

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEÇİŞ METAL İYONLARININ SEÇİCİ BELİRLENMESİ İÇİN
YENİ FLORESANS MOLEKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur KAHRAMAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEÇİŞ METAL İYONLARININ SEÇİCİ BELİRLENMESİ İÇİN
YENİ FLORESANS MOLEKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Uğur KAHRAMAN
509121031**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan GÜNEY

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121031 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Uğur KAHRAMAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Geçiş Metal İyonlarının Seçici Belirlenmesi İçin Yeni Floresans Molekül Sentezi Ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Orhan GÜNEY**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belkız Ustamehmetoğlu**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemal Özeroğlu

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ocak 2015**

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanmasında, bilgi ve tecrübesiyle büyük destek olan ve rehberliğiyle yol gösteren değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Orhan GÜNEY'e ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2014

Uğur KAHRAMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM.....	5
2.1 Floresans Emisyonun Karakteristikleri	5
2.1.1 Elektronik haller arasındaki ışımalı ve ışımasız geçişler	5
2.1.1.1 İç dönüşüm	6
2.1.2 Floresans	6
2.1.3 Sistem içi geçiş ve izleyen prosesler	7
2.1.3.1 Sistemler arası geçiş	8
2.1.4 Floresans sönmüleme	8
2.2 Organik Floroförlerin Floresansına Metal Koordinasyonu Etkisi	10
2.2.1 Fotona bağlı elektron transferi (PeT)	10
2.2.2 Foton kaynaklı yük transferi (PCT) ve orantısız problemler	12
2.3 Son Dönem Literatür Çalışmaları	15
3. DENEYSEL KISIM	17
3.1 Kullanılan Kimyasallar	17
3.2 Kullanılan Cihazlar	17
3.3 AqI'nın Sentezi.....	17
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	21
4.1 AqI'nın Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	21
4.2 Farklı Etanol-su Yüzdesinde AqI'nın Spektral Davranışı.....	22
4.3 Sensörün Cevap Verme Zamanı	25
4.4 Farklı pH'larda Spektral Davranış	26
4.5 AqI'nın Farklı Çözücülerdeki Spektral Davranışı.....	30
4.6 AqI'nın Hg ²⁺ Titrasyonunun İncelenmesi	32
4.6.1 Denge sabiti ifadesinin elde edilmesi.....	34
4.7 AqI'nın Metal Titrasyonunun İncelenmesi.....	40
4.7.1 AqI'nın titrasyondan geri kazanımı	42
5. SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AIE	: Agregasyon kaynaklı emsiyon
Aq	: 3-aminokinolin
AqI	: İzosiyanatopropil trietoksisilan graft edilmiş 3-aminokinolin
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
ESIPT	: Metal iyon koordinasyonu ile engellenmiş uyartılmış-hal moleküller arası proton transferi
FRET	: floresans rezonans enerji transferi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
ICP-ES	: İndüktif-eşli plazma emisyon spektroskopisi
ICPTS	: İzosiyanatopropil trietoksisilan
ICT	: Molekül içi yük transferi
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MCHEF	: Metal şelat oluşumuna dayanan artmış floresans
NIR	: Yakın infrared
PCT	: Foton kaynaklı yük transferi
PeT	: Fotona bağlı elektron transferi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Farklı çözücülerin fiziksel özelliğine bağlı olarak AqI nın fotofiziksel özelliğinin değişimi.....	32
--	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Perrin-Jablonski diyagramı.....	5
Şekil 2.2: Elektronik durumlar arası ışımalı ve ışımasız geçişler.....	7
Şekil 2.3: Floresans sönmüleme mekanizması ve floresansın üretilmesi A) Jablonski diyagramı B) Dinamik sönmüleme mekanizması C) Statik sönmüleme mekanizması.....	9
Şekil 2.4: Metal katyonları için PeT floresans problemleri ve onların “turn-on” mekanizmaları.....	12
Şekil 2.5: Metal katyonu floresans problemleri ve bu problemlerin oran değişimi olan (ratiometric) algılama mekanizmaları.....	14
Şekil 2.6: Metal katyonları için floresans problemlerde PeT ve PCT etkilerinin yarışması.....	15
Şekil 3.1: <i>AqI</i> sentezi.....	18
Şekil 3.2: 3-aminokinolin (Aq), ve ICPTS ve <i>AqI</i> nın FT-IR spektrumları.....	18
Şekil 3.3: 3-aminokinolin (Aq), ve ICPTS ve <i>AqI</i> nın FT-IR spektrumlarının genişletilmiş aralığı.....	19
Şekil 4.1: <i>AqI</i> nın etanol içinde farklı konsantrasyonlarda elde edilen UV spektrumları. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 330nm deki absorpsiyon değerlerinin konsantrasyona göre değişimi.....	21
Şekil 4.2: <i>AqI</i> nın etanol içinde farklı konsantrasyonlarda elde edilen emisyon spektrumları. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 370nm deki emisyon şiddeti değerlerinin konsantrasyona göre değişimi $\lambda_{ex}=315nm$	22
Şekil 4.3: 10^{-5} M <i>AqI</i> farklı oranlarda etanol-su karışımları içinde emisyon spektrumları. İç-şekil: 10^{-5} M <i>AqI</i> farklı oranlarda etanol-su karışımına bağlı olarak 370nm deki emisyon şiddetinin değişimi $\lambda_{ex}=335nm$	23
Şekil 4.4: Farklı oranlarda etanol-su karışımları içindeki <i>AqI</i> çözeltisine Hg^{2+} ilave edildiğinde emisyon spektrumları. İç-şekil: Hg^{2+} içeren <i>AqI</i> nın 370 nm deki emisyon şiddetinin etanol-su yüzdesine göre değişimi $\lambda_{ex}=335nm$	23
Şekil 4.5: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımına göre Hg^{2+} yokluğunda ve varlığında 370 nm deki emisyon şiddetinin değişimi. $\lambda_{ex}=335 nm$	24
Şekil 4.6: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı yüzdesine bağlı olarak Hg^{2+} varlığında floresans spektrumları. İç-şekil: <i>AqI</i> farklı oranlarda etanol-su karışımları içindeyken üzerine içerisinde Hg^{2+} olduğunda etanol oranı ile 370 nm ve 460nm de şiddet değişimi $\lambda_{ex}=350nm$	24
Şekil 4.7: Hg^{2+} içeren ve içermeyen <i>AqI</i> farklı oranlarda etanol-su karışımlarının içindeyken 460nmde emisyon şiddetlerinin etanol yüzdesi ile değişimi $\lambda_{ex}=350nm$	25
Şekil 4.8: <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisindeki çözeltisine Hg^{2+} katıldıktan sonra zamana karşı 372nm ve 460nm de emisyon şiddeti değişimi $\lambda_{ex}=350nm$	26

Şekil 4.9: <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH larda absorpsiyon spektrumu İç-şekil: <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisindeyken absorbans şiddetinin pH ile değişimi.....	26
Şekil 4.10: <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH değerlerinde emisyon spektrumları. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 370nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin pH ile değişimi $\lambda_{ex}=315nm$	27
Şekil 4.11: <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH değerlerinde emisyon spektrumları. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 370nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin pH ile değişimi $\lambda_{ex}=350nm$	28
Şekil 4.12: <i>AqI</i> nın floresans değerlerinin farkı pH a göre değişimi.	29
Şekil 4.13: <i>AqI</i> nın Hg^{2+} iyonu yokluğunda 370 nm (a) , 460 nm (b) ve Hg^{2+} iyonu varlığında 370 nm (c) , 460 nm (d) deki emisyonunun pH ya göre değişimi. $\lambda_{ex}=350nm$	29
Şekil 4.14: Farklı çözücülerde <i>AqI</i> nın absorpsiyon spektrumları.....	30
Şekil 4.15: <i>AqI</i> farklı çözücülerde emisyon spektrumları $\lambda_{ex}=335nm$	31
Şekil 4.16: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 370 nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin Hg^{2+} konsantrasyonu ile değişimi. $\lambda_{ex}=335nm$	32
Şekil 4.17: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. İç-şekil: <i>AqI</i> nın 370 nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin Hg^{2+} konsantrasyonu ile değişimi. $\lambda_{em}=350nm$. ..	33
Şekil 4.18: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı olarak 460/370 nm deki emisyon şiddeti oranının civa konsantrasyonuna göre değişimi.	34
Şekil 4.19: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucunda oluşan kompleks stokiometrisinin 1:1 (A), 1:1,5 (B) ve , 1:2 (C) olduğu durumda elde edilen grafikler.	36
Şekil 4.20: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. $\lambda_{ex}=370nm$	37
Şekil 4.21: Hg^{2+} konsantrasyonu ile 423nm ve 460nm de emisyon şiddeti değişimi $\lambda_{ex}=370nm$	37
Şekil 4.22: <i>AqI</i> nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucunda oluşan kompleks stokiometrisinin 1:1 (A), 1:1,5 (B) ve 1:2 (C) olduğu durumda elde edilen grafikler.	39
Şekil 4.23: 370nm dalga boyunda <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde $Hg^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}$ iyonları ile titrasyonlarında emisyon şiddetlerinin metal konsantrasyonları ile değişimleri $\lambda_{ex}=335nm$ Hg^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Ag^{+} (c), Pb^{2+} (d).	40
Şekil 4.24: 460nm dalga boyunda <i>AqI</i> etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde $Hg^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}$ iyonları ile titrasyonlarında emisyon şiddetlerinin metal konsantrasyonları ile değişimleri $\lambda_{ex}=335nm$ Hg^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Ag^{+} (c), Pb^{2+} (d).	41
Şekil 4.25: Etanol-su (1:4, v/v) karışımında <i>AqI</i> nın (a) değişik metal iyonları eklendiğinde: (b) Hg^{2+} , (c) Mg^{2+} (d) Pb^{2+} (e) Ag^{+} (f) Cu^{2+} (g) Ni^{2+} (h) Sr^{2+} emisyon şiddetinin 372nm (A) ve 460nm (B) deki değişimi. $\lambda_{ex}=335nm$	41
Şekil 4.26: <i>AqI</i> (a) ve Hg^{2+} içeren (b) çözeltinin emisyon spektrumları. EDTA çözeltisi ile geri titrasyon sonucunda en son alınan spektrum (c). İç-şekil: <i>AqI</i> nın Hg^{2+} iyonu varlığında 372 nm deki emisyon şiddetinin ilave edilen EDTA konsantrasyonuna göre değişimi. $\lambda_{ex}=335nm$	42

- Şekil 4.27:** Etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde *AqI* ve Hg^{2+} içeren çözeltinin EDTA çözeltisi ile geri titrasyonunun emisyon spektrumu $\lambda_{ex}=350nm$ 43
- Şekil 4.28:** Hg^{2+} iyonu içeren *AqI* nın EDTA çözeltisi ile geri titrasyonuna bağlı olarak emisyon spektrumları. İç-şekil: *AqI* (1), *AqI* + Hg^{2+} (2) *AqI* + Hg^{2+} içeren çözeltiye EDTA katıldığında(3) *AqI*+ Hg^{2+} + EDTA çözeltisine Hg^{2+} katıldığında (4) *AqI*+ Hg^{2+} + EDTA + Hg^{2+} çözeltisine EDTA katıldığında (5) , *AqI*+ Hg^{2+} + EDTA + Hg^{2+} + EDTA çözeltisine Hg^{2+} katıldığında (6) emisyon şiddeti değerleri. $\lambda_{ex}=335nm$ 43

GEÇİŞ METAL İYONLARININ SEÇİCİ BELİRLENMESİ İÇİN YENİ FLORESANS MOLEKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Geçiş metal iyonları düşük konsantrasyonlarda bile çevre ve hayvanlar üzerinde derin bir biyolojik etkiye sahip olabilmektedir. Bu sebeple geçiş metallerini düşük konsantrasyonlarda tespit edebilmek, çevre kirliliğini izlemek ve sağlık risklerini değerlendirmek için önem arz etmektedir. Günümüzde geçiş metal konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan yöntemler düşük seviyelerde tayinlerde doğru sonuçlar verirler fakat bu yöntemler, zahmetli örnek hazırlama ve pahalı enstrümantasyon gerektirmektedirler. Bu yüzden, hassasiyet sergileyen ve özgünlüğe sahip olan ayrıca ucuz ve hızlı diğer tekniklerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Geçiş metal iyonlarını tespit etmek ve miktarını tayin etmek için kullanılabilecek bir yöntem de floresans özellikte organik sensörlerin kullanılmasıdır. Florometrik teknik, zahmetli bir şekilde örnek numunesi hazırlamaya gerek duymaz ve göreceli olarak hızlı olması gibi belirgin avantajlara sahiptir. Diğer bir ilgi çekici özellikte, belirlenen metal iyonu için seçici olarak bağlanma bu teknik ile gerçekleştirilebilmektedir.

Bu çalışmada; 3-aminokinolin ile izosiyanatopropiltrietoksilan'ın reaksiyonu sonucunda sentezlenen organik olarak modifiye edilmiş silan molekülünün (*AqI*), fotofiziksel özellikleri açığa çıkartılarak, metal iyonları ile etkileşimi ve oluşan kompleksin stokiyometrisi spektrofotometrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen *AqI* molekülünün FTIR spektroskopisi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Floresans ve UV-vis spektrofotometrik ölçümlerden elde edilen spektrumlar kullanılarak, *AqI* nun farklı çözelti karışımları ve çözücüler içindeki kuantum verimi hesaplanmıştır. Metal iyonları ile *AqI* nin etkileşimi, florometrik titrasyonla incelenmiş ve Hg^{2+} iyonuna daha seçici cevap verdiği gözlenmiştir. Farklı etanol-su karışımlarında *AqI* nin civa(II) iyonu varlığı ve yokluğunda sergilediği floresans emisyon şiddeti farkından, civa iyonu belirlenmesinde uygun çözelti karışımı belirlenmiştir. Sensör sisteminin civa(II) iyonu belirlenmesinde cevap verme zamanı belirlenerek optimum şartlar açığa çıkartılmıştır. Farklı pH'larda çözeltiler hazırlanarak, *AqI* nin floresans spektrumları elde edilmiş ve spektral alanlar bu kullanılarak pK_a değeri hesaplanmıştır.

AqI molekülünün Hg^{2+} iyonu ile kompleks oluşumuna pH'ın etkisi incelenerek, kompleksin kararlı olduğu pH aralığı açığa çıkartılarak, Hg^{2+} iyonu ile oluşturduğu kompleksin denge sabiti bulunmuştur. *AqI* nin farklı polaritedeki çözücüler içindeki fotofiziksel davranışları, çözücünün polaritesine ve dielektrik sabitine bağlı olarak açığa çıkartılmıştır. Civa (II) iyonu belirlenmesinde diğer metal iyonlarının girişim etkisi, *AqI* nin civa iyonu varlığında farklı metal iyonları ilave edilerek test edilmiştir. Kompleks oluşumunu bloke eden ve civa iyonu ile kuvvetli kompleks oluşturma özelliğine sahip EDTA kullanılarak, sensör sisteminin yenilenme özelliği araştırılarak, tekrarlanabilir kullanılma koşulları araştırılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW FLUORESCENT MOLECULE FOR SELECTIVE DETERMINATION OF TRANSITION METAL IONS

SUMMARY

Transition metal ions can have profound biological effects in animals and the environment even at extremely low concentrations, often less than 1mg/L. Mercury is one of the most dangerous and common toxic metal because of its easy transference and high bioaccumulation. Mercury ions can easily be converted to organomercury species in aqueous environments by bacteria such as methylmercury which causes major health issues because of its high affinity for thiol group in enzymes and proteins. Therefore, it is important to be able to detect it in low concentrations to assess health risks and for environmental monitoring. Although there are various methods which can be used for determination of mercury, fluorescence methods are extensively utilized because of their low cost, simplicity, sensitivity, and response time.

The development of such assay methods represents a significant challenge for scientists. The methods to determine transition metal concentrations in drinking water approved by the Environmental Protection Agency (EPA) involve Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-ES), and X-ray fluorescence. While these techniques do an excellent job in accurately detecting low levels of transition metals, they often require extensive sample preparation and expensive instrumentation, and thus are low throughput. The development of other techniques having good specificity and sensitivity, and being inexpensive and fast is of great practical importance. One method that can be used to detect and quantify transition metal ions is the use of fluorescence organic sensors. This technique has certain advantages, because it does not require extensive sample preparation nor any instrumentation beyond a fluorometer, and it is relatively fast. Intriguingly, specificity for particular metal ions can often be built into this technique.

For transition metal ions to be detected by fluorescence there must be some observable change in the fluorescence emission by the fluorophore. There are three ways in which this can be achieved, the first being fluorescence enhancement. This approach involves the use of a fluorophore that has little or no fluorescence in the absence of the target metal ion but, which becomes fluorescent or more fluorescent in the presence of the metal ion. Such an increase in fluorescence efficiency can result from conformational restriction induced upon binding. The second approach is fluorescence quenching. This involves the selection of a molecule that has a high fluorescence in the absence of the target metal ion but, greatly reduced or no fluorescence when the target metal ion is present. Many transition metals are known to be fluorescence quenchers, and they can quench fluorescence through energy transfer or electron transfer mechanisms. The last approach involves a shift in the emission maximum of the spectrum depending upon whether the target metal ion is present or not.

Photoluminescence techniques are considered to be one of the most effective tools for the detection of a variety of analytes due to their high sensitivity and selectivity, and high temporal and spatial resolution. The fine instrument manipulability, commercial availability, lower detection limit, and in situ and in vivo detection ability make the techniques extremely attractive in biological and environmental sciences. Photoluminescent sensing and imaging of chemical species with biological and environmental significance has emerged as an important and fast developing field which is largely stimulated by improvement of confocal microscopy and optical imaging techniques. In the past decade, a great number of photoluminescent probes with various characteristics were reported. They could be applied for detection or imaging of specific molecules, microenvironments, biological processes and events. Several excellent books and reviews focused on the design principles and the application of fluorescent probes have been published.¹ Metal coordination-induced alteration in photophysical, electrophysical or biological properties are essential for the related applications in photoluminescent sensing and detection. Most fluorescent probes for metal ions were developed based on metal coordination-induced alteration in emission intensity, lifetime or wavelength of organic dyes.

Integrating an organic fluorophore as a fluorescence signal reporter with a specific chelator (receptor) is a common approach to design fluorescence probes for metal ions. In this case, metal coordination to the receptor will alter the fluorescence intensity, lifetime or excitation/emission maxima, reporting the presence of metal cations. The intramolecular interaction between the fluorophore and receptor is essential for the design of these fluorescent probes. Conventional mechanisms such as photo-induced electron transfer (PeT), photo-induced charge transfer (PCT), fluorescence resonance energy transfer (FRET) and photo-induced excimer/exciple formation have been frequently adopted for the construction of probe molecules. On the other hand, a number of new rationales, such as metal ion coordination inhibited excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) and aggregation-induced emission (AIE), have also been explored to devise probes.

