

**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**RODAMİN TÜREVİ BOYAR MADDELERİN SENTEZİ  
GIDA VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR  
METALLERİN FLORİMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ**

**Esra ÖZYOL**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

**Yozgat 2016**



**T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**RODAMİN TÜREVİ BOYAR MADDELERİN SENTEZİ  
GIDA VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR  
METALLERİN FLORİMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ**

**Esra ÖZYOL**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI  
Doç. Dr. Şerife SAÇMACI**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
Tarafından 2015FBE/T-168 kodu ile desteklenmiştir.**

**Yozgat 2016**

T.C.  
BOZOK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110113003 numaralı öğrencisi Esra ÖZYOL'un hazırladığı "Rodamin Türevi Boyar Maddelerin Sentezi, Gıda ve Çevre Örneklerindeki Bazı Ağır Metallerin Florimetrik Yöntemle Tayini" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 08/09/2016 günü saat 11.00'de yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİ ile karar verilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Yüksel TUFAN

Üye : Prof.Dr. Mustafa SAÇMACI

Üye : Doç.Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

Üye : Doç.Dr. Şerife SAÇMACI

Üye : Doç.Dr. İrfan KOCA

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...09/09/2016... tarih ve 28... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09/09/2016  
Enstitü Müdürü  
Doç. Dr. Fuat KÖKSAL

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER LİSTESİ</b> .....	viii
<b>TABLolar LİSTESİ</b> .....	xii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Rodaminlerin Kullanım Alanları.....	1
1.2. Rodaminlerin Fotofiziksel Özellikleri.....	2
1.3. Rodamin Boya Türleri.....	3
1.3.1. Rodamin B .....	3
1.3.1.1. Rodamin B'nin Kullanım Alanları.....	4
1.3.2. Rodamin 6G Boyasının Özellikleri.....	5
1.3.3. Floresein Boyasının Özellikleri .....	6
1.4. Literatürde Rodamin Türevlerinin Sentez Çalışmaları .....	7
1.4.1. Rodamin Boyaların Modifikasyonu.....	7
1.4.1.1. Ksanten Halkasındaki Amino Gruplarının Modifikasyonu .....	8
1.4.1.2. Karboksifenil Halkasının Modifikasyonu .....	10
1.4.1.3. Karboksilik Asit Grubunun Modifikasyonu .....	11
1.5. Krom .....	18
1.5.1. Kromun Tarihçesi.....	18
1.5.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	19
1.5.3. Kullanım Alanları.....	20
1.5.4. Kromun İnsan Vücuduna Etkileri .....	21
1.5.5. Kemosensör ve Prob .....	22

1.5.6. Türleme .....	23
1.5.7. Literatürde Yer Alan Krom Türlemesi Çalışmaları .....	24
1.5.8. Literatürde Cr(III) ve Floresans Spektroskopisi ile İlgili Çalışmalar .....	26
1.6. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi .....	28
1.6.1. Lüminesans Olayı.....	28
1.6.2. Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi Teorisi .....	29
1.6.2.1. Titreşimsel Dinlenme (Durulma) .....	35
1.6.2.2. İç Dönüşüm .....	35
1.6.2.3. Sistemler Arası Geçiş .....	35
1.6.2.4. Enerji Transferi .....	36
1.7. Floresansı Etkileyen Faktörler .....	36
1.7.1. Stokes Kayması .....	36
1.7.2. Kuantum Verimi.....	37
1.7.3. Floresans Ömrü .....	38
1.7.4. Derişim .....	38
1.7.5. Floresans ve Yapı.....	38
1.7.5.1. Konjügasyonun Etkisi .....	39
1.7.5.2. Molekülün Rijitliğinin ve Düzlemselliğinin Etkisi .....	40
1.7.5.3. Moleküldeki Süstitüentlerin Etkisi.....	40
1.7.6. Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi .....	42
1.7.7. pH Etkisi .....	42
1.7.8. Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır Atomlar .....	42
1.8. Floresans Uygulamaları .....	43
1.9. Floresans Ölçüm Cihazları .....	46
1.9.1. Işın Kaynakları .....	47
1.9.2. Filtreler ve Monokromatörler.....	47

1.9.3. Dedektörler.....	48
1.9.4. Seller (Numune Kapları) ve Bölmeleri .....	48
<b>2. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>49</b>
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
2.2. Matriks Taramasında Kullanılan Çözeltiler .....	49
2.3. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar .....	50
2.4. Deneylerde Kullanılan Metotlar.....	52
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>53</b>
3.1 Giriş.....	53
3.2. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi.....	54
3.2.1. (1) Bileşiğinin Sentezi ve Reaksiyon Mekanizması .....	54
3.2.2. (2) Bileşiğinin Sentezi ve Reaksiyon Mekanizması .....	54
3.2.3. (3) Bileşiğinin Sentezi.....	55
3.2.1.1. (1a) Bileşiğinin Sentezi .....	56
3.2.1.2. (1b) Bileşiğinin Sentezi.....	59
3.2.1.3. (1c) Bileşiğinin Sentezi .....	62
3.2.1.4. (1d) Bileşiğinin Sentezi.....	65
3.2.2.1. (2a) Bileşiğinin Sentezi .....	67
3.2.2.2. (2b) Bileşiğinin Sentezi.....	71
3.2.2.3. (2d) Bileşiğinin Sentezi.....	74
3.2.2.4. (2e) Bileşiğinin Sentezi .....	77
3.2.2.5. (2f) Bileşiğinin Sentezi .....	80
3.2.3.1. (3a) Bileşiğinin Sentezi.....	83
3.2.3.2. (3d) Bileşiğinin Sentezi.....	86
3.2.3.3. (3e) Bileşiğinin Sentezi .....	89
3.2.3.4. (3f) Bileşiğinin Sentezi .....	92

3.3. BDAS Bileşiminin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	95
3.3.1. 3',6'-bis(dietilamino)-2-[[ (1E)-(2,4-dimetoksifenil)metilen]amino }spiro[izo indol -1,9'-ksanten]-3(2H)-on Bileşiği (BDAS).....	95
3.4. Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu .....	95
3.4.1. Metal İyonları Taraması.....	95
3.4.2. Ortam Çözücü Türünün Cr(III) Analizine Etkisi .....	96
3.4.3. Örnek Ortamının Asitliğinin Cr(III) Analizine Etkisi.....	98
3.4.4. BDAS Reaktif Miktarının Etkisi.....	98
3.4.5. Cr(III) Miktarının Etkisi.....	100
3.4.6. Bekletme Süresinin Kompleks Kararlılığına Etkisi .....	101
3.4.7. Çalışma Aralığının Belirlenmesi.....	102
3.4.8. Ortam Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi .....	103
3.4.9. Sıcaklığın Etkisi .....	104
3.4.10. Yüzey Aktif Maddenin BDAS ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi .....	105
3.5. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması .....	106
3.5.1. Florometre ile Sürekli Değişme Metodu.....	106
3.5.2. IR ile Cr(III)-BDAS Kompleksinin İncelenmesi .....	108
3.6. İndirgeme Analizleri .....	108
3.7. Toplam Krom Tayini.....	109
3.7.1. Örnek ortamına HA·HCl Miktarının Etkisi .....	109
3.7.2. İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi .....	110
3.8. Metodun Gözlenebilme Sınırı .....	111
3.9. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanışı .....	112
3.9.1. Gerçek Örnekleri Hazırlama Aşamaları.....	113
3.9.1.1 Çay Örnekleri .....	113
3.9.1.2 Toprak Örnekleri.....	114



3.9.1.3 Su Örnekleri .....	115
3.10. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi .....	116
3.10.1. Analit Eklenmesi Analizi .....	116
3.10.2. Standart Referans Madde Analizi .....	117
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>119</b>
4.1. 3',6'-bis(dietilamino)-2- {[ (1E)-(2,4-dimetoksifenil)metilen]amino } spiro[izoindol-1,9'-ksanten]-3(2H)-on (1a) .....	119
4.2. 3',6'-bis(dietilamino)-2-(4-metilbenzilidenamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1b) .....	119
4.3. 3',6'-bis(dietilamino)-2-(ferrosenilidenamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1c) .....	120
4.4. (Z)-2-((2,6-diklorokinolin-3-il)metilenamino)-3',6' bis(dietilamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1d) .....	120
4.5. (E)-2-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2a) .....	121
4.6. (Z)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-2-(4-metilbenzilidenamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2b) .....	121
4.7. (Z)-2-((2-kloro-6-metoksikinolin-3-il)metilenamino)-3',6'-bis(dietilamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2d) .....	122
4.8. (Z)-3',6'-bis(etilamino)-2-(4-metoksibenzilidenamino)-2',7'-dimetilspiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2e) .....	123
4.9. 2-((E)-((E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alliliden)amino)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2f) .....	123
4.10. (E)-2-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3a) .....	124
4.11. (Z)-2-((2-kloro-6-metoksikinolin-3-il)metilenamino)-3',6'-dihidroksispiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3d) .....	124

4.12. (E)-2-(4-etoksibenzilidenamino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3e) .....	125
4.13. 2-((Z)-((E)-3-(4-(dimetillamino)fenil)alliliden)amino)-3',6'-dihidroksispiro [izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3f).....	125
4.14. Ortam Çözücü Türünün Cr(III) Analizine Etkisi .....	126
4.15. Örnek Ortamının Asitliğinin Cr(III) Analizine Etkisi.....	126
4.16. BDAS Reaktif Miktarının Etkisi.....	127
4.17. Cr(III) Miktarının Etkisi ve Çalışma Aralığı .....	127
4.18. Bekletme Süresinin Kompleks Kararlılığına Etkisi .....	128
4.19. Ortam Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi .....	129
4.20. Sıcaklığın Etkisi .....	129
4.21. Yüzey Aktif Maddenin BDAS ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi .....	129
4.22. Florometre ile Sürekli Değişme Metodu.....	130
4.23. BDAS-Cr(III) Kompleksinin Yapı Aydınlatması .....	130
4.24. Örnek ortamına HA · HCl Miktarının Etkisi .....	131
4.25. İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi .....	131
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	132
<b>KAYNAKLAR</b> .....	134
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	146

**RODAMİN TÜREVİ BOYAR MADDELERİN SENTEZİ,  
GIDA VE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN  
FLORİMETRİK YÖNTEMLE TAYİNİ**

**Esra ÖZYOL**

**Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**2016; Sayfa: 146**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI  
Doç. Dr. Şerife SAÇMACI**

**ÖZET**

Bu çalışmada, ksanten halkası ihtiva eden Rodamin B, Rodamin 6G ve Floresein boyarmaddeleri kullanılarak kondenzasyon reaksiyonuyla literatüre göre hidrazitlerine dönüştürülmüştür. Nükleofilik özelliği artan bu boyarmaddeler ile bazı aldehit grubu içeren reaktiflerin reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen 3',6'-bis(dietilamino)-2-[[{(1E)-(2,4-dimetoksifenil)-metilen]amino}spiro-[izoindol-1,9'-ksanten]-3(2H)-on (**BDAS**) reaktifi ligand olarak kullanılmıştır ve metal iyonları ile olan etkileşimi floresans spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. **BDAS** reaktifi sadece Cr(III) ile kompleks oluşturarak floresans özelliği artmıştır. Aynı şekilde Cr(VI) ile de çalışmalar yapılmıştır, fakat kompleks oluşmadığı gözlemlenmiştir. Zenginleştirme yöntemi kullanılmadan geliştirilen yöntemle, krom türlemesi yapılmıştır. Kromun farklı etkisinden dolayı çevre ve gıda örneklerinde krom türlerinin ayrı ayrı tayin edilmesi de çok önemlidir.

Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için; örnek ortamının pH ve asitliği, **BDAS** miktarının etkisi, Cr(III) miktarı, sıcaklık etkisi, Cr(III)-**BDAS** kompleks oluşumu için bekleme süresi, örnek ortamına hidroksilamin hidroklorür (HA·HCl) miktarının etkisi, indirgeme süresinin kompleks oluşumuna etkisi ve yüzey aktif maddenin etkisi gibi değişkenlerin optimizasyonu yapılmıştır. Optimum şartlarda çeşitli gıda ve çevre örneklerinde bulunan ultra-eser miktardaki Cr(III)'ün tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen metodun doğruluğu

**CWW-TMD wastewater,INCT-TL-1**standart referans maddeleri ve analit ilavesi ile test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Krom, Türlleme, Moleküler Floresans, Rodamin, Gıda ve Çevre Örnekleri



**SYNTHESIS OF THE RHODAMINE DERIVATIVE DYES,  
DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL USING  
FLUORIMETRIC METHOD IN THE FOOD AND  
ENVIRONMENTAL SAMPLES**

**Esra ÖZYOL**

**Bozok University,  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Master of Science Thesis,**

**2016; Page:146**

**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI**

**Assoc. Prof. Dr. Şerife SAÇMACI**

**ABSTRACT**

In this study, some dye compounds containing xanthan ring, which were named Rhodamine B, Rhodamine 6G and Fluorescein were converted to hydrazides to use the condensation reaction according to the literature. The reactions of some aldehyde groups containing reagents with the dye compounds increasing nucleophilic property were performed. IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and elemental analysis were used for characterization. The synthesized 3',6'-bis(diethylamino)-2-[[1E)-(2,4-dimethoxyphenyl)methylene]amino]spiro-[isoindol-1,9'-xanthan]-3(2H)-one (**BDAS**) reagents were used as ligands and the complex formation with metal ions was examined using fluorescence spectroscopy. The **BDAS** reagent formed a complex compound with only Cr(III) as selective and had increased fluorescence property of the reagent. In the same way, Cr(VI) was used to form a complex compound with the **BDAS** reagent, but it did not form any fluorescence signal. Due to the different effect of chromium, environmental and food samples speciation of chromium is also very important. Speciation of chromium was performed without the use of any preconcentration method.

For the optimization of the method, sample pH and acidity, the amount of **BDAS**, the amount of Cr(III), the amount of temperature, the waiting time for the complex formation of Cr(III)-**BDAS**, the effect of the amount of HA·HCl, the effect of reduction time for the

complex formation, the effect of the surfactant were performed for ultra-trace quantities of Cr(III) determination in some food and environmental samples. The accuracy of the developed method was verified using **CWW-TMD wastewater, INCT-TL-1** standard reference materials.

**Keywords:** Chromium, Speciation, Molecular fluorescence, Rhodamine, Food and Environmental Samples.



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesi aşamasında organik laboratuvarında her türlü çalışma olanağını sağlayan, bana yol gösteren, ilgisini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya ve analitik uygulamalardaki çalışmalarında her türlü desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Şerife SAÇMACI'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım, aynı evi paylaştığım, yediğimiz içtiğimiz ayrı gitmeyen ve tez çalışmamda her türlü desteği veren canım kardeşim Nur ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Organik Kimya Laboratuvarı'ndaki Arş. Gör. İ. Evren KIBRIZ'a, Arş. Gör. Mehmet YAKAN'a, Uzman Mehmet GÜMÜŞ'e ve Jeoloji Bölümü Arş. Gör. Serkan AKBAY'a manevi desteğinden ötürü teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatımın her alanında bana maddi-manevidestek olan ve herşekilde güvenen aileme, sabır ve anlayışları için teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Ksanten (A) ve Rodamin Boyaların (B) Molekül Yapıları..... 1
Şekil 1.2:	Rodamin B'nin Denge Formları ..... 3
Şekil 1.3:	Rodamin B'nin Kimyasal Yapısı ..... 4
Şekil 1.4:	Rodamin 6G'nin Molekül Yapısı..... 5
Şekil 1.5:	Rodamin 6G'nin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumu ..... 6
Şekil 1.6:	Floreseinin Formları ..... 7
Şekil 1.7:	Rodamin 110'un Simetrik ve Asimetrik Modifikasyonu ..... 9
Şekil 1.8:	Corrie ve Arkadaşlarının Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde ..... 11
Şekil 1.9:	Cincotta ve Foley'in Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde . 12
Şekil 1.10:	Mayer ve Obelinner'in Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde ..... 12
Şekil 1.11:	Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açılması Yöntemi ..... 13
Şekil 1.12:	Czarnik ve Arkadaşları ..... 13
Şekil 1.13:	Cr(III) Kemosensör ..... 14
Şekil 1.14:	Cu(II) Kemosensör ..... 14
Şekil 1.15:	Hg(II) Kemosensör ..... 14
Şekil 1.16:	Platin Film İmmobilize Edilen Cu(II) Kemosensör ..... 15
Şekil 1.17:	Adamczyk ve Arkadaşları ..... 15
Şekil 1.18:	Alkili Olmayan veya mono-N-alkil Rodamin Boyalar ile Primer Aminlerin Reaksiyonu ..... 15
Şekil 1.19:	Oluşan Ürün ..... 16
Şekil 1.20:	Rodamin B Piperazin Amit Türevinin Sentezi ..... 17
Şekil 1.21:	Oluşan Ürünler ..... 17
Şekil 1.22:	HATU Molekül Yapısı ..... 18
Şekil 1.23:	Bossi ve Arkadaşları ..... 18
Şekil 1.24:	Cr(VI)'nın Hücreye Giriş Mekanizması ..... 23
Şekil 1.25:	Cr <sup>3+</sup> ile RBTDA Önerilen Kompleksleşme Mekanizması ..... 27



<b>Şekil 1.26:</b>	Cr <sup>3+</sup> ile 1 Kemosensörünün Önerilen Bağlanma Mekanizması ...	27
<b>Şekil 1.27:</b>	Önerilen Cr <sup>3+</sup> Algılama Prosesi .....	27
<b>Şekil 1.28:</b>	Önerilen Reaksiyon Şeması .....	28
<b>Şekil 1.29:</b>	Cr(III) Kemosensörü .....	28
<b>Şekil 1.30:</b>	Uyarılmış Singlet ve Triplet Hal .....	30
<b>Şekil 1.31:</b>	Jablonski Diyagramı .....	31
<b>Şekil 1.32:</b>	Moleküllerin Geçiş Durumları .....	32
<b>Şekil 1.33:</b>	Floresans Emisyonu .....	33
<b>Şekil 1.34:</b>	Fosforesans Emisyonu .....	34
<b>Şekil 1.35:</b>	Floresans ve Absorpsiyon Arasındaki Stokes Kayması .....	37
<b>Şekil 1.36:</b>	Uyarma(E), Floresans(F) ve Fosforesans(P) için Spektrumlar ....	38
<b>Şekil 1.37:</b>	Konjugasyonun Etkisi .....	40
<b>Şekil 1.38:</b>	Floren ve Bifenil Moleküllerinin Yapıları .....	40
<b>Şekil 1.39:</b>	Floresans Cihazlarının Blok Diyagramı .....	46
<b>Şekil 1.40:</b>	Basit Bir Florometre Cihazı .....	46
<b>Şekil 2.1:</b>	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarında Tasarlanan Florometre Cihazı .....	51
<b>Şekil 2.2:</b>	Tasarlanan Florometre Cihazının Üç Boyutlu Görünümü .....	51
<b>Şekil 3.1:</b>	(1) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması .....	54
<b>Şekil 3.2:</b>	(2) Bileşiğinin Reaksiyonunun Mekanizması.....	55
<b>Şekil 3.3:</b>	(3) Bileşiğinin Sentezi .....	55
<b>Şekil 3.4:</b>	BDAS Reaktifinin (1a) Reaksiyon Şeması .....	56
<b>Şekil 3.5:</b>	(1a) Bileşiğinin IR Spektrumu .....	56
<b>Şekil 3.6:</b>	(1a) BDAS Reaktifinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	57
<b>Şekil 3.7:</b>	(1a) BDAS Reaktifinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	58
<b>Şekil 3.8:</b>	(1b) Bileşiğinin Sentezi .....	59
<b>Şekil 3.9:</b>	(1b) Bileşiğinin IR Spektrumu .....	59
<b>Şekil 3.10:</b>	(1b) Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	60
<b>Şekil 3.11:</b>	(1b) Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	61
<b>Şekil 3.12:</b>	(1c) Bileşiğinin Sentezi .....	62
<b>Şekil 3.13:</b>	(1c) Bileşiğinin IR Spektrumu .....	62
<b>Şekil 3.14:</b>	(1c) Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	63

<b>Şekil 3.15:</b>	<b>(1c)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	64
<b>Şekil 3.16:</b>	<b>(1d)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	65
<b>Şekil 3.17:</b>	<b>(1d)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	65
<b>Şekil 3.18:</b>	<b>(1d)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	66
<b>Şekil 3.19:</b>	<b>(1d)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	67
<b>Şekil 3.20:</b>	<b>(2a)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	68
<b>Şekil 3.21:</b>	<b>(2a)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	68
<b>Şekil 3.22:</b>	<b>(2a)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	69
<b>Şekil 3.23:</b>	<b>(2a)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	70
<b>Şekil 3.24:</b>	<b>(2b)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	71
<b>Şekil 3.25:</b>	<b>(2b)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	71
<b>Şekil 3.26:</b>	<b>(2b)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	72
<b>Şekil 3.27:</b>	<b>(2b)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	73
<b>Şekil 3.28:</b>	<b>(2d)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	74
<b>Şekil 3.29:</b>	<b>(2d)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	74
<b>Şekil 3.30:</b>	<b>(2d)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	75
<b>Şekil 3.31:</b>	<b>(2d)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	76
<b>Şekil 3.32:</b>	<b>(2e)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	77
<b>Şekil 3.33:</b>	<b>(2e)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	77
<b>Şekil 3.34:</b>	<b>(2e)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	78
<b>Şekil 3.35:</b>	<b>(2e)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	79
<b>Şekil 3.36:</b>	<b>(2f)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	80
<b>Şekil 3.37:</b>	<b>(2f)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	80
<b>Şekil 3.38:</b>	<b>(2f)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	81
<b>Şekil 3.39:</b>	<b>(2f)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	82
<b>Şekil 3.40:</b>	<b>(3a)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	83
<b>Şekil 3.41:</b>	<b>(3a)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	83
<b>Şekil 3.42:</b>	<b>(3a)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	84
<b>Şekil 3.43:</b>	<b>(3a)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	85
<b>Şekil 3.44:</b>	<b>(3d)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	86
<b>Şekil 3.45:</b>	<b>(3d)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	86
<b>Şekil 3.46:</b>	<b>(3d)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	87

<b>Şekil 3.47:</b>	<b>(3d)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	88
<b>Şekil 3.48:</b>	<b>(3e)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	89
<b>Şekil 3.49:</b>	<b>(3e)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	89
<b>Şekil 3.50:</b>	<b>(3e)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	90
<b>Şekil 3.51:</b>	<b>(3e)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	91
<b>Şekil 3.52:</b>	<b>(3f)</b> Bileşiğinin Sentezi .....	92
<b>Şekil 3.53:</b>	<b>(3f)</b> Bileşiğinin IR Spektrumu .....	92
<b>Şekil 3.54:</b>	<b>(3f)</b> Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	93
<b>Şekil 3.55:</b>	<b>(3f)</b> Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	94
<b>Şekil 3.56:</b>	BDAS Reaktifinin Açık Yapısı .....	95
<b>Şekil 3.57:</b>	Metal İyonları Taraması .....	96
<b>Şekil 3.58:</b>	Cr(III)-BDAS Kompleksinin Florometre Cihazından Alınan Farklı Asit Türlerindeki Pikleri .....	97
<b>Şekil 3.59:</b>	Asit Türünün Cr(III)-BDAS Kompleksine Etkisi .....	97
<b>Şekil 3.60:</b>	Kompleks Oluşumuna HNO <sub>3</sub> Derişiminin Etkisi (n = 4) .....	98
<b>Şekil 3.61:</b>	Eklenen BDAS Miktarının Kompleksinin Floresans Şiddetine Etkisi (n = 3).....	99
<b>Şekil 3.62:</b>	BDAS Reaktifi Miktarının Kompleksin Floresans Şiddetine Etkisi .....	100
<b>Şekil 3.63:</b>	Cr(III) Miktarının Floresans Şiddetine Etkisi (n = 3) .....	100
<b>Şekil 3.64:</b>	Bekletme Süresinin Floresans Şiddetine Etkisi (n = 3) .....	101
<b>Şekil 3.65:</b>	Cr(III)-BDAS Komplexine Ait Kalibrasyon Doğrusu (n = 5) .....	102
<b>Şekil 3.66:</b>	Florometre Cihazından Alınan Kalibrasyon Pik Görüntüsü .....	103
<b>Şekil 3.67:</b>	Kompleksin Floresans Şiddetine Sıcaklığın Etkisi (n = 3) .....	105
<b>Şekil 3.68:</b>	Florometre ile Kompleks Stokiyometrisi (n=3) .....	107
<b>Şekil 3.69:</b>	Cr(III)-BDAS Kompleksinin ve BDAS Ligandının IR Spektrumu .....	108
<b>Şekil 3.70:</b>	Cr(III) ve Cr(VI) Komplekslerinin Pik Görüntüsü .....	109
<b>Şekil 3.71:</b>	Örnek Ortamına % HA·HCl Miktarının Etkisi (n = 3) .....	110
<b>Şekil 3.72:</b>	İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi (n = 4) .....	111
<b>Şekil 3.73:</b>	Florometre Cihazından Alınan Cr(III)-BDAS Kompleksininin, BDAS Reaktifinin ve Kör Çözeltilerin Dalga Boyları.....	112

## TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 1.1:</b> Ticari Olarak Temin Edilebilen Rodamin Boyalar .....	8
<b>Tablo 1.2:</b> Kromun Özellikleri .....	20
<b>Tablo 1.3:</b> Lüminesans Türleri ve Gerçekleşen Olaylar .....	29
<b>Tablo 1.4:</b> Emisyon Dalgaboyu ve Floresans Işın Şiddetine Süstitüentier- lerin Etkileri .....	41
<b>Tablo 1.5:</b> Florimetrimin Uygulama Alanları.....	44
<b>Tablo 1.6:</b> Florimetrimin Uygulama Alanları (devamı).....	45
<b>Tablo 3.1:</b> Bazı Katyon ve Anyonların Cr(III) Kompleksinin Tayinine Etkisi.....	104
<b>Tablo 3.2:</b> Yüzey Aktif Maddenin Dalga Boylarına Etkisi (n = 3).....	106
<b>Tablo 3.3:</b> Yüzey Aktif Maddenin Dalga Boylarına Etkisi (n = 4).....	107
<b>Tablo 3.4:</b> Çay Örneklerindeki Toplam Krom Miktarı.....	114
<b>Tablo 3.5:</b> Toprak Örneklerindeki Krom Miktarları.....	115
<b>Tablo 3.6:</b> Sulardaki Krom Miktarları .....	116
<b>Tablo 3.7:</b> Gerçek Örneklerle Analit Eklenmesi (n = 3) .....	116
<b>Tablo 3.8:</b> INCT-TL-1 Çay SRM Analizi (n=3) .....	117
<b>Tablo 3.9:</b> CWW-TMD Wastewater Analizi (n=5) .....	118

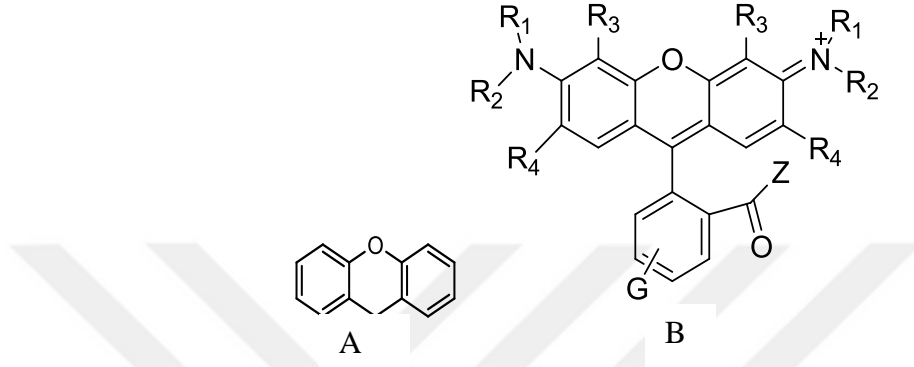
## KISALTMALAR LİSTESİ

- RB** : Rodamin B
- BDAS** : 3',6'-bis(diethylamino)-2-[[1E)-(2,4-dimethoxyphenyl)methyl]amino]spiro[isindol-1,9'-xanthene]-3(2H)-one
- R6G** : Rodamin 6G



## 1. GİRİŞ

Rodamin boyalar, floresein ve eosin boyalar gibi ksanten ailesine ait floroforlardır. Ksanten kromoforun ve rodamin boyaların genel yapıları Şekil 1.1’de görülmektedir [1].



Şekil 1.1. Ksanten (A) ve Rodamin Boyaların (B) Molekül Yapıları

(G= ester, bir alkil klorür, sülfonil klorür veya izosiyanat fonksiyonel grupları).

### 1.1. Rodaminlerin Kullanım Alanları

Rodaminler, mükemmel fotostabilitesi ve fotofiziksel özellikleri nedeniyle lazer boyalar, floresans standartları, pigmentler, nanopartiküller ve polimerlerin yüzeyini karakterize etmek için floresan probolararak kullanılmaktadır. Ayrıca, lipid membranlar akışkanlığı, latekslerin oligonükleotidlerinin adsorpsiyon çalışmaları, misellerin dinamikleri ve yapı çalışmaları, tek molekül görüntüleme ve canlı hücrelerde görüntüleme çalışmalarında [2], moleküler anahtarlar olarak ve Hg(II), Cu(II), Fe(III), Cr(III) gibi iyonların saptanmasında kemosensör olarak da kullanılırlar [3-4].

Son zamanlarda, Goncalves bu uygulama için rodamin türevlerinin önemini vurgulamıştır ve organik proplar kullanılarak biyomoleküllerin floresans etiketlemesini yorumlamıştır [5]. Bu uygulamaların bazıları için her ne kadar boya, serbest formunda kullanılsa da çoğunda prob başka bir molekül (polimer, oligonükleotid, biyomolekül vs) ya da bir yüzeye bağlı olmalıdır. Bu rodamin konjugatlarını elde etmek için, genellikle aktif 4' ve 5' konumlarındaki rodamin türevleri ve nükleofilik özellik gösteren moleküllerle olan reaksiyonları kullanılır. Bu aktive boyaların çoğu ticari olarak temin edilebilir. Bununla birlikte bu boyaların saf

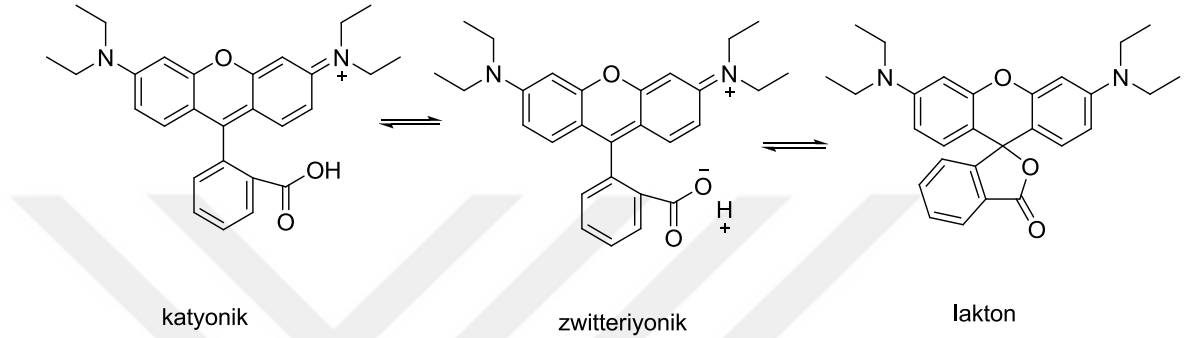
izomer veya izomerik boya karışımının maliyeti yüksektir. Bu nedenle, genellikle sentetik adımlarda sentez yöntemleri geliştirilir. Fonksiyonelleştirilmiş reaktifler kullanarak kondenzasyon reaksiyonuyla rodamin boyaları elde edilebilir. Başka bir ihtimalde, piyasadaki fonksiyonelleştirilmemiş daha uygun mevcut rodaminlerle değiştirmektir [1].

## 1.2. Rodaminlerin Fotofiziksel Özellikleri

Ksanten halkasına bağlı olan  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , G ve karşı iyon  $X^-$  grupları olan rodamin boyalar, sulu çözeltilerde farklı fotofiziksel özelliklere sahiptir. Bunlar, maksimum emisyon ve absorpsiyon, floresans zamanı ve kuantum verimidir. Kuantum verimi ve floresans ömrü sıcaklıkla değişir [1]. Rodaminlerin fotofiziksel özelliklerindeki önemli farklılıkları iç dönüşüm ve ışısız deaktivasyon olayları ile açıklanır. İç dönüşümün hem aktif hem de aktif olmayan bileşeni vardır [6]. İç dönüşüm, uyarılmış haldeki bir atom çekirdeğinin alt atomik yörüngelerden birinde bulunan bir elektron ile etkileşerek ona enerji aktarması ve elektronun atomdan yayınlanmasına sebep olması olayıdır [7]. Rodamin boyaların her bir N atomunda sadece bir alkil süstitüenti bağlı iken veya amino grupları sabitken aktifleşme işlemi olmaz. Bu boyaların kuantum verimi oldukça yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir [6-7]. Buna karşılık, her bir N atomunda iki alkil süstitüenti bağlı olan rodamin boyaları molekül içi çevrilme (aktifleşmiş iç dönüşüm) gösterirler. Aktifleşmiş işlemin daha sonra aralarında bir rotasyon olan amino gruplarından ksanten halkasına bir elektron transferi ile karakterize edilmiştir. Aktifleşmiş işlemin floresans olmayan bükülmüş molekül içi yük transferi geçişi (TICT) ile ilişkili olduğu görülür [8-9]. Aktifleşme işlemi olmayan boyalarda bükülmüş molekül için yük transfer durumunun enerjisi ilk uyarılmış singlet durumundan daha yüksektir ve aktifleşmiş iç dönüşüme sahip boyaların enerjisinden daha düşüktür [1]. Aktifleşmiş enerji yayılımı, yayılım yapmayan ve hementemel hale dönen bükülmüş molekül içi yük transferi geçişi durumunun oranıyla açıklanır [10]. Aktifleşmiş işlem, çözücünün yüksek frekanslı titreşim modları ile çiftleşmiş C-H ve N-H gerilme modlarının enerji yayılımını kapsar [1]. N-H titreşim modlarının hidroksilik çözücülere karşı elektronik enerji geçişlerinde çok etkili olduğu bulunmuştur [2,3].

### 1.3. Rodamin Boya Türleri

Rodamin B en çok kullanılan rodaminlerdendir. pH ve çözücü polaritesiyle ilginç davranışlar gösterirler. Asidik çözeltilerde karboksil grubu protonlanmıştır ve rodamin boyaları katyonik formda bulunur. Bazik çözeltilerde ayrılma olur ve rodamin boyanın zwitteriyon formu oluşur. Bu durum Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Rodamin B’nin Denge Formları

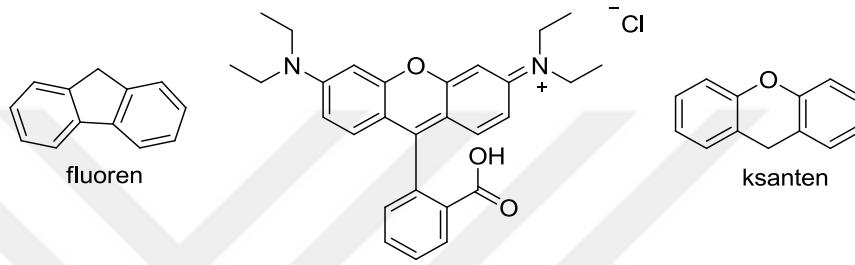
Negatif yük maksimum absorpsiyon ve floresansta hipsokromik kaymaya ve  $\lambda_{abs}^{max}$  değerindeki anlamlı azalmaya neden olur. Negatif yük ksanten kromoforunun merkez karbon atomu üzerinde indüktif etkiye sahip olmasına rağmen hem katyonik hem de zwitteriyonik formlar aynı kromofor grubu paylaşırlar. Kuantum verimindeki küçük farklılıkları ve katyonik-zwitteriyonik formları açıklamak için spesifik boya-çözücü etkileşimindeki farklılıklardan yararlanılır [11]. Zwitteriyonik boyanın kromoforunun  $\pi$  konjugasyonundaki düzensizlik nedeniyle daha az polar olan organik çözücülerde renksiz olan lakton formuna tersinir olarak dönüşür. Sonuç olarak, rodamin laktonlarının absorpsiyonu UV spektral bölgede gerçekleşir ve floresans kuantum verimi ile ömrü çok düşüktür [2,12]. Rodamin B ve Rodamin 101 laktonlarının çok düşük kuantum verimi ve ömrü uyarılmış halde bir elektron transferi reaksiyonuna bağlanmıştır. Zwitteriyonik formda boyanın uyarılmış hal ve singlet-triplet halleri büyük bir yük geçişi oluşturur [12].

#### 1.3.1. Rodamin B

Rodamin B (RB), “Rhodamine Basic Violet 10, Rhodamine 610” olarak tanımlanmaktadır. Rodamin B suda yüksek oranda çözünebilir boyarmaddedir.



Bazik özellik taşıyan bu boyar maddelerin, amfoterik özelliği de bulunmaktadır. Böylece boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün kation grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla (çift bağlı halkalara) bağlanmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimlerini sağlayan oksokromlar (renk artırıcı) da molekülerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Rodamin B, ksanten kimyasal grubu ve fluoren alt grubunda olup üç aril halkanın ikisinde dimetilamino grubu, bir tanesinde ise karboksil grubu vardır.



Şekil 1.3. Rodamin B'nin Kimyasal Yapısı

#### 1.3.1.1. Rodamin B'nin Kullanım Alanları

Rodamin B, tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte floresans etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda kullanılmaktadır [13]. Rodamin B, ağızdan alındığında veya deri ile temas durumunda insan ve hayvan sağlığına zararlı olabileceğini göstermiştir. Deri ile temas halinde ciltte, gözde ve solumada tahrişlere sebep olmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar kanser riski taşıdığı, üreme ve sinir sistemini etkilemesinin yanı sıra kronik zehirlenmelere sebep olduğunu göstermiştir [14-16].

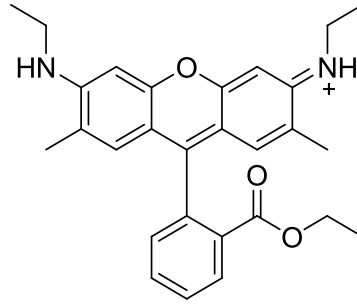
#### 1.3.1.2. Rodamin B'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Rodamin B'nin diğer isimleri, Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1, Basic Violet 10'dur. IUPAC adı [9-(2-karboksi-fenil)-6-dietilamino-3-ksanteniliden]-dietetilamonyum klorürdür. Molekül formülü  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , molekül ağırlığı 479,02 g/mol. Sudaki çözünürlüğü 50 g/L, etanoldeki çözünürlüğü oldukça fazladır. Yeşil kristaller veya kırmızı mor toz şeklindedir ve suda çözüldüğünde kırmızı renk verir.  $\lambda_{max}$  554 nm'dir [17].

### 1.3.2. Rodamin 6G Boyasının Özellikleri

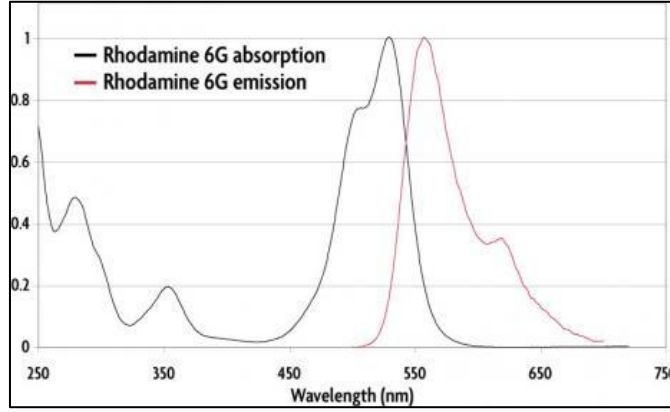
Bazı organik boyarmaddeler ışığa özelliği gösterirler. Yani üzerlerine düşen ışığı farklı bir renkte yeniden yayımlamadır. Atomlarının uyarılmış durumdan bulunma süresinin çok kısa (saniyenin kesri kadar) olmasına ve yayımlanan ışığın dar bir bantta toplanması mümkün değildir. Buna karşılık, boyar maddelerin lazerlerde kullanılmasının nedeni geniş bir frekans bölmesi içinde ayarlanabilme özelliği göstermesidir.

Rodamin 6G, başka bir lazerle uyarılma sonucunda lazer etkisi gösterir. Turuncu sarı bir ışık yayar ve sürekli olarak çalışan (ışığı sürekli bir demet olarak veren) ilk lazerin gerçekleştirilmesinde yararlanılan boyar maddedir. Böylece frekansı ayarlanabilen sürekli bir lazer demetinin elde edilmesi sağlanmıştır. Rodamin 6G'nin ticari isimleri "Rodamin 590, R6G, Rh6G, C.I. Pigment Red 81, C.I. Pigment Red 169" şeklinde de ifade edilebilir. Etanol çözücüsünde maksimum soğurma 530 nm, maksimum floresans 556 nm'dir. Molekül formülü  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  ve molekül ağırlığı 479,01g/mol'dür. Molekül formülü Şekil 1.4'de görülmektedir. Rodamin 6G, yüksek kararlılığa, yüksek verime ve az masrafa sahiptir [18].



Şekil 1.4. Rodamin 6G'nin Molekül Yapısı

Rodamin 6G'nin floresans spektrumu uzun dalga boyunun absorpsiyon bandının ayna görüntüsüne benzerdir [19].



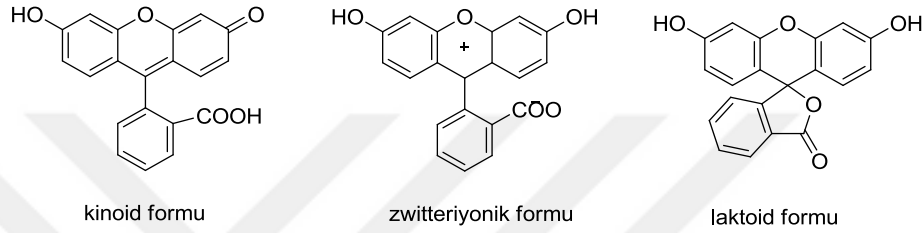
**Şekil 1.5.** Rodamin 6G'nin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumu

Bununla birlikte, emisyon özellikleri, ışınımsal olmayanyöntemlerin kinetikleri ve çevresel faktörlerden örneğin, çözücü (çözücü-çözünen etkileşimi), polarite, pH, sıcaklık, boyanın konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenirler. Floresans özellikleri ise, uyarılmış hal absorpsiyonu ve moleküler floresansın kendiliğinden olan absorpsiyonundan etkilenir. Spektral, lüminesans ve lazer özellikleri ise çözücülerin doğasından etkilenirler [19-23]. Lazer boyanın konsantrasyonu boyanın lazer etkinliğini değiştirir [21]. Rodamin 6G, parmak izi belirlenmesinde adli ve adli olmayan olaylarda kimlik tespiti için de kullanılır. Görünmeyen parmak izleri, gözeneksiz yüzeylerde ışık kaynağı kullanılarak yeri tespit edilir [24].

### 1.3.3. Floresein Boyasının Özellikleri

Floresein, teknik uygulamalarda büyük bir çeşitlilik sağlamasından dolayı önemli bir ksanten boyadır. Floresein, görünür bölgedeki geniş absorpsiyona ve yüksek kuantum verimine sahiptir. Bu nedenle, konjugatlarda, fonksiyonel biyomoleküllerde ve biyolojik bilimlerde florofor olarak kullanılır [25,26]. Daha lipofilik (apolar) alkil türevleri, ester, eter türevleri biyolojik sistemlerde floresans prop olarak kullanılır [27]. Floresein ve alkil türevlerinin fotofiziksel özellikleri çevresine bağlıdır. Farklı ortamlarda floresein ve alkil türevlerinin farklı formları vardır. Çeşitli absorpsiyon spektrumları, floresans spektrumları, kuantum verimi ve ömürleri, hidrojen bağlama gücü [28], çeşitli pH [29] ve ortamın polaritesinden [30] etkilenir. Bu nedenle, floresein ve alkil türevleri misellerde prob olarak kullanılabilir. Floresein ilk defa 1871 yılında Nobel ödüllü kimyacı Albert Baeyer tarafından sentezlenmiştir.

Oftalmik(göze ait) incelemelerde floresein kornea epitelinde fiziksel kırılmaları tespit etmek için kullanılır. Floresein yüksek konsantrasyonlarda turuncu, seyreltilmiş konsantrasyonlarda yeşil görünür.Sağlam bir kornea epiteli yüksek yağ içeriğine sahiptir ve floresein penetrasyona dayanır ve renkli değildir [31].Floresein katı halinin üç tautomerik formları vardır; kinoid, zwitteriyonik ve laktik formlarında farklı renkler gösterirler [32]. Bu formların molekül yapıları Şekil 1.6'de verilmektedir.



Şekil 1.6. Floreseinin Formları

#### 1.4. Literatürde Rodamin Türevlerinin Sentez Çalışmaları

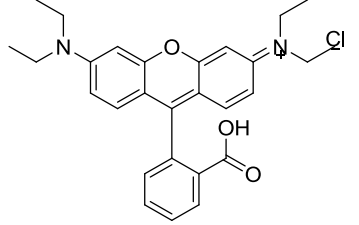
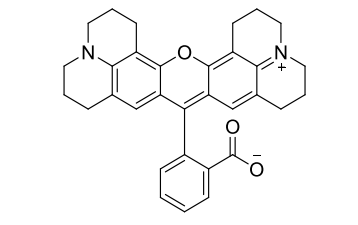
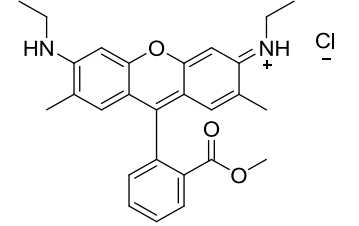
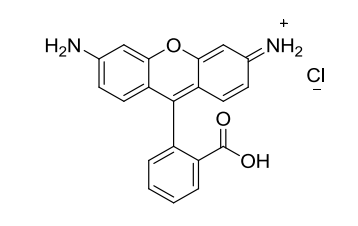
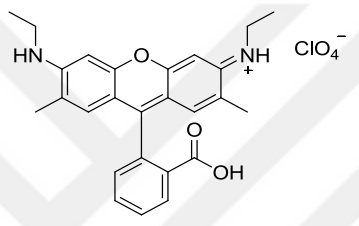
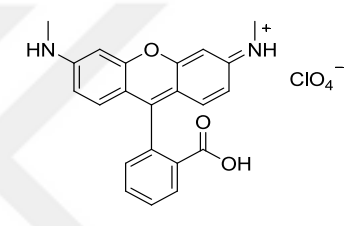
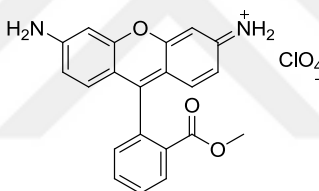
##### 1.4.1. Rodamin Boyaların Modifikasyonu

Floresans prop olarak kullanılan rodamin türevlerinin üç tip modifikasyonu öngörülmüştür:

- 1- Ksanten molekülünün 3 ve 6 pozisyonlarındaki amino gruplarının modifikasyonu,
- 2- Karboksifenil halkasının 4' ve/veya 5' konumlarındaki modifikasyonu,
- 3- 2' Konumundaki karboksilik asit grubunun modifikasyonu (Şekil 1.1).

Bazı durumlarda rodamin türevleri fonksiyonlaştırılmış reaktifler kullanarak kondenzasyon reaksiyonuyla doğrudan hazırlanabilir. Buna rağmen bazı çalışmalarda ticari olarak temin edilebilen rodamin boyaların modifikasyonu gerekir. Tablo 1.1'de ticari olarak temin edilebilen rodamin boyaları yer almaktadır [1].Rho B ve Rho 6G en ucuz ve birçok uygulama için en çok tercih edilen boyalardır.

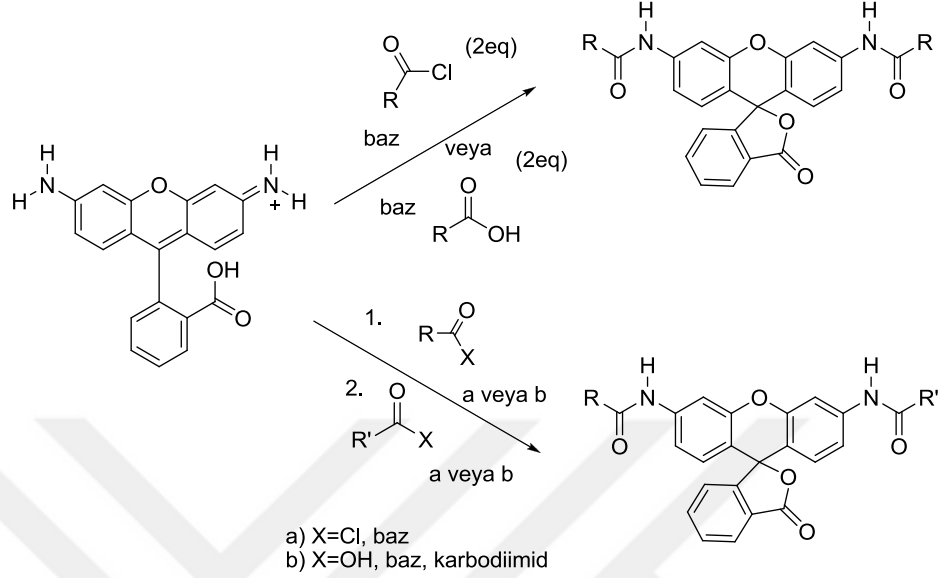
**Tablo 1.1.** Ticari Olarak Temin Edilebilen Rodamin Boyalar

Rho B		Rho 101	
Rho 6G		Rho 110	
Rho 19		Rho 116	
Rho 123			

#### 1.4.1.1.Ksanten Halkasındaki Amino Gruplarının Modifikasyonu

Amino grubunun fonksiyonlaştırılması boyaların fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Hatta bazı durumlarda floresans kaybına neden olur. Bu özellik latent (gizli) floroforların sentezi için önemlidir. Atomik olmayan floroforların toplu floresansı biyolojik deneylerde önemli bilgileri engelleyebilir [1].Enzimatik aktivite çalışmalarında [33-42], canlı hücrelerde organometalik kataliz [43], biyomedikal görüntüleme [42] ya da küçük moleküllerin (tiyoller) [44] canlı olarak tespitinde latent floroforlar olarak kullanılmak üzere bir çok yeni rodamin türevleri sentezlenmiştir.Rodamin boyalar arasında bu amaç için en çok kullanılan Rodamin 110'dur. Çünkü, alkil grubutaşmaz ve dolayısıyla amino grupları kimyasal reaksiyonlara daha açıktır. Bunlar bir açıl klorür veya karboksilik asit ile karbodiimid kullanarak yapılan reaksiyonları ile modifiye edilir. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi

Rodamin 110'un simetrik ve asimetrik modifikasyonunun her ikisinde bu prosedür kullanılarak yapılabilir [1].



**Şekil 1.7.** Rodamin 110' un Simetrik ve Asimetrik Modifikasyonu

Her iki amino gruplarının modifikasyonundan kaynaklanan istenmeyen sterik etkileşimler fenolik oksijenin nükleofilliğini artırmaya ve lakton oluşuma yol açar. Bunun sonucu olarak, kromoforun konjugasyon sistemi bozulur ve rodamin türevi floresans özelliğini kaybeder [1]. Rodamin 110, serin proteaz ve kaspaz tahlilleri için sentetik floresanik amid substratları hazırlanarak kullanılmıştır. Sentetik substrat olarak kullanılacak olan profloroforun sahip olması gereken iki özelliği vardır:

- 1) Kolay tespit edilebilirliği,
- 2) Ayrılan bağın yüksek reaktivitesi.

Rodamin 110, sentetik substrat olarak kullanmak adına mükemmel bir aday olarak gösterilmiştir. Yüksek floresans özelliğine sahip olan boya substrat olarak kullanıldığında floresans özelliğini kaybeder ve elektromanyetik ışını spektrumun VIS bölgesinde absorplar ve yayar. Amit bağları aynı zamanda çok iyi ayrılan bir gruptur. Amit bağlarının ayrılmasıyla konjugasyon derecesinde büyük bir artış olur. Bu nedenle, Rodamin 110 boyasının birçok bissubstitüe peptid türevleri sentezlenmiş ve enzimatik aktivite çalışmalarında kullanılmıştır [33,34,36,45].

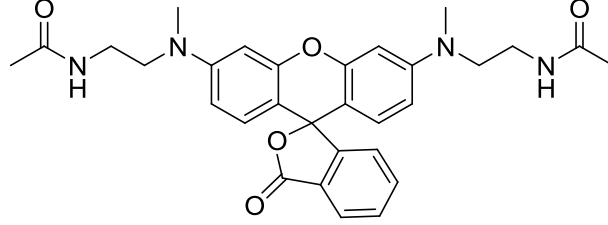
Örneğin, Yatzeck ve arkadaşları, sitokrom P450 aktivite tahlilleri için Rho 110 türevi floresan prob hazırladılar [46].

#### 1.4.1.2. Karboksifenil Halkasının Modifikasyonu

Rodamin boyalarının 3' ve 6' konumlarında sterik engel vardır. Bu nedenle sadece 4' ve 5' konumlarında reaksiyon verebilir. Ticari olarak temin edilen rodamin türevlerinin bir veya her iki konumunda da kimyasal reaksiyonun olması için reaktif bir grup vardır. Rodamin 101, Sülfurodamin B, Rodamin 110'un süksinimidil esteri, izotiyosiyanat ve maleimid türevleri boya etiketleme prosedürleri için satın alınır. Bunlar pahalı olmasına karşın literatürde kolay bulunabilir ve biyomeleküller, diğer bileşiklerin floresans etiketlenmesi için kullanılmıştır. Genel olarak, konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında işlevselleştirilmiş ftalik anhidrit ile N-alkil-m-aminofenoller kondenzasyonu ile sentezlenmiştir [1]. Süksinimid ester türevlerinin sentezi, N-hidroksi süksinimid ile metilik anhidritin esterleşme reaksiyonu ile 4'-5' karboksirodamin boyasının hazırlanmasını içermektedir. İlk olarak Menchen ve Fung, tetra metil rodamin ve Rodamin 101 kullanarak süksinimidil türevlerini sentezledi [1].

Cruickshank ve Bittner, Rodamin 110 türevlerini sentezlemek amacıyla N-N'-diizopropilkarbodiimid ve N-hidroksisüksinimid kullanarak iki adımda reaksiyonu gerçekleştirdi ve nükleotidleri etiketlemek için kullandılar [47]. Kondenzasyon reaksiyonu ile 4',5' izomerlerin her ikisinin de elde edilmiştir. Bu nedenle, izomerik olarak saf boyaları hazırlamak için izomer karışımı ayrılmalıdır. Saflaştırma işlemi genelde esterleşme reaksiyonundan önce yapılır. Rodamin boyaların katyonik olması ve iki yapı arasındaki aşırı benzerlik nedeniyle, iki izomerin ayrışması uzun ve zahmetli saflaştırma prosedürlerini gerektirir. Diğer taraftan izomerik olmayan saf boyaların kullanılması bazı uygulamalarda birtakım problemler ortaya çıkarır. Bu iki izomerin farklı gruplardan ve farklı oranlarda elde edilmesi muhtemeldir. Bu nedenle sürekli doğru sonuçlara ulaşmak zor olabilir [48]. Bu problemi önlemek amacıyla Corrie ve Craik çalışmalar yaptı. İlk adımda m-dimetilaminofenolden 1 mol kullanıldı ve benzofenon türevi elde edildi. İkinci adımda nitro grubu indirgendi ve ortaya çıkan amino grupları korumaya alındı. Beklenen rodamin yapısı, üçüncü

adımda kataliz varlığında m-dimetilamiofenolün bir eşdeğeriyle reaksiyona sokularak elde edildi [1].



**Şekil 1.8.**Corrie ve Arkadaşlarının Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde

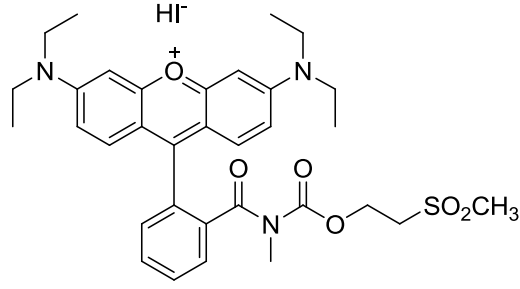
Jackson ve arkadaşları tarafından, Sülfrodamin boyaların fonksiyonlandırılmaları için metot önerildi. Sülfrodamin B ve Sülfrodamin 101 boyalarının her ikisini kullanarak, fosforozoksi klorür varlığında sülfonil gruplarındaki sülfonat gruplarının taşınmasıyla reaksiyon gerçekleştirildi. Bu türev daha sonra bir amino türevi elde etmek için bir diamin ile reaksiyonu yapıldı. Amino türevi de uygun reaktifler kullanarak başka fonksiyonlara türevlendirilir. Bu yöntem kullanılarak sülfrodamin B ve 101'in tiyoller, açıl halojenürler, ftalimidler, hidrazitler, sülfonil halojenürler ve maleimid türevleri hazırlandı. Bu yöntem önemli bir dezavantaja da sahiptir. 2' veya 4' konumunda sülfonilklorür meydana gelebilir ve izomer karışımları elde edilir [49].

