

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTTEN TÜRETİLEN TRİAZİN İÇEREN YENİ
SCHIFF BAZLARININ METAL SENSOR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
VE Hg(II) İYONUNUN TAYİNİ İÇİN SPEKTROFLORİMETRİK BİR METODUN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Tuğba AK

AĞUSTOS 2016
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTTEN TÜRETİLEN TRİAZİN İÇEREN YENİ SCHIFF
BAZLARININ METAL SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE Hg(II)
İYONUNUN TAYİNİ İÇİN SPEKTROFLORİMETRİK METODUN GELİŞTİRİLMESİ**

Kimyager Tuğba AK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
YÜKSEK LİSANS (KİMYA)

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 / 07 / 2016

Tezin Savunma Tarihi : 02 / 08 / 2016

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Miraç OCAK

Trabzon 2016

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalı
Tuğba AK Tarafından Hazırlanan**

**2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTTEN TÜRETİLEN TRIAZİN İÇEREN YENİ SCHIFF
BAZLARININ METAL SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE Hg(II)
İYONUNUN TAYİNİ İÇİN SPEKTROFLORİMETRİK METODUN GELİŞTİRİLMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12 / 07 / 2016 gün ve 1660 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Prof. Dr. Miraç OCAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda hazırlanmıştır.

Çalışmanın sentez ve analiz kısımlarıyla ilgili tüm deneyler Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Lisansüstü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın ilk gününden son gününe kadar bilgi ve deneyimlerini, emeğini, sabrını benimle paylaşan ve maddi,manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Miraç OCAK ve elindeki tüm imkanları ile üzerimde emeği olan maddi, manevi desteğini sunan ve tüm deneysel aşamalarda bilgi birikimini benimle paylaşan sevgili hocam Prof. Dr. Ümmühan OCAK'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm çalışma grubumuzdan başta yüksek lisans öğrencileri Nurhayat ÖZBEK ve Osman Can ÇAĞILCI olmak üzere tüm grup arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Ayrıca çalışılan ligandların sentezlenme aşamasında fikir ve tecrübelerini paylaşan Prof. Dr. Halit KANTEKİN ve lisansüstü grubuna teşekkür ederim.

Bana aldığım her kararın arkasında olduklarını bildiren, maddi ve manevi desteği sağlayan, yaşadığım tüm zorluklarda dimdik ayakta duran sevgili aileme ve sevdiklerime en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba AK
Trabzon, 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “2-Hidroksi-1-Naftaldehitten Türetilen Triazin İçeren Yeni Schiff Bazlarının Metal Sensor Özelliklerinin İncelenmesi ve Hg(II) İyonunun Tayini İçin Basit Bir Spektroflorimetrik Metot” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Miraç OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri ve örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı ve yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 02.08.2016.

Tuğba AK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Işın Absorbsiyonu ve Lambert Beer Kanunu	1
1.2. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi.	1
1.3. Floresansın Temeli	3
1.4. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi	6
1.5. Floresans Sönümleme	6
1.6. Floresansı Etkileyen Faktörler..	7
1.7. Floroiyonoforlar	7
1.8. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları	8
1.9. Moleküler Sensörler..	9
1.10. Schiff Bazları.....	10
1.11. Schiff Bazlarının Analitik Kimyada Kullanım Alanları	12
1.11.1. Fotometrik Yöntemlerde Schiff Bazları	12
1.11.2. Florimetrik Yöntemlerde Schiff Bazları..	12
1.11.3. Potansiyometrik Sensörler Olarak Schiff Bazları.	13
1.11.4. Çözücü Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Schiff Bazları.	13
1.11.5. Katı Faz Ekstraksiyonda Sorbent Olarak Schiff Bazları.....	13
1.11.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde Schiff Bazları..	14
1.12. Triazin Bileşikleri.....	14
1.13. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	15
1.13.1. Cıva Metali	15

1.14.	Metot Validasyonu.	16
1.14.1.	Doğruluk.	16
1.14.2.	Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik	17
1.14.3.	Seçimlilik ve Duyarlılık.	17
1.14.4.	Tayin Sınırı (TS, LOQ).	18
1.14.5.	Çalışma Aralığı.	18
1.15.	Floresans Spektrometresi ile Elementlerin Kantitatif Tayini.	18
1.16.	Dış Kalibrasyon Yöntemi.	18
1.17.	Standart Ekleme Yöntemi.	19
1.18.	Çalışmanın Amacı.	19
1.19.	Literatür Özeti	20
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	23
2.1.	Kullanılan Cihazlar	23
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.	23
2.3.	Kullanılan Ligandların Sentezi.	24
2.3.1.	2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit Reaksiyonu.	24
2.3.2.	2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit Reaksiyonu	26
2.4.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	28
2.5.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.	28
2.6.	Musluk Suyu Numunesinin Temini ve Analize Hazırlanması.	29
2.7.	Yapılan Ölçümler	29
2.7.1.	Spektrofotometrik Ölçümler	29
2.7.2.	Spektroflorimetrik Ölçümler	30
2.8.	Kompleks Bileşimi Tayini.	30
2.9.	Kararlılık Sabiti Tayini.	31
2.10.	Yöntem Geliştirme.	32
3.	BULGULAR.	34
3.1.	Spektrofotometrik Ölçümler ve Grafikler	34
3.1.1.	Ligandların Absorbans Spektrumlarına Çözücü Etkisi	34
3.1.2.	Ligandların Absorbsiyon Spektrumuna Sabit Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi.	35
3.1.3.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Ligandların Değişen Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi.	36

3.1.4.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini..	37
3.1.5.	Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini	38
3.2.	Spektroflorimetrik Ölçümler ve Grafikler.....	39
3.2.1.	Ligandların Emisyon Spektrumlarına Çözücü Etkisi.....	39
3.2.2.	Ligandlara Sabit Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi..	41
3.2.3.	Ligandlara Değişen Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi.	43
3.2.4.	Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kompleks Bileşimi Tayini.....	46
3.2.5.	Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.....	49
3.3.	Yöntem Geliştirmede Uygulanan Modifiye Standart Ekleme	52
3.4.	Geliştirilen Yönteme Göre Cıva Tayinindeki Metodun Özellikleri.....	54
3.5.	Geliştirilen Metodun Validasyonu.	55
3.6.	Gözlenebilme Sınırı (GS).....	55
3.7.	Tayin Sınırı (TS) ve Tayin Aralığı.	56
4.	TARTIŞMALAR	57
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	61
6.	KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTTEN TÜRETİLEN TRIAZİN İÇEREN YENİ SCHIFF BAZLARININ METAL SENSOR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ Ve Hg(II) İYONUNUN TAYİNİ İÇİN SPEKTROFLORİMETRİK BİR METODUN GELİŞTİRİLMESİ

Tuğba AK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Miraç
OCAK 2016, 66 Sayfa

Bu çalışmada, öncelikle 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino 6-undesil-1,3,5-triazin ile 2-hidroksi-1-naftaldehidin reaksiyonundan hazırlanan naftalen grubu taşıyan dört yeni Schiff bazı ligandı sentezlendi ve karakterize edildi. Ligandların spektroskopik özellikleri; Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi metal iyonlarının etkisi absorpsiyon ve emisyon spektrometresi ile araştırıldı. Spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyonların sonuçları, kompleksleşme stokiometrisi ve metal iyonları ile ligandların kompleks kararlılık sabitleri açıklandı. 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazinle elde edilen Schiff bazı kullanılarak Hg^{2+} iyonunun tayini için basit bir spektroflorimetrik yöntem geliştirildi. Kullanılan çözeltilerde ön temizleme veya zenginleştirilme yapılmadı. Matris etkisini ortadan kaldırmak amacıyla modifiye bir standart ekleme yöntemi kullanıldı. Standart ekleme grafiğinin verilerine göre Hg^{2+} iyonu için doğrusal aralık 0,2 – 2,6 mg/L olarak belirlendi. Tespit ve tayin sınırları sırasıyla 0,08 ve 0,23 mg/L idi. Basit ve ekonomik olan metod, musluk suyu numunelerindeki cıvanın tayin edilmesi için uygundur.

Anahtar Kelimeler: Triazin, Floresans Spektroskopisi, 2-Hidroksi-1-Naftaldehit, Schiff Bazları, Cıva Tayini

Master Thesis

SUMMARY

METAL SENSOR PROPERTIES OF SCHIFF BASES CONTAINING TRIAZINE DERIVED FROM 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE IN SOLUTION A SIMPLE SPECTROFLUORIMETRIC METHOD TO DETERMINATE MERCURY(II)

Tuğba AK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Miraç OCAK
2016, 66 Page

Four new Schiff base ligands carrying naphthalene group were prepared from the reaction of 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine and 2,4-diamino-6-undecyl-1,3,5-triazine with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. The influence of metal ions such as Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} on the spectroscopic properties of the ligands was investigated by means of absorption and emission spectrometry. The results of spectrophotometric and spectrofluorimetric titrations disclosed the complexation stoichiometry and complex stability constant of the ligands with metal ions. A simple spectrofluorimetric method was developed using the Schiff base derived from 2,4-diamino-6-undecyl-1,3,5-triazine to determination of Hg^{2+} ion. No cleanup or enrichment of the solutions was required. A modified standard addition method was used to eliminate matrix effect. The standard addition graph was linear between 0.2 and 2.6 mg/L in determination of Hg^{2+} . Detection and quantification limits were 0.08 and 0.23 mg/L, respectively. The simple and cost-effective is suitable for determination of mercury content of water samples.

Key Words: Triazine, Fluorescence spectroscopy, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde, Schiff base, Mercury determination

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Elektronik yapıların gösterimi..	2
Şekil 1.2.	Floresans ve fosforesans için Jablonski enerji diyagramı.....	3
Şekil 1.3.	Bazı floresent gruplar	8
Şekil 1.4.	Konak - konuk etkileşimi ile moleküler sensör gösterimi	10
Şekil 1.5.	Triazin bileşiklerinin temel gösterimi	14
Şekil 2.1.	(L ₃) ve (L ₄) ligandların sentez şeması	25
Şekil 2.2.	(L ₆) ve (L ₇) ligandların sentez şeması..	27
Şekil 3.1.	Ligand 4'ün absorbsiyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.....	34
Şekil 3.2.	Ligand 7'nin absorbsiyon spektrumuna asetonitril, kloroform, THF, diklorometan, aseton, DMSO, DMF, etanol, metanol çözücülerin etkisi.....	34
Şekil 3.3.	Ligand 4'ün absorbsiyon spektrumuna Ag ⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ kasyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu 1,25x10 ⁻⁵ M, Asetonitril. [Metal iyonlar]:1,25x10 ⁻⁴ M.....	35
Şekil 3.4.	Ligand 7'nin absorbsiyon spektrumuna Ag ⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ kasyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu 6,5x10 ⁻⁶ M, Asetonitril. [Metal iyonlar]:6,5x10 ⁻⁵ M...	35
Şekil 3.5.	300-550 nm arasında 4 ligandının absorbsiyon spektrumuna değişen Ba ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [L ₄]:1x10 ⁻⁵ M. [Ba ²⁺]:1x10 ⁻⁴ M.	36
Şekil 3.6.	320-530 nm arasında 7 ligandının absorbsiyon spektrumuna değişen Hg ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [L ₇]:1,25x10 ⁻⁵ M.[Hg ²⁺]:1,25x10 ⁻⁴ M.....	36
Şekil 3.7.	Ba ²⁺ içeren 4 ligandı için [Ba ²⁺]/[4]'e karşı A-A ₀ grafiği.	37
Şekil 3.8.	Hg ²⁺ içeren 7 ligandı için [Hg ²⁺]/[7]'e karşı A ₀ -A grafiği	37
Şekil 3.9.	Ba ²⁺ içeren 4 ligandının [Ba ²⁺] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	38
Şekil 3.10.	Hg ²⁺ içeren 7 ligandının [Hg ²⁺] ⁻¹ 'e karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği.....	38
Şekil 3.11.	Ligand 4'ün emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi	39
Şekil 3.12.	Ligand 7'nin emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi	40
Şekil 3.13.	Ligand 6'nın emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.	40
Şekil 3.14.	Ligand 4'ün emisyon spektrumuna Ag ⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Pb ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu 5x10 ⁻⁵ M, Aseton-Su (1:1). [Metal iyonlar]:5x10 ⁻⁴ M.....	41

Şekil 3.15. Ligand 4'ün emisyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} iyonların etkisi, ligand konsantrasyonu $1,25 \times 10^{-5}$ M, Asetonitril-Su (1:1). [Metal iyonlar]: $1,25 \times 10^{-4}$ M.....	41
Şekil 3.16. Ligand 7'nin emisyon spektrumuna bazı iyonların etkisi, ligand konsantrasyonu 6×10^{-5} M, Asetonitril-Su (1:1). [Metal iyonlar]: 6×10^{-4} M.....	42
Şekil 3.17. Ligand 6'nın emisyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} katyonlarının etkisi, $[\text{L}_6]$: 7×10^{-6} M, THF-Su (1:1). [Metal iyonlar]: 7×10^{-5} M	42
Şekil 3.18. 340-550 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 5×10^{-5} M, Aseton. [Pb^{2+}]: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.	43
Şekil 3.19. 340-550 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Ba^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 5×10^{-5} M, Aseton. [Ba^{2+}]: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.	43
Şekil 3.20. 340-590 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Cr^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: $1,25 \times 10^{-5}$ M, Aseton. [Ni^{2+}]: $1,25 \times 10^{-4}$ M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.	44
Şekil 3.21. 340-590 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 5×10^{-5} M, Aseton. [Ni^{2+}]: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.	44
Şekil 3.22. 330-590 nm arasında 7 ligandının emisyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [7 Ligandı]: 6×10^{-6} M, Asetonitril. [Hg^{2+}]: 6×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 320 nm.	45
Şekil 3.23. 330-560 nm arasında 6 ligandının emisyon spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [6 Ligandı]: 7×10^{-6} M, THF. [Fe^{3+}]: 7×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 340 nm.	45
Şekil 3.24. Pb^{2+} içeren 4 ligandı için $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{L}_4]$ 'e karşı F-F ₀ grafiği.....	46
Şekil 3.25. Ba^{2+} içeren 4 ligandı için $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{L}_4]$ 'e karşı F-F ₀ grafiği.....	46
Şekil 3.26. Cr^{3+} içeren 4 ligandı için $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{L}_4]$ 'e karşı F ₀ -F grafiği.....	47
Şekil 3.27. Ni^{2+} içeren 4 ligandı için $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{L}_4]$ 'e karşı F ₀ -F grafiği.....	47
Şekil 3.28. Hg^{2+} içeren 7 ligandı için $[\text{Hg}^{2+}]/[\text{L}_7]$ 'e karşı F-F ₀ grafiği.....	48
Şekil 3.29. Fe^{3+} içeren 6 ligandı için $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{L}_6]$ 'e karşı F-F ₀ grafiği.....	48
Şekil 3.30. Pb^{2+} içeren 4 ligandının $[\text{Pb}^{2+}]^{-1}$ 'e karşı F ₀ /(F ₀ -F) grafiği. Ölçüm 370 nm'de yapılmıştır.	49
Şekil 3.31. Ba^{2+} içeren 4 ligandının $[\text{Ba}^{2+}]^{-1}$ 'e karşı F ₀ /(F ₀ -F) grafiği. Ölçüm 370 nm'de yapılmıştır.	49
Şekil 3.32. Cr^{3+} içeren 4 ligandının $[\text{Cr}^{3+}]^{-1}$ 'e karşı F ₀ /(F-F ₀) grafiği. Ölçüm 450 nm'de yapılmıştır.....	50
Şekil 3.33. Ni^{2+} içeren 4 ligandının $[\text{Ni}^{2+}]^{-1}$ 'e karşı F ₀ /(F-F ₀) grafiği. Ölçüm 450 nm'de yapılmıştır.....	50

Şekil 3.34. Hg^{2+} içeren 7 ligandının $[\text{Hg}^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. Ölçüm 340 nm'de yapılmıştır.....	51
Şekil 3.35. Fe^{3+} içeren 6 ligandının $[\text{Fe}^{3+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. Ölçüm 377 nm'de yapılmıştır.....	51
Şekil 3.36. 330-590 nm arasında 7 ligandının emisyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [7 Ligandı]: $1,3 \times 10^{-6}$ M, Asetonitril. $[\text{Hg}^{2+}]$: $1,3 \times 10^{-5}$ M. Eksidasyon dalga boyu: 320 nm	52
Şekil 3.37. 7 numaralı diimin ligandının emisyon spektrumuna Hg^{2+} konsantrasyonunun 530 nm'deki etkisi. Hg^{2+} konsantrasyonu aralığı 0,5 - 2,6 mg/L	53
Şekil 3.38. 530 nm'de Hg^{2+} metal iyonunun 7 numaralı ligandın emisyon spektrumuna pH etkisi. Ligand konsantrasyonu $1,3 \times 10^{-6}$ M.....	53
Şekil 3.39. Musluk suyunda Hg^{2+} tayini için çizilen modifiye standart ekleme yönteminin grafiği. C_X : 0,23 mg/L..	54

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 3.1. 4 ve 7 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdıkları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri	39
Tablo 3.2. 4,7 ve 6 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdıkları komplekslerin spektroflorimetrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri	52
Tablo 3.3. Hg ²⁺ için geliştirilen spektroflorimetrik yöntemin özellikleri	55



KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
F	: Floresans Şiddeti
F ₀	: Ligandın Floresans Şiddeti
GS	: Gözlenebilme Sınırı
g	: Gram
IR	: İnfrared Spektroskopisi
K	: Kompleks Kararlılık Sabiti
M	: Molar
M ⁺	: Metal İyonu
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
pH	: H ⁺ İyonu Aktivitesinin Eksi Logaritması
R ²	: Korelasyon Katsayısı
TS	: Tayin Sınırı
Uv-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
µg	: Mikrogram
°C	: Santigrat Derece
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
L ₄	: 4 Numaralı Diimin Ligandı
L ₆	: 6 Numaralı Monoimin Ligandı
L ₇	: 7 Numaralı Diimin Ligandı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Işın Absorbsiyonu ve Lambert Beer Kanunu

Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, şeffaf bir ortamdan geçirilirse, içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Bu olaya absorpsiyon (soğurma) denir [1].

Lambert - Beer kanunu, absorpsiyon spektroskopisinde elektromanyetik dalganın numune tarafından ne kadar absorblandığını ifade eder. Deneysel olarak ışının absorblanması, numune üzerine gelen ışının 1 cm'lik bir numune içerisinden geçerken ışık şiddetinde meydana gelen değişimin ölçülmesiyle dalga boyu λ 'nın veya dalgasayısı $\nu = \lambda^{-1}$ 'in bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Lambert-Beer kanunu olarak adlandırılan denklem C konsantrasyonundaki homojen çözeltiler için aşağıda verilmiştir:

$$\text{Log}(F_0/F) = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (1.1)$$

Bu denklemdeki c ; çözeltinin molar konsantrasyonu (mol L^{-1}), ϵ ; çözeltinin molar absorpsiyon katsayısı ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ve l ; elektromanyetik dalganın çözelti içinde aldığı yoldur (cm). Bunların üçünün birden çarpımı ise absorbans (A) olarak tanımlanır.

Denklem 1.1, örneğin içinden geçen ışın şiddetinin (F), yol uzunluğu (l) ve numune konsantrasyonunun (c) artmasıyla azalacağını göstermektedir.

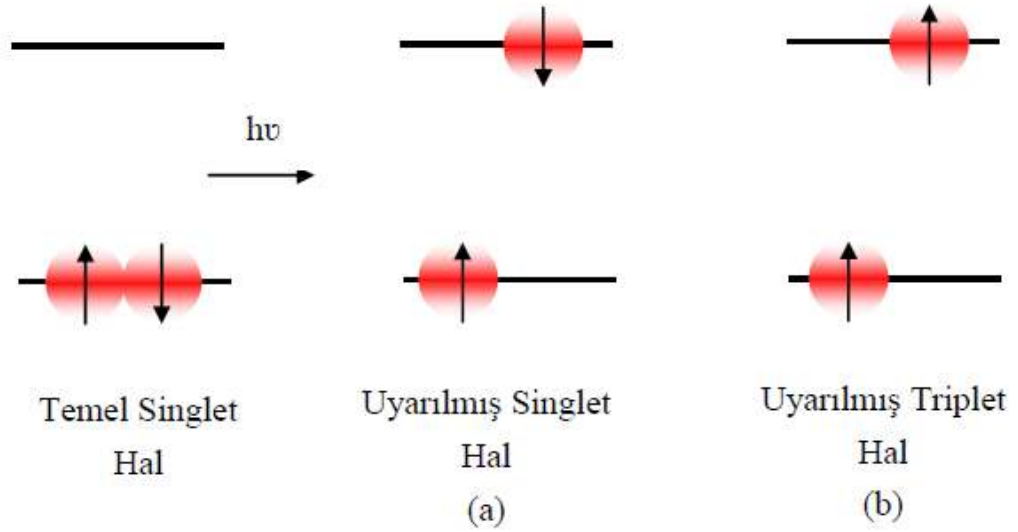
1.2. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi

Bir molekül yüksek enerji düzeyinden daha düşük enerji düzeyine geçiş yaparken, sahip olduğu fazla enerjiyi foton olarak yayar. Bu olaya “moleküler emisyon (yayma)” denir [1]. Moleküler floresans olayı da bir moleküler emisyondur.

Moleküler floresans, moleküler fosforesans ve kemilüminesans maddenin bir birine yakın üç ayrı fiziksel özelliğidir. Bu özelliklere *lüminesans* da denir. İlk iki metotta maddenin çözeltisi üzerine ışın gönderilerek madde uyarılmaktadır. Uyarılan maddenin aldığı enerjiyi geri vererek ilk haline dönmesi esnasında davranışları incelenir ve bu inceleme sonucunda madde hakkında kalitatif ve kantitatif bilgiler elde edilir. Madde üzerine gönderilen ışınlar; ultraviyole, görünür alan ve nadiren de infrared ışınlardır. Bu

ışınlar madde tarafından önce çok kısa bir süre absorblanır ve ondan sonra da floresans ve fosforesans ışınları olarak yayılırlar [2].

Floresans ve fosforesans maddelerde ışının alınıp verilmesi şöyle açıklanabilmektedir: Bir molekül tarafından ultraviyole veya görünür bölge ışınının absorpsiyonu, (Şekil 1.1.) bir elektronun, başlangıçta düşük enerjili ve dolu elektronlu olan bir orbitalden, daha yüksek enerjili boş olan bir orbitale elektronik olarak uyarılmasına neden olur [3]. Uyarılmış hal, kararsız bir hal olduğundan atom aldığı enerjiyi geri yayarak eski haline dönmek ister. Işının absorpsiyonu ile bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün, kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki yol bulunmaktadır. Bunlardan biri ışısız geçiş olup sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, ısı ortamın sıcaklığını arttıracak kadar etkili olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini artırır, diğeri ise *floresans* ve *fosforesans* olarak bilinen ışımalı geçişlerdir [2].



Şekil 1.1. Elektronik yapıların gösterimi.

Atom normal hale dönerken aldığı enerjiyi bir enerji paketi halinde yayar. Bu enerjinin yayılması emisyon spektrumuna neden olmaktadır[4].

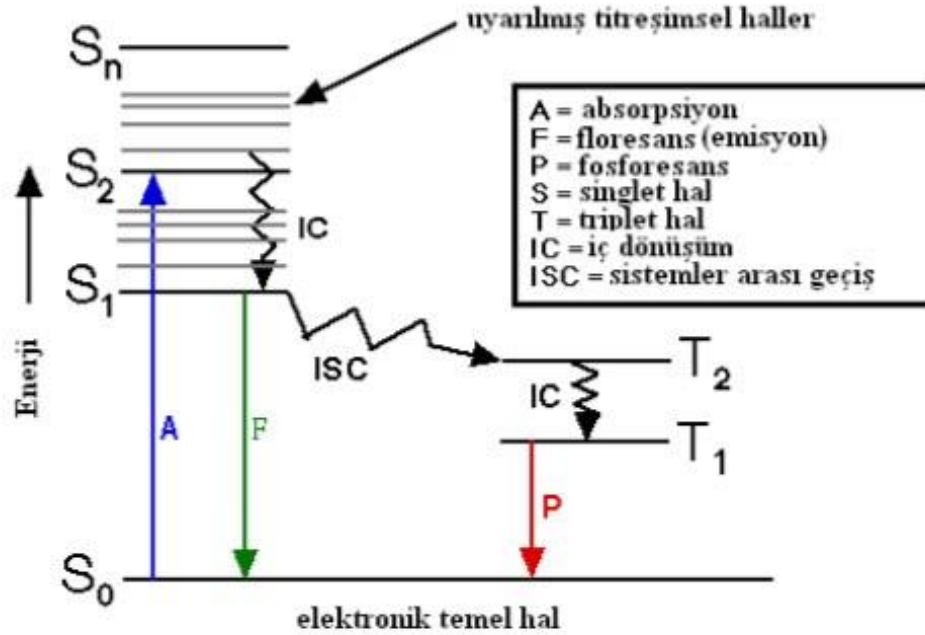
Floresans, singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden, singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spinleri bakımından farklıdır. Bu durum Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde elektron spinleri zıt yönlü olup, triplet halde elektronların spinleri paralel yönelmektedir[3].

1.3. Floresansın Temeli

Yaygın lüminesans proseslerinden biri olan floresans olayında molekül, fiziksel, mekaniksel veya kimyasal mekanizmalar ile oluşturulan uyarılmış halden elektriksel olarak ışın yayar [1].

Birçok elementel parçacık oda sıcaklığında temel hallerinde bulunur. Molekülün ışığı absorblaması sonucu oluşacak fotofiziksel aşamalar Şekil 1.2’de Jablonski diyagramında gösterilmiştir. Diyagramda molekülün çeşitli enerji seviyeleri gösterilmektedir. Burada fotonun absorpsiyonu elektronların temel halden (S_0), uyarılmış hallere (S_1 , S_2 vb.) geçmelerine yol açar.

Foton absorpsiyonu; iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, geciktirilmiş floresans ve triplet – triplet geçişler gibi olaylara sebep olabilmektedir.



Şekil 1.2. Floresans ve fosforesans için Jablonski enerji diyagramı.

Şekil 1.2’de verilen diyagramı kısaca açıklayacak olursak;

Işımalı işlemler;

Absorpsiyon: $S_0 + h\nu \rightarrow S_2$ veya $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$

Floresans : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$

Fosforesans : $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$

Burada; h : Planck sabiti ; ν , ν' , ν'' : Absorbe edilen veya yayılan ışının frekanslarıdır.

Işımasız işlemler;

İç dönüşüm : $S_1 \rightarrow S_0 + 1s_1$

Sistemler arası geçiş: $T_1 \rightarrow S_0$ veya $S_1 \rightarrow T_1$

Absorbsiyon, singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müade edilen bir olaydır. Zaman bakımından singlet absorbsiyonu yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşmektedir.

Singlet-Triplet absorbsiyonu: Bu basamakta sistem singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçerken spin değiştirmektedir. Çoğunlukla sistemler, triplet uyarılmış halesinglet uyarılmış (S_1) hal üzerinden geçer. Bu nedenle böyle bir absorbsiyon olayının gerçekleşme ihtimali çok düşük olmaktadır.

Singlet-singlet emisyonu basamağı (floresans): Uyarılan molekül, etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalmakta ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim enerji seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim enerji seviyesine inmektedir. Lakin çevredeki moleküller, molekülü temel elektronik hale getirmek için gerekli daha büyük enerji farkını kabul edemeyebilir. Bu yüzden elektronik uyarılmış tür, kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar. O halde sistem singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçerken enerjisini ışımalı şekilde çevresine yaymaktadır.