In this work, by elucidating photophysical properties of organically modified silane molecule (*AqI*) which was synthesised as a product of reaction between 3-aminoquinoline and isocyanatopropyltriethoxysilane, interaction of *AqI* with metal ions and the stoichiometry of complex formed was analyzed with spectrophotometric methods. Synthesised *AqI* molecule was characterized with FTIR spectroscopy. When investigated in different ethanol-water mixtures, the most emission change related to interaction between *AqI* and mercury (II) was observed in ethanol-water 1:4, v/v. By using spectra obtained from Uv-vis and fluorescence measurements, quantum yield of *AqI* in different solvents was calculated and was found to be 0.17.

Interaction between *AqI* and metal ions was analyzed with fluorometric titration and it was observed that *AqI* molecules are more selective toward Hg^{2+} ions. In different ethanol-water mixtures, by using fluorescence intensity of *AqI* in presence and absence of mercury (II) ions, suitable solution mixture for sensing of mercury (II) ion was determined. By determining response time of sensor system during the mercury (II) ions sensing, optimum conditions were elucidated. Duration for the formation of complex between *AqI* and mercury (II) occurred in about 4 minutes. By using solutions at different pH, fluorescence spectra of *AqI* were obtained. Then, by obtaining the integrated emissions of fluorescence spectra, pK_a value of *AqI* was calculated and was obtained as $\text{pK}_a = 4.14 \pm 0.15$. By investigating effect of pH on complex formation

between *AqI* and Hg^{2+} ions, pH range which complex is stable was elucidated. Equilibrium constant of complex between *AqI* and mercury (II) ions was determined as $3,08 \times 10^6$, and stoichiometry of complex was determined as 2:3 ($\text{AqI}_2\text{Hg}_3^{2+}$). By investigating the effect of pH on formation of complex between *AqI* and mercury (II), the range which the complex is stable was elucidated between pH = 4.0 -7.0. Photophysical behavior of *AqI* in solvents with different polarity, was determined in relation with polarity and dielectric constants of solution. Interference effect of other metals in determining mercury(II) ions was tested by adding other metal ions to the solution of *AqI* in presence of mercury (II) ions. By using EDTA which has the ability of forming a complex with mercury (II) ions and blocking formation of complex between *AqI* and mercury (II), the renewability feature of sensor system was searched and reusability conditions were investigated.

1. GİRİŞ

Fotolüminesans teknikleri, yüksek duyarlılıkları, seçicilikleri ve yüksek netlikleri sayesinde çeşitli analitlerin belirlenmesinde en efektif yöntemlerden biri olarak görülmektedir [1]. İnce enstrüman ayarı, ticari bulunurluk, düşük belirleme limiti, yerinde yaşayan organizmalarda belirleme imkanı, bu teknikleri biyolojik ve çevre bilimleri için cazip kılmaktadır [1-6]. Biyolojik ve çevresel öneme sahip kimyasal türlerin fotolüminesans algılanması ve görüntülenmesi, büyük ölçüde confocal mikroskopik ve optik görüntüleme tekniklerinin gelişimiyle canlanan önemli ve hızlı gelişen bir alan olarak ortaya çıkmıştır. Son on yılda, çok sayıda çeşitli karakteristiklere sahip fotolüminesans prob bildirildi. Bu problemler belirli moleküller, mikro ortamlar, biyolojik proses ve olayların algılanması ve görüntülenmesi için uygulanıldı. Floresans problemlerin tasarım prensipleri ve uygulamaları üzerine birçok kitap ve derleme makalesi yayınlanmıştır [7-18].

Metal koordinasyonu kaynaklı fotofiziksel, elektrofiziksel ve biyolojik özelliklerdeki değişiklikler fotolüminesans algılama ve belirlemeye bağlı uygulamalarda önemlidir. Çoğu metal iyonu floresans probu emisyon şiddetinde, organik boyaların ömür veya dalgaboyundaki metal koordinasyonu kaynaklı değişime dayanarak geliştirilmiştir. Metal komplekslerinin floresans emisyonu organik boyaların emisyonu $\pi-\pi^*$ uyarılmış halinin ışıma ile relaksasyonundan gelir.

Geçiş metal iyonları 1 mg/L den daha düşük konsantrasyonlarda bile çevre ve hayvanlar üzerinde derin bir biyolojik etkiye sahip olabilmektedir. Bu yüzden, çevre kirliliğini izlemek ve sağlık risklerini değerlendirmek için geçiş metallerini düşük konsantrasyonlarda tespit edebilmek önem arz etmektedir. Bu tür analiz yöntemlerinin geliştirilmesi bilim insanlarının gerçekleştirecekleri mücadeleyi oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), İndüktif-eşli plazma emisyon spektroskopisi ve X-ışını floresans gibi içme suyunda geçiş metali konsantrasyonlarını belirlemek için gerekli olan bu yöntemler, Çevre Koruma Ajansı tarafından onaylanmıştır. Oysa bu yöntemler düşük seviyelerde geçiş metallerini belirlemede sağlıklı sonuçlar verirler fakat bu yöntemler, zahmetli örnek hazırlama ve pahalı

enstrümantasyon gerektirmektedirler. Bu yüzden, hassasiyet sergileyen ve özgünlüğe sahip olan ayrıca ucuz ve hızlı olan diğer tekniklerin geliştirilmesi büyük bir pratik önem taşımaktadır. Geçiş metal iyonlarını tespit etmek ve miktarını tayin etmek için kullanılabilecek bir yöntem de floresans organik sensörlerin kullanılmasıdır. Bu teknik belirgin avantajlara sahiptir. Çünkü florometre enstrümanının dışında, zahmetli bir şekilde örnek numunesi hazırlamaya gerek duymaz ve göreceli olarak hızlıdır. Diğer bir ilgi çekici özellik, belirlenen metal iyonu için seçici bağlanma özelliği bu teknik ile inşa edilebilir. Floresans ile tayin edilecek geçiş metal iyonları için florofor tarafından yayınlanan floresans gözlenebilecek değişikliklerin olması gerekmektedir. Bu yaklaşım hedef metal iyonu yokluğunda hiç ya da çok az floresansa sahip floroforun kullanılmasını gerektirir. Bu florofor metal iyonu varlığında daha fazla floresans sergiler. Floresans verimlilikteki böyle bir artış bağlanmaya bağlı olarak konformasyonel olarak sınırlanma ile sonuçlanır. İkinci yaklaşım floresans sönümlenmedir. Bu hedef metal iyon yokluğunda yüksek floresans sergileyen, fakat hedef iyon varlığında oldukça azalan yasa tamamen floresansın kaybolduğu bir molekülün seçimini gerektirir. Birçok geçiş metali floresans sönümlendirici olarak bilinmektedir, ve bunlar floresansı ya enerji transferi ile ya da elektron transfer mekanizmaları ile sönümlendirirler. Son yaklaşım hedef metal iyonunun var olup olmamasına bağlı olarak spektrumun emisyon maksimumunda spektral olarak kaymasının gerektirir.

Civa kolay transfer olması ve biyoakümüasyonu sebebiyle en tehlikeli ve en yaygın geçiş metallerinden biridir. Civa iyonları kolaylıkla, enzim ve proteinlerdeki tiyol gruplarına yüksek ilgisi olan metilciva gibi organociva türlerine sulu ortamlarda bakteriler tarafından dönüştürülebilir. Bu yüzden, sağlık problemlerini belirlemek ve çevre kirliliğini takip etmek için düşük konsantrasyonlarda civa iyonlarının belirlenmesi önemlidir. Civa belirlenmesinde kullanılabilen birçok metod bulunmasına karşın, floresans metodlar düşük maliyeti, basitlikleri, duyarlılıkları ve cevap verme zamanları sebebiyle sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bilim insanlarının mücadelesini oluşturan unsurlardan biri de bu tür analiz yöntemlerinin geliştirilmesidir. Düşük seviyelerde ağır metal iyonlarını belirlemede sağlıklı sonuçlar veren bazı yöntemlerin, zahmetli örnek hazırlama ve pahalı enstrümantasyon gibi gereklilikleri vardır. Bu yüzden, hassasiyet sergileyen ve seçici belirleme özelliğine sahip, ayrıca ucuz ve hızlı olan yeni tekniklerin geliştirilmesi büyük bir önem

taşımaktadır. Bu teknik; zahmetli örnek numunesi hazırlamaya ihtiyaç duyulmaması ve göreceli olarak hızlı olma gibi belirgin avantajlara sahiptir. Diğer bir ilgi çekici özellik de, belirlenen metal iyonu için seçici bağlanma özelliği bu teknik ile gerçekleştirilebilmektedir.

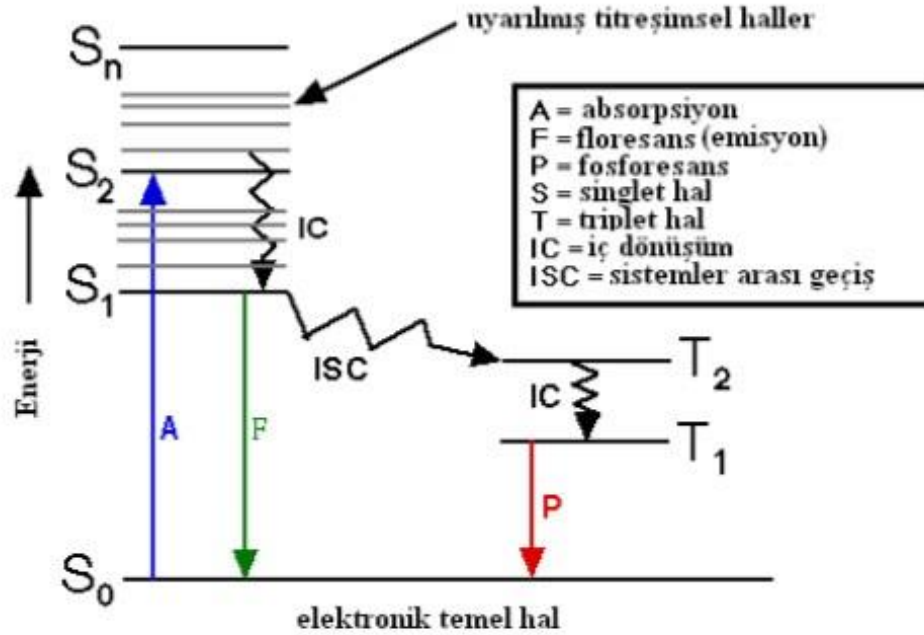
Bu çalışmada, ağır metal iyonlarının seçici olarak belirlenmesi için floresans özellik sergileyen yeni molekül sentezlendi ve spektroskopik analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Elde edilen floresans klavuz molekülünün fotofiziksel özellikleri UV-vis ve floresans spektrofotometre kullanılarak açığa çıkartıldı. Sentezlenen floresans klavuz özelliğine sahip molekül kullanılarak hedef olarak belirlenen metal iyonunun kalitatif ve kantitatif analizlerini sağlamak üzere metal iyonunun karışım ortamında seçici olarak tayin edilmesi için gerekli analitik koşullar açığa çıkartıldı.

2. TEORİK KISIM

2.1 Floresans Emisyonunun Karakteristikleri

2.1.1 Elektronik haller arasındaki ışımalı ve ışımasız geçişler

Perrin-Jablonski diyagramı (şekil 2.1), foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası dönüşüm, fosforesans, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişlerinden oluşan muhtemel süreçlerin görselleştirilmesinde uygundur. Singlet elektronik haller S_0 (temel elektronik hal), $S_1; S_2$ olarak, triplet haller $T_1; T_2$ olarak ifade edilirler. Titreşimsel seviyeler her bir elektronik hal ile ilişkililerdir. Absorpsiyon diğer proseslere göre çok daha hızlı gerçekleşir (yaklaşık 10^{-15} s).



Şekil 2.1: Perrin-Jablonski diyagramı

Absorpsiyonu ile ilgili dikey oklar, S_0 ' ın 0 (en düşük) titreşimsel enerji seviyesinden başlar, çünkü çoğu molekül oda sıcaklığında bu seviyededir. Foton absorpsiyonu molekülleri $S_1, S_2, \dots$ titreşimsel seviyelerinden birine getirebilirler. Bunları takip eden de-eksitasyon prosesleri incelenecektir.

2.1.1.1 İç dönüşüm

İç dönüşüm aynı spin multiplisite sahip iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözeltide, bu prosesi, son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru bir titreşimsel relaksasyon takip eder. Fazlalık titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün etrafındaki çözücü moleküllerine çarpması sırasında çözücüye geçer.

Bir molekül ilk elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında, titreşimsel relaksasyon (eğer singlet uyarılmış hal S_1 den yüksekse iç dönüşüm) uyarılmış molekülü S_1 singlet halin 0 titreşimsel seviyesine doğru $10^{-13} - 10^{-11}$ s arası zaman aralığında çeker.

S_1 ' den, S_0 ' a iç dönüşüm mümkün fakat S_1 ve S_0 arasındaki enerji aralığının çok daha fazla olmasından dolayı S_2 ' den S_1 ' e göre daha az etkilidir. Bu nedenle, S_1 ' den S_0 ' a iç dönüşüm emisyon fotonları (floresans) ve emisyon fotonlarının (fosforesans) görüldüğü triplet hale sistemler arası geçiş ile yarışır.

2.1.2 Floresans

Emisyon fotonlarının eşlik ettiği $S_1 \rightarrow S_2$ relaksasyonuna floresans denir. Birkaç istisna dışında, floresans emisyonunun S_1 ' den gerçekleştiği vurgulanmalıdır, bu yüzden karakteristikleri (polarizasyon dışında) uyarılma dalga boyuna bağlı değildir (temel halde tek bir tür bulunduğu halde).

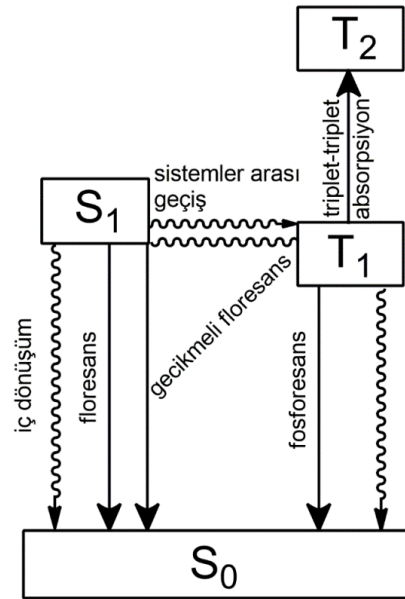
Absorpsiyon ve floresans için 0-0 geçişi genellikle aynıdır. Fakat floresans spektrumu, titreşimsel relaksasyondan kaynaklanan uyarılmış haldeki enerji kaybına bağlı olarak absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalga boylarında (daha düşük enerji) bulunur (şekil 2.1). Stokes kuralına göre (Perrin-Jablonski diyagramından daha önce bir deneysel gözlem), floresans emisyonun dalga boyu her zaman absorpsiyonunkinden daha yüksek olmalıdır. Fakat çoğu durumda absorpsiyon spektrumu kısmen floresans spektrumu ile örtüşür, yani bir ışık parçası absorplanan ışıktan daha kısa dalga boyunda yayınlanır. Böyle bir gözlem, ilk bakışta, enerjinin korunumu prensibine ters düşmektedir. Ancak, bu enerji kusuru (Einstein tarafından ilk defa ifade edildiği gibi) moleküllerin küçük bir kısmı, hem temel halde hem de uyarılmış halde, oda sıcaklığında 0 seviyesinden daha yüksek bir titreşimsel seviyede olması gerçeğiyle dengelenmektedir. Düşük sıcaklıklarda, Stokes yasasından sapma yok olmalıdır.

Genelde titreşimsel seviyeler arası farklılıklar temel ve uyarılmış halde benzerdir, böylece floresans spektrumu çoğu kez ilk absorpsiyon bandına (ayna görüntüsü kuralı) benzer. İlk absorpsiyon bandı ve maksimum floresans arasındaki aralığa Stokes kayması (shift) denir.

Bir fotonun emisyonunun fotonun absorpsiyonu kadar hızlı (yakalaşık 10^{-15} s) gerçekleştiği unutulmamalıdır. Fakat uyarılmış moleküller, fotonu yayınlamadan önce veya diğer de-uyarılma proseslerine (iç dönüşüm, sistemler arası geçiş) uğramadan önce S_1 halinde belli bir süre kalırlar (molekül tipi ve ortama bağlı olarak onlarca pikosaniyeden birkaç yüz nanosaniye kadar). Bir molekül topluluğunun çok kısa bir ışık demeti (pulse) ile uyarılmasından sonra, floresans şiddeti üssel olarak karakteristik bir zaman ile azalır, dolayısıyla moleküllerin S_1 uyarılmış halde ortalama ömrünü gösterir. Böyle bir şiddet kaybı, kendisi de üssel olarak karakteristik bir, radyoaktif periyot denilen zamana bağlı olan, radyoelementin parçalanmadan önceki ortalama ömrünü yansıtan radyoaktif kayıp ile karşılaştırılabilir. Floresans fotonları emisyonu kendiliğinden gerçekleşen bir proses olarak tanımlanmıştır. Belli şartlar altında, tetiklenmiş emisyon gerçekleşebilir.

2.1.3 Sistem içi geçiş ve izleyen prosesler

Üçüncü olasılık olarak uyarılmanın bozulması, şekil 2.2 de, S_1 'den T_1 triplet hale doğru diğer prosesler tarafından izlenen sistemler arası geçiştir.



Şekil 2.2: Elektronik durumlar arası ışımalı ve ışımasız geçişler.

