

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



MİKRODALGA YÖNTEMİYLE TETRA-AZA-TAÇ
ETER VE KRİPTAND TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

HİCRET BAYCAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Baki ÇİÇEK** **(Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Ümit ÇAKIR
 Prof. Dr. Gani KOZA

BALIKESİR, HAZİRAN- 2025

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hicret BAYCAR tarafından hazırlanan “**MİKRODALGA YÖNTEMİYLE TETRA-AZA-TAÇ ETER VE KRİPTAND TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 3 Haziran 2025 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Baki ÇİÇEK
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Ümit ÇAKIR
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Gani KOZA
Bursa Uludağ Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Dilek TÜRKER

.....

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Mikrodalga Yöntemiyle Tetra-Aza-Taç Eter ve Kriptand Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Hicret BAYCAR

ÖZET

**"MİKRODALGA YÖNTEMİYLE TETRA-AZA-TAÇ ETER VE KRİPTAND
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU"
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HİCRET BAYCAR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)
BALIKESİR, HAZİRAN - 2025**

Taç eterler, hidrofobik dış ve hidrofilik iç kavite yapıları sayesinde katyonlara olan ilgileri nedeniyle metal kompleksleşmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel grupların ve donör atomların sayısı ile türüne bağlı olarak farklı iyonlara seçici bağlanabilen bu bileşikler, içerdikleri heteroatomlar sayesinde sıvı ortamlardan metal iyonlarının uzaklaştırılması gibi uygulamalarda kullanılabilir. Bu tez çalışmasında, yeşil kimya ilkelerine bağlı olarak mikrodalga yöntemiyle benzoguanamin (2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin) ve poli(etilen) glikol dihalojenürlerin S_N2 mekanizmasına göre taç eter türevleri sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler; FTIR, 1H -NMR ^{13}C -NMR ve MS teknikleri kullanılarak detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Sentezlenen sekiz farklı ligand, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları ile kompleksleşme afinitesi açısından değerlendirilmiş ve özellikle Fe^{2+} ile oluşturulan komplekslerin floresans şiddetinde belirgin artış sağladığı, Fe^{3+} ile ise floresansın sönümlendiği gözlemlenmiştir. Bu farklılıklar moleküler düzeyde açıklanarak literatürle karşılaştırılmıştır.

Bu tez, aza-taç eter ve kriptant türevlerinin sentezi ile metal-ligand etkileşimlerini anlamaya yönelik önemli bir katkı sunmakta ve floresans sensörlerinin geliştirilmesine ışık tutmaktadır.

ANAHTAR KELİMELELER: Aza taç eter, floresans, kriptant, yeşil kimya

Bilim Kod / Kodları : 20114, 20117, 20127

Sayfa Sayısı : 64

ABSTRACT

MICROWAVE-ASSITED SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TETRA- AZA-CROWN ETHER AND CRYPTAND DERIVATIVE

MSC THESIS

HİCRET BAYCAR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMİSTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, JUNE - 2025

Crown ethers are widely utilized for metal complexation due to their affinity for cations, stemming from their hydrophobic outer and hydrophilic inner cavity structures. These compounds, which exhibit selective binding to different ions depending on the type and number of donor atoms and functional groups, are also potentially applicable for the removal of metal ions from liquid media due to their heteroatom content. In this thesis, crown ether derivatives of benzoguanamine (2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine) and polyethylene glycol dihalides were synthesized via the S_N2 mechanism using the microwave-assisted method in adherence to green chemistry principles. The synthesized compounds were thoroughly characterized using FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS techniques. Eight different synthesized ligands were evaluated for their complexation affinity with Fe²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cr³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Al³⁺, Mn²⁺, and Sn²⁺ cations. Notably, the complexes formed with Fe²⁺ exhibited a significant increase in fluorescence intensity, while Fe³⁺ caused fluorescence quenching. These variations were explained at the molecular level and compared with findings from the literature.

This thesis provides a significant contribution to the synthesis of aza-crown ethers and cryptand derivatives, deepening the understanding of metal-ligand interactions and paving the way for advancements in the development of fluorescence sensors.

KEYWORDS: Aza Crown Ether, fluorescence, cryptand, green chemistry

Science Code / Codes : 20114, 20117, 20127

Page Number : 64

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR	viii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Taç Eterlerin Tarihçesi.....	1
1.2 Taç Eter Bileşiklerinin Türleri	2
1.2.1 Okso taç eterler.....	2
1.2.2 Aza taç eterler.....	3
1.2.3 Aza-Okso taç eterler.....	3
1.2.4 Tiyo taç eterler	3
1.2.5 Tiyo-Okso taç eterler.....	5
1.2.6 Benzo taç eterler.....	5
1.3 Taç Eter Bileşiklerinin Adlandırılması	6
1.4 Bazı Aza Taç-Eter Bileşiklerinin Sentezi	7
1.5 Kriptantlar	10
1.6 Mikrodalga Sentez Yöntemi	11
1.6.1 Mikrodalga nedir?	11
1.6.2. Yeşil kimya ilkeleri	14
1.7 Kimyasal Sensörler	16
1.7.1 Floresans teorisi.....	18
2. MATERYAL VE METOD	21
2.1 Materyal	21
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
2.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar	22
2.2 Metod	23
2.2.1 HB1 molekülü sentezi	23
2.2.2 HB2 molekülü sentezi	24
2.2.3 HB3 molekülü sentezi	25
2.2.4 HB4 molekülü sentezi	26
2.2.5 HB5 molekülü sentezi	27
2.2.6 HB6 molekülü sentezi	28
2.2.7 HB7 molekülü sentezi	29
2.2.8 HB8 molekülü sentezi	30
2.2.9 Sentezlenen ligandların floresans çalışmaları	31
2.2.10 HB6 molekülü ile Fe ³⁺ 'nin floresans tayini	32
3. BULGULAR	34
3.1 Sentezlenen Ligantların ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, FTIR, ve LC-MS/MS Spektrumları .	34
3.1.1 Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları.....	34
3.1.2 Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrumları.....	38
3.1.3 Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrumları.....	42
3.1.4 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları	46
3.1.5 Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumları	50
4. SONUÇ	55

İÇİNDEKİLER (devam)

5. KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bazı taç eter bileşikleri	1
Şekil 1.2: Bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter molekülü sentezi.....	2
Şekil 1.3: Bazı okso taç eterler.....	2
Şekil 1.4: Aza taç eter.....	3
Şekil 1.5: Bazı aza-okso taç eter.....	3
Şekil 1.6: Bazı tiyo taç eterler.....	4
Şekil 1.7: Tiycrown eter, Buter ve Kellogg'un sentez çalışmaları	4
Şekil 1.8: Bazı tiyo-okso taç eterler.....	5
Şekil 1.9: Benzo-okso tiyo taç eter	5
Şekil 1.10: Bazı benzo taç eterler	6
Şekil 1.11: Bazı taç eter bileşiklerinin adlandırılması.....	6
Şekil 1.12: Aza-taç eter sentezinin Crab-Like Siklozasyonu	8
Şekil 1.13: Aza taç eter sentez yöntemi	8
Şekil 1.14: Aza taç eter sentez yöntemi	9
Şekil 1.15: Aza taç eter sentez yöntemi	9
Şekil 1.16: Triazin türevi taç eter sentezi	9
Şekil 1.17: Bazı kriptantlar	10
Şekil 1.18: Kriptant adlandırması	11
Şekil 1.19: Elektromanyetik spektrum	12
Şekil 1.20: Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtmanın temel işleyiş mekanizması	13
Şekil 1.21: Fotoindüklenmiş Elektron Transferi bazlı floresan prob mekanizması	17
Şekil 1.22: Jablonski Diyagramı	18
Şekil 1.23: Elektron geçişleri	19
Şekil 1.24: Floresans turn-off örneği	20
Şekil 2.1: HB1 molekülü sentezi	23
Şekil 2.2: HB2 molekülü sentezi	23
Şekil 2.3: HB3 molekülü sentezi	24
Şekil 2.4: HB4 molekülü sentezi	25
Şekil 2.5: HB5 molekülü sentezi	26
Şekil 2.6: HB6 molekülü sentezi	27
Şekil 2.7: HB7 molekülü sentezi	28
Şekil 2.8: HB8 molekülü sentezi	28
Şekil 2.9: a) HB1, HB2 HB3, HB4, HB5, HB6, HB7, HB8 moleküllerinin floresans (405nm, $\lambda_{ex} = 200 \text{ nm}$) (slit aralığı ex:2,5, em:2,5) spektrumu b) Kolon gösterimi.....	30
Şekil 2.10: HB6, molekülünün floresans (405 nm, $\lambda_{ex} = 200 \text{ nm}$) (slit aralığı ex:2,5, em:2,5) spektrumu.....	31
Şekil 2.11: HB6, molekülünün floresans spektrumu kolon grafiği gösterimi.....	31
Şekil 2.12: HB6 molekülüne Fe^{3+} (0-30 μM) ilavesinde gözlenen elektronik emisyon spektrumundaki değişimler.	32
Şekil 3.1: a) HB1 ligandının FTIR spektrumu b) HB1 ligandının başlangıç molekülleri ile FTIR spektrumu	33
Şekil 3.2: HB2 ligandının FTIR spektrumu b) HB2 ligandının başlangıç molekülleri ile FTIR spektrumu	34
Şekil 3.3: HB3 ligandının FTIR spektrumu	34
Şekil 3.4: HB4 ligandının FTIR spektrumu	35

ŞEKİL LİSTESİ (devam)

Şekil 3.5: HB5 ligandının FTIR spektrumu	35
Şekil 3.6: HB6 ligandının FTIR spektrumu	35
Şekil 3.7: HB7 ligandının FTIR spektrumu	36
Şekil 3.8: HB8 ligandının FTIR spektrumu	36
Şekil 3.9: HB1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 3.10: HB2 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 3.11: HB2 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 3.12: HB4 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 3.13: HB5 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.14: HB6 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	39
Şekil 3.15: HB7 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.16: HB8 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.17: HB1 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 3.18: HB2 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 3.19: HB3 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 3.20: HB4 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 3.21: HB5 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	43
Şekil 3.22: HB6 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	43
Şekil 3.23: HB7 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 3.24: HB8 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 3.25: HB1 ligandının kütle spektrumu	45
Şekil 3.26: HB2 ligandının kütle spektrumu	45
Şekil 3.27: HB3 ligandının kütle spektrumu	46
Şekil 3.28: HB4 ligandının kütle spektrumu	46
Şekil 3.29: HB5 ligandının kütle spektrumu	47
Şekil 3.30: HB6 ligandının kütle spektrumu	47
Şekil 3.31: HB7 ligandının kütle spektrumu	48
Şekil 3.32: HB8 ligandının kütle spektrumu	48
Şekil 3.33: HB1 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	49
Şekil 3.34: HB2 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	49
Şekil 3.35: HB3 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	50
Şekil 3.36: HB4 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	50
Şekil 3.37: HB5 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	51
Şekil 3.38: HB7 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	51
Şekil 3.39: HB8 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	52
Şekil 3.40: HB1-HB8 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cr ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , ve Sn ²⁺ katyonları aynı ortamda ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu	52
Şekil 3.41: HB1-HB8 molekülleri ile Fe ²⁺ , Fe ³⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu.....	53

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasallar.....	21
---	----

KISALTMALAR

DMF	: Dimetilformamid
FT-IR	: Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LOD	: Algılama Limiti
MW	: Mikrodalga
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PET	: Foto-indüklenmiş Elektron Transferini

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez sürecim boyunca desteklerini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Baki ÇİÇEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Sadece tez sürecimde değil, her zaman yanımda olan; varlığıyla bu zorlu süreci çok daha kolay hale getiren, bana inanan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen canım yol arkadaşım Sultan KAPDAN YALÇINKAYA'ya yürekten teşekkür ediyorum.

Hayatımın her anında yanımda olan, beni her koşulda destekleyen ve sevgileriyle sarmalayan, maddi manevi her zorlukta elimi tutarak bana güç veren, canım aileme yürekten teşekkür ediyorum.

Balıkesir, 2025

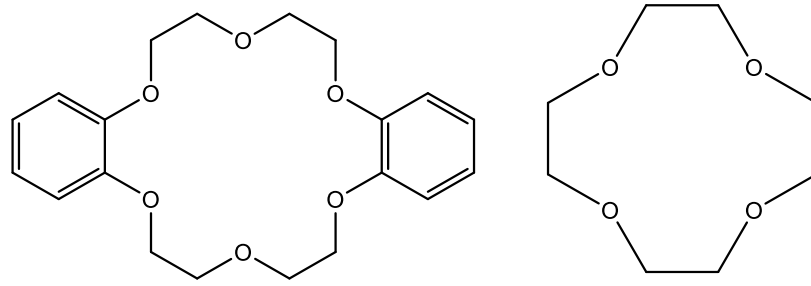
Hicret BAYCAR

1. GİRİŞ

1.1 Taç Eterlerin Tarihçesi

Makrosiklik polieterler, ilk olarak 1937'de Luthringhaus tarafından tanıtılmıştır [1]. Ancak, bu bileşiklerin önemi, 1967'de Pedersen'in dibenzo-18-taç-6 keşfiyle başlamıştır. Pedersen, bu bileşiğin alkali ve toprak alkali metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermiştir [2]. Pedersen'in dibenzo-18-taç-6'yı keşfetmesi, makrosiklik polieterlerin geniş bir çeşitliliğinin sentezlenmesine ve inorganik katyonlarla etkileşimlerinin belirlenmesine yol açmıştır. Bu buluş, dünya genelinde büyük ilgi görmüş ve birçok laboratuvarında araştırmalar başlatılmıştır. Bu buluşun ardından, Lehn ve çalışma arkadaşları kriptandlar adı verilen yeni makrobisiklik ligandlar tanıtmıştır [1].

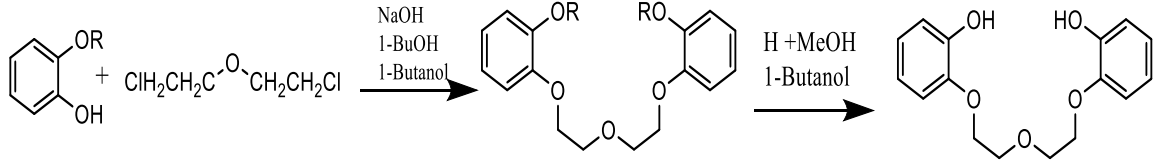
Bu makrosiklik polieterler şekil olarak bir taça benzediklerinde ve konuk katyon bağlayıcı özelliği gösterdiklerinden dolayı "taç" ismi verilmiştir.



Şekil 1.1: Bazı taç eter bileşikleri

1960 yılında Pederson, koordinasyon kimyası üzerine yaptığı araştırmalara geri döndüğünde, vanadil grubunun katalitik özellikleri üzerinde bi- ve çok dişli fenolik ligandların etkilerini incelemeye karar vermişti. Araştırma alanı olarak bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil]eter molekülünü seçmişti. Reaksiyon sonucunda saflaştırma işlemleri esnasında, hidroksilik çözücülerde çözünmeyen yaklaşık %0,4 verimle beyaz kristaller elde etti. Bu beyaz kristalleri araştırdığında sodyum tuzu varlığındaki suda çözünürlüklerinin arttığını gözlemledi. Bu da ona sodyum iyonları ile kompleksleşme meydana getirdiğini gösterdi. Çeşitli spektroskopik yöntemler kullanarak molekülün yapısını aydınlattı ve molekülün dibenzo-18-crown-6 olduğunu doğruladı [3]. Böylelikle, ilk taç eter bileşiğini Pedersen bir nevi şans eseri olarak bulunmuştur.

Taç eterler ve kriptandlar üzerine yaptıkları önemli araştırmalar nedeniyle, Charles Pedersen, Donald Cram ve Jean-Marie Lehn 1987 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır.



şekil 1.2: Bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter molekülü sentezi

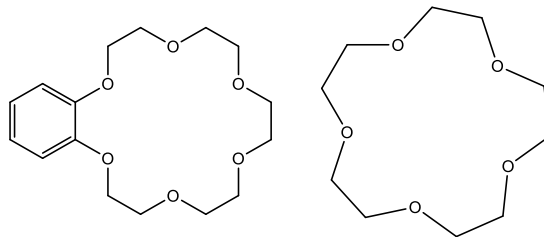
1.2 Taç Eter Bileşiklerinin Türleri

Taç eter bileşikleri, yapılarında bulunan oksijen, kükürt, azot atomları ve benzen halkaları nedeniyle çeşitli türlere ayrılır; bu türler okso taç eterler, tiya-okso taç eterler, azo taç eterler, okso-azo taç eterler, benzo taç eterler ve tiya-okso benzo taç eterler olarak sınıflandırılabilirler.

1.2.1 Okso taç eterler

Okso taç eterler, etilen glikol türevleri ve dihalojenür bileşikleri kullanılarak bazik şartlar altında yüksek verimle sentezlenebilmiştir [4].

Orta boyutlu oxo-crown eterlerler olarak Okahara ve arkadaşları 1, 2 ve 3 için sırasıyla %18, %36 ve %23 verimlerle tek adımı prosedürlerle çeşitli bileşikler sentezleyebilmişlerdir [5].

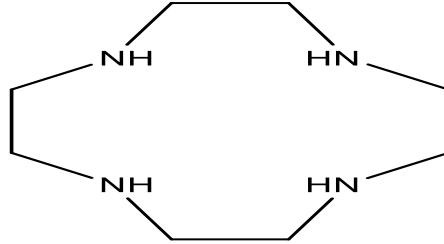


şekil 1.3: Bazı okso taç eterler

Okso taç eterler, özellikle alkali metal katyonlarla oluşturdukları koordinasyon yetenekleri nedeniyle, büyük ilgi çekmişlerdir. Metal iyonlarının çözeltiden ayrıştırılması ve bağlanması amacıyla sıkça tercih edilmiştir. [6, 7].

1.2.2 Aza ta eterler

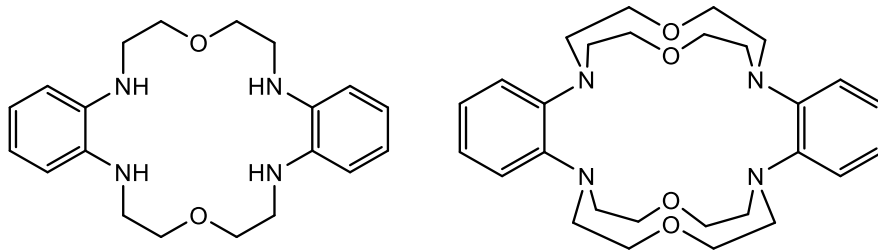
Aza-ta eterler, amonyum tuzları ve geçiş metali iyonları için tamamen oksijen içeren ta bileşiklerine göre daha güçlü kompleksleşme yeteneğine sahiptir [8]. Bu aza-ta eterler, nükleofilik ikame ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, alkali ve toprak alkali metal katyonlarına duyarlı kromojenik reaktiflerin tasarımımda ve metal katyonlarının kromatografik ayrılmasında çeşitli ilginç uygulamalara sahiptir [9].



Şekil 1.4: Aza taç eter

1.2.3 Aza-Okso ta eterler

Aza-Okso ta eterler, yapısında oksijenin yanı sıra bir veya daha fazla azot atomu içeren heteromakrosiklik bileşiklerdir [10].



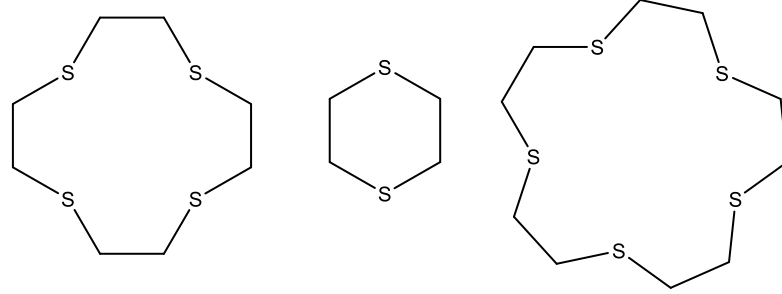
Şekil 1.5: Bazı aza-okso ta eterler

Yapısında iki azot atomu bulunduran ta eterler, kriptandların ve N-substitue ligandların sentezinde kilit ara maddeler olduklarından büyük öneme sahiptir. Ayrıca, okso aza-ta eterler belirli biyolojik sistemlere benzer kompleksleşme özellikleri gösterir. Azotta hiçbir substituent içermeyen veya azotta fonksiyonel gruplar içeren okso-diaza-ta eterler, makrotrisiklik ligandların sentezinde de kullanışlıdır [9].

1.2.4 Tiyo ta eterler

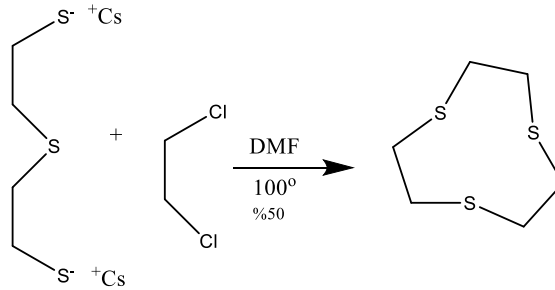
Tiyo ta eterler, tiyo (kükürt) atomlarının oksijen atomları yerine geçmesiyle elde edilen bileşiklerdir. Tiyo ta eterler, oksijen içeren ta eterler gibi katyonları bağlama kapasitesine

sahiptir [11]. Ancak, kükürt atomları, oksijen atomlarına kıyasla daha büyük bir atom yarıçapına ve farklı bir elektronegatifliğe sahip olduğundan, katyonlarla etkileşimleri farklılık gösterir [12].



Şekil 1.6: Bazı tiyo taç eterler

Buter ve Kellogg tiyotaç eterlerin sentezi için, yeni bir yöntem geliştirmiştir (Şekil 1.7) [13]. Bu yöntem, yüksek seyreltik koşullarda (high dilution), DMF içinde ditiyol ve dihalojenürün Cs_2CO_3 varlığında halkalaşmasını sağlamaktadır. Cs^+ iyonlarının tiyolat ile oluşturduğu zayıf iyon çiftleri, sülfür atomunu daha nükleofilik ve reaktif hale getirir. Bu teknikle %50 verimle 9S3 ürünü sentezlenmiştir [14].

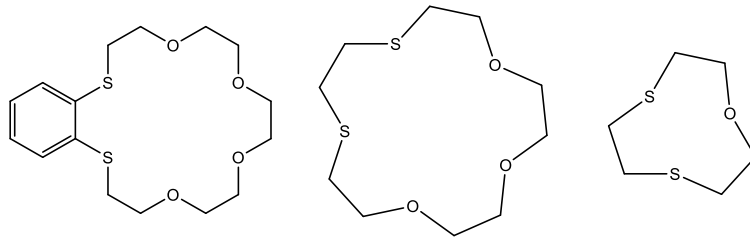


Şekil 1.7: Tiyocrown eter, Buter ve Kellogg'un sentez çalışmaları

Ergün, diasit klorür ile etilenglikol ditiol türevlerini piridin eşliğinde ve kloroform çözücüsünde, azot atmosferi altında gerçekleştirilen esterleşme ve halka kapama reaksiyonlarıyla makrohalkalı tiyotaç eterlerini elde etmişlerdir. Bu süreçte, makrohalkalı tiyotaç eterlerin halka kapama reaksiyonlarının genellikle uzun sürede gerçekleştiği gözlenirken, asit klorürlerle gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarının ise daha hızlı ilerlediği belirtilmiştir. Bu durum, esterleşme yönteminin etkinliği ve hız açısından avantaj sağladığını göstermektedir [15].

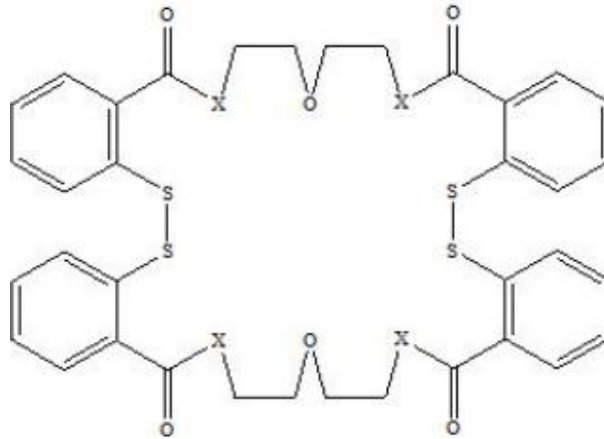
1.2.5 Tiyo-Okso ta eterler

Kükürt ve oksijen içeren ta eterlerin sentezi için, bazik ve seyreltik koşullarda dihaljenrler ile dimerkaptanların kullanımı oldukça tercih edilen bir yöntemdir. 1971'de Pedersen, çeşitli tiyo-okso ta eterleri inert atmosferde ve geri soğutucu altında sentezlemiŐtir [16].



Şekil 1.8: Bazı tiyo-okso ta eterler

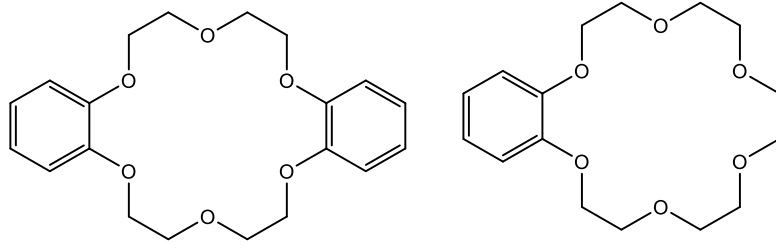
iek ve ekibi, makrosiklik benzo-tiyo ve benzo-okso ta eterlerini, esterleşme-katılma yöntemlerini kullanarak sentezlemişlerdir. Bu bileşikler, azot atmosferinde kloroform içerisinde, piridin bazı eşliğinde 2,2'-ditiyodibenzoil klorür ile çeşitli glikoller ve ditiyoller kullanılarak hazırlanmıŐtır. Sentez, mikrodalga (MW) kullanılarak ve geleneksel geri soğutma yöntemleri altında gerçekleştirilmiştir [17, 18].



Şekil 1.9: Benzo-okso tiyo taç eter

1.2.6 Benzo ta eterler

1960'lı yıllarda C. J. Pedersen, benzo ta eterlerini yüksek verimle sentezlemeyi, bazı alkali tuzların varlığında gerçekleŐtirmiŐtir [2].



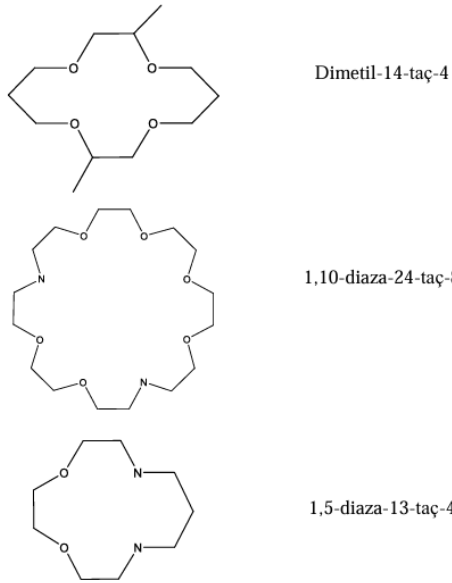
Şekil 1.10: Bazı benzo taç eterler

1.3 Taç Eter Bileşiklerinin Adlandırılması

Pedersen, molekülün model yapısının ve katyonlarla bağlandığında aldığı şeklin bir taç formuna benzediğini fark ettiğinden, sentezlediği bu ilk moleküle "taç eter" adını vermiştir. Taç eter kompleks bileşiklerinin adlandırması yapılırken, IUPAC adlandırma sistemin karmaşıklığı nedeniyle günümüzde de Pedersen'in önerdiği adlandırma sistemi tercih edilmektedir.

Taç eterler adlandırılması yapılırken aşağıdaki sıra dikkate alınır.

- Taç eter halkasına bağlı gruplar var ise bunlar belirlenir
- Taç eter yapısına bağlı hidrokarbon halkalarının sayısı ve türü belirtilir.
- Taç eter halkasına bağlı bulunan toplam atom sayısı belirtilir
- 'Taç' ön eki getirilir
- Taç eter halkasında bulunan heterotom (O, N, S vb.) sayısı belirtilir



Şekil 1.11: Bazı taç eter bileşiklerinin adlandırılması

1.4 Bazı Aza Taç-Eter Bileşiklerinin Sentezi

Aza-taç eterler, okso taç eterlere kıyasla amonyum tuzları ve geçiş metali iyonlarıyla daha güçlü kompleksleşme özelliği sergiler. Diaza-taç eterler, kriptandların ve N-substitüe bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak önemli bir role sahiptir. Aza-taç eter bileşiklerinin sentezi oldukça geniş bir çeşitliliğe sahiptir ve bu bileşiklerden bazıları ticari olarak da satışa sunulmaktadır.

Benzo-aza taç eterlerin sentezi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri, karboksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler ile 1-aza-18-crown-6 bileşiğinin Steglich amid sentezi yöntemiyle modifikasyonu, benzo-aza taç eter türevlerinin elde edilmesinde başarılı bir yaklaşım olarak kullanılmıştır [19].

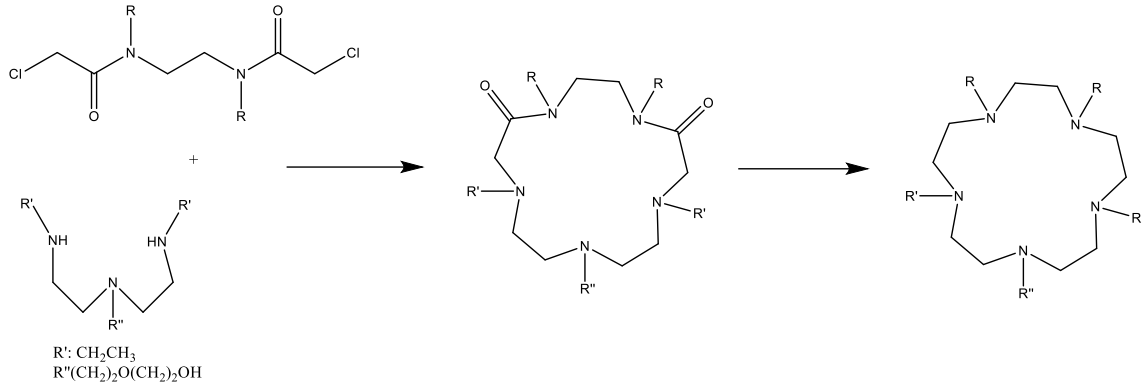
Albayrak, 3-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol ile çeşitli glikol diklorür türevleri ile sezyum karbonat bazının varlığında, inert azot atmosferi altında, S_N2 mekanizmasıyla tiyatriazol içeren taç eterlerin sentezini gerçekleştirmişti halka kapama reaksiyonu kullanılarak elde edilmiştir.

Taç eter yapısında olan benzotiya-aza bileşiklerinin sentezinde, başlangıç maddesi olarak 2-aminotiyofenol fenol türevleri kullanılmıştır. Reaksiyonlarda halka kapanmasını sağlayacak şekilde, tetraetilen glikol diklorür, trietilen glikol ve dietilen glikol 1,2-dikloroetan gibi dihalojenli bileşiklerden faydalanılmıştır. Sezyum karbonat, reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılmış; reaksiyon, azot atmosferi altında yürütülmüştür. Bu koşullar altında S_N2 mekanizmasına uygun bir biçimde halka kapanma tepkimeleri başarıyla gerçekleştirilmiş ve hedeflenen bileşikler verimli şekilde elde edilmiştir [20].

Benzo-15-crown-5 türevlerinin Schiff bazları ile türevlendirilmesi de literatürde yer alan bir diğer sentez yöntemidir. Bu yöntemde, salisaldehit ve naftaldehit türevleri ile benzo-15-crown-5 arasında gerçekleştirilen Schiff baz kondensasyonu sonucunda, N_2O içeren asimetric Schiff bazları elde edilmiştir [21].

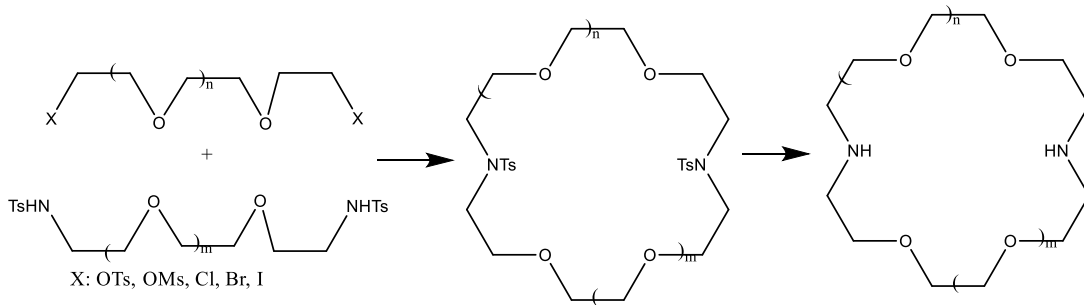
Crab-Like Siklizasyonu, bis-a-kloramid ile bir diamin kullanılarak yapılan aza-taç eterlerin sentez yöntemlerinden biridir ve siklik bisamidlerin elde edilmesinde de tercih edilmektedir [22]. Amidlerin boran/tetrahidrofuran kullanılarak indirgenmesiyle, substitüe edilmiş aza-taç

eter türevleri elde edilir. Bu yöntem, kısa reaksiyon süresi ve yüksek verimlilik gibi avantajlar sunmaktadır.



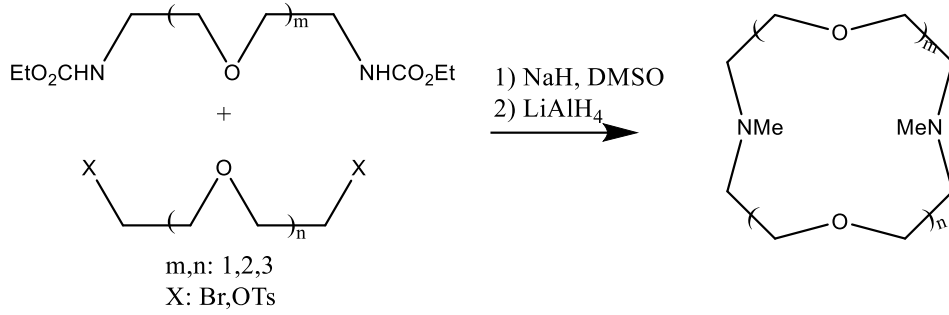
Şekil 1.12: Aza-taç eter sentezinin Crab-Like Siklozasyonu

Amino azot atomlarını serbest bırakmak ve unsubstitue aza-crown'ları hazırlamak için N-tosil gruplarının lityum alüminyum hidrür ile indirgenmesi tercih edilen bir yöntemdir.



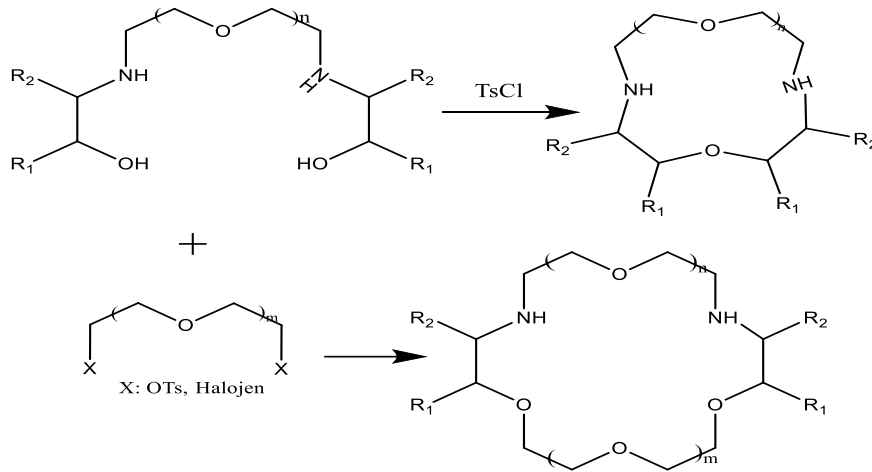
Şekil 1.13: Aza taç eter sentez yöntemi

Sutherland ve çalışma arkadaşları, oligo(etilenoksi) bis(karbamat) ile bir ditosilat veya dihalojenür reaksiyonunda diamin üzerinde etil karboksilat koruyucu gruplar kullanarak N,N'-bis(etoksikarbonil) substitue edilmiş diaza-18-crown-6'yı sentezlemişlerdir. Daha sonra etoksi karbonil grupları indirgenerek bis-metil substitue edilmiş crown'lar elde edilmiştir [23].



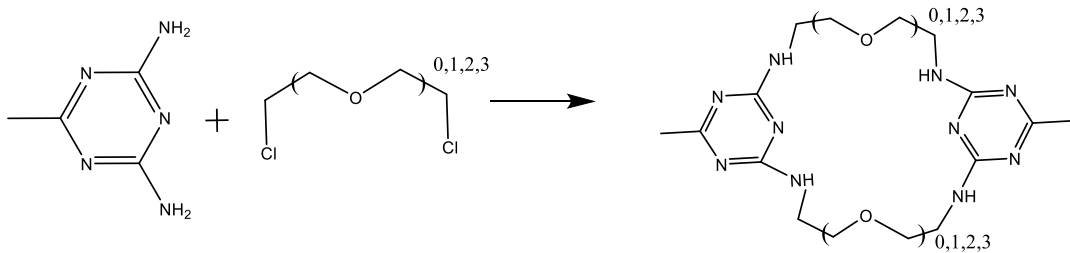
Şekil 1.14: Aza taç eter sentez yöntemi

Okahara ve çalışma arkadaşları, makro halkadaki karbon atomlarında substituentler içeren birçok diaza-crown bileşiği hazırlamışlardır. Bu amaçla, hem substitue diazaoligoetilen glikol ile tosil klorürün Okahara halka kapanma reaksiyonunu hem de glikolün bir ditosilat ile reaksiyonunu kullanmışlardır [24].



Şekil 1.15: Aza taç eter sentez yöntemi

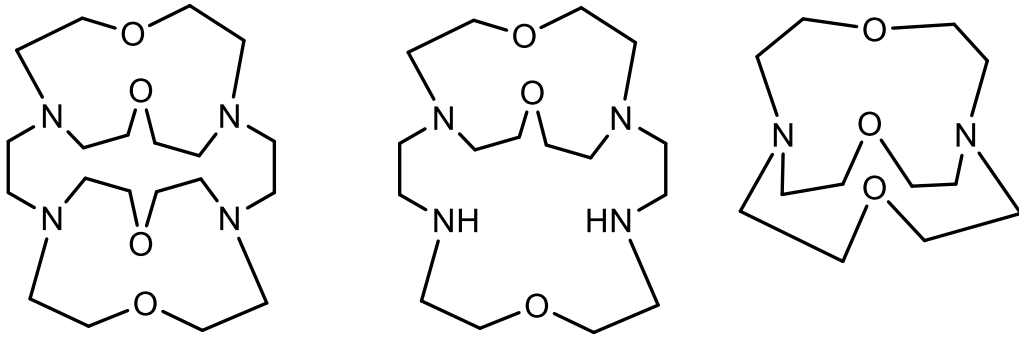
Yardan yapmış olduğu çalışmada, S_N2 reaksiyonu ile asetoguanamin taç eter türevlerini poli(etilen) glikol dihalojenürleri kullanarak sentezlenmiştir. Reaksiyonlarda bazik bir katalizör (Cs_2CO_3) ve mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılmıştır [25, 26].



Şekil 1.16: Triazin türevi taç eter sentezi

1.5 Kriptantlar

Pedersen tarafından ta eterleri üzerinde yürütülen araştırma sırasında, Fransız araştırmacı Jean Marie Lehn, ekibiyle birlikte, nötr taşıyıcılar tarafından sergilenen işlevselliğe benzer Şekilde katyonları kapsüllemek için tasarlanmış kompleks oluşturucu ajanların senteziyle uğraştı. Bu araştırmalar boyunca Lehn,  köprü elemanı ile birbirine bağlanan iki köprü başı atomunu (azot, fosfor, karbon vb.) kapsayan iki halka ile karakterize edilen ligandları başarıyla sentezledi. Lehn, “kriptos” terimini, bu ligandların ayırt edici geometrilerini belirtmek için “mağara veya gizli saklı” anlamına gelen Yunanca “cryptos” sözlüğünden tretti. Sonuç olarak, kriptant ve türevlerinin katyonla ilişkili kompleksleri de “kriptatlar” olarak tanımlanmıştır [27].



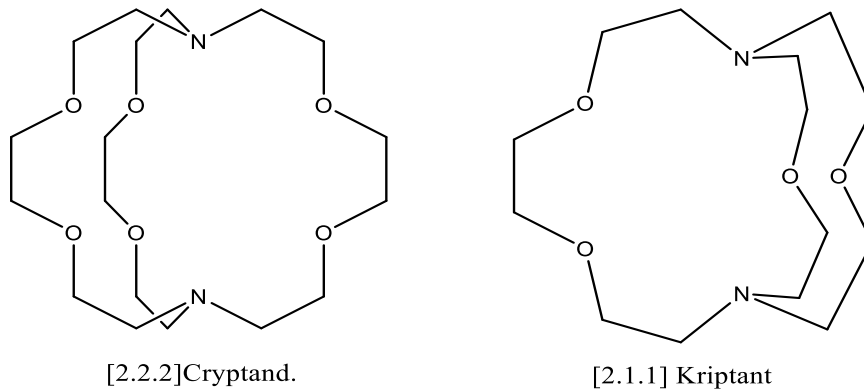
Şekil 1.17: Bazı kriptantlar

Ta eterleri ve kriptandlar genellikle bir dizi benzer özellik sergileyen kimyasal varlıklar olarak sınıflandırılır, bu da onları supramoleküler kimya alanında önemli ilgi çekici konular haline getirir. Bu ilgi çekici moleküllerin her iki kategorisi de temelde (CH₂CH₂O) yinelenen birimlerine dayanan yapısal bileşimleri ile karakterize edilebilir ve böylece moleküler çerçevelerinde bir ortaklık oluşturur.

Kriptandlar, tıpkı ta eterler gibi, alkali metal iyonlarıyla oldukça sağlam ve kararlı kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir. Bununla birlikte, ikisi arasındaki kritik bir ayrım yapısal geometrisinde yatmaktadır; burada ta eterleri belirli etkileşimleri kolaylaştıran iki boyutlu bir düzlemsel boşluğa sahipken, kriptandlar uzamsal konfigürasyon yeteneklerini geliştiren daha karmaşık bir üç boyutlu küresel boşluğa sahiptir. Kriptandlardaki bu üç boyutlu yapısı, onları çeşitli kimyasal uygulamalarda oldukça etkili kılan temel özellikler olan olağanüstü iyon seçiciliğine ve genel stabilitelerine önemli ölçüde katkıda bulunur. Buna karşılık, ta eterleri, koordinasyon kimyasındaki ve diğer ilgili alanlardaki işlevleri

için çok önemli olan bir özellik olan katyon bağlanması söz konusu olduğunda tipik olarak dikkate değer bir stabilite sergiler. Bu nedenle, bu iki molekül sınıfının karşılaştırmalı analizi, yalnızca yapısal benzerliklerini değil, aynı zamanda farklı geometrik konfigürasyonlarının kimyasal davranışları üzerindeki derin etkilerini de ortaya koymaktadır [16].

IUPAC tarafından oluşturulan geleneksel adlandırma sistemi, tipik olarak benzersiz yapılara ve özelliklere sahip bir moleküler bileşik sınıfı olan kriptandların sistematik isimlendirilmesi için kullanılmamaktadır. Bileşikleri ilk kez sentezleyen Lehn tarafından geliştirilen özel bir yöntem kullanılmaktadır. Kriptandlar, katyonları seçici olarak bağlayabilen üç boyutlu bir düzenleme oluşturmak için birbirine bağlanan etilenoksi (-CH₂CH₂O-) birimlerinden oluşan zincirlerden oluşan karmaşık yapılardır. Kriptandlar isimlendirilirken, her bir zincirde bulunan oksijen donör atomlarının kesin sayısını belirtmek önemlidir ve bu spesifikasyon sistematik olarak en üst zincirden en alt zincire kadar düzenlenmiştir. Bu yöntem söz konusu kriptandın yapısal ve işlevsel özelliklerini yansıtmayı sağlar.



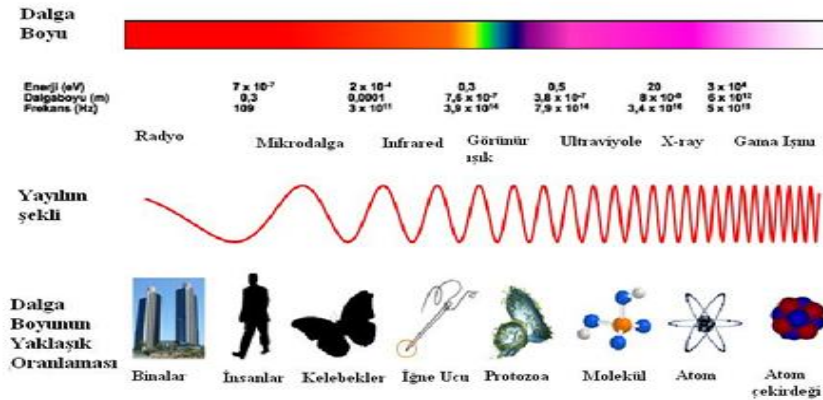
Şekil 1.18: Kriptant adlandırması

1.6 Mikrodalga Sentez Yöntemi

1.6.1 Mikrodalga nedir?

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda yer alan ve frekansı 300 milyon devir/saniye (300 MHz) ile 300 milyar devir/saniye (300 GHz) arasında değişen bir radyasyon türüdür. Bu frekans aralığı, dalga boyu açısından 1 metre ile 1 milimetre arasındaki değerlere karşılık gelir. İyonlaştırıcı olmayan bu elektromanyetik radyasyon, moleküler seviyede emilerek

moleküllerin titreşim enerjisinde değişikliklere neden olur ve bu durum genellikle ısıya dönüşümle sonuçlanır [28].



Şekil 1.19: Elektromanyetik spektrum [29]

Mikrodalga teknolojisi ilk kez 1946 yılında ısıtma yöntemi olarak keşfedilmiş ve 1947’de ticari mikrodalga fırınlar üretilmiştir. 1970’lerin sonundan itibaren kimyada, 1980’lerden sonra ise organik kimyada kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalgaın kimyasal sentezlerdeki ilk uygulaması 1986 yılında Gedye, Majetich ve Giuere tarafından gerçekleştirilmiş ve bu yöntemle reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmıştır. 1990’ların ortasından itibaren güvenlik sorunlarının çözülmesi, özel mikrodalga cihazlarının geliştirilmesi ve çözücüsüz reaksiyon tekniklerinin yaygınlaşmasıyla organik sentezlerde mikrodalga kullanımında önemli bir artış olmuştur. Hızlı ısıtma, yüksek verim, seçici ürün eldesi ve enerji kaynağı ile reaksiyon kabı arasında doğrudan temasın olmaması gibi avantajlar, mikrodalga teknolojisini organik kimyada etkili bir yöntem haline getirmiştir [30].

Mikrodalgaya karşı geçirgen maddeler, enerjiyi iletmeden geçiren ve bu nedenle ısınmayan iyi yalıtkanlardır. Teflon, inert özellikleri sayesinde mikrodalga sistemlerinde sıkça tercih edilen reaksiyon kaplarının yapımında kullanılır. Bunun yanı sıra polistiren, cam, seramik, kağıt ve plastik gibi malzemeler de mikrodalga ışınlarını geçirme özelliğine sahiptir [31].

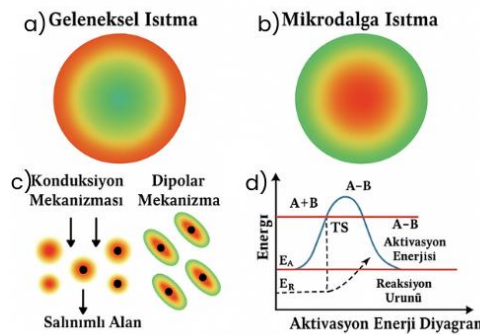
Mikrodalgayı yansıtan maddeler ise genellikle pirinç gibi metal ve alaşımlardır. Bu tür malzemeler, iyi birer iletken olduklarından mikrodalga enerjiyi yansıtır ancak kendileri ısınmaz [32].

Mikrodalgayı soğuran maddeler ise polar özellik taşıyan malzemelerdir. Örneğin, su gibi maddeler mikrodalga enerjisini absorbe ederek hızlı bir şekilde ısınır. Mikrodalga kimyası, yalnızca mikrodalga enerjisini soğurabilen maddelerle ilgilenir. Enerjinin ısıya dönüşüm süreci, maddenin polarlığıyla doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, organik sentezlerde mikrodalga ışınları genellikle polar moleküller içeren maddelerle uygulanır [33].

Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtma yöntemlerinden farklı bir mekanizma sunar. Geleneksel yöntemlerde enerji, reaksiyon kabının duvarlarından maddeye aktarılır ve ardından çözücüye ve reaktiflere iletilir. Bu süreç, maddelerin ısıl iletkenliklerine bağlı olarak yavaş gerçekleşir ve kabın sıcaklığı ile reaksiyon karışımı arasında sıcaklık farkları oluşur. Isıl dengeye ulaşmak saatler sürebilir ve kimyagerin reaksiyonu kontrol etmesi zorlaşır. Ayrıca, sıcaklığı düşürmek için ek soğutma işlemleri gerekebilir.

Mikrodalga ısıtma ise enerjiyi doğrudan reaksiyon malzemelerine aktararak hızlı bir yerel ısınma sağlar. Bu yöntemde, mikrodalgalar reaksiyon karışımındaki moleküllerle doğrudan etkileşime girer ve sıcaklıkta ani bir artış meydana gelir. Isı, dipolar polarizasyon veya iyonik iletkenlik mekanizmalarıyla aktarılır ve süreç malzemenin dielektrik özellikleri, emisyon kapasitesi, mikrodalga alanının yoğunluğu, reaksiyon kabının geometrisi ve reaksiyon süresi gibi faktörlere bağlı olarak şekillenir.

Mikrodalga ısıtma, büyük termal gradyanlara veya yapısal hasarlara neden olmadan etkili bir şekilde enerji iletimi sağlar. Bu yöntem, reaksiyonların daha hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleşmesine olanak tanır. Örneğin, mikrodalgaların sağladığı hızlı ısıtma ve eşit enerji dağılımı, reaksiyon sürelerini önemli ölçüde kısaltırken, ürün verimliliğini artırır ve yan ürün oluşumunu azaltır. Şekil 1.20a ve şekil 1.20b sırasıyla geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtmanın temel işleyiş mekanizmalarını göstermektedir [34].



Şekil 1:20: Geleneksel ısıtma ve mikrodalga ısıtmanın temel işleyiş mekanizması

Mikrodalga destekli sentez yöntemleri, kimyasal reaksiyonlarda önemli avantajlar sunar:

Hız Artışı: Aktivasyon enerjisi bariyerinin azalmasıyla reaksiyon süreleri saatlerden dakikalara, hatta saniyelere kadar düşer. [35]

Yüksek Ürün Verimi: Kısa reaksiyon süreleri, yan ürün oluşumunu en aza indirerek yüksek verim elde edilmesini sağlar [36].

Yüksek Ürün Saflığı: Mikrodalga ışınlanması yan ürün oluşumunu engelleyerek daha saf ürünlerin elde edilmesine olanak tanır. Bu sayede saflaştırma işlemi daha kolay ve hızlı hale gelir [37].

Yüksek Tekrarlanabilirlik: Mikrodalga alanının reaksiyon karışımına eşit dağılımı, sonuçların yüksek tekrarlanabilirlikte olmasını sağlar [38].

Genişletilmiş Reaksiyon Koşulları: Geleneksel yöntemlere kıyasla reaksiyon koşulları daha kolay optimize edilebilir, bu da daha geniş bir reaksiyon alanı sunar.

1.6.2. Yeşil kimya ilkeleri

Yeşil kimya, çevre sorunları, endüstriyel güvenlik ve sürdürülebilir kalkınma gibi küresel öncelikler doğrultusunda son yıllarda büyük ilgi görmektedir ve geleneksel sentez süreçlerine cazip bir alternatiftir. Kimyasal üretimde toksik atıkların azaltılması, yenilenemeyen kaynakların korunması ve enerji verimliliğinin artırılması gibi çevresel etkilerin azaltılması hedeflenir [39].

P. Anastas ve J.C. Warner tarafından yeşilliğin değerlendirilmesi için geliştirilen 12 Yeşil Kimya İlkesi 1999 yılında önerildi ve ardından bir dizi değerlendirme ölçütü geliştirildi ve tüm endüstri sektörlerine uygulandı [40]. Bu ilkeler, esas olarak kimyasal sentez süreci etrafında önerilmiş olup reaksiyon verimliliğini iyileştirmeye, toksik reaktiflerin kullanımını ve toksik yan ürünlerin üretimini azaltmaya ve çevre kirliliğinden kaçınmaya odaklanmıştır [41].

Yeşil kimyanın 12 ilkesi şunlardır:

1. Mümkün olduğunca az atık oluşturulması ve uygun şekilde bertaraf edilmesi. Atık oluşumu minimuma indirilmeli ve oluşan atık, çevreye zarar vermeden bertaraf edilmelidir.
2. Enerji tüketiminin azaltılması. Kimyasal süreçler düşük enerji tüketimiyle verimli şekilde gerçekleştirilmelidir.
3. Otomasyonu ve miniaturizasyonu destekleyen yöntemlerin uygulanması. Küçük lekli ve otomatik sistemlerin kullanımı teşvik edilerek çevresel yk azaltılmalıdır.
4. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen reaktiflerin kullanılması. Kullanılan hammaddeler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeli ve sürdürülebilirlik esas alınmalıdır.
5. Zararlı reaktiflerden kaçınılması ve evre dostu alternatiflerin tercih edilmesi. İnsan sağlığına ve çevreye zarar verebilecek toksik reaktifler yerine, güvenli ve evre dostu alternatifler kullanılmalıdır.
6. Doğrudan ve seçici analitik tekniklerin tercih edilmesi. Daha az enerji ve kimyasal tüketen hassas analiz yöntemleri tercih edilmelidir.
7. Analitik süreçlerin ve operasyonların entegrasyonu. Analitik işlemeler, çevresel etkileri en aza indirecek şekilde tüm süreçle uyumlu olarak birleştirilmelidir.
8. Numune miktarının ve ölçüm cihazlarının boyutunun azaltılması. Analizler için gereken numune miktarı ve cihaz boyutları minimumda tutulmalıdır.
9. Numunelerin kimyasal yapısını değiştirmemeye zen gösterilmesi. Numunelerde gereksiz kimyasal veya fiziksel değişikliklerden kaçınılmalıdır.
10. Birden fazla parametrenin tek bir yöntemle analiz edilmesi. Analitik süreçler, birden fazla değişkeni aynı anda ölçebilecek şekilde tasarlanmalıdır.
11. rnek işleme ve operatör müdahalesinin azaltılması. Numune hazırlama ve analiz süreçleri otomatikleştirilerek insan müdahalesi minimuma indirilmelidir.

12. Doğru ölçümler ve sonuçların elde edilmesi. Ölçüm süreçleri, doğru, güvenilir ve çevresel etkisi düşük sonuçlar sağlayacak şekilde optimize edilmelidir.

Yeşil kimya, doğada meydana gelebilecek sorunları çözmek, çevreye duyarlı kimyasal sentezlerin düzenlenmesi ve kirliliği önleyen kimyasal ürünlerin geliştirilmesi gibi alanları kapsamaktadır. Bu yaklaşım, toplumsal ve çevresel faydayı maksimize etmek amacıyla, minimum zararlı kimyasalların ve çevre dostu işlemlerin kullanımını teşvik eder. Bu doğrultuda, yeşil kimya ilkeleri, kimyasal süreçlerin sürdürülebilir bir şekilde tasarlanması için bir rehber sunmaktadır [42].

Yeşil Kimyanın Gelişim Alanları

- Çevreye zarar vermeyen reaktiflerin ve hammaddelerin seçimi,
- Alternatif ve çevre dostu çözümlerin kullanılması,
- Daha güvenli kimyasalların tasarlanması,
- Tepkimelerin seçiciliğini ve verimliliğini artıracak yeni süreçlerin geliştirilmesi,
- Enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik çözümler geliştirilmesi.

Yeşil kimya ilkeleri, sürdürülebilir bir gelecek için kimyasal süreçlerde çevresel ve ekonomik açıdan iyileştirmeler sağlayarak, bilim insanları için yol gösterici bir rehber niteliği taşır.

1.7 Kimyasal Sensörler

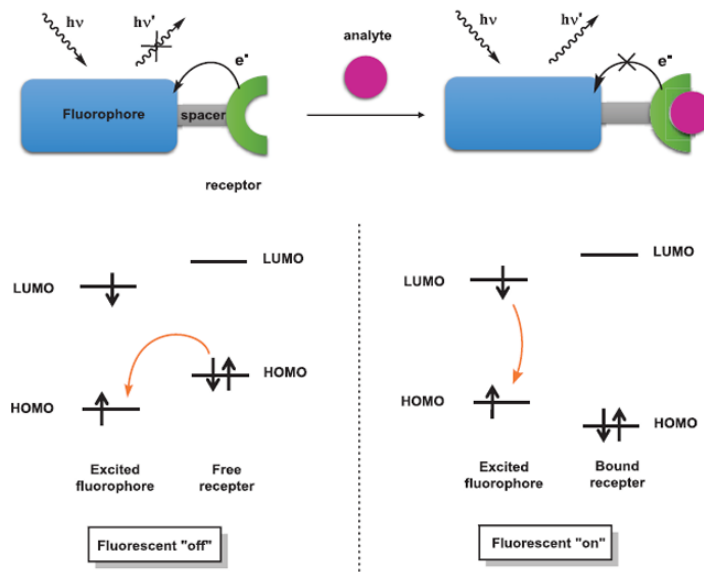
Kimyasal sensörler, bir analit gaz ile sensör cihazı arasında gerçekleşen kimyasal veya biyokimyasal etkileşimlerin sonucunda elde edilen bilgiyi, analitik olarak anlamlı bir sinyale dönüştüren cihazlardır. Bu sensörler, yoğun bakım ünitelerinden güvenlik uygulamalarına, endüstriyel hijyen ve proses kontrollerine, hatta ürün kalite denetimlerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunun yanı sıra, ev güvenlik sistemleri ve ulusal güvenlik gibi alanlarda da ekonomik ve sosyal açıdan önemli katkılar sunmaktadır [43].

Sensör teknolojilerindeki ilerlemeler ve yeni yöntemlerin geliştirilmesi, sensörlerin tanımlanması ve sınıflandırılması gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Bu kapsamda, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan bir tanımlamada, kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi ölçülebilir veya gözlemlenebilir bir birime dönüştüren araçlar olarak ifade edilmiştir.

Kimyasal sensörlerin temel çalışma prensibi iki ana bileşene dayanır: alıcı ve dönüştürücü. Alıcı, çevredeki kimyasal bilgiyi seçici bir şekilde algılar ve bu bilgiyi dönüştürücüye aktarır. Dönüştürücü, alınan bu bilgiyi analitik bir sinyale çevirerek okunabilir hale getirir [44].

Sensörlerin yapısında genellikle bir reseptör ve sinyal dönüştürücü bulunur. Reseptör, analit molekülleriyle etkileşime girerek fiziksel özelliklerde değişim yaratır ve bu değişim dönüştürücü tarafından elektriksel bir sinyale çevrilir. Bazı sensörlerde ise bu bileşenlere ek olarak ayırıcı bir yapı (örneğin membran) yer alabilir [45].

Reseptör kısmı, kimyasal bilgiyi sinyal dönüştürücü tarafından ölçülebilecek bir enerji biçimine çevirir. Reseptörlerin çalışma prensibi fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal temellere dayanabilir. Biyokimyasal prensipte çalışan reseptörlere sahip sensörler ise biyosensör olarak adlandırılmaktadır. Sinyal dönüştürücüler, son yıllarda genellikle elektriksel yöntemlerle çalışmakta ve sinyalleri akım, voltaj veya direnç şeklinde ölçmektedir [46].



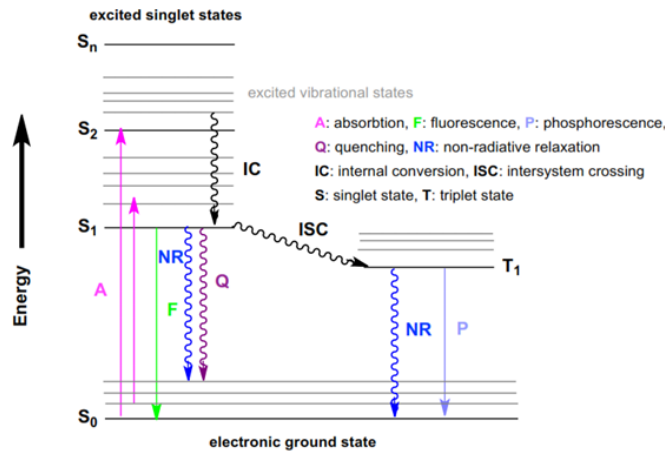
Şekil 1.21: Fotoindüklenmiş Elektron Transferi bazlı floresan prob mekanizması [47]

1.7.1 Floresans teorisi

Floresans, kısa dalga boylu ışığın emilmesinden sonra nanosaniler içinde ışık yayılmasıdır ve bu olaya fotoluminesans geçişi denir. Floresansın temel özelliği, uyarılan ışık dalga boyu ile yayılan ışık dalga boyu arasındaki fark olan Stokes kaymasıdır. Uyarıcı ışık filtrelenip sadece floresans ışığı geçirildiğinde, floresans yayılımı yapan maddeler net bir şekilde görülebilir. Bu yöntem, ışık emen boyaların kullanıldığı absorpsiyon yöntemlerinden daha etkili bir kontrast sağlar. Floresans, arka planda otofloresans olmadığı sürece, bireysel floresan bileşikleri bile görmeyi mümkün kılar [48].

Elektronların uyarılma ve yayılma süreçlerini anlamak için Alexander Jablonski'nin 1930'larda geliştirdiği Jablonski diyagramı oldukça faydalıdır. Şekil 1.22'de verilen diyagramın sol tarafında tekli (singlet) durumlar gösterilir. Bu durumlarda, elektronlar normal spin durumlarında (+1/2 ve -1/2) kalır. Elektron çiftlerinin karşıt spinlere sahip olması bu durumu korur. Temel durumdaki bir bileşiğin enerjisi, S_0 sembolü ile gösterilir ve bu durum ışıkla uyarılmamış, değişmeden kalmış bir haldir [49].

Uyarılmış singlet durumlarında (S_1 ve S_2), bir dış elektron farklı bir orbitale geçer. S_2 durumu, S_1 'den daha yüksek enerjiye sahipken, S_1 ise S_0 'dan daha yüksek enerjiye sahiptir. Diyagramın sağ tarafında ise üçlü (triplet) durumlar bulunur. Triplet durumlarında, dış bir elektron yeni bir orbitale geçerken spinini tersine çevirir ve bu, elektron çiftlerinin paralel hale gelmesine neden olur. Kuantum teorisine göre, elektronlar yalnızca belirli spin durumlarında (+1/2 veya -1/2) bulunabilir. Bu nedenle, spin dönüşümü genellikle "yasaklı" bir geçiş olarak kabul edilir ve nadiren gerçekleşir. Ancak, elektronlar singlet durumlarından triplet durumlarına "intersistem geçişi" adı verilen bir süreçle geçebilir [50].

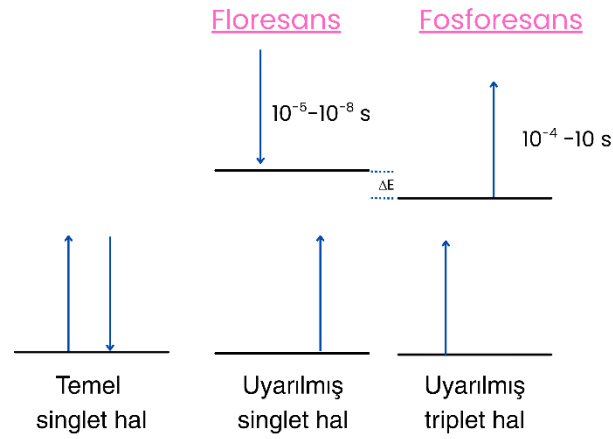


Şekil 1.22: Jablonski Diyagramı [48]

Floresans ve fosforesans, uyarılmış bir atomun temel hale dönerken yaptığı ışımlar olarak tanımlanır; ancak bu süreçler toplam elektronik spin değişimine göre farklılık gösterir. Floresans, uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet sisteme doğrudan geçiş ile gerçekleşirken, fosforesans uyarılmış singlet sistemden uyarılmış triplet sisteme geçiş ve ardından temel hale dönüş sürecini içerir.

Ayrıca, moleküler floresans ve fosforesans bantları genellikle rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında bulunur. Bu düşük enerjiye veya daha uzun dalga boyuna olan kayma, Stokes kayması olarak adlandırılır.

Floresans- singlet hal- temel hale dönüş
Fosforesans- triplet- temel hale dönüş



Şekil 1.23: Elektron geçişleri

"Flofor" terimi, floresans özelliklerinden yararlanan molekülleri ifade eder. Bu moleküllerin etkinliği ve ışığı absorbe ettiği ve yaydığı dalga boyları, molekül içindeki dış elektron orbitallerine bağlıdır. Floresan maddeler, "temel haldeyken" ışık enerjisini absorbe ettiklerinde, molekülde elektriksel, titreşimsel ve dönme seviyelerinde değişiklikler meydana gelebilir. Genellikle, absorbe edilen enerji bir elektronu çekirdekten daha uzak bir yörüngeye geçmeye zorlar ve bu da "uyarılmış hale" geçişe yol açar [51].

TURN-OFF açıklaması düzenle foto-indüklenmiş elektron transferini içerir. Bu yaklaşımda, bir donörden flofora elektron transferi floresanı söndürür. Hedef proba bağlandığında, bu elektron transferi inhibe edilir ve "turn-off" etkisi yerine floresan artışı elde edilir. Bununla birlikte, bazı problemler PET'i "turn-off" şeklinde kullanır; hedef bağlanması PET'i kolaylaştıracak ve floresan sönmesine yol açacak şekilde tasarlanmıştır [52].

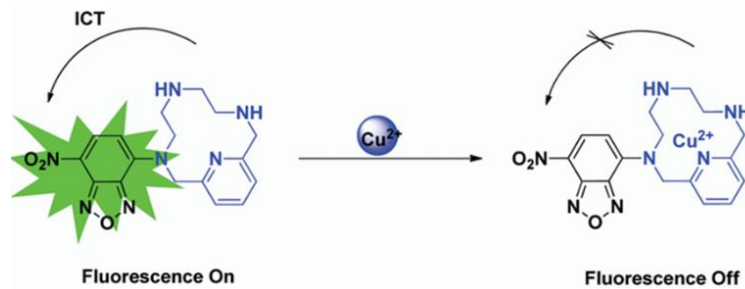
Taç eterler, çeşitli metal iyonlarına ve kimyasal türlere karşı gösterdikleri güçlü bağlanma afiniteleri sayesinde, floresans tabanlı sensör sistemlerinin geliştirilmesinde sıkça kullanılmaktadır.

Qing Zhang ve ark. Sentezlemiş oldukları yeni Benzoaza-15-Crown-5 türünden Al^{3+} ya karşı seçicilik gösteren bir kemosensör elde etmişlerdir[53].

Qiang Zhang ve ekibi, kumarin-kalkon-taç eter temelli yeni birçok işlevli sensör geliştirmiştir. Bu sensör, etanol ortamında Al^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarını kolorimetrik yöntemle, Al^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarını ise florimetrik yöntemle tespit etme yeteneğine sahiptir. Sensör, Al^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarını diğer metal iyonlarından ayırt edebilmiş; Al^{3+} varlığında hafif sarıdan pembeye, Cu^{2+} varlığında ise turuncuya dönüşen renk değişimleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, sensör molekülünün Al^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarıyla etkileşimi sonucu farklı dalga boylarında belirgin floresans artışları sergilemesi, bu sensörün çift hedefli bir floresan sensör olarak da kullanılabileceğini göstermiştir [54].

Kriptandlar tarafından üç boyutlu olarak sarılması, alkali metal katyonları (örneğin Na^+ ve K^+) arasında boyut seçici ayırım yapılmasını sağlar. Bu avantajlı özellikler nedeniyle, alkali metal katyonlarını tespit etmek ve ayırt etmek için sensörlerin tasarımının bir parçası olarak kriptand ligandları ile çeşitli floroforlar konjuge edilmiştir [55].

Wang ve çalışma arkadaşları, NBD tabanlı bir turn-off floresan probu Cu^{2+} iyonları için geliştirdiklerini bildirmiştir. Bu sistemde, metal bağlayıcı ligant grubu oksijen atomları içermemektedir. Prob, diğer metal iyonlarına kıyasla Cu^{2+} iyonlarına karşı daha yüksek bir özgül bağlanma afinitesine sahiptir. HEPES tampon çözeltisine 1 eşdeğer Cu^{2+} eklendiğinde, floresan sönümlenmiştir [56].



Şekil 1.24: Floresans turn-off örneği [55]

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Markası
2,4 –diamino-6-fenil-1,3,5-triazin	Sigma-Aldrich
1,2-etan dibromür	Sigma-Aldrich
Dietilen glikol diklorür	Sigma-Aldrich
Trietilen glikol diklorür	Sigma-Aldrich
Tetraetilen glikol diklorür	Sigma-Aldrich
Sezyum Karbonat	Sigma-Aldrich
Kloroform	Sigma-Aldrich
Asetonitril	Sigma-Aldrich
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Riedel-de Haen
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Riedel-de Haen
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Panreac
AgCl	Merck
KCl	Riedel-de Haen
NaCl	Sigma-Aldrich
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	Merck
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Carlo Erba
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Kimetsan
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Merck
LiCl	Merck

2.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

Maddelerin sentezi, saflaştırılması sırasında aşağıda belirtilen ekipman ve cihazlardan yararlanılmıştır.

Mikrodalga sentez cihazı: Milestone Startsnth

Hassas terazi: Radwag As 220/C/22

FTIR Spektroskopisi: Perkin Elmer Spectrum 65

Evaporatör: Heildolph Vap Value

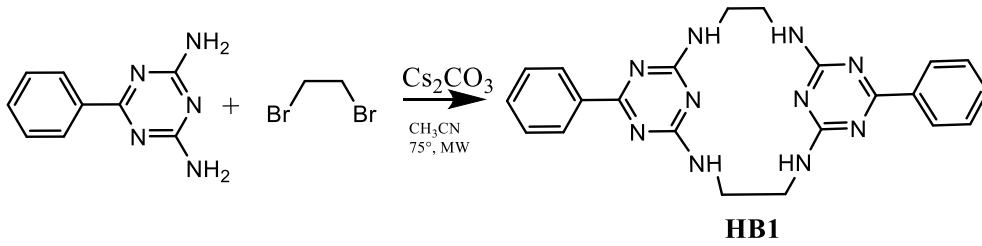
Otomatik pipetler: Eppendorf, Medisis

UV lamba: UVGL-58 Handheld

Floresans Spektroskopisi: Perkin Elmer LS55

2.2 Metot

2.2.1 HB1 molekülü sentezi



Şekil 2.1: HB1 molekülü sentezi

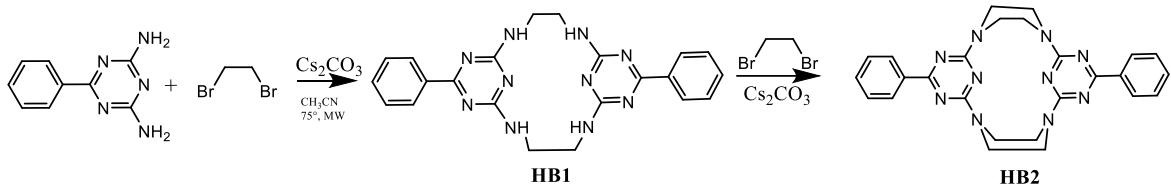
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 0.1 mmol (0.3258 g) Cs_2CO_3 balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75°C 'de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 1 mmol (0.188 g) 1,2-Dibromoethane polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 4 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.153 g, verim: %36)

FTIR ($\gamma\text{ cm}^{-1}$): 3513 cm^{-1} N-H bağı gerilimi (sekonder amin), $3292\text{-}3181\text{ cm}^{-1}$ aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 1615 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1450 cm^{-1} CH_2 grubunun asimetrik eğilmesi, 1425 cm^{-1} CH_2 grubu eğilmesi (makaslama), 1396 cm^{-1} CH_2 grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.24-8.20 (dd, $J = 10.7, 4.0$ Hz, 4H, -Ph), 7.51 – 7.41 (m, 6H, -Ph), 6.76 (s, 4H, -NH) 3.46 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$), 3.34 (H_2O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 427,0 (Teorik: 426,49)

2.2.2 HB2 molekülü sentezi



Şekil 2.2: HB2 molekülü sentezi

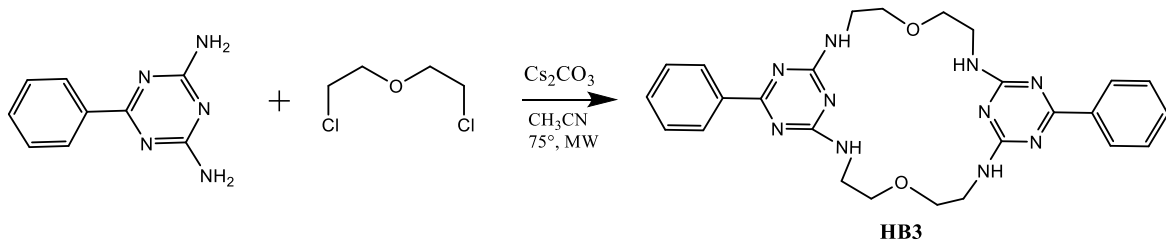
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs₂CO₃ balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75° C’de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 2 mmol (0.376 g) 1,2-Dibromoethane polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 8 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.143 g, verim: %30)

FTIR (γ cm⁻¹): 3182-3129 cm⁻¹ aromatik asimetric simetric bağ gerilmeleri, 1614 cm⁻¹ ve 1588 cm⁻¹ triazin halkası asimetric ve simetric gerilmeleri, 1450 cm⁻¹ CH₂ grubunun asimetric eğilmesi, 1439 cm⁻¹ CH₂ grubu eğilmesi (makaslama), 1396 cm⁻¹ CH₂ grubunun simetric eğilmesi (şemsiye), 985 cm⁻¹ ve 901 cm⁻¹ aromatik dış düzlem C-H eğilme titreşimleri

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.24-8.21(dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 4H, -Ph), 7.51-7.41 (m, 6H, -Ph), 3.45 (s, 16H, -CH₂-), 3.33 (H₂O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 477,2 (Teorik: 478,56)

2.2.3 HB3 molekülü sentezi



Şekil 2.3: HB3 molekülü sentezi

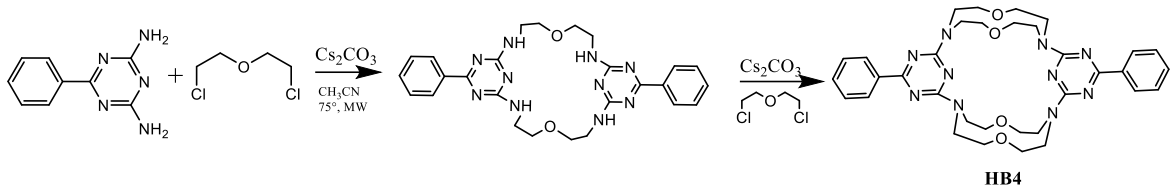
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs_2CO_3 balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75°C 'de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 1 mmol (0.142 g) dietilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 4 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.138 g, verim: %27)

FTIR ($\gamma\text{ cm}^{-1}$): 3514 cm^{-1} N-H bağı gerilimi (sekonder amin), 3295-3182 cm^{-1} aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2919-2954 cm^{-1} arası CH_2 asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1615 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1450 cm^{-1} CH_2 grubunun asimetrik eğilmesi, 1426 cm^{-1} CH_2 grubu eğilmesi (makaslama), 1396 cm^{-1} CH_2 grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1258-1192 cm^{-1} eter eğilmeleri.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm) δ 8.24-8.21 (dd, $J = 7.6, 0.8$ Hz, 4H, -Ph), 7.51 – 7.41 (m, 6H, -Ph), 6.78 (s, 4H, -NH), 3.68 (t, $J = 1.2$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.48 (t, $J = 2.7$ Hz, 8H, $-\text{NH-CH}_2\text{-}$), 3.36 (H_2O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 515,1 (Teorik: 514,59)

2.2.4 HB4 molekülü sentezi



Şekil 2.4: HB4 molekülü sentezi

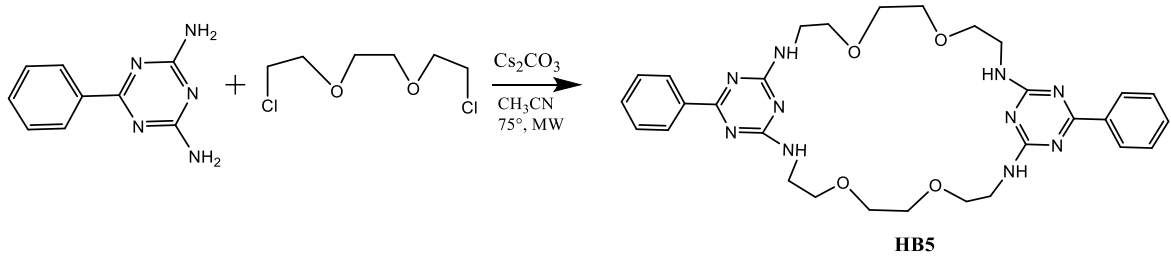
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs₂CO₃ balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi 10 dakika 75° C’de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 2 mmol (0.284 g) dietilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 8 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.183 g, verim: %28)

FTIR (γ cm⁻¹): 3298–3183 cm⁻¹ aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2922–2948 cm⁻¹ arası CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1615 cm⁻¹ ve 1589 cm⁻¹ triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1450 cm⁻¹ CH₂ grubunun asimetrik eğilmesi, 1426 cm⁻¹ CH₂ grubu eğilmesi (makaslama), 1396 cm⁻¹ CH₂ grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1257-1192 cm⁻¹ eter eğilmeleri.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.24-8.21 (dd, J = 9.3, 2.4 Hz, 4H, -Ph), 7.50 – 7.41 (m, 6H), 3.55 (t, J = 3.0 Hz, 16H, -CH₂-O-), 3.48 (t, J = 3.0 Hz, 16H, -NH-CH₂-), 3.33 (H₂O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 655,2 (Teorik: 654,78)

2.2.5 HB5 molekülü sentezi



Şekil 2.5: HB5 molekülü sentezi

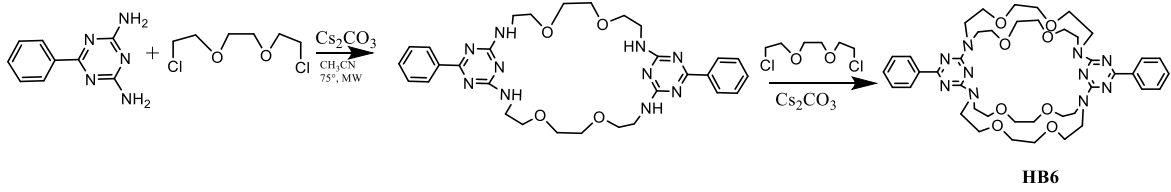
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs₂CO₃ balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2,5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75° C’de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 1 mmol (0.187 g) trietilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 4 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.096 g, verim: %16)

FTIR (γ cm⁻¹): 3514 cm⁻¹ N-H bağı gerilimi (sekonder amin), 3181-3132 cm⁻¹ aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2867 cm⁻¹ C-H gerilme titreşimlerini 1614 cm⁻¹ ve 1589 cm⁻¹ triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1450 cm⁻¹ CH₂ grubunun asimetrik eğilmesi, 1489 cm⁻¹ CH₂ grubu eğilmesi (makaslama), 1396 cm⁻¹ CH₂ grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1298 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimi

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.23-8.21 (d, J = 6.9 Hz, 4H, -Ph), 7.51-7.42 (m, 6H, -Ph), 6.76 (s, 4H, -NH), 3.73-3.63 (m, 16H, -NH-CH₂CH₂-O-), 3.56 (s, 8H, -O-CH₂CH₂-O-), 3.34 (H₂O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 602,4 (Teorik: 602,70)

2.2.6 HB6 molekülü sentezi



Şekil 2.6: HB6 molekülü sentezi

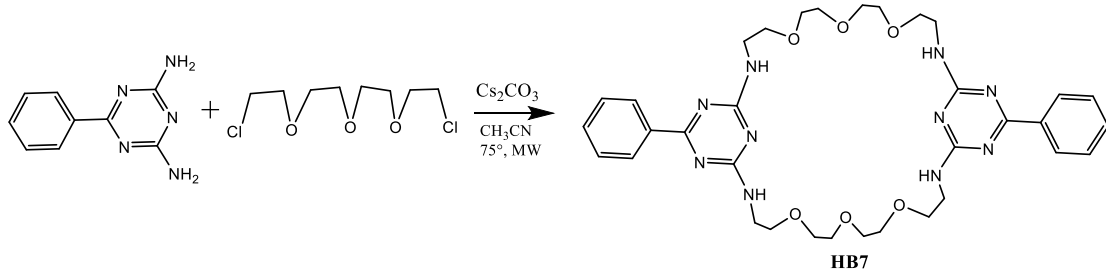
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs₂CO₃ balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75° C’de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 2 mmol (0.374 g) trietilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 8 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.149 g, verim: %18)

FTIR (γ cm⁻¹): 3181-3130 aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2963-2923 cm⁻¹ arası CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1506 cm⁻¹ ve 1489 cm⁻¹ triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1392 cm⁻¹ ve 1532 cm⁻¹ CH₂ grubunun asimetrik eğilmesi, 1287 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimleri (eter) 1396 cm⁻¹ CH₃ grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1258-1192 cm⁻¹ eter eğilmeleri, 985 cm⁻¹ ve 901 cm⁻¹ aromatik dış düzlem C-H bükülme titreşimleri

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.23-8.21 (d, J = 7.3 Hz, 4H, -Ph), 7.51-7.42 (m, 6H, -Ph), 3.72-3.64 (m, 32H, -NH-CH₂CH₂-O-), 3.56 (s, 16H, -O-CH₂CH₂-O-), 3.33 (H₂O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 832,2 (Teorik: 830,99)

2.2.7 HB7 molekülü sentezi



Şekil 2.7: HB7 molekülü sentezi

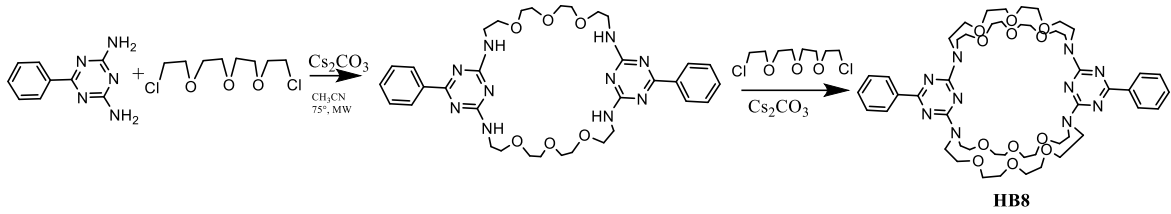
1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs_2CO_3 balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75°C 'de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 1 mmol (0.231 g) tetraetilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 4 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.138 g, verim: %20)

FTIR ($\gamma\text{ cm}^{-1}$): 3513 cm^{-1} N-H bağı gerilimi (sekonder amin), $3180\text{-}3126\text{ cm}^{-1}$ aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2922 cm^{-1} C-H gerilme titreşimlerini 1614 cm^{-1} ve 1589 cm^{-1} triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1450 cm^{-1} CH_2 grubunun asimetrik eğilmesi, 1490 cm^{-1} CH_2 grubu eğilmesi (makaslama), 1393 cm^{-1} CH_2 grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1257 cm^{-1} C-O gerilme titreşimi

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.24-8.22 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 4H, -Ph), 7.51-7.42 (m, 6H, -Ph), 6.76 (s, 4H, -NH), 3.73-3.63 (m, 24H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.56-3.50 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), 3.35 (H_2O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 691,0 (Teorik: 690,81)

2.2.8 HB8 molekülü sentezi



Şekil 2.8: HB8 molekülü sentezi

1 mmol (0.1872 g) 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 1 mmol (0.3258 g) Cs_2CO_3 balon içerisine alındı. Üzerine yaklaşık 120 mL asetonitril ve 2.5 mL saf su ilave edildi. 10 dakika 75°C 'de azot gazı atmosferi altında mikrodalga cihazında (700 W) çözüldü ardından üzerine 50 mL asetonitrilde çözülmüş 2 mmol (0.462 g) tetraetilenglikol diklorür polimerleşme olmaması için yavaş yavaş ilave edildi. 8 saat sonra TLC reaksiyonun tamamlandığını gösterdi ve sıcak reaksiyon karışımı süzüldü. Süzüntü alınarak, ortamdaki asetonitril uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazına geçirilen madde, potasyum karbonat ile kurutulup çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı ardından FTIR ile analiz edildi. Beyaz renkli yağimsı-katımsı ürün elde edildi. Elde edilen madde, nemin uzaklaştırması amacıyla kalsiyum klorür bulunan bir desikatörde muhafaza edildi. (0.171 g, verim: %17)

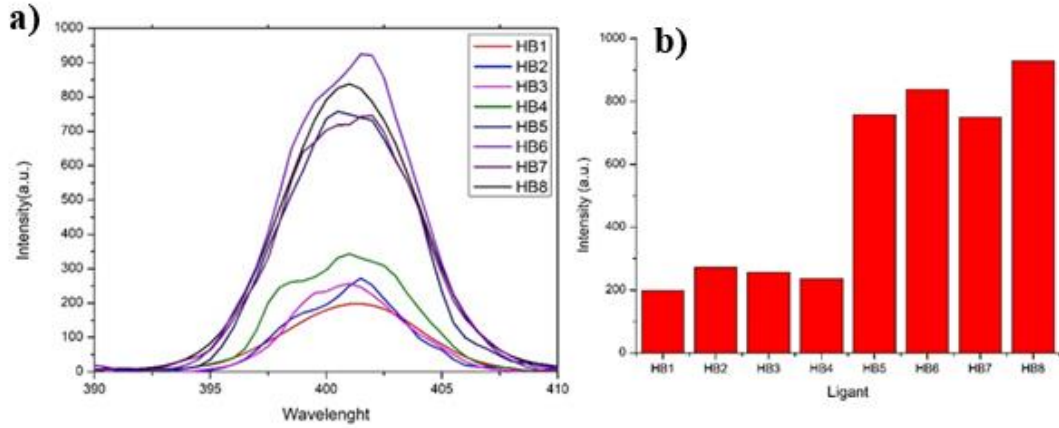
FTIR ($\gamma\text{ cm}^{-1}$): 3183-3139 cm^{-1} aromatik asimetrik simetrik bağ gerilmeleri, 2922-2953 cm^{-1} arası CH_2 asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1543 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} triazin halkası asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1392 cm^{-1} ve 1532 cm^{-1} CH_2 grubunun asimetrik eğilmesi, 1257 cm^{-1} C-O gerilme titreşimleri (eter) 1396 cm^{-1} CH_2 grubunun simetrik eğilmesi (şemsiye), 1257-1192 cm^{-1} eter eğilmeleri, 985 cm^{-1} ve 901 cm^{-1} aromatik dış düzlem C-H bükülme titreşimleri

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.23-8.21 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 4H, -Ph), 7.50-7.42 (tdd, $J = 8.5, 5.1, 3.5$ Hz, 6H, -Ph), 3.71-3.63 (m, 24H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.56-3.50 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.32 (H_2O), 2.48 (DMSO).

MS(m/z): 1007,4 (Teorik: 1007,20)

2.2.9 Sentezlenen ligandların floresans çalışmaları

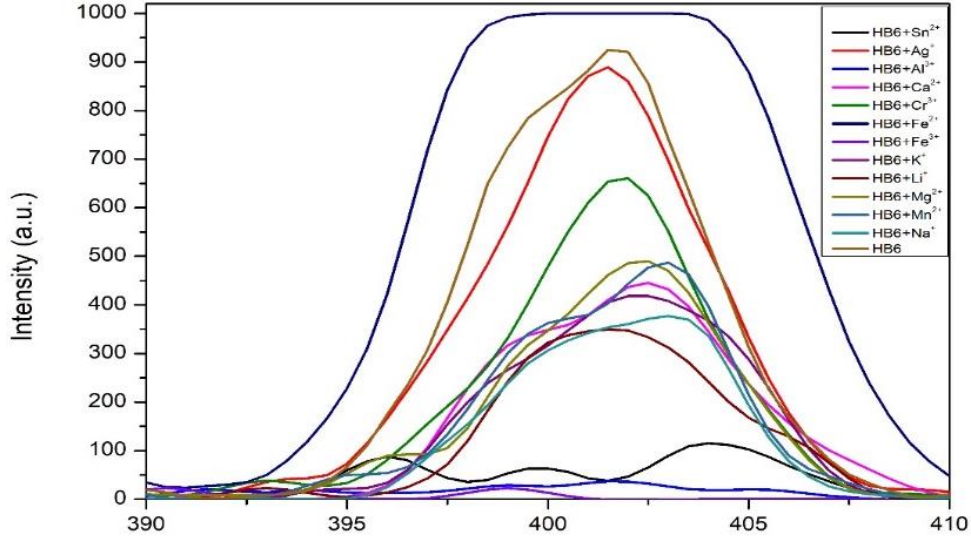
Sentezlenen ligandların asetonitril çözeltisi içerisindeki $3,33 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltisinin 200 nm de uyarılması ile elde edilen floresans emisyon spektrumunda emisyon maksimum değer grafikleri şekilde verilmiştir.



Şekil 2.9: a) HB1, HB2 HB3, HB4, HB5, HB6, HB7, HB8 moleküllerinin floresans (405 nm, $\lambda_{ex} = 200$ nm) (slit aralığı ex:2,5, em:2,5) spektrumu b) Kolon gösterimi

Bu çalışma kapsamında sentezlenen ligandların 10^{-2} M derişimindeki metal katyonları arasındaki kompleksleşme ve sensör özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen ligandların için ilk olarak çeşitli metal iyonları arasında seçicilik çalışması yapıldı. 30 kat oranında Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} metal iyonlarını kapsayan sulu çözeltiler, asetonitril içerisinde bulunan 30 μ M molekül içeren çözeltilisine sırasıyla ilave edildi. Emisyon spektrumunda önemli bir değişimler gözlemlendi. 30 kat oranında Fe^{3+} çözeltisi eklendiğinde ciddi bir sönümlenme Fe^{2+} çözeltisi eklendiğinde bir miktar artış gözlemlendi. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının aynı anda ortama eklendiği seçicilik çalışmasında, özellikle HB6 ligandının emisyon spektrumunda sönümlenme gözlemlenmiştir. Bu durum, HB6 ligandının her iki iyon ortamda bulunmasına rağmen Fe^{3+} iyonuna seçicilik gösterdiğini ortaya koymaktadır.



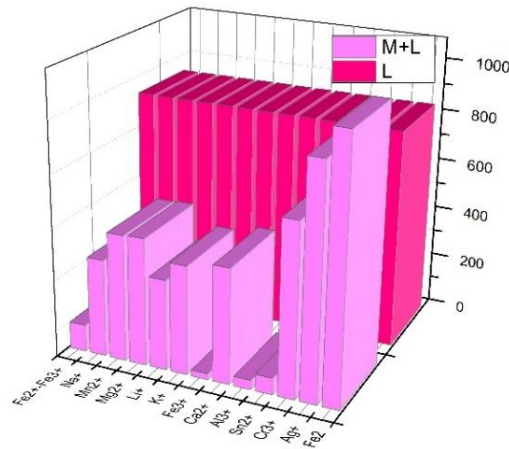
Şekil 2.10: HB6, molekülünün floresans (405 nm, $\lambda_{ex} = 200$ nm) (slit aralığı ex:2,5, em:2,5) spektrumu

2.2.10 HB6 molekülü ile Fe^{3+} 'nin floresans tayini

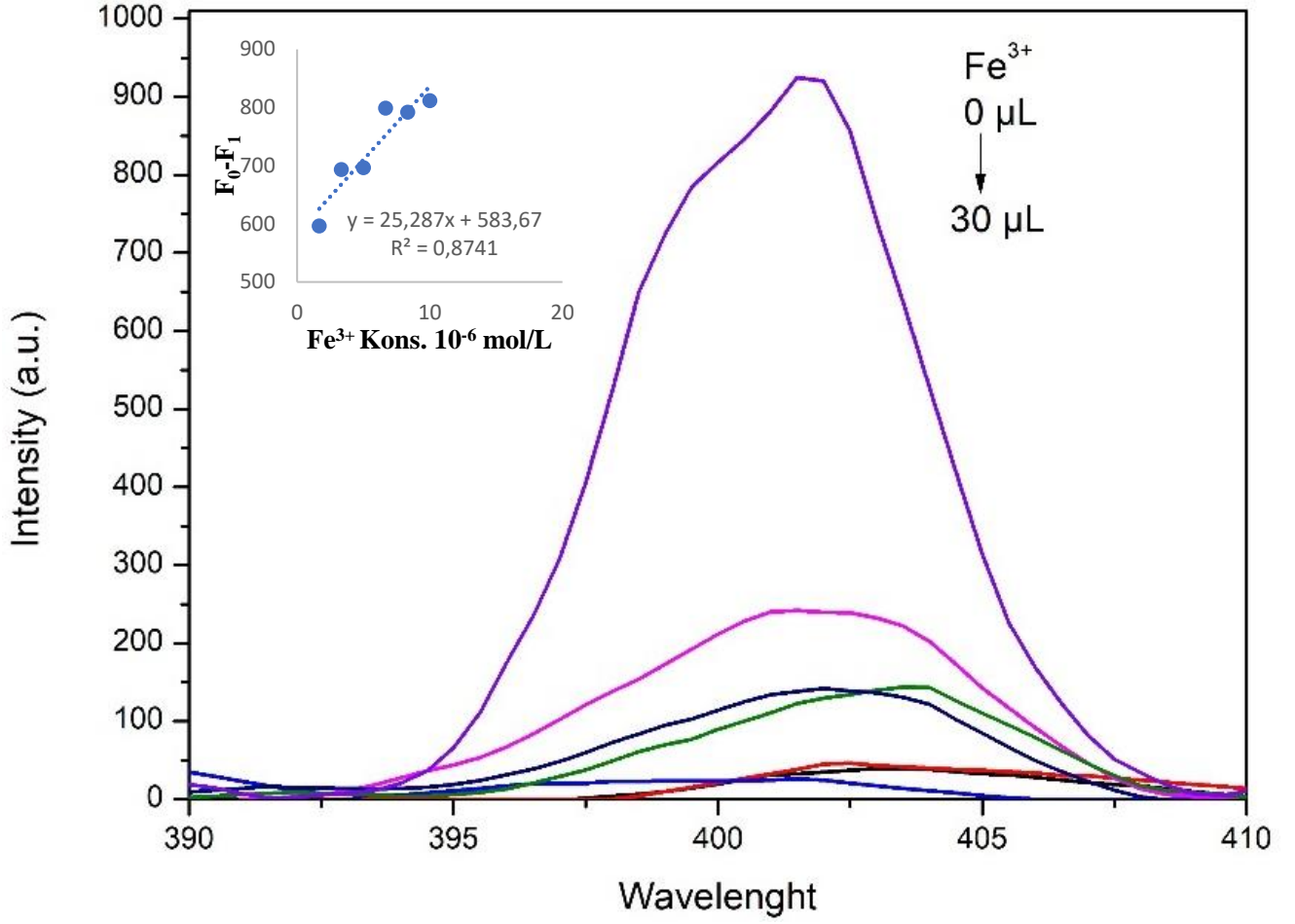
0-30 kat oranında Fe^{3+} ilavesi sonucunda, HB6 sensörüne ait 415 nm'deki emisyon bandında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir (Şekil 2.11). HB6 sensörü için floresans şiddeti ile Fe^{3+} konsantrasyonu arasında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Tayin edebilme sınırı, LOD formülüne kullanılarak 8.45826×10^{-4} M olarak hesaplanmıştır.

$$LOD = 3\alpha/m$$

(2.1)



Şekil 2.11: HB6, molekülünün floresans spektrumu kolon grafiği gösterimi



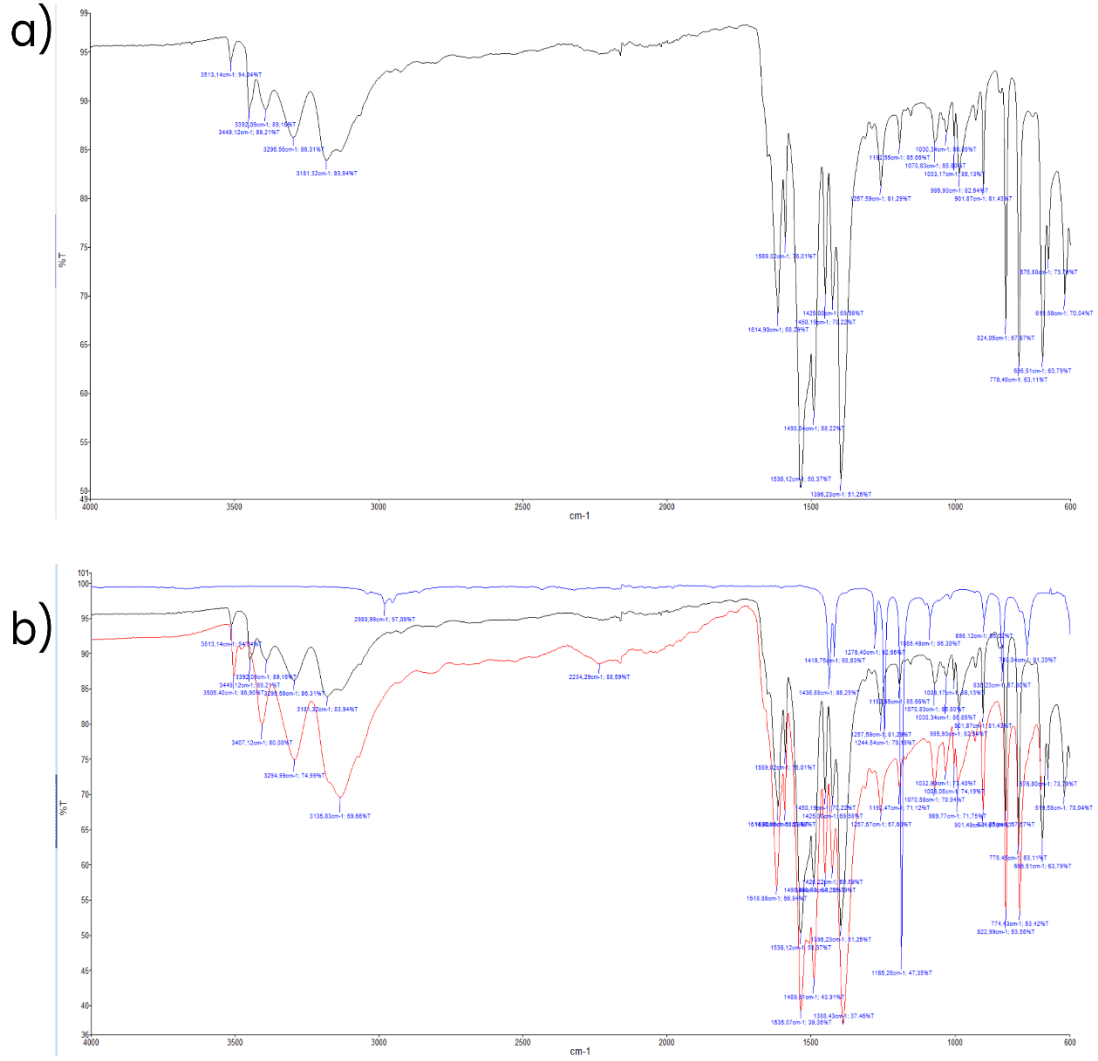
Şekil 2.12: HB6 molekülüne Fe^{3+} (0-30 μM) ilavesinde gözlenen elektronik emisyon spektrumundaki değişimler.

3. BULGULAR

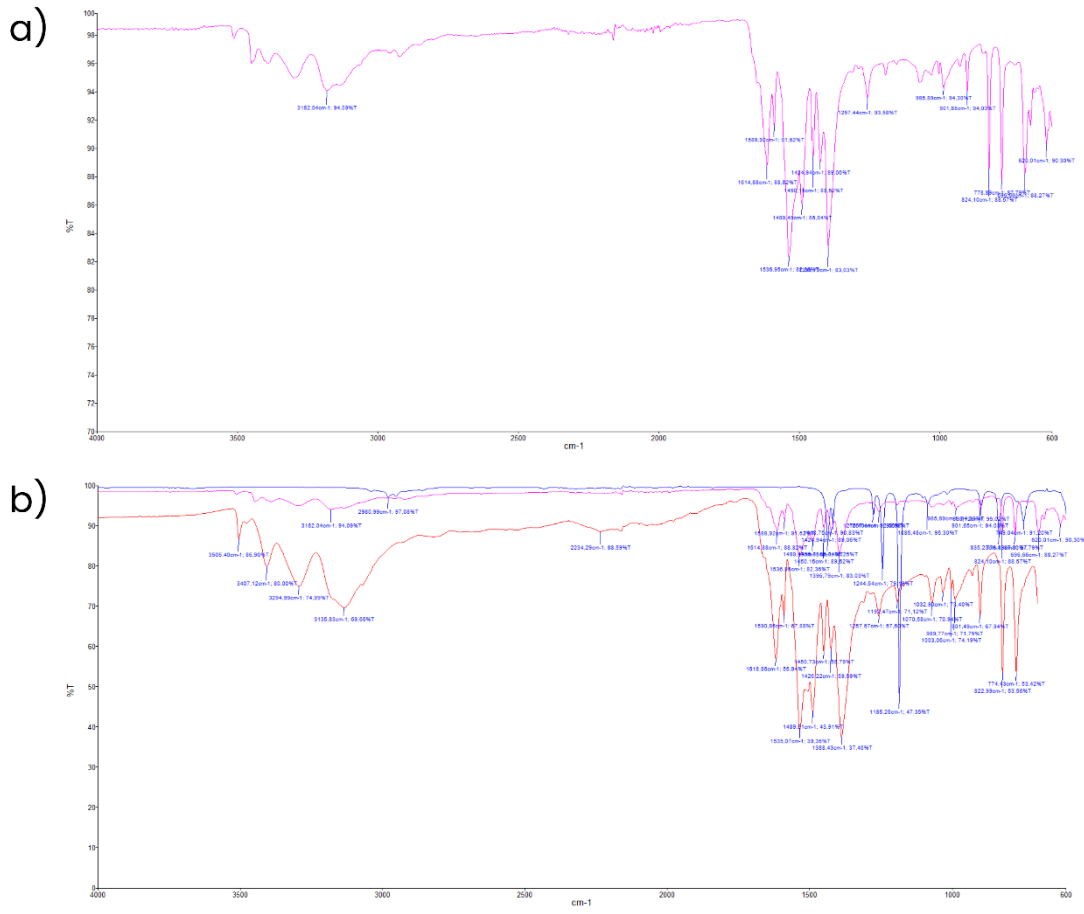
3.1 Sentezlenen Ligantların $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FTIR, ve LC-MS/MS Spektrumları

Taç eter bileşiklerinin sentezi ve saflaştırılması gerçekleştirildikten sonra karakterizasyon amaçlı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FTIR ve LC-MS/MS spektrumları kaydedilmiştir.

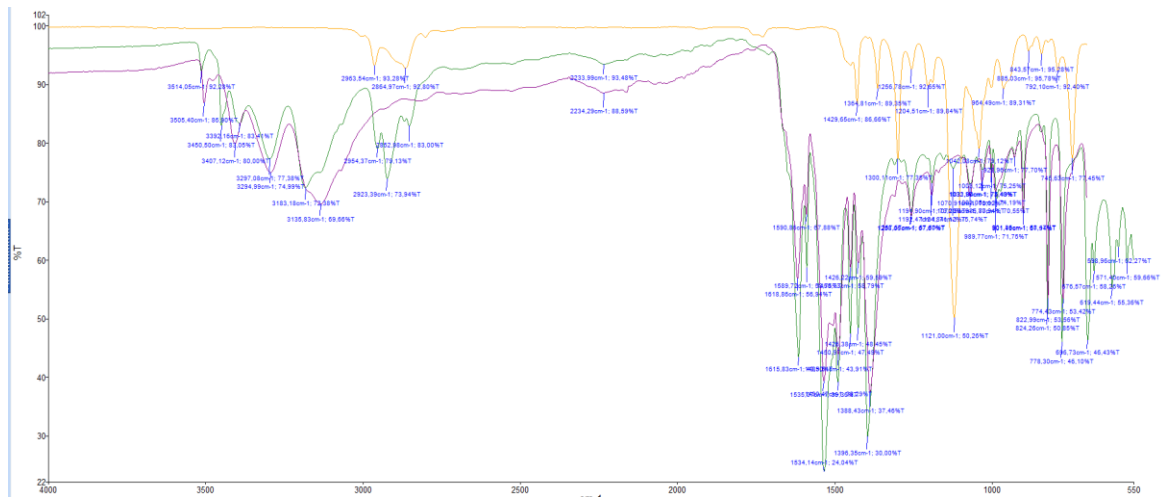
3.1.1 Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları



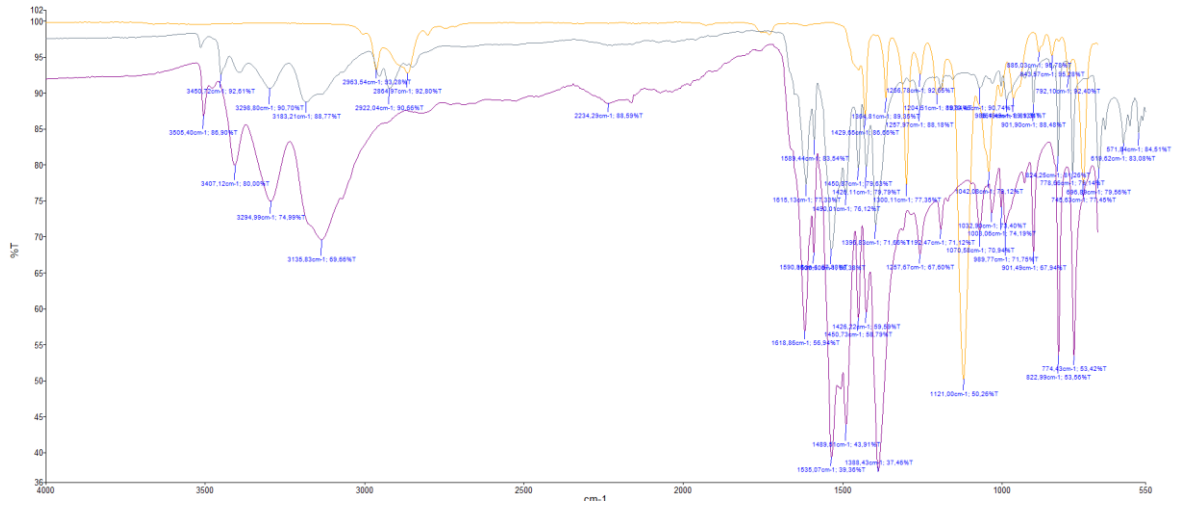
Şekil 3.1: a) HB1 ligandının FTIR spektrumu b) HB1 ligandının başlangıç molekülleri ile FTIR spektrumu



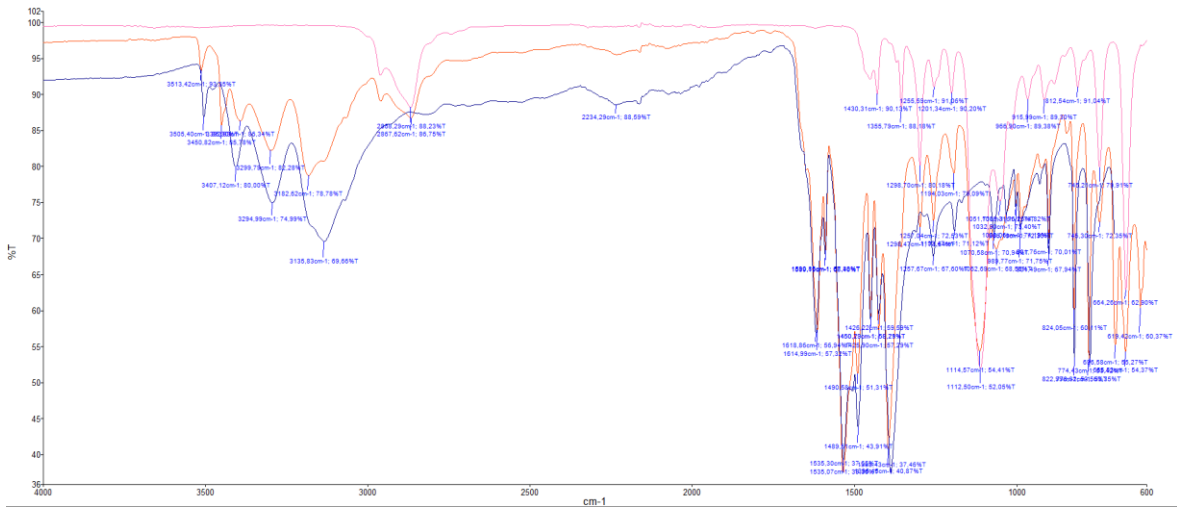
Şekil 3.2: HB2 ligandının FTIR spektrumu b) HB2 ligandının başlangıç molekülleri ile FTIR spektrumu



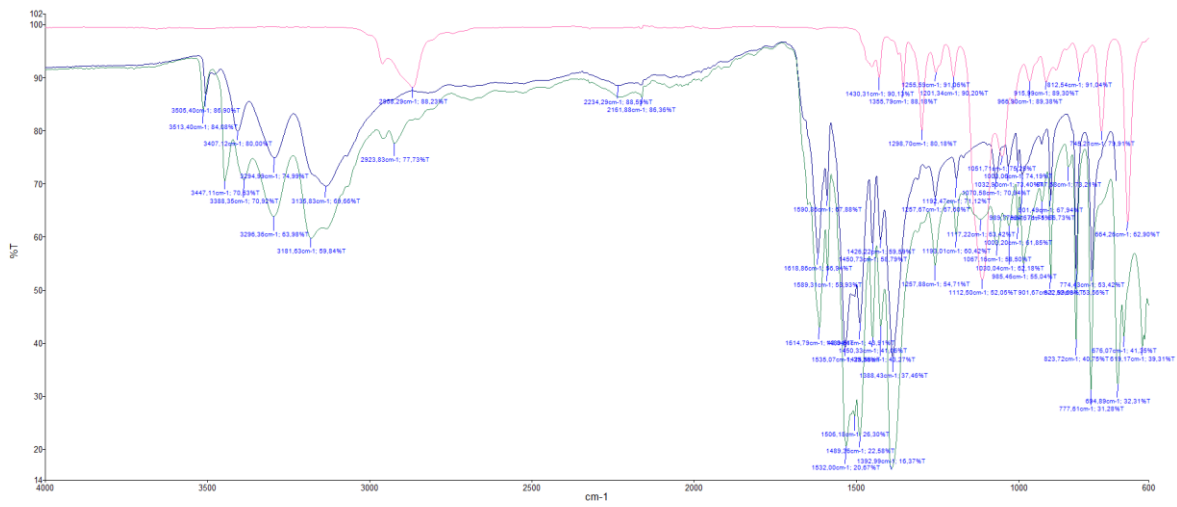
Şekil 3.3: HB3 ligandının FTIR spektrumu



Şekil 3.4: HB4 ligandının FTIR spektrumu

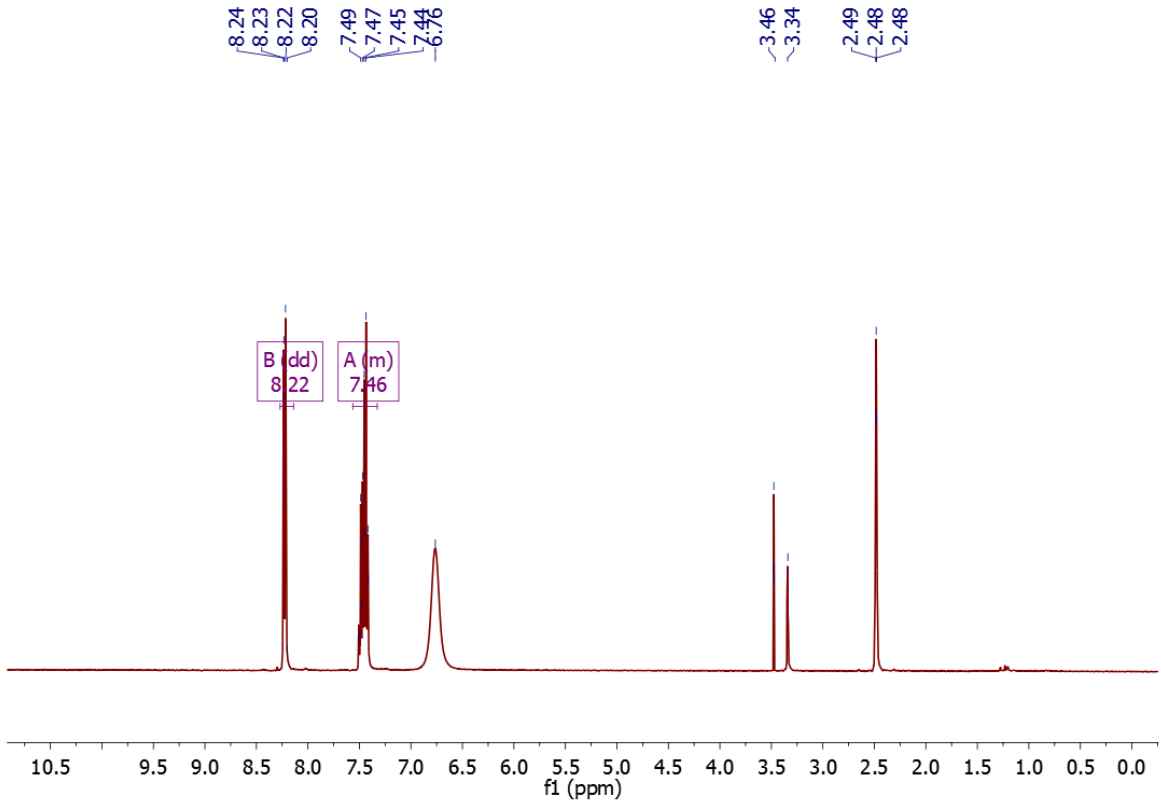


Şekil 3.5: HB5 ligandının FTIR spektrumu

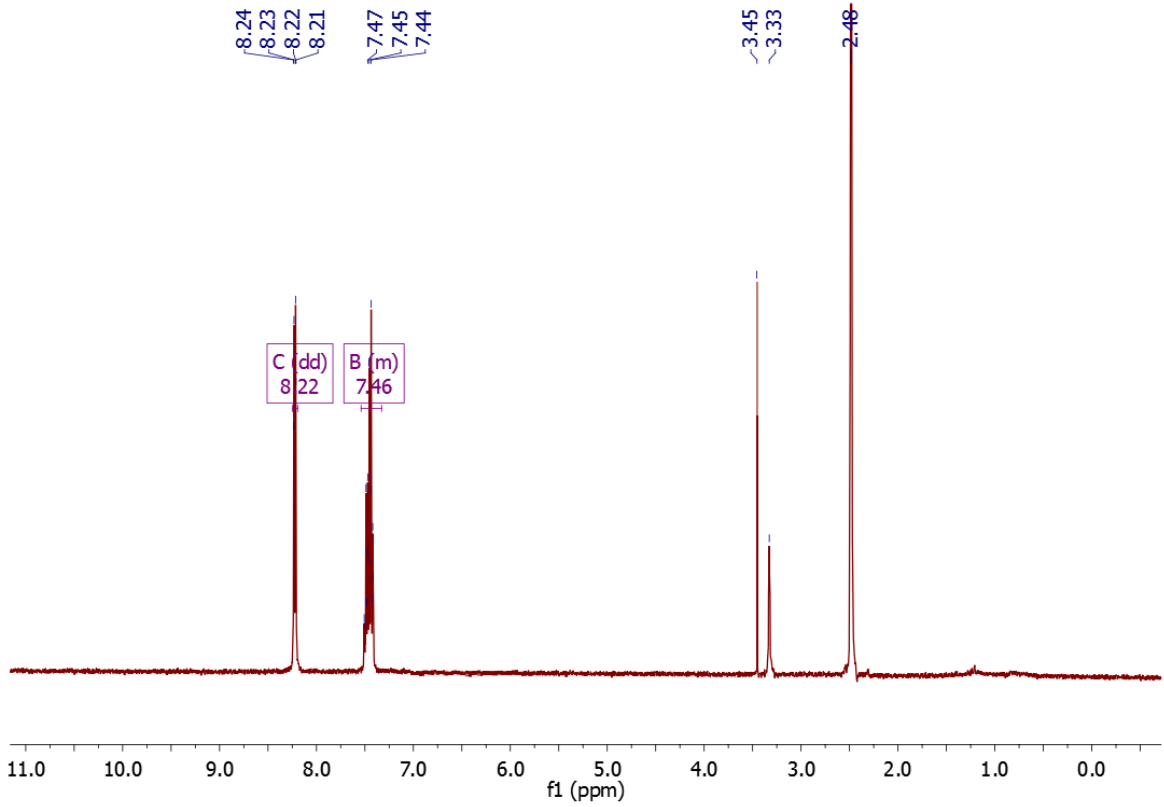


Şekil 3.6: HB6 ligandının FTIR spektrumu

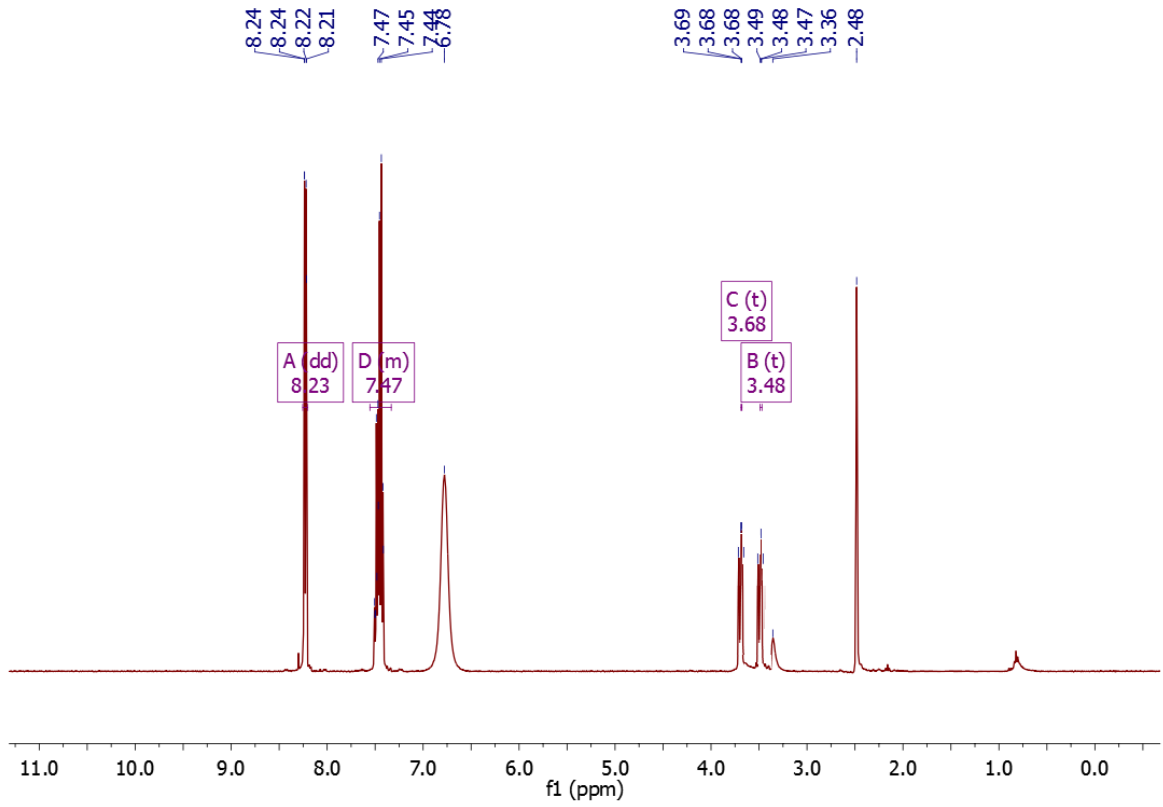
3.1.2 Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



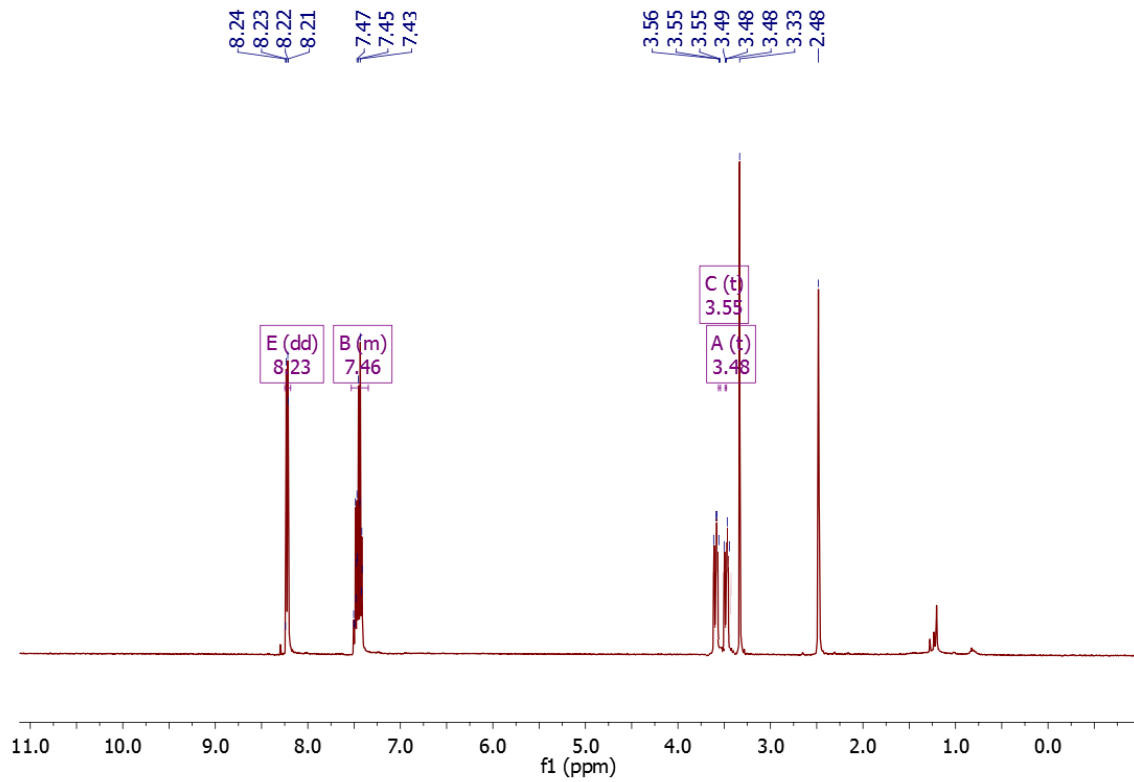
Şekil 3.9: HB1 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



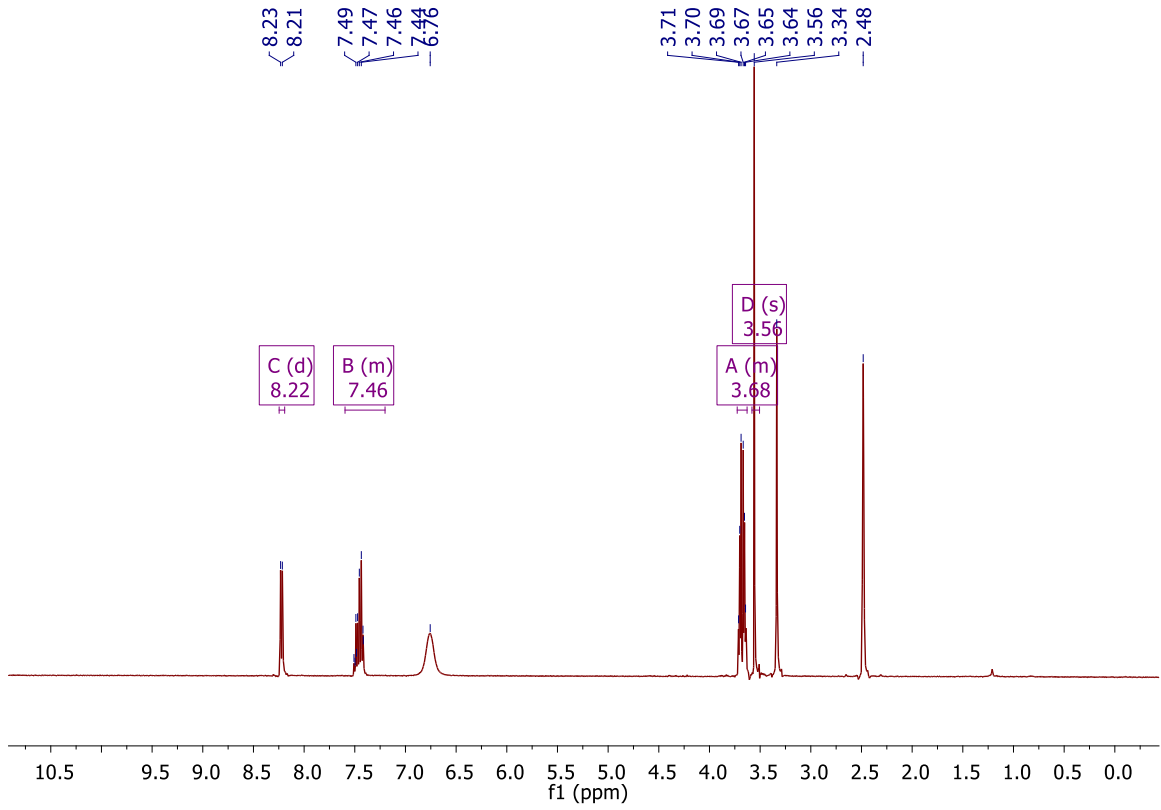
Şekil 3.10: HB2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



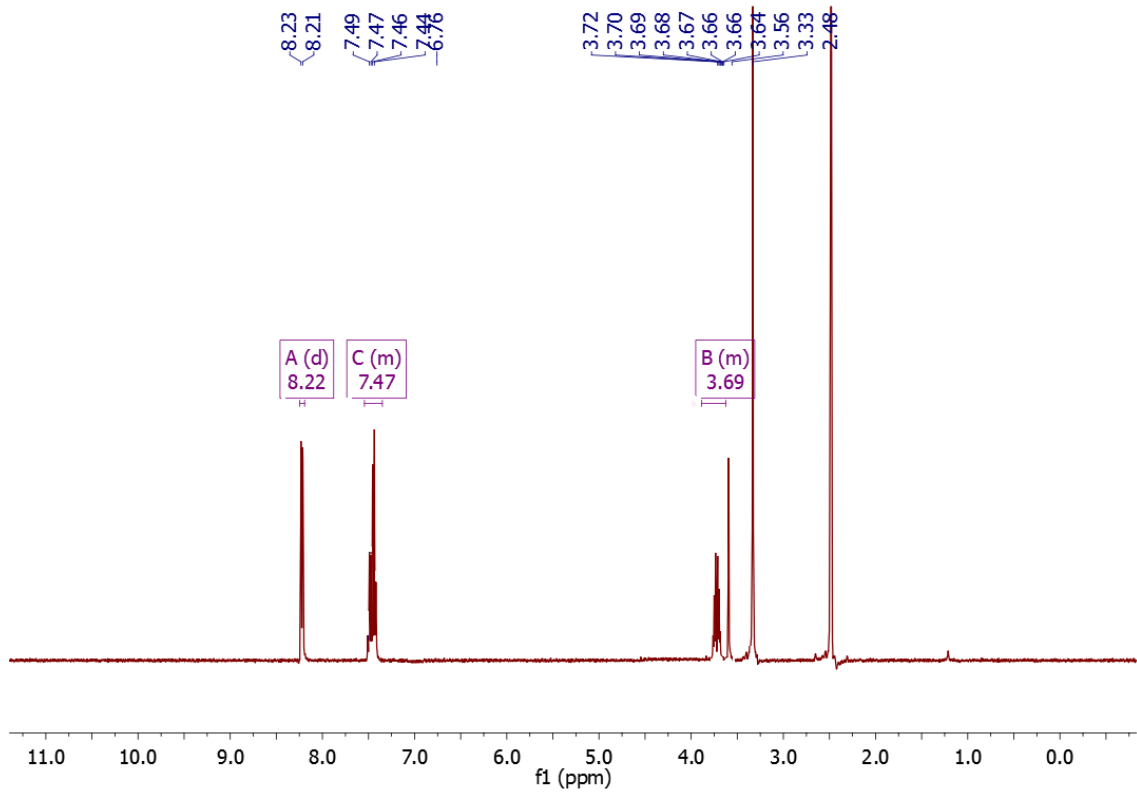
Şekil 3.11: HB3 ligandının ^1H -NMR spektrumu



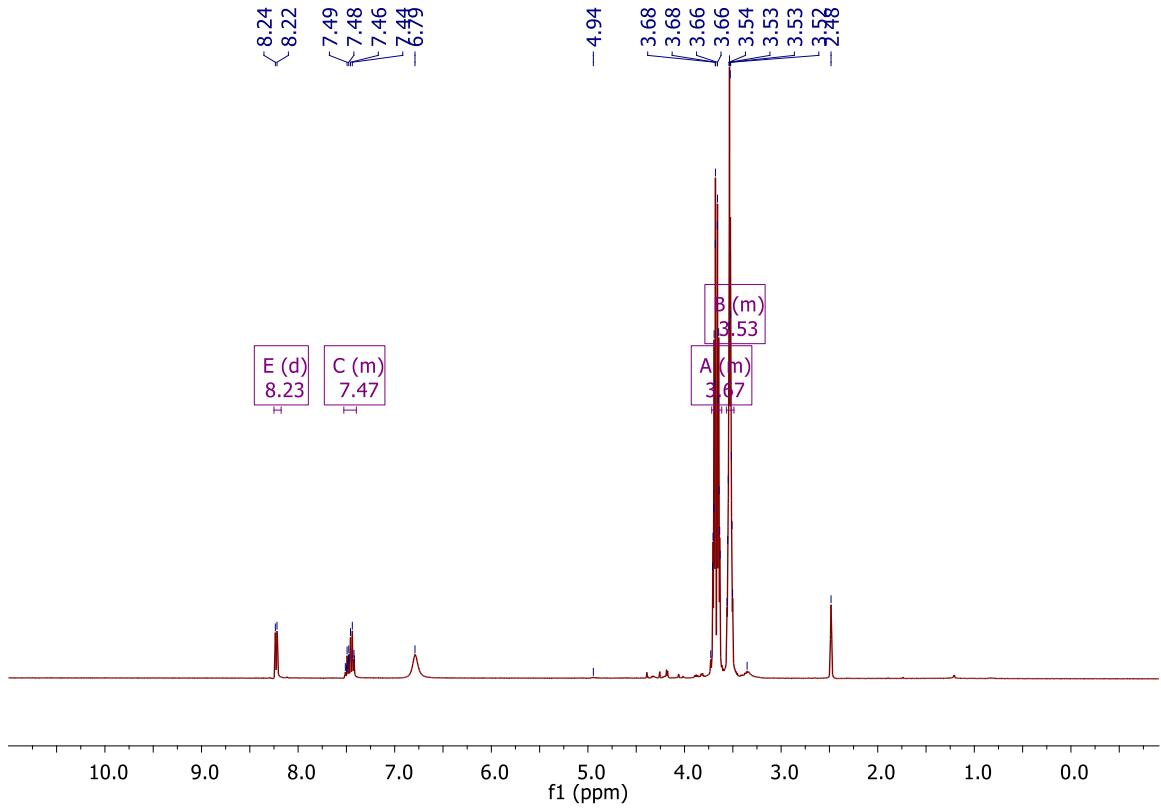
Şekil 3.12: HB4 ligandının ^1H -NMR spektrumu



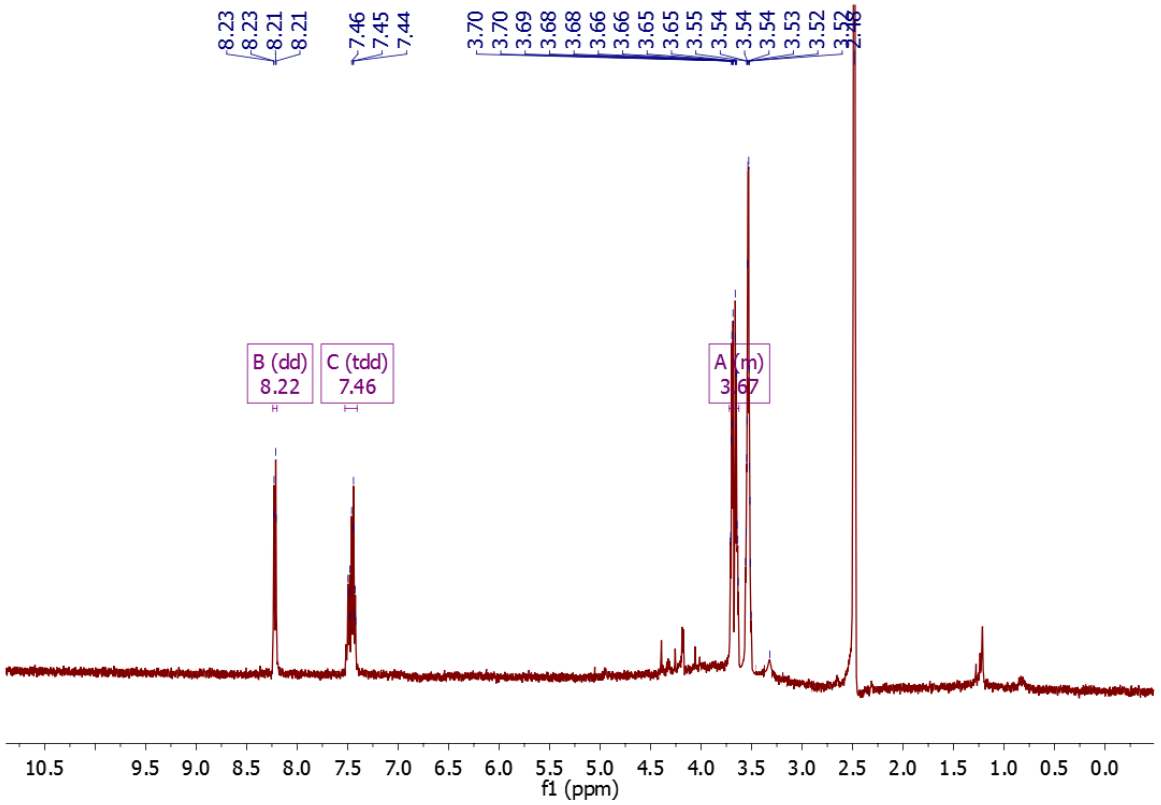
Şekil 3.13: HB5 ligandının ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.14: HB6 ligandının ^1H -NMR spektrumu

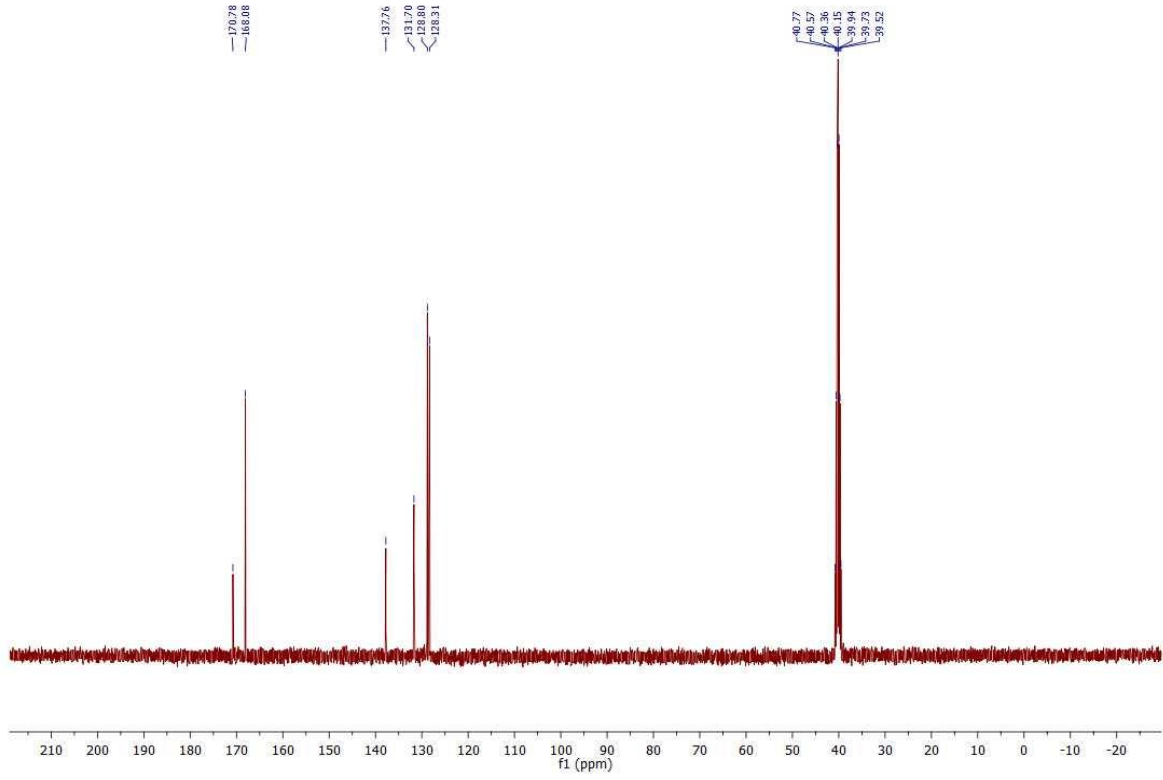


Şekil 3.15: HB7 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

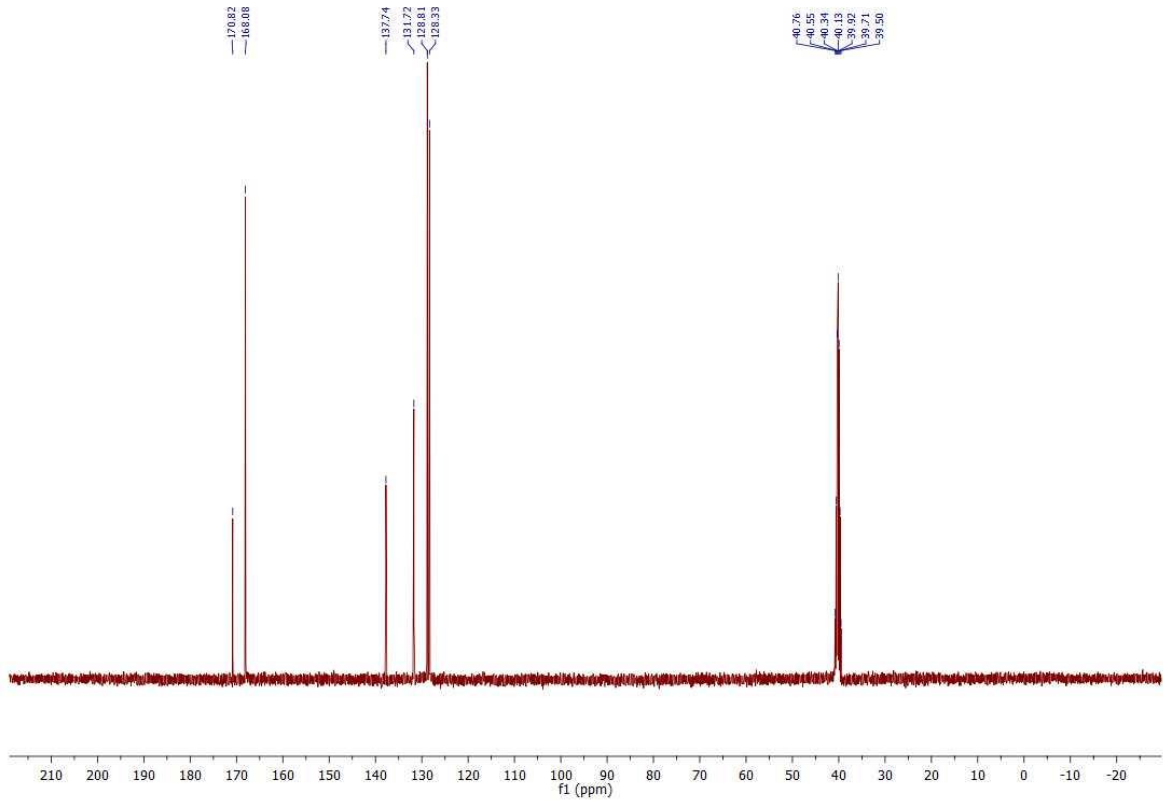


Şekil 3.16: HB8 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

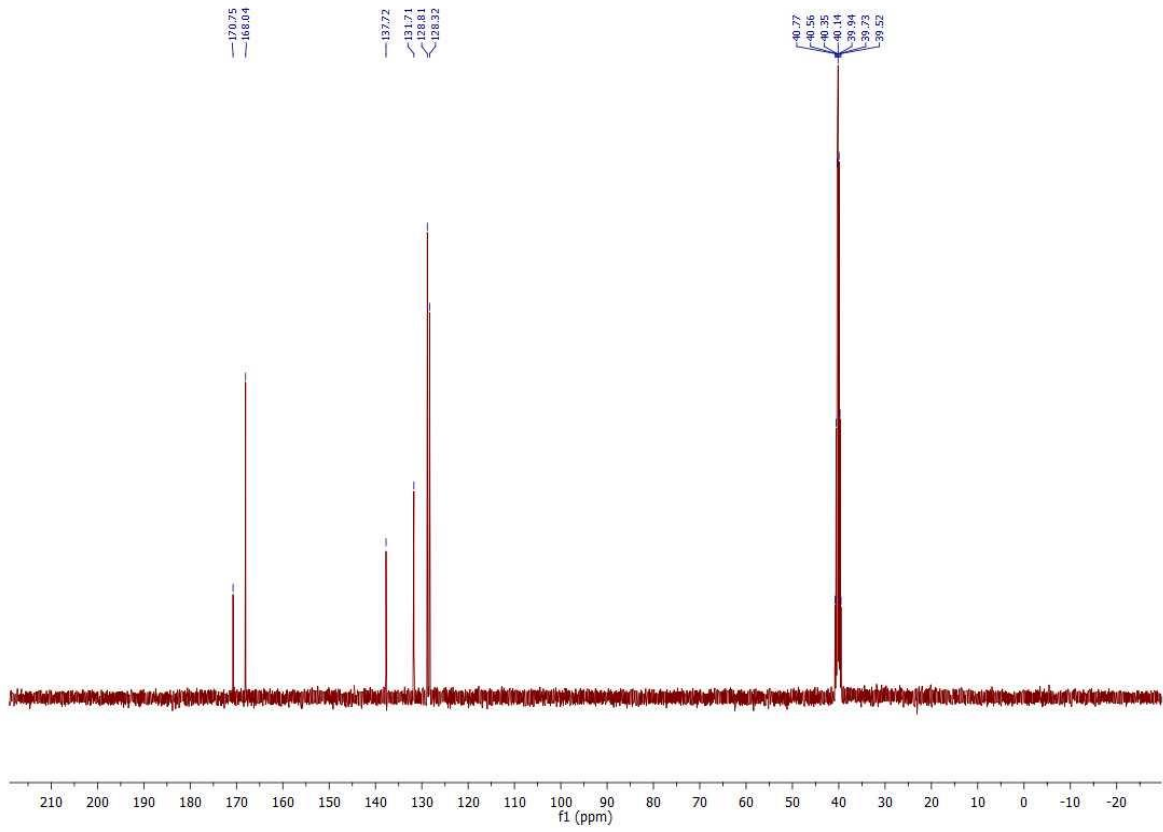
3.1.3 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları



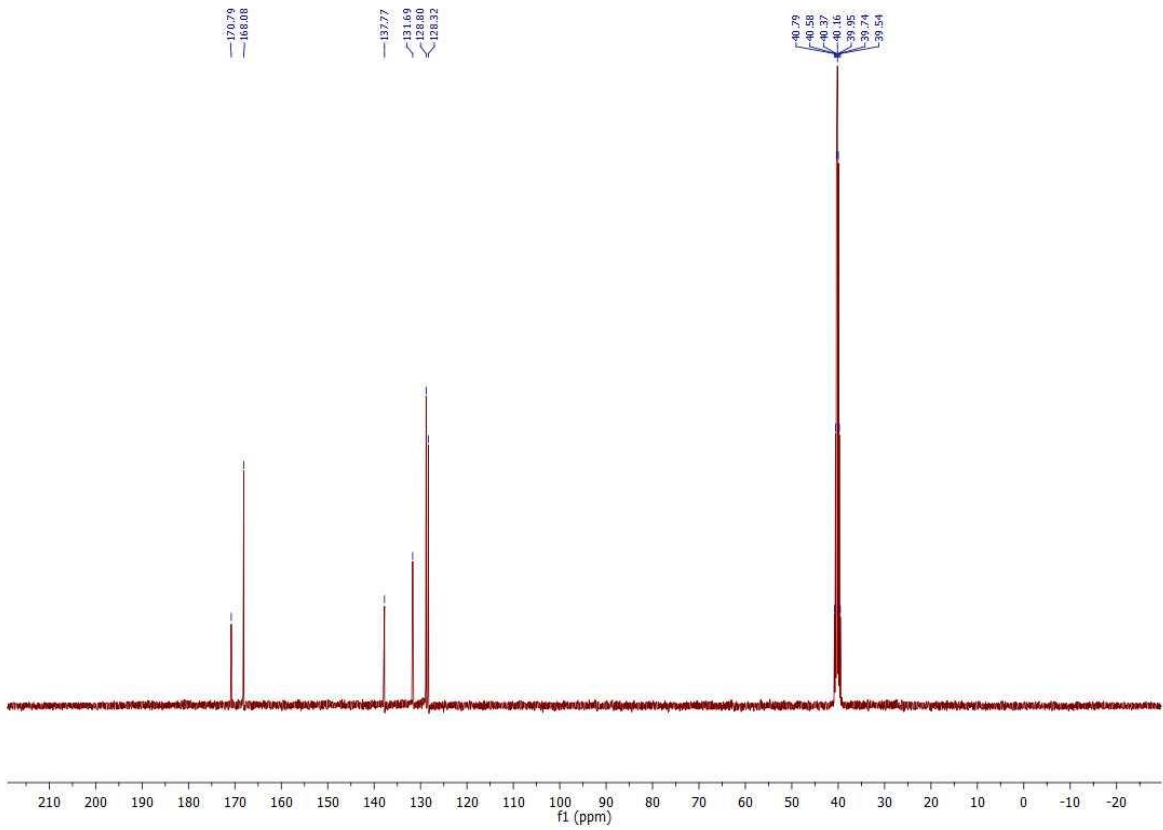
Şekil 3.17: HB1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



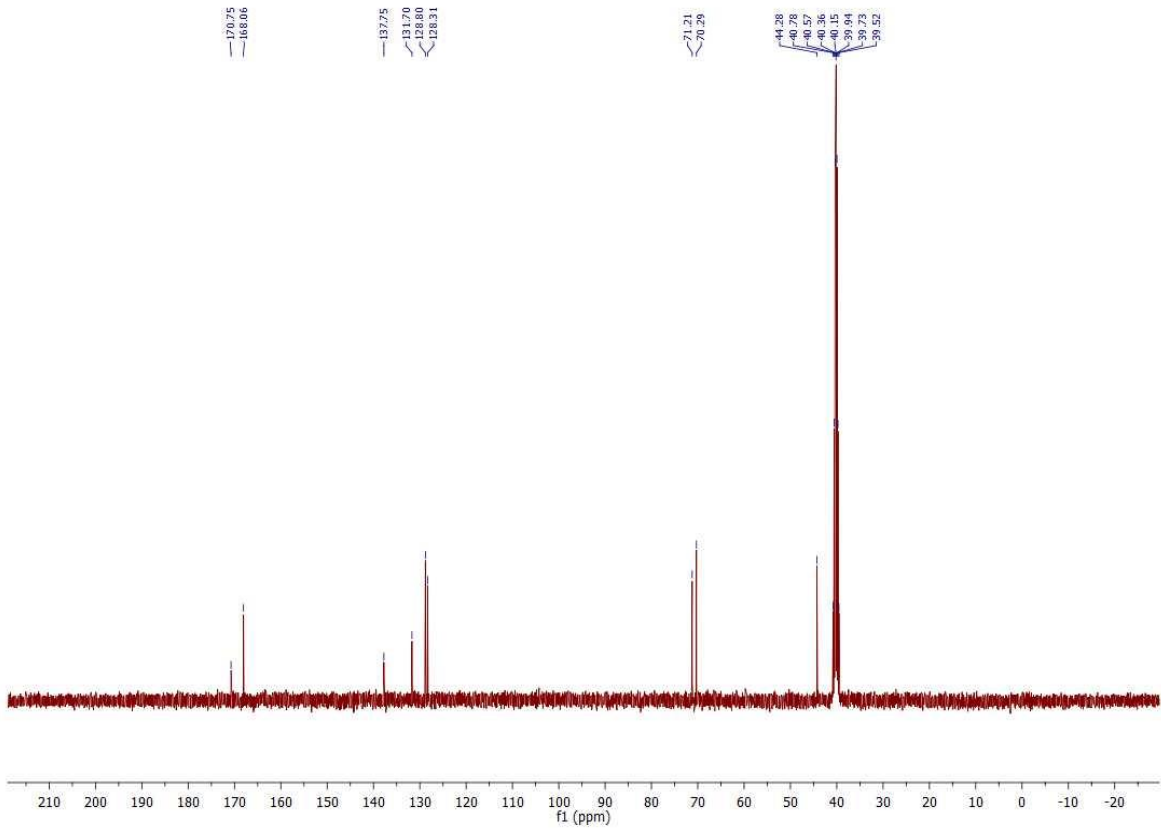
Şekil 3.18: HB2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



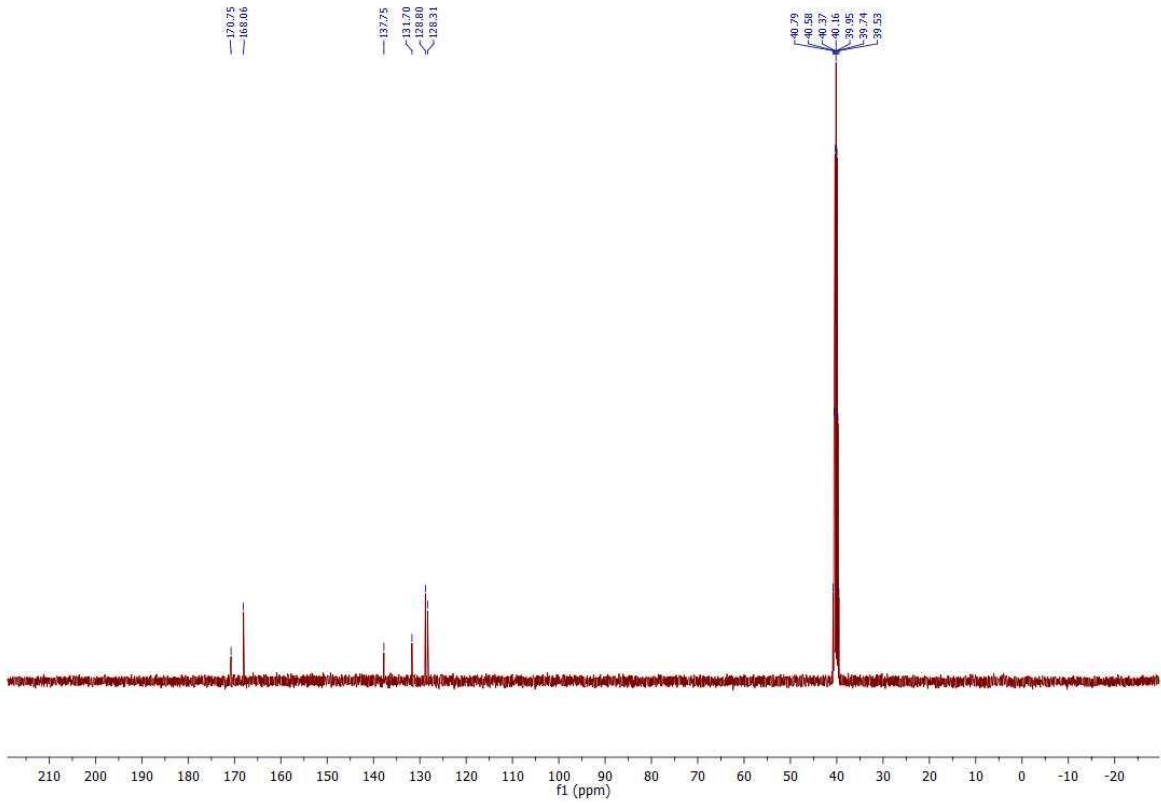
Şekil 3.19: HB3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



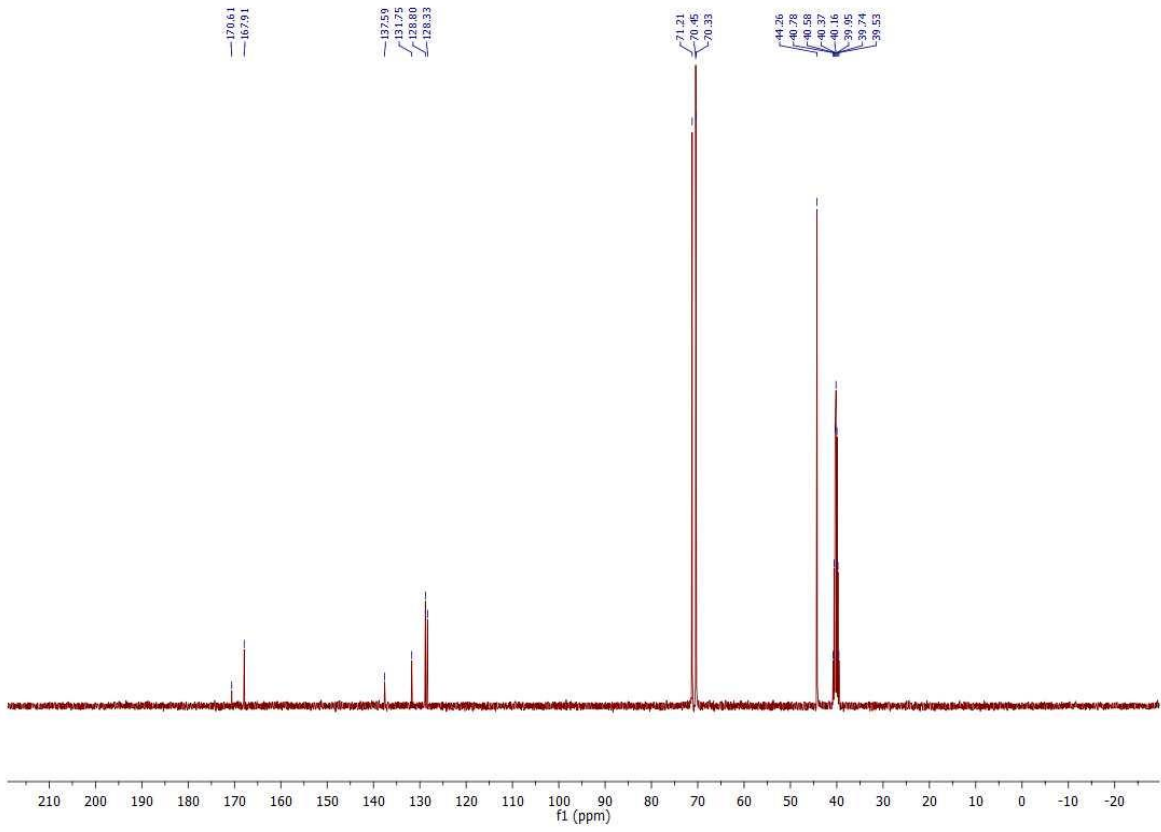
Şekil 3.20: HB4 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



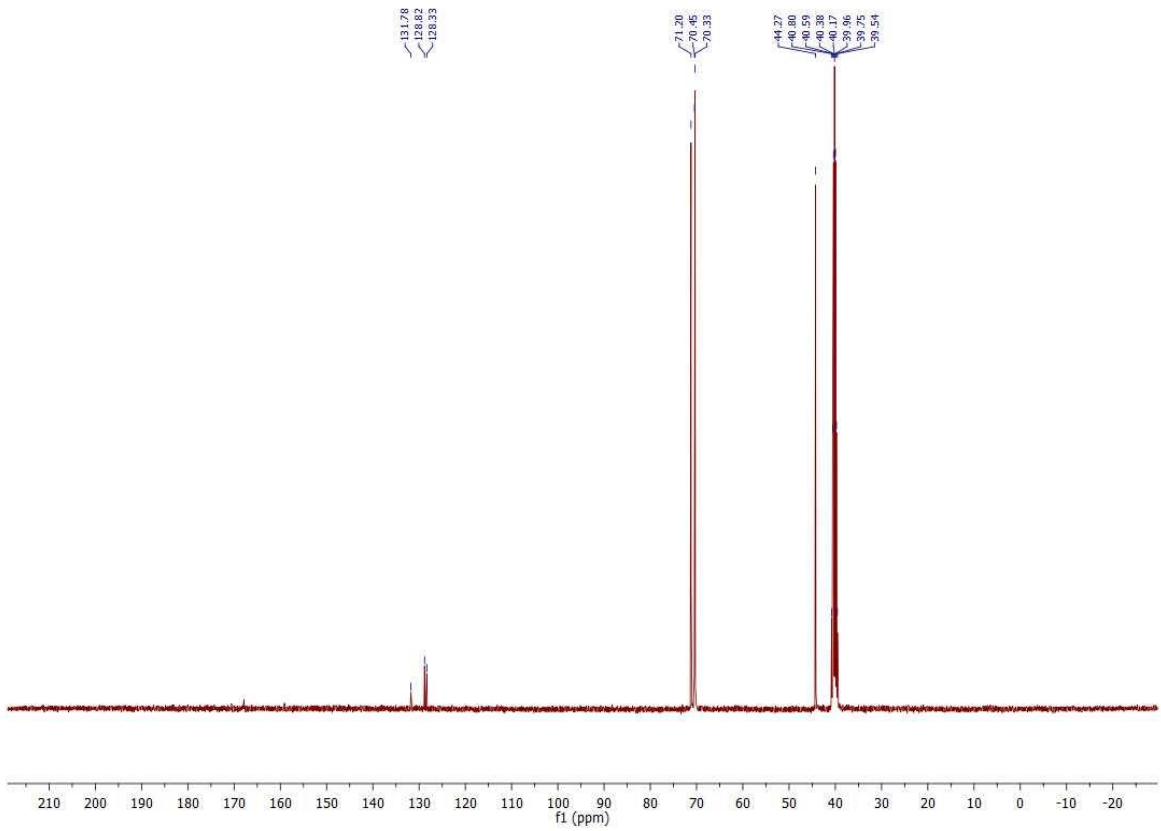
Şekil 3.21: HB5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.22: HB6 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

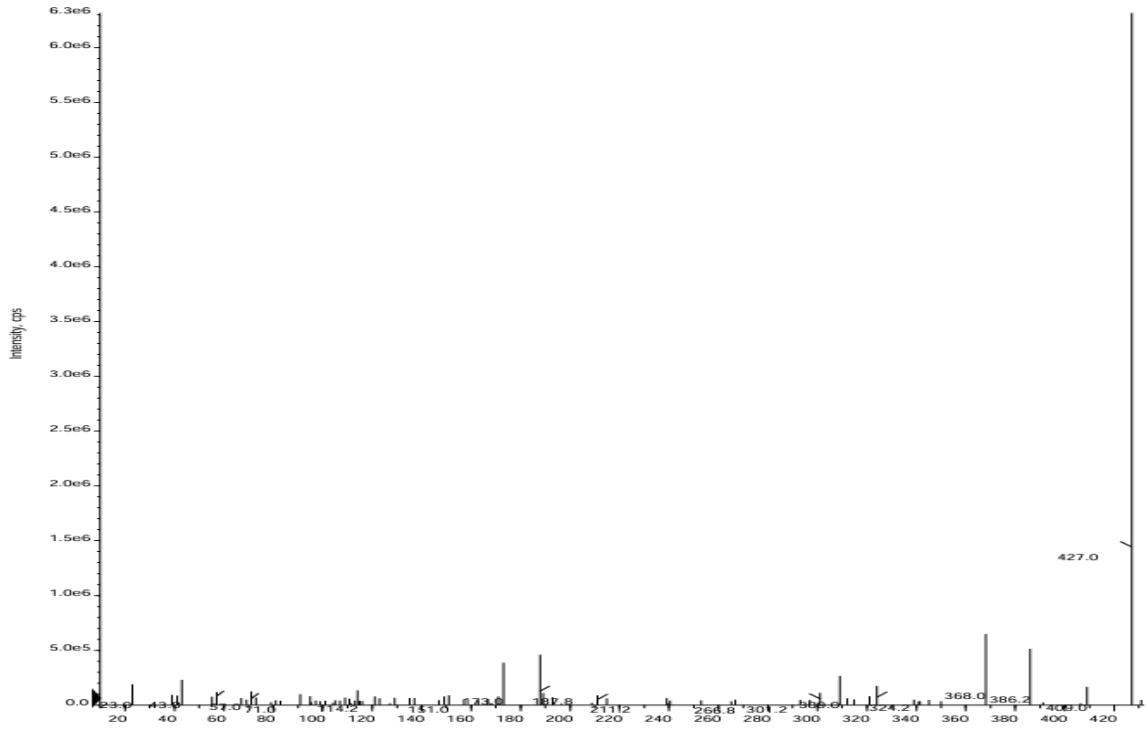


Şekil 3.23: HB7 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

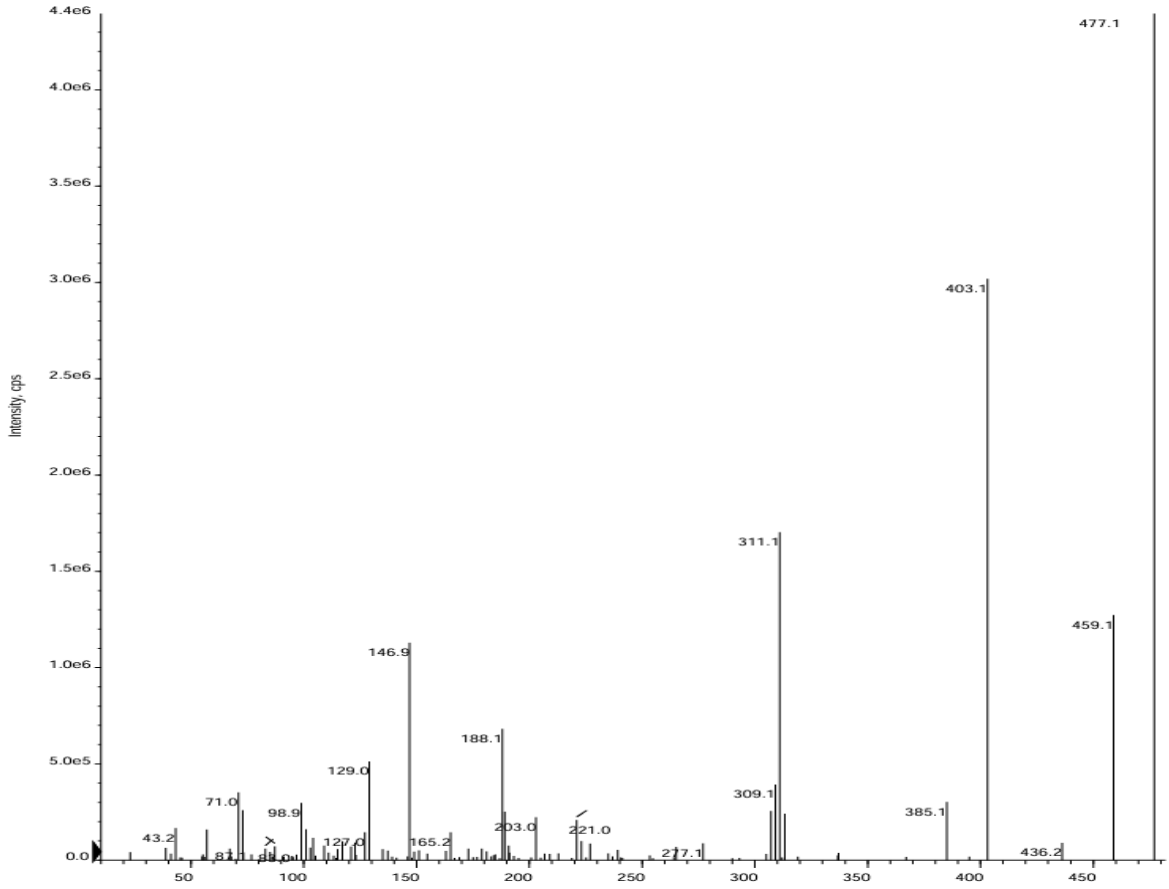


Şekil 3.24: HB8 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu

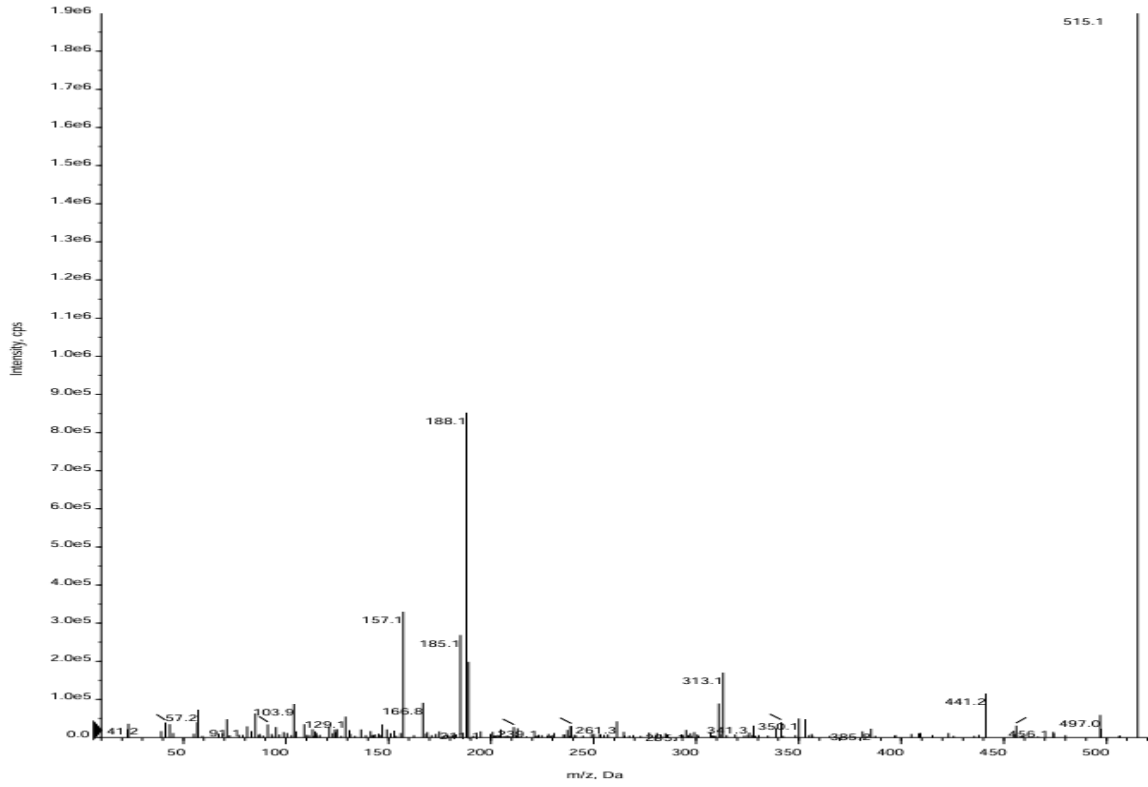
3.1.4 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları



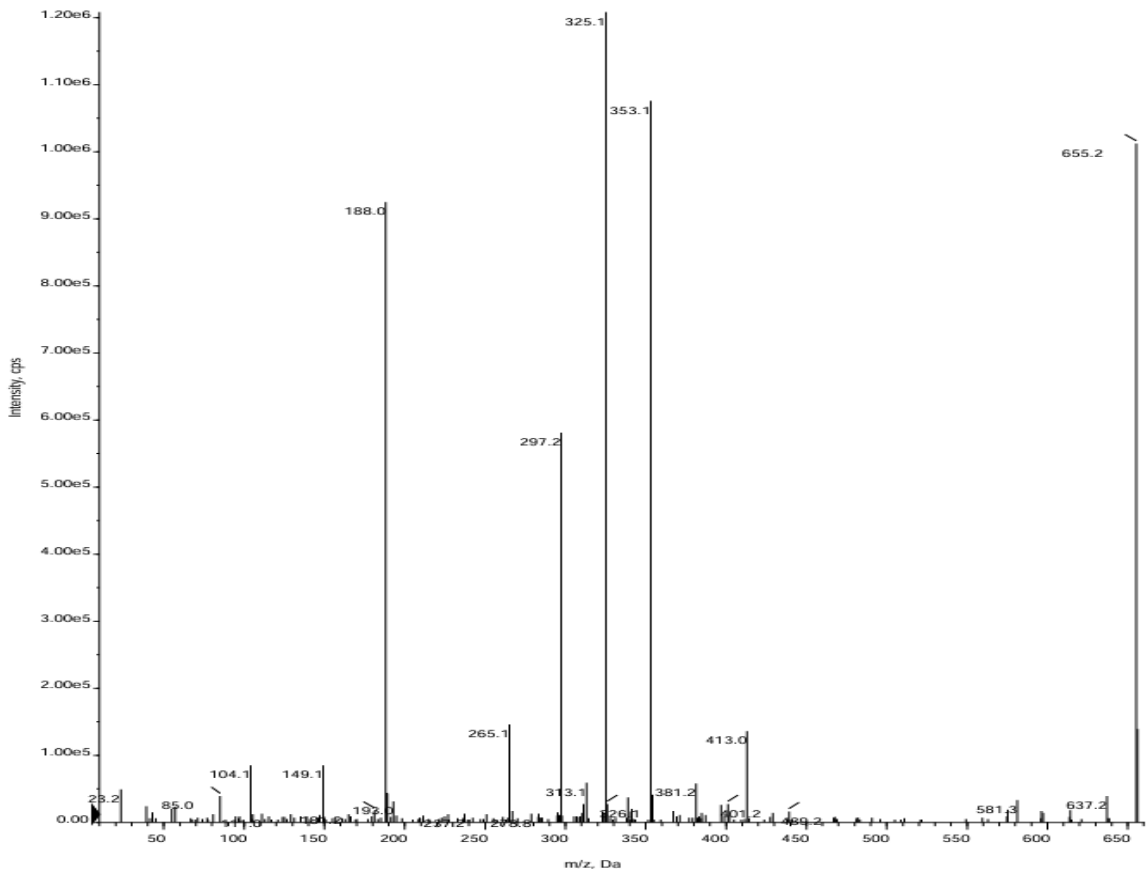
Şekil 3.25: HB1 ligandının kütle spektrumu



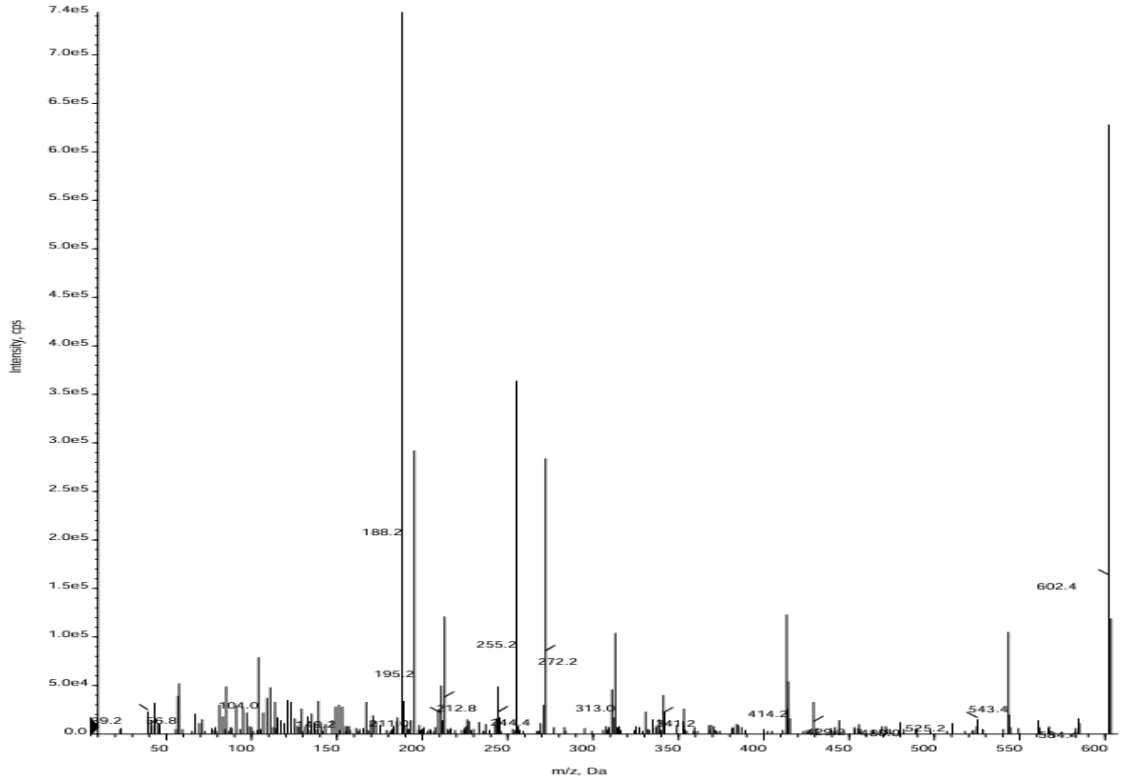
Şekil 3.26: HB2 ligandının kütle spektrumu



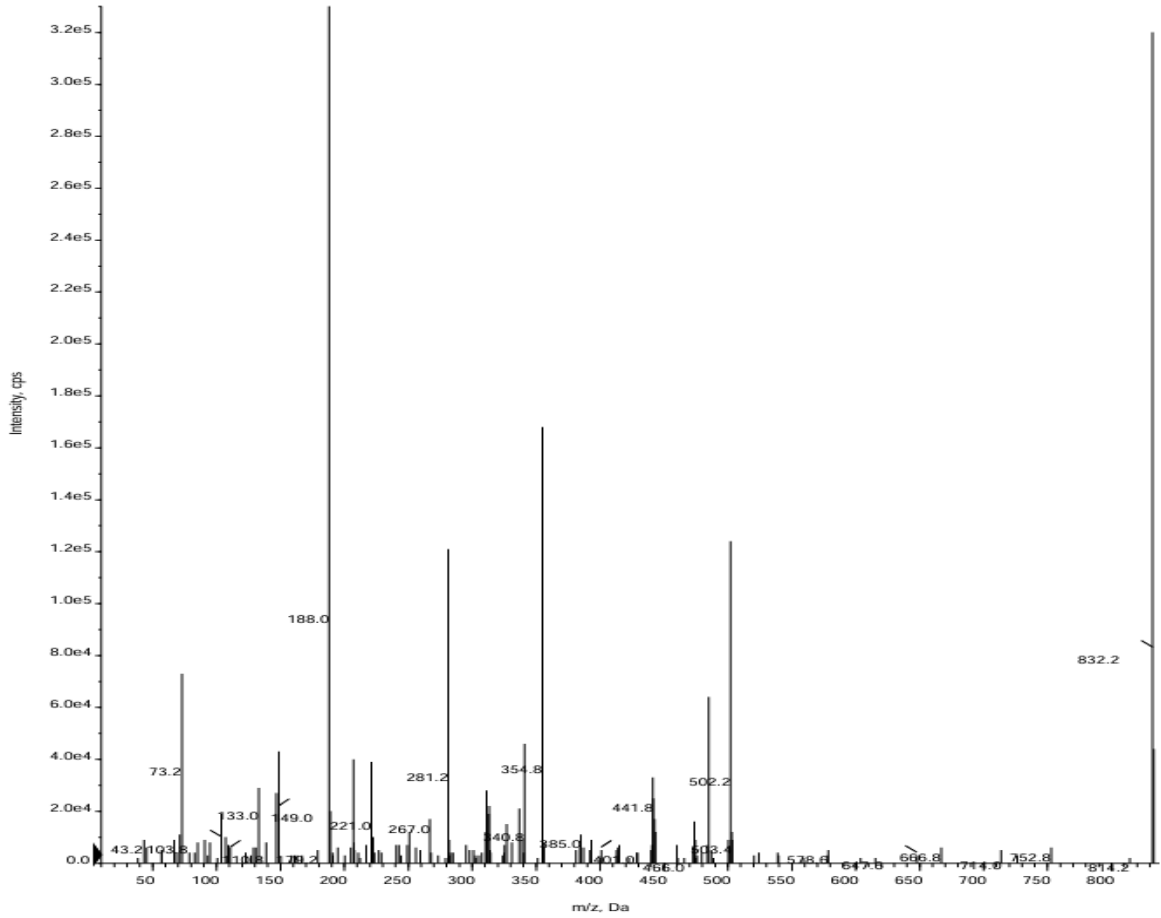
Şekil 3.27: HB3 ligandının kütle spektrumu



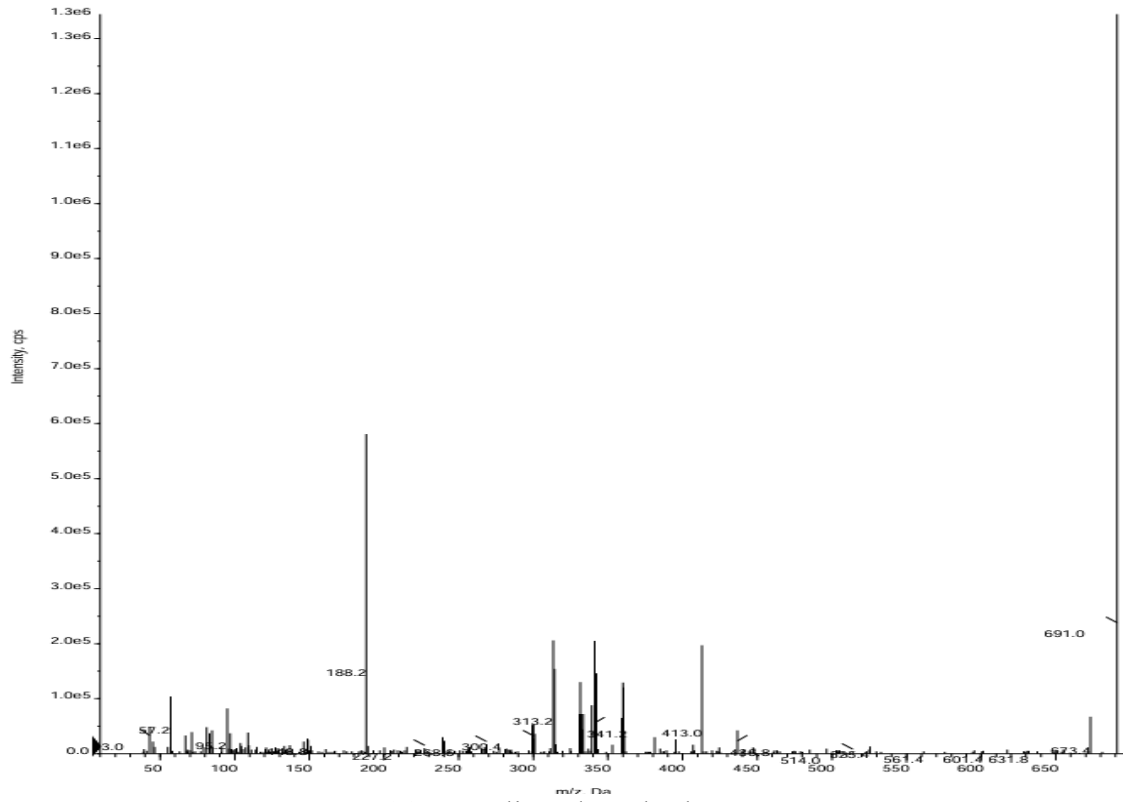
Şekil 3.28: HB4 ligandının kütle spektrumu



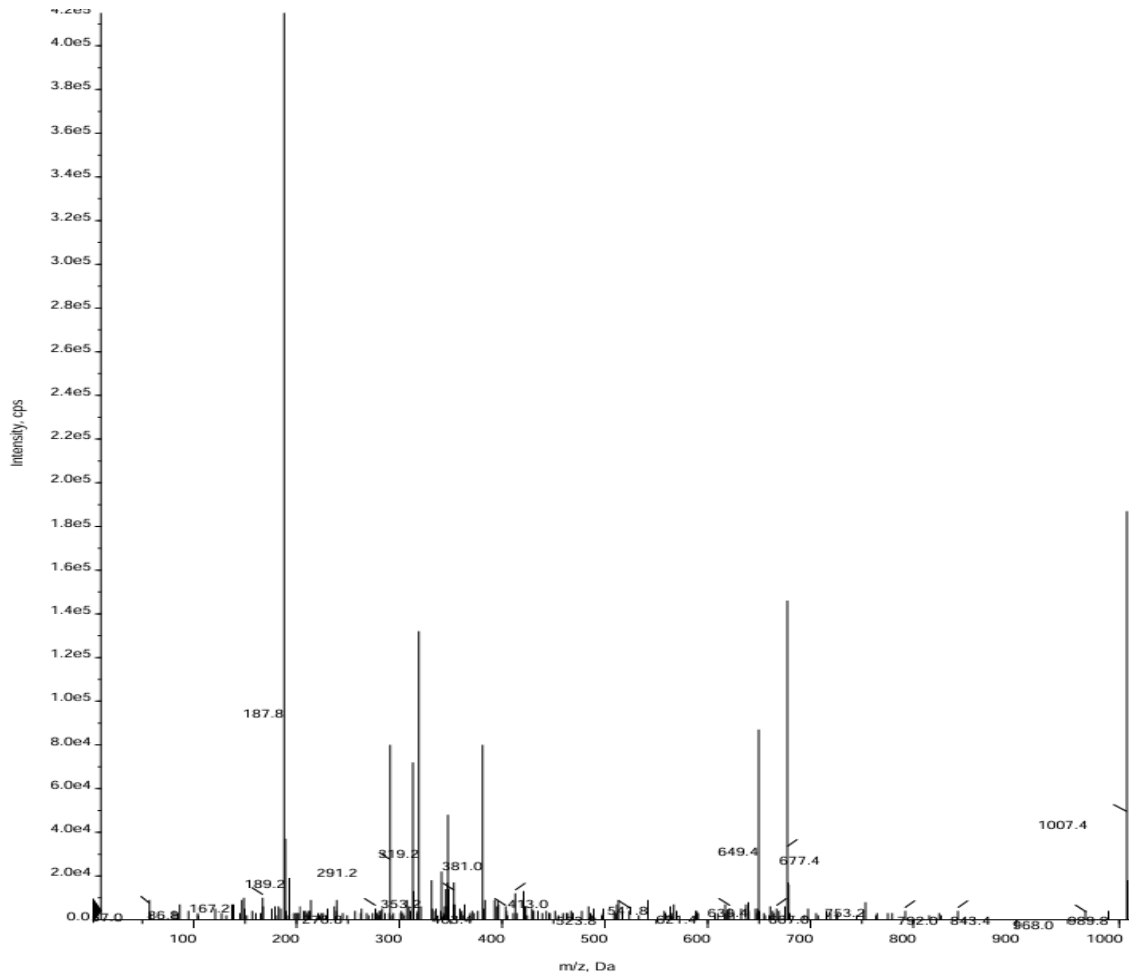
Şekil 3.29: HB5 ligandının kütle spektrumu



Şekil 3.30: HB6 ligandının kütle spektrumu

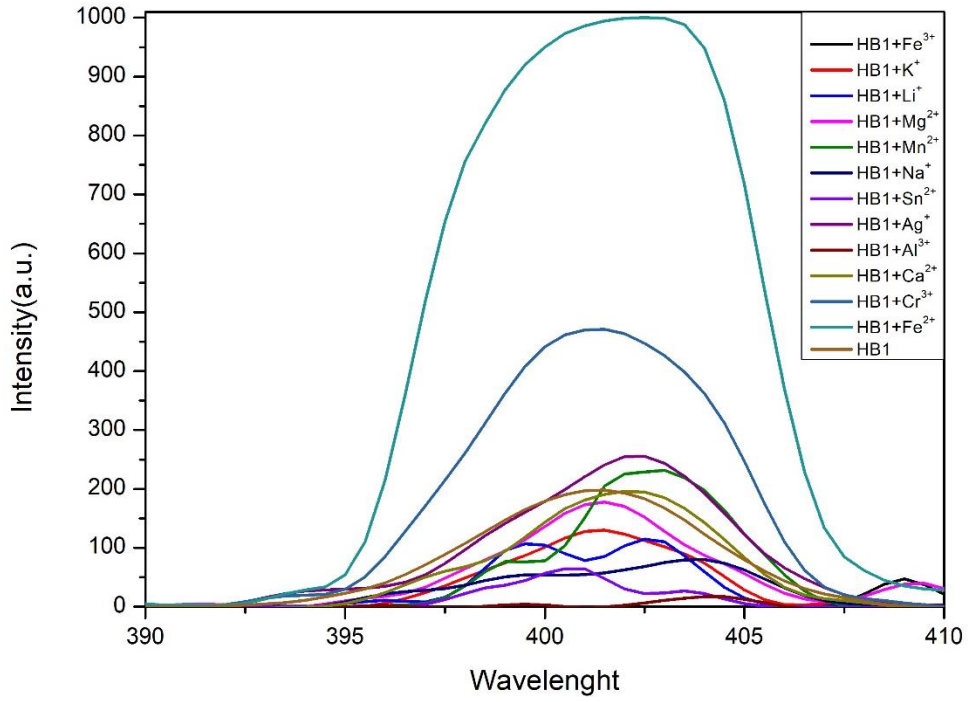


Şekil 3.31: HB7 ligandının kütle spektrumu

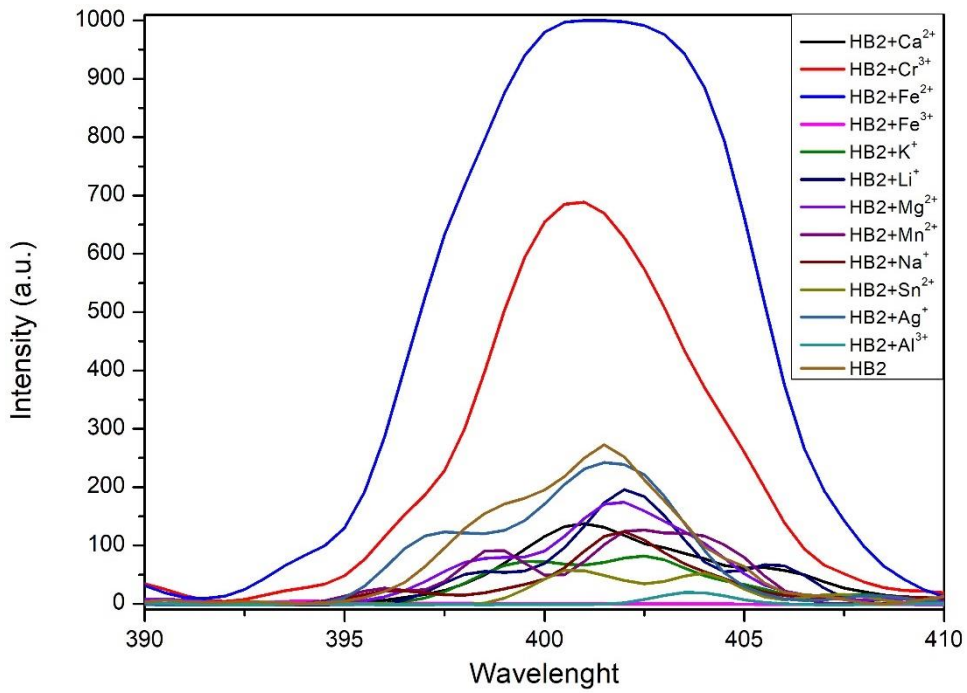


Şekil 3.32: HB8 ligandının kütle spektrumu

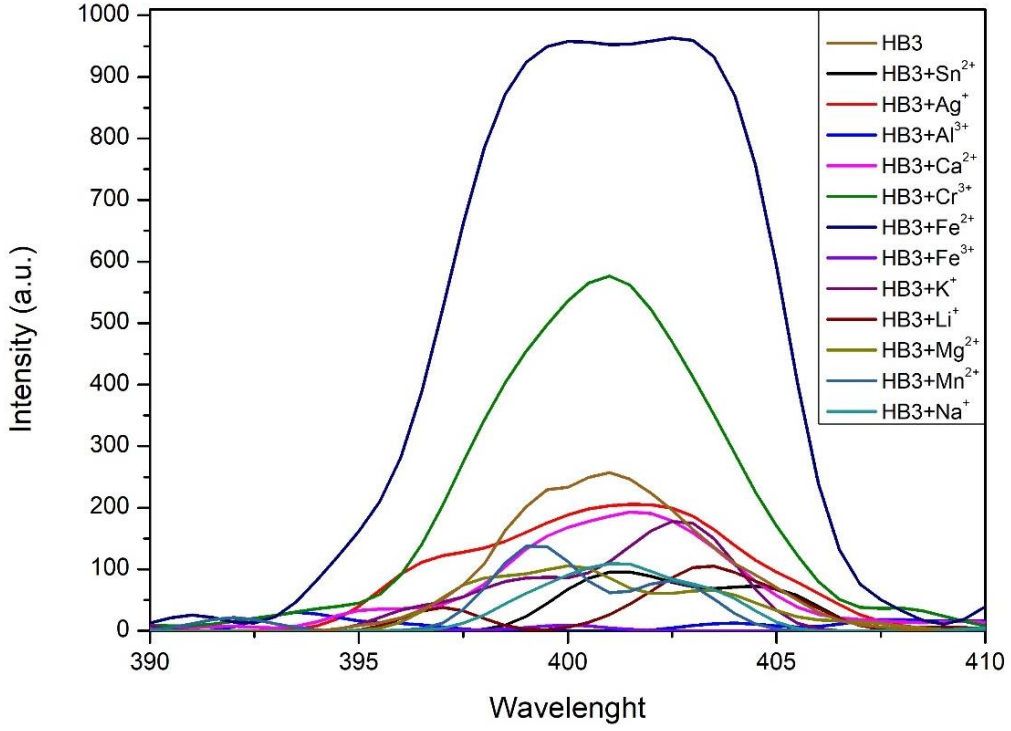
3.1.5 Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumları



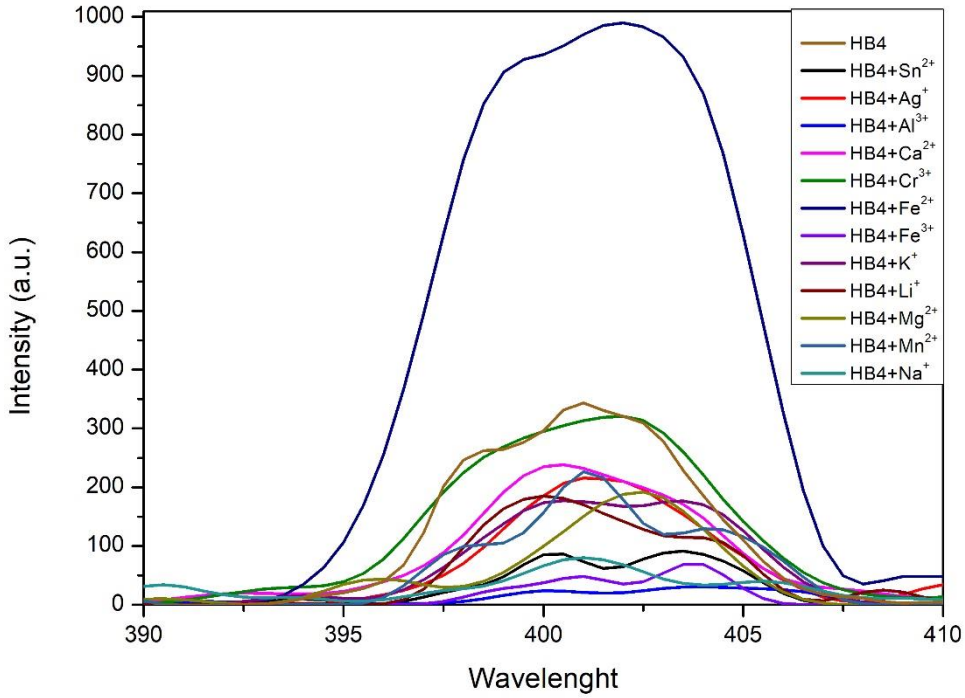
Şekil 3.33: HB1 molekülleri ile Fe²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cr³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Al³⁺, Mn²⁺, ve Sn²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



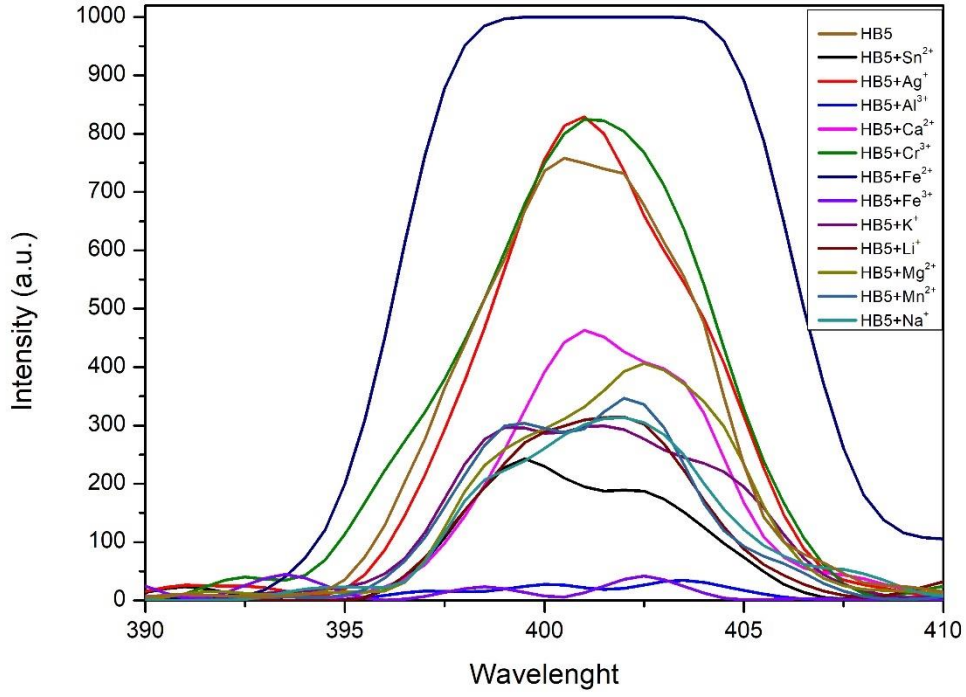
Şekil 3.34: HB2 molekülleri ile Fe²⁺, Fe³⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cr³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Al³⁺, Mn²⁺, ve Sn²⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



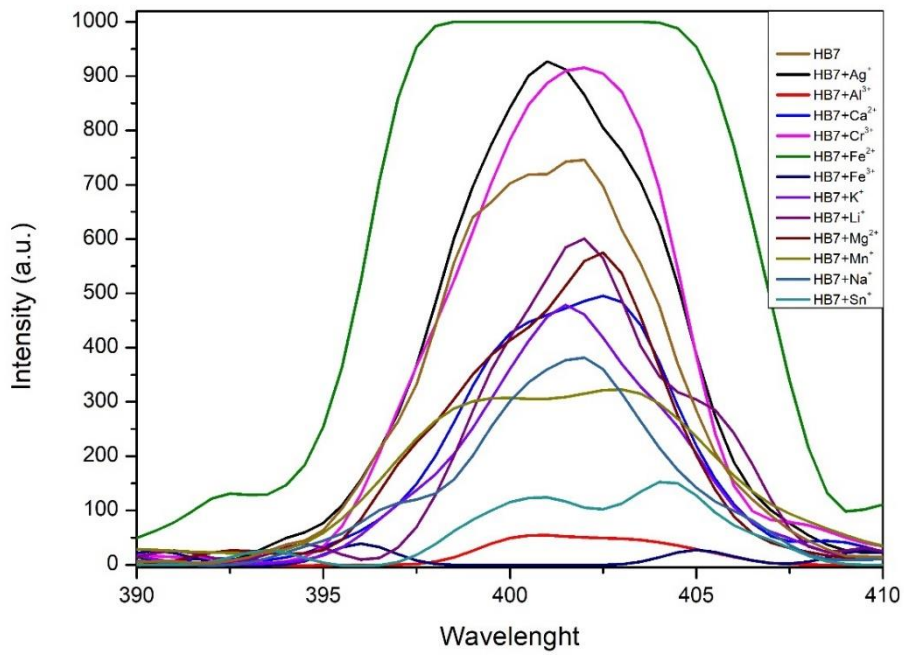
Şekil 3.35: HB3 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



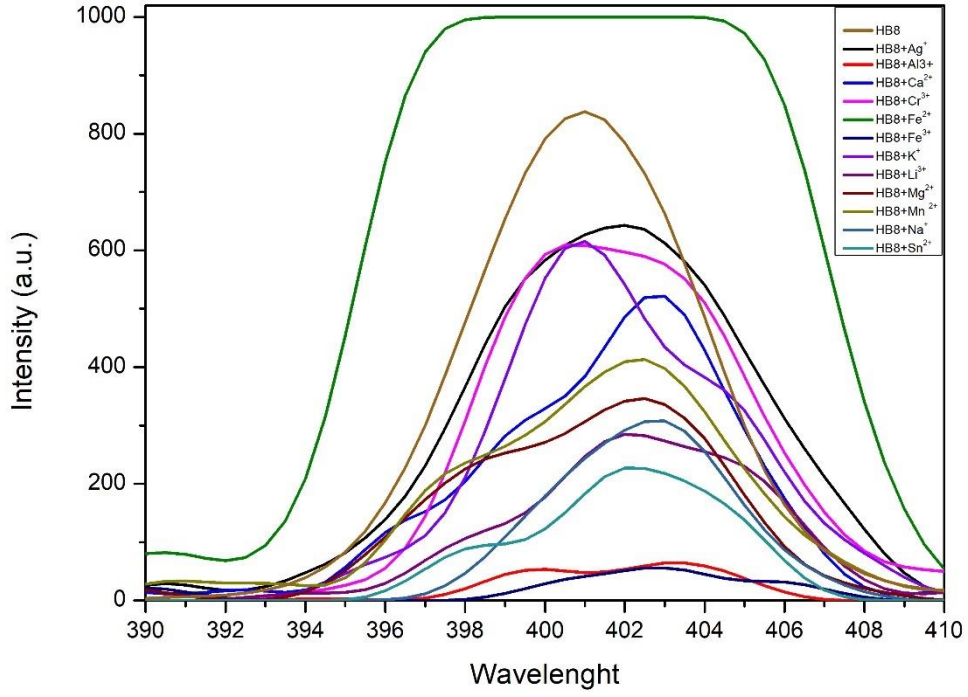
Şekil 3.36: HB4 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



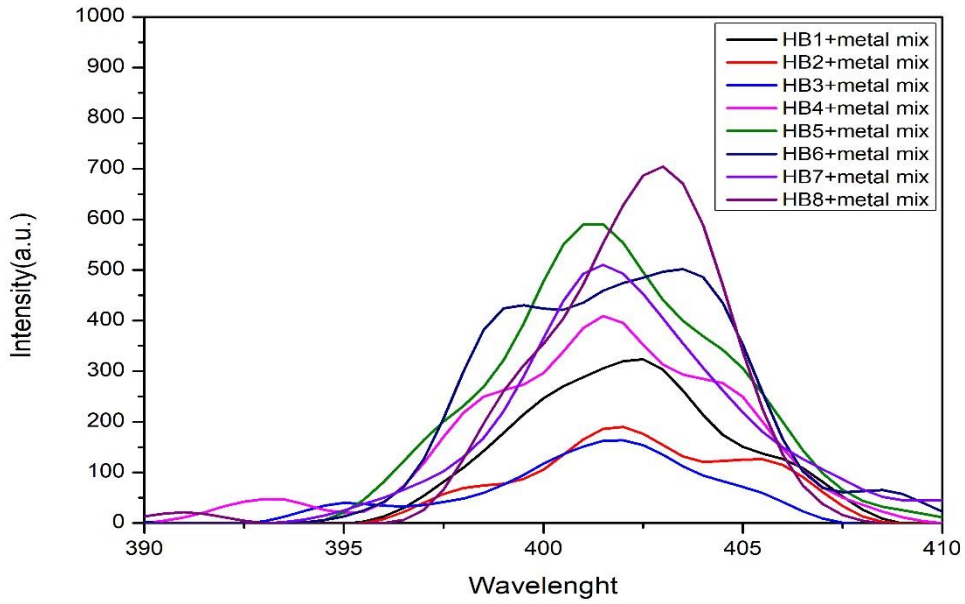
Şekil 3.37: HB5 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



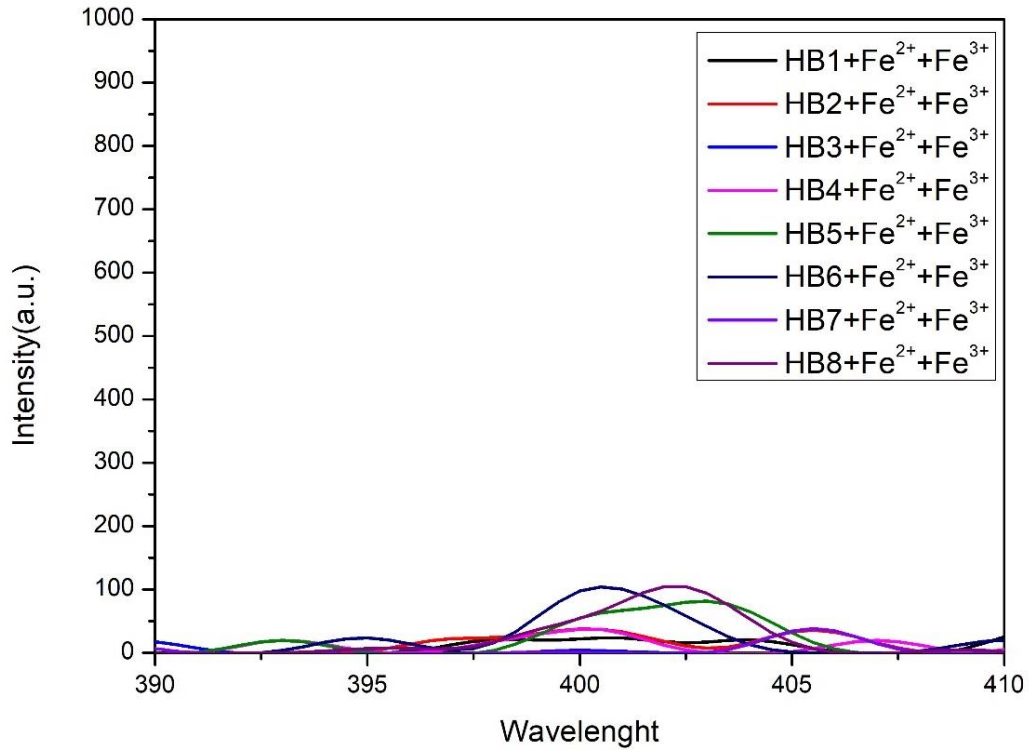
Şekil 3.38: HB7 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



Şekil 3.39: HB8 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



Şekil 3.40: HB1-HB8 molekülleri ile Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , ve Sn^{2+} katyonları aynı ortamda ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu



Şekil 3.41: HB1-HB8 molekülleri ile Fe²⁺, Fe³⁺ katyonları 30 kat ilave edildiğindeki floresans değişim spektrumu

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, 8 farklı orijinal ligand sentezlenmiş ve FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve LC-MS/MS ile karakterizasyonu başarı gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların floresans özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları, ligand-metal iyon etkileşimlerinin floresans davranışı üzerinde belirgin etkileri olduğunu göstermiştir.

HB1 molekülünün FTIR spektrumu, 3513 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimlerini göstermiş, bu da yapıda sekonder amin varlığını doğrulamıştır. 3292-3181 cm⁻¹ aralığında aromatik asimetrik ve simetrik bağ gerilmeleri, 1615 ve 1589 cm⁻¹'de triazin halkasının asimetrik ve simetrik gerilmeleri tespit edilmiştir. Ayrıca, CH₂ gruplarına ait 1450 cm⁻¹ (asimetrik eğilme), 1425 cm⁻¹ (makaslama) ve 1396 cm⁻¹ (simetrik eğilme) titreşimleri gözlemlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda δ 6.76 ppm'de N-H protonları, δ 3.46 ppm'de CH₂- grupları, δ 8.24-8.20 ve 7.51 – 7.41 ppm arasında fenil halkası protonları tespit edilmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 427,0 değeri, teorik 426,49 değeri ile uyumludur.

HB2 molekülünde FTIR spektrumu, sekonder amin piklerinin eksik olduğunu ve yapının sekonder amin içermediğini göstermiştir. 3182-3129 cm⁻¹'de aromatik bağ gerilmeleri, 1614 ve 1588 cm⁻¹'de triazin halkası gerilmeleri ve CH₂ gruplarına ait 1450 cm⁻¹ (asimetrik eğilme), 1439 cm⁻¹ (makaslama) ve 1396 cm⁻¹ (simetrik eğilme) titreşimleri kaydedilmiştir. ¹H-NMR sonuçları, δ 3.45 ppm'de CH₂-O gruplarını, δ 7.51-7.41 ve 8.24-8.21 ppm'de ise fenil protonlarını işaret etmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 477,2 değeri, teorik 478,56 değeri ile uyumludur.

HB3 molekülü FTIR spektrumunda 3514 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimleri tespit edilmiş ve yapının sekonder amin içerdiği doğrulanmıştır. 3295-3182 cm⁻¹'de aromatik bağ gerilmeleri, 1615 ve 1589 cm⁻¹'de triazin halkası gerilmeleri ve CH₂ gruplarına ait 1450 cm⁻¹ (asimetrik eğilme), 1426 cm⁻¹ (makaslama) ve 1396 cm⁻¹ (simetrik eğilme) titreşimleri gözlemlenmiştir. ¹H-NMR spektrumunda δ 6.78 ppm'de N-H protonları, δ 3.68 ppm arasında CH₂-O grupları, δ 7.51 – 7.41 ve 8.24-8.21 ppm arasında fenil protonları gözlemlenmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 515,1 değeri, teorik 514,59 değeri ile uyumludur.

HB4 molekülü FTIR spektrumunda N-H pikleri bulunmamış ve yapı sekonder amin içermemektedir. 3298-3183 cm^{-1} 'de aromatik bağ gerilmeleri, 1615 ve 1589 cm^{-1} 'de triazin halkası gerilmeleri ve CH_2 gruplarına ait 1450 cm^{-1} (asimetrik eğilme), 1426 cm^{-1} (makaslama) ve 1396 cm^{-1} (simetrik eğilme) titreşimleri gözlemlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 3.48 ppm arasında CH_2 grupları, δ 7.50 – 7.41 ve 8.24-8.21 ppm arasında fenil protonları tespit edilmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 655,2 değeri, teorik 654,78 değeri ile uyumludur.

HB5 molekülü FTIR spektrumunda 3514 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimleri ile sekonder amin varlığını göstermiştir. 3181-3132 cm^{-1} 'de aromatik bağ gerilmeleri, 1614 ve 1589 cm^{-1} 'de triazin halkası gerilmeleri ve CH_2 gruplarına ait 1450 cm^{-1} (asimetrik eğilme), 1489 cm^{-1} (makaslama) ve 1396 cm^{-1} (simetrik eğilme) titreşimleri tespit edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 6.76 ppm'de N-H protonları, δ 3.73-3.63- 3.56 ppm arasında CH_2 grupları, δ 7.51-7.42 ve 8.23-8.21 ppm arasında fenil protonları gözlemlenmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 602,4 değeri, teorik 602,70 değeri ile uyumludur.

HB6 molekülü FTIR spektrumunda sekonder amin pikleri bulunmamış ve yapı sekonder amin içermemektedir. 3181-3130 cm^{-1} 'de aromatik bağ gerilmeleri, 1506-1489 cm^{-1} 'de triazin halkası gerilmeleri ve CH_2 gruplarına ait 1392-1396 cm^{-1} (simetrik eğilme) titreşimleri gözlemlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 3.72-3.64 ve 3.56 ppm arasında CH_2 grupları, δ 7.51-7.42 ve 8.23-8.21 ppm arasında fenil protonları tespit edilmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 832,2 değeri, teorik 830,99 değeri ile uyumludur.

HB7 molekülü FTIR spektrumunda 3513 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimleri ile sekonder amin varlığını göstermiştir. 3180-3126 cm^{-1} 'de aromatik bağ gerilmeleri, 1614 ve 1589 cm^{-1} 'de triazin halkası gerilmeleri ve CH_2 gruplarına ait 1450-1393 cm^{-1} titreşimleri gözlemlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 6.76 ppm'de N-H protonları, δ 3.73-3.63 ve 3.56-3.50 ppm arasında CH_2 grupları, δ 7.51-7.42 ve 8.24-8.22 ppm arasında fenil protonları gözlemlenmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 691,0 değeri, teorik 690,81 değeri ile uyumludur.

HB8 molekülü FTIR spektrumunda N-H pikleri bulunmamış ve yapı sekonder amin içermemektedir. 3183-3139 cm^{-1} 'de aromatik bağ gerilmeleri, 1543 ve 1490 cm^{-1} 'de triazin halkası gerilmeleri ve CH_2 gruplarına ait 1392-1532 cm^{-1} titreşimleri gözlemlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$

NMR spektrumunda δ 3.71-3.63 ve 3.56-3.50 ppm arasında CH_2 grupları, δ 7.50-7.42 ve 8.23-8.21 ppm arasında fenil protonları tespit edilmiştir. MS analizinde gözlemlenen m/z 1007,4 değeri, teorik 1007,20 değeri ile uyumludur.

Bu çalışmada sentezlenen **HB1**, **BB3**, **HB5** ve **HB7** bileşiklerinin IR spektrumları incelenmiş ve başlangıç moleküllerine kıyasla belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. Özellikle başlangıç moleküllerinde yer alan C-Cl bağlarına özgü, 600-800 cm^{-1} aralığında karakteristik piklerin kaybolduğu belirlenmiştir. Bu durum, reaksiyon sonucunda C-N bağının (1030-1250 cm^{-1} gerilme titreşimi) oluştuğunu göstermektedir.

Ayrıca, sentez ürünlerinde amin gruplarına özgü pikler gözlenmiştir. Amin gruplarına ait N-H gerilme titreşimleri 3300-3500 cm^{-1} aralığında, N-H bükülme titreşimleri ise 1500-1600 cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Bu bulgular, sentez sürecinde halkalaşmanın gerçekleştiğini ve başlangıç moleküllerindeki kimyasal dönüşümün beklenen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen **HB2**, **HB4**, **HB6** ve **HB8** bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, diğer bileşiklerde gözlemlenen N-H gerilme titreşimlerine (3300-3500 cm^{-1}) ve N-H bükülme titreşimlerine (1500-1600 cm^{-1}) ait karakteristik piklerin bu bileşiklerde kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum, bu bileşiklerin **tersiyer amin** yapıda olduğunu işaret etmektedir.

Genel olarak, IR spektrum analizleri, başlangıç materyallerindeki C-Cl bağlarının tamamen ortadan kalktığını doğrulamıştır. Bu sonuçlar, yapılan sentezin başarılı olduğunu ve bileşiklerin hedeflenen yapıya uygun şekilde sentezlendiğini açıkça ortaya koymaktadır. Çalışma, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS/MS yöntemleriyle karakterize edilmiş olup, sentez çalışmaları başarı ile tamamlanmıştır.

Elde edilen veriler doğrultusunda, Fe^{3+} iyonlarının floresansta sönmüleme etkisi gösterdiği, buna karşın Fe^{2+} iyonlarının floresans şiddetinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının bu etkisi, onun güçlü bir Lewis asidi olması, $3d^5$ yüksek spin konfigürasyonu nedeniyle beş eşleşmemiş elektrona sahip paramanyetik bir iyon olması ve ağır-atom etkileriyle birleşerek floresans sönmüne neden olan intersistem geçişlerini kolaylaştırmasıyla açıklanabilir. Bu paramanyetik özellik, organik fluoroforların floresansını belirgin biçimde söndürür ve bu nedenle literatürde Fe^{3+} iyonları genellikle "söndürme" (turn-off) yanıtı veren floresans sensörleriyle ilişkilendirilmiştir [57]. Aynı zamanda, Fe^{3+} iyonlarının ligand π -sistemleriyle orbitallerinin etkin örtüşmesi ve enerjisi

transfer süreçlerini hızlandırması, non-radyatif geçişleri artırarak floresans veriminde düşüşe neden olmaktadır.

Çalışmada ayrıca, Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının aynı ortamda bulunması durumunda, sentezlenen ligandların Fe^{3+} iyonlarına karşı seçicilik gösterdiği ve bu seçiciliğin ligand floresansında sönümlenmeye neden olduğu belirlenmiştir. Denemelerde, tüm ligandların farklı metallerle tepkimeleri incelenmiş, ardından tüm metaller aynı anda ortama eklenerek floresans davranışları gözlemlenmiştir. Bu koşullarda da Fe^{3+} iyonlarının ligandlarla yüksek seçicilikte bağlandığı ve floresans sönümlenmesi gerçekleştiği görülmüştür. Fe^{3+} iyonlarının yüksek yükü ve paramanyetik karakteri, ligandın fotoizole elektronlarını enerji tuzağı olarak kullanırken, bu durum floresans sönmesine katkıda bulunmaktadır.

Bunun yanı sıra, sentezlenen ligandların oksijen içeriğinin artırılmasının floresans şiddetinde belirgin bir artışa yol açtığı gözlenmiştir. Oksijen atomlarının varlığı, ligandın konjuge sistemlerini genişleterek floresans kuantum verimini artırmış, aynı zamanda ligandın Lewis bazı özelliklerini güçlendirerek uyarılmış durumun daha kararlı hale gelmesini sağlamıştır. Donör atomların sayısı ve konumu, aromatik π -köprülerinin boyu ve ligandın elektron yoğunluğu gibi moleküler yapı özelliklerinin, Fe^{3+} iyonlarıyla bağlanma davranışını ve buna bağlı floresans tepkisini belirgin bir şekilde etkilediği ortaya konulmuştur.

Bu bulgular, ligand-metal iyon etkileşimlerinin ve moleküler yapıdaki oksijen atomu sayısının floresans davranışı üzerindeki kritik rolünü vurgulamaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, floresans sensörlerinin geliştirilmesi ve metal iyonlarına karşı seçici ligand tasarımı alanında önemli bilgiler sunmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] **F. Nasri**, "A Review of the Thermodynamics of Complexation of Crown Ethers With Metal Ion," *Journal of Advances in Environmental Health Research*, vol. 10, no. 4, pp. 263-272, 2022.
- [2] **C. J. Pedersen**, "Cyclic polyethers and their complexes with metal salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 26, pp. 7017-7036, 1967.
- [3] **C. J. Pedersen**, "The discovery of crown ethers," *Science*, vol. 241, no. 4865, pp. 536-540, 1988.
- [4] **A. Sapmaz**, "Mikrodalga yöntemiyle 2, 2'ditiyo dibenzo taç eterlerin sentezi ve karakterizasyonu," Balıkesir University (Turkey), 2019.
- [5] **E. Peeters, H. Janssen, M. Van Zundert, M. Van Genderen, and E. Meijer**, "The synthesis and polymerization of oxo-crown ethers," *Acta polymerica*, vol. 47, no. 11-12, pp. 485-491, 1996.
- [6] **R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, and R. L. Bruening**, "Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions," *Chemical Reviews*, vol. 91, no. 8, pp. 1721-2085, 1991.
- [7] **M. Canbolat, Ü. Çalışır, and B. Çiçek**, "Microwave-Assisted Synthesis of Aromatic Thiadiazol Crown Ethers and Determination of Complexation Properties with Metal Ions by Application of Job' s Plot Method to Conductometry," *ChemistrySelect*, vol. 7, no. 29, p. e202200944, 2022.
- [8] **A. Sapmaz, Ü. Çalışır, E. Akkemik, and B. Çiçek**, "Microwave assisted synthesis of benzo-azacrown ethers and in vitro inhibition studies on hCA I-II," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 93, no. 2, pp. 440-448, 2023.
- [9] **K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, and D. J. Zamecka-Krakowiak**, "Synthesis of aza-crown ethers," *Chemical Reviews*, vol. 89, no. 4, pp. 929-972, 1989.
- [10] **A. H. Elwahy**, "New trends in the chemistry of condensed heteromacrocycles Part A: Condensed azacrown ethers and azathiacrown ethers," *Journal of heterocyclic chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 1-23, 2003.
- [11] **B. Çiçek and Z. Onbaşıoğlu**, "Synthesis and characterization of 1, 3, 4-thiadiazole-2, 5-dithio crown ethers," *Heterocyclic Communications*, vol. 22, no. 6, pp. 329-332, 2016.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [12] **A. Ergün**, "Makro halkalı tiyo-crown eterlerin sentezi ve karbonik anhidraz enzimi üzerinde inhibisyon etkilerinin araştırılması," Balıkesir University (Turkey), 2011.
- [13] **D. Gerber**, P. Chongsawangvirod, A. K. Leung, and L. A. Ochrymowycz, "Synthesis of the torsionally strained monocyclic polythiaether 1, 4, 7-trithiacyclononane," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 42, no. 15, pp. 2644-2645, 1977.
- [14] **J. Buter and R. M. Kellogg**, "Synthesis of macrocyclic and medium-ring dithia compounds using caesium thiolates," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 11, pp. 466-467, 1980.
- [15] **B. Çiçek, A. Ergün, and N. Gençer**, "Synthesis and evaluation in vitro effects of some macrocyclic thiacycrown ethers on erythrocyte carbonic anhydrase I and II," 2012.
- [16] **N. Kabay**, "Makrosiklik grup taşıyan yeni tetrapirrolük makrosikliklerin sentezi, karakterizasyonu ve kompleks oluşumlarının incelenmesi," 2011.
- [17] **Ü. Çalışır**, "Benzo-tiyo crown eterlerin sentezi ve ekstraktif özelliklerinin incelenmesi," Balıkesir University (Turkey), 2014.
- [18] **U. Calisir and B. Çiçek**, "Comparison of classic and microwave-assisted synthesis of benzo-thio crown ethers, and investigation of their ion pair extractions," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1148, pp. 505-511, 2017.
- [19] **B. Çiçek**, "Aza-18-crown-6 modifiye karbon nanotüplerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi," *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 23, no. 2, pp. 873-887, 2021.
- [20] **H. Albayrak**, "Mikrodalga sentez yöntemi ile benzo-tiyo-azo taç eter türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu," Balıkesir University (Turkey), 2020.
- [21] **C. Sousa, C. Freire, and B. De Castro**, "Synthesis and characterization of benzo-15-crown-5 ethers with appended N2O Schiff bases," *Molecules*, vol. 8, no. 12, pp. 894-900, 2003.
- [22] **K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, W. Jiang, N. K. Dalley, G. Wu, and R. M. Izatt**, "Preparation and structural properties of large-cavity peraza macrocycles containing pyridine, phenanthroline, or piperazine subcyclic units," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 56, no. 8, pp. 2675-2680, 1991.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [23] **A. Gümüő**, "N, N'-Dialkil disübstitüe diaza crown eter bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu," Balıkesir University (Turkey), 2004.
- [24] **S. J. Leigh and I. O. Sutherland**, "Complexes of primary ammonium cations with diazametacyclophanes," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 11, pp. 414-415, 1975.
- [25] **S. Yardan**, "Asetoguanamin taç eterlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu," Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2023.
- [26] **Ç. Baki, Y. Selma, and Ç. Ümit**, "Eco-Friendly Synthesis of Acetoguanamine Crown Ethers, Determination of Antioxidant and DNA Damage-Protection Properties," *Current Organic Chemistry*, vol. 29, pp. 1-10, 2025.
- [27] **D. Basaran**, "Diazatetraoksa kriptand ligandının ekstraktant özelliklerinin spektrofotometrik metotla incelenmesi," Msc, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2010.
- [28] **S. Banik, S. Bandyopadhyay, and S. Ganguly**, "Bioeffects of microwave—a brief review," *Bioresource technology*, vol. 87, no. 2, pp. 155-159, 2003.
- [29] **Ç. Korkmaz**, "Mikrodalga sentez yöntemiyle vanadil sikloheksan-1, 4-dikarboksilat bileőığının sentez ve karakterizasyonu," 2013.
- [30] **K. Efil**, "Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi," Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [31] **S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jhung, and J. S. Hwang**, "Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials," *Catalysis surveys from Asia*, vol. 8, no. 2, pp. 91-110, 2004.
- [32] **K. J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganguli, and P. Ramakrishnan**, "Synthesis of inorganic solids using microwaves," *Chemistry of materials*, vol. 11, no. 4, pp. 882-895, 1999.
- [33] **N. Kahrıman**, "Mikrodalga yöntemi ile diaza-flavon/flavanon bileşiklerinin sentezi, N-alkil türevleri ve biyolojik aktiviteleri," 2011.
- [34] **A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, and X. Sun**, "Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review," *Materials Today Nano*, vol. 11, p. 100076, 2020.
- [35] **P. Glavič and R. Lukman**, "Review of sustainability terms and their definitions," *Journal of cleaner production*, vol. 15, no. 18, pp. 1875-1885, 2007.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [36] **M. B. Gawande, S. N. Shelke, R. Zboril, and R. S. Varma**, "Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics," *Accounts of chemical research*, vol. 47, no. 4, pp. 1338-1348, 2014.
- [37] **T. E. Muñoz, R. T. Giberson, R. Demaree, and J. R. Day**, "Microwave-assisted immunostaining: a new approach yields fast and consistent results," *Journal of neuroscience methods*, vol. 137, no. 2, pp. 133-139, 2004.
- [38] **A. K. Rathi, M. B. Gawande, R. Zboril, and R. S. Varma**, "Microwave-assisted synthesis—catalytic applications in aqueous media," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 291, pp. 68-94, 2015.
- [39] **V. Kumar and K. D. P. Nigam**, "Process intensification in green synthesis," 2012.
- [40] **M. Tobiszewski, A. Mechlińska, and J. Namieśnik**, "Green analytical chemistry— theory and practice," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 8, pp. 2869-2878, 2010.
- [41] **M. Shi, X. Zheng, N. Zhang, Y. Guo, M. Liu, and L. Yin**, "Overview of sixteen green analytical chemistry metrics for evaluation of the greenness of analytical methods," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 166, p. 117211, 2023.
- [42] **Z. Karagölge, İ. Ceyhun, and N. Arıcı**, "Bağlam temelli öğretimin öğrencilerin “yeşil kimya ve sürdürülebilirlik” algıları üzerine etkisi," *SDU International Journal of Educational Studies*, vol. 6, no. 2, pp. 73-85, 2019.
- [43] **J. R. Stetter, W. R. Penrose, and S. Yao**, "Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 2, p. S11, 2003.
- [44] **M. Kosif**, "Bor tayini için polimerik esaslı florimetrik sensör geliştirilmesi," Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2018.
- [45] **A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman**, "Chemical sensors: definitions and classification," *Pure and applied chemistry*, vol. 63, no. 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [46] **Y. Tang et al.**, "Performance analysis of solid-state nanopore chemical sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 286, pp. 315-320, 2019.
- [47] **A. Abdullah**, "Bodipy türevleri ile sentezlenen floresans silika jel nanopartiküllerinin hazırlanması ve metal sensör uygulamaları," 2024.
- [48] **G. Suna**, "Design and synthesis of fluorescent molecules for the detection of biologically and environmentally important species."

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [49] **B. Valeur and M. Berberan-Santos**, "Characteristics of fluorescence emission," *Molecular fluorescence*, vol. 8, pp. 53-74, 2012.
- [50] **D. A. Hartzler, L. V. Slipchenko, and S. Savikhin**, "Triplet–Triplet Coupling in Chromophore Dimers: Theory and Experiment," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 122, no. 33, pp. 6713-6723, 2018.
- [51] **J. W. Lichtman and J.-A. Conchello**, "Fluorescence microscopy," *Nature methods*, vol. 2, no. 12, pp. 910-919, 2005.
- [52] **L.-J. Fan, Y. Zhang, and W. E. Jones**, "Design and synthesis of fluorescence “turn-on” chemosensors based on photoinduced electron transfer in conjugated polymers," *Macromolecules*, vol. 38, no. 7, pp. 2844-2849, 2005.
- [53] **Q. Zhang, Q. Jiao, Q. Zhang, and Z. Liu**, "A novel crown ether-acylhydrazone turn-on fluorescent chemosensor for Al³⁺ ion," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 211, pp. 1-8, 2019.
- [54] **Q. Zhang, R. Ma, Z. Li, and Z. Liu**, "A multi-responsive crown ether-based colorimetric/fluorescent chemosensor for highly selective detection of Al³⁺, Cu²⁺ and Mg²⁺," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 228, p. 117857, 2020.
- [55] **J. Li, D. Yim, W.-D. Jang, and J. Yoon**, "Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 9, pp. 2437-2458, 2017.
- [56] **X. Wang et al.**, "An NBD-armed tetraaza macrocyclic lysosomal-targeted fluorescent probe for imaging copper (II) ions," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 96, pp. 11263-11265, 2013.
- [57] **S. K. Sahoo and G. Crisponi**, "Recent advances on iron (III) selective fluorescent probes with possible applications in bioimaging," *Molecules*, vol. 24, no. 18, p. 3267, 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hicret BAYCAR
Doğum tarihi ve yeri : 01/04/1999- İstanbul
e-posta : hicret.baycar@balikesir.edu.tr

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Lisans	Marmara Üniversitesi/Kimya Bölümü	2022
Lise	Alibeyköy Anadolu Lisesi	2017