

NAFTALİN-BAĞLI MAKROHALKALI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

¹Aslıhan YILMAZ OBALI

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 42075, Kampüs, Konya, TÜRKİYE

¹aslihanymaz@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 07.02.2019; Kabul/Accepted in Revised Form: 19.04.2019)

ÖZ: Naftalin-bağlı makrohalkalı ligant (E)-N-(naftalin-9-ilmetilen)-2-(1,4,7,10-tetraazabisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)-etanamin (**4**) ve Cu(II), Ni (II), Zn (II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonları yapılmıştır. Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen (E)-N-(naftalin-9-ilmetilen)-2-bromoetanamin (**2**) molekülü ve glioksal-köprülü tetraaza molekülünün reaksiyona tabi tutulmasıyla monokuaterner amonyum tuzu (**3**) elde edilmiştir. Daha sonra indirgenme reaksiyonu ile (E)-N-(naftalin-9-ilmetilen)-2-(1,4,7,10-tetraazabisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)-etanamin (**4**) makrohalkalı ligantın sentezi tamamlanmıştır. Geçiş metal iyonlarına karşı seçici duyarlılığa sahip olması için konformasyonel olarak kısıtlandırılmış olan bu makrohalkalı liganta (1,4,7,10-tetraazacyclododekan) floresans özellikteki naftalin bağlanmıştır. Bu makrohalkalı ligantın ve komplekslerinin floresans özellikleri araştırılmıştır. Bulunan sonuçlara göre bu ligantın Zn(II) iyonlarına karşı seçici özellikte olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Tetraaza, naftalin, floresans, metal, kompleks.

Synthesis of Naphthalene-Bonded Macrocyclic Complexes and Investigation of Spectroscopic Behaviors

ABSTRACT: Synthesis and characterizations of naphthalene-bonded macrocyclic ligand (E)-N-(naphthalene-9-ylmethylene)-2-(1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan-4-yl)-ethanamine (**4**) and Cu(II), Ni (II), Zn (II) complexes were performed. By the reaction of (E)-N-(naphthalene-9-ylmethylene)-2-bromoethylamine (**2**), which was obtained by the Schiff base condensation reaction, and the glyoxal-bridged tetraaza molecule, the monoquaternary ammonium salt (**3**) was obtained. The synthesis of (E)-N-(naphthalene-9-ylmethylene)-2-(1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan-4-yl)-ethanamine (**4**) macrocyclic ligand was then completed by the reduction reaction. Fluorescence naphthalene group was bonded to this conformationally constrained macrocyclic ligand (1,4,7,10-tetraazacyclododecane) because of getting selectivity towards transition metal ions. The fluorescence properties of this macrocyclic ligand and its complexes were investigated. According to the results, it was found that this ligand was selective towards Zn (II) ions.

Keywords: Tetraaza, naphthalene, fluorescence, metal, complex.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyolojik sistemler ve çevre bilimi araştırmalarında metal katyonlarının tespiti için floresan özellikli makrohalkalı ligantların tasarımı büyük önem taşımaktadır. Makrohalkalı ligantlar, halkalı yapıları ve

yapılarındaki elektron verici atomları ile küçük metal iyonlarını kuvvetli şelatlama etkisine sahiptirler. (Amorim, 1991, Aoki, 2005, Aoki 2004, Koike 1996). 1,4,7,10-tetraazasiklododekan bileşiği de en yaygın çalışılan makrohalkalı ligantlardan birisidir ve birçok küçük geçiş metali katyonuyla kuvvetli bağ yapar (Aoki, 2008, Shiraishi, 2008).