Bu olay floresans olarak bilinmektedir. Işıma yapan madde tarafından yayınlanan ışın absorblanan ışıdan daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalga boyuna sahiptir. Floresans olayı 10^{-10} - 10^{-7} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşmektedir.

Triplet-singlet emisyon basamağı (fosforesans): Birinci basamak floresanstakinin aynısıdır, ama triplet uyarılmış halin varlığı belirleyici rol oynamaktadır. Singlet ve triplet uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu nedenle, iki elektronik spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani spin değişimi mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrar ve bir triplet hal oluşur. Sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçer. Bu sırada elektronun spininde değişiklik olmaktadır. Bu olay yasaklı bir geçiş olarak bilinmektedir. Bu ışımalı geçiş fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Zaman bakımından 10^{-6} - 1 saniye aralığında gerçekleşmektedir.

İç dönüşüm (ışınmasız geçiş): Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ($S_2 \rightarrow S_1$) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşmektedir. Eğer temel halin titreşim enerji seviyeleri ile uyarılmış halin elektronik enerji seviyesi bir birine çok yakınsa veya çakışıyorsa bu olay gözlenebilir. Bazen de sistem S_1 enerji seviyesinden temel hale (S_0) ışımasız geçebilmektedir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olan moleküler çarpışmalarla ısı olarak vermektedir. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde 10^{-11} - 10^{-9} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşmektedir.

Sistemler arası geçiş: Bu aşama ışımasız olarak gerçekleşir ve gerçekte yasaklanmış bir geçiş şeklidir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken, elektronun spini değişmektedir.

Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçişle gerçekleşebilir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş 10^{-10} - 10^{-8} saniye arasında gerçekleşmektedir.

Uyarılmış halin deaktivasyonu, Jablonski diyagramında anlatılan fotofiziksel olaylar üzerinden gerçekleşebileceği gibi, fotokimyasal olaylarla da gerçekleşebilmektedir. Fotokimyasal aşamalar genellikle uyarılmış hal üzerinden gerçekleşmektedir. Fotokimyasal olaylar monomoleküler (tek moleküllü) veya bimoleküler (iki moleküllü) olarak gerçekleşmektedir.

Uyarılmış molekül (R^*) belli bir enerjiye sahiptir. Bu molekül eğer ortamda başka bir molekül varsa enerjisini o moleküle transfer ederek enerji yükünü azaltır ve kendi ışımasız olarak temel hale geçerken, Q molekülünün uyarılmasına neden olur. Bu aşamada transfer olan enerjinin ışıma şeklinde gözlenmesi mümkün olmamaktadır. Bu aşamada olduğu gibi, uyarılma enerjisini bir başka moleküle transfer ederek molekülün ışımasız bir şekilde temel hale geçme olayına sönme olayı denir. Buna neden olan moleküle ise “söndürücü” denir. Ayrıca R^* molekülünün elektronik uyarılma enerjisini Q molekülüne aktarması olayı enerji transferi olarak da tanımlanabilir.

Sönme olayı bimoleküler bir aşama olduğundan uyarılmış haldeki R^* molekülüyle Q molekülünün birbirleriyle etkileşimi önem kazanmaktadır. R^* molekülü ile Q molekülü arasında çarpışmalar olabileceği gibi bu iki molekülün etkileşimi sonucu kompleks de oluşabilir [1].

1.4. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi

Floresans ömrü ve kuantum verimi bir floroforun en önemli özelliklerinden biridir. Kuantum verimi tanımı absorblanan foton sayısına bağlı yayılan foton sayısı şeklinde ifade edilir. Yani, kuantum verimi birim zamanda, sistemde yayınlanan foton sayısının, absorblanan foton sayısına oranına denk gelmektedir. Başka bir deyişle, çözeltideki floresans ışıması gösteren moleküllerin sayısının, toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Bir madde yüksek kuantum verimine sahipse çok yüksek bir emisyon şiddeti göstereceği söylenebilir. Kuvvetli bir floresentin kuantum verimi 1'e çok yakındır. Bunun aksine floresent olmayan türlerin kuantum verimi ise sıfırdır [1].

Floresans ömrü oldukça önemlidir. Çünkü floresans ömrü, floroforun çevresiyle etkileştiği zaman ile ilişkilidir. Böylece; emisyon hakkında bilgi sahibi olunur. Floresans özelliği gösteren maddenin uyarılmış halde kalma süresi floresans ömrü olarak adlandırılmaktadır. Emisyonun yüksek hızla gerçekleştiği floresans ömrü 10^{-8} s kadardır.

1.5. Floresans Sönüm

Bir dizi işlem molekülün floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Uyarılmış hal sürecinde gerçekleşen bu azalmalar moleküler yönlendirme değişiklikleri, enerji transferleri, temel hal kompleks oluşumu ve çarpışmalı sönüm gibi çeşitli moleküler etkileşimler sonucu gerçekleşebilmektedir.

Floresans sönüm, mekanizmasına göre genellikle statik veya dinamik olarak sınıflandırılır. Dinamik sönüm, florofor ile söndürücü molekülleri arasındaki çarpışmadan kaynaklanmaktadır. Statik sönüm, kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. Statik sönümde söndürücü ile florofor arasında kompleks oluşur, oluşan bu kompleks floresans özelliğe sahip değildir. Statik ve dinamik sönüm için florofor ile söndürücü temas halinde olmalıdır. Çarpışma sonucu sönüm olabilmesi için söndürücünün, uyarılmış hal sürecinde florofora ulaşmış olması gerekmektedir.

Statik sönüm iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Florofor (F) ile söndürücü (Q) arasında temel halde, floresans özelliği olmayan bir kompleks oluşabileceği gibi floresans özelliği olmayan bu kompleks florofor uyarıldıktan sonra da oluşabilir.

Floresans sönüm verileri Stern-Volmer eşitliği ile incelenir (Denklem 1.2) [1].

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] = 1 + \tau_0 k_q [Q] \quad (1.2)$$

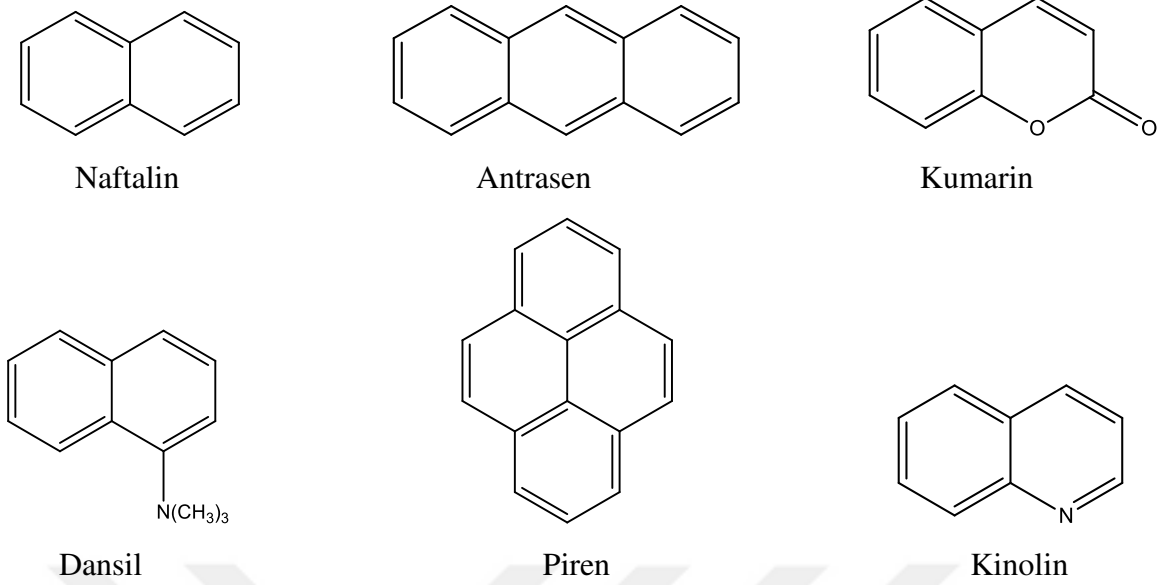
1.6. Floresansı Etkileyen Faktörler

Floresansı etkileyen faktörleri şu şekilde sıralayabilmekteyiz:

- a) Yapı; En şiddetli floresans içinde aromatik halkalar bulunan sistemlerde görülür.
- b) Yapısal rijitlik; Molekül yapısı rijit ise, floresansı artar.
- c) pH; Asit veya baz grubu içeriğine göre pH ile birlikte floresans değişir.
- ç) Sıcaklık; Sıcaklığın yükselmesi moleküller arası çarpışmayı artırır, floresans ışımasını azaltır.
- d) Çözücünün polarlığı; Çözücünün polarlığının artması da floresansı artırır.
- e) Çözünmüş oksijen; Genellikle floresans şiddetini azaltır.
- f) Gelen ışığın dalga boyu ve şiddeti; Floresansı oluşturan ışığın dalga boyunun alt sınırı 250 nm'dir. Gelen ışığın şiddetinin artması, floresansı artırır.
- g) Konsantrasyon; Floresans şiddeti, çözelti içindeki floresant maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır.

1.7. Floroiyonoforlar

İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere “iyonofor” maddeler denmektedir. Eğer bir iyonofora floresant grup dahil edilir ise oluşan bileşik “floroiyonofor” olarak adlandırılır ve katyonun moleküle bağlanması üzerinden floresans özellik gösteren grubun floresans özelliklerindeki değişimin takibi ile kompleks oluşumunun incelenmesi mümkün olmaktadır. Şekil 1.6’da bazı floresant gruplar gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Bazı floresent gruplar.

Floroiyonoforlar iyon tayinlerinde kullanılabilen moleküler sensörler olarak düşünülebilir. Makrosiklik bileşikler ve şelatlaştırıcı bileşikler moleküler sensörlerin iyon bağlayıcı kısımlarını oluşturmaktadır. Moleküler sensörlerin iyonofor kısımları olarak makrosiklik bileşiklerden crown eterler, kriptandlar ve kaliksarenler kullanılabilmektedir. Bu tür bileşikler supramoleküler kimyanın çalışma konusunu oluşturur[5]. Şelatlaştırıcı bileşikler de iyonofor olarak görev yapabilmektedir.

Çeşitli şekillerde floroiyonoforlar oluşabilir. Bu oluşumlarda floresent sinyal üretici kısım iyonofora bir ara kısımla bağlanabileceği gibi direkt bağlanma da gerçekleştirilebilir. İlavenen iyonoforun bazı atomlarının kompleksleşmeye katıldığı floroiyonofor oluşumları mevcuttur [6].

1.8. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Moleküler floresans spektroskopisi, nükleer araştırmalarda uranyum tuzlarının belirlenmesinde, inorganik iyonların, vitamin B1 ve B2'nin ve biyolojik ve çevresel numunelerde eser bileşenlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Eosin, florosein, akridin, 2-naftakinon ve 2-hidroksi sinamik asit gibi floresent bileşikler indikatör olarak tercih edilmektedir.

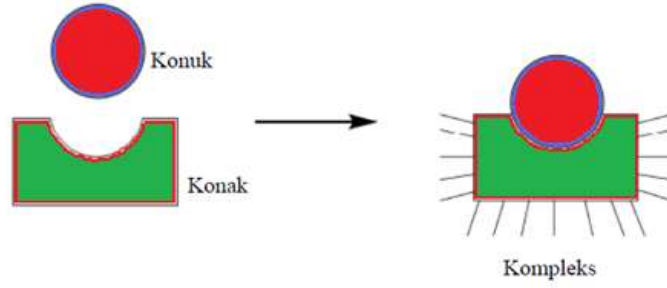
Kromatografi (özellikle HPLC) ve elektroforez cihazlarına spektrofotometrinin dedektör olarak eklenmesi pek çok uygulama alanında kolaylık sağlamıştır. Floresans yöntemlerinin biyokimya ve çevre kirliliği analizlerinde kullanılması hem organik hem de anorganik maddelerin tayininin yapılması için büyük öneme sahiptir. Floresans gösteren bir maddenin yaydığı ışının dalga boyu o madde için karakteristik olduğundan floresans analizleri ile maddelerin kalitatif analizi mümkün olmaktadır. Kantitatif analizler ise belirli bir konsantrasyon aralığında floresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak yapılmaktadır. Kolorimetrik veya spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilemeyen çok düşük konsantrasyondaki çözeltiler (10^{-4} - 10^{-9} M) floresans yöntemiyle tayin edilebilmektedir.

Az sayıda inorganik iyon doğrudan floresans göstermesine rağmen, çok sayıda inorganik iyon bazı aromatik yapıdaki maddeler ile şelat oluşturarak kuvvetli floresans yayan bileşikler oluşturmaktadır. Böylece birçok elementin hassas bir şekilde tayinini yapmak mümkündür.

Pek çok enzimin etkinlik ölçümleri florimetrik yöntemle yapılabilmektedir. Enzimatik etkinlik tayinindeki floresans ölçümleri, oda sıcaklığındaki çözelti içerisinde, organik bileşiklerin yapılarına özgü olan substrat ve koenzim dikkatle seçilerek reaksiyon ürünü olan bileşiğin uyarma ve emisyon dalga boyu tayin edildikten sonra ölçümlerin yapılmasına izin vermektedir[7].

1.9. Moleküler Sensörler

Moleküler sensörler veya kemosensörler analit ile etkileştiğinde tespit edilebilen bir değişiklik gösteren moleküllerdir. Böyle değişiklikler genelde spektroskopik olarak incelenebilecek değişikliklerdir. Sensörün analitle etkileşmesi sensör molekülün spektroskopik özelliklerini değiştirmektedir. Örneğin sensör, floresans özelliği gösteren bir molekül ise bu özelliği azalabilir, kaybolabilir veya artabilir. Bu değişimin incelenmesinden analitin tayini yapılabilmektedir. Böylece moleküler sensörlerde konak – konuk etkileşimi görülmektedir (Şekil 1.7).



Şekil 1.4. Konak - konuk etkileşimi ile moleküler sensör gösterimi.

Reseptör, bazı fiziksel araçlarla konuğun varlığını bildirebiliyorsa bir sensör olarak kullanılabilir. Sensör ideal olarak özel bir konuk için seçici olmalıdır ve konuk molekülünün varlığını bildirmeli bunun yanında konuğun konsantrasyonunun izlenmesine de izin vermelidir. Konuğun konsantrasyonunun izlenmesi fiziksel fonksiyon göstergelerini izlemek için tıbbi, kirlilik seviyesini izlemek için ise çevresel açıdan oldukça önemlidir.

Farklı türdeki analitlerin belirlenmesi için çok sayıda analitik metot bulunmaktadır. Fakat bunlar çok masraflı olmalarının yanında büyük miktarda numune gerektirmektedir. Bu nedenle moleküler sensörler, analitik tayinde birincil öneme sahiptirler. Moleküler sensörlerelektrokimyasal ve optik sensörler olarakiki büyük sınıfa ayrılabilirler. Elektrokimyasal sensörler, redoks aktif birimin reseptör kısmına bağlanmasıyla elde edilebilmektedir. Reseptörün yükseltgenme - indirgenme özelliklerindeki bir değişme, siklik voltametri gibi elektrokimyasal bir teknik ile belirlenebilmektedir.

Optik sensörlerin en yaygın tipi floresent sensörler olarak görülür. Çünkü diğer ışık kaynaklı tayin metotları arasında floresans tayini yüksek duyarlılık, yüksek hız ve yüksek güvenlik gibi üç büyük avantaja sahiptir.

Yüksek duyarlılıkları sebebiyle moleküler sensörler, biyolojik sistemlerde kullanılmaya uygundur. Floresent sensörler tehlikeli bir ürün oluşturmadığı ve numuneleri etkilemediği veya numunelere zarar vermediği için güvenle kullanılabilir [8].

1.10. Schiff Bazları

Schiff bazları, bir amin ve bir aldehitin ve ya ketonun uygun koşullar altında bir araya gelmesiyle oluşan çok yönlü bileşiklerdir. Bu bileşikler, antioksidan, antifungal,

antibakteriyel, antiviral özellikleri, antitümör de dahil olmak üzere biyolojik aktiviteleri nedeniyle dikkat çekmektedir[9-13]. Bir çok amaca sahip bu bileşiklerin kullanımının nedeni yüksek verimli ve kolay sentezlenmesidir. Özellikle aromatik olan primer amin bileşiklerinden türetilen Schiff bazı basit şartlarda ve yüksek verimle sentezlenmiştir[14-15]. Genellikle, amin ve karbonil bileşiği oda sıcaklığında ya da kaynama sıcaklığında alkolü çözelti içinde reaksiyona girmektedir.

İşlevsel grup olarak bir imin grubu içeren Schiff bazları metal iyonlarını tespit etmek için analitik ligandlar olarak kullanılmıştır[16-19]. Schiff bazları potansiyel şelat oluşturuç ligandlardır. Schiff bazlarının yapısındaki imin grubu azot atomu kompleksleşmede kullanılır. Özellikle orto-hidroksi grubu içeren Schiff bazlarının kompleksleri literatürde incelenmiştir [20].

Orto hidroksillenmiş Schiff bazları keto-enol tautomerisi gösterebilir. Bu tautomerik dengeyi etkileyen önemli faktörlerden birinin çözücü olduğı literatürde ortaya konulmuştur [21]. Poliaromatik yapılı orto-hidroksi Schiff bazları çözücü, ışın ve ısı etkisi ile fotofiziksel özellikleri değışebilecek olan potansiyel bileşiklerdir. Bu özellikleri, enol-imin (N-H...O) ve keto-amin (N...H-O) formları arasındaki tautomerik dengeye bağıdır ve iki form arasında molekül içi bir proton transferi söz konusudur [21-25].

Bu reaksiyonlar, lazer boyalarının, optik hafızaların ve elektrik anahtarlarının geliştirilmesinde, radyasyon şiddetinin kontrolünde kullanılmıştır[26-27]. 2-hidroksinaftaldehit'ten türevlendirilen pek çok Schiff bazı, katı halde NMR spektroskopisiyle ve X-ray analiziyle incelenmiştir [28-30]. Bazı 2-hidroksi Schiff bazların polar ve apolar çözücülerdeki Uv-Vis spektraları incelenmiştir [31]. 400nm'nin üzerindeki absorpsiyon bandı, Schiff bazların keto-amin formuna aittir [32]. Bu tür Schiff bazları için sonuçlar, enol-imin formunun apolar çözücülerde keto-amin formunun ise polar çözücülerde baskın olduğunu göstermiştir [33].

Son zamanlarda kızıl ötesi ve ultrason ışımasına çözücü içermeyen mikrodalganın da dahil edildiğı bir yaklaşım bildirilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında mikrodalga ışıını daha yaygın ve kolay olduğundan seçicilik için kullanılır olmuştur [34-40]. Ayrıca Schiff bazlarının katı hal sentezi literatürde rapor edilmiştir [39-40].

1.11. Schiff Bazlarının Analitik Kimyada Kullanım Alanları

Analitik teknikler, yeni analitik reaktifler geliştirme ve uygulama alanındaki ilerlemeler analitik araçların geliştirilmesi açısından eser analizinde önemlidir. Metal iyonlarının tespiti için kullanılan Schiff bazı ligandları maddelerinin bir dizi kantitatif tayinleri için de uygulanabilir. Bu durum pek çok prosedürde belirtilmiştir. Uygulamalardaki önemli adımlar olarak pH, sıcaklık, katyon boyutu ve ligandın yapısına bağlı karmaşık oluşumlar gibi faktörler verilmektedir. Bu faktörlerin optimizasyonu gelişmiş analitik yöntemleri oluşturmak için önemlidir.

Literatürde, pek çok kez gösterilmiş olduğu gibi, Schiff bazları için hazırlanışı ve kullanımı kolay kompleks oluşumu ve çok yönlülük terimi açık avantajlara sahiptir. Günümüzde analitik kimya alanında Schiff bazları kullanımları mevcuttur. Schiff bazı tabanlı sensörler ve katı faz ekstraksiyon sorbent geliştirilmesi devam etmektedir. Schiff bazlarının enstrümantal yönlerini ve uygulamalarını vurgulayan birçok makale her yıl yayınlanmaktadır [41].

1.11.1. Fotometrik Yöntemlerde Schiff Bazları

Fotometrik yöntemlerdeki gelişmeler özellikle metallerin eser miktarının belirlenmesi için analitik kimyada faydalı olmuştur. Bu işlemlerin bir kısmı Schiff bazı ve metal iyonu arasında gerçekleşen reaksiyondan elde edilen renk oluşumuna dayanmaktadır. Uygun reaksiyon optimizasyonları sağlandığında analizler yapılmış ve literatürde örnekleri görülmüştür. Örneğin, A.G. Asuero bildirilmiştir ki analitik reaktifler ve bunlarla ilişkili bir katyon, kullanılan yöntem ve ortama bağlı olarak biasetilden türetilen Schiff bazları ile fotometrik olarak incelenmiştir [41].

1.11.2. Florimetrik Yöntemlerde Schiff Bazları

Florimetrik yöntemler genellikle inorganik iyonların saptanması ve tayin edilmesinde iyi bir araçtır. Floresan ligandlar üretilmesi için reaktifler genellikle yüksek ölçüde seçici ve çok hassas olmalıdır. Bir çok durumda, bir metal ile şelat oluşturulmuştur. Asit-baz floresans göstergelerinin (indikatör) pH'a bağımlılığı floresanı etkileyen bir etkidir. Bu tür göstergelerin analitik önemi, geleneksel göstergelerin asit-baz titrasyonlarında engel

teşkil ettiği zamanlarda renkli çözeltiler oluşturarak titrasyon yapılmasını sağlaması gerçeğinde yatmaktadır.

Örneğin, Holzbecher salisilaldehitten Schiff bazları elde etmiştir ve anilin-alkalin ortamı içinde floresan bazlar ve asitlerin titrasyonları için kullanmıştır [41]. Sabry 2-asetilbütillakton ve amin içeren bileşiklerin spektrofotometrik belirlenmesi için türetilen Schiff bazlarının floresans özelliklerini incelemiştir[41].

1.11.3. Potansiyometrik Sensörler Olarak Schiff Bazları

1930'lardan bu yana potansiyometrik membran sensörleri farklı alanlarda büyük pratik uygulanabilirliği sağlamıştır. Bu sensörlerin tepki mekanizması, düşük elektrik akımı altında sıfır akım rejimi veya akım altında potansiyel ölçülmesine dayanır. Moleküler tanıma göre dizayn edilmiş potansiyometrik membran sensörleri, seçici çeşitli moleküler etkileşimler üzerinden başka hedef türlerini tanıyan bir molekül içerirler [41].

Farklı çok sayıdaki Schiff bazı ligandları spesifik metal iyonları için mükemmel bir seçicilik, hassasiyet ve kararlılık gösterdiği gibi potansiyometrik sensör katyon taşıyıcılar olarak kullanılmıştır [41].

1.11.4. Çözücü Ekstraksiyon Reaktifleri Olarak Schiff Bazları

Çözücü ekstraksiyon ayırıştırma iki karışmaz sıvı fazda bileşiklerinin çözünürlük bakımından farklılıklarına dayanır. Genelde ilk aşama bir sulu çözelti olup, ikinci faz, su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Salophen kullanılan bir çözücü ekstraksiyonu Kim ve arkadaşları tarafından incelenmiştir, Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} için su örneklerinde eser miktar tahmini yapmak için kullanılmıştır. Salophen salen türevinin başka bir türüdür [41]. Tiyofen ya da fenol ya da alt-birimlerini içeren makrosiklik Schiff bazları sentezlenmiş ve çift değerli geçiş metali iyonları ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak ligand-metal etkisi incelenmiştir [41].

1.11.5. Katı Faz Ekstraksiyonda Sorbent Olarak Schiff Bazları

Katı faz tipik olarak çapraz bağlanmış polistiren gibi bir bağlanmış organik faz veya silika gibi küçük gözenekli bir organik polimer parçacıktan oluşur. Doğal yapıları ve

sorbentözellikleri açısından metalik türlerin etkili tutulmasında Schiff bazları öneme sahiptir. Budziak ve arkadaşları belirli hacim ve deriştirme ile zenginleştirme uygulanarak sırasıyla bakır(II) ve kadmiyum(II) tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Su referans malzemeleri ve çevre örneklerinin analizi ile sonuçlar elde edilmiştir.

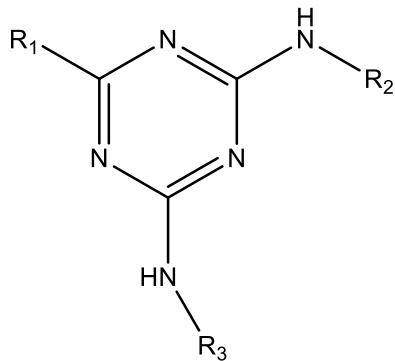
Başka bir çalışmada da son zamanlarda sentezlenmiş Schiffbazları tarafından modifiye silika membran diski kullanılarak, Alev atomik absorpsiyon yöntemi ile Fe(III)'ün spektrometrik tayini sulu örneklerde yapılmıştır [41].

1.11.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde Schiff Bazları

Son yıllarda yüksek performanslı sıvı kromatografisindeki (HPLC) hızlı gelişim kromatografik yöntemlerle inorganik analizlerin olanaklarını genişletmiştir. Kromatografik yöntemler metal şelatların ayrılması ve belirlenmesi için çok uygundur. Kanbayashi ve grubu eser miktarlarda Co^{2+} iyonu için yüksek ölçüde seçiciliğe sahip bir yöntem geliştirmiştir. Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{5+} iyonları için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile ve spektrofotometrik tespit için kromojenik bir reaktif ilavesi olmaksızın tayin başarılmıştır [41].

1.12. Triazin Bileşikleri

Azot donor atomu içeren triazinler, kompleks oluşturma özellikleri bakımından ilginç heterosiklik bileşiklerdir (Şekil 1.5). Uzunca bir süredir triazin bileşikleri ve formları farklı amaçlar ile kimya alanında kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Triazin bileşiklerinin temel gösterimi.

Metal iyonlarını uygun donör atom konfigürasyonları ile bağlamak için özellikle 2,4-diamino-1,3,5-triazinli diimin bileşikleri kullanılabilir. Fakat literatürde 2,4-diamino-1,3,5-triazin ile elde edilen Schiff bazlarının sentezi hakkında birkaç rapor bulunmaktadır[41-45]. Son zamanlarda ise Singh ve arkadaşları 6-metil-1,3,5-triazin ve 6-fenil-1,3,5-triazin-2,4-diaminden elde edilen iki diamin bileşiklerini rapor etmiştir[45]. Naeimi ise 2,4-diamino-1,3,5-triazinden türetilen bazı diamin bileşiklerinin sadece sentezini rapor etmiştir[43]. Ancak, bunların metal kompleksleri ya da analitik ligand olarak kullanımı hakkında literatürde hiç bir malumat yoktur.

1.13. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

Normal şartlarda ağır metal ifadesi fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller için kullanılmaktadır. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere birçok metal doğaları gereği, yerkürede kararlı bileşikleri halinde veya silikatlarla birlikte bulunmaktadır [46].

Zehirli ve tehlikeli kirletici olarak ifade edilen ağır metaller, çevresel önemleri açısından pestisidlerden sonra ikinci sırayı alırlar. Bu tür metallerin en büyük özelliği diğer toksik kirleticilerden farklı olarak bozulmaya uğramamalarıdır [47]. Ağır metaller; azot, kükürt ve oksijen içeren biyolojik maddelerin ligandları başta gelmek üzere, kompleksleştirmeye büyük eğilim göstermektedir ve proteinlerin moleküler yapısındaki değişiklikler, hidrojen bağlarının kırılması veya enzimlerin inhibisyonu(yıkımı) olarak ortaya çıkabilmektedir[48].

