

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

Yüksek Lisans Tezi

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

Nur ÖKSÜZ

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

Yozgat 2016

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

Yüksek Lisans Tezi

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

Nur ÖKSÜZ

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

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 2015 FBE/T-169 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2016

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110113023 numaralı öğrencisi Nur ÖKSÜZ'ün hazırladığı "Furan Türevi Rodamin Boyar Maddelerin Sentezi, Çevre ve Gıda Örneklerindeki Bazı Ağır Metallerin Florimetrik Yöntem ile Tayini" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 08/09/2016 günü saat 13.00'de yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİ ile karar verilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Yüksel TUFAN

Üye : Prof.Dr. Mustafa SAÇMACI

Üye : Doç.Dr. İrfan KOCA

Üye : Doç.Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

Üye : Doç.Dr. Şerife SAÇMACI

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...08./...09./2016.. tarih ve 28. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

08.09/2016.
Enstitü Müdürü
Doç. Dr. Fuat KÖKSAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Rodamin Boyaların Kullanım Alanları	1
1.2. Rodamin Boyaların Özellikleri	2
1.3. Ksanten Halkası Amino Gruplarındaki Değişme.....	4
1.4. Karboksifenil Halkasının Değişimi.....	6
1.5. Karboksilik Asit Grubunun Değişimi	8
1.6. Rodamin 6G	10
1.7. Rodamin B	12
1.8. Floresein	13
1.9. Furan	14
1.10. Furfural.....	14
1.11. Arsenik	16
1.11.1. Arseniğin Özellikleri.....	16
1.11.2. Arseniğin Kullanım Alanları.....	17
1.11.3. Arseniğin Doğada Bulunuşu	20
1.11.4. Arseniğin Canlılar Üzerindeki Etkisi.....	21
1.11.5. Arsenik Zehirlenmeleri	22
1.11.6. Arsenik ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	23
1.12. Arsenik Türlemesi.....	23

1.13. Moleküler Floresans.....	24
1.13.1. Floresans ve Fosforesans	25
1.13.2. Floresans ve Fosforesans Teorisi	25
1.14. Molekölün Uyarılması ve Temel Hale Dönmesi	26
1.14.1. İç Geçiş.....	28
1.14.2. Dış Geçiş	28
1.14.3. Sistemler Arası Çapraz Geçişler	28
1.14.4. Titreşim Relaksasyonu(ışımatsız, durgun).....	29
1.15. Floresansı Etkileyen Faktörler	29
1.15.1 Yapısal Faktörler.....	29
1.15.2 Sıcaklık ve Vizkozite	29
1.15.3. Çözücünün Etkisi	30
1.15.4. pH Etkisi	30
1.15.5. Kuantum Verimi.....	30
1.15.6. Derişim.....	31
1.15.7. Yapısal Rijitlik	32
1.16. Floresans Ölçme Cihazı	32
1.17. Cihazın Başlıca Kısımları	34
1.17.1. Işık Kaynağı	34
1.17.2. Dedektörler.....	34
1.17.3. Numune Kapları	34
1.17.4. Monokromatör	34
2. MATERYAL ve METOT	35
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	35
2.3. Floresans Spektroskopisi.....	35

2.4. Deneylerde Kullanılan Metotlar.....	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1. Giriş.....	37
3.1.1. RH1 Reaksiyonu Sentezi	37
3.1.2. RH2 Reaksiyon Sentezi.....	38
3.1.3. F-1 Reaksiyon Sentezi.....	38
3.1.1.1. N-1 Reaksiyon Sentezi.....	39
3.1.1.2. N-4 Bileşiğinin Sentezi	43
3.1.1.3. N-5 Bileşiğinin Sentezi	46
3.1.1.4. N-6 Bileşiğinin Sentezi	50
3.1.2.1. N-1a Reaksiyon Sentezi	53
3.1.2.2. N-2a Reaksiyon Sentezi	56
3.1.2.3. N-3a Bileşiğinin Sentezi	59
3.1.2.4. N-4a Bileşiğinin Sentezi	63
3.1.2.5. N-5a Bileşiğinin Sentezi	66
3.1.2.6. N-6a Bileşiğinin Sentezi	70
3.1.3.1. N-2b Bileşiğinin Sentezi	73
3.1.3.2. N-4b Bileşiğinin Sentezi	76
3.1.3.3. N-5b Bileşiğinin Sentezi	79
3.1.3.4. N-6b Bileşiğinin Sentezi	81
3.2. DMBD Ligandı için Florometrik Çalışmalar	85
3.3. Deneyde Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı	85
3.4. Bozucu Etki Yaratan İyonların İncelenmesinde Kullanılan Çözeltiler.....	85
3.5. Deneysel Faktörlerin Optimizasyonu.....	86
3.5.1 Asitlik Etkisi	86
3.5.2 DMBD Ligandının Miktarının Etkisi.....	86

3.5.3. As(III) Miktarının Etkisi	88
3.5.4. Kompleks Oluşumu İçin Bekleme Süresinin Etkisi.....	89
3.5.5. Çalışma Aralığının Belirlenmesi.....	89
3.5.6. Bozucu Etki Gösteren İyonların Etkisinin İncelenmesi	91
3.5.7. Sıcaklığın Etkisi	92
3.5.8. Yüzey Aktif Maddenin DMBD ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi.....	93
3.5.9. Toplam Arsenik Tayini	93
3.6. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması	94
3.6.1. Florometre İle Sürekli Değişme Metodu	94
3.7. IR ile As(III)-DMBD Kompleksinin İncelenmesi	96
3.8. Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı	97
3.9. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulaması.....	98
3.9.1. Örnek Hazırlama İşlemleri.....	98
3.9.1.1. Çay ve Bitki Örnekleri	98
3.10. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi	100
3.10.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi	100
3.10.2 Analit İlavesi ile Analiz	101
4. BULGULAR	102
4.1. (Z)-3',6'-bis (dietilamino)-2-((4,5-dimetilfuran-2-il)metilenamino) spiro-[izo indol-1,9'-ksanten]-3-on (N-1).....	102
4.2. (E)-3',6'-bis (dietilamino)-2-((5-fenilfuran-2-il)metilenamino) spiro [iso indol-1,9'-ksanten]-3-on, (N-4).....	102
4.3. (E)-3',6'-bis (dietilamino)-2-((5-nitrofuran-2-il) metilenamino) spiro [isoindol-1,9'-ksanten]-3-on, (N-5).....	103
4.4. (E)-3',6'-bis(dietilamino)-2-((5-(4-nitrofenil)furan-2-il) metilenamino) spiro- [isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-6).....	103

4.5. (E)-2-((4,5-dimetilfuran-2-il)metilenamino)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetilspiro [isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-1a)	104
4.6. (E)-3',6'- bis(etilamino) -2',7'-dimetil-2- ((5-metilfuran-2-il) metilenamino) spiro [isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-2a).....	104
4.7. (E)-2-((5-klorofuran-2-il) metilenamino)-3',6'- bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-3a).....	105
4.8. (E)-3',6'- bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2- ((5-fenilfuran-2-il) metilen amino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-4a).....	105
4.9. (E)-3',6'- bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2- ((5-nitrofuran-2-il) metilen amino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-5a).....	106
4.10. (E)-3',6'- bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2- ((5-(4-nitrofenil) furan-2-il) metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-6a)	106
4.11. (E)-3',6' -dihidroksi-2-((5-metilfuran-2-il)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-2b)	107
4.12. (E)-3',6' -dihidroksi-2-((5-fenilfuran-2-il)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-4b)	107
4.13. (E)-3',6' -dihidroksi-2-((5-nitrofuran-2-il)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-5b)	107
4.14. (E)-3',6' -dihidroksi-2- ((5-(4-nitrofenil)furan-2-il) metilen amino) spiro[iso-indol-1,9'-ksanten]-3-on(N-6b)	108
4.15. Asitlik Etkisi	109
4.16. DMBD Ligandının Miktarının Etkisi.....	109
4.17. As(III) Miktarının Etkisi	110
4.18. Kompleks Oluşumu İçin Bekleme Süresinin Etkisi.....	110
4.19. Çalışma Aralığının Belirlenmesi.....	110
4.20. Bozucu Etki Gösteren İyonların Etkisinin İncelenmesi	111
4.21. Sıcaklığın Etkisi	111
4.22. Yüzey Aktif Maddenin DMBD ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi	112

TARTIŞMA VE SONUÇ	113
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	126



FURAN TÜREVİ RODAMİN BOYAR MADDELERİN SENTEZİ, ÇEVRE VE GIDA ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN FLORİMETRİK YÖNTEM İLE TAYİNİ

Nur ÖKSÜZ

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2016; Sayfa: 126

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

ÖZET

Bu çalışmada, furan ihtiva eden rodamin türevi boyaları literatüre kazandırılmıştır. Sentezlenen yeni bileşikler, floresans özellik göstermektedir. Bu tür moleküllerin literatürde sayıları azdır.

Arsenik, çevre ve insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli bir elementtir. Endüstriyel veya tarımsal ilaçlamalardan dolayı kirlenen sulardan, arsenik bakımından zengin topraklarda yetişen besinlerden, içme sularından, toz veya dumandan dolayı insanlar arseniğe maruz kalabilirler.

Arsenik, As(III) ve As(V) formlarında bulunan ve farklı toksisite dereceleri olan bir elementtir. Sentezlenen (E)-2-((4,5-dimetilfuran-2-il)-metilenamino)-3',6'-bis-(etilamino)-2',7'-dimetil-spiro[isindol-1,9'-ksanten]-3-on (**DMDB**) bileşiği As(III) ile kompleks oluştururken, As(V)'e karşı ilgisiz davranmıştır.

Gerçek örneklerdeki toplam As miktarını belirleyebilmek için KI + HCl + askorbik asit ortamında indirgeme yapıldı. Geliştirilen yöntem uygulanarak As(III) miktarı belirlendi. Daha sonra toplam As miktarından As(III) çıkarılarak As(V) miktarı hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Rodamin, Furan, Arsenik, Türleme, Gıda örnekleri

**SYNTHESIS OF RHODAMINE DYE DERIVATIVE FURAN,
DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS IN ENVIRONMENTAL
AND FOOD SAMPLE BY FLUORIMETRIC METHOD**

Nur ÖKSÜZ

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

2016; Page: 126

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI

Assoc. Prof. Dr. Şerife SAÇMACI

ABSTRACT

In this study, derivative of rhodamine dyes containing furan were obtained to the literature. The synthesized products it is showed the fluorescence property. It is less the number of such molecules in the literature.

Arsenic is an element highly dangerous for the environment and human health. People may be exposed to arsenic due to the polluted waters derive from industrial or agricultural chemicals, foods which grown in the rich arsenic soil, drinking waters, the dust and smoke.

Arsenic is an element which As(III) and As(V) in the forms that having different degrees of toxicity. While the synthesized reagent (E)-2-((4,5-dimethylfuran-2-yl)-methyleneamino)-3',6'-bis-(ethyl-amino)-2',7'-dimethyl-spiro-[izoindol-1,9'-xanthene]-3-one (**DMDB**) and As(III) complexed, As(V) did not any complex.

To determine the quantity of total arsenic in the real samples, KI + HCl + ascorbic acid medium was performed to reduce. The quantity of As(III) was carried out using the developed procedure. After that, from total amount of arsenic, As(III) was removed the quantity of As(V) was calculated.

Keywords: Rhodamine, Furan, Arsenic, Speciation, Food samples.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmalarım süresince beni her konuda yönlendiren, ilgisini, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI'ya ve Sayın Doç. Dr. Şerife SAÇMACI hocama teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Bölümü'nde Arş. Gör. İ. Evren KIBRIZ'a, Arş. Gör. Mehmet YAKAN'a, Uzman Mehmet GÜMÜŐ'e ve Jeoloji Bölümü Arş. Gör. Serkan AKBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatım ve tez çalışmalarım da boyunca her daim yanımda olan ve her türlü desteğini gördüğüm kıymetli arkadaşım Esra ÖZYOL'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bana her zaman güvenen ve büyük sabır gösteren aileme sonsuz şükranlarımı sunarım...

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Ksanten Halkası 1
Şekil 1.2:	Rodamin Boya Genel Yapısı 2
Şekil 1.3:	Rodamin 101'in Farklı Molekül Yapıları 3
Şekil 1.4:	Rodamin 110'un Amino Gruplarının Değişimi İçin Genel Yöntemler 4
Şekil 1.5:	Esteraz Enzimi ile Bis(Asetil Trimetil) Rho 110 Maskeleye Olmadan Reaksiyon Mekanizması 5
Şekil 1.6:	Modifiye Rodaminlerin Kondenzasyon Reaksiyonu ile Sentezi 6
Şekil 1.7:	Süksinimidil Türevi Rodamin Boyaların Sentezi 7
Şekil 1.8:	4' ve 5' TMR Türevlerinin Sentez Yolları 8
Şekil 1.9:	FRET Çalışmalarında Kullanılan Biyolojik Membran 9
Şekil 1.10:	Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açma Prosesi 9
Şekil 1.11:	Rodamin B Hidrazitin Sentez Aşaması 10
Şekil 1.12:	Rodamin 6G 10
Şekil 1.13:	Bazı Kemosensör Molekülleri 11
Şekil 1.14:	Rodamin B 12
Şekil 1.15:	Floresein 13
Şekil 1.16:	Furan Yapısı 14
Şekil 1.17:	Furan ve 2-Furoik Asit Yapısı 14
Şekil 1.18:	Furan Oluşum Reaksiyonları 14
Şekil 1.19:	Deniz Ortamındaki Yaygın Arsenik Türleri 18
Şekil 1.20:	Molekülün Farklı Spin Durumları 26
Şekil 1.21:	Jablonski Diyagramı 27
Şekil 1.22:	Derşimin Floresansa Etkisi 31
Şekil 1.23:	Floresein ve Fenolftaleyn 32
Şekil 1.24:	Florosans Akış Şeması 33
Şekil 2.1:	Florometri Akış Diyagramı 36
Şekil 3.1:	RH1 Reaksiyon Mekanizması 37
Şekil 3.2:	RH2 Reaksiyon Mekanizması 38
Şekil 3.3:	F-1 Reaksiyon Mekanizması 39
Şekil 3.4:	N-1 Bileşiğinin Sentezi 39
Şekil 3.5:	N-1 Bileşiğinin IR Spektrumu 40
Şekil 3.6:	N-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu 41

Şekil 3.7:	N-1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	42
Şekil 3.8:	N-4 Bileşiğinin Sentezi	43
Şekil 3.9:	N-4 Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 3.10:	N-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 3.11:	N-4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	45
Şekil 3.12:	N-5 Bileşiğinin Sentezi	46
Şekil 3.13:	N-5 Bileşiğinin IR Spektrumu	47
Şekil 3.14:	N-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 3.15:	N-5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	49
Şekil 3.16:	N-6 Bileşiğinin Sentezi	50
Şekil 3.17:	N-6 Bileşiğinin IR Spektrumu	50
Şekil 3.18:	N-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	51
Şekil 3.19:	N-6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	52
Şekil 3.20:	N-1a Bileşiğinin Sentezi	53
Şekil 3.21:	N-1a Bileşiğinin IR Spektrumu	53
Şekil 3.22:	N-1a Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	54
Şekil 3.23:	N-1a Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	55
Şekil 3.24:	N-2a Bileşiğinin Sentezi	56
Şekil 3.25:	N-2a Bileşiğinin IR Spektrumu	56
Şekil 3.26:	N-2a Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	57
Şekil 3.27:	N-2a Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	58
Şekil 3.28:	N-3a Bileşiğinin Sentezi	59
Şekil 3.29:	N-3a Bileşiğinin IR Spektrumu	60
Şekil 3.30:	N-3a Bileşiğinin H-NMR Spektrumu	61
Şekil 3.31:	N-3a Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	62
Şekil 3.32:	N-4a Bileşiğinin Sentezi	63
Şekil 3.33:	N-4a Bileşiğinin IR Spektrumu	63
Şekil 3.34:	N-4a Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	64
Şekil 3.35:	N-4a Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	65
Şekil 3.36:	N-5a Bileşiğinin Sentezi	66
Şekil 3.37:	N-5a Bileşiğinin IR Spektrumu	67
Şekil 3.38:	N-5a Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	68
Şekil 3.39:	N-5a Bileşiğinin ¹³ C NMR Spektrumu	69
Şekil 3.40:	N-6a Bileşiğinin Sentezi	70
Şekil 3.41:	N-6a Bileşiğinin IR Spektrumu	70
Şekil 3.42:	N-6a Bileşiğinin H-NMR Spektrumu	71

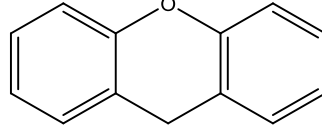
Şekil 3.43:	N-6a Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	72
Şekil 3.44:	N-2b Bileşiğinin Sentezi	73
Şekil 3.45:	N-2b Bileşiğinin IR Spektrumu	73
Şekil 3.46:	N-2b Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	74
Şekil 3.47:	N-2b Bileşiğinin ¹³ C NMR Spektrumu	75
Şekil 3.48:	N-4b Bileşiğinin Sentezi	76
Şekil 3.49:	N-4b Bileşiğinin IR Spektrumu	76
Şekil 3.50:	N-4b Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	77
Şekil 3.51:	N-4b Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	78
Şekil 3.52:	N-5b Bileşiğinin Sentezi	79
Şekil 3.53:	N-5b Bileşiğinin IR Spektrumu	79
Şekil 3.54:	N-5b Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	80
Şekil 3.55:	N-5b Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	81
Şekil 3.56:	N-6b Bileşiğinin Sentezi	82
Şekil 3.57:	N-6b Bileşiğinin IR Spektrumu	82
Şekil 3.58:	N-6b Bileşiğinin H-NMR Spektrumu	83
Şekil 3.59:	N-6b Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	84
Şekil 3.60:	Kompleks Oluşumuna Asit Derişiminin Etkisi (n=3)	86
Şekil 3.61:	Ligand Miktarının Floresans Şiddetindeki Değişim (n=3)	87
Şekil 3.62:	DMBD Ligand Miktarının Floresans Pik Görüntüsü	88
Şekil 3.63:	As (III) Miktarının Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)	88
Şekil 3.64:	Bekleme Süresinin Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)	89
Şekil 3.65:	As(III) – DMBD Kompleksinin Kalibrasyon Doğrusu (n=3)	90
Şekil 3.66:	Kalibrasyon Floresans Pik Görüntüsü	90
Şekil 3.67:	As(III)-DMBD Kompleksinin Floresans Şiddetine Sıcaklığın Etkisi (n=3)	92
Şekil 3.68:	Florometre ile Kompleks Stokiyometrisi (n=3)	95
Şekil 3.69:	As(III)-DMBD Kompleksinin IR Spektrumu	96

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Başlıca Arsenik Mineralleri	20
Tablo 3.1: Bozucu Etki Yapan İyonların As(III) Kompleksinin Tayinine Etkisi	91
Tablo 3.2: Yüzey Aktif Maddenin Dalga Boylarına Etkisi (n= 3)	93
Tablo 3.3: Örnek Ortamına Asit Türü ve Asit Miktarının Etkisi	94
Tablo 3.4: Sürekli Değişme Metodu(n=3)	95
Tablo 3.5: Çay ve Bitki Örneklerindeki As Miktarları	99
Tablo 3.6: INCT-TL-1 Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (n=4)	100
Tablo 3.7: Analit İlavesi ile Analiz Sonuçları	101

1. GİRİŞ

Rodamin boyalar, eosin ve floresein boyalar ile ksanten ailesinde yer alan floroformlardır. Ksanten kromoforunun genel yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Ksanten Halkası

Aktif rodamin boyalar ticari olarak temin edilebilir. Bunun yanında bu boyaların saf izomer veya izomerik boya karışımları 40.000 €dan fazla olduğu için kullanılması bir sorun teşkil eder. Bundan dolayı bu boyaların kullanımı için genellikle sentetik yollar tercih edilir. Büyük miktarlarda rodamin boya türevlerini elde etmek için sentezlemek gerekmektedir. Rodamin boyalar kondenzasyon reaksiyonu ile fonksiyonlaştırılmış reaktifler kullanılarak elde edilir. Başka bir olasılık da piyasada ki fonksiyonelleştirilmemiş daha uygun mevcut rodamin boyalarla türevlendirme yapmaktır. Rodamin boyalar sulu çözeltilerinde farklı fotofiziksel özelliklerde bulunmaktadır. Bunlar; maksimum emisyon, maksimum absorpsiyon, floresans zamanı ve kuantum verimidir[1].

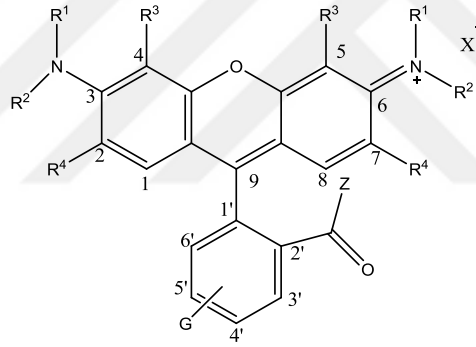
1.1. Rodamin Boyaların Kullanım Alanları

Rodamin boyalar geniş lazer boyalar olarak proteinler, nükleik asitler, lipitler, karbonhidratlar, toksinler, hormonlar ve diğer biyomolekülleri etiketlemek için floresans işaretleyici, floresans mikroskobu olarak akış sitometrisi, floresans kolerasyon spektroskopisi ve enzime bağlı immünosorbent deneyinde (ELİSA) kullanılmaktadır. Ayrıca, atık suların polimerik koagülantının kalıntı seviyelerini izlemede kullanılır. Biyolojik görüntüleme, tek molekül temelli spektroskopi kullanımları yanında optik mikroskopi, kırılma sınırını aşmak için yeni fiziksel kavramların pratik uygulamasında görev alırlar [2]. Suda çözünen koagülantların seviyesinin izlenmesi için küçük miktarlarda floresans boyaları karıştırmak ve sulu sistemlerde polimer konsantrasyonunu belirlemek için karışımın floresans özelliği yaygın bir özelliktir. Diğer kullanım alanları ise; yer altı sularında, akış izlemede,

kaçak tespitinde,septik ve kanalizasyon muayene ve benzeri uygulamalarda izleyici boya olarak kullanılmaktadır[3].

1.2. Rodamin Boyaların Özellikleri

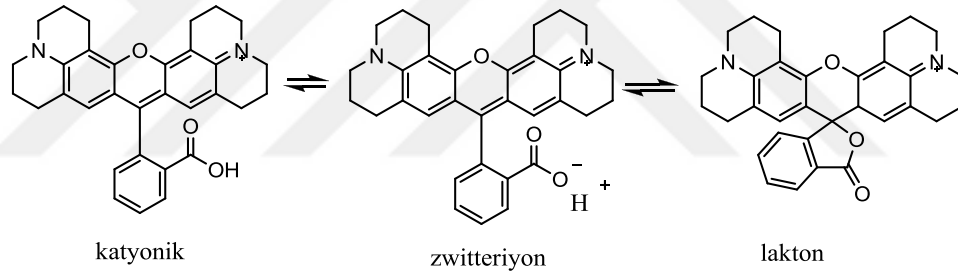
Piyasada bulunan ilk rodamin boyanın adı Alexa 633'tür. Bu yapı sülfonatlı rodamin yapısı olarak rapor edilmiştir. Kesin yapı ise 2007 yılında açıklanmıştır. Alexa 633'ün fotostabilitesi siyanin boyalarinkine benzer.Rodamin boyaları 630 nm'de absorplanır ve yaklaşık 660 nm'de ışık yayar[2]. Rodamin boyalar serbest formlarda bulunabilir. Çoğu için de prob özellikleri gösteren uygulamalarda başka bir molekül (polimer, oligonükleotid, biyomekül vs) veya yüzeye bağlı olmaktadır.Rodamin konjugatını elde etmek için genellikle aktif 4' veya 5'konumlarında rodamin türevleri ve moleküller arasında nükleofilik özellik gösteren reaksiyonlar kullanılır.Rodamin boyaların genel yapısı Şekil 1.2'degösterilmiştir [1].



Şekil 1.2. Rodamin Boya Genel Yapısı

Rodamin boyaların fotofiziksel özelliklerindeki önemli farklılıklar; iç dönüşüm ve ışımsız deaktivasyon ile açıklanmıştır.İç dönüşümün hem aktif hem de aktif olmayan bileşeni vardır.Rodamin boyaların her bir azot atomunda sadece bir alkil süstitüenti bağlı iken (R⁴ konumunda genellikle bir alkil grubu taşırlar) veya amino grupları sabitken aktifleşme işlemi olmaz. Bu boyaların kuantum verimi oldukça yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir [4,5]. Buna karşılık, her bir azot atomunda iki alkil süstitüenti bağlı olan rodamin boyaları aktifleşmiş iç dönüşüm gösterirler (molekül içi çevrilme). Bunun sonucu olarak, kuantum verimi ve floresans ömrüsıcaklıkla değişir.Aktifleşmiş işlem, amino gruplarından ksanten halkasına elektron transferi ile karakterize edilmiş ve bu durumun floresans ışması yapmayan

bükülmüş molekül içi yük transfer geçişi (TICT) ile ilişkili olduğu görülmüştür [6].Aktifleşme işlemi olmayan rodamin boyalar için bükülmüş molekül içi yük transfer geçişi (TICT) olayının enerjisi uyarılmış singlet durumunda daha yüksektir. Aktifleşmiş enerji yayılımı, yayılım yapmayan ve hızlı bir şekilde temel hale dönen bükülmüş molekül içi yük transfer geçişinin oranıyla açıklanır [7]. Aktifleşmemiş işlem solventin yüksek frekansa sahip titreşim modları ile çiftleşmiş C-H ve N-H gerilme modlarının enerji yayılımını içermektedir. N-H titreşim modları sulu çözeltilere karşı elektronik enerji yayılımında çok etkili olduğu bulunmuştur [8]. Rodamin türevi boyalardan en çok kullanılan türevleri Rodamin B ve Rodamin 101'dir. Bu boyalar çözücü polaritesi ve pH ile ilginç davranışlar gösterirler. Rodamin boyaları asidik çözeltilerde karboksil grubu protonlanarak katyonik formda bulunur. Bununla birlikte bazik çözeltilerde ayrışma oluşur ve molekül zwitter iyon a dönüşür. Rodamin 101'in üç formda ki molekül yapıları Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



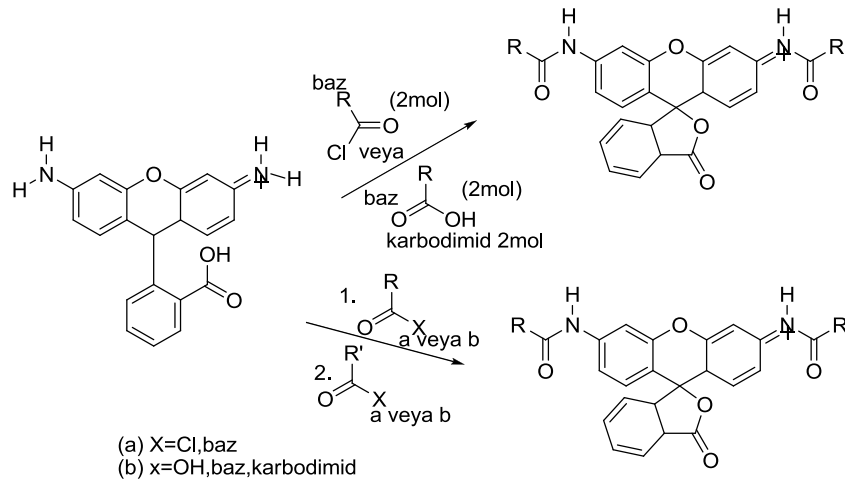
Şekil 1.3. Rodamin 101'in Farklı Molekül Yapıları

Ksanten halkası hem absorpsiyon hem de floresans şiddeti hipsokromik bir kaymaya ve λ_{abs}^{max} değerindeki epsilon katsayısında negatif yük anlamlı bir azalmaya neden olmaktadır. Ksanten kromoforunun merkez karbon atomu indüktif etkiye sahip olmasına rağmen hem katyonik hem de zwitter iyonik formlar aynı kromofor grubu paylaşırlar [9]. Zwitter iyonik formdaki kromoforun Π konjugasyonundaki kesinti nedeniyle, polaritesi az olan organik çözücülerde renksiz bir lakton olan zwitter iyon a tersinir olarak dönüşür. Rodamin laktonlarının absorpsiyonu UV spektral bölgede gerçekleşir. Rodamin boyaların floresans kuantum verimi ve ömrü çok düşüktür [8,10,11]. Rodamin 101 laktonunun çok düşük kuantum verimi ve ömrü, uyarılmış halde bir elektron yük transferi reaksiyonu ile olmaktadır. Zwitter iyonik formda boyanın uyarılmış hal ve singlet-triplet halleri bir yük geçişi oluşturur [11].

Floresans prob olarak kullanılan rodamin boya türevlerinin değişimi üç farklı değişim sonucu meydana gelmektedir. Bunlar, karboksifenil halkasının 4' ve 5' konumlarındaki değişim, ksanten molekülünün 3 ve 6 konumlarındaki amino gruplarının değişimi, 2' konumundaki karboksilik asit grubunun değişimidir. Rodamin boya türevlerinin aktif reaktanlar kullanarak kondenzasyon reaksiyonları doğrudan hazırlanabilir. Rodamin B ve Rodamin 6G en ucuz boyalardır. Dolayısıyla, uygulamalarda en çok kullanılan rodamin türevi boyalardır.

1.3. Ksanten Halkası Amino Gruplarındaki Değişim

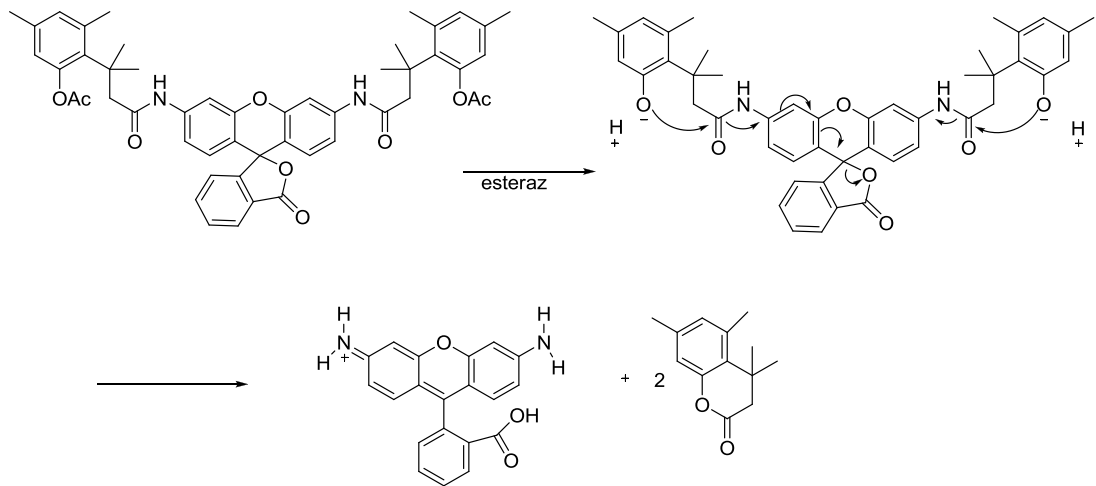
Rodamin boyalarında ksanten kısmı amino gruplarının işlevselleşmesi onların fotofiziksel özelliklerinin değişmesine neden olabilir. Hatta bazı durumlarda tamamen floresans kaybına yol açabilir. Bu özellik gizli floroforların sentezi için yararlı bulunmuştur. Atomik olmayan floroforların toplu floresansı biyolojik deneylerde önemli bilgileri saklayabilir. Bu nedenle; küçük moleküllerin doğal olarak görüntüleme veya canlı hücrelerde biyomedikal görüntüleme ve organometalik katalizinde, enzimatik aktivite çalışmalarında, latent florofor olarak kullanılmak üzere yeni bir rodamin türevi oluşturmak için çeşitli gruplarla çalışılmıştır [12-15]. Rodamin boya türevleri arasında bu amaç için en çok Rodamin 110 kullanılmaktadır. Çünkü, alkil grubu taşımaz ve amino grupları kimyasal reaksiyona daha elverişlidir. Rodamin 110'un simetrik ve asimetrik değişimi için bu yöntem kullanılabilir.



Şekil 1.4. Rodamin 110'un Amino Gruplarının Değişimi İçin Genel Yöntemler

Her iki amino grubunun değişimiden kaynaklanan istenmeyen sterik etkileşimler fenolik oksijenin aktifliğini (nükleofilliğini) artırır ve lakton oluşur. Bunun sonucu olarak, kromoforun Π elektron sistemi bozulur ve bu boya floresans özelliğini kaybeder. Yüksek floresans özelliğine sahip olan Rodamin 110, elektromanyetik spektrumun VIS bölgesinde soğurma yapar. Rodamin 110'daki amid bağlarının ayrılmasıyla konjugasyon derecesinde büyük bir artış olur. Bunun sonucu olarak da Rodamin 110 iyi ayrılan bir gruptur. Pro florofor bileşiklerin sentezinden sonra Rodamin 110'un birkaç bis-substitue peptit türevleri moleküler prob olarak Aldrich veya bazı kimyasal tedarikçiler tarafından ilgi görmeye başlamıştır. Mono sübstitue Rodamin 110 temel boya halinde iken daha az floresans olmasına rağmen, bir amit türevi ve karbamatı ile korunduğunda onun floresansı daha çok korunur [16,17]. Son yıllarda, maskeleme olmadan modifiye edilmiş rodamin türevlerini elde etmek için kullanılabilir yeni kimyasal reaksiyonlar geliştirilmiştir.

Chandran ve arkadaşları, Rodamin 110'un floresansını maskelemek için ilk olarak trimetil kilidini kullanmışlardır. Trimetil kilidi bir *o*-hidroksisinamik asit türevidir. Üç metil grupları arasındaki olumsuz sterik etkileşimler hızlı bir şekilde hidrosikumarinin laktonlaşmasına neden olur. Yapay selülo ortamında esteraz katalizi ile maskeleme olmadan bis (asetil trimetil) Rodamin 110 sentezlendi. Yüksek kararlılıkta sentezlenen bis (asetil trimetil) Rodamin 110 floresans göstermiştir [18].

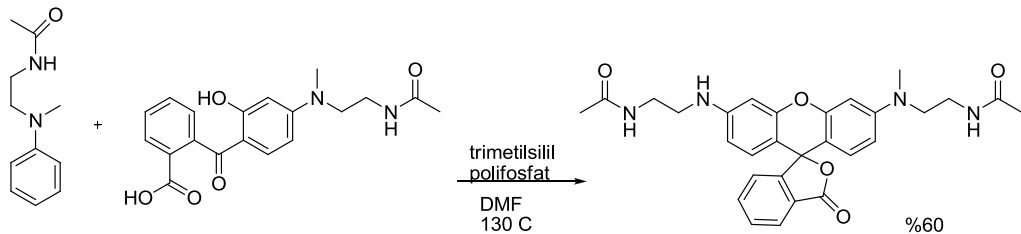


Şekil 1.5. EsterazEnzimi ile bis(Asetil Trimetil) Rho 110 Maskeleme Olmadan Reaksiyon Mekanizması

Yatzeck ve arkadaşları, sitokrom P450 aktivite tahlili için asimetrik trimetil kilit florojenik prob hazırladılar [19]. Benzer şekilde yaklaşımlar; tiyollerin tespiti, canlı hücrelerde katepsin enzimi proteolitik aktivitelerinin incelenmesi, DT diaforazin enzimatik kinetiklerinin karakterizasyonu, biyomoleküler görüntüleme için latent Rho 110 sentezleri kullanılmıştır [12-15,20]. Bu son uygulama için bir sülfonamid türevi, aynı mekanizma sayesinde bir sülfonil klorür türevi ve Rho 110 reaksiyonu ile hazırlandı [21].

Kim ve arkadaşları, Oligosakkarit ve monosakkaritlerin tespiti için rodamin türevi bisboranik asit sentezlediler [22]. Corrie ve arkadaşları, proteinleri tespit etmek için ışığa karşı dayanıksız rodamin türevlerinin sentezlenmesinde tamamı farklı sentetik bir yol izlediler.

Ksanten halkasındaki amino gruplarının fonksiyonlaştırılması yerine (2-asetamidoetil-metil-amino-2-hidroksi-benzoil-4- benzoik asit ve 2-asetamidoetil-metil-amino-fenol) arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile modifiye asimetrik rodamin boyaları hazırlandı. Ürün %60 verimle elde edildi. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapılmıştır [23].



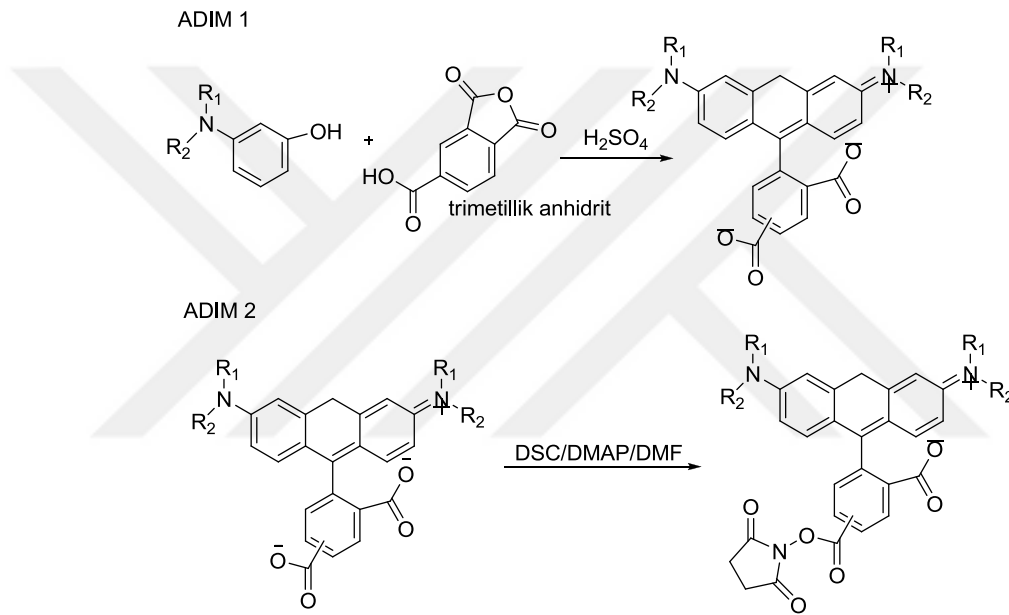
Şekil 1.6. Modifiye Rodaminlerin Kondenzasyon Reaksiyonu ile Sentezi

Tang ve arkadaşları, KSeCN, CuI ve trietil amin varlığında Rodamin 6G ile 3-bromobenzotrifloridin reaksiyonu ile tiyollerin tespiti için Se-N bağı içeren Rho 6G türevi sentezlediler [24].

1.4. Karboksifenil Halkasının Değişimi

Rodamin boyaların karboksifenil halkasının 3' ve 6' pozisyonları sterik engel göstermektedir. Sadece iki konumda (4' ve 5') reaksiyonun gerçekleşmesi mümkündür. Ticari olarak temin edilen rodamin boya türevlerinin kimyasal

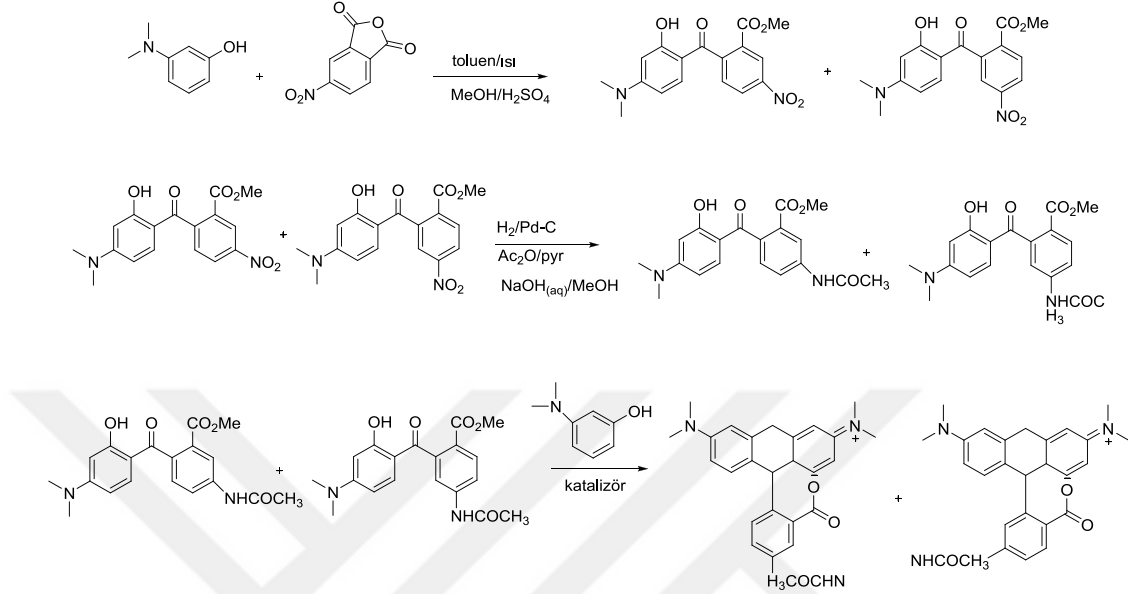
bağlanma gösterecekleri her pozisyon için uygun bir reaktif grup vardır. Karboksifenil halkasındaki değişimi ile elde edilen rodamin boyaların sentez yöntemleri literatürde yer almaktadır. Rodamin boyaların sentezi genel olarak, kullanılan derişik H_2SO_4 varlığında işlevselleştirilmiş ftalik anhidrit ile *N*-alkil meta(*m*)-aminofenollerin kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Özellikle süksinimid ester türevlerinin en olası sentezleme yolu *N*-hidroksi süksinimid ile metalikanhidrit esterleşme reaksiyonunu takiben 4'-5' karboksirodamin boyasının hazırlanmasını içerir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7.Süksinimidil Türevi Rodamin Boyaların Sentezi

Manchen ve Fung, süksinimidil türevlerinin sentezlerini rapor etmişlerdir. Tetrametil rodamin (TMR) ve Rho 101 kullanarak ikiaşama dadiensüksinimidil karbonat ve 4-dimetilaminopiridin DMF'de çözerek reaksiyonu gerçekleştirdiler [25]. Kondenzasyon reaksiyonu ile 4', 5' konumlarında izomerlerin her ikisini de elde etmek mümkündür. İzomer karışımları izomerik saf boyaların hazırlanması gayesiyle saflaştırılmalıdır. Saflaştırma işlemi iki adımdan birinin ardından gerçekleştirilebilir. Fakat esterleşme reaksiyonundan önce saflaştırma işleminin yapılması tercih edilir. İki izomerin ayrışması zahmetli, uzun ve zor saflaştırma yöntemleri gerektirmektedir. Bu iki izomerin farklı oranlarda farklı gruplardan elde edilmesi olasıdır ve bu nedenle sürekli ve doğru sonuçlara ulaşmak zor olabilir [26]. İzomerik

olmayan saf boyaların kullanılması bazı uygulamalarda bir takım problemler meydana getirebilir. Cary ve Craig bu problemi önlemek için bir metod önerdiler.

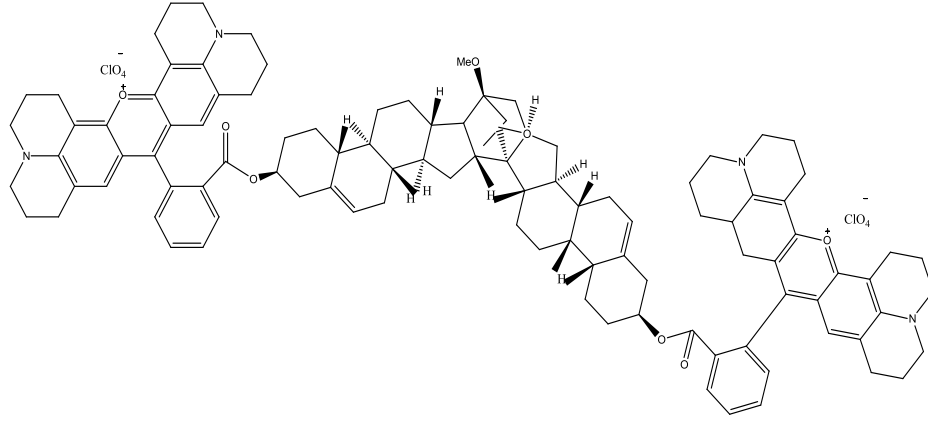


Şekil 1.8.4' ve 5' TMR Türevlerinin Sentez Yolları

Bu yöntemle göre, *m*-difenilaminofenol'den 1 mol kullanıldıktan sonra benzofenon türevi elde edilip, nitro grubu indirgendi ve oluşan amino grupları korumaya alındı. Beklenen rodamin türevi kataliz varlığında *m*-difenilaminofenol'ün bir eşdeğeriyle reaksiyona sokularak elde edildi. Kristallendirme ile ayırma işlemi yapıldığında izomerik olarak saf bir yapının elde edilmesi mümkündür. Amin türevinin korumasının kaldırılmasıyla uygun reaksiyon koşullarında Cl⁻, Br⁻, I⁻ ve maleimid türevlerine dönüştürülebilir [26].

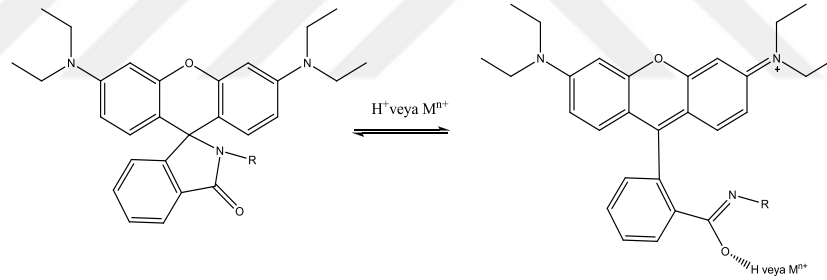
1.5. Karboksilik Asit Grubunun Değişimi

Karboksilik asit grubunun aktivasyonu için Grechisnikova bir yöntem geliştirdi. Bisteroid Rodamin 101 ester konjugatını DCC varlığında Rodamin 101 ve bisteroid diol türevinin reaksiyonu aracılığıyla gerçekleştirdi. Rodamin 101 ester konjugatını biyolojik zar modeli sistemlerinde FRET yöntemiyle kullandılar [27].



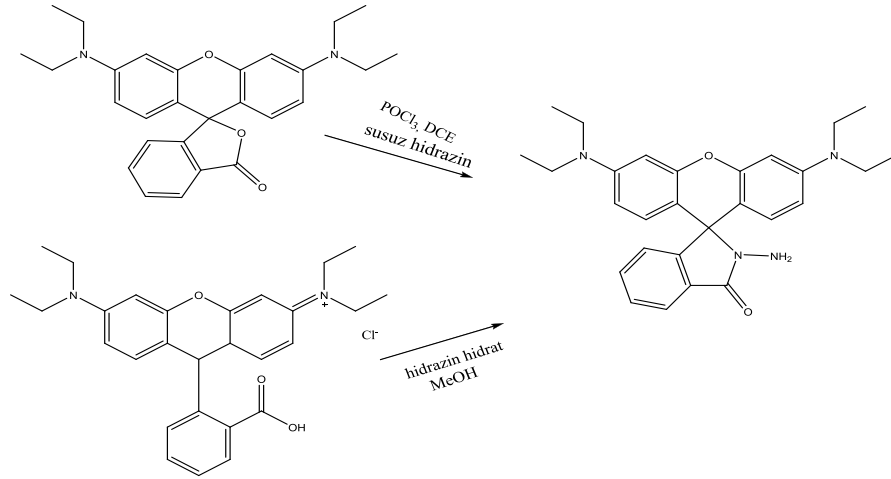
Şekil 1.9. FRET Çalışmalarında Kullanılan Biyolojik Membran

Czarnik grubunun yapmış olduğu çalışmalarda spirolaktam floresans özellik göstermez, amit halkası açıldığında rodamin boyalar floresans özellik gösterir, Rodamin boyalarda ki bu durum kemosensör kavramının metal iyonları ile daha çekici olduğunu göstermiştir.



Şekil 1.10. Rodamin B Türevinin Spirolaktam Halka Açma Prosesi

Czarnik ve arkadaşları, Rodamin B'nin dikloretan çözücü ortamında POCl_3 ile reaksiyonunu gerçekleştirdiler. Daha sonra saflaştırma işlemi yapmadan susuz hidrazin ile tekrar reaksiyon yapılarak Rodamin B Hidrazit'i %80 verimle elde ettiler [28]. Yang ve arkadaşları, aynı molekülü geri soğutucu altında metanol den Rodamin B ile hidrazin hidratın tek aşamalı reaksiyonuyla % 65 verimle elde ettiler [29].

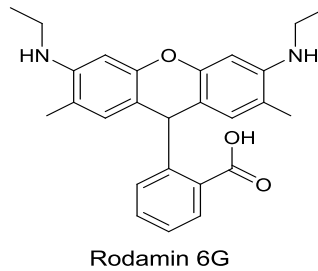


Şekil 1.11. Rodamin B Hidrazitin Sentez Aşaması

Adamczyk ve arkadaşları, rodamin konjugatlarını hazırlamak için birincil aminlerle rodamin 2-esterlerinin doğrudan reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir [30].