Makrohalkalı ligantın sentezinin ilk basamağında sentezlenen floresan özellikli naftalin-bağlı molekül bir Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdir. Gerek organizma için önemli α -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazların ve metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyel özellikler nedeniyle oldukça geniş çalışma aralığına sahiptirler (da Silva, 1996, Obalı, 2012 ve 2015). Makrohalkalı sistemlerin geliştirilmesinde de liganta seçicilik ve duyarlılık kazandırmak çok önemlidir. Seçici özellik ise yapıya antrasen, naftalin veya piren gibi bir floresan grup bağlanmasıyla sağlanabilir (Gunnlaugsson, 2001). Bu çalışmada metal iyonları için geliştirilen floresan makromolekül ligant supramoleküler yaklaşımla uyumlu olarak sentezlenmiştir. Burada naftalin-bağlı grup florofor olarak, tetraaza makrohalkalı ligant ise reseptör olarak tasarlanmıştır. Metallerin eklenmesiyle de floresans şiddetlerindeki artma veya azalma geliştirilen makrohalkalı ligantın bazı metallere karşı seçiciliğini göstermektedir.

MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar: Kullanılan tüm reaktifler, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Merck'ten standart analitik kalitede saflaştırılmadan kullanılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Varian 400 MHz Spektrometre kullanılarak alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir. UV-vis spektrumları, Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrometresi ile floresans ölçümleri de Perkin Elmer LS 55 Lüminesans Spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Elementel analiz LECO-CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. 1,4,7,10-tetraazasiklododekan ana reaktifi ticari olarak alınmıştır.

Glioksal-köprülü 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (1) Sentezi: 45 mL metanolde çözünmüş 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (1.0 g, 5.8 mmol) üzerine, damla damla metanol (20 mL) içindeki glioksal çözeltisi (%40 sulu) 0°C ' de buz banyosunda ilave edildi. Karışım, 0°C ' de 30 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Çözücüler uzaklaştırıldı ve oluşan katı dietil eter (2x30 mL) ile yıkandı. (Weisman, 1980, Le Baccon, 2001) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.3-3.6 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{-N}$ ve CH-N).

(E)-N-(Naftalin-9-ilmetlen)-2-bromoetanamin (2) Sentezi: 2-bromoetilaminhidrobromür (0.6 g, 4.8 mmol) 50 mL su içerisinde çözüldü ve NaOH ile $\text{pH}=14$ ' e ayarlandıktan sonra diklorometan (3 x 30 mL) ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen fazlar birleştirildi ve MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücüsü uzaklaştırılan madde 20 mL diklorometan datekrar çözüldü. 1-naftaldehit bu çözeltiye ilave edildikten sonra 1 gün boyunca karıştırıldı. Karışım Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu, süzülde ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Oluşan katı madde n-hekzan/ dietileter (1/1) ile yeniden kristallendirildi. Pamuksu sarı katı elde edildi (0.49 g, verim %32). FT-IR (cm^{-1}): 294 (Aromatik C-H), 1745 (C=N), 690 (C-Br). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.3 (s, 1H, CH=N), 7.3-7.9 (m, 7H, naftalin-H). Elementel Analiz ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrN}$, 261.02 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 65.40 (64.89), H, 4.52 (4.48), N, 4.49 (4.32).

Monokuaterner Amonyum Tuzunun (3) Sentezi: 30 mL sıcak asetonitril içinde karıştırılan (1) molekülüne (0.25 g, 1.3 mmol), (2) molekülünün 10 mL metanoldeki çözeltisi (0.41 g, 1.3 mmol) ilave edildi ve çözelti 25 saat karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra oluşan sarı renkli katı, dietil eter ile yıkandı ve (0.61 g, verim %93) kurutuldu. FT-IR (cm^{-1}): 2953 (Aromatik C-H), 1701 (C=N), 1213 (-N-C-). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.5 (s, 1H, CH=N), 8.4-7.9 (m, 7H, naftalin-H), 2.6 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{-N}$ ve CH=N). Elementel Analiz ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_5^+$, 378.27 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 76.02 (75.99), H, 7.56 (7.43), N, 16.42 (16.31).