1.13.1. Cıva Metali

Cıva doğada çok farklı şekilde bulunabilmektedir. Metalik cıva, organik cıva ve inorganik cıva şeklinde sınıflandırılmaktadır. Organik cıvaya örnek olan metalik cıva endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Metalik cıva parlak ve gümüş beyazı rengine, kokusuz bir sıvıdır. Metalik cıva klor gazı, sodyum hidroksit yapımında ve termometrelerde, diş dolgularında ve pillerde kullanılır. Cıva tuzları ise cilt zayıflatıcı kremlerde, antiseptik kremler ve merhemlerde kullanılmaktadır. İnorganik cıva bileşikleri kömür madenlerinden, yakılan kömürden havaya geçerken doğal atıklardan da suya ve

toprağa geçer. Bir diğer cıva çeşidi ise metil cıvadır ve bakteriler aracılığıyla suya geçerek balıkların dokularında birikebilmektedir.

Cıvanın toksik etkisi vücuda alınma şekline göre değişmektedir. Havadaki tanecik miktarının 10 mg/m^3 'ün üzerinde olması sağlık için tehdit unsurudur. Cıvanın solunması durumunda başta solunum sistemi olmak üzere sindirim sistemi de zarar görmektedir. Uzunca süre cıva solunması merkezi sinir sisteminde hasarlara neden olur. Organik cıvanın nörotoksik etkileri 1866 yılından bu yana bildirilmekle birlikte zehirlenmenin en önemlisi Minamata-Japonya'da 1953 yılında yaşanmıştır. Minamata körfezinde özellikle körfezden düzenli olarak balık yiyenlerde hastalıklar ortaya çıkmıştır. Bu durum metil cıva zehirlenmesi olarak tarihte yerini almaktadır [49].

Yüksek oranda cıva zehirlenmesi cenin gelişimine, beyine ve böbreklere zarar verir. Özellikle metil cıva vücuda alındığında beyine kadar ulaşmakta, yetişkinlere oranla çocuklarda daha fazla hasara yol açmaktadır [50].

1.14. Metot Validasyonu

Analitik kimyacıların laboratuvarlarda elde ettikleri sonuçların ne oranda doğru olabileceği bazı yöntemlerle tahmin edilebilir. Analizcinin elde ettiği sonuç veya sonuçlar rakamla ifade edilmeli, bu sonucun veya sonuçların elde edilmesi sırasında mümkün hata kaynakları ve hataların sonuç veya sonuçlar üzerindeki etkileri belirtilmelidir. Sağlıklı bir analiz sonucu elde edebilmek için analiz en az üç kez numuneler ile tekrarlanmalıdır. Bir veya iki analiz ile elde edilen sonucun gerçeği ne derecede yansıttığını tahmin etmek oldukça güç olmaktadır. Bu nedenle yöntem geçerliliği (validasyonu) yapılmalıdır.

Bir analitik metodun kendi amacı için kabul edilebilir olduğunu kanıtlayan işlemlere metot validasyonu adı verilir. Bu amaçla validasyon; metodun özgünlüğü, doğrusalılığı, doğruluğu, kesinliği, doğrusal aralığı, gözlenebilme ve tayin sınırı, sağlamlığı gibi parametrelerin belirlenmesiyle sağlanmaktadır [51].

1.14.1. Doğruluk

Doğruluk, analiz sonucunun gerçek değere ne kadar yakın olduğunun bir ifadesidir. Doğruluk, ölçümlerin aritmetik ortalamasının doğru değere yakınlığı olarak tanımlanmakta ve % hata olarak da ifade edilmektedir (Denklem 1.3).

$$\% Hata = \frac{(X_G - X_{ORT})}{X_G} \times 100 \quad (1.3)$$

Denklem de X_G doğru değeri, X_{ORT} ise ölçümlerin aritmetik ortalamasını göstermektedir.

1.14.2. Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik

Yöntemin kesinliği, herhangi bir değerin tekrarlanabilme kabiliyeti veya bireysel test sonuçlarının birbirine yakınlığının bir derecesi olarak ifade edilir. Yöntem kesinliği, standartların onayladığı bir seri farklı ölçümün test sonuçlarına etkisidir. Kesinlik % bağlı standart sapma ile verilmektedir. Kesinlik için kabul edilen kriter analizin tipine dayanır. Ayrıca kesinlik, analit konsantrasyonuna, analiz tekniğine bağlı olup bağlı standart sapma %2 ve %20'den fazlaya kadar çeşitlilik gösterebilmektedir.

Tekrarlanabilirlik, aynı birey tarafından aynı şartlarda kısa zaman zarfında aynı miktardaki örneğin belli bir metot kullanılarak yapılan bir seri işlemin, kesinliği olarak tanımlanır. Tekrarlanabilirlik, kesinliğin bir göstergesidir.

1.14.3. Seçimlilik ve Duyarlılık

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırı konsantrasyon birimleriyle verilir (Denklem 1.4). Bir analitik ölçümde konsantrasyon çok düşükse şahit ile eşdeğerde cevap alınır. Pratikte gözlenebilme sınırı, en az on şahit çözelti için ölçülen sinyallerin standart sapmasının üç katı alınarak hesaplanabilir [50].

$$LOD = 3\sigma/m(1.4)$$

σ : şahidin standart sapması, m: kalibrasyon grafiğinin eğimi.

1.14.4. Tayin Sınırı (TS, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik oldukça düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır LOD değerinin bazen 3 bazen de 9 veya 10 katı olarak alınır, bu değere tayin sınırı denir (Denklem 1.5). Bu sınır için önemli bir ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırının 3 katı kadar bir konsantrasyon gerekmektedir[50].

$$LOQ = \frac{9\sigma}{m} \quad (1.5)$$

σ : şahidin sinyalinin standart sapması, m : kalibrasyon grafiğinin eğimi.

1.14.5. Çalışma Aralığı

Tayin edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır.

1.15. Floresans Spektrometresi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

Gravimetri ve kulometri hariç bütün analitik yöntemler için kalibrasyon gerekmektedir. Yöntemin kalibrasyonu ölçülen analitik sinyal ile analit konsantrasyonu arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. En çok kullanılan iki yöntem: Dış kalibrasyon doğrusu yöntemi ve standart ekleme yöntemidir. Floresans spektroskopisinde de bu yöntemler kullanılmaktadır.

1.16. Dış Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi

Floresans spektroskopisinde kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Konsantrasyonları bilinen standart çözeltilerin kaydedilen floresans şiddeti değerleri, analit konsantrasyona karşı grafiğe geçilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra örneğin floresans şiddeti ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin konsantrasyonu bulunur [7].

1.17. Standart Ekleme Yöntemi

Analizde, numunenin bulunduğu matriks etkisiyle fiziksel ve kimyasal girişimler meydana gelebilmektedir. Numunenin matriksi tam olarak bilinmediğinde bu durum sonuçlara etki eder. Bu etkiyi gidermek için standart ekleme yöntemi kullanılır.

Bu yöntem için numune en az üç kısma ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme saf su ile tamamlanır. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltilerden eklenir ve hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf su ile tamamlanır. Her çözeltinin absorbans veya floresans şiddetleri ölçülür ve eklenen standart konsantrasyonlarına karşı okunan değerler grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi, çözeltideki bilinmeyen konsantrasyonunu verir.

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen değerler, bu değerlerin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirtecek şekilde verilir [7].

1.18. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile triazin grubu içeren iki farklı diamin bileşiğinin reaksiyonu sonucunda dört yeni Schiff bazı sentezlendi ve karakterize edildi. Bu bileşiklerin öncelikli olarakasetonitril-su ortamında Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile etkileşimi spektrofotometrik ve spektroflorimetrik yöntemle incelendi. Bu ölçümlere dayanarak ligandların seçimli etkileştiği katyonlar belirlendi.

Spektrofotometrik ve spektroflorimetrik titrasyon sonuçlarından ligandların bu iyonlarla oluşturduğu komplekslerin bileşimleri ve kararlılık sabitleri hesaplandı.

2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin'den elde edilen diimin bileşiği kullanılarak Hg(II) iyonunun tayini için bir spektroflorimetrik metot geliştirildi. Metodun doğruluğu spayk edilmişmusluk suyu numunesinde Hg(II) tayini yapılarak gösterildi.Danışman hocam Prof. Dr. Miraç OCAK ve lisansüstü çalışma grubumuzunliteratüre kazandırdığı modifiye edilmiş bir standart ekleme metodu uygulanarak matriks etkisi giderildi. Önerilen metodun doğrusal aralığı 0,2-2,6 mg/L arasındadır. Tespit ve tayin sınırları sırasıyla 0,08 ve 0,23 mg/L'dir.

Tayin öncesinde ayırma ve zenginleştirme gibi işlemlere gerek duymayan, basit ve ekonomik olan metot, musluk suyu numunelerindeki cıvanın tayin edilmesi için uygundur.

1.19. Literatür Özeti

Hg(II) iyonu ile ilgili literatüre kazandırılmış çalışmalar:

Dimetilaminosinamaldehit-aminotiyoüre (DA) ile dizayn edilmiş yeni bir floresan kemosenör sentezlenmiş, teorik ve deneysel bir çalışmaya uygulanmıştır. Deneysel araştırmalar teorik sonuçlar ile iyi bir uyum oluşturmuş ve DA, eş zamanlı sulu çözelti içinde cıva, gümüş ve bakır ölçümü için kemosenör olarak kullanılabilmiştir. Oluşturulan moleküller kullanılarak floresans sönümleme Doğal Bağ Orbitaleri'ni (NBO) için araştırılmıştır [52].

Hassas bir akış-enjeksiyon spektrofotometrik yöntemi, çevresel ve farmasötik örneklerde Hg(II)'nin hızlı ve basit belirlenmesi için sunulmuştur. Kullanılan yöntemde müreksit (amonyum purpurat), taşıyıcı akımında floresans reaktif olarak kullanılmıştır. Müreksit, Hg(II) ilavesi ile 435 nm'de doğrusal olarak azalan bir emisyon tepesi oluşturmuştur. Yapılan ölçümde Hg(II)'nin doğrusal aralıktan sapma oranı %2,5 olarak bulunmuş, gözlenebilirlik sınırı 1 ng/mL olarak tespit edilmiş ve yöntem Hg(II) tayini için çevresel numunelerde uygulanmıştır [53].

Xingguang Su ve arkadaşları; suda çözünür, floresan, konjuge polimer tabakalı filmlere dayalı, basit ve duyarlı bir Hg(II) sensörü geliştirilmiştir. Çalışmada Hg(II) konsantrasyon aralığı $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ - $2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak ifade edilmiş, Hg(II) için LOD $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak tespit edilmiştir. Önerilen floresans film sensörü tatmin edici tekrarlanabilirlik ve doğruluk ile çeşitli su örneklerinde Hg(II) tayini için kullanılmıştır [54].

İki dansilkısının sahip yeni bir makromolekölolan 2-[4-(2-aminoethylthio) bütiltio] etanamin dayalı floresan sensör olarak elde edilen yeni molekül ile çeşitli geçiş metali, alkali ve alkali toprak iyonlarına karşı cıva metalinin algılanma özellikleri incelenmiştir. Tasarlanmış bileşiğin, Hg^{2+} selektifliği ile floresan bağlanması üzerine geçiş incelenmiş ve $2.49 \times 10^{-7} \text{ M}$ veya 50 ppbgibi bir algılama sınırı ile asetonyitril-su çözücü karışımlarında Hg^{2+} için seçici algılama sağlanmıştır [55].

Çalışmada, cıva iyonları için hassas ve seçici, geri dönüşümsüz optik kimyasal sensör (optode) tanımlanmıştır. Yöntemde algılama düzeni yeni sentezlenmiş floroiyonofor ile Hg(II) etkileşimine dayanmakta, PVC membran kullanılmış. Sensör membranlar sulu cıva iyonunu belirlenmesi için test edilmiş. Bu membranlar Hg(II) tayini için $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ –

1.0×10^{-9} M sınırında çalışma aralığı sunmuş, gözlenebilme sınırı ise 4,3 ppb olarak tespit edilmiş. Oluşan kompleksin bileşimi 1:1 olarak bulunmuştur [56].

Yeni bir floresan reaktif, 2-hidroksi-1-naftaldehid-8-aminokinolin (HNAAQ) sentezlenmiş, cıva ile reaktif floresan olma özellikleri incelenmiştir. Oluşan şelatlanma ile, hassas bir spektrofotometri yöntemi pH 8.0'de, su-etanol ortamı içinde cıva(II)'nin eser miktarlarda belirlenmesi için geliştirilmiştir. Sağlanan koşullar altında, Hg-HNAAQ kompleksi, sırasıyla 406 ve 445 nm uyarma ve emisyon maksimumuna sahip, doğrusal aralığı $0-16 \mu\text{g L}^{-1}$ olan ve gözlenebilme sınırı $0,056 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunan bir kompleks olmuştur. Bu yöntem atık sulara Hg(II) tayininde uygulanmıştır [57].

Bir seri (1-4) indolbazlı floresans özellik gösteren kemosenörler tasarlanmış, bu sensörlerin geçiş metalleri ile etkileşimleri karakteristik olarak incelenmiştir. Sensör 1 ve 2'nin DMSO:Su ortamında bir dizi metal iyonu arasında Hg(II) için seçici özellik gösterdiği tespit edilmiş, oluşan kompleks sabitleri hesaplanmış ve örneklerinde tayin, tespit sınırları sırasıyla 28,08 mg/L ve 20,58 mg/L olarak bulunmuştur [58].

Disülfid bağlı naftalimit gruplu dimer probu çalışmada cıva iyonu tanınması için tasarlanmıştır. Deney sonuçlarından probun nötr tampon çözeltisi içinde Hg^{2+} 'ye geri tepki göstermesiyle diğer metal iyonları ile karşılaştırıldığında Hg^{2+} 'ye karşı seçicilik ve hassasiyet gösterdiği ortaya koyulmuştur. Probu floresans ölçümleri sonucunda 0-3,0 mg/L doğrusal aralığında Hg(II) ile etkileştiği görülmüş, tayin sınırı ise 0,076 mg/L olarak tespit edilmiştir. Hg(II)'ye hassasiyet gösteren probun çevresel örneklerde tayin amaçlı kullanılabileceği ortaya koyulmuştur [59].

Ekstraksiyonlu, polivinilalkolün (PVAI) su stabilizasyonu yoluyla Hg(II) metali için eser miktarda tayini spektrofotometrik yöntemlerde araştırılmıştır. Benzen ile ekstrakte edilen veya yüksek asitli çözelti içinde bulundurulmuş Rodamin B ile Hg(II) iyonunun ilişkisi $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamine B})^+]_2$ kompleksinin oluşumu üzerine dayanır. Hg(II) tayini için yöntemin doğrusal aralığı 1-12 mg/L olarak belirtilmiş ve tayin sınırı 1 mg/L olarak bulunmuştur [60].

Basit ve düşük maliyetli bir yöntem eser miktardaki cıva(II) tayini için dental-birim atıksuları ve gübre örneklerinde geliştirilip uygulanmıştır. Bu geliştirilen metod 6-hidroksi-3-(2-okso-3-amin-2-iyokso-2H-1,3-tiyazin-4(3H)-on reaktifi ile Hg(II) iyonlarının reaksiyonu sonucunda oluşan kompleksinin tampon (pH 4-6) çözelti içindeki 505 nm'de oluşturduğu absorpsiyon spektrumuna dayanmaktadır. Hg(II) ile oluşan

kompleksin doğrusal aralığı 0,2-2 mg/L ve tayin sınırı 0,026 mg/L olarak belirtilmiştir [61].

Hg^{2+} iyonu için yeni bir floresans kemosenör olarak Schiff bazı üzerinden modifiye edilmiş SBA-15 reaktifi geliştirilmiştir. SBA-15 sıralı gözenekli yapısı ile hibrit malzeme olan PMBA-SBA ile muhafaza edilmiştir. PMBA-SBA ile Hg(II) iyonunun etanol: su içinde floresans sönümlemesi yaptığı gözlenmiş, yöntemin doğrusal aralığı 0,4-3 mg/L olarak görülmüş tayin sınırı ise 0,12 mg/L olarak bulunmuştur [62].

Yapılan çalışmada spektrofotometre ile işlevselleştirilmiş merkaptotiyadiazol başlıklı gümüş nanopartikülleri (AGNPS) kullanılarak sulu çözeltide Hg(II) 'nin yüksek ölçüde seçici ve hassas belirlenmesi açıklanmaktadır. Dizayn edilen bu molekül ile floresansda 400 nm'de uyarılma gerçekleşince 677 nm'de maksimum emisyon gözlenmiş, Hg(II) iyonu ilavesinden sonra 677 nm'deki artış da bir azalma gözlenmiştir. Emisyon yoğunluğundaki azalmaya göre Hg(II) konsantrasyonu tespit edilmiştir. Hg(II) iyonu için tayin sınırı 1,0 pg/L olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntem nehir suyu, endüstriyel atık su ve su numuneleri içinde Hg(II) tayini için kullanılmıştır. Ölçümler ICP-AES ile gerçekleştirilmiştir [63].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi :	Perkin Emler One FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
PTIQ Spektroflorimetresi:	QM-4-2006 A Photon Technologies International Quanta (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Uv-Vis Spektrofotometresi :	Analytik Jena Specord 210 Plus Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
pH Metre :	Eutech Instruments pH 510 Cyberscan (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Analitik Terazi :	Sartorius Ed224s (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Vorteks Çalkalayıcı :	Heidolph Instruments D-91126 (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Deiyonize Su Cihazı :	Merck Milipore Direct-Q 8 UV (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
LC-MS :	Termo TSQ Quantum Access Max (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merk. Araş. Lab.)
NMR :	Agilent 400/54 Annual Refill (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merk. Araş. Lab.)

2.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

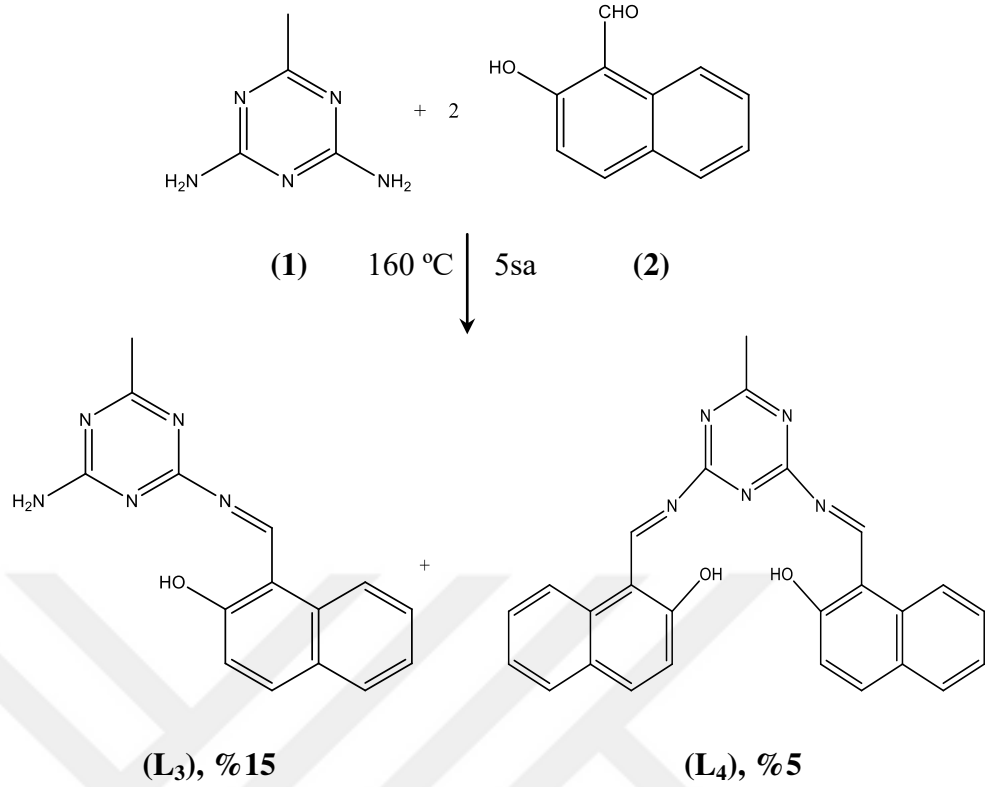
Absorbsiyon ve floresans ölçümleri için spektrometrik saflıkta olan Asetonitril (Merck) çözücü olarak kullanıldı. 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin (Alfa Easer), 9-antraldehit (Alfa Easer), 2-hidroksi-1-naftaldehit (Sigma Aldrich), 4,6-diamino-2-hidroksi-1,3,5-triazin (Alfa Easer), 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin (Alfa Easer), 2,4-diamino-6-nitrokinozolin (Alfa Easer) maddeleri satın alındı. $H(AuCl_4)$, $Al(NO_3)_3$, Sb_2O_3 , H_3BO_3 , $Bi(NO_3)_3$, $NaBr$, $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $Cd(NO_3)_2$, $NaCl$, $Cr(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_3$,

K_2CrO_4 , NaF , KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Mg(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $AgNO_3$, Na_2SO_4 , Sc_2O_3 , $SnCl_4$, $Sr(NO_3)_2$, $TiNO_3$, SeO_2 , $(NH_4)_2WO_4$, NH_4VO_3 , $(NH_4)_2TiF_6$, $Y(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ Merck firmasından satın alındı. Çalışma çözeltileri olarak 1000 mg/L'lik standart metal çözeltileri (Merck) uygun oranlarda seyreltilerek kullanıldı. Sulu çözeltilerin gerekli seyreltme işlemleri için deiyonize saf su kullanıldı. pH 1,0 (gilisin, sodyum klorür, hidroklorik asit), pH 2,0 (sitrik asit, sodyum hidroksit, hidroklorik asit), pH 3,0 (sitrik asit, sodyum hidroksit, hidroklorik asit), pH 4,0 tamponu (potasyum hidrojen ftalat, pH 5,0 tamponu (sitrik asit, sodyum hidroksit), pH 6,0 ve pH 7,0 tamponu (sitrik asit, sodyum hidroksit), pH 8,0 (borik asit, sodyum hidroksit, hidroklorik asit) tamponları Merck firmasından satın alınıp kullanıldı.

2.3. Kullanılan Ligandların Sentezi

2.3.1. 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit Reaksiyonu

Katı başlangıç maddeleri 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin (1) (0,44 g, 1,32 mmol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehid (2) (0,44 g, 1,32 mmol) havan içinde ince toz haline getirildi ve 5 saat, 160 °C'de reaksiyon balonunda karıştırıldı. 15 mL kloroform karışıma ilave edildi. Reaksiyona girmeyen amino bileşiği süzüldü. Süzüntü önce 5 mL kalıncaya kadar evapore edilerek deriştirildi. Bileşik (L_3) ve (L_4), sırasıyla, %15 ve %5 verimle, kloroform ile silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile reaksiyon karışımından izole edildi.



Şekil 2.1. (L₃) ve (L₄) ligandların sentez şeması.

Yeni ligandların sentezi (L₃) ve (L₄) Şekil 2.1'de özetlenmiştir. Başlangıç maddesinin (1) IR spektrumunda primer amine ait olan gerilim titreşimlerinin olmaması ve diimin (L₄) bileşiğine ait karbonil grubu titreşim geriliminin spektrumda görülmesi yapıyı desteklemiştir. 1628 cm⁻¹'de görülen gerilim titreşimi C=N gruplarının varlığını teyit etmektedir. Diiminin ¹H-NMR spektrumunda başlangıç maddesinin (1) birincil amin gruplarına ait $\delta = 5.03$ ppm'deki singletin yokluğu (L₄) diimin bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. –NH hidrojeni ile komşu bağlanma gösteren –CH protonları için $\delta = 9.40$ ppm'de ($J = 10.9$ Hz) bir dublet (2H) bulunmaktadır. Benzer şekilde, –NH protonuna komşu –CH hidrojen ile birleştirme için $\delta = 13.82$ ppm'de ($J = 11.6$ Hz) bir dublet (2H) vardır. Bu tip alan yarılmaları CDCl₃ içinde diimin (L₄) bileşiğindeki keto-amin formunun hakimiyeti ile açıklanabilir. Keto-amin formunun naftalendiamin Schiff bazları içinde baskın olduğu bilinmektedir [28-31].

Diimin bileşiğinin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiyi ¹³C-NMR spektrumu vermektedir. $\delta = 187,02$ ppm'deki karbon rezonansı keto-amin formunda karşılık gelen karbonil karbonuna aittir. Diğer yandan, (L₄)'ün kütle spektrumunda $m/z = 434,49$ [M]⁺ de görülen moleküler iyon piki yapıyı teyit etmektedir. Monoamin bileşiğinin (L₃) IR

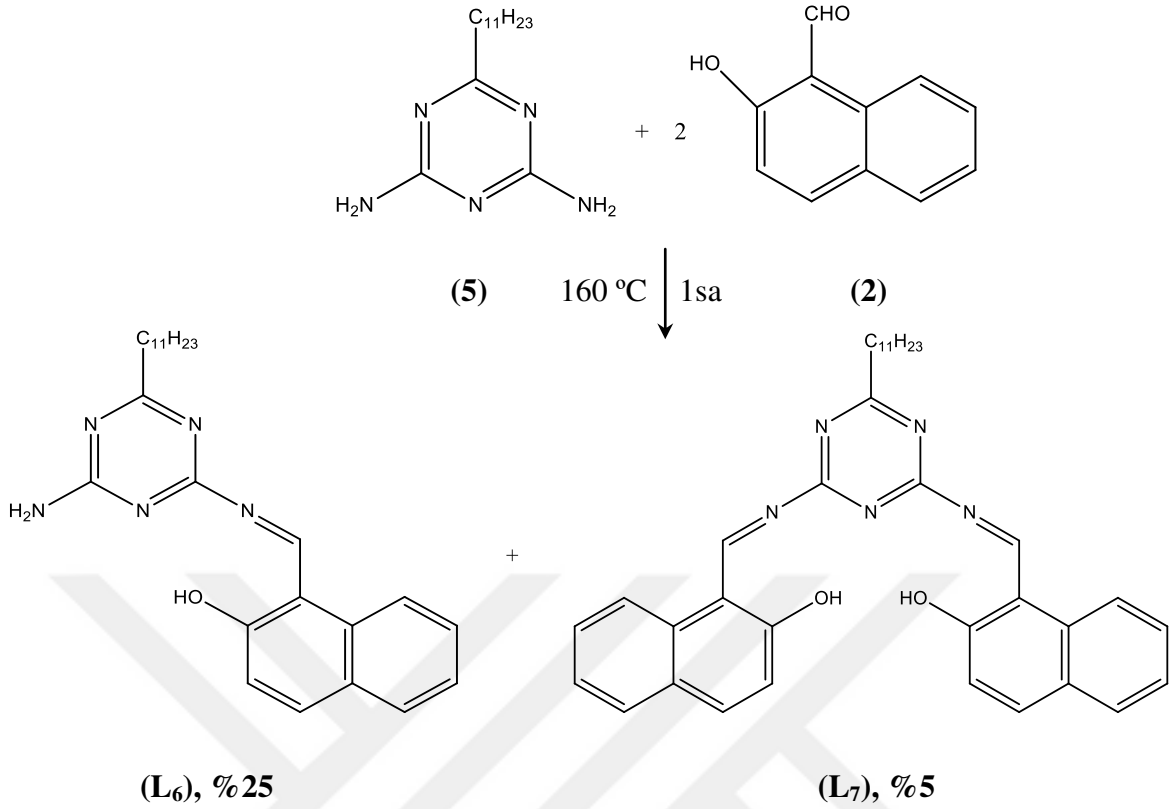
spektrumundaki 1624 cm^{-1} gerilim titreşimi $\text{C}=\text{N}$ gruplarının varlığını teyit eder. Ancak, 1678 cm^{-1} karbonil grubunun gerilme titreşimleri zayıf bir bant şeklindedir. Bu sonuçlar L_3 bileşiğin keto-enol tautomerisi gösterdiğini ve katı halde fenol-imin halinde olduğunu göstermektedir. L_3 bileşiğinin döteryum ile alınan ^1H -NMR spektrumunda keto-amin formundaki $-\text{NH}$ protonlarına ait bir singlet (her bir ^1H için) ve sırasıyla $\delta = 13.62\text{ ppm}$, $\delta = 9.40\text{ ppm}$ 'de gözlenen $\text{C}=\text{H}$ protonları mevcuttur. $\delta = 5.37\text{ ppm}$ 'deki 2H değerindeki NH_2 singleti D_2O ilavesi ile kaybolmuştur. Monoimin bileşiğinin (3) kütle spektral analizinde görülen $m/z = 280,20\text{ [M+1]}^+$ piki yapıyı desteklemektedir.