Bossi ve arkadaşları, HATU ile karboksilik grubunu aktif hale getirerek yüksek verimlerde Rodamin 101'in amit türevlerini hazırladılar [31]. HATU, uranyum tuzları ailesinden bağlayıcı bir peptit reaktifidir. Bağlanmanın sterik engelden dolayı zor olduğu durumlarda kullanılır [32].

1.6. Rodamin 6G

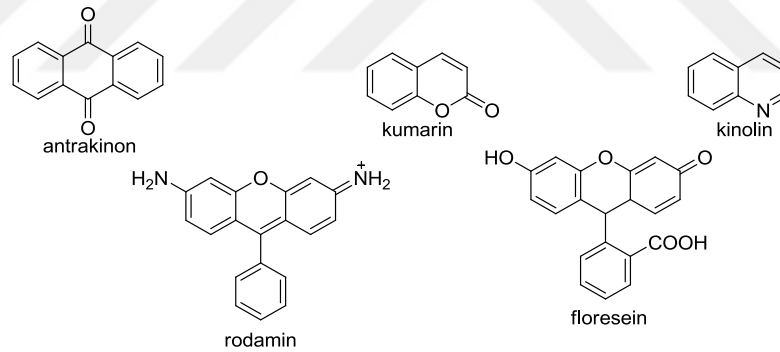


Şekil 1.12. Rodamin 6G

Rodamin 6G bir ksanten türevidir ve çoğunlukla lazer boyalar olarak kullanılırlar [33]. Rodamin 6G molekül agregaları (irili ufaklı parça)dimer formda veya daha yüksek agregalar floresansı sönmleme de rol oynarlar. Bu nedenle lazer boya sistemleri lazer yeteneğini aşağıya çeker. Monomer ve agregatlar arasında enerji uyarma transferi nedeniyle çoğunlukla bu sönmleme prosesi kullanılır ve ışımaz

sönümlenme gerçekleşir [34-37]. Dimerler özellikle düşük kuantum verimine sahiptirler. Böylece emisyonun sönümlenmesi etkili olmaktadır [38]. Sulu rodamin 6G çözeltileri (metanol ve etanol kullanıldığında) $10^{-5}M$ 'dan daha düşük konsantrasyonlar da boyalar için önemli sayıda dimerleri bulunmaktadır [39,40]. Yüksek konsantrasyonlardaki Rodamin 6G'nin monomerinden dimerine dönüşmesi ile floresans özelliği artmaktadır [41]. Rodamin 6G'nin yüksek konsantrasyonlarda katı hal lazer özelliği önemli bir sonuçtur. Boyanın toplanmasının yanı sıra boya moleküllerinin kimyasal bozulmaya uğraması boya lazer sisteminin lazer yeteneğini azaltabilir [42-46]. Rodamin 6G'nin çok asidik olduğu ortamlarda ($pH < 2$) etoksi grubunu kaybeder ve bir lakton halkası oluşturabilir [33,47,48].

Son zamanlarda, ağır metal iyonlarının tanıma ve algılama özellikleri kimyasal sensör çalışmaları alanında önemli bir amaç olarak ortaya çıktı [49]. Bu özellikler, birçok çalışmalar ile floroforların çeşitli türlerini kullanarak incelenmiştir. Örneğin; antrakininon, kumarin, rodamin, floresein ve kinolin [50-55].



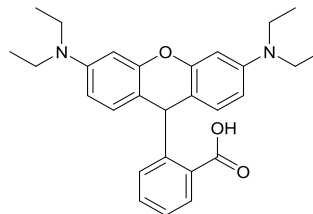
Şekil 1.13. Bazı Kemosensör Molekülleri

Bu floroforlar kemosensör sınıfı bazında oluşur ve metal iyonlarını tanıma-algılama amaçlarında umut verici sonuçlar sağlar. Floroforların seçimi son derece etkili kemosensör moleküllerinin hazırlanması için önemli bir adımdır. Buna ek olarak, Rodamin 6G türevleri moleküler etiketleme aracı olarak, termometre materyali olarak ve ağır metal iyonlarının tespiti için kemosensör olarak kullanılmıştır [56-61]. Rodamin türevi bir spirolaktam halka açma sistemine sahiptir. Bu sistem kemosensör olarak optik değişim ile ilgilidir. Amid tipi halkanın açılmasıyla spirolaktam değişiklikleri olduğunda floresans emisyon oluşur [62]. Bununla birlikte,

emiyon özellikleri; ışınımsal olmayan proseslerin kinetikleri ile ve çevresel faktörlerden örneğin, çözücü (çözücü-çözünen etkileşimi), polarite, pH, sıcaklık, boyanın konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenir. Rodamin 6G çok verimli ve ayarlanabilir lazerler için aktif ortam olarak en yaygın kullanılan boyalardan biridir [63,64]. Rodamin 6G'nin verimliliğini arttırmak ve boya lazerlerinin spektral ayar aralığını (dalga boyu aralığı) genişletmek için diğer boyalarla karışım hazırlanabilir [65-68]. Rodamin 6G'nin verici, diğer boyaların da alıcı çifti olarak kullanılması lazer boyanın enerji transferinin emisyon spektral karakteristikleri teorik ve deneysel olarak incelenebilir olmuştur [69-71].

Rodamin 6G'nin floresans özelliği uyarılmış hal absorpsiyonu ve moleküler floresansın kendiliğinden olan absorpsiyonundan etkilenir [72,73]. Lazer boyanın konsantrasyonu uygun bir ortam içinde boyanın lazer etkinliğini değiştirir [64,74]. Rodamin 6G'nin sistemler arası geçiş hızının kinetiği ve triplet halin yaşam ömrü lazer boyanın performansının değerini azaltır [75]. Lazer boyaların çözücülerin termo-optik özellikleri, sıcaklık ile kırma indisinin değişmesi özelliği ve lazer özellikleri üzerindeki etkileri kapsamlı olarak araştırılmıştır [76,77]. Solvatokromik prob molekülün floresans spektrumu, yani florokromizm çözücü polaritesi ile floresans emisyonu değişen bir özelliktir [78]. Bu olgu, temel ve uyarılmış durum arasındaki dipol momentleri ve enerji boşlukları farkına bağlıdır ve bu boyalar çözücü polaritesinin belirlenmesi için sensör problemleri için uygulanabilir. Uçucu organik bileşikler yönünde florofor sensörü için potansiyel uygulama araçları olarak kullanılmaktadırlar [79-84]. Artan çözücü polaritesi ile batokromik absorpsiyon ve emisyon kayması sonucu floresans emisyon probu olarak kullanılan bu boya polar çözücü ortamında turn-on floresans özellik gösterir [78].

1.7. Rodamin B

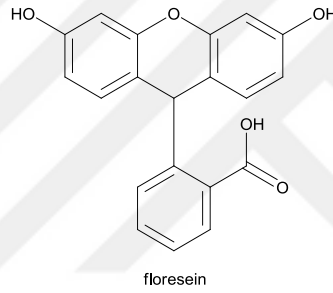


Rodamin B

Şekil 1.14. Rodamin B

Rodamin B (RhB), yaygın olarak, yağlı kağıt boyama da kağıt ipek, yün, deri, jüt, pamuk, akrilik ve saman yazmada kullanılmıştır. Bu sektörlerden atık su son derece renkli ve geri dönüşüm için arındırılması gerekmektedir [85]. Rodamin B cildin, gözlerin ve solunum yollarının tahriş olmasına neden olur. İnsan ve hayvanlarda kanser hücrelerinin oluşmasına, üreme ve gelişimsel toksisite, nörotoksisite ve kronik toksisiteye sebep olmaktadır [86]. Bu nedenlerden dolayı, boyanın atık su ortamlarından arıtma işlemi öncesinde tahliyesi gereklidir. Bu bağlamda, çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler; adsorpsiyon, kimyasal olarak pıhtılaşma, ısı parçalanma, biyolojik parçalanma, aktif çamur ile suları kirleten boyaların uzaklaştırılması için geliştirilmiştir [87].

1.8. Floresein



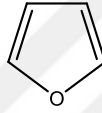
Şekil 1.15. Floresein

Floresein boya en yaygın kullanılan floresans prob'dur. Floresein'in pek çok türevi ticari olarak mevcuttur. Floresein, izotiyosiyanat, floresein süksinimidil esteri, kovalent makromolekülleri ve aminoasitlere eklenmiş olarak bulunabilir [88,89]. Bunun yanında biyolojik sistemlerde floresans sensör olarak kullanılır. Yüksek molar absorpsiyon katsayıları ve kuantum verimleri, yüksek yoğunlukta emisyon pikleri, fizyolojik koşullar altında inertlik ve toksik olmayan sensör tasarımı için mükemmel bir boyama yapmaktadırlar [90-92]. Floresans spektroskopisi; sadeliği, duyarlılığı, hızlı tepkime süreleri ve sadece cansız ortamda değil canlı ortamdaki görüntüleme çalışmalarında uygulanışı nedeniyle eser miktardaki örnekleri görüntüleme ve algılama için güçlü bir yöntem geliştirilmiştir [93,94]. Sulu çözelti içinde floresein, anyonik, katyonik, nötr ve dianyonik formlarda absorpsiyon ve floresans özellikleri güçlü bir şekilde bağlıdır. Farklı pKa değerleri birbirine oldukça yakın olmasından dolayı protolitik formların spektrumları önemli ölçüde üst üste gelmiştir. Böylece

protolitik sabitlerini belirlemek oldukça zor olmuştur [95]. Floresein, spirosiklik formunda olduğunda floresans özellik göstermezken açık form durumunda olduğunda güçlü floresans özellik gösterir. Floresein, spirosiklik formda π konjugasyonundaki bozulma nedeniyle floresans özelliği göstermez ve renksizdir. Halka açılması halinde güçlü absorpsiyon ve floresans spektrumu verir. Çünkü π konjugasyonu vardır [96].

1.9. Furan

Furan, kaynama noktası 31 °C olan, basit formülleri hoş kokulu ve oldukça kararlı, renksiz bir bileşiktir. İlk defa 1870 yılında furan-2-karboksilli asidin dekarboksilasyonundan; endüstride ise, furfural (furan-2-aldehit)'in dekarboksilasyonundan elde edilmiştir. Odunun destilasyonunda ısıl bozunma sonucu oluştuğu gibi, az miktarda taş kömürü katranında da bulunur [97].

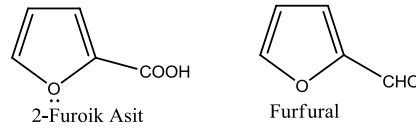


Furan

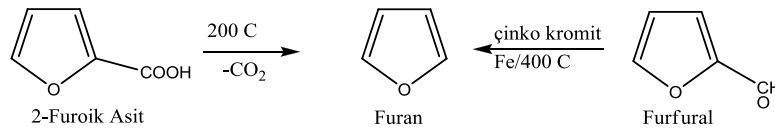
Şekil 1.16. Furan Yapısı

1.10. Furfural

Furfural özellikle polimer endüstrisinde kullanılan önemli furan türevidir. Örneğin, HCl ile ıslatılmış bir çam yongası furan buharları ile yeşile boyanır. Furandan türeyen alkil grubuna ‘Furil’, 2-metilfuran’dan türeyen alkil grubuna ise ‘Furfuril’ grubu adı verilir. Furan-2-karboksillik asite, 2-furoik asiti denir. Yine Furan-2-aldehid ise Furfural adı ile bilinir.



Şekil 1.17. Furan ve 2-Furoik Asit Yapısı



Şekil 1.18. Furan Oluşum Reaksiyonları [98]

Furfural, bazı uçucu bitkisel yağlarda, yiyecek ve kozmetik de doğal olarak meydana gelebilen aromatik bir aldehittir. Furfural endüstriyel olarak kepek, tahıl samanı, şeker kamışı gibi organik tarım atıklarından elde edilir [99]. Furfural nematisidal (parazit öldürücü) etkinliğe sahiptir. İlk olarak Walter ve Rodriquez-Kabana tarafından tanımlanmıştır. *Pratylenchus brachyurus*, *heterodera glycines*, *meloidogyne arenaria* ve *helicotylenchus dihystra* içeren bitki parazitleri çeşitli nematodlara karşı kullanıldı [100,101]. Furfural, hücrelerin büyüme hızını azaltarak mikrobiyal fermantasyona olumsuz etkisi bulunmaktadır [102]. Hücre membran geçirgenliği düşürücü, DNA kırmayı, protein ve RNA sentezini inhibe edici olumsuz etkileri vardır. Toksik furan türevleri arasında 5-hidroksimetil furan furfurale göre toksik etkisi daha güçlüdür [103]. Furfural ve türevlerinin petrol arıtma, plastik, ilaç ve zirai ilaç sektörlerinde çeşitli uygulamaları vardır [104]. Furfural, ABD Enerji Bakanlığı tarafından listelenen biyokütle dönüşüm süreçlerinden elde edilen önemli bir platform kimyasallardan biridir [105] ve dünya çapında furfurale talep giderek artmaktadır. Furfuril alkol, tetrahidrofuran ve çeşitli sıvı yakıt katkıları gibi organik çözücüler furan türevi üretiminde bir başlatıcı bileşim olarak kullanılır [106-110]. Daha önceki araştırmalarda alginik asitin sodyum tuzu homojen bir asit katalizörü hidroklorik asit ile hidrotermal olarak muamele edildi ve Furfural % 13 verimle elde edildi. Bu sonuç alginik asitin furfural üretiminde yarı selüloz hammaddesi olarak kullanılabilir olduğunu gösterdi. Güçlü asit katalizörleri ve polar aprotik reaksiyon ortamı uygulayarak alginik asitten furfural üretimini arttırmak için çalışıldı [111]. Furfural 21.yy'da sürdürülebilir yakıtlar ve kimyasallar üretmek için en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilir [112]. Homojen ve heterojen katalizörler furfural üretiminde araştırılmıştır. 1921'de furfural üreticileri sülfirik asiti katalizör olarak kullanmışlardır [113]. Bugün bile ticari olarak ligoselülozik biyokütleden furfural üretimi için mineral asit (H_2SO_4 veya HCl) ile katalize edilmektedir [114]. Yemiş Mazza, bir mikrodalga destekli reaksiyon sisteminde katalizör olarak bir dizi inorganik ve organik asitler (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HPO_4 , CH_3COOH , $HCOH$) kullanılarak furfural verimleri karşılaştırıldı [115]. HCl 'in % 37 oranında en yüksek furfural verimini verdiği bulunmuştur. $FeCl_3$ ve $AlCl_3$ lewis asidi içeren diğer etkin homojen katalizörler de furfural verimi % 60'dan daha yüksektir [116-118].

Homojen katalizör kullanılması önemli dezavantajlara sebebiyet verir:

- Mineral asitleri gibi homojen katalizörler de son derece aşındırıcıdır,
- Homojen katalizörler ve substrat arasındaki reaksiyon sonrası ayrılma zordur,
- Homojen katalizörler yeniden kullanılmaz [119,120].

Son yıllarda, araştırmacılar heterojen katalizörlerin geliştirilmesine daha fazla önem verilmiştir. Heterojen katalizörlerin reaksiyonlarda tekrar kullanılmasıyla kolay ayrılması nedeniyle ticari üretimi için önemlidir [121,122].

1.11. Arsenik

Arsenik, ilk olarak Farsça'da sarı orpiment anlamına gelen “zarnikh” şeklinde adlandırılmış. Yunanlı'lar ise bunu Yunanca'da “kuvvetli erkek birey” manasına gelen “arsenikos” kelimesi ile adlandırmışlardır [123]. Arsenik, M.S. 712-815 yılları arasında yaşayan Arap Simyacı Geber tarafından ve ilk olarak Avrupa'da 1250 yılında Albertus Magnus tarafından izole edilerek elde edilmiştir [124]. Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri M.Ö. 4.yy'dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17.yy'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini tas kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir [125]. Arsenik bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir.

1.11.1. Arseniğin Özellikleri

Arsenik, periyodik sistemin VA grubunda yer alır ve atom numarası 33'tür. Arseniğin elektronik konfigürasyonu $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ şeklinde olup son yörüngesinde 5 elektron bulunur. Arseniğin, -3, +3 ve +5 oksidasyon basamağındaki bileşikleri kararlıdır. As^{-3} ve As^{+5} iyonları ortam şartlarına bağlı olarak kolayca elektron transferi ile (yükseltgenme ve indirgenme) diğer oksidasyon basamağındaki bileşiklerine dönüşebilir [125].

Arsenik, yoğunluğu $5,7 \text{ g/cm}^3$ olan yüksek polimerik özeliğe sahip bir maddedir. Arsenik $613 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erimeden süblimleşir, basınç altında ısıtılarak eritilebilir. 36 atmosferlik basınç altında erime noktası yaklaşık olarak $817 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Süblimleşme sonucu oluşan buhar $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de As^4 , $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de As^2 moleküllerini temsil etmektedir. Arseniğin buharı renksizdir, ani soğutulduğu zaman şeffaf bal mumu

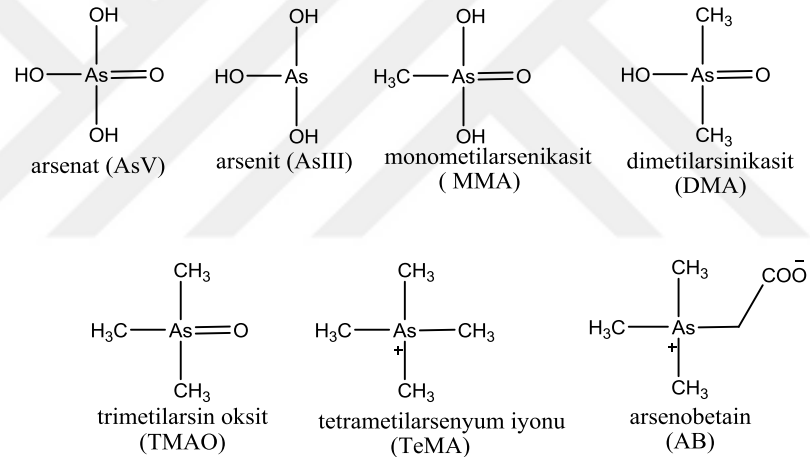
yumuşaklığında, yoğunluğu $1,97 \text{ g/cm}^3$ olan plastik yapıda kristallerden ibaret sarı arsenik elde edilir. Sarı arsenik CS_2 'de çözünür, su buharı ile uçucu olup şiddetli indirgendir [125]. Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalsi arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır [126]. Çoğu arsenik bileşiğinin özel bir tadı ve kokusu yoktur. Çevrede bulunan arsenik buharlaşmaz, çoğu arsenik bileşiği suda çözünür, arsenik bulaşmış maddelerin yanmasıyla havaya karışabilir, havadan yere inerek birikebilir, parçalanmaz; ancak bir türden diğerine dönüşebilir. Solunum ve sindirim yollarıyla vücuda alınabilir [127]. Elementel arsenik kuru havada kararlıdır. Açık havada nemlendiğinde veya nemli havaya maruz kaldığında yüzeyi oksitlenerek altın-bronz renkte bir donuklaşma meydana gelir. Isıtıldığı zaman arsenik süblimleşir ve buharları havada yanarak arsenik trioksit meydana gelir. Oluşan oksit As_4O_6 kristalleri şeklindedir ve genellikle As_2O_3 olarak değerlendirilir. Ayrıca oksidasyon sırasında sarımsağı andıran keskin bir koku ortaya çıkar [128].

1.11.2. Arseniğin Kullanım Alanları

Arseniğin element halinde kullanım alanı oldukça kısıtlıdır; tüfek saçmalarına yuvarlak biçim vermek için kurşunda, tunç kaplamacılığında, bazı alaşımların yüksek sıcaklıklarda direncini artırmak için kullanılabilir ve ayrıca As-72, As-74 ve As-76 gibi radyoaktif izotopları ise tıpta tanı yöntemlerinde kullanılır [125]. Tarihte ve günümüzde arseniğin ilaç, ahşap koruyucuları, tarımsal kimyasallar ve madencilik, metalurjik uygulamaları, cam üretimi ve yarı iletken endüstrilerinde kümes hayvanlarında, gıda katkı maddelerinde herbisitlerde, domuz büyüme hızlandırıcılarda ve böcek ilacı olarak kullanılmaktadır [129]. Arsenik 1970'lere kadar bazı tıbbi uygulamalarda kullanılmıştır. İnorganik arsenik lösemi, sedef hastalığı, kronik bronşiyal astım tedavisinde kullanılan ve organik arsenik spirochetal ve protozoal hastalıkların tedavisi için antibiyotik kullanılmıştır [130]. Birinci dünya savaşından itibaren organoarsenikler taciz edici olarak stoklandı. Kusma, deriyi kabartan ajanlar olarak kimyasal savaş için kullanılmıştır. Arsenik su ve toprak kirlenmesine neden olmasından dolayı dünyanın çeşitli yerlerinde; Hindistan, Meksika, Arjantin, Tayvan, ve Şili de ciddi sağlık sorunları haline gelmiştir. Arsenikle kirlenmiş su ile sebze ve bitkilerin sulanması ile bitkilerde As

birikimine neden olur. Böylece insanlar bitkiler aracılığı ile arseniğe maruz kalırlar. İnsanlar için temel gıda maddeleri olan mısır ve pirinç dünyada en çok yetiştirilen hububattır ve en çok arseniğin yaygın olduğu alanlarda yetiştirilmektedir. Dünya çapında mısır ve pirinç üretimi Gıda ve Tarım Birleşmiş Milletler Teşkilatına göre (FAOSTAT) 2011 yılında 723 ve 883 milyon tonu aşmıştır [131]. Dünya kabuğunda ki As içeriği ortalama 2,5 mg/kg'dır. As minerali yüksek miktarlarda olduğunda genellikle cevher meydana gelir. Bu cevherler küçük bir bileşik olarak pirit(FeS_2), çinko minerali (ZnS) gibi veya büyük bileşik olarak arsenopirit ($FeAsS$), sarı zırnık (As_2S_3) gibi bileşikler halinde bulunabilir.

İnorganik asit türleri organik asit türlerine göre daha zehirlidir. En yaygın kullanılan arsenik türleri şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.19. Deniz Ortamındaki Yaygın Arsenik Türleri

Deniz yaşamında organik arsenik varlığı 1977 yılında kaydedilmiştir. Organik arsenik türleri canlı organizmalarda daha hakim olmasının yanında inorganik arsenik türleri canlı organizmalarda küçük miktarlarda bulunabilir. Kaya ıstakozunda arsenobetainin (AB) varlığı tespit edilmiştir. Deniz organizmalarının zengin metabolizmaları olduğu için henüz karakterize edilememiş daha fazla organoarseniklerin olduğu tahmin edilmektedir. Kaise ve ark., memeli hücre kültürleri üzerinde arseno şekerden olan 1-(2',3'-dihidroksipropil)-5-deoksiribozildimetil-arsin ositin stotoksitesisi incelenmiştir. Bu bileşiklerden sodyumarsenitin 1/2800 th akut toksisitesi ve sodyumarsenatın 1/300 th olduğu

bulunmuştur [132]. İnorganik arsenik bileşikleri, arsenik trioksit, sodyum arsenit ve arsenik triklorür en sık üç değerlikli bileşikler ve arsenik pentoksit, arsenik asit ve arsenatları en yaygın beş değerli bileşiklerdir (Örneğin, kurşun arsenat ve kalsiyum arsenat). Ortak organik arsenik bileşikleri arsanilik asit, methylarsonik asit, dimetilarsinik asit (cacodylic asit) ve arsenobetaine bulunmaktadır [133].

Arsenik birçok kaynaktan elde edilen ve suda bulunan toksik bir elementtir. Yer altı suları minerallerden ve topraktan çözünür arsenit ve arsenat iyonlarını içerir. İnsan faaliyetlerinden ve mikrobiyal aktivitelerden dolayı içme suyunda organik asit, metilarsenik asit, dimetilarsinik asit, fenil arsonik asit ve difenilarsinik asit olarak görünür. Aromatik arsenik bileşikleri günümüzde halen domuz ve kümes hayvanları için katkı maddesi olarak kullanılıyor. Bu arsenik bileşiklerinin yer altı sularına sızma olasılıkları vardır. Çünkü, dünyada içme suyu kirliliği yaygın olduğu için WHO içme suyundaki arsenik miktarını 10 µg/L olarak sınırlamıştır. Bu nedenle içme suyu kaynaklarındaki As konsantrasyonunu gözlemek önemlidir. As'nin sudaki miktarını gözlemek için çeşitli analitik metotlar kullanılmıştır. Bunlar; ICP-MS, ICP-AES, GFAAS, ve HGAAS kullanılmıştır [134]. Arsenik bileşikleri; uzun yıllar herbisit ve pestisitler de kullanılmıştır [135]. Her yıl dünyada 50.000 tonun üzerinde üretilen arsenik türevleri yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Arsenik trioksit (beyaz arsenik), sodyum arsenit ile birlikte mono-sodyum metanarsonat, di-sodyum metanarsonat gibi organik bileşikler, potasyum ve kurşun arsenit gibi alkali tuzları herbisit olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bileşikler, yabancı bitki tohum ve filiz öldürücü özelliklerinin yanında, pamuk ve meyve ağaçlarında defoliant olarak da kullanılırlar. Bakır asetoarsenit (Paris yeşili) ve kurşun arsenat [$Pb_3(AsO_4)_2$] kuvvetli insektisidlerdir. Arsenik bileşikleri ayrıca bazı deterjanların yapısında, boya pigmentlerinde (Emerald yeşili), deri ve kâğıt endüstrisinde (potasyum asit arsenat), seramik, cam ve lastik imalatında da kullanılmaktadır. Ayrıca; özellikle cildi, gözü, solunum yollarını etkilediğinden savaş gazı olarak, penisilinin keşfine kadar frengi gibi hastalıklara neden olan etkenlerle savaşmak için de ilaçlarda da kullanılmıştır [136].

1.11.3. Arseniğin Doğada Bulunuşu

Arsenik doğada yaygın bir şekilde bileşikleri halinde bulunur. Kaynaklarda 245 civarında arsenik içeren minerallerden bahsedilmektedir [128]. Başlıca As mineralleri tablo da belirtilmiştir [137].

Tablo 1.1.Başlıca Arsenik Mineralleri

Formülü	Bileşik adı
As	Doğal arsenik
AsSb	Allemontit
As ₂ S ₃	Realgar Arpiment
FeAsS	Arsenopirit
NiAs	Nikolit
CoAsS	Kobaltit
FeAs ₂	Smaltit
CuI ₂ A ₄ S ₁₃	Skuteradit
(Pb,Tl) ₁₃ As ₇ S ₂₃	Lolengit
Ag ₁₆ As ₂ S ₁₁	Pearsit
Ag ₃ AsS ₃	Prostit
Cu ₃ AsS ₄	Enargit
As ₂ O ₃	Arsenik (III) oksit

Arseniğin en önemli ticari kaynağı bakır, kurşun, kobalt ve altın cevherlerinin işlenmesi sonucu elde edilen yan ürünlerdir. Kurşun ve bakır cevherlerinde arsenik eser miktarlardan % 2-3'e kadar bulunabilir. Arsenik çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. Özellikle +5 değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunmaktadır ve toprakta 0,1-40 ppm aralığında rastlamak mümkündür. Denizlerde ve doğal su kaynaklarında değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranının da arttığı bilinmektedir. Deniz bitkilerindeki arsenik derişimi daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırı olan 2,6 ppm üstünde olabilir. Deniz suyundaki arsenik derişimi 2 µg/L civarındadır [138].

1.11.4. Arseniğin Canlılar Üzerindeki Etkisi

Arsenik hem çevre hem de insan sağlığı açısından endişe uyandıran bir elementtir. İnsanlar endüstriyel veya zirai ilaç atıklarıyla kirlenmiş sudan, arsenikçe zengin toprak tabakalarından, arsenikle kirlenmiş sularda yetişen veya arsenikli pestisitlerden kirlenmiş besinlerden, arsenikli su ile karıştırılmış sokak sütlerinden, içme sularından, havadaki toz, duman, veya sisli ortamakadar birçok şekilde arsenikle karşılaşabilirler. Bunun yanında arsenikten etkilenen ineklerin sütünde vücutlarındaki modifikasyondan dolayı arsenik bulunmamaktadır. Bu element kriminal aktivitelerde büyük cinayetlerde kullanılmaktadır. Öldürücü dozlarda kullanıldığında akut zehirlenmesi ve ölüme sebep olabilir. Yiyecek veya su yoluyla düşük dozlarda yutulduğunda organizma içinde metabolik bir olayla önce mide sonra bağırsak da emilir ve bunu takiben kana karışır. Kronik zehirlenme de arsenik daha az toksik olan bir forma karaciğer tarafından dönüştürülür ve büyük ölçüde idrarla dışarı atılır. Sadece çok yüksek dozda arseniğe maruz kalındığında vücutta kayda değer bir birikime neden olur. Arsenik, hücrede solunum ve mitoz bölünme, hücrede enzim, hücreye karışan sülfhidril grubunun etkisi nedeniyle protoplazmik bir zehirdir. Arsenik tonik karışımlarda Fowler çözeltisi olarak ve astım, lösemi ve diğer kanser türleri tedavilerinde oral olarak kullanılmıştır. Arsenik sedef hastalığının tedavisinde de kullanılmıştır. Arsenikli bira tüketen kimselerde kronik hepatit ve hepatik siroz görülmektedir. WHO'ya göre günlük alınan inorganik arsenik miktarı vücut ağırlığının kg başına $2\mu\text{g}$ 'ı geçmemelidir. AsBet, AsChol gibi çeşitli bileşiklerdeki N ve P yerine bu elementin eğilim göstermesi nedeniyle deniz canlılarında As biyolojik birikime neden olur. Fakat bu As sisteme zararsızdır. Arseniğin 5 değerlikli formu cilt yağında çözünür, bunun yanında 3 değerlikli arsenik oksitin ciltteki emilimi daha fazladır. Solunum ile vücuda alınan arsenik daha hızlı biyolojik dönüşüme sebep olduğundan yeme ile alınan arsenik solunum ile vücuda alınan arsenikten daha kısa ömürlüdür. Solunum ile vücuda alındığında ilk belirti solunum yolundaki tahriş belirleyici büyük bir etkidir. Arsenik vücutta emildikten sonra damar dolaşımı ile mümkün olan organ hasarlarına neden olmaktadır. Arsenik sindirim ve solunum olmak üzere iki yolla emilir. 3 değerlikli arsenik yutulduğunda %95 oranında mide-bağırsak sisteminde emilir. Akciğer, karaciğer, böbrek ve deri gibi organlarda dağılır. Akciğer, mide-bağırsak sisteminde emilmesinden sonra As %

95-99 arasında eritrositlerde bulunan hemogloblin ve globine bağlanır sonra da vücudun diğer bölgelerine nakledilir. Arseniğin % 70'i idrar yolu ile atılır [129].

1.11.5. Arsenik Zehirlenmeleri

✓ Akut zehirlenme

Akut zehirlenme belirtileri genellikle alındıktan 30 dakika sonra ortaya çıkar. Gıda ile alınırsa bu süre uzayabilir. Hasta ilk olarak metalik bir tat, nefeste hafif bir sarımsak kokusu, ağızda kuruluk ve nefes almada zorluklar yaşar. Akut zehirlenme de erken klinik semptomları kas ağrısı ciltte pul pul dökülme ve zayıflıktır. Şiddetli bulantı ile kusma karın ağrısı ve pirinç suyu ile aniden ishali sağlamak gerekir. Kılcal damar genişlemesi, plazmada sızıntı ve vazojenik şoka neden olur. Hasta kas krampları el ve ayaklarda uyuşma aşırı susuzluk ve vücutta kırmızımsı döküntülerde şikayet edebilir. Şiddetli zehirlenme ile deri soğuk nemli hale gelir. Dolaşım sisteminin çökmesi genellikle böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrar çıkışı azalır. Uyuşukluk ve karışıklık genellikle paranoid hezyonlar halusinasyonlar sayıklama ile ilişkili bir psikoz gelişmesiyle birlikte görülür. Son olarak nöbetler koma ve ölüm son olarak ortaya çıkar [129].

✓ Kronik zehirlenmeler

Kronik arsenik zehirlenmesi doğası gereği çok daha sinsidir. Doğru tanı yapılmadan önce hastaneye yatmak gerekir. Cilt hastalığı çeşitlerinde arsenikli cilt hastalığına çokça rastlanılmıştır. En belirgin kronik belirtileri cilt, akciğer, karaciğer ve kan sistemlerini içerir. Deri değişiklikleri henüz spesifik değil karakteristiktir. Yavaş yavaş deride kırmızılık oluşur ve kalıcı hale gelmekte, bunun yanında melanizis, hiperkeratoz ve desquamesyona yol açar. Deride yamalı gibi düzensiz bir görüntü oluşturur. Ayak tabanlarında ve avuç içinde pul pul dökülmeler görülmektedir [129]. WHO (dünya sağlık örgütü), içme sularında arsenik miktarının 10 ppb olmasına izin vermiştir. Yer altı sularında arseniği yok etmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar; çökeltme, adsorpsiyon, iyon değişimi, elektrodiyaliz, ters ozmos, elektrokoagülasyon ve koagülasyon kullanılmıştır. Adsorpsiyon yer altı sularında ki arseniğin giderilmesinde en çok kullanılan tekniktir. Adsorpsiyon tekniğinde Aktif karbon, yüksek spesifik yüzey alanı, kimyasal ve fiziksel kararlılığı düşük maliyeti nedeniyle çok kullanılmaktadır [139].

1.11.6. Arsenik ile İlgili Literatür Çalışmaları

Shraim ve ark.; su örneklerinde arsenit, arsenat, monometil arsenik ve dimetil arseniğin türlendirilmesi için HG-AAS tekniğini kullanmışlardır. Reaksiyon ortamı olarak perklorik asiti seçmişlerdir. Ayrıca, L-sistein ve indirgeyici olarak NaBH_4 kullanılmıştır. L-sistein kullanımıyla düşük asit derişimlerinde absorpsiyon sinyallerinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Toplam As ve toplam inorganik As derişimlerinin hesaplanması için su örneklerinde bu dört As türlemesinde gözlenebilme sınırı ve geri kazanım değerleri bütün analizler için 0,5-1,7 ppb ve % 90-112 aralığında bulunmuştur [140].

Murata ve ark., Cu-pirolidinditiyokarbamat ile As(III) ve As(V) türlendirilmesi için yeni bir birlikte çöktürme yöntemi geliştirmişlerdir. As(III) pH 5,3'te çökerken As(V) sulu fazda kalmıştır. Toplam arseniği As(V) L-sistein ile As(III)'e indirgeyerek grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri metodu doğal sulara uygulamışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı As(III) için 0,034 $\mu\text{g L}^{-1}$ bulmuşlardır [141].

Tüzen ve ark., *Alternaria solani*'nin Diaion HP-2MG reçinesine immobilize edilmesiyle hazırlanan mikro kolonda As(III) ve As(V) tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Tayin basamağında hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Geliştirdikleri bu yöntemi su, gıda ve biyolojik örneklere uygulamışlardır [142].

Zhang ve ark., tarafından yapılan birlikte çöktürme yöntemi çalışmasında, As(III) ve As(V)'i tayin etmişlerdir. Yapılan çalışmada pH 2-3 aralığında As(III) Ni-pirolidin ditiyokarbamat kompleksi ile çökerken As(V) çökmemiştir. Toplam arseniği As(V) sodyum tiyosülfat ve potasyumiyodür ile As(III)'e indirgeyerek tayin etmişlerdir. Örneklerdeki As(V) derişimi, toplam arsenikten As(III) miktarı çıkarılarak grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [143].

1.12. Arsenik Türlemesi

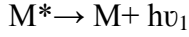
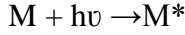
İnorganik As(V) ve/veya As(III)'in toksisite dereceleri farklı olduğu için fizyolojik veya çevresel riskleri belirleyebilmek için belirli bir numune içinde toplam arsenik

içeriğini belirlemek yeterli değildir. Dolayısıyla geliştirilecek yöntemler As(V) ve/veya As(III)'in ayrı ayrı ölçümlerine izin verecek şekilde olmalıdır. As(III) ve As(V)'in türlemesi eski bir yöntemdir ve çok zehirlidir [144]. Türleme analizlerinde önce türlerin birbirinden ayrılabilmesi koşulların belirlenmesi gerekir. Genellikle iki şekilde türleme yapılabilir. Birincisi, farklı oksidasyon basamağında bulunan metal iyonları için farklı deney koşullarında ayırma sağlanabiliyorsa, bu koşullar uygulanarak türler uygun bir tayin yöntemi ile ayrı ayrı tayin edilebilir. İkincisi, sadece türlerden birinin ayrılması ve tayini için optimum koşullar belirlenebiliyorsa, önce türlerin toplam miktarı tayin edilir. Sonra optimum deney koşullarında numuneden ayrılan tür tayin edilir. Toplam miktardan tayin edilen türün miktarı çıkarılarak, tayin edilmeyen türün miktarı hesaplanarak bulunur [145]. As(V)'i As(III)'e indirgemek için genel olarak KI ve L-sistein kullanılır. İndirgeme hafif asidik koşullar altında gerçekleştiği için daha çok L-sistein tavsiye edilir. KI örneği ve indirgeme ortamını kuvvetli asidik ortamlara çeker. KI daha fazla indirgeyici olmasına rağmen yukarıdaki nedenlerden ötürü çeşitli sorunlara neden olduğu için uygulanması uygun değildir. Yüksek konsantrasyonlarda ortamda iyot birikmesine neden olabilir. Analit uygulamaların ölçümleri hidrür üretimi ve AAS yoluyla gerçekleşirse sakıncalıdır. İyodun sulu fazdaki potansiyel oksidasyonunu önlemek için askorbik asit de ortama ilave edilir [144].

1.13. Moleküler Floresans

Lüminesans; maddenin birbirine benzeyen ve farklı fiziksel özellikleri olan moleküler floresans, moleküler fosforesans ve kemilüminesans ile tanımlanmaktadır. Moleküler floresans ve moleküler fosforesans metotlarında maddenin çözeltisi üzerine ışını enerjisi gönderilerek madde eksite edilir. Eksite edilen maddenin aldığı enerjiyi geri vererek ilk haline dönmesi esnasında, maddenin kalitatif ve kantitatif özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilir. Madde üzerine ultraviyole(UV), görünür alan(VIS), bazen de infrared(IR) ışınlar gönderilir. Bu ışınlar madde üzerine gönderildiklerinde önce bir süre absorplanır daha sonra floresans ve fosforesans ışın olarak yayılırlar. Yayılan ışınlar absorplanan ışıdan daha uzun dalga boylu ve daha düşük enerjilidir.

Floresans ve fosforesans, madde ışın etkileşmesi ile yani madde üzerine gönderilen ışının alınıp verilmesi ile açıklanır.



Madde üzerine gönderilen ışın enerjisi ($h\nu$) önce absorplanır ve uyarılmış (M^*) hale gelir. Madde uyarılmış halde çok kısa bir süre kaldıktan sonra eski haline dönmek ister ve ışın yayarak ($h\nu_1$) temel haline (M) geri döner. Genellikle $h\nu > h\nu_1$ 'dir [146].

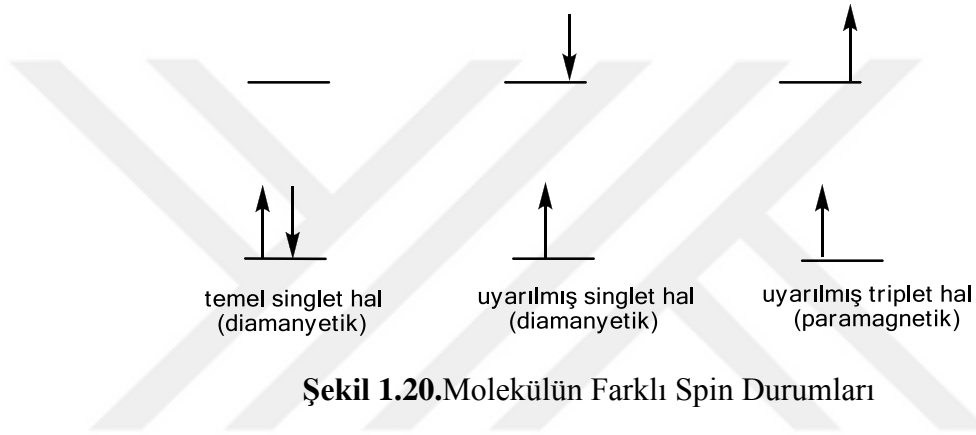
1.13.1. Floresans ve Fosforesans

Maddelerin floresans ışın yayma süreleri, fosforesans ışın yayma sürelerinden daha kısadır. Floresans maddeler 10^{-5} - 10^{-8} saniye arasında ışın yayabiliyorken fosforesans maddeler genel olarak 10^{-4} saniyeden çok daha fazla sürede ışın yayarlar. Floresans ışınları sadece maddenin üzerine ışın gönderildiğinde gözlenir. Işın gönderilmediğinde ise ışıma gözlenmez. Madde üzerine gönderilen ışınların floresans ışın yaymaları ultraviyole ışın gönderildiğinde gerçekleşir. Dolayısıyla floresans ışınları 380-720 nm dalga boyları arasında değişir. Ultraviyole ışın kullanılması bu ışınları gözle görmemizi sağlar. Ultraviyole ışın ile uyarılan maddelerden bazılarında yayılan ışın infrared bölgeye kayar ve gözle görünmezler. Floresans ve fosforesans metotları çok düşük konsantrasyonlarda çalışabilecek kadar hassas ve spesifik olması nedeniyle diğer yöntemlere(absorpsiyon spektroskopisi) göre daha duyarlıdır. Lakin bu metotların uygulama alanları oldukça sınırlıdır. Çünkü floresans özellik gösteren maddelerin sayısı oldukça azdır, fosforesans özellik gösteren maddeler ise daha da azdır. Floresans ışınları fosforesans ışınlarından daha şiddetlidir. Floresans ışıma maddenin katı, sıvı ve gaz halinde fosforesans ise maddenin katı halinde gerçekleşebilen bir durumdur [146].

1.13.2. Floresans ve Fosforesans Teorisi

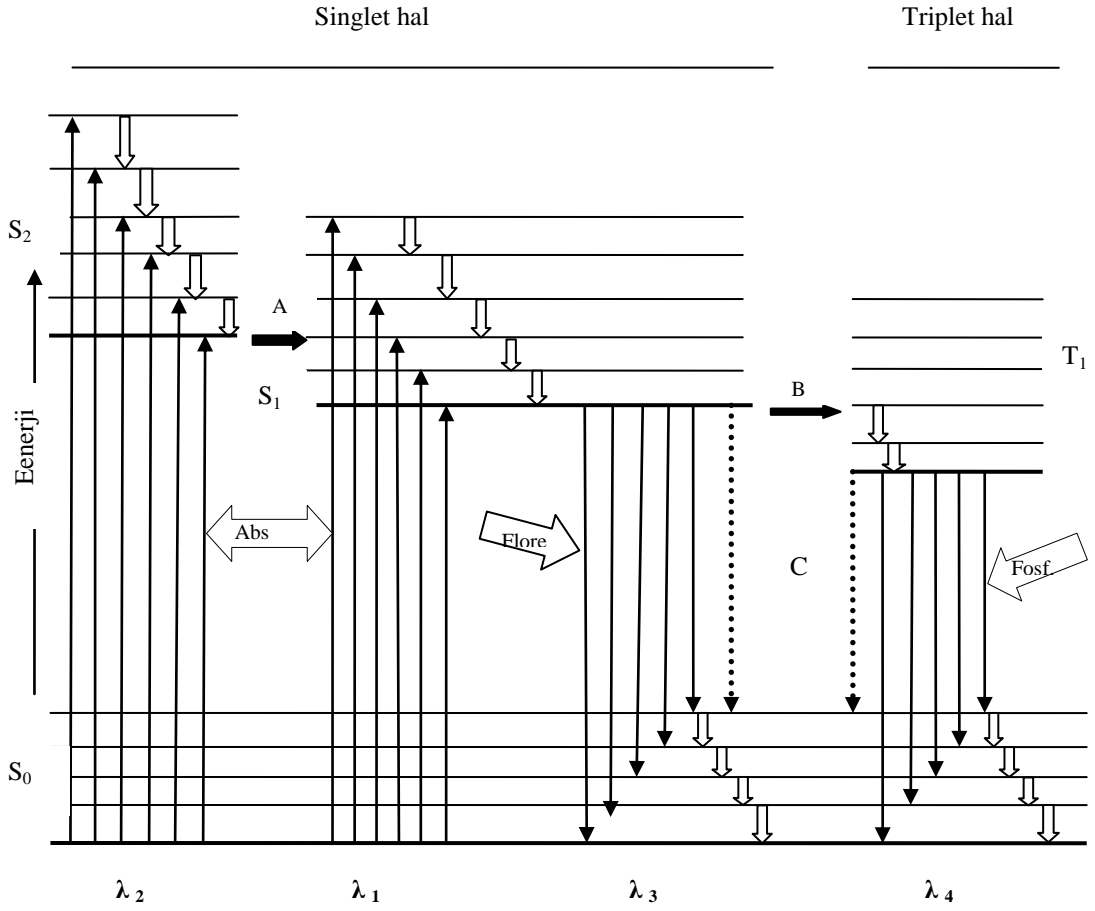
Floresans ve fosforesans olayında maddenin bir kromofor grubunda bulunan bir elektron, molekül üzerine gönderilen kısa dalgaboylu ışını 10^{-14} saniye gibi çok kısa bir zamanda absorplar ve bir üst(bazen iki ve üç) enerji seviyesine çıkar. Buradan çeşitli mekanizmalarla temel hale döner. Madde floresans ışınları yaydığı zaman

uyarılan elektronun spini değişmez. Elektronun spinini değiştirmeden bir üst veya iki üst seviyelerine çıkması dumrundaki haline uyarılmış singlet hal denir. Uyarılmış singlet halinde bulunan bir molekül temel halinde olduğu gibi hala diamanyetiktir. Diamanyetik maddelere elektronları çifleşmiş maddeler de denir. Buna karşılık madde fosforesans ışınları yaydığı zaman elektronun spini değişir. Başka bir deyişle uyarılmış elektronun spini değişen molekül fosforesans ışınları yayar. Molekülün bu haline triplet denir. Triplet haldeki bir molekülde iki ortaklanmamış elektron bulunur [146].



1.14. Molekülün Uyarılması ve Temel Hale Dönmesi

Bir molekülün uyarılması ve temel hale dönmesi durumunu en genel haliyle Jabloski diyagramı ile açıklamak mümkündür. Jabloski diyagramında S_0 , molekülün temel halidir. S_1 ve S_2 molekülün uyarılmış hallerini göstermektedir. Diyagramda kalın çizgiler molekülün *elektronik seviyesini*, üstündeki ince çizgiler ise molekülün *titreşim seviyelerini* göstermektedir. A ile gösterilen durum iç geçişi, B sistemler arası geçişi, C iç ve dış geçişi belirtmektedir. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ ise molekülün dalga boylarını ifade etmektedir [146].



Şekil 1.21. Jablonski Diyagramı

S₀ temel halden, S₁ ve S₂ ile gösterilen uyarılmış hale elektronik geçişde absorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Bu olay yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşir. Singlet halden singlet hale geçişler spektroskopik olarak izinli geçişlerdir. Singlet temel halden triplet uyarılmış hale geçiş ise fotofiziksel olarak müsaade edilmeyen geçiştir. Sistem triplet uyarılmış hale ancak uyarılmış singlet halin, bir triplet titreşim enerji seviyesiyle çakışması sonucu izin verir [147,148]. Temel halde bulunan bir molekül üzerine λ_1 ve λ_2 dalga boyuna iki ışın bandı gönderildiğinde, λ_1 dalga boyu ışınlarla uyarılan molekülün bağ elektronlarından biri uyarıcı ışının dalgaboyuna bağlı olarak S₁ titreşim seviyelerinden birine uyarılır. Dalga boyu küçük bir ışınla uyarılan elektron titreşim seviyelerinin en üstüne, dalga boyu büyük bir ışınla uyarılan elektron ise kalın çizgiyle belirtilen titreşim seviyesine kadar çıkabilir.

Bu durumu dalga boyu ile ışın enerjisinin ters orantılı olması ile açıklayabiliriz. λ_1 ışın bandıyla uyarılarak S_1 seviyesine çıkan elektron doğrudan temel halin S_0 titreşim seviyelerinden herhangi birine geçebilir. Farklı ışın yayılarak gerçekleşen bu geçişe *temel hale dönme* denir. Temel hale dönme esnasında yayılan λ_3 demetindeki farklı ışınlar floresans ışınları denir. Uyarılan elektronun floresans ışınları yayarak temel hale dönebilmesi için öncelikle S_1 titreşim seviyelerinden en alt seviyesine kadar uyarılması gerekir [146]. Fosforesans olayı uyarılan elektronun spininin ters dönmesinden dolayı az görülen bir durumdur. Spinin ters dönmesi molekülün multiplisitesi değişir ve bu yasaklanmış bir durumdur. Buna rağmen maddede fosforesans gözlenir. Uyarılan elektron S_1 yada S_2 seviyesine çıkmış olsun temel hale dönmek için S_1 titreşim seviyelerinden birine döner. Molekül bu S_1 titreşim seviyelerinden birinde iken fosforesans titreşim seviyelerinden birisi ile çakışırsa elektron fosforesans titreşim seviyelerinden birine geçer ve elektron spin değiştirir. Elektron singlet halden triplet hale geçmiş olur. Elektron fosforesans titreşim basamaklarından geçerek temel halin titreşim seviyelerinden birine iner ve fosforesans ışın yayar (λ_4 demeti) [146].