#### **1.4.1.3. Karboksilik Asit Grubunun Modifikasyonu**

Cincotta ve Foley, Rodamin B'nin karboksilik asit grubunun amitleşmesi için bir metot önerdiler. Beş adımdan oluşan karışık bir yöntemdir. Bunlar,

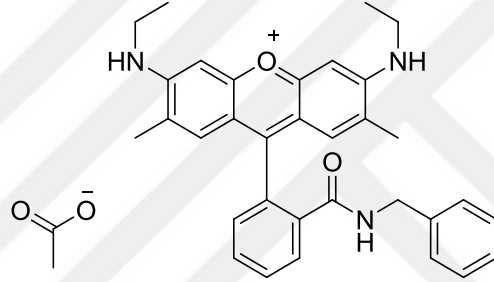
- a) Rodamin B etil ester ile bir alkil veya fenilaminin reaksiyonu,
- b) Glasiyal Zn/asetik asit ile indirgemesi,
- c) Oluşan amitten güçlü bir baz ile proton ayrılması, (BuLi)
- d) Akrlat bir madde ile reaksiyonu,
- e) Löko(leuco) formunun yükseltgenmesi ile istenen boya meydana gelir.





**Şekil 1.9.**Cincotta ve Foley'in Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde [83]

Mayer ve Obelinner,  $\text{POCl}_3$  ile Rodamin 6G'nin alkil klorür oluşumuyla benzilaminle reaksiyonunu içeren bir yöntem buldular [84].

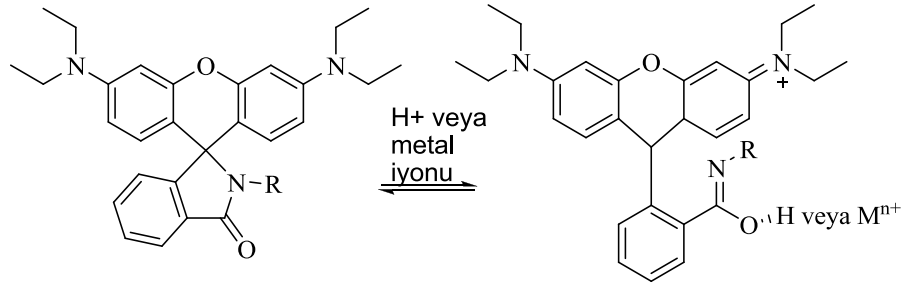


**Şekil 1.10.**Mayer ve Obelinner'in Sentezlediği Rodamin Türevi Boyarmadde

Arnost ve diğerleri, ikincil aminleri bağlamak için bir yöntem önerdiler. Karboksilik asit grubunu aktive etmek için difenil fosforil azit kullandılar [50].

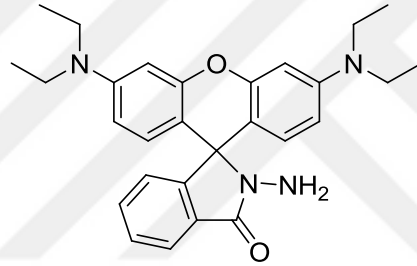
Grechishnikova ve arkadaşları, DCC varlığında, Rodamin 101 ve bisteroid diol türevinin reaksiyonu aracılığıyla ester konjugatını hazırladılar [51].

1997 yılında Czarnik grubu tarafından bildirilen öncü çalışmalar sonrasında, 20 tane farklı rodamin türevlerinin sentezinde daha önemli gelişmeler ortaya çıkmıştır. Spirolaktam floresans özellik göstermez ancak amit halkası açıldığında rodamin boyalar floresans özellik gösterir. Rodamin boyalarındaki bu süreç metal iyonlarının kemosensör kavramının daha cazip olduğunu göstermiştir. Rodamin B türevinin spirolaktam halka açılması yöntemi Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



**Şekil 1.11.** Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açılması Yöntemi

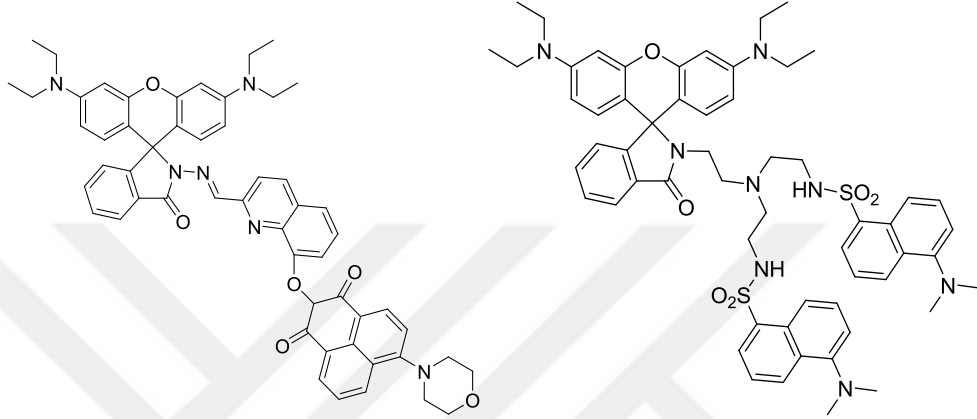
Czarnik ve arkadaşları, dikloreteranda  $\text{POCl}_3$  ile Rodamin B'nin reaksiyonuyla rodamin B hidrazit sentezlediler ve saflaştırmadan susuz hidrazin ile reaksiyona soktular.  $\text{Cu(II)}$  için kemosensör olarak kullanılabilir [52].



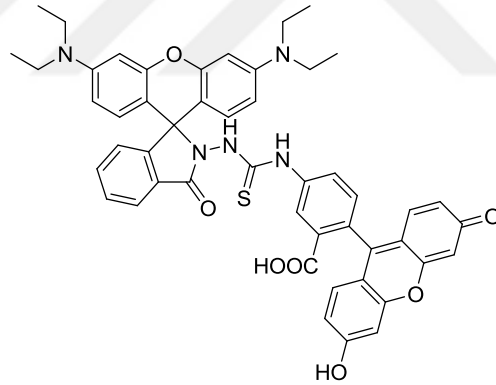
**Şekil 1.12.** Czarnik ve Arkadaşlarının Sentezlediği Boyarmadde

Birkaç yıl sonra, Yang ve arkadaşları aynı molekülü geri soğutucu altında metanolde rodamin B ile hidrazin hidratın tek aşamalı reaksiyonuyla sentezlediler. Bu peroksinitritin belirlenmesi için florojenik prob olarak kullanma ihtimalini gösterdi. Bundan sonra, rodaminlerin 2' türevlerinin kemosensör olarak kullanımı ile ilgili yayınlarda büyük bir artış gözlemlendi [53]. Sadece rodamin hidrazit türevleri değil, bundan başka aldehitler [54,55], ketonlar, glukoz-aldoz [56], izosiyanatlar veya açıl klorür [57] fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girerek türevlendirilebilir. Aynı zamanda rodamin türevleri ile benzoik hidrazit [58], hidroksilamin [59], *o*-metil hidroksilamin [60], 3-aminopropil-trietoksisilan [61], 2-aminopridin [62], 2-bromoetilamin [63], etilendiamin, dietilentriamin ile aynı sentetik yol ile kemosensörler hazırlandı. Böylece son yıllarda, yeni rodamin bazlı kemosensörler  $\text{Pb(II)}$  [64],  $\text{Fe(III)}$  [60],  $\text{Ag(I)}$  [65],  $\text{Cu(II)}$  [1],  $\text{Hg(II)}$ 'nin [56] hipoklorit anyon [57] ve hipokloröz asit [66] gibi hücre içi pH [58] da canlı içinde değerlendirilmesi için sürekli olarak geliştirilmiştir. Buna ek olarak, iki atomlu florofor diğer floroforlar gibi

(naftalimid, dansil klorür, BODIPY ve floresein) floresans rezonans enerji transferinde verici olarak davranırlar. Bu amaçla donör olarak davranan kemosensörler sentezlenmiştir. Belirli bir miktar metal iyonu ilave edildikten sonra (Cr(III), Cu(II), Hg(II)) spirolaktam halka açılma işlemi gerçekleşir. Döner uyarıldığında rodamin emisyonu görülmektedir.

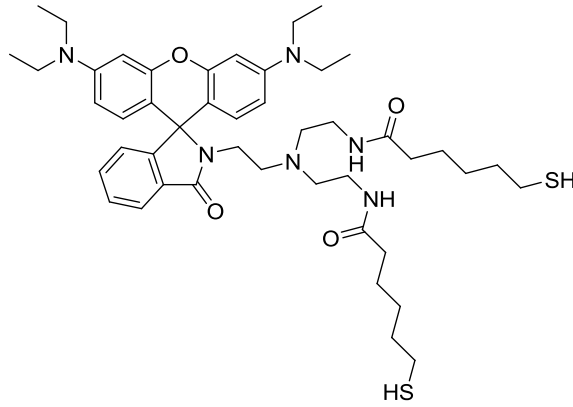


Şekil 1.13. Cr(III) Kemosensör Şekil 1.14. Cu(II) Kemosensör



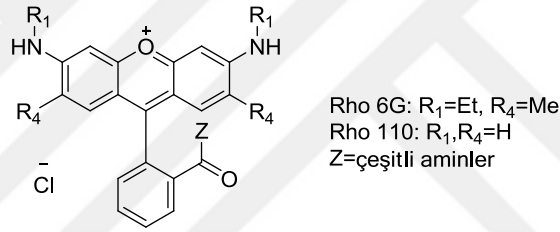
Şekil 1.15. Hg(II) Kemosensör [67]

Diğer taraftan, bu yöntem kullanılarak katı destekli kemosensörler hazırlanabilir. Kim ve arkadaşları, Cu(II) için platin film ile immobilize edilmiş rodamin bazlı kemosensörlerle çalışmışlardır.



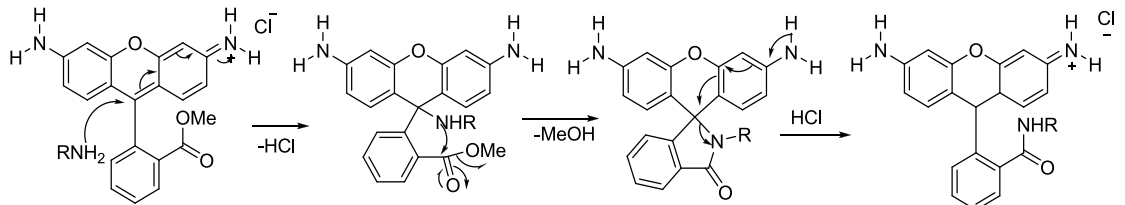
**Şekil 1.16.** Platin Film İmmobilize Edilen Cu(II) Kemosensör [68]

Adamczyk ve arkadaşları, birincil aminler ile 2'-esterlerinin doğrudan reaksiyonuyla rodamin konjugatlarını hazırlamak için bir yöntem önermişlerdir.



**Şekil 1.17.** Adamczyk ve Arkadaşları [69]

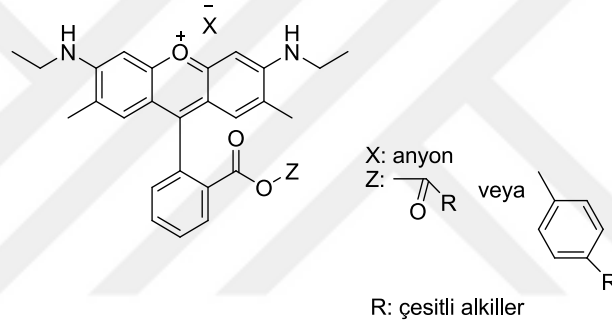
Bilim adamları, alkil olmayan veya mono-N-alkil rodamin ester türevlerinin 9-konumunda primer aminlerle tersinir reaksiyonunu önerdiler. Önerilen reaksiyon şeması Şekil 1.18'de verilmektedir.



**Şekil 1.18.** Alkil Grubu İçermeyen veya mono-N-alkil Rodamin Boyalar ile Primer Aminlerin Reaksiyonu

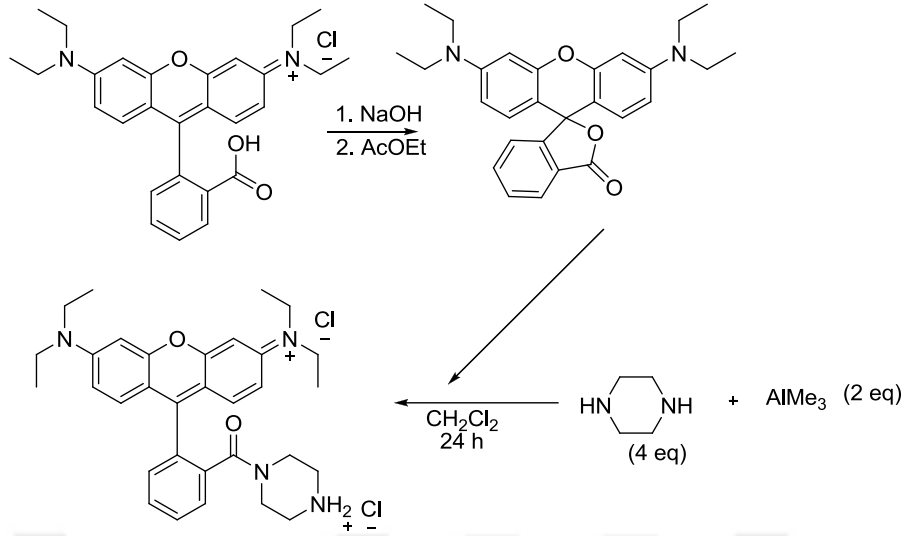
Rodamin ester veya amin substratın aşırısı kullanılarak da çeşitli Rho 110 ve Rho 6G konjugatları hazırlandı. Basit aminlerle reaksiyon gerçekleştirildi ve amin sınırlayıcı reaktif olarak kullanıldı. Bu basit aminler; 1-(4-aminofenil)-etilamin, 4-

aminometilpiperidin, 4-aminobütanol ya da daha karmaşık olan lisin, normetanefrin, amino grubu içeren steroidlerdir. 1 eşdeğer gram sayısı (eq) rodamin ester başına, 3 eşdeğer gram sayısı amin kullanıldı ve reaksiyon 12 saatte tamamlandı. 1 eq (eşdeğer gram sayısı) amin başına, 2 eq (eşdeğer gram sayısı) rodamin ester kullanıldığında 96 saat süren reaksiyon sonunda daha yüksek verime ulaşıldı [1]. Daha sonra Afonso ve arkadaşları ve Nguyen ve Francis rodamin 2'-ester ve 2'-amit türevlerinin hazırlanması için metot bildirmişlerdir [70,71]. Rodamin 6G laktonu pirolizle (ısıtarak parçalama) elde edilmiştir. Asetonitrilde bir miktar katalitik NaI ve DIPEA (*N,N*-Diizopropiletilamin) varlığında aktif alkil halojenürlerle geri soğutucu altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürün Şekil 1.19'da verilmiştir. Yüksek verimlerde ester türevi oluşumuna ve lakton halka açılmasına neden olur.



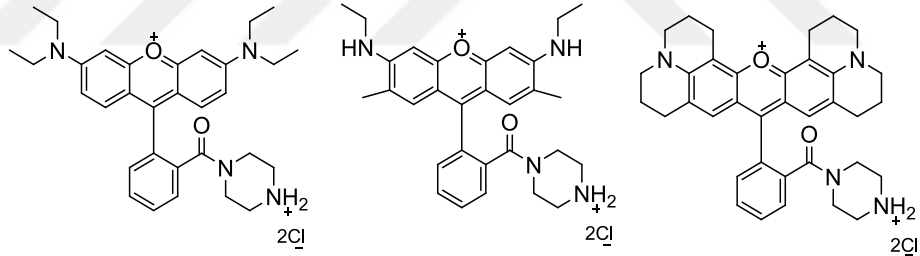
Şekil 1.19. Oluşan Ürün

Rodamin boyaların tersiyer amit türevlerinin hazırlanması için bir yöntem geliştirilmiştir [1]. Rodamin boyaların sekonder amitleri, metal kasyonların varlığı ve asidik koşullar dışında genellikle floresans yapmayan spiro-laktamlar olarak bulunurlar. Bu durum rodamin boyaların sekonder amitlerin biyolojik deneylerde kullanılmasını engeller. Bundan dolayı, bilim insanları, Rodamin B piperazin amit türevlerini sentezlediler. Bunun için Rodamin B laktonunun, 4 eşdeğer gram sayısı piperazin ve 2 eşdeğer gram sayısı  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  varlığında diklormetan ortamında 24 saatte reaksiyonu gerçekleştirildi [1]. Şekil 1.20'de sentez şeması verilmektedir.



**Şekil 1.20.** Rodamin B Piperazin Amit Türevinin Sentezi

Daha sonra, Rodamin B'nin sekonder amin grupları, diğer fonksiyonel gruplara aminlerin alkilasyonu yoluyla dönüştürüldü [71]. Örneğin, tütün mozaik virüsü yüzey değişimi için ve polimerlerin boya etiketlenmesinde kullanılır [1].



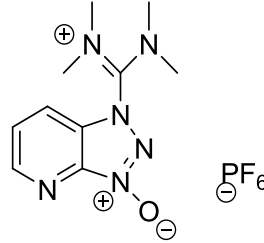
**Şekil 1.21.** Oluşan Ürünler

Bunun için, Geng ve arkadaşları rodamin etiketli glikopolimer hazırlanması için bir metakrilat monomer türevi sentezlemiştir [72]. Laboratuvarda tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu yöntemiyle zincir transfer maddesi olarak kullanılmak üzere bir rodamin etiketli ditiyobenzoat hazırlandı.

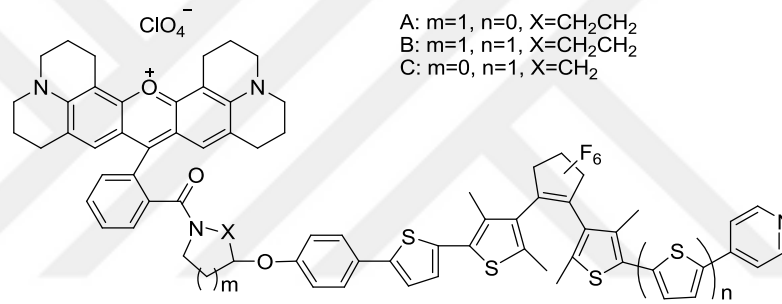
Nguyen ve Francis, Rodamin 6G ve Rodamin 101'den gelen piperazin amit türevleri hazırlandılar. Düşük verimler elde edilmiştir ve bu türevlerin saflaştırılmasının oldukça zahmetli ve verimsiz olduğu görülmüştür [1].

Bossi ve arkadaşları, HATU ile karboksilik grubunu aktif hale getirerek yüksek verimlerde Rodamin 101'in amit türevlerini hazırladılar [3]. HATU; uranyum tuzları

ailesinden bir bağlayıcı peptit reaktifidir ve bağlanmanın sterik engelden dolayı güç olduğu durumlarda çok etkindir [73]. HATU'nun molekül yapısı Şekil 1.22'de verilmektedir.



Şekil 1.22. HATU Molekül Yapısı



Şekil 1.23. Bossi ve Arkadaşları

## 1.5. Krom

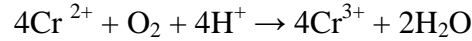
### 1.5.1. Kromun Tarihçesi

Krom tarihi çok eski olmayan bir metaldir. Sibirya'da bulunan cevher örneğindeki kromu, 1797'de Fransız Kimyacı Louis Nicolas Vauquelin tarafından bulunmuştur [74].1809 yılında, alüminotermik reaksiyon ile krom cevherinden ilk krom metali elde edilmiştir.1820 yılında boya endüstrisinde krom ilk defa katkı maddesi olarak potasyum bikromat şeklinde kullanılmıştır.1865 yılında ilk defa çeliğin içerisinde krom kullanma patentinin alındığı görülmüştür.1879 yılında Fransa'da refrakter sanayiinde,1884 yılında deri sanayiinde kullanımına başlandı,1893 yılında ilk ferrokromun elde edilmesi ile ticari olarak Amerika'da 1897 yılında yüksek karbonlu ferrokromun üretildiği,1912 yılında İngiltere'de ilk paslanmaz çeliğin elde edildiği

ve 1913 yılında ilk ticari üretimine geçildiği görülmektedir. 1913'de İngiliz bilim adamı Harry Brearley topnamlısu dökümünde kullanılacak çelikler üzerinde araştırmaya parken bütünceliklerin birkaçı dışında paslandığını görmüştür ve incelediğinde içlerinde %14 oranında krom bulunduğunu saptamıştır [75].

### 1.5.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Periyodik tabloda 6A grubunda yer alan kromun atom numarası 24, elektron dizilimi  $[Ar]3d^54s^1$ 'dir. Bu elementin s yörüngesinde iki elektron bulunması gerekirken bir elektronu vardır. Bunun nedeni, küresel simetri özelliği göstermesidir. Bu durumdaki atom daha karalıdır [76]. Hava ile teması halinde oldukça dayanıklılık gösterir. Kromun  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Cr^{6+}$  olmak üzere üç farklı değerlikli atomu vardır. Doğada en çok bulunan ve en karalı olan  $Cr^{3+}$  iyonudur [74]. Krom, yüksek sıcaklıkta su buharını ayırıştırır. HCl ve  $H_2SO_4$  gibi yükseltgen olmayan asitler, kroma soğukta yavaş, sıcakta ise sıcaklığa ve asidin derişimine bağılı olarak hemen etki eder, hidrojen çıkışıyla da açık mavi renkteki Cr(II) iyonunu verir. Cr(II) iyonu, hava oksijeni ile yeşil renkteki Cr(III) iyonuna dönüşür.



Sıcak ve derişik sülfirik asit kroma kükürt dioksit çıkışıyla etki eder,  $Cr_2(SO_4)_3$  (krom (III) sülfat) verir. Krom ısıtıldığında klor, oksijen, azot, kükürt ve karbonla birleşerek  $CrCl_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ , CrN ve  $Cr_2C_3$  verir [76].



**Tablo 1.2.** Kromun Özellikleri

<b>KROM</b>	
Sembölü	Cr
Atom numarası	24
Atom kütlesi	51.9
Elektron dizilişi	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Değerliği	+ 6, + 3, + 2
Erime noktası(°C)	1875
Kaynama noktası(°C)	2665
Öz kütlesi (g/cm <sup>3</sup> )	7,19
İyon yarıçapı(A°)	1,18
Atom yarıçapı(A°)	1,30
Birinci iyonlaşma enerjisi (kcal/mol)	156
Elektronegatifliği	1,6
Erime ısı(kcal/mol)	3,30
Buharlaşma ısı(kcal/mol)	72,97
Özgül ısı(cal/g/°C)	0,11
Elektrik iletkenliği	0,078
Isı iletkenliği	0,16
Atom hacmi(w/d)	7,23

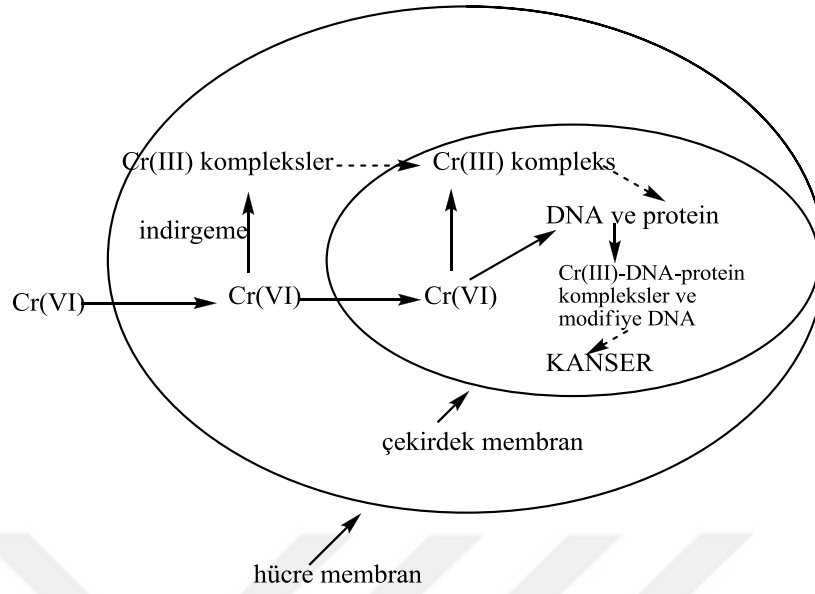
### 1.5.3. Kullanım Alanları

Krom, yer kabuğunda, deniz suyunda ve havada bulunmaktadır. Yer kabuğunda 100 ppm, deniz suyunda  $2 \cdot 10^{-4}$  ppm, havada sanayiinin sebep olmasıyla beraber  $10 \text{ ng/m}^3$  konsantrasyonlarında krom bulunmaktadır. Zümrüt ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) ve yakut ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gibi değerli taşlara renk veren de krom metalidir. Gök taşı ve güneş spektrumunda da kroma rastlanmaktadır [77]. Krom, metalürjide sanayinde kullanılır. Metalurji sanayinde krom; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Kimya sanayide, galvanik, refrakter, pigmentler, deri endüstrisi, oksidatif boyama ve soğutma su kuleleri gibi çeşitli endüstriyel basamaklarda trivalent veya altı değerlikli tuzu olarak kullanılır [78]. Sülfirik asitli krom trioksit elektrolit çözeltisi ve kurşun

anot kullanarak gerçekleştirilen krom kaplama, demir ve çeliğin dayanıklılığını artırmak için yapılmıştır [77]. Demir, nikel, mangan ve alüminyumla önemli alaşımlar yapar, metal alaşımlandırmada da kullanılır. Boya, çimento, kağıt, kauçuk ve diğer malzemeler için pigment olarak kullanılmaktadır [79]. Cr(III) oksit pigmentleri, yaygın olarak yeşil boya vermek üzere dövmelelerde (tattoo) kullanılmaktadır [80]. Cr(II) oksit pigmentleri ise katalizör olarak, Cr(VI) oksit de video ve veri saklamada kullanılır [77]. Yüksek reaktif kirletici, madencilik, tekstil boyama, kromat hazırlanması, kereste işleme gibi çeşitli alanlarda da kullanılır [81]. Krom çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri dolayısıyla uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak, kimya endüstrisinde de sodyumbikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, seramikler, parlatici gereçler, katalistler, boyalar, organik sentetikler, konserve yapma ajanları, su işleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir. Ayrıca, kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Kromun süper alaşımları yüksek ısıya dayanıklı randımanı yüksek, türbin motorlarının yapımında da kullanılmaktadır [82]. Krom savunma sanayinde de kullanılır. Konvansiyonel silahların üretiminde kullanılmaktadır [74].

#### **1.5.4. Kromun İnsan Vücuduna Etkileri**

Cr(III) iyonu, insan ve hayvanlar için önemli bir besin maddesidir. Karbonhidrat, lipit, protein ve nükleik asitlerin metabolizmasında önemli bir rol oynar [83]. Bu iyonun eksikliği, glikoz seviyelerindeki rahatsızlıklara ve diyabet, kardiyovasküler gibi hastalıklara neden olur [84]. Bu nedenle Cr(III)'ün yüksek seviyeleri hücresel yapıları etkileyebilir [85]. Cr(III) aşırı tüketimi ile DNA'ya bağlanabilir, hücresel yapıları olumsuz etkileyebilir ve hücresel bileşenlere zarar verebilir [86,87].



**Şekil 1.24.** Cr(VI)'nın Hüçereye Giriş Mekanizması [88]

Cr(III) insan yaşamı için gerekli iken, Cr(VI) daha yüksek oksidasyon basamağına sahip olduğu için zehirli ve mutajeniktir [89]. Cr(VI), DNA bileşimine tepki göstermez ama DNA'nın bağlarını kırar. Kromatin hücre içinde Cr(III)'e indirgenmesi bunun sebebi olarak görülür. Cr(III), bağlar ve tuzlar yardımıyla kompleks iyonu meydana getirir. Bu Cr(III) akımı DNA'da yapısal bozukluklara yol açar ve DNA sentezlenmesini etkileyebilir [77]. Cr(III) iyonuna yüksek konsantrasyonlarda alınırsa, enzimatik aktivetelerde olumsuz etkileri vardır [90].

### 1.5.5. Kemosensör ve Prob

Cr(III), endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucunda çevrede toksik düzeylerde olması nedeniyle endişe uyandırmaktadır [91]. ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA), krom türünü mutajenik ve karsinojenik madde olarak kabul etmiştir. Dolayısıyla, çevresel ve biyolojik örneklerde Cr(III) varlığını tespit edebilen analitik bir yöntem geliştirmeye ihtiyaç duyulmuştur [92]. Sensör (algılayıcı); otomatik kontrol sistemleri için duyu organı niteliği taşıyan, kimyasal ve fiziksel büyüklükleri elektrik sinyaline dönüştürerek algılanmasını sağlayan düzeneklere denir [93]. Kemosensörler, biyolojik belirteçler ve çevre kirlenmeler dahil olmak üzere birçok farklı molekülleri tespit etmek için kullanılabilen güçlü analitik araçlardır [94]. Son zamanlarda Cr(III) için bir dizi floresans kemosensörler önerilmiştir. Bunlar;

fenantren [95], tiazolotiazol [96], ftalimid [97], floranten [98], karbazol [99] gibi floroforlardır. Prob ise; kimyasal süreçlerde yalnızca analite duyarlı olan ve sensörlerin ana kısmını meydana getiren bölümdür.

Bu tez ile geliştirilen yöntem de; Cr(III) için spesifik bir prob geliştirilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenen **BDAS** ligandı yalnızca Cr(III) için duyarlıdır.

### 1.5.6. Türleme

Analizi yapılacak örneklerde bulunan bir elementin farklı fizikokimyasal yapılarının tayin edilerek, toplam derişimlerinin belirlenmesine *türleme* adı verilir. IUPAC'ın tanımına göre ise türleme, analitin atomik ya da moleküler formlarının belirlenmesi işlemidir. Eser elementlerin türlemesi, metal iyonunun toksisitesi, yükseltgenme basamaklarına ve derişimlerine bağlı olarak değişir. Bu nedenle, her bir türün oksidasyon basamaklarının ayrı ayrı tayin edilmesi gerekir. Cr(III) ve Cr(VI)'nın özellikleri de birbirinden farklıdır. Cr(III), canlı organizması için önemli bir eser element iken, Cr(VI) toksik ve kanserojendir. Krom türlerinin farklı etkilerinden dolayı çevresel ve biyolojik örneklerde krom türlerinin ayrı ayrı tayin edilmesi de çok önemlidir. Literatürde yer alan ilk türleme çalışması 1954 yılında deniz suyunda bulunan eser elementlerin biyokimyasal çevrimini incelemek amacıyla yapılmıştır. [100]. Cr(VI)'nın çok toksik olması nedeniyle, gerçek çevresel etkisini belirlemek için toplam krom ölçümü kullanılamaz. Böylece, çevre örneklerindeki krom türlemesi kirlilik seviyelerini doğru değerlendirmek için gereklidir [101]. Cr(VI)'nın zararlı etkilerinden dolayı, çeşitli kurumlar tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek krom miktarları için sınır değerler konulmuştur. Türk Standardlarına göre içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum Cr(VI) derişimi 50 µg/L'dir [102]. Dünya Sağlık Örgütüncü (WHO) içme suyu için Cr(VI) sınır değeri 50 µg/L verilmiştir [103]. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından içme suyu için belirtilen değer Cr(III) için 74 µg/L, Cr(VI) için 11 µg/L iken, Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı (FDA) tarafından besinler ile birlikte günlük alınmasına izin verilen toplam krom miktarı ise 0,012 mg olarak belirlenmiştir [100]. Sağlıklı bir yaşam için günlük alınması önerilen miktar ise yetişkinler için 50-200 µg kadardır [104]. Kromun toksitesindeki farklılıklar her bir miktarın tayini için hassas ve güvenilir yöntemlerle krom türlerinin toplam krom ölçümü daha önemlidir [105].

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) [105], indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) [106], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [107], elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) [108] ve lüminesans spektroskopisi [109] gibi pek çok analitik teknikler kromu tayin etmek için kullanılmıştır. Ancak bu teknikler sadece toplam kromu belirlemek içindir. Birkaç ek işlemlerle her türü belirlemek amacıyla ve farklı krom türlerini ayırmak için yöntem geliştirilmiştir. Bunlar sıvı-sıvı ekstraksiyon [110], katı faz ekstraksiyonu [111], kenetleme reçineleri kullanarak katı faz ekstraksiyonu [112], birlikte çöktürme [113], HPLC [114], elektromembran ekstraksiyonu [114], kronoamperometrik biyosensörler [115] ve bulanma noktası [108] olarak verilir.

### **1.5.7. Literatürde Yer Alan Krom Türlemesi Çalışmaları**

Leyden ve arkadaşları, sulara bulunan Cr(III) ve Cr(VI) türlerini ayrı ayrı tayin etmiştir. Cr(VI) dibenzilditiyokarbamat ile, Cr(III) ise Fe(III) hidroksit ile çöktürülerek filtreden geçirilmiş ve filtrelerde bulunan her bir çökeleğin krom içeriği enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [116].

Usda ve arkadaşları, pH 11'de Cr(III)'ü, pH 5,7'de Cr(III) ve Cr(VI)'yı, hafniyum hidroksit ile birlikte çöktürme tekniğini kullanarak tayin etmişlerdir. Su örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI) tayinlerini ise GFAAS ile gerçekleştirmişlerdir [117].

Hirata ve arkadaşları, krom türlerini birbirinden ayırt etmek için, adsorpsiyona dayalı kolon zenginleştirme yöntemini kullanmışlardır. Muromac A-1 reçinesi ile hazırladıkları kolonu kullanarak, kolonda tutunan Cr(III), on-line olarak ICP-MS cihazına gönderilmiş ve derişimi tayin edilmiştir. Hidroksilamin çözeltisi ile Cr(VI), Cr(III) formuna indirgenmiş ve toplam krom miktarı hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem deniz suyuna uygulanmıştır ve deniz suyunda bulunan Cr(III) ve toplam krom tayini gerçekleştirilmiştir [118].

Narin ve arkadaşları, kromun türlemesi için katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirmişler. Cr(VI), APDC ile komplekslerine dönüştürülerek, Amborsorb 563 dolgulu mini kromatografik kolondan geçirilerek Cr(VI)'nın tutunması sağlanmıştır. Tutunan Cr(VI)'yı asetonunda 1 M HNO<sub>3</sub> ile adsorplayarak alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Cr(III)'ü H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak Cr(VI)'ya yükselttikten sonra, toplam krom

farkından bulunan Cr(VI)'nın değerini çıkarıp, Cr(III) derişimini hesaplamışlardır. Geliştirilen yöntemi atık sulara uygulamışlardır [119].

Kabay ve arkadaşları, hidrofobik stiren divinil benzen polimeri olan Diaion HP-20 reçinesini ile hidrofilik metakrilik bazlı polimer olan Diaion HP-2MG polimer matrikse çözücünün emdirilmesiyle hazırladıkları adsorbanları, sulu çözültide bulunan Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Bu reçinelere trikaprilmetilamonyum klorür (Aliquat 336) ligantını emdirerek pH 4'de Cr(VI)'nın tayin edilmesinde kullanmışlardır. Çözücü emdirilmiş bu reinelernn tutunan Cr(VI)'nın adsorbe edilmesinde 0,1 M NaOH ve 0,1 M NaCl karışımı çözülti kullanılmıştır. Reçinelerin adsorpsiyon davranışları, kesikli ve kolon deneyleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kromun analizini ise FAAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir [120].

Gil ve arkadaşları, kromun ayrılması ve zenginleştirilmesi için, ICP-OES ile birlikte hat-üstü zenginleştirme yöntemini geliştirmişlerdir. Aktif karbon bulunan mini kolonda, Cr(III)'n tutunmasını sağladıktan sonra, ICP-OES ile derişimini tayin etmişlerdir. Bu yöntemi, parenteral numunelerine uygulayarak krom miktarlarını belirlemişlerdir [121].

Tüzen ve Soylak, Cr(III) ve Cr(VI)'nın trlenmesi için katı faz ekstraksiyonu sistemi geliştirmişlerdir. Cr(III)' ditioner reçineleri şeklinde Chromosorb 108 reçinesini dolgululu kolondan geçirerek Cr(III)'n tutunmasını sağlamışlardır. Tutunan Cr(III), asetonda 2 M HNO<sub>3</sub> ile adsorplanıp FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Cr(VI)'yı, Cr(III)'e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve etanol kullanarak indirgedikten sonra, toplam kromdan Cr(III)' çıkararak Cr(VI)'yı hesaplamışlardır. Daha sonra geliştirdikleri bu yöntemi gerçek örneklere uygulayarak krom içeriklerini belirlemişlerdir [122].

Narin ve arkadaşları, geliştirdikleri zenginleştirme yönteminde, Cr(III)-difenil karbazon kompleksinin, Amberlit XAD 1180 reinesininn tutunmasını sağlayarak, FAAS'de tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Cr(III)' Cr(VI)'ya yükselttikten sonra, toplam kromdan Cr(III) derişimini çıkararak Cr(III) derişimini belirlemişlerdir [123].

Oktor ve arkadaşları, İzmit Körfezi Dil Deresi'nden toplanan boya atık su rneklelerinde krom trlenmesi gerçekleştirmişlerdir. Ölçümler ICP-AES ile alınmıştır [124].

Bartyzela ve Cukrowskaa, *N,N'*-bis-( $\alpha$ -metilsalisilidin)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD) modifiye silica jel hazırlamışlardır ve katı faz ekstraksiyonu yönteminde sulu çözeltilerde Cr(III) iyonları için sorbent olarak kullanmışlardır. Krom iyonu derişimini grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmüşlerdir [125].

Gu ve Zhu, krom türlemesi için su örneklerinde hassas ve seçici bir yöntem geliştirmişlerdir. Cr(III) türlemesinde kullanılmak üzere, 4-(2-pyridylazo)resorcinol üzerine  $\beta$ -cyclodextrin adsorbe ederek mikrokolon içine yerleştirilmiştir. Krom ölçümlerinde de grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır [126].

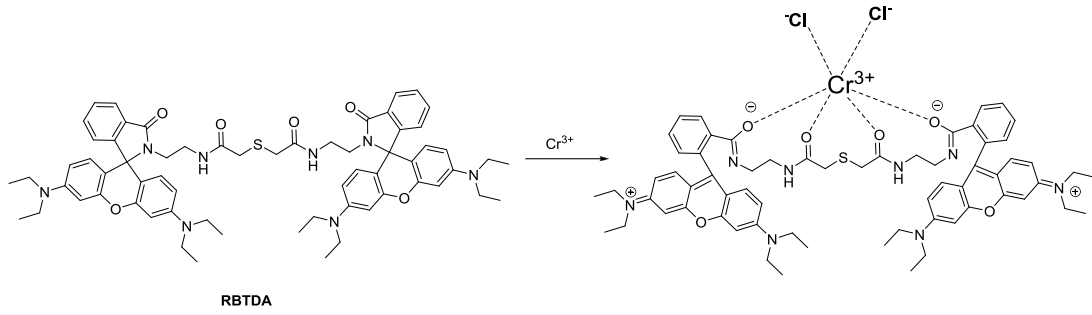
Saçmacı Ş. ve arkadaşları, katı faz ekstraksiyonu ve FAAS kullanarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı matrikslerde ayırma, deriştirme ve türlemesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Cr(III)/Cr(VI) türlemesi için yeni bir şelat reçinesi poli-2-(5-metiloksazol) metakrilamid-ko-2-akrilamid-2-metil-1-propan sülfonik asit-ko-divinilbenzen) (MAD) sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir [127].

#### **1.5.8. Literatürde Cr(III) ve Floresans Spektroskopisi ile İlgili Çalışmalar**

Shyamaprosad ve arkadaşları, Hela canlı hücrelerde  $Cr^{3+}$  iyonunu algılamak için biyogörüntüleme uygulamaları ile sulu ortamda Cr(III) tanıyan bir spirobenzopiran merkezli NIR kemosensörü rapor ettiler [128].

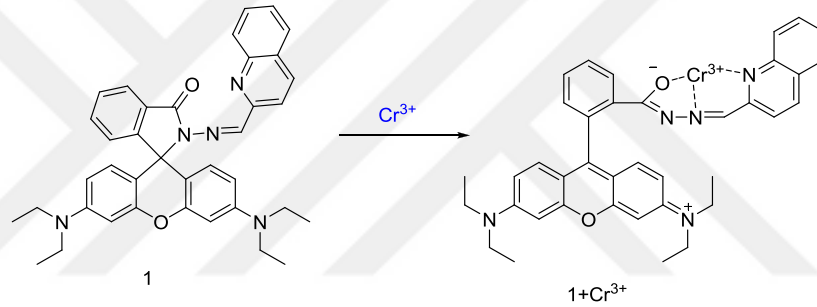
Wang ve arkadaşları, Cr(III) metalini tespit etmek için sulu ortam içerisinde ESIPT (3-Hidroksiflavon) merkezli floresans sensörü elde ettiler [129].

Bir tiyodiasetamid parçası ve iki rodamin B floroforu (RBTDA) taşıyan yeni bir rodamin spiroolaktam türevi sentezlemişlerdir ve yapısal olarak bir kemosensör geliştirmek için karakterize edildi. Farklı metal iyonları ile RBTDA etkileşimleri UV-VIS absorpsiyon spektrumları ve floresan spektrumları üzerinden incelenmiştir ve  $Cr^{3+}$  iyonu ile kompleks oluşturmuştur [130].



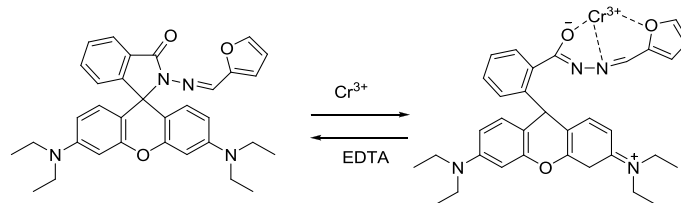
**Şekil 1.25.** Cr<sup>3+</sup> ile RBTDA Önerilen Kompleksleşme Mekanizması

Bir rodamin türevi (**1**) üç değerli krom iyonları (Cr<sup>3+</sup>) için bir floresans kemosensör olarak geliştirilmiştir. Önerilen kemosensör gerçek su örneklerinde ve canlı hücrelerde Cr<sup>3+</sup> tespit etmek için kullanılmaktadır [131].



**Şekil 1.26.** Cr<sup>3+</sup> ile 1 Kemosensörünün Önerilen Bağlanma Mekanizması

Bir rodamin bazlı kemosensör (RF) tasarlanmıştır ve metal iyonlarına karşı olan algılama davranışı floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. RF sulu ortamda diğer incelenen metal iyonları üzerinde Cr<sup>3+</sup> karşı yüksek seçici tanıma gösterdi. Önerilen yöntem, aynı zamanda canlı hücrelerde hücre içi Cr<sup>3+</sup> görüntüleme ve musluk suyunda, nehir suyunda Cr<sup>3+</sup> tayininde uygulanmıştır [132].

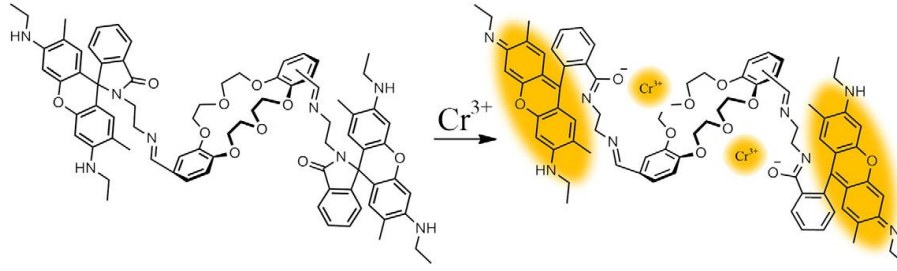


**Şekil 1.27.** Önerilen Cr<sup>3+</sup> Algılama Prosesi

Bir üç değerli krom (Cr<sup>3+</sup>) floresan prob (SKK) tasarlanmış ve rodamin-taç eter konjugatına dayalı Schiff bazı reaksiyonu vasıtasıyla sentezlendi. Bu prop DMF/H<sub>2</sub>O

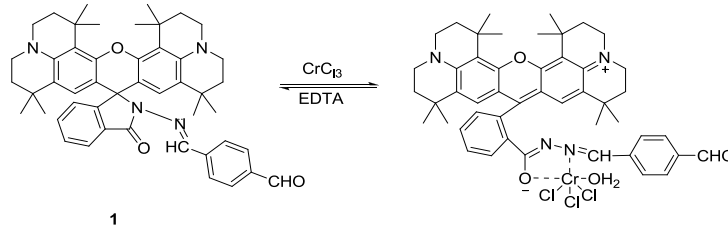


(3:7, v/v; PBS tamponu 50 mmol L<sup>-1</sup>; pH=6.8) çözeltilinde Cr<sup>3+</sup> metaline karşı seçicilik gösterdi. İçki örneklerinde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile elde edilen sonuçlar ile tutarlı olmuştur [133].



**Şekil 1.28.** Önerilen Reaksiyon Şeması

Yeni bir rodamin bazlı türevi (1), sulu çözeltiler içinde Cr<sup>3+</sup> için kemosensör "off-" kolorimetrik ve floresan olarak tasarlanmıştır. Nötr sulu çözeltiler içinde bulunan metal iyonlarına karşı olan algılama davranışları UV-VIS absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Kemosensör, canlı HeLa hücrelerinde Cr<sup>3+</sup> görüntülenmesi için kullanılmıştır [134].



**Şekil 1.29.** Cr(III) Kemosensörü

## 1.6. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi

### 1.6.1. Lüminesans Olayı

Bir maddenin atom veya molekülleri, o maddenin enerjiyi absorplamasıyla uyarılır ve kararlı hale geçer. Uyarılan atom ve moleküller, kazandıkları bu fazla enerjiyi

atarak temel haledönmeyi isterler. Temel enerji seviyesine dönerken de fazla enerjinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde dışarıya verirler. Işık yayılımı şeklinde gerçekleşen bu olay *lümİnesans* denir. Elektromanyetik spektrumun genellikle UV(mor ötesi), VIS (görünür) ve IR(kızıl ötesi) bölgesinde lümİnesans yayınımlı olur [135]. Başka bir ifade ile lümİnesans olayı, herhangi bir madde tarafından ışığın absorplanmasıyla Jablonski diyagramında yer alan  $S_1$ ,  $S_2$ ... $S_n$  uyarılmış enerji düzeylerine geçen elektronların aldığı enerjinin bir kısmını ışınım yayarak tekrar temel hal enerji düzeyine geçişi ile gerçekleşir. Lümİnesans kelimesi, 1888 yılında fizikçi ve bilim felsefecisi Eilhardt Wiedemann tarafından ışık anlamına gelen Latince ‘Lumen’ kelimesinden türetilmiştir [136].

**Tablo 1.3.**Lümİnesans Türleri ve Gerçekleşen Olaylar [137]

Lümİnesans Türü	Gerçekleşen Olaylar
Fotolümİnesans (floresans, fosforesans)	Işık fotonlarının absorpsiyonu
Katolümİnesans	Katot ışınları (elektron ışını)
Radyolümİnesans	X-ışını yayımı, $\gamma$ -ışınması, $\alpha$ ve $\beta$ yayımlanması
Termolümİnesans	Önceden depolanmış olan enerjinin ısıtılması
Elektrolümİnesans	Elektriksel alan ile uyarılma
Kemilümİnesans	Kimyasal Prosesler (oksidasyon)
Biyolümİnesans	Biyokimyasal Prosesler
Tribolümİnesans	Sürtünme ve elektrostatik kuvvetler

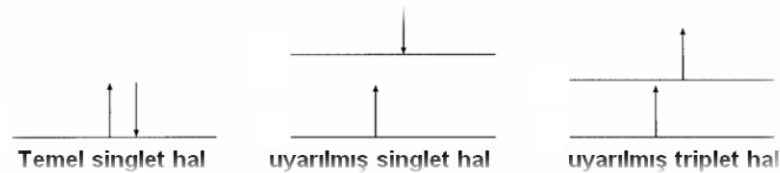
### 1.6.2.Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi Teorisi

Floresans spektroskopisi, ilk olarak analitik kimyada nötral ve iyonik türlerin derişimlerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Analit, floresans özellikte olduğu zaman doğrudan analizi mümkün olmaktadır. Diğer yandan bir uyarılmış hal kompleksi (exipleks, eximer) oluşturularak ya da floresans sönümlenme (quenching) yolu ile dolaylı analizler yapılır [136].

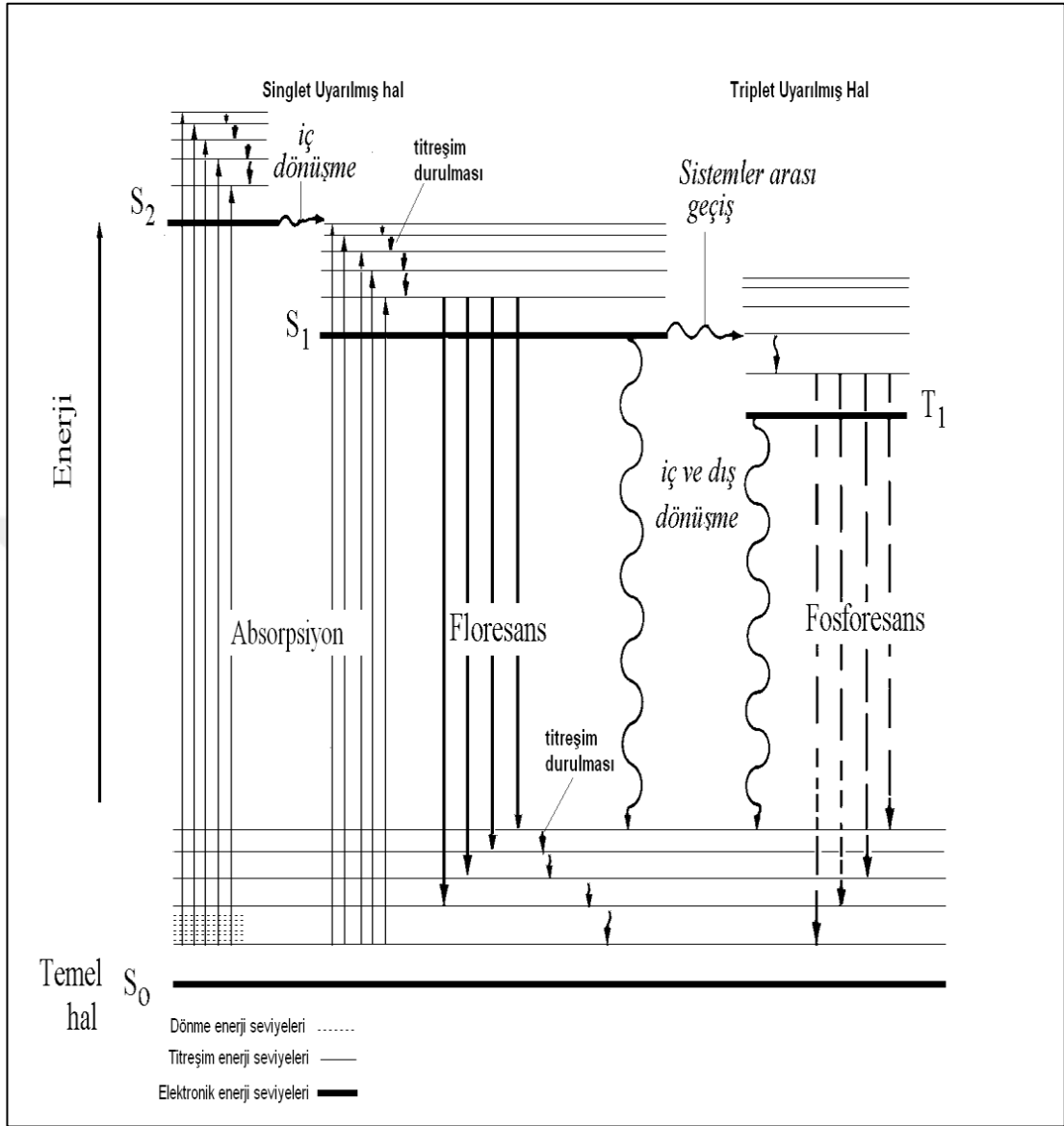
Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma fotonlarının soğurulmasıyla olduğu için benzerdir. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla dahajenel bir terim olan ‘‘*fotolümİnesans*’’ ile ifade edilir [138].

Floresans, basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir ve en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 nm ve 589 nm'lik dalgalı boylarındaki elektromanyetik dalganın soğurulması ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir.  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, absorpladıkları kadar elektromanyetik dalga yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan elektromanyetik dalganın, yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipine *rezonans floresansı* denir.

Fosforesans yoluyla da uyarılmış elektronik hal enerji kaybedebilir. Sönüm olayı, triplet bir halde sistemler arası geçişten sonra iç veya dış dönüşüm ile olabilir. Bir triplet-singlet geçişi, singlet-singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür. Bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, yayınıma göre  $10^{-4}$  s'den 10 s'ye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan yayma, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir [139]. Pauli dışarlama prensibine göre, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunamaz ve iki elektronun da zıt spinli olması gerekir. Spineşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve “*diamanyetik*” olarak adlandırılır. Buna karşılık, eşleşmemiş elektron içerenserbst radikallerin bir manyetik momenti vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller “*paramanyetik*” olarak adlandırılır. Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bir singlet veya triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektron ve temel haldeki elektron zıt spinlidir ve diyamanyetik özellik gösterirler. Bununla beraber, triplet halde ise iki elektronun spinleri paralel yöndedir ve paramanyetikler [138].



**Şekil 1.30.** Uyarılmış Singlet ve Triplet Hal

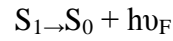


**Şekil 1.31.** Jablonski Diyagramı

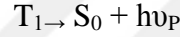
Floresans ve fosforesans mekanizması ilk kez Alexander Jablonski tarafından önerilen enerji seviyeleri diyagramı ile açıklanmaya çalışılmıştır. Şekilde, 1. ve 2. uyarılmış elektronik seviyeler  $S_1$  ve  $S_2$  ile gösterilmiştir. Floresans özellik gösteren molekül, uyarıldığında herhangi bir elektronik enerji seviyesinin 0., 1., 2., ... vs titreşim enerji seviyelerinden birinde bulunur. Temel halde bulunan bir organik molekül,  $S_0$  olarak adlandırılan singlet temel elektronik durumda bulunur ve en altta koyu çizgi olarak verilmiştir.

Katı fazdaki moleküller uyarıldıktan sonra enerjilerinin bir kısmını titreşim veya ısı olarak ortama aktarırlar ve bu şekilde  $S_1$  elektronik enerji seviyesine dönerler. Bu

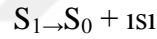
işlem *iç dönüşüm* olarak adlandırılır ve  $10^{-12}$  saniye gibi kısabir süre içinde gerçekleşir.  $S_1$  seviyesinde bulunan moleküller  $T_1$ 'e geçerekoradan ışık yayabilirler. Bu işlem de *çapraz geçiş* olarak adlandırılır [140].Bir molekülün uyarılması,  $S_0$ 'dan  $S_1$ 'e  $\lambda_1$ ;  $S_0$ 'dan  $S_2$ 'ye $\lambda_2$  (daha kısa) dalga boylu ışınların soğurulmasıyla sağlanabilir. Moleküllerde elektronik uyarılmalar yanında titreşim uyarılmaları da olur. Doğrudan triplet hale ( $S_0$ 'dan  $T_1$ 'e) uyarılma gözlenmez. Buna *yasaklanmış geçiş* denir [141]. Işımalı geçişlerde; floresans ışınması spin değişimi olmaksızın yapılan spin izinli ve  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  s kadarkısa süreli geçişlerdir.



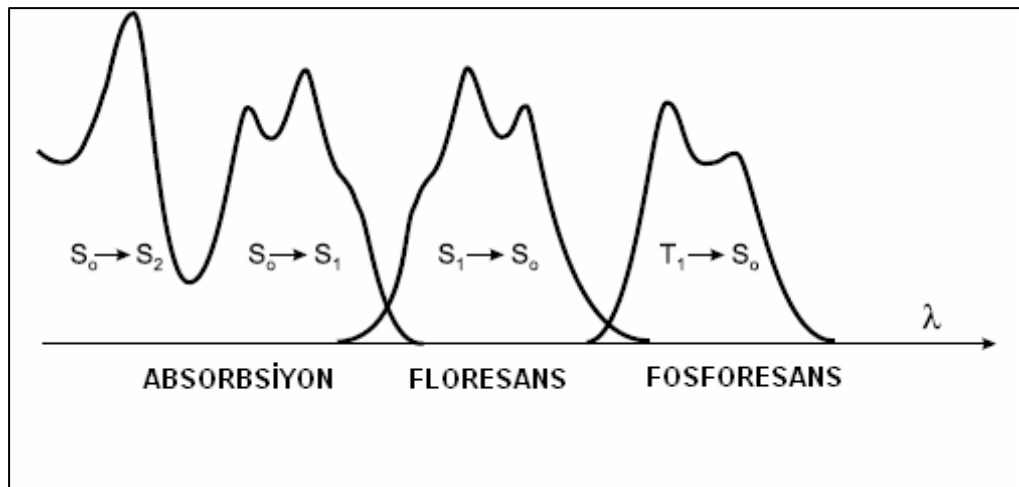
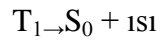
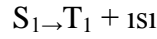
Fosforesans ışınması spin değişimli ve yasaklıdır, floresansa göredaha uzun süreli bir geçiştir ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  s).