(L_3) ligandı için; en $209\text{--}210^\circ\text{C}$. IR (cm^{-1}): $3279\text{--}3115$ (NH_2), 3061 (Ar-H), 2925 (C-H), 1678 ($\text{C}=\text{O}$), 1624 ($\text{C}=\text{N}$); ^1H -NMR (CDCl_3) : (δ) 6.66 (d, 1H, Ar-H), 7.29 (d, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (d, 1H, Ar-H), 7.93 (d, 1H, Ar-H), 5.37 (s, 2H, NH_2), 2.46 (s, 3H, CH_3); MS: $m/z = 280.20\text{ [M+1]}^+$.

(L_4) ligandı için; en $209\text{--}210^\circ\text{C}$. IR (cm^{-1}): 3444 (OH), 3077 (Ar-H), $2920\text{--}2849$ (C-H); 1628 ($\text{C}=\text{N}$); ^1H -NMR (CDCl_3): (δ) 2.61 (s, 3H, CH_3), 6.66 (d, 2H, Ar-H), 7.33 (t, 2H, Ar-H), 7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 7.99 (d, 2H, Ar-H), 9.38 (d, 2H, $=\text{CH}$), 13.81 (d, 2H, NH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): (δ) 25.55 , 111.28 , 119.85 , 125.54 , 127.09 , 127.31 , 129.16 , 129.37 , 129.68 , 133.75 , 141.50 , 142.83 , 187.02 . MS: $m/z = 434.55\text{ [M]}^+$.

2.3.2. 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit Reaksiyonu

Katı başlangıç maddeleri 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin (1) ($0,25\text{ g}$, $0,94\text{ mmol}$) ve 2-hidroksi-1-naftaldehid ($0,324\text{ g}$, $1,88\text{ mmol}$) havan içinde ince toz haline getirildi ve 1 saat , 160°C 'de reaksiyon balonunda karıştırıldı. Karışıma 15 mL kloroform eklendi ve yıkama çözücüsü olarak diklorometan:etilasetat ($99:1$) karışımı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bileşik (L_6) ve (L_7) sırasıyla $\%25$ ve $\%5$ verimle, kloroform ile silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile reaksiyon karışımından izole edildi.



Şekil 2.2.(L₆) ve (L₇) ligandların sentez şeması.

Yeni ligandların sentezi (L₆) ve (L₇) Şekil 2.2’de özetlenmiştir. Başlangıç maddesinin (5) IR spektrumunda primer amine ait olan gerilim titreşimlerinin olmaması ve aldehit (2) bileşiğine ait karbonil grubu titreşim geriliminin ürünün spektrumunda (L₇) görülmesi yapıyı desteklemiştir. 1630 cm⁻¹’deki gerilme titreşimi C=N gruplarının varlığını teyit eder. L₇ bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda komşu bir –NH hidrojeni ile eşleşme gösteren –CH protonları için $\delta = 9.42$ ppm’de ($J = 10.9\text{Hz}$) bir dublet (2H) vardır. Benzer bir şekilde, –NH protonuna komşu –CH hidrojeni ile eşleşme gösteren $\delta = 13.83$ ppm’de ($J = 10.9\text{Hz}$) bir dublet (2H) vardır. Bu tip alan yarılmaları, döteryum içinde diimin bileşiğinin (L₇) sahip olduğu keto-amin formunun hakimiyeti ile açıklanabilir. L₇ bileşiğin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler de ¹³C-NMR spektrumu ile sağlanır. $\delta = 187,21$ ppm’deki karbon rezonansı keto-amin formunda karşılık gelen karbonil karbonuna aittir. Diğer yandan, L₇bileşiğin kütle spektral analizinde görülen $m/z = 574,30$ [M+1]⁺ moleküler iyon tepe noktası önerilen yapıyı teyit eden bir spektrum olmuştur. L₆ monoimin bileşiğinin IR spektrumunda 1625 cm⁻¹’deki gerilme titreşimi C=N gruplarının varlığını teyit ederken, 1678 cm⁻¹’deki karbonil grubunun gerilme titreşimleri zayıf bir bant halinde görülmüştür. Bu sonuçlar L₆ bileşiğinin L₃ bileşiğindeki gibi tautomerik bir ketoamin-

fenol iminformuna sahip olduğunu göstermiştir. L_6 bileşiğinin döteryum ile alınan ^1H -NMR spektrumunda keto-amin formundaki $-\text{NH}$ protonlarına ait bir singlet (her bir ^1H için) ve sırasıyla $\delta = 13,66$ ppm ($J = 10,75$ Hz), $\delta = 9,41$ ppm ($J = 10,98$ Hz)'de gözlenen $\text{C}=\text{H}$ protonları mevcuttur. $\delta = 8,50$ ppm'deki NH_2 singleti (2H) D_2O ile kaybolmuştur. Monoimin bileşiğinin (L_6) kütle spektral analizinde görülen $m/z = 574,30$ $[\text{M}+1]^+$ piki yapıyı desteklemektedir.

(L_6) ligandı için; en 274-276°C. IR (cm^{-1}): 3275-3108 (NH_2), 2950-2851 (C-H), 1678 ($\text{C}=\text{O}$), 1625 ($\text{C}=\text{N}$); ^1H -NMR (CDCl_3): (δ) 6.68 (d, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.63 (d, 1H, Ar-H), 7.92 (d, 1H, Ar-H), 5.50 (s, 2H, NH_2), 2.67 (t, 3H, CH_3), 1.28-1.82 (m, 20H, CH_2).

(L_7) ligandı için; en 209-210 °C. IR (cm^{-1}): 3060 (Ar-H), 2920-2850 (C-H); 1711 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{N}$); ^1H -NMR (CDCl_3): (δ) 1.27-3.69 (m, 20H, CH_2), 2.86 (s, 3H, CH_3), 6.69 (d, 2H, Ar-H), 7.35 (t, 2H, Ar-H), 7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.67 (d, 2H, Ar-H), 8.00 (d, 2H, Ar-H), 9.44 (d, 2H, $=\text{CH}$), 13.84 (d, 2H, NH); ^{13}C -NMR (CDCl_3): (δ) 14.26, 22.70, 27.14, 29.79, 31.66, 38.53, 117.74, 120.07, 123.21, 124.58, 125.63, 126.91, 127.42, 129.56, 130.35, 133.23, 141.64, 142.72, 187.21. MS: $m/z = 574.30$ $[\text{M}+1]^+$.

2.4. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Ligandların çözüneceği çözücüyü belirlemek amacıyla kloroform, diklorometan, tetrahidrafuran (THF), aseton, asetonitril, dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), etanol ve metanol gibi çözücüler denendi. Uygun floresans ve absorpsiyon değerlerinin elde edildiği konsantrasyonu belirlemek için 1×10^{-5} - 8×10^{-6} M arasında ligand çözeltileri ayarlandı. L_4 diimin ligandının stok çözeltileri hem aseton hem asetonitril ile, L_7 diimin ligandının stok çözeltileri asetonitril ile hazırlandı. L_6 monoimin ligandının stok çözeltisi THF ile hazırlandı.

2.5. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Metal ligand etkileşimi, Uv-Visspektrofotometrede alınan absorpsiyon spektrumları ve spektrofotometrede alınan emisyon spektrumları ile incelendi. Uygun metallerin 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden deiyonize sudaki stok çözeltileri hazırlandı ve istenen konsantrasyona seyreltildi.

2.6. Musluk Suyu Numunesi Temini ve Analize Hazırlanması

Su numunesinde Hg(II) iyonunun tayini için Karadeniz Teknik Üniversitesi Kampüs Suyu'ndan numune alındı. Alınan numuneler yapılacak olan çalışmalar öncesinde 0,45 µm selüloz membrandan süzüldü. Başka bir işleme tabi tutulmayan numuneler polietilen şişelerde 4 °C'de buzdolabında muhafaza edildi.

2.7. Yapılan Ölçümler

2.7.1. Spektrofotometrik Ölçümler

Yaklaşık 10^{-6} M'lık ligand çözeltilerinin Uv-Vis absorpsiyon spektrumları alındığında en yüksek molar absorbtivite elde edileceği çözücü tespit edildi. Şekil 3.1 ve 3.2 ligandların Uv-Vis spektrumuna çözücülerin etkisini göstermektedir.

2 mL 1×10^{-6} M ligand çözeltisi içerisine 2 mL 1×10^{-5} M metal çözeltieri (Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) eklenerek oda sıcaklığında vorteks çalkalayıcı ile çalkalandı. Her iki ligand (4,7) için de aynı ilaveler yapılarak spektrofotometrede absorpsiyon spektrumları ölçüldü (Şekil 3.3 - Şekil 3.4). Kör okumaları için; ayrıca 2 mL 1×10^{-6} M ligand çözeltisine 2 mL asetonitril çözeltisi karıştırıldı, oluşan çözeltinin absorpsiyon spektrumu alındı. Bu grafiklerde L_4 ve L_7 için maksimum absorbansın olduğu dalga boyları sırasıyla 300 ve 487 nm idi.

Ayrıca Ba^{2+} metalinin değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligand 4'ün absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi incelendi. Bu spektrum Şekil 3.5'te verildi. Benzer değerlendirme L_7 ligandı için Hg^{2+} metaline karşı yapıldı. Spektrum Şekil 3.6'de gösterildi. L_4 ligandı için incelenen metal katyonlarından Ba^{2+} 'nin absorpsiyon spektrumuna (Şekil 3.7) olan etkisinden oluşan kompleksin kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplandı (Şekil 3.9) [59-61]. L_7 ligandı için incelenen metal katyonlarından Hg^{2+} 'nin absorpsiyon spektrumuna (Şekil 3.8) olan etkisinden oluşan kompleksin kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplandı (Şekil 3.10). Hesaplanan bu değerler Tablo 3.1'de gösterildi. Diğer incelenen metaller için ise kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplanabilecek veriler elde edilemedi.

2.7.2. Spektroflorimetrik Ölçümler

Yaklaşık 10^{-6} M'lık ligand çözeltilerinin emisyon spektrumları alındığında en yüksek floresans şiddetinin elde edileceği çözücü tespit edildi. Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13 ligandların floresans spektrumlarına çözücülerin etkisini göstermektedir.

Spektroflorimetrik ölçümlerde 2 mL 1×10^{-6} M ligand 2 mL 1×10^{-5} M metal çözeltileri (Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) eklenerek oda sıcaklığında vorteks ile çalkalandı. Bu çözelti karışımları ile L_4 ligandı 330 nm'de, L_7 ligandı 320 nm'de, L_6 ligandı ise 340 nm'de uyarılma yapılarak floresans ölçümleri yapıldı, spektrumlar Şekil 3.14, 3.15, ve 3.16'da verildi.

Ayrıca L_4 'ün emisyon spektrumunda değişikliğe neden olan Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} ve Ni^{2+} metallerinin değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki L_4 'ün emisyon spektrumları üzerine etkisi incelendi. Bu spektrumlar Şekil 3.17, 3.18, 3.19, 3.20'de verildi. Benzer değerlendirme L_7 ligandı için Hg^{2+} metale karşı yapıldı. Spektrum Şekil 3.21'de gösterildi. L_6 ligandı için ise Fe^{3+} metalinin emisyon spektrumuna etkisi incelendi ve Şekil 3.23'de verildi. L_4 ligandı için incelenen metal katyonlarından Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} 'ün emisyon spektrumuna olan etkisinden oluşan komplekslerin kararlılık sabitleri ve kompleks bileşimleri hesaplandı (Şekil 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 ve Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33). L_7 ligandı için incelenen metal katyonlarından Hg^{2+} 'nin emisyon spektrumuna olan etkisinden oluşan kompleksin kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplandı (Şekil 3.28 ve Şekil 3.34). L_6 ligandı için incelenen Fe^{3+} katyonunun emisyon spektrumuna olan etkisi sonucunda oluşan kompleksin kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplandı (Şekil 3.29 ve Şekil 3.35). Hesaplanan bu değerler Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Diğer incelenen metaller için ise kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesaplanabilecek veriler elde edilemedi.

2.8. Kompleks Bileşiminin Tayini

Kompleks bileşimi tayini molar oranlar yöntemine göre yapıldı [59]. Absorbans değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalar için $[\text{M}]/[\text{L}]$ 'ye karşı $A_0 - A$ değerleri grafiğe geçirildi. Grafiğin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonu sonucu elde edilen kesişme noktasından x eksenine indirilen dikme, M:L kompleksinin bileşimini vermektedir. Bu grafikler L_4 ligandı için Şekil 3.7'de, L_7 ligandı için ise Şekil 3.8'de verildi.

Emisyon değerleri kullanılarak da aynı yöntemle kompleks bileşimi tayin edilebilir. Bu defa $[M]/[L]$ 'ye karşı F_0-F değerleri grafiğe geçirildi. Grafiklerden elde edilen ikidoğrunun kesiştiği noktadan x eksenine dikme indirildiğinde x ekseninde bulunandğer yine M:L kompleksinin bileşimini verir. Bu grafikler L_4 ligandı için Şekil 3.24 – 3.27 arasında, L_7 ligandı için Şekil 3.28'de ve L_6 ligandı için Şekil 3.29'da verildi.

2.9. Kararlılık Sabiti Tayini

Serbest ligand (L) ve metal (M) içeren kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), belirlenen uygun dalga boyundaki absorbands ve floresans değişiminde tayin edilebilir.



Absorbans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorbandsını (A_o) ve metalkatyonunu içeren çözeltinin absorbandsının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir[57].

$$\frac{A_o}{A_o - A} = \frac{\epsilon_L C_o}{\epsilon_L C_o - (\epsilon_L [L] + \epsilon_{ML} [ML])} \quad (2.2)$$

Burada C_o ligandın başlangıç konsantrasyonudur. ϵ_L ve ϵ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorbsivitesidir.

Eşitlik 2.1 ve 2.2'nin yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 2.3 elde edilir:

$$\frac{A_o}{A_o - A} = \frac{\epsilon_L}{\epsilon_L - \epsilon_{ML}} (K^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (2.3)$$

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

$$\frac{A_o}{A_o - A} = nK^{-1} [M]^{-1} + n \quad (2.4)$$

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

$$\frac{A_o}{A_o-A} = m[M]^{-1} + n \quad (2.5)$$

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

Benzer bir eşitlik floresans ölçümleri için de türetilebilir.

$$\frac{F_o}{F_o-F} = \frac{\varepsilon_L \phi_L}{\varepsilon_L \phi_L - \varepsilon_{ML} \phi_{ML}} (k^{-1}[M]^{-1} + 1) \quad (2.6)$$

$$\frac{F_o}{F_o-F} = m[M]^{-1} + n \quad (2.7)$$

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

Absorbans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand L_4 için Şekil 3.9'da, ligand L_7 için ise şekil 3.10'da verildi.

Floresans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand L_4 için Şekil 3.30 – 3.33 arasında, ligand L_7 için Şekil 3.34'de ve ligand L_6 için Şekil 3.35'de verildi.

2.10. Yöntem Geliştirme

Sentezlenen ligandların bir takım metal iyonları ile (Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) etkileşimleri spektrofotometrik ve spektrofotometrik olarak incelendi. Ligandlardan L_7 diimin bileşiğinin emisyon spektrumları incelendiğinde en fazla etkileşimin $Hg(II)$ metal iyonu ile olduğu görüldü.

L_7 diimin ligandının 320 nm'de uyarılmasıyla floresans spektrumunda 530 nm'de düzenli emisyon yoğunluğunun arttığı gözlemlendi. Bu gelişme Hg^{2+} iyonunu belirlemek için analitik bir cevap olarak kullanıldı. Çözücü ve ligandın konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı, sabit Hg^{2+} konsantrasyonu gibi yöntem parametreleri optimize edildi. Su ile karışabilen etanol, metanol, aseton ve asetonitril gibi çözücüler ile ligand test edildi. Asetonitril-su

(1:1) çözeltisi Hg^{2+} iyonunun tayini için en uygun ortam olarak tespit edildi. Uygun floresans değerinin elde edildiği konsantrasyonu belirlemek için 1×10^{-5} - 8×10^{-6} M arasında ligand çözeltileri ayarlandı. 530 nm'de floresans yoğunluğu değerleri Hg^{2+} konsantrasyonuna karşı grafiği çizildi (Şekil 3.36).

Ligand konsantrasyonu $1,3 \times 10^{-6}$ M kullanıldığında en yüksek R^2 değeri (0,9926) (Şekil 3.37) elde edildi. Bu nedenle, diğer çalışmada bu konsantrasyonda gerçekleştirildi. Uygun çözelti pH'ını belirlemek için, Hg^{2+} ($1,3 \times 10^{-6}$ M) içeren çözeltideki ligandın floresans yoğunluğuna tampon çözeltilerinin etkisi incelendi (Şekil 3.38).

Son dönemlerde literatürde de yerini almış yeni modifiye bir standart ekleme yöntemi ile metodun doğruluğu gösterilmiştir [63]. Bunun için, optimize edilmiş bir miktar Hg^{2+} (0,5 mg/L) ve ligandın 2 mL ($1,3 \times 10^{-5}$ M)'si tüm tüplere ilave edildi. Daha sonra, eşit bir numune çözeltisi, birinci tüp dışında tüm tüplere ilave edildi. Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun artan miktarları, üçüncü ve sonraki tüplere ilave edildi. Son hacmi 4 mL'ye tamamlamak için önce tüm çözeltilerin pH değeri, sitrik asit tamponu ile 8'e ayarlandı. Tüm çözeltilerin floresans yoğunluğu dalga boyu 530 nm olarak ölçülmüştür. Tüplerdeki bilinmeyen (Cx) $\text{Hg}(\text{II})$ konsantrasyonu :

$$Cx = (F_1 - F_0) / m \quad (2.8)$$

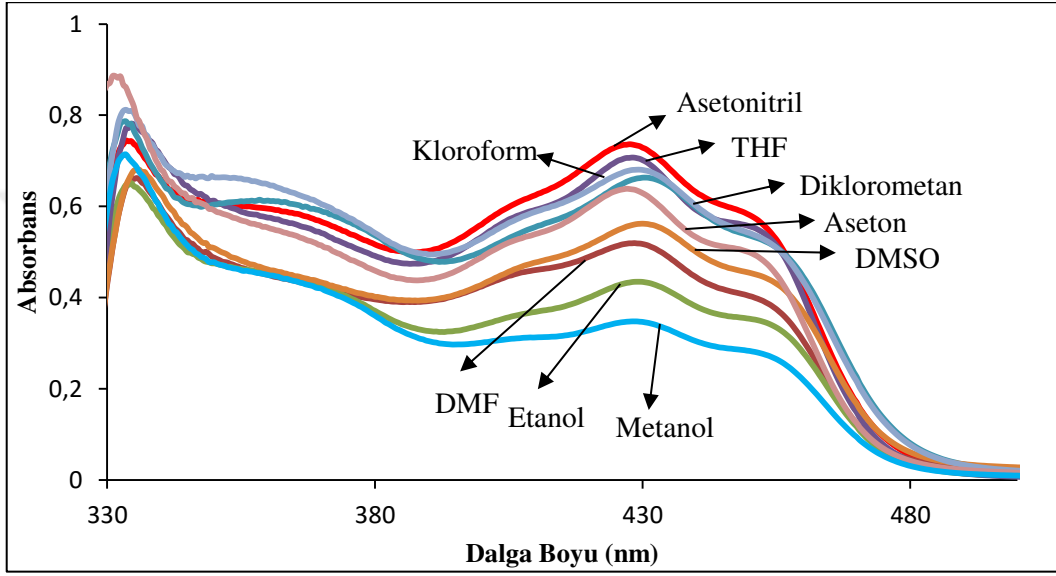
denklemini ile hesaplandı. Sırasıyla F_0 ve F_1 birinci ve ikinci tüpler arasındaki floresans yoğunlukları, m ise standart ekleme grafiğinin eğimidir. Standart ekleme prosedürüne göre, F_1 ve F_0 arasındaki fark tüplerdeki numunenin Hg^{2+} konsantrasyonu ile ilgilidir.

Musluk suyu için önerilen yöntem, musluk suyu çözeltileri içinde Hg^{2+} miktarını belirlemek için kullanılmıştır (Şekil 3.39).

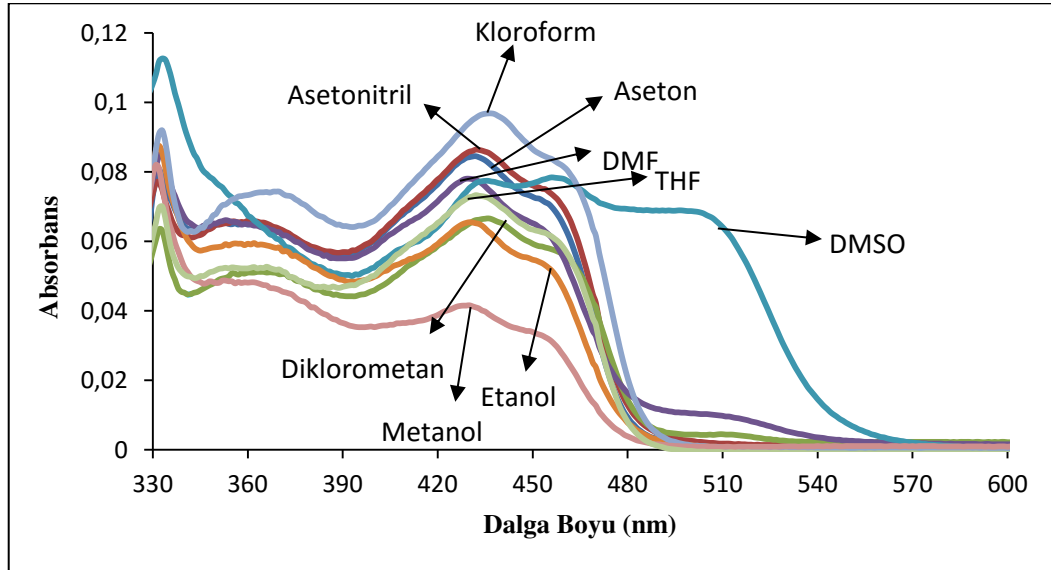
3. BULGULAR

3.1. Spektrofotometrik Ölçümler ve Grafikler

3.1.1. Ligandların Absorbans Spektrumlarına Çözücü Etkisi

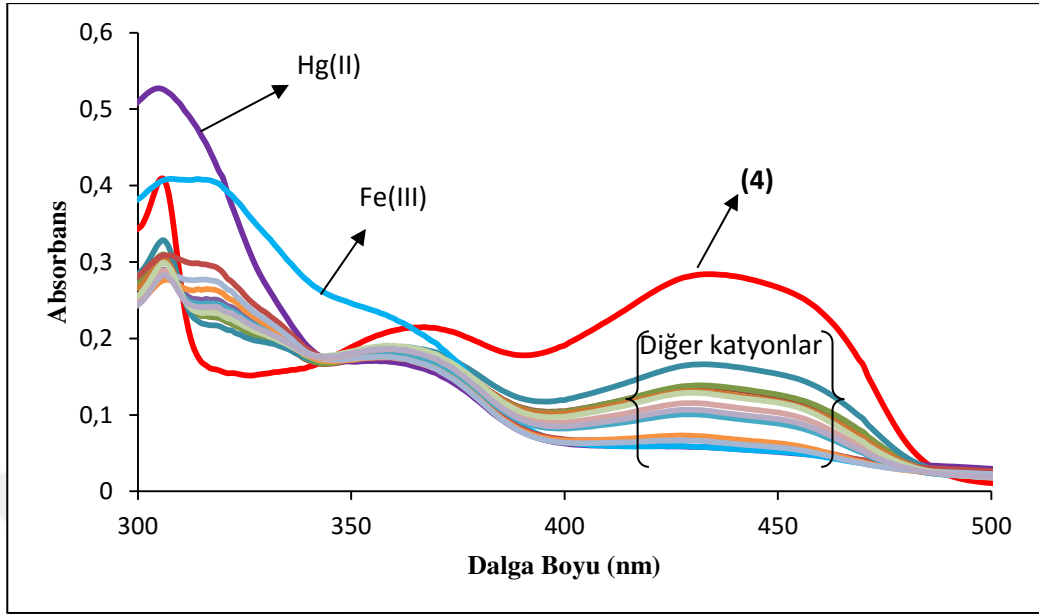


Şekil 3.1. Ligand 4'ün absorpsiyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.

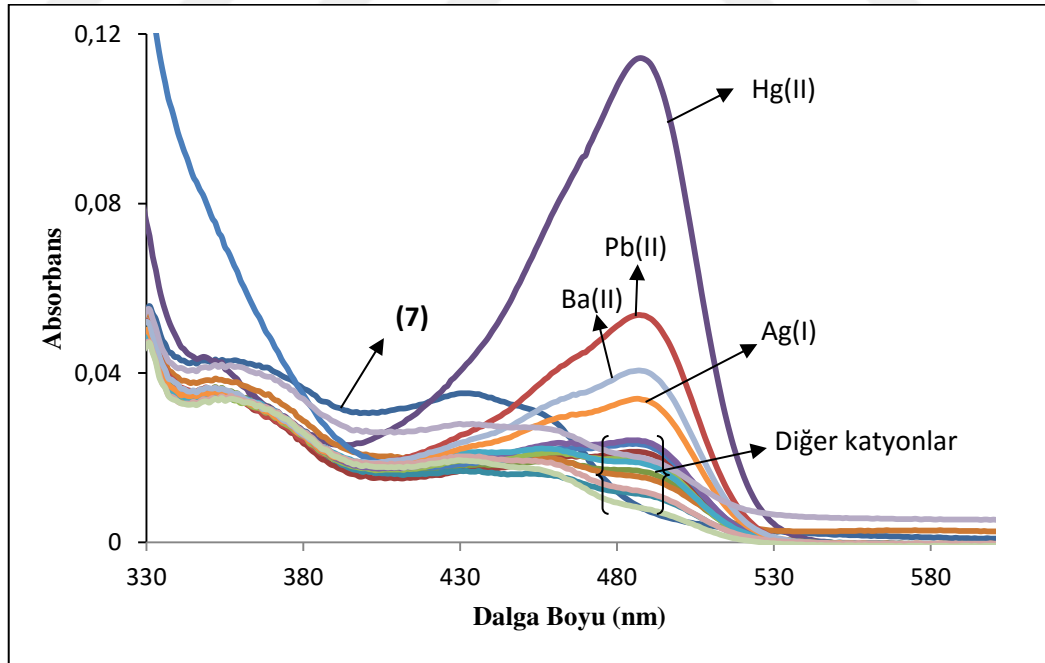


Şekil 3.2. Ligand 7'nin absorpsiyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.