1.14.1. İç Geçiş

Bir molekül S_1 S_2 S_3 enerji seviyelerinden hangisine uyarılırsa uyarılısın en düşük enerjili S_1 elektronik enerji seviyesinde floresans ışını yayarak temel hale geçmesi olayına *iç geçiş* denir. Örneğin; kinin sülfat molekülü dalgaboyu ister 250 nm'lik ışınla, isterse de 350 nm'lik ışınla uyarılmış olsun molekülün yayacağı floresans ışının dalga boyu 450 nm'dir. Bu durum iç geçiş ile sağlanmaktadır. İç geçiş olmasaydı, bir madde için dalgaboyları birbirinden çok farklı floresan ışınlar elde edilir [146].

1.14.2. Dış Geçiş

Bir molekülün üzerinde bulunun enerjisini ortamda bulunan safsızlık moleküllerine çarpışarak aktarılması sonucu temel hale dönmesine *dış geçiş* denir. Çarpışmanın azalması dış geçişin azalması floresansın da artmasını gerektirir [146].

1.14.3. Sistemler Arası Çapraz Geçişler

Molekülün uyarılmış birinci halinin elektronik seviyeleri ile molekülün uyarılmış fosforesans titreşim seviyelerinden biriyle aynı enerji seviyesindeyse uyarılmış

elektron spin değiştirerek çapraz olarak fosforesans titreşim seviyesine geçer. Bu olay genel olarak spin/orbital etkileşimin çok fazla olduğu dşnlen ağır element içeren moleklerde görülür [146].

1.14.4. Titreşim Relaksasyonu(işımasız, durgun)

Molekül uyarılmış enerji seviyesinden herhangi bir titreşim enerji seviyesine uyarıldığı işının şiddetine bağlı olarak yükselir. Uyarılmış molekül titreşim enerjisini molekülün içinde bulunduğu çözücü ortamıyla çarpışması sonucu 10^{-14} gibi kısa bir saniyede dışarı salar. Bu geçişler işımasız olup floresans olayıyla rekabet eden ve onu bastırmaya çalışan bir durumdur [148].

1.15. Floresansı Etkileyen Faktörler

1.15.1 Yapısal Faktörler

Bir molekül ultraviole ve görünür alanda radyasyon ile absorplanıyorsa floresans özellik gösterir. $\Pi \rightarrow \Pi^*$ elektronik geçişleri en düşük enerjiye sahip olan moleküllerin hem ϵ (absorpsiyon katsayısı) değerleri hem de floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır. Polialifatik ve aromatik bileşiklerin türevleri floresans gösteren bileşiklerdir. Bu bileşiklerden düzlemsel ve katı yapıda olanların floresans etkinliği oldukça yüksektir. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi Π bağlı heteroatom içeren ve endşk enerjili geçişleri $n \rightarrow \Pi^*$ olan bileşikler genellikle absorbladıkları enerjii i dönüşüm şeklinde harcarlar ve floresans zelliğiazalır. Basit alifatik yapılı bileşikler ise floresans göstermezler [149].

1.15.2 Sıcaklık ve Vizkozite

Sıcaklığın artması moleküllerde floresansın azalmasına sebep olur. Bilindindiği gibi sıcaklığın artmasıyla moleküller arası çarpışma artacağından floresans molekülü daha etkin bir hale gelir. Böylece floresans işınları yaymaya hazır bir molekül dış geçiş yaparak temel hale gelir [146]. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve floresans artmaktadır [150].

1.15.3. Çözücünün Etkisi

Çözücünün uyarılmış durumdaki moleküller ile hidrojen bağı oluşturması temel hale radyasyonsuz dönüş işleminin hızını artırdığından floresansın şiddetinde azalma olur. Bir veya daha çok sayıda ağır atom içeren çözücüler, sistemler arası geçiş olasılığını arttırdıklarından floresansı azaltırlar. Ayrıca polaritenin artması ile floresans emisyonunun maksimumu daha uzun dalga boyuna kayar [150]. Çözücü molekülünün yapısında veya ortamda safsızlık halinde bulunan ağır atomlar da floresansı azaltır. Böyle durumlarda spin-orbital etkileşmesi sonucu uyarılmış elektron triplet hale geçer floresans azalır fosforesans artar [146].

1.15.4. pH Etkisi

Asidik ve bazik bir süstitüent barındıran aromatik bir maddenin floresansı ortamın pH'ına bağlıdır. Böyle maddelerin iyonlaşmış ve iyonlaşmamış molekül hallerinin hem floresans şiddetleri hem de yaydıkları floresans ışınların dalga boyları birbirinden farklıdır [146]. Anilin çözeltisi nötr ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir. Çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Diğer taraftan anilin pH'a bağlı olmaksızın UV alanda floresans göstermektedir. Asidik çözeltide azot atomu pozitif yük ile yüklenerken anilinyum iyonu oluşturur. Bu durumda amin grubu halka ile rezonansa girememekte ve bu nedenle anilinyum iyonunun rezonansı benzen molekülü ile aynı olmaktadır [150].

1.15.5. Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi 1'e yaklaşır. Önemli derecede, floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir [151].

Φ : kuantum verimi

k_s : sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti

k_f : floresans bağıl hız sabiti

k_{dd} : dış dönüşüm

k_{id} : iç dönüşüm

$k_{öa}$: ön ayrışma

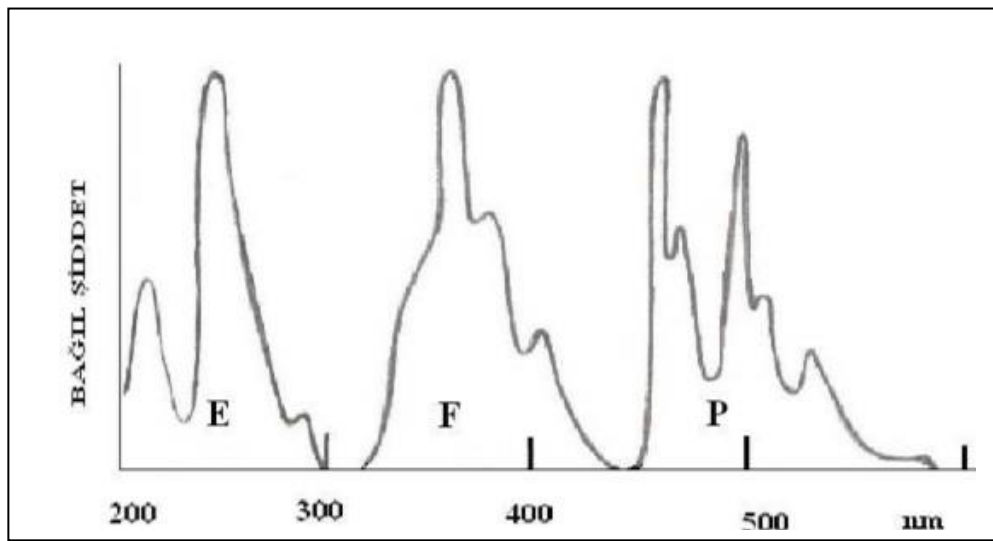
k_a : ayrışma

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

1.15.6. Derişim

Floresans şiddeti F, düşük derişimlerde derişim(C) ile orantılıdır ($F = KC$). Yüksek derişimlerde kendi kendine sönüm ve kendi kendine soğurulma nedeniyle negatif sapma gösterir. Bir uyarma spektrumu, uyarma dalga boyu değiştirilirken, sabit dalga boyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. Floresans ve fosforesans spektrumları dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak yayma şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar.

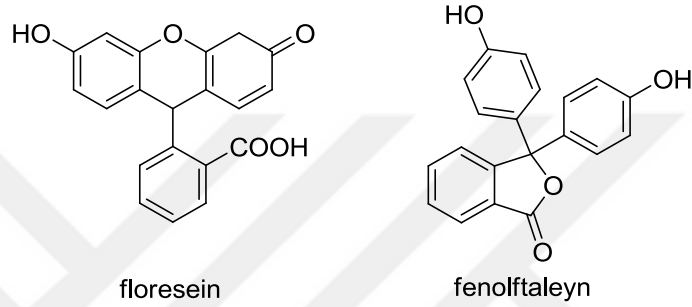
Fotoluminesans genellikle uyarma dalga boyundan daha uzun dalga boylarında olur. Ayrıca fosforesans spektrumları floresans spektrumlarından daha uzun dalga boylarında olur. Çünkü triplet uyarılmış enerji seviyesi genelde singlet uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Şekil'1.22.'de uyarma, floresans ve fosforesans spektrumu verilmiştir [151].



Şekil 1.22. Derişimin Floresansa Etkisi

1.15.7. Yapısal Rijitlik

Yapısal esnemezlik (katılık, sabitlik) floresansı artıran bir faktördür. Moleküler katılık hareket serbestliğini azalttığından, triplet duruma sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalar gibi ışın yaymadan geçiş olasılıkları azalır. Örneğin, benzer yapıda olan fluorescein ve fenolftaleyn bileşiklerinden fluorescein çözelti halinde kuvvetli floresans göstermesine karşılık moleküler katılık göstermeyen fenolftaleynin böyle bir özelliği yoktur [152].

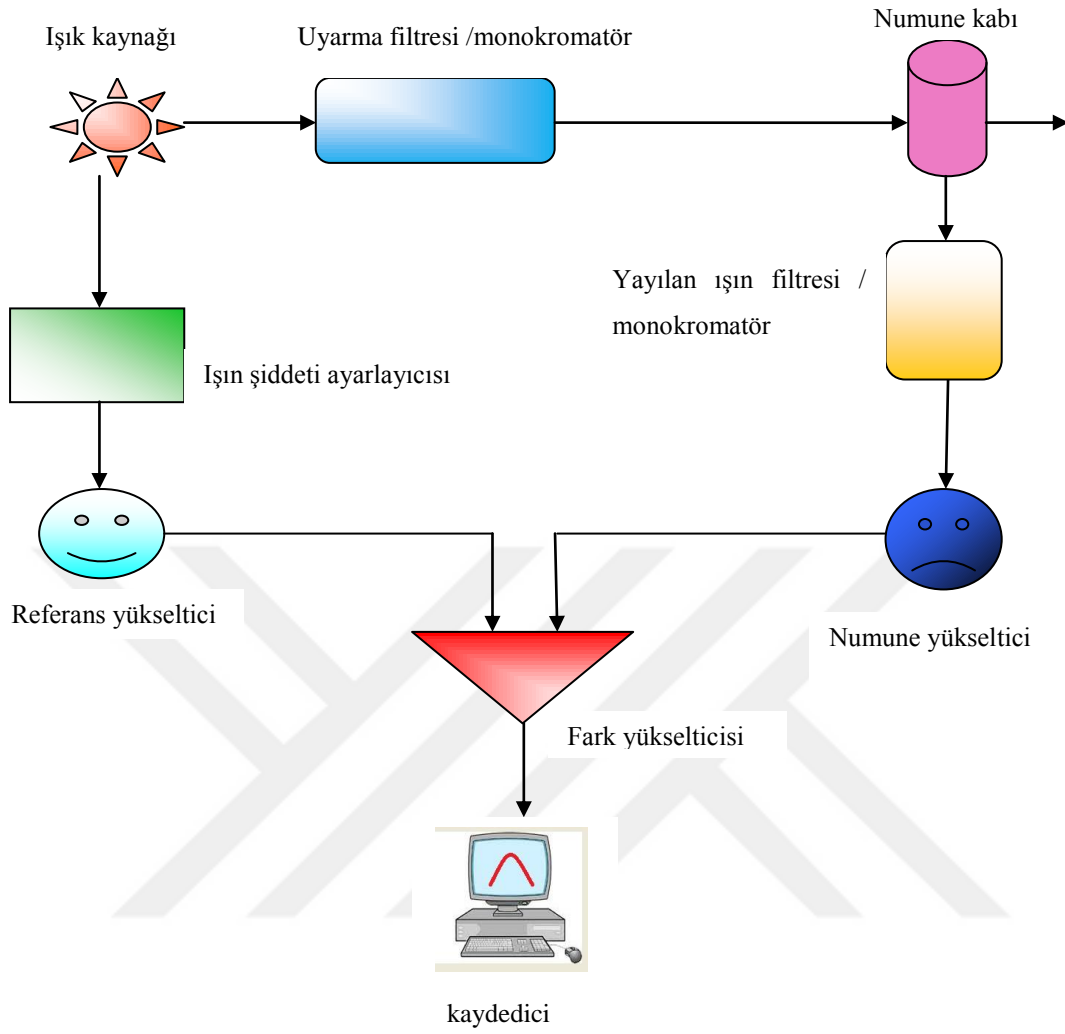


Şekil 1.23. Florescein ve Fenolftaleyn

Floresans özellik gösteren maddeler bir katının yüzeyine tutunursa maddenin rijitliği artacağından floresans özellikleri bir miktar daha artar. Floresans özelliği olan maddeler metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğunda da floresans özellikleri daha şiddetli olur [146].

1.16. Floresans Ölçme Cihazı

Floresans ya da fosforesans ölçme cihazları ultraviyole ve görünür alan ölçme cihazlarına benzemektedir. Bu cihazlarda güç kaynağındaki dalgalanmaları önlemek için çift ışın yollu spektrofloremler kullanılmaktadır. Çift ışın yollu spektrofloremlerin akış şeması şekilde verilmiştir.



Şekil 1.24. Floresans Akış Şeması

Işık kaynağından çıkan ve sadece numuneyi uyarda kullanılacak olan ışınlar filtre veya monokromatörden geçerek numuneye ulaşır. Bu ışınla uyarılan numune her yöne çeşitli dalgaboylarında floresans ışınları yayar. Yayılan floresans ışınların bir kısmı istenilen dalgaboyunda floresans ışınını ayarlamak için filtre veya monokromatörden geçer. (floresans monokromatörü) floresans monokromatöründen çıkan ışın tek dalga boyundaki floresans ışını foto yükseltici dedektöre gelir. Işın kaynağından çıkan ışınlar ışın şiddeti ayarlayıcısına gelir, burada ışın şiddeti floresans ışın şiddetine eşit olacak şekilde ayarlanır. Işın demeti bundan sonra foto yükselticiye gelerek ışınlar elektrik enerjisine dönüştürülür. Sonrada fark yükselticisine gelir burada numuneden yayılan ışınlarla fark yükselticisinde birleşerek iki enerjinin farkı alınır ve kaydedici cihaza gönderilir [146].

1.17. Cihazın Başlıca Kısımları

1.17.1. Işık Kaynağı

Işık kaynaklarının floresans özelliği olan maddeleri uyarabilecek kadar güçlü olması gerekmektedir. Bu amaçla fotometre ve spektrofotometrelerde hidrojen, döteryum ve tungsten ışık kaynaklarından daha güçlü olan düşük basınçlı civa ark lambaları ve yüksek basınçlı ksenon ark lambaları kullanılır. Düşük basınçlı civa lambaları 254, 302, 313, 546, 578, 691 ve 773nm'deki uyarma floresansında faydalı çizgiler meydana getirir. Her bir çizgi, uygun absorpsiyon veya girişim filtreleri ile diğerlerinden ayrılabilir. Bu lamba filtre kullanılarak çok geniş bir madde topluluğu için kullanılabilir. Civa lambası fosforesans bir madde ile kaplanarak 320-400 nm'lik ışınlar yüksek basınçlı ksenon ark lambası elde etmede kullanılır. Yüksek basınçlı ksenon lambası 300 nm'den 1300 nm'ye kadar sürekli ve şiddetli bir ışın bandı verir [146].

1.17.2. Dedektörler

Floresans sinyalleri genel olarak zayıf sinyallerdir. Bu sinyallerin yüksek doğruluk derecesinde ölçülebilmesi için şiddetlendirilmeleri gerekir. Bu amaçla da fotomultipliyer veya dedektörler kullanılır. Bunlar ışın enerjisini anında elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir [146].

1.17.3. Numune Kapları

Floresans ölçümlerinde camdan veya silikadan yapılmış numune kapları kullanılır. Bu numune kapları silindirik veya dikdörtgen prizması şeklinde olmaktadır. UV alanda floresans ışınlarına çok az rastlandığından cam seller tercih edilir. Numune kaplarının yerleştirildiği bölmeler etrafa yayılan floresans ışınlarını absorplayacak şekilde yapılmıştır [146].

1.17.4. Monokromatör

Hem uyarma demetinin hem de oluşan floresans ışınının dalga boyunun seçilmesi için monokromatörler kullanılır. Florometrelerde girişim ve absorpsiyon filtrelerinin her ikisi de kullanılmıştır. Spektrofluorometrelerin çoğu, en az bir ve bazen iki optik ağı monokromatör ile donatılmıştır [146].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan reaktifler ve çözücüler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma firmalarından alınmıştır ve analitik saflıktadırlar. Çözücü ve reaktifler saflaştırma işlemleri yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır:

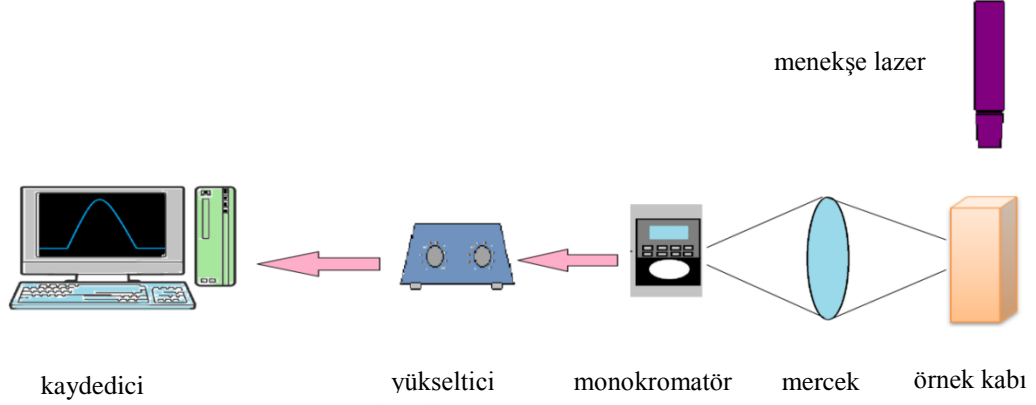
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı,
- Heidolph marka döner buharlaştırıcı,
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları,
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Perkin Elmer Spectrum Two Model FT-IR spektrometresi (ATR),
- LECO-932 CHNS-O Elementel analiz cihazı,
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı,
- Floresans spektroskopisi (el yapımı),
- Polipropilen tüp,
- Mikropipet,
- Mavi bant süzgeç kağıdı.

2.3. Floresans Spektroskopisi

Sentezlenen floresans özellikteki organik boyar maddenin(Z)-((4,5-dimetilfuran-2-yl)metilenamino)-3',6'-bis(dietilamino)-2',7'-dimetilspiro[izoindol-1,9'-ksanten]-3-on(**N-1a/DMBD**) floresans özelliğini incelemek için ölçümlerimizi Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı'nda yapılan Photonic Marka 405 nm dalga boyuna sahip lazer diyot ile bütünleştirilmiş florometre cihazı kullanıldı.

Floresans ölçümleri için kuvars hücre kullanıldı ve sinyaller SP1 – Thorlabs CCD – Array mini monokromatör ile okunup Floresans ölçüm sonuçları (sinyalleri)

Thorlabs Yazılımı tarafından tasarlanan SPECTRA adlı bilgisayar programı ile kayıt altına alınmıştır.



Şekil 2.1. Florometri Akış Diyagramı

2.4. Deneyleerde Kullanılan Metotlar

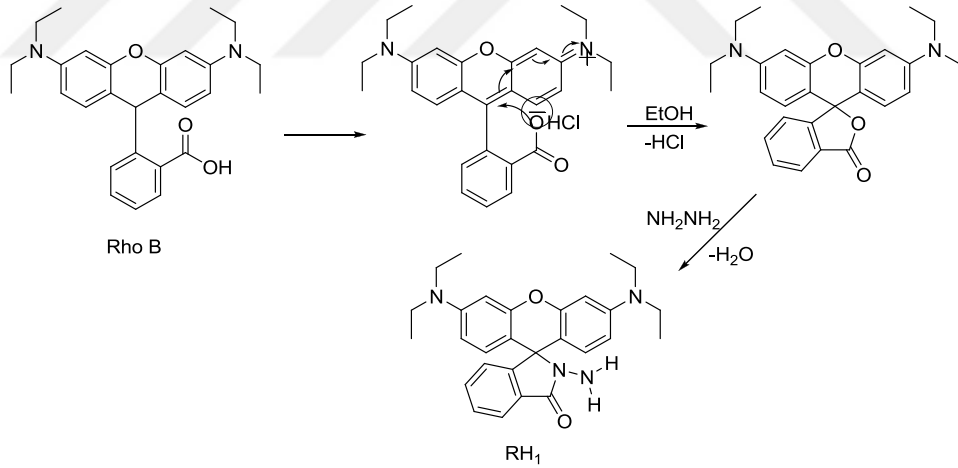
Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların oluşumunu belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre yapılmıştır. Deneysel çalışmalarımızı kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların takibi ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise, IR, elementel analiz, NMR tekniklerinden faydalanılmıştır. Elementel ve IR analizleri, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Çalışmada yapılan analitik çalışmalar Kayseri Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda tasarlanan el yapımı florometri cihazı ile ölçülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu çalışmada, rodamin türevi boyaların sentezini yapmak için literatürde yer alan **RH1**, **RH2** ve **F1** olarak kodlanan başlangıç maddeleri sentezlendi. Bu rodamin türevi bileşiklerin çeşitli furaldehit türevleri ile sentezleri yapıldı. 4,5-dimetil-2-furaldehit reaktifi ile **RH1**, **RH2**, ve **F1** reaksiyonları sonucu;**N-1**, **N-1a**, **N-1b**,5-metil-2-furaldehit reaktifi ile **RH2**, ve **F1** reaksiyonları sonucu;**N-2a**, **N-2b**,5-klor-2-furaldehit reaktifi ile **RH2** reaksiyonu sonucu;**N-3a**, 5-fenil-2-furaldehit reaktifi ile **RH1**, **RH2**, ve **F1** reaksiyonları sonucu;**N-4**, **N-4a**, **N-4b**, 5-nitro-2-furaldehit reaktifi ile **RH1**, **RH2**, ve **F1** reaksiyonları sonucu;**N-5**, **N-5a**, **N-5b**, 5-(4-nitrofenil)-2-furaldehit reaktifi ile **RH1**, **RH2**, ve **F1** reaksiyonları sonucu;**N-6**, **N-6a**, **N-6b**ürünlerinin sentez ve karakterizasyonu yapıldı.

3.1.1. RH1 Reaksiyonu Sentezi

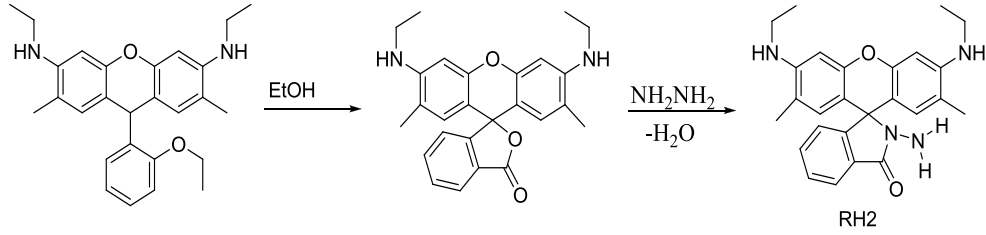


Şekil 3.1. RH1 Reaksiyon Mekanizması

0,5 g Rodamin B tartıldı 100 mL'lik armudi balonda etil alkolde çözüldü. 0,5 mL hidrazin hidrat ilave edildi. 200 °C'de 5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcıdan atılarak ortamdan uzaklaştırıldı. Armudi balonda kalan yağimsı kısmı 1M HCl'de çözmek suretiyle yaklaşık 50 mL HCl ilave edildi. 1 M NaOH ile nötrleştirerek pembe renkli çökelti meydana geldi.

Oluşan çökeltiyi saf su ile 2 defa yıkandı ve etüv de 50 °C’de kurumaya bırakıldı [153].

3.1.2. RH2 Reaksiyon Sentezi

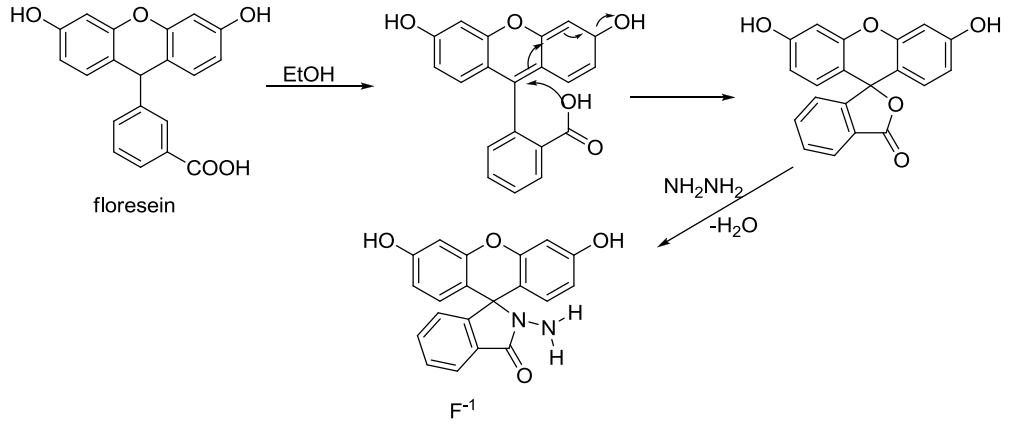


Şekil 3.2. RH2 Reaksiyon Mekanizması

100 mL şilifli armudi balona 0,5 g(1,126 mmol) Rodamin 6G tartıldı. Yaklaşık 50 mL etilalkol ilave edip çözülmesi için magnet yardımı ile karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Çözünmeden sonra 0,3 g (6 mmol) hidrazin hidrat ilave edip geri soğutucu altında 30 dakika soğukta karıştıktan sonra 150 °C’de 5-6 saat süre ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sonunda ortamda çöken açık pembe renkli çökeltiyi vakum altında süzöldü ve saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün etüvde kurutuldu [154].

3.1.3. F-1 Reaksiyon Sentezi

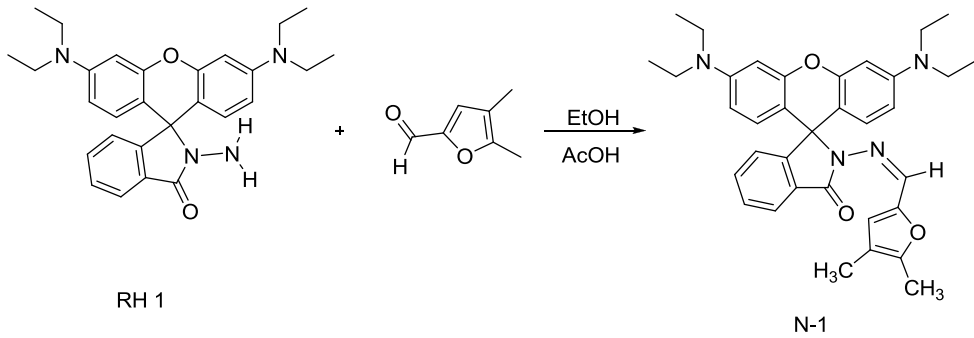
100 mL şilifli armudi balona 1 g (0,299 mmol)Floresein tartıldı. Yaklaşık 50 mL metanol çözücüsünde karıştırarak çözünmesini sağlandı. Çözünme işleminden sonra 5 mL hidrazin hidrat damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 150 °C’de 7 saat refluks edildi. Reaksiyon süresi dolduktan sonra soğumaya bırakıldı ve karışım bir behere aktarıldı. Beherdeki karışım üzerine 80-100 mL kadar saf su ilave edildi. Bir mağnet yardımıyla bir gece karıştırıldı. Süspansiyon halinde olan karışım vakum altında süzöldü kırık beyaz renkli ürün etüvde kurutuldu [155].



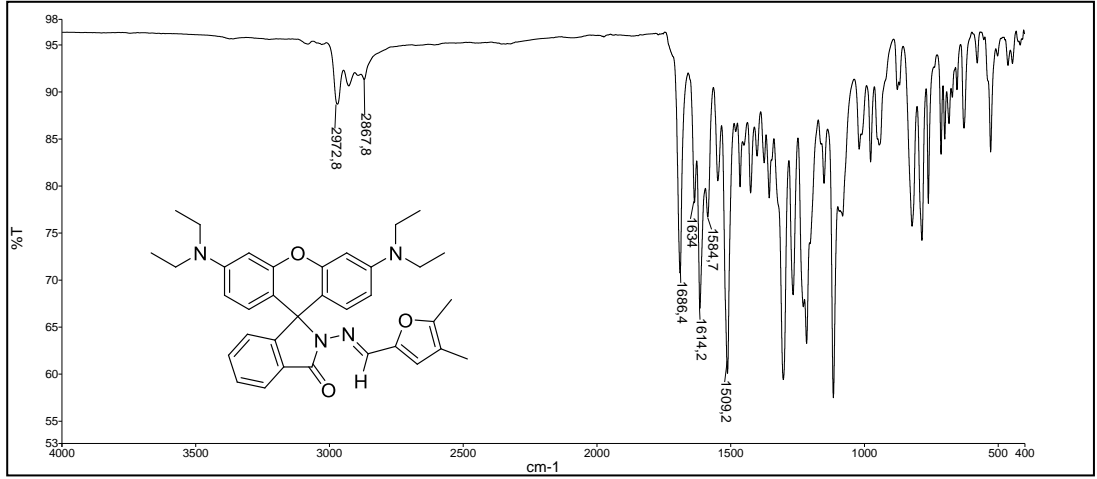
Şekil 3.3. F-1 Reaksiyon Mekanizması

3.1.1.1. N-1 Reaksiyon Sentezi

RH1 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,548 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 4,5-dimetil-2-furaldehit reaktifinden 0,007 g ilave edildi, 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırılır. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürülür. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen pembe renkli ürün krozeden süzülerek 50 °C’de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı. Ham ürün 0,21 g.

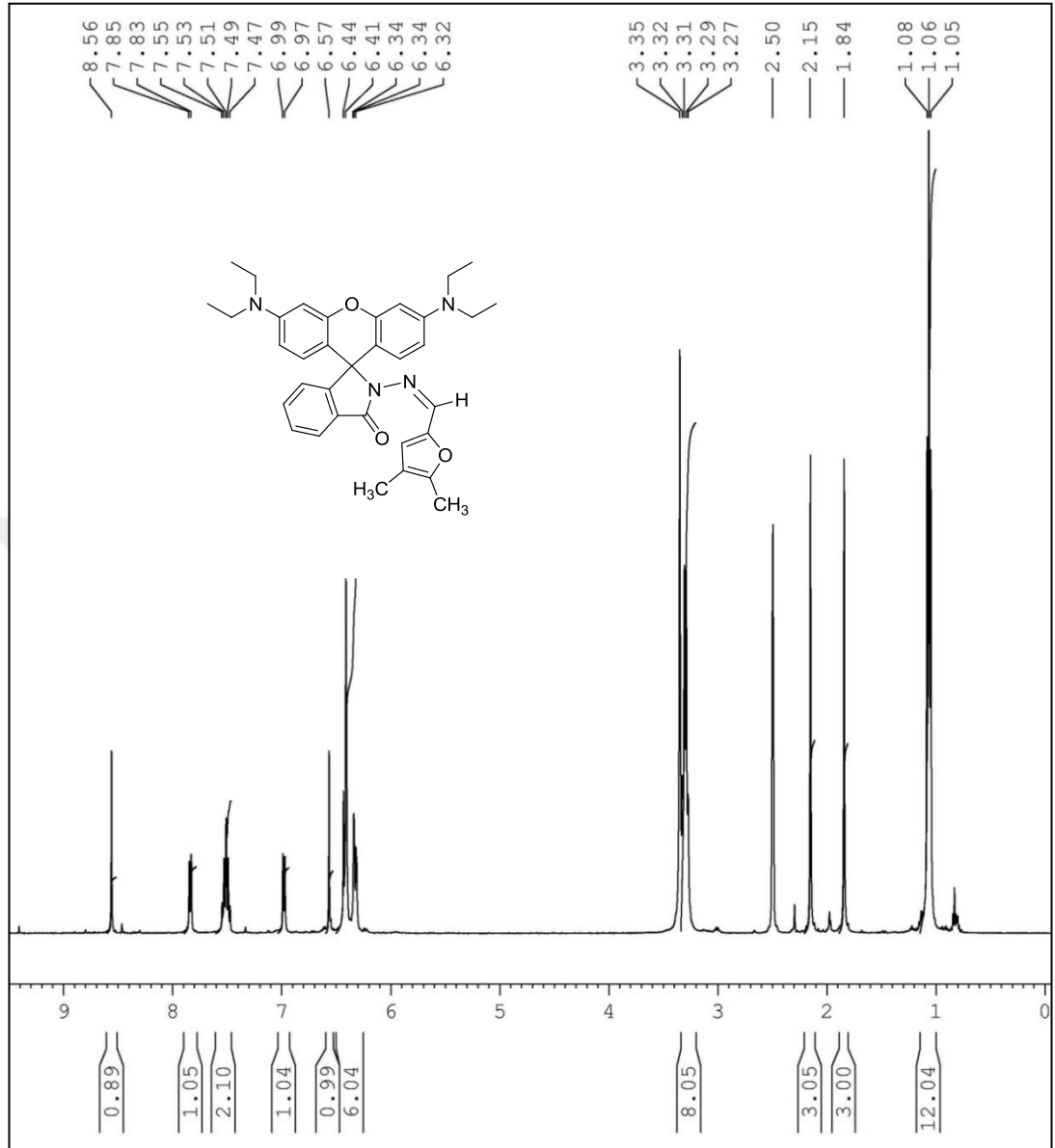


Şekil 3.4. N-1 Bileşiğinin Sentezi



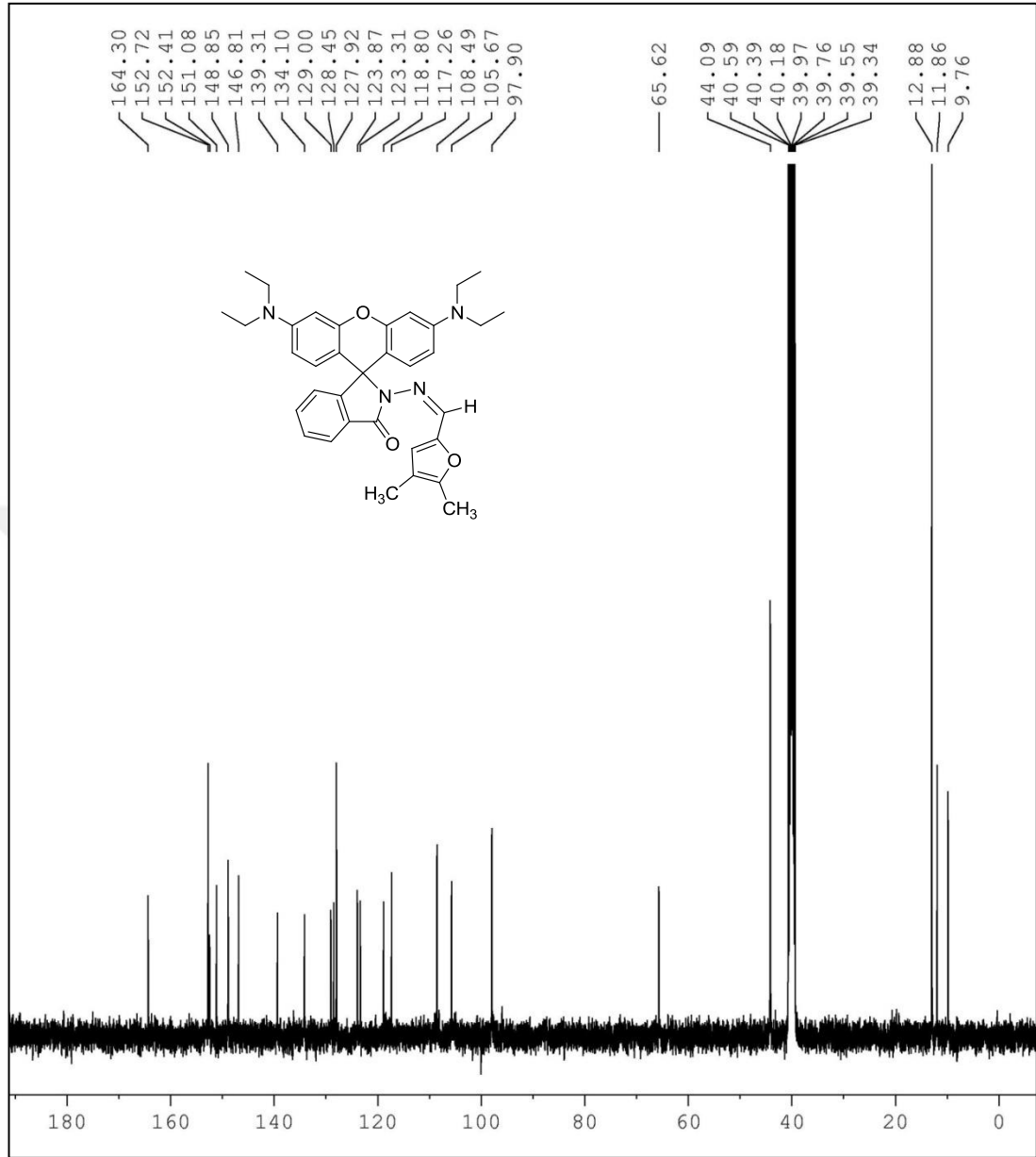
Şekil 3.5. N-1 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.5’de verilen ATR metodu ile alınmış N-1 bileşiğinin IR spektrumunda 2972-2867 cm⁻¹ aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1686 cm⁻¹’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1631 cm⁻¹’de gözlenen pik C≡N, 1612-1580 cm⁻¹ aralığındaki pikler C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.6. N-1 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.6’de verilen N-1 bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.56 ppm’de gözlenen tekli pik N=C-H (1H) hidrojenine aittir. δ = 7.85-6.32 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. δ = 3.35-3.27 ppm aralığındaki pikler ksanten halkasında azot atomuna bağlı –CH₂hidrojenlerinin sinyallerini göstermektedir. δ = 2.15ppm ve 1.84 ppm’deki pikler 4,5-dimetil-2-furfural bileşiğindeki –CH₃ hidrojenlerini 1.08-1.05 ppm aralığındaki pikler ise ksanten halkasındaki azota bağlı –CH₃ hidrojenlerini temsil etmektedir. δ = 2.50 ppm’de gözlenen pik ise çözücü olan DMSO’ya aittir.



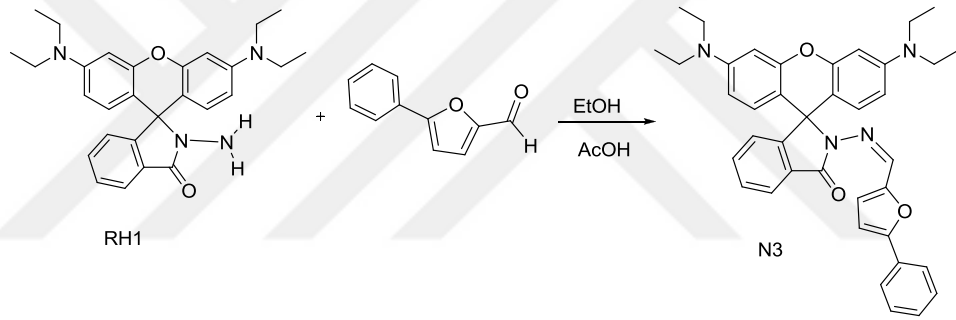
Şekil 3.7. N-1 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.7’de verilen N-1 bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 164.30$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 152.75-105.67$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 12.88$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı metil protonları 44.09 ppm’de azota bağlı metilen protonlarını temsil etmektedir. $\delta = 11.8-9.76$ ppm’deki pik 4,5-dimetil-2-furfural bileşiğindeki metil protonlarını göstermektedir. $\delta = 65.62$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle

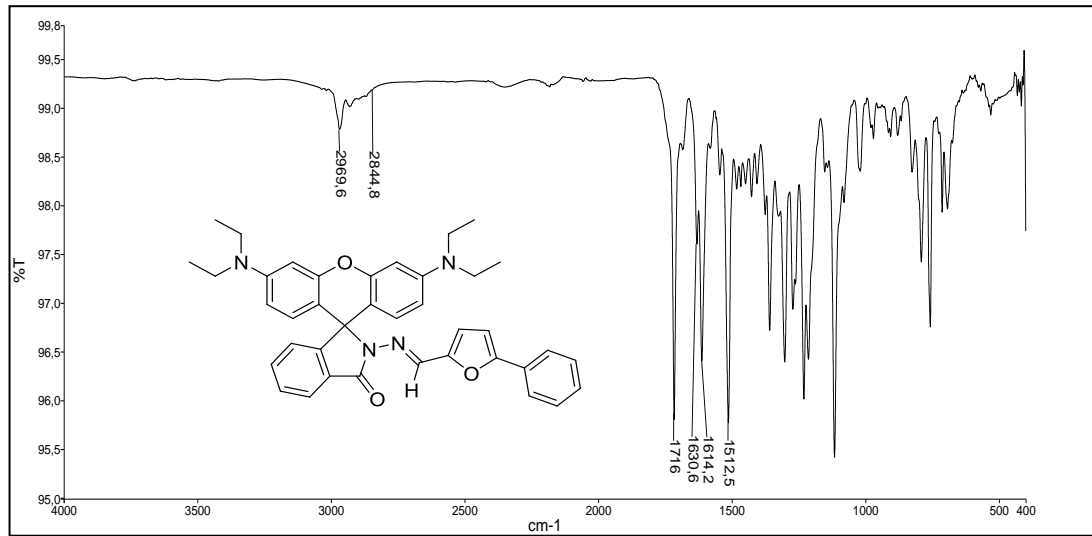
bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 44.09-39.34$ ppm'deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.1.2. N-4 Bileşiğinin Sentezi

RH1 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,548 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 5-fenil-2-furaldehit reaktifinden 0,094 g ilave ettik 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150°C 'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırılır. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürülür. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50°C 'de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı. Ham ürün 0,23 g.

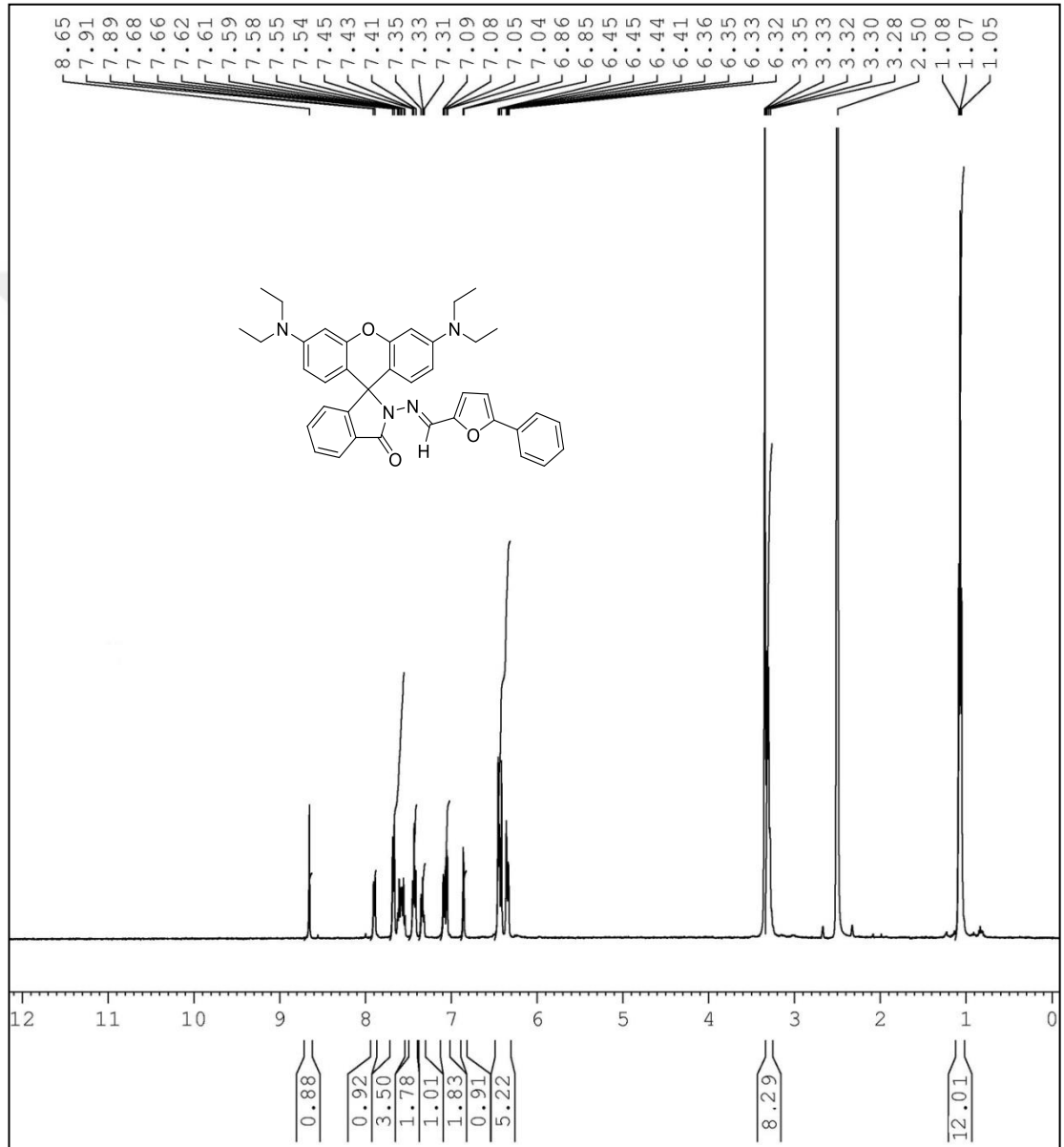


Şekil 3.8. N-4 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.9. N-4 Bileşiğinin IR Spektrumu

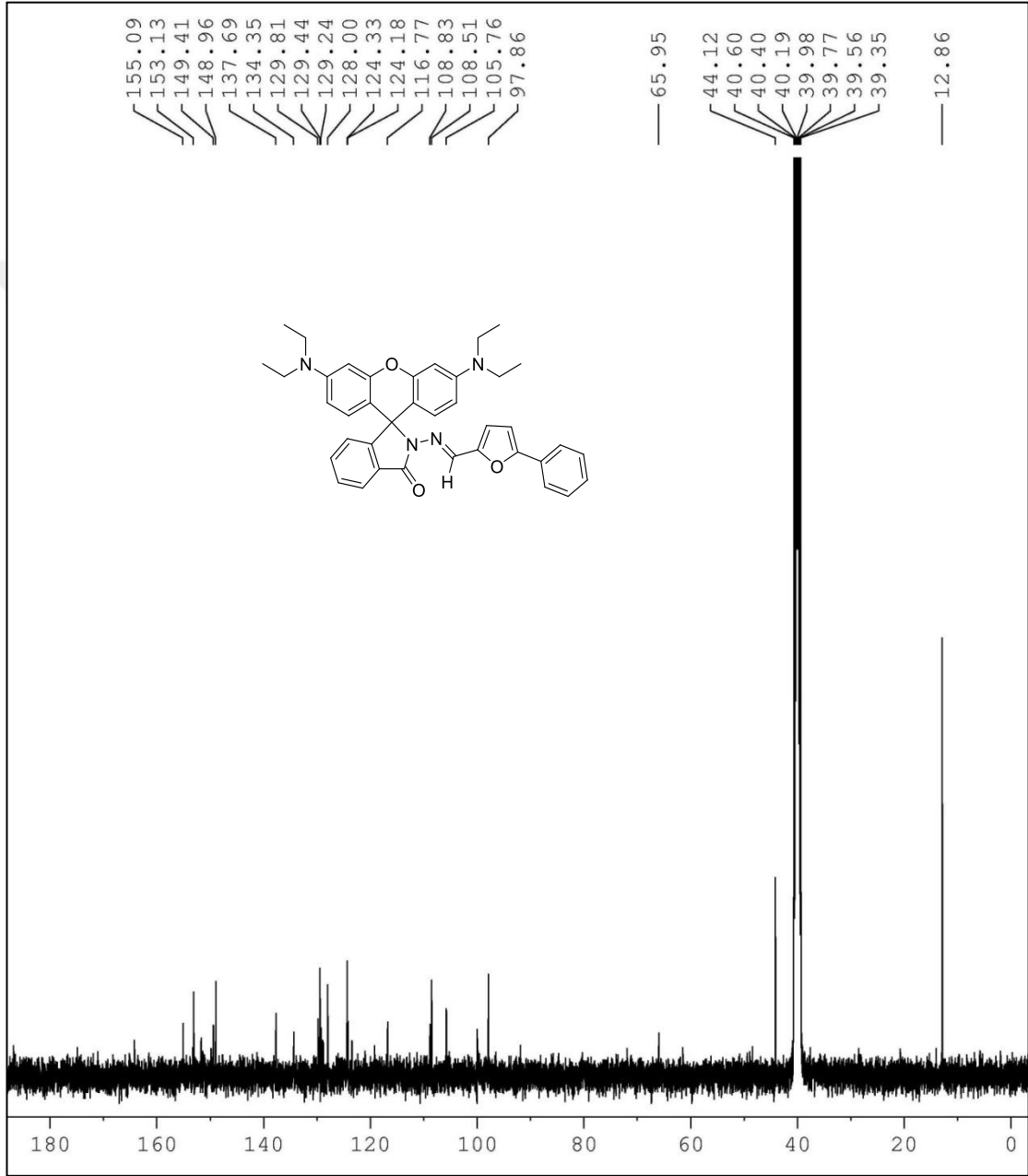
Şekil 3.9’de verilen ATR metodu ile alınmış N-4 bileşiğinin IR spektrumunda 2969-2844 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1716 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1630-1512 cm^{-1} aralığındaki pikler $\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.10. N-4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.10’da verilen N-4 bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.65 ppm’de gözlenen tekli pik $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ (1H) hidrojenine aittir. $\delta = 7.91-6.32$ ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir.