(E)-N-(Naftalin-9-ilmtilen)-2-(1,4,7,10-tetraazabisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)-etanamin (4) Sentezi: 50 mL etanol içinde karıştırılan mono kuarterner amonyum tuzu (3) (0.6 g, 1.18 mmol) üzerine yavaşça sodyum borhidrür (1.34 g, 35.5 mmol) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Sonrasında 1.5 saat boyunca geri soğutucuda karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen katıya su (30 mL) ilave edildi, çözelti bazik hale getirildi (NaOH, pH=14) ve benzen (4 x 40 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi, kurutuldu, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra sarı yağmsı madde elde edildi (0.4 g, verim %78). FT-IR (cm⁻¹): 2960(Ar C-H), 3082 (NH), 1215 (-N-C-).¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.66 (s, 1H, NH), 7.39-7.91 (m, 7H, naftalin-H), 2.52-2.34 (m, 24H, CH₂-N). Elementel Analiz (C₂₃H₃₅N₅, 381.29 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 75.40 (74.92), H, 8.21 (8.01), N, 16.30 (16.12).

Metal (II) Komplekslerinin Genel Sentezi: Makromolekül(4) (75 mg, 0.174 mmol) 25 mL metanol içerisinde çözüldükten sonra üzerine 20 mL metanoldeki metal çözeltisi (nikel (II) perklorat çözeltisi (63 mg, 0.174 mmol) / bakır (II) nitrat çözeltisi (78 mg, 0.174 mmol / çinko (II) perklorat çözeltisi (78 mg, 0.174 mmol)) damla damla ilave edildi. Meydana gelen çözelti, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü uzaklaştırıldı ve katı elde edildi (**Ni (II)** kompleksi sarı renklidir, (0.08 g, verim %94), **Cu (II)** kompleksi mavi renklidir (0.07 g, verim %81), **Zn(II)** kompleksi sarı renklidir (0.08 g, verim %94). FT-IR (cm⁻¹)(4-Ni): 622 (Ni-C). Elementel Analiz (C₂₃H₃₄N₅Ni, 439.25 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 66.55 (65.45), H, 7.03 (7.01), N, 14.37 (14.27). FT-IR (cm⁻¹)(4-Cu): 624 (Cu-C). Elementel Analiz (C₂₃H₃₄N₅Cu, 443.21 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 65.89 (65.72), H, 6.96 (6.71), N, 14.23 (14.14). FT-IR (cm⁻¹) (4-Zn): 620 (Zn-C). Elementel Analiz (C₂₃H₃₄N₅Zn, 445.21 g/mol), Hesaplanan (Bulunan) %: C, 65.62 (65.41), H, 6.94 (6.65), N, 14.18 (14.03).

BULGULAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ (RESULTS AND EVALUATION OF RESULTS)

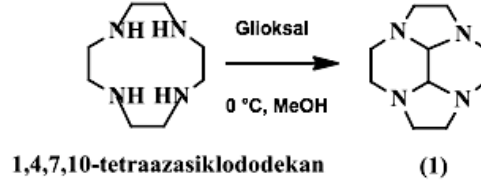
Sentez ve Karakterizasyon (Synthesis and Characterization)

Hedeflenen naftalin-bağlı makrohalkalı ligantın sentezinde ilk olarak glioksal-köprülü 1,4,7,10-tetraazasiklododekan (1) sentezlenmiştir (Şekil 1). Reaksiyon metanol ortamında, 0 °C' de buz banyosunda 3 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarını önlemek için glioksal çözeltisinin eklenmesi aşamasında düşük sıcaklık çok önemlidir. Karışım 0 °C' de 30 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Glioksal kondenzasyonu, halkalı yapının türevlendirilmesinde kolaylık sağlamaktadır. Makrohalkalı yapının glioksal ile bağlanması iki karbonlu köprü oluşumu ile cis konfigürasyonuna yol açar. Cis konfigürasyonu, oluşturulan bis-aminaller üzerinde katlanmış bir geometriye sahiptir ve bu da azot reaktivitesini artırır (Abdulwahaab, 2016).