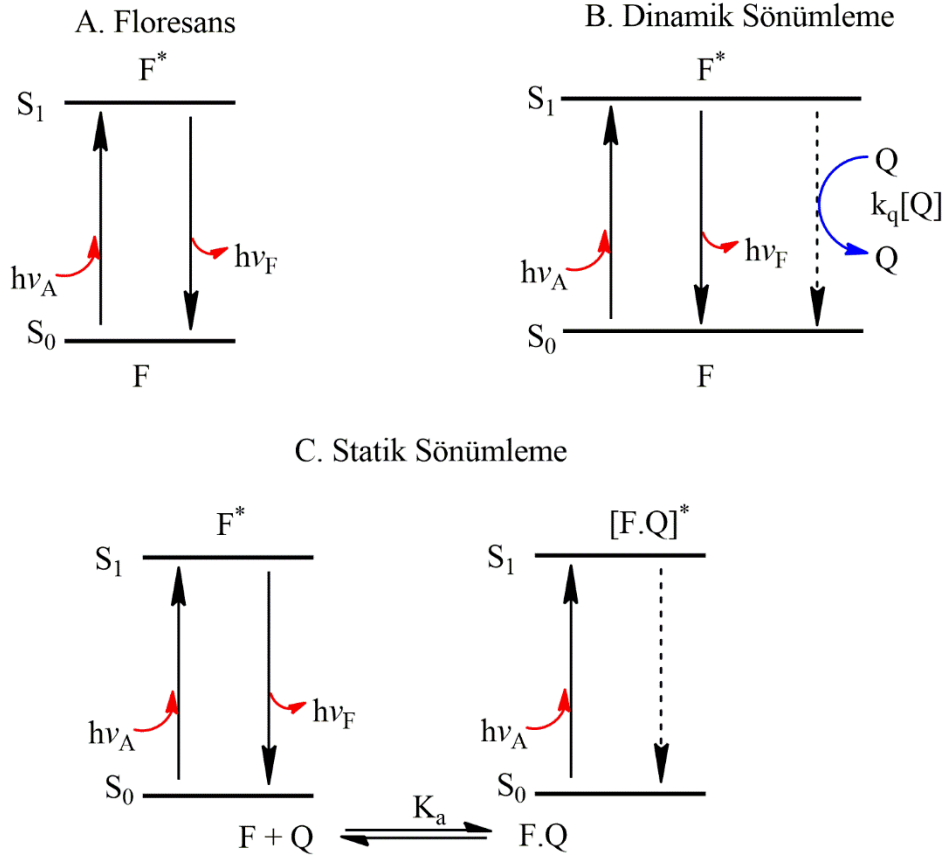
2.1.3.1 Sistemler arası geçiş

Sistemler arası geçiş değişik multiplisitelerin elektronik hallerine ait iki izoenerjetik titreşimsel seviye arasındaki ışımaz bir geçiştir. Örnek olarak, S_1 halin 0. titreşimsel seviyedeki uyarılmış bir molekül T_n triplet halin izoenerjetik titreşimsel seviyesine geçebilir; daha sonra titreşimsel relaksasyon onu T_1 'in en düşük titreşimsel seviyesine getirir. Sistemler arası geçiş diğer S_1 ' den de-uyarılma yolları (floresans ve iç dönüşüm $S_1 \rightarrow S_0$) ile yarışacak kadar hızlı ($10^{-7} - 10^{-9}$ s) olabilir.

Farklı multiplisiteye sahip haller arası geçiş prensipte yasaktır, fakat spin-yörünge etkileşimi (orbital manyetik moment ve spin manyetik moment arası etkileşim) bunu mümkün kılabilir. Sistemler arası geçişin ihtimali ilgili singlet ve triplet hale bağlıdır. Eğer $S_0 \rightarrow S_1$ geçişi örneğin $n \rightarrow \pi^*$ tipinde ise, sistemler arası geçiş çoğu kez verimlidir. Ayrıca ağır atomların varlığı spin-orbit etkileşimini artırdığı ve sistemler arası geçişe yardımcı bulunduğu belirtilmelidir.

2.1.4 Floresans sönümlenme

Figürde görülen basitleştirilmiş Jablonski diagramı fotonları absorplaması ardından floroforun (F) singlet uyarılmış elektronik hale (S_1) uyarıldığını ve uyarılmış floroforu (F^*) oluşturduğunu göstermektedir. F^* temel singlet elektronik hale (S_0) foton emisyonu ile döndüğünde floresans gerçekleşir. Fakat, F^* , S_0 ' a ışımaz relaksasyon ve fosforesans gibi birbiriyle yarışan çeşitli yollarla dönebilir. Floresans şiddetinin ve/veya ömrünün sönümleyici (Q) (quencher) ikinci bir molekül ile F (veya F^*) ile etkileşimi sonucu düştüğü, floresans sönümlenme floresans ile yarışan bir başka önemli prosestir. Bu etkileşimler uyarılmış hal etkileşimini, moleküler yeniden düzenlemeyi (rearrangement), enerji transferini, yük transferini, temel hal kompleks oluşumunu ve dinamik çarpışmayı içerir.



Şekil 2.3: Floresans sönümleme mekanizması ve floresansın üretilmesi A) Jablonski diyagramı B) Dinamik sönümleme mekanizması C) Statik sönümleme mekanizması.

Genellikle, floresans sönümleme, statik sönümleme ve dinamik sönümleme olmak üzere, iki değişik mekanizma ile gerçekleşir. Çarpışmaya dayalı sönümleme (collisional quenching) olarak da adlandırılan dinamik sönümleme sönümleyicinin difüzyonuna bağlıdır. Şekil 2.3B de gösterildiği gibi, dinamik sönümleme F^* 'ın Q ile yayıngan (diffusive) bir şekilde karşılaşması ve S_0 'a foton emisyonu yapmadan dönmesi ve Q 'nun kimyasal olarak proسته değişmemesi ile gerçekleşir. Şekil 2.3C'de statik sönümlemenin, F ile Q 'nun kararlı floresans özelliği olmayan ($F.Q$) kompleksini oluşturmasının sonucu olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu kompleks ışığı absorpladığında, floresans yayımlamadan temel hale dönmektedir. Statik sönümleme temel halde gerçekleşir ve etkinliği $F.Q$ kompleksinin oluşum sabiti (K_a) ile alakalıdır.

Dinamik ve statik sönümlemeyi ayırt etmek için birçok yöntem mevcuttur. İlk yöntem sönümleyici konsantrasyonunun floresans ömrü üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. Dinamik sönümleme halinde, ilave deaktivasyon yolu gözlenen floresans ömrünü

azaltır. Aksine, statik sönümlemede kompleks oluşturmeyan F'ler uyarılmadan sonra normal uyarılmış hal özelliklerine sahip olduklarından dolayı yayımlama yaparlar ve bu yüzden floresans ömürleri değişmez. İkinci olarak, sönümleme etkinliğinde sıcaklık etkisi iki mekanizmayı ayırt etmek için incelenebilir. Yüksek sıcaklık, yüksek difüzyon katsayısına neden olduğu için dinamik sönümlemenin etkinliğini arttırmaktadır, statik sönümlemenin etkinliğini ise kompleks kararlılığını düşürmesinden dolayı düşürmektedir. Üçüncü olarak, F-Q kompleksleri sıklıkla florofordan farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiplerdir, yani absorpsiyon spektrumu değişimi statik sönümleme mekanizmasının belirlenmesinde kullanılabilir. Fakat, dinamik ve statik sönümlemenin birçok sistemde aynı anda bulunduğu göz ardı edilmemelidir.

2.2 Organik Floroforların Floresansına Metal Koordinasyonu Etkisi

Metal iyonları için floresans prob tasarımında organik floroforların, belirli bir şelat ajanı (reseptör) ile floresans sinyal verici olarak kullanılması yaygın bir yaklaşımdır. Bu durumda, metal reseptör koordinasyonu floresans şiddeti, ömür veya uyarılma/emisyon maksimumu değişimine sebep olarak metal katyonu varlığını haber verecektir. Florofor ve reseptör arasındaki molekül içi etkileşim bu floresans problemlerin tasarımı için önemlidir. Fotona bağlı elektron transferi (Photo-induced electron transfer)(PET) [19, 20], [19, 20], foton kaynaklı yük transferi (photo-induced charge transfer) (PCT), floresans rezonans enerji transferi (fluorescence resonance energy transfer) (FRET) [21] ve foton kaynaklı eksimer/(photo-induced excimer/excimer formation) gibi geleneksel mekanizmalar sık sık prob moleküllerin yapımında benimsenmektedir [22, 23]. Diğer bir yandan [22, 23]. Diğer yandan, metal iyon koordinasyonu ile engellenmiş uyarılmış-hal moleküllerarası proton transferi (metal ion coordination inhibited excited-state intramolecular proton transfer) (ESIPT) ve agregasyon kaynaklı emisyon (aggregation-induced emission) (AIE) gibi birkaç yöntem de prob tasarlanmasında araştırılmaktadır [24].

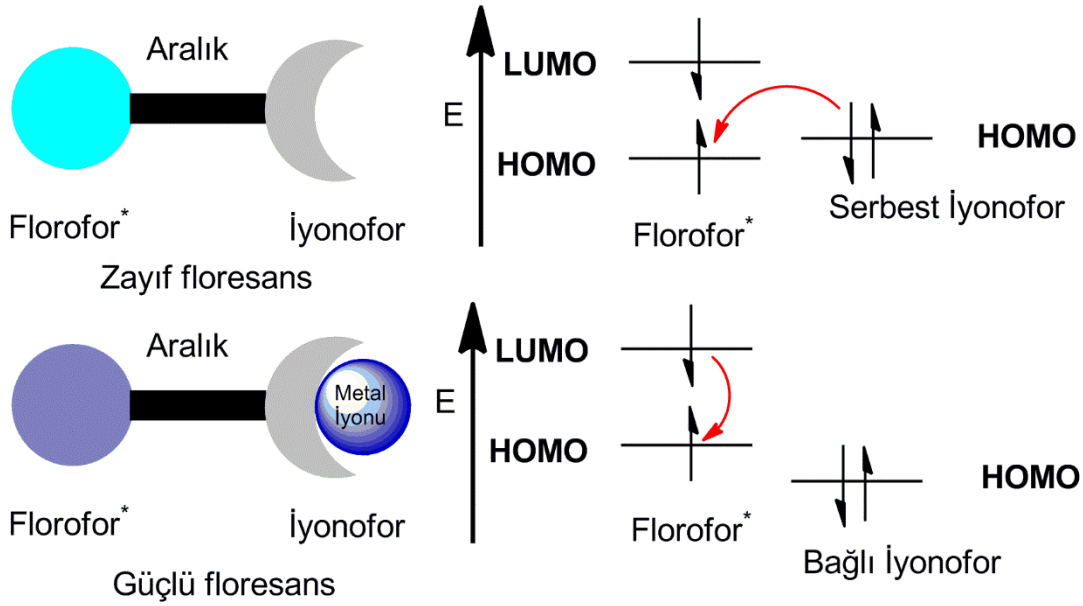
2.2.1 Fotona bağlı elektron transferi (PeT)

PeT floresans problemlerin tasarımında en çok kullanılan mekanizmadır [20]. Klasik metal katyonu PeT problemleri üç kısım içerir: florofor, aralık (spacer), iyonofor (şekil 2.4). İyonoforlar genellikle elektron verici kısımken (amino içeren gruplar gibi),

floroforlar ise elektron alıcı kısımlardır. Serbest prob için, en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) işgal eden elektronun uyarılma fotonu absorblamasıyla, en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) yükselmesidir. Eğer iyonoforun HOMO enerjisi floroforunkinden biraz yüksekse, iyonofor HOMO daki elektron, aralığı geçerek uyarılmış floforun HOMO' suna transfer olacaktır, böylece emisyon geçişine ait uyarılmış elektronun florofor LUMO' sundan florofor HOMO' suna geçmesi engellenmiş olacaktır. Bu floresans sönümleme etkisi PeT olarak tanımlanır. İyonofor hedef metal iyonuna koordinasyon bağı ile bağlandığında, iki HOMO arasındaki enerji aralığı pozitiften negatife, metal koordinasyonu ile iyonoforun HOMO seviyesi düşmesi sayesinde değişir ve probun floresansı ortaya çıkar. Bu metal şelat oluşumuna dayanan artmış floresans (metal chelation enhanced fluorescence effect) (MCHEF) olarak tanımlanır. Bu durumda, oluşan metal kompleksinin emisyonu esas olarak, organik floroforun $\pi-\pi^*$ uyarılmış halinin relaksasyonuna dayandırılır. İyonoforun protonasyonu ayrıca PeT prosesinin blokajına sebep olabilir.

PeT mekanizması geçen otuz yılda iyice ele alındı ve birçok metal iyonu PeT probu bildirildi. Bununla birlikte PeT problemler belli yetersizliklerden sıkıntı çekebilmektedir. Örneğin, yakın infrared (NIR) floresans problemler şu anda daha kısa uyarılma/emisyon dalga boyuna sahip olanlardan, daha yüksek doku nüfuz etme ve daha düşük fototoksisiteye sahip olmaları nedeniyle daha çok tercih edilmelerine rağmen, bu problemlerin yüksek florofor HOMO enerji seviyeleri florofor ve iyonofor HOMO' i arasındaki enerji aralığının azalmasına neden olmakta ve PeT prosesinin serbest prob sönümlemesinin verimini düşürmektedir [25]. Bu yüzden, PeT mekanizması ile çalışan NIR problemler yüksek arka plan floresansı ve daha düşük analit kaynaklı emisyon artışı faktöründen etkilenmektedir. Buna bağlı olarak düşük arka plan floresansına sahip “etkinleşen turn-on” NIR problemlerin tasarımları hala zorlayıcıdır. Diğer bir yandan, Hg^{2+} gibi ağır metaller floresans sönümlemesini birçok mekanizma ile gerçekleştirebilir [26-30], ve Cu^{2+} gibi d-orbitallerinde eşleşmemiş elektron bulunduran metal iyonları eşleşmemiş elektronları ile organik floroforların emisyonlarını sönümleme yeteneğini belirgin bir şekilde gösterir [31]. Bu yüzden, iyonofor ve aralık yapılarının değiştirilerek hem metal paramanyetik yapısının hem de spin-orbital eşleşmesinin azaltılması ile metal koordinasyonun detaylıca ayarlanması etkinleşen (turn-on) PeT problemlerin tasarımında şarttır. Ayrıca, PeT mekanizmasına

sahip pratik biyo görüntüleme uygulamaları içeren iki foton uyarılabilir problemler şu anda ilgi çekmektedir.



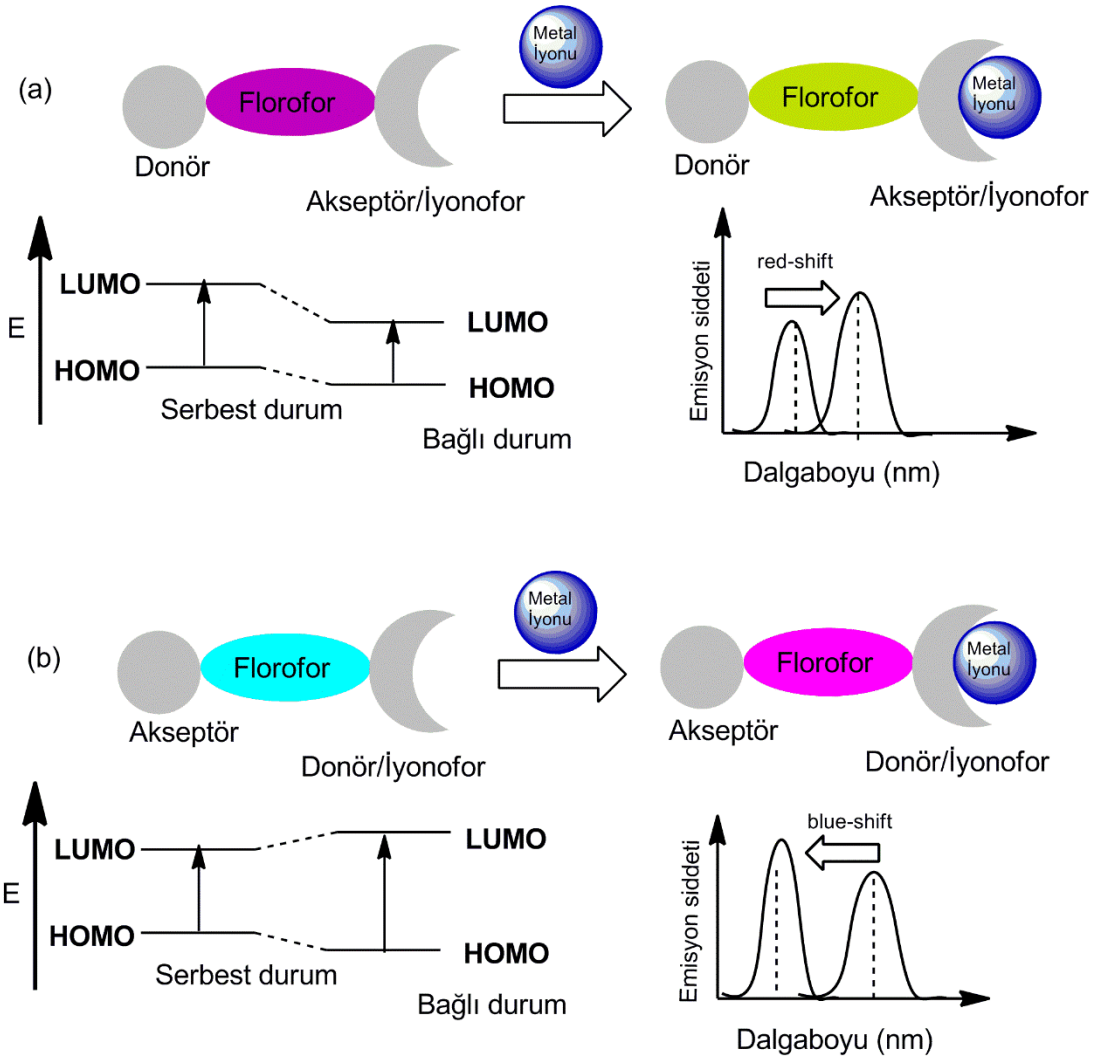
Şekil 2.4: Metal katyonları için PeT floresans problemler ve onların “turn-on” mekanizmaları

2.2.2 Foton kaynaklı yük transferi (PCT) ve orantısal problemler

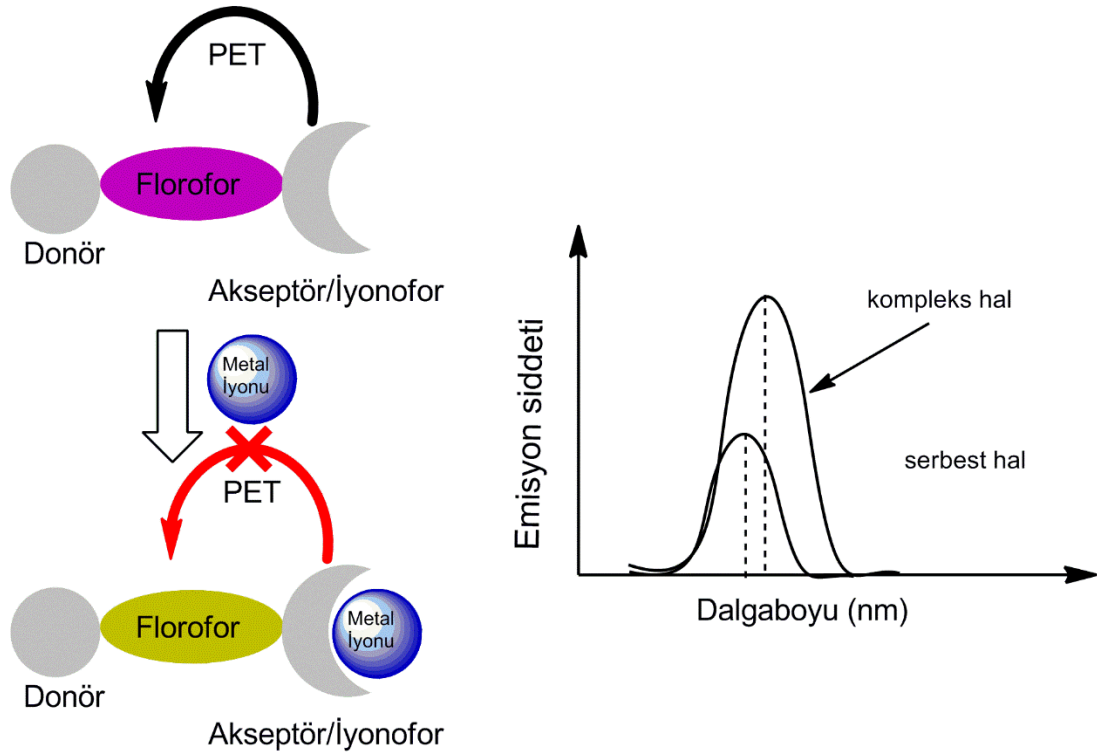
Elektron verici/elektron çekici grup (donör/akseptör, D/A) konjüge çiftleri içeren molekül içi yük transferi (internal charge transfer) (ICT) floroforlar genellikle geniş Stokes kayması, görünür ışıktaki uyarılabilirlik ve metal koordinasyonu kaynaklı emisyon kayması gösterirler. Dahası ICT etkisi biyolojik sistem uygulamaları için, nötrale yakın pH koşullarında pH’ tan bağımsız problemler oluşturulmasına olanak sağlayan donör aminin bazlığını düşürebilir. Donör veya akseptörün metal iyonoforu olarak modifikasyonu metal koordinasyonuna bağlı uyarılma/emisyon dalga boyunda ışık kaynaklı molekül içi yük transferinin değiştirilmesiyle, mavi veya kırmızı kayma ile sonuçlanır. Bu yöntem oran değişimi olan (ratiometric) metal iyonu problemlerinin geliştirilmesinde verimli bir strateji sağlar. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi ICT floroforun donörüne metal koordinasyonu HOMO enerjisi düşürecek ve emisyon veya uyarılma maksimumlarını hipsokromik kaymasına sebep olacaktır. Eğer metal koordinasyonu akseptörde olursa, tersi bir değişim gözlenecektir. Bu algılama davranışları iki uyarılma/emisyon bandının kendi kendine kalibrasyon etkisi ile foton kaynaklı bozulmasının ve sapmış mikroortamların girişim etkisini, yerel prob konsantrasyonunu ve deneysel parametreleri bertaraf eden oran değişimine (ratiometric) dayanan problemlerin geliştirilmesinde istenilen özelliklerdir. Bu sebeplerle,

bu tip problemler hedef metal iyonlarının yaşayan hücrelerde, dokularda ve hayvanlarda kantitatif belirlenmesine izin verir (Şekil 2.5) [32, 33]. Bu yüzden, foton kaynaklı yük transferi (Photo-induced charge transfer), PCT oran değişimi olan (ratiometric) metal iyonu problemlerinin yapımında efektif bir stratejidir [34].