$\delta = 1.08-1.05$ ppm aralığındaki pikler ise ksanten halkasındaki azota bağlı $-CH_3$ hidrojenlerini $3.25-3.28$ ppm aralığındaki pikler ksanten halkasına bağlı azot atomundaki $-CH_2$ protonlarını temsil etmektedir. $\delta = 2.50$ ppm'de gözlenen pik ise çözücü olan DMSO'ya aittir.

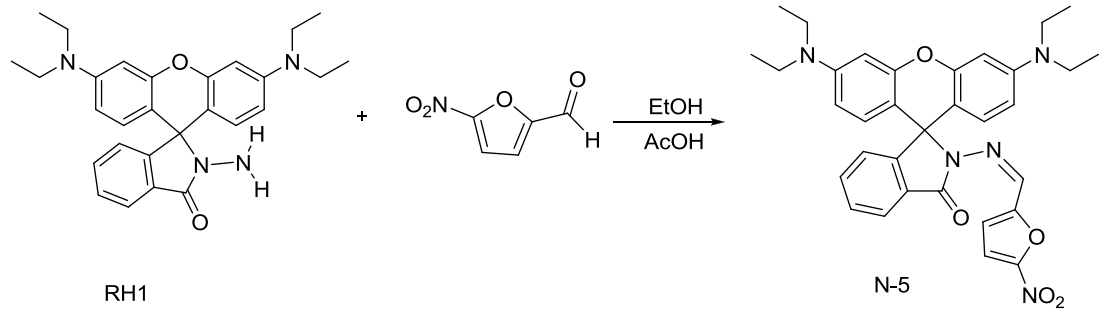


Şekil 3.11. N-4 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu

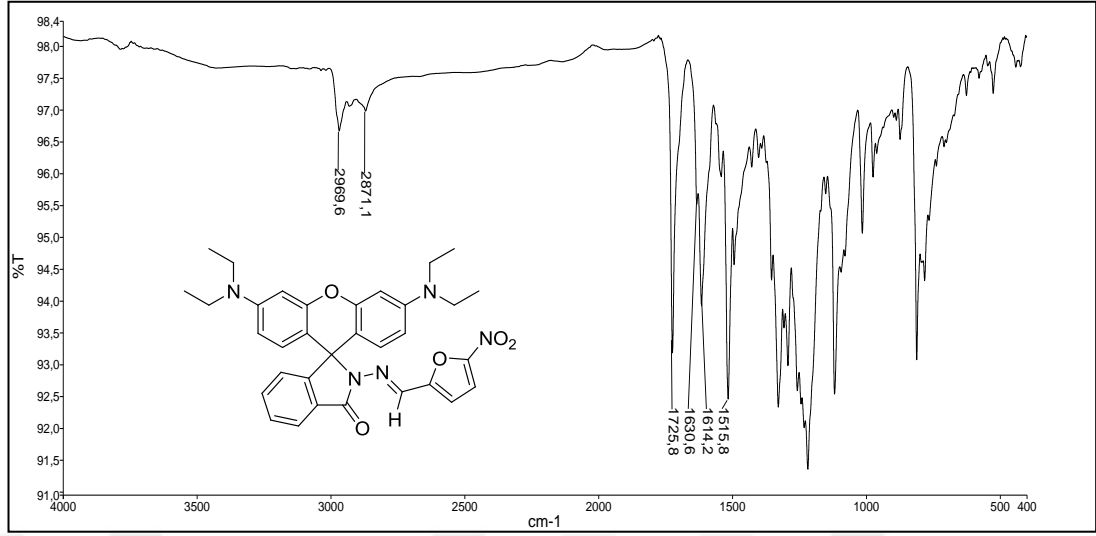
Şekil 3.11’de verilen N-4 bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 155.09$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 153.13$ - 97.86 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.95$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 44.12$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu, 12.86 ppm gözlenen pikler ise azota bağlı $-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmektedir. $\delta = 40.60$ - 39.35 ppm’deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.1.3. N-5 Bileşiğinin Sentezi

RH1 reaktifinden armudi balona $0,25$ g ($0,548$ mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözünmesi sağlandı. 5-nitro-2-furaldehit reaktifinden $0,104$ g ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150°C ’de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözüldü ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50°C ’de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı. Ham ürün $0,32$ g.

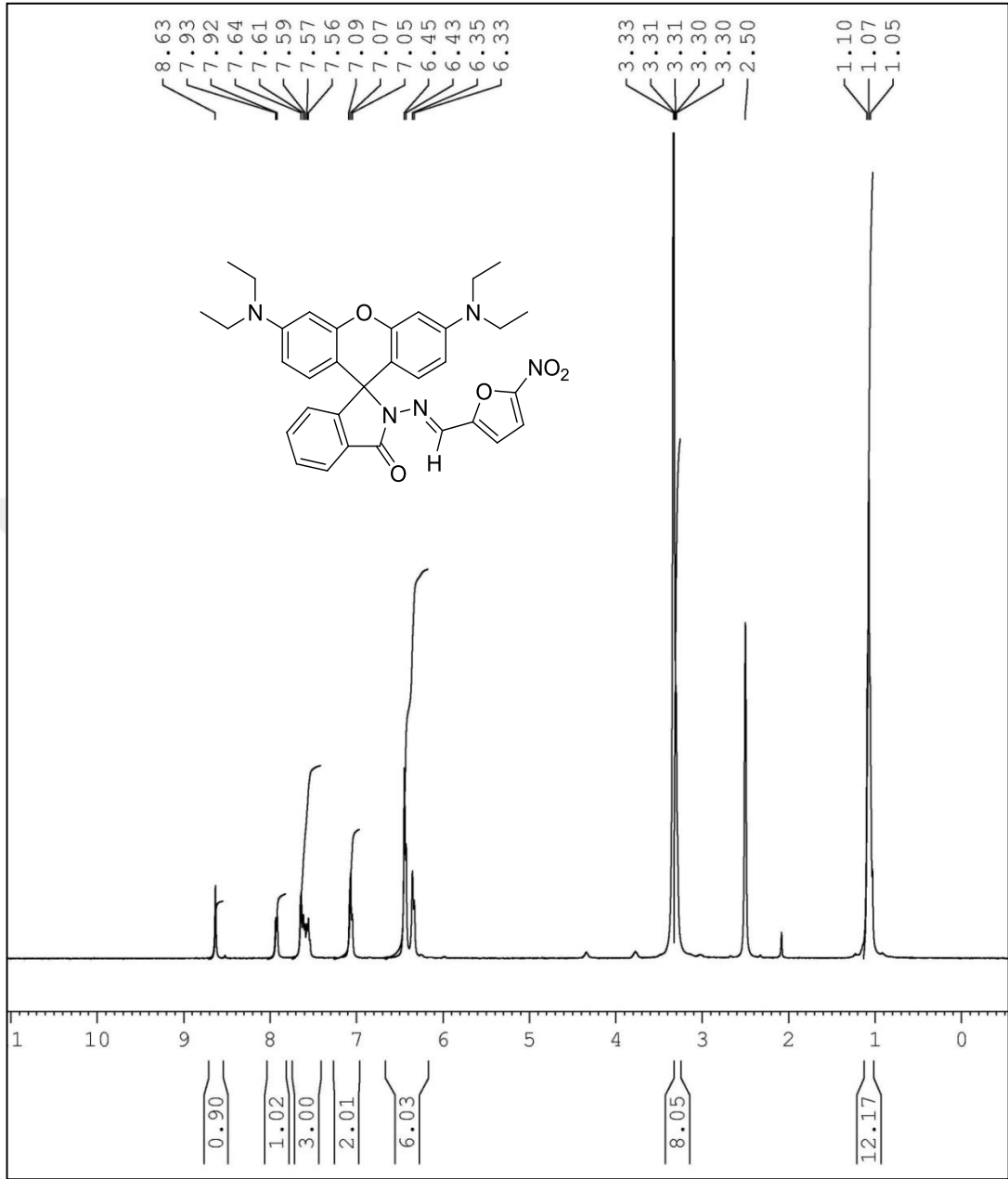


Şekil 3.12. N-5 Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.13. N-5 Bileşiğinin IR Spektrumu

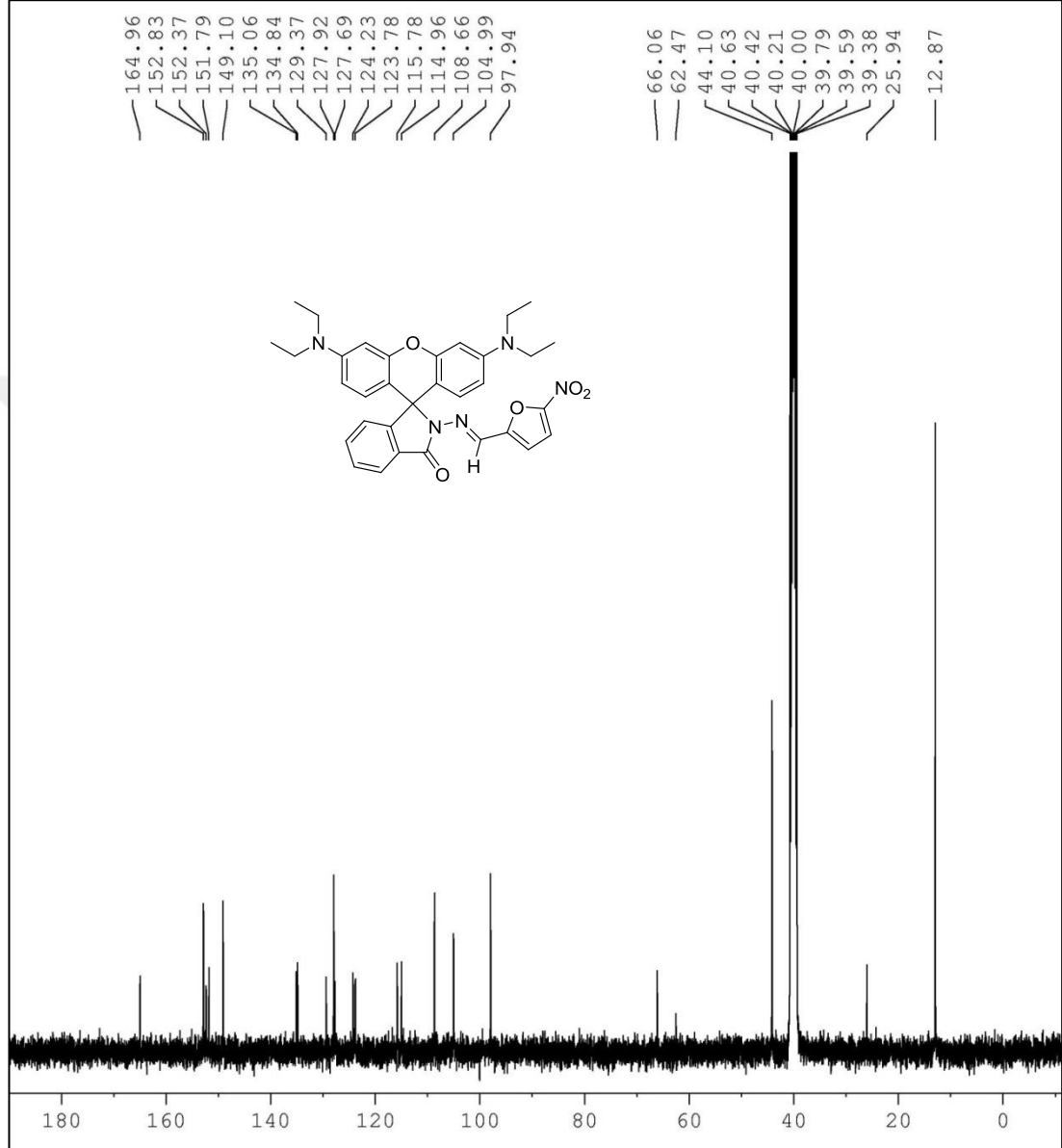
Şekil 3.13’de verilen ATR metodu ile alınmış N-5 bileşiğinin IR spektrumunda 2969-2867 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1722 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1617-1423 cm^{-1} aralığındaki pikler C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.14. N-5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.14’de verilen N-5 bileşiğinin DMSO çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.63 ppm’de gözlenen tekli pik N=C-H (1H) hidrojenine aittir. $\delta = 7.93-6.33$ ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. $\delta = 1.10-1.05$ ppm aralığındaki pikler ise ksanten halkasındaki azota bağlı $-CH_3$ hidrojenlerini 3.33-3.30 ppm aralığındaki pikler ksanten halkasına bağlı azot

atomundaki $-CH_2$ protonlarını temsil etmektedir. $\delta = 2.50$ ppm'de gözlenen pik ise çözücü olan DMSO'ya aittir.



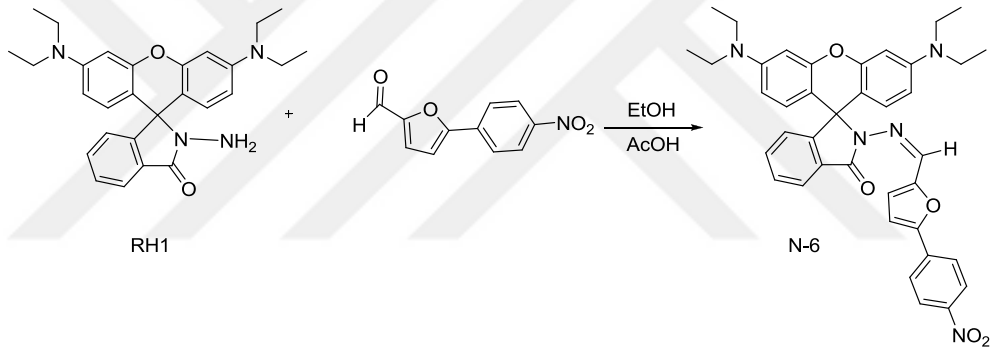
Şekil 3.15. N-5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.15'de verilen N-5 bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 164.96$ ppm'deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 152.83-97.94$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 44.10-39.38$ ppm'deki sinyaller çözücüye ait piklerdir. $\delta = 25.94$ ppm'deki sinyal azot atomuna bağlı CH_2 karbonunu, 12.87 ppm'deki

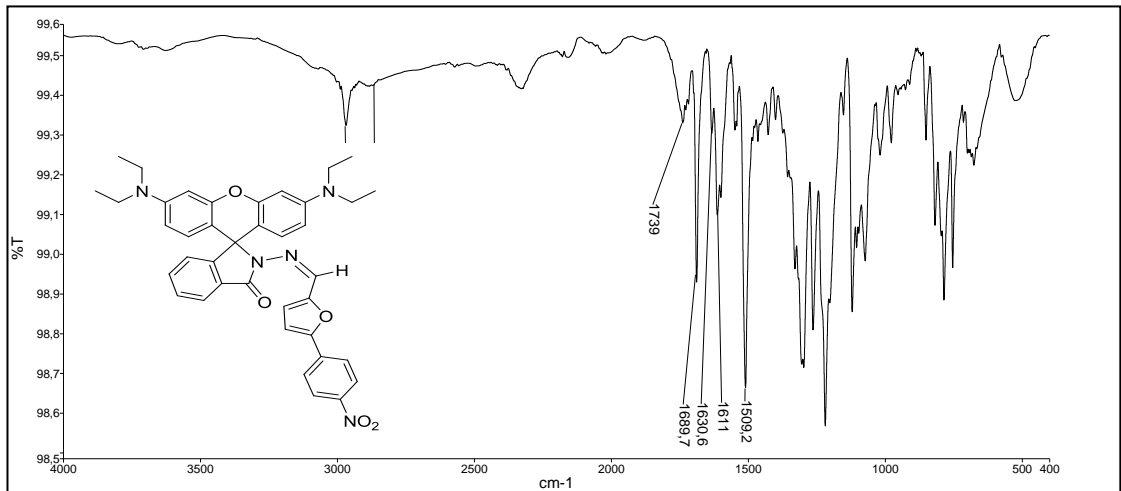
sinyalizot atomuna bağlı CH₃karbonuna aittir. $\delta = 66.06$ ppm'deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir.

3.1.1.4. N-6 Bileşinin Sentezi

100 mL'lik armudi balona 0,25 g(0,548 mmol) RH1 başlangıç maddesinden tartıldı. Yaklaşık 50 mL EtOH ile çözüldü. 5-(4-nitrofenil)-2-furaldehit reaktifinden 0,12 g tartıp reaksiyon ortamına eklendi. Rengi pembe iken reaktifi ilave ettikten sonra reaksiyon ortamı rengi değişmedi. 1 damla da asetik asit damlatıp 150 °C'de 24 saat reaksiyon reflux edildi. Reaksiyon süresi sonunda çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Yağımsı kısım diklormetan ile alındı ve dietileter ile çöktürme işlemi uygulandı. Bir gece karışarak oluşun ürünün olgunlaşması sağlandı. Ürün vakum yardımıyla süzülerek etüvde kurutuldu. Ham ürün 0,31 g.

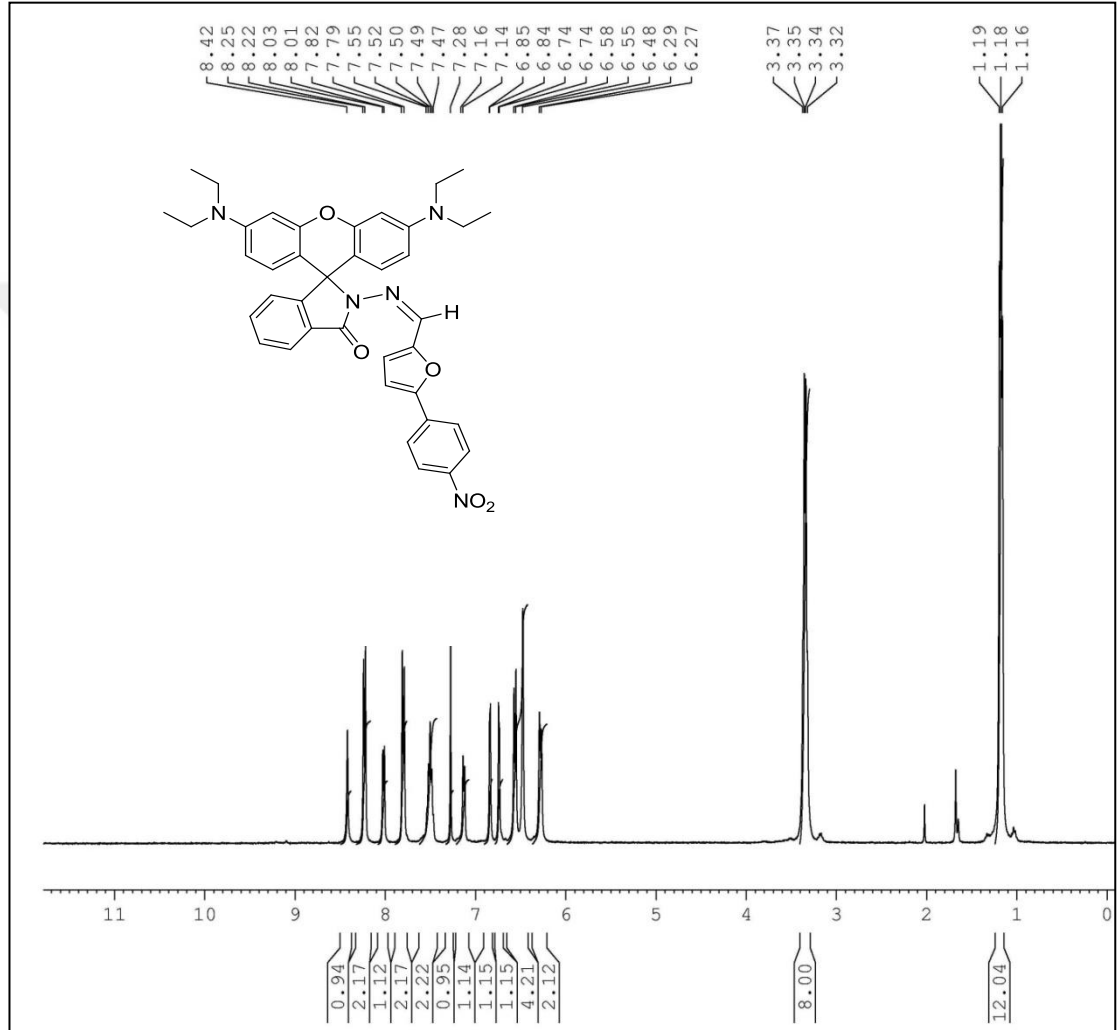


Şekil 3.16. N-6 Bileşinin Sentezi



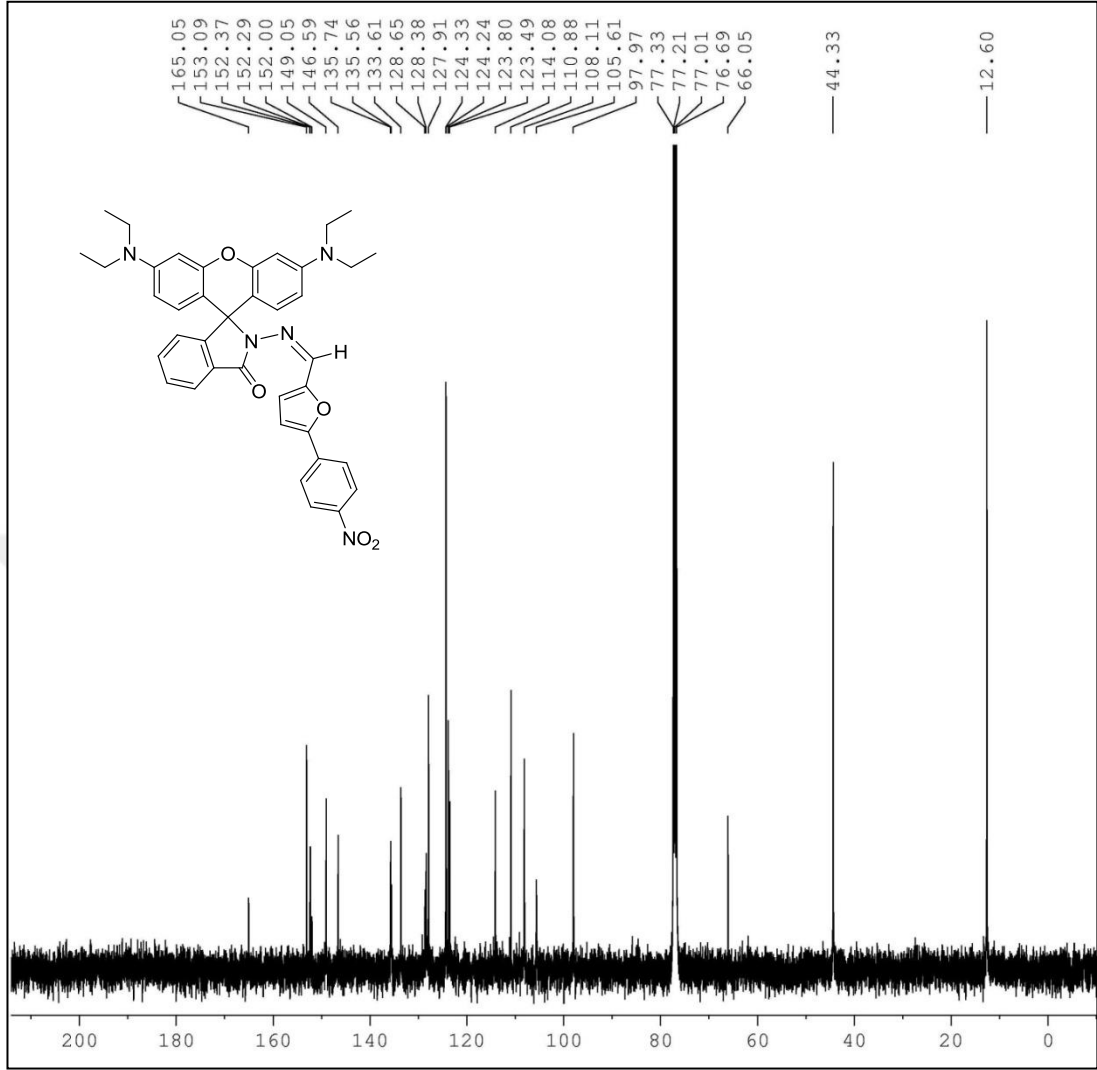
Şekil 3.17. N-6 Bileşinin IR Spektrumu

Şekil 3.17’de verilen ATR metodu ile alınmış N-6bileşiğinin IR spektrumunda 2969-2864 cm^{-1} aralığında bulunan pikleraromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1689 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1630-1509 cm^{-1} aralığındakipikler $\text{C} \equiv \text{C}$ ve $\text{C} \equiv \text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.18. N-6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.18’de verilen N-6 bileşiğinin CDCl_3 çözücüsü içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.42 ppm’de gözlenen tekli pik N-H hidrojenine aittir. 8.25-6.27 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. 3.37-3.32 ppm’de gözlenen pikler $-\text{CH}_2-$ ’ye 1.19-1.16 ppm’de gözlenen pikler ise $-\text{CH}_3$ protonlarına ait piklerdir.

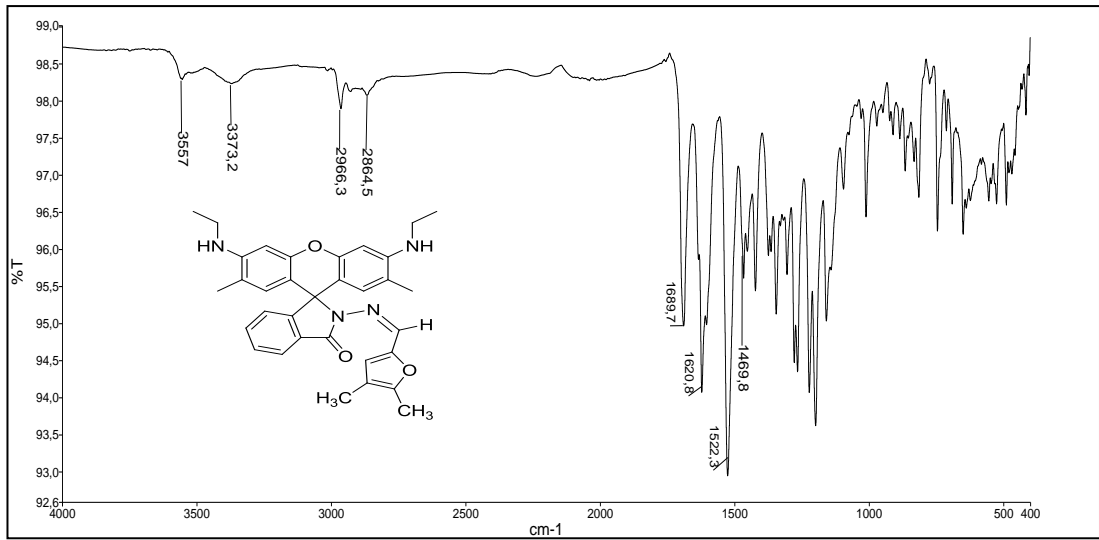
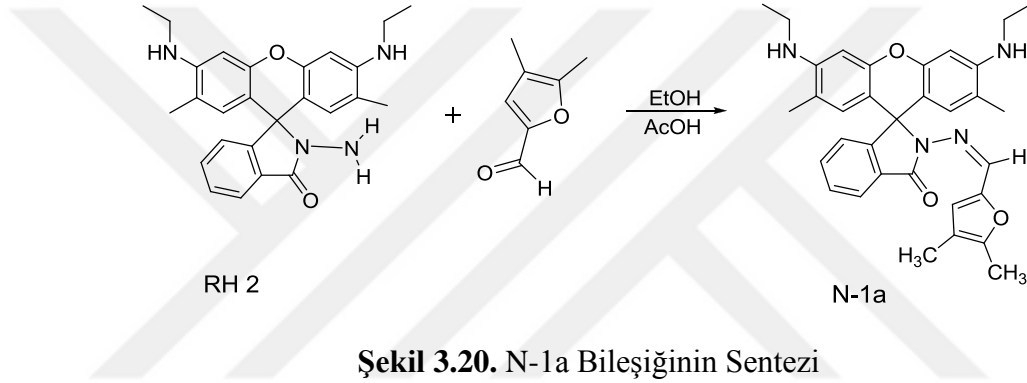


Şekil 3.19. N-6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.19'de verilen N-6 bileşiğinin CDCl_3 çözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 77.33$ - 76.69 ppm'deki sinyaller çözücüye ait piklerdir. $\delta = 153.09$ - 105.61 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 44.33$ ppm'deki sinyal azot atomuna bağlı CH_2 karbonunu, 12.60 ppm'deki sinyal azot atomuna bağlı CH_3 karbonuna aittir. $\delta = 66.05$ ppm'deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 165.05$ ppm'deki sinyal ($\text{C}=\text{O}$) karbonil karbonuna ait sinyaldir.

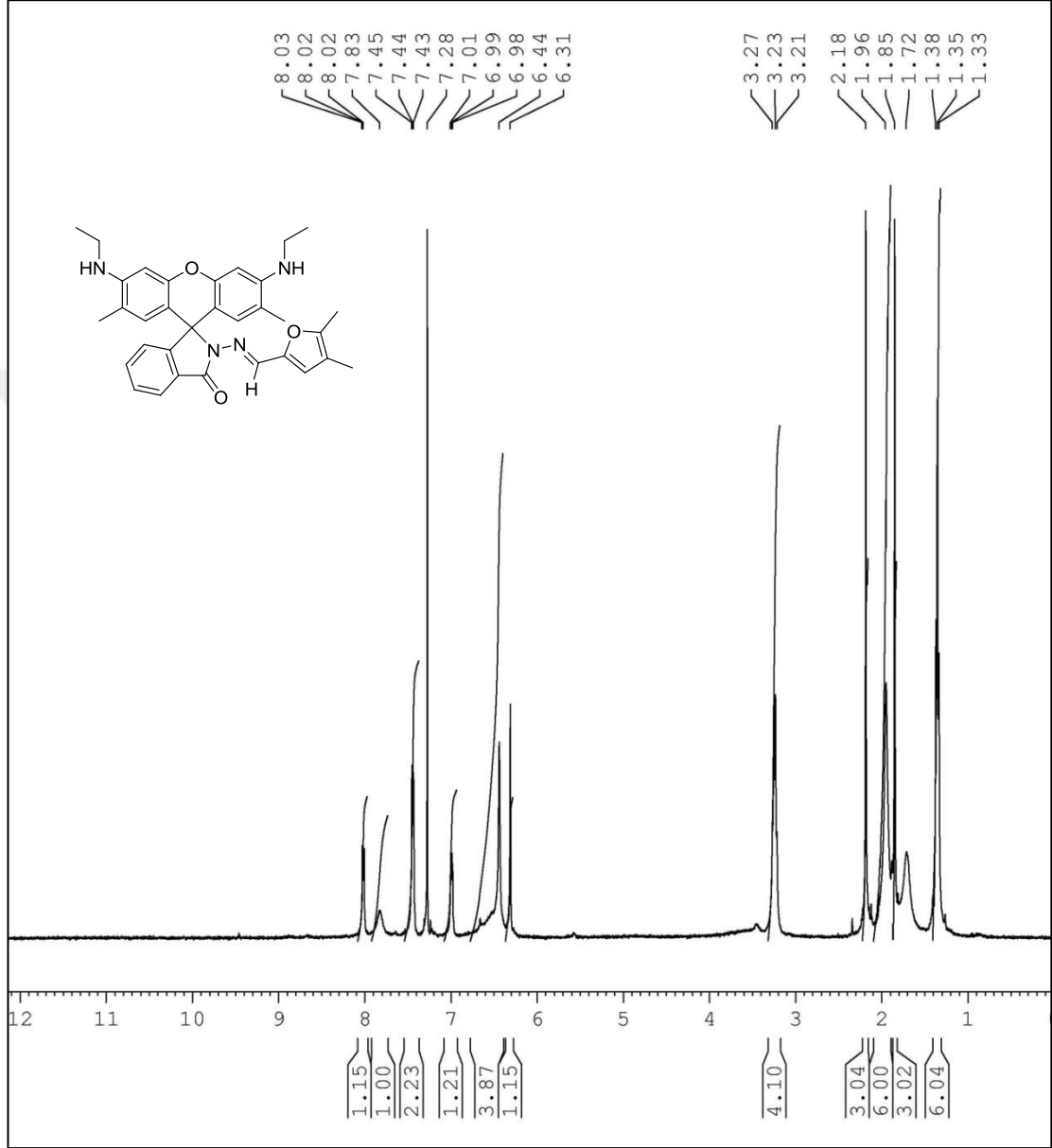
3.1.2.1. N-1a Reaksiyon Sentezi

RH2 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,584 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 4,5-dimetil-2-furaldehit reaktifinden 0,007 g ilave edildi, 2 damla asetik asit damlattıktan sonra reaksiyon 24 saat 150 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen koyu pembe renkli ürün krozeden süzülerek 50 °C’de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı. Ham ürün 0,23 g.



Şekil3.21’de verilen ATR metodu ile alınmış **N-1a** bileşiğinin IR spektrumunda 3557 ve 3372 cm^{-1} ’de gözlenen pikler N-H gerilme titreşimine, 2966-2864 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1689 cm^{-1} ’de gözlenen pik

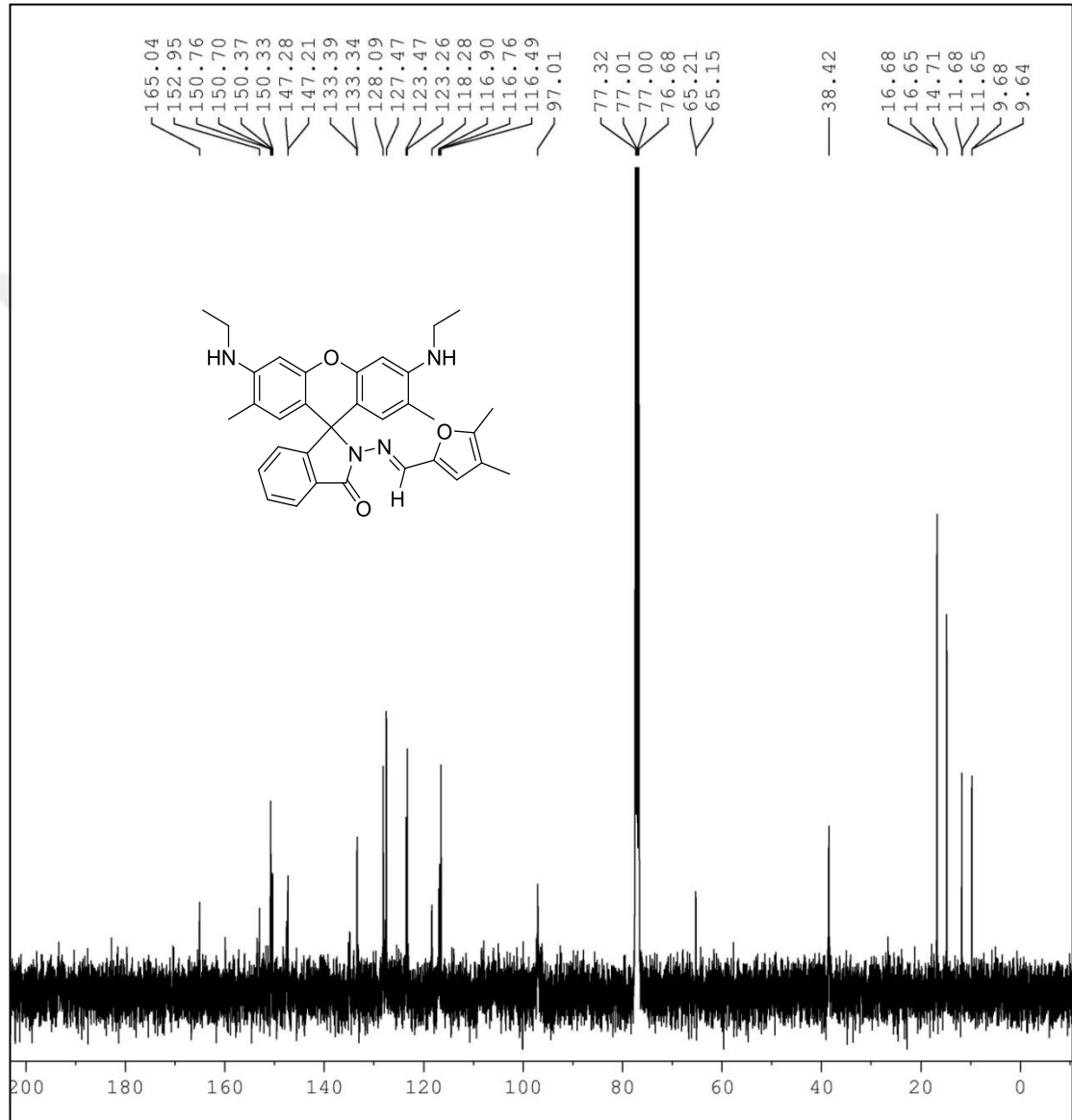
moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1620-1469 cm^{-1} aralığındaki pikler $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.22. N-1a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.22’de verilen **N-1a** bileşiğinin CDCl_3 çözücüsü içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.03 ppm’de gözlenen tekli pik $\text{N}=\text{C-H}$ hidrojenine aittir. $\delta = 8.02$ -6.31 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. $\delta = 3.27$ -3.21 ppm aralığındaki pikler ksanten halkasında azot atomuna bağlı –

CH₂hidrojenlerinin sinyallerini göstermektedir. $\delta = 1.96$ ppm ve 1.72 ppm'deki pikler 4,5-dimetil-2-furfural bileşiğindeki –CH₃ hidrojenlerini 1.38 - 1.33 ppm ve 1.96 - 1.85 ppm aralığındaki pikler ise ksanten halkasındaki –CH₃hidrojenlerini temsil etmektedir. $\delta = 2.18$ ppm'de gözlenen pik ise çözücü olan CDCl₃'ya aittir.



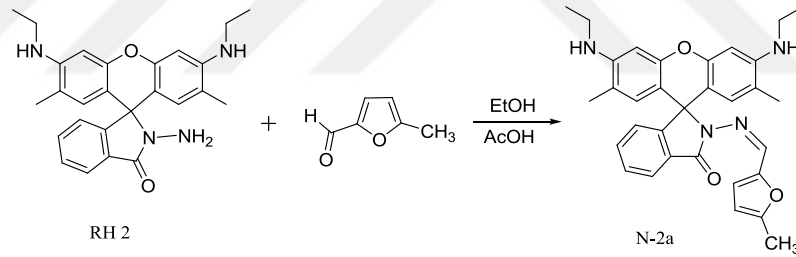
Şekil 3.23. N-1a Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.23'de verilen N-1a bileşiğinin CDCl₃çözücüsü içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 165.04$ ppm'deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 152.95$ - 97.03 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon

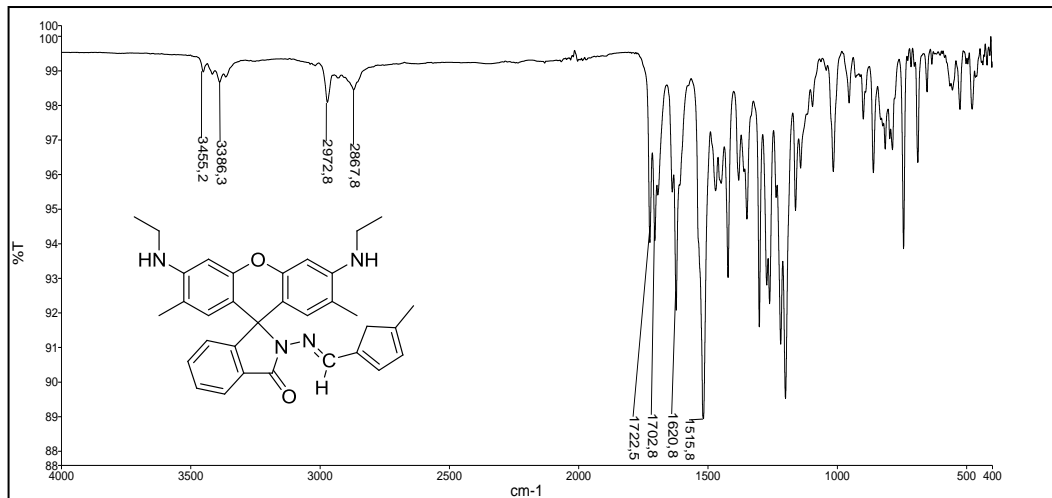
atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 9.68-9.64$ ppm de gözlenen pik azota bağlı metil karbonu 38.42 ppm'de azota bağlı metilen karbonlarını temsil etmektedir. $\delta = 11.68-11.65$ ppm'deki pik 4,5-dimetil-2-furfural bileşiğindeki metil karbonlarını göstermektedir. $\delta = 65.21-65.15$ ppm'deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 77.32-76.68$ ppm'deki sinyaller $CDCl_3$ çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.2.2. N-2a Reaksiyon Sentezi

RH2 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,584 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 5-metil-2-furaldehit reaktifinden 0,06 g ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı.

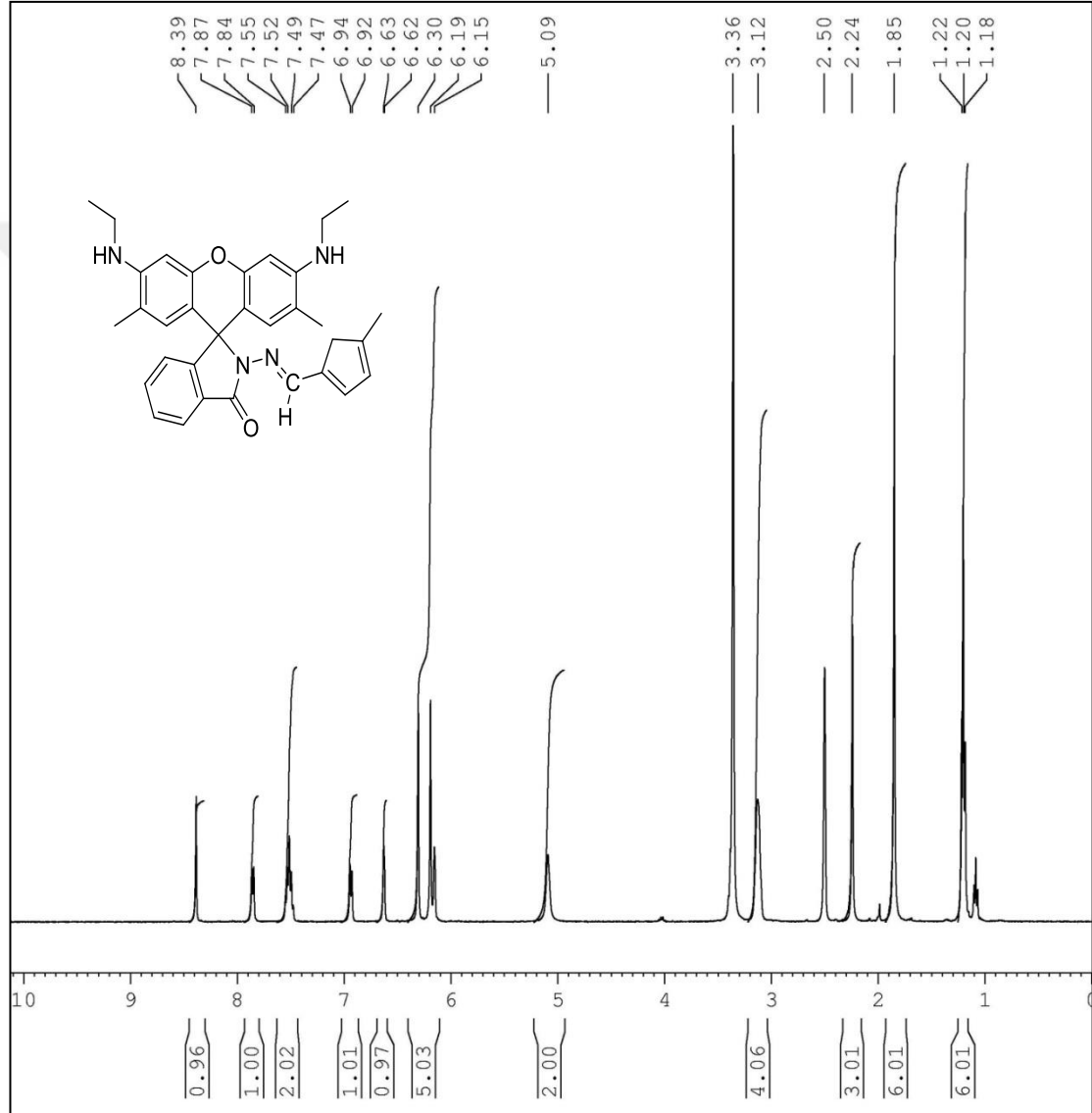


Şekil 3.24. N-2a Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.25. N-2a Bileşiğinin IR Spektrumu

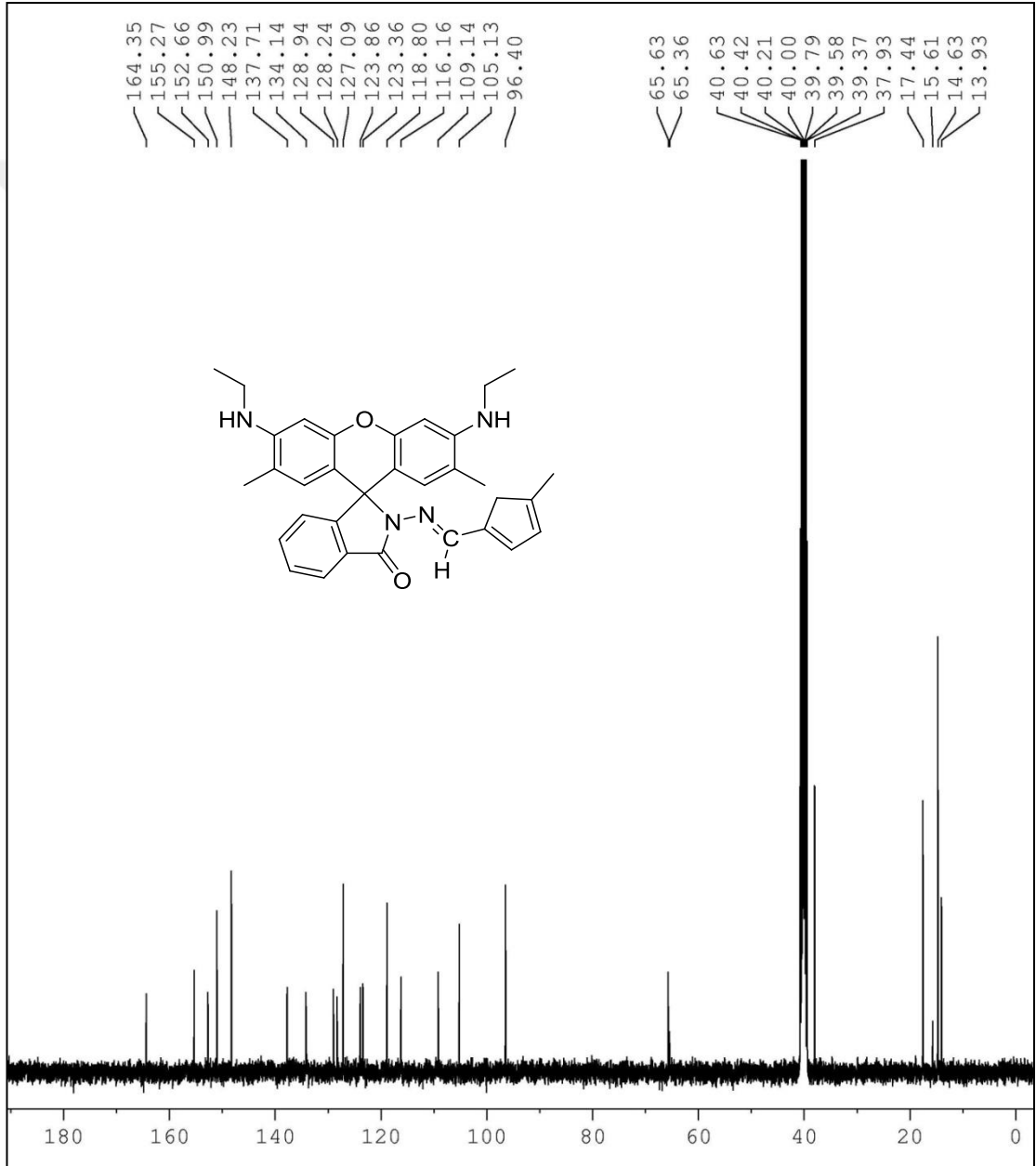
Şekil3.25’de verilen ATR metodu ile alınmış **N-2a** bileşiğinin IR spektrumunda 3455-3386 cm^{-1} ’de gözlenen pikler N-H gerilme titreşimine, 2972-2867 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1722 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna (C=O) aittir. 1620-1515 cm^{-1} aralığındakipikler C \equiv C ve C \equiv N titreşimlerini temsil etmektedir



Şekil 3.26. N-2a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.26’da verilen N-2a bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 400 MHz’de, DMSO’da alınan spektrumu verilmiştir. $\delta = 8.39$ ppm’de gözlenen pik 5-metil-2-furfuralin bağlı olduğu karbondaki protona ait (-N=C-H, 1H) piktir. $\delta = 7.87$ -6.15 ppm’deki pik

grubu aromatikprotonları (Ar-H, 16H) temsil etmektedir. $\delta = 5.09$ ppm'de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı azot üzerindeki protonları (C-N-H, 2H) göstermektedir. $\delta = 3.12$ ppm'de gözlenen pik azota bağlı etil gruplarındaki (-CH₂) protonu, $\delta = 1.22$ - 1.18 ppm'de gözlenen pik ise azota bağlı metil (-CH₃) protonlarını göstermektedir. $\delta = 1.85$ ppm'de gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı olan metil (-CH₃) protonlarını temsil etmektedir.