Florofor grup (E)-N-(naftalin-9-ilmtilen)-2-bromoetanamin molekülü (2), 2-bromoetilamin hidrobromür ve 1-naftaldehit' in diklorometan ortamında Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu bileşik bir başlangıç maddesi olarak tasarlanmıştır. FT-IR spektrumu incelendiğinde molekülün (2) 1745 cm⁻¹' de C=N ve 690 cm⁻¹' de C-Br titreşimlerine sahip olduğu görülmüştür. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 8.3 ppm'deki kimyasal kayma değeri CH=N bağındaki 1 protona karşılık gelmektedir. Bu bulgular molekülün (2) sentezinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Daha sonraki basamakta, mono kuarterner amonyum tuzu (3), molekül (2) ve glioksal-köprülü tetraaza (1) molekülünün metanol ortamındaki reaksiyonu ile sentezlenmiştir. FT-IR spektrumunda 1701 cm⁻¹'deki titreşim C=N bağına aittir.¹H-NMR spektrumundaki 8.5 ppm'deki kimyasal kayma değeri CH=N bağındaki 1 protona karışık gelir. Son olarak monokuarterner amonyum tuzu sodyum borhidrür ile indirgenerek hedeflenen (4) liganti elde edilmiştir.¹H-NMR spektrumuna bakıldığında molekül (3)' e ait olan 8.5 ppm' deki CH=N bağına ait tekli kimyasal kaymanın kaybolduğu ve 8.66 ppm'de yeni NH

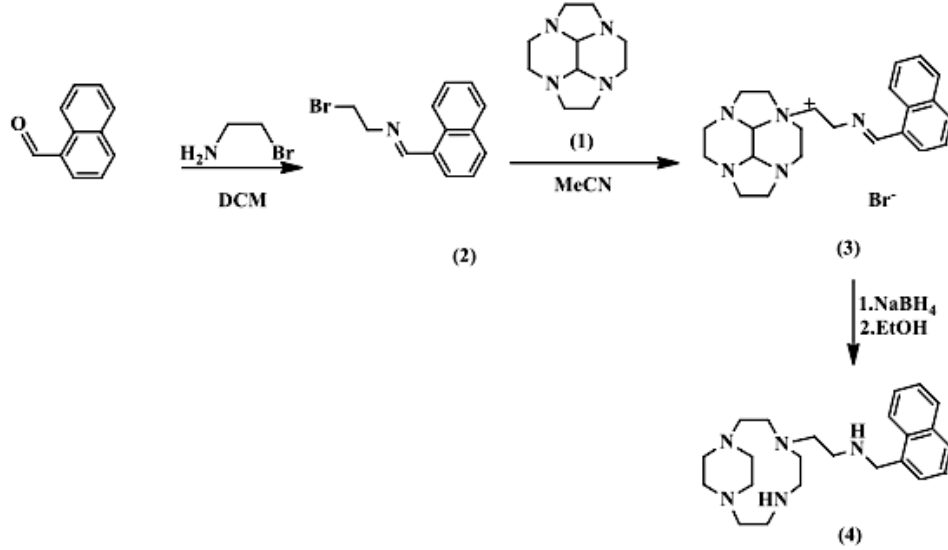
bağına ait geniş kimyasal kaymanın oluştuğu görülmüştür (Şekil 2). Bu da hedeflenen molekül (4)' ün indirgenliğini kanıtlamaktadır.

Daha sonra (4) ligantının Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) metalleriyle komplekslerinin sentez ve karakterizasyonları tamamlanmıştır. Ligant (4) ve komplekslerinin 1×10^{-4} M' deki sulu çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüştür, pH (4): 6.51, pH (4-Zn): 6.28, pH (4-Cu): 7.02, pH (4-Ni): 8.75 (Şekil 3).



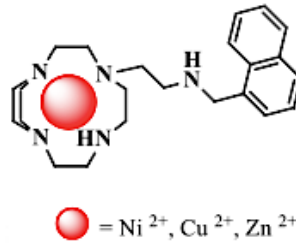
Şekil 1. Glioksal-köprülü tetraaza bileşiğinin (1,4,7,10-tetraazasiklododekan), 1, sentez şeması.

Figure 1. Synthesis scheme of the glyoxal-bridged tetraaza compound, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane.



Şekil 2. Floresans özellikli naftalin-bağlı makrohalkalı ligantın sentez şeması.

Figure 2. Synthesis scheme of the fluorescent naphthalene-bonded macrocyclic ligand.

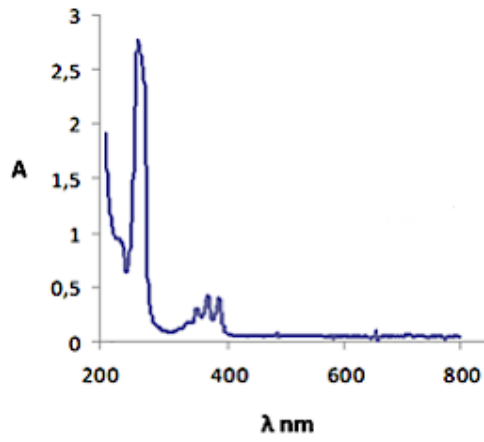


Şekil 3. Ligantın metallerle bağlanarak yaptığı kompleks bileşiğin genel gösterimi.

Figure 3. General display of the complex compound formed by the ligand and metals.

Spektroskopik Çalışmalar (Spectroscopic Studies)

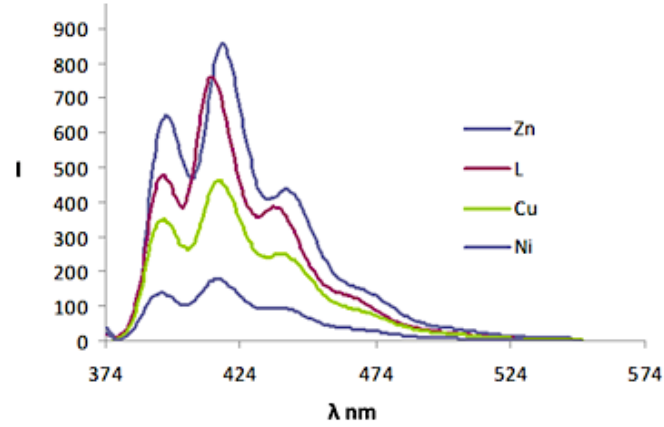
Naftalin bağlı makromolekül(E)-N-(Naftalin-9-ilmtilen)-2-(1,4,7,10-tetraazabisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)etanamin (4), UV-vis spektroskopisi ile analiz edilmiştir.Çözelti suda hazırlanmıştır ve konsantrasyon $1 \times 10^{-4} M'$ dir. Aşağıdaki absorban spektrumundan görüldüğü üzere (Şekil 4) maksimum dalga boyu $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}'$ dir. Molekülün (4) molar absorptivitesi (ϵ) Lambert-Beer yasasına göre hesaplanmıştır. $A = \epsilon \cdot C \cdot d$ formülünden yapılan hesapta $d=1 \text{ cm}$ alınmıştır. A ölçülen absorbanstır, ϵ çözeltinin molar absorbtivitesidir ve birimi $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ dir. Formüldeki d ışığın numune içinde aldığı yolunun uzunluğunu belirtir ve cm olarak ölçülür. C, çözeltideki bileşiğin konsantrasyonu anlamına gelir ve birimi $mol \cdot L^{-1}$ dir. Molekülün (4) molar absorptivitesi $270 \text{ nm}'$ de $\epsilon = 3340 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. (E)-N-(Naftalin-9-ilmtilen)-2-(1,4,7,10-tetraazabisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)-etanamin (4) makromolekülünün UVvis spektrumu.

Figure 4. Spectrum of the macromolecule (E)-N-(naphthalene-9-ylmethylene)-2-(1,4,7,10-tetraazabicyclo[8.2.2]tetradecan-4-yl)-ethanamine (4).

Naftalin-bağlı makrohalkalı ligantın(4) ve Cu(II), Ni (II), Zn (II) komplekslerinin floresans ölçümleri ise 270 nm dalgaboyunda uyarılarak yapılmıştır (Şekil 5). Çözeltiler suda hazırlanmıştır ve konsantrasyon $1 \times 10^{-4} M'$ dir. Floresans spektrumuna bakıldığında ligant ve komplekslerin elektronik geçişlere ait üç omuzlu bir spektrum verdikleri görülmüştür. Ligantın maksimum dalgaboyundaki $\lambda_{maks.} = 390 \text{ nm}$, 408 nm ve $441 \text{ nm}'$ deki emisyon bantlarının metallerle yaptığı kompleksler sonucu sağa kayma gösterdiği görülmüştür. 4-Zn, 4-Cu ve 4-Ni komplekslerinin emisyon bantları $\lambda_{maks.} = 393 \text{ nm}$, 416 nm ve $456 \text{ nm}'$ de görülmüştür. Bu makrohalkalı kompleks bileşiklerinin floresans değerlerinin bazı makalelerdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür (Fabrizzi, 1998). Floresansı etkileyen birçok faktörün içinde bazik amino gruplarının varlığına bağlı olarak ortamın pH'ının da önemli olduğu bilinmektedir (Huang, 2015). Zn(II) kompleksinin pH' ı, diğer metal komplekslerinden ve ligantın kendisinden daha düşük olarak ölçülmüştür. Floresans spektrumu incelendiğinde de Zn(II) kompleksinin floresans şiddetinin en yüksek olduğu görülmektedir. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin ligantın floresans şiddetini söndürmesi de liganttan daha yüksek pH' ları ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Ligant 4 ve Zn (II), Cu (II), Ni (II) komplekslerinin (1×10^{-4} M, su) floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 270$ nm).

Figure 5. Fluorescence spectrum of the ligand 4 and Zn (II), Cu (II), Ni (II) complexes (1×10^{-4} M, water) ($\lambda_{ext} = 270$ nm).

SONUÇLAR(CONCLUSIONS)

Bu çalışmada naftalin-bağlı makrohalkalı ligant olan (E)-N-(naftalin-9-ilmetlen)-2-(1,4,7,10-tetraaza-bisiklo[8.2.2]tetradekan-4-il)etanamin (4) ve Cu (II), Ni (II), Zn (II) metal kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Spektroskopik davranışların araştırılması için absorbans ve emisyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen ligantın Zn (II) ile olan kompleksinin en fazla floresan özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

KATKI BELİRTME(ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü (SUBAP) tarafından 18401062 numaralı Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

KAYNAKLAR(REFERENCES)