Birçok prob bu yaklaşım izlenerek tasarlanmıştır, ama PCT probu olarak davranmamıştır. Bunun nedeni donör/akseptör modifikasyonunun N veya O gibi elektron bağışçısı atomları, iyonofora birleştirebilmesi ve MCHEF etkisinin PCT yanıtı ile yarışmasıdır [35, 36]. Eğer PeT prosesi üstünse, metal koordinasyonu etkisine dayalı küçük uyarılma/emisyon kayması emisyon artışı tarafından kapatılır ve prob PeT bir prob gibi işlev görür. Eğer metal koordinasyonuna bağlı PCT prosesi daha belirgin ve şiddet değişimi küçükse problemler orantısaldır (ratiometric). (Şekil 2.6) [37]. Diğer bir yandan, donörden akseptöre PCT etkisi donör-türevli iyonoforun metal koordinasyonu yeteneğini azaltabilir. Bu da metal koordinasyonunun uyarılmış halde fotoparçalanma ve emisyon/uyarılma kaymasının kaybolmasına yol açar [19, 35]. Bu sebepten dolayı PCT etkisine dayanarak orantısal (ratiometric) problemlerin tasarımı karmaşık ve zorlayıcıdır.



Şekil 2.5: Metal katyonu floresans problemleri ve bu problemlerin orantısız (ratiometric) algılama mekanizmaları



Şekil 2.6: Metal katyonları için floresans problarda PeT ve PCT etkilerinin yarışması

2.3 Son Dönem Literatür Çalışmaları

S. Lee ve arkadaşları piridin birimi içeren yeni ve kolay hazırlanabilen rodamin bazlı bir Hg^{2+} sensörü bildirdiler ve yapısal karakterizasyonunu sundular. Bu rodamin türevi (RP) sensör $CH_3CN:H_2O$ (7:3, v/v) içinde Hg^{2+} yı hem belirgin bir renk değişimi hem de etkinleşen (switch-on) floresans ile saptayabilmektedir [38]. D.-H. Kim ve diğerleri $Hg(II)$ ' nin suda organik ko-solventler olmadan ve canlı hücrelerde amino asit temelli basit bir floresans sensörle saptanması için umut verici bir analitik yaklaşım sunmuşlardır [39]. H. Zhu ve diğerleri civa iyonunun küçük bir miktarda iyonik olmayan yüzey aktif madde içeren sulu ortamda saptanması için duyarlı ve seçici bir floresans metod geliştirmişlerdir [40]. C. Wang ve diğerleri Hg^{2+} 'nın sulu çözeltilerde oran değişimi olan (ratiometric) ve tersinir şekilde algılayabilen yeni tek moleküllü FRET temelli yeni bir floresans sensör geliştirmişlerdir [41].

A. Han ve diğerleri pH=5.0 tampon çözeltisinde Hg^{2+} iyonunu hassas, seçici ve hızlı floresans sönümlleme gösteren suda çözünen yeni bir floresans sensör geliştirmişlerdir [42]. L. Xu ve diğerleri Hg^{2+} yı bariz renk ve floresans değişimiyle algılayabilen fotokromik bistienilen-rodamin 6G çifti temelli yeni bir etkinleşen (turn-on) prob geliştirmişlerdir [43]. Li ve diğerleri Hg^{2+} iyonunun seçici belirlenmesi için imid

azotunda tiyoüre birimi içeren 1,8-naftalimid türevi M1 maddesinin tasarım ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca maddenin Hg^{2+} tanıma karakteristikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi ile araştırmışlardır [44]. R. Kavitha ve diğerleri geçiş metal iyonlarının spesifik olarak belirlenmesinde kullanılabilen basit, düşük maliyetli, verimli ve suda çözünen 2HNQ: β -CD yi kullanan bir kemosensör geliştirmişlerdir. Bu kemo sensör nötral sulu ortamlardaki toksik Hg^{2+} iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet göstermektedir [45]. M. Wang ve diğerleri Hg^{2+} iyonuna tampon çözeltide seçicilik, duyarlılık gösteren 2,4-dichloroquinazoline temelli yeni bir kemosensör geliştirmişlerdir. Arka plandaki metaller Hg^{2+} iyonu saptanmasında az girişim göstermiştir veya hiç girişim etkisi görülmemiştir [46].

S. Liu ve diğerleri bir seri yakın IR floresans problemlerin tasarımı ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Problemlerin absorpsiyon ve emisyon bandlarının geniş bir aralıkta değiştirilmesi değişik aromatik substituentlerin aza-BODIPY birimine bağlanması ile mümkündür. Problemler Hg^{2+} varlığında emisyon sönümlenmesi ve çözeltide renk değişimi sergilemektedir. [47]. D. Udhayakumari ve diğerleri duyarlı bir kimyasal sensör olarak işlev gösteren Schiff bazlarını sentezlemişlerdir.. Sensörlerin kimyasal özellikleri sulu analit çözeltisi içinde incelendiğini araştırmışlardır. Sensörlerin Fe^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını diğer metallerin varlığında belirgin renk değişimleri ile belirleyebildiklerini ifade etmişlerdir. [48]. N. Wanichacheva ve diğerleri yeni bir FRET floresans sensörün tasarımı ve sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hg^{2+} iyonu belirlenmesi için iki rodamin B floroforlarını hidrazit kısımlarından bağlamışlardır [49]. N. Wanichacheva ve diğerleri Hg^{2+} iyonu belirlenmesinde kullanmak üzere iki yeni floresans sensörü sentezlemişlerdir. Sensörlerin algılama mekanizması 2-[3-(2-aminoetilsülfanil) propilsülfanil]etanamin' in rodamin-6G kısımlarının bir ve iki birimine kovalent olarak bağlanması ile gerçekleşmektedir [50]. R. Puingam ve diğerleri ağır metal belirlemek amacıyla yeni bir rodamin6G türevi sensör sentezlemişlerdir. Sensör sulu ortamda başka metaller varlığında Hg^{2+} iyonlarını seçici olarak belirlediğini bildirmişlerdir [51]. X. Wang ve diğerleri Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının belirlenmesi için kullanılmak üzere yeni iki tane hidrazid bazlı floresans prob sentezlemişlerdir. Bu kemosensörler Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarına çeşitli başka metallere göre daha yüksek ilgi ve seçicilik göstermektedir [52]

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

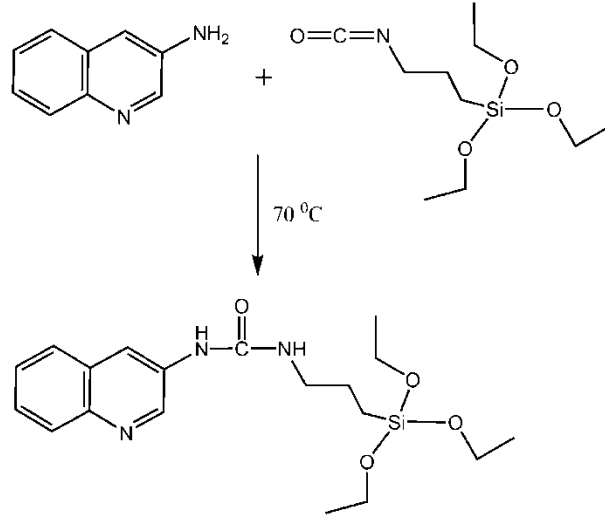
3-aminokinolin ve 3-izosiyanatopropil trietoksisilan Alfa Aesar (Lancaster, İngiltere)' den temin edildi. Civa (II) nitrat, diğer metal tuzları ve kimyasallar J.T Baker'dan alındı. Organik çözücüler ise Merck (Darmstad, Almanya)' dan satın alındı.

3.2 Kullanılan Cihazlar

VWR pH-Meter 730P cihazı kullanılarak pH ile ilgili ölçümler gerçekleştirildi. Perkin Elmer Spectrum v5.0.1 kullanılarak FTIR spektrumları kaydedildi. UV-vis spektrumları bilgisayar kontrollü VWR UV-1600 PC Spektrofotometre cihazı ile kaydedildi. Floresans ölçümleri Cary-Eclipse yazılım programı ile kontrol edilen Varian Cary-Eclipse Spektrofotometre ile alındı.

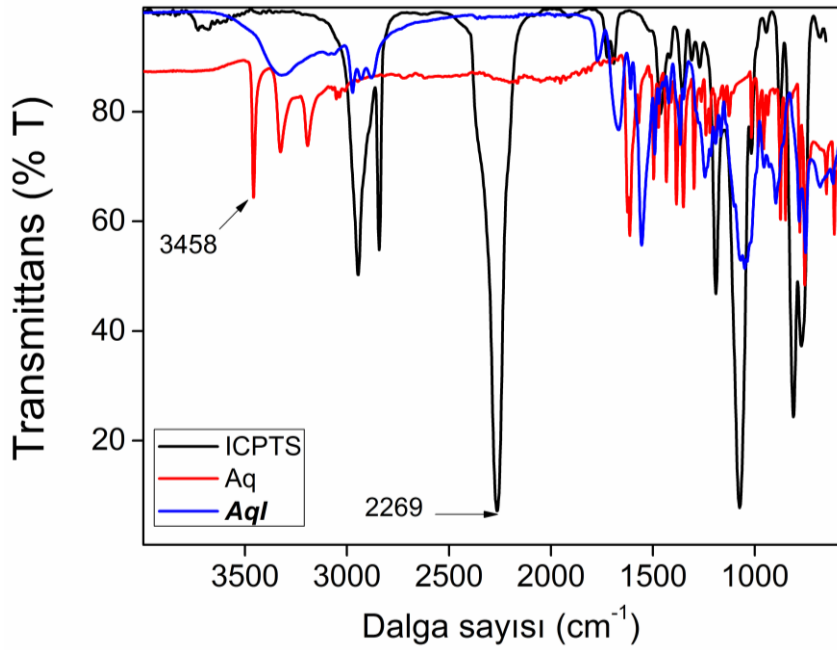
3.3 *AqI*'nın Sentezi

1 mmol 3-aminokinolin 2 mL THF' te çözüldü. Ardından 1 mmol 3-izosiyanatopropil trietoksisilan çözeltiye oda sıcaklığında ilave edildi. Karışımın renksiz olduğu gözlemlendi. Karışımın rengi 1 saat karıştırmanın ardından menekşe rengine dönüştü ve 3 saat sonunda sıcaklık 70 °C' ye yükseltildi. Reaksiyona 70 °C'de 24 saat boyunca azot ortamında devam ettirildi. çözeltinin mikrorotary evaporatorde uzaklaştırılması vakum altında gerçekleştirilerek *AqI* elde edildi (şekil 3.1).



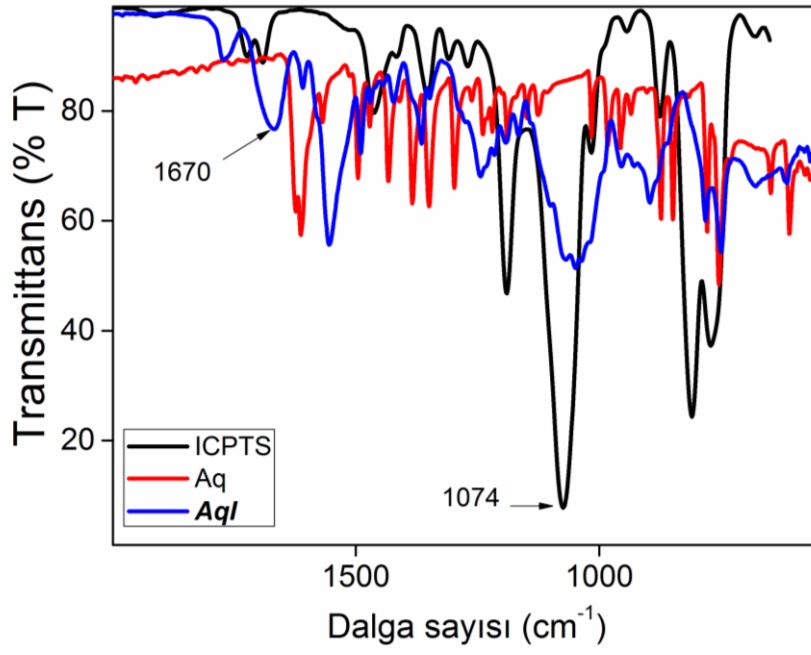
Şekil 3.1: *AqI* sentezi

Çıkış maddelerinin ve sentezlenen *AqI* nin FT-IR spektrumları alınarak karakterize edildi (şekil 3.2).



Şekil 3.2: 3-aminokinolin (Aq), ve ICPTS ve *AqI* nin FT-IR spektrumları

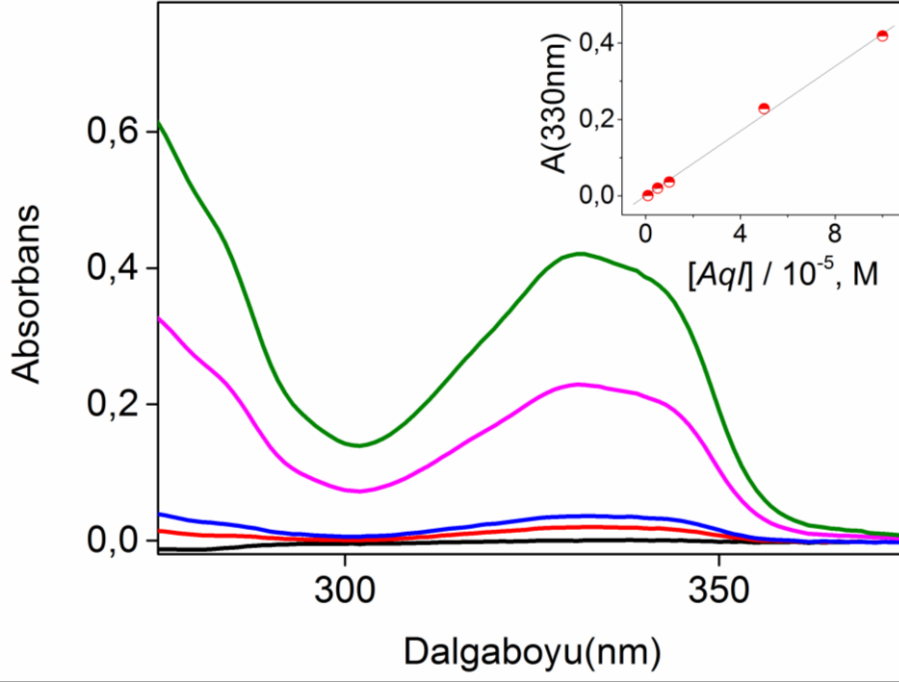
3458cm⁻¹ deki Aq nın amin (-NH₂) grubuna ait pik ve 2269cm⁻¹ deki ICPTS nın izosiyanat (-N=C=O) grubuna ait pik reaksiyon sonucu elde edilen *AqI* nin spektrumunda kaybolmaktadır. 1670cm⁻¹ de amid (H-N-C=O) grubuna ait pikin *AqI* spektrumunda ve 1074cm⁻¹ deki Si-O bağına ait pik, hem ICPTS hemde *AqI* spektrumlarında gözlenmektedir (şekil 3.3)r. Bu spektrumlardan reaksiyon sonucunda *AqI* nin oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.3: 3-aminokinolin (Aq), ve ICPTS ve **AqI** nın FT-IR spektrumlarının genişletilmiş aralığı.

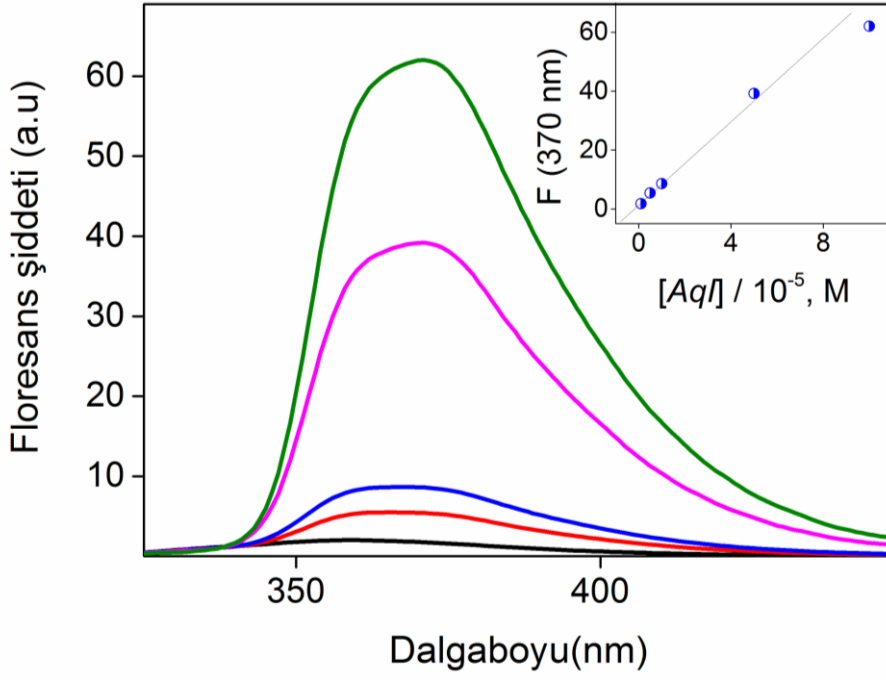
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 *AqI*'nın Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 4.1: *AqI* nın etanol içinde farklı konsantrasyonlarda elde edilen UV spektrumları. **İç-şekil:** *AqI* nın 330nm deki absorbans değerlerinin konsantrasyona göre değişimi.