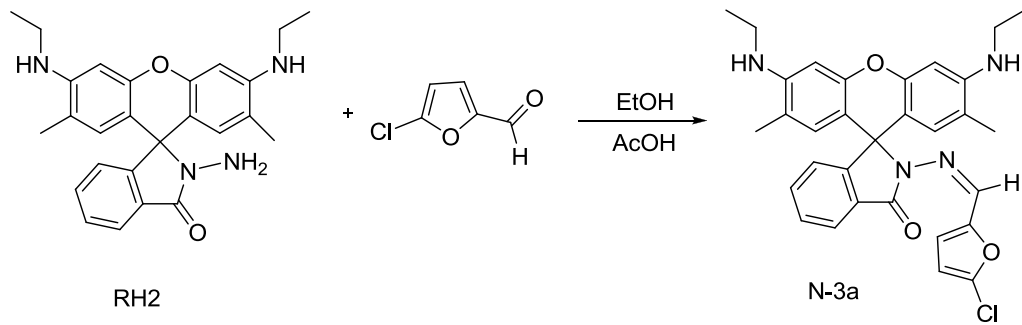


Şekil 3.27. N-2a Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

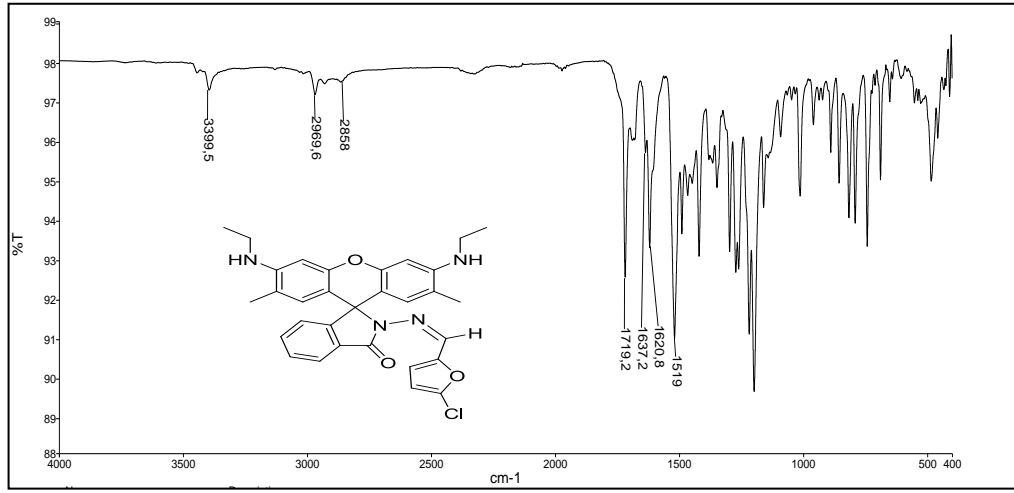
Şekil 3.27’de verilen N-2a bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 164.35$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 155.27$ -96.40 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.63$ -65.36 ppm aralığındaki sinyaller ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 37.93$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu, 17.44-15.61 ppm’deki pikler ksanten halkasına bağlı olan $-\text{CH}_3$ karbonlarını, 14.63-13.93 ppm gözlenen pikler ise azota bağlı $-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmektedir. $\delta = 40.63$ -39.37 ppm’deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.2.3. N-3a Bileşiğinin Sentezi

RH2 başlangıç maddesinden 0,25 g (0,584 mmol) 100 mL armudi balona tartıldı, yaklaşık 50 ml etil alkolde başlangıç maddesi çözüldü 5-kloro-2-furaldehit reaktifinden 0,067 g reaksiyon ortamına ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’de reflux edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıdan ortamdan uzaklaştırıldı. Balondaki yağimsı kısım diklor metan ile çözünmesi sağlandı. Dietil eter ile çöktürme işlemi yapıldı. Bir gece karıştıktan sonra elde edilen ürünü vakum altında süzdük ve etüv de $50\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kuruttuk. IR, NMR, elementel analiz ve erime noktası ile ürünün kimyasal yapısı aydınlandı.

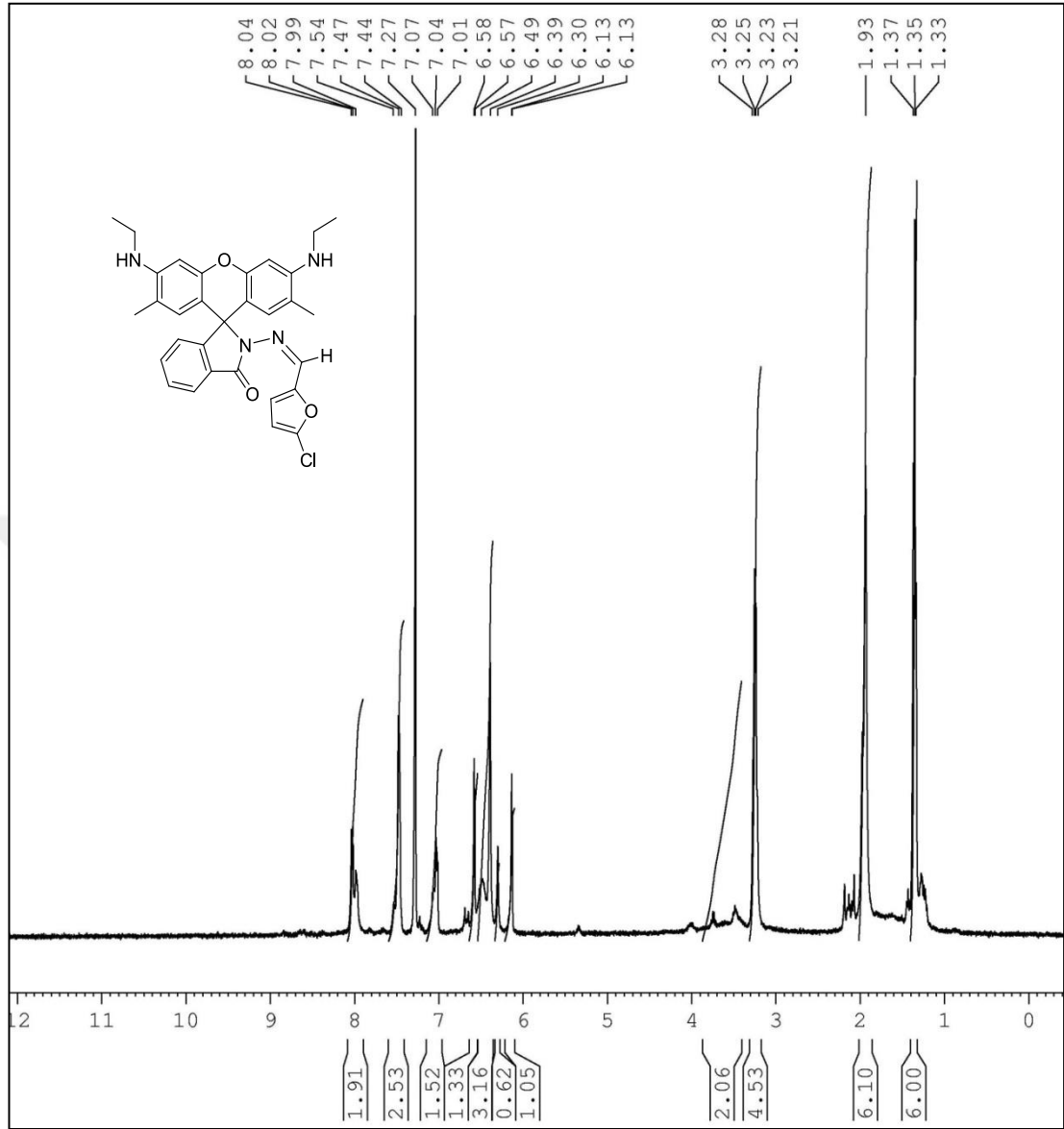


Şekil 3.28. N-3a Bileşiğinin Sentezi



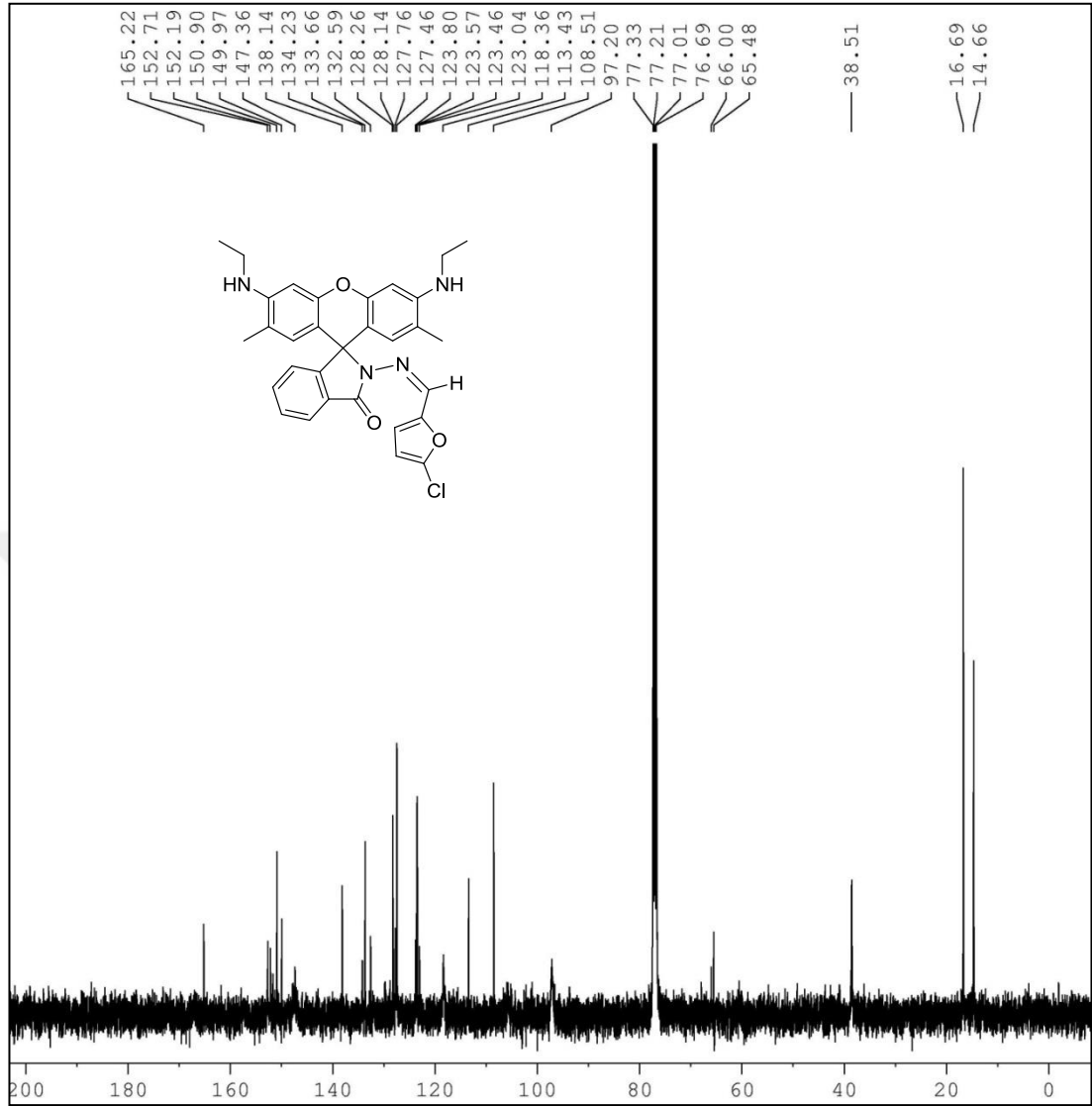
Şekil 3.29. N-3a Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.29'da verilen ATR metodu ile alınmış N-3a bileşiğinin IR spektrumunda 3399 cm^{-1} 'de çıkan pik N-H titreşimine, 2969-2858 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1719 cm^{-1} 'de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1637-1519 cm^{-1} aralığındaki pikler C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.30. N-3a Bileşiğinin H-NMR Spektrumu

Şekil 3.30'da verilen N-3a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu 400 MHz'de, CDCl₃'da alınan spektrumu verilmiştir. $\delta = 8.04$ ppm'de gözlenen pik 5-klor-2-furfural'ın bağlı olduğu karbondaki protona ait (-N=C-H, 1H) piktir. $\delta = 8.02-6.13$ ppm'deki pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 10H) temsil etmektedir. $\delta = 3.28-3.31$ ppm'de gözlenen pikler azota bağlı etil gruplarındaki (-CH₂) protonları, $\delta = 1.93$ ppm'de gözlenen pik ise ksanten halkasına bağlı olan metil (-CH₃) protonlarını temsil etmektedir. $\delta = 1.37-1.33$ ppm'de gözlenen pikler azota bağlı metil (-CH₃) protonlarını göstermektedir.

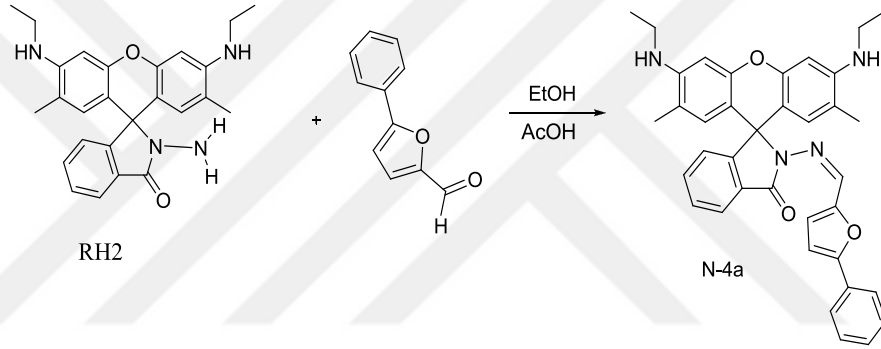


Şekil 3.31. N-3a Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

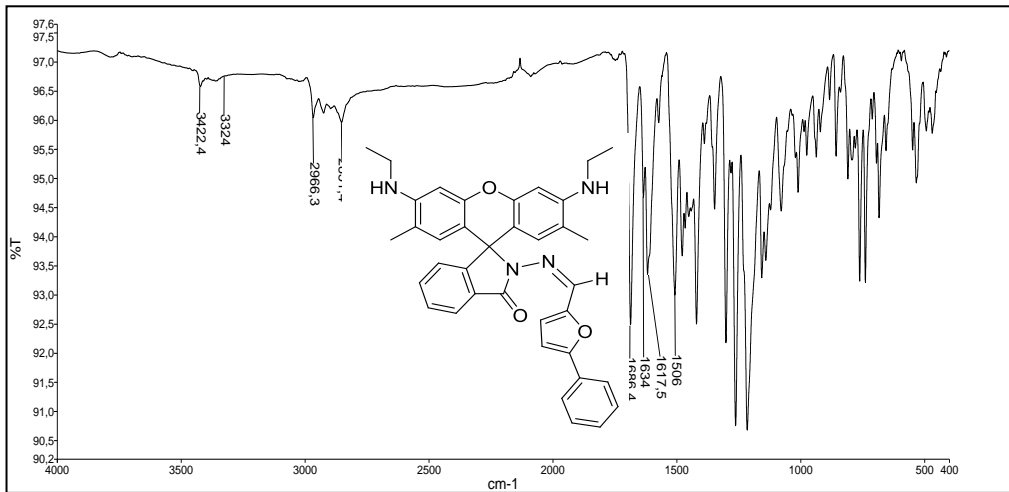
Şekil 3.31’de verilen N-3a bileşiğinin CDCl_3 çözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 165.22$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 152.71$ - 97.20 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.48$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 38.51$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu, 16.69 ppm’deki pik ksanten halkasına bağlı olan $-\text{CH}_3$ karbonlarını, 14.66 ppm gözlenen pikler ise azota bağlı $-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmektedir. $\delta = 77.33$ - 76.69 ppm’deki sinyaller CDCl_3 çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.2.4. N-4a Bileşiminin Sentezi

RH2 başlangıç maddesinden 0,25 g (0,584 mmol) 100mL armudi balona tartıldı, yaklaşık 50 mL etil alkolde başlangıç maddesi çözüldü 5-fenil-2-furaldehit reaktifinden 0,088 g reaksiyon ortamına ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150 °C'de reflux edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıdan ortamdaki uzaklaştırıldı. Balondaki yağimsı kısım diklor metan ile çözünmesi sağlandı. Dietil eter ile çöktürme işlemi yapıldı. Bir gece karıştıktan sonra elde edilen ürünü vakum altında süzöldü ve etüv de 50 C'de kurutuldu. IR, NMR, elementel analiz ve erime noktası ile ürünün kimyasal yapısı aydınlandı.

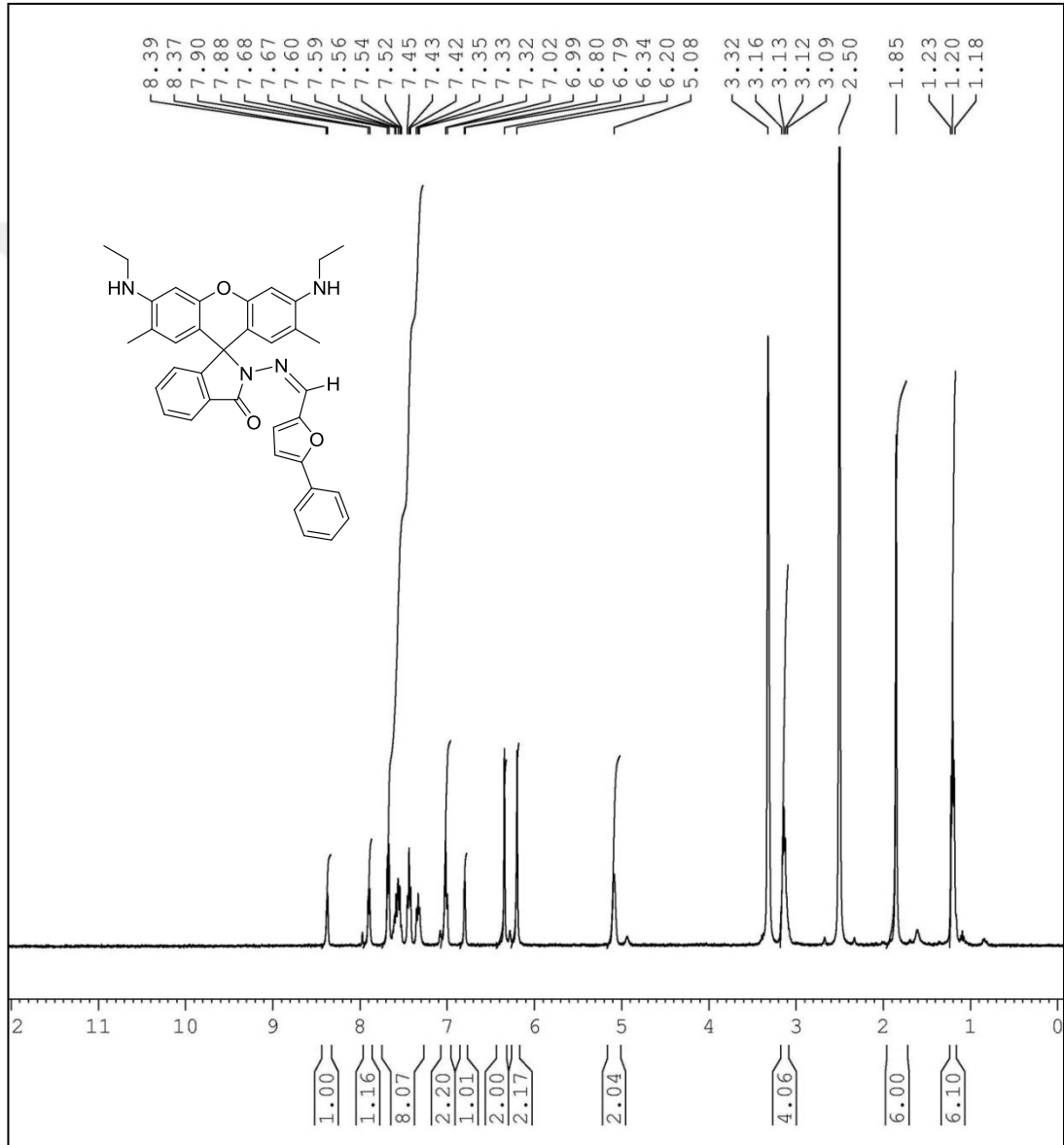


Şekil 3.32. N-4a Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.33. N-4a Bileşiminin IR Spektrumu

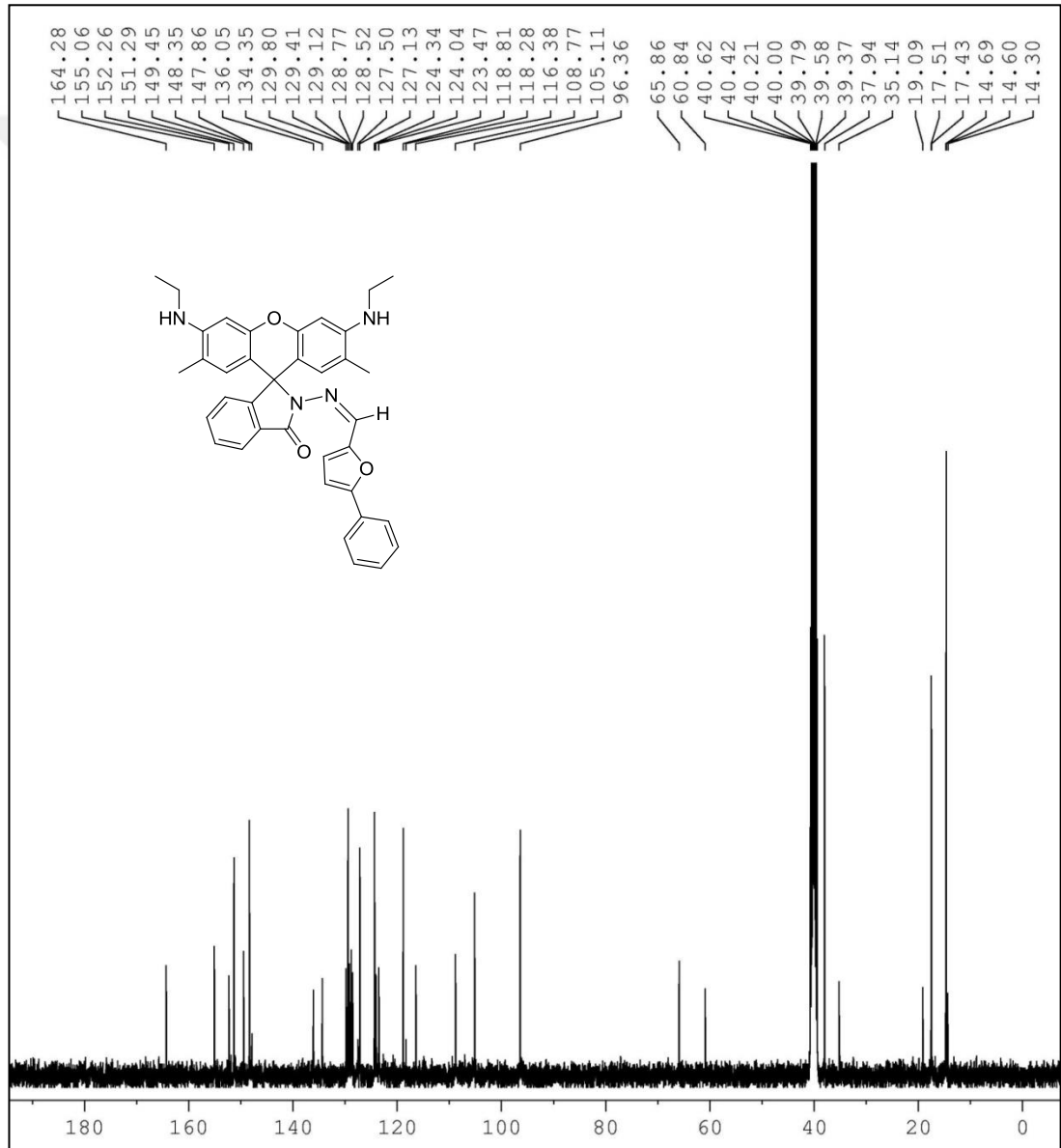
Şekil3.33’de verilen ATR metodu ile alınmışN-4a bileşiğinin IR spektrumunda 3422-3324 cm^{-1} ’de gözlenen pikler N-H gerilme titreşimine, 2966-2851 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1686 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1634-1506 cm^{-1} aralığındakipikler $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.34. N-4a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.34’de verilen N-4a bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 400 MHz’de, DMSO’da alınan spektrumu verilmiştir. $\delta= 8.39$ ppm’de gözlenen pik 5-fenil-2-furfuralin bağlı

olduğu karbondaki protona ait (-N=C-H, 1H) piktir. $\delta = 8.37-6.20$ ppm'deki pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 16H) temsil etmektedir. $\delta = 5.08$ ppm'de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı azot üzerindeki protonları (C-N-H, 2H) göstermektedir. $\delta = 3.32-3.02$ ppm de gözlenen pikler azota bağlı etil gruplarındaki (-CH₂) protonları $\delta = 1.85$ ppm'de gözlenen pik ise azota bağlı metil (-CH₃) protonlarını göstermektedir. $\delta = 1.23-1.18$ ppm'de gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı olan metil (-CH₃) protonlarını temsil etmektedir.

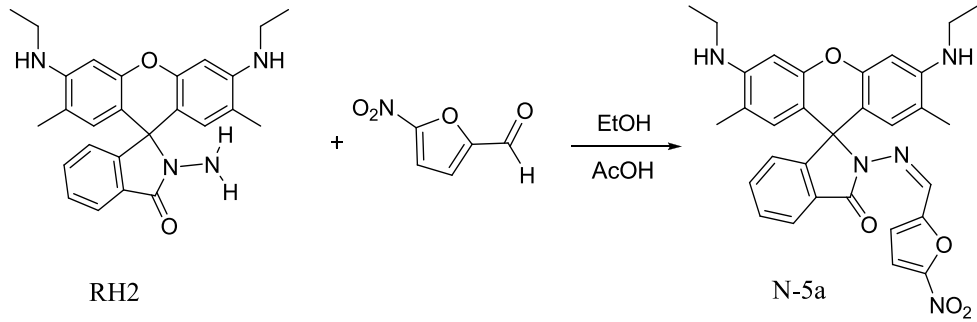


Şekil 3.35. N-4a Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

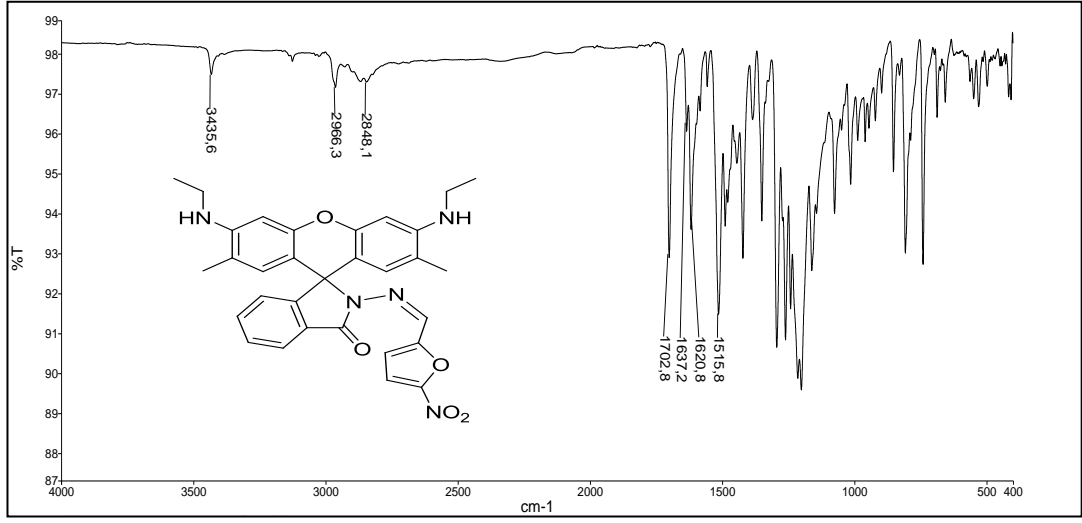
Şekil 3.35’de verilen N-4a bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta= 164.28$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta= 155.06$ - 96.36 ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta= 65.86$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta= 35.14$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu, 17.51 - 17.43 ppm’deki pik ksanten halkasına bağlı olan $-\text{CH}_3$ karbonlarını, 14.69 - 14.30 ppm gözlenen pikler ise azota bağlı $-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmektedir. $\delta= 40.62$ - 39.37 ppm’deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.2.5. N-5a Bileşiğinin Sentezi

RH2 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,584 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözdük. 5-nitro-2-furaldehit reaktifinden 0,104 g ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150°C ’de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50°C ’de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı.

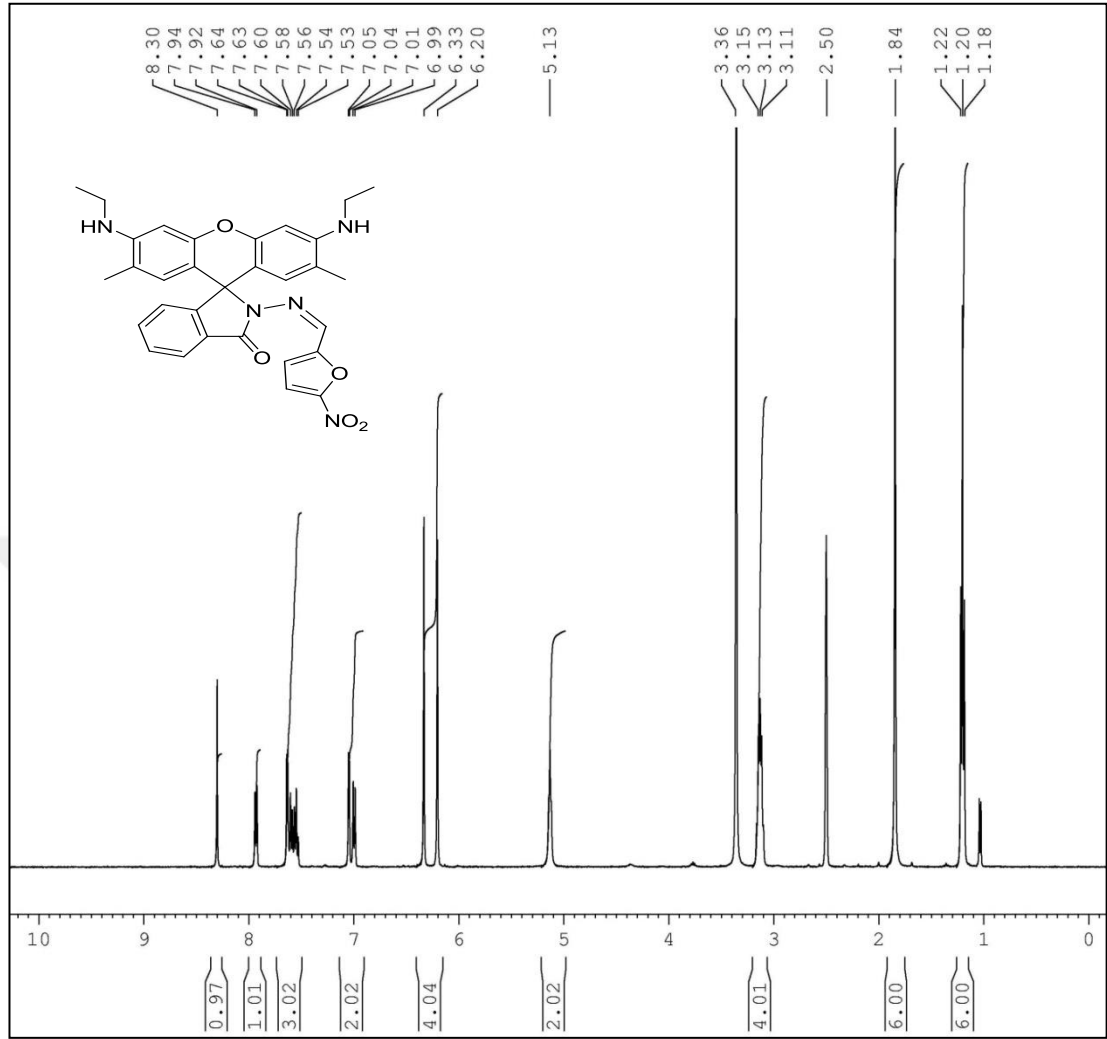


Şekil 3.36. N-5a Bileşiğinin Sentezi



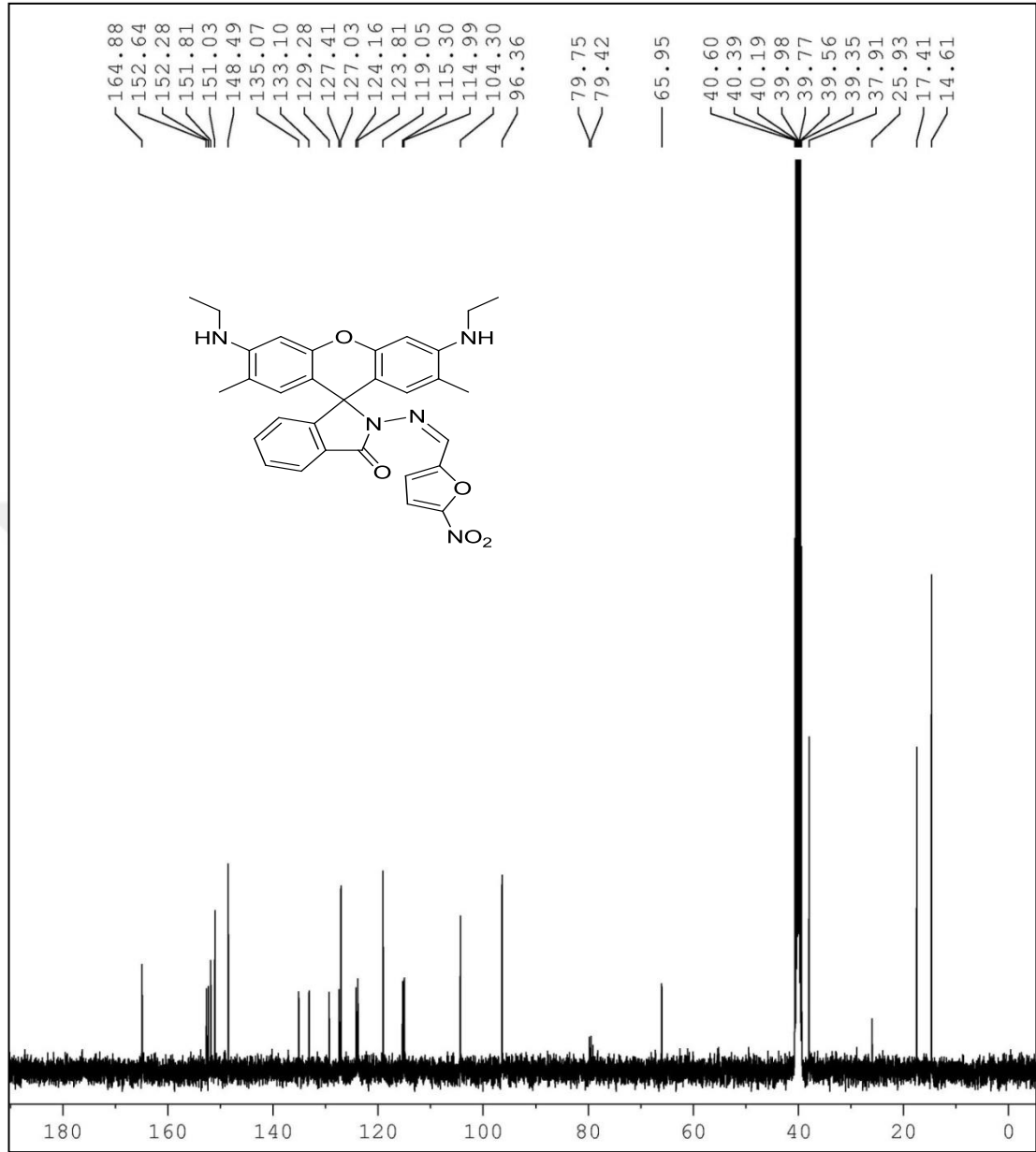
Şekil 3.37. N-5a Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil3.37’de verilen ATR metodu ile alınan N-5a bileşiğininIR spektrumunda 3435 cm⁻¹’de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine, 3963-2848 cm⁻¹ aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1702 cm⁻¹’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1637-1515 cm⁻¹aralığındakipikler C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.38. N-5a Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.38’de verilen N-5a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu 400 MHz’de, DMSO’da alınan spektrumu verilmiştir. δ= 8.33 ppm’de gözlenen pik 5-fenil-2-furfural’ın bağlı olduğu karbondaki protona ait (-N=C-H, 1H) piktir. δ= 7.94-6.20 ppm’deki pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 16H) temsil etmektedir. δ= 5.13 ppm’de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı azot üzerindeki protonları (C-N-H, 2H) göstermektedir. δ= 3.15-3.11 ppm de gözlenen pikler azota bağlı etil gruplarındaki (-CH₂) protonları δ= 1.84 ppm de gözlenen pik ise azota bağlı metil (-CH₃) protonlarını göstermektedir. δ= 1.22-1.18 ppm’de gözlenen pikler ksanten halkasına bağlı olan metil (-CH₃) protonlarını temsil etmektedir.



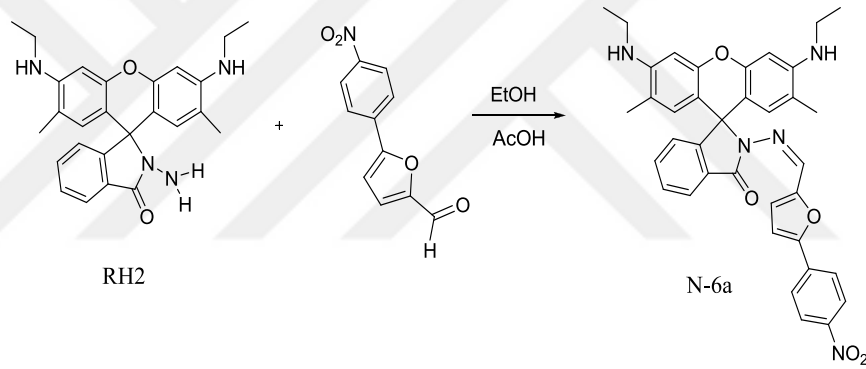
Şekil 3.39. N-5a Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.39’da verilen N-5a bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 164.88$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 152.64-96.36$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.95$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 25.93$ ppm’de gözlenen pik azota bağlı $-CH_2$ karbonunu, 17.41 ppm’deki pik ksanten halkasına bağlı olan $-$

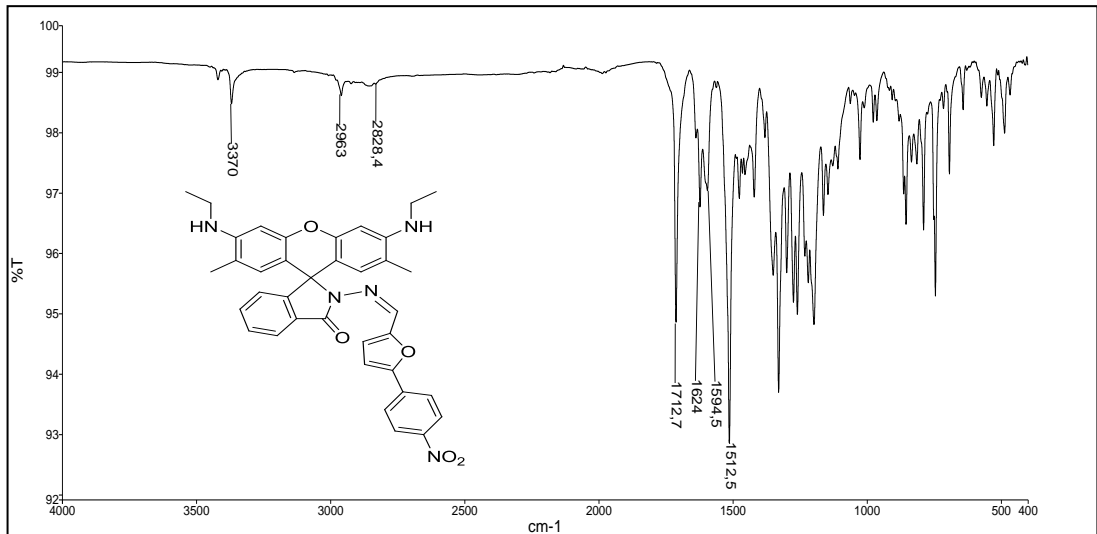
CH₃ karbonlarını, 14.61 ppm gözlenen pikler ise azota bağlı –CH₃ karbonlarını temsil etmektedir. δ = 40.60-37.91 ppm'deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.2.6. N-6a Bileşiğinin Sentezi

100 mL'lik armudi balona 0,25 g (0,584 mmol) RH2 başlangıç maddesinden tartıldı. Yaklaşık 50 mL EtOH ile çözüldü. 5-(4-nitrofenil)-2-furaldehit reaktifinden 0,11 g tartıp reaksiyon ortamına eklendi. Rengi açık pembe iken reaktifi ilave ettikten sonra reaksiyon ortamı sarı renk oldu. 1 damla da asetik asit damlatıp 150 °C'de 24 saat reaksiyon reflux edildi. Reaksiyon süresi sonunda çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım diklormetan ile alındı ve dietileter ile çöktürme işlemi uygulandı. Bir gece karışarak oluşan ürünün olgunlaşması sağlandı. Ürün vakum yardımıyla süzülerek etüvde kurutuldu. Ham ürün 0,30 g.

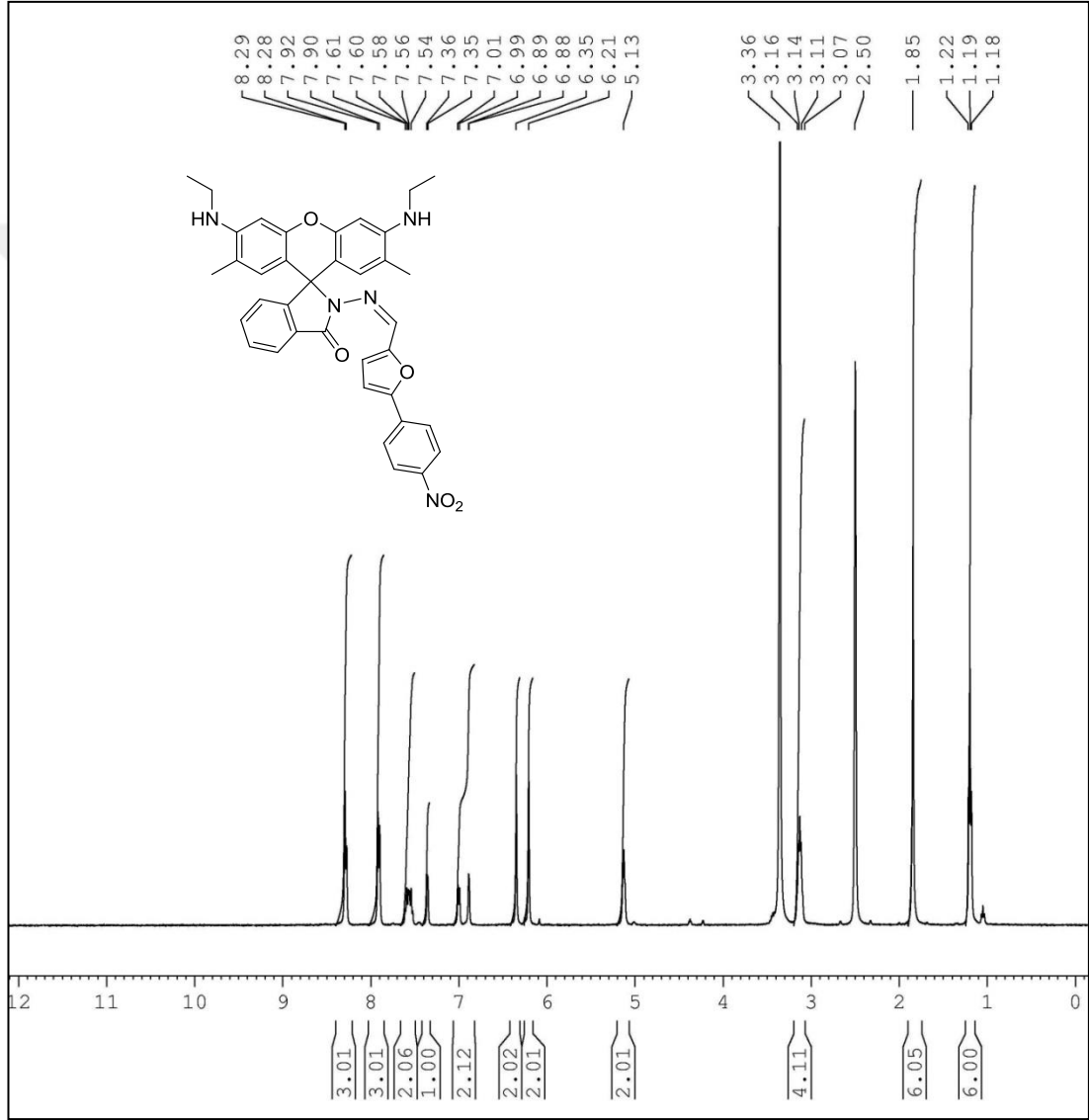


Şekil 3.40. N-6a Bileşiğinin Sentezi



Şekil 3.41. N-6a Bileşiğinin IR Spektrumu

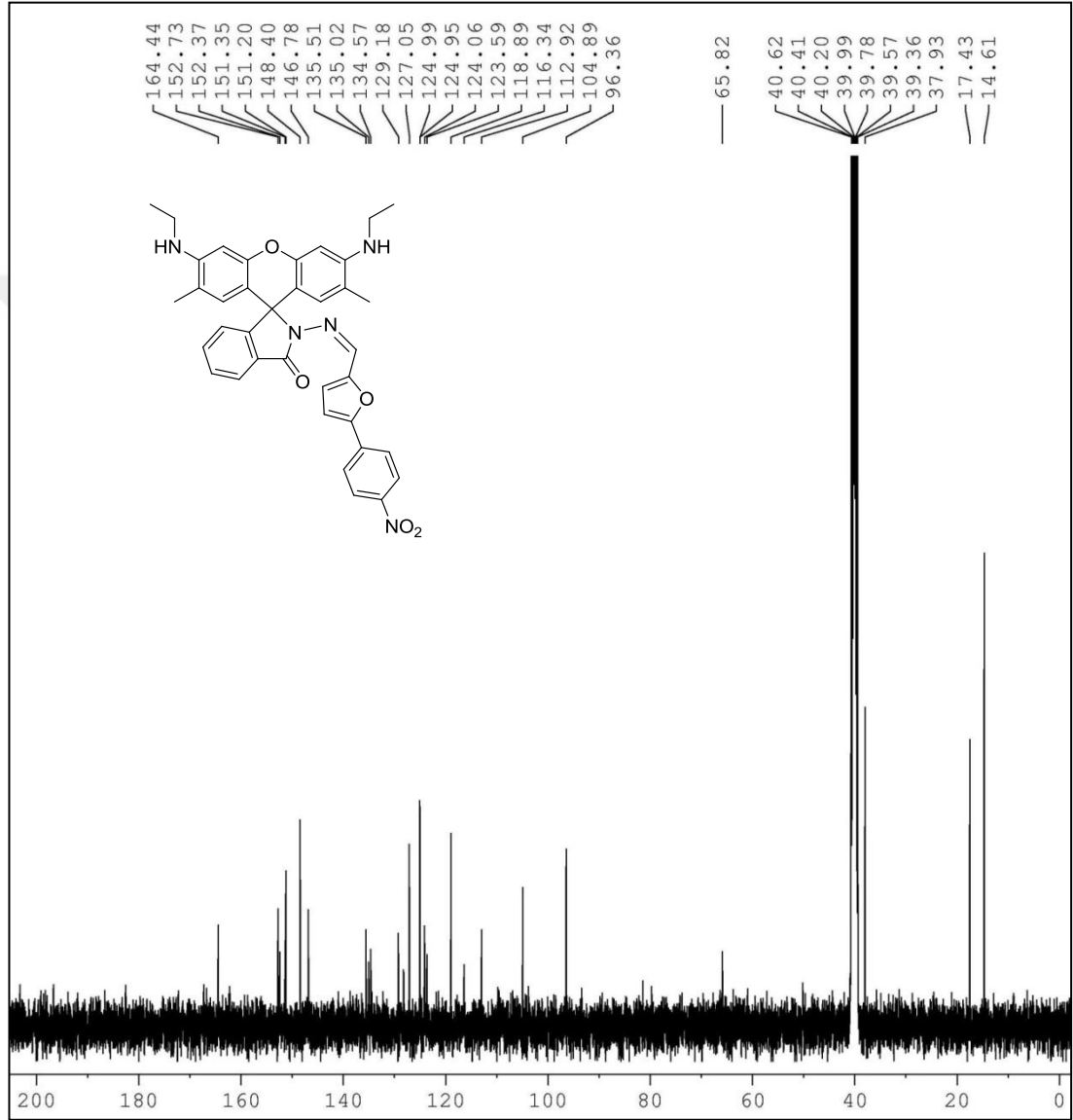
Şekil 3.41’de verilen ATR metodu ile alınmış N-6a bileşiğinin IR spektrumunda 3370 cm^{-1} ’de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine, 2963-2828 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerine aittir. 1712 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1624-1512 cm^{-1} aralığındaki pikler $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.42. N-6a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.42’de verilen N-6a bileşiğinin DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.77 ppm’de gözlenen tekli pik $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ hidrojenine aittir. 8.29-6.21 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri, 5.13 ppm’de çıkan pik azot

atomuna bağlı protonları temsil etmektedir. 3.16-3.07 ppm arasında çıkan pik azota bağlı metilen (–CH₂) protonlarını, 1.85 ppm’de çıkan pik ksanten halkasına bağlı metil (–CH₃) protonlarını, 1.22-1.18 ppm arasında çıkan pik ise azot atomuna bağlı metil (–CH₃) protonlarını temsil etmektedir.