- Abdulwahaab, B.H., Burke, B.P., Domarkas, J., Silversides, J.D., Prior, T.J., Archibald, S.J., 2016, "Mono- and Bis-Alkylation of Glyoxal-Bridged Tetraazamacrocycles Using Mechanochemistry", *J. Org. Chem.*, Cilt 81, ss. 890–898.
- Amorim, M.T.S., Chaves, S., Delgado, R., de Silva, J.J.R.F., 1991, "Oxatriaza macrocyclic ligands: studies of protonation and metal complexation", *Dalton Trans.*, Cilt 11, ss. 3065–3072.
- Aoki, S., Zulkefeli, M., Shiro, M., Kohsako, M., Takeda, K., Kimura, E., 2005, "A Luminescence Sensor of Inositol 1,4,5-Triphosphate and Its Model Compound by Ruthenium-Templated Assembly of a Bis(Zn²⁺-Cyclen) Complex Having a 2,2'-Bipyridyl Linker (Cyclen=1,4,7,10-Tetraazacyclododecane)", *J. Am. Chem. Soc.*, Cilt 127, ss. 9129–9139.
- Aoki, S., Kagata, D., Shiro, M., Takeda, K., Kimura, E., 2004, "Metal Chelation-Controlled Twisted Intramolecular Charge Transfer and Its Application to Fluorescent Sensing of Metal Ions and Anions", *J. Am. Chem. Soc.*, Cilt 126, ss. 13377–13390.
- Aoki, S., Sakurama, K., Ohshima, R., Matsuo, N., Yamada, Y., Takasawa, R., Tanuma, S., Takeda, K., Kimura, E., 2008, "Design and synthesis of a caged Zn²⁺ probe, 8-benzenesulfonyloxy-5-N,N-dimethylaminosulfonylquinolin-2-ylmethyl-pendant 1,4,7,10-tetraazacyclododecane, and its hydrolytic uncaging upon complexation with Zn²⁺", *Eur. J. Inorg. Chem.*, Cilt 47, ss. 2747–2754.

- de Silva, A.P., Gunaratne, H.Q., McCoy, C.P., 1996, "Direct visual indication of pHwindows: "off-on-off" fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors/switches", *Chem. Commun.*, ss. 2399.
- Fabbrizzi, L., Licchelli, M., Pallavicini, P., Parodi, L., 1998, "Controllable Intramolecular Motions That Generate Fluorescent Signals for a Metal Scorpionate Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Cilt 37, ss. 800.
- Gunnlaugsson, T., Davis, A.P., Glynn, M., 2001, "Fluorescent photoinduced electron transfer (PET) sensing of anions using charge neutral chemosensors", *Chem. Commun.*, ss. 2556.
- Huang, Zheng, Liu, Yan-Hong, Zhang, Yi-Mei, Zhang Ji, Liu, Qiang, Yu, Xiao-Qi, 2015, "Cyclen-based cationic lipids containing a pH-sensitive moiety as gene delivery vectors", *Org. Biomol. Chem.* Cilt 13, ss. 620-630.
- Koike, T., Watanabe, T., Aoki, S., Kimura, E., Shiro, M., 1996, "A Novel Biomimetic Zinc(II)-Fluorophore, Dansylamidoethyl-Pendant Macrocyclic Tetraamine 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane (Cyclen)", *J. Am. Chem. Soc.*, Cilt 118, ss. 2696-2703.
- Obalı, A.Y., Uçan, H.İ., 2012, "Aromatic Chromophore-Tethered Schiff Base Ligands and Their Iron(III)/Chromium(III) Salen and Saloph Capped Complexes", *Journal of Fluorescence*, Cilt 22, ss. 1357-1370.
- Obalı, A.Y., Uçan, H.İ., 2015, "Novel dipodal Schiff base compounds: Synthesis, characterization and spectroscopic studies", *Journal of Molecular Structure*, Cilt 1081, ss. 74-78.
- Le Baccon, M., Chuburu, F., Toupet, L., Handel, H., Soibinet, M., Dechamps-Olivier, I., Barbier, J.P., Aplincourt, M., 2001, "Bis-aminals: efficient tools for bis-macrocyclic synthesis", *New J. Chem.*, Cilt 25, ss. 1168.
- Shiraishi Y., Sumiya S., Kohno Y., and Hirai T., 2008, "A Rhodamine-Cyclen Conjugate as a Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for Hg(II)", *J. Org. Chem.*, Cilt 73, ss. 8571-8574.
- Weisman, G.R., Ho, S.C.H. and Johnson, V., 1980, "Tetracyclic Tetraamines by Glyoxal-Macrocyclic Tetraamine Condensation", *Tetrahedron Lett.*, Cilt 21, ss. 335.