Işımasız geçişler de, elektronik düzeyler veya titreşim düzeyleri arasında olabilir. Bunun da iki türü vardır:İç dönüşüm adı verilen geçişler (IC), spin izinli olup triplet veyasinglet enerji düzeylerinde kendi aralarında meydana gelen geçişlerdir vedışarıya ısı verilerek gerçekleşir. Yaklaşık  $10^{-12}$  s sürerler.

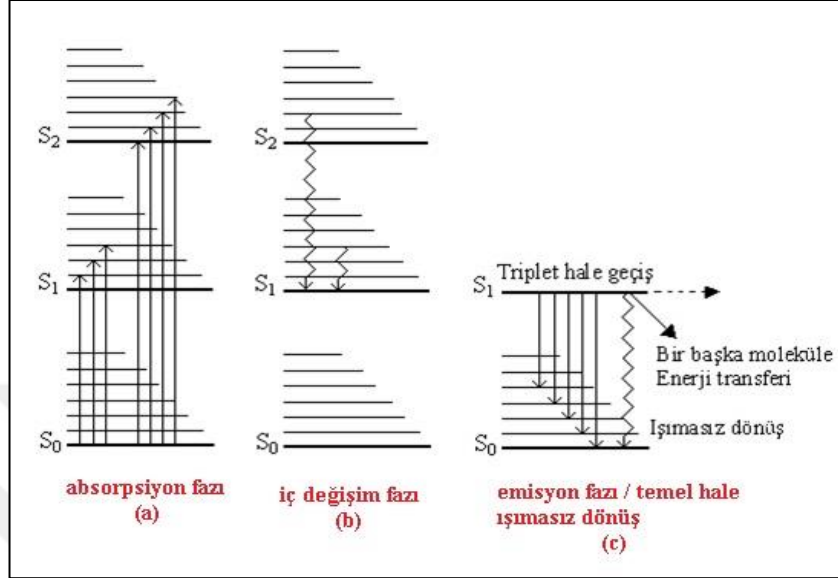


Sistemlerarası geçiş (ISC), spin yasaklıdır. Farklı sistemler arasında gerçekleşirler ve süreleri  $10^{-8}$ -  $10^{-12}$ s'dir [141].



**Şekil 1.32.** Moleküllerin Geçiş Durumları

Jablonski diyagramında floresans ve fosferans olaylarını daha açık ele almak için aşağıda ayrı ayrı diyagramlar verilmiştir.

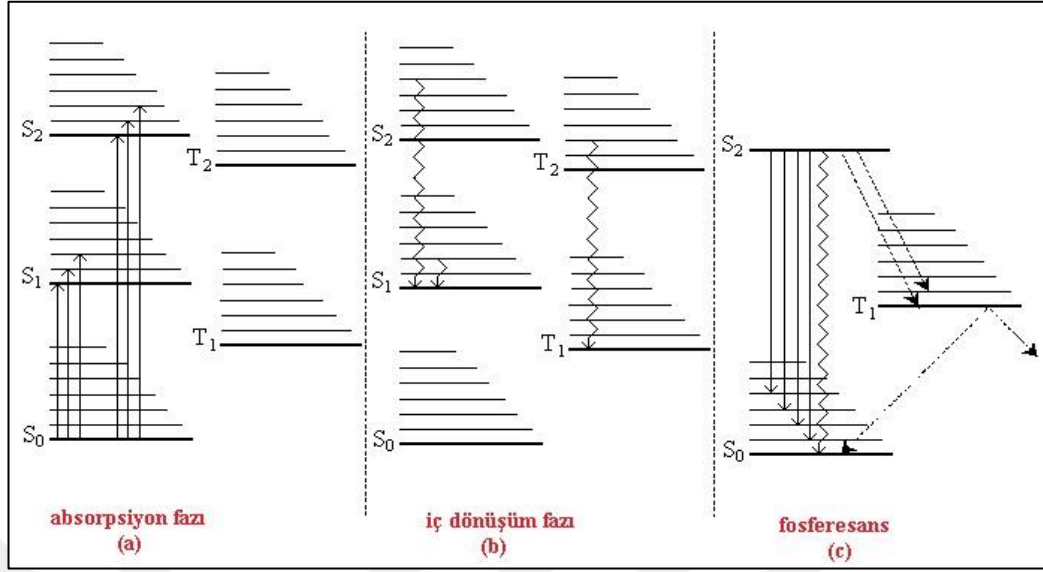


**Şekil 1.33.** Floresans Emisyonu

Molekül, temel halin sıfırıncı titreşim düzeyinde kabul edildiğinde, uygun enerjili bir fotonun absorpsiyonu, molekülü uyarılmış bir halin titreşim seviyelerinden birine uyarır. Böyle bir geçiş için  $10^{-15}$  saniye gerekir (a). Molekül, uyarılmış durumda veya daha üst bir titreşim seviyesinde kalmak istemez ve molekül içi bir enerji dönüşüm işlemi ile uyarılmış birinci singlet halin en düşük titreşim düzeyine geri gelir. Bu dönüşüm,  $10^{-13} - 10^{-11}$  saniyelik bir sürede oluşur (b)

Temelhalin en düşük titreşim düzeyine dönüş üç yolla olabilir;

- 1- Molekülün temel halin titreşim düzeylerinden herhangi birine, sonra da bir enerji dönüşümüyle en düşük titreşim düzeyine geri dönmesi ile ışığın emisyonu floresans olayını oluşturur.
- 2- Molekül içerisindeki enerji dönüşümü veya çevredeki diğer moleküller ile enerji değişimi, dönme veya titreşim enerjisi şeklinde olur (b). Bu geçişler ışın yaymazlar.
- 3- Bir molekül, bir titreşim seviyesine uyarıldıktan sonra temel hale dönmesi bir başka moleküle enerji transferi ile spin değişikliği yaparak iner (c) [142].



**Şekil 1.34. Fosforesans Emisyonu**

Işık ışınlarının absorpsiyonu, molekülü temel halin en düşük titreşim düzeylerinden ( $S_0$ ), uyarılmış bir singlet durumun titreşim düzeylerinden ( $S_1$ - $S_2$ ) birini uyarır (a). Bu geçiş  $10^{-15}$  saniyede olur. Molekül uyarma enerjisinin fazlasını atmak için;

1- Floresans oluşturarak birinci uyarılmış singlet durumunun en düşük enerji düzeyine dönebilir.

2- Uyarılmış bir triplet halin titreşim düzeylerinden birine geçer ve sonra uyarılmış triplet durumunun en düşük enerji düzeyine inebilir [142].

Molekülün birinci uyarılmış triplet durumunda ışığın emisyonu ile temel hale dönüşü zor ve oldukça yavaştır. Uyarılmadan  $10^{-4}$  – bir kaç saniyelik bir süreye kadar oluşan bu ışımali dönüşte fosforesans meydana gelir. Birinci uyarılmış triplet durumunun en düşük titreşim seviyesinde molekülün temel hale dönmesi sadece fosforesans ışımaya ile olmaz. Temel hale dönmesi, başka moleküllere enerji transferi veya ışımaz deaktivasyonla olabilir (c). Geciktirilmiş floresans olayında ise olayların birbirini izleyişi fosforesans için anlatıldığı gibidir. Yani absorpsiyon ve dahili enerji dönüşümünde sonra moleküller ya birinci uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesinde ya da birinci triplet halin en düşük titreşim seviyesindedirler (b) [142]. Temel duruma dönmenin dışında bazı durumlar enerji kaybına neden olmaktadır. Uyarılmış veya temel durumların çeşitli titreşim seviyelerinden en düşük

seviyeye inişlerde ya da bir uyarılmış singlet halden bir başkasına veya uyarılmış triplet hale geçişlerde de enerji kayıpları olmaktadır [143].

Işın yaymaksızın enerji kaybına neden olan durumlar şunlardır:

- 1- Titreşimsel dinlenme
- 2- İç dönüşüm
- 3- Sistemler arası geçiş
- 4- Enerji transferi

#### **1.6.2.1. Titreşimsel Dinlenme (Durulma)**

Elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu çözültideki aşırı titreşim enerjisikaybedilir; bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığında çok az bir artış meydana gelir. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü  $10^{-12}$  saniye veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısadır ve durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak, çözelti floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birinedönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra, daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir [144].

#### **1.6.2.2. İç Dönüşüm**

Bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir [143].

#### **1.6.2.3. Sistemler Arası Geçiş**

Uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde (atom enerji düzeyi) bir değişme olur. İç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri örtüşürse bu geçişin olasılığı artar. Örneğin



singlet/triplet geçişinde, en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme olur. Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır [143].

#### **1.6.2.4. Enerji Transferi**

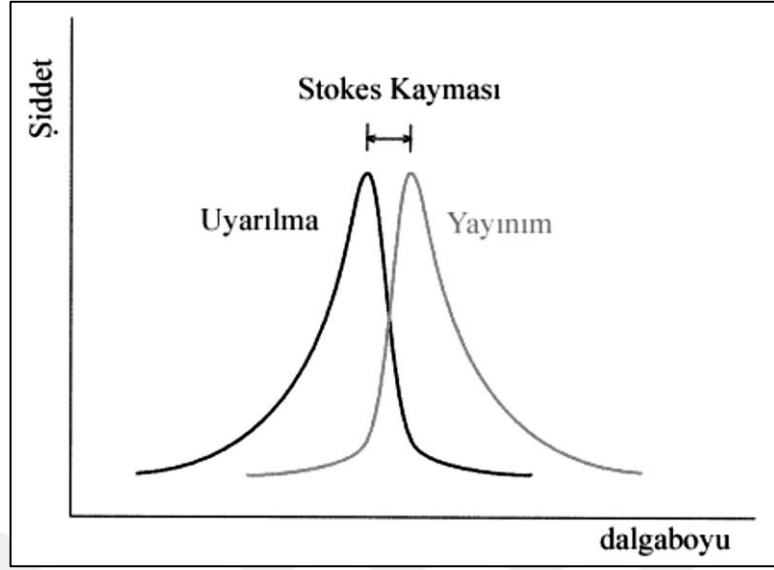
Bu işlem uyarılmış durumdaki bir molekülün fazla enerjisini alıcı bir moleküle doğrudan ve ışısız bir şekilde aktararak normal duruma dönmesidir. Enerji nakliyatını zamanda bir molekülde birbirinden uzaktaki iki kromofor grup arasında daortaya çıkabilir. Bu işlemler floresans yaymayı engelleyici özellik gösterirler [143].

#### **1.7. Floresansı Etkileyen Faktörler**

Lüminesansı, bir maddenin moleküler yapısı ve kimyasal çevresi etkiler. Floresansı etkileyen değişkenler; kuantum verimi ve geçiş tipi, stokes kayması, floresans ömrü, derişim, yapı, pH, sıcaklık ve çözücü, çözülmüş oksijen, paramanyetikler ve ağır atomlar.

##### **1.7.1. Stokes Kayması**

Emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha azdır. Bu yüzden floresans, daha düşük enerjide yada daha yüksek dalga boyunda meydana gelir. Floresans moleküllerin çözeltilerde uyarılma ve emisyon olayları sırasında enerji kaybı meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak emisyon spektrumu daha yüksek dalga boyuna kayar. Bu farka Stokes' kayması denir [145].



Şekil 1.35. Floresans ve Absorpsiyon Arasındaki Stokes Kayması

### 1.7.2. Kuantum Verimi

Bir molekülde yayılan foton sayısının, absorplanan foton sayısına oranına o molekülün fotoluminesans kuantum verimi adı verilir ve  $\Phi$  ile gösterilir.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a}$$

$k_f$	Floresans bağıl hız sabiti
$k_s$	Sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti
$k_{dd}$	Dış dönüşüm bağıl hız sabiti
$k_{id}$	İç dönüşüm bağıl hız sabiti
$k_{öa}$	Ön ayrışma bağıl hız sabiti
$k_a$	Ayrışma bağıl hız sabiti

Molekül, floresans göstermezse  $\Phi = 0$ 'dır.  $\Phi = 1$  olduğu durumlarda absorplanan tüm fotonlar floresansla geri verilir. Floresans kuantum verimleri genellikle bilinen ve birçoğu standart olarak kullanılan bileşikler yardımıyla saptanır. Floresansın en düşük enerjili geçişi  $\pi \rightarrow \pi^*$  tipi olan bileşiklerde, en düşük enerjili geçişi  $n \rightarrow \pi^*$  tipi olan bileşiklerden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yani,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi için kuantum verimi daha büyüktür. Bunun nedeni, bir  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişin molar absorpsiyon katsayısının normal olarak bir  $n \rightarrow \pi^*$  geçişininkinden 100 ile 1000 kat daha büyük

olmasıdır. Bu büyüklük her iki yöndeki geçiş olasılığının bir ölçüsünü gösterir. Böylece,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ile ilgili ömür daha kısa ve  $k_f$  daha büyüktür [144].

### 1.7.3. Floresans Ömrü

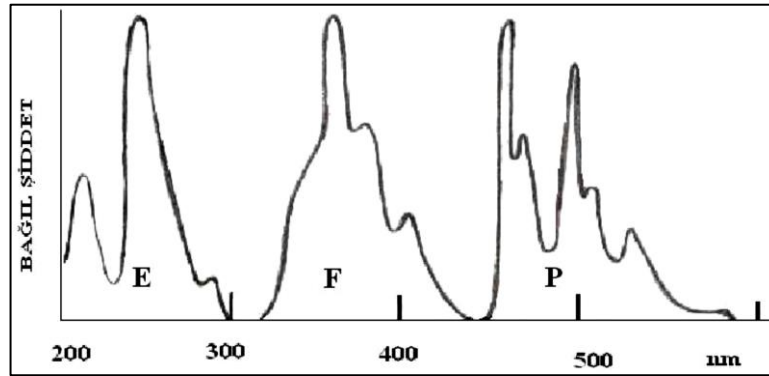
Lüminesant maddelerin diğer bir önemli özelliği de uyarılmış haldeki ışığın % 66,7'sinin emisyonu gerçekleşinceye kadar geçen zaman aralığına yaşam ömrü denir.  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  saniyede gerçekleşen emisyon türü floresans,  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  saniyede gerçekleşiyorsa fosforesans olur [144].

### 1.7.4. Derişim

Floresans şiddeti  $F$ , düşük derişimlerde derişim( $C$ ) ile orantılıdır.

$$F = KC$$

Yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve soğurulma nedeniyle negatif sapma gösterir. Bir uyarma spektrumu, uyarma dalga boyu değiştirilirken, sabit dalga boyunda lüminesansının ölçülmesiyle elde edilir. Floresans ve fosforesans spektrumları dalga boyunun bir fonksiyonu olarak yayma şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar. Fosforesans spektrumları floresans spektrumlarından daha uzun dalga boylarında olur. Çünkü triplet uyarılmış enerji seviyesi genelde singlet uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir [139].



Şekil 1.36. Uyarma(E), Floresans(F) ve Fosforesans(P) için Spektrumlar

### 1.7.5. Floresans ve Yapı

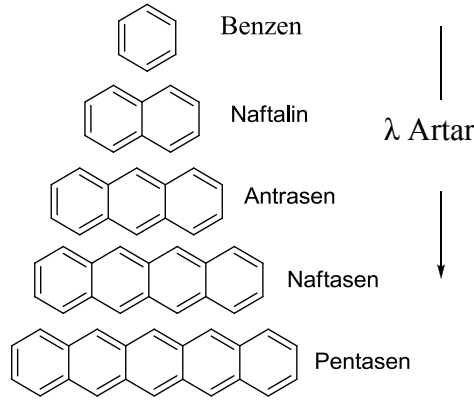
Moleküllerde düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon ve halka sayısının artması genellikle floresans verimini artırır. Düşük enerjili  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine

sahip aromatik halka içeren bileşikler en şiddetli floresansı verir. Yapısında çok sayıda konjuge çift bağ içeren alifatik ve alisiklik aromatik halkalar da floresans özelliği gösterirler. Pridin, furan, pirol gibi heterosiklik bileşikler aromatik olmalarına rağmen floresans özelliği göstermezler. Bunun nedeni, bu bileşiklerde  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin olmasıdır [146]. Basit alifatik yapılu bileşikler absorbladıkları enerjiyi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amitler, esterler gibi fonksiyonel grubun bağlı olduğu, heteroatom içeren ve en düşük enerjili geçişleri olan bileşikler absorbladıkları enerjiyi iç dönüşüm şeklinde yayarlar ve az floresans gösterirler. Polienler ve aromatiklerin tümü ise floresans gösteren bileşiklerdir, özellikle bunlardan düzlemsel yapıda olanların floresans etkinliği yüksektir [147]. Molekül yapısının floresansa etkisi; a) Çift bağ konjügasyonunun geniş bir şekilde delokalize olmasına, b) Molekülün rijitliğine, düzlemsel olmasına ve c) Bağlı olan süstitüentlere bağlıdır.

#### 1.7.5.1. Konjügasyonun Etkisi

Aromatik konjügasyonda  $\pi$  elektronları delokalize durumda olduğu halde alifatik konjügasyonda lokalizedir. Yani  $\pi$  elektronları aromatik bileşiklerde düşük bir enerjiyle uyarılabilirken, alifatik bileşiklerde molekül yapısını bozmadan uyarılabilecek kadar gevşek bağdağıdır. Ancak, alifatik karbonil bileşikleri floresans kuantum verimi çok düşük olacak şekilde floresans yapabilirler. Çünkü karbonil oksijeni üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti  $\pi^*$  orbitaline düşük bir enerji ile uyarılabilir. Aromatik bileşiklerdeki konjuge durumda çift bağları delokalize durumdadır ve halka sayısı arttıkça delokalizasyon artar. Halka sayısı arttıkça da floresans şiddeti artar.

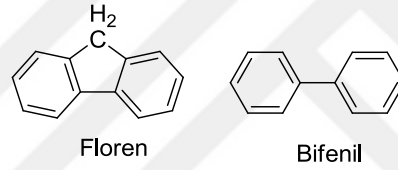
Benzen'de floresans yüksek enerjili fotonlarla UV bölgede gerçekleştirilirken, pentasende düşük enerjili fotonlarla floresans görünür bölgede olur [148].



**Şekil 1.37.** Konjugasyonun Etkisi

### 1.7.5.2. Molekülün Rijitliğinin ve Düzlemselliğinin Etkisi

Bir molekülün yapısının rijit (sabit, hareketsiz) olması onun floresans özelliğini artırır, örneğin, florenin floresansı bifenilden 5 kat daha şiddetlidir.



**Şekil 1.38.** Floren ve Bifenil Moleküllerinin Yapıları

Rijit bir molekül üzerine düşen fotonun enerjisi titreşim enerjisine dönüştürülemez ve geri yansıtılır. Rijit olmayan moleküllerde iç dönüşüm daha kolay olduğundan, ışınım enerjisi kaybı olasılığı çok daha fazladır ve floresans şiddetini azaltır. Floresans özelliği gösteren boya bir yüzeyde adsorbe edilince emisyon şiddeti daha da artar. Bunun nedeni boyanın tutulduğu yüzeyde rijiditesinin artmasıdır. Şelat kompleksi veren bir ligant bir katyonla kompleks verdiği zaman rijiditesi artar ve dolayısıyla floresans emisyonu artar [148].

### 1.7.5.3. Moleküldeki Sübstitüentlerin Etkisi

Lüminesans bir boya bileşiğindeki nelektronlarını delokalize edebilen sübstitüentler genellikle, uyarılmış singlet hal ve temel hal arasında oluşan muhtemel bir ışık geçişini artırır ve floresans şiddeti artar. *Orto-* ve *para-* pozisyonundaki sübstitüentler

halkaya elektron sağlarlar ve floresansı arttırırlar. *Meta*-pozisyondaki süstitüentler ise halkadan elektron çekerler ve floresans şiddetini azaltırlar.

Moleküle bağlı veya molekülün çözüdüğü çözücüde bulunan ağır bir atom (I veya Br gibi) molekülün floresans şiddetini azaltır, triplet oluşumunu arttırır ve genellikle fosforesans şiddeti de arttırır.  $-NO_2$  gibi  $\pi$  elektronunu delokalize eden süstitüentler, floresansı ya azaltırlar ya da tamamen yokederler. Benzen UV bölgede floresans yapar. Benzene ( $-NH_2$ ) grubu bağlanırsa floresans şiddeti artar ve yüksek dalga boyuna kayar. ( $-NO_2$ ) bağlanırsa floresans özelliği tamamen kaybolur. Bunun nedeni, anilinde ( $C_6H_5-NH_2$ )bağ yapmamış elektron çifti bulunmasıdır. Bağ yapmamış elektron çiftleri düşük enerjili ışık fotonlarıyla molekül yapısını bozmadan bir üst enerji seviyesine uyarılabilirler [148]. Benzen'in kendisi zayıf floresans özellik gösterip üzerindeki süstitüye grupların varlığı floresans şiddetini olumlu veya olumsuz yönde etkiler. Örneğin orta ve para yönlendiricilerden  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NRR'$ ,  $-OR$  gibi süstitüentler floresansa ya etkili olmazlar veya arttırırlar.  $-COOH$ ,  $-NO$ ,  $-RCO$ ,  $-CHO$ ,  $-N=N$ ,  $-I$ ,  $-Br$ ,  $-Cl$  gibi meta yönlendiricileri ise floresansı azaltıcı etki gösterirler [149].

**Tablo 1.4.** Emisyon Dalgaboyu ve Floresans Işın Şiddetine Süstitüentlerin Etkileri

Süstitüent	Dalga Boyuna Etkisi	Işın Şiddetine Etkisi
Alkil	Etkilenmez	Önemsiz ölçüde artar
COOH, CHO	Artar	Azalırlar
COOR, RCO	Artar	Azalırlar
OH, OMe, OEt	Etkilenmez	Artar
CN	Artar	Artar
$NH_2$ , $NHR$ , $NR_2$	Büyük ölçüde artar	Büyük ölçüde artar veya tam söndürme
$NO_2$ , $NO$	Artar	Azalırlar
SH	Etkilenmez	Etkilenmez
$SO_3H$ , F, Cl, Br, I	Artar	Azalırlar

### 1.7.6. Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Uyarılmış molekül, temel haline oranla daha polar ise, çözücünün polaritesinin artması ile uyarılmış enerji düzeyi daha kararlı hale geleceği için, uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı azalır ve floresans dalga boyu artar. Bu durum, uyarılma ve emisyon olaylarının  $\pi$  ve  $\pi^*$  orbitalleri arasında gerçekleştiğinde ortaya çıkar.  $n \rightarrow \pi^*$  türü bir uyarılma için ise, çözücünün polaritesinin artması ile  $n$  orbitalinin daha kararlı hale gelmesi, yani enerjisinin azalması söz konusudur. Böylece, bu tür moleküllerde çözücü polaritesi arttıkça uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı artar ve floresans dalga boyu azalır. Sıcaklığın artması ile uyarılmış moleküllerin çarpışma olasılığı da artacağından iyonlaşma olayının verimi artar ve floresans şiddeti azalır [148].

### 1.7.7. pH Etkisi

Ortamın pH'sındaki değişimler, hem temel hemde uyarılmış molekülleri etkileyeceği için pH, bir molekülün floresans verimini etkileyen bir faktördür. Asit veya baz grubu içeren maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış hallerinin floresans ışımalarının dalga boyları ve şiddetleri birbirlerinden farklıdır [148]. Nötr ortamda hem fenol hem metoksibenzen floresans gösterir. Bazik ortamda fenol, floresans göstermeyen anyonuna dönüşürken, metoksibenzen değişiklik göstermemektedir. Anilin çözeltisi nötr ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir. Çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Diğer taraftan anilin pH'a bağlı olarak UV alanda floresans göstermektedir. Asidik çözeltide azot atomu pozitif yük ile yüklenerek anilinyum iyonu oluşturur. Bu durumda amin grubu halka ile rezonansa girememekte ve bu nedenle anilinyum iyonunun rezonansı benzeninkiyle aynı olmaktadır [143].

### 1.7.8. Çözünmüş Oksijen, Paramanyetikler ve Ağır Atomlar

Çözücü ile hidrojen bağı yapabilen moleküllerde çözünmüş oksijen ile molekülün yaydığı ışığı absorplayebilecek bir başka madde, lüminesansı önemli ölçüde azaltır. Özellikle fosforesans çalışmalarında çözünmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

Çözünmüş oksijen genellikle floresans ışımalarının şiddetini azaltır. Moleküler oksijen paramagnetik olduğundan, singlet halin triplethale dönüşmesini kolaylaştırıp floresansı azaltır. Öteki paramagnetik maddeler de benzer şekilde davranırlar [148]. Oksijen'den başka  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  gibi paramanyetik olan ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı söndürmektedir. Paramanyetik yapı, uyarılmış durumdaki moleküllerin sistemler arası geçişler ile triplet duruma geçmelerine neden olur ve bunun sonucunda floresans azalır [150].  $Hg^{2+}$ ,  $Au^+$ ,  $Tl^{3+}$  gibi diamanyetik ağır atomlar sistemler arası geçişi hızlandırır ve floresansı azaltır.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  gibi diamanyetik hafif metaller floresansı değiştirmezler [143].

### **1.8. Floresans Uygulamaları**

Floresans gösteren bir maddenin yaydığı ışının maksimum dalga boyundan yararlanarak kalitatif, belli bir konsantrasyon aralığında floresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak da kantitatif ölçümler yapılmaktadır [151].

Florometri, birçok alanda tercih edilen bir metottur. Tabloda uygulama alanları ve florimetrik olarak tayin edilen bazı maddeler verilmiştir.



**Tablo 1.5.** Florimetrimin Uygulama Alanları[148]

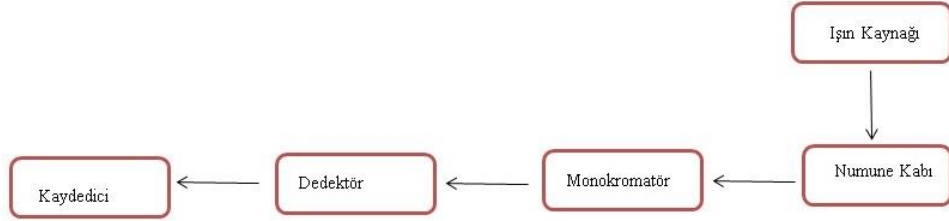
KULLANIM ALANI	ANALİT TÜRÜ	ÖRNEKLER
İnorganik bileşiklerin analizi	Anyonlar	Siyanür, florür, sülfat, iyodür, bromür, klorür, nitrat, fosfat
	Kasyonlar	Alüminyum, arsenik, berilyum, bor, kadmiyum, seryum, kalsiyum, galyum, demir, lityum, magnezyum, nadir toprak elementleri, selenyum, kalay, tungsten, silisyum, çinko, zirkonyum
Organik Bileşiklerin Analizi	Aromatik Hidrokarbonlar	Benzen, toluen, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksilenler, mesitilen, fenol, krezol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - hidrobenzoik asitler, anilin, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - anisidinler, bifenil, bibenzil, difenilamin, bibenziletilen, difenilmetan, floren, naftalen, antrasen, fenantren ve benzeri halkalı bileşikler
	Heterosiklik Bileşikler	Piridin, pirol, diazin, piron, kinolin, akridin, karbazol, lumazin, kumarin ve alloksazin, benzerleri
	Organik Boyalar	Floresein, fluoran, eosin, eritrosin, rodamin-B, akridin, reomin-A, magdala kırmızısı, safranin, tionin, metilen mavisi
	Asit, alkol, aldehit ve ketonlar	Etandikarbosilik asit, antranilik asit, 1,3-dihidroksibenzen (rezorsinol), 1,2- diformilbenzen (ftalaldehit), 3,5- diasetil-1, 4-dihidroksi-2, 6-lutidin, 2-difenilasetil-1,4-dihidroksi-2, 6-lutidin
Tarım	Organik tarımsal bileşikler	İnsektisit ve pestisitler
	İnorganik tarımsal bileşikler	Selenyum, magnezyum, bor florürler, alüminyum ve kalay bileşikleri
	Doğal Ürünler	Klorofiller, pigmentler
	Vitaminler	A1, B1, B2, B6, C, D ve E

**Tablo 1.6.** Florimetrimin Uygulama Alanları (devamı)

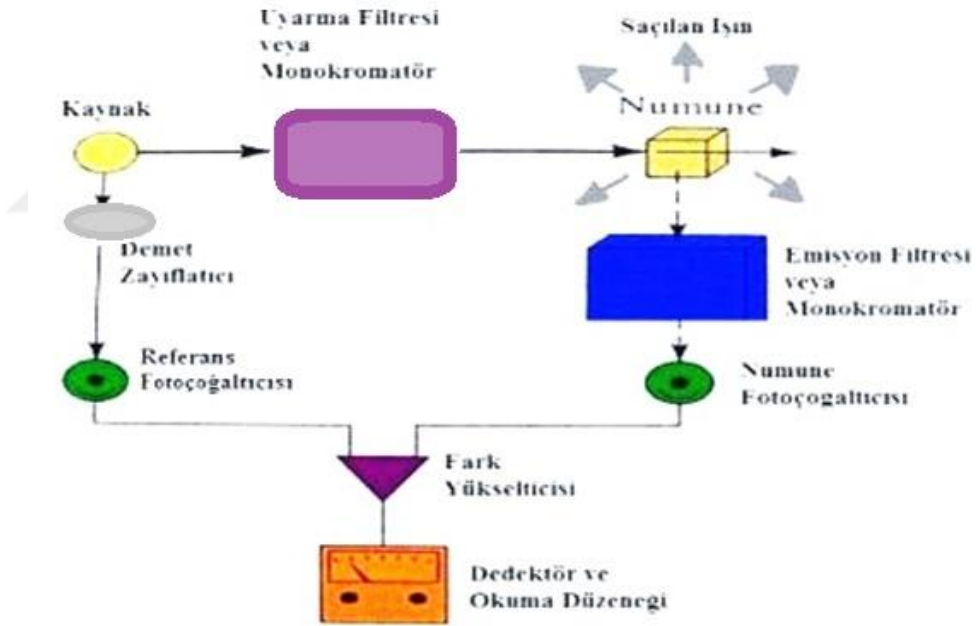
<b>KULLANIM ALANI</b>	<b>ANALİT TÜRÜ</b>	<b>ÖRNEKLER</b>
<b>Sağlık Hizmet Sektörü ve Çevre Kimyası</b>	Zehirli Metal Bileşikleri	Berilyum, bor, kurşun, uranyum, kadmiyum ve bileşikleri
	Çevre Kirliliği Yapan Bileşikler	İnsektisit kirlilik ürünleri, su ve hava kirlilik ürünleri (azot bileşikleri, sülfür bileşikleri, ozon ve bazı kanserojen aromatik hidrokarbonlar)
<b>Besin Kimyası</b>	Karbonhidratlar	Glukoz, fruktoz, maltoz, laktoz, sellobiyozun rezorsinol ve ksantenon ile türevleri
<b>Farmakoloji</b>	İlaçlar	Barbitüratlar, salisilatlar, aspirinden salisilik asit, indol, prokain penisilin, alkaloidler, LSD (lizerjik asit dietilamid), tetrasiklinler, N-asetil sistein
<b>Bakteriyoloji</b>	Bakteri	Çeşitli bakteri teşhis ve sayımları
<b>İmmünoloji</b>	Kan numuneleri	Floresant antikor ve antijenler
<b>Klinik patoloji</b>	Elektrolit	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , inorganik sülfat ve fosfatlar
	Enzimler	Dehidrojenazlar, transaminaz, fosfataz, lipaz, kreatinkinaz, LDH-izoenzimler, peroksidazlar
	Alkaloidler	Kodein, morfin, papaverin, nikotin
	Plazma proteinleri, Aminoasitler ve Metabolitler	Serum albümini, adenin, sistein, guanidin, triptofan, serotonin, fenilalanin, katekolaminler, tiramin, histidin, histamin, kreatinin, arjinin, homovanilik asit, folik asit (nikotinamid), kan glikozu, porfirinler, karbosilik asitler ve ketonlar, kandaki üre azotu, hemoglobin demiri, kolesterol, kortizon
	Steroidler	östrojen, projesteron, androjen, testosteron, adrenalin
	Lipidler	Lipoproteinler, fosfolipitler, kolesterol, trigliseritler

## 1.9. Floresans Ölçüm Cihazları

Fotoluminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir [152].



Şekil 1.39. Floresans Cihazlarının Blok Diyagramı



Şekil 1.40. Basit Bir Florometre Cihazı

Kaynaktan gelen ışın, önce floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlayan bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Floresans numuneden bütün yönlere doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans uyarma ışınına dik açıdan gözlenir. Diğer açılarda çözeltiden ve hücre duvarlarından oluşan saçılma, şiddet ölçümünde büyük hatalara sebep olabilir. Yayılan ışın, monokromatörden geçtikten sonra bir

dedektöre ulaşır.Referans ışın demeti ise, ışığın gücünü yaklaşık olarak floresans ışınlarınınkine azaltan bir azaltıcıdan geçer. Referans ve numune fotoçoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller kaydediciden alınır [152].

### **1.9.1. Işın Kaynakları**

Hidrojen, döteryum ve tungusten ışın kaynaklarından daha güçlü kaynaklar kullanılır. Bunun için düşük basınçlı cıva ark lambaları ve yüksek basınçlı ksenon ark lambaları tercih edilir. Düşük basınçlı cıva ark lambası; 254, 302, 313, 546, 577, 691 ve 773 nm'deki uyarma floresansında kuvvetli çizgiler meydana getirir. Her bir çizgi, uygun absorpsiyon veya girişim filtrelerinden geçirilerek ayrı ayrı dalga boyunda ışın demetleri haline getirilip diğerlerinden ayrılabilir. Floresans yapan birçok bileşikte, floresans çeşitli dalga boylarıyla sağlanabildiğinden, cıvanın en azından bir çizgisi molekülü uyarmaya uygun ve yeterli olabilir. Ksenon ark lambası, akımın bir ksenon atmosferinden geçirilmesiyle yüksek şiddette ışın üretir. Ksenon ark lambasının spektrumu 300-1300 nm arasında sürekli ışın bandı verir ve gücü 75-450 W arasında değişebilir. Sürekli ışın kaynağı olarak spektrofloremlerde yaygın olarak kullanılır. Farklıdalga boylarında çalışıldığında ksenon lamba, daha hassas analizlerde cıva lamba tercih edilir [146].Son zamanlarda lazerler de kullanılmaktadır. Bunlar pulslu azot gazı lazeri ve Nd:YAG lazeri ile pompalanan ayarlanabilir boya lazerleri gelmektedir.Görünür elektromanyetik dalgada ilk yapılan lazer türü Amerikalı fizikçi Maiman'ın 1960'da yaptığı puls lazeri oldu. Bu lazerin başlıca elemanı krom iyonlarıylakatkılanmış yakut tasından bir çubuktur. Kromun taban düzeyinin 1.79 eVyukarısında yarıkararlı bir durumu vardır (Taylor and Zafaritos 1996). Bu iki düzey arasındaki geçişler 694 nm dalgaboylu kırmızı bir elektromanyetik dalgaverir [153].Nd:YAG lazeri, 100 mJ ve dahayüksek enerji seviyelerinde boya lazeri darbelerine olanak sağlar [139].

### **1.9.2. Filtreler ve Monokromatörler**

Hem uyarma demetinin hem de oluşan floresans ışınının dalga boyunun seçilmesi için, florumetrelerde girişim ve absorpsiyon filtrelerinin her ikisi de kullanılmıştır. Spektrofloremlerinin çoğu, en az bir ve bazen iki optik ağılı monokromatör ile donatılmıştır [154].

### **1.9.3. Dedektörler**

Lüminesans sinyalleri düşük şiddetlidir; ölçülebilmeleri için yükseltmeleri gerekir. Duyarlı floresans cihazlarda fotoçogaltıcı tüpler en yaygın kullanılan dedektörlerdir [154].

### **1.9.4. Seller (Numune Kapları) ve Bölmeleri**

Floresans ölçmeleri için cam veya silisden yapılmış, silindirik veya dikdörtgen prizması şeklindeki numune kapları kullanılır. Hücrenin bulunduğu bölme dedektöre ulaşan saçılan ışını en aza indirecek şekilde yapılmıştır [154].



## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. (Merck, Germany, Darmstadt)

Cr(III) için 1000 mg L<sup>-1</sup> lik Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Merck, Germany, Darmstadt) standardından, 10 mg L<sup>-1</sup> ara stoklar hazırlandı. Cr(VI) için K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tuzundan 1000 mg L<sup>-1</sup> hazırlandı. 1000 mg L<sup>-1</sup> stok çözeltisinden ise 10 mg L<sup>-1</sup> ara stoklar hazırlanarak kullanıldı. Metal çözeltilerini hazırlamak için deionize su kullanılmıştır. İndirgeme analizlerinde kullanmak amacıyla . %5, %4, %3, %2, %1, %0,5, %0,1, %0,25, %0,075, %0,05, %0,01 (w/v) hidroksilaminhidroklorür çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltileri hazırlamak için de deionize su kullanılmıştır. %65'lik derişik nitrik asitten 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 ve 3 mol L<sup>-1</sup> derişimlerinde nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

Reaksiyonda ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, kloroform, etil alkol, v.b. organik çözücüler kullanılmıştır. Gerçek örneklerin çözünürleştirme işlemlerinde ise derişik nitrik asit (%68) ve hidrojen peroksit kullanıldı. Örnek içindeki Cr(III) iyonunun florometre ile tayini optimum derişimdeki nitrik asit ortamında doğrudan gerçekleştirildi.

Çalışmada kullanılan gerçek örnekler Yozgat ve Konya'da bulunan çeşitli marketlerden ve aktardan temin edilmiştir. Su örnekleri ise çeşitli bölgelerden temin edilmiştir ve siyah çay, ıhlamur örnekleri Rize Hurmalık köyünden toplanmıştır.

### 2.2. Matriks Taramasında Kullanılan Çözeltiler

Ca<sup>2+</sup> : Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O'dan 2000-7000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok Ca (II) çözeltisi hazırlanmıştır.

Na<sup>+</sup> : NaCl'den 750-5000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde Na<sup>+</sup> stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Cl<sup>-</sup> : NaCl'den 4000-7000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok Cl<sup>-</sup> çözeltisi hazırlanmıştır.

K<sup>+</sup> : KNO<sub>3</sub>'den 1000-8000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok K<sup>+</sup> çözeltisi hazırlanmıştır.

$Mg^{2+}$  :  $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ 'dan 1000-7000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok  $Mg^{2+}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

$PO_4^{3-}$  :  $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan 400-5000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok  $PO_4^{3-}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

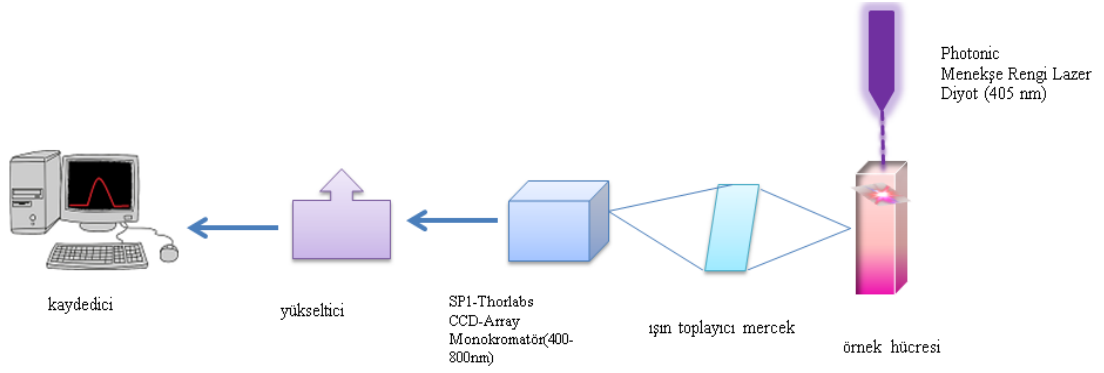
$SO_4^{2-}$  :  $Na_2SO_4$ 'den 400-4000 mg L<sup>-1</sup> aralığını içerecek şekilde stok  $SO_4^{2-}$  çözeltisi hazırlanmıştır.

### 2.3. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

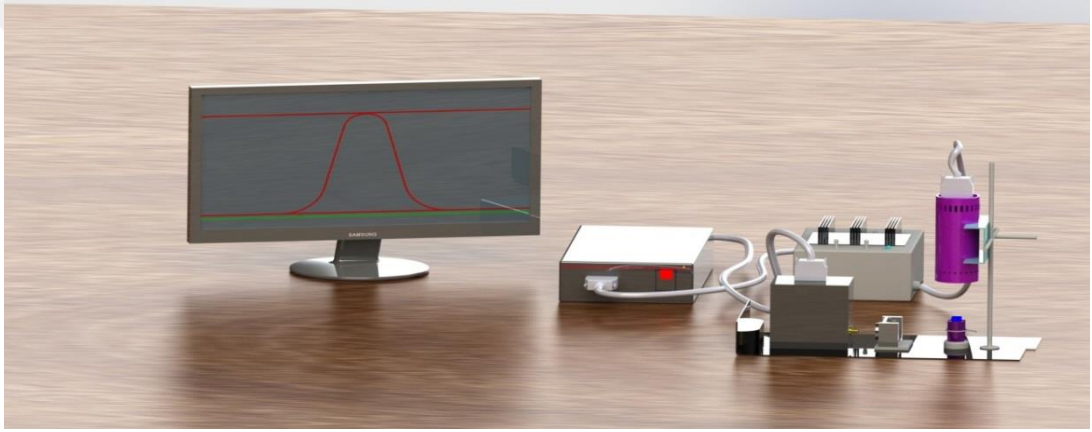
- Heildoph ve Chiltern marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka dönel buharlaştırıcı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları,
- Elektrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Perkin Elmer Spectrum Two Model FTIR spektrometresi (ATR),
- LECO-932 CHNS-O Elementel analiz cihazı,
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı.

#### ➤ Floresans Ölçüm Aleti

Floresans ölçümleri Photonic Marka 405 nm dalga boyuna sahip lazer diyotu bulunan Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda tasarlanan bir florometre ile gerçekleştirilmiştir. Enstrümental parametreler Thorlabs Yazılımı tarafından üretilen SPECTRA adlı bilgisayar programı ile yapılmıştır. Soğurma spektrumları 1 cm'lik kuvars hücresi ile SP1 – Thorlabs CCD – Array mini monokromatör ile okunduktan sonra, sinyal yükseltilip bilgisayara kaydedilmiştir.



**Şekil 2.1.** Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarındaki Tasarlanan Florometre Cihazı



**Şekil 2.2.** Tasarlanan Florometre Cihazının Üç Boyutlu Görünümü

➤ **Deney Tüpü**

İsolab marka 15 ve 50 mL'lik polipropilen deney tüpleri kullanıldı.

➤ **Mikropipet**

Dragon Labs marka 20-200, 100-1000  $\mu$ L'lik mikropipet örnek alımlarında ve çözelti hazırlarken kullanıldı.

➤ **Süzgeç Kağıdı**

Süzme işlemlerinde ve örnekleri hazırlarken süzme işlemlerinde İsolab markamavi bant süzgeç kâğıdı kullanıldı.



#### **2.4. DeneYlerde Kullanılan Metotlar**

Kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizördür. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, çok fazla yapılan denemelerle, optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla veya oda şartlarında karıştırılmak suretiyle, yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR tekniklerinden faydalanılmıştır.

Elementel ve IR analizleri, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Bruker Avance 400 MHz NMR cihazıyla yapılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Giriş

Bu çalışmada, ksanten halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif bir bileşikler olan Rodamin B hidrazit (**1**) bileşiği [155], Rodamin 6G hidrazit (**2**) bileşiği [156], Floresin hidrazit (**3**) bileşiği [157] hidrazin hidrat ile reaksiyon sonucu elde edilmiştir.

**1** bileşiğinin, 2,4-dimetoksi-benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu (**1a**) bileşiği, 4-metil-benzaldehit ile (**1b**) bileşiği, ferrosen karboksialdehit ile (**1c**) bileşiği, 2-kloro-6-metoksi-kinolin-3-karboksialdehit (**1d**) bileşiği elde edilmiştir.

**2** bileşiğinin, 2,4-dimetoksi benzaldehit ile reaksiyonu sonucu (**2a**) bileşiği, 4-metil benzaldehit ile (**2b**) bileşiği, 4-etoksi benzaldehit ile (**2e**) bileşiği, 4-(dimetilamino)-sinnemaldehytle (**2f**) bileşiği elde edilmiştir.

**3** bileşiğinin, 2,4-dimetoksi-benzaldehit ile reaksiyonu sonucu (**3a**) bileşiği, 2-kloro-6-metoksi-3-karboksialdehit ile reaksiyonuyla (**3d**) bileşiği, 4-etoksi-benzaldehit ile reaksiyonu sonucu (**3e**) bileşiği ve 4-(dimetilamino)-sinnemaldehytle ile reaksiyonu sonucu da (**3f**) bileşiği elde edilmiştir.

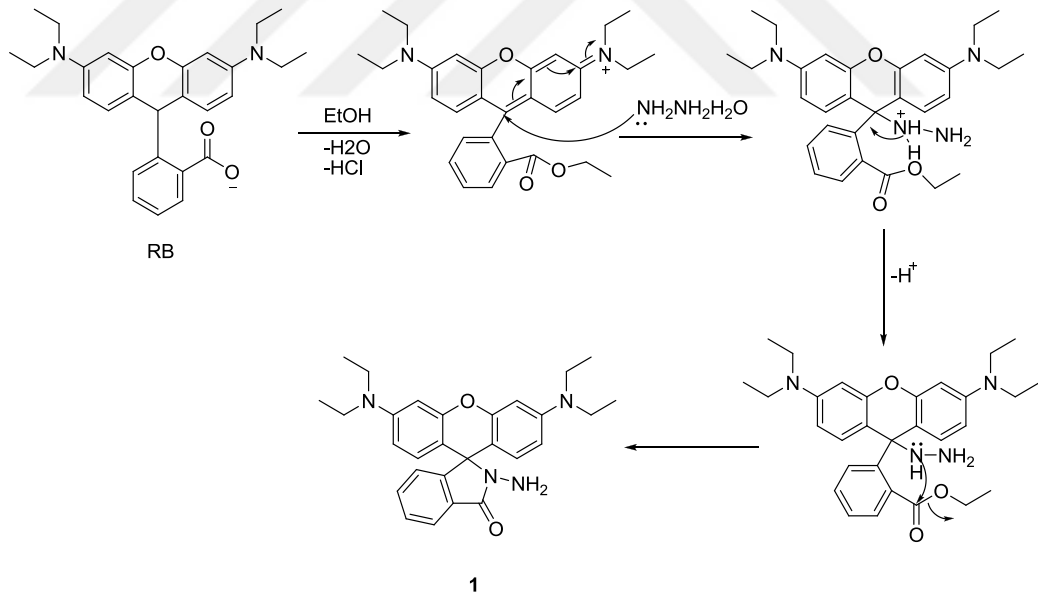
Bu araştırma sonucunda rodamin türevi içeren yeni bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Floresans özellik gösteren bu bileşiklerden (**1a/BDAS**) bileşiğinin floresans parametreleri araştırılmıştır.

## 3.2. Başlangıç Bileşiklerin Sentezi

### 3.2.1.(1) Bileşiğinin Sentezi ve Reaksiyon Mekanizması

Sentezlerimizde, başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-amino-3',6'-bis(dietilamino)-4a',9a'-dihidrospiro[isoindol-1,9'-ksanten]3-on (1) başlangıç bileşiğinin sentezi aşağıda verilmiştir. 250 mL'lik şilifli bir balonda Rodamin B (hidroklorür tuzu, 1,25 g, 2,5 mmol) 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2,5 mL (aşırı) hidrazin hidrat (% 85) magnetik karıştırıcıda damla damla ilave edildi. Isıtıcıli-manyetik bir karıştırıcıda geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Solüsyon soğumaya bırakıldı ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Çözücüsü atıldıktan sonra elden edilen yağimsı ürüne 1 M HCl (50 ml) eklendi ve 1 M NaOH (55 mL) yavaş yavaş pH 9-10'a ulaşıncaya kadar ilave edildi. Saf su ile berrak akana kadar yıkandıktan sonra desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde kurutuldu. Ürün açık pembe renktedir. (1) bileşiğinin reaksiyon mekanizması Şekil 3.1'de verilmiştir..

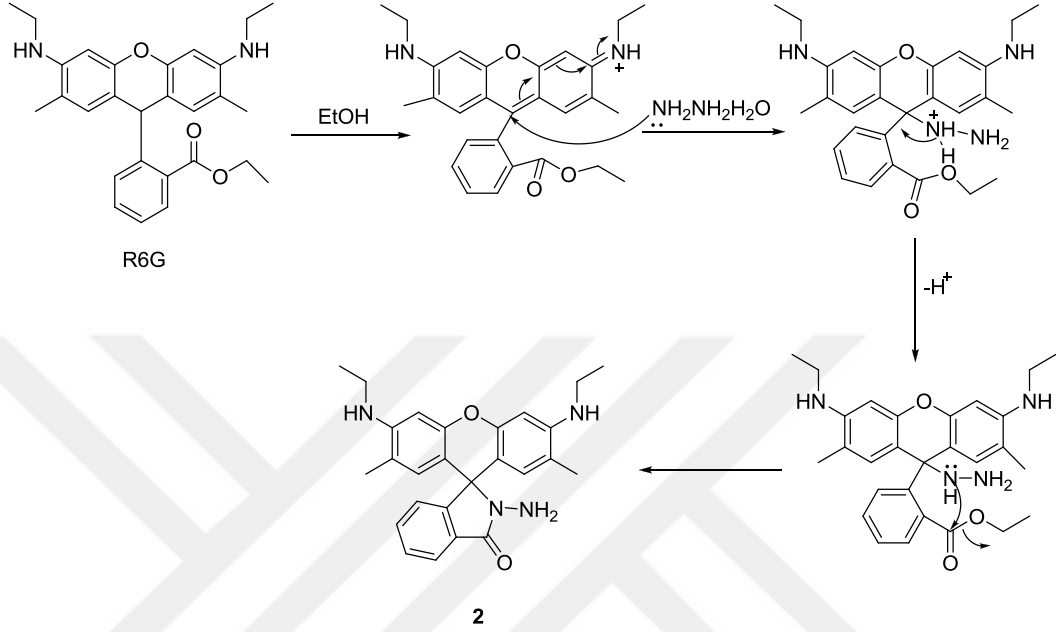


Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması

### 3.2.2. (2) Bileşiğinin Sentezi ve Reaksiyon Mekanizması

100 mL şilifli bir balona 0,50 g (1,126 mmol) Rodamin 6G tartıldı ve yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,30 g (6 mmol) hidrazin hidrat tartıldı ve 30 dakika soğukta karıştı. Süre sonunda geri soğutucu altında 5 saat reaksiyon konuldu. Daha sonra oda sıcaklığında kendi halinde soğumaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında çöken

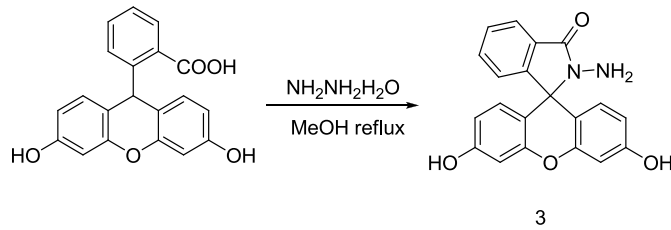
ürün vakumda süzülerek, pembe kristaller elde edene kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra ileri reaksiyonlar için etüde kurumaya bırakıldı. (2) bileşiğinin reaksiyon sentez şeması Şekil 3.2'deki gibidir.



Şekil 3.2. (2) Bileşiğinin Reaksiyonunun Mekanizması

### 3.2.3. (3) Bileşiğinin Sentezi

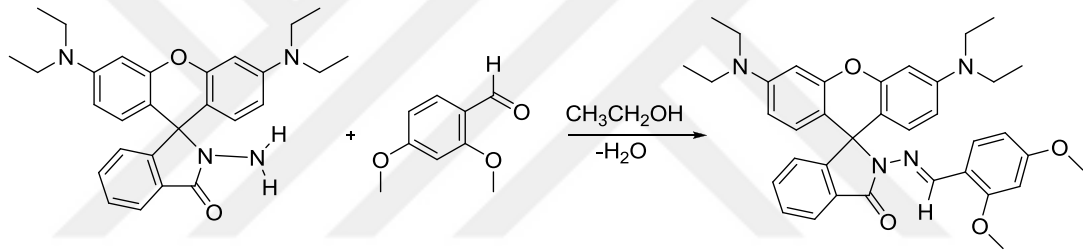
100 mL şilifli bir balona 1,00 g (0,299 mmol) floresein bileşiğinden tartıldı ve 50 mL metil alkolde çözüldü. Yaklaşık 5 mL hidrazin hidrat eklenerek karıştırıldı. Manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğine yerleştirildi ve 7 saat süren reaksiyon sonunda yeşil bir karışım oluştu. Karışım 250 mL behere alınarak 185 mL saf su ilave edildi ve magnet yardımıyla bir gece karıştı. Parlak sarı renkte süspansiyon oldu. Vakum altında süzüldü ve kırık beyaz renkte ürün oluştu. Elde edilen ham ürün etüde kurumaya bırakıldı.



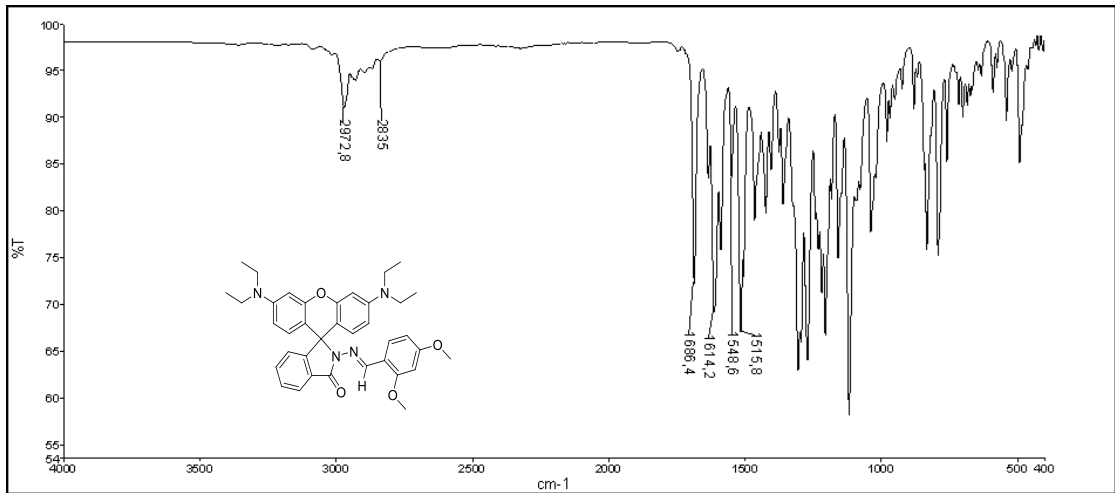
Şekil 3.3. (3) Bileşiğinin Sentezi

### 3.2.1.1. (1a) Bileşiminin Sentezi

0,50 g (1,096 mmol) (1) bileşiği 40 mL etil alkolle geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde kaynatılarak çözüldü ve üzerine 0,20 g 2,4-dimetoksibenzaldehit (0,861 mmol) reaktifinden ilave edildi. Çözelti magnetik karıştırıcıda 24 saat kaynatıldı ve 24 saat sonunda soğumaya bırakılarak dönel buharlaştırıcıdan çözücüsü atıldı. Elde edilen yağimsı ürün diklormetan ile alınarak mutlak eterde bir gece soğukta karıştırıldı. Eterde çöken ham ürün vakumda filtre edilerek süzöldü. 0,52 g eflatun renkli ürün elde edildi. TLC ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Floresans özelliklerini belirlemek için analitik uygulamalarda (1a) bileşiği BDAS reaktifi adı altında ligand olarak kullanılmıştır.

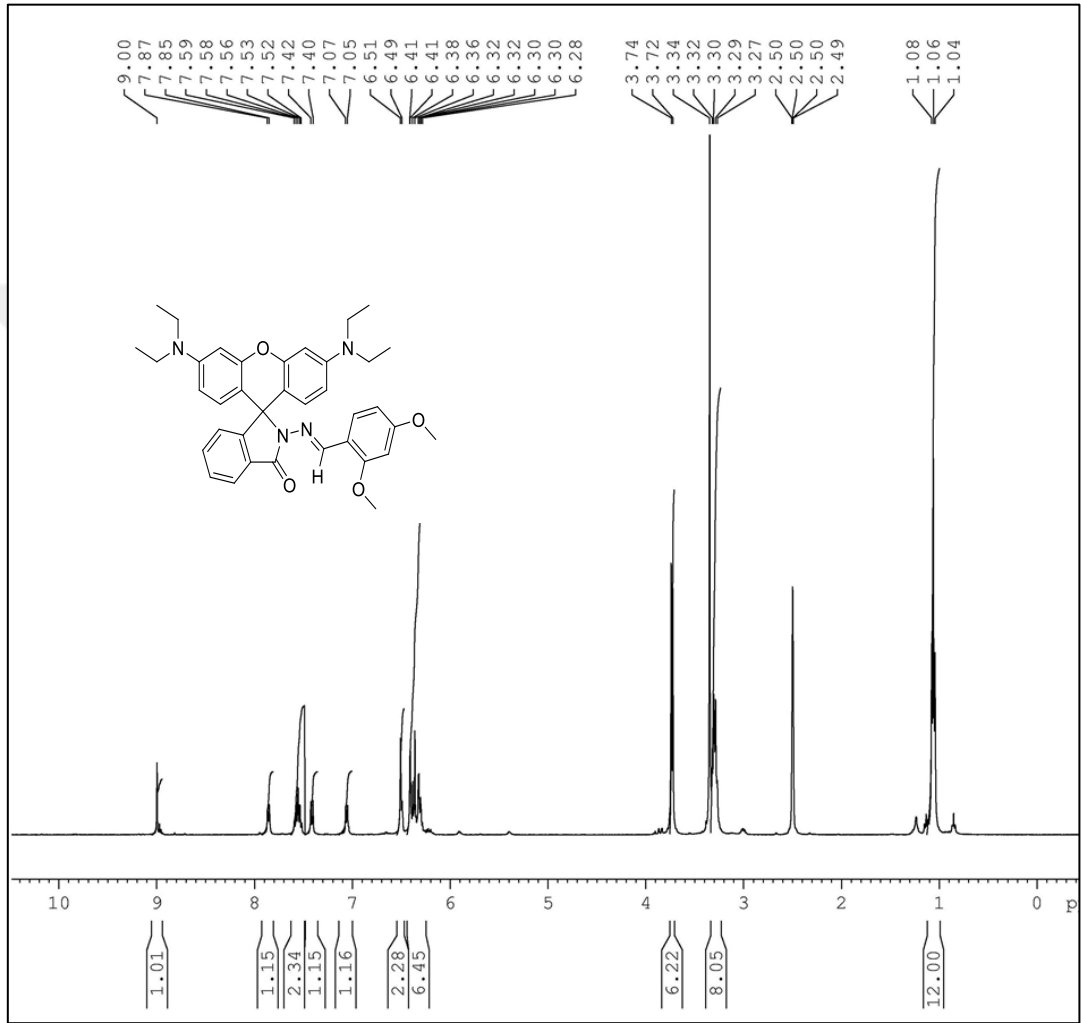


Şekil 3.4. BDAS Reaktifinin(1a) Reaksiyon Şeması



Şekil 3.5. (1a) Bileşiminin IR Spektrumu

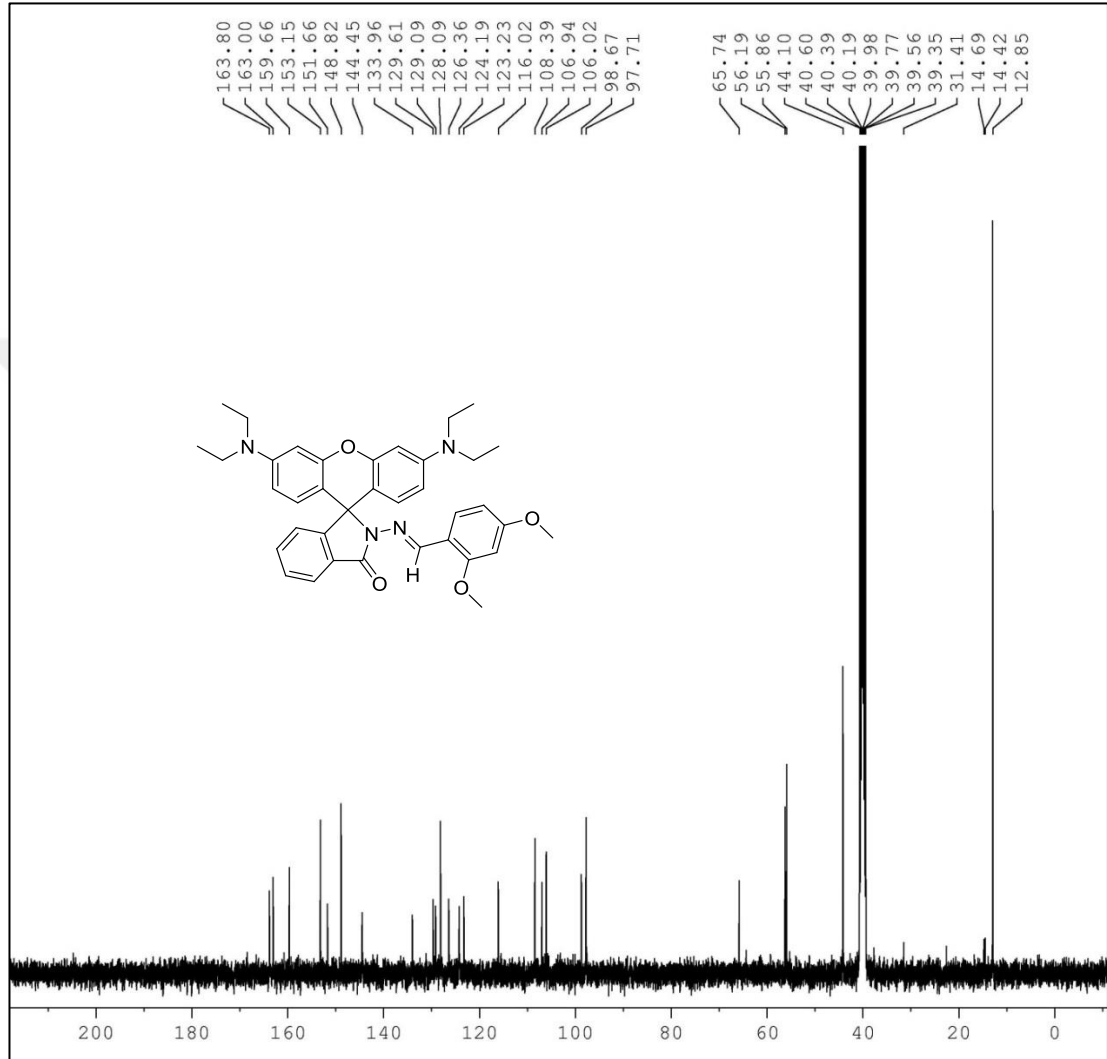
Şekil 3.5’de verilen ATR metodu ile alınmış (**1a**)bileşiğinin IR spektrumunda 2969-2835  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pikler aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimine, 1686  $\text{cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil grubuna, 1614 $\text{cm}^{-1}$  piki C=N ve 1548-1515  $\text{cm}^{-1}$  C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



**Şekil 3.6. (1a)/BDAS Reaktifinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu**

Şekil 3.6’da BDAS reaktifinin DMSO’da alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki pikler ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmıştır.  $\delta = 2.50$  ppm gözlenen pik çözücü olarak kullanılan DMSO’ya aittir.  $\delta = 7.87-6.28$  ppm’ de multiplet pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 14H),  $\delta = 9.00$  ppm’de gelen pik ise molekülde 2,4-dimetoksi-benzaldehit karbonu ile azot arasındaki alifatik protonunun (-N=C-H, 1H) vermiş olduğu sinyaldir.  $\delta = 3.74-3.72$  ppm’deki pik (Ph-O-CH<sub>3</sub>, 6H )deki metoksi protonuna aittir.  $\delta = 3.34-3.27$  ppm’deki kuartet pik azota bağlı

metilen (-N-CH<sub>2</sub>, 8H) grubundaki protonunu ifade eder.  $\delta = 1.08, 1.06, 1.04$ ppm'deki pik grubu azot atomundaki metilen karbonuna bağlı metil grupları protonları (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 12H) ifade eder.



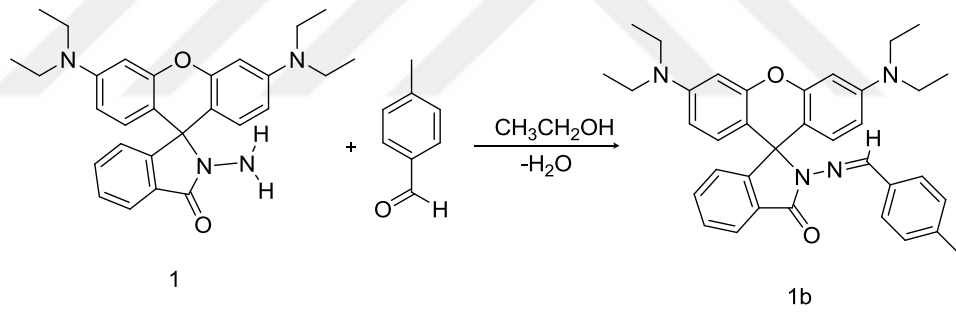
**Şekil 3.7.** (1a)/BDAS Reaktifinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Şekil 3.7'de BDAS reaktifinin DMSO'da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.60-31.41$  ppm aralığındaki pikler DMSO çözücüsüne ait piklerdir. Spektrumdaki pikler ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmıştır.  $\delta = 14.69-12.85$  ppm'de çıkan pik azota bağlı metil gruplarının karbon atomuna,  $\delta = 44.10$  ppm'de çıkan pik -NCH<sub>2</sub> karbon atomuna aittir.  $\delta = 56.19-55.86$  ppm aralığındaki pikler metoksi karbonuna aittir.  $\delta = 65.74$  ppm'de çıkan pik ksanten halkasının köprü karbon atomuna ait olan piktir.  $\delta = 144.45$  ppm'deki pik (-N-N=CH) karbonuna aittir.  $\delta =$

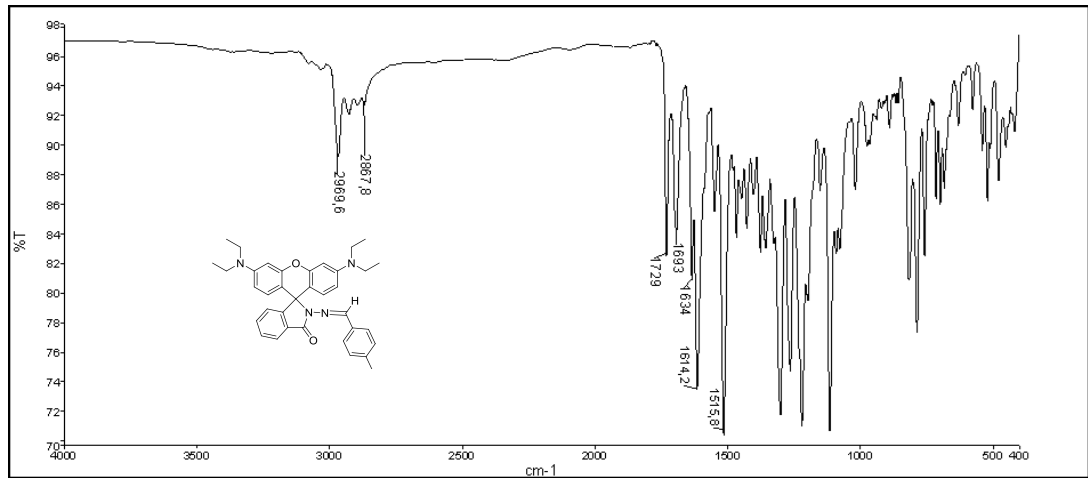
163.80 ppm'de çıkan pik karbonil karbonunu, 163.00-97.71 ppm aralığındaki pikler ise aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

### 3.2.1.2. (1b) Bileşiğinin Sentezi

100 mL şilifli bir balona 0,60 g (1,315 mmol) **1** bileşiğinden tartıldı ve yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2 damla asetik asit ve 0,16 gr 4-metil-benzaldehit ilave edildi. Mağnetik karıştırıcı yardımı ve geri soğutucu ile 24 saat sıcakta karıştırıldı. Süre tamamlandıktan sonra karışımın rengi koyulaştı. Balonda bulunan çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün üzerine eter ve petrol eteri ilave edilerek mağnetik karıştırıcı üzerinde soğukta karıştırıldı. Eflaton renkte çöken ürün vakumda süzöldü. Elde edilen saf ürün reaktflerle kıyaslanarak farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Elde edilen ürün etüvde kurutularak analizlere hazır hale getirildi. Ham ürün 0,58 g.



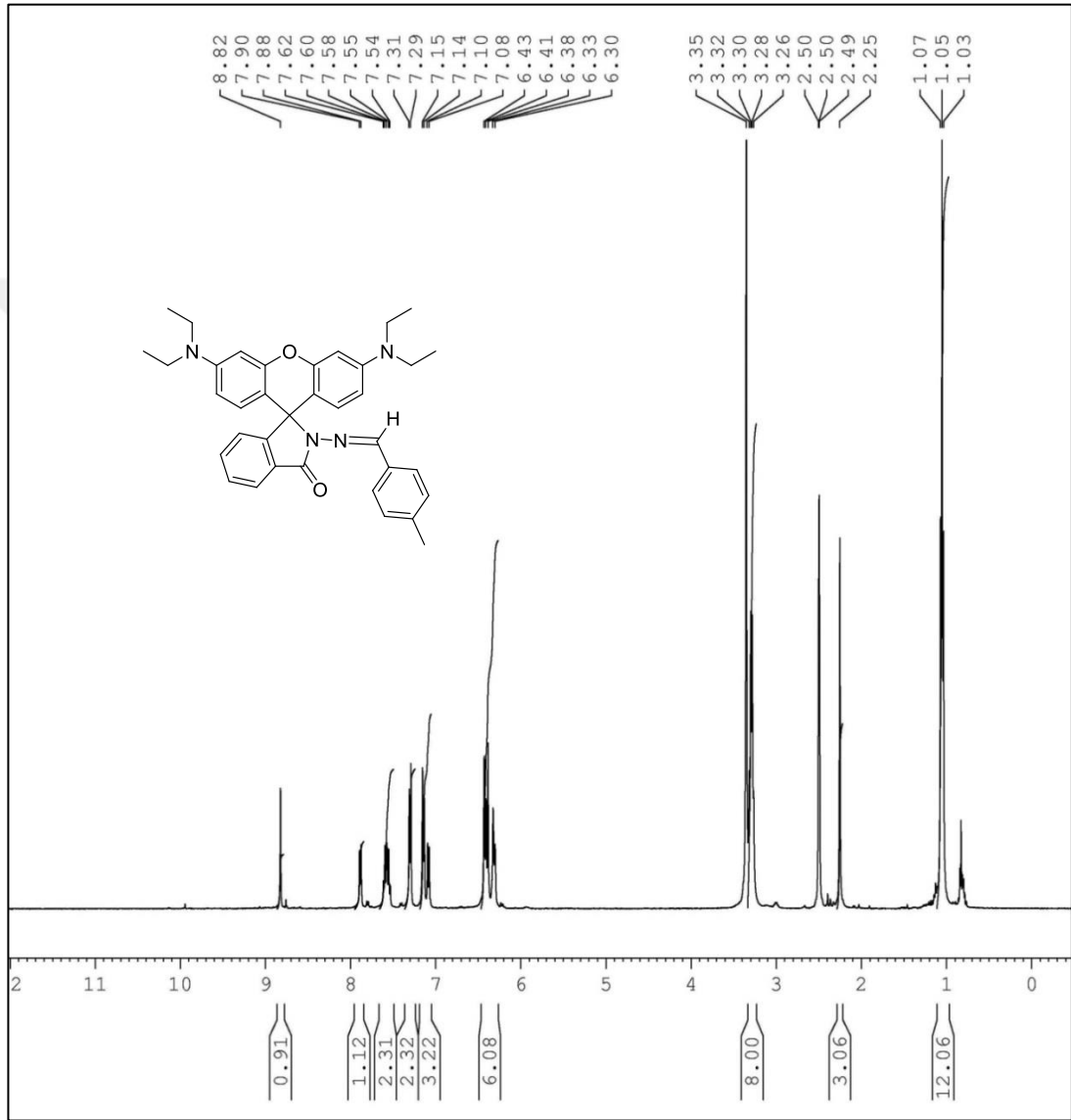
Şekil 3.8. (1b) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.9. (1b) Bileşiğinin IR Spektrumu



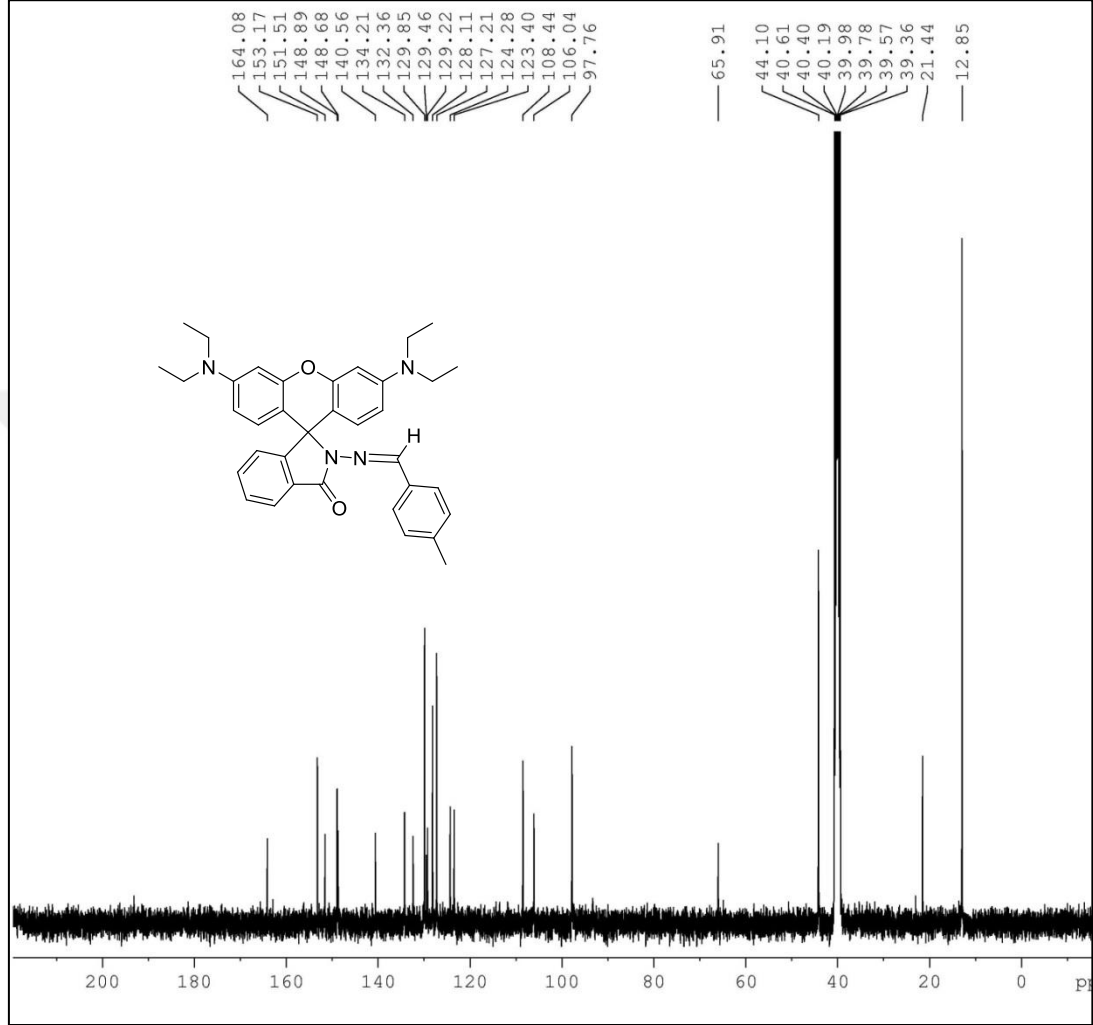
Şekil 3.9’da verilen ATR metodu ile alınmış (**1b**)bileşiğinin IR spektrumunda 2969-2867  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pikler aroamtik ve alifatik C-H gerilme titreşimine, 1729  $\text{cm}^{-1}$  piki moleküldeki karbonil grubuna, 1693  $\text{cm}^{-1}$  piki C=N ve 1634-1515 $\text{cm}^{-1}$  C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.10. (**1b**) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 3.10’da (**1b**)bileşiğinin DMSO’da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50-2.49$  ppm DMSO çözücü pikidir.  $\delta = 1.07-1.03$  ppm’deki pik metilene bağlı metil protonlarını ( $-\text{N-CH}_2-\text{CH}_3$ , 12H),  $\delta = 3.35-3.26$  ppm’deki pik metilen karbonuna ait protonlara ( $-\text{N-CH}_2-\text{CH}_3$ , 8H),  $\delta = 2.25$  ppm’deki pik fenil halkasına bağlı metil grubuna ( $\text{Ph-CH}_3$ , 3H) aittir.  $\delta = 8.82$  ppm’deki pik azota bağlı metil

grubunun protonuna (-N-N=CH, 1H) aittir.  $\delta = 7.90-6.30$  ppm aralığı ise aromatik protonları (Ar-H, 14H) temsil etmektedir.

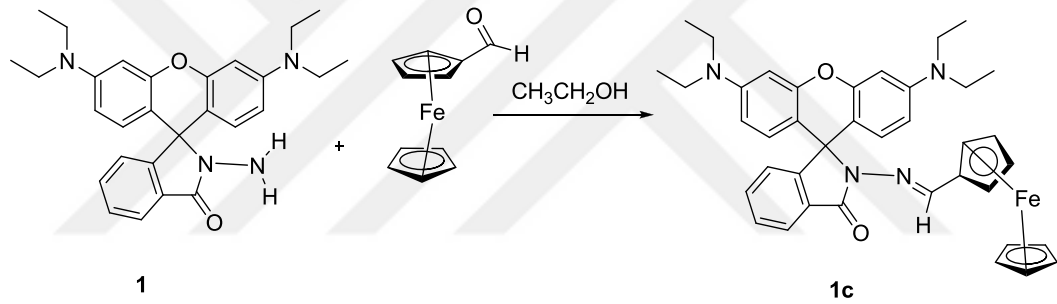


**Şekil 3.11. (1b) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu**

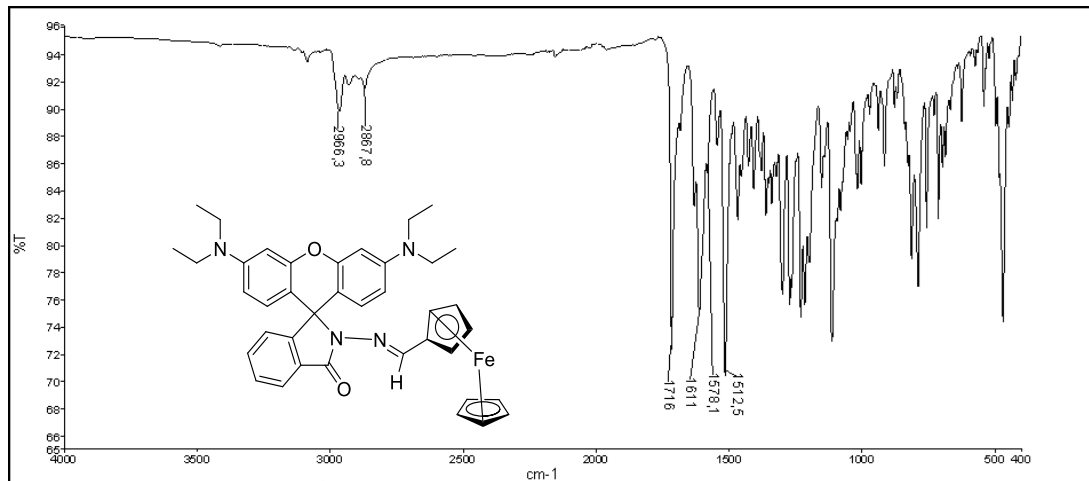
Şekil 3.11’de **(1b)** bileşiğinin DMSO’da alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.61-39.36$  ppm DMSO çözücü pikleridir.  $\delta = 12.85$  ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil gruplarına (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 21.44$  ppm’deki pik fenil halkasına bağlı metil grubuna (Ph-CH<sub>3</sub>) aittir.  $\delta = 44.10$  ppm’deki pik azota bağlı metilen gruplarına (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), aittir.  $\delta = 65.74$  ppm’de çıkan pik ksanten halkasının köprü karbon atomuna ait olan piktir.  $\delta = 140.56$  ppm’deki pik ise (-N-N=CH) karbonuna,  $\delta = 164.08$  ppm’deki pik karbonil karbonuna (C=O) aittir.  $\delta = 153.17-97.76$  ppm aralığındaki pikler aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

### 3.2.1.3. (1c) Bileşğinin Sentezi

100 mL şilifli bir balona 0,50 g (1,096 mmol) **1** bileşğinden tartıldı ve yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,20 g (0,800 mmol) ferrosen karboksi aldehit ve 1 damla asetik asit ilave edildi. Geri soğutucu ile 24 saat sıcakta karıştırıldı ve süre tamamlandıktan sonra karışımın rengi koyulaştı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Balonda bulunan çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile alındı ve az eter, daha çok petrol eteri eklendikten sonra bir gece karıştı. Elde edilen ürün vakumda süzöldü ve n-hekzan ile yıkama yapılarak saflaştırıldı. Elde edilen saf ürün reaktiflerle kıyaslanarak yeni bir ürünün oluştuğı ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Ham ürün desikatörde kurumaya bırakılarak analizlere hazır hale getirildi.



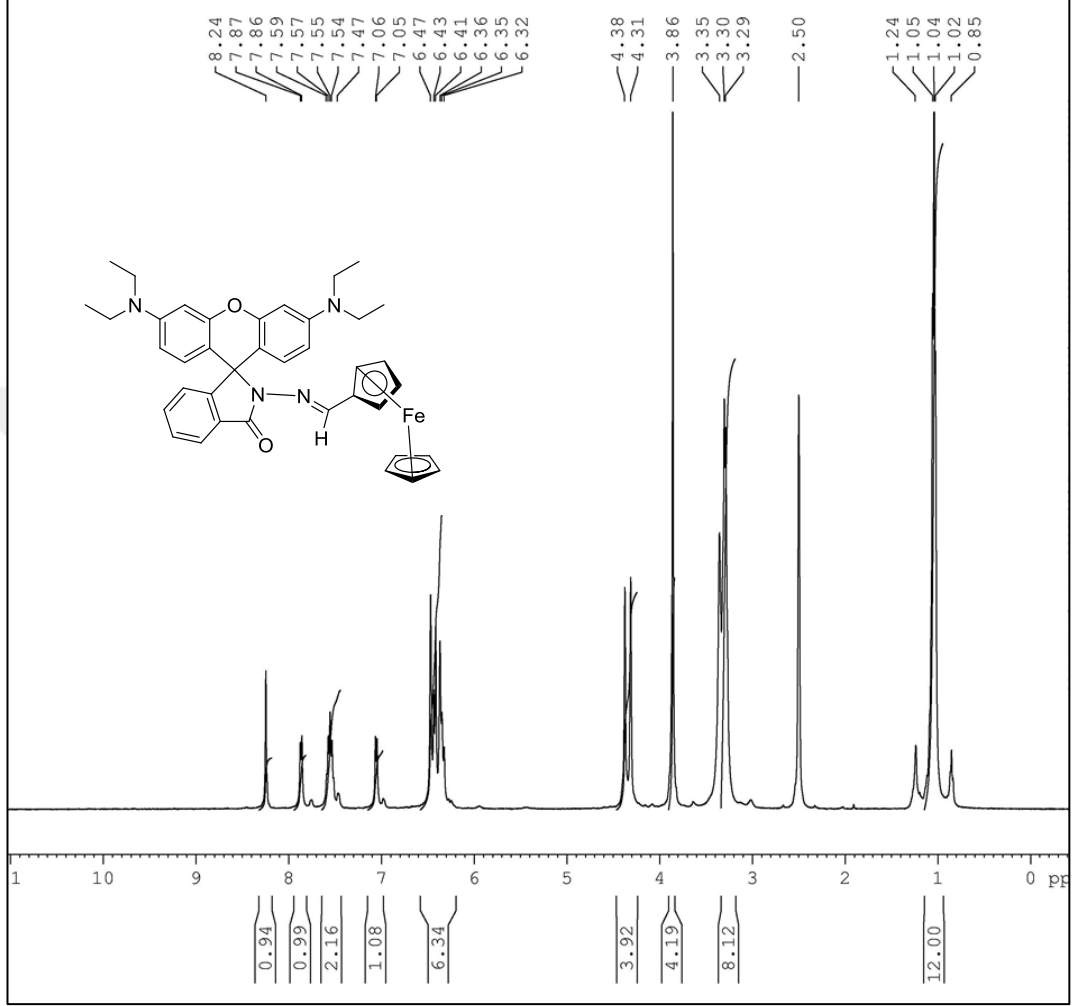
Şekil 3.12. (1c) Bileşğinin Sentezi



Şekil 3.13. (1c) Bileşğinin IR Spektrumu

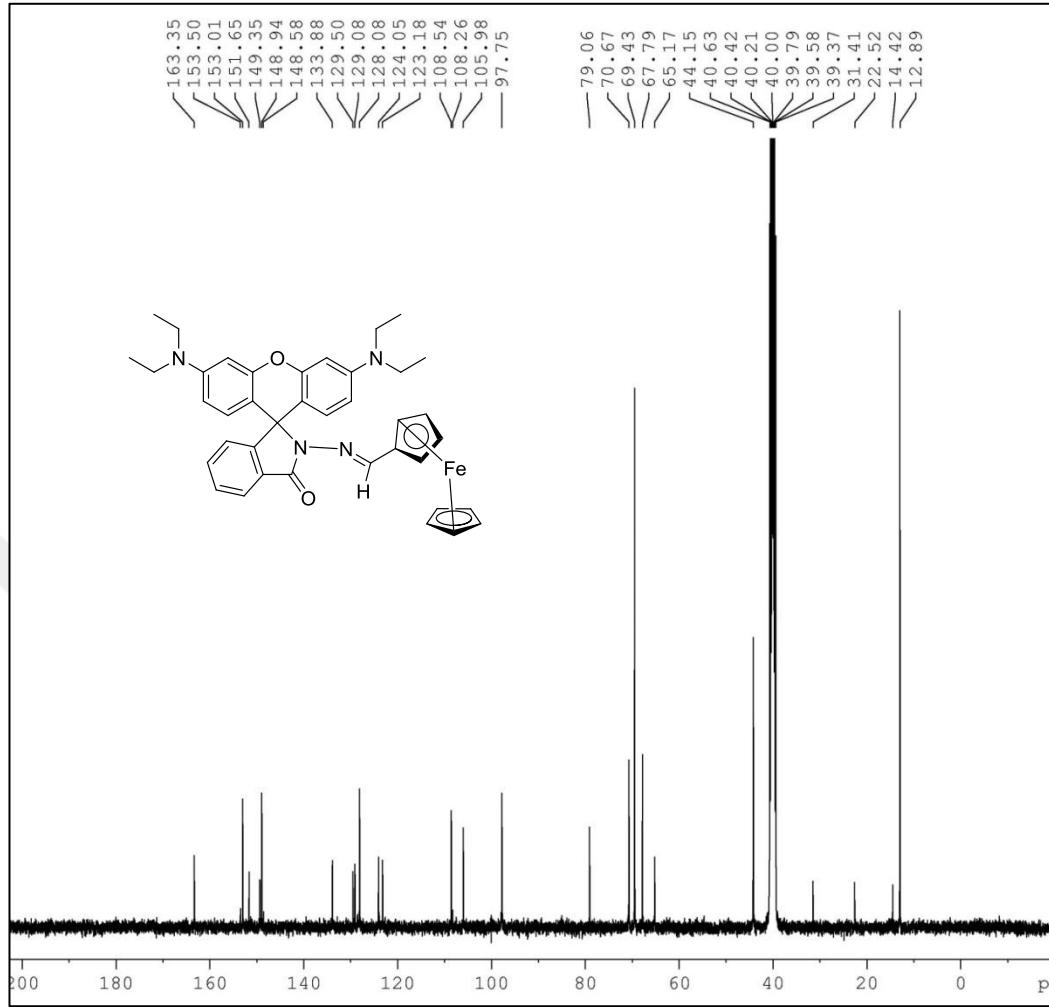
Şekil 3.13’de verilen ATR metodu ile alınmış (1c) bileşğinin IR spektrumunda 2966-2867  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pikler C-H gerilme titreşimine, 1716  $\text{cm}^{-1}$  pikler moleküldeki

karbonil gruplarına aittir.  $1611\text{ cm}^{-1}$  pikleri C=N titreşimlerini,  $1578\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$  pikleri C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.14. (1c) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 3.14'de (1c) bileşiğinin DMSO'da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50\text{ ppm}$  DMSO'ya aittir.  $\delta = 1.24\text{-}0.85\text{ ppm}$ 'deki pik metilene bağlı metil protonlarını ( $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ , 12H),  $\delta = 3.35\text{-}3.29\text{ ppm}$ 'deki pik metilen karbonuna ait protonlara ( $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ , 8H),  $\delta = 8.24\text{ ppm}$ 'deki pik ise azota bağlı metil grubunun protonuna ( $-\text{N=N-CH}$ , 1H) aittir.  $\delta = 3.86\text{ ppm}$  ferrosenin protonları integrasyonu 4.19 (5H) ve  $\delta = 4.83\text{-}4.31\text{ ppm}$  aralığı ferrosenin diğer aromatik protonlarına (4H) aittir.  $\delta = 7.87\text{-}6.32\text{ ppm}$  aralığı ise diğer aromatik protonları temsil etmektedir.

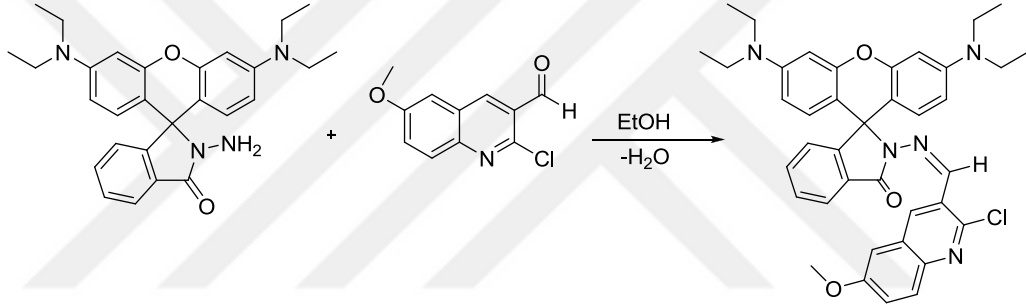


Şekil 3.15. (1c) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

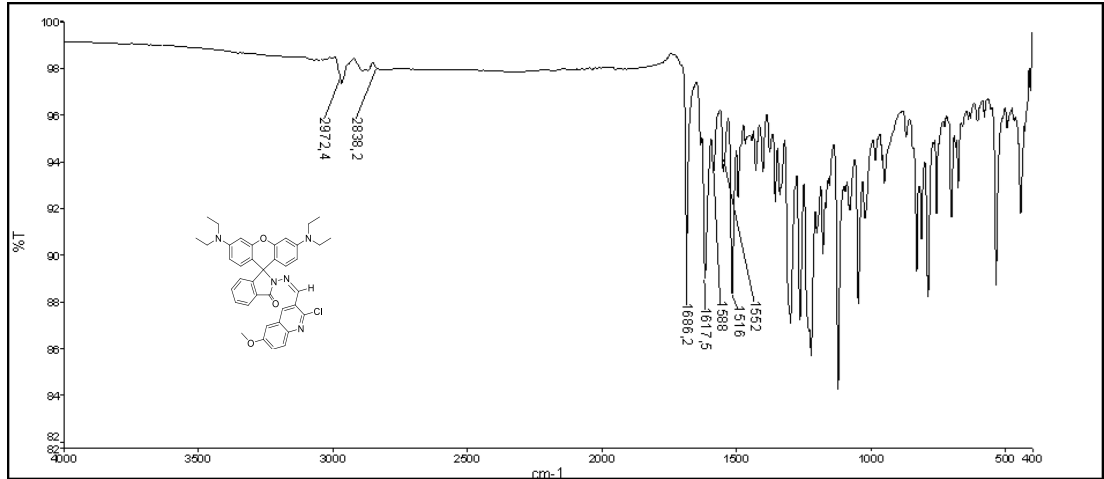
Şekil 3.15’de (1c) bileşiğinin DMSO’da alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.63$ - $39.37$  ppm DMSO pikleridir.  $\delta = 12.89$  ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil gruplarına (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) aittir.  $\delta = 44.10$  ppm’deki pik azota bağlı metilen gruplarına (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), aittir.  $\delta = 65.17$  ppm’de çıkan pik ksanten halkasının köprü karbon atomuna ait olan piktir.  $\delta = 79.06$ - $67.79$  ppm aralığı ferrosenin aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.  $\delta = 140.56$  pmm’deki pik ise (-N=N-CH) karbonuna,  $\delta = 163.35$  ppm’deki pik karbonil karbonuna (C=O) aittir.  $\delta = 153.50$ - $97.75$  ppm aralığındaki pikler aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

### 3.2.1.4. (1d) Bileşiminin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,548 mmol) **1** bileşiminden tartıldı ve yaklaşık 25 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,11 gr (0,394 mmol) 2-kloro-6-metoksi-kinolin-3-karboksi aldehit ve 1 damla asetik asit ilave edildi. Geri soğutucu altında 24 saat sıcakta karıştırıldı. Süre sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Balonda bulunan çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile alındı ve eter eklendikten sonra bir gece soğukta karıştı. Elde edilen ürün vakumda süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Elde edilen saf ürün reaktiflerle ince tabaka kromatografisi aracılığıyla kıyaslanarak yeni ve farklı bir ürün olduğu belirlendi. Ham ürün 0,26 g.



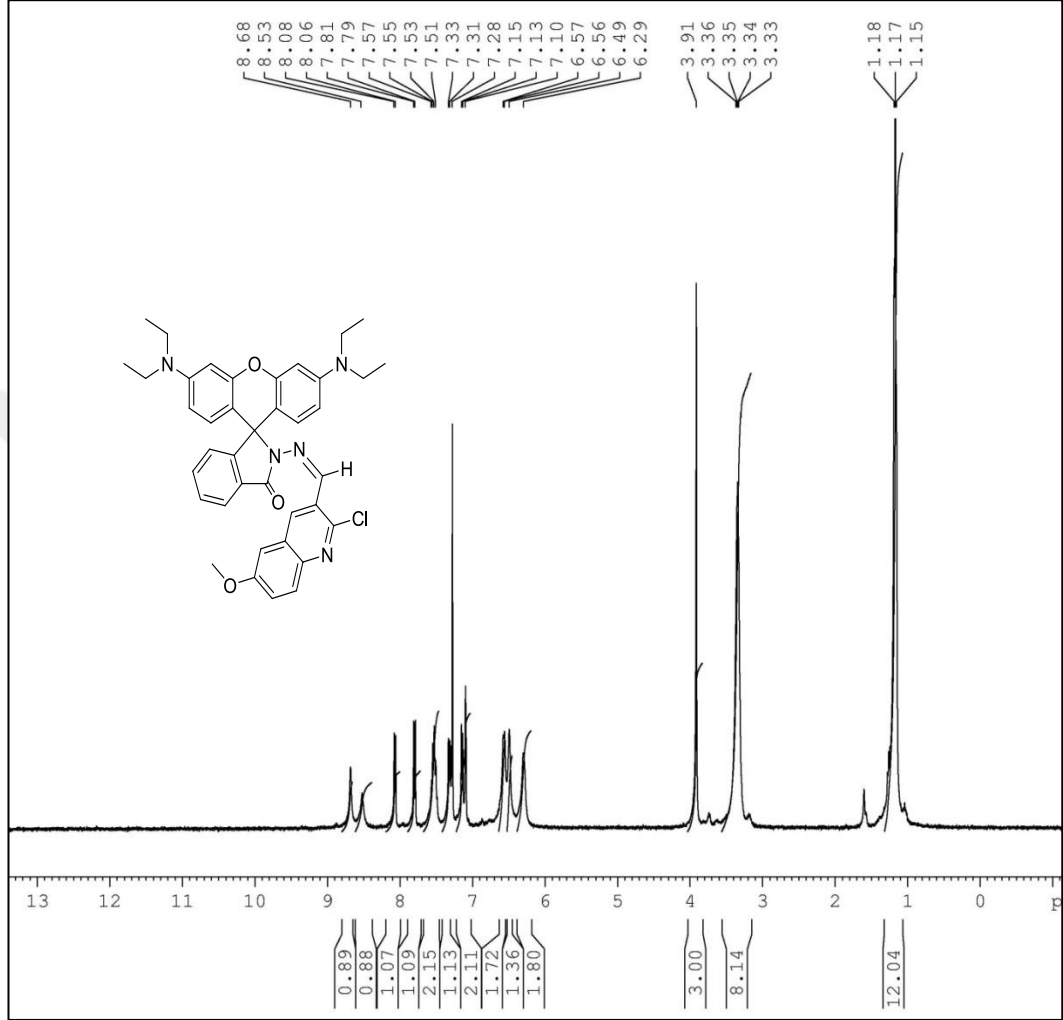
Şekil 3.16. (1d) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.17. (1d) Bileşiminin IR Spektrumu

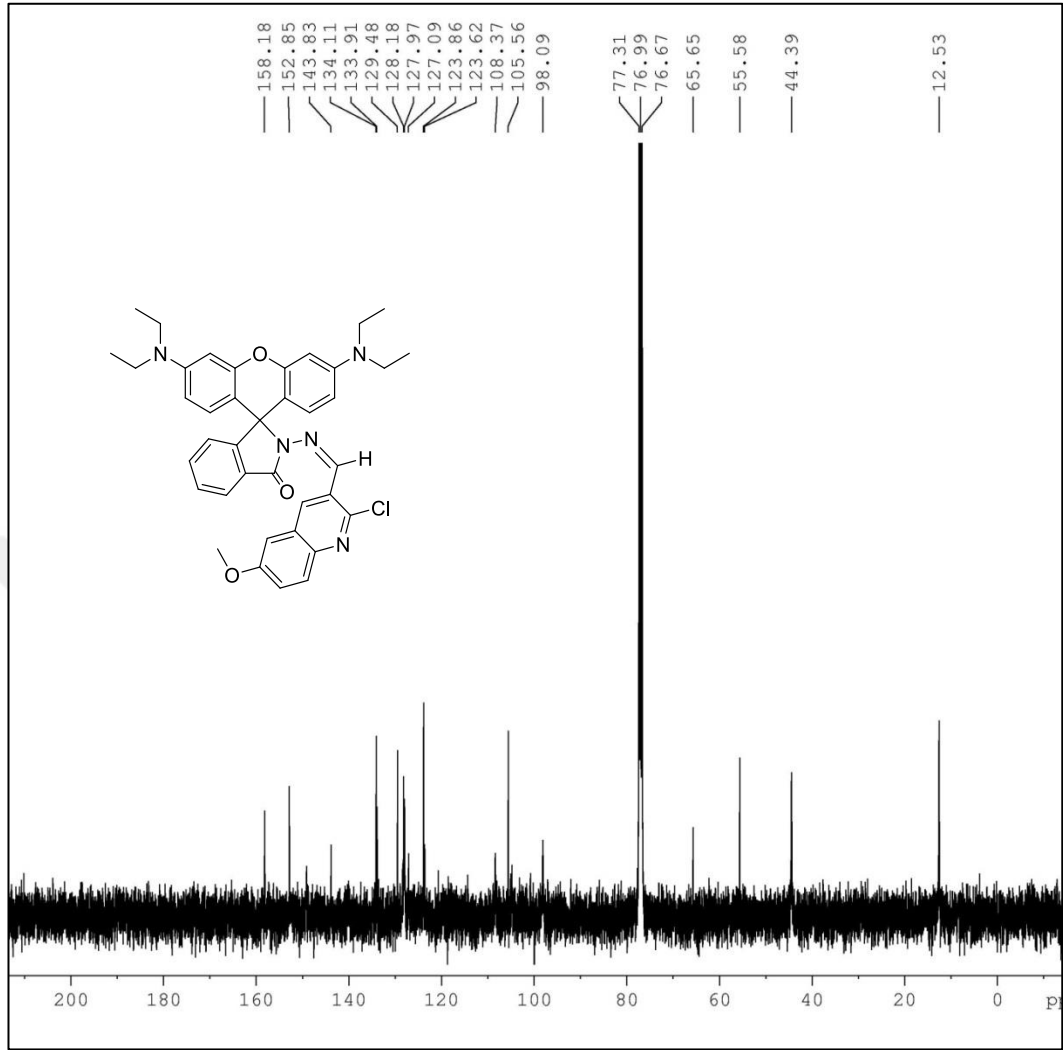
Şekil 3.17’de verilen ATR metodu ile alınmış (**1d**)bileşiminin IR spektrumunda 2972-2838 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pikler C-H gerilme titreşimine, 1686 cm<sup>-1</sup> pikmoleküldeki

karbonil gruplarına,  $1617\text{ cm}^{-1}$  C=N ve  $1588\text{-}1552\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.18. (1d) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 3.18’de (1d) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ ’da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.  $\delta = 1.18\text{-}1.15$  ppm’deki pik metilene bağlı metil protonlarını ( $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ , 12H),  $\delta = 3.36\text{-}3.33$  ppm’deki pik metilen karbonuna ait protonlara ( $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ , 8H),  $\delta = 3.91$  ppm kinolin molekülüne bağlı metoksi grubu protonuna ( $\text{Ar-OCH}_3$ , 3H),  $\delta = 8.68$  ppm’deki pik ise azota bağlı metil grubunun protonuna ( $-\text{N-N=CH}$ , 1H) aittir.  $\delta = 8.53\text{-}6.29$  ppm aralığı ise aromatik protonları temsil etmektedir



**Şekil 3.19. (1d) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu**

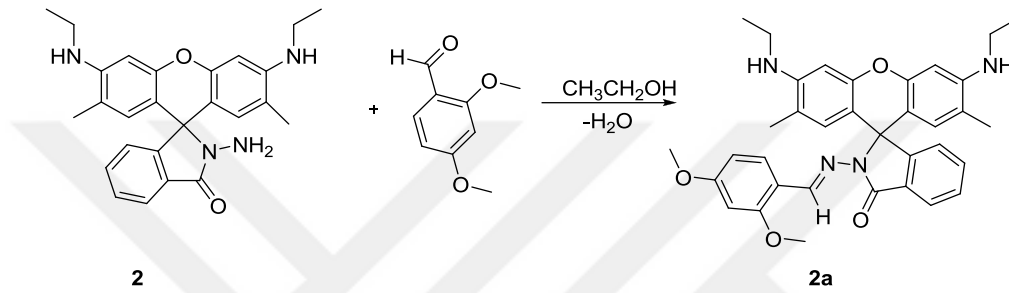
Şekil 3.19'da(1d) bileşiğinin CDCl<sub>3</sub>'de alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilmiştir. δ = 77.31-76.67 ppm CDCl<sub>3</sub>'e ait çözücü pikidir. δ = 12.53 ppm'deki pik metilen karbonuna bağlı metil gruplarına (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), δ = 44.39 ppm'deki pik azota bağlı metilen grubuna (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), δ = 55.58 ppm kinolin molekülüne bağlı metoksi grubu karbonuna (Ar-OCH<sub>3</sub>) aittir. δ = 65.65 ppm'deki pik moleküldeki köprü karbonuna aittir. δ = 158.18 ppm karbonil karbonunu (C=O), δ = 152.85-98.09 ppm aralığında aromatik karbonlara aittir.

### 3.2.2.1. (2a) Bileşiğinin Sentezi

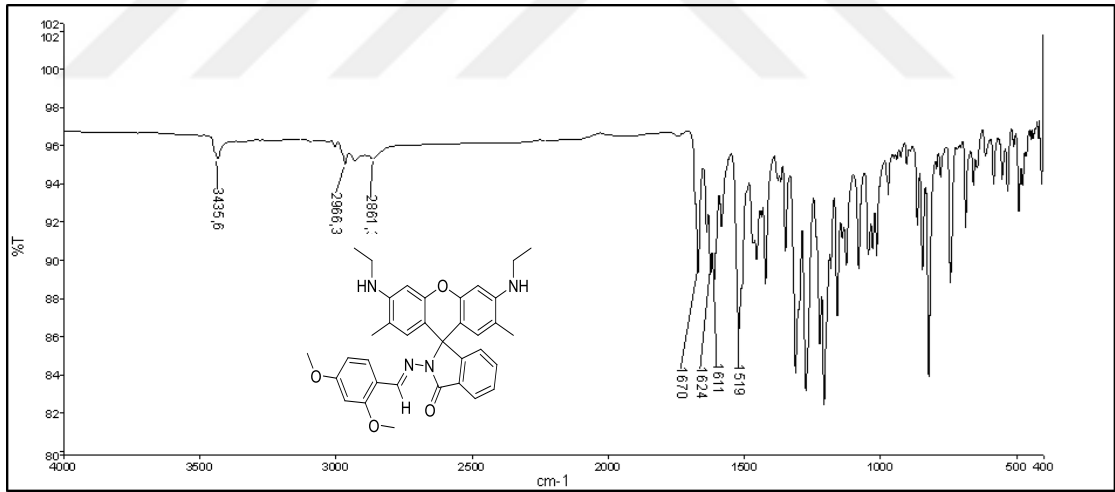
100 mL şilifli bir balona 0,50 g (1,168 mmol) 2 bileşiğinden tartıldı ve yaklaşık 50 mL etil alkolde sıcakta 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Üzerine 0,19 g (0,903



mmol)2,4-dimetoksi benzaldehit eklendikten sonra 2 damla asetik asit damlatıldı. Mağnetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğine yerleştirilen reaksiyon 24 saatlik bir sürede gerçekleşti. Reaksiyon ortamında çöken ürün vakumda süzüldü. İnce tabaka kromatografisi ile ürün ve reaktifler kıyaslandı. Kirli beyaz renkte olan ürün etere alındı ve soğukta bir gece kadar karıştı. Vakumda süzülen ürün beyaz renktedir. Etüvde kurumaya bırakıldı ve analizlere hazır hale getirildi. Yeni ham ürünün erime noktası: 274 °C-275 °C'dir. Ham ürün 0,52 g.

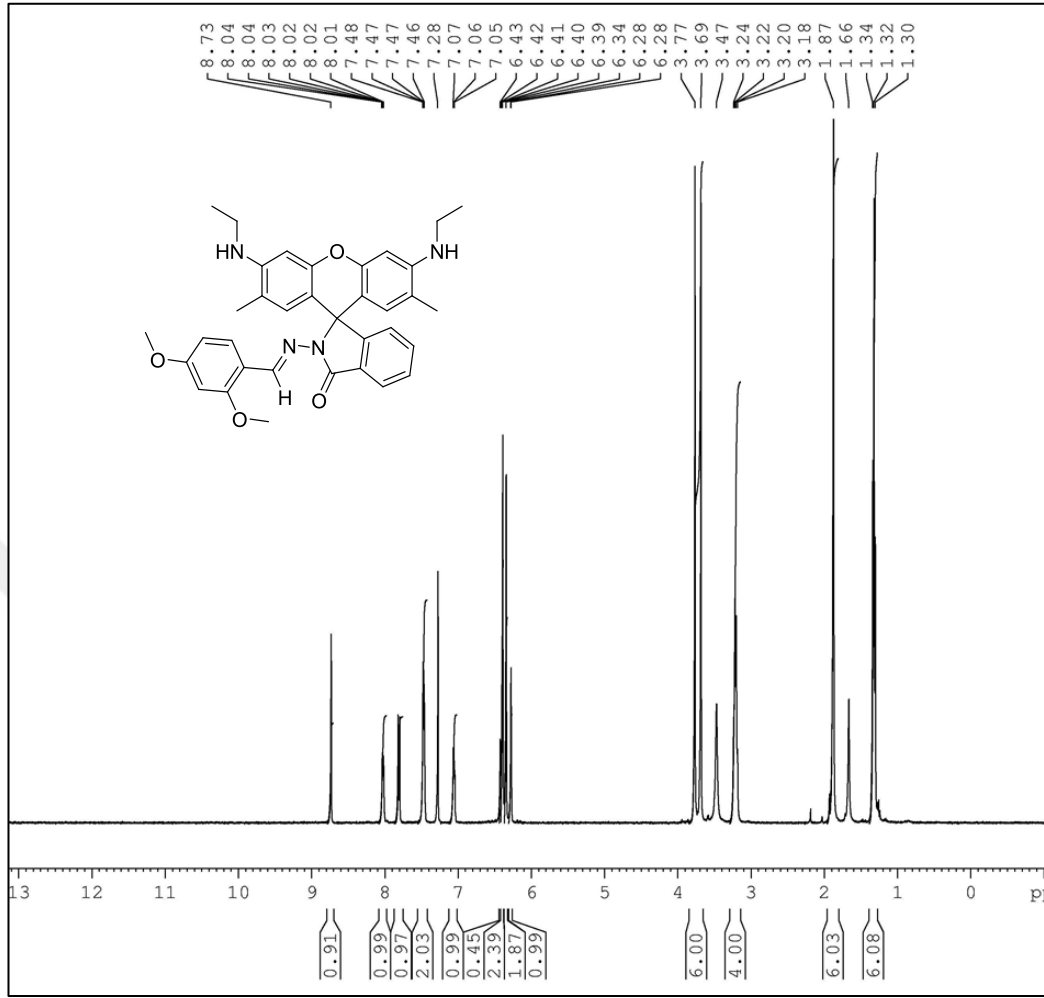


Şekil 3.20. (2a) Bileşiğinin Sentezi



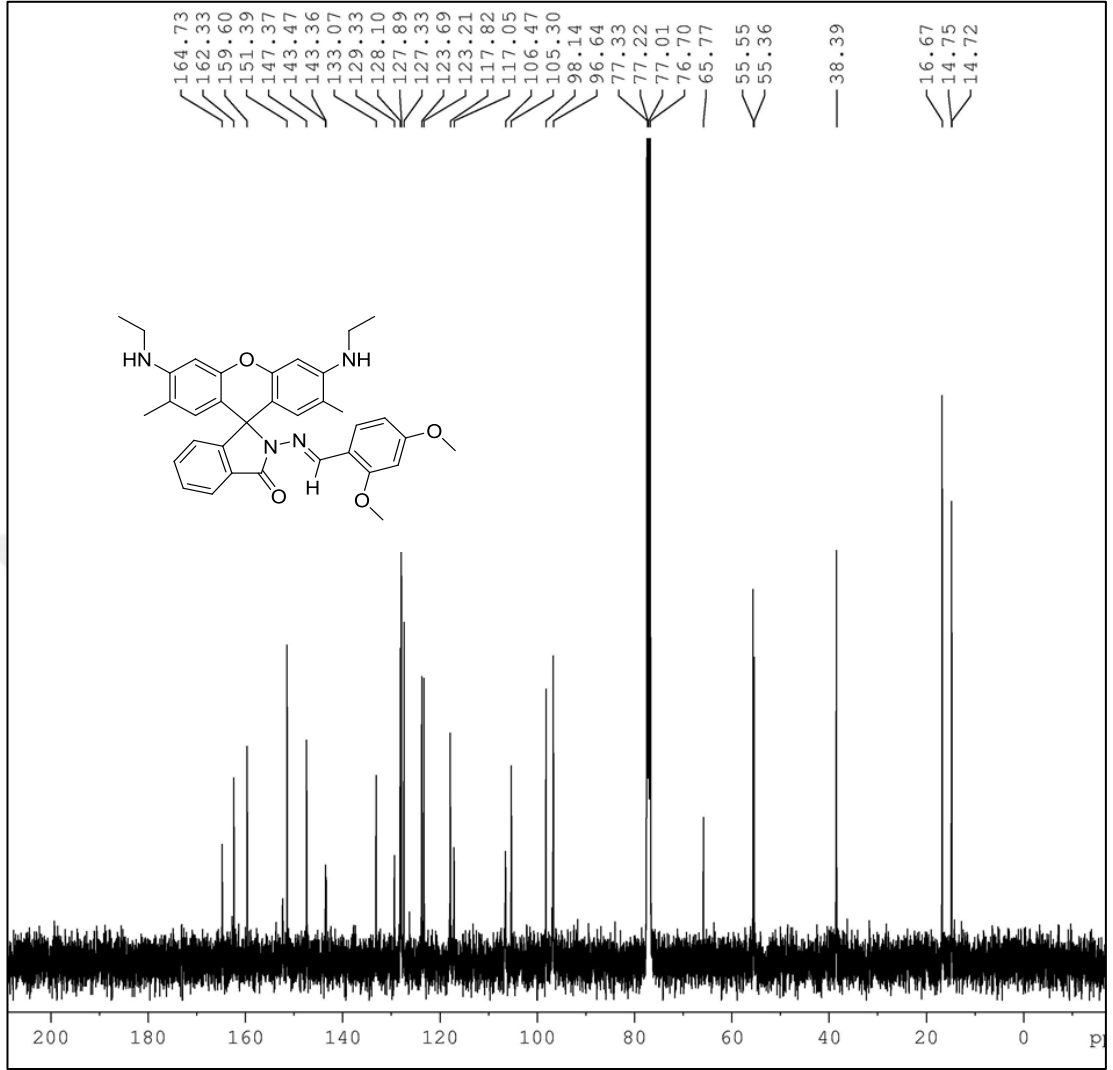
Şekil 3.21. (2a) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.21'de verilen ATR metodu ile alınmış (2a)bileşiğinin IR spektrumunda 3435 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik N-H, 2966-2861 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme titreşimine,1670 cm<sup>-1</sup> piki moleküldeki karbonil grubuna, 1624cm<sup>-1</sup> piki C=N ve 1611-1519 cm<sup>-1</sup> piki C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



**Şekil 3.22. (2a) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

Şekil 3.22'de(2a) bileşiğinin CDCl<sub>3</sub>'deki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 1.34-1.30$  ppm'de çıkan pikler metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 6H),  $\delta = 1.87$  ppm ksanten halkasına bağlı metil grupları protonlarına (Ar-CH<sub>3</sub>, 6H) aittir.  $\delta = 3.24-3.18$  ppm'deki pik metilen karbonu protonuna (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 4H),  $\delta = 3.77-3.47$  ppm arasındaki pikler metoksi protonuna (Ar-OCH<sub>3</sub>, 6H)aittir. $\delta = 8.73$  ppm'deki pik ise (-N-N=CH, 1H) azota bağlı metil grubunun protonuna,  $\delta = 8.04-6.28$  ppm aralığı ise aromatik protonları temsil etmektedir.

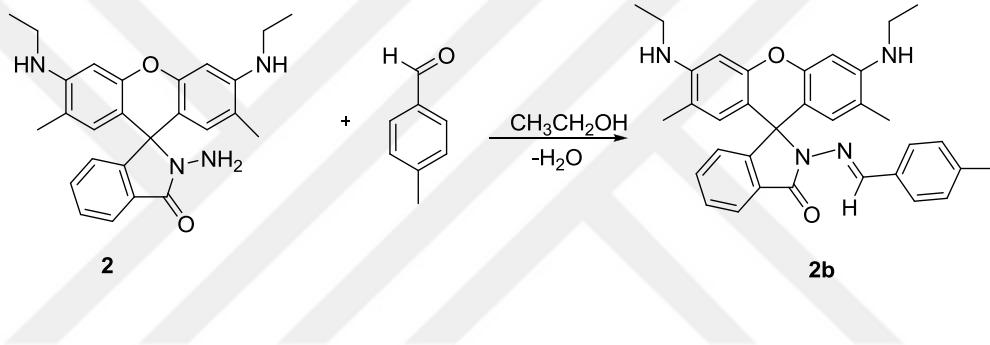


Şekil 3.23. (2a) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

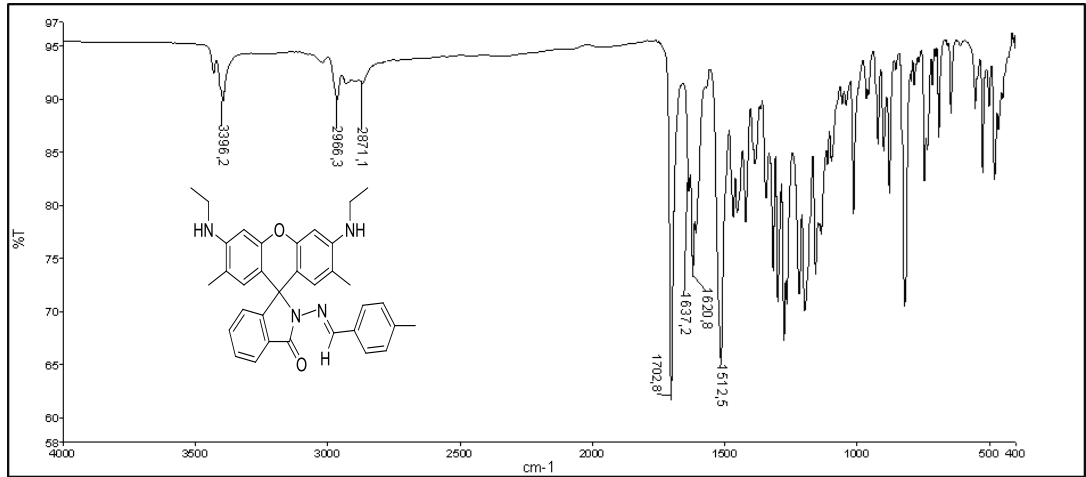
Şekil 3.23'de (2a) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 77.33\text{-}76.70$  ppm  $\text{CDCl}_3$  çözücü pikine aittir.  $\delta = 14.75\text{-}14.72$  ppm'deki pikler metilen karbonuna bağlı metil grupları karbon atomuna ( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $\delta = 16.67$  ppm ksanten halkasına bağlı olan metil grupları karbonuna,  $\delta = 38.39$  ppm de çıkan pik ise azota bağlı metilen gruplarına aittir.  $\delta = 55.55\text{-}55.36$  ppm aralığı da metoksi karbonunu,  $\delta = 65.77$  ppm köprü karbonunu temsil etmektedir.  $\delta = 164.73$  ppm karbonil karbonunu ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $\delta = 162.33\text{-}96.64$  ppm aralığı ise aromatik karbon atomlarına aittir.

### 3.2.2.2. (2b) Bileşiminin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,584 mmol) **2** bileşiminden tartıldı ve yaklaşık 30 mL etil alkolde sıcakta 10dk karıştırarak çözüldü. Üzerine 0,07 g (0,434 mmol)4-metil-benzaldehit eklendikten sonra 2 damla asetik asit damlatıldı. Mağnetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğinde 24 saat süreyle sıcakta karıştı. Süre sonunda soğumaya bırakılıp, dönel buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile çözülüp eterle çöktürüldü ve bir gece soğukta karıştırıldı. Vakumda süzülen açık pembe renkteki ürün ile reaktifler ince tabaka kromatografisi ile kıyaslandı.Elde edilen ham ürün etüvde kurumaya bırakıldı. Ham ürün 0.23 g.

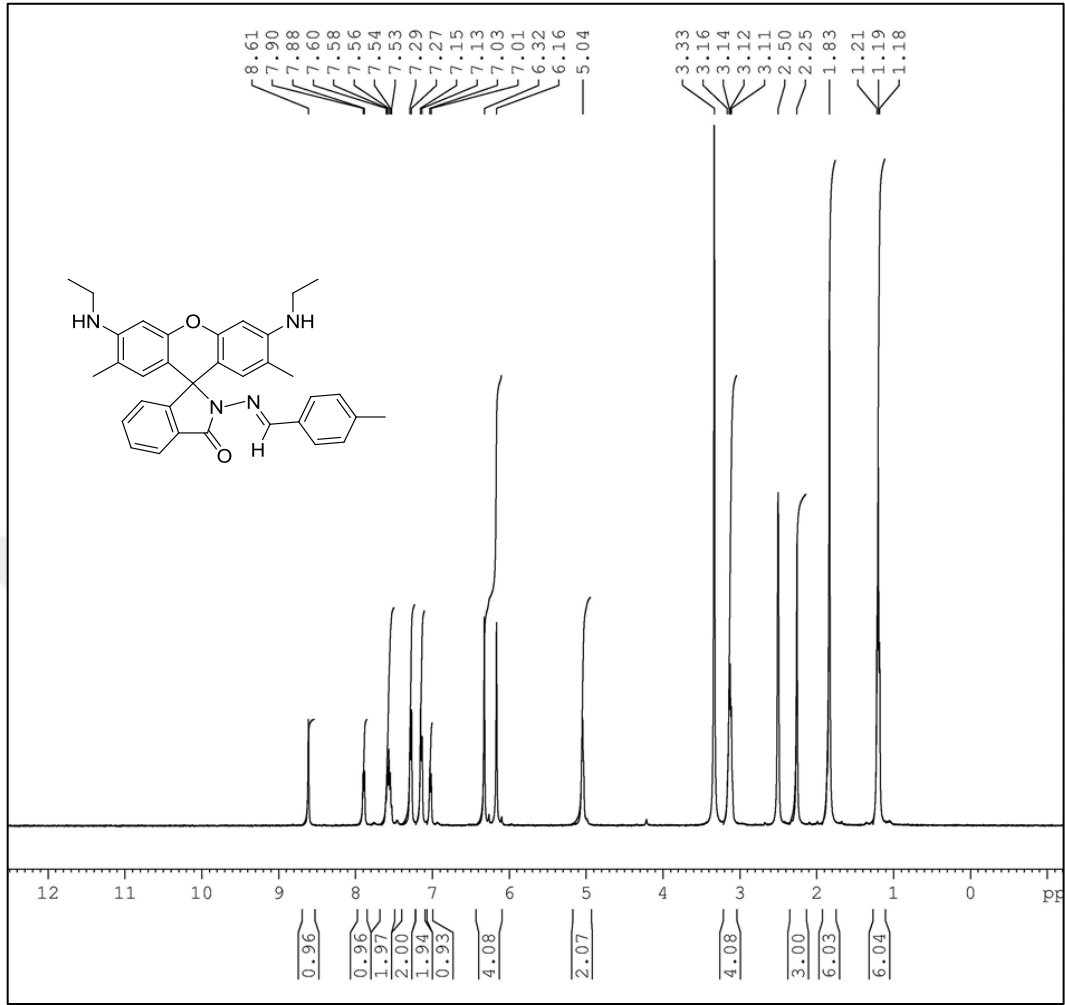


Şekil 3.24. (2b) Bileşiminin Sentezi



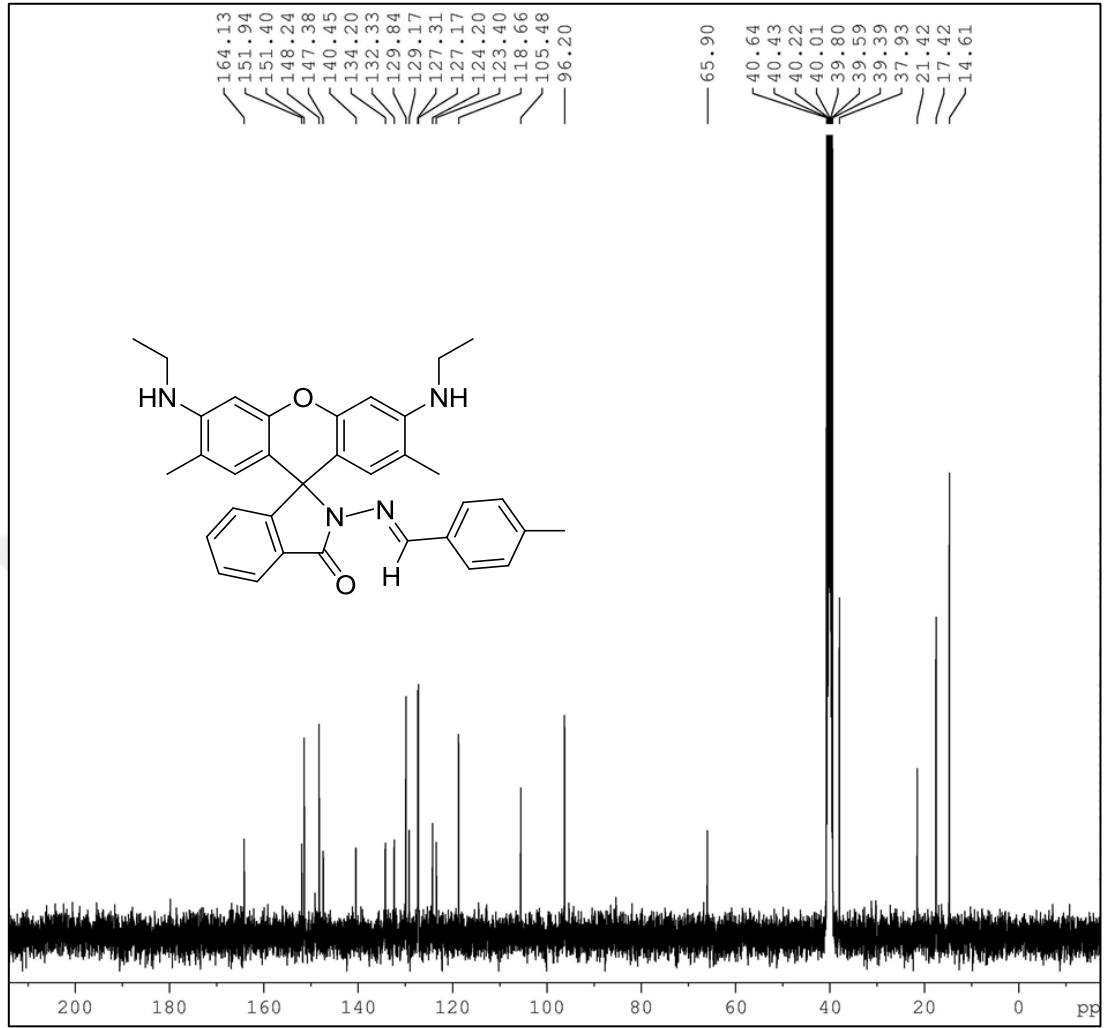
Şekil 3.25. (2b) Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil 3.25’de verilen ATR metodu ile alınmış (**2b**)bileşiminin IR spektrumunda 3396  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine, 2966-2871  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H geilim titreşimine aittir. 1702  $\text{cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir.1637  $\text{cm}^{-1}$  piki C=N ve 1620-1512  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



**Şekil 3.26. (2b) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

Şekil 3.26'da(2b) bileşiğinin DMSO'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50$  ppm DMSO'ya aittir.  $\delta = 1.21-1.18$  ppm aralığındaki pikler metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 6H),  $\delta = 1.83$  ppm ksanten halkasına bağlı metil grupları protonlarına,  $\delta = 2.25$  ppm fenil halkasına bağlı metil grubu protonuna aittir.  $\delta = 3.33-3.11$  ppm aralığı metilen protonlarına (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 4H), aittir.  $\delta = 5.04$  ppm azot atomuna bağlı protonu (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 2H),  $\delta = 8.61$  ppm deki pik ise azota bağlı metil protonunu (-N-N=CH, 1H) temsil etmektedir.  $\delta = 7.90-6.16$  ppm aralığı da aromatik protonları ifade eder.

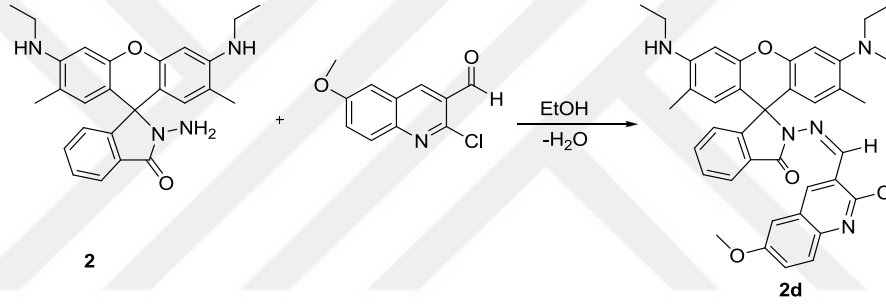


Şekil 3.27. (2b) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

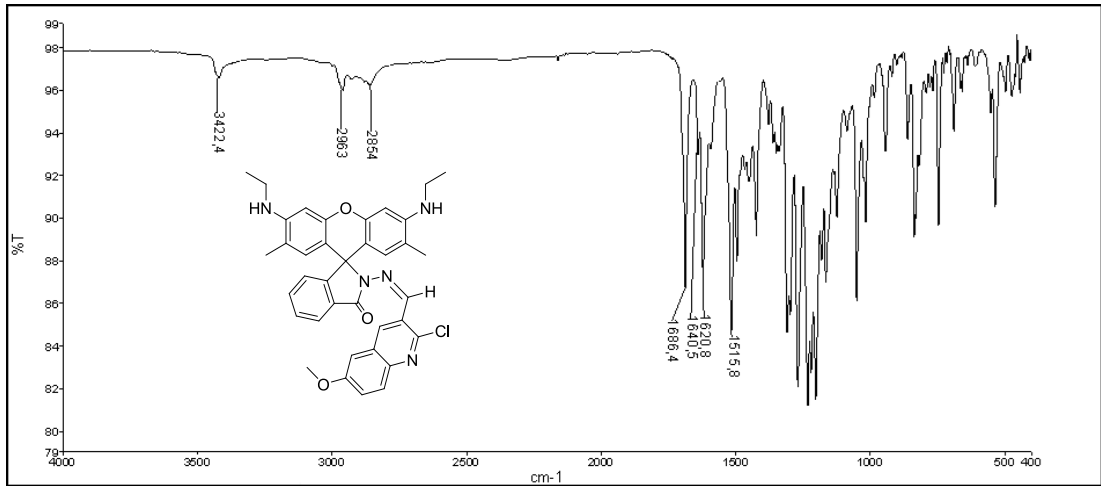
Şekil 3.27’de alınan (2b) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu DMSO’da alınmıştır.  $\delta = 40.64-39.39$  ppm DMSO çözücü pikidir.  $\delta = 14.61$  ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 17.42$  ppm ksanten halkasına bağlı olan metil grupları karbonuna,  $\delta = 21.42$  ppm’de çıkan pik ise fenile bağlı metil grubu karbon atomuna aittir  $\delta = 37.93$  ppm ise metilen karbonlarını (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) temsil eder.  $\delta = 65.90$  ppm ksanten halkası köprü karbon atomuna aittir.  $\delta = 164.13$  ppm karbonil karbonuna (C=O),  $\delta = 151.94-96.20$  ppm aralığı aromatik karbonlarına aittir.

### 3.2.2.3. (2d) Bileşiminin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,584 mmol) (2) bileşiminden tartıldı ve yaklaşık 35 mL etil alkolde sıcakta 10dk karışarak çözüldü. Üzerine 0,12 g (0,403 mmol) 2-kloro-6-metoksi kinolin-3-karboksialdehit eklendikten sonra 2 damla asetik asit damlatıldı. Isıticılı mağnetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğinde 24 saat süreyle sıcakta karıştı. Süre sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve dönel buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile çözülüp eterle çöktürüldü ve bir gece soğukta karıştırıldı. Vakumda süzülen açık pembe renkteki ürün ile reaktifler ince tabaka kromatografisi ile kıyaslandı. Elde edilen ham ürün etüvde 50°C'de kurumaya bırakıldı. Ham ürün 0.26 g.



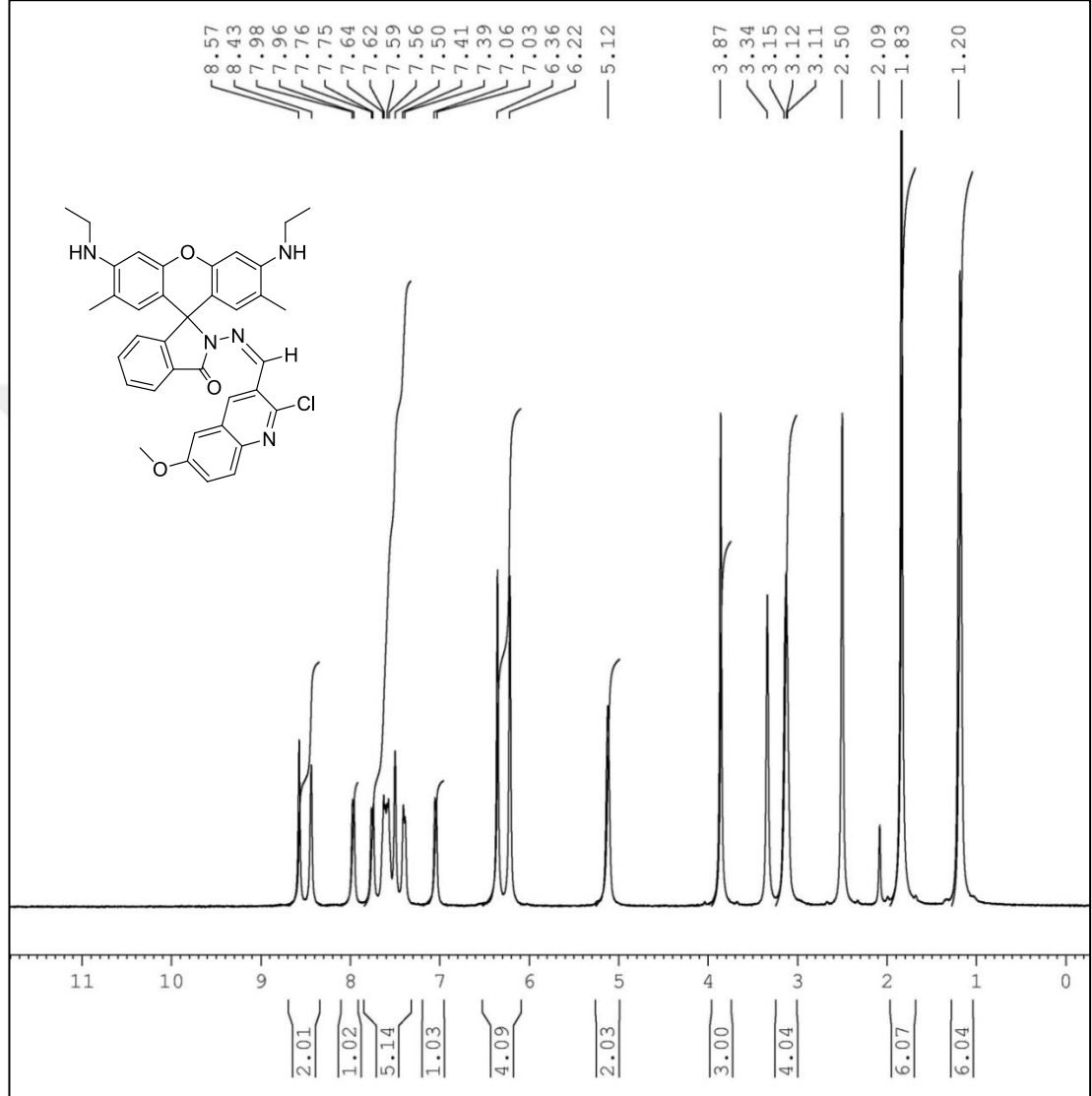
Şekil 3.28. (2d) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.29. (2d) Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil 3.29'da verilen ATR metodu ile alınmış (2d) bileşiminin IR spektrumunda 3422  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine, 2963-2854  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H gerilim

titreşimine aittir.  $1686\text{ cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil grubuna aittir.  $1640\text{ cm}^{-1}$  piki  $\text{C}=\text{N}$  ve  $1620\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$  pikleri  $\text{C}=\text{C}$  titreşimlerini temsil etmektedir.

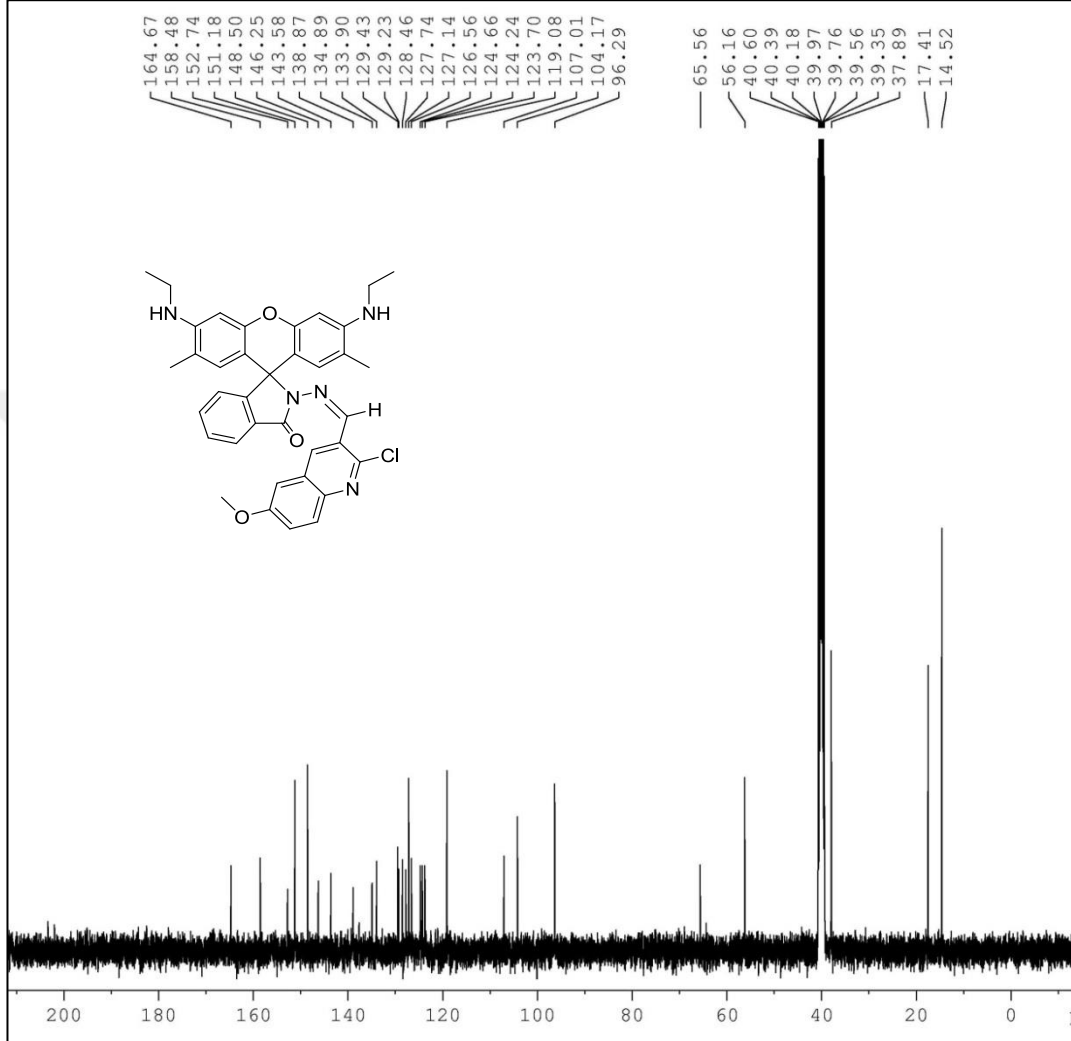


Şekil 3.30. (2d) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 3.30'da (2d) bileşiğinin DMSO'da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.  $\delta = 1.20$  ppm'deki pik metilene bağlı metil protonlarını ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , 12H),  $\delta = 1.83$  ppm'deki pik ksanten halkasına bağlı metil grupları protonlarını ( $\text{Ar}-\text{CH}_3$ , 6H),  $\delta = 3.34\text{-}3.11$  ppm'deki pik metilen karbonuna ait protonlara ( $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , 4H),  $\delta = 3.91$  ppm kinolin molekülüne bağlı metoksi grubu protonuna ( $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ , 3H),  $\delta = 5.12$  ppm azota bağlı protonlara ( $-\text{N}-\text{H}-\text{Et}$ , 2H),  $\delta = 8.57$  ppm'deki pik ise azota bağlı



metil grubunun protonuna (-N-N=CH, 1H) aittir.  $\delta = 8.43-6.22$  ppm aralığı ise aromatik protonları temsil etmektedir.

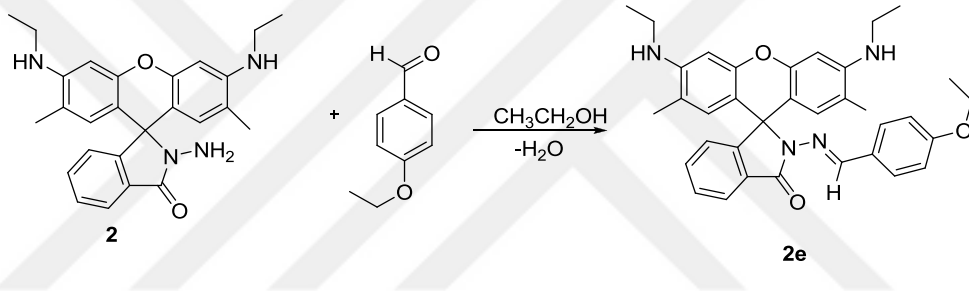


Şekil 3.31. (2d) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

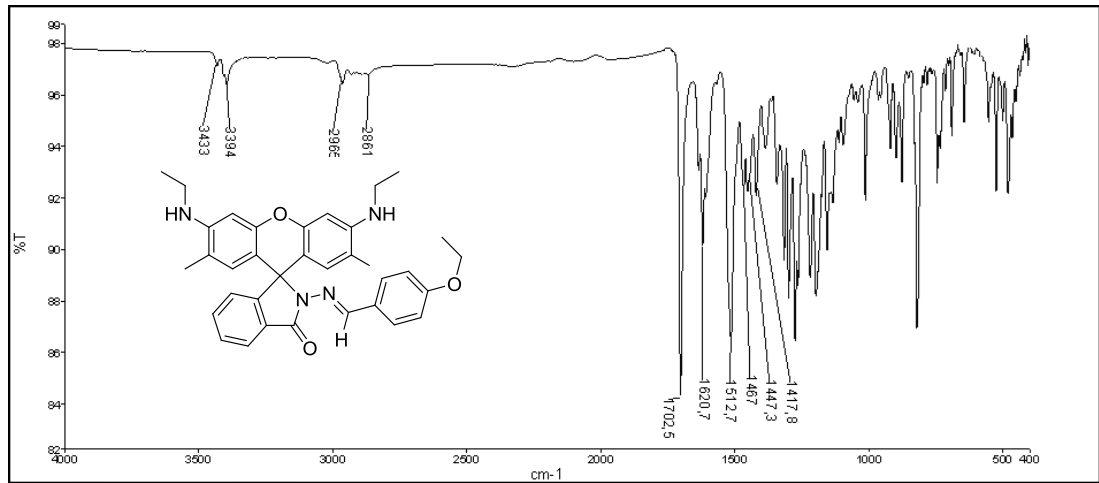
Şekil 3.31'de alınan (2d) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO'da alınmıştır.  $\delta = 40.60-39.35$  ppm aralığı çözücü pikidir.  $\delta = 14.52$  ppm metilene bağlı metil grupları karbon atomlarına aittir.  $\delta = 17.41$  ppm aromatik halkaya bağlı metil gruplarına,  $\delta = 37.89$  ppm azota bağlı metilen grupları karbon atomlarını temsil etmektedir.  $\delta = 56.16$  ppm metoksi grubundaki metil grubu karbon atomuna aittir.  $\delta = 65.56$  ppm köprü karbon atomuna,  $\delta = 164.67$  ppm karbonil karbonuna aittir.  $\delta = 158.48-96.29$  ppm aralığı ise aromatik karbonları temsil etmektedir.

### 3.2.2.4. (2e) Bileşğinin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,584 mmol) **2** bileşğinden tartıldı ve 30 mL etil alkolde sıcakta 15 dk karıştı. Üzerine 0,09 g (0,429 mmol) 4-etoksi benzaldehit tartıldı ve 2 damla asetik asit damlatıldı. Mağnetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek 24 saat süre verildi. Süre sonunda yavruağzı renkte olan karışımın çözücüsü dönel buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağımsı ürün üzerine diklormetan ilave edilip yağımsı kısım çözüldü ve mutlak eter ilave edilip magnetle bir gece karıştırıldı. Eterde çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve başlangıç maddesi ve reaktifiyle ince tabaka kromatografiisi ile karşılaştırıldı. Elde edilen gri ürün asetonitrille yıkanarak etüvde kurumaya bırakıldı. Ham ürün 0,24 g.



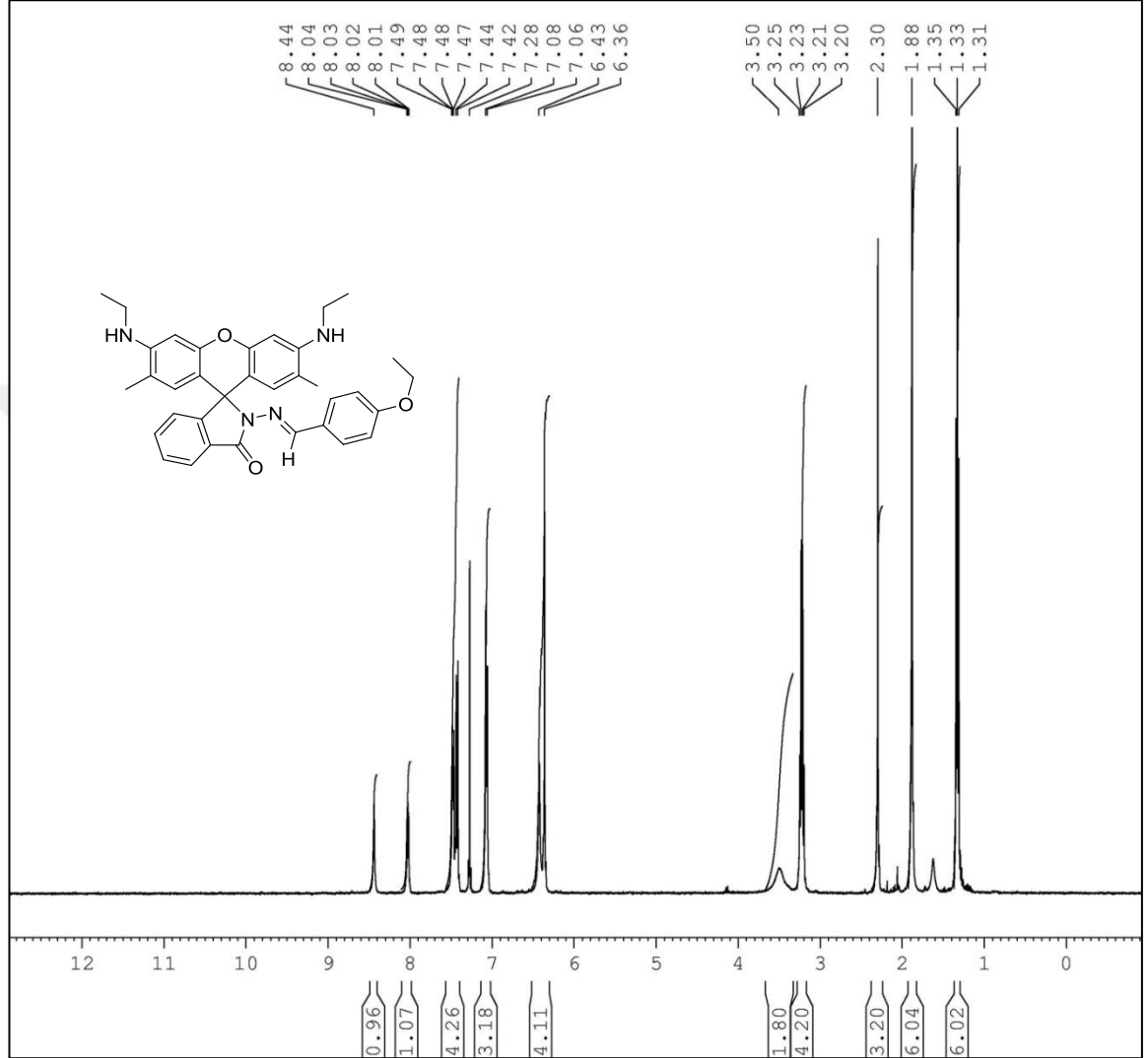
Şekil 3.32. (2e) Bileşğinin Sentezi



Şekil 3.33. (2e) Bileşğinin IR Spektrumu

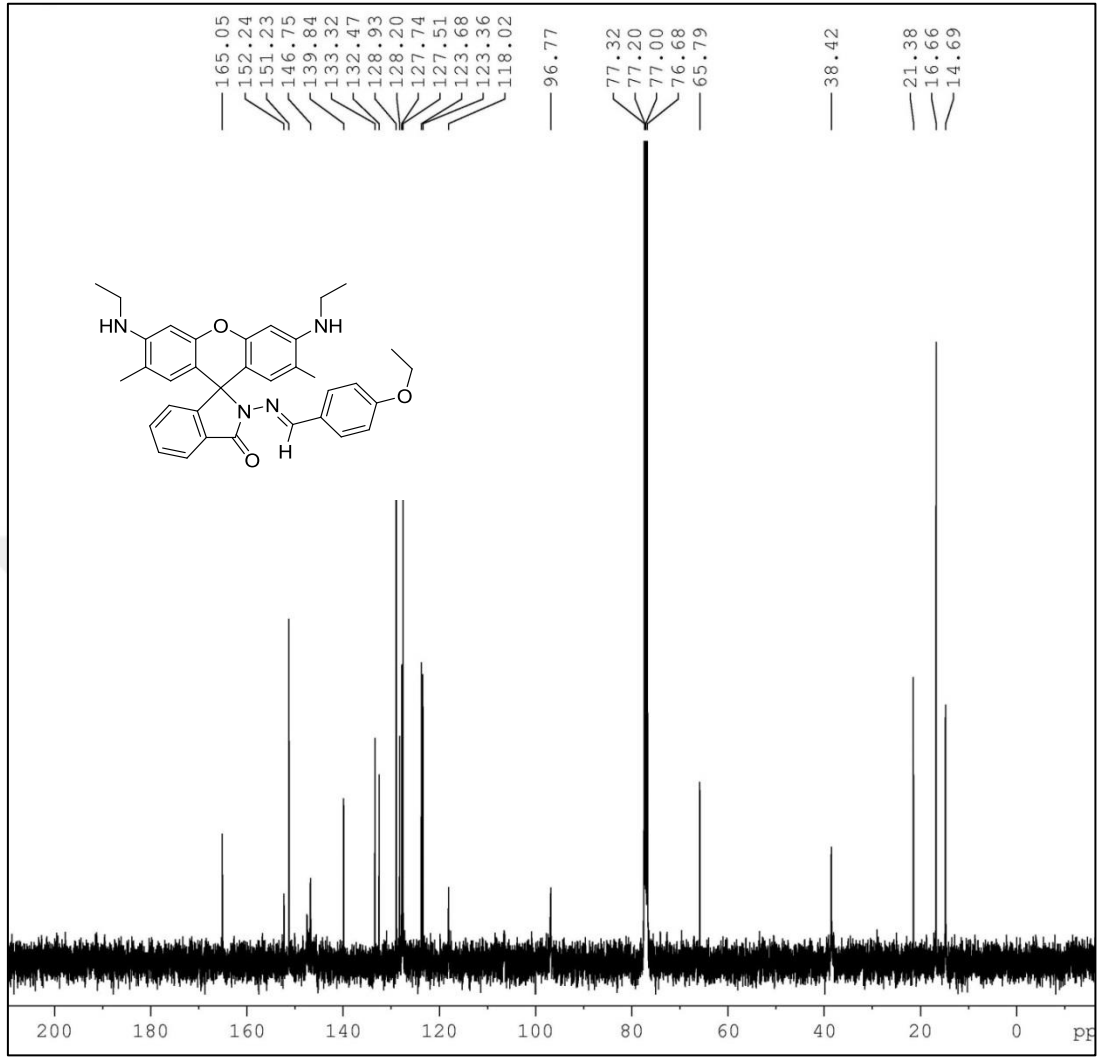
Şekil 3.33’de verilen ATR metodu ile alınmış (**2e**)bileşğinin IR spektrumunda 3433-3394 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine, 2965-2861 cm<sup>-1</sup> piki alifatik-

aromatik C-H gerilim titreşimine aittir.  $1702\text{ cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil grubuna aittir.  $1620\text{ cm}^{-1}$  piki C=N,  $1512\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$  C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.34. (2e) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 3.34'de (2e) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verilmiştir.  $\delta = 1.35\text{-}1.31$  ppm aralığı metilene bağlı metil grupları protonuna ( $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ , 12H),  $\delta = 1.88$  ppm ksanten halkasına bağlı olan metil grupları protonuna ( $\text{Ar-CH}_3$ , 6H),  $\delta = 2.30$  ppm etoksi grubunun metil protonuna aittir.  $\delta = 3.25\text{-}3.20$  ppm aralığı da metilen grubu protonlarını,  $\delta = 3.50$  ppm azota bağlı protonlarını ( $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_3$ , 2H) temsil eder.  $\delta = 8.44$  ppm de çıkan pik azota bağlı metil grubu protonunu ( $-\text{N=N-CH}$ ),  $\delta = 8.04\text{-}6.36$  ppm aralığı da aromatik protonları temsil etmektedir.

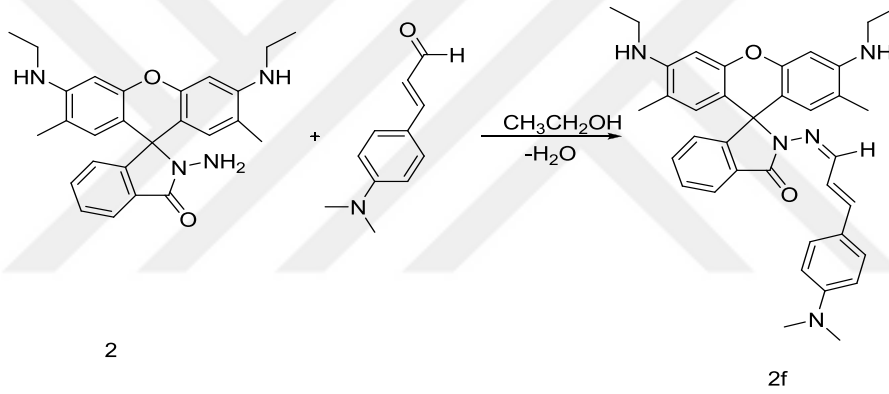


Şekil 3.35. (2e) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

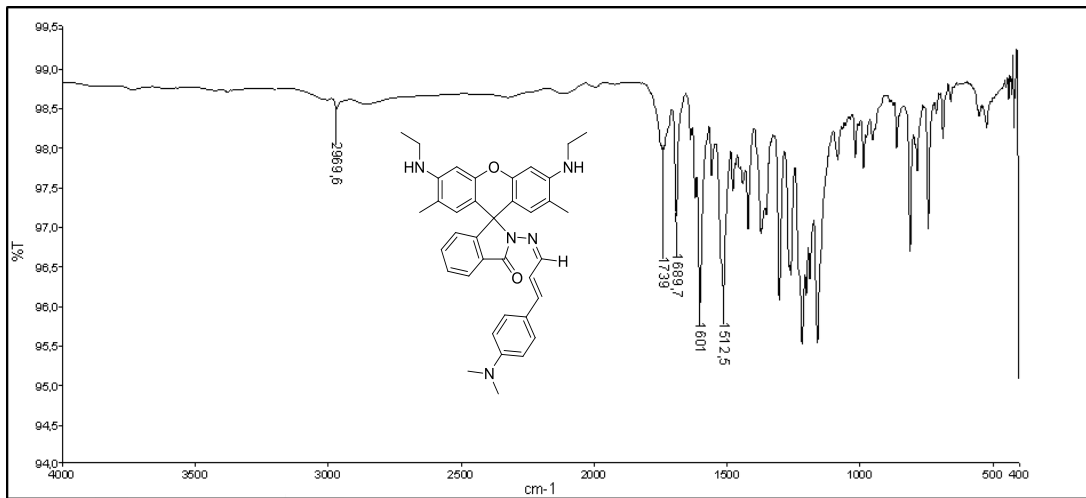
Şekil 3.31’de alınan (2d) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$ ’da alınmıştır.  $\delta = 77.32$ - $76.68$  ppm de çıkan pik  $\text{CDCl}_3$  çözücü pikidir.  $\delta = 14.69$  ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna ( $-\text{NH}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $\delta = 16.66$  ppm ksanten halkasına bağlı metil grubu protonlarına,  $\delta = 21.38$  ppm etoksi grubundaki metil protonuna ( $-\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ),  $\delta = 38.42$  ppm azota bağlı metilen grubu protonuna ( $-\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 65.79$  ppm etoksi grubundaki metilen protonuna ( $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ) aittir.  $\delta = 76.68$  ppm piki de köprü karbonuna aittir.  $\delta = 165.05$  ppm karbonil karbonuna,  $\delta = 152.24$ - $118.02$  ppm aralığı aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

### 3.2.2.5. (2f) Bileşiminin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,584 mmol) **2** bileşiminden tartıldı ve 30 mL etil alkolde sıcakta 10 dk karıştı. Üzerine 0,09 g (0,376 mmol) 4-(dimetilamino)-sinemaldehit tartıldı ve 1 damla asetik asit damlatıldı. Geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımı ile 24 saat refluks edildi. Süre sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve dönel buharlaştırıcı yardımıyla etanol ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün diklormetan ile çözülerek mutlak eterle çöktürüldü. Eterde çöken ham ürün süzülerek ayrıldı ve başlangıç maddesi ve reaktifiyle ince tabaka kromatografiisi ile karşılaştırıldı. Etüvde 50°C’de kurumaya bırakılarak analizlere hazır hale getirildi. Ham ürün 0,22 g.

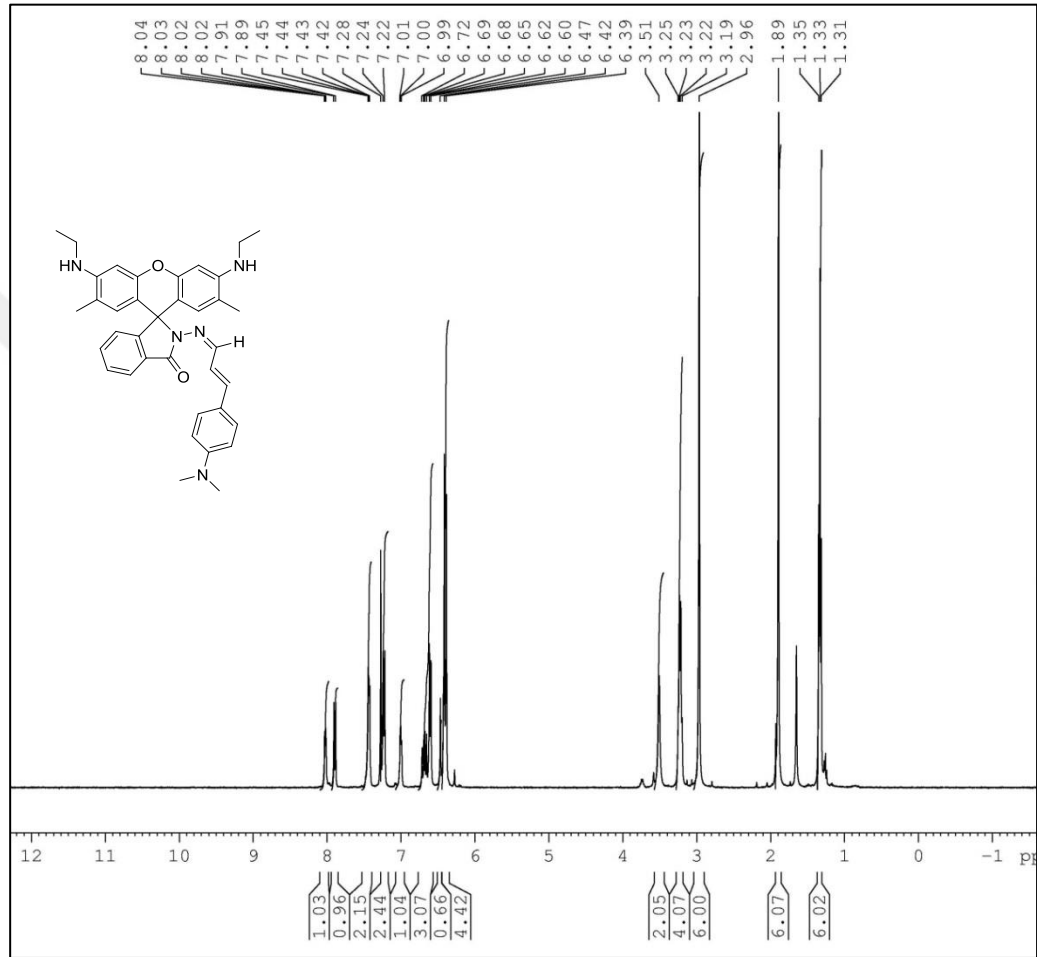


Şekil 3.36. (2f) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.37. (2f) Bileşiminin IR Spektrumu

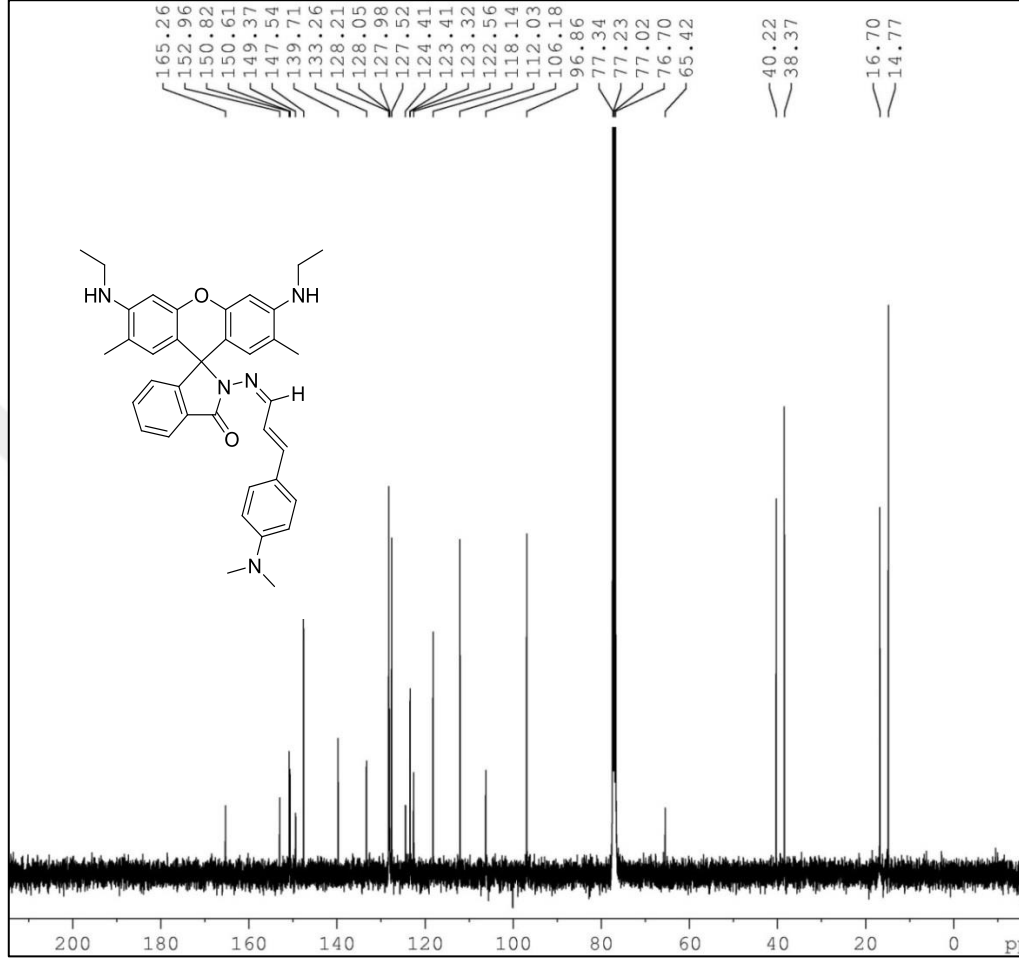
Şekil 3.37’de verilen ATR metodu ile alınmış (**2f**)bileşiğinin IR spektrumunda 2969  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H gerilim titreşimine aittir. 1739  $\text{cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1689  $\text{cm}^{-1}$  C=N grubuna ve 1601-1512  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.38. (**2f**) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 3.38’de (**2f**) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ ’de alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 1.35-1.31$  ppm’deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna (6H,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.89$  ppm halkada azota bağlı metil gruplarına (6H,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.96$  ppm ksanten halkasına bağlı metil grubu protonlarına (6H,  $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.96$  ppm azota bağlı metil grupları protonlarına (6H,  $\text{Ph}-\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 3.25-3.19$  ppm azota bağlı metilen grubu protonuna (4H,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 3.51$  ppm etil grubunun bağlı olduğu azottaki protona (2H,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) aittir.  $\delta = 8.04$  ppm azota bağlı

metil grubu protonunu (1H, -N-N=CH),  $\delta = 8.03-6.39$  ppm aralığı aromatik protonları temsil etmektedir.

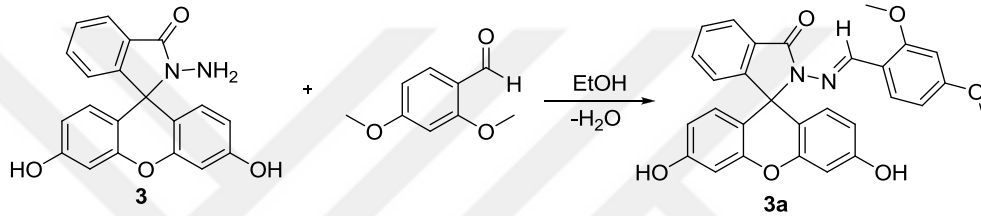


Şekil 3.39. (2f) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

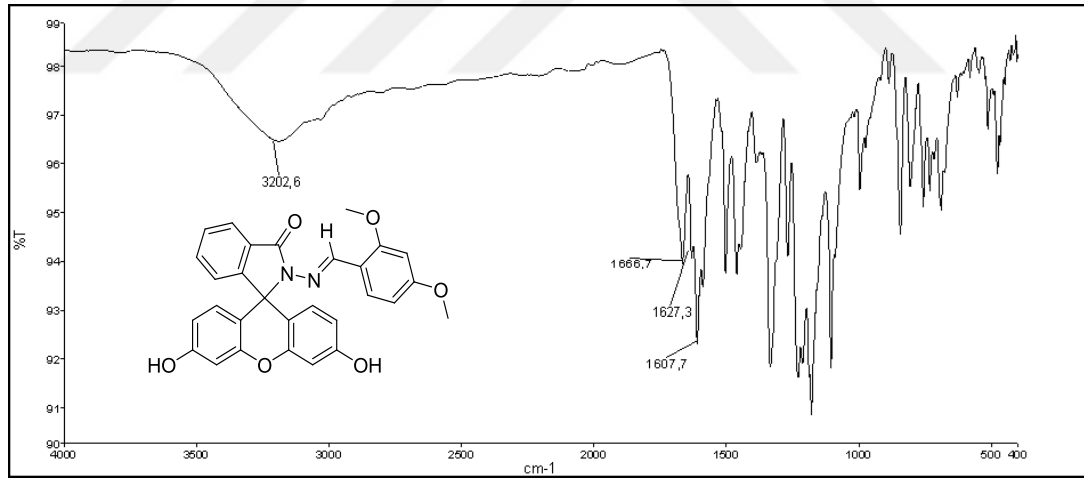
Şekil 3.39'da alınan (2f) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu CDCl<sub>3</sub>'da alınmıştır.  $\delta = 14.77$  ppm'deki pik metilen karbonuna bağlı metil grupları protonuna (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 16.70$  ppm ksanten halkasına bağlı metil grubu protonlarına,  $\delta = 38.37$  ppm azota bağlı metilen grupları protonunu (-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 40.22$  ppm fenile bağlı azot atomundaki metil gruplarına aittir.  $\delta = 133.26$  ppm (-N=CH) azota çift bağla bağlanmış metil grubunu temsil etmektedir.  $\delta = 165.26$  ppm karbonil karbonunu temsil eder.  $\delta = 152.96-96.86$  ppm aralığı aromatik karbon atomlarına ve  $\delta = 65.42$  ppm köprü karbon atomuna aittir.

### 3.2.3.1. (3a) Bileşiminin Sentezi

100 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,722 mmol) **3** bileşiminden tartıldı ve 50 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,12 g (0,587 mmol) 2,4-dimetoksi benzaldehit tartıldı ve 1 damla asetik asit damlatıldı. Mağnetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğine yerleştirildi ve 24 saat süren reaksiyon sonunda ortamın çözücüsü dönel buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile çözüldü ve mutlak eterde çöktürüldü. Etanolle yıkama yapıldıktan sonra ince tabaka kromatografisiyle karşılaştırıldı. Etüvde 50°C’de analizler için kurumaya bırakıldı. Ham ürün 0,29 g’dır.



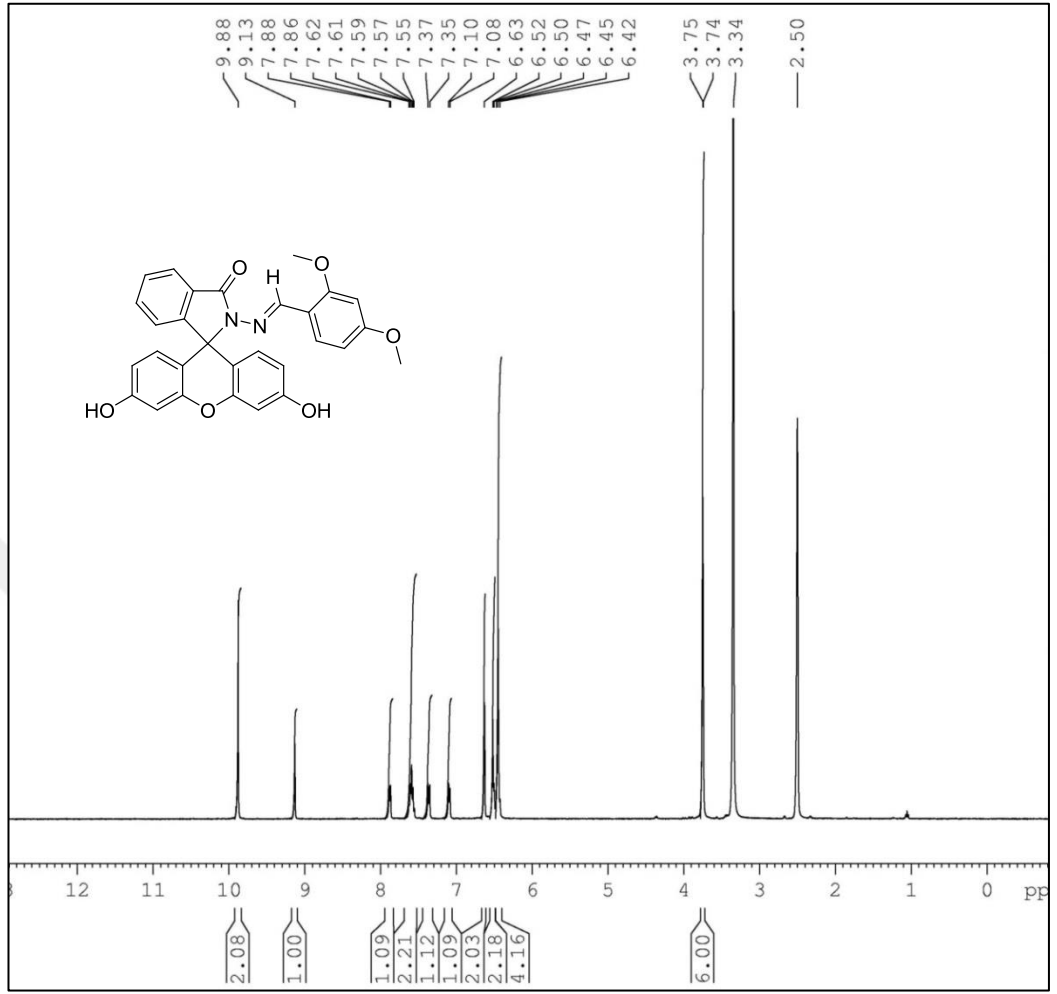
Şekil 3.40. (3a) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.41. (3a) Bileşiminin IR Spektrumu

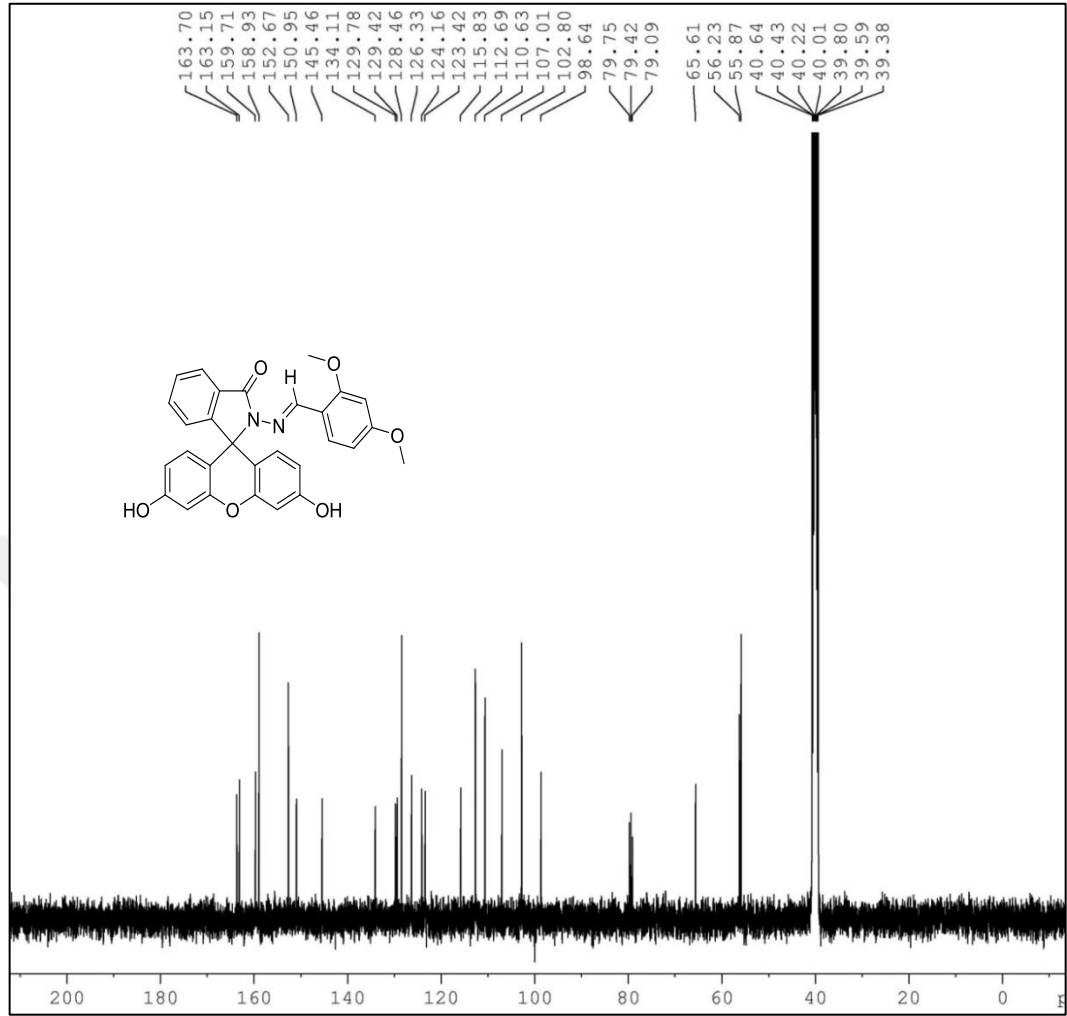
Şekil 3.41’de verilen ATR metodu ile alınmış (**3a**) bileşiminin IR spektrumunda 3202 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik O-H gerilme titreşimine, 1666 cm<sup>-1</sup> pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1627-1607 cm<sup>-1</sup> pikleri C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.





**Şekil 3.42. (3a) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

Şekil 3.42’de (3a) bileşiğinin DMSO-CDCl<sub>3</sub>’de alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir. δ = 2.50, 3.34 ppm çözücü pikleridir. δ = 3.75-3.74 ppm’deki pik metoksi gruplarındaki metil protonlarına (Ar-OCH<sub>3</sub>, 6H), δ = 9.88 ppm ksanten halkasına bağlı olan hidroksil grupları protonlarına (Ar-OH, 2H), δ = 9.13 ppm azota çift bağla bağlı metin protonuna (N=CH, 1H) aittir. δ = 7.88-6.42 ppm aralığı aromatik protonları temsil etmektedir.

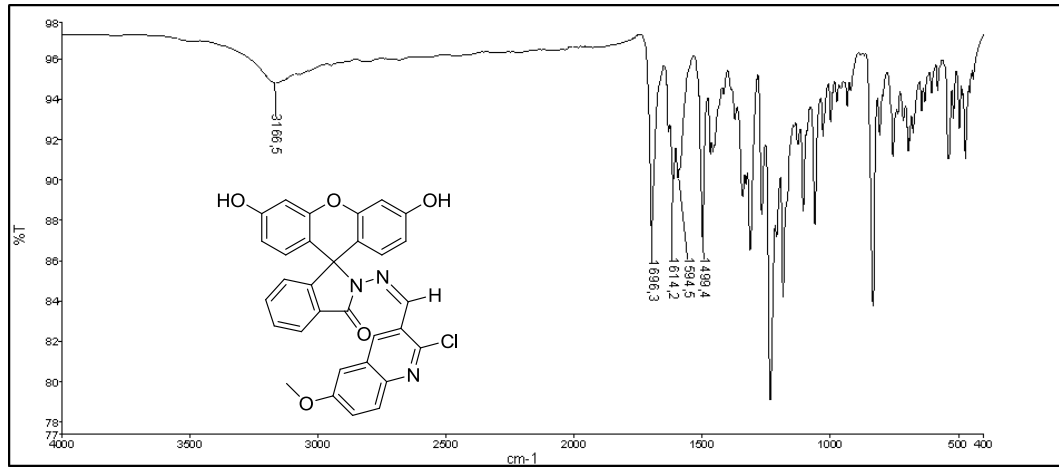
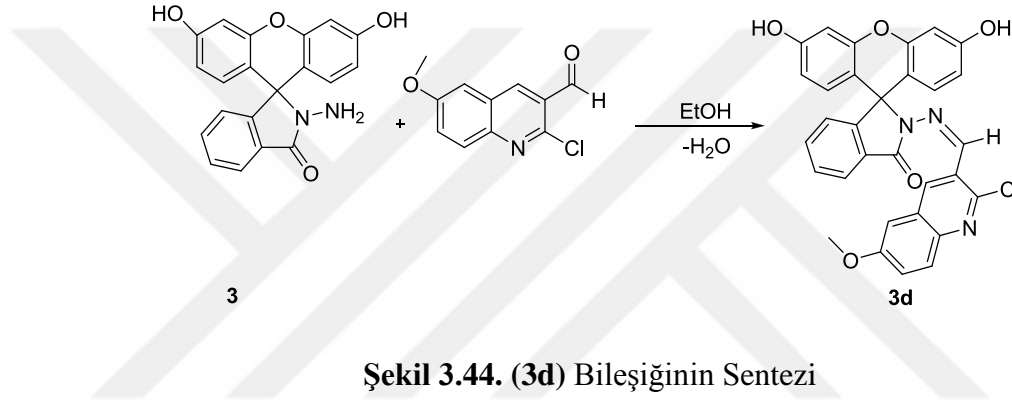


Şekil 3.43. (3a) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

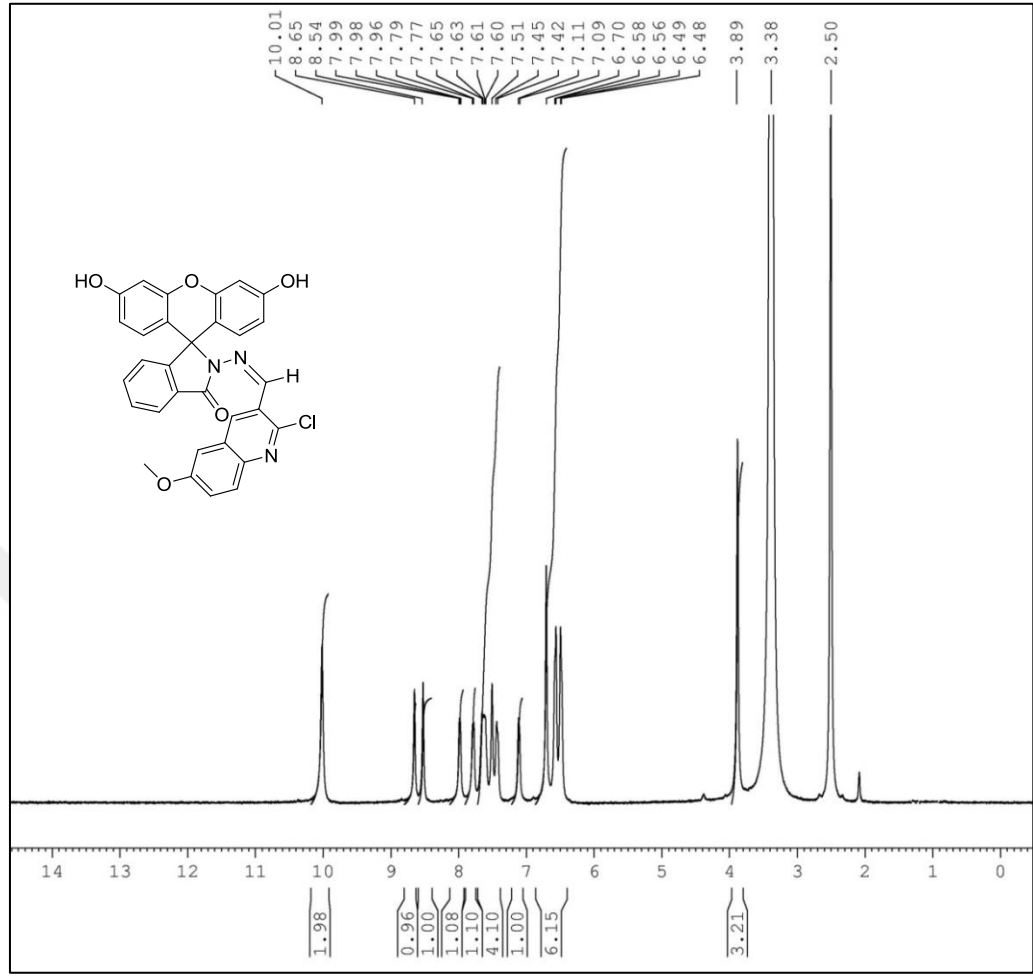
Şekil 3.43’de alınan (3a) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO’da alınmıştır.  $\delta = 40.64\text{-}39.38$  ppm çözücü piklerini temsil eder.  $\delta = 55.87\text{-}56.23$  ppm’deki pik metoksi gruplarındaki metil karbon atomlarına,  $\delta = 65.61$  ppm köprü karbon atomuna aittir.  $\delta = 163.70$  ppm karbonil karbonuna,  $\delta = 163.15\text{-}79.09$  ppm aralığı da aromatik karbon atomlarına aittir.

### 3.2.3.2. (3d) Bileşğinin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,722 mmol) **3** bileşğinden tartıldı ve 30 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,16 g (0,619 mmol) 2-kloro-6-metoksi-kinolin-3-karboksialdehit eklendikten sonra 1 damla asetik asit damlatıldı. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu düzeneğinde 24 saat refluks edildi. Süre sonunda sarı bir madde çöktü ve vakumda filtre edildi. TLC yöntemiyle başlangıç maddesi ve reaktifiyle karşılaştırıldı. Mutlak eterle yıkama yapılarak etüvde 50 °C’de kurutuldu. Ham ürün: 0,34 g.

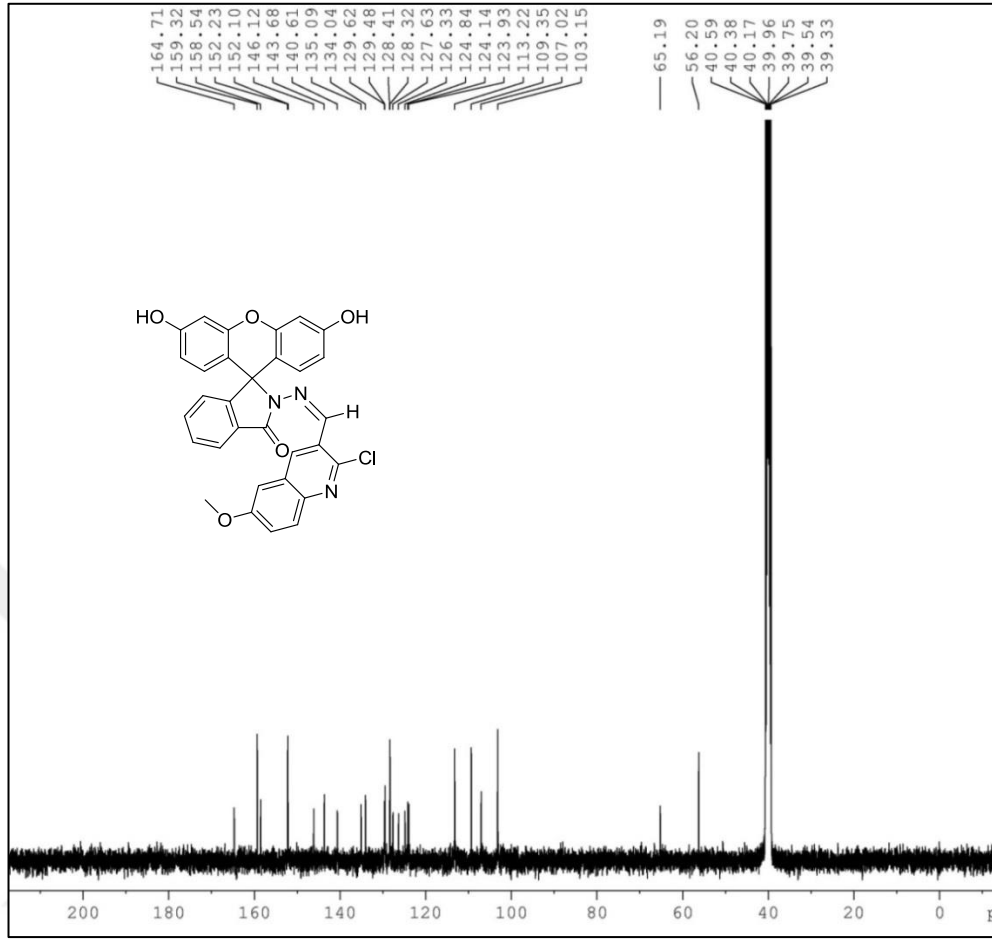


Şekil 3.45’de verilen ATR metodu ile alınmış (**3d**) bileşğinin IR spektrumunda 3166  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik O-H gerilme titreşimine, 1696  $\text{cm}^{-1}$  pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1614  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=C titreşimlerini ve 1594-1499  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.46. (3d) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 3.46'da (3d) bileşiğinin DMSO'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50$  ppm çözücü pikidir.  $\delta = 3.89$  ppm kinolin molekülüne bağlı metoksi grubu metil protonuna (Ar-OCH<sub>3</sub>, 3H),  $\delta = 10.01$  ppm hidroksil protonuna (Ar-OH, 2H),  $\delta = 8.65$  ppm azota bağlı metil grubu protonunu (N=CH),  $\delta = 8.54-6.48$  ppm aralığı ise aromatik protonları (Ar-H, 14H) temsil etmektedir.

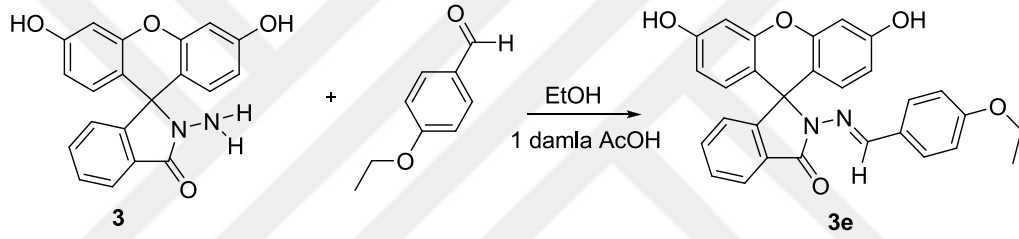


Şekil 3.47. (3d) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

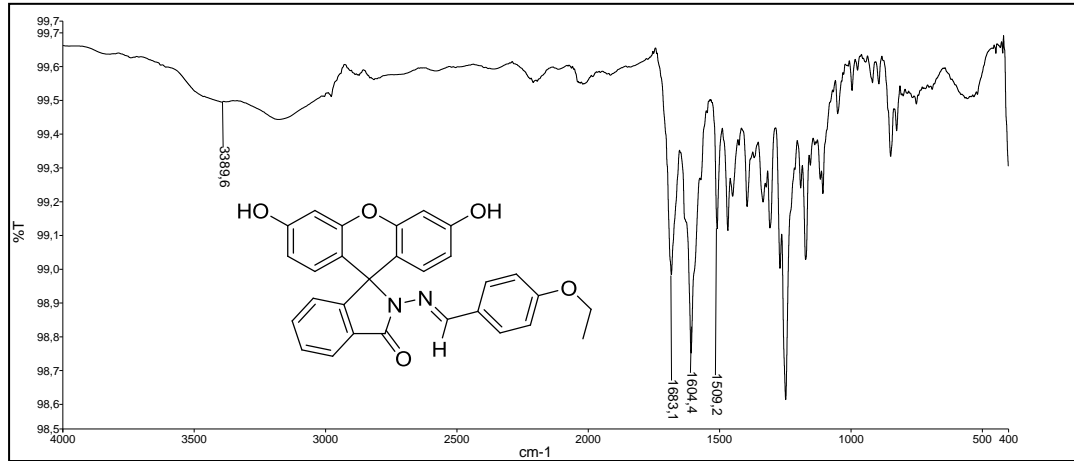
Şekil 3.47'de (3d) bileşiğinin DMSO'da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.59-39.33$  ppm aralığı da DMSO çözücü piklerini temsil eder.  $\delta = 56.20$  ppm'deki pik metoksi grubundaki metil karbon atomuna,  $\delta = 65.19$  ppm köprü karbon atomuna aittir.  $\delta = 164.71$  ppm karbonil karbonuna,  $\delta = 159.32$  ppm hidrosil grubunun bağlı olduğu karbon atomuna aittir.  $\delta = 158.54-103.15$  ppm aralığı aromatik karbonları temsil etmektedir.

### 3.2.3.3. (3e) Bileşğinin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,722 mmol) **3** bileşğinden tartıldı ve 35 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,11 g (0,585 mmol) 4-etoksi-benzaldehit eklendikten sonra 1 damla asetik asit damlatıldı. Isıtıcılı manyetik karıştırcı ve geri soğutucu düzeneğinde 24 saat refluks edildi. Süre sonunda çözücüsü evaporatörle uzaklaştırılarak, yağmsı kısım diklormetan ile uzaklaştırıldı. Mutlak eterle çöktürülerek bir gece soğukta karıştı. Pudra pembesi renkte olan ürün vakumda süzöldü. TLC yöntemiyle ürün ve reaktifler karşılaştırılarak yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Kolon kromatografisi kullanarak saflaştırıldı (etilasetat). Kolondan sonra mutlak eterle çöktürölen ham ürün 50°C’de etövde kurutuldu. Ham ürün: 0,28 g.

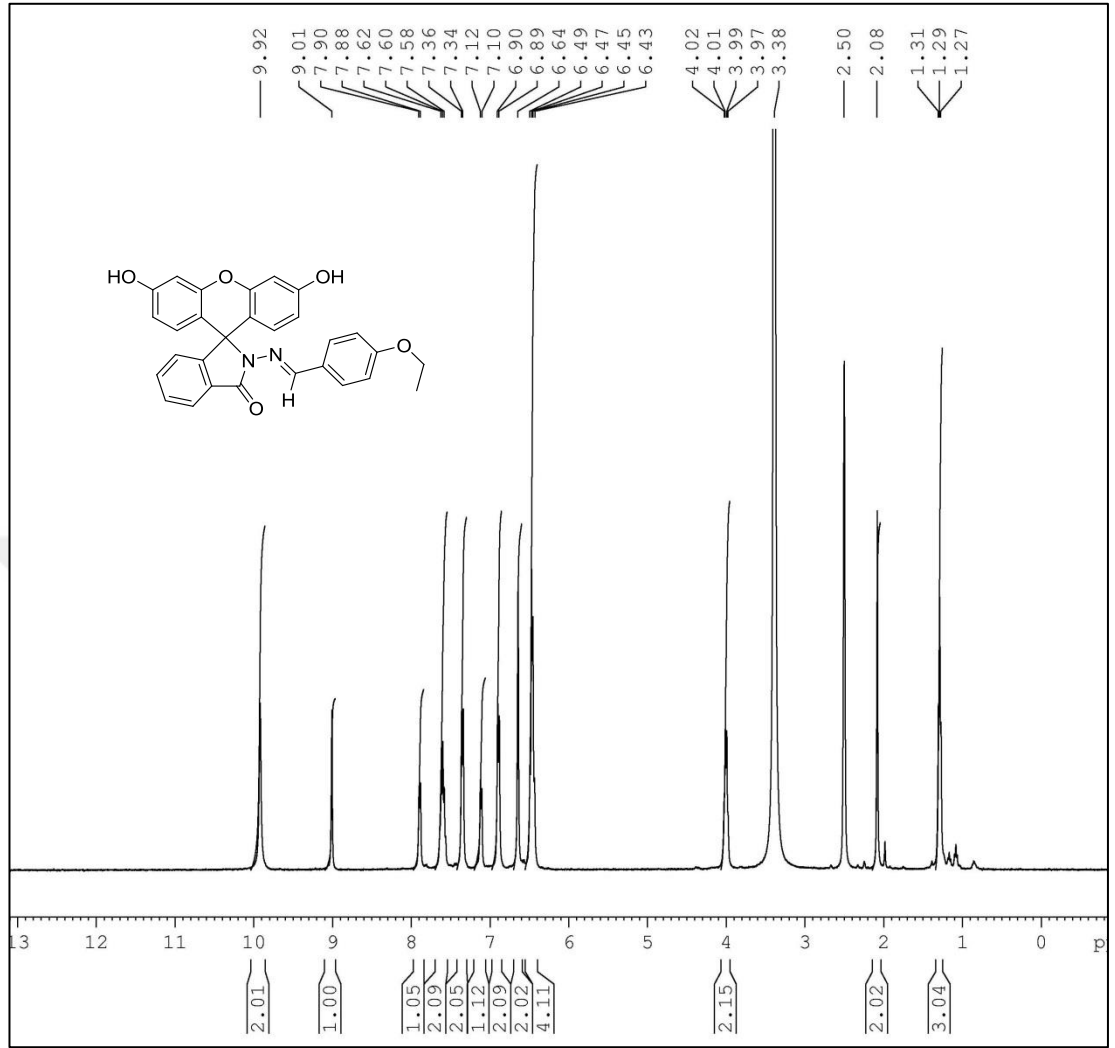


Şekil 3.48. (3e) Bileşğinin Sentezi



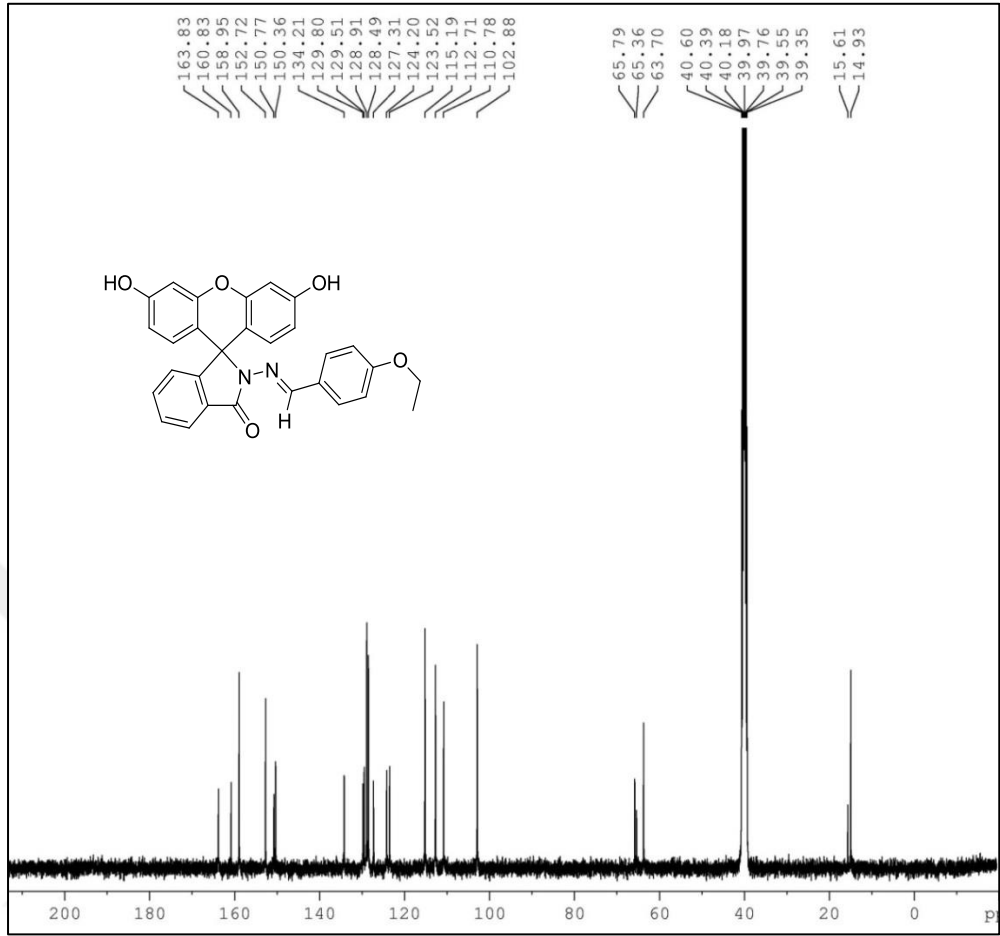
Şekil 3.49. (3e) Bileşğinin IR Spektrumu

Şekil 3.49’da verilen ATR metodu ile alınmış (**3e**) bileşğinin IR spektrumunda 3389  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik O-H gerilme titreşimine, 1683  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik karbonil grubuna aittir. 1604  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=C titreşimlerini ve 1509  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



**Şekil 3.50. (3e) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

Şekil 3.50'de(3e) bileşiğinin DMSO'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50$  ppm çözücü pikidir.  $\delta = 1.31-1.27$  ppm aralığı etoksi grubundaki metil protonlarını ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , 3H),  $\delta = 4.02-3.97$  ppm aralığı etoksi grubundaki metilen protonlarına ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , 2H) aittir.  $\delta = 9.92$  ppm hidroksil protonlarını,  $\delta = 9.01$  ppm azota çift bağla bağlanmış metil grubundaki protonu temsil etmektedir.  $\delta = 7.90-6.43$  ppm aralığı aromatik protonları temsil etmektedir.



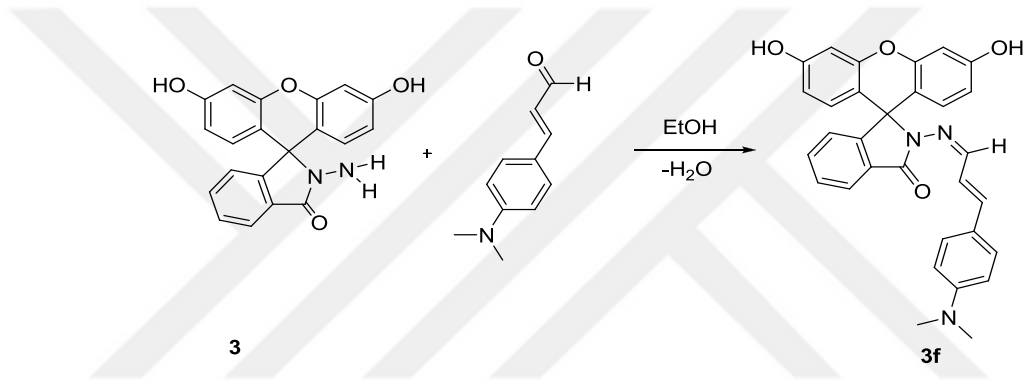
Şekil 3.51. (3e) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Şekil 3.51’de (3e) bileşiğinin DMSO’da alınan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.60\text{-}39.35$  ppm aralığı da DMSO çözücü piklerini temsil eder.  $\delta = 15.61\text{-}14.93$  ppm etoksi grubundaki metil karbonunu ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 63.70$  ppm etoksi grubundaki metilen karbonunu ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) temsil etmektedir.  $\delta = 65.79\text{-}65.36$  ppm köprü karbon atomuna aittir.  $\delta = 163.83$  ppm karbonil karbonuna ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $\delta = 160.83$  ppm hidroksilin bağlı olduğu aromatik karbon atomuna aittir.  $\delta = 158.95\text{-}102.88$  ppm aralığı da diğer aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

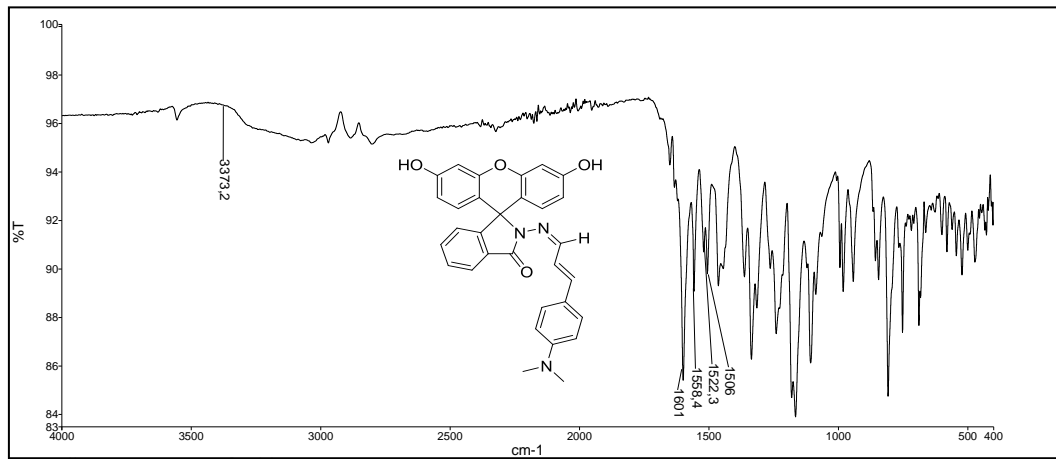


### 3.2.3.4. (3f) Bileşğinin Sentezi

50 mL şilifli bir balona 0,25 g (0,722 mmol) **3** bileşğinden tartıldı ve 35 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,13 g (0,636 mmol) 4-(dimetilamino)-sinemaldehit eklendikten sonra 1 damla asetik asit damlatıldı. Isıtıcıly manyetik karıştırcı ve geri soğutucu düzeneğinde 24 saat refluks edildi. Süre sonunda evaporatörle çözücüsü uzaklaştırıldı. Yağımsı kısım diklormetan ile alındıktan sonra mutlak eterle çöktürüldü. Çöken sarı ürün vakumda süzüldü. TLC yöntemiyle başlangıç maddesi ve reaktifiyle karşılaştırıldı. Kolon kromatografisi uygulandı (etilasetat:n-hekzan:1:4) ham ürün: 0,32 g.

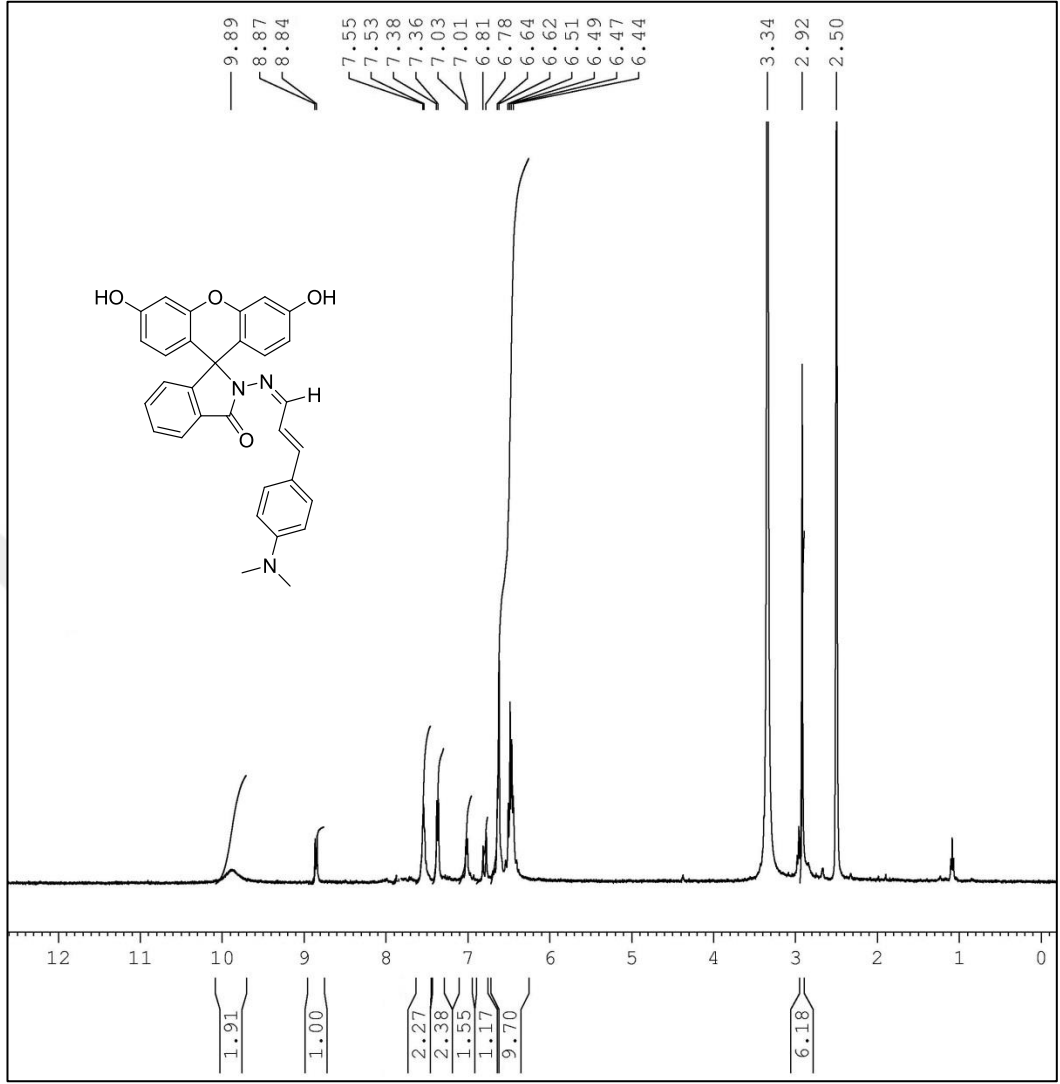


Şekil 3.52. (3f) Bileşğinin Sentezi



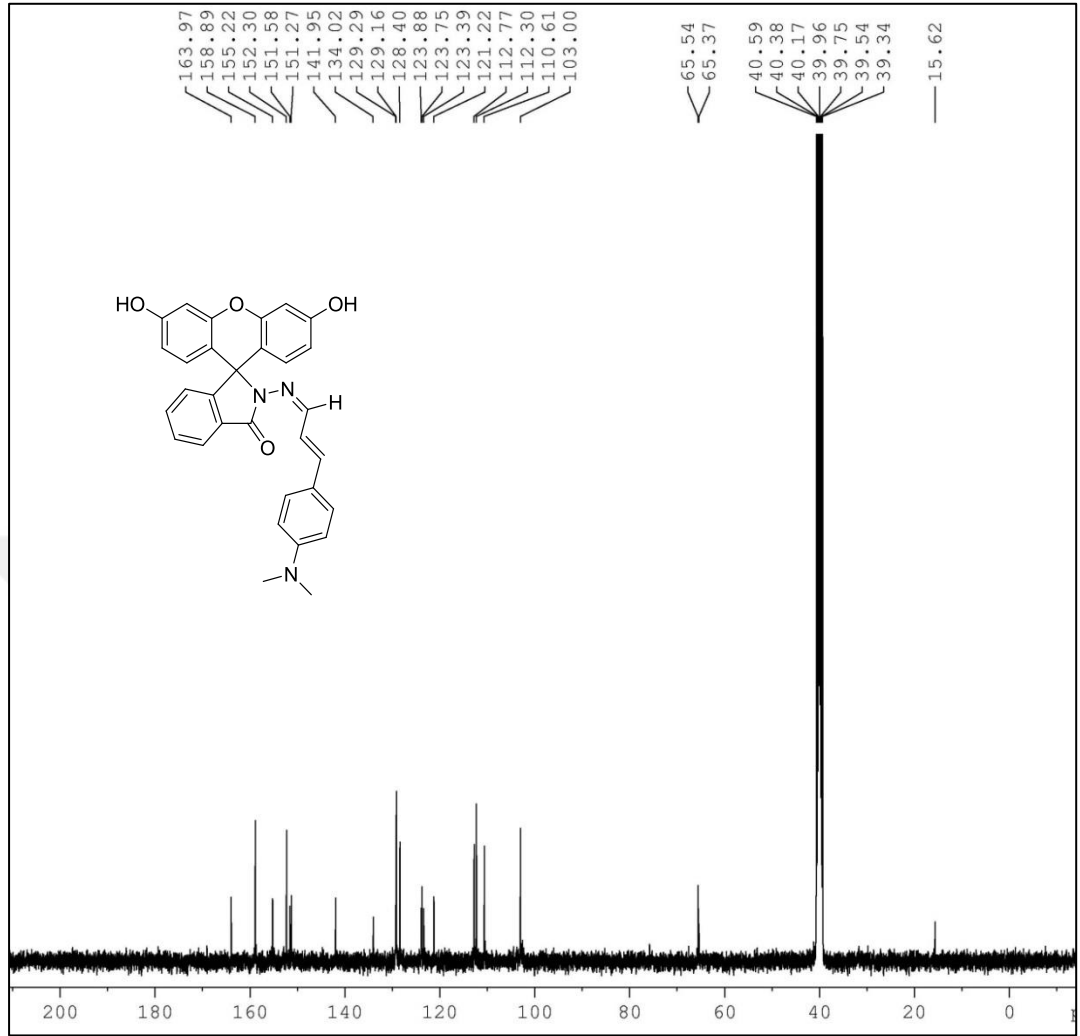
Şekil 3.53. (3f) Bileşğinin IR Spektrumu

Şekil 3.53’de verilen ATR metodu ile alınmış (**3f**) bileşğinin IR spektrumunda 3373 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik O-H gerilme titreşimine, 1601 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik karbonil grubuna aittir. 1558 cm<sup>-1</sup> pikleri C=C titreşimlerini ve 1522-1506 cm<sup>-1</sup> pikleri C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.54. (3f) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 3.54'de (3f) bileşiğinin DMSO'da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 2.50, 3.34$  ppm çözücü pikidir.  $\delta = 2.92$  ppm azota grubundaki metil protonlarına (N-CH<sub>3</sub>, 6H) aittir.  $\delta = 9.89$  ppm hidroksil protonlarını,  $\delta = 8.87$  ppm azota çift bağla bağlanmış metil grubundaki protonu temsil etmektedir.  $\delta = 8.84-6.44$  ppm aralığı aromatik protonları temsil etmektedir.



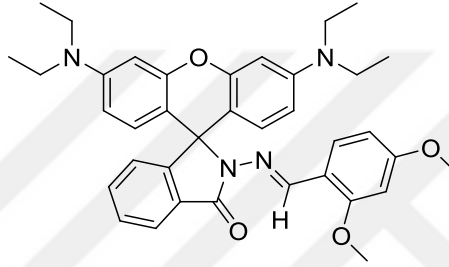
Şekil 3.55. (3f) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Şekil 3.55’de (3f) bileşiğinin DMSO’da alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu verilmiştir.  $\delta = 40.59-39.34$  ppm aralığı da çözücü piklerini temsil eder.  $\delta = 15.62$  ppm’deki pik azota bağlı metil karbon atomlarına,  $\delta = 65.54-65.37$  ppm köprü karbon atomuna aittir.  $\delta = 163.97$  ppm karbonil karbonuna,  $\delta = 158.89-103.00$  ppm aralığı da aromatik karbon atomlarına aittir.

### 3.3. BDAS Bileşiminin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.3.1. 3',6'-bis(dietilamino)-2-[[1E)-(2,4-dimetoksifenil)metilen]amino}spiro [izoindol-1,9'-ksanten]-3(2H)-on Bileşiği (BDAS)

Deneysel çalışmalar için, 0,1 g BDAS reaktifi tartıldı ve etil alkol ile çözülerek 100 mL'ye tamamlandı, % 0,1'lik çözelti hazırlandı. BDAS çözeltisi günlük olarak hazırlandı. % 0,1'lik BDAS çözeltisinden 2,5 mL (2,5 mg) alınarak tayin edildi. BDAS'ın açık yapısı aşağıda Şekil 3.56'da görülmektedir.

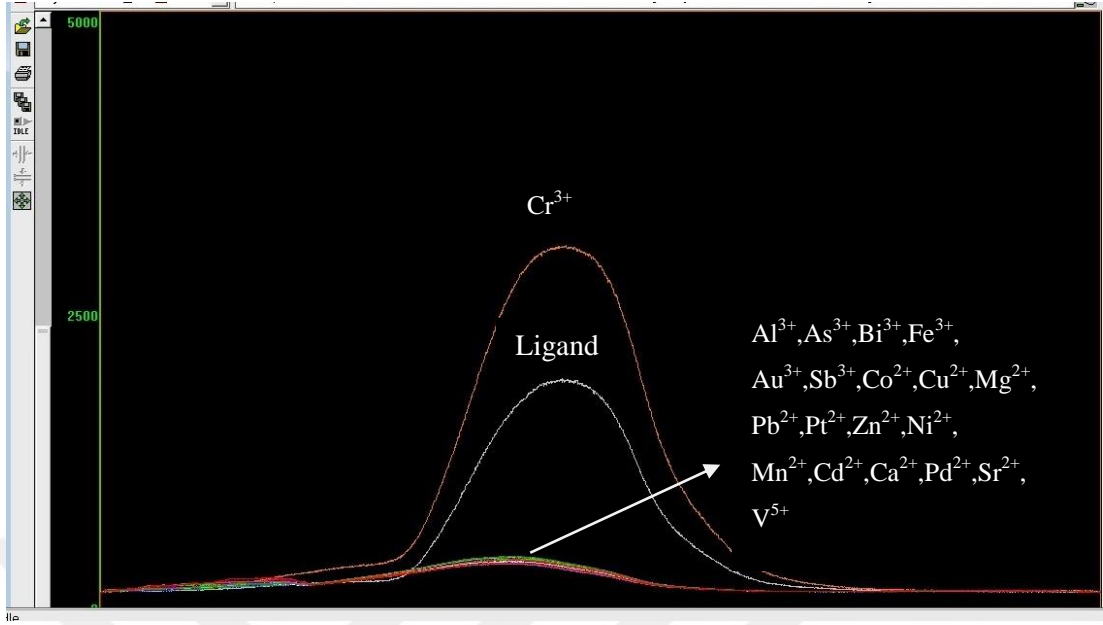


Şekil 3.56. 1a/BDAS Reaktifinin Açık Yapısı

### 3.4. Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu

#### 3.4.1. Metal İyonları Taraması

Metal iyonları ile BDAS reaktifi arasında oluşabilecek kompleksleri gözlemlemek için 10 mg L<sup>-1</sup> metal çözeltileri hazırlandı. Örnekleri hazırlamak için, 10 mg L<sup>-1</sup> metal çözeltilerinden ve % 0,1'lik 1 mg (1 mL) BDAS reaktifinden eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra 1 M HNO<sub>3</sub> ile son hacim 5 mL olacak şekilde sırasıyla eklenmiştir. 3 paralel, 2 tanık çözeltisi olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır. Floresans şiddetleri ölçülmüştür. Sonuçlar cihazdan alınan piklerle aşağıda verilmiştir.

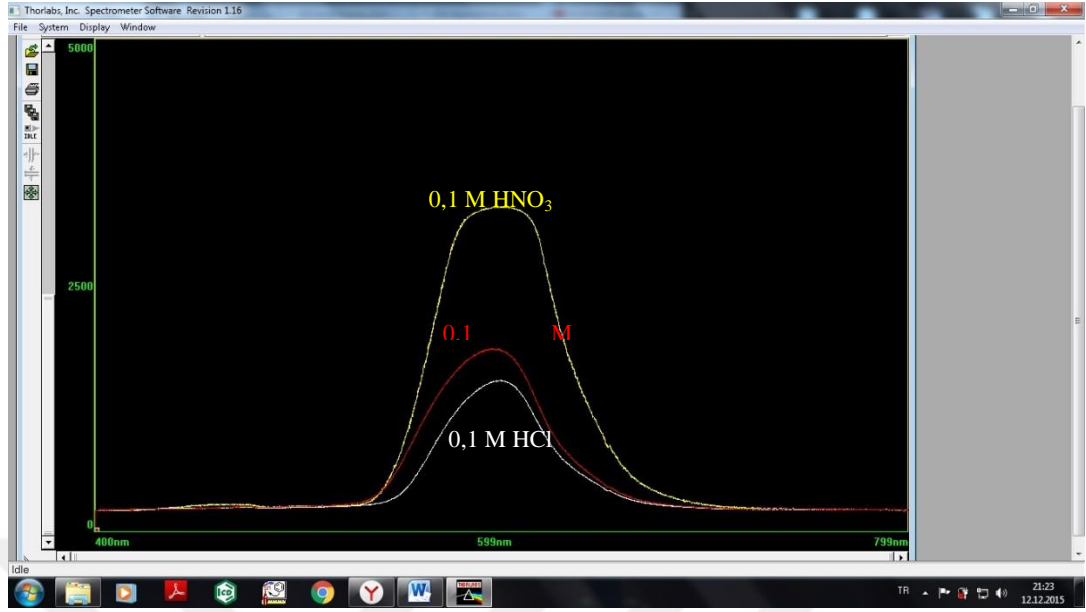


**Şekil 3.57.** Metal İyonları Taraması

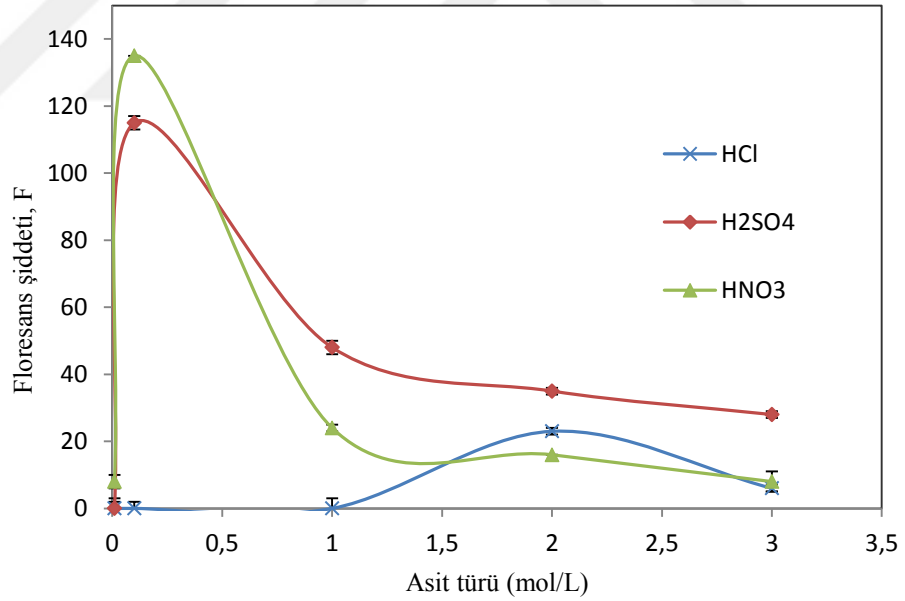
Cr(III), BDAS reaktifiyle kompleks oluştururken, diğer metallerle oluşturmadığı gözlemlenmiştir.

### 3.4.2. Ortam Çözücü Türünün Cr (III) Analizine Etkisi

Cr(III) ile BDAS reaktifi arasındaki kompleksin hangi asit türünde daha optimum olduğunu anlamak için 0,1 M derişimde  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  çözeltileri hazırlanmıştır. Örnekleri hazırlamak için,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  Cr(III) ve %0,1'lik 2,5 mg (2,5 mL) BDAS reaktifinden eklenerek karışmaları sağlanmıştır. Daha sonra 0,1 M derişimde asit çözeltileri son hacim 5 mL olacak şekilde sırasıyla eklenmiştir ve karıştırılmıştır. 3 paralel, 2 tanık çözeltileri olacak şekilde örnekler hazırlanmıştır. Floresans şiddetleri ölçülmüştür. Sonuçlar cihazdan alınan piklerle aşağıda Şekil 3.58'de verilmiştir.



**Şekil 3.58.** Cr(III)-BDAS Kompleksinin Florometre Cihazından Alınan Farklı Asit Türlerindeki Pikleri

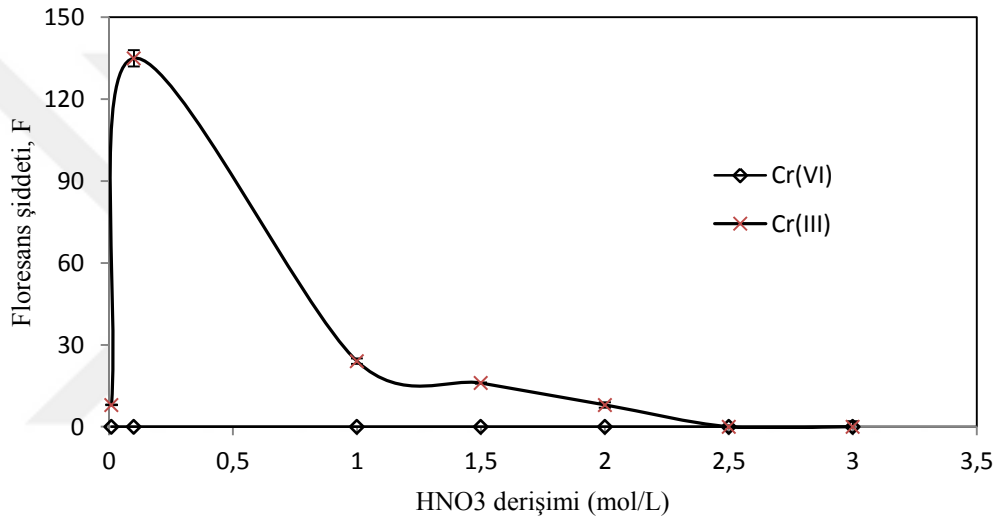


**Şekil 3.59.** Asit Türünün Cr(III)-BDAS Kompleksine Etkisi

Grafiğe göre, optimum sonuçlar ve en yüksek floresans şiddeti 0,1 M HNO<sub>3</sub>'de gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmalarda 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile çalışılmıştır.

### 3.4.3. Örnek Ortamının Asitliğinin Cr(III) Analizine Etkisi

Cr(III)-BDAS kompleksinin optimum  $\text{HNO}_3$  derişimi belirlemek için örnekler 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 ve 3 mol  $\text{L}^{-1}$  derişimlerinde nitrik asit çözeltileri kullanılarak hazırlandı. Deney tüpüne, 10mg  $\text{L}^{-1}$ Cr(III)çözeltisi ve %0,1'lik 2,5 mgBDAS reaktifi eklendi. Hazırlanan farklı derişimlerdeki  $\text{HNO}_3$  çözeltilerison hacim 5 mL olacak şekilde eklenerek 4 paralel olmak üzere çalışma yapıldı. Aynı aşamalar Cr(VI) iyonu için de yapılarak floresans şiddetleri ölçülmüştür. Sonuçlar aşağıdaki grafikte verimiştir.



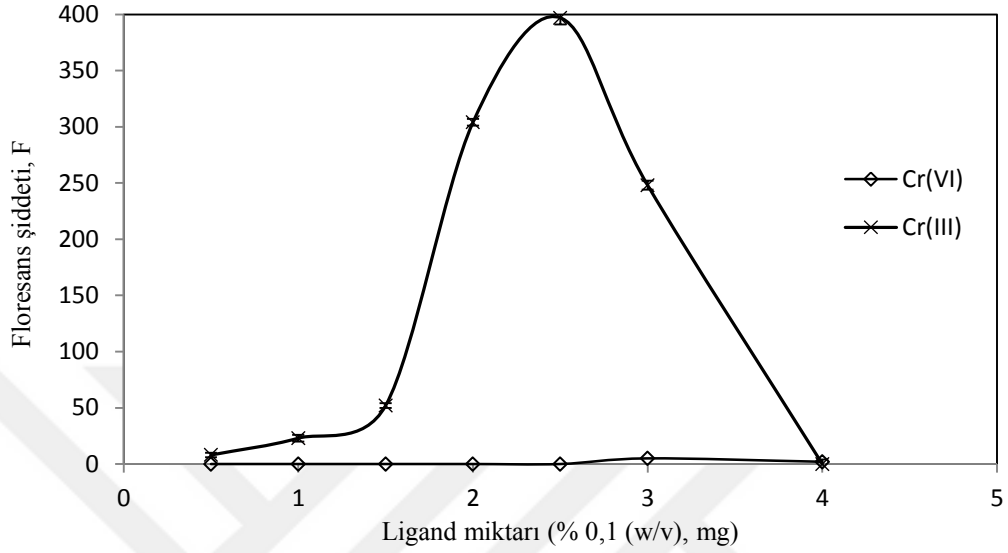
**Şekil 3.60.** Kompleks Oluşumuna  $\text{HNO}_3$  Derişiminin Etkisi (n=4)

Şekil 3.60'da görüldüğü gibi, Cr(III) ile BDAS reaktifi arasındaki kompleksin en yüksek floresans şiddeti 0,1 M  $\text{HNO}_3$ 'de elde edilmiştir. 0,1 M  $\text{HNO}_3$ 'den sonra floresans şiddeti değerindeki düşüş Cr(III)-BDAS kompleksinin daha yüksek asit derişimlerinde bozulması anlamına gelebilir. 0,1 M  $\text{HNO}_3$  derişimi optimum olduğu için daha sonraki ölçümlerde bu derişimde çalışıldı. Aynı asit derişimlerinde Cr(VI) iyonunda çalışıldı, floresans şiddeti ölçülemedi.

### 3.4.4. BDAS Reaktifi Miktarının Etkisi

Cr(III)-BDAS kompleksi oluşumunda kullanılan BDAS reaktifinin farklı miktarda eklenmesi ile floresans şiddetindeki değişimi incelemek için 0-4 mg aralığında değişen miktarlarda ortama BDAS reaktifi ilave edilerek çalışma yapıldı.

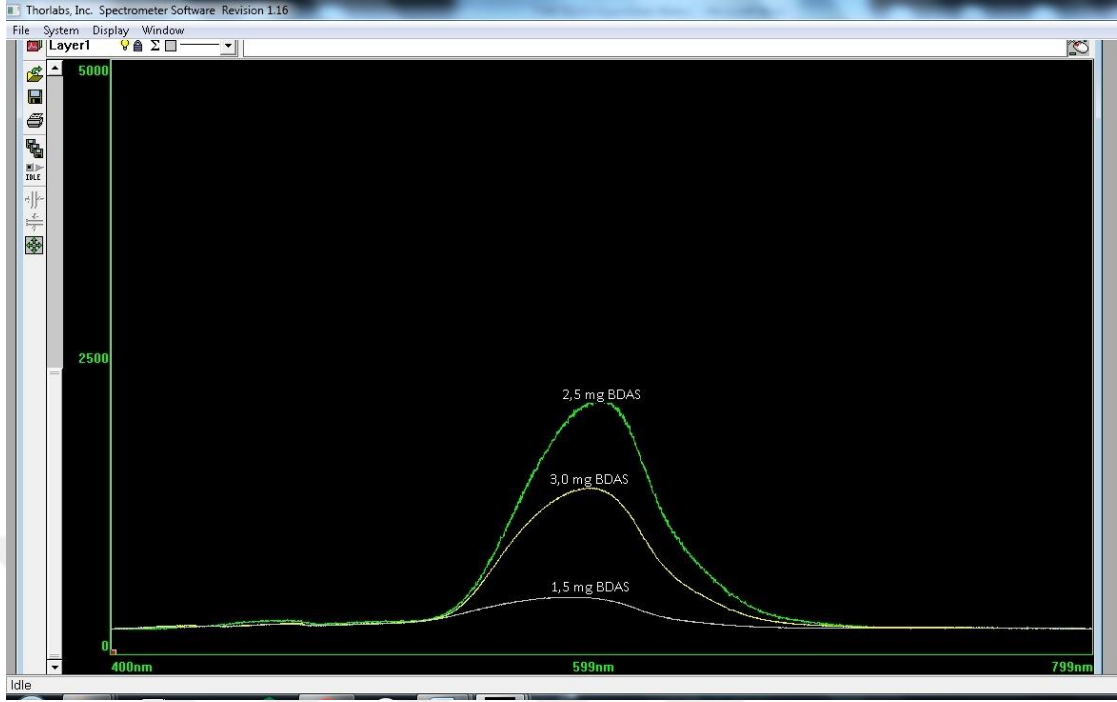
Aynı işlemler Cr(VI) iyonu içinde yapıldı. Elde edilen sonuçların grafiği Şekil 3.61’de görülmektedir.



**Şekil 3.61.**Eklenen BDAS Miktarının Kompleksin Floresans Şiddetine Etkisi (n = 3)

Şekil 3.61’de görüldüğü gibi, ligand miktarı 1,5 mg seviyesine gelene kadar kompleks tam oluşmadığı için floresans şiddeti düşük gözlemlendi. BDAS reaktif miktarı 2,5 mg’den fazla olduğunda ise derişim floresans şiddetini etkilediği için kompleksin floresansının sönümlendiği gözlemlendi. Cr(III)-BDAS kompleksi için maksimum floresans şiddeti 2,5 mg miktarında gözlemlendi. Buna göre optimum BDAS reaktifi 2,5 mg olarak belirlendi. Cr(VI) ile kompleks oluşmadığı için floresans gözlemlenmemiştir.

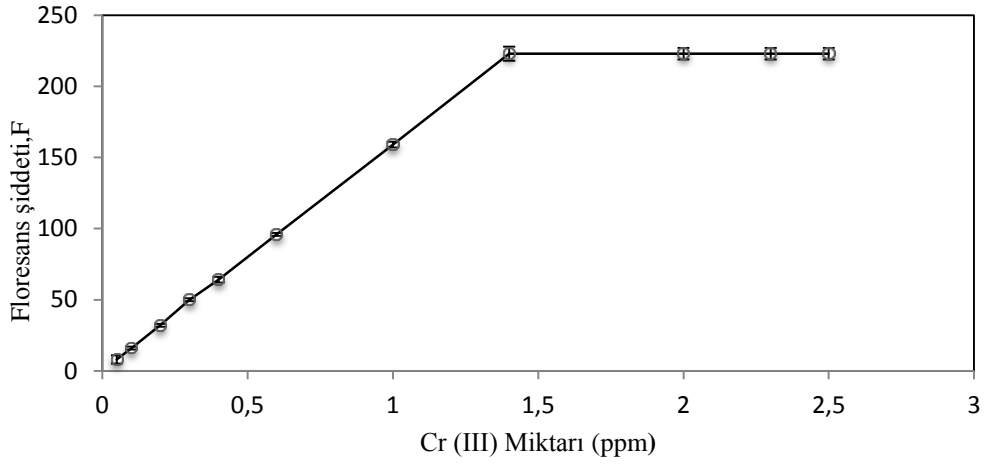




Şekil 3.62. BDAS Reaktifi Miktarının Kompleksin Floresans Şiddetine Etkisi

### 3.4.5. Cr(III) Miktarının Etkisi

Elde edilen Cr(III)-BDAS kompleksine Cr(III)miktarının nasıl etkilediğini gözlemlemek amacıyla  $10 \text{ mgL}^{-1}$  Cr(III)'den değişen miktarlarda örnekler hazırlanarak optimum koşullarda çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.63'de grafikte verilmiştir.

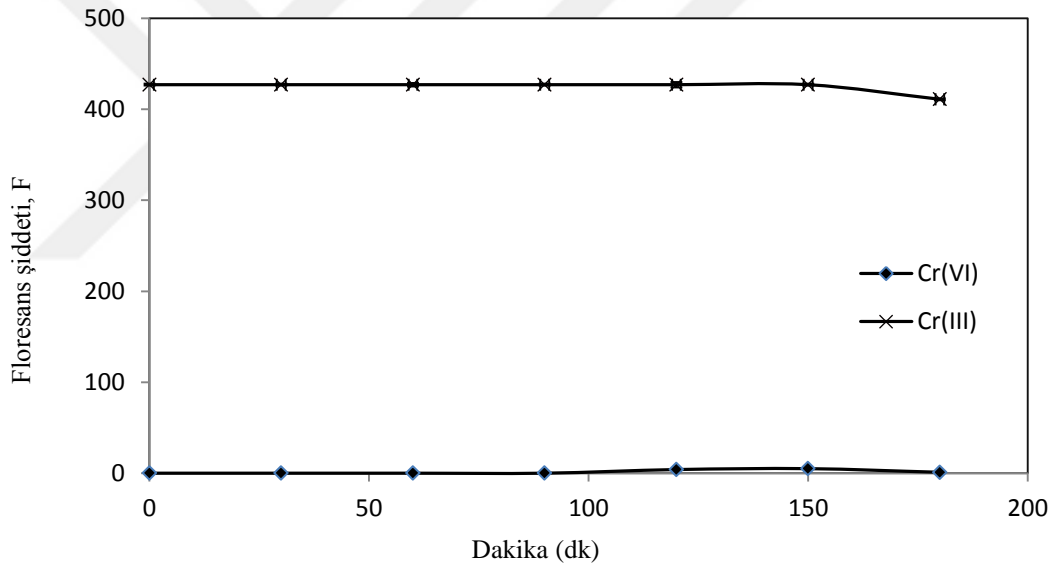


Şekil 3.63. Cr(III) Miktarının Floresans Şiddetine Etkisi (n=3).

Grafiğe göre,son hacimde 1,5 mg Cr(III) ilavesinden sonra floresans şiddeti sabit kalırken, 0-1,5 mg aralığında ise floresans şiddetinde doğrusal bir artış gözlemlendi. Bu deney, çalışma aralığının tespitiyle beraber çalışma aralığından daha fazla Cr(III) eklendiğinde floresans şiddetinin nasıl etkilendiğini gözlemek amacıyla yapılmıştır.

### 3.4.6. Bekletme Süresinin Kompleks Kararlılığına Etkisi

Oluşan kompleksin floresans şiddetinin zamana bağlı nasıl değiştiğini gözlemek amacıyla optimum şartlarda (2,5 mg BDAS, 10 mgL<sup>-1</sup> ve 0,1 M HNO<sub>3</sub>) son hacim 5 mL olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin zamana karşı floresans şiddetinin değişimi grafiğe geçirildi. Deney sonuçları Şekil 3.64'de grafikte gösterilmiştir.

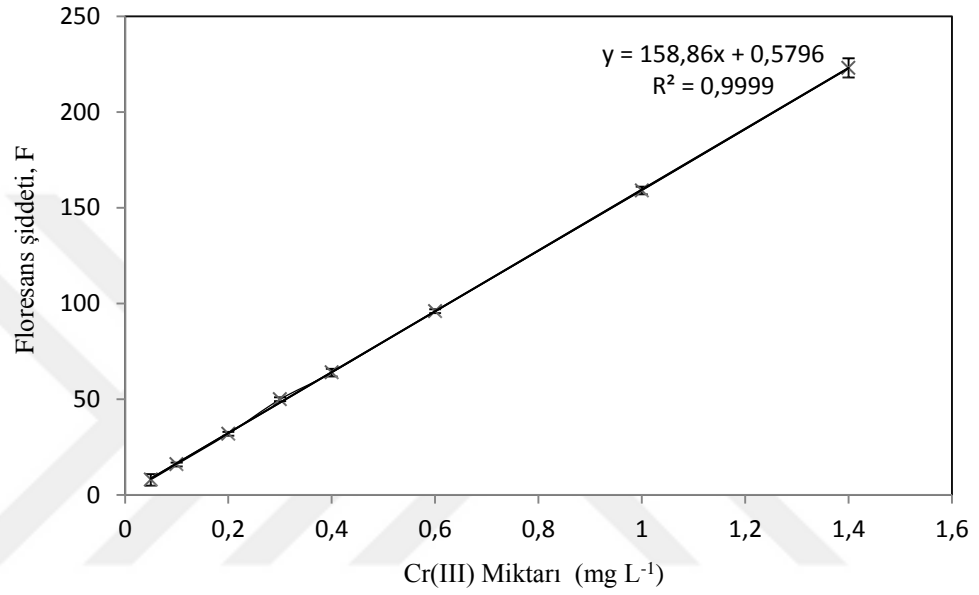


Şekil 3.64. Bekletme Süresinin Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)

Yapılan çalışmada, 150 dakikaya kadar kompleksin floresans şiddetinde bir değişiklik olmamıştır. 150 dk içinde ölçümler alınmalıdır. 150 dk sonunda floresans şiddeti düşmektedir. Bu düşüş, kompleksin zamanla yapısı bozunması ve floresans özelliğini kaybetmiş olmasıyla açıklanabilir. Cr(VI) ile kompleks oluşmadığı için floresans şiddeti gözlemlenmemiştir.

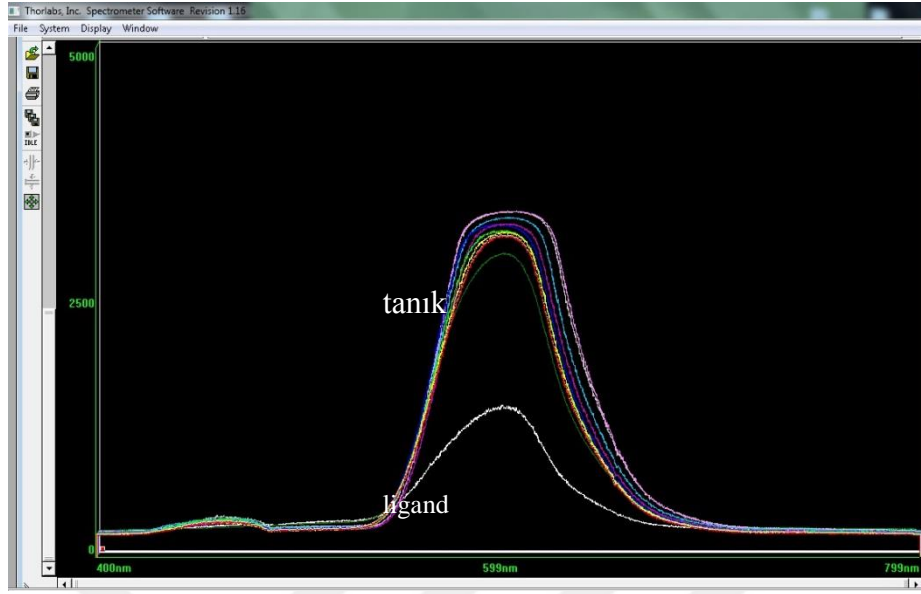
### 3.4.7. Çalışma Aralığının Belirlenmesi

Elde edilen Cr(III)-BDAS kompleksinin çalışma aralığını belirlemek amacıyla optimum koşullarda  $10 \text{ mgL}^{-1}$  Cr(III)'den değişen miktarlarda örnek çözeltileri hazırlanarak çalışma yapıldı ve floresans şiddetleri okunup grafiğe geçirildi. Elde edilen veriler aşağıda Şekil 3.65'de verilmiştir.



**Şekil 3.65.** Cr(III)-BDAS Kompleksine Ait Kalibrasyon Doğrusu (n = 5).

Kalibrasyon doğrusu denkleminin  $y = 158,86x + 0,5796$  olarak bulundu.  $R^2 = 0,9999$  ve  $R^2$  tayin katsayısıdır. y değeri, floresans şiddeti ve x değeri de Cr(III) için konsantrasyondur.



**Şekil 3.66.** Florometre Cihazından Alınan Kalibrasyon Pik Görüntüsü

Şekil 3.66 kalibrasyon çalışması sırasında elde edilen pikleri temsil etmektedir. Cr(III)-BDAS kompleksinde Cr(III) derişimi arttıkça floresans şiddetinde artış gözlenmektedir. Bunun nedeni, Cr(III)-BDAS kompleksinin floresans şiddetinin Cr(III) miktarına bağlı olduğunu göstermektedir.

#### **3.4.8. Ortam Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi**

Matriks taraması deneyinde  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $K^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  iyonlarının çeşitli derişimlerinin, Cr(III)-BDAS kompleksi floresans sinyaline nasıl etki ettiği araştırıldı. Bunun için, belirlenen optimum şartlarda örnekler hazırlanıp, floresans şiddetleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri halinde Tablo 3.1'de verilmiştir.

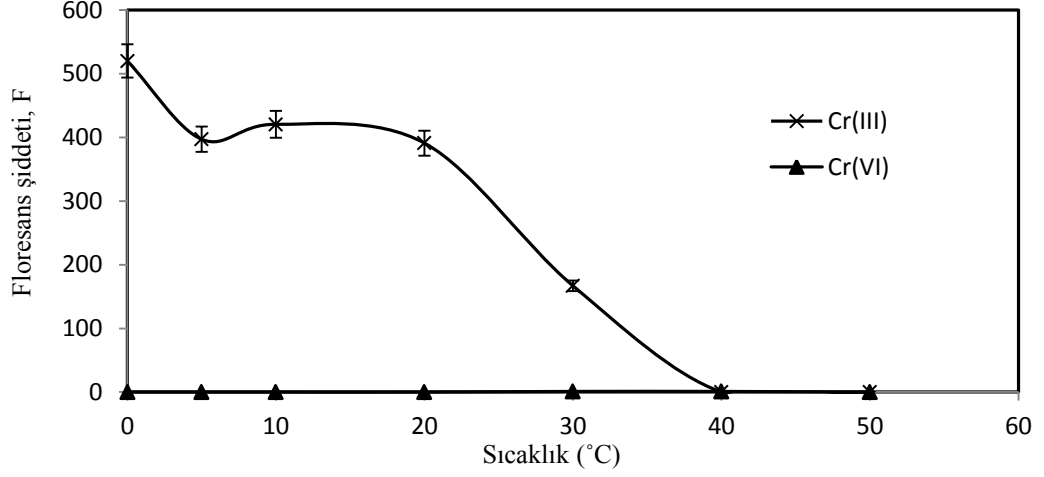
**Tablo 3.1.** Bazı Katyon ve Anyonların Cr(III) Kompleksinin Tayinine Etkisi

İyon	Eklene	Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Geri kazanım (%)
Na <sup>+</sup>	NaCl	750	99 ± 1
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1 500	96 ± 2
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6 000	100 ± 1
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1 600	98 ± 2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	102 ± 2
Cl <sup>-</sup>	NaCl	7 000	97 ± 1
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1 600	98 ± 2

Tablodaki sonuçlar, örnek ortamlarında bulunabilecek farklı derişimlerdeki anyon ve katyonlara aittir. Elde edilen geri kazanma değerleri maksimum tuz derişimleri tolere edilebilir matriks iyon derişimleridir.

#### 3.4.9. Sıcaklığın Etkisi

Optimum koşullarda Cr(III)-BDASKompleksinin floresans şiddeti üzerine sıcaklığın etkisini gözlemlemek amacıyla 0-50°C sıcaklıklarda çalışıldı. Cr(VI) ile de farklı sıcaklarda çalışmalar yapılarak sonuçlar, sıcaklığa karşı floresans şiddetinin değişimi şeklinde aşağıdaki gibidir.



**Şekil 3.67.**Kompleksin Floresans Şiddetine Sıcaklığın Etkisi (n =3)

En iyi sonuçlar 10-20°C arasında alınmıştır. 20°C'den sonra floresans şiddeti azalmaya başlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda kompleks bozunmaktadır ve floresans özelliğini kaybetmiş olduğu görülmektedir. Cr(VI) ile kompleks oluşturulmadığı için sıcaklık çalışmasında da floresans gözlemlenmemiştir.

#### **3.4.10. Yüzeysel Aktif Maddenin BDAS ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi**

Elde edilen Cr(III)-BDAS kompleksi ile BDAS reaktifinin gösterdiği floresansın dalga boylarını yüzeysel aktif madde kullanarak değiştirmek için çalışma yapıldı. Bunun için 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamında 10 mgL<sup>-1</sup> Cr(III)ve % 0,1'lik 2,5 mg BDAS reaktifi ile oluşturulan Cr(III)-BDAS kompleksi üzerine yüzeysel aktif madde olan % 0,25'lik Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinden ve BDAS reaktifine % 0,25'lik Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinden 0-1,25 mL arasında eklendi. Son hacim 5 mL'ye tamamlanarak analiz gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Yüzey Aktif Maddenin Dalga Boylarına Etkisi (n = 3)

<b>BDAS</b>		<b>Cr(III)-BDAS Kompleksi</b>	
% 0,2'lik SDS (mL)	$\lambda$ (nm)	% 0,25'lik SDS (mL)	$\lambda$ (nm)
0	601,6	0	596,1
0,01	598,4	0,01	597,7
0,05	595,2	0,05	598,5
0,10	580,6	0,10	596,7
0,25	560,4	0,25	596,7
0,50	550,5	0,50	596,5
0,75	520,1	0,75	596,2
1,00	510,4	1,00	596,2
1,25	510,1	1,25	596,1

% 0,2'lik Sodyum dodesil sülfat ile 1 mL optimum şarttır.

Tablo 3.2'de görüldüğü üzere; 1 mL % 0,25'lik SDS ilave edildiğinde Cr(III)-BDAS kompleksinin dalga boyu değişmezken, 1 mL % 0,2'lik SDS, BDAS reaktifine ilave edildiğinde dalga boyunun, düşük dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Böylece Cr(III)-BDAS kompleksinin floresansı, BDAS reaktifinin floresansından kolaylıkla ayırt edilebili.

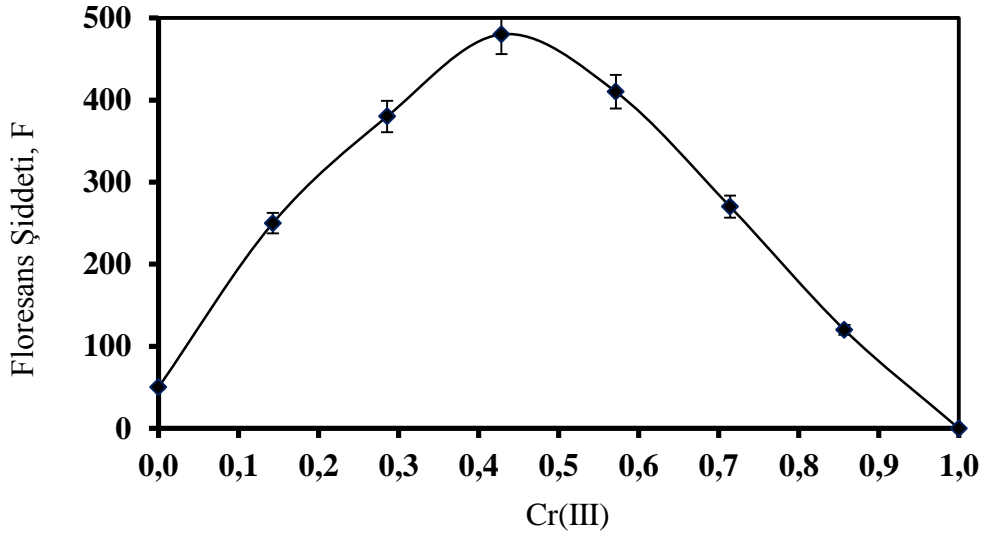
### **3.5. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması**

#### **3.5.1. Florometre ile Sürekli Değişme Metodu**

Sürekli değişme metodu (Job yöntemi), Cr(III)-BDAS kompleksinin stokiyometrisinin belirlenmesi için kullanıldı. Optimum şartlarda 10 mg L<sup>-1</sup>Cr(III) çözeltisi, % 0,1'lik 2,5 mg BDAS reaktifi ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ve % 0,2'lik SDS kullanılarak optimum şartlarda örnek çözeltiler hazırlandı. 596,2 nm dalga boyunda floresans şiddetleri okundu. Tablo 3.3'de eklenen miktarlar ve dalga boyuna etkisi verilmiştir. Ölçülen floresans şiddetleri, Cr(III)'ün mol kesrine karşı grafiğe geçirildi.

**Tablo 3.3.** Yüzey Aktif Maddenin Dalga Boylarına Etkisi (n = 4).

$V_{Cr(III)}$ , mL	$V_{DBAS}$ , mL	$HNO_3$ , mL	$V_{SDS}$ , mL	$V_{son}$ , mL	F
0,0	3,5	0,1	1	5,0	50
0,5	3,0	0,1	1	5,0	250
1,0	2,5	0,1	1	5,0	380
1,5	2,0	0,1	1	5,0	480
2,0	1,5	0,1	1	5,0	410
2,5	1,0	0,1	1	5,0	270
3,0	0,5	0,1	1	5,0	120
3,5	0,0	0,1	1	5,0	0



**Şekil 3.68.** Florometre ile Kompleks Stokiyometrisi (n=3)

Grafikte eğrilerin doğrusal kısımları kesişinceye kadar uzatılır ve kesişim noktasındaki mol kesri kompleksin formülünü verir. Çünkü bu noktalar hem Cr(III) hem de BDAS için en uygun bağlı derişimlerdir.

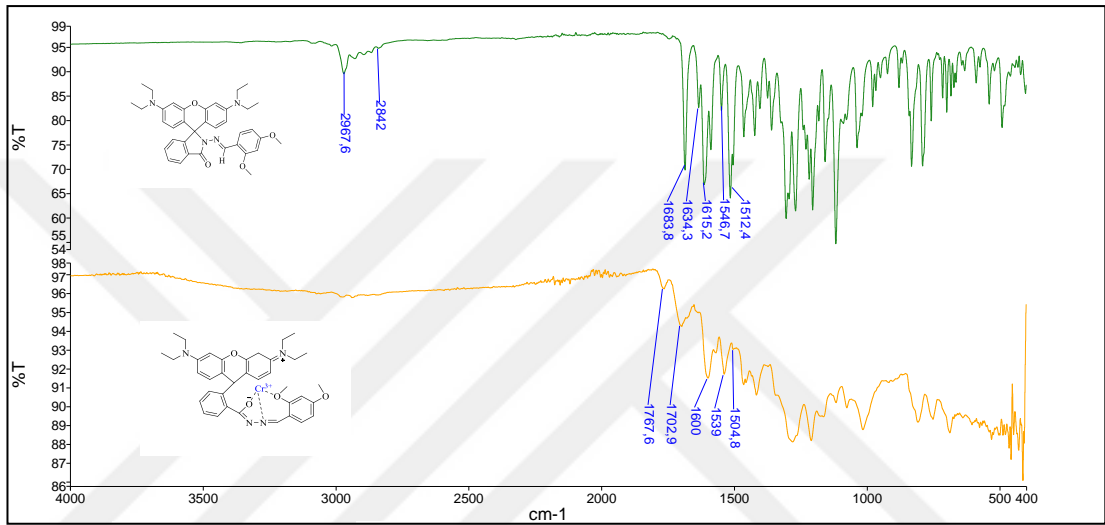
$X_{Cr(III)} = 0,5$  bulundu.

Cr(III) - DBAS kompleksi 1:1 oranında olup, formülü ML'dir.



### 3.5.2. IR ile Cr(III)-BDAS Kompleksinin İncelenmesi

% 0,1'lik BDAS reaktifinden 50 mL lik behere 10 mL eklendi, üzerine 1000 mg L<sup>-1</sup> Cr(III) çözeltisinden 10 mL eklendi. Ağız açık bir şekilde oda sıcaklığında 10 dak karıştıktan sonra çözücüsünün uçması için bekletildi. Kalan katı distile su ile yıkanarak mavi band süzgeç kağıdından süzüldü. Cr(III)-BDAS kompleksi oluşturulduktan sonra kompleks katısı IR ile incelendi.



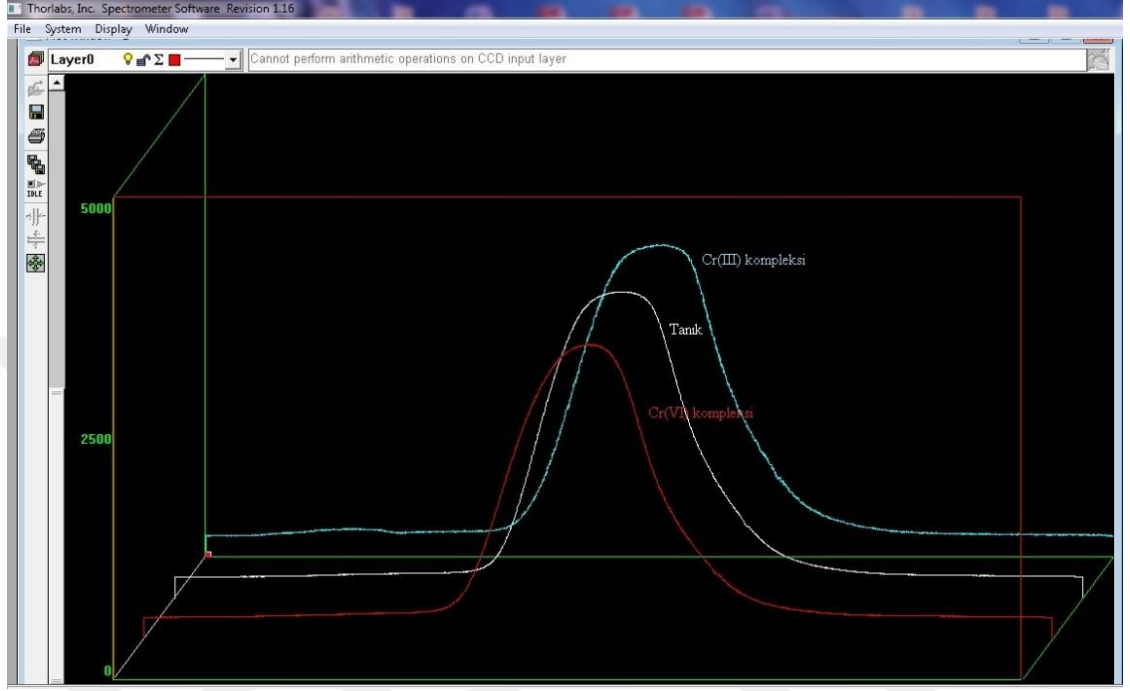
Şekil 3.69. Cr(III)-BDAS Kompleksinin ve BDAS Ligandının IR Spektrumu

Cr(III)-BDAS kompleksinin IR spektrumunda BDAS ligandının 1683 ppm'de çıkan karbonil (C=O) sinyalinin daha aşağı alana kaydığı ve pik şiddetinde azalma olduğu gözlenmektedir. BDAS ligandının parmak izi bölgesindeki ve alifatik- aromatik C-H sinyalleri, kompleksin parmak izi bölgesindeki sinyallerle kıyaslandığında ciddi değişiklik meydana geldiği ve alifatik-aromatik C-H sinyalinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Kompleksin oluşumu sırasında N=C çift bağının açılması ve karbonil grubundaki oksijenin serbest elektron çifti Cr(III)'e atak yaparak yeni bir halka meydana getirmesi ile mümkün olduğunu düşünmekteyiz.

### 3.6. İndirgeme Analizleri

Sentezlenen BDAS reaktifi, Cr(III) ile kompleks oluştururken Cr(VI) ile oluşturmamaktır. Bunun için Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirmek için analizler yapıldı. İndirgeme reaktifi olarak hidroksilaminhidroklorür kullanıldı ve miktar taraması

yapıldı. Optimum HA·HCl miktarı belirlendikten sonra indirgeme süresi tarandı. Aşağıda cihazdan alınan grafikte Cr(VI)'nın kompleks oluşturmadığı görülmektedir.

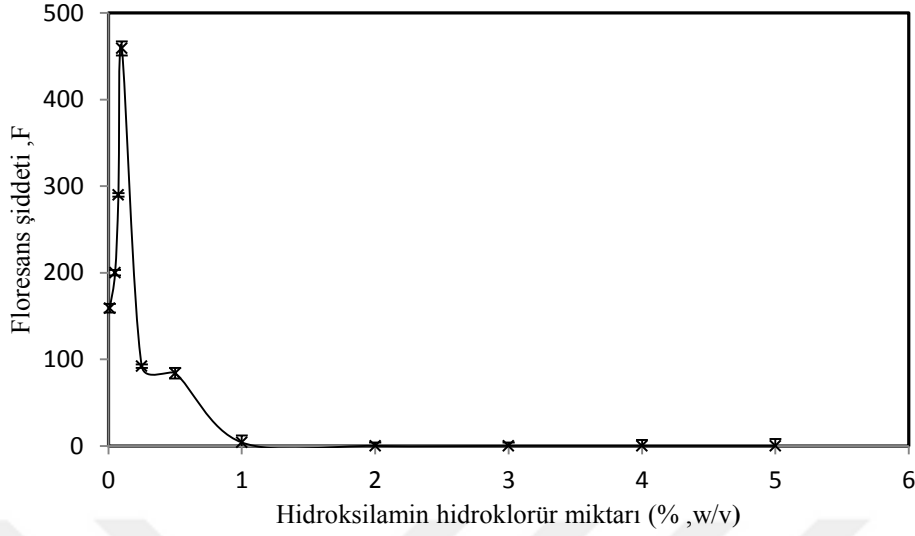


Şekil 3.70.Cr(III) ve Cr(VI) Komplekslerinin Pik Görüntüsü

### 3.7. Toplam Krom Tayini

#### 3.7.1. Örnek ortamına HA·HCl Miktarının Etkisi

Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenip indirgenmediğini gözlemlemek amacıyla örnek çözeltiler hazırlandı.  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  stok çözeltisinden  $10 \text{ mgL}^{-1}$  Cr(VI) çözeltisi hazırlandı ve örnek ortamına  $0,75 \text{ mg L}^{-1}$  ( $375 \text{ } \mu\text{L}$ ) ilave edildi. %5, %4, %3, %2, %1, %0,5, % 0,1, %0,25, %0,075, %0,05, %0,01 gibi değişen miktarlarda hidroksilaminhidroklorür çözeltileri hazırlandı ve örnek ortamına  $1000 \text{ } \mu\text{L}$  eklendi. 10 dk beklendikten sonra son hacme kadar  $0,1 \text{ M HNO}_3$  eklenerek floresans şiddeti ölçüldü. Sonuçlar Şekil 3.71'deki grafikte verilmiştir.

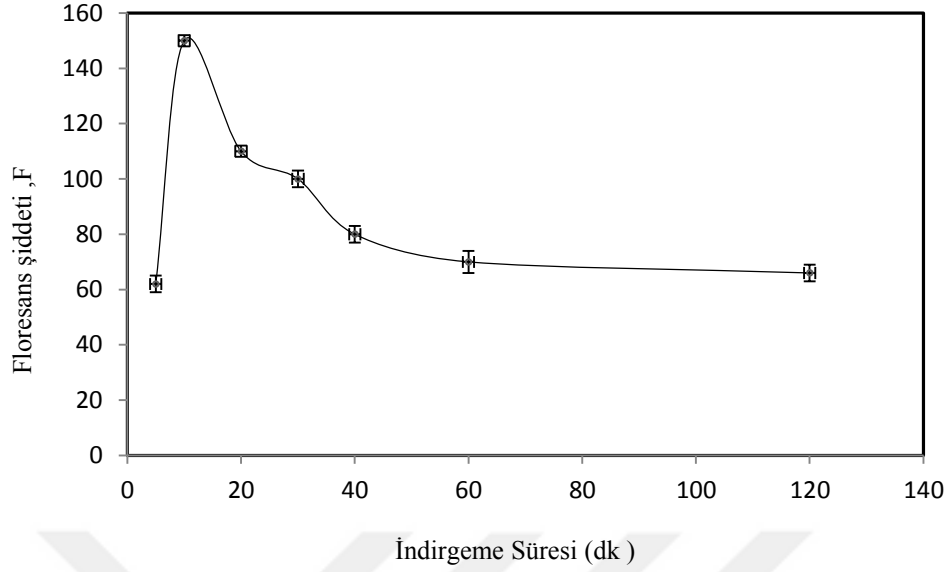


**Şekil 3.71.** Örnek Ortamına HA·HCl Miktarının Etkisi (n=3)

Grafikte de görüldüğü gibi, optimum koşulu indirgeme reaktifi olarak kullanılan hidroksilaminhidroklorürün % 0,1 (w/v) olduğu nokta olarak belirlenmiştir. Daha yüksek miktarlarda HA·HCl kullanıldığında ise indirgeme olmamış ve floresans gözlemlenememiştir.

### 3.7.2. İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi

Toplam krom tayini için Cr(VI)'nın Cr(III)'e kaç dakikada indirgendiğini belirlemek amacıyla optimum şartlarda 4 paralel örnek çözeltileri hazırlandı.(1000 mg L<sup>-1</sup> stok çözeltisinden 10 mg L<sup>-1</sup> Cr(VI) çözeltisi hazırlanarak örnek ortamına 0,75 mg L<sup>-1</sup> (375 µL) ilave edildi. İndirgemeyi başlatmak amacıyla örnek ortamına indirgeme reaktifi olan HA·HCl'den 1000 µL ilave edildi.5, 10, 20, 30, 40, 60, 120 dakika bekletilerek, kompleks oluşturmak amacıyla ortama % 0,1'lik (w/v) (2,5 mg) BDAS reaktifinden eklendi. Son hacim 5 mL olacak şekilde 0,1 M HNO<sub>3</sub>eklenerek, floresans şiddetleri ölçüldü. Sonuçlar Şekil 3.72'deki grafikte verilmiştir.



**Şekil 3.72.** İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi (n=4)

Grafikte görüldüğü gibi, indirgemenin maksimum olduğu nokta 10 dakika olarak belirlendi. 10 dakikadan önceki zaman diliminde indirgeme olmadığı için düşük floresans görüldü. 10 dakikadan sonra ise indirgeme azalmakta veya kompleks yapısı bozunmuş olabileceği için buna bağlı olarak floresans şiddeti düşmektedir.

### 3.8. Metodun Gözlenebilme Sınırı

Metodun gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla, optimum koşullarda Cr(III) içermeyen diğer bütün bileşenlerin yer aldığı 15 paralel tanık analizler yapıldı. Örneklere 2,5 mg (% 0,1'lik, 2,5 mL) BDAS reaktifi ve 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisinden koyarak asitle son hacim 5 mL'ye tamamlandı. Optimum şartlarda floresans şiddeti ölçüldü. Gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve % bağıl standart sapma aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

Gözlenebilme sınırı;

$$(LOD) = \frac{3 \times S}{B}$$

B: 158,86 (kalibrasyon doğrusunun eğimi)

S: 8,157 (kör çözeltilerinin standart sapması)

$$(LOD) = \frac{3 \times 8,157}{158,86} = 0,154 \text{ mg L}^{-1}$$

Tayin sınırı ise aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$TS = LOD \times 3,33 = 0,154 \times 3,33 = 0,512 \text{ mg L}^{-1}$$

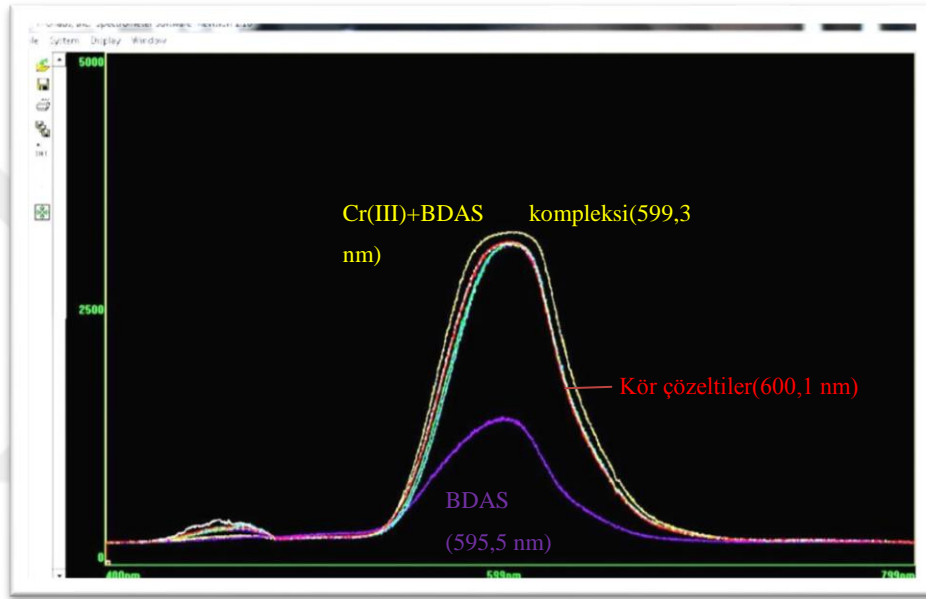
% Bağıl Standart Sapma (RSD) ;

$$\% BSS (RSD) = \frac{S}{\bar{\chi}} \times 100$$

$\bar{\chi} = 2938$  (Kör çözeltilerin ortalaması)

$$\% BSS = \frac{8,157}{2938} \times 100 = \%0,277 (n=15)$$

Cr(III)-DBAS kompleksinin, DBAS reaktifinin ve kör çözeltilerin dalga boyları aşağıdaki piklerle verilmiştir.



**Şekil 3.73.** Florometre Cihazından Alınan Cr(III)-BDAS Kompleksinin, BDAS Reaktifinin ve Kör Çözeltilerin Dalga Boyları

### 3.9. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanışı

Gerçek örneklerin analizi için Yozgat ve Konya’da bulunan aktarlardan paket çay örnekleri alınmış, Rize’nin Hürmalık köyünde dalından koparılan çay yaprağı (işlem görmemiş), ıhlamur ve toprak örnekleri, Konya Sızma kasabasından kekik toplanmıştır. Mate, sallama mate, sinemaki, karalahana, işlem görmemiş çay yaprağı, Türk kahvesi, kekik, aslanpençesi, işlenmiş siyah çay, kuşburnu, sallama kuşburnu, ısırgan, sallama ısırgan, rezene, sallama rezene, papatya, sallama papatya, ıhlamur, sallama ıhlamur, form çayı, suni gübreli toprak ve doğal gübreli toprak örnekleri kullanılmıştır. Ayrıca, su örnekleri çeşitli yerlerden temin edilmiştir.

### 3.9.1. Gerçek Örnekleri Hazırlama Aşamaları

#### 3.9.1.1 Çay Örnekleri

Sallama ve doğal çay örnekleribehere 0,1 g 3 paralel tartıldı ve üzerine 10 mL derişik asit eklenip kuruluğa kadar 100 °C’de kaynatıldı. Daha sonra üzerine tekrar 10 mL derişik nitrik asit eklenip aynı işlem tekrar edildi. Yağımsı kısmı parçalamak adına örnek soğuduktan sonra dikkatli bir şekilde 2 mL derişik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek uçuruldu. En son işlem olarak da 0,1 M HNO<sub>3</sub> 10 mL ortama alınıp mavi band süzgeç kağıdıyla süzülüp analiz için hazır hale getirildi.

Metoda uygularken; 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alınan sallama çay örnekleri 2 tanık ve 3 pararel olacak şekilde deney farklı hacimlerde çalışıldı. Bu örnekler farklı hacimlerde ve seyreltme yaparak deney tüplerine alındı, üzerine 2,5 mg BDAS (% 0,1’lik, 2,5 mL) reaktifinden ilave edildi. 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile son hacim 5 mL’ye tamamlanarak floresans şiddetleri ölçüldü ve kalibrasyon denklemiyle derişimleri hesaplandı. Çözme işlemi derişik HNO<sub>3</sub> ile yapıldığı için ortamda olduğu düşünölen Cr(III) metali yükseltgenerek Cr(VI) metaline dönüşmüştür. Bu nedenle çay analizlerinde toplam krom tayini yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4’de verilmiştir.

**Tablo3.4. Çay Örneklerindeki Toplam Krom Miktarı**

ÖRNEK	Eklenen (µL)	Seyreltme Faktörü	Bulunan (mg/L)		
			Toplam Krom	Cr(III)	Cr(VI)
Mate	25		0,09 ± 0,02	0,09	-
Sallama Mate	25	*5	0,60 ± 0,10	0,60	-
Kuşburnu	25	*5	0,52 ± 0,21	0,52	-
Sallama Kuşburnu	25	*5	0,73 ± 0,25	0,23	0,50
Papatya	25	*5	1,21 ± 0,50	0,78	0,43
Sallama Papatya	25	*5	-	-	-
Ihlamur	25	*5	0,71 ± 0,20	-	0,71
Sallama Ihlamur	25	*5	-	-	-
Rezene	25	*5	0,96 ± 0,20	0,74	0,22
Sallama Rezene	25	*5	0,45 ± 0,10	0,45	-
Isırgan	25	*5	0,71 ± 0,20	0,23	0,48
Sallama Isırgan	25	*5	0,54 ± 0,10	0,54	-
Form Çayı	25	*5	0,96 ± 0,15	0,74	0,22
Sinemaki	25		0,05 ± 0,01	-	-
Aslanpençesi	25	*5	1,24 ± 0,60	0,74	0,50
Kekik	25		0,09 ± 0,02	0,09	-
Karalahana	25		-	-	-
Türk Kahvesi	25		0,15 ± 0,09	0,1	0,05
İşlenmemiş Çay Yaprağı	25	*5	0,36 ± 0,15	0,23	0,13
İşlenmiş Siyah Çay	25	*5	0,23 ± 0,01	0,23	-

Tablo 3.4’de, çay örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI) miktarları hesaplanmıştır. Seyreltme yapılmayan kekik ve mate örneklerinde hesaplanan miktar gözlenebilme sınırının altında olduğu için krom ölçülemedi. Hesaplanan gözlenebilme sınırı 0,154 mgL<sup>-1</sup>’dir. Diğer çay örneklerinde ise 5 kat seyreltilen örneklerden 25 µL eklenerek çalışılmış ve krom miktarları hesaplanmıştır.

### 3.9.1.2 Toprak Örnekleri

Toprak örnekleri eleme yapıldı ve dörtleme yapılarak 0,1 g 3 paralel olacak şekilde beherlere tartıldı. Üzerine 10 mL derişik nitrik asit eklenip kuruluğa kadar 100 °C’de kaynatıldı. Daha sonra üzerine tekrar 10 mL derişik nitrik asit eklenip aynı işlem tekrar edildi. Yağimsı kısmı parçalamak adına örnek soğuduktan sonra dikkatli bir şekilde 2 mL derişik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek uçuruldu. En son işlem olarak da 0,1 M 10

mLHNO<sub>3</sub> ortama alınıp mavi band süzgeç kağıdıyla süzülüp analiz için hazır hale getirildi. Metodu uygularken; 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alınan toprak örnekleri 2 tanık ve 3 paralel olacak şekilde çalışıldı. Bu örnekler farklı hacimlerde deney tüplerine alındı, üzerine 2,5 mg BDAS (% 0,1'lik, 2,5 mL) reaktifinden ilave edildi. 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile son hacim 5 mL'ye tamamlanarak floresans şiddetleri ölçüldü ve kalibrasyon denklemleriyle derişimleri hesaplandı. Çözme işlemi derişik HNO<sub>3</sub> ile yapıldığı için ortamda olduğu düşünölen Cr(III) metali yükseltgenerek, Cr(VI) metaline dönüştürmüştür. Bu nedenle toprak analizlerinde de toplam krom tayini yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.5'de verilmiştir.

**Tablo 3.5.** Toprak Örneklerindeki Krom Miktarları

Örnek	Eklenen (µL)	Seyreltme Faktörü	Bulunan (mg/L)		
			Toplam Krom	Cr(III)	Cr(VI)
Suni Gübrelili Toprak	25	*5	0,2 ± 0,06	-	0,2
Doğal Gübrelili Toprak	25	*5	-	-	-

Tabloda toprak örneklerinden hesaplanan krom miktarları görölmektedir. 5 kat seyreltilen suni ve doğal gübrelili toprak örneklerindeki krom miktarları hesaplanmıştır. Suni gübrelili toprak örneğinde toplam krom hesaplandı, bu örnekte Cr(III) bulunmamaktadır. Doğal gübrelili topraktaki krom miktarı ise gözlenebilme sınırının altında olduğu için hesaplanamamıştır.

### 3.9.1.3 Su Örnekleri

Su örnekleri 50 mL behere alınarak 3 paralel olacak şekilde analizlerde direkt olarak kullanıldı. Metodun uygulanışı:

Su örnekleri 3 paralel örnek ve 2 tanık çözelti olmak üzere farklı hacimlerde deney tüplerine alınarak üzerine 2,5 mg BDAS (% 0,1) çözeltisinden eklendi. Son hacim 5 mL'ye 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile tamamlanarak floresans şiddetleri ölçüldü ve kalibrasyon denklemleriyle derişimler hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiştir.



**Tablo 3.6.** Sulardaki Krom Miktarları

ÖRNEK	Eklenen (µL)	Bulunan (mg/L)		
		Toplam Krom	Cr (III)	Cr(VI)
Bozok Üniv. Laboratuvar Çeşme Suyu	500	0,8 ± 0,2	0,75 ± 0,3	0,5
Alanya Deniz Suyu	500	0,67 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,17
Zonguldak Deniz Suyu	500	0,72 ± 0,4	0,6 ± 0,3	0,12
Erciyes Üniv. Laboratuvar Çeşme Suyu	500	0,77 ± 0,2	0,75 ± 0,3	0,02
Depo Çıkışı Suyu	500	1,02 ± 0,4	0,85 ± 0,5	0,17

250 µL, 400 µL, 500 µL, 1000 µL ve 1500 µL hacimlerde çalışıldı. Örnek hacmi olarak 500 µL analiz için yeterli gelmektedir. Tabloya göre, su örneklerinde toplam krom analiziyle, Cr(III) ve Cr(VI) miktarları hesaplanmıştır.

### 3.10. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi

#### 3.10.1. Analit Eklenmesi Analizi

Bu çalışma metodun doğruluğunu kontrol etmek amacıyla yapılmıştır. Gerçek örneklerden depo çıkışı suyu üzerine 0,1, 0,2, 0,5 ve 1 mg L<sup>-1</sup> derişimlerinde 10 mg L<sup>-1</sup> Cr(III) metalinden ilavesi yapılarak optimum şartlarda ölçümler gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3.7'de verilmiştir.

**Tablo 3.7.** Gerçek Örneklere Analit Eklenmesi (n = 3)

Örnek	Cr		
	Eklenen (mg L <sup>-1</sup> )	Bulunan (mg L <sup>-1</sup> )	% Geri Kazanma
Depo Çıkışı Suyu	-	0,85 ± 0,3	
	0,1	0,95 ± 0,2	95 ± 3
	-	0,85 ± 0,3	
	0,2	1,04 ± 0,6	95 ± 2
	-	0,85 ± 0,3	
	0,5	1,34 ± 0,5	98 ± 2
	-	0,85 ± 0,3	
	1	1,8 ± 0,6	95 ± 3

<sup>a</sup>Ortalama ± standart sapma

Gerçek örneklere sonradan Cr(III) ilave edip yöntem uyguladığında eklenen Cr(III) miktarı kantitatif olarak geri kazanıldı.

### 3.10.2. Standart Referans Madde Analizi

Kromun sertifikalı atık su referans maddesi CWW-TMD Wastewater olan ve çay yaprağı standart referans maddesi olarak INCT-TL-1 kullanılarak analizler yapılmıştır. 3 paralel 2 tanık çözelti hazırlanarak çalışılmıştır. Standart referans madde analizi metodu geçerli kılmak ve doğrulamak amacıyla yapılır. Farklı yerlerde ve zamanlarda yapılan ölçüm sonuçlarının kalitesini karşılaştırabilmek için ölçüm sonuçları ortak bir referansa karşı izlenebilir olmalıdır. Bu nedenle standart referans madde analizi önemlidir. Çay yaprağı standart referans maddesi olarak kullanılan INCT-TL-1 SRM'si 0,1 g 5 paralel olacak şekilde beherlere tartıldı ve 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edip kuruluğa kadar kaynatıldı, asiti uçuruldu. Tekrar 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> ekleyip kaynatıldı ve soğuk zemine alıp soğutuldu. Dikkatli bir şekilde 2 mL derişik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek uçuruldu. Hazırlanan örnekler 0,1 M HNO<sub>3</sub> ortamına alınarak mavi bant süzgeç kağıdıyla süzüldü ve floresans şiddetleri ölçmek üzere hazır hale getirildi. Hazırlanan çay SRM'si 2 kör ve 5 paralel örnek olacak şekilde farklı hacimlerde çalışılmak üzere deney tüplerine alındı. Üzerine 2,5 mg BDAS (% 0,1'lik, 2,5 mL) çözeltisinden eklenerek son hacim 5 mL'ye 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile tamamlandı. Daha sonra floresans şiddetleri ölçülerek kalibrasyon denklemiyle derişimleri hesaplandı. Veriler tablo halinde aşağıda verilmiştir.

**Tablo 3.8.** INCT-TL-1 Çay SRM Analizi (n=3)

Cr	INCT-TL-1		
	Sertifikalı Değer (mg/kg)	Bulunan (mg/kg)	Geri Kazanım (%)
	1,91 ± 0,22	1,899 ± 0,2	99 ± 1

<sup>a</sup>Ortalama ± standart sapma

Sıvı olan CWW-TMD Wastewater içerisinde alınan 50 µL çözeltinin üzerine 2,5 mg BDAS (% 0,1'lik, 2,5 mL) reaktifinden eklenerek son hacim 5 mL ye 0,1 M HNO<sub>3</sub>

çözültüsüyle tamamlandı. Floresans şiddetleri ölçüldükten sonra kalibrasyon denkleminde derişimleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.9’da verilmiştir.

**Tablo 3.9.** CWW-TMD Wastewater Analizi (n=5)

Cr	CWW-TMDWastewater		
	Sertifikalı değer (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)
	1,00 ± 0,05	0,997 ± 0,3	99,7 ± 3

<sup>a</sup>Ortalama ± standart sapma

## 4. BULGULAR

Tez kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin verimleri, erime noktaları, elemental analiz sonuçları, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR değerleri ve BDAS reaktifinin floresans şiddet ölçüm grafikleri aşağıda belirtilmiştir.

### 4.1. 3',6'-bis(dietilamino)-2-[(1E)-(2,4-dimetoksifenil)metilen]amino}spiro[izoindol-1,9'-ksanten]-3(2H)-on (1a)

Bileşiğinin verimi % 79, erime noktası 178 °C, molekül formülü C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, molekül ağırlığı 604 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	73,49	6,67	9,28
Bulunan	73,24	6,50	9,10

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm): δ = 1.08-1.04 (t, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.34-3.27 (q, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.74-3.72 (s, 6H, Ph-O-CH<sub>3</sub>), 9.00 (s, 1H, N=C-H), 7.87-6.28 (m, 14H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm): δ = 14.69-12.85 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.10 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.19-55.86 (PhOCH<sub>3</sub>), 65.74 (köprü karbon), 144.45 (N=C-H), 163.80 (C=O), 163.00-97.71 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2969-2835 (Ar-H, C-H), 1686 (C=O), 1614 (C=N), 1548-1515 (C=C).

### 4.2. 3',6'-bis(dietilamino)-2-(4-metilbenzilidenamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1b)

Bileşiğinin verimi % 79, erime noktası 160°C, molekül formülü: C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, molekül ağırlığı 558 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	77,39	6,86	10,03
Bulunan	77,20	6,70	9,75

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 1.07-1.03 (t, 12H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.35-3.26 (q, 8H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 8.82 (s, 1H, N=CH), 7.90-6.30 (m, 14H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 12.85 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.44 (Ar-CH<sub>3</sub>), 44.10 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.74 (köprü karbon), 140.56 (N=CH), 164.08 (C=O), 153.17-97.76 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2969-2867 (Ar-H ve C-H), 1729 (C=O), 1693 (C=N), 1634-1515 (C=C).

#### 4.3. 3',6'-bis(dietilamino)-2-(ferrosenilidenamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1c)

Bileşiminin verimi % 73, erime noktası 156, molekül formülü: C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>FeO<sub>2</sub>, molekül ağırlığı 651 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	71,79	6,13	8,59
Bulunan	71,55	5,95	8,45

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 1.24-0.85 (t, 12H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.35-3.29 (q, 8H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.86-4.31 (ferrosen), 7.87-6.32 (m, 11H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 12.89 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.44 (Ar-CH<sub>3</sub>), 44.10 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.17 (köprü karbon), 79.06-67.79 (ferrosen), 140.56 (N=CH), 163.35 (C=O), 153.50-97.75 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2966-2867 (Ar-H ve C-H), 1716 (C=O), 1611 (C=N), 1578-1512 (C=C).

#### 4.4. (Z)-2-((2,6-diklorokinolin-3-il)metilenamino)-3',6' bis(dietilamino)spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (1d)

Bileşiminin verimi % 72, erime noktası 246°C, molekül formülü C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, molekül ağırlığı 664 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	68,67	5,31	10,54
Bulunan	68,48	5,46	10,36

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 1.18-1.15 (t, 12H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.36-3.33 (q, 8H, 4xNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.68 (s, 1H, N=CH), 8.53-6.29 (m, 14H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 12.53 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.39 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.65 (köprü karbon), 158.18 (C=O), 152.85-98.09 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2972-2838 (Ar-H ve C-H), 1686 (C=O), 1617 (C=N), 1588-1552 (C=C).

#### 4.5. (E)-2-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro-[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2a)

Bileşiğin verimi % 77, erime noktası: 270 °C, molekül formülü: C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, Molekül ağırlığı 576 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	72,90	6,29	9,72
Bulunan	72,70	6,15	9,49

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 1.34-1.30 (t, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.24-3.18 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.77-3.47 (s, 6H, ArOCH<sub>3</sub>), 8.73 (s, 1H, N=CH), 8.04-6.28 (m, 11H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.75-14.72 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.67 (Ar-CH<sub>3</sub>), 38.39 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.55-55.36 (ArO-CH<sub>3</sub>), 65.77 (köprü karbon), 164.73 (C=O), 162.33-96.64 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3435 (N-H), 2966-2861 (C-H), 1670 (C=O), 1624 (C=N), 1611-1519 (C=C).

#### 4.6. (Z)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetil-2-(4-metilbenzilidenamino)spiro-[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2b)

Bileşiğin verimi % 74, erime noktası: 275 °C, molekül formülü: C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, molekül ağırlığı da 530 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	76,95	6,46	10,56
Bulunan	76,75	6,37	10,29

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 1.21-1.18 (t, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, Ph-CH<sub>3</sub>) 3.33-3.11 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.04 (s, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 8.61 (s, 1H, N=CH), 7.90-6.16 (m, 12H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 14.61 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.42 (Ar-CH<sub>3</sub>), 37.93 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.42 (Ph-CH<sub>3</sub>) 65.90 (köprü karbon), 164.13 (C=O), 151.94-96.20 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3396 (N-H), 2966-2871 (C-H), 1702 (C=O), 1637 (C=N), 1620-1512 (C=C).

#### 4.7. (Z)-2-((2-kloro-6-metoksikinolin-3-il)metilenamino)-3',6'-bis(dietilamino) spiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2d)

Bileşiğin verimi % 69, erime noktası: 272-273°C, molekül formülü C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>, molekül ağırlığı 660 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	70,95	5,80	10,61
Bulunan	70,80	5,65	10,50

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 1.20 (s, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.15-3.11 (t, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, ArOCH<sub>3</sub>), 5.12 (s, 2H, NH<sub>2</sub>Et), 8.57 (s, 1H, N=CH), 8.43-6.22 (m, 12H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 14.52 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.41 (Ar-CH<sub>3</sub>), 37.89 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.16 (-OCH<sub>3</sub>), 65.56 (köprü karbon), 164.67 (C=O), 158.48-96.29 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3422 (N-H), 2963-2854 (C-H), 1686 (C=O), 1640 (C=N), 1620-1515 (C=C).

**4.8. (Z)-3',6'-bis(etilamino)-2-(4-metoksibenzilidenamino)-2',7'-dimetilspiro-[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2e)**

Bileşğin verimi % 74, erime noktası: 285 °C, molekül formülü C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, molekül ağırlığı 546 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	74,70	6,27	10,64
Bulunan	74,50	6,15	10,45

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 1.35-1.31 (t, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.30 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.25-3.20 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.44 (s, 1H, N=CH), 8.04-6.36 (m, 12H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 14.69 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.66 (Ar-CH<sub>3</sub>), 21.38 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.42 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.79 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 76.68 (köprü karbon), 165.05 (C=O), 152.24-118.02 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3433-3394 (N-H), 2965-2861 (Ar-H, C-H), 1702 (C=O), 1620 (C=N), 1512-1447 (C=C).

**4.9. 2-((E)-((E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alliliden)amino)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (2f)**

Bileşğin verimi % 64, erime noktası: 315 °C, molekül formülü: C<sub>37</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, molekül ağırlığı ise 585 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	75,87	6,71	11,96
Bulunan	75,77	6,50	11,78

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 1.35-1.31 (t, 6H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 6H, PhNCH<sub>3</sub>), 3.25-3.19 (t, 4H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.04 (s, 1H, N=CH), 8.03-6.39 (m, 12H, Ar-H).



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 14.77$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $16.70$  ( $\text{ArCH}_3$ ),  $38.37$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $40.22$  ( $\text{NCH}_3$ ),  $65.42$  (köprü karbon),  $165.26$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $152.96$ - $96.86$  ( $\text{C}=\text{C}$ , aromatik).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $2969$  (Ar-H, C-H),  $1739$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1689$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $1601$ - $1512$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

#### 4.10. (E)-2-(2,4-dimetoksibenzilidenamino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3a)

Bileşiğin verimi % 81, erime noktası  $331^\circ\text{C}$ , molekül formülü  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ , molekül ağırlığı ise  $494$  g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	70,44	4,48	5,67
Bulunan	70,25	4,30	5,48

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 3.75$ - $3.74$  (s, 6H,  $\text{ArOCH}_3$ ),  $9.88$  (s, 2H,  $\text{Ar-OH}$ ),  $9.13$  (s, 1H,  $\text{N}=\text{CH}$ ),  $7.88$ - $6.42$  (m, 13H,  $\text{Ar-H}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 55.87$ - $56.23$  ( $\text{ArOCH}_3$ ),  $65.61$  (köprü karbon),  $163.70$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $163.15$ - $98.64$  ( $\text{C}=\text{C}$ , aromatik).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3202$  (O-H),  $1666$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1627$ - $1607$  ( $\text{C}=\text{N}$ ), ( $\text{C}=\text{C}$ ).

#### 4.11. (Z)-2-((2-kloro-6-metoksikinolin-3-il)metilenamino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3d)

Bileşiğin verimi % 86, erime noktası  $269^\circ\text{C}$ , molekül formülü  $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_5$ , molekül ağırlığı ise  $549$  g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	67,70	3,67	7,64
Bulunan	67,50	3,55	7,45

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 3.89$  (s, 6H,  $\text{Ar-OCH}_3$ ),  $8.65$  (s, 1H,  $\text{N}=\text{CH}$ ),  $10.01$  (s, 2H,  $\text{Ar-OH}$ ),  $8.54$ - $6.48$  (m, 13H,  $\text{ArH}$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 56.20$  (ArOCH<sub>3</sub>), 65.19 (köprü karbon), 164.71 (C=O), 159.32 (C-OH), 158.54-103.15 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3166 (O-H), 1696 (C=O), 1594-1499 (C=N), 1614 (C=C).

#### 4.12. (E)-2-(4-etoksibenzilidenamino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3e)

Bileşğin verimi % 81, erime noktası 367°C, molekül formülü C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, molekül ağırlığı ise 478 g/mol'dür.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	72,79	4,63	5,85
Bulunan	72,60	4,50	5,60

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 1.31-1.27$  (t, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02-3.97 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.92 (s, 2H, ArOH), 9.01 (s, 1H, N=CH), 7.90-6.43 (m, 14H, ArH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 15.61-14.93$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 63.70 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.79-65.36 (köprü karbon), 163.83 (C=O), 160.83-102.88 (C=C, aromatik).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3389 (O-H), 1683 (C=O), 1509 (C=N), 1604 (C=C).

#### 4.13. 2-((Z)-((E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alliliden)amino)-3',6'-dihidroksispiro[izoindolin-1,9'-ksanten]-3-on (3f)

Bileşğin verimi % 88, erime noktası 350°C, molekül formülü C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, molekül ağırlığı ise 503 g/mol'dür.

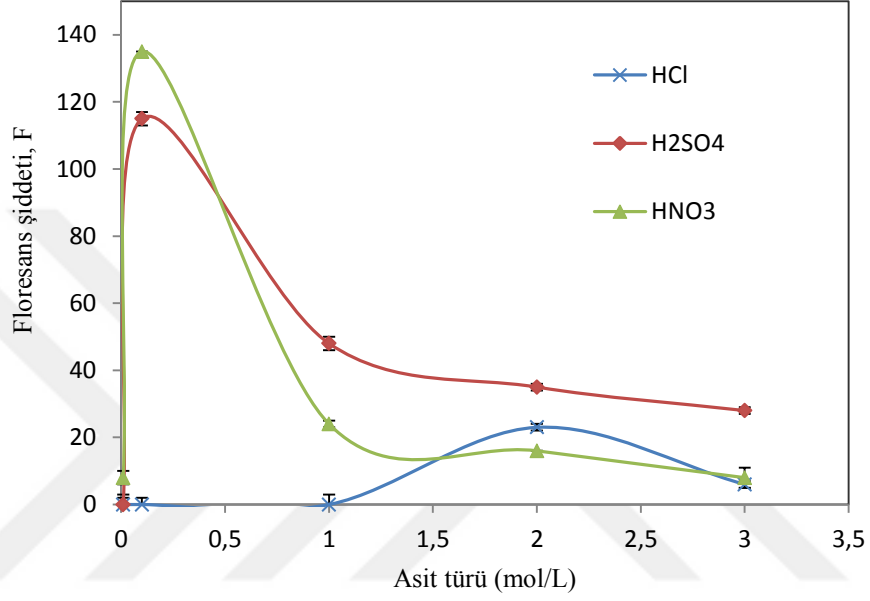
Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	73,94	5,00	8,34
Bulunan	73,77	4,80	8,10

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 2.92$  (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 9.89 (s, 2H, Ar-OH), 8.87 (s, 1H, N=CH), 8.84-6.44 (m, 16H, Ar-H).

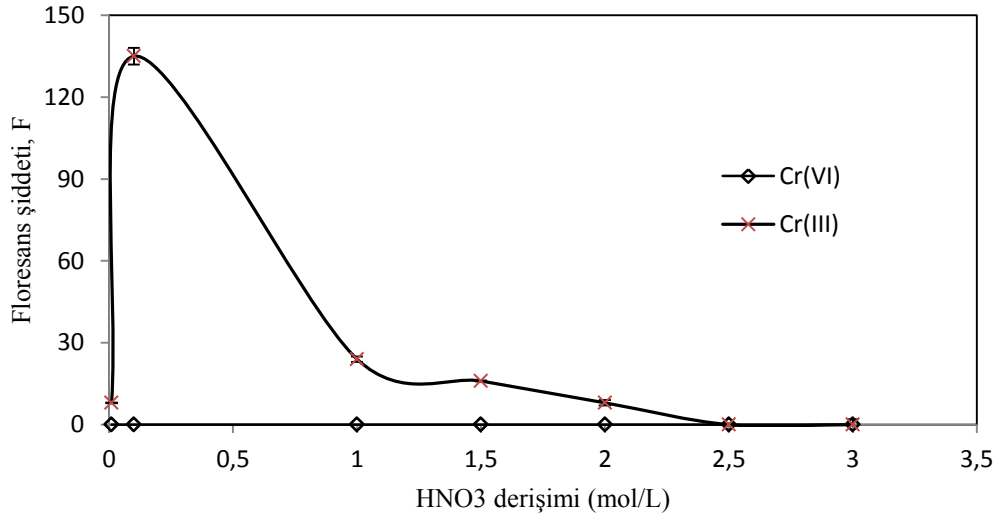
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 15.62$  ( $\text{ArNCH}_3$ ), 65.54-65.37 (köprü karbon), 163.97 (C=O), 158.89-103.00 (C=C, aromatik).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3373 (O-H), 1601 (C=O), 1522-1506 (C=N), 1558 (C=C).

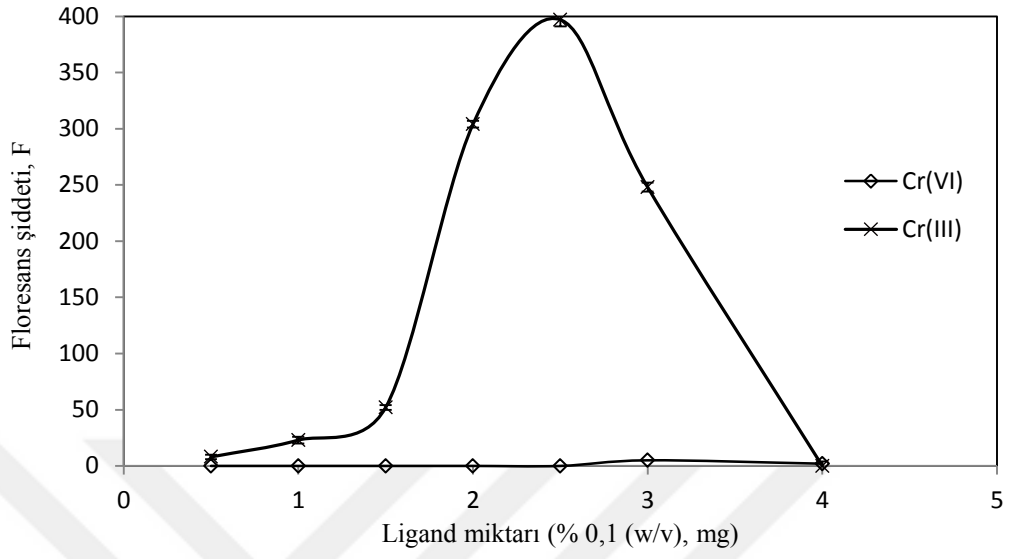
#### 4.14. Ortam Çözücü Türünün Cr(III) Analizine Etkisi



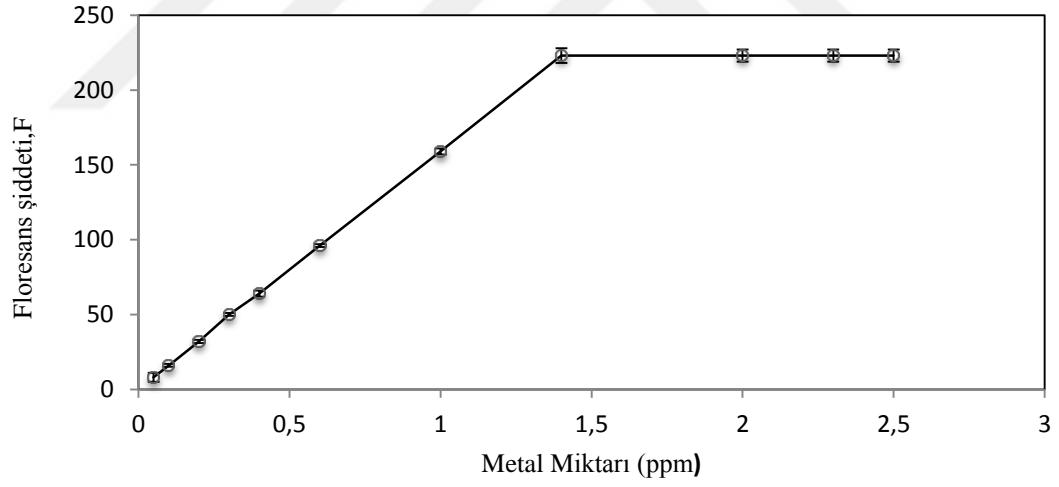
#### 4.15. Örnek Ortamının Asitliğinin Cr(III) Analizine Etkisi

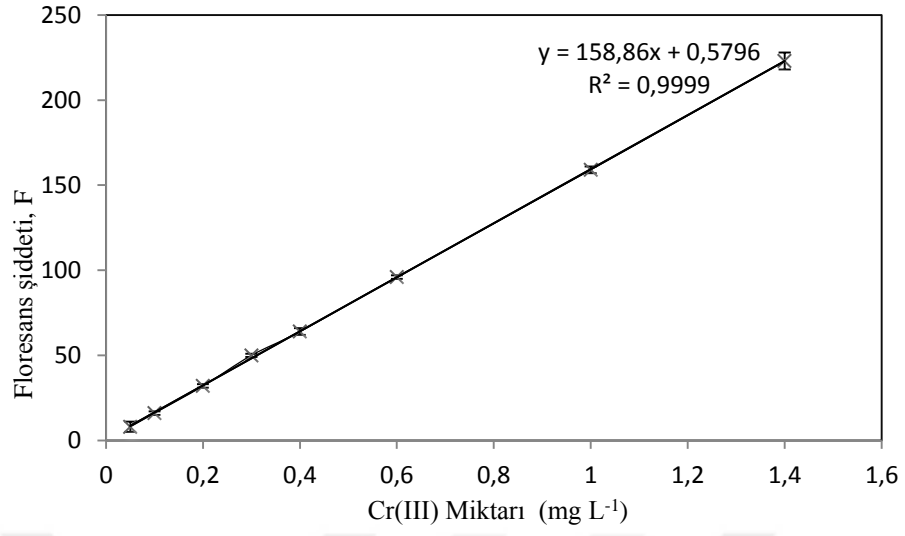


#### 4.16. BDAS Reaktifi Miktarının Etkisi

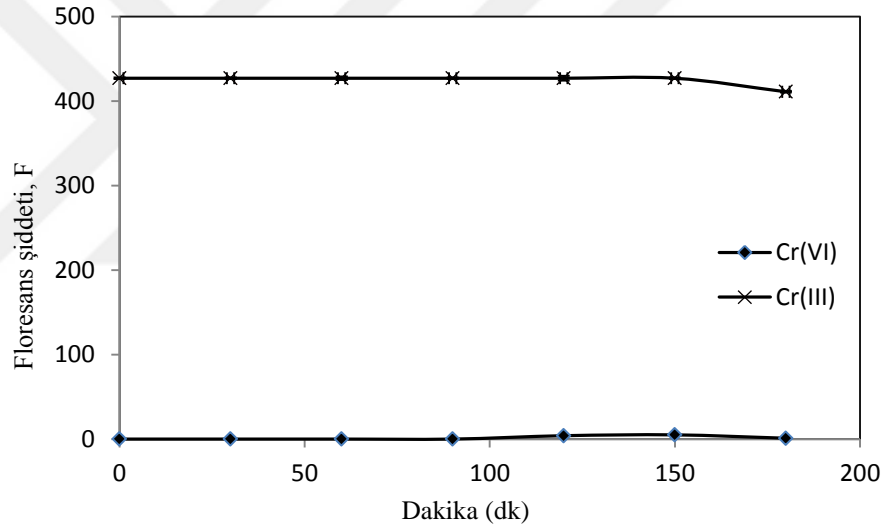


#### 4.17. Cr(III) Miktarının Etkisi ve Çalışma Aralığı





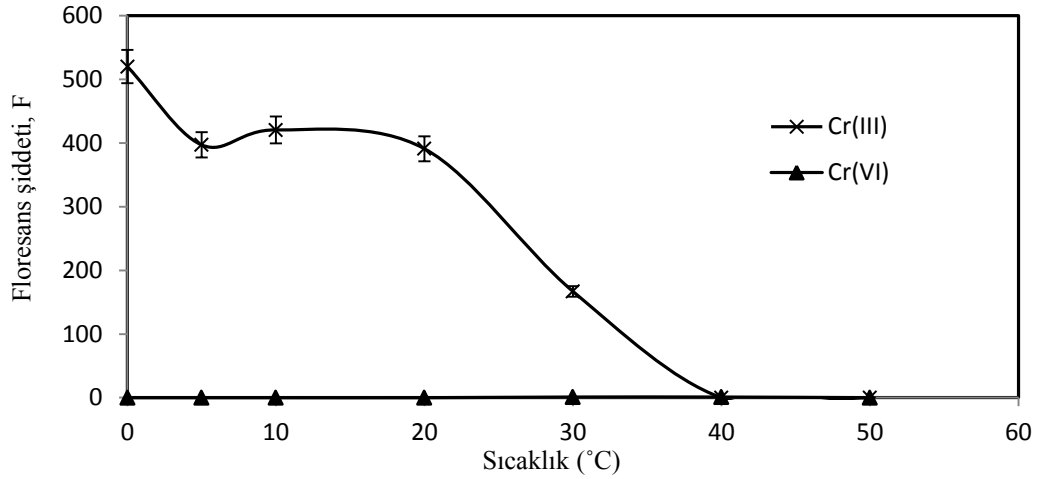
#### 4.18. Bekletme Süresinin Kompleks Kararlılığına Etkisi



#### 4.19. Ortam Yabancı İyon Etkisinin İncelenmesi

İyon	Eklenen	Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Geri kazanım (%)
Na <sup>+</sup>	NaCl	750	99 ± 1
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1 500	96 ± 2
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6 000	100 ± 1
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1 600	98 ± 2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	102 ± 2
Cl <sup>-</sup>	NaCl	7 000	97 ± 1
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1 600	98 ± 2

#### 4.20. Sıcaklığın Etkisi

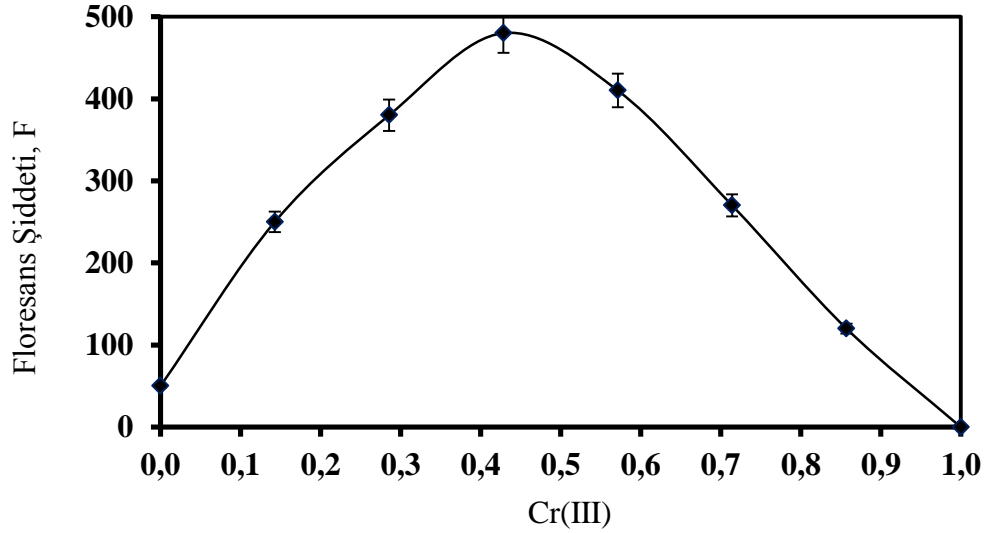


#### 4.21. Yüzey Aktif Maddenin BDAS ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi

% 0,2'lik Sodyum dodesil sülfat ile 1 mL optimum şarttır. 1 mL % 0,25'lik SDS ilave edildiğinde Cr(III)-BDAS kompleksinin dalga boyu değişmezken, 1 mL % 0,2'lik SDS, BDAS reaktifine ilave edildiğinde dalga boyunun, düşük dalga boyuna

kaydığı görülmektedir. Böylece Cr(III)-BDAS kompleksinin floresansı, BDAS reaktifinin floresansından kolaylıkla ayırt edilebilir.

#### 4.22. Florometre ile Sürekli Değişme Metodu



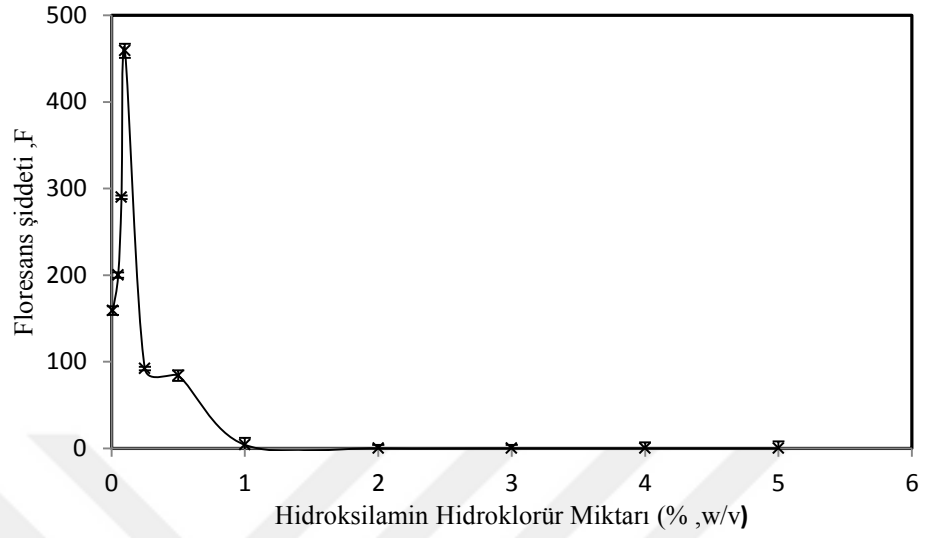
$X_{Cr(III)} = 0,5$  bulundu.

Cr(III) - DBAS kompleksi 1:1 oranında olup, formülü ML'dir.

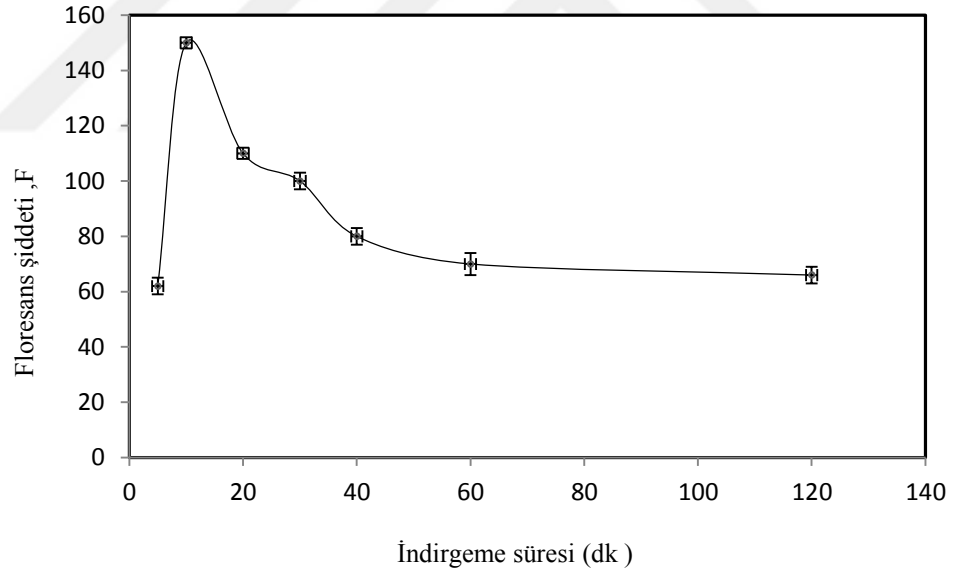
#### 4.23. BDAS-Cr(III) Kompleksinin Yapı Aydınlatması

Cr(III)-BDAS kompleksinin IR spektrumunda BDAS ligandının 1683 ppm'de çıkan karbonil (C=O) sinyalinin daha aşağı alana kaydığı ve pik Şiddetinde azalma olduğu gözlenmektedir. BDAS ligandının parmak izi bölgesindeki alifatik ve aromatik C-H sinyalleri, kompleksin parmak izi bölgesindeki sinyallerle kıyaslandığında ciddi değişiklik meydana geldiği görülmektedir. Kompleksin oluşumu sırasında N=C çift bağının açılması ve karbonil grubundaki oksijenin serbest elektron çifti Cr(III)'e atak yaparak yeni bir halka meydana getirmesi ile mümkün olduğunu düşünmekteyiz.

#### 4.24. Örnek ortamına HA·HCl Miktarının Etkisi



#### 4.25. İndirgeme Süresinin Kompleks Oluşumuna Etkisi





## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak kullanılan Rodamin B, Rodamin 6G ve Floresein'in sulu hidrazin hidrat ile reaksiyonları literatüre göre sentezlendi. İleri reaksiyonlarında aldehit grubu ihtiva eden reaktiflerle reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu bileşikler kristallendirme ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak saflaştırıldı. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin moleküler yapısı elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarıyla aydınlatıldı. Rodamin türevi bileşiklerin en belirgin ve ilgi çekici özelliği floresans özelliği göstermeleridir ve bu özellikleri sayesinde birçok alanda prob ve kemosensör olarak kullanılmaktadır.

Florometri, hızlı, son derece hassas, duyarlı ve yüksek verimli tarama yaptığı için metal iyonları ve diğer analitlerin saptanmasında tercih edilen bir yöntemdir. Florometri yöntemiyle metal iyonlarının saptanması analizlerinde, metal iyonlarının floresans yapabilen ligandlar ile oluşturdukları kompleksler yardımıyla olmaktadır. Seçilen metal iyonu floresans yapabilen bir molekül ile uygun şartlarda reaksiyona girerek; oluşan yeni kompleksürünün floresans şiddetinin ölçülmesi ile analiz gerçekleştirilir.

Rodamin boyaların formlarından olan spiroolaktam sinyali değiştiren kısımdır ve bir metal iyonu bağlandığı zaman halka açılır. Spirolaktam halkasına sahip olan Rodamin B türevi boyaya belirli bir miktarda Cr(III) iyonu ilavesiyle renk değişikliğinin yanı sıra reseptörün floresans değişikliğine sebep olur. Rodamin türevlerinin halka açma prosesi sulu çözeltilerde Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> gibi metal iyonlarının tanınması ve tespiti için kullanılır. Fakat rodamin merkezli floresans “turn-on” sensörlerinin canlı ve cansız sistemlerde Cr<sup>3+</sup> iyonu için kullanılması ile ilgili çok az literatür vardır. Ayrıca, biyolojik ve tarımsal faaliyetler sonucunda Cr<sup>3+</sup> iyonunun birikmesi çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bunun için Cr(III) iyonunu tespit edebilen sensörlere ihtiyaç vardır. Yapılan tez çalışmasıyla literatürün bu eksikliğine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Florimetre cihazıyla düşük derişimlerde ölçüm yapılabilmesi ve seçici olmasından ötürü avantajlıdır.

Bu çalışmada yeni floresans yapabilen bir florofor olan Rodamin B türevi (**1a**) bileşiminin floresans özelliğinden yararlanılmıştır. Bu ligandı çeşitli metal iyonlarıyla kompleks oluşturmaya çalışılarak floresans şiddetlerini ölçüldü, sadece Cr(III) iyonuna spesifik olduğu gözlemlendi. Böylece optimum deney koşullarını belirlendi. Ortamın asit türü, asit derişimi, BDAS derişimi, bekletme süresi, sıcaklık, yabancı iyon etkisi gibi parametreler tarandı. Gözlenebilme ve tayin sınırı belirlendi. Çeşitli çevre ve gıda örneklerinde direkt Cr(III) tayini yapıldı. Standart referans madde analizleriyle elde edilen kantitatif sonuçlarla yöntemin doğruluğu ispatlandı.

Ayrıca, BDAS reaktifiyle Cr(VI) iyonu da çalışıldı ve düşük floresans şiddeti göstermesiyle kompleks oluşturulamadığı belirlendi. Bunun için türleme ile örnekteki toplam kromdan yararlanıldı. Türleme analizinde, Cr(III) tayin edildi, toplam kromdan çıkarılarak bilinmeyen tür Cr(VI) bulundu.İndirgeme aracı olarak hidroksilaminhidroklorür(HA·HCl) kullanıldı. Örnek ortamına HA·HCl miktarının etkisi,indirgeme süresi gibi parametreler tarandı.

## KAYNAKLAR

1. Beija, M., Afonso, C. A. M., Martinho, J. M. G., Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Probes, *Chemical Society Reviews*, 38, 2410–2433, 2009.
2. Drexhage, K. H., Fluorescence Efficiency of Laser Dyes, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 80A, 421–428, 1976.
3. Bossi, M., et al., Reversible Red Fluorescent Molecular Switches, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7462–7465, 2006.
4. Shiraishi, Y., et al., Rhodamine-Based Fluorescent Thermometer Exhibiting Selective Emission Enhancement at a Specific Temperature Range, *Org. Lett.*, 9, 3921–3924, 2007.
5. Gonçalves, M.S.T., Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes, *Chem. Rev.*, 109, 190–212, 2009.
6. Arbeloa, T.L., et al., On the Mechanism of Radiationless Deactivation of Rhodamines, *Chem. Phys.*, 160, 123–130, 1992.
7. [https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0%C3%A7\\_d%C3%B6n%C3%BC%C5%9F%C3%BCm](https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0%C3%A7_d%C3%B6n%C3%BC%C5%9F%C3%BCm)
8. Grabowski, Z.R., Rotkiewicz, K., Rettig, W., Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures, *Chem. Rev.*, 103, 3899–4031, 2003.
9. Martin, M.M., Plaza, P., Changenet, P., Meyer, Y.H., Investigation of Excited-State Charge Transfer with Structural Change in Compounds Containing Anilino Subunits by Subpicosecond Spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol., A*, 105, 197–204, 1997.
10. Vogel, M., et al., Structural Relaxation of Rhodamine Dyes with Different N-Substitution Patterns: A Study of Fluorescence Decay Times and Quantum Yields, *Chem. Phys. Lett.*, 147, 452–460, 1988.
11. Rohatgi-Mukherjee, K.K., Arbeloa, I.L., Correlation of Liquid Structure with the Photophysics of Rhodamine B (acidic, basic and ester forms) in Water-Ethanol Mixed Solvent, *J. Photochem. Photobiol., A*, 58, 277–288, 1991.
12. Karpiuk, J., Grabowski, Z.R., Deschryver, F.C., Photophysics of the Lactone Form of Rhodamine 101, *J. Phys. Chem.*, 98, 3247–3256, 1994.
13. Richardson, S.D., Wilson, C.S., Rusch, K.A., Use of Rhodamine Water Tracer in the Marshlandupwelling System, *Ground Water*, 42, 677–688, 2004.

14. Kornbrust, D., Barfknecht, T., Testing of 24 Food, Drug, Cosmetic, and Fabric Dyes in the in Vitro and the in Vivo/in Vitro Rat Hepatocyte Primary Culture/DNA Repair Assays, *Environmental Mutagenesis*, 7, 101-120, 1985.
15. Mirsalis, J.C., et al., Measurement of Unscheduled DNA Synthesis and Sphase Synthesis in Rodent Hepatocytes Following in Vivo Treatment: Testing of 24 Compounds, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 14, 155-164, 1989.
16. Shimada, T., et al., Interindividual Variations in Human Liver Cytochrome P-450 Enzymes Involved in the Oxidation of Drugs, Carcinogens, Toxic Chemicals: Studies with Liver Microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy*, 270, 414-423, 1994.
17. Baran, E., Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 2012.
18. Kanlı, F.Y., Rodamin-610 Molekülün UV ile Işınlanması Durumunda Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
19. Shafer, F.P., *Dye Laser*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
20. Duarte, F.J., Hillman, L.W., *Dye Laser Principle*, Academic Press, New York, 1990.
21. Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, in: H.S. Nalwa (Ed.), vol. 7, 2001.
22. Hammond, P.R., *IEEE J. of Quantum Electron.* QE 15, 624, 1979.
23. Maslow, V.V., et al., *Quantum Electron*, 19, 463, 1989.
24. Karakuş, O., Demir, S., Coşkun, M., Görünmeyen Parmak İzlerini Geliştirmede Kullanılan Süperglu (Siyanoakrilat) Yönteminin Porların Görünümüne Etkisi, *Polis Bilimleri Dergisi*, 9, 1-4, 2007.
25. Graber, M.L., et al., Characteristics of Fluoroprobes for Measuring Intracellular pH, *Anal. Biochem.*, 156, 202, 1986.
26. Babcock, D.F., Pfeiffer, D.R., Independent Elevation of Cytosolic Calcium Concentration and pH of Mammalian Sperm by Voltage-Dependent and pH-Sensitive Mechanisms, *J. Biol. Chem.*, 262, 15041, 1987.
27. Miller, A.G., Ethylated Fluoresceins: Assay of Cytochrome P-450 Activity and Application to Measurements in Single Cells by Flow Cytometry, *Anal. Biochem.* 133, 46, 1983.

28. Klonis, N., et al., Spectral Properties of Fluorescein in Solvent-Water Mixtures: Applications as a Probe of Hydrogen Bonding Environments in Biological Systems, *Photochem. Photobiol.*, 67, 500, 1998.
29. Diehl, H., Markuszewski, R., Studies on Fluorescein - VII. The Fluorescence of Fluorescein as a Function of pH, *Talanta*, 36, 416, 1989.
30. Song, A., et al., Syntheses and Photophysical Properties of Amphiphilic Dyads of Fluorescein and Carbazole Linked with a Flexible or Semi-Rigid Bridge, *Dyes Pigments*, 39, 371, 1998.
31. <http://www.vmccli.com/veterinary-articles-fluorescein.html>
32. Markuszewski, R., Diehl, H., The Infrared Spectra and Structures of the Three Solid Forms of Fluorescein and Related Compounds, *Talanta*, 27, 937–946, 1980.
33. Leytus, S.P., Melhado, L.L, Mangel, W.F., Rhodamine-Based Compounds as Fluorogenic Substrates for Serine Proteinases, *Biochem. J.*, 209, 299–307, 1983.
34. Leytus, S.P., Patterson, W.L., Mangel, W.F., New Class of Sensitive and Selective Fluorogenic Substrates for Serine Proteinases. Amino Acid and Dipeptide Derivatives of Rhodamine, *Biochem. J.*, 215, 253–260, 1983.
35. Lorey, S., et al., Transcellular Proteolysis Demonstrated by Novel Cell Surface-associated Substrates of Dipeptidyl Peptidase IV (CD26), *J. Biol.Chem.*, 277, 33170–33177, 2002.
36. Liu, J.X., et al., Fluorescent Molecular Probes V: A Sensitive Caspase-3 Substrate for Fluorometric Assays, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 9, 3231–3236, 1999.
37. Guzikowski, A.P., et al., Synthesis of a Macrocyclic Rhodamine 110 Enzyme Substrate as an Intracellular Probe for Caspase 3 Activity, *Tetrahedron Lett.*, 41, 4733–4735, 2000.
38. Cai, S.X., et al., Design and Synthesis of Rhodamine 110 Derivative and Caspase-3 Substrate for Enzyme and Cell-Based Fluorescent Assay, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11, 39–42, 2001.
39. Zhang, H.Z., et al., N-Ac-DEVD-N'-(Polyfluorobenzoyl)-R110: Novel Cell-Permeable Fluorogenic Caspase Substrates for the Detection of Caspase Activity and Apoptosis, *Bioconjugate Chem.*, 14, 458–463, 2003.
40. Wang, Z.Q., Liao, J.F., Diwu, Z.J., N-DEVD-N'-Morpholinecarbonyl-Rhodamine 110: Novel Caspase-3 Fluorogenic Substrates for Cell-Based Apoptosis Assay, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15, 2335–2338, 2005.

41. Corrie, J.E.T., Craik, J.S., Munasinghe, V.R.N., A Homobifunctional Rhodamine for Labeling Proteins with Defined Orientations of a Fluorophore, *Bioconjugate Chem.*, 9, 160–167, 1998.
42. Lavis, L.D., Chao, T.Y., Raines, R.T., Fluorogenic Label for Biomolecular Imaging, *ACS Chem. Biol.*, 1, 252–260, 2006.
43. Streu, C., Meggers, E., Ruthenium-Induced Allylcarbamate Cleavage in Living Cells, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 5645–5648, 2006.
44. Pires, M.M., Chmielewski, J., Fluorescence Imaging of Cellular Glutathione Using a Latent Rhodamine, *Org. Lett.*, 10, 837–840, 2008.
45. Li, J., et al., Substrate Optimization for Monitoring Cathepsin C Activity in Live Cells, *Biorg. Med. Chem.*, 17, 1064–1070.
46. Yatzeck, M.M., et al., A Highly Sensitive Fluorogenic Probe for Cytochrome P450 Activity in Live Cells, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18, 5864–5866, 2008.
47. Cruickshank, K.H., Bittner, M.L., Fluorescent Labeling Complexes with Large Stokes Shift Formed by Coupling Together Cyanine and Other Fluorochromes Capable of Resonance Energy Transfer, WO94/06812, 1994.
48. Corrie, J.E.T., Craik, J.S., Preparation of Rhodamine Derivatives as Fluorescent Labels, WO95/09170, 1995.
49. Jackson, P., Bobrow, M.N., Trometer, J.D., Two-Dimensional Electrophoresis Separation of Proteins and Neutral Dyes for Use Therewith, WO03/092848, 2003.
50. Mayer, U., Oberlinner, A., Rhodamine dyes, US4647675, 1987.
51. Grechishnikova, I.V., Johansson, L.B.A., Molotkovsky, G.J., Synthesis of New Bifluorophoric Probes Adapted to Studies of Donor-Donor Electronic Energy Transfer in Lipid Systems, *Chem. Phys. Lipids*, 81, 87–98, 1996.
52. Dujols, V., Ford, F., Czarnik, A.W., A Long-Wavelength Fluorescent Chemodosimeter Selective for Cu(II) Ion in Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7386–7387, 1997.
53. Yang, X.F., Guo, X.Q., Zhao, Y.B., Development of a Novel Rhodamine-Type Fluorescent Probe to Determine Peroxynitrite, *Talanta*, 57, 883–890, 2002.
54. Xiang, Y., et al., Highly Sensitive and Selective Optical Chemosensor for Determination of Cu<sup>2+</sup> in Aqueous Solution, *Talanta*, 74, 1148–1153, 2008.
55. Swamy, K.M.K., et al., Boronic Acid-Linked Fluorescent and Colorimetric Probes for Copper Ions, *Chem. Commun.*, 5915–5917, 2008.

56. Huang, W., et al., A Bright Water-Compatible Sugar-Rhodamine Fluorescence Sensor for Selective Detection of Hg<sup>2+</sup> in Natural Water and Living Cells, *J. Environ. Monit.*, 11, 330–335, 2009.
57. Chen, X.Q., et al., A Highly Selective and Sensitive Fluorescence Probe for the Hypochlorite Anion, *Chem. Eur. J.*, 14, 4719–4724, 2008.
58. Zhang, W., et al., A Highly Sensitive Acidic pH Fluorescent Probe and Its Application to HepG2 Cells, *Analyst*, 134, 367–371, 2009.
59. Chen, X., et al., Characterization of Rhodamine B Hydroxylamide as a Highly Selective and Sensitive Fluorescence Probe for Copper(II), *Anal. Chim. Acta*, 632, 9–14, 2009.
60. Bae, S., Tae, J., Rhodamine-Hydroxamate-Based Fluorescent Chemosensor for Fe(III), *Tetrahedron Lett.*, 48, 5389–5392, 2007.
61. Nedelcev, T., Racko, D., Krupa, I., Preparation and Characterization of a New Derivative of Rhodamine B with an Alkoxysilane Moiety, *Dyes Pigm.*, 76, 550–556, 2008.
62. Zhang, X., Shiraishi, Y., Hirai, T., A New Rhodamine-Based Fluorescent Chemosensor for Transition Metal Cations Synthesized by One-Step Facile Condensation, *Tetrahedron Lett.*, 48, 5455–5459, 2007.
63. Shiraishi, Y., et al., A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for Hg(II), *J. Org. Chem.*, 73, 8571–8574, 2008.
64. Kwon, J.Y., et al., A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for Pb<sup>2+</sup>, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10107–10111, 2005.
65. Chatterjee, A., et al., Selective Fluorogenic and Chromogenic Probe for Detection of Silver Ions and Silver Nanoparticles in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2040–2041, 2009.
66. Yang, Y.K., et al., A Rhodamine-Hydroxamic Acid-Based Fluorescent Probe for Hypochlorous Acid and Its Applications to Biological Imagings, *Org. Lett.*, 11, 859–861, 2009.
67. Shang, G.Q., et al., A Novel Hg<sup>2+</sup> Selective Ratiometric Fluorescent Chemodosimeter Based on an Intramolecular FRET Mechanism, *J. Fluoresc.*, 18, 1187–1192, 2008.
68. Kim, Y.R., et al., Rhodamine-Based "Turn-On" Fluorescent Chemodosimeter for Cu(II) on Ultrathin Platinum Films as Molecular Switches, *Adv. Mater.*, 20, 4428–4432, 2008.
69. Adamczyk, M., Grote, J., Efficient Synthesis of Rhodamine Conjugates Through the 2'-Position, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 1539–1541, 2000.

70. Afonso, C.A.M., et al., An Expedient Synthesis of Cationic Rhodamine Fluorescent Probes Suitable for Conjugation to Amino Acids and Peptides, *Synthesis*, 17, 2647–2654, 2003.
71. Nguyen, T., Francis, M.B., Practical Synthetic Route to Functionalized Rhodamine Dyes, *Org. Lett.*, 5, 3245–3248, 2003.
72. Geng, J., et al., Site-Directed Conjugation of "Clicked" Glycopolymers To Form Glycoprotein Mimics: Binding to Mammalian Lectin and Induction of Immunological Function, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15156–15163, 2007.
73. Montalbetti, C., Falque, V., Amide Bond Formation and Peptide Coupling, *Tetrahedron*, 61, 10827–10852, 2005.
74. Daş, B., et al., Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüze İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri, *Journal of Life Sciences*, Volume 1, Number 2, 2012.
75. <http://marmotek.com.tr/kromun-tarihcesi/>
76. <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/Metaller2.pdf>
77. Aycan, H.A., Doğal Malzemelerle Deri Fabrikalarından Atılan Krom(III) Kirliliğinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2002.
78. Saçmacı Ş., et al., A New Chelating Resin: Synthesis, Characterization and Application for Speciation of Chromium (III)/(VI) Species, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 746-753, 2012.
79. [http://metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf)
80. [http://www.iultcs.org/pdf/IUR-1\\_KromveDeriArastirma.pdf](http://www.iultcs.org/pdf/IUR-1_KromveDeriArastirma.pdf)
81. Matos, G.D., et al., Speciation of Chromium in River Water Samples Contaminated with Leather Effluents by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Separation/Preconcentration by Cloud Point Extraction, *Microchem. J.*, 92, 135–139, 2009.
82. [http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden\\_kullanım#krom](http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanım#krom)
83. Shanker, A.K., Modeofaction and Toxicity of Trace Elements, in: M.N.V.Prasad (Ed.), *Trace Elements: Nutritional Benefits, Environmental Contamination, and Health Implications*, JohnWiley&Sons, Inc., Hoboken, pp.537–542, 2008.
84. McRae, R., et al., In Situ Imaging of Metals in Cells and Tissues, *Chem. Rev.*, 109, 4780, 2009.



85. Singh, A.K., Gupta, V.K., Gupta, B., Chromium(III) Selective Membrane Sensors Based on Schiff Bases as Chelating Ionophores, *Anal. Chim. Acta.*, 585, 171, 2007.
86. Arakawa, H., et al., A Comparative Study of Calf Thymus DNA Binding to Cr(III) and Cr(VI) Ions. Evidence for the Guanine N-7-Chromium-Phosphate Chelate Formation, *J. Biol. Chem.* 275, 10150–10153, 2000.
87. Arakawa, H., et al., Sequence Specificity of Cr(III)-DNA Adduct Formation in the p53 Gene: NGG Sequences are Preferential Adduct-Forming Sites, *Carcinogenesis*, 27, 639–645, 2006.
88. King, R.B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Chischester, England, 1994.
89. Xie, P., et al., A Fluorescent Chemosensor Based on Rhodamine for Cr<sup>3+</sup> in Red Spectral Region in Aqueous Solutions and Living Cells, *J. Lumin.*, 140, 45–50, 2013.
90. Geng, T.M., Huang, R.Y., Wu, D.Y., Turn-On Fluorogenic and Chromogenic Detection of Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in a Completely Water Medium with Polyacrylamide Covalently Bonding to Rhodamine B Using Diethylenetriamine as a Linker, *RSC Adv.*, 4, 46332, 2014.
91. Fishbein, L., Sources, Transport and Alterations of Metal Compounds: An Overview. I. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium, and Nickel, *Environ. Health Perspect.*, 40, 43–64, 1981.
92. Li, D., et al., Rhodamine-Based Chemosensor for Fluorescence Determination of Trivalent Chromium Ion in Living Cells, *Sensors and Actuators B*, 223, 705–712, 2016.
93. Hisanori, A.N.D.O., Keiko, T.A.W.A., Tanaka, M., Fluorescence and Metal Ion Recognition Properties of Acetylacetonate-Based Ligands, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 84-87, 2009.
94. Sivaraman, G., Mahesh, A., Chellappa, D., Aminoquinoline Based Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Lead(II) and Aluminum(III) and Its Application in Live Cell Imaging, *Anal. Chim. Acta*, 853, 596–601, 2015.
95. Bravo, V., et al., A New Phenanthrene-Based Bis-Oxime Chemosensor for Fe(III) and Cr(III) Discrimination, *Tetrahedron*, 68, 4882–4887, 2012.
96. Jung, Y., et al., New Thiazolothiazole Derivatives as Fluorescent Chemosensors for Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>, *Dyes Pigments*, 94, 423–426, 2012.
97. Sarkar, M., Banthia, S., Samanta, A., A Highly Selective 'Off-On' Fluorescence Chemosensor for Cr(III), *Tetrahedron Lett.*, 47, 7575–7578, 2006.

98. Li, Z.X., et al., An 'Off-On' Fluorescent Chemosensor of Selectivity to Cr<sup>3+</sup> and Its Application to MCF-7 Cells, *Tetrahedron*, 67, 7096–7100, 2011.
99. Venkateswarulu, M., et al., Turn-On Trivalent Cation Selective Chemodosimetric Probe to Image Native Cellular Iron Pools, *Dalton Trans.*, 43, 5269–5273, 2014.
100. Duran, A., AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlelendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 1992.
101. Arar, E.J., et al., Determination of Hexavalent Chromium in Sludge Incinerator Emissions Using Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Sci. Technol.*, 26, 1944, 1992.
102. <http://www.infogroup.com.tr/images/teknik-bilgiler/sular.pdf>
103. [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf)
104. Davidson, S., et al., *Human Nutrition and Dietetics*. Longman Group Limited, Edinburgh London and New Yorks, 111-144, 1979.
105. Wang, L.L., et al., Cloud Point Extraction Combined with High-Performance Liquid Chromatography for Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI) in Environmental Sediment Samples, *J. Hazard. Mater.*, 177, 114–118, 2010.
106. Boevski, I., Daskalova, N., Havezov, I., Determination of Barium, Chromium, Cadmium, Manganese, Lead and Zinc in Atmospheric Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), *Spectrochim. Acta, Part B*, 55, 1643–1657, 2000.
107. Chen, S., et al., Speciation of Chromium and Its Distribution in Tea Leaves and Tea Infusion Using Titanium Dioxide Nanotubes Packed Microcolumn Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Food Chem.*, 150, 254–259, 2014.
108. Zhu, X., et al., Cloud Point Extraction for Speciation of Chromium in Water Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Water Res.*, 39, 589–595, 2005.
109. Hosseini, M.S., Belador, F., Cr(III)/Cr(VI) Speciation Determination of Chromium in Water Samples by Luminescence Quenching of Quercetin, *J. Hazard. Mater.*, 165, 1062–1067, 2009.
110. Kalidhasan, S., et al., Extractive Separation and Determination of Chromium in Tannery Effluents and Electroplating Waste Water Using Tribenzylamine as the Extractant, *J. Hazard. Mater.*, 165, 886–892, 2009.
111. Tuzen, M., Soylak, M., Multiwalled Carbon Nanotubes for Speciation of Chromium in Environmental Samples, *J. Hazard. Mater.*, 147, 219–225, 2007.

112. Matos, G.D., et al., Speciation of Chromium in River Water Samples Contaminated with Leather Effluents by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Separation/Preconcentration by Cloud Point Extraction, *Microchem. J.*, 92, 135–139, 2009.
113. Karatepe, A., et al., Development of a Coprecipitation System for the Speciation/Preconcentration of Chromium in Tap Waters, *J. Hazard. Mater.*, 173, 433–437, 2010.
114. Safari, M., et al., Speciation of Chromium in Environmental Samples by Dual Electromembrane Extraction System Followed by High Performance Liquid Chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 789, 58–64, 2013.
115. Calvo-Pérez, A., et al., Speciation of Chromium Using Chronoamperometric Biosensors Based on Screen-Printed Electrodes, *Anal. Chim. Acta*, 833, 15–21, 2014.
116. Leyden, D.E., Goldbach, K., Ellis, A.T., Preconcentration and X-ray Spectrometric Determination of Arsenic(III/V) and Chromium(III/VI) in Water, *Analytica Chimica Acta*, 171, 369-374, 1985.
117. Usda, J., Satoh, H., Kagaya, S., Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Hafnium Hydroxide, *Analytical Sciences*, 13 (4), 613-617, 1997.
118. Hirata, S., et al., Determination of Chromium(III) and Total Chromium in Seawater by On-line Column Preconcentration Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (7), 1089-1099, 2000.
119. Narin, I., et al., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Tannery Wastewater and Sediment Samples on Amborsorb 563 Resin, *Analytical Letters*, 35, 1437-1452, 2002.
120. Kabay, N., et al., Removal of Cr(VI) by Solvent Impregnated Resins (SIR) Containing Aliquat 336, *Reactive and Functional Polymers*, 54 (1-3), 103-115, 2003.
121. Gil, R.A, et al., On-line Preconcentration and Determination of Chromium in Parenteral Solutions by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60 (4), 531-535, 2005.
122. Soylak, M., Tuzen, M., Diaion SP-850 Resin as a New Solid Phase Extractor for Preconcentration-Separation of Trace Metal Ions in Environmental Samples, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1496-1501, 2006.
123. Narin, I., Kars, A., Soylak, M., A Novel Solid Phase Extraction Procedure on Amberlite XAD-1180 for Speciation of Cr(III), Cr(VI) and Total Chromium in

- Environmental and Pharmaceutical Samples, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2), 453-458, 2008.
124. Oktor, K., et al., Speciative Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Dyeing Waste Water of Dil Creek Discharge to Izmit Gulf (Izmit-Kocaeli, Turkey) by ICP-AES, *Environmental Monitoring and Assessment*, 141 (1-3), 97-103, 2008.
  125. Bartyzela A., Cukrowskaa E.M., Solid Phase Extraction Method For The Separation and Determination of Chromium(III) inthe Presence of Chromium(VI) Using Silica Gel Modified by N,N'-Bis-( $\alpha$ -Methylsalicylidene)-2,2-Dimethyl-1,3-Propanediimine, *Analytica Chimica Acta*, 707, 204– 209, 2011.
  126. Gu Y., Zhu X., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) İons Using A B-Cyclodextrin Crosslinked Polymer Micro-Column and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim Acta*, 173, 433–438, 2011.
  127. Saçmacı, Ş., et al., A New Chelating Resin: Synthesis, Characterization and Application for Speciation of Chromium (III)/(VI) Species, *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 746-753, 2012.
  128. Goswami, S., et al., Visual and Near IR (NIR) Fluorescence Detection of Cr<sup>3+</sup> in Aqueous Media Via Spirobenzopyran Ring Opening with Application in Logic Gate and Bio-İmaging, *Dalton Trans.*, 43, 231–239, 2014.
  129. Wang, J., et al., A Single Molecular Probefor Multi-Analyte (Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) Detection in Aqueous Medium and İts Biological Application, *Chem. Commun.*, 50, 12258–12261, 2014.
  130. Baaa, X., et al., Design and Synthesis of a Novel Chromium(III) Selective Fluorescent Chemosensor Bearing a Thiodiacetamide Moiety and Two Rhodamine B Fluorophores, *Sensors and Actuators B*, 221, 930–939, 2015.
  131. Li, D., et al., Rhodamine-Based Chemosensor for Fluorescence Determination of Trivalent Chromium İon in Living Cells, *Sensors and Actuators B*, 223, 705–712, 2016.
  132. Zhou, Y., et al., A Rhodamine-Based Fluorescent Enhancement Chemosensor for the Detection of Cr<sup>3+</sup> in Aqueous Media, *Dyes and Pigments*, 97, 148-154, 2013.
  133. Diao, Q., et al., A Novel Fluorescent Probe for Cr<sup>3+</sup> Based on Rhodamine–Crown Ether Conjugate and İts Application to Drinking Water Examination and Bioimaging, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 156,15–21, 2016.
  134. Xie, P., et al., A Fluorescent Chemosensor Based on Rhodamine for Cr<sup>3+</sup> in Red Spectral Regionin Aqueous Solutions and Living Cells, *Journal of Luminescence*, 140, 45–50, 2013.

135. Güler, S., Rubellit'in Lüminesans ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2012.
136. Çelik Erbaş, S., Diketopirolopirol Sınıfı Pigmentlerin Organik Sıvı ve Katı Fazlara Uyumlu Antisimetrik Türevlerinin Sentezleri ve Katı Matrisler İçerisindeki Fotofiziksel- Fotokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2013.
137. Valeur, B., Molecular Fluorescence Principles and Applications, s. 399, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., ISBN: 3-527-60024-8 (Electronic), 2001.
138. Girgin, B., Floresans Özellik Gösteren Yeni Kaliks[4] Aren Bileşiklerinin Sentezi ve İyon Bağlama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2015.
139. Kalkan, N., Hıtc Iodide Laser Boyasının Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
140. Lakowicz, J.-R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, 1986.
141. Eren, E., 1,8-Naftalen İmid ve 1,8-Naftalen Benzimidazol Türevlerinin Sentezleri ve Fotofiziksel-Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bornova-İzmir, 2008.
142. Ünal, M., Bazı Benzimidazol Türevlerinin Florimetrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2008.
143. Çapan, A., 3-Hidroksiflavon Türevlerinin Sentezi ve Mikroheterojenik Sistemlerle Etkileşimlerinin Floresans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
144. Kılıç, N., Trifenilamin Türevlerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2011.
145. Öztürk, G., Bazı Yeni Floresant İndikatörlerin Sentezi ve Spektroskopik Uygulamaları, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2008.
146. Gündüz, T., İnrümentel Analiz, Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara, 2002.
147. Türkmen, Z., Bazı Triterpen Flavon Kombinasyonlarının Hazırlanması ve Biomembranlarda Floresans Prob olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2004.
148. Ediz, E., Bazı Ade İnhibitörleri ile Hidroklorotiazidin İkili Karışımlarının Birlikte Tayini için Spektroflorimetrik Yöntem Geliştirilmesi ve Organik Çözücü Su Ortamlarında pKa'larının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2010.
149. Swinney, T.C., Kelley, D.F., J. Chem. Phys., 99, 211-21, 1993.

150. Bauer, H.H., et al., Instrumental Analysis, Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1978.
151. Verma, A.K., et al., Inhibition of 7,12- Dimethylbenz(A)Anthracene-Induced and N-Nitrosomethylurea- Induced Rat Mammary-Cancer by Dietary Flavonol Quercetin, Cancer Research, 48, 5754-5758, 1988.
152. [http://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127\\_905\\_dosya.pdf](http://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_905_dosya.pdf)
153. Taylor J.R., Zafaritos C.D., Modern Physics for Scientist and Engineers, Prentice-Hall Inc., Mc Graw-Hill Book Comp., 1996.
154. Oldham, P.B., et al., Molecular Fluorescence, Phosphorescence, and Chemiluminescence Spectrometry., Analytical chemistry, 72 (12), 197-210, 2000.
155. Gupta, K.V., et al., A Reversible Fluorescence “Off–On–Off” Sensor for Sequential Detection of Aluminum and Acetate/Fluoride Ions, Talanta, 144, 80–89, 2015.
156. Xu, L., et al., A Highly Selective and Sensitive Photoswitchable Fluorescent Probe for Hg<sup>2+</sup> Based on Bisthienylethene–Rhodamine 6G Dyad and for Live Cells İmaging, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 128, 567–574, 2014.
157. Bao, X., et al., Design and Synthesis of A New Selective Fluorescent Chemical Sensor for Cu<sup>2+</sup> Based on a Pyrrole Moiety and a Fluorescein Conjugate, Tetrahedron Letters, 57, 942–948, 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Konya’da doğan Esra ÖZYOL, ilk, orta öğrenimini Konya Büyükşehir İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Selçuklu Atatürk Lisesi’nde başarıyla tamamlamıştır. 2009 yılında Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazanıp 2013 yılında bölüm ikincisi olarak mezun olduktan sonra 2013 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans’a başlamıştır.

2013 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI danışmanlığında hazırladığı **Rodamin Türevi Boyar Maddelerin Sentezi, Gıda ve Çevre Örneklerindeki Bazı Ağır Metallerin Florimetrik Yöntemle Tayini** başlıklı teziyle 2016 yılında mezun olmuştur.

### **İletişim Bilgileri**

**Adres :** Akıncılar Mah Dündar Sok Huzur apt 16/3 Selçuklu/ KONYA

**Cep :** 05066257124 / 05453611047

**E-posta:** [esra.ozyol42@gmail.com](mailto:esra.ozyol42@gmail.com)