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi *AqI* etanol içinde 330 nm de maksimum absorbans sergilemektedir ve *AqI* nın absorbans şiddeti artan konsantrasyon (10^{-4} M a kadar) ile lineer olarak değişmektedir. Aynı çözeltiler kullanılarak konsantrasyona göre floresans spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.2). Şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyonla birlikte emisyon şiddeti artmakta ve maksimum şiddette 12nm lik kırmızıya kayma oluşmaktadır. Emisyon şiddeti-konsantrasyon değişimi kendi kendini söndürmedirmediğinden dolayı lineerlikten sapmaktadır.



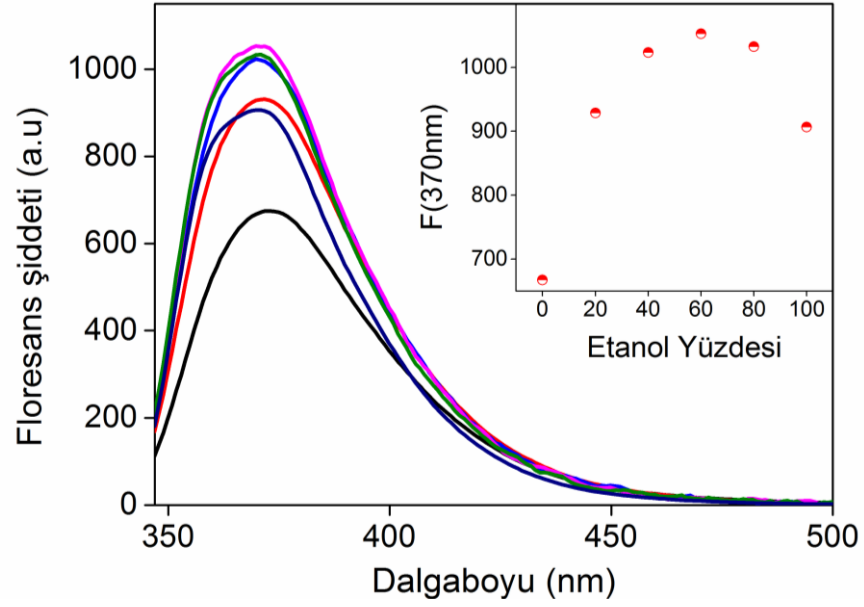
Şekil 4.2: *AqI* nin etanol içinde farklı konsantrasyonlarda elde edilen emisyon spektrumları. **İç-şekil:** *AqI* nin 370nm deki emisyon şiddeti değerlerinin konsantrasyona göre değişimi $\lambda_{ex}=315\text{nm}$

4.2 Farklı Etanol-su Yüzdesinde *AqI*'nin Spektral Davranışı

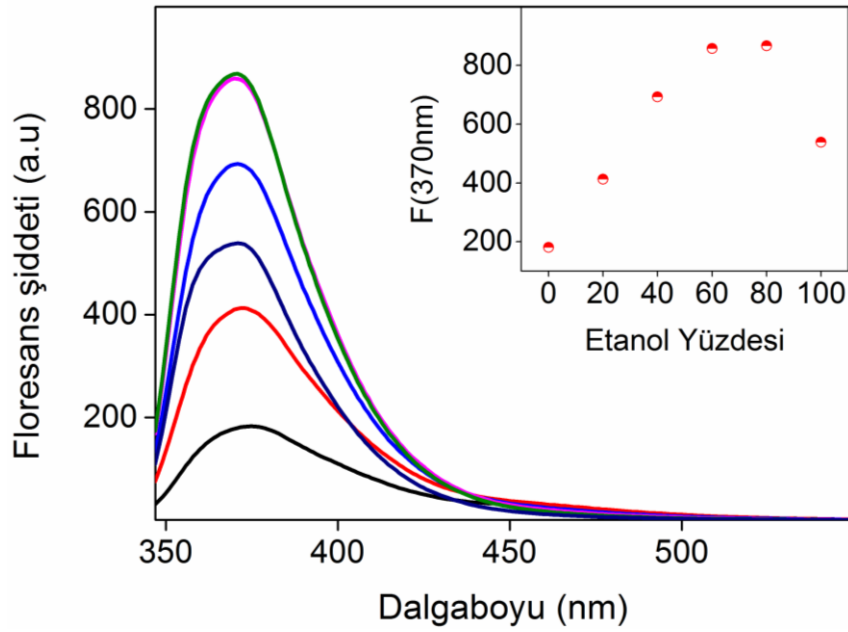
Şekil 4.3 den görüldüğü gibi çözelti karışımında su yüzdesi arttıkça, *AqI* nin maksimum şiddet sergilediği dalga boyunda batokromik kayma gözlenmektedir. Ayrıca, *AqI* etanol-su karışımının 60:40 olduğu durumda maksimum emisyon şiddeti sergilemektedir.

Aynı deneme Hg^{2+} iyonları varlığında gerçekleştirildiği zaman *AqI* nin maksimum emisyon sergilediği dalgaboyunda spektral bir kayma gözlenmedi (Şekil 4.4) ve *AqI* çözelti karışımının 80:20 (etanol-su) olduğu durumda maksimum emisyon şiddeti sergilemiştir. Her iki durumda *AqI* nin Hg^{2+} iyonu varlığında ve yokluğunda çözelti karışımına karşı sergilediği maksimum emisyon şiddeti değerleri çizildiğinde (Şekil 4.5), Hg^{2+} iyonları ile etkileşimin daha etkin olduğu çözelti karışımının etanol yüzdesinin daha az olduğu karışımlar olduğu görülmektedir. Aynı deneme farklı uyarılma dalgaboyunda (350 nm) gerçekleştirildiğinde, Hg^{2+} iyonu ile *AqI* nin etkileşmesine bağlı olarak 460 nm yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu dalgaboyunda *AqI* nin Hg^{2+} iyonu ile etkileşimine bağlı olarak 370 nm deki şiddet.

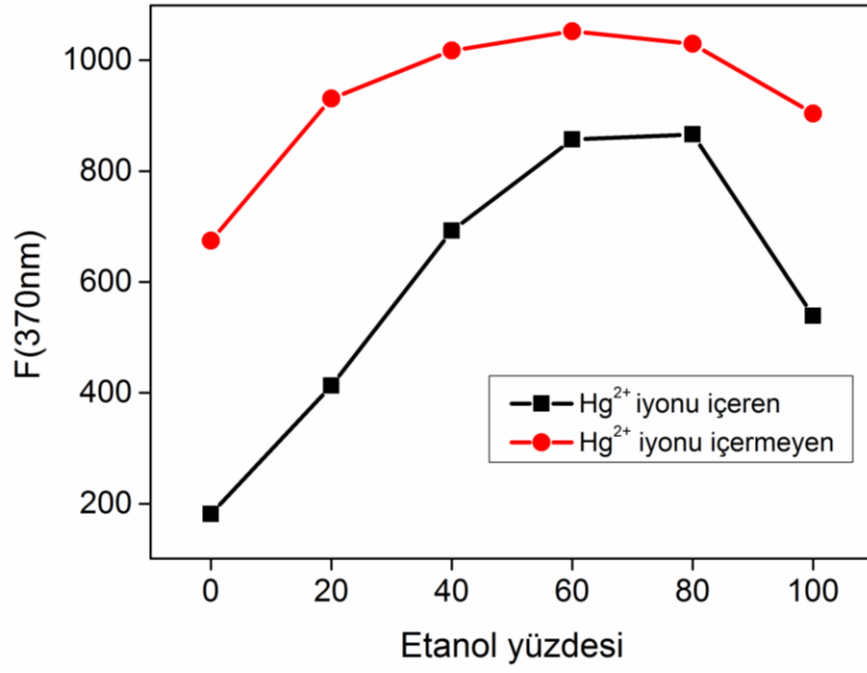
karişımda su yüzdesi arttıka azalmakta, oysa 460 nm deki şiddet artmaktadır. (şekil 4.6)



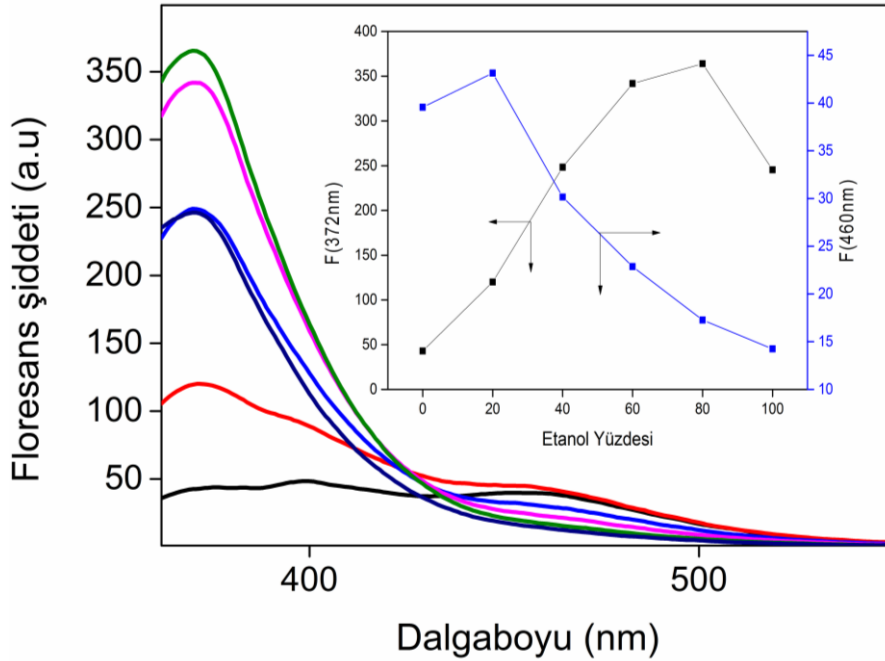
şekil 4.3: 10^{-5} M **AqI** farklı oranlarda etanol-su karişımları içinde emisyon spektrumları. **  -şekil:** 10^{-5} M **AqI** farklı oranlarda etanol-su karişımına bağlı olarak 370nm deki emisyon şiddetin değişimi $\lambda_{ex}=335nm$



şekil 4.4: Farklı oranlarda etanol-su karişımları içindeki **AqI**   zeltisine Hg^{2+} ilave edildiğinde emisyon spektrumları. **  -şekil:** Hg^{2+} içeren **AqI** nin 370 nm deki emisyon şiddetinin etanol-su yüzdesine göre değişimi $\lambda_{ex}=335nm$.

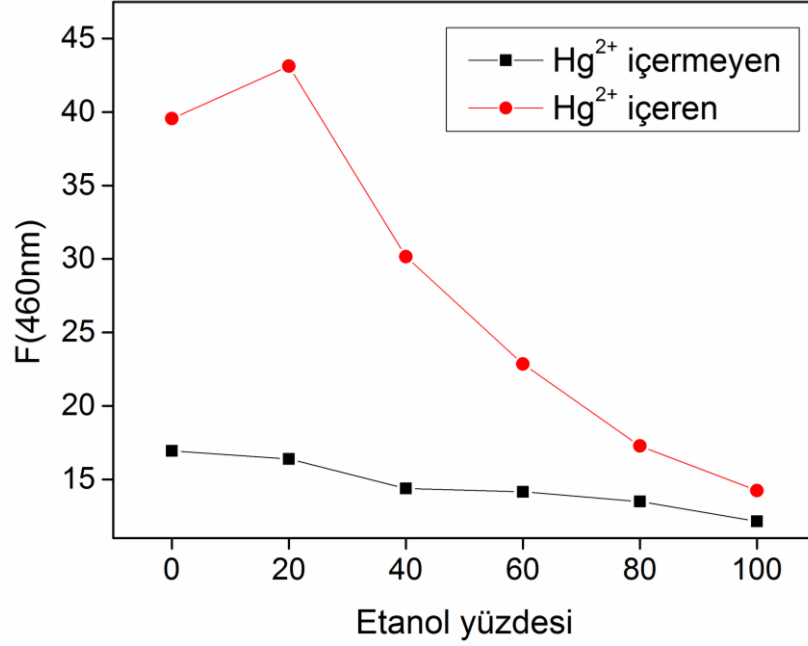


Şekil 4.5: *AqI* nın etanol-su karışımına göre Hg²⁺ yokluğunda ve varlığında 370 nm deki emisyon şiddetinin değişimi. $\lambda_{ex}=335$ nm.



Şekil 4.6: *AqI* nın etanol-su karışımı yüzdesine bağlı olarak Hg²⁺ varlığında floresans spektrumları. **İç-şekil:** *AqI* farklı oranlarda etanol-su karışımları içindeyken üzerine içerisinde Hg²⁺ olduğunda etanol oranı ile 370 nm ve 460nm de şiddet değişimi $\lambda_{ex}=350$ nm

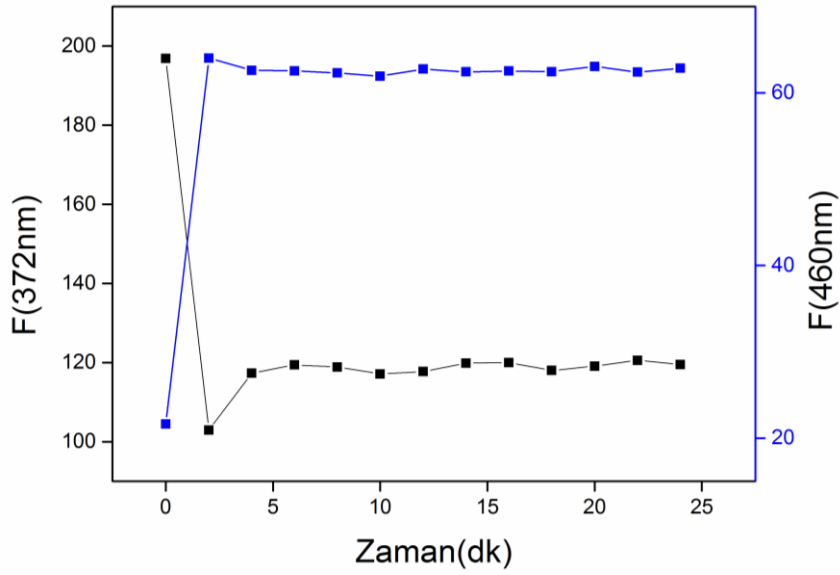
Aynı uyarılma dalgaboyunda **AqI** nin Hg^{2+} iyonu varlığında ve yokluğunda çözelti karışımına göre sergilediği maksimum emisyon şiddeti değişimi çizildiğinde (şekil 4.7) en fazla değişimin karışımda yüzde 80 su olduğu durumda gerçekleştiği görülmüştür. Bu verilerden hareketle çözelti karışımının içeriği daha sonraki çalışmalarda esas alınmıştır.



Şekil 4.7: Hg^{2+} içeren ve içermeyen **AqI** farklı oranlarda etanol-su karışımlarının içindeyken 460nmde emisyon şiddetlerinin etanol yüzdesi ile değişimi $\lambda_{ex}=350nm$

4.3 Sensörün Cevap Verme Zamanı

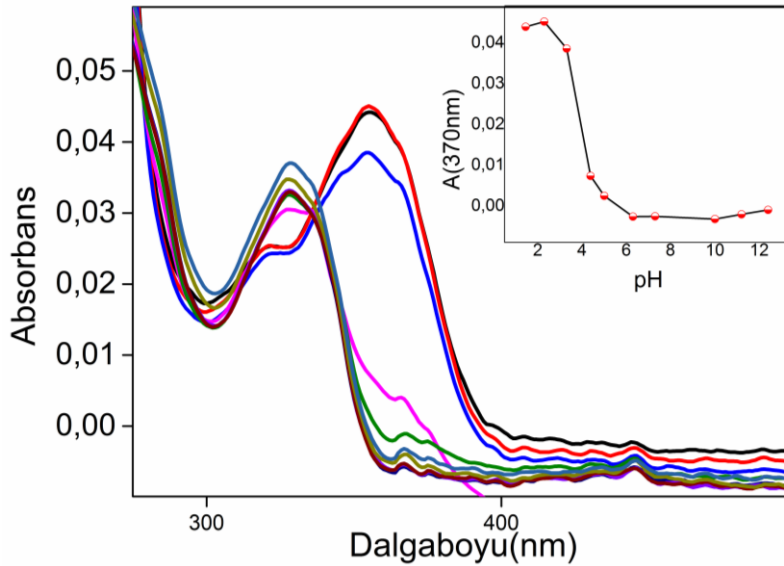
AqI nin Hg^{2+} iyonları ile etkileşimi zamana bağlı olarak emisyon şiddeti değişimi gözlenerek elde edildi (Şekil 4.8). Şekil 4.8 den görüldüğü gibi Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucu **AqI** nin 370 nm deki emisyon şiddeti azalmakta fakat 460 nm deki emisyon şiddeti artmaktadır. Her iki dalgaboyundaki emisyon şiddeti değerleri yaklaşık olarak 4 dakika sonra kararlı hale gelmekte ve değişmemektedir. Bu veriden hareketle kompleks oluşumunun 4 dakika içinde gerçekleştiği sonucu çıkmaktadır.



Şekil 4.8: *AqI* etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisindeki çözeltisine Hg^{2+} katıldıktan sonra zamana karşı 372nm ve 460nm de emisyon şiddeti değişimi $\lambda_{ex}=350nm$

4.4 Farklı pH'larda Spektral Davranış

AqI nın farklı pH ortamındaki fotofiziksel özelliği UV-vis spektrofotometre ile absorbans karakterinin değişimi incelendiğinde (şekil 4.9), pH değerinin 1-3 aralığında *AqI* 370 nm de maksimum absorbans sergilerken, $pH > 4$ değerlerde 330 nm de maksimum absorbans sergilemektedir.