3.1.2. Ligandlara Sabit Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi

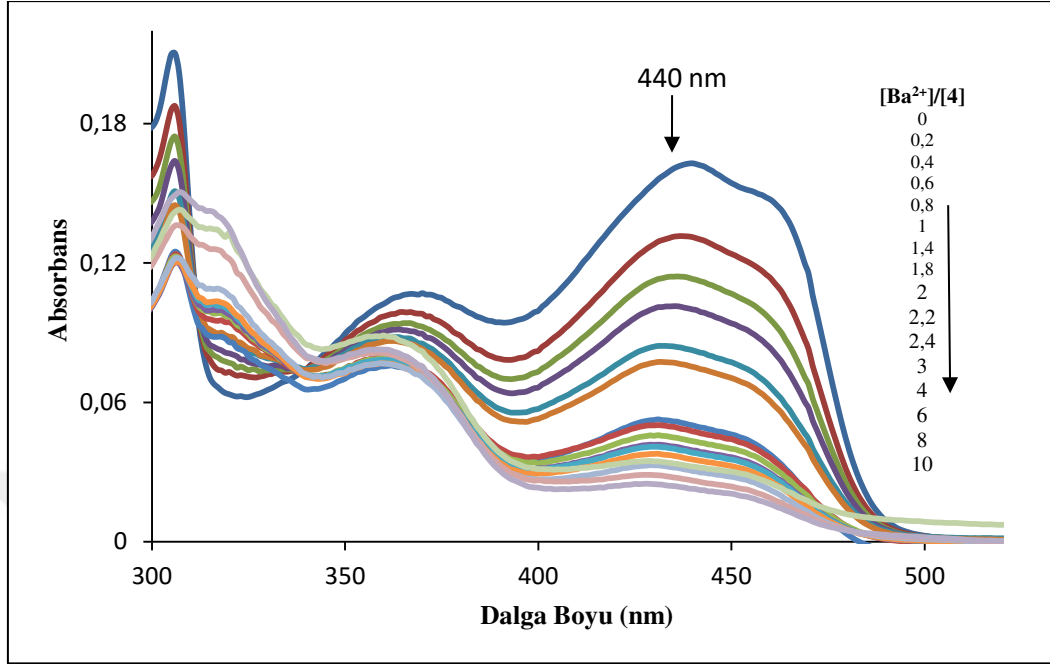


Şekil 3.3. Ligand 4'ün absorpsiyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu $1,25 \times 10^{-5}$ M, Asetonitril. [Metaller]: $1,25 \times 10^{-4}$ M.

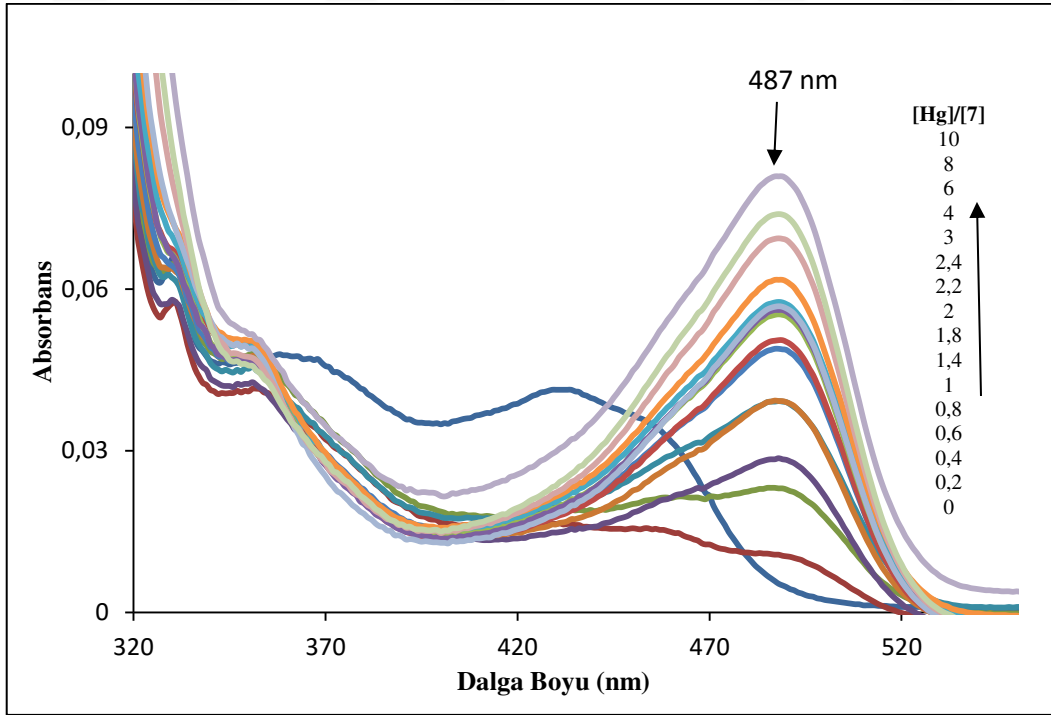


Şekil 3.4. Ligand 7'nin absorpsiyon spektrumuna bazı iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu $1,25 \times 10^{-5}$ M, Asetonitril. [Metal iyonları]: $1,25 \times 10^{-4}$ M.

3.1.3. Ligandlara Değişen Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi

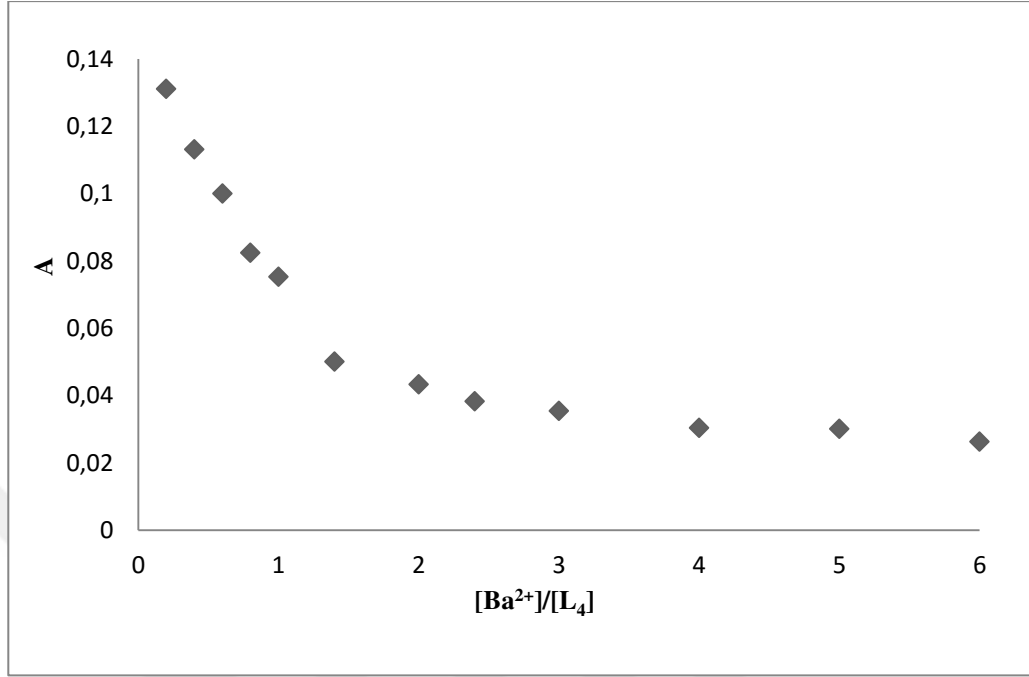


Şekil 3.5. 300-550 nm arasında 4 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Ba^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 1×10^{-5} M, $[Ba^{2+}]$: 1×10^{-4} M.

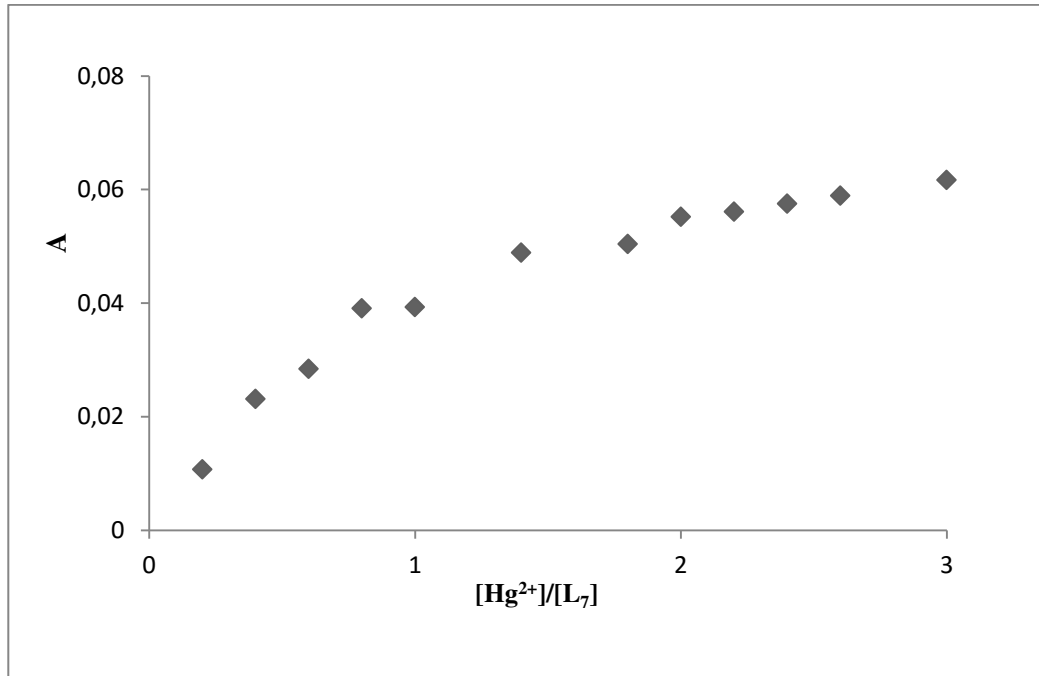


Şekil 3.6. 320-530 nm arasında 7 ligandının absorpsiyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [7 Ligandı]: $1,25 \times 10^{-5}$ M, $[Hg^{2+}]$: $1,25 \times 10^{-4}$ M.

3.1.4. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kompleks Bilesimi Tayini

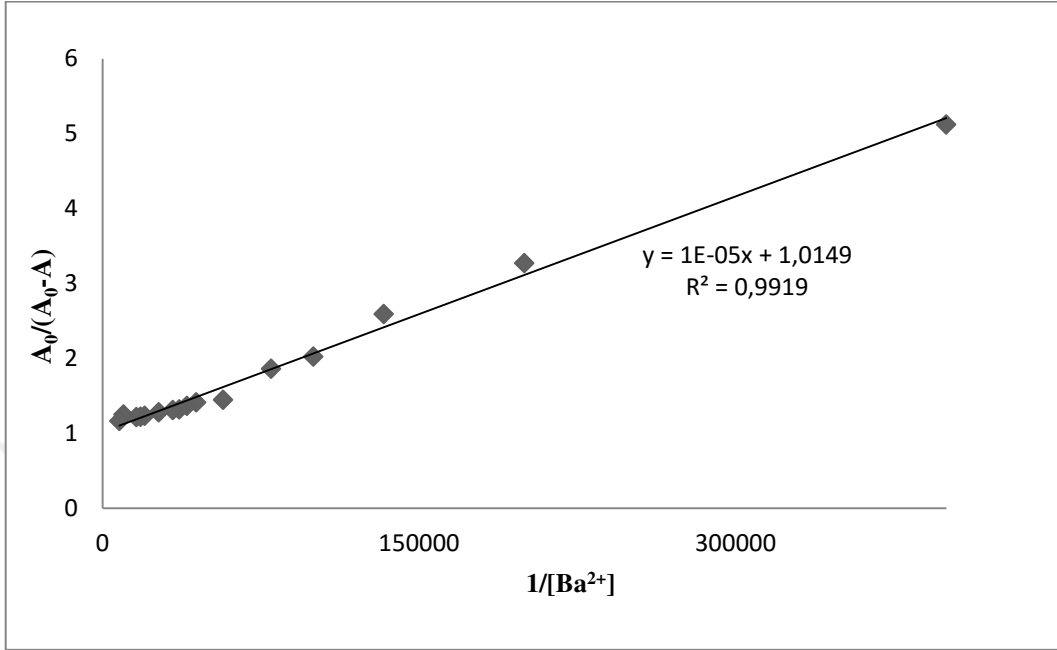


Şekil 3.7. Ba²⁺ içeren 4 ligandı için [Ba²⁺]/[L₄]'e karşı A grafiği. Grafik 440 nm'de çizilmiştir.

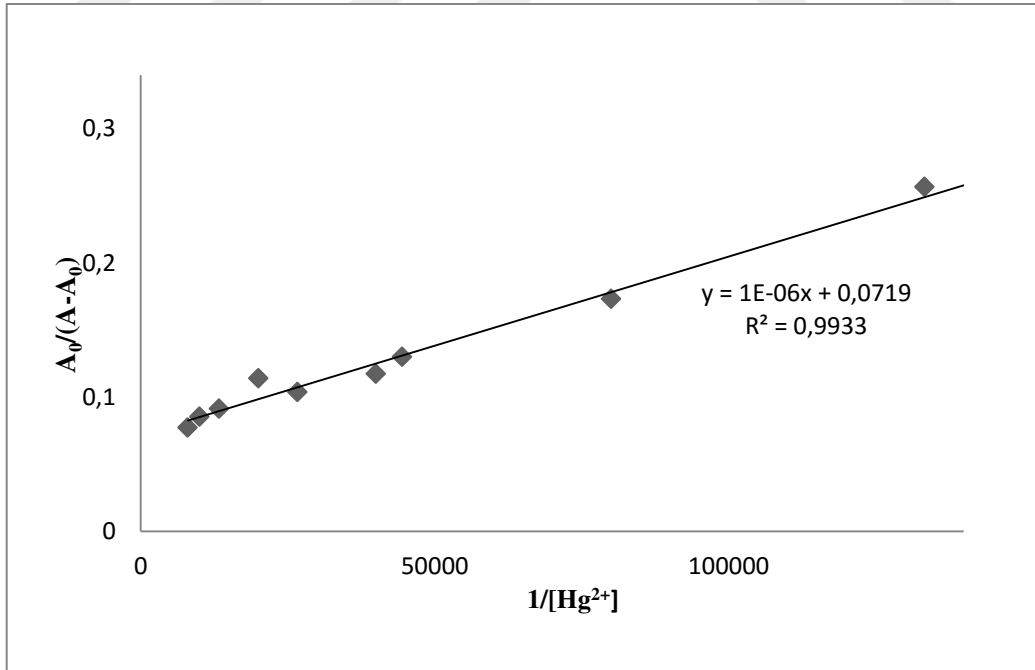


Şekil 3.8. Hg²⁺ içeren 7 ligandı için [Hg²⁺]/[L₇]'e karşı A grafiği. Grafik 487 nm'de çizilmiştir.

3.1.5. Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



Şekil 3.9. Ba^{2+} içeren 4 ligandının $[Ba^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği.



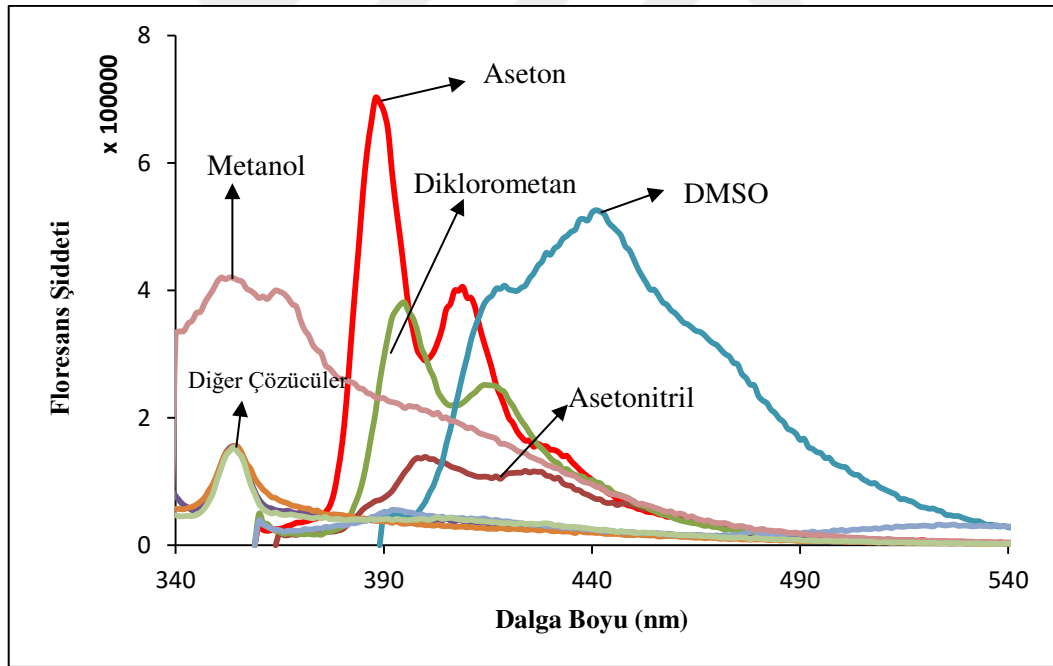
Şekil 3.10. Hg^{2+} içeren 7 ligandının $[Hg^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği.

Tablo 3.1. 4 ve 7 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdıkları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri.

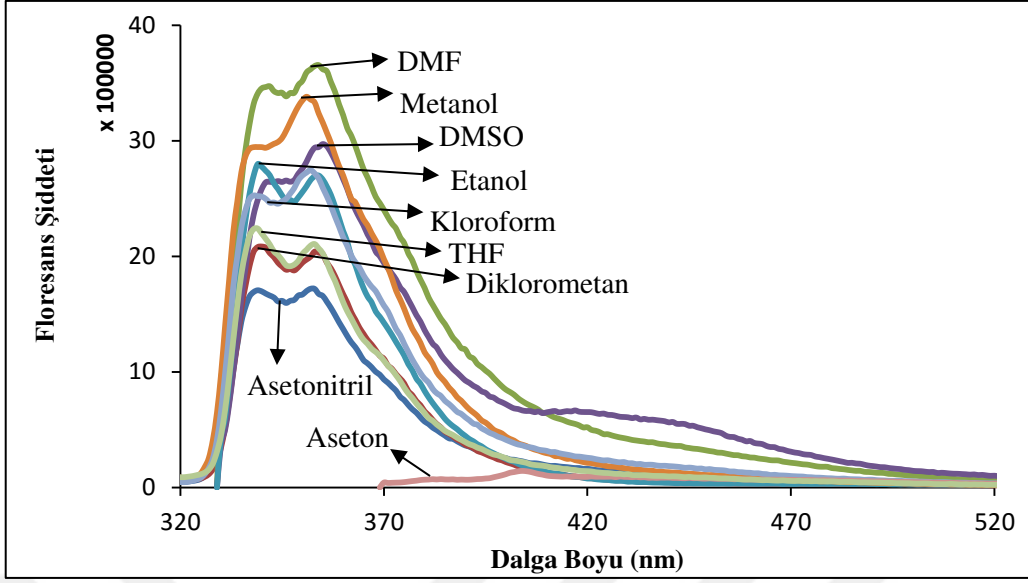
Metal	Ligand 4		Ligand 7	
	M/L	Log K	M/L	Log K
Ba ²⁺	1:1	5,01±0,10	-	-
Hg ²⁺	-	-	1:1	4,85±0,13

3.2. Spektroflorimetrik Ölçümler ve Grafikler

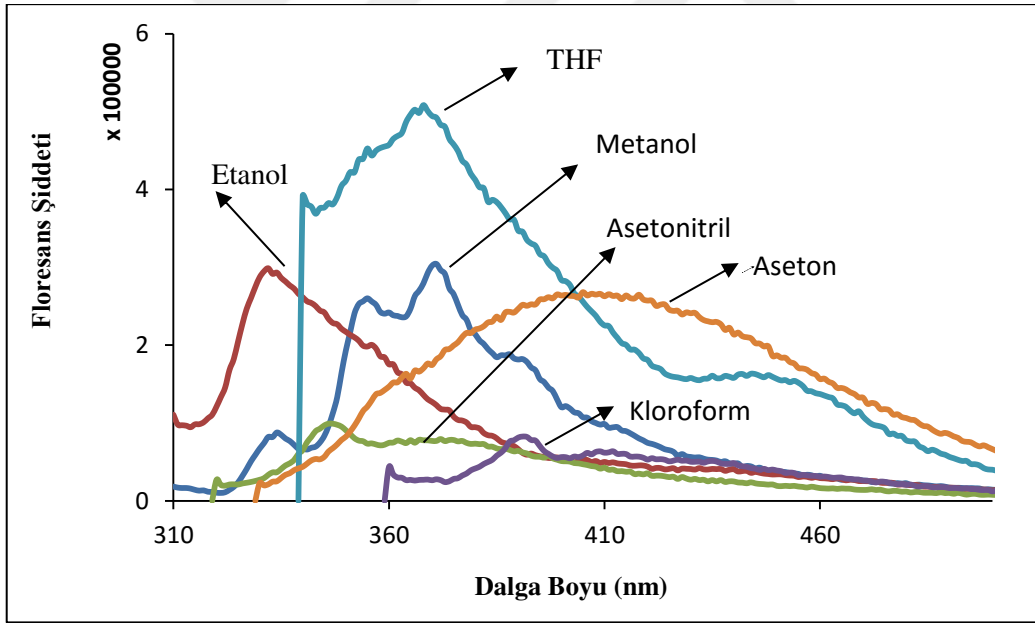
3.2.1. Ligandların Emisyon Spektrumlarına Çözücü Etkisi



Şekil 3.11. Ligand 4'ün emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.

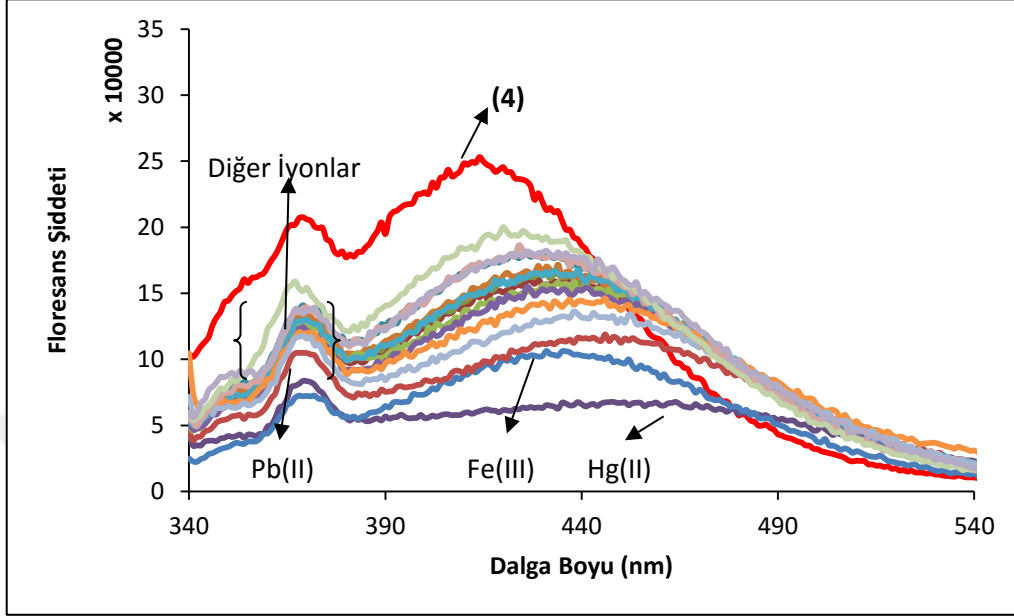


Şekil 3.12. Ligand 7'nin emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.

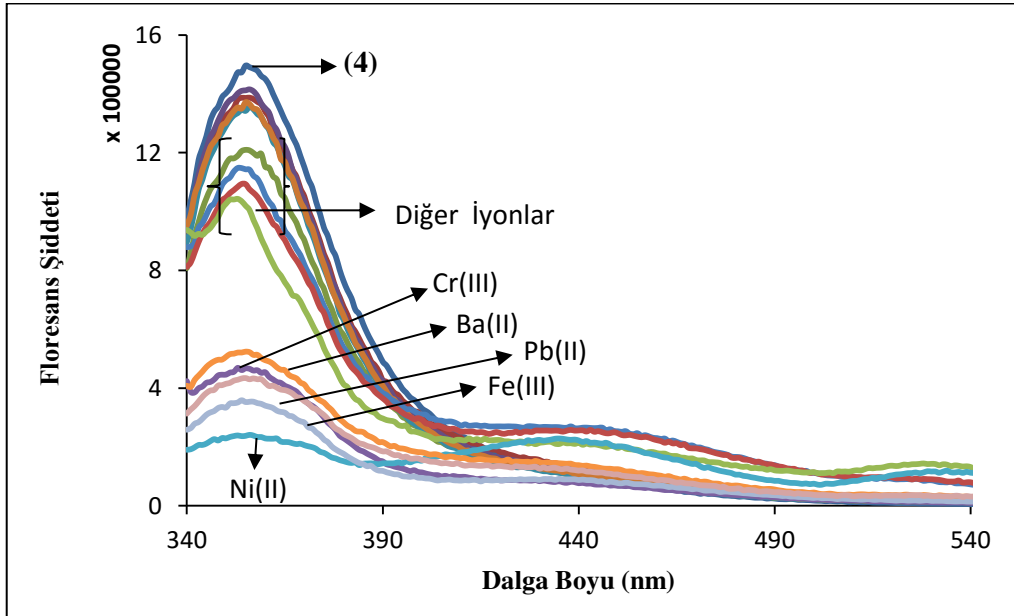


Şekil 3.13. Ligand 6'nın emisyon spektrumuna bazı çözücülerin etkisi.

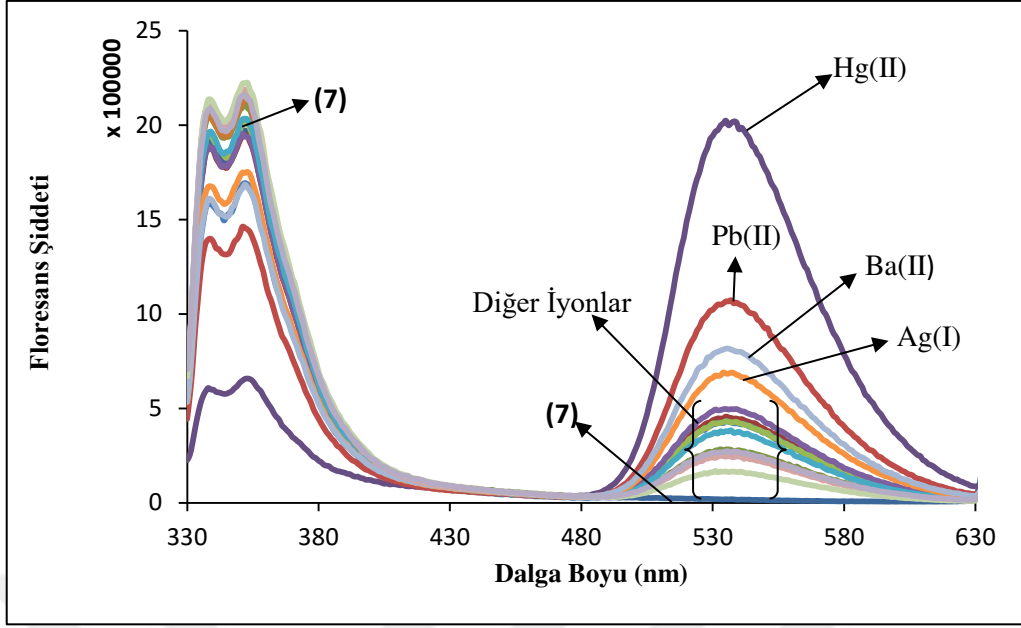
3.2.2. Ligandlara Sabit Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi



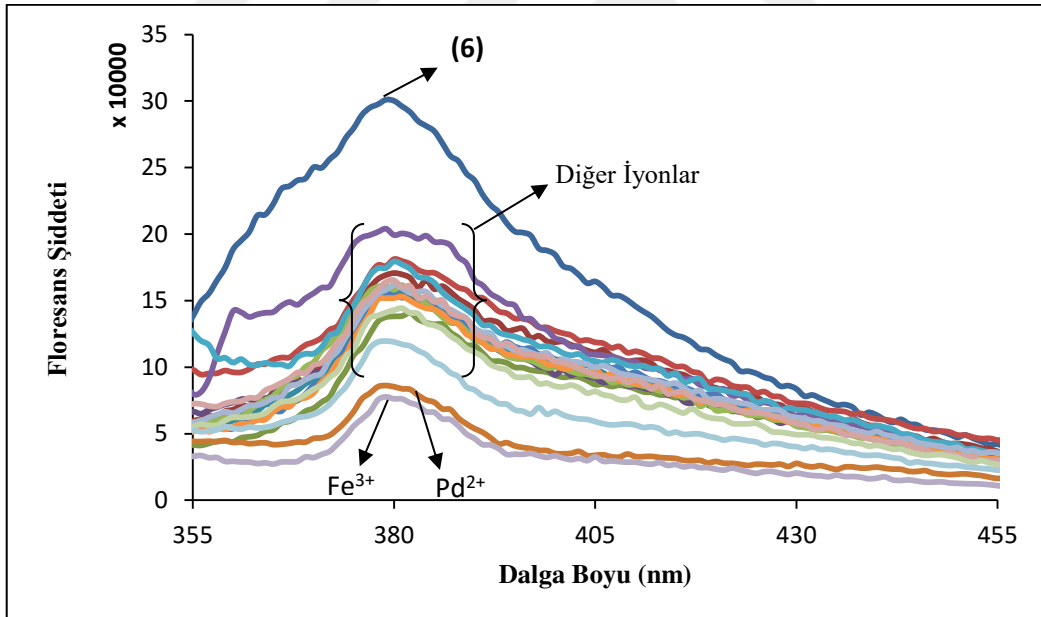
Şekil 3.14. Ligand 4'ün emisyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu 5×10^{-5} M, Aseton-Su (1:1). [Metal iyonlar]: 5×10^{-4} M.



Şekil 3.15. Ligand 4'ün emisyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu $1,25 \times 10^{-5}$ M, Asetonitril-Su (1:1). [Metal iyonlar]: $1,25 \times 10^{-4}$ M.

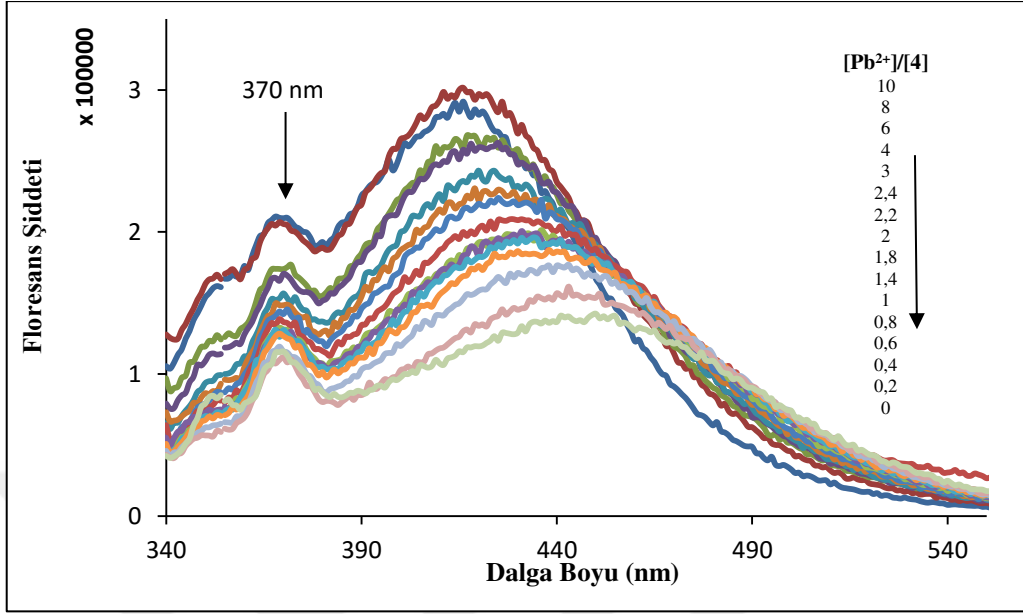


Şekil 3.16. Ligand 7'nin emisyon spektrumuna bazı iyonların etkisi, ligand konsantrasyonu 6×10^{-5} M, Asetonitril-Su (1:1). [Metaller]: 6×10^{-4} M.

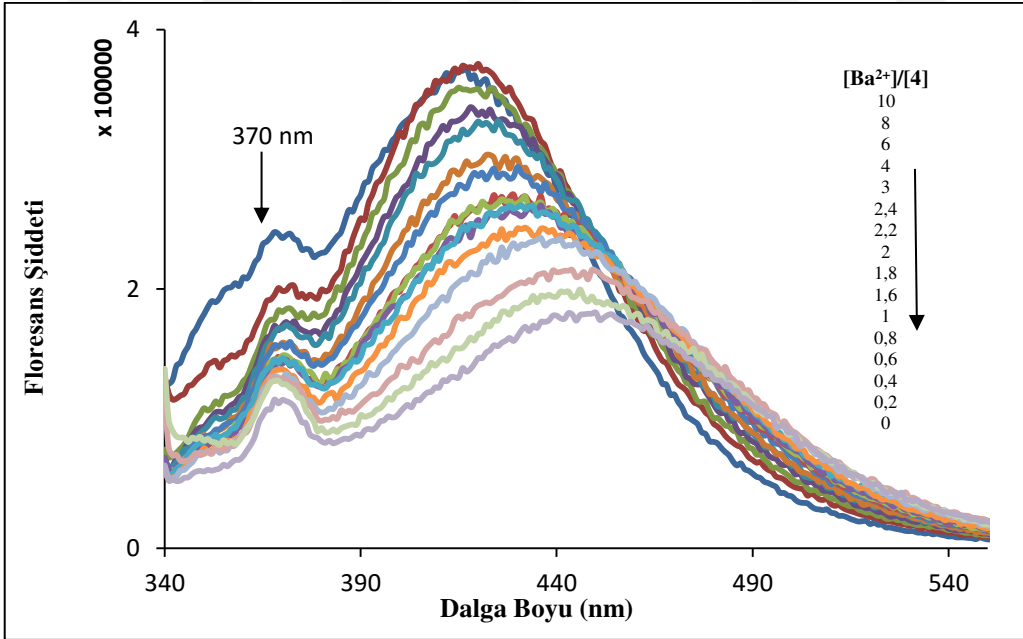


Şekil 3.17. Ligand 6'nın emisyon spektrumuna Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} iyonlarının etkisi, ligand konsantrasyonu 7×10^{-6} M, THF-Su (1:1). [Metaller]: 7×10^{-5} M.

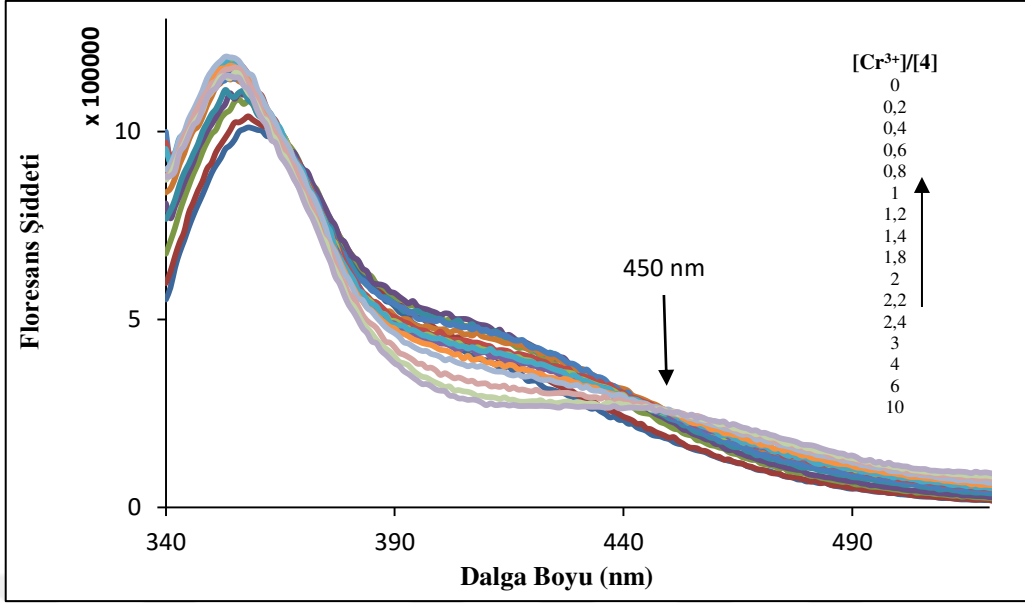
3.2.3. Ligandlara Değişen Konsantrasyondaki Metal İyonlarının Etkisi



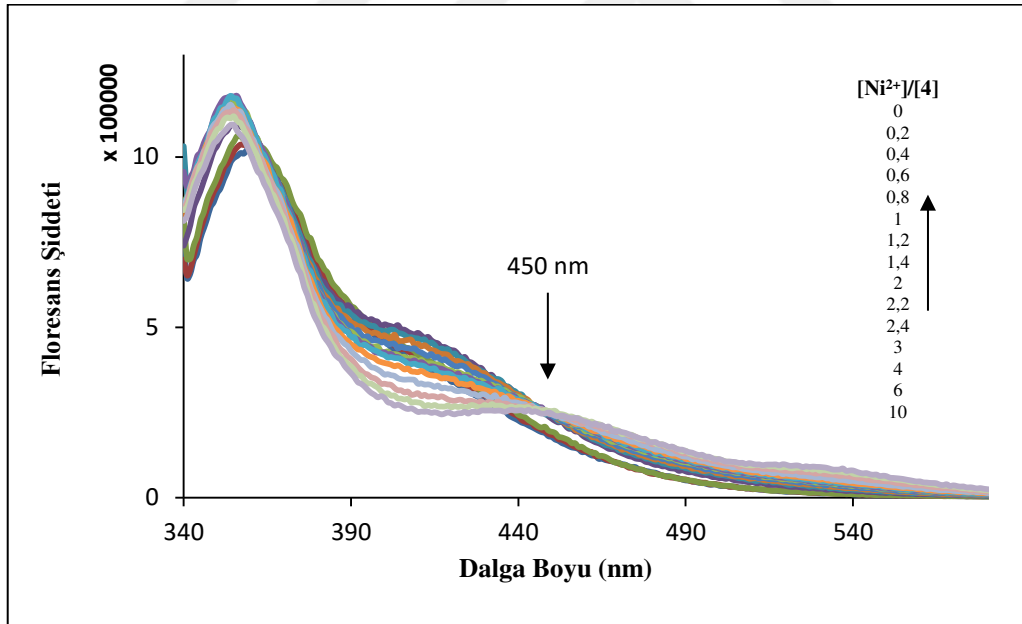
Şekil 3.18. 340-550 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 5×10^{-5} M, Aseton. $[Pb^{2+}]$: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.



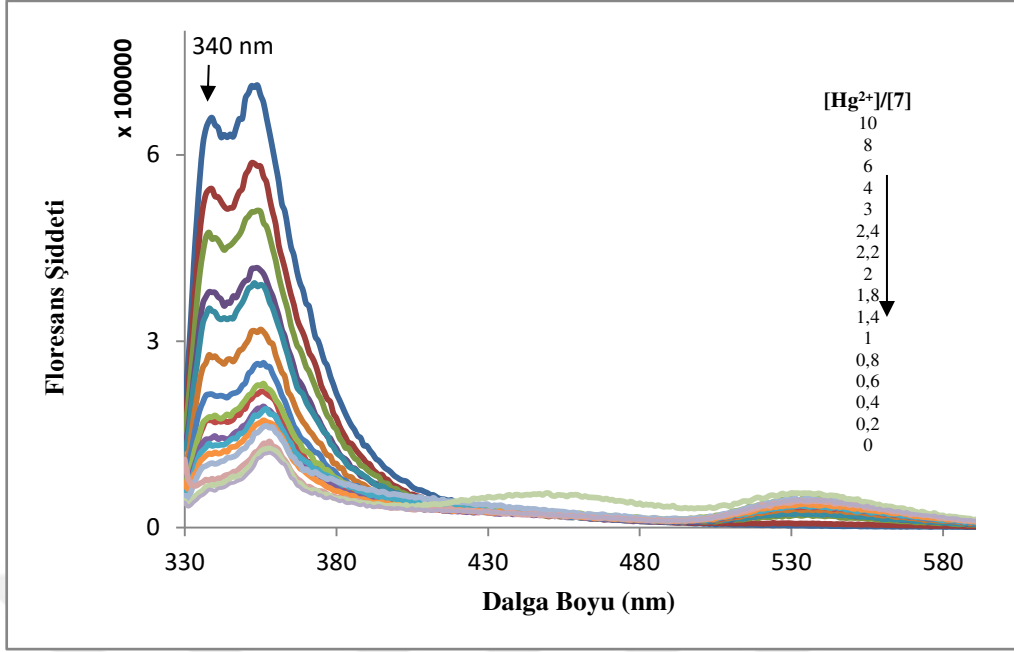
Şekil 3.19. 340-550 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Ba^{2+} konsantrasyonunun etkisi. $[L_4]$: 5×10^{-5} M, Aseton. $[Ba^{2+}]$: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.



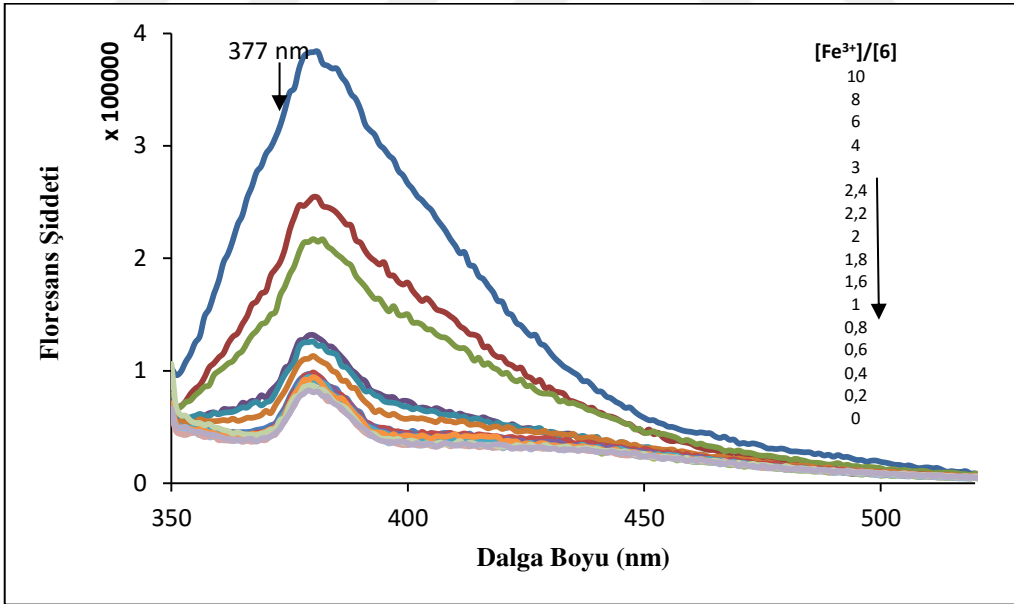
Şekil 3.20. 340-590 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Cr^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: $1,25 \times 10^{-5}$ M, Asetonitril. $[\text{Cr}^{3+}]$: $1,25 \times 10^{-4}$ M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.



Şekil 3.21. 340-590 nm arasında 4 ligandının emisyon spektrumuna değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [4 Ligandı]: 5×10^{-5} M, Aseton. $[\text{Ni}^{2+}]$: 5×10^{-4} M. Eksidasyon dalga boyu: 330 nm.

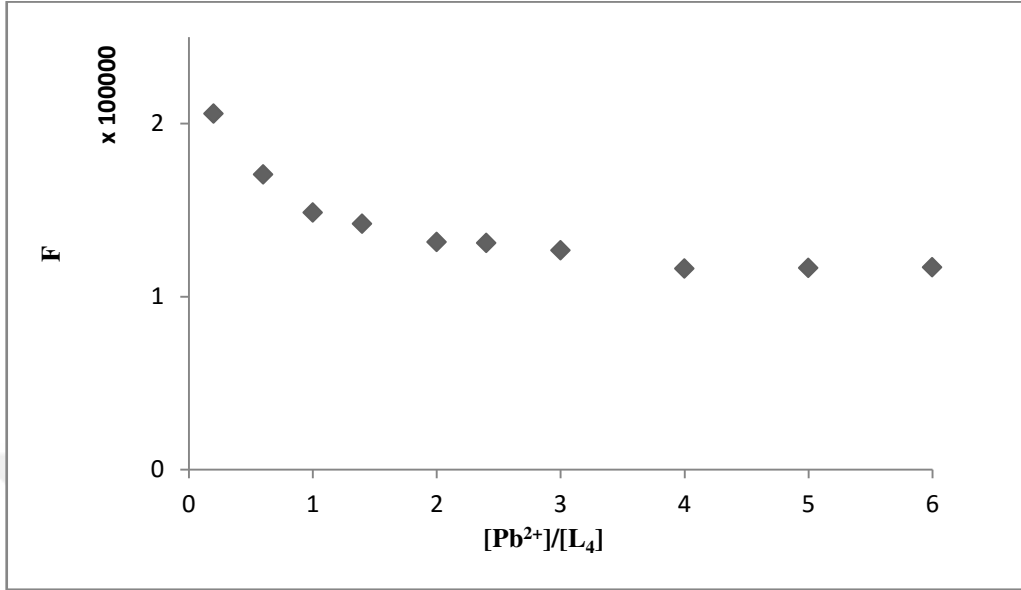


Şekil 3.22. 330-590 nm arasında 7 ligandının emisyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [7 Ligandı]: 6×10^{-6} M, Asetonitril. $[\text{Hg}^{2+}]$: 6×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 320 nm.

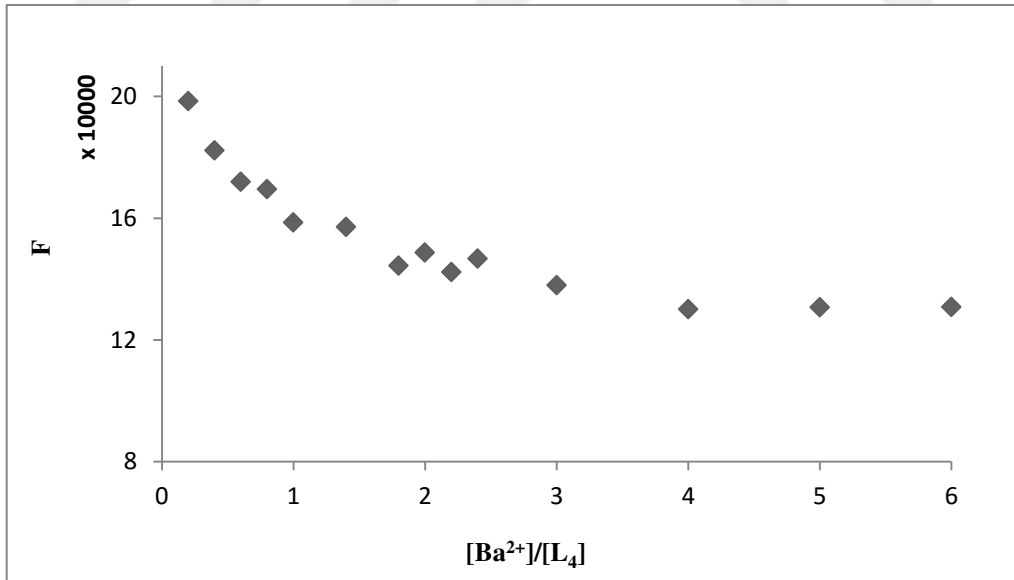


Şekil 3.23. 330-560 nm arasında 6 ligandının emisyon spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [6 Ligandı]: 7×10^{-6} M, THF. $[\text{Fe}^{3+}]$: 7×10^{-5} M. Eksidasyon dalga boyu: 340 nm.

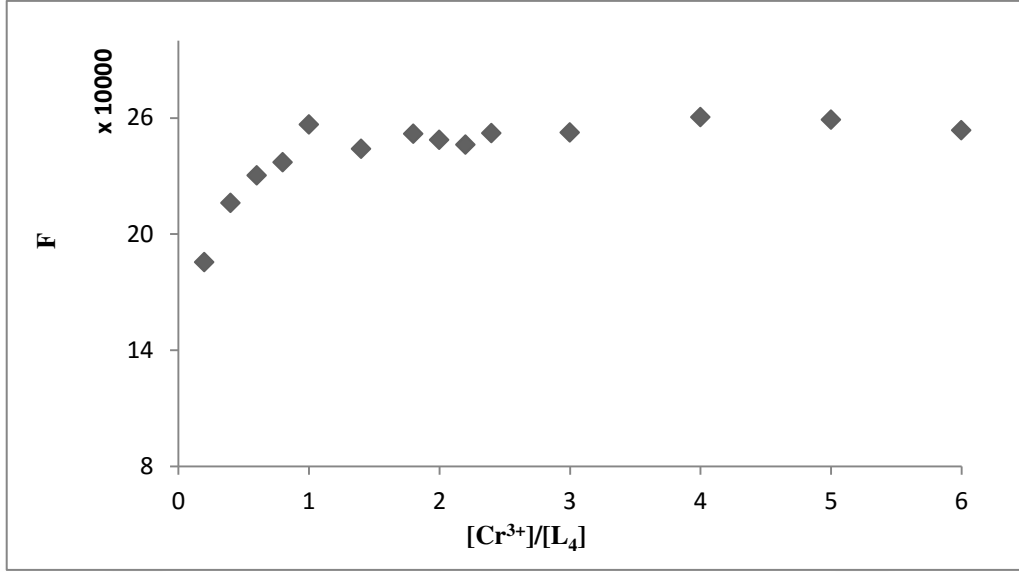
3.2.4. Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kompleks Bilesimi Tayini



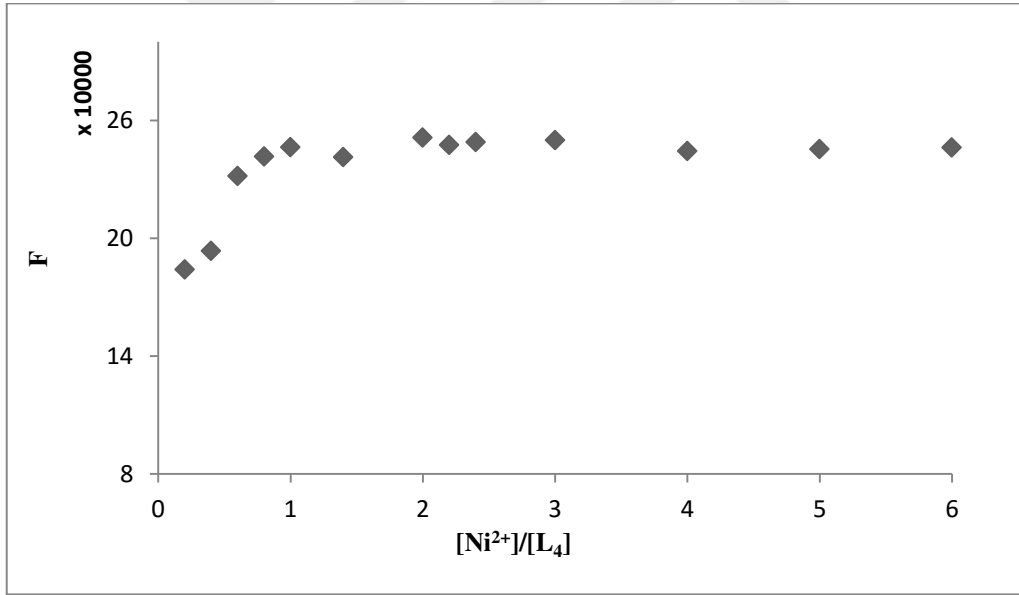
Şekil 3.24. Pb²⁺ içeren 4 ligandı için [Pb²⁺]/[L₄]'e karşı F grafiği.Grafik 370 nm'de çizilmiştir.



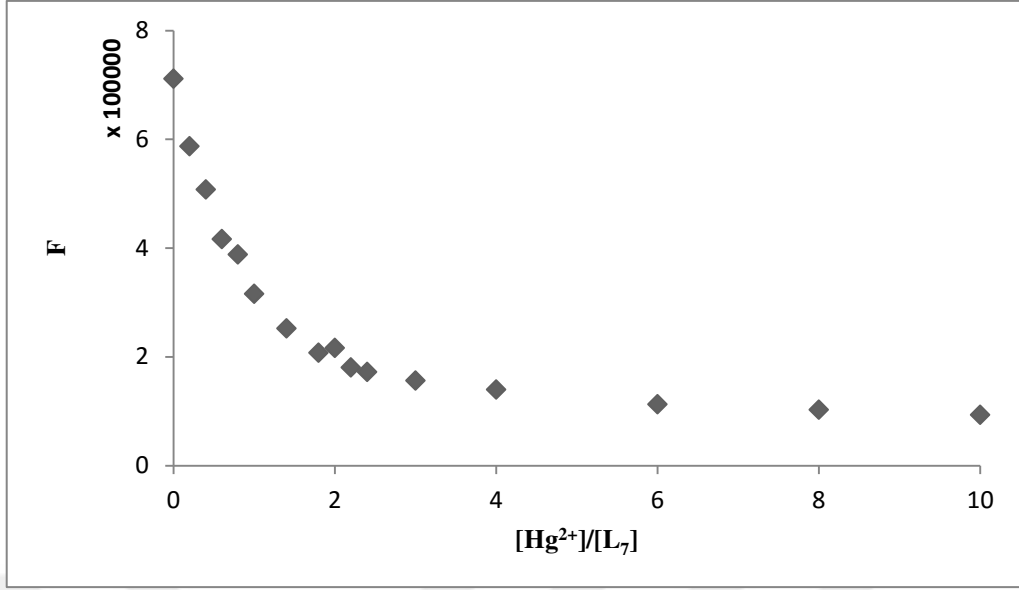
Şekil 3.25. Ba²⁺ içeren 4 ligandı için [Ba²⁺]/[L₄]'e karşı F grafiği.Grafik 370 nm'de çizilmiştir.