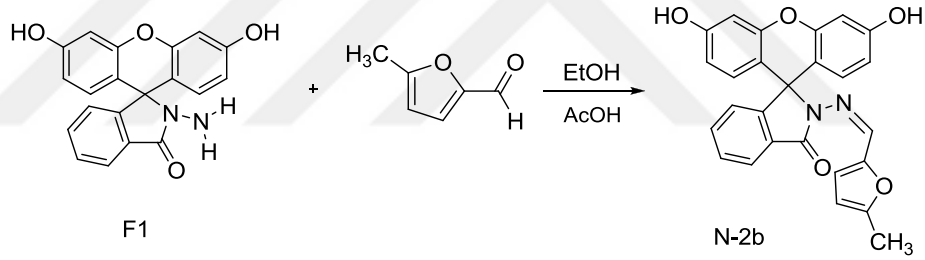
Şekil 3.43. N-6a Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.43’de verilen N-6a bileşiğinin DMSO çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumunda $\delta = 40.62-37.93$ ppm’deki sinyaller çözücüye ait piklerdir. $\delta = 152.73-96.36$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 37.93$ ppm’deki sinyal azot atomuna bağlı CH₂ karbonunu,

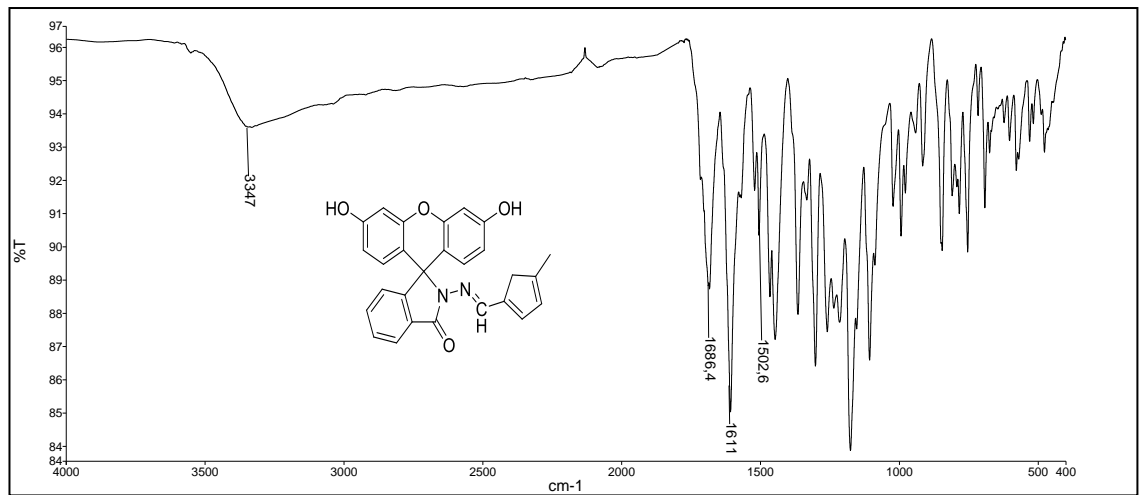
14.61ppm'deki sinyalizot atomuna bağlı CH₃ karbonuna aittir.17.43 ppm'deki pik ksanten halkasına bağlı CH₃ karbonuna ait piktir. δ= 65.82 ppm'deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. δ= 164.44 ppm'deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir.

3.1.3.1. N-2b Bileşiminin Sentezi

F1 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,722 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 ml etil alkolde çözüldü. 5-metil-2-furaldehit reaktifinden 0,06 g ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağımsı kısım az miktar diklor metan da çözüldü ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50 °C'de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı. Ham ürün 0,21 g.

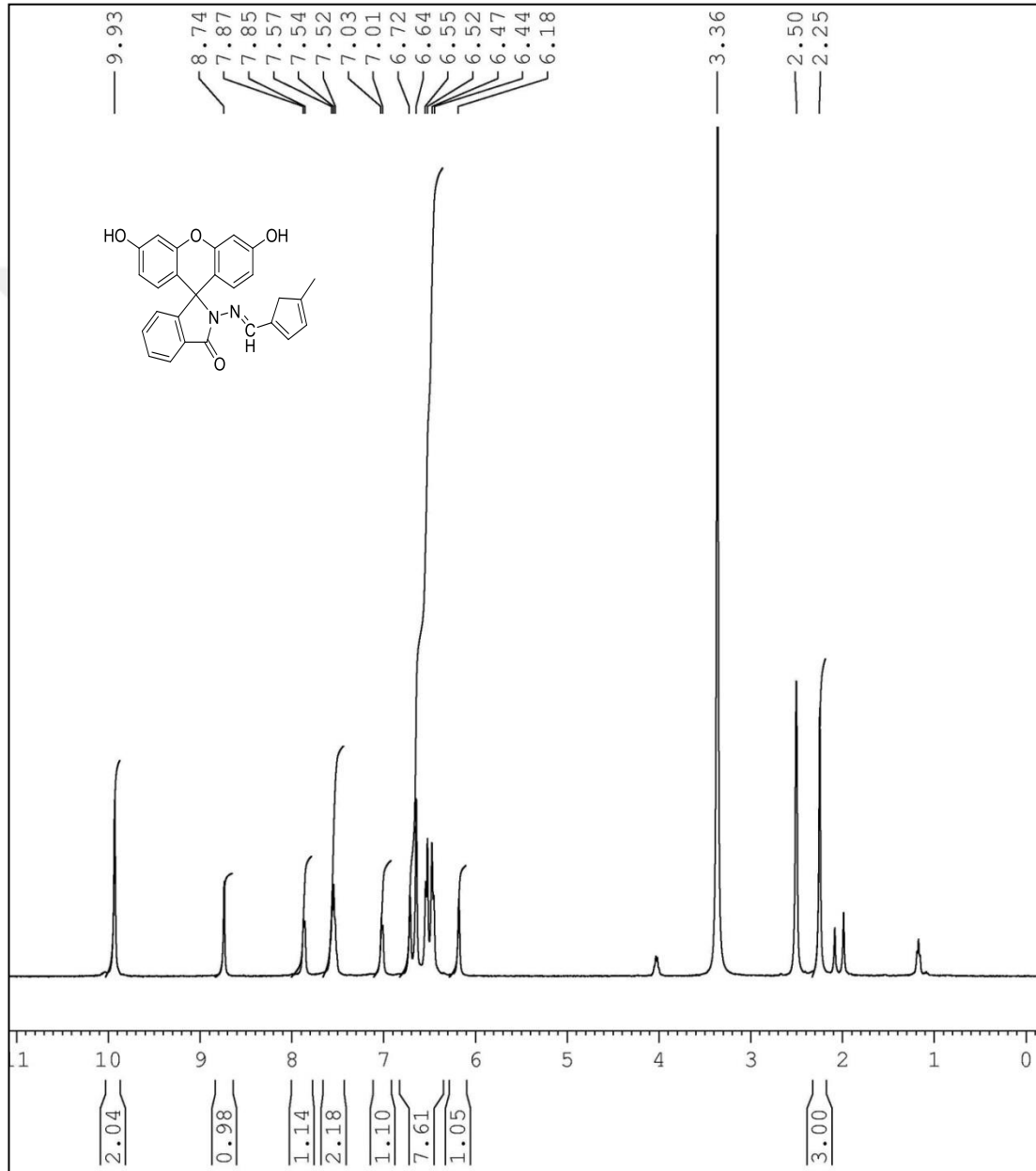


Şekil 3.44. N-2b Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.45. N-2b Bileşiminin IR Spektrumu

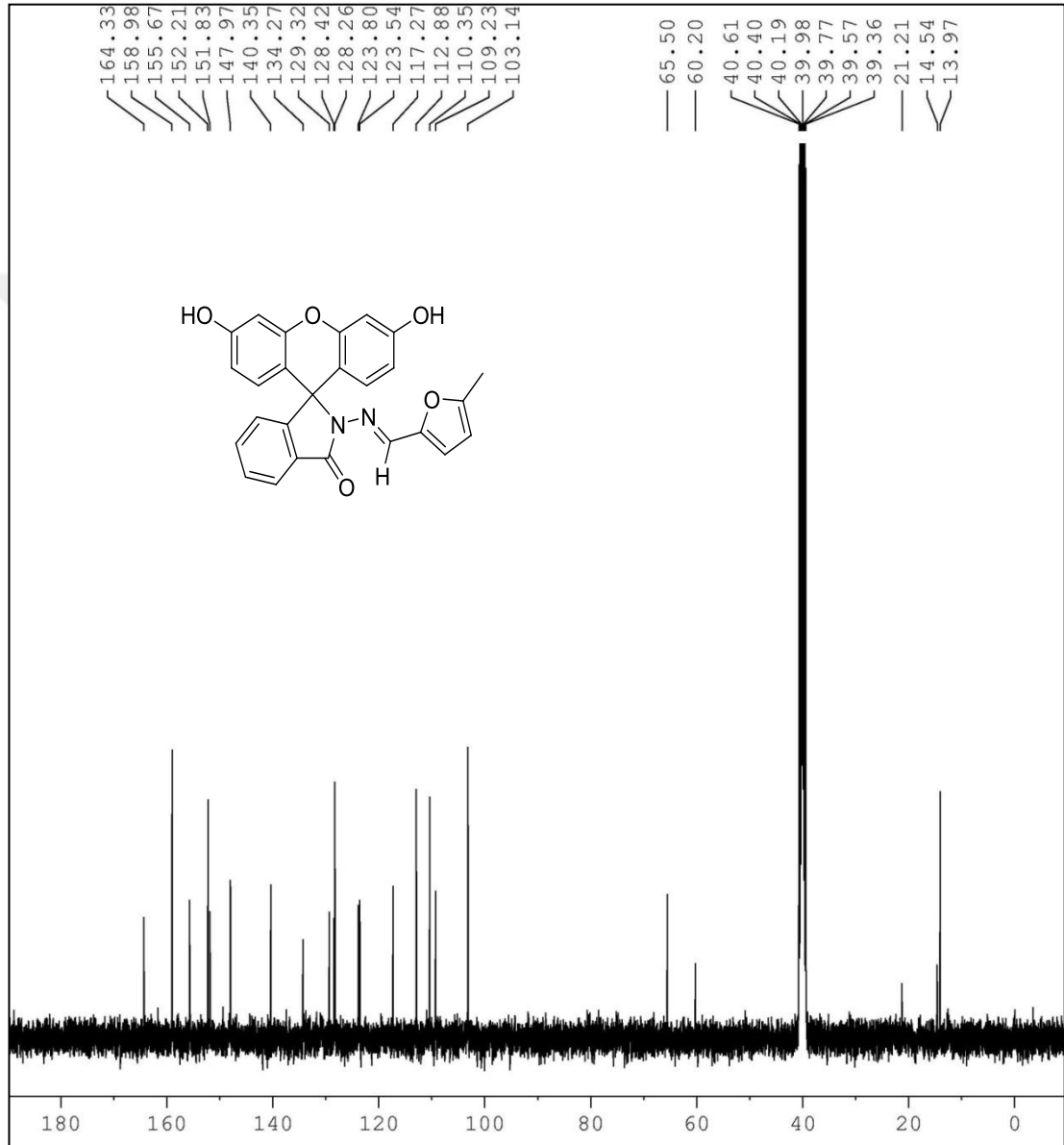
Şekil3.45’de verilen ATR metodu ile alınmış N-2b bileşiğinin IR spektrumunda 3347 cm^{-1} ’de gözlenen pik $-\text{OH}$ gerilme titreşimine, 1686 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1611-1502 cm^{-1} aralığındaki pikler $\text{C} \equiv \text{C}$ ve $\text{C} \equiv \text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.46. N-2b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.46’da verilen N-2b bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 400 MHz’de, DMSO’da alınan spektrumu verilmiştir. $\delta = 9.93$ ppm’de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı

hidroksil grubu protonlarına aittir. $\delta = 8.74$ ppm'de gözlenen pik 5-metil-2-furfural'ın bağlı olduğu karbondaki protona ait ($-\text{N}=\text{C}-\text{H}$, 1H) piktir. $\delta = 7.87-6.18$ ppm'deki pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 12H) temsil etmektedir. $\delta = 2.25$ ppm'deki pik 5-metil-2-furfural'deki metil protonlarını (CH_3 , 3H) temsil etmektedir.



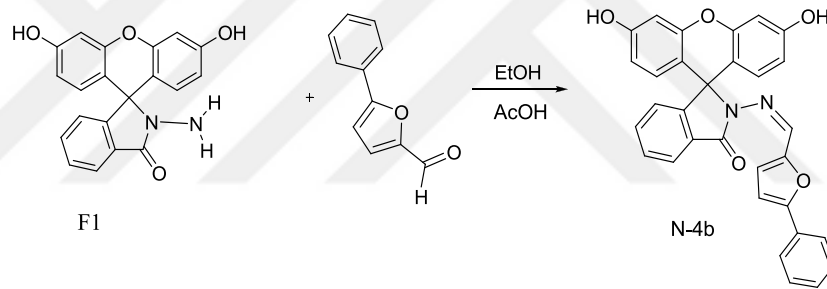
Şekil 3.47. N-2b Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.47'de verilen N-2b bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 164.33$ ppm'deki sinyal ($\text{C}=\text{O}$) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 158.98-103.14$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik

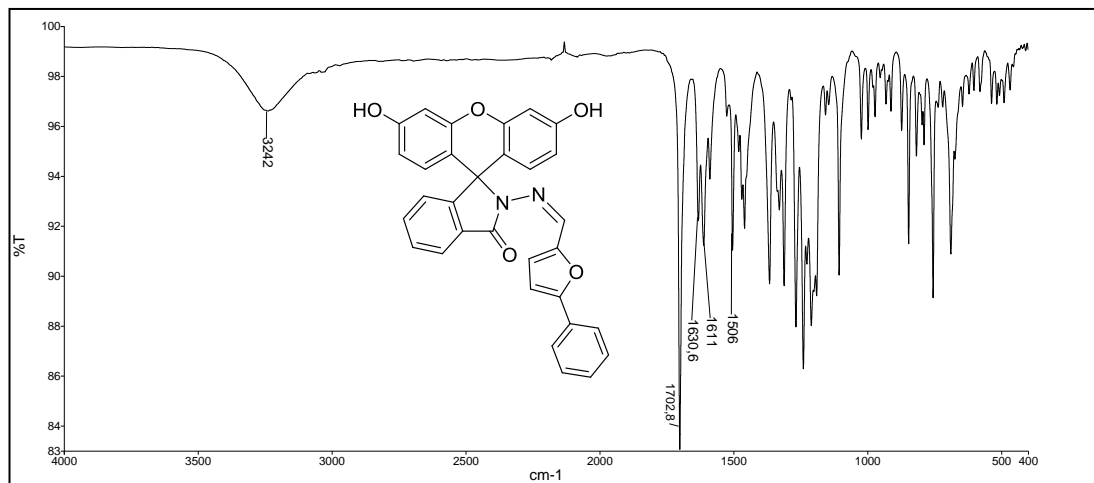
karbonatomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.50$ ppm'deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 14.54-13.97$ ppm'de gözlenen pik 5-metil-2-furaldehit'deki $-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmekte, $\delta = 40.61-39.36$ ppm'deki sinyaller ise DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.3.2. N-4b Bileşiğinin Sentezi

F1 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,722 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 5-fenil-2-furaldehit reaktifinden 0,094 g ilave ettik 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150°C 'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırılır. Yağimsı kısım az miktar diklor metan da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürülür. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50°C 'de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı.

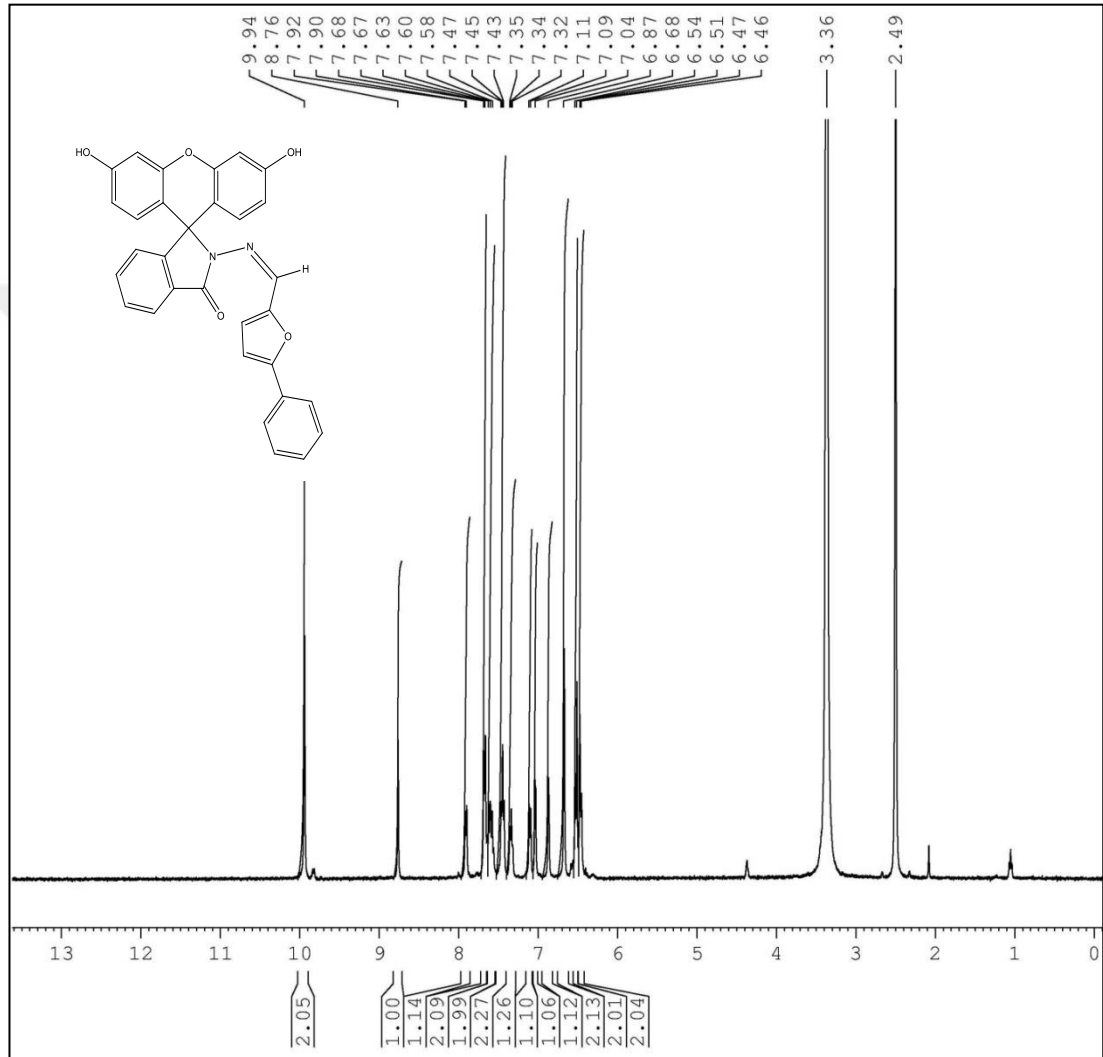


Şekil 3.48. N-4b Bileşiğinin Sentezi



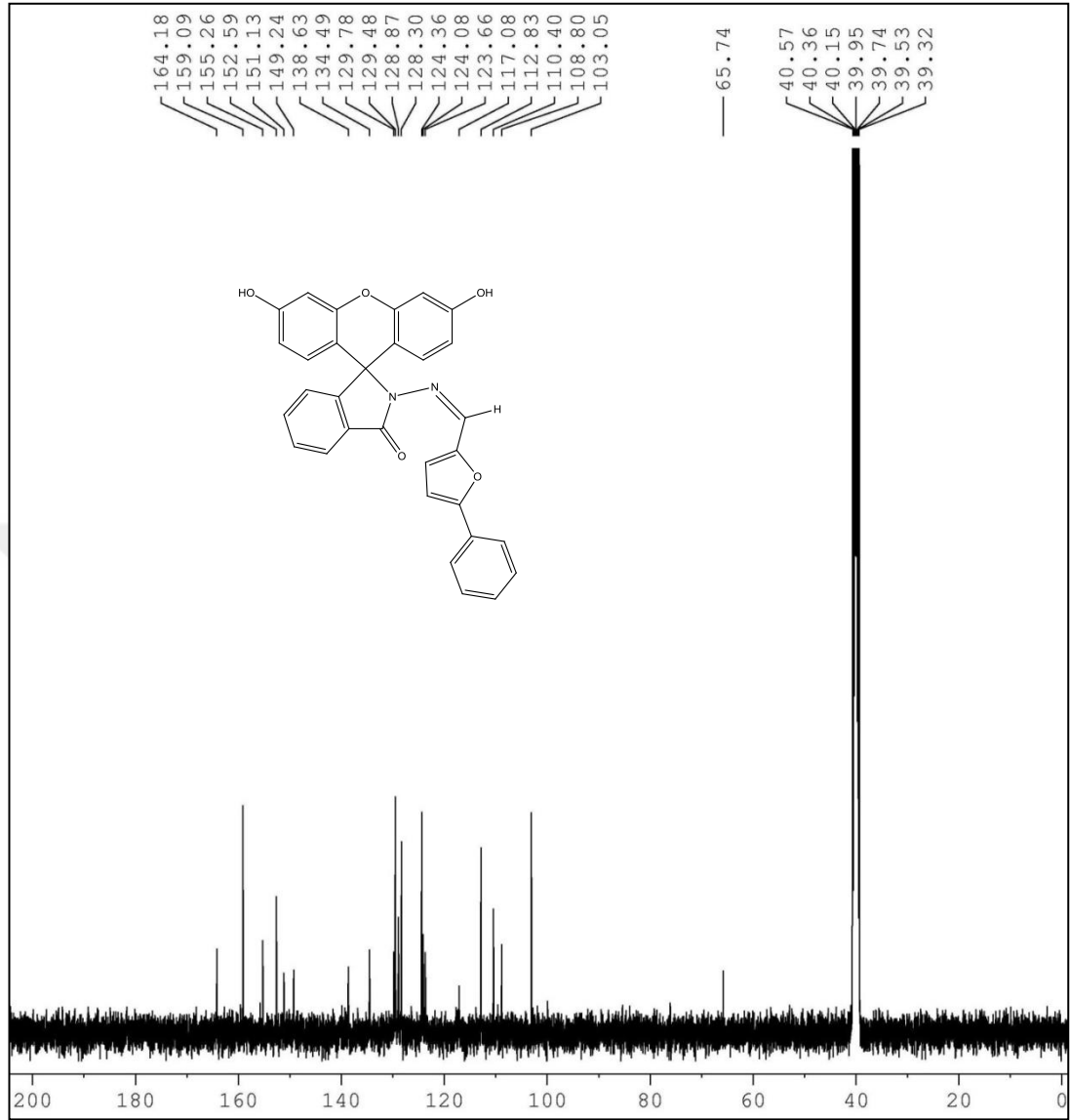
Şekil 3.49. N-4b Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil3.49’da verilen ATR metodu ile alınmış N-4b bileşiğinin IR spektrumunda 3242 cm^{-1} ’de gözlenen pik $-\text{OH}$ gerilme titreşimine, 1702 cm^{-1} ’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1630-1506 cm^{-1} aralığındaki pikler $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.50. N-4b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.50’de verilen N-4b bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 400 MHz’de, DMSO’da alınan spektrumu verilmiştir. $\delta=9.94$ ppm’de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı hidroksil grubu protonlarına aittir. $\delta=8.76$ ppm’de gözlenen pik 5-fenil-2-furfural’ın bağlı olduğu karbondaki protona ait ($-\text{N}=\text{C}-\text{H}$, 1H) piktir. $\delta=7.92-6.46$ ppm’deki pik grubu aromatik protonları (Ar-H, 16H) temsil etmektedir.

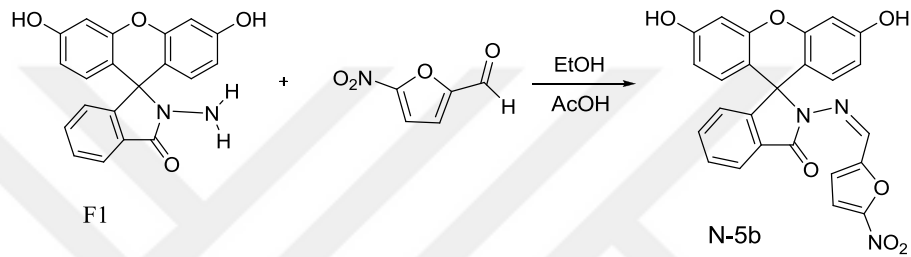


Şekil 3.51. N-4b Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

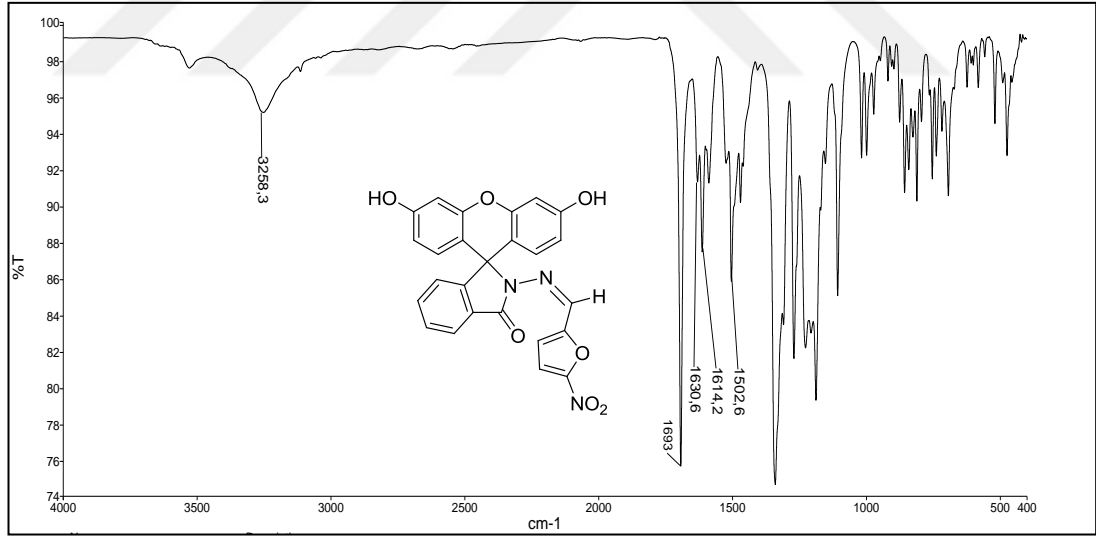
Şekil 3.51’de verilen N-4b bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. $\delta = 164.18$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 159.09-103.05$ ppm aralığındaki sinyaller (C=C) moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.74$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 40.57-39.32$ ppm’deki sinyaller DMSO çözücüsüne ait piklerdir.

3.1.3.3. N-5b Bileşiminin Sentezi

F1 reaktifinden armudi balona 0,25 g (0,722 mmol) tartıldı. Yaklaşık 50 mL etil alkolde çözüldü. 5-nitro-2-furaldehit reaktifinden 0,104 g ilave edildi. 2 damla asetik asit damlattıktan sonra 24 saat 150°C’de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün döner buharlaştırıcı ile çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım az miktar diklor metan’da çözülür ve üzerine dietil eter ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi sonunda elde edilen ürün krozeden süzülerek 50 °C’de etüvde kurutuldu. IR, elementel, NMR ve erime noktası ile yapı aydınlatıldı.

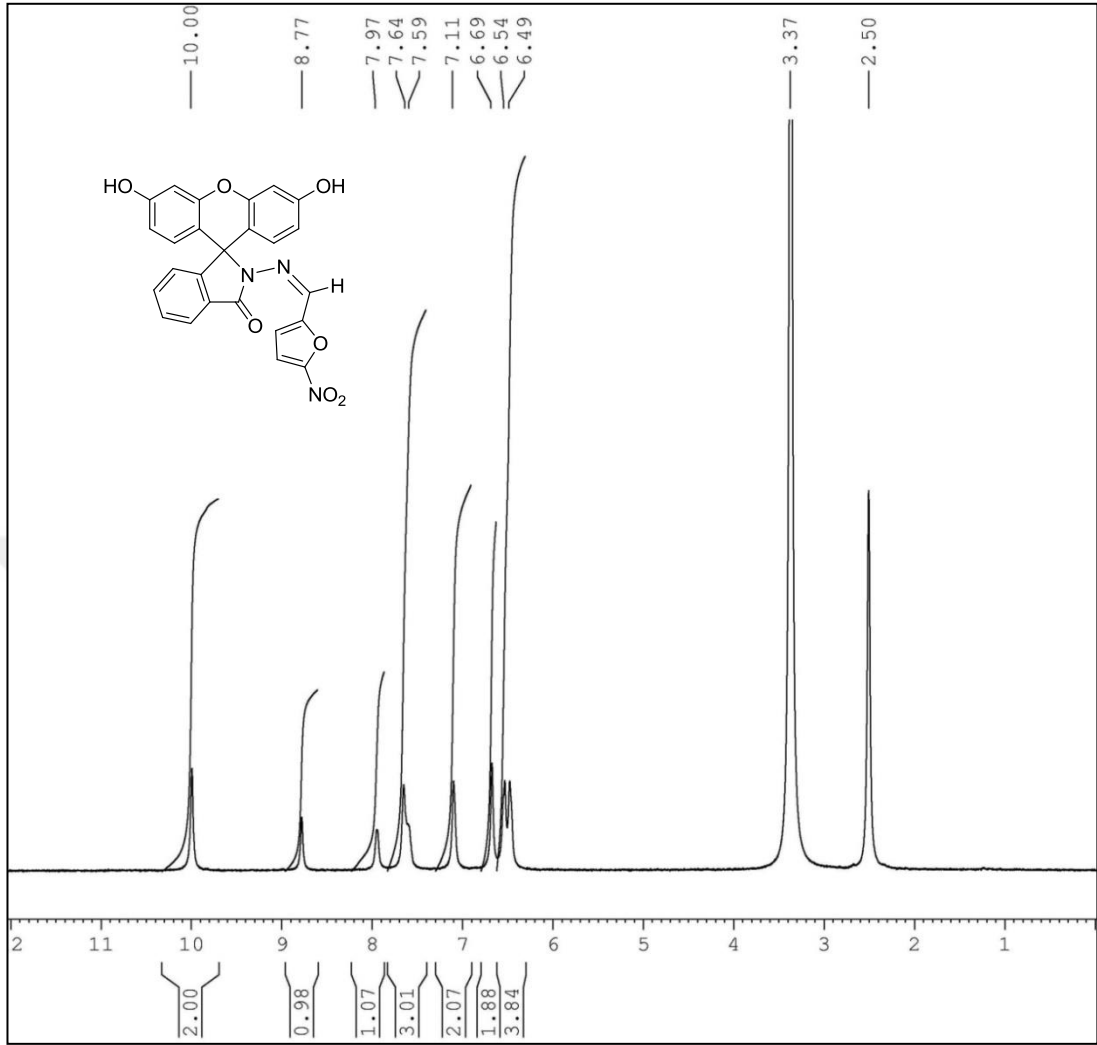


Şekil 3.52. N-5b Bileşiminin Sentezi



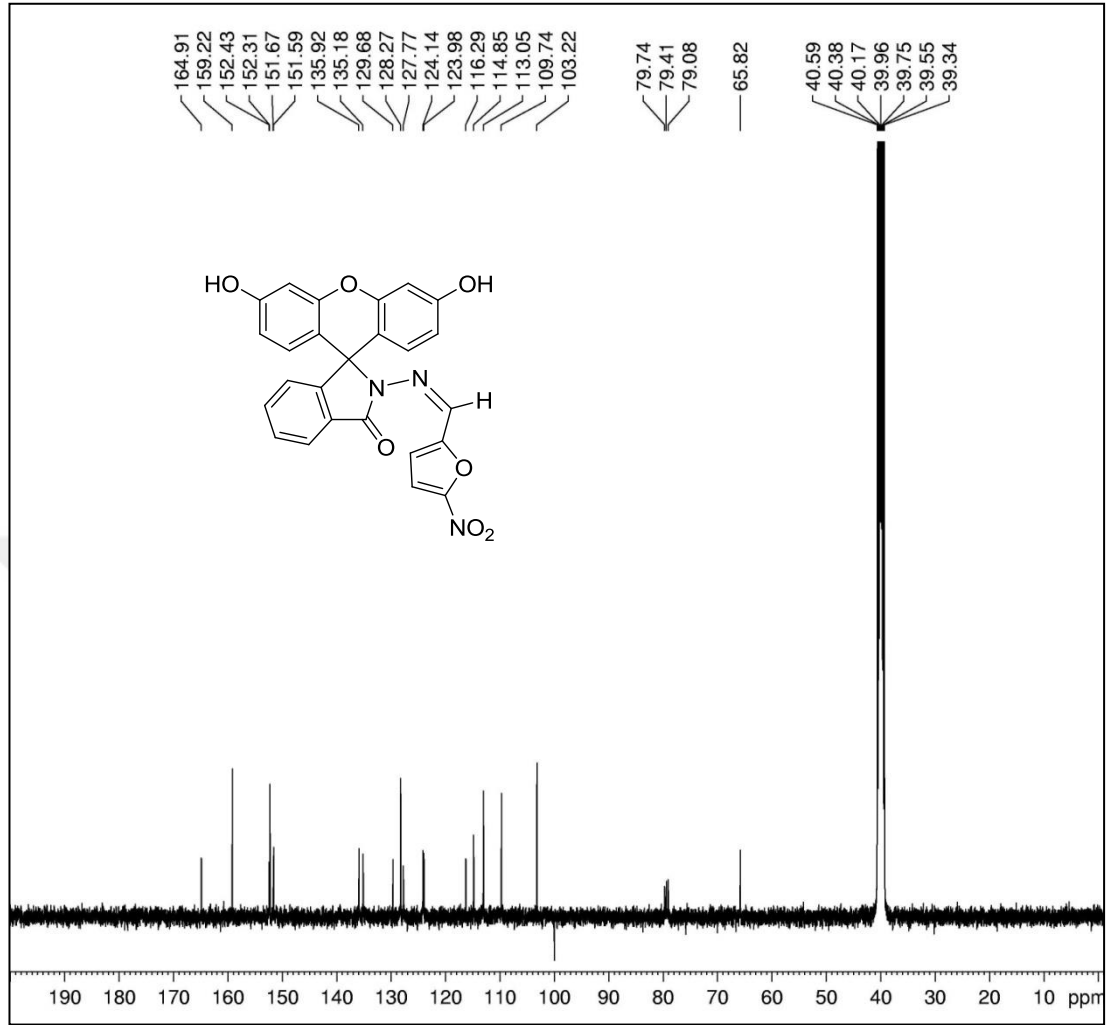
Şekil 3.53. N-5b Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil3.53’de verilen ATR metodu ile alınmış N-5b bileşiminin IR spektrumunda 3258 cm⁻¹’de gözlenen pik –OH gerilme titreşimine, 1693 cm⁻¹’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1630-1502 cm⁻¹aralığındakipikler C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.54. N-5b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.54'de verilen N-5b bileşiğinin DMSO çözücüsünde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 8.77 ppm'de gözlenen tekli pik N=C-H hidrojenine aittir. 7.97-6.49 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir. 10.00 ppm'de gözlenen pik ksanten halkasına bağlı olan -OH grubuna ait protonları temsil etmektedir.



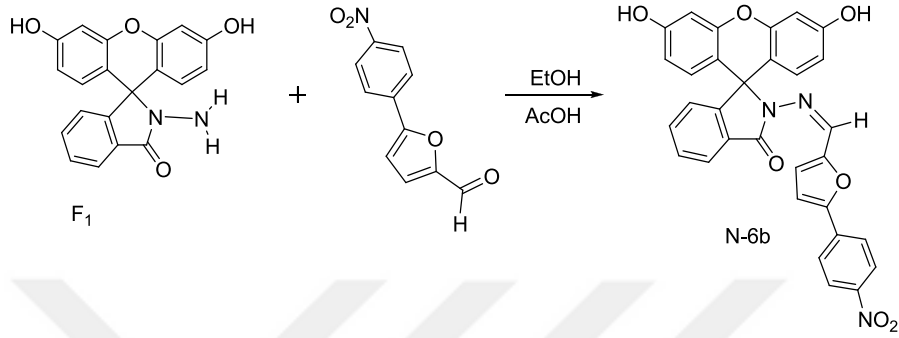
Şekil 3.55. N-5b Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.55’de verilen N-5b bileşiğinin DMSOçözücüsü içinde alınan ¹³C-NMR spektrumunda $\delta = 40.59-39.34$ ppm’deki sinyaller çözücüye ait piklerdir. $\delta = 159.22-103.22$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.82$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 164.91$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir.

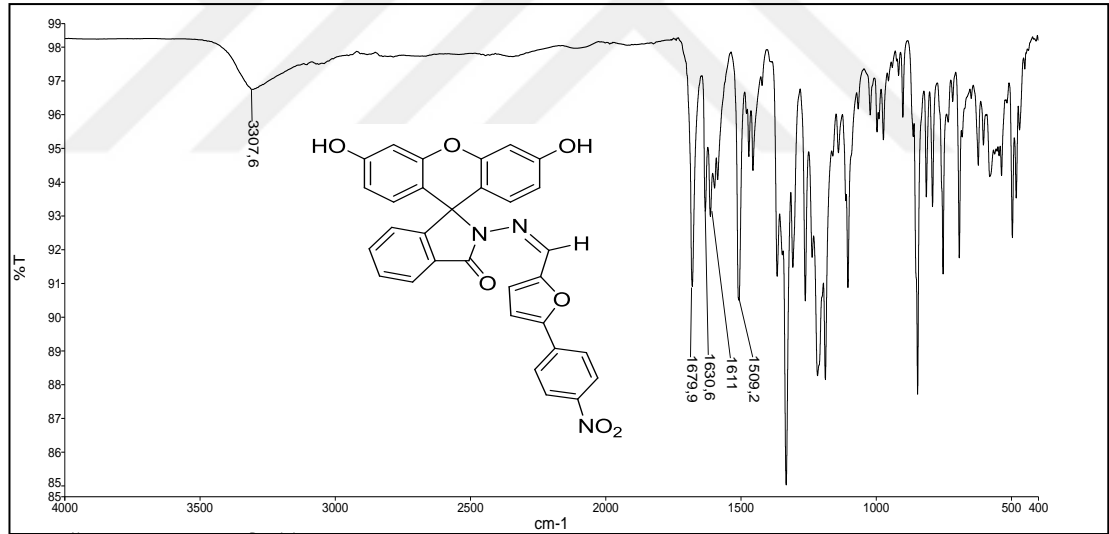
3.1.3.4. N-6b Bileşiğinin Sentezi

100 mL’lik armudi balona 0,25 g(0,722 mmol) F1 başlangıç maddesinden tartıldı. Yaklaşık 50 mL EtOH ile çözüldü. 5-(4-nitrofenil)-2-furaldehit reaktifinden 0.16 g tartıp reaksiyon ortamına eklendi. Rengi açık sarı renkli iken koyulaştı. 1 damla da

asetik asit damlatıp 150 °C'de 24 saat reaksiyon reflux edildi. Reaksiyon süresi sonunda çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Yağımsı kısım diklormetan ile alındı ve dietiler ile çöktürme işlemi uygulandı. Bir gece karışarak oluşan ürünün olgunlaşması sağlandı. Ürün vakum yardımıyla süzülerek etüvde kurutuldu.

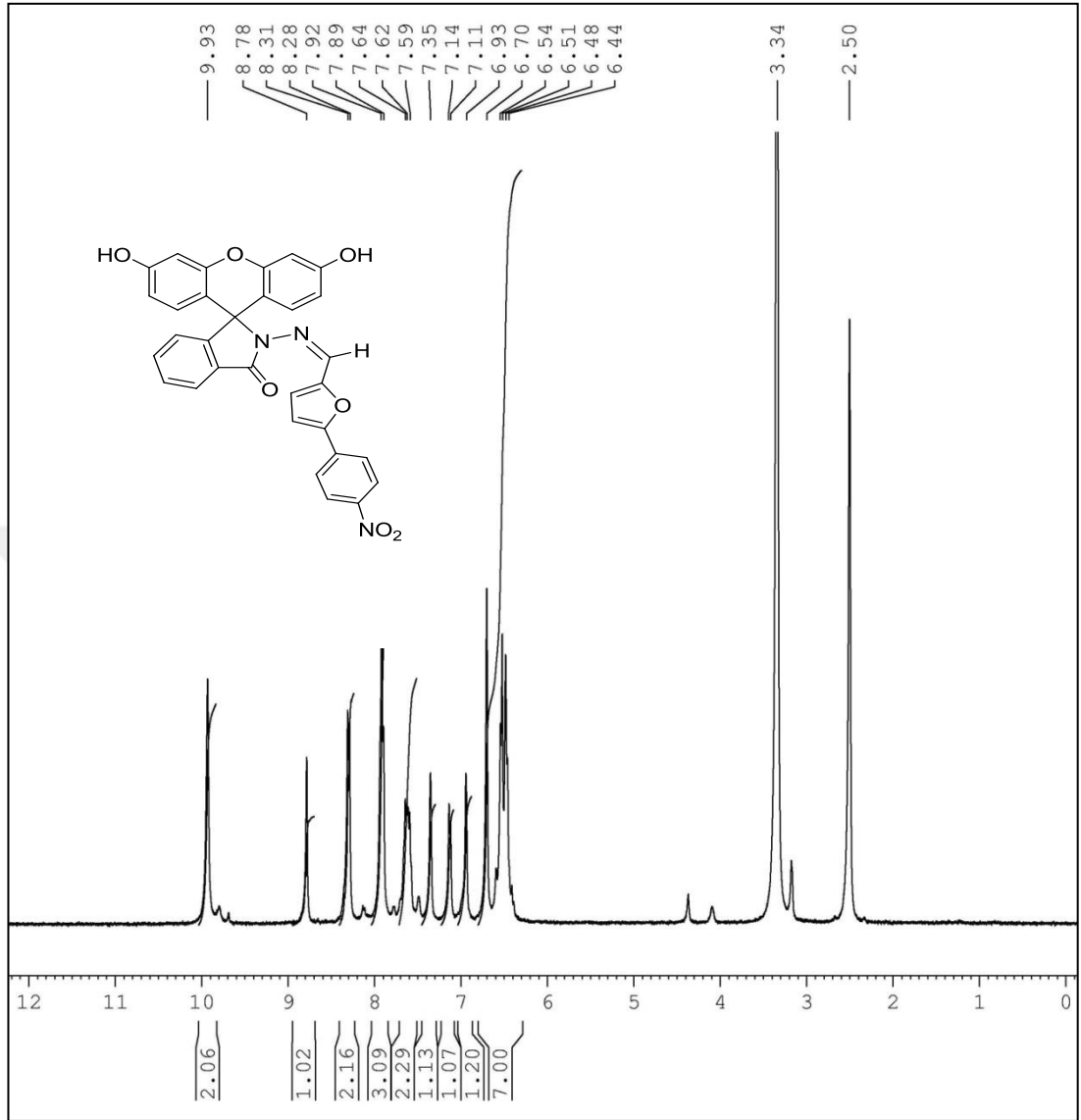


Şekil 3.56. N-6b Bileşğinin Sentezi



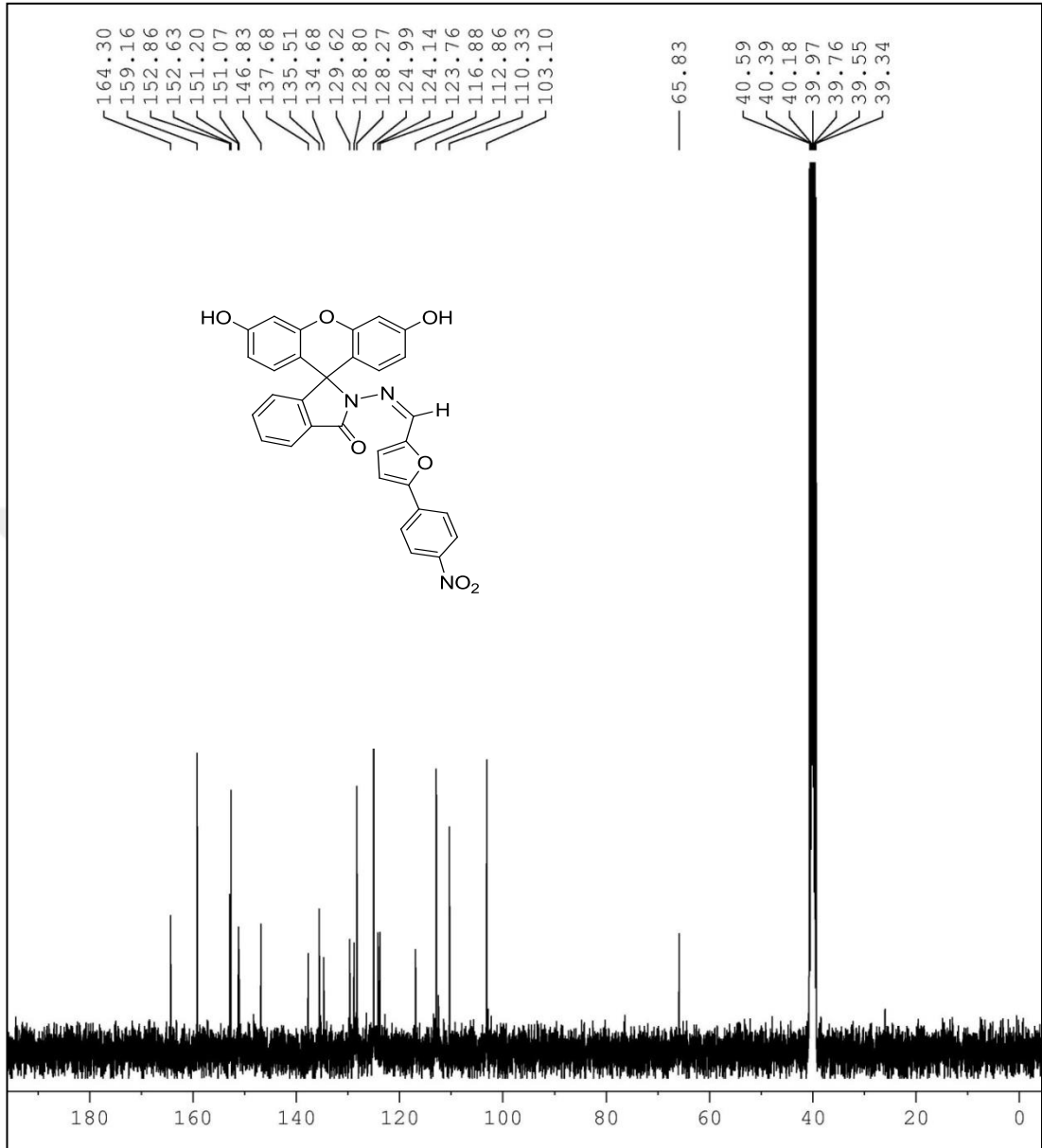
Şekil 3.57. N-6b Bileşğinin IR Spektrumu

Şekil3.57’da verilen ATR metodu ile alınmış N-6bbileşiğinin IR spektrumunda 3307 cm⁻¹’de gözlenen pik -OH gerilme titreşimine, 1679 cm⁻¹’de gözlenen pik moleküldeki karbonil grubuna aittir. 1630-1509 cm⁻¹aralığındakipikler C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.58. N-6b Bileşiğinin H-NMR Spektrumu

Şekil 3.58’de verilen N-6b bileşiğinin DMSO çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 9.93$ ppm’de görülen pik ksanten molekülündeki (–OH, 2H) hidroksi protonlarını, 8.78 ppm’de gözlenen tekli pik N=C-H hidrojenine aittir. 8.31-6.44 ppm aralığındaki çoklu sinyaller aromatik hidrojenleri temsil etmektedir.