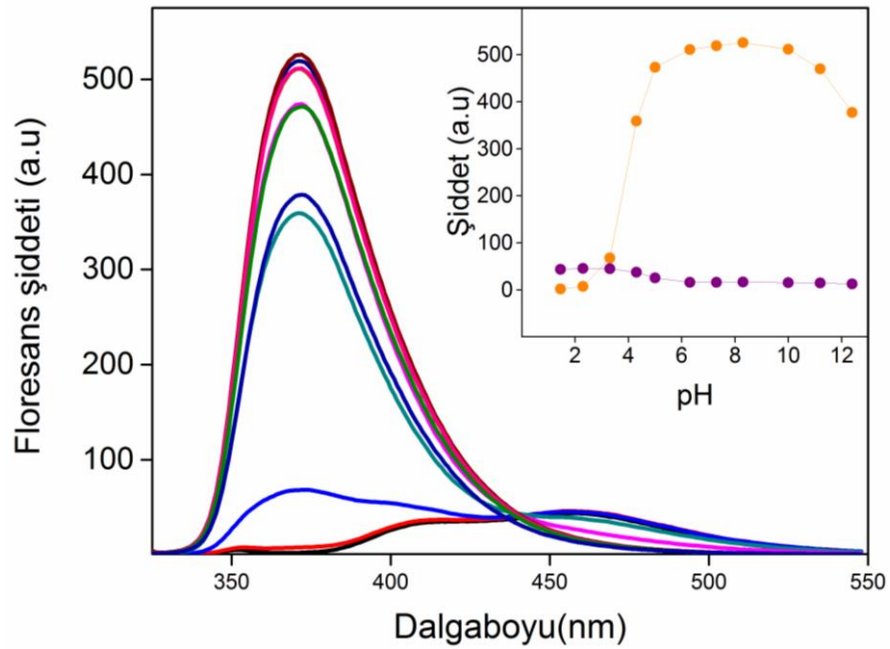


Şekil 4.9: *AqI* etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH larda absorpsiyon spektrumu **İç-şekil:** *AqI* etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisindeyken absorbans şiddetinin pH ile değişimi

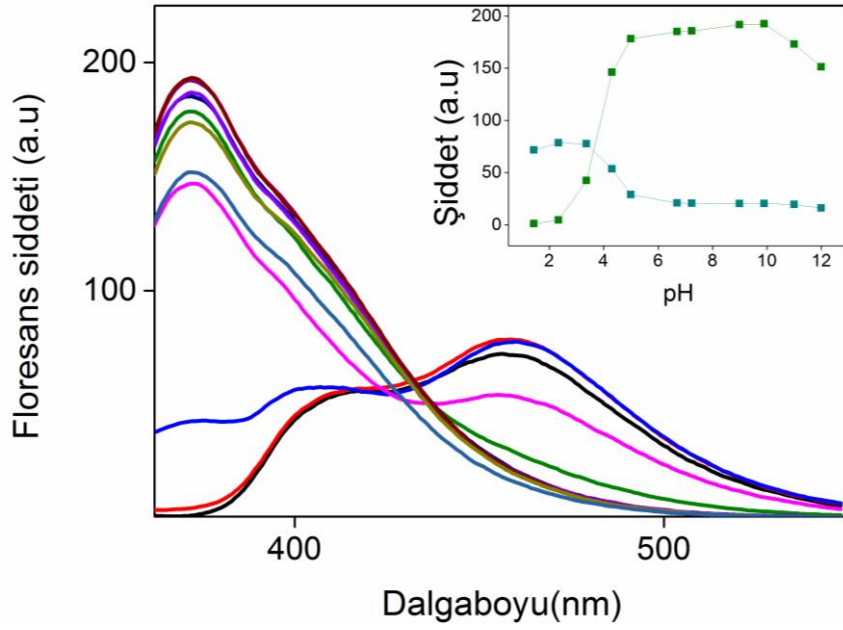
AqI nın pH değerlerine göre 370 nm deki absorbans değerleri çizildiğinde (şekil 4.9, iç-şekil), pH değeri arttıkça absorbans değeri azalmakta ve pH 4.0 den büyük değerlerde sabit kalmaktadır.

AqI nın fotofiziksel davranışı üzerine farklı pH ortamının etkisi incelenmiştir (şekil. 4.10). Şekil 4.10 dan görüldüğü gibi çözeltinin pH değeri arttıkça **AqI** nın 370 nm deki emisyon şiddeti değeri artmakta ve pH= 6.0 dan sonra sabit olmaktadır. Diğer taraftan 460 nm deki şiddet değeri pH arttıkça azalmaktadır.

Aynı deneme farklı uyarılma dalgaboyunda (350 nm) gerçekleştirildiği zaman 460 nm floresans şiddeti değerleri daha belirgin olmakta ve pH değeri arttıkça azalmadaki değişim daha fazla olmaktadır (şekil 4.11). **AqI** bazik ve nötral pH taki çözeltelerde maksimum emisyon şiddeti 370nm de, asidik çözeltelerde ise büyük bir Stokes kayması gözlenerek maksimum emisyon şiddeti 460nm de görülmektedir. ICT mekanizması ile maksimum emisyonun görüldüğü dalga boyu sağa kaymaktadır. Kinolin azotunun protonasyonu ile pH algılama mekanizması tetiklenmektedir [53, 54].



Şekil 4.10: **AqI** etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH değerlerinde emisyon spektrumları. **İç-şekil:** **AqI** nın 370nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin pH ile değişimi $\lambda_{ex}=315nm$



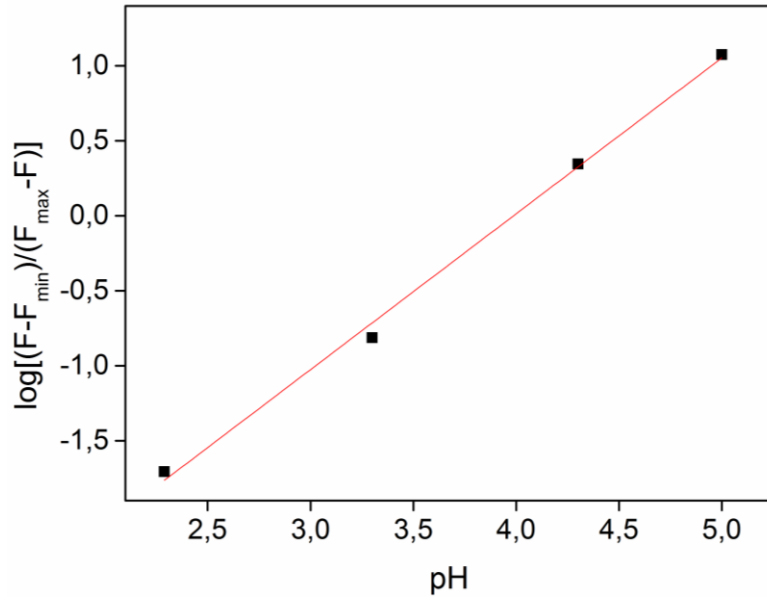
Şekil 4.11: *AqI* etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde değişik pH değerlerinde emisyon spektrumları. **İç-şekil:** *AqI* nın 370nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin pH ile değişimi $\lambda_{ex}=350nm$

pH değerleri ile *AqI* nın floresans şiddetlerinin değişimi sigmoid biçimdedir. Aşağıdaki formüle göre değerler uyarlandığında asidik dissosiyasyon sabiti bulunmaktadır [55].

$$pK_a = pH + \log \left(\frac{\int F - \int F_{min}}{\int F_{max} - \int F} \right) \quad (1)$$

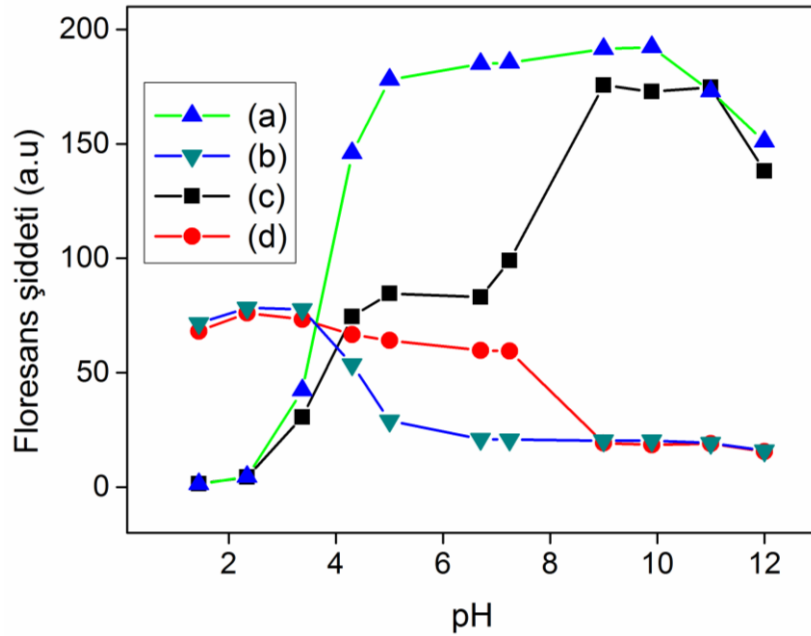
Formülde F_{max} ve F_{min} sırasıyla maksimum ve minimum floresans emisyon değerlerine, pK_a ise bunlara bağlı asidik dissosiyasyon sabitini ifade eder. *AqI* molekülünün pK_a değeri her bir pH değeri için entegre edilmiş emisyon şiddetleri kullanılarak $pK_a = 4,14 \pm 0,15$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12).

AqI nın Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi üzerine farklı pH ortamının etkisi, *AqI* nın farklı pH ortamlarında Hg^{2+} iyonları içeren ve içermeyen çözeltilerinin emisyon şiddetleri karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 4.13). Şekil 4.13 te görüldüğü gibi *AqI* nın emisyon şiddeti Hg^{2+} iyonu ortamda olmadığı zaman pH 3.0 den itibaren artmakta ve pH 5.0 de maksimum sergilemektedir. Diğer taraftan Hg^{2+} iyonu katılmasına bağlı olarak pH 4.0-7,0 değerleri arasında maksimum sönümlenmeye uğramaktadır.



Şekil 4.12: *AqI* nın floresans değerlerinin farkı pH a göre değişimi.

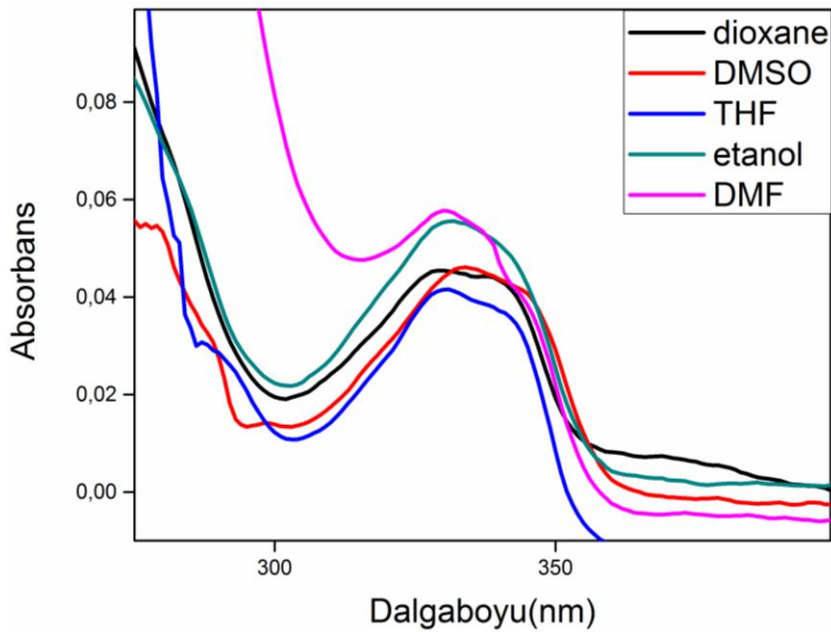
Bu sonuç; titrasyonunun bu pH aralığında gerçekleştirildiğinde *AqI* nın emisyonunda maksimum floresans sönümlendirilmesi olacağını göstermekte ve titrasyonun bu aralıkta yapılması gerektiğini açığa çıkarmaktadır. Aynı şekilde *AqI* nın Hg^{2+} ile etkileşimine bağlı olarak 460 ta sergilediği emisyon şiddetindeki artışın maksimum olduğu titrasyon aralığının bu pH aralığında olduğu anlamına gelmektedir.



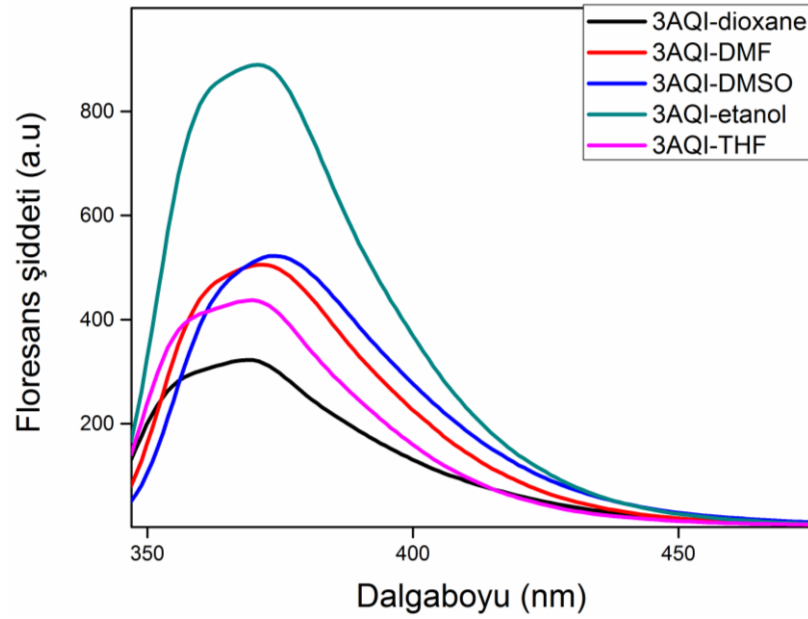
Şekil 4.13: *AqI* nın Hg^{2+} iyonu yokluğunda 370 nm (a) , 460 nm (b) ve Hg^{2+} iyonu varlığında 370 nm (c) , 460 nm (d) deki emisyonunun pH ya göre değişimi. $\lambda_{ex}=350nm$

4.5 *AqI*'nin Farklı Çözücülerdeki Spektral Davranışı

AqI nin fotofiziksel davranışları üzerine farklı çözücü ortamlarının etkileri incelenmiştir. Şekil 4.14 te farklı çözücülerde elde edilen absorbans spektrumlarından *AqI* nin maksimum absorbans sergilediği dalgaboyu değerinden hareketle, farklı çözücülerde emisyon spektrumları elde edilmesinde kullanılmak üzere uyarılma dalgaboyu değeri elde edilmiştir. Elde edilen emisyon spektrumlarından görüldüğü gibi çözücü polaritesine bağlı olarak maksimum emisyon şiddetinin gözlemlendiği dalgaboyunda kayma olmaktadır (Şekil 4.15). Bu spektrumlardan elde edilen dalgaboylarına göre çözelti karakterinin karşılaştırılması Çizelge 4.1’de yapılmıştır. Çizelge 4.1’den görüldüğü gibi çözücü polaritesi ve dielektrik sabiti arttıkça *AqI* nin maksimum emisyon şiddeti sergilediği dalgaboyunda kırmızıya kayma olmaktadır.



Şekil 4.14: Farklı çözücülerde *AqI* nin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.15: *AqI* farklı çözücülerde emisyon spektrumları $\lambda_{ex}=335\text{nm}$

AqI'nin floresans kuantum verimi kinin sülfatın standart ($\Phi_{ref}=0.546$ in 0.1 N H_2SO_4) [56] olarak kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Floresans kuantum verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Phi_s = \Phi_{ref} \left(\frac{F_s}{F_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A_s} \right) \left(\frac{n_s^2}{n_{ref}^2} \right) \quad (2)$$

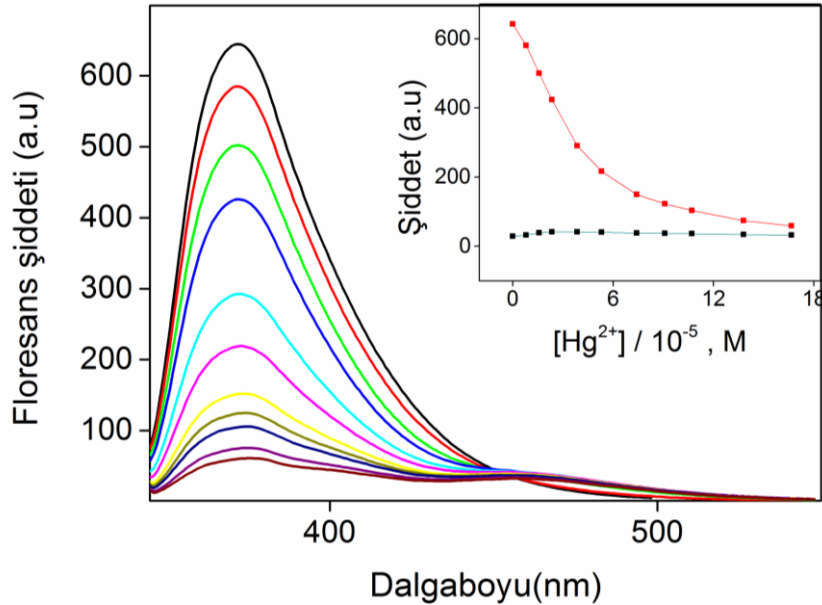
Burada, F_s ve F_{ref} , sırasıyla örnek ve referansın floresans emisyon spektrumlarının alanlarıdır, A_s ve A_{ref} sırasıyla örnek ve referansın aynı uyarılma dalga boyunda absorbanlarını, n_s ve n_{ref} sırasıyla örnek ve referansta kullanılan çözücülerin kırılma indislerini, Φ_{ref} ise standardın kuantum verimini ifade eder. *AqI*'nin etanolde kuantum verimi 0,17, oysa Aq kuantum verimi ise 0,69 [57]. *AqI* nin kuantum veriminin düşük olmasının sebebi; Aq'nın ICPTS ile graft edilmesine bağlı olarak aromatik çift bağların konjugasyonunun engellenmesi sonucunda elektron geçiş seviyeleri arasındaki enerji farkının artması olarak açıklanabilir [58].

