) 2963-2968.
40. Momoki, K., Sekino, J., Sato, H. ve Yamaguchi, N., Theory of curved molar ratio plots and a new linear plotting method, Analytical Chemistry, 41, 10 (1969) 1286-1299.
41. Budesinsky, B. W., Limits of the molar- ratio method, Talanta, 21 (1973) 323-326.
42. Jean, B. ve Bernard, V., Ion-responsive fluorescent Compound. 2. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine, J. Phys. Chem., 93 (1989) 3871-3876.
43. Sung K., Fu H. K. ve Hong S. H., A $\text{Fe}^{3+}/\text{Hg}^{2+}$ -selective anthracene-based fluorescent PET sensor with tridentate ionophore of amide/ β -amino alcohol, J. Fluoresc., 17 (2007) 383-389.
44. Kubo K., Ishige R. ve Sakurai T., Complexation and fluorescence behavior of diazacrown ether carrying two anthryl pendants, Talanta, 49 (1999) 339-344.

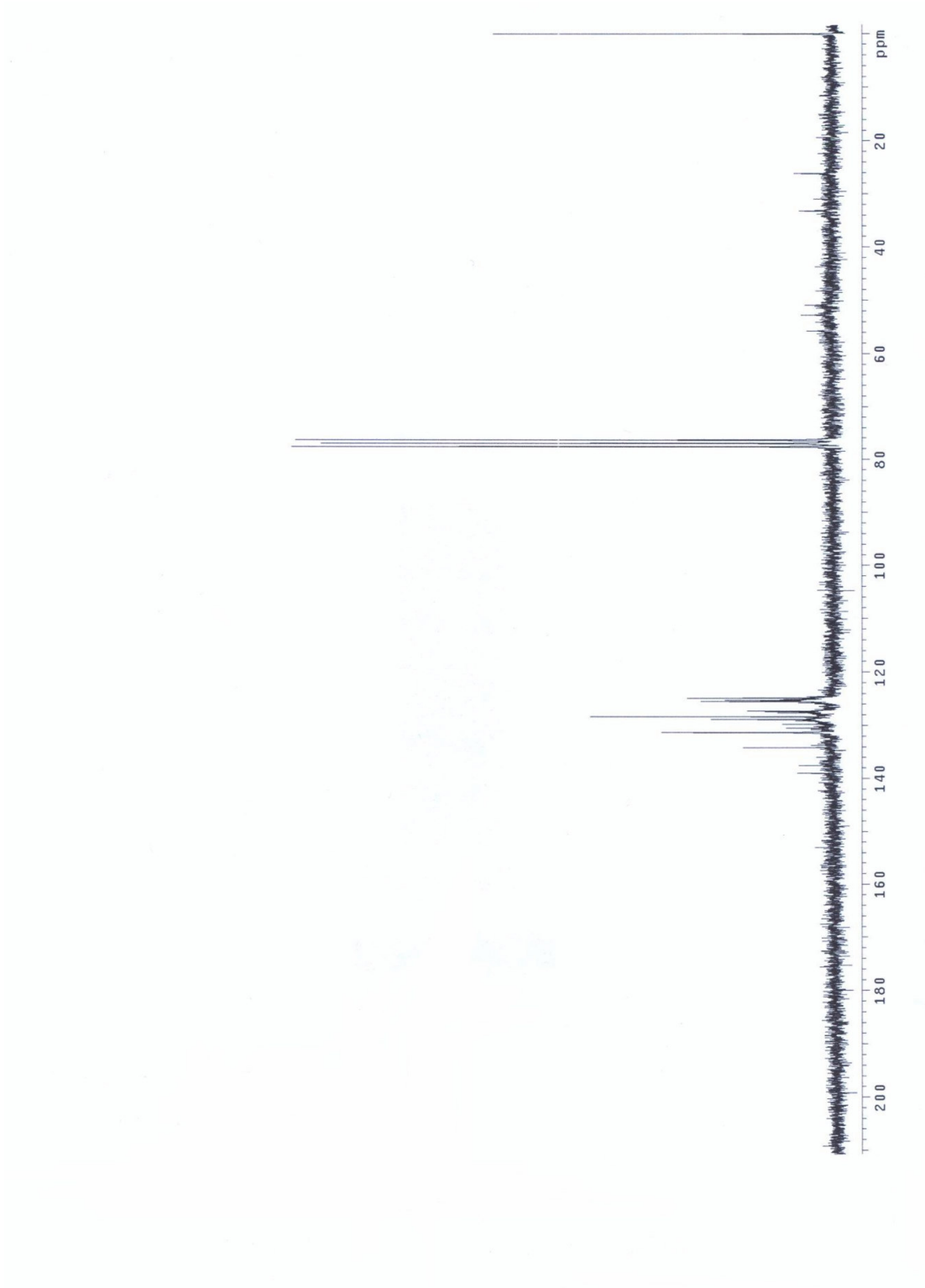
45. Seo H.S., Karim M.M., Lee S.H., Selective fluorimetric recognition of cesium ion by 15-crown-anthracene, J. Fluoresc., 18 (2008) 853-857.