Şekil 3.59. N-6b Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

Şekil 3.59’de verilen N-6b bileşiğinin DMSO çözücüsünde alınan ¹³C-NMR spektrumunda $\delta = 159.16-103.10$ ppm aralığındaki sinyaller moleküldeki aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 65.83$ ppm’deki sinyal ksanten molekülünü diğer moleküle bağlayan köprü karbon atomuna aittir. $\delta = 164.30$ ppm’deki sinyal (C=O) karbonil karbonuna ait sinyaldir. $\delta = 40.59-39.34$ ppm’deki sinyaller çözücüye ait piklerdir.

3.2. DMBD Ligandı için Florometrik Çalışmalar

Floresans özellik gösteren organik boyarmaddeler sentezlenmiştir ve bu maddelerden N-1a bileşiğinin floresans spektroskopisi yöntemi ile floresans parametreleri incelenmiştir. N-1a bileşiği bu çalışmalarda DMBD olarak kısaltılmıştır.

3.3. Deneyde Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

Deney esnasında ihtiyacımız olan kimyasalların hepsi analitik saflıkta Merck (Germany, Darmstadt) olan kimyasallardır. Deneyde kullanılan DMBD sentezinde kullandığımız kimyasal malzemeler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan temin edilen reaktiflerdir ve analitik saflıktadırlar. 1000 mg L^{-1} lik As(III) standardından, 10 mg L^{-1} ara stok hazırlandı. Deneyde kullanılacak örnekleri çözmek için derişik nitrik asit ve hidrojen peroksit kullanıldı. Örnek içindeki As(III) iyonunun florometre ile tayini uygun asit ortamında direk ölçülerek yapıldı. Çalışma da kullanılan örnekler Yozgat'da bulunan marketlerden ve Rize'den özel olarak getirilerek temin edilmiştir.

3.4. Bozucu Etki Yaratan İyonların İncelenmesinde Kullanılan Çözeltiler

Na^+ : NaNO_3 'tan $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ Na^+ içecek şekilde stok çözeltisi hazırlanmıştır.

K^+ : KNO_3 'ten $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ K^+ içecek şekilde stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Ca(II) : $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ Ca(II) içecek şekilde stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Mg(II) : $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ Mg(II) içecek şekilde stok çözeltisi hazırlanmıştır.

SO_4^{2-} : Na_2SO_4 'den $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde stok sodyum sülfat çözeltisi hazırlanmıştır.

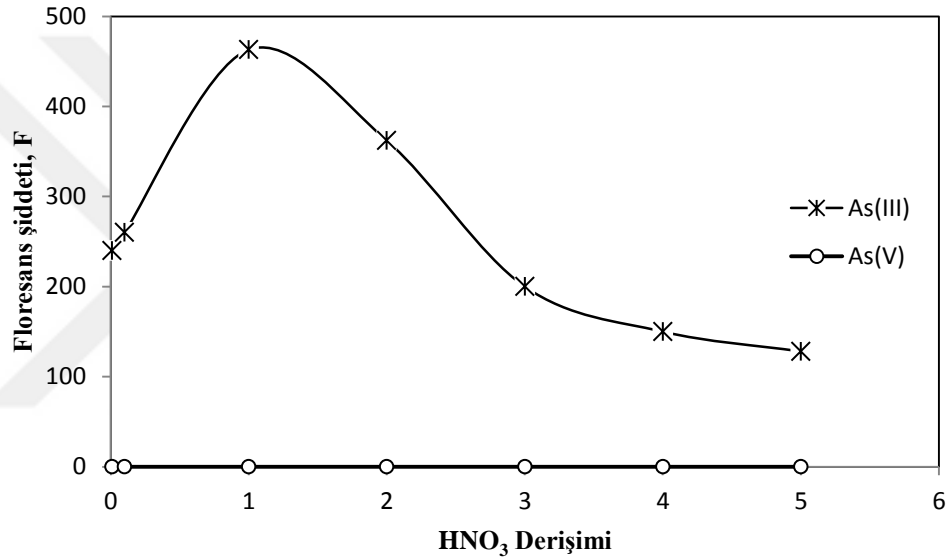
PO_4^{3-} : $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde stok potasyum hidrojen fosfat çözeltisi hazırlanmıştır.

Cl^- : NaCl 'den $100-1000 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde stok sodyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır.

3.5. Deneysel Faktörlerin Optimizasyonu

3.5.1 Asitlik Etkisi

DMBD ile As(III) arasındaki kompleksin hangi asit derişiminde daha kararlı olduğunu tespit etmek için çeşitli HNO₃ derişimlerinde asit çözeltileri hazırlandı. 0,01, 0,1, 1, 2, 3, 4, 5 mol L⁻¹ olmak üzere nitrik asit çözeltileri hazırlandı ve 0,75 mgL⁻¹ As(III) derişimi, % 0,1, 0,5 mg DMBD reaktifi ve 1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltileri son hacim 5 mL olacak şekilde 3 paralel çalışıldı. As(III) ve DMBD kompleksininve As(V) iyonununbu asit derişimlerinde floresans şiddeti (F) ölçülerek grafiğe geçirildi.



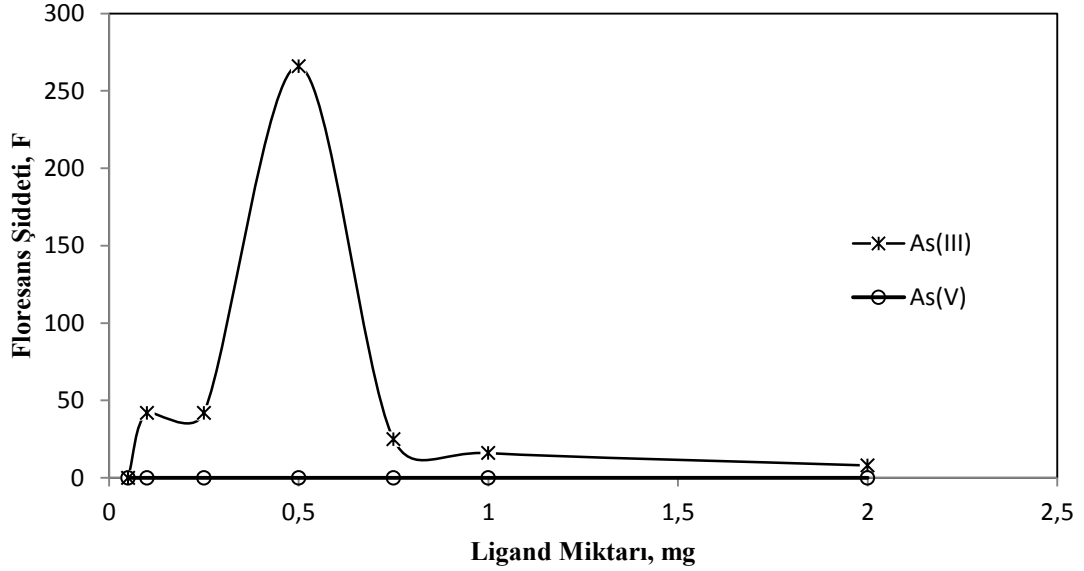
Şekil 3.60. Kompleks Oluşumuna Asit Derişiminin Etkisi (n=3)

Şekil 3.60'da As(III)ve DMBD reaktifi arasındaki kompleksin 0,5-1,5mol L⁻¹ asit aralığn'da optimum iken daha sonra azaldığı görülmektedir. Floresans şiddetindeki bu azalmanın nedeni olarak As(III)-DMBD kompleksinin yüksek derişimlerde bozulmaya uğradığı söylenebilir. En yüksek floresans şiddeti ise 1 mol L⁻¹ asit derişiminde elde edildi ve optimum olması nedeniyle çalışmaların devamını bu asit derişimi kullanarak gerçekleştirildi. 0,01, 0,1, 1, 2, 3, 4, 5 mol L⁻¹ asit çözeltileri As(V) iyonu için çalışıldı ve floresans şiddeti (F) ölçülemedi.

3.5.2 DMBD Ligandının Miktarının Etkisi

Bu deneyde As(III) ve DMBD reaktifi ile oluşan komplekse reaktifin miktarının etkisi incelendi. 0,05- 2 mg aralığında değişen miktarlarda reaktif eklenerek floresans

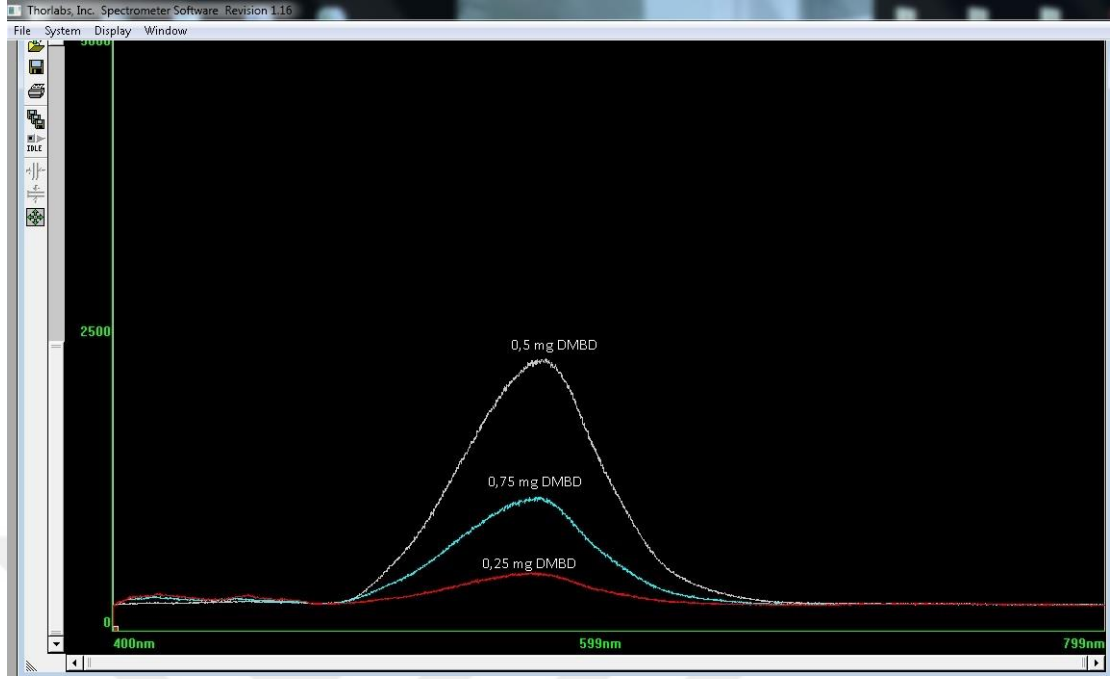
şiddetleri ölçüldü. Aynı şartlarda As(V) iyonu için de çalışılarak elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi.



Şekil 3.61. Ligand Miktarının Floresans Şiddetindeki Değişim (n=3)

Grafikte de görüldüğü gibi As(III)-DMBD kompleksi 0,5 mg ligand ilavesinde floresans şiddeti maksimum noktaya ulaşmıştır. Dolayısıyla ligand miktarının optimum olduğu miktar 0,5 mg seçilmiştir. DMBD ligand miktarı 0,5 mg'dan düşük olduğunda kompleks oluşumu tamamlanmadığı için floresans şiddeti yeterince iyi gözlenemediği düşünülmektedir. Diğer taraftan DMBD ligand miktarı 0,5 mg'dan fazla olduğunda ise derişimin floresans şiddetine etkisi nedeniyle kompleksin floresansının sönümlendiği yada kompleksin bozulduğu düşünülmektedir.

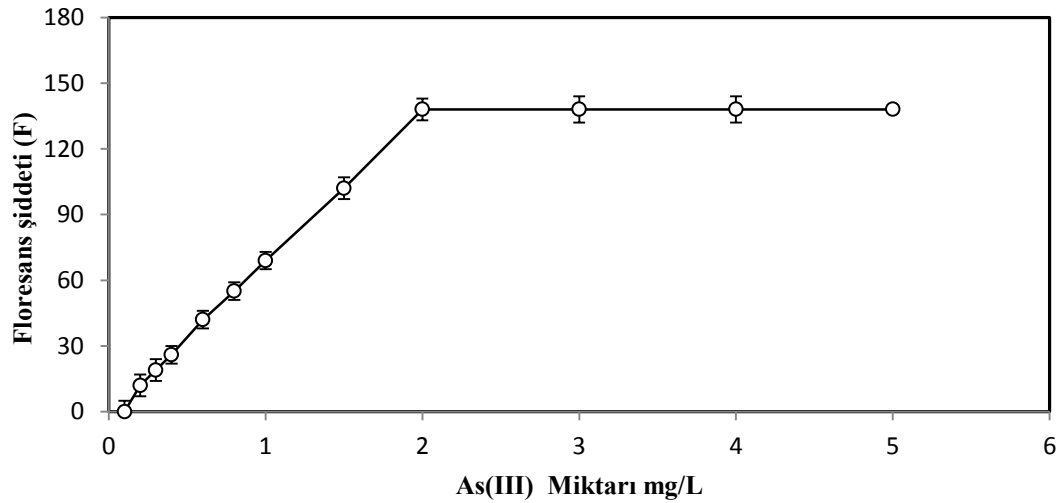
Ligand miktarının floresans şiddetine etkisi As(V) iyonu için aynı şartlarda çalışıldı. As(V) iyonu ile ligand arasında kompleks oluşmadığı için floresans şiddetinin gözlenmediği düşünülmektedir.



Şekil 3.62. DMBD Ligand Miktarının Floresans Pık Görüntüsü

3.5.3. As(III) Miktarının Etkisi

DMBD–As(III) kompleksine As(III) miktarının etkisini gözlemlemek için yapılan çalışmada 10 mg L⁻¹As(III) stok çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiden farklı derişimlerde örnekler hazırlanarak floresans şiddetleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi.

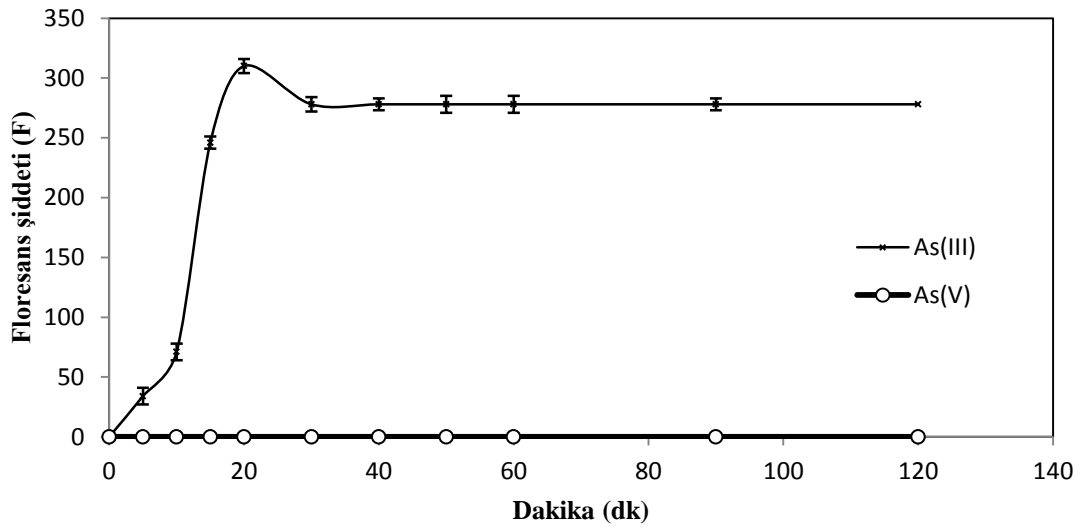


Şekil 3.63.As (III) Miktarının Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)

Grafikten de anlaşılacağı üzere; son hacim de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ As(III) ilavesinden sonraki eklemelerde floresans şiddeti sabit kaldı, $0-2 \text{ mg L}^{-1}$ arasında lineer olarak bir artış gözlemlendi.

3.5.4. Kompleks Oluşumu İçin Bekleme Süresinin Etkisi

$0,75 \text{ mg L}^{-1}$ As(III), % 0,1, 0,5 mg DMBD ligandı ile elde ettiğimiz kompleksin bekleme süresinin etkisini gözlemlemek amacıyla 0-120 dakika arasında örneklerin floresans şiddetleri ölçülmüştür ve sonuçlar grafikteki gibidir.

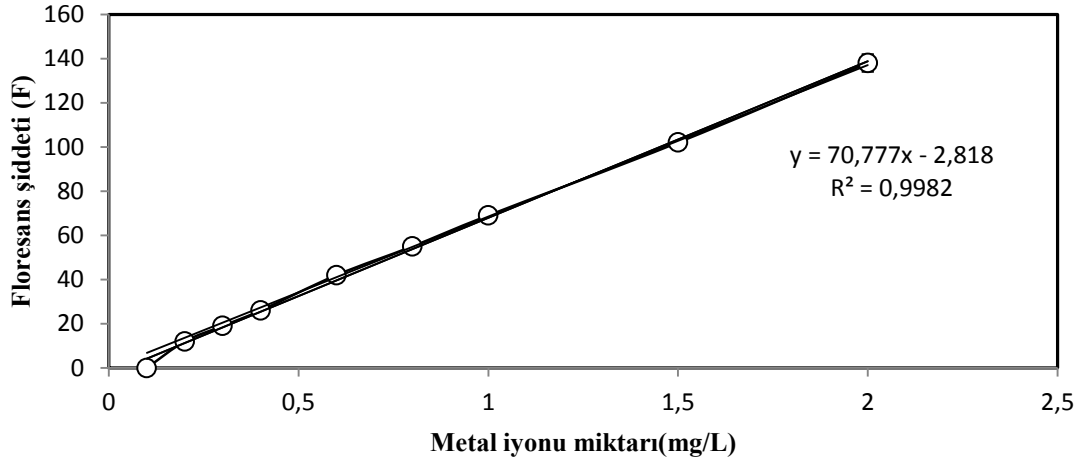


Şekil 3.64. Bekleme Süresinin Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)

Grafikten de görüldüğü gibi As(III)-DMBD kompleksinin bekleme süresiyle herhangi bir değişimin olup olmadığını anlamak için yaptığımız çalışmada 2 saat boyunca belirli aralıklarda ölçümler alınmıştır. Kompleksin 20 dakikada en yüksek floresans şiddetine ulaştığı sonrasında ise kompleks de renk değişikliği ile beraber floresans şiddetinin önce bir miktar düştüğü devamında ise sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Aynı şartlarda bekleme süresini As(V) iyonu için çalıştığımızda kompleksleşme olmadığı için floresans şiddeti gözlenmemiştir.

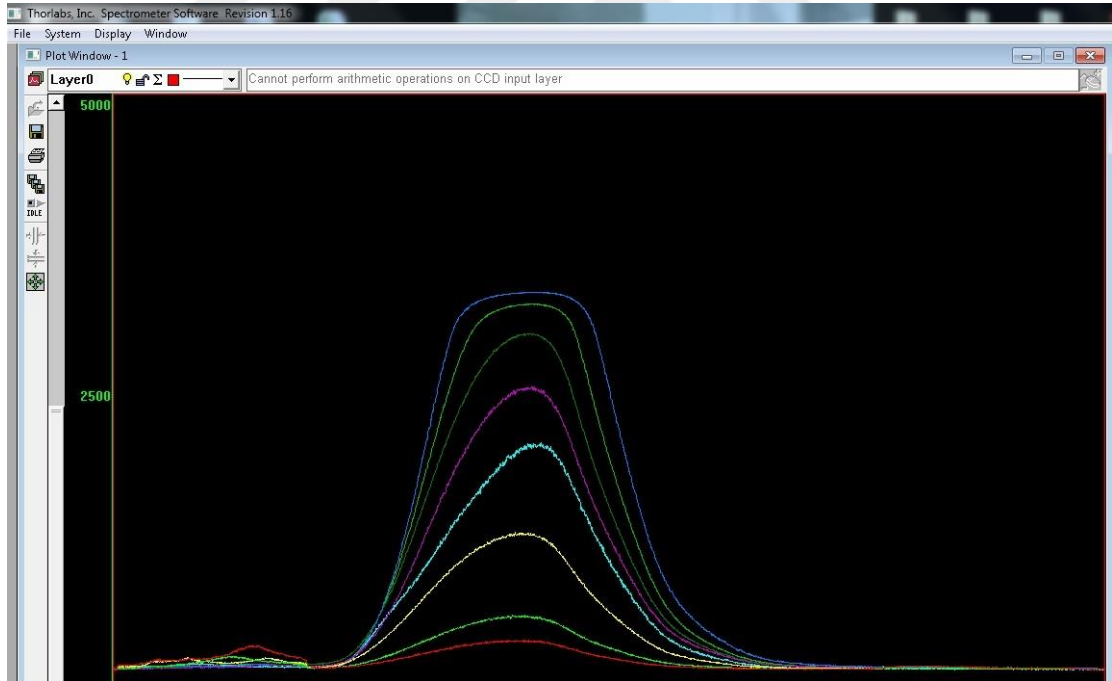
3.5.5. Çalışma Aralığının Belirlenmesi

As(III)-DMBD kompleksinin çalışma aralığını belirlemek için yapılan çalışmada belirlediğimiz optimum şartlarda $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ile 2 mg L^{-1} arasında hazırlanan örneklerin floresans ölçümleri alındı. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi.



Şekil 3.65. As(III)-DMBD Kompleksinin Kalibrasyon Doğrusu (n=3)

Elde ettiğimiz kalibrasyon doğrusu denklemi $y = 70,777x - 2,818$ $R^2 = 0,9982$ olarak bulundu. R^2 tayin katsayısıdır.



Şekil 3.66. Kalibrasyon Floresans Pik Görüntüsü

Çalışma aralığının belirlenmesi esnasında elde edilen floresans şiddetinin pikleri Şekil de görülmektedir. As(III)-DMBD kompleksinde As(III) iyonu derişimi arttıkça

floresans şiddetinde artış gözlenmektedir. Bu durum As(III)-DMBD kompleksinin floresans şiddetinin As(III) iyonu miktarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

3.5.6. Bozucu Etki Gösteren İyonların Etkisinin İncelenmesi

Bozucu etki gösteren iyonların incelenmesi için Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca(II) , Mg(II) , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , çeşitli derişimlerin de As(III)-DMBD kompleksinin floresans sinyali üzerine etkisini gözlemek amacıyla çalışma yapıldı. Bu çalışmada bozucu etki gösteren iyonlar artan derişimlerde ortama eklenerek floresans şiddetleri ölçüldü. Ortama $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ As^{3+} derişimi, $0,1$, $0,5 \text{ mg}$ DMBD ligandı eklendi son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO_3 ile tamamlandı, 3 paralel çalışıldı. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri olarak Tablo 3.1’de verilmiştir.

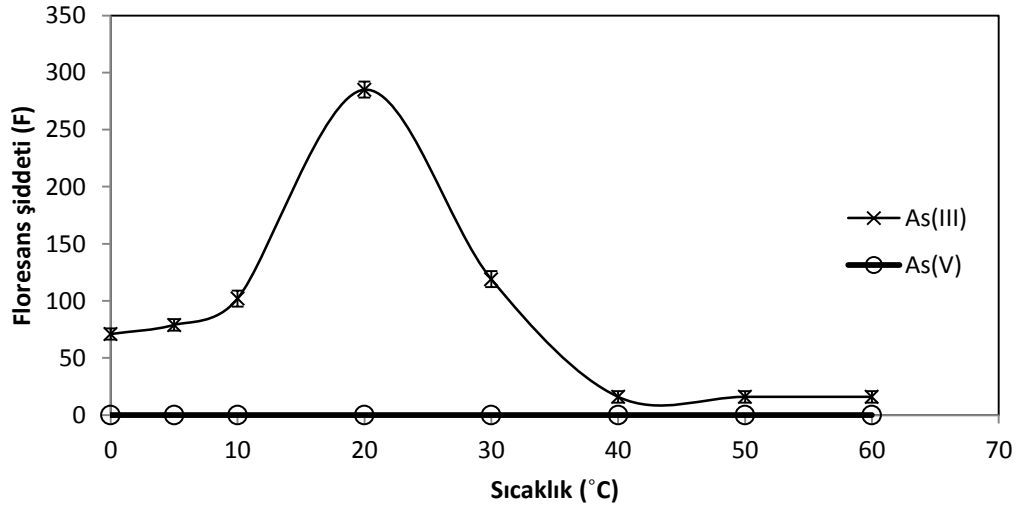
Tablo 3.1.Bozucu Etki Yapan İyonların As(III) Kompleksinin Tayinine Etkisi

İyon	İyon Tuzu	Konsantrasyon(mg/L)	Geri Kazanım(%)
Cl^-	NaCl	5000	99 ± 2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	2500	96 ± 1
PO_4^{3-}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	95 ± 1
Ca^{2+}	$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2500	99 ± 2
K^+	KNO_3	5000	95 ± 1
Na	NaNO_3	10000	95 ± 2
Fe(III)	$\text{Fe(NO}_3)_3$	10	98 ± 2
Zn(II)	$\text{Zn(NO}_3)_2$	10	97 ± 2
Cu(II)	$\text{Cu(NO}_3)_2$	10	95 ± 1
Ni(II)	$\text{Ni(NO}_3)_6$	10	99 ± 1

Tabloda verilen sonuçlar çalışılan bitki ve çay örneklerinde bulunabilecek ve bozucu etki yaratabilecek iyonlara aittir. Elde edilen geri kazanım değerleri ihmal edilebilir matriks iyon derişimleridir.

3.5.7. Sıcaklığın Etkisi

Optimum koşullarda hazırladığımız $0,75 \text{ mgL}^{-1} \text{As(III)}$, $0,5 \text{ mgDMBD}$ ligandı ve 1 M HNO_3 eklenerek oluşturulan As(III)-DMBD kompleksinin floresans şiddetinin sıcaklık ile nasıl değiştiğini incelemek için farklı sıcaklıklarda As(III)-DMBD kompleksinin floresans şiddeti ölçüldü. Aynı koşullarda As(V) iyonu için de çalışılmıştır. Ölçümler $0-60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. As(III)-DMBD kompleksinin sıcaklıkla değişen etkisini gözlemek için yapılan çalışmada optimum şartlarda hazırladığımız örneklerin farklı sıcaklıklardaki floresans ölçüm sonuçları grafikte verilmiştir.



Şekil 3.67. As(III)-DMBD kompleksinin Floresans Şiddetine Sıcaklığın Etkisi ($n=3$)

Yapılan sıcaklık çalışmasına göre 10 derecenin altında As(III)-DMBD kompleks oluşumunun tamamlanmadığı, 30 derecenin üzerindeki sıcaklıklarda ise kompleks yapısının bozunmuş olabileceği düşünülmektedir. As(V) iyonu için yapılan sıcaklık taramasında floresans şiddeti gözlenemedi.

3.5.8. Yüzey Aktif Maddenin DMBD ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi

Elde edilen As(III)-DMBD kompleksi ile DMBD reaktifinin gösterdiği floresansın dalga boylarındaki çakışmayı engelleyebilmek için 0,75 mg L⁻¹ As(III), % 0,1, 0,5 mg DMBD reaktifi ile oluşturulan As(III)-DMBD kompleksi üzerine yüzey aktif madde olan % 0,1'lik Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisinden 0-1,25 mL arasında eklendi. Son hacim 5 mL'ye tamamlandı. Sonuçlar Tablo'da görüldüğü gibidir.

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

DMBD		As(III)-DMBD Kompleksi	
% 0,1'lik SDS (mL)	λ (nm)	% 0,1'lik SDS (mL)	λ (nm)
0	584,2	0	584,1
0,01	598,4	0,01	580,3
0,05	602,5	0,05	579,4
0,10	615,7	0,10	579,6
0,25	622,2	0,25	579,2
0,50	632,5	0,50	579,3
0,75	632,5	0,75	579,3
1,00	632,8	1,00	579,5
1,25	629,3	1,25	579,5

Tablo anlaşılacağı üzere; 0,10 mL % 0,1'lik SDS ilave edildiğinde As(III)-DMBD kompleksinin dalga boyu değişmezken, yalnızca DMBD'a ilave edilen 0,50 mL % 0,1'lik SDS sonrasında DMBD'ın dalga boyunun daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Bu durum As(III)-DMBD kompleksinin floresansının, DMBD'ın floresansından kolaylıkla ayırt edebilme imkanı sağlamıştır.

3.5.9. Toplam Arsenik Tayini

Toplam arseniğin tayin edilebilmesi için, As(V)'in As(III)'e indirgenmesi deneyleri yapıldı. Bunun için HCl, askorbik asit, KI çözeltileri kullanıldı. Optimizasyon çalışmalarında 1 mg L⁻¹ As(V) kullanıldı. Örnek çözeltilere 0,2 ml, 6 M HCl ilave edilip hazırlandıktan sonra, %1 askorbik asit çözeltisinden 0,25 mL, %2 KI çözeltisinden 0,25 mL ilave edilerek, 80°C'de 30 dakika süre ile ısıtıldı. Daha sonra soğutulan örnekler 1 M HNO₃ ile 5 mL'ye tamamlanarak ölçümler gerçekleştirildi.

Böylece toplam As tayin edildi. Daha sonra As(III) için optimum şartlarda analizler yapıldı. İki ölçüm arasındaki farktan yararlanarak As(V) miktarları belirlenmiş oldu.

Tablo 3.3. Örnek Ortamına Asit Türü ve Asit Miktarının Etkisi

Örnek HCl derişimi etkisi (mol L ⁻¹ , 0,2 mL)	Toplam As (Net Floresans Sinyal, n=3)
0,1	50 ± 2
0,5	64 ± 1
1	82 ± 1
2	148 ± 1
3	202 ± 1
4	268 ± 1
5	264 ± 2
6	265 ± 3
Askorbik asit derişimi etkisi (% w/v, 0,25 mL)	Toplam As (Net Floresans Sinyal)
0,01	40 ± 2
0,025	60 ± 1
0,5	120 ± 3
0,75	169 ± 1
1	259 ± 1
1,5	257 ± 1
2	254 ± 1
KI derişimi etkisi (% w/v, 0,25 mL)	Toplam As (Net Floresans Sinyal)
0,025	52 ± 2
0,5	84 ± 3
0,75	102 ± 4
1	212 ± 1
1,5	250 ± 1
2	287 ± 1
3	287 ± 1
4	286 ± 1

3.6. Kompleks Stokiyometrisinin Bulunması

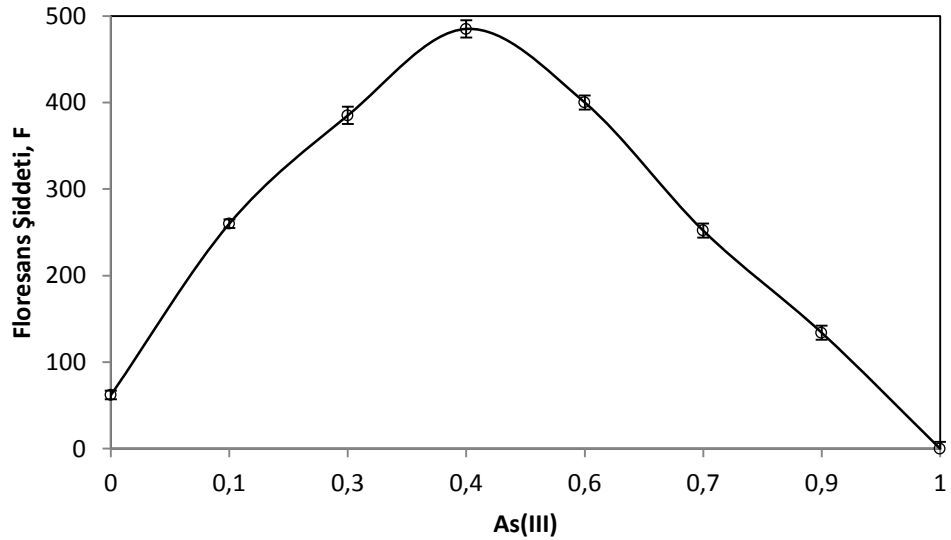
3.6.1. Florometre İle Sürekli Değişme Metodu

Sürekli değişmeler metodu kullanılarak (Job yöntemi) As(III)-DMBD kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi için optimize edilen şartlarda 0,75 mg L⁻¹ As(III) çözeltisi, %0,1, 0,5 mg DMBD ligandı ve 1 M HNO₃ çözeltisi ile 579,6 nm dalga

boyunda floresans şiddetleri okundu. Örnek çözeltilere eklenen miktarlar Tablo 3.4'de verilmiştir. Ölçülen floresans şiddetleri, As(III)'ün mol kesrine karşı grafiğe geçirildi.

Tablo 3.4. Sürekli Değişme Metodu(n=3)

$V_{As(III)}, mL$	V_{ligand}, mL	HNO_3, mL	V_{SDS}, mL	V_{son}, mL	F
0,0	3,5	0,5	1	5,0	62
0,5	3,0	0,5	1	5,0	260
1,0	2,5	0,5	1	5,0	385
1,5	2,0	0,5	1	5,0	485
2,0	1,5	0,5	1	5,0	400
2,5	1,0	0,5	1	5,0	252
3,0	0,5	0,5	1	5,0	134
3,5	0,0	0,5	1	5,0	0

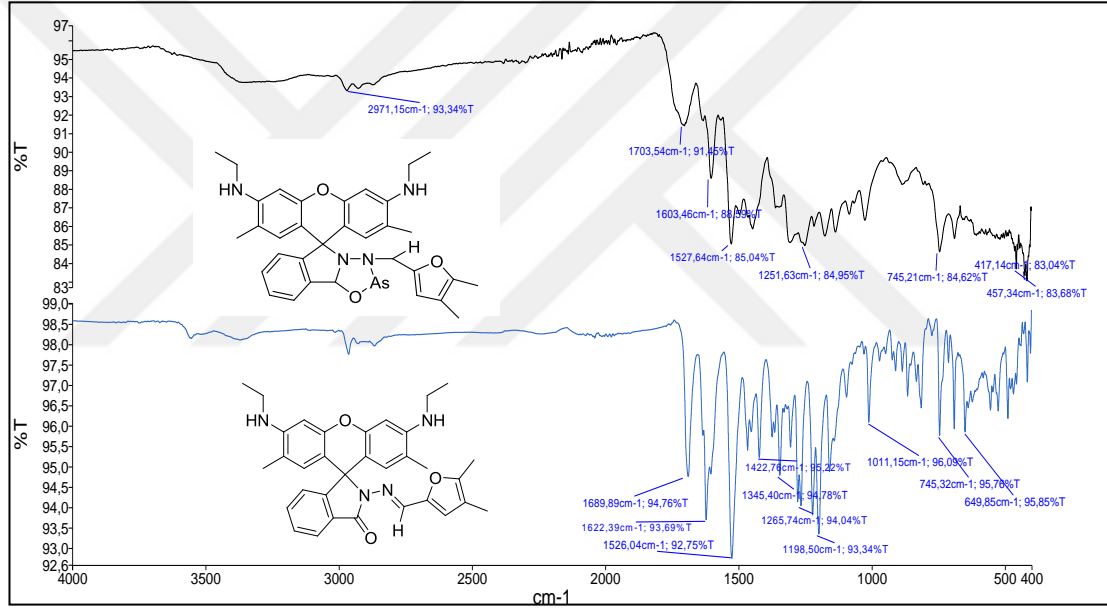


Şekil 3.68. Florometre ile Kompleks Stokiyometrisi (n=3)

Grafikte eğrilerin doğrusal kısımları kesişinceye kadar uzatıldığında kesişim noktasındaki mol kesri kompleksin formülünü verir. Çünkü bu noktalar hem As(III) hem de DMBD için en uygun bağıl derişimlerdir. $X_{As(III)} = 0,5$ bulundu. As(III)-DMBD kompleksi 1:1 oranında olup, formülü ML'dir.

3.7. IR ile As(III)-DMBD Kompleksinin İncelenmesi

% 0,1, 0,5 mg DMBDreaktifinden 10 mL, 1000 mg L⁻¹ As(III)'den 10 mL, bir behere koyduk iyice karıştırdıktan sonra oda koşullarında buharlaşması için bekletildi. Meydana gelen katı saf su ile yıkanarak mavi band süzgeç kağıdından süzüldü. Kurutulduktan sonra As(III)-DMBD kompleks katısı IR ile incelendi.



Şekil 3.69. As(III)-DMBD Kompleksinin IR Spektrumu

As(III)-DMBD kompleksinin IR Spektrumunda DMBD nin 1699 ppm'de çıkan C=O sinyalinin daha aşağı alana kaydığı gözlenmektedir. Ayrıca, parmak izi bölgesinde ve alifatik-aromatik C-H sinyallerinde ciddi değişiklikler meydana gelmektedir. Kompleksin oluşumu sırasında N=C çift bağının açılması ve karbonil grubundaki oksijenin serbest elektron çifti As(III)'e atak ederek yeni bir halka meydana getirmesi ile olduğunu düşünmekteyiz.

3.8. Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı

Geliştirdiğimiz yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için, optimum şartlarda tüm bileşenleri içeren, ancak As(III) içermeyen 20 paralel tanık deney yapıldı. Hazırlanan örnekler 0,5 mg DMBD 1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi ile son hacim 5 mL olacak şekilde tamamlandı ve 20 dk bekledikten sonra floresans şiddetleri ölçüldü. DMBD ligandının dalga boyu 594 nm ve As(III)-DMBD kompleksinin 573 nm olduğundan maksimum floresans şiddetleri 216'de okundu. Gözlenebilme sınırı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplandı.

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

s = 5,055 (Kör örneklerin ortalamasının standart sapması),

B = 70,777 (Kalibrasyon doğrusunun eğimi)

$$GS(LOD) = \frac{3 \times 5,055}{70,777} = 0,214 \text{ mg L}^{-1}$$

Tayin Sınırı için aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplandı.

$$TS = GS \times 3,33 = 0,214 \times 3,33 = 0,713 \text{ mg L}^{-1}$$

% Bağıl Standart Sapma (%RSD) için aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplandı.

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

$\bar{\chi} = 1892$ (Kör örneklerin ortalaması)

$$\%BSS = \frac{5,055}{1892} \times 100 = \%0,267 \text{ (n=15)}$$

3.9. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulaması

Gerçek örneklerin analizi için doğal ve işlenmiş çay örnekleri kullanılmıştır. Örnekler Yozgat'da bulunan yerel marketlerden ve Rize il'inden doğal çay bahçesinden temin edilmiştir.

3.9.1. Örnek Hazırlama İşlemleri

3.9.1.1. Çay ve Bitki Örnekleri

Çay ve bitki örnekleri 0,1 g tartılıp 3 paralel olacak şekilde hazırlandı. Üzerine 10 mL derişik HNO_3 ilave edildip $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuruluğa kadar uçuruldu. Daha sonra üzerine 10 mL daha HNO_3 ilave edilip yeniden kuruluğa kadar uçuruldu. Yağimsı kalan tabakayı parçalamak için örnek soğutulduktan sonra kontrollü bir şekilde 2 mL derişik H_2O_2 eklenerek kaynatıldı. Son olarak örnekler mavi band süzgeç kağıdından süzülerek 1 M 10 mL HNO_3 ortamına alındı. Analize hazır hale getirildi ve yöntem uygulandı. Yöntemin uygulanışı: Hazırlanan bitki ve çay örnekleri 3 paralel örnek ve 2 kör olmak üzere farklı hacimlerde deney tüplerine alındı. Üzerine 0,5 mg DMBD (% 0,1) çözeltisinden ilave edildi, son hacim 5 mL'ye tamamlanarak 20 dakika beklendikten sonra floresans şiddetleri ölçüldü ve kalibrasyon denklemi ile derişimleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo3.5'de verilmiş olup, örnekler içerisindeki As(III) miktarını göstermektedir.

Tablo 3.5. Çay ve Bitki Örneklerindeki As Miktarları

Örnek	Eklenen (µL)	Seyrelme faktörü	As(III) (mg/kg)	Toplam As	As(V)
Siyah çay	25		0,02 ± 0,01	0,021 ± 0,01	-
Kahve	25		0,018 ± 0,010	0,02 ± 0,01	-
Kekik	50		0,03 ± 0,01	0,032 ± 0,010	-
Kara lahana	50		0,027 ± 0,011	0,028 ± 0,013	-
Sinameki	50		0,018 ± 0,008	0,038 ± 0,005	0,020 ± 0,009
Mate yaprağı	50		0,041 ± 0,006	0,052 ± 0,008	0,011 ± 0,004
Aslan pençesi	75		0,044 ± 0,008	0,064 ± 0,007	0,020 ± 0,005
Sallama papatya	50	*5	0,484 ± 0,013	0,48 ± 0,01	-
Doğal papatya	50	*5	0,324 ± 0,005	0,324 ± 0,008	-
Doğal kuşburnu	50	*5	0,42 ± 0,02	0,40 ± 0,01	-
Sallama rezene	50	*5	0,52 ± 0,03	0,67 ± 0,01	0,15 ± 0,02
Doğal rezene	50	*5	0,38 ± 0,02	0,40 ± 0,02	-
Sallama ısırgan	50	*5	0,21 ± 0,01	0,22 ± 0,01	-
Doğal ısırgan	50	*5	0,38 ± 0,02	0,41 ± 0,02	-
Form çayı	50	*5	0,35 ± 0,02	0,48 ± 0,01	0,13 ± 0,01

Geliştirilen yöntemgerçek örneklere uyguladığında bazı örneklerde gözlenebilme sınırının altında sonuçlar elde edildiği için As(III) miktarı tayin edilememiştir. Gözlenebilme sınırı $0,214 \text{ mgL}^{-1}$ olmasından dolayı siyah çay, kahve, kekik, kara lahana, sinameki, mate yaprağı, aslan pençesi gibi bitkilerde As(III) gözlenememiştir. Aynı şekilde sinameki, mate ve aslan pençesi örneklerinde As(V) kalibrasyon denklemine göre hesaplandı fakat sonuçlar gözlenebilme sınırının altında çıkmıştır. Örnekleri 5 kat seyrelttiğimizde elde ettiğimiz sonuçlarla As(III) ve As(V) miktarları hesaplanmıştır. Sallama rezene ve form çayında toplam arsenik miktarı hesaplandı, fakat gözlenebilme sınırının altında olduğu için analiz edilememiştir.

3.10. Yöntemin Doğruluğunun İncelenmesi

3.10.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

Yöntemin doğruluğunu tespit etmek için çay yaprağı standart referans maddesi olan INCT-TL-1 kullanarak 4 paralel 3 kör olacak şekilde analizler yapıldı. Çay yaprağı standart referans maddesi olan INCT-TL- 1 SRM'sinden; 0,1 g 5 paralel tartıldı üzerine 10 mL derişik HNO_3 ilave edildi $80-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuruluğa kadar asit uçuruldu. Örnek soğutulduktan sonra patlama veya sıçrama ihtimaline karşı dikkatli bir şekilde 1 ml derişik H_2O_2 eklendi ve uçuruldu. Örnekler mavi band süzgeç kağıdından süzülerek 1 M 10 mL HNO_3 ortamına alındı. Analize hazır hale getirildi. Analize hazır hale gelen çay SRM'si 3 paralel örnek ve 2 kör olmak üzere farklı hacimlerde deney tüplerine alındı. Örnekler 0,5 mg DMBD (% 0,1'lik) reaktifinden elendi .Son hacim 5 mL 'ye tamamlanarak 20 dakika beklendikten sonra floresans şiddeti ölçüldü. Kalibrasyon denklemi ile derişimler hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3.6'da verilmiş olup, örnekler içerisindeki As(III) miktarını göstermektedir.

Tablo 3.6. INCT-TL-1 Standart Referans Madde Analiz Sonuçları (n=4)

Element	INCT-TL-1 (G,%)		
	Sertifikalı Değer	Bulunan	% Geri Kazanım
As	$0,106 \pm 0,021$	$0,104 \pm 0,020$	98 ± 2

3.10.2 Analit İlavesi ile Analiz

Yöntemin doğruluğunu tespit etmek için analit ilavesi analizi yapıldı. Gerçek örnek olarak kullanılan doğal ısırgan üzerine $10 \text{ mgL}^{-1}\text{As(III)}$ metali farklı derişimlerde ilave edildi ve belirlediğimiz optimum deney şartlarında floresans ölçümleri alındı. Bu çalışma geliştirdiğimiz yöntemin doğruluğunu tespit etmek için yapılmıştır ve sonuçlar tabloda verilmiştir.

Tablo 3.7. Analit İlavesi ile Analiz Sonuçları

	Eklenen As(III) (mg L^{-1})	Eklenen As(V) (mg L^{-1})	Bulunan As(III) (mg L^{-1})	Bulunan As(V)	Geri kazanım As(III)(%)	Geri kazanım As(V)(%)
Doğal ısırgan	-	-	$0,40 \pm 0,02$	-	-	-
	0,05	0,05	$0,45 \pm 0,03$	$0,048 \pm 0,061$	100 ± 0	96 ± 1
	0,1	0,1	$0,51 \pm 0,01$	$0,097 \pm 0,02$	103 ± 2	97 ± 1
	0,2	0,2	$0,59 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$	98 ± 1	95 ± 1

Analit ilavesinde örnek ortamına farklı derişimlerde As(III) ilave ederek ve indirgeme metodu uygulanan örnekler üzerine As(V) eklenerek yapmış olduğumuz çalışmada eklenen miktarlar kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

4. BULGULAR

Bu bölümde, literatüre kazandırılacak olan bileşiklerin elemental analiz sonuçları, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DMBD ligandına ait floresans parametreleri ölçüm sonuçları verilmiştir.

4.1. (Z)-3',6'-bis(dietilamino)-2-((4,5-dimetilfuran-2-il)metilenamino) spiro-[izoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-1)

Molekül formülü: C₃₅H₃₈N₄O₃, molekül ağırlık: 562 g/mol EN: 158 °C, verimi: % 68,

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	74.71	6.81	9.96
Bulunan	74.55	6.67	9.75

IR (ATR, cm⁻¹): 2972-2867 (C-H ve Ar-H), 1686 (C=O), 1631 (C=N), 1612-1580 (C=C).

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 8.56 (s, 1H, N=C-H), 7.85-6.32 (m, 11H, Ar-H), 3.35-3.27 (q, 8H, -NCH₂Me), 1.08-1.05 (t, 12H, -N-CH₂CH₃), 2.15-1.84 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.30 (C=O), 152.75-105.67 (C=C), 44.09 (N-CH₂CH₃), 12.88 (N-CH₂CH₃), 11.08-9.76 (2×CH₃), 65.62 (köprü C).

4.2. (E)-3',6'-bis(dietilamino)-2-((5-fenilfuran-2-il)metilenamino)spiro [isoindol-1,9'-ksanten]-3-on, (N-4)

Molekül formülü: C₃₉H₃₈N₄O₃, molekül ağır., 610 g/mol, EN: 269 °C, verim: % 69.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	76.70	6.27	9.17
Bulunan	76.50	6.10	8.95

IR (ATR, cm⁻¹): 2969-2844 (C-H ve Ar-H), 1716 (C=O), 1630-1512 (C=N, ve C=C).

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 8.65 (s, 1H, N=C-H), 7.91-6.32 (m, 11H, Ar-H), 3.25-3.28 (q, 8H, -NCH₂Me), 1.08-1.05 (t, 12H, -N-CH₂CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): $\delta = 155.09(\text{C}=\text{O}), 153.13-97.86 (\text{C}=\text{C}), 44.12 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 12.86 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 65.95 (\text{köprü C}).$

4.3. (E)-3',6'-bis(dietilamino)-2-((5-nitrofuran-2-il)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on, (N-5)

Molekül formül: C₃₃H₃₃N₅O₅. molekül ağırlık: 579 g/mol, EN: 201°C, verim % 89

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	68.38	5.74	12.08
Bulunan	68.10	5.55	11.87

IR (ATR, cm⁻¹): 2969-2867 (C-H ve Ar-H), 1722(C=O), 1617, 1423(C=N), (C=C).