Çizelge 4.1: Farklı çözücülerin fiziksel özelliğine bağlı olarak AqI'nın fotofiziksel özelliğinin değişimi

Çözücü	Polarite indeksi (P)	Dielektrik sabiti (DK)	Dipol moment (Debye)	Kuantum verimi (Φ)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
DMSO	7,2	46,7	3,96	0,12	330	374
DMF	6,4	36,7	3,86	0,097	330	371
Etanol	5,2	24,3	1,70	0,14	332	371
THF	4,2	7,4	1,63	0,10	331	370
Dioksan	4,8	2,2	0,4	0,080	330	369

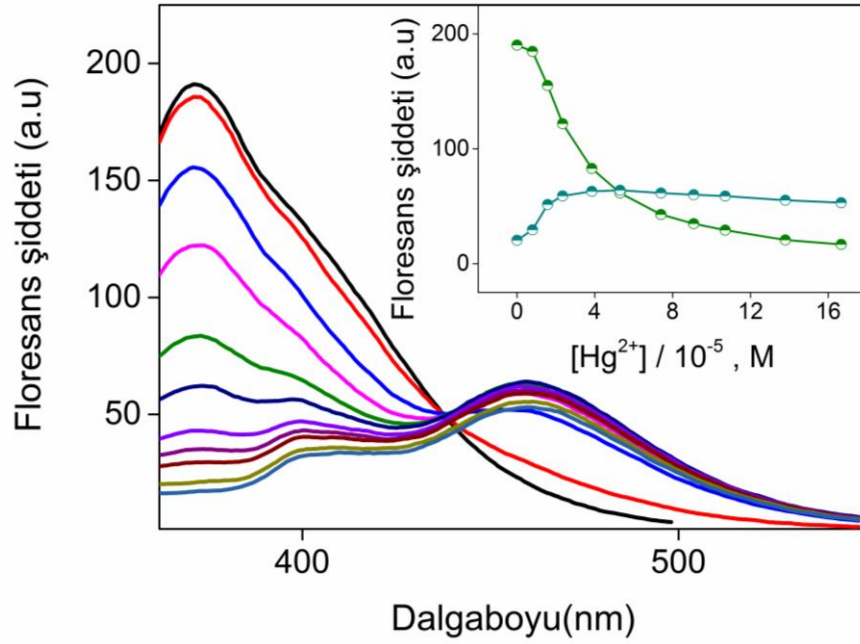
4.6 AqI'nın Hg^{2+} Titrasyonunun İncelenmesi

Şekil 4.16 dan görüldüğü gibi, Hg^{2+} iyonları ile **AqI** titre edildiğinde, **AqI** nin 370 nm deki emisyon şiddeti Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu arttıkça azalmakta ve 460 nm de yeni bir emisyon piki açığa çıkmaktadır.



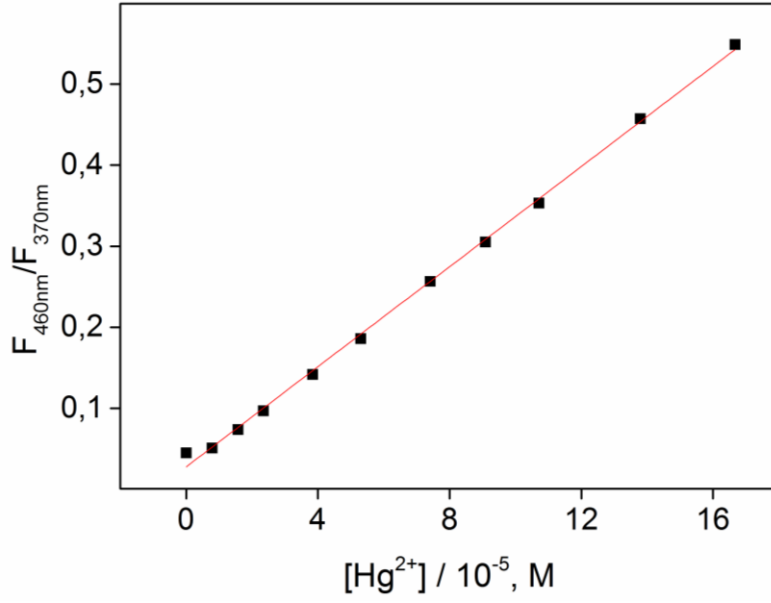
Şekil 4.16: **AqI** nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. **İç-şekil:** **AqI** nin 370 nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin Hg^{2+} konsantrasyonu ile değişimi. λ_{ex} =335nm.

460 nm de oluşan yeni emisyon piki şekil 4.17 de daha net görülmektedir. Kompleks oluşumu sonucu gözlenen Stokes kayması molekül içi yük transferi (ICT) mekanizması ile açıklanabilir: Civa iyonlarının **AqI** molekülündeki akseptör/iyonofor durumundaki kinolin azotuna bağlanması sonucu HOMO -LUMO enerji seviyesi azalmakta, bunun sonucu olarak oluşan kompleksin emisyonu daha yüksek bir dalga boyunda gözlenmektedir [53, 59].



Şekil 4.17: **AqI** nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. **İç-şekil:** **AqI** nin 370 nm ve 460nm deki emisyon şiddetlerinin Hg^{2+} konsantrasyonu ile değişimi. $\lambda_{em}=350nm$.

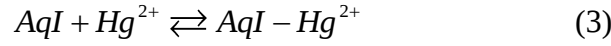
AqI nin civa ile titrasyonu sonucunda elde edilen floresans spektrumlarının 370 nm ve 460 nm deki emisyon şiddeti değerleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği şekil 4.18 de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 460nm deki emisyon şiddeti değerlerinin 370 nm deki şiddet değerlerine oranı, $1,6 \times 10^{-4}$ M civa iyonu konsantrasyonuna kadar lineer bir değişim sergilemektedir.



Şekil 4.18: *AqI* nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı olarak 460/370 nm deki emisyon şiddeti oranının civa konsantrasyonuna göre değişimi.

4.6.1 Denge sabiti ifadesinin elde edilmesi

AqI civa iyonu ile kompleks oluşturması aşağıdaki ifade ile gösterilebilir.



Koordinasyon kompleksinin oluşum sabiti, K:

$$K = \frac{[AqI - Hg^{2+}]}{[AqI][Hg^{2+}]} \quad (4)$$

$[AqI]$, $[Hg^{2+}]$ ve $[AqI - Hg^{2+}]$ denge durumu konsantrasyonlarıdır. Gözlenen floresans değişimi $F - F_0$, ve kompleks konsantrasyonu $[AqI - Hg^{2+}]$ arasındaki bağıntı:

$$F - F_0 = \Delta\epsilon_{komp} [AqI - Hg^{2+}] = K[AqI][Hg^{2+}] \Delta\epsilon_{komp} \quad (5)$$

Başlangıç *AqI* konsantrasyonu $[AqI]_0$ ve denge konsantrasyonları arasındaki bağıntılar:

$$[AqI]_0 = [AqI] + [AqI - Hg^{2+}] \quad (6)$$

$$[AqI]_0 = [AqI] + K[AqI][Hg^{2+}] \quad (7)$$

$$[AqI]_0 = [AqI]\{1 + K[Hg^{2+}]\} \quad (8)$$

$$[AqI] = \frac{[AqI]_0}{1 + K[Hg^{2+}]} \quad (9)$$

Denklem (5) ve denklem (9) birleştirilirse:

$$F - F_0 = K \frac{[AqI]_0}{1 + K[Hg^{2+}]} [Hg^{2+}] \Delta \varepsilon_{komp} \quad (10)$$

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1 + K[Hg^{2+}]}{K[AqI]_0 [Hg^{2+}] \Delta \varepsilon_{komp}} \quad (11)$$

Her iki taraf $K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} (F - F_0)$ ile çarpılırsa

$$\frac{K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} (F - F_0)}{F - F_0} = \frac{F - F_0 (1 + K[Hg^{2+}])}{[Hg^{2+}]} \quad (12)$$

Gerekli sadeleştirmeler yapıldığında:

$$K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} = \frac{F - F_0 + F - F_0 [Hg^{2+}]}{[Hg^{2+}]} \quad (13)$$

Denge sabiti denklemleri:[60]

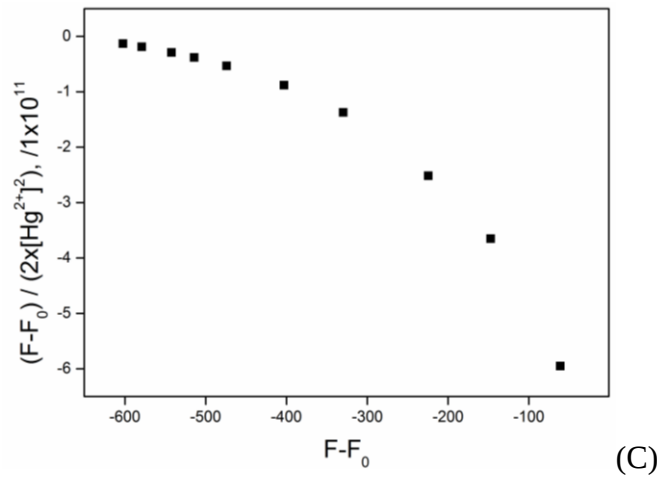
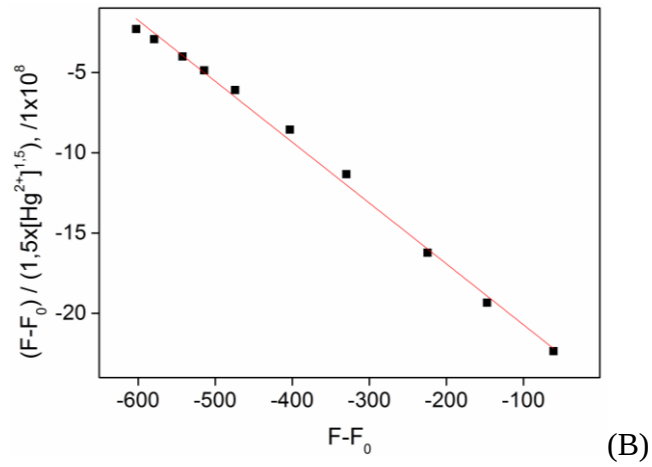
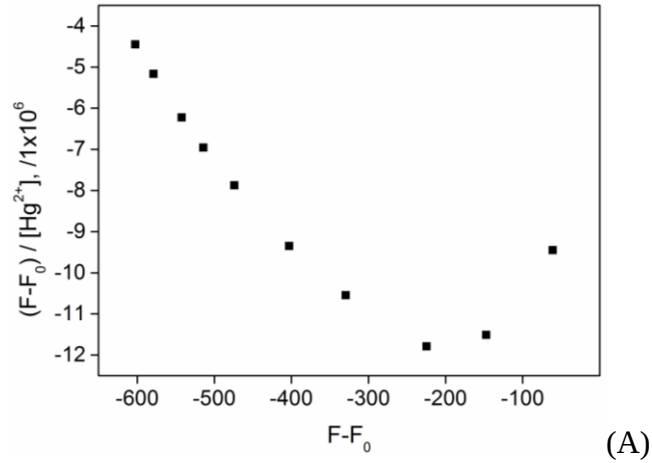
$$\frac{F - F_0}{[Hg^{2+}]} = -K(F - F_0) + K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} \quad (14)$$

$$\frac{F - F_0}{1,5[Hg^{2+}]^{3/2}} = -K(F - F_0) + K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} \quad (15)$$

$$\frac{F - F_0}{2[Hg^{2+}]^2} = -K(F - F_0) + K[AqI]_0 \Delta \varepsilon_{komp} \quad (16)$$

AqI nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile etkileşimine ait floresans spektrumları verileri kullanılarak denge sabiti ifadesindeki her bir stokiyometri olasılıkları dikkate alındığında elde edilen denklem yapısına göre grafikler çizilmiştir (Şekil 4.19).

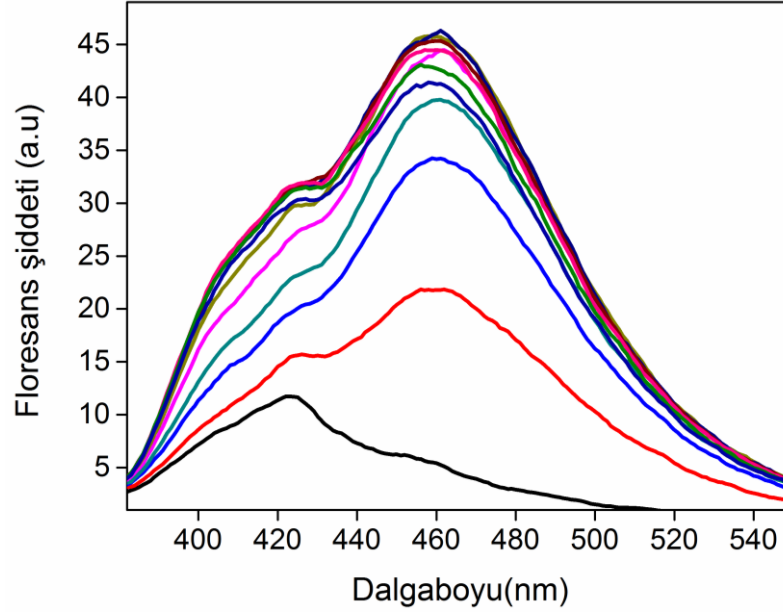
Şekil 4.19 dan görüldüğü gibi stokiyometri 1:1,5 olduğu durumda lineer bir değişim elde edilmektedir.



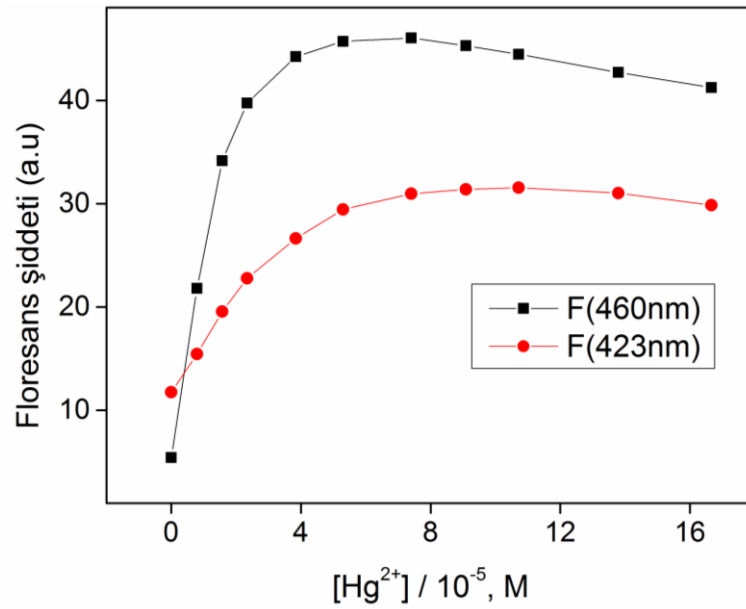
Şekil 4.19: *AqI* nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucunda oluşan kompleks stokiyometrisinin 1:1 (A), 1:1,5 (B) ve , 1:2 (C) olduğu durumda elde edilen grafikler.

Diğer taraftan *AqI* nin 370 nm de uyarılması durumunda, Hg^{2+} ile etkileşimine bağlı olarak floresans spektrumları alındı (Şekil 4.20). Floresans spektrumları kullanılarak 460 nm deki emisyon şiddeti değerlerine karşı Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu grafiği çizilmiştir (Şekil 4.21). Bu emisyon şiddeti değerlerinin düzenlenerek, floresans

şiddeti artışına göre kompleks stokiyometrisinin oluşturulduğu denklem 20 kullanılarak grafikler çizilmiştir (şekil 4.22). Şekil 4.22 den görüldüğü gibi 1:1,5 olduğu durumda grafik lineer değişim sergilemektedir.

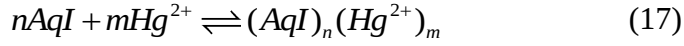


Şekil 4.20: *AqI* nin etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile titrasyonuna bağlı emisyon spektrumu. $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$.



Şekil 4.21: Hg^{2+} konsantrasyonu ile 423nm ve 460nm de emisyon şiddeti değişimi $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$.

AqI civa iyonu ile kompleks oluşturması aşağıdaki ifade ile gösterilebilir.



Koordinasyon kompleksinin oluşum sabiti, K:

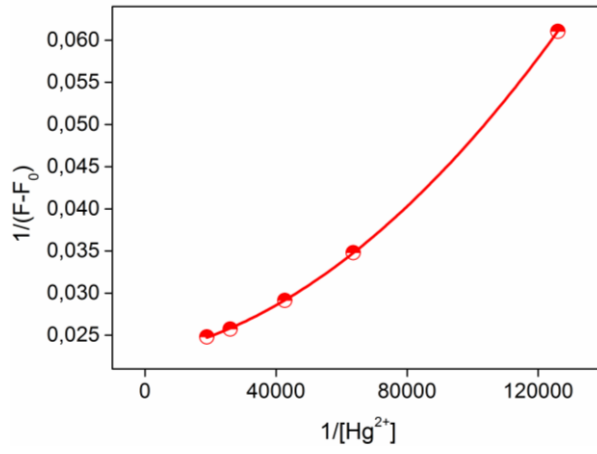
$$K = \frac{[AqI_n(Hg^{2+})_m]}{[AqI]^n [Hg^{2+}]^m} \quad (18)$$

$[AqI]$, $[Hg^{2+}]$ ve $[AqI_n(Hg^{2+})_m]$ denge durumu konsantrasyonlarıdır. Gözlenen floresans şiddeti artışı ($F-F_0$) ve Hg^{2+} konsantrasyonu arasındaki bağlantı: [61]

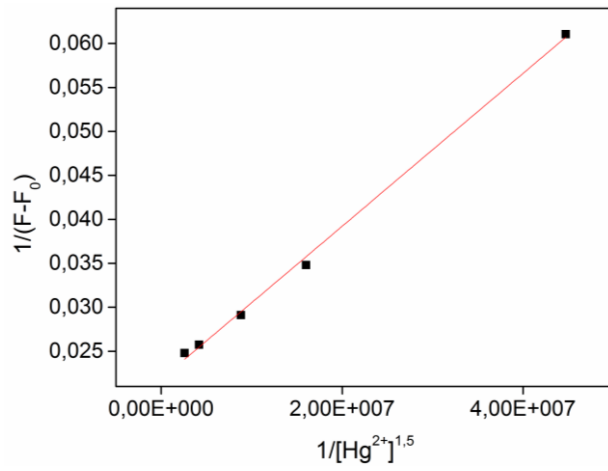
$$F - F_0 = \frac{(F_\infty - F_0)K[Hg^{2+}]}{(1 + K[Hg^{2+}])} \quad (19)$$

Formülde F_0 , Hg^{2+} iyonları olmadan **AqI** floresans şiddetini, F_∞ ise temel olarak ortamdaki bütün **AqI** moleküllerinin Hg^{2+} iyonları ile kompleks oluşturmuş durumda olduğu floresans şiddetini ifade eder. F her bir Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu için gözlenen floresans şiddetidir. Denklemin (Benesi-Hilderbrand) her iki tarafının ters çevrilmesi ile $(1/F - F_0)$ 'a karşı $1/[Hg^{2+}]^{m/n}$ grafikleri çizilmiştir.