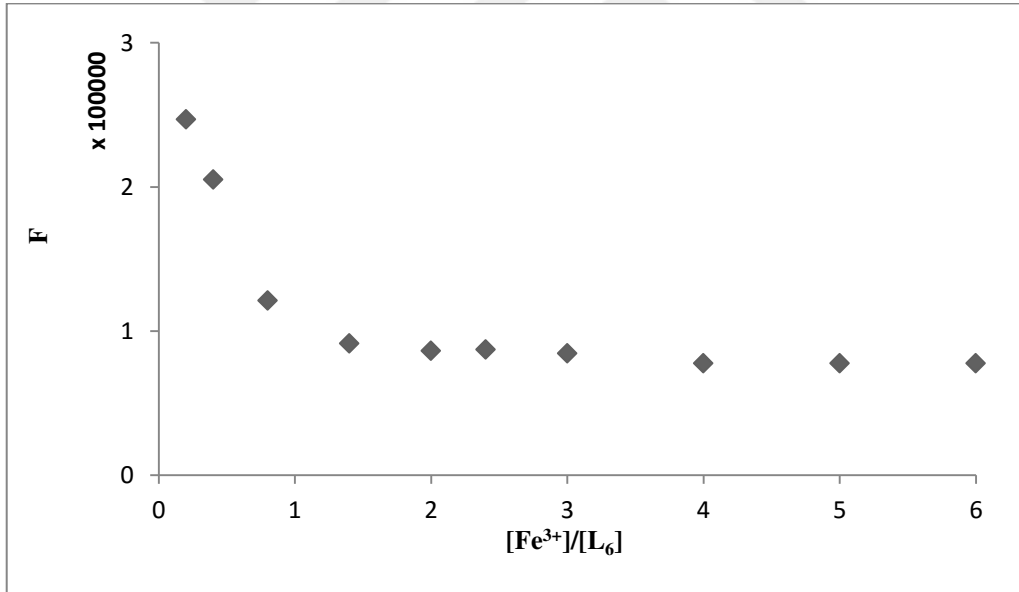
Şekil 3.26. Cr^{3+} içeren 4 ligandı için $[Cr^{3+}]/[L_4]$ 'e karşı F grafiği. Grafik 450 nm'de çizilmiştir.



Şekil 3.27. Ni^{2+} içeren 4 ligandı için $[Ni^{2+}]/[L_4]$ 'e karşı F grafiği. Grafik 450 nm'de çizilmiştir.

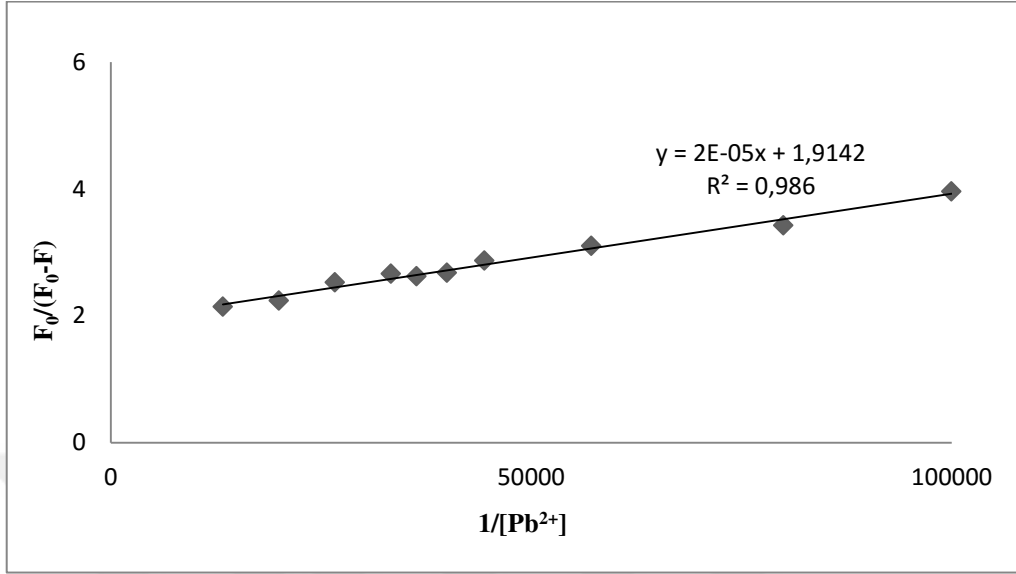


Şekil 3.28. Hg²⁺ içeren 7 ligandı için [Hg²⁺]/[L₇]'e karşı F grafiği. Grafik 340 nm'de çizilmiştir.

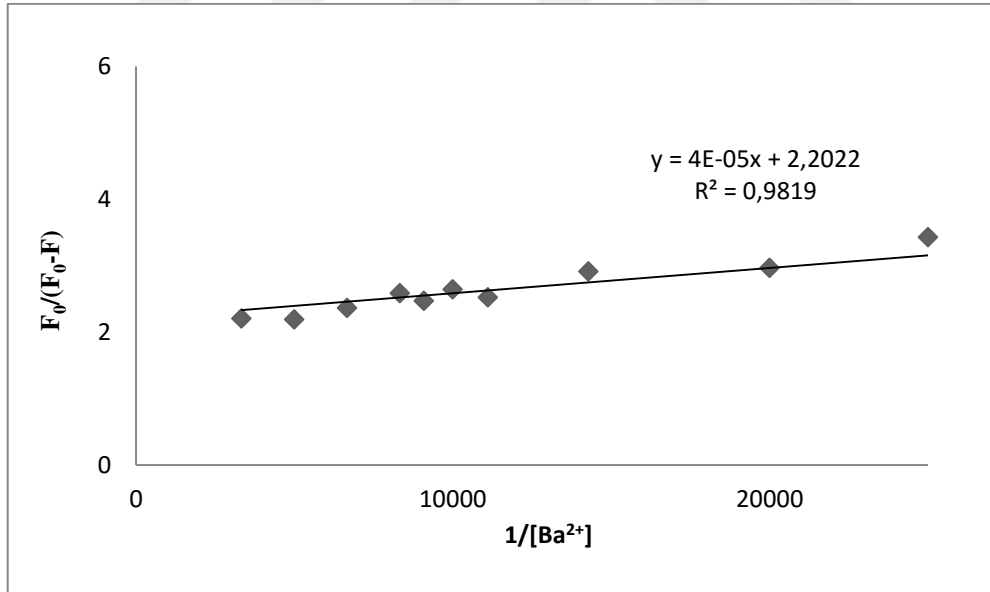


Şekil 3.29. Fe³⁺ içeren 6 ligandı için [Fe³⁺]/[L₆]'e karşı F grafiği. Grafik 377 nm'de çizilmiştir.

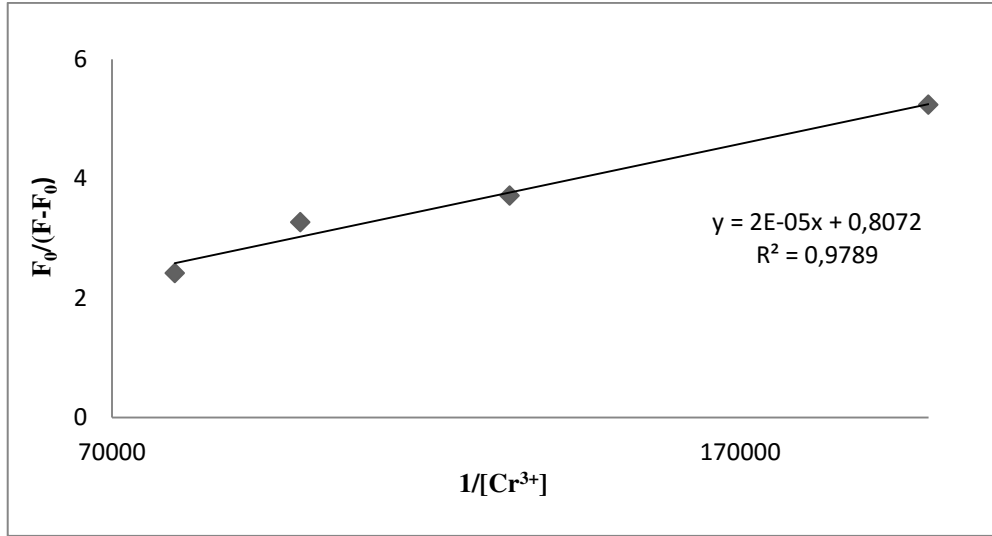
3.2.5. Spektroflorimetrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



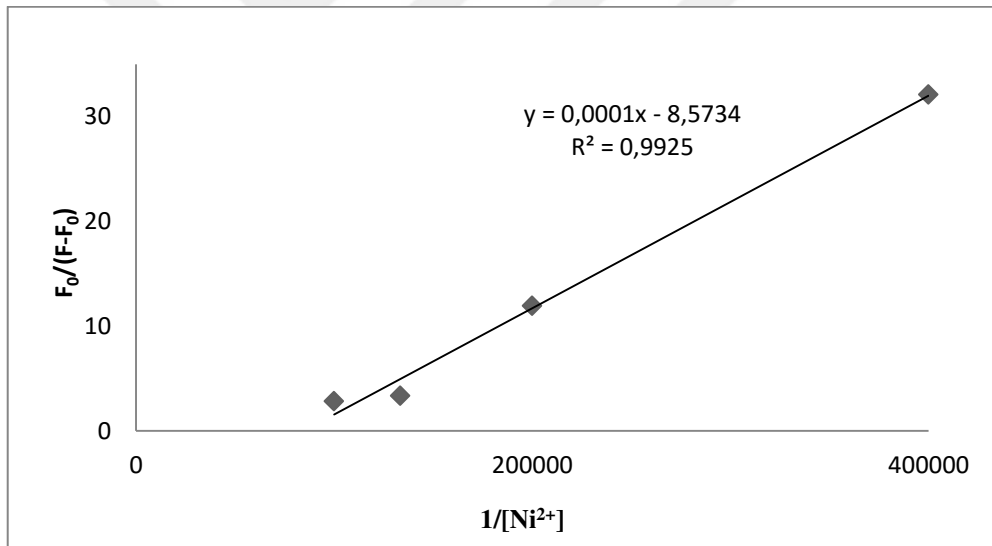
Şekil 3.30. Pb^{2+} içeren 4 ligandının $[Pb^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği.



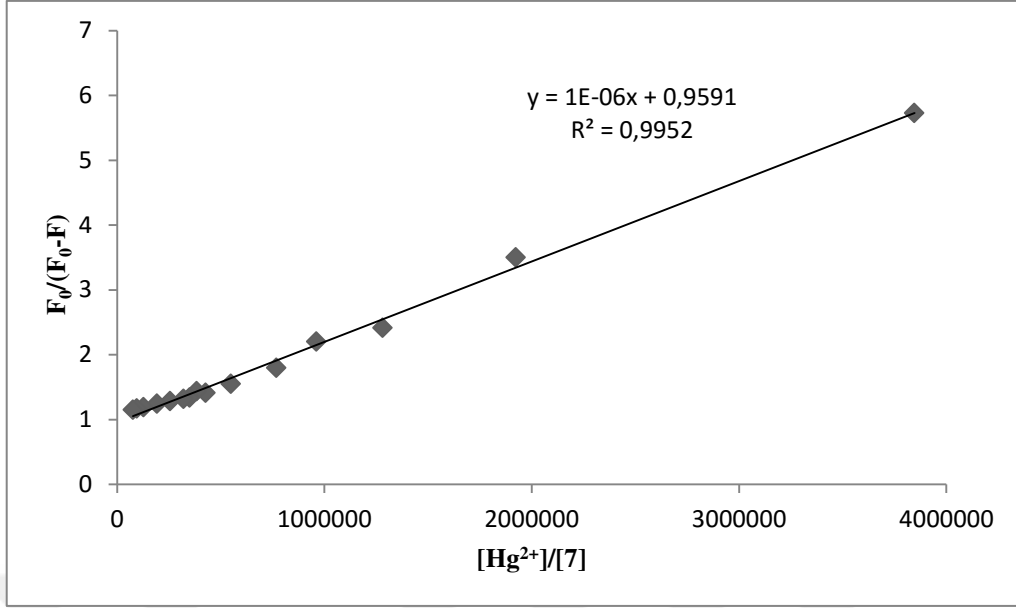
Şekil 3.31. Ba^{2+} içeren 4 ligandının $[Ba^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği.



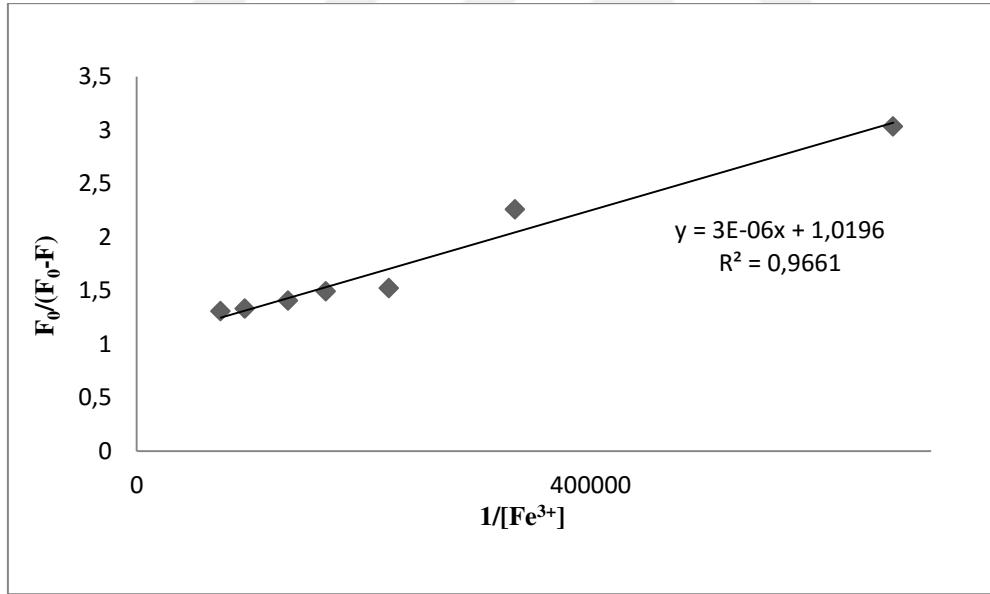
Şekil 3.32. Cr^{3+} içeren 4 ligandının $[Cr^{3+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F-F_0)$ grafiği.



Şekil 3.33. Ni^{2+} içeren 4 ligandının $[Ni^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F-F_0)$ grafiği.



Şekil 3.34. Hg^{2+} içeren 7 ligandının $[Hg^{2+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği.

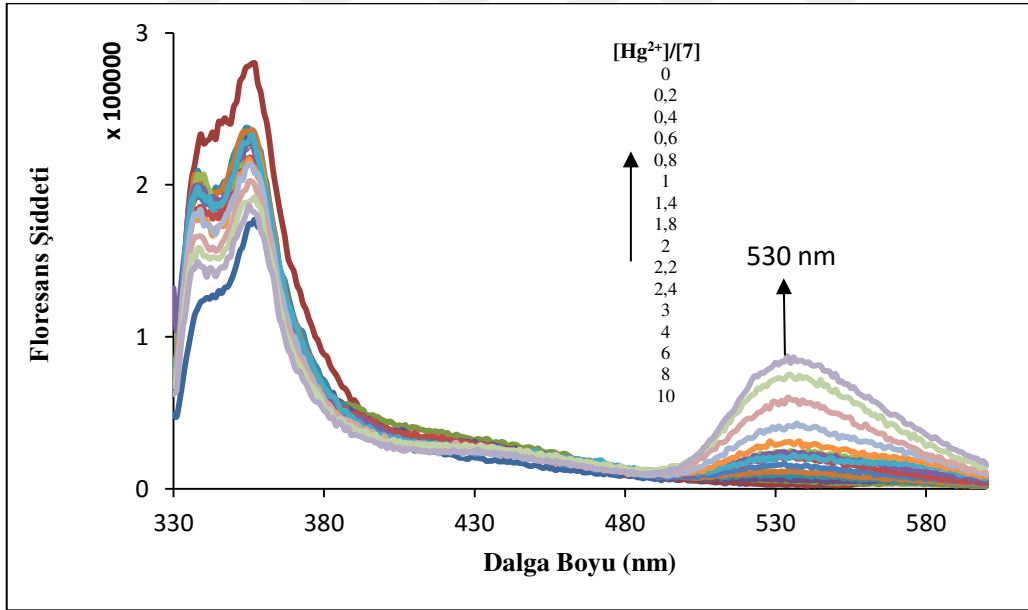


Şekil 3.35. Fe^{3+} içeren 6 ligandının $[Fe^{3+}]^{-1}$ 'e karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği.

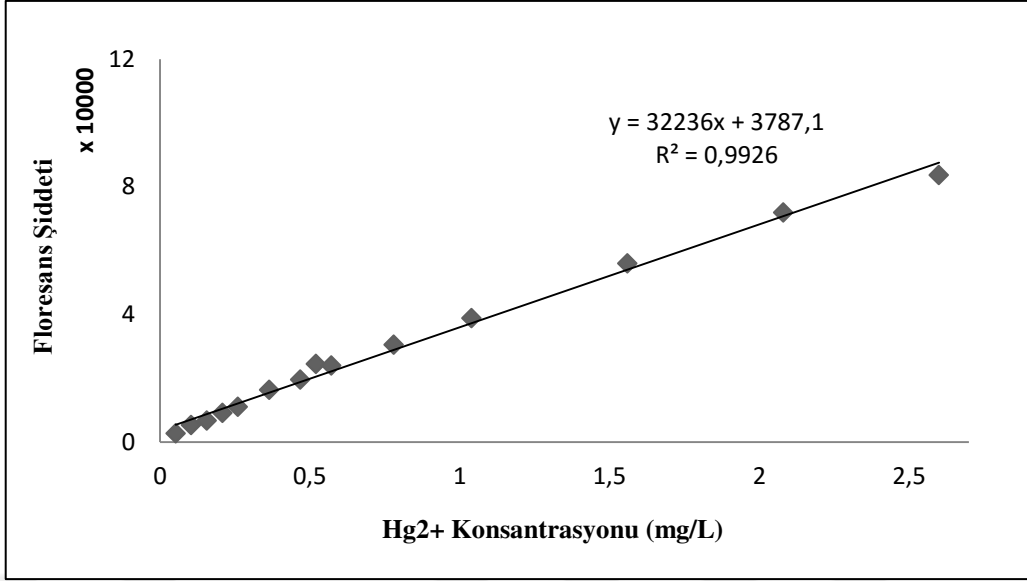
Tablo 3.2. 4,7 ve 6 ligandlarının belirtilen katyonlara karşı oluşturdıkları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak hesaplanmış kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri.

Metal	Ligand 4		Ligand 7		Ligand 6	
	M/L	Log K	M/L	Log K	M/L	Log K
Pb ²⁺	1:1	4,98±0,02	-	-	-	-
Ba ²⁺	1:1	4,74±0,04	-	-	-	-
Cr ³⁺	1:1	4,61±0,12	-	-	-	-
Ni ²⁺	1:1	4,93±0,11	-	-	-	-
Hg ²⁺	-	-	1:1	5,96±0,09	-	-
Fe ³⁺	-	-	-	-	1:1	5,53±0,07

3.3. Yöntem Geliştirmede Uygulanan Modifiye Standart Ekleme

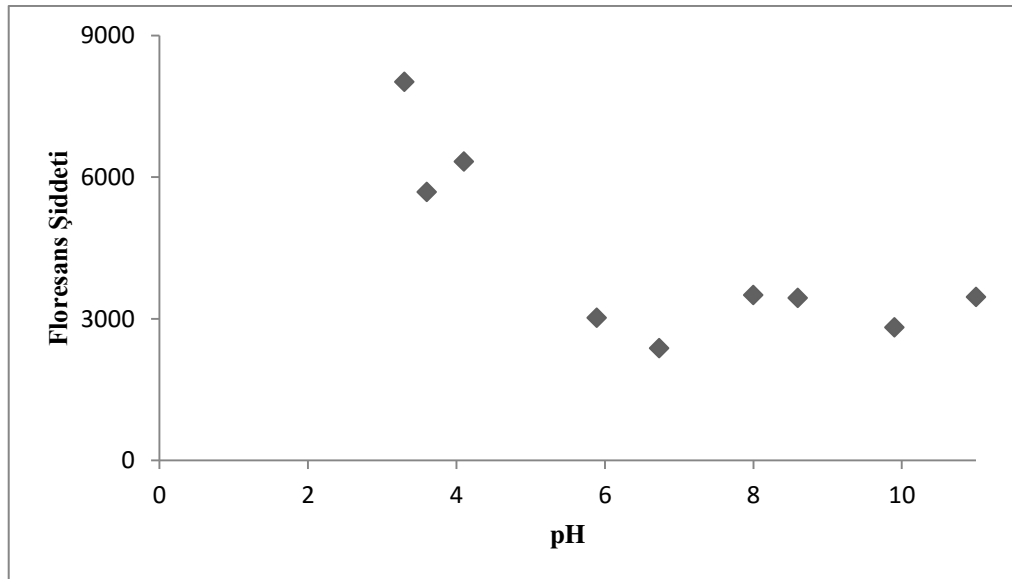


Şekil 3.36. 330-590 nm arasında 7 ligandının emisyon spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [7 Ligandı]: 1,3x10⁻⁶ M, Asetonitril. [Hg²⁺]: 1,3x10⁻⁵ M. Eksidasyon dalga boyu: 320 nm.



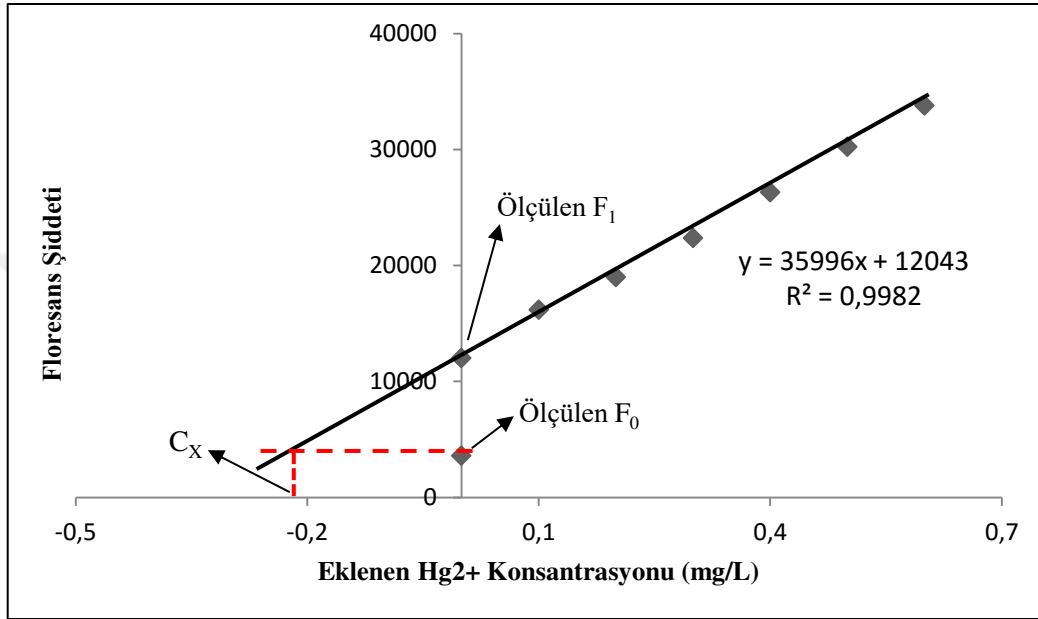
Şekil 3.37. L₇ diimin ligandının emisyon spektrumuna Hg²⁺ konsantrasyonunun 530 nm'deki etkisi. Hg²⁺ konsantrasyonu aralığı 0,5 - 2,6 mg/L.

L₇ ligandının floresans şiddetine pH 8 ve 9 tamponlarının etkilerinin hemen hemen aynı olduğu görüldü. Cıva tayini pH 6 altındaki çeşitli tampon çözeltilerinde de yürütülmüştür. Fakat, standart Hg²⁺ tayini için en düşük bağıl hata yüzdesi pH 8 sitrik asit tampon çözeltisi içinde elde edilmiştir. Bu nedenle, tayin için optimum pH 8 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.38. 530 nm'de Hg²⁺ metal iyonunun L₇ ligandının emisyon spektrumuna pH etkisi. Ligand konsantrasyonu 1,3x10⁻⁶ M.

Yapılan bu optimizasyonlar sonucunda uygulanan modifiye standart ekleme yönteminde kullanılan sabit Hg^{2+} konsantrasyonu ise 0,2 –3,0 mg/L aralığında değiştirilerek optimize edilmiştir. Musluk suyunda yapılan analizde Hg^{2+} konsantrasyonu $0,23 \pm 0,01$ mg/L olarak tespit edildi. 0,5 mg/L’lik sabit Hg^{2+} konsantrasyonu için bağıl hata %5 hesaplandığından bu konsantrasyon sabit Hg^{2+} konsantrasyonu olarak tercih edilmiştir.



Şekil 3.39. Musluk suyunda Hg^{2+} tayini için çizilen modifiye standart ekleme yönteminin grafiği. C_x : 0,23 mg/L.

530 nm’de çizilen bu grafikde 1. tüpün floresans şiddeti F_0 , 2. tüpün floresans şiddeti F_1 ile gösterildi. Doğrusal grafiğin ekstraplasyonunun F_0 değeri ile kesiştiği noktadan x eksenine bir dikme indirildiğinde 4,0 mL’deki cıva(II) konsantrasyonu belirlenmiş oldu.

3.4. Geliştirilen Yönteme Göre Cıva Tayinindeki Metodun Özellikleri

Geliştirilen spektrofotometrik yöntemin özellikleri Tablo3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Hg^{2+} için geliştirilen spektrofotometrikyöntemin özellikleri.

Parametreler	Değerler
Uyarma dalga boyu	320 nm
Emisyon dalga boyu	530 nm
Gözlenebilme sınırı (LOD)	0,08mg/L
Tayin sınırı (LOQ)	0,23mg/L
Tayin aralığı	0,2 - 2,6 mg/L
Optimum pH	8,0
Sabit Hg^{2+} Konsantrasyonu	0,5 mg/L
Ligand Konsantrasyonu	$1,3 \times 10^{-6}$ M (mol/L)
Ligand hacmi	2,0 mL
Toplam hacim	4,0 mL
Çözücü ortamı	Asetonitril - Su (1:1)
Kompleksleşme süresi	1 - 2 dakika
Korelasyon katsayısı (R^2)	0,9926

3.5. Geliştirilen Metodun Validasyonu

Geliştirilen metodun validasyonu, doğrusallık, doğruluk, kesinlik (gün içi ve günler arası), tayin sınırı (TS) ve gözlenebilme sınırı (GS) tespiti ile gerçekleştirildi.

3.6. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Yapılan tayinlerde modifiye standart ekleme yöntemi uygulanırken şahidin floresans şiddetinin (F_0) standart sapması 11 paralel çalışma yapılarak belirlendi. Sonrasında gözlenebilme sınırının hesaplanması için, bu değer standard sapmasının 3 katı alındı ve önerilen yöntemin modifiye standart ekleme grafiğinin eğimine bölünmesiyle GS hesaplandı. Musluk suyu numuneleriyle yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı 0,08 mg/L Hg^{2+} iyonu olarak bulundu.

3.7. Tayin Sınırı (TS) ve Tayin Aralığı

Tayin sınırı, gözlenebilme sınırı değerin 3 katı alınarak hesaplandı. Tayin sınırı 0,23 mg/L Hg^{2+} iyonu olarak bulundu. Önerilen metodun tayin aralığı 0,2 - 2,26 mg/L Hg^{2+} iyonu olarak belirlendi (Şekil 3.37).



4. TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin amin bileşiklerinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan dört yeni Schiff bazı sentezlendi. Bu bileşiklerin karakterizasyonu için IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopisi kullanıldı.

L₄ligandı; başlangıç maddesinin (1) IR spektrumunda primer amine ait olan gerilim titreşimlerinin olmaması ve diimin (L₄) bileşiğine ait karbonil grubu titreşim geriliminin spektrumda görülmesi yapıyı desteklemiştir. 1628 cm⁻¹'de görülen gerilim titreşimi C=N gruplarının varlığını teyit etmektedir. Diiminin ¹H-NMR spektrumunda başlangıç maddesinin (1) birincil amin gruplarına ait $\delta = 5.03$ ppm'deki singletin yokluğu (L₄) diimin bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Diimin bileşiğinin (L₄) yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiyi ¹³C-NMR spektrumu vermektedir. $\delta = 187,02$ ppm'deki karbon rezonansı keto-amin formunda karşılık gelen karbonil karbonuna aittir. Diğer yandan, kütle spektral analizi, (L₄), m/z = 434,49 [M+1] moleküler iyon tepe noktası önerilen yapıyı teyit etmektedir.

L₆monoimin bileşiğinin IR spektrumunda 1625 cm⁻¹'deki gerilme titreşimi C=N gruplarının varlığını teyit ederken, 1678 cm⁻¹'deki karbonil grubunun gerilme titreşimleri zayıf bir bant halinde görülmüştür. L₆ bileşiğinin döteryum ile alınan ¹H-NMR spektrumunda keto-amin formundaki –NH protonlarına ait bir singlet (her bir ¹H için) ve sırasıyla $\delta = 13,66$ ppm (J = 10,75 Hz), $\delta = 9,41$ ppm (J = 10,98 Hz)'de gözlenen C=H protonları mevcuttur. Monoimin bileşiğinin (L₆) kütle spektral analizinde görülen m/z = 574,30 [M+1] moleküler iyon tepesi yapıyı desteklemektedir.

L₇ligandı; başlangıç maddesinin (5) IR spektrumunda primer amine ait olan gerilim titreşimlerinin olmaması ve aldehit (2) bileşiğine ait karbonil grubu titreşim geriliminin ürünün spektrumunda (L₇) görülmesi yapıyı desteklemiştir. 1630 cm⁻¹'deki gerilme titreşimi C = N gruplarının varlığını teyit eder. L₇bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda komşu bir –NH hidrojeni ile bağlanma gösteren –CH protonları için $\delta = 9.42$ ppm'de (J = 10.9Hz) bir singlet (2H) vardır. Bu tip alan yarılması, döteryum içinde diimin bileşiğinin (L₇) sahip olduğu keto-amin formunun hakimiyeti ile açıklanabilir. Diğer yandan, L₇ bileşiğinin kütle spektral analizinde görülen m/z = 574,30 [M+1] moleküler iyon tepe noktası önerilen yapıyı teyit eden bir spektrum olmuştur.

Ligandların karakterizasyonunun devamında çeşitli metal katyonlarının ligandların absorpsiyon ve floresans spektrumlarına etkisi incelendi. Absorpsiyon ve emisyon ölçümleri iki kısımda gerçekleştirildi. Birinci kısım çalışmalarda metal katyonlarının aşırısının sabit ligand çözeltilerinin spektrumları üzerine etkisi incelendi. Uv-Vis spektrofotometre ile yapılan bu çalışmaların sonuçları Şekil 3.1-3.10 arasındaki spektrumlarda belirtilmiştir. L_4 ligandı için de kullanılan çözelti konsantrasyonu 1×10^{-5} M iken metal iyonların konsantrasyonları ise 1×10^{-4} M, L_7 ligandı için $1,25 \times 10^{-5}$ M'lık çözelti ve metal iyonları için $1,25 \times 10^{-4}$ M çözeltiler kullanıldı. Ligand çözeltileri asetonitril:su (1:1) karışımında hazırlanarak kullanılırken, metal iyonlarının sadece sulu çözeltileri kullanıldı.

Spektroflorimetrede yapılan çalışmaların sonuçları ise Şekil 3.1-3.35 arasında verilmiştir. L_4 , L_7 ve L_6 ligandları için çözelti konsantrasyonları sırasıyla 5×10^{-5} M (Aseton) ve $1,25 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril), 6×10^{-5} M (Asetonitril), ve 6×10^{-6} M (THF) olarak kullanıldı. Metal iyonlarının sadece sulu çözeltileri kullanıldı.

L_4 ligandının absorban spektrumuna çözücülerin etkisi incelendiğinde en yüksek absorban pikinin asetonitrilde olduğu görülürken L_7 ligandı için kloroform ve asetonitrilde görüldü. Kloroformun toksik etkileri nedeniyle çalışmalarda asetonitril tercih edildi. L_4 ligandı için metal iyonlarının etkilerine bakıldığında absorban spektrumunda 300-350 nm aralığında Hg(II) ve Fe(III) iyonları, L_7 ligandı için ise 460-500 nm aralığında Hg(II), Pb(II), Ba(II) ve Ag(I) iyonları artış göstermektedir. Her iki ligand için bu iyonlar ile fotometrik titrasyon çalışmaları yapılmış, oluşan komplekslerin bileşimleri ve kararlılık sabitleri hesaplandı. Yapılan bu spektrofotometrik titrasyonlar molar oranlar yöntemine göre çizilmiştir. Şekil 3.7-3.10 arasında verilen bu grafiklerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.1'de verildi.

Tablo 3.1'de görüldüğü gibi $Ba^{2+}L_4$ ile 1:1 kompleksi oluşturmaktadır. Ligand L_7 ise Hg ile 1:1 kompleksi vermektedir. Tablo 3.1'de gösterildiği gibi ligand L_4 Ba^{2+} ile log K değeri 5,01 olan bir kompleks oluşturur iken ligand L_7 ise Hg^{2+} ile log K değeri 4,85 olan bir kompleks oluşturmaktadır. Tablo 3.1'deki log K değerleri absorbansta düzenli değişimin olduğu üç dalga boyunda yapılan hesaplamaların ortalamasıdır ve ölçümlerin standart sapmaları tabloda verilmiştir.

Ligandların emisyon spektrumlarına çözücülerin etkileri incelendiğinde ligand L_4 için aseton ve asetonitrilde, ligand L_7 için toksik etkisi az olduğu için asetonitrilde, ligand L_6 içinse THF'de en yüksek floresans şiddeti elde edilmiştir.

Şekil 3.14 ve 3.15 ligan 4'ün, Şekil 3.16 ligand 7'nin, Şekil 3.17 ligand L₆'nın emisyon spektrumuna Ag⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ gibi bazı metal iyonlarının etkileri görülmektedir. Ligand L₄'ün asetonlu çözeltisi ile çalışılan grafikte (Şekil 3.14) görüldüğü gibi Pb(II), Fe(III) ve Hg(II) metal iyonları floresans şiddetinde azalmaya neden olmakta iken ligand L₄'ün asetonitrildeki çözeltisi ile çalışılan grafikte Cr(III), Ba(II), Pb(II), Fe(III) ve Ni(II) iyonları floresans şiddetinde azalmaya neden olmaktadır. Belirlenen bu iyonlar ile spektrofotometrik titrasyonlar yapıldı. Pb(II) ile yapılan titrasyonda 370 nm'de, Ni(II) ile yapılan titrasyonda ise 450 nm'de düzenli azalma olduğu tespit edildi ve molar oranlar yöntemine göre kompleks bileşimleri, kararlılık sabitleri hesaplandı. Ba(II) ile yapılan titrasyonda 370 nm'de, Cr(III) ile yapılan titrasyonda ise 450 nm'de düzenli artış olduğu gözlemlendi ve molar oranlar yöntemine göre kompleks bileşimleri, kararlılık sabitleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Tablo 3.2'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, L₄ ligandının Pb(II) ile oluşturduğu kompleks 1:1 oranında ve kararlılık sabiti log K 4,98, Ba(II) ile oluşturduğu kompleks 1:1 oranında ve kararlılık sabiti log K 4,74, Cr(III) ile oluşturduğu kompleks 1:1 oranında ve kararlılık sabiti log K 4,61, Ni(II) ile oluşturduğu kompleks 1:1 oranında ve kararlılık sabiti log K 4,93 olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.2'deki log K değerleri floresans şiddetinde düzenli değişimin olduğu üç dalga boyunda yapılan hesaplamaların ortalamasıdır ve ölçümlerin standart sapmaları tabloda verilmiştir.

Ligand 7'nin asetonitril çözeltisi ile çalışılan grafikte (Şekil 3.16) görüldüğü gibi Pb(II), Hg(II), Ba(II) ve Ag(I) metal iyonları floresans şiddetinde artışa neden olmaktadır. Belirlenen bu iyonlar ile spektrofotometrik titrasyonlar yapıldı. Sadece Hg(II) iyonunun molar oranlar grafiğinde 340 nm'de floresans şiddetinde düzenli azalma gözlemlendi, oluşan kompleksin bileşimi ve kararlılık sabiti hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 3.2'de belirtildiği gibi kompleks bileşimi 1:1 ve log K değeri 5,96 olarak belirlenmiştir.

Ligand 6'nın THF'deki çözeltisi ile çalışılan grafikte (Şekil 3.17) görüldüğü gibi Fe(III) ve Pd(II) iyonlarının floresans şiddetinde azalmaya neden olmaktadır. Belirlenen bu iki iyon ile spektrofotometrik titrasyonlar yapıldı ve Fe(III) iyonunun 377 nm'de floresans şiddetinde düzenli azalma gözlemlendi, oluşan kompleksin bileşimi ve kararlılık sabiti hesaplanmıştır. Oluşan kompleksin bileşimi 1:1 ve kararlılık sabiti log K değeri 5,53 olarak belirlenmiştir, bu değerler Tablo 3.2'de de gösterilmiştir.

Yapılan spektrofotometrik ölçümler ile incelenen ligandlar arasında L_7 bileşiğinin cıva(II) ile etkileşimi sonucunda yaklaşık 530 nm’de yeni bir pik gözlemlendi. Bu yeni pik Pb(II), Ba(II) ve Ag(I) iyonları için de gözlenmesine rağmen en etkili floresans artışı Hg(II) iyonu için belirlenmiştir. Bu sebeple L_7 bileşiği kullanılarak Hg(II) iyonunun tayini için spektrofotometrik bir metot geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Asetonitril-su (1:1) çözeltisi Hg^{2+} iyonunun tayini için en uygun ortam olarak tespit edildi. L_7 diimin ligandının floresans spektrumundaki 530 nm’de düzenli emisyon yoğunluğunun artması ligandın 320 nm’de uyarıldığında Hg^{2+} konsantrasyonunu artırarak oluştuğu gözlemlendi. Şekil 3.36, 330-590 nm arasında L_7 ’nin emisyon spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisini göstermektedir ve 530 nm’de çizilen grafikte en yüksek R^2 değeri (0,9926) elde edildi. Hg^{2+} konsantrasyonu aralığı 0,5 - 2,6 mg/L olarak belirlendi. Standart Hg^{2+} tayini için en düşük bağıl hata yüzdesi pH 8 sitrik asit tampon çözeltisi içinde elde edilmiştir (Şekil 3.38).

Yapılan bu optimizasyonlar sonucunda uygulanan modifiye standart ekleme yönteminde kullanılan sabit Hg^{2+} konsantrasyonu ise 0,2 – 3,0 mg/L aralığında değiştirilerek optimize edilmiş ve musluk suyunda yapılan analizlerde Hg^{2+} konsantrasyonu 0,23 mg/L olarak tespit edildi (Şekil 3.39). 0,5 mg/L’lik sabit Hg^{2+} konsantrasyonu için bağıl hata %5 hesaplandığından bu konsantrasyon sabit Hg^{2+} konsantrasyonu olarak tercih edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, herhangi bir zenginleştirme işlemi gerektirmeyen ve direkt numune çözeltisinde spektrofotometrik olarak cıva tayininde kullanılmak üzere yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemin esasiasetonitril:su (1:1) ortamında L₇ diimin ligandı ile Hg²⁺ iyonu arasında oluşan 1:1 kompleksinin 320 nm’de uyarılmasıyla 530 nm’de gerçekleşen floresans şiddetindeki artışa dayanmaktadır. Yapılan literatür çalışmasında triazin bileşikler ile oluşturulan Schiff bazı bileşiklerinin analitik amaçlı reaktif olarak kullanılmasıyla metal tayinlerinin gerçekleştirildiği uygulamalara rastlanmamıştır. Bu nedenle bir triazin türü bileşik olan 2,4-diamino-6-undesil-1,3,5-triazin bileşiği kullanılarak sentezlenen yeni bir Schiff bazıyla (7) basit ve hızlı bir cıva tayini metodunun geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Floresan diimin bileşiği (7), birçok metal iyonu arasında cıva (II) iyonu için seçicilik gösterir. Bu özellik kısmi sulu çözelti içinde cıva (II) iyonu tayin etmek için kullanılmıştır. Bu sonuçlar, yeni diimin bileşiği (7)’nin musluk suyu numunelerinde Hg(II) iyonunun belirlenmesi için seçici analitik ligand olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Atomik yöntemlerle karşılaştırıldığında, önerilen yöntem hızlı, ucuz ve basitliği olması açısından literatürdeki yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır.

Sentezlenen yeni ligandlar ile geniş yelpazede su numunelerinde (Örn; dere suyu, deniz suyu, endüstriyel atık suları, vb.) Hg(II) metali yanında Hg(I) metalinin spektrofotometrik tayini de gelecekteki araştırmalarda kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Specktroscopy, 980 s, Springer Science-Business Media, 2007.
2. Gündüz, T., İnrümentel Analiz , Altıncı Baskı, 1357 s, Gazi Kitap Evi Tic. Ltd. Şti, Ankara, 2002.
3. Turro, N. J., Modern Molecular Photochemistry, 286 s, Benjamin/Cummings Publishing Company, New York,1978.
4. Çınar, Z., Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitap Evi, İstanbul, 210 s, 1994.
5. Beer, P. D., Gale, P. A. ve Smith, D. K., Supramolecular Chemistry, 92 s, Oxford University Press, New York, 1999.
6. Valeur, B. ve Leray, I., Design Principle of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition, Coordination Chemistry Reviews, 205, (2000), 3-40.
7. Başoğlu, A. Azaflavanon-3-ol Bileşiğı ile Yeni Bir Spektroflorimetrik Demir Tayini Metodunun Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2014.
8. De Silva, A. P., Gunaratne, H.Q.N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A.J.M., Rademacher, J.T. ve Rice, T.E., Chemosensors for Ion and Molecule Recognition, 147 s, Kluwer Academic Publishers, New York, 1997.
9. Etaiw, S. E. H., Abd El-Aziz, D. M., Abd El-Zaher, E. H. ve Ali, E. A., Synthesis, spectral, antimicrobial and antitumor assessment of Schiff base derived from 2-aminobenzothiazole and its transition metal complexes, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 79, (2011), 1331–1337.
10. Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. ve Wheatley, R.A., Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity, Inorganica Chim. Acta., 358, (2005), 1785–1797.
11. Jarrahpour, A., Khalili, D., De Clercq, E., Salmi, C. ve Brunel, J.M., Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives, Molecules. 12, (2007), 1720–1730.
12. Nawaz, H., Akhter, Z., Yameen, S., Siddiqi, H.M., Mirza, B.ve Rifat, A., Synthesis and biological evaluations of some Schiff-base esters of ferrocenyl aniline and simple aniline, J. Organomet. Chem. 694, (2009), 2198–2203.
13. Priya, N.P., Arunachalam, S., Manimaran, A., Muthupriya, D. ve Jayabalakrishnan, C., Mononuclear Ru(III) Schiff base complexes: Synthesis, spectral, redox, catalytic and biological activity studies, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 72, (2009), 670–676.

14. Bhagat, S., Sharma, N. ve Chundawat, T. S., Synthesis of some salicylaldehyde-based schiff bases in aqueous media, Journal of Chemistry, (2013), Article ID 909217.
15. Yang, Z. ve Sun, P., Compare of three ways of synthesis of simple Schiffbase, Molbank, (2006), Article ID M514.
16. Afkhami, A., Abbasi-Tarighat, M. ve Khanmohammadi, H., Simultaneous determination of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks, Talanta, 77, (2009), 995–1001.
17. Aksuner, N., Henden, E., Yilmaz, I. ve Cukurovali, A., A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper(II) based on a schiff base, Dye. Pigment, 83, (2009), 211–217.
18. Kara, D., Fisher, A. ve Hill, S.J., Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4, J. Hazard. Mater., 165, (2009), 1165–1169.
19. Marahel, F., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., NejatiBiyareh, Nasiri Kokhdan, M. S. ve Soylak, M., Solid-phase extraction and determination of trace amount of some metal ions on Duolite XAD 761 modified with a new Schiff base as chelating agent in some food samples, Food Chem. Toxicol., 49, (2011), 208–214.
20. Boghaei, D. M. ve Mohebi S., Non-symmetrical tetradentatevanadyl schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene, Tetrahedron, 58, (2002), 5357–5366.
21. Ohshima, A., Momotake, A. ve Arai, T., Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, (2004), 473–479.
22. Ünver, H., Kabak, M., Zengin, D. M. ve Durlu, T. N., Keto-enol tautomerism, conformations, and structure of 1-N-(4-chlorophenyl) aminomethylidene-2(1H)naphthalenone, Journal of Chemical Crystallography, 31, 4, (2001), 203–209.
23. Antonov, L., Fabian, W. F., Nedeltcheva, D. ve Kamounah, F. S., Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, (2000), 1173–1179.
24. Fabian, W. F., Antonov, L., Nedeltcheva, W. F., Kamounah, F. S. ve Taylor, P. J., J. Phys. Chem. A, 108, (2004), 7603–7612.
25. Nagy, P. ve Herzfeld, R., Study of enol-keto tautomerism of N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) anils, Spectroscopy Letters, 31, (1998), 221–232.
26. Crano, J.C. ve Guglielmetti, R.J., Organic photochromic and thermochromic compounds, Springer, (1999).
27. Irie, M., Diarylethenes for memories and switches, Chem Rev., 100, (2000), 1685–1716.

28. Popovic, Z., Roje, V., Pavlovic, G., Matkovic-Calogovic, D. ve Giester, G., The first example of coexistence of the ketoamino-enolimino forms of diamine Schiff base naphthaldimine parts: the crystal and molecular structure of N, N'-bis(1-naphthaldimine)-o-phenylenediamine chloroform (1/1) solvate at 200 K, Journal of molecular structure, 597,(2001), 39-47.
29. Rao, P. V., Rao, C. P., Wegelius, E. K. ve Rissanen, K., 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-derived Schiffbases: synthesis, characterization, and structure, Journal of chemical crystallography, 33, 2, (2003), 139-147.
30. Alorcon, S. H., Olivieri, C. A., Sanz, D., Claramunt, M. R. ve Elguero, J., Substituent and solvent effects on the proton transfer equilibrium in anils and azo derivatives of naphthol. Multinuclear NMR study and theoretical calculations, Journal of molecular structure, 705, (2004), 1-9.
31. Asiri, M. A. ve Badahdah, O. K., Synthesis of some new anils: Part 1. Reaction of 2-Hydroxy-benzaldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde with 2-aminopyridine and 2-aminopyrazine, Molecules, 12, (2007), 1796-1804.
32. Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T. N., Tautomeric properties and crystal structure of N-2-hydroxy-1-naphthylidene 2,5-dichloroaniline, Cryst. Res. Technol., 41, 6, (2006), 600-606.
33. Mahanta, S., Singh, R. B., Kar, S. ve Guchhait, N., Excited state intramolecular proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthaldehyde: A combined study by absorption and emission spectroscopy and quantum chemical calculation, Chemical Physics, 324, (2006), 742-752.
34. Kulshrestha, A. ve Baluja, S., Microwave Promoted Synthesis of Some Schiff Bases, Arch. Appl. Sci. Res., 2, (2010), 221-224.
35. Shockravi, A., Sadeghpour, M. ve Olyaei, A., Simple and efficient procedure for the synthesis of symmetrical bis-schiff bases of 5,5'-methylenebis(2-aminothiazole) undersolvent-free conditions, Synthetic Communications, 40,(2010), 2531–2538.
36. Mishra, A. P., Sharma, N. ve Jain, R. K., Microwave synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of some Ni(II) and Cu(II) schiff base complexes, Open Journal of Synthesis Theory and Applications, 2, (2013), 56-62.
37. Nikpassand, M., Fekri, L.Z. ve Sharafi, S., An efficient and green synthesis of novel azo schiff base and its complex under ultrasound irradiation, Orient. J. Chem., 29, (2013), 1041-1046.
38. Vazquez, M. A., Landa, M., Reyes, L., Miranda, R., Tamariz, J. ve Delgado, F., Infrared irradiation: effective promoter in the formation of n-benzylideneanilines in the absence of solvent, Synth. Commun., 34, (2004), 2705-2718.
39. Murhekar, M.M. ve Khadsan, R.E., Synthesis of Schiff bases by organic free solvent method, J. Chem. Pharm. Res., 3, (2011), 846-849.

40. Schmeyers, J., Toda, F., Boy, J. ve Kaupp, G., Quantitative solid–solid synthesis of azomethines. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 2, (1998), 989-994.
41. Bader, N. R., Applications of Schiff's bases Chelates in Quantitative Analysis : A Review. Rasayan Journal Chemistry, Vol.3, No.4, (2010), 660-670.
42. Eissa, H.H., Synthesis and characterization of new azo-schiff bases and study biological activity, J. Curr.Res.Sci., 1,(2013), 96-103.
43. Naeimi, H. ve Nazifi, Z.S., Convenient and mild synthesis and characterisation of some new, Bull. Chem. Soc. Ethiop., 27, (2013), 143-149.
44. Ali, A., Abdullah, N. ve Maah, M.J., Synthesis, characterization and antioxidant studies on 4-Phenyl-1,3,5-triazine-2,6-diamine schiff bases and their nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes, Asian J. Chem., 25, (2013), 3105-3108.
45. Singh, R. K., Kukrety, A., Saxena, R. C., Thakre, G. D., Atray, N. ve Ray, S. S., Novel Triazine Schiff Base-Based Cationic Gemini Surfactants: Synthesis and Their Evaluation as Antiwear, Antifriction, and Anticorrosive Additives in Polyol, Ind. Eng. Chem. Res., 55, (2016), 2520-2526.
46. Mary, T., Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions, Germany, (2002).
47. Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., Handbook on the Toxicity of Metals, Elsevier, New York, (1979).
48. Duffus, J.H. ve Worth, H.G.J., Fundamental Toxicology for Chemists, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, (1996).
49. Yelkenci, H., Cıva Zehirlenmesi, Yüksek Lisans Çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi, (2010).
50. WHO, "Guidelines for Drinking-Water Quality" First Addendum To Third Edition Volume 1, (2006).
51. Harris, D.C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman, New York, 750 s, 1995.
52. Nguyen, K.H. ve Nguyen, C.B., A highly sensitive fluorescent chemosensor for simultaneous determination of Ag(I), Hg(II), and Cu(II) ions: Design, synthesis, characterization and application, Dyes and Pigments, 116, (2015), 89-96.
53. Andac, M., Asan, A., Tinkılıç, N. ve Işıldak, İ., A Simple Flow-injection Spectrofluorimetric Method for the Determination of Mercury, J Fluoresc, 17, (2007), 401–405.
54. Lia, Y., Huang, H. ve Sua, X., Highly sensitive fluorescent sensor for mercury (II) ion based on layer-by-layer self-assembled films fabricated with water-soluble fluorescent conjugated polymer, Sensors and Actuators B: Chemical, 188, (2013), 772-777.

55. Wanichacheva, N., Watpathomsub, S., Sanghiran Lee, V. ve Grudpan, K., Synthesis of a Novel Fluorescent Sensor Bearing Dansyl Fluorophores for the Highly Selective Detection of Mercury (II) Ions, Molecules, 15, (2010), 1798-1810.
56. Kadriye Ertekin, K., Oter, Ö., Ture, M., Denizalti, S. ve Cetinkaya, E., A Long Wavelength Excitable Fluorophore; Chloro PhenylImino Propenyl Aniline (CPIPA) for Selective Sensing of Hg(II), JFluoresc., 20, (2010), 533–540.
57. Li, J., He, F. ve Jiang, C., Highly Sensitive Spectrofluorometric Determination of Trace Amounts of Mercury with a New Fluorescent Reagent, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde-8-aminoquinoline, Analytical Sciences, 22, (2006), 607-611.
58. Sun, Y. ve Wu, A. T., Indole-Based Fluorescent Sensor for Selective Detection of Hg(II), Journal of Fluorescence, 20, (2010), 553-540.
59. Li, Y., Zhang, X., Zhu ve B. Xue, J., A Disulfide-Linked Naphthalimide Dimer for Hg(II) Detection in Aqueous Solution, Journal of Fluorescence, 21, (2011), 1343-1348.
60. Loo, A.Y.Y., Lay, Y.P., Kutty, M.G., Timpe ve O. And Behrens, M., Spectrophotometric Determination of Mercury with Iodide and Rhodamine B, Sains Malaysiana, 41(2), (2012), 213–218.
61. Hamzaa, A., Bashammakhh, A. S., Al-Sibaai, A. A., Al-Saidi, H.M., El-Shahawi ve M. S., Part 1. Spectrophotometric determination of trace mercury (II) in dental-unit wastewater and fertilizer samples using the novel reagent 6-hydroxy-3-(2-oxoindolin-3-ylideneamino)-2-thioxo-2H-1,3-thiazin-4(3H)-one and the dual-wavelength β -correction spectrophotometry, Journal of Hazardous Materials, 178, (2010), 287–292.
62. Wanga, J., Huang L., Xue, M., Liu, L., Wanga, Y., Gao, L., Zhu, J. ve Zou, Z., Developing a novel fluorescence chemosensor by self-assembly of Bis-Schiff base with in the channel of mesoporous SBA-15 for sensitive detecting of Hg²⁺ ions, Applied Surface Science, 254, (2008), 5329–5335.
63. Vasimalai, N., Sheeba, G. ve Abraham J.S., Ultra sensitive fluorescence-quenched chemosensor for Hg(II) in aqueous solution based on mercaptothiadiazole capped silver nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 213-214, (2012), 193-199.
64. Jean, B. ve Bernard, V., Ion-responsive fluorescent Compound. 2. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine, J. Phys. Chem, 93, (1989), 3871-3876.
65. Momoki, K., Sekino, J., Sato, H. ve Yamaguchi, N., Theory of curved molar ratio plot and a new linear plotting method, Analytical Chemistry, 41, 10, (1969), 1286-1299.
66. Budesinsky, B. W., Limits of the molar-ratiometric method, Talanta, 21, (1973), 323-326.
67. Başoğlu A., Tosun G., Ocak M., Alp H., Yaylı N. ve Ocak Ü., Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound, J Agric. Food Chem, 63, (2015), 2654-2659.

ÖZGEÇMİŞ

18 Temmuz 1990'da Zonguldak'ta doğdu. Zonguldak Yayla İlkokulu'nda 5. Sınıfı tamamladıktan sonra Zonguldak Gazi İlköğretim Okulu'nda ilköğretimini tamamladı. Ortaöğrenimini Zonguldak Fener Yabancı Dil Ağırlıklı Lise'sinde Fen Bilimleri dalında bitirdi. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt oldu. Bir yıl İngilizce hazırlık okuduktan sonra 2013 - 2014 eğitim öğretim yılında bölümünü bitirdi. 2014 güz yarısında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına (tezli) kayıt yaptırdı. İyi derecede İngilizce bilmektedir ve THM, TSM ve fotoğrafçılık ilgi alanlarıdır.