7. Ekler

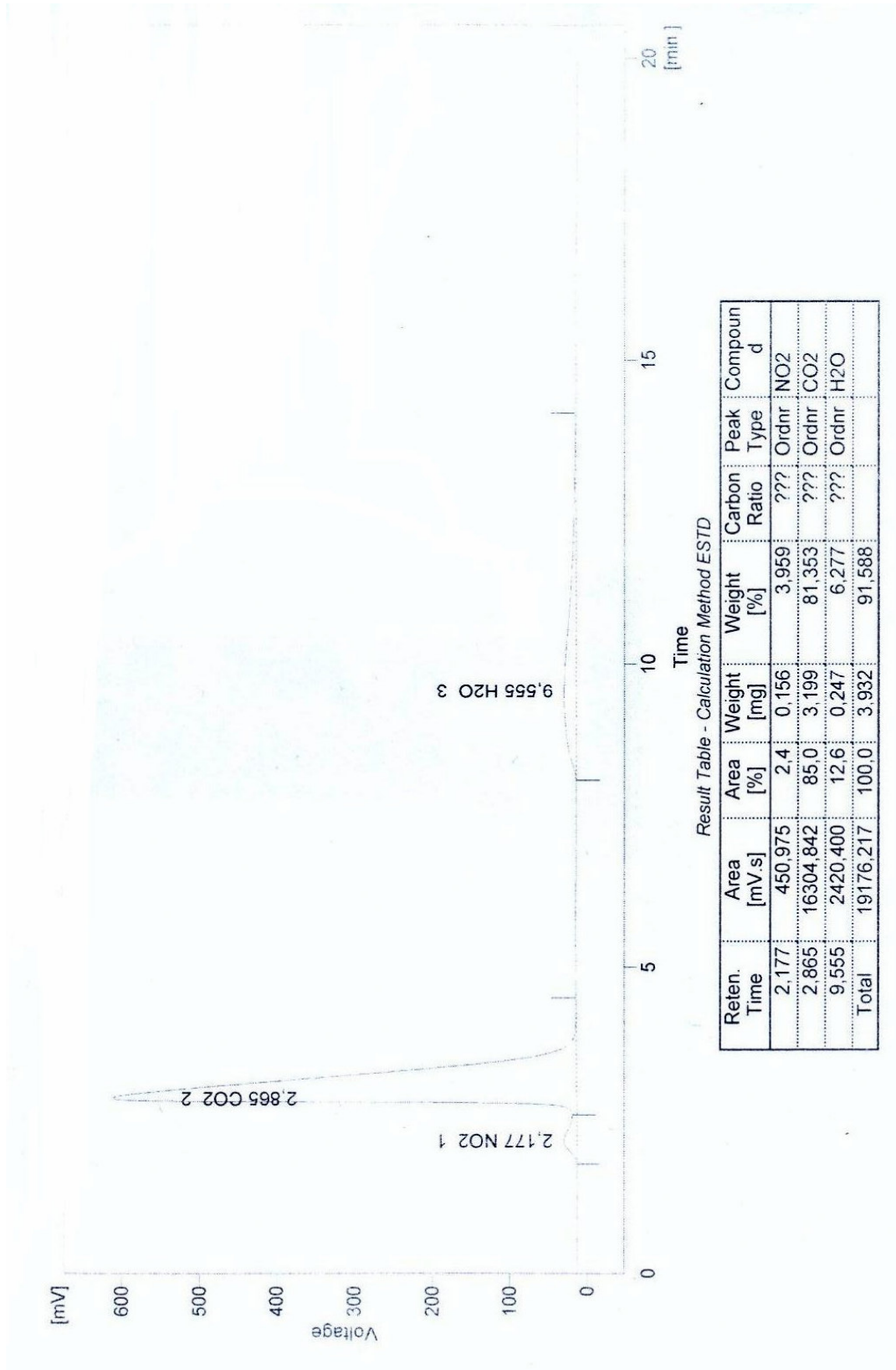
Ek 1. 5 Ligandının IR Spektrumu



Ek 2. 5 Ligandının ^1H NMR Spektrumu

Ek 3. 5 Ligandının ^{13}C NMR Spektrumu

Ek 4. 5 Ligandının Elementel Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1982'de Trabzon'da doğdu. İlköğretimini 24 Şubat İlkokulunda tamamladı. Ortaöğremini Cumhuriyet Ortaokulu ve Trabzon Lisesin'de tamamladı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt oldu. Bir yıl İngilizce hazırlık okuduktan sonra 2005-2006 eğitim öğretim yılında eğitimini bitirdi. 2006 güz yarı yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına (tezli) kayıt yaptırdı. Hala Yüksek Lisans Programın da eğitimine devam eden Semanur PARLAYAN iyi derecede İngilizce bilmektedir.