¹H-NMR (DMSO, ppm): $\delta = 8.63 (\text{s}, 1\text{H}, \text{N}=\text{C}-\text{H}), 7.93-6.33 (\text{m}, 11\text{H}, \text{Ar}-\text{H}), 3.33-3.30 (\text{q}, 8\text{H}, -\text{NCH}_2\text{Me}), 1.10-1.05 (\text{t}, 12\text{H}, -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3).$

¹³C-NMR (DMSO, ppm): $\delta = 164.96 (\text{C}=\text{O}), 152.75-97.94 (\text{C}=\text{C}), 25.94 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 12.87 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 66.06 (\text{köprü C}).$

4.4. (E)-3',6'-bis(dietilamino)-2-((5-(4-nitrofenil) furan-2-il) metilenamino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-6)

Molekül formül: C₃₉H₃₇N₅O₅, molekül ağır. = 655 g/mol, EN: 216°C, verim % 86

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	71.43	5.69	10.68
Bulunan	71.25	5.57	10.41

IR (ATR, cm⁻¹): 2969-2864 (C-H ve Ar-H), 1689(C=O), 1630, 1509(C=N), (C=C).

¹H-NMR (DMSO, ppm): $\delta = 8.42 (\text{s}, 1\text{H}, \text{N}=\text{C}-\text{H}), 8.25-6.27(\text{m}, 11\text{H}, \text{Ar}-\text{H}), 3.37-3.32 (\text{q}, 8\text{H}, -\text{NCH}_2\text{Me}), 1.19-1.16 (\text{t}, 12\text{H}, -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3).$

¹³C-NMR (DMSO, ppm): $\delta = 165.05(\text{C}=\text{O}), 153.09-97.97 (\text{C}=\text{C}), 44.33 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 12.60 (\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3), 66.05 (\text{köprü C}).$

4.5. (E)-2-((4,5-dimetilfuran-2-il) metilenamino)-3',6'-bis(etilamino)-2',7'-dimetilspiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-1a)

Molekül formül: C₃₃H₃₄N₄O₃, molekül ağırlık = 534 g/mol EN: 280°C, verim % 74

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	74.13	6.41	10.48
Bulunan	73.90	6.26	10.25

IR (ATR, cm⁻¹): 3557 (NH), 1693 (C=O), 1624, 1466 (C=C ve C=N).

¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ = 8.03 (s, N=C-H, 1H), 8.02-6.31 (m, Ar-H, 9H), 3.27-3.21 (q, NCH₂CH₃), 1.38-1.33 (t, N-CH₂CH₃), 2.18 ve 1.72 (2×CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, ppm): δ = 165.04 (C=O), 152.95-97.03 (C=C), 38.42 (NCH₂CH₃), 9.68-9.64 (NCH₂CH₃), 11.68-11.65 (2×CH₃), 14.71 (Ar-CH₃), 65.21 (köprü C).

4.6. (E)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2- ((5-metilfuran-2-il) metilenamino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-2a)

Molekül formül: C₃₂H₃₂N₄O₃, molekül ağırlık: 520 g/mol, EN:158°C, verim: % 79.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	73.82	6.20	10.76
Bulunan	73.65	6.05	10.57

IR (ATR, cm⁻¹): 3455-3386 (N-H) , 2972-2867 (arom. ve alif.), 1722 (C=O), 1620, 1515(C=C ve C=N),

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 8.39 (s, N=C-H, 1H), 7.87-6.15 (m, Ar-H, 12H), 5.09 (C-N-H, 2H), 3.12 (q, NCH₂CH₃), 1.22-1.18 (t, N-CH₂CH₃), 1.85 (2×CH₃),

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.35(C=O), 155.27-96.40 (C=C), 37.93 (NCH₂CH₃), 14.63-13.93 (NCH₂CH₃), 17.44-15.61 (2×CH₃), 65.63-65.36 (köprü C).

4.7. (E)-2-((5-klorofuran-2-il) metilenamino)-3',6'- bis(etilamino)-2',7'-dimetil-spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-3a)

Molekül formül : C₃₁H₂₉ClN₄O₃, molekül ağırlık : 541 g/mol, EN:250°C, verim % 73

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	68.82	5.40	10.36
Bulunan	68.67	5.20	10.20

IR (ATR, cm⁻¹): 3399 (N-H), 1719 (C=O), 1637, 1519 (C=C ve C=N).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ = 8.04 (s, N=C-H, 1H), 8.02-6.13 (m, Ar-H, 10H), 3.28-3.31 (q, NCH₂CH₃), 1.93 (2×CH₃), 1.37-1.33 (t, N-CH₂CH₃).

¹³C-NMR(CDCl₃, ppm): δ = 165.22 (C=O), 152.71-97.20 (C=C), 38.51 (NCH₂CH₃), 14.66 (NCH₂CH₃), 16.69 (2×CH₃), 65.48 (köprü C).

4.8. (E)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2-((5-fenilfuran-2-il) metilenamino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-4a)

Molekül formül: C₃₇H₃₄N₄O₃, molekül ağırlık: 582 g/mol, EN:242°C, verim % 70.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	76.27	5.88	9.62
Bulunan	76.10	5.65	9.50

IR (ATR, cm⁻¹): 3425 (N-H), 1683 (C=O), 1617, 1479 (C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, ppm):δ = 8.39 (s, N=C-H, 1H), 8.37-6.20 (m, Ar-H, 16H), 5.08 (C-N-H, 2H), 3.32-3.02 (q, NCH₂CH₃), 1.23-1.18 (t, 2×NCH₂CH₃), 1.85 (ksanten-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.28(C=O), 155.06-96.36 (C=C), 35.14 (NCH₂CH₃), 14.69-14.30 (NCH₂CH₃), 17.51-17.43 (2×CH₃), 65.86 (köprü C).

4.9. (E)-3',6'-bis (etilamino)-2',7'-dimetil-2-((5-nitrofuran-2-il) metilenamino) spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-5a)

Molekül formül: C₃₁H₂₉N₅O₅, molekül ağırlık: 551 g/mol, EN: 216°C, verim % 93.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	67.50	5.30	12.70
Bulunan	67.30	5.18	12.51

IR (ATR, cm⁻¹): 3435 (N-H), 1702(C=O), 3963-2848 (Ar-H, C-H), 1637, 1515(C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 8.33 (s, N=C-H, 1H), 7.94-6.20 (m, Ar-H, 10H), 5.13 (C-N-H, 2H), 3.15-3.11 (q, NCH₂CH₃), 1.22-1.18 (t, 2×NCH₂CH₃), 1.84 (ksanten-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.88(C=O), 152.64-96.36 (C=C), 25.93 (NCH₂CH₃), 14.61 (NCH₂CH₃), 17.41 (2×CH₃), 65.95 (köprü C).

4.10. (E)-3',6'-bis (etilamino) -2',7'-dimetil-2-((5-(4-nitrofenil) furan-2-il) metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-6a)

Molekül formül: C₃₇H₃₃N₅O₅, molekül ağırlık: 627 g/mol, EN: 277°C, verim %82.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	70.80	5.30	11.16
Bulunan	70.61	5.12	10.98

IR (ATR, cm⁻¹): 3370 (NH), 1712 (C=O), 2963-2828 (Ar-H, C-H), 1624, 1512(C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 8.77 (s, N=C-H, 1H), 8.29-6.21(m, Ar-H, 16H), 5.13 (C-N-H, 2H), 3.16-3.07 (q, NCH₂CH₃), 1.22-1.18 (t, 2×NCH₂CH₃), 1.85 (ksanten-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.44(C=O), 152.73-96.36 (C=C), 37.93 (NCH₂CH₃), 14.61 (NCH₂CH₃), 17.43 (2×CH₃), 65.82 (köprü C).

4.11. (E)-3',6'-dihidroksi-2-((5-metilfuran-2-yl)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on (N-2b)

Molekül formül: C₂₆H₁₈N₂O₅, molekül ağırlık: 438 g/mol, EN: 292°C, verim % 66

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	71.23	4.14	6.39
Bulunan	71.05	4.02	6.20

IR (ATR, cm⁻¹): 3347 (OH) , 1686 (C=O), 1611, 1502 (C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, ppm): δ = 9.93 (-OH, 2H) 8.74 (s, N=C-H, 1H), 7.87-6.18 (m, Ar-H, 12H), 2.25 (s, CH₃, 3H).

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.33(C=O), 158.98-103.14 (C=C), 14.54-13.97 (Ar-CH₃), 65.50(köprü C).

4.12. (E)-3',6'-dihidroksi-2-((5-fenilfuran-2-yl)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-4b)

Molekül formül: C₃₁H₂₀N₂O₅, molekül ağırlık: 500 g/mol, EN: 266°C, verim % 64.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	74.39	4.03	5.60
Bulunan	74.18	3.95	5.32

IR (ATR, cm⁻¹): 3242 (OH) , 1702 (C=O), 1634, 1506 (C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, ppm) δ= 9.94 (Ar-OH, 2H), 8.76 (N=C-H, 1H), 7.92 (Ar-H, 16H)

¹³C-NMR (DMSO, ppm): δ = 164.18 (C=O), 159.09-103.05 (C=C), 65.74 (köprü C).

4.13. (E)-3',6'-dihidroksi-2-((5-nitrofuran-2-yl)metilenamino)spiro[isoindol-1,9'-ksanten]-3-on(N-5b)

Molekül formül: C₂₅H₁₅N₃O₇, molekül ağırlık: 469 g/mol, EN: 240°C, verim % 88.

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	63.97	3.22	8.95
Bulunan	63.76	3.10	8.77

IR (ATR, cm^{-1}): 3258 (OH), 1693(C=O), 1630, 1502 (C=C ve C=N).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) δ = 10.00(Ar-OH, 2H), 8.77 (N=C-H, 1H), 7.97-6.49 (Ar-H, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, ppm): δ = 164.91 (C=O), 159.22-103.22 (C=C), 65.82 (köprü C).

4.14. (E)-3',6'-dihidroksi-2-((5-(4-nitrofenil)furan-2-yl)metilenamino)spiro[indol-1,9'-ksanten]-3-on(N-6b)

Molekül formül: $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7$, molekül ağırlık: 545 g/mol, EN: 330°C, verim % 89.

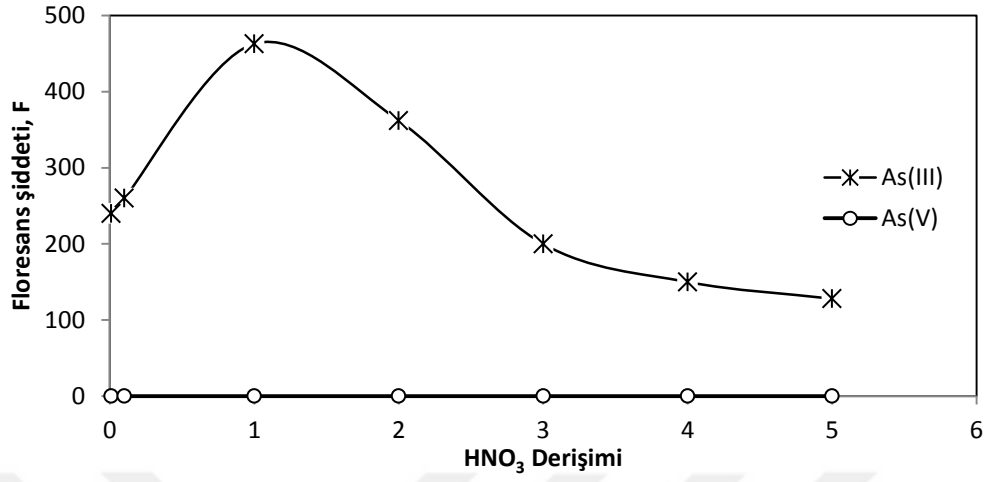
Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	68.26	3.51	7.70
Bulunan	68.05	3.30	7.50

IR (ATR, cm^{-1}): 3307 (OH), 1679 (C=O), 1630, 1509 (C=C ve C=N).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) δ = 9.93 (Ar-OH, 2H), 8.78 (N=C-H, 1H), 8.31-6.44 (Ar-H, 16H).

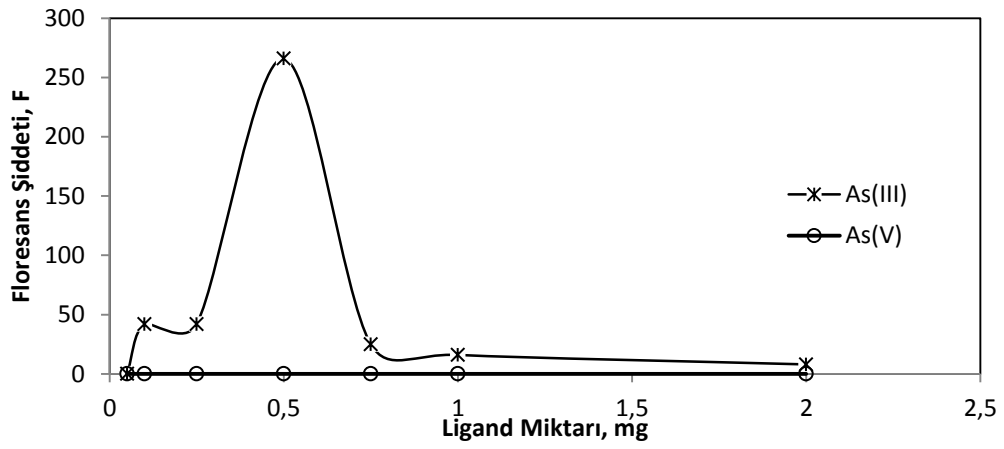
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, ppm): δ = 164.30 (C=O), 159.16-103.10 (C=C), 65.83 (köprü C).

4.15. Asitlik Etkisi



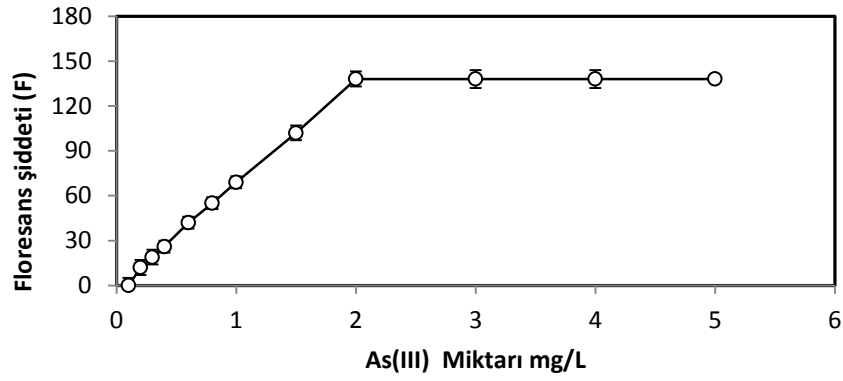
Kompleks Oluşumuna Asit Derişiminin Etkisi (n=3)

4.16. DMBD Ligandının Miktarının Etkisi



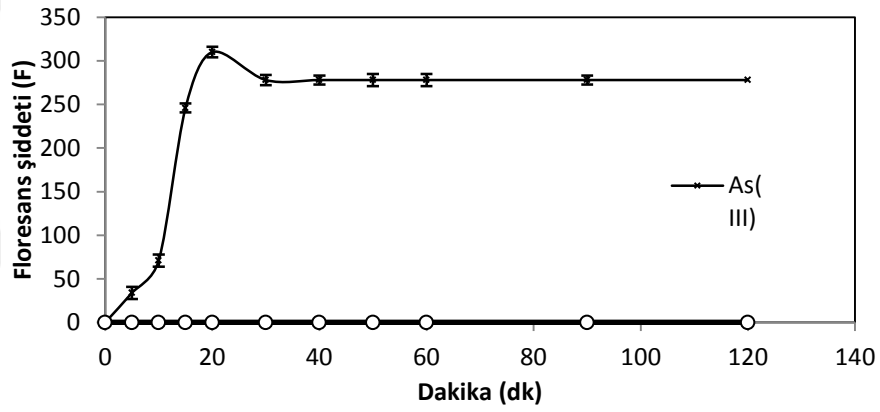
Ligand Miktarının Floresans Şiddetindeki Değişim (n=3)

4.17. As(III) Miktarının Etkisi



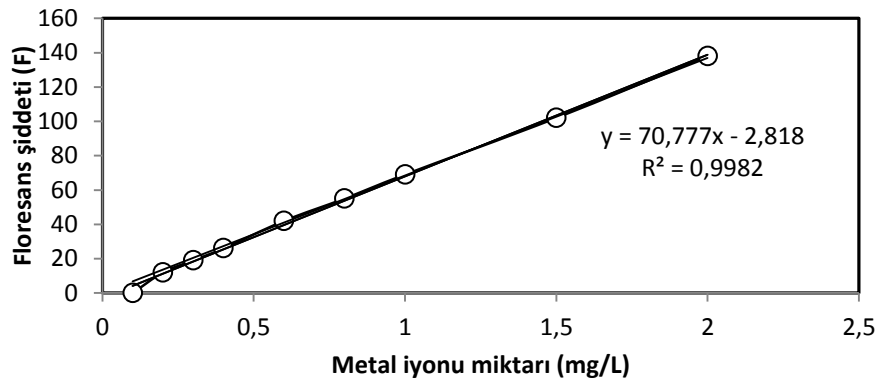
As (III) Miktarının Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)

4.18. Kompleks Oluşumu İçin Bekleme Süresinin Etkisi



Bekleme Süresinin Floresans Şiddetine Etkisi (n=3)

4.19. Çalışma Aralığının Belirlenmesi

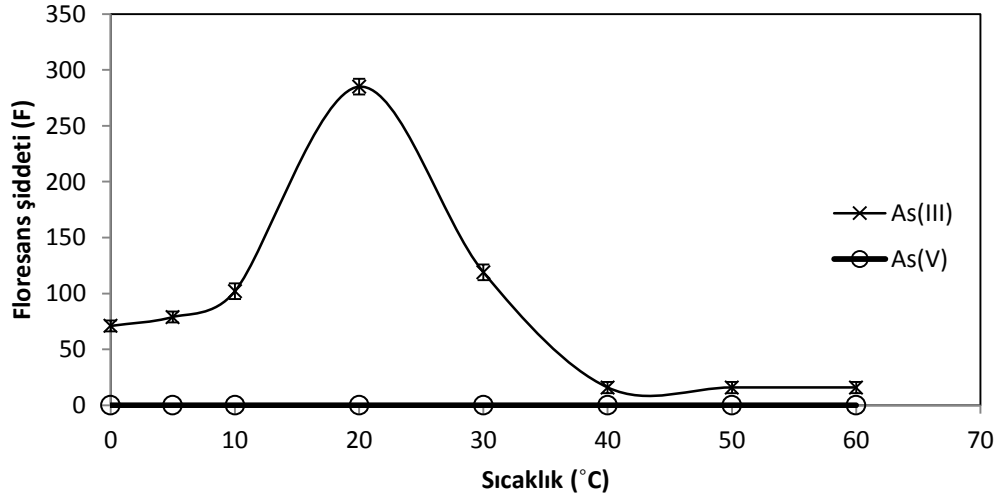


As(III) – DMBD Kompleksinin Kalibrasyon Doğrusu (n=3)

4.20. Bozucu Etki Gösteren İyonların Etkisinin İncelenmesi

İyon	İyon Tuzu	Konsantrasyon(mg/L)	Geri Kazanım(%)
Cl ⁻	NaCl	5000	99 ± 2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	96 ± 1
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	1000	95 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2500	99 ± 2
K ⁺	KNO ₃	5000	95 ± 1
Na	NaNO ₃	10000	95 ± 2
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃	10	98 ± 2
Zn(II)	Zn(NO ₃) ₂	10	97 ± 2
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂	10	95 ± 1
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₆	10	99 ± 1

4.21. Sıcaklığın Etkisi



As(III)-DMBD Kompleksinin Floresans Şiddetine Sıcaklığın Etkisi (n=3)

4.22. Yüzey Aktif Maddenin DMBD ve Kompleksin Dalga Boyuna Etkisi

DMBD		As(III)-DMBD Kompleksi	
% 0,1'lik SDS (mL)	λ (nm)	% 0,1'lik SDS (mL)	λ (nm)
0	584,2	0	584,1
0,01	598,4	0,01	580,3
0,05	602,5	0,05	579,4
0,10	615,7	0,10	579,6
0,25	622,2	0,25	579,2
0,50	632,5	0,50	579,3
0,75	632,5	0,75	579,3
1,00	632,8	1,00	579,5
1,25	629,3	1,25	579,5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle rodamin türevi başlangıç maddeleri literatüre göre, RH1, RH2, F1 sentezleri yapıldı. Sentezlenen bu başlangıç maddeleri ile furan ihtiva eden yeni rodamin türevi boyaların sentezleri katılma kondenzasyon reaksiyonu ile (N-1, N-4, N-5, N-6, N-1a, N-2a, N-3a N-4a, N-5a, N-6a, N-2b, N-4b, N-5b, N-6b) yapıldı. Sentezlenen ürünlerden bir tanesinin(N-1a) göstermiş olduğu şiddetli floresans özelliğinden yararlanarak çeşitli gıda örneklerinde florometrik olarak ölçümleri yapılmıştır ve yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yönteme göre, yayılan ışınların floresans şiddeti ve dalga boyunu ölçme tekniğinden yararlanılmıştır. Florimetri yöntemi basit, hızlı, yüksek hassasiyet ve seçici olmasından dolayı merak uyandırmaktadır. Sentezlenen DMDB (N-1a) göstermiş olduğu floresans özelliğinden dolayı çeşitli metal iyonları ile kompleks oluşturmaya çalışılmış ve bazı metal iyonlarıyla birlikte As(III) iyonu ile kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Aynı işlemler As(V) iyonu için de yapıldı fakat kompleks oluşumu gerçekleşmediği için indirgeme çalışmaları yapıldı. İndirgeme aracı olarak KI, HCl, askorbik asit kullanılmıştır. Tek başına KI ortamı kuvvetli asidik ortamlara çeker ve iyot birikmesine neden olmaktadır. İyodun yükseltgenmesini önlenmek için askorbik asit kullanıldı. DMDB ile As(III) kompleksinin en iyi floresans şiddeti için uygun deney şartları oluşturulmuştur. As(V) iyonunun As(III)'e indirgemesi çalışmaları yapıldı optimum şartlar belirlendi. Böylece geliştirdiğimiz yöntem de çeşitli gıda örneklerinde herhangi bir ön işlem yapmadan örneklerin doğrudan analizlerini yaparak As(III) ve As(V) miktarı tespit edildi.

Ayrıca, sentezlediğimiz bu organik ürünlerin moleküler olarak floresans özellik göstermeleri ile literatüre katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Beija, M., Afonzo, C. A. M., Martinho, J. M. G., Synthesis and Applications of Rhodamine Derivatives As Fluorescent Probes, *Chemical Society Reviews*, 38, 2410-2433, 2009.
2. Kolmakov, K., et al., Red-emitting Rhodamine Dyes For Fluorescence Microscopy and Nanoscopy, *Chemistry A European Journal*, 16, 158-166, 2010.
3. Natarajan, A., et al., Synthesis, Chemical Reactivity, and Photophysical Properties of 2',7' Phenylated Rhodamine Dyes, *Tetrahedron Letters*, 4222–4226, 2014.
4. Arbeloa, T. L., et al., On The Mechanism of Radiationless Deactivation of Rhodamines, *Chemical Physics*, 160, 123-130, 1992.
5. Ferreira, J. A. B., and Costa, S. M. B., Activationless nonradiative decay in rhodamines: Role of NH and lower frequency vibrations in solvent kinetic isotope effects, 321, 197-208, 2006.
6. Martin, M.M., et al., Investigation of Excited-State Charge Transfer with Structural Change In Compounds Containing Anilino Subunits By Subpicosecond Spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol*, 105, 197–204, 1997.
7. Vogel, M., et al., Structural Relaxation of Rhodamine Dyes with Different N-substitution Patterns: a Study of Fluorescence Decay Times and Quantum Yields, 147, 452-460, 1998.
8. Drexhage, K. H., Fluorescence Efficiency of Laser Dyes, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 80A, 421-428, 1976.
9. 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*, 58, 277-288, 1991.
10. Arbeloa, F. L., et al., Photophysics of Rhodamines: Molecular Structure and Solvent Effects, *J. Phys. Chem.*, 95, 2203–2208, 1991.
11. Karpiuk, J., Grabowski, Z. R., Deschryver, F. C., Photophysics of the Lactone Form of Rhodamine 101, *J. Phys. Chem.*, 98, 3247–3256, 1994.
12. Lavis, L. D., Chao, T. Y., Raines, R. T., Fluorogenic label for biomolecular imaging, *ACS Chem. Biol.*, 1, 252–260, 2006.
13. Mangold, S. L., Carpenter, R. T., Kiessling, L. L., Synthesis of Fluorogenic Polymers for Visualizing Cellular Internalization, *Org. Lett.*, 10, 2997–3000, 2008.

14. Huang, S. T., Lin, Y. L., New Latent Fluorophore for DT Diaphorase, *Org. Lett.*, 8, 265–268, 2006.
15. Streu, C., Meggers, E., Ruthenium-Induced Allyl- carbamate Cleavage In Living Cells, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 5645–5648, 2006.
16. 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.
17. 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.
18. Chandran, S. S., Dickson, K. A., Raines, R. T., Latent Fluorophore Based On The Trimethyl Lock, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 1652–1653, 2005.
19. 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.
20. Pires, M. M., Chmielewski, J., Fluorescence Imaging of Cellular Glutathione Using a Latent Rhodamine, *Org. Lett.*, 10, 837–840, 2008.
21. Shibata, A., et al., Rhodamine-Based Fluorogenic Probe For Imaging Biological Thiol, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18, 2246–2249, 2008.
22. Kim, K. K., et al., Postcolumn HPLC Detection of Mono- and Oligosaccharides with A Chemosensor, *Org. Lett.*, 5, 5007–5010, 2003.
23. 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.
24. Tang, B., A Rhodamine-Based Fluorescent Probe Containing a Se-N Bond for Detecting Thiols and Its Application in Living Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11666, 2007.
25. Menchen, S. M., Fung, S., 5- and 6- Succinimidyl - Carboxylate Isomers of Rhodamine Dyes, EP0272007, 1988.
26. Corrie, J. E. T., Craik, J. S., Preparation of Rhodamine Derivatives As Fluorescent Labels, WO95/09170, 1995.
27. 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.
28. Dujols, V., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7386–7387, 1997.

29. 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.
30. Adamczyk, M., Grote, J., Efficient Synthesis of Rhodamine Conjugates Through The 2'-Position, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10, 1539–1541, 2000.
31. Bossi, M., Reversible Red Fluorescent Molecular Switches, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7462–7465, 2006.
32. Montalbetti, C., Falque, V., Amide Bond Formation and Peptide Coupling, *Tetrahedron*, 61, 10827–10852 2005.
33. Arbeloa, F.L., et al., Aggregate Formation of Rhodamine 6G In Aqueous Solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2 (78) 989–994, 1982.
34. Arbeloa, F.L., Ojeda, P.R., Arbeloa, I.L., Dimerization and Trimerization of Rhodamine 6G In Aqueous Solution: Effect On The Fluorescence Quantum Yield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 84, 1903–1912, 1988.
35. Bojarski, C., Obermueller, G., *Acta Phys. Pol., A*, 50, 389–411, 1976.
36. Grabowska, E., Tyrzyk, J., Bojarski, C., *Acta Phys. Pol., A*, 57, 753–764, 1980.
37. Levshin, V.L., Baranova, E.G., *Opt. i Spek.*, 6, 55-64, 1959.
38. Penzkofer, A., Leupacher, W., *J. Lumin.*, 37, 61-72, 1987.
39. Innocenzi, P., Kozuka, H., Yoko, T., Dimer-To-Monomer Transformation Of Rhodamine 6G In Sol-Gel Silica Films, 201, 26-36, 1996.
40. Schäfer, F.P., *Topics in Applied Physics: Dye Lasers*, Springer, Berlin 1973.
41. Vogel, R., et al., Dimer-To-Monomer Transformation of Rhodamine 6G In Aqueous PEO-PPO-PEO Block Copolymer Solutions, *Macromolecules*, 35, 2063–2070, 2002.
42. Marlow, F., et al., Doped Mesoporous Silica Fibers. A New Laser Material, *Adv. Mater.*, 11, 632–636, 1999.
43. Wirnsberger, G., Patterned Block-Copolymer-Silica Mesostructures As Host Media For He Laser Dye Rhodamine 6G, *J. Phys. Chem.*, B105, 6307–6313, 2001.
44. Yang, P.D., et al., Mirrorless Lasing From Mesostructured Waveguides Patterned By Soft Lithography, *Science*, 287, 465–467, 2000.
45. Scott, B.J., et al., Dye-Doped Mesostructured Silica As A Distributed Feedback Laser Fabricated By Soft Lithography, *Adv. Mater.*, 13, 1231–1234, 2001.

46. Wirnsberger, G., Stucky, G.D., Microring Lasing From Dye-Doped Silica/Block Copolymer Nanocomposites, *Chem. Mater.* 12, 2525–2527, 2000.
47. Weininger, H., Schmidt, J., Penzkofer, A., Absorption Spectroscopic Investigation of Rhodamine Dye Vapors, *Chem. Phys.* 130, 379–387, 1989.
48. C, Preininger, et al., Ammonia Fluorosensors Based On Reversible Lactonization of Polymer-Entrapped Rhodamine Dyes, and The Effects Of Plasticizers, *Anal. Chim. Acta*, 334, 113–123, 1996.
49. Chen, X., et al., Fluorescent Chemosensors Based On Spiroring-Opening of Xanthenes and Related Derivatives, *J. Chem. Rev.*, 112, 1910–1950, 2012.
50. Lee, M.H., Cho, B.K., Yoon, J., Kim, Selectively Chemodosimetric Detection of Hg(II) In Aqueous Media, *J.S. Org. Lett.*, 9, 4515–4518, 2007.
51. Helar, A., et al., Chromogenic and Fluorogenic Sensing of Cu²⁺ Based on Coumarin, *Tetrahedron*, 67, 2794–2802, 2011.
52. Yang, Y.K., Yook, K.J., Tae, J. A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter For The Rapid Detection of Hg²⁺ Ions In Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16760–16761, 2005.
53. Wu, D., et al., Highly Sensitive Fluorescent Probe for Selective Detection of Hg²⁺ In DMF Aqueous Media, *Inorg. Chem.*, 46, 1538–1540, 2007.
54. Taki, M., et al., Development of Highly Sensitive Fluorescent Probes For Detection of Intracellular Copper(I) In Living Systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5938–5939, 2010.
55. Xue, G., et al., The Synthesis of Azacrown Ethers with Quinoline-Based Sidearms As Potential Zinc(II) Fluorophores, *Tetrahedron*, 58, 4809–4815, 2002.
56. Bossi, M., et al., Reversible Red Fluorescent Molecular Switches, *Chem. Int. Ed.*, 45, 7462–7465, 2006.
57. Pietsch, C., et al., A Fluorescent Thermometer Based On A Pyrene-Labeled Thermoresponsive Polymer, *Sensor.*, 10, 7979–7990, 2010.
58. Lee, M.H., et al., Metal Ion Induced FRET Off-On In Tren/Dansyl-Appended Rhodamine, *Org. Lett.*, 10, 213–216, 2008.
59. Kim, H.N., et al., A New Trend In Rhodamine-Based Chemosensors: Application of Spirolactam Ring-Opening to Sensing Ions, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1465–1472, 2008.
60. Mao, J., et al., Tuning The Selectivity of Two Chemosensors to Fe(III) and Cr(III), *Org. Lett.*, 9, 4567–4570, 2007.

61. Xiang, Y., et al., New Fluorescent Rhodamine Hydrazone Chemosensor for Cu(II) with High Selectivity and Sensitivity, *Org. Lett.*, 8, 2863–2866, 2006.
62. Li, H., et al., Fluorescent Probes for Pd²⁺ Detection By Allylidene-Hydrazone Ligands with Excellent Selectivity and Large Fluorescence Enhancement, *Chem. Eur. J.* 16, 12349–12356, 2010.
63. Schäfer, F.P, *Dye Laser*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
64. 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.
65. Moeller, C.E., Verber, C.M., Adelman, A.H., *Laser Pumping By Excitation Transfer In Dye Mixtures*, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 278, 1971.
66. Ahmed, S.A., Gergerly, J.S., *Energy Transfer Organic Dye Mixture Lasers*, *J. Chem. Phys.*, 61, 1584, 1974.
67. Sebastain, P.J., Sathianandan, K., *Energy Transfer Rhodamine 6G-Safranin-T Dye Laser*, *Opt. Commun.*, 32, 422, 1980.
68. Marason, E.G., *Energy Transfer Dye Mixture For Argon-Pumped Dye Laser Operation In The 700 to 800 nm Region*, *Opt. Commun.*, 40, 212, 1982.
69. Ali, M., Panoutsopoulos, B., Ahmed, S.A., *On The Feasibility of Generating Cw Argon Laser Pumped Energy Transfer Dye Laser Emission In The Near IR Spectral Region*, *Appl. Opt.*, 30, 312, 1991.
70. Panoutsopoulos, B., Ali, M., Ahmed, S.A., *Experimental Verification of A Theoretical Model for Continuous Wave Energy Transfer Dye Mixture Lasers In The Near Infrared*, *Appl. Opt.*, 31, 1213, 1992.
71. Kumar, G. A. et al., *Energy transfer in Rh 6G:Rh B System In PMMA Matrix Under Cw Laser Excitation*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 153, 145, 2002.
72. Hammond, P.R., et al., *Spectra of The Lowest Excited Singlet States of Rhodamine 6G and Rhodamine B*, *IEEE J. of Quantum Electron.*, QE 15, 624, 1979.
73. Hammond, P.R., et al., *Self-Absorption of Molecular Fluorescence, The Design of Equipment For Measurement of Fluorescence Decay, and The Decay Times of Some Laser Dyes*, *J. Chem. Phys.*, 70, 3884, 1979.
74. I.L. Gandel'man, M.V. Melishchuk, E.A. Tikhonov, *Influence of the Solution Concentration on The Efficiency of Dye Lasers*, *Sov. J. Quantum Electron.*, 13, 817, 1983.

75. Webb, J.P., et al., Intersystem Crossing Rate and Triplet State Lifetime For A Lasing Dye, *J. Chem. Phys.*, 53, 4227, 1970.
76. M.E. Lusty, M.H. Dunn., Refractive Indices and Thermo-Optical Properties of Dye Laser Solvents, *Appl. Phys. B*, 44, 193, 1987.
77. Duarte, F.J., Hillman, L.W., *Dye Laser Principle*, Academic Press, New York, 1990.
78. Kim, H., Wang, S., Son, Y., Synthesis and Properties of Novel Rhodamine 6G Fluorescent Dye Compound, *Textile Coloration and Finishing*, 24, 153, 2012.
79. Bamfield, P., "Chromic Phenomena-Tech Applications of Color Chemistry", *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 66-68, 2001.
80. Janzen, M. C., et al., Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds, *Anal. Chem.*, 78, 3591, 2006.
81. Li, H., et al., Fluorescent Probes for Pd²⁺ Detection By Allylidene-Hydrazone Ligands with Excellent Selectivity and Large Fluorescence Enhancement, *Chem. Eur. J.*, 16, 12349, 2010.
82. Kim, H., Kwak G., Combinatorially Responsive, Polarity-Indicative, Charge Transfer Dye-Based Polymer Gels For Odor Visualization In VOC Sensor Array, *Macromolecules*, 42, 902, 2009.
83. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects In Organic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Weinheim, 389-470, 2003.
84. Reichardt, C., Solvatochromic Dyes As Solvent Polarity Indicators, *Chem. Reviews*, 94, 2319, 1994.
85. Li, F., et al., Removal of Rhodamine B and Cr(VI) From Aqueous Solutions By A Polyoxometalate Adsorbent, *Chemical Engineering Research and Design*, 192-202, 2015.
86. Nagaraja, R., et al., Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye Under UV/Solar Light Using ZnO Nanopowder Synthesized By Solution Combustion Route, *Powder Technol.* 91,215–216, 2012.
87. Liu, H., Ren, X., Chen, L., Synthesis and Characterization of Magnetic Metal–Organic Framework For The Adsorptive Removal of Rhodamine B From Aqueous Solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 278-285, 2016.
88. L.M. Smith, et al., Fluorescence Detection In Automated DNA Sequence Analysis, *Nature*, 321, 674, 1986.

89. Dovichi, N.J., Dovichi, Y., Cheng Subattomole Amino Acid Analysis By Capillary Zone Electrophoresis and Laser-Induced Fluorescence, *Science*, 242, 562, 1988.
90. Liu, C.R., et al., Rational Design and Bioimaging Applications of Highly Selective Fluorescence Probes for Hydrogen Polysulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7257, 2014.
91. Peng, T., et al., Molecular Imaging of Peroxynitrite with HKGreen-4 in Live Cells and Tissues, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 11728, 2014.
92. Swamy, K.M.K., et al., Boronic Acid-Linked Fluorescent and Colorimetric Probes For Copper Ions, *Chem. Commun.* 5915, 2008.
93. Changjiang, L., Kaiqiang, X., Yunchang, L., A Novel Colorimetric Chemosensor for Cu²⁺ with High Selectivity and Sensitivity Based on Rhodamine B, *Research on Chemical Intermediates*, 41, 10169–10180, 2015.
94. Changjiang, L., Kaiqiang, X., Yunchang, L., A Colorimetric and Fluorescent Chemodosimeter Responding to Cu²⁺ with High Selectivity and Sensitivity *Res. Chem. Intermed.*, 41, 5915, 2015.
95. Martin, E., Pardo, A., Guijarro, M.S., Photophysical Properties of Fluorescein in Alcohol Medium for Different pH, *Journal of Molecular Structure*, 142, 197-200, 1986.
96. Yunchang, L., Kaiqiang, X., Baozhu, T., A Fluorescein-Based Fluorescence Probe for The Fast Detection of Thiol, *Tetrahedron Letters*, 57, 2478–2483, 2016.
97. İkizler, A., “Heterohalkalı Bileşikler”, II. Baskı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1996.
98. Aydın, D., et al., Furanil Ve Benzofuranilglioksim Türevlerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2010.
99. G.J. Burger, et al., The Biological Efficacy of Furfural Within The Agricultural Environment, An Overview of The Development of Furfural (Crop GuardR) As a Nematicide In South Africa, 1, 27, 1, (Abstr.), 2005.
100. G.J. Walter, R. Rodríguez-Kabana, Method For The Treatment of Nematodes In Soil Using Furfural, U.S. Patent (1992) No. 5,084,477.
101. R. Rodríguez-Kabana, et al., Control of Plant Parasitic Nematodes With Furfural- A Naturally Occurring Fumigant, *Nematropica*, 23, 63-73, 1993.

102. Koopman, F., et al., Identification and Characterization of The Furfural and 5-(hydroxymethyl) Furfural Degradation Pathways of *Cupriavidus Basilensis* HMF14, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107, (11), 4919-4924, 2010.
103. Fangkum, A., Reungsang, A., Biohydrogen Production From Sugarcane Bagasse Hydrolysate By Elephant Dung: Effects of Initial pH and Substrate Concentration, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, (14), 8687-8696, 2011.
104. Li, H.L., et al., Catalytic Hydrothermal Pretreatment of Corn Cob Into Xylose and Furfural Via Solid Acid Catalyst, *Bioresour. Technol.*, 102, 7371-7378, 2014.
105. Werpy T, Peterson G. *Top Value Added Chemicals From Biomass*, vol. 1. Pacific Northwestern National Laboratory; 2004.
106. Climent MJ, Corma A, Iborra S. Conversion of Biomass Platform Molecules Into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. *Green Chem* 2014;16:516-47.
107. Zeitsch KJ. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many Byproducts*. Amsterdam: Elsevier; 2000.
108. Bhaumik P, Dhepe PL. Effects of Careful Designing of SAPO-44 Catalysts on The Efficient Synthesis of Furfural. *Catal Today* 2015;251:66-72.
109. Li H, Ren J, Zhong L, Sun R, Liang L. Production of Furfural From Xylose, Water Insoluble Hemicelluloses and Water-Soluble Fraction of Corn Cob Via A Tin-Loaded montmorillonite Solid Acid Catalyst. *Bioresour Technol* 2015;176:242-8.
110. Liu Q-y, Yang F, Liu Z-h, Li G. Preparation of SnO₂-Co₃O₄/C Biochar Catalyst as A Lewis Acid For Corn Cob Hydrolysis Into Furfural In Water Medium. *J Ind Eng Chem.*, 26, 46-54, 2015.
111. Jeon W, Ban C, Park G, Yu T-K, Suh J-Y, Woo HC, et al. Catalytic Hydrothermal Conversion of Macroalgae-Derived Alginate: Effect of Ph On Production of Furfural and Valuable Organic Acids Under Subcritical Water Conditions. *J Mol Catal A: Chem* 2015;399:106-13.
112. Bozell, J.J., Petersen, G.R. Technology Development for The Production of Biobased Products From Biorefinery Carbohydrates-The US Department of Energy's top 10 Revisited. *Green Chem.* 12, 539-554, 2010.
113. Yan, K., Wu, G.S., Lafleur, T., Jarvis, C., Production, Properties and Catalytic Hydrogenation of Furfural to Fuel Additives and Value-Added Chemicals. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 38, 663-676, 2014.
114. Bernal, H.G., Bernazzani, L., Galletti, A.M.R., Furfural From Corn Stover Hemicelluloses. A Mineral Acid-Free Approach. *Green Chem.* 16, 3734-3740, 2014.

115. Yemis, O., Mazza, G., 2011. Acid-Catalyzed Conversion of Xylose, Xylan and Straw Into Furfural By Microwave Assisted Reaction, *Bioresour. Technol.* 102, 7371–7378, 2011.
116. Zhang, L.X., et al., Production of Furfural From Xylose, Xylan and Corn Cob In Gamma-Valerolactone Using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ As Catalyst, *Bioresour. Technol.*, 151, 355–360, 2014.
117. Mao, L.Y., et al., FeCl_3 and Acetic Acid Co-Catalyzed Hydrolysis of Corn Cob For Improving Furfural Production and Lignin Removal From Residue, *Bioresour. Technol.*, 123, 324–331, 2012.
118. Zhang, L.X., Yu, H.B., Wang, P., Dong, H., Peng, X.H., 2013. Conversion of Xylan, Dxylose and Lignocellulosic Biomass Into Furfural Using AlCl_3 as Catalyst In Ionic Liquid. *Bioresour. Technol.* 130, 110–116.
119. Chen, G., Fang, B.S., 2011. Preparation of Solid Acid Catalyst From Glucose–Starch Mixture For Biodiesel Production. *Bioresour. Technol.* 102, 2635–2640.
120. Agirrezabal-Telleria, I., Hemmann, F., Jäger, C., Arias, P.L., Kemnitz, E., Functionalized Partially Hydroxylated MgF_2 As Catalysts for The Dehydration of D-xylose to furfural, *J. Catal.* 305, 81–91, 2013.
121. Agirrezabal-Telleria, I., et al., Dehydration of D-xylose to Furfural Using Selective and Hydrothermally Stable Arenesulfonic SBA-15 Catalysts, *Appl. Catal. B* 145, 34–42, 2014a.
122. Agirrezabal-Telleria, I., Gandarias, I., Arias, P.L., Heterogeneous Acid-Catalysts For The Production of Furan-Derived Compounds (Furfural and Hydroxymethylfurfural) From Renewable Carbohydrates: A Review, *Catal. Today* 234, 42–58, 2014b.
123. Bentley, R., Chasteen, T.G., "Arsenic Curiosa and Humanity", *The Chem Edu*, 7, No.2, 51s. 2002.
124. Ansari, F. L., Qureshi, R., Qureshi, M. L., *Electrocyclic Reactions: From Fundamentals to Research*, Wiley-VCH, 2s. 1998.
125. Akdeniz, İ., *Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Türlemesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2002.
126. Gürkan, R., Ulusoy, H.İ., The Investigation of a Novel Indicator System for Trace Determination and Speciation of Selenium in Natural Water Samples by Kinetic Spectrophotometric Detection, *Bull. Korean Chem Soc*, 31, 7, 1–8, 2010.
127. Yılmaz, O., Ekici O. K., Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri, *YYÜ Vet Fak Derg*, 15 (1-2):47-51, 2004.

128. Kirk – Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, John Wiley. 2nd Ed., Vol. 2. 711-733, 1971.
129. Saha, J.C., Dikshit, A.K., Bandyopadhyay, M., A Review of Arsenic and Its Effects On Human Health, Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 29, 281-313, 1999.
130. Toxicological Profile For Arsenic, ATSDR, Atlanta, Georgia., (2007).
131. Castor, J.M.R., An Evaluation of The Bioaccessibility of Arsenic In Corn and Rice Samples Based on Cloud Point Extraction and Hydride Generation Coupled To Atomic Fluorescence Spectrometry, Food Chemistry, 204, 475-482, 2016.
132. Leermakers, M., et al., Toxic Arsenic Compounds In Environmental Samples: Speciation and Validation, Trends In Analytical Chemistry, 25, 1, 2006.
133. Theakston, F., Air Quality Guidelines for Europe, World Health Organization Regional Office for Europe, Second Edition, Copenhagen, 2000.
134. Hagiwara, K., et al., On-Site Quantitation Of Arsenic In Drinking Water by Disk Solid-Phase Extraction/Mobile X-Ray Fluorescence Spectrometry, Talanta, 144, 788-792, 2015.
135. He, Y., et al., Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Speciation of Trace Level inorganic Arsenic Compounds in Natural Water Samples, Anal Chim Acta, 511, 55-61, 2004.
136. Duker, A.A., Carranza, E.J.M., Hale, M., Arsenic Geochemistry and Health, Environ Inter, 31, 631-641, 2005.
137. Boyle, R.W. ve Jonasson, I.R., The Geochemistry Of Arsenic and its Use As An indicator Element in Geochemical Prospecting, Journ of Geochem Exp, 2, 251-296. 1973.
138. Dikicioğlu, R., Hidrür Oluşturma-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (HG-AAS) ile Arsenik Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 2013.
139. Fan, C.S., et al., Electro-Removal of Arsenic(III) and Arsenic(V) From Aqueous Solutions by Capacitive Deionization, Journal of Hazardous Materials, 312, 208-215, 2016.
140. Shraim, A., Chiswell, B., Olszowy, H., Use of Perchloric Acid as A Reaction Medium For Speciation of Arsenic by Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 125, 949-953, 2000.
141. Murata, R., Shimizu, T., Uehara, N., Speciation Arsenic(III) and Arsenic(V) in Natural Water by Graphite Furnace AAS After Coprecipitation with A Copper-

- Pyrrolidinedithiocarbamate Complex, The Japan Society for Analytical Chemistry, 54(9), 831-836, 2005.
142. Tüzen, M., et al., Selective Speciation and Determination of İnorganic Arsenic in Water, Food and Biological Samples, Food and Chemical Toxicology, 48, 41–46, 2010.
 143. Zhang, Q., et al., Differential Determination of Trace Amounts of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Seawater by Solid Sampling Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by Coprecipitation with A Nickel–Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex, Analytica Chimica Acta, 508, 99–105, 2004.
 144. Nielsen, S., Hansen, E.H., Determination of As (III) and As(V) by Flow İnjection-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry Via on-Line Reduction of As(V) by KI, Analytica Chimica Acta, 343, 5-17, 1997.
 145. Erdoğan, H., Arsenik ve Selenyumun Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Türlemesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2012.
 146. Gündüz, T., İnrumental Analiz, Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara, 2002.
 147. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., Principles of Instrumental Analysis, Fifty Edition, Harcourt Brace and Company, 1998.
 148. Valuer, B., Sanstos, MNB., “Moleculer Flouresence”, Wiley-VCH Verlag & Co. Kгаа, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2012
 149. Çapan, A., 3-Hidroksiflavon Türevlerinin Sentezi Ve Mikroheterojenik Sistemlerle Etkileşimlerinin Floresans Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
 150. Rendell, D., Fluorescence and Phosphorescence, Published on Behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London, 1987.
 151. Kalkan, N., Hıtc İodide Laser Boyasının Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
 152. Lakowicz, J.R., Principles Of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science Business Media, New York, 960p 2006.
 153. Grupta, K.V., et al., A Reversible Fluorescence ‘Off-On-Off’ Sensor For Sequential Detection Of Aluminum and Acetate Fluoride İons, Talanta, 144, 80-89, 2015.
 154. Xu, L., et al., A Highly Selective and Sensetive Photoswitchable Fluorescent Probe For Hg²⁺ Based on Bisthienylethene-Rhodamine 6G Dyad and For Live Cells İmaging, Spectrochimica Acte Part A: Molecular and Biyomolecular Spectroscopy, 128, 567-574, 2014

155. Bao, X., et al., Design and Synthesis of A New Selective Fluorescent Chemical Sensor For Cu^{2+} Based on A Pyrrole Moiety and A Fluorescein Conjugate, *Tetrahedron Letters*, 57, 942-948, 2016.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Rize’de doğan Nur ÖKSÜZ, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Bilgi Bulut İlkokulu, Harun Reşit Ortaokulu ve Erenköy Kız Lisesinde tamamlamıştır. 2009 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında başarıyla bitirmiştir.

2014 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI danışmanlığında hazırladığı “**Furan İhtiva Eden Rodamin Boyaların Sentezi Karakterizasyonu ve Bazı Gıda Örneklerindeki Ağır Metallerin Florometri İle Tayini**” başlıklı teziyle 2016 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Dr. Mithat Süer Sok. Şefkatli Apt. No:10 /14 Kadıköy 34738 İSTANBUL

Telefon: 0536 483 32 06

E-posta: nur.oksuz7@hotmail.com