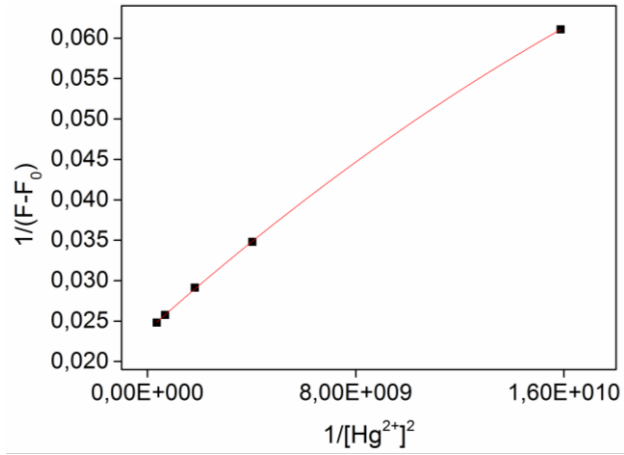
$$\frac{1}{(F - F_0)} = \frac{1}{(F_\infty - F_0)K[Hg^{2+}]^{m/n}} + \frac{1}{(F_\infty - F_0)} \quad (20)$$



(A)



(B)

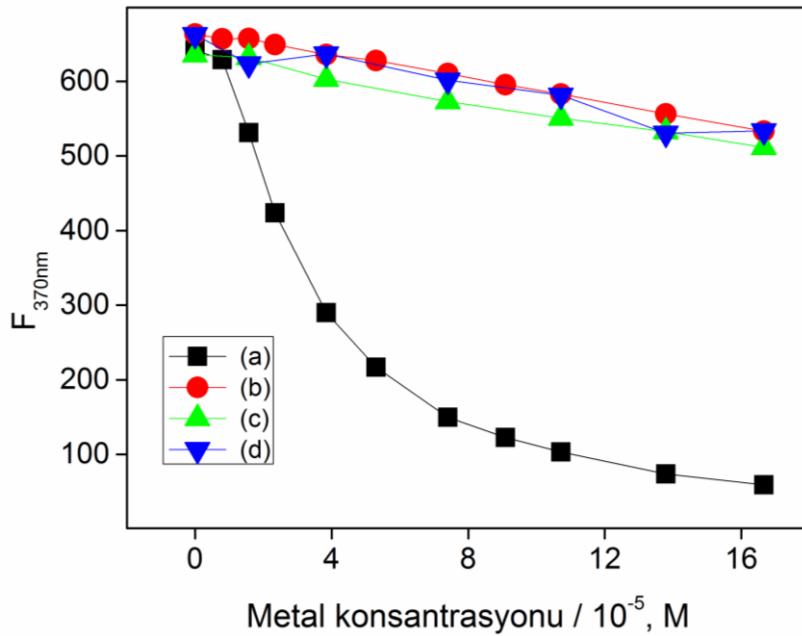


(C)

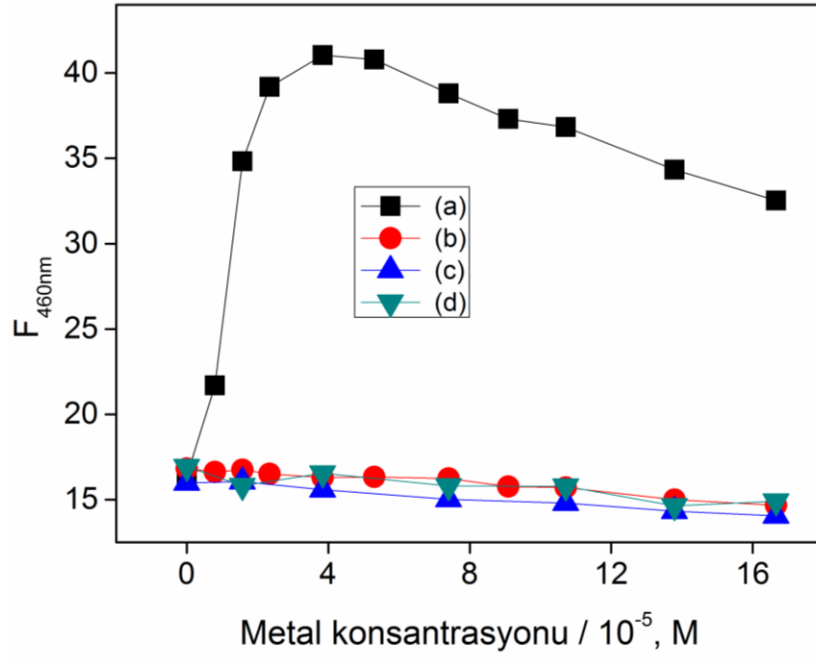
Şekil 4.22: *AqI* nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi sonucunda oluşan kompleks stokiyometrisinin 1:1 (A), 1:1,5 (B) ve 1:2 (C) olduğu durumda elde edilen grafikler.

4.7 AqI'nın Metal Titrasyonunun İncelenmesi

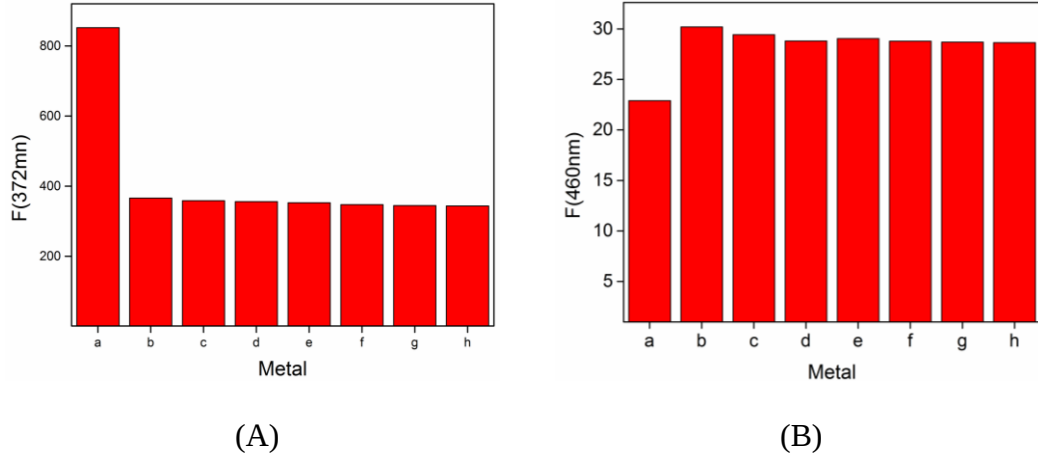
AqI nın etanol-su karışımı (1:4, v/v) içinde farklı metaller ile titre edildiğinde emisyon şiddetindeki değişim incelenmiştir. Şekil 4.23 de **AqI** nın 370nm deki emisyon şiddetinin farklı metal iyonları varlığında konsantrasyona göre değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Hg^{2+} iyonu varlığında, **AqI** nın emisyon şiddeti belirgin oranda sönümlenirken, diğer metal iyonları varlığında belirgin bir azalma görülmemiştir. Aynı titrasyonda **AqI** nın 460 nm deki maksimum emisyon şiddetinin Hg^{2+} iyonları varlığında arttığı, diğer metal iyonları varlığında artış olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4.23: 370nm dalga boyunda **AqI** etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} iyonları ile titrasyonlarında emisyon şiddetlerinin metal konsantrasyonları ile değişimleri $\lambda_{ex}=335nm$ Hg^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Ag^+ (c), Pb^{2+} (d).



Şekil 4.24: 460nm dalga boyunda **AqI** etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} iyonları ile titrasyonlarında emisyon şiddetlerinin metal konsantrasyonları ile değişimleri $\lambda_{\text{ex}}=335\text{nm}$ Hg^{2+} (a), Zn^{2+} (b), Ag^+ (c), Pb^{2+} (d).



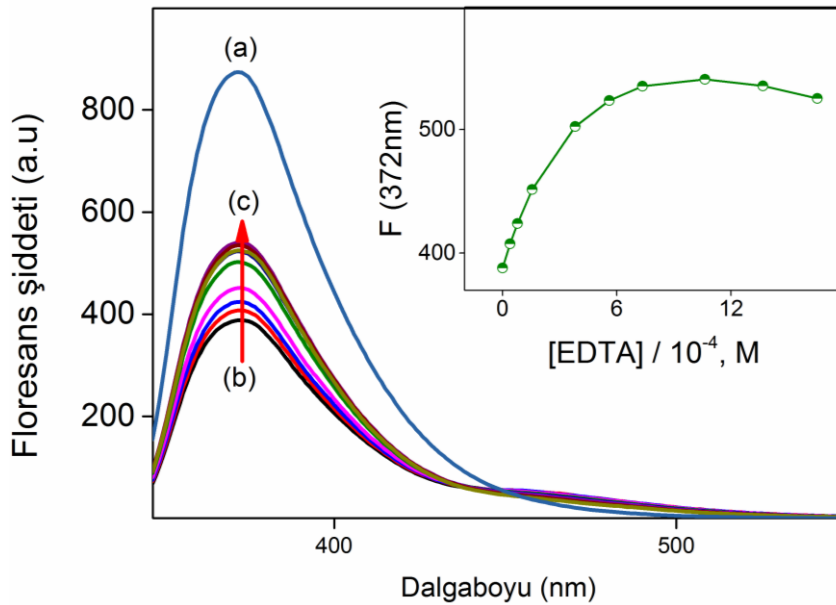
Şekil 4.25: Etanol-su (1:4, v/v) karışımında **AqI** nın (a) değişik metal iyonları eklendiğinde: (b) Hg^{2+} , (c) Mg^{2+} (d) Pb^{2+} (e) Ag^+ (f) Cu^{2+} (g) Ni^{2+} (h) Sr^{2+} emisyon şiddetinin 372nm (A) ve 460nm (B) deki değişimi. $\lambda_{\text{ex}}=335\text{nm}$

AqI etanol-su karışımı içinde Hg^{2+} iyonu ile oluşturduğu komplekse karşı yabancı metallerin girişim etkisi incelenmiştir. Şekil 4.25 de görüldüğü gibi **AqI** ve Hg^{2+} içeren

çözeltiliye Hg^{2+} konsantrasyonuna eşdeğer miktarda başka metaller (Mg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+}) eklendiğinde 372 nm de sönümlenmiş olan emisyon şiddetinde önemli bir değişim görülmemektedir (Şekil 4.25A). Diğer taraftan 460 nm de civa (II) varlığında artış sergileyen emisyon şiddeti değeri, diğer metal iyonları varlığında bir değişikliğe uğramamıştır (Şekil 4.25B).

4.7.1 *AqI*'nin titrasyondan geri kazanımı

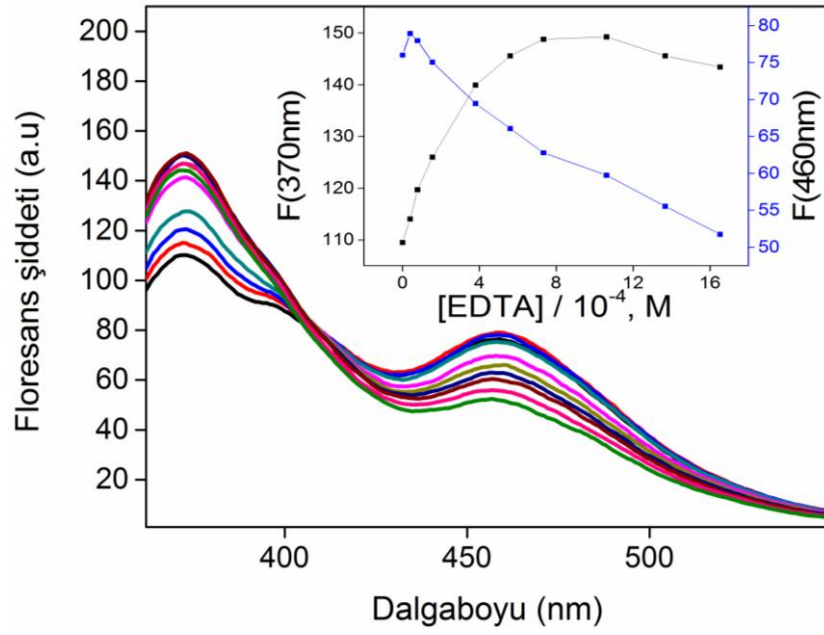
10^{-5} M *AqI* etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisindeyken Hg^{2+} iyonu ile titrasyonu sonrası EDTA çözeltisi ile geri kazanma denemesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26). görüldüğü gibi *AqI* Hg^{2+} ile kompleks oluşturduktan sonra EDTA katılması ile ilk emisyon şiddetine dönmesi gerçekleşmemiştir (Şekil 4.26 iç-şekil).



Şekil 4.26: *AqI* (a) ve Hg^{2+} içeren (b) çözeltinin emisyon spektrumları. EDTA çözeltisi ile geri titrasyon sonucunda en son alınan spektrum (c). **İç-şekil:** *AqI* nın Hg^{2+} iyonu varlığında 372 nm deki emisyon şiddetinin ilave edilen EDTA konsantrasyonuna göre değişimi. $\lambda_{\text{ex}}=335\text{nm}$

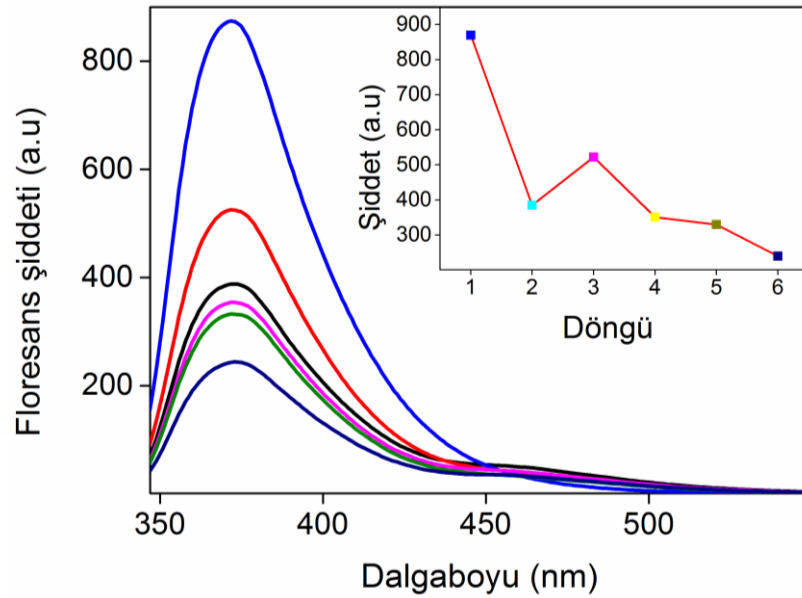
Şekil 4.27 te geri kazanma denemesinin farklı bir dalgaboyunda uyarılma durumunda elde edilen floresans spektrumlarını göstermektedir. Burada EDTA ile titrasyon sonucunda 370 nm deki emisyon şiddeti artmakta ve 460 nm deki şiddet azalmaktadır.

Bu sonuç; *AqI*- Hg^{2+} kompleksinin belli oranda parçalandığını fakat *AqI* nın Hg^{2+} iyonu olmadığı durumdaki emisyon şiddetine ulaşamadığı için *AqI* nın tamamen serbest kalmadığını göstermektedir.



Şekil 4.27: Etanol-su karışımı (1:4, v/v) içerisinde **AqI** ve Hg^{2+} içeren çözeltinin EDTA çözeltisi ile geri titrasyonunun emisyon spektrumu $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$

Aynı deneme tekrarlamalı olarak gerçekleştirildiğinde EDTA'nın döngüsel olarak ilave edilmesi durumunda **AqI**'nin başlangıç emisyon şiddetinin kademeli bir şekilde azaldığını göstermektedir (şekil 4.28).



Şekil 4.28: Hg^{2+} iyonu içeren **AqI**'nin EDTA çözeltisi ile geri titrasyonuna bağlı olarak emisyon spektrumları. **İç-şekil:** **AqI** (1), **AqI** + Hg^{2+} (2) **AqI** + Hg^{2+} içeren çözeltiye EDTA katıldığında (3) **AqI** + Hg^{2+} + EDTA çözeltisine Hg^{2+} katıldığında (4) **AqI** + Hg^{2+} + EDTA + Hg^{2+} çözeltisine EDTA katıldığında (5), **AqI** + Hg^{2+} + EDTA + Hg^{2+} + EDTA çözeltisine Hg^{2+} katıldığında (6) emisyon şiddeti değerleri. $\lambda_{\text{ex}}=335\text{nm}$

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, 3-aminokinolin ile izosiyanatopropil trietoksilan reaksiyonu sonucunda organik olarak modifiye edilmiş olan silan molekülü, **AqI** sentezlenmiş ve civa (II) iyonunun sulu ortamda seçici olarak belirlenmesinde kullanılmak üzere gerekli optimum şartlar açığa çıkartılmıştır. Farklı etanol-su karışımı çözeltilerinde incelendiğinde, **AqI** ile civa (II) arasındaki etkileşmeye bağlı olarak floresans değişimin en fazla %80-%20 (su-etanol) karışımında olduğu gözlemlendi. UV-vis ve floresans ölçümlerinden elde edilen spektrumlar kullanılarak **AqI** nın kuantum verimi 0,17 ve **AqI** nın farklı pH'lardaki çözeltiler içinde elde edilen floresans spektrumları kullanılarak $pK_a = 4,14 \pm 0,15$ olduğu bulunmuştur. **AqI** nın farklı metal iyonları ile etkileşimi florometrik titrasyonla incelenmiş ve civa (II) iyonuna daha seçici cevap verdiği gözlemlenmiştir. Hg^{2+} iyonu ile **AqI** molekülün kompleks oluşumuna pH'ın etkisi incelenerek, kompleksin kararlı olduğu pH aralığının 4,0 ile 7,0 arasında olduğu açığa çıkartılmıştır. **AqI** nın civa (II) iyonu ile oluşturduğu kompleksin denge sabiti $3,08 \times 10^6$ olarak hesaplanmış ve stokiometrik oran, elde edilen verilerin analizinden 2:3 ($AqI_2Hg_3^{2+}$) olarak belirlenmiştir. **AqI** ile civa (II) arasındaki kompleks oluşumu yaklaşık olarak 4 dakika içinde gerçekleşmektedir. Civa (II) iyonu belirlenmesine diğer metal iyonlarının etkisi incelenmiş ve tayin etme prosesinde girişim etkisinin olmadığı görülmüştür. Civa (II) iyonu ile kompleks oluşturan **AqI**, EDTA titrasyonu ile geri kazanılması denemeleri gerçekleştirilmiş ve sensör sisteminin yeniden kullanılma özelliğinin birkaç deneme sonucunda belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Lakowicz, J.R.** (2007). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*: Springer.
- [2] **Czarnik, A.W.** (1993). *Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition*: American Chemical Society.
- [3] **Valeur, B.** (2001). *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*: Wiley.
- [4] **Kobayashi, H., ve diğ.** (2009). New Strategies for Fluorescent Probe Design in Medical Diagnostic Imaging. *Chemical Reviews*, 110(5), 2620-2640. doi: 10.1021/cr900263j
- [5] **Tsien, R.Y.** (1998). The green fluorescent protein. *Annual Review of Biochemistry*, 67, 509-544. doi: 10.1146/annurev.biochem.67.1.509
- [6] **Terai, T. ve T. Nagano.** (2008). Fluorescent probes for bioimaging applications. *Current Opinion in Chemical Biology*, 12(5), 515-521. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpa.2008.08.007>
- [7] **Vendrell, M., ve diğ.** (2012). Combinatorial Strategies in Fluorescent Probe Development. *Chemical Reviews*, 112(8), 4391-4420. doi: 10.1021/cr200355j
- [8] **Moragues, M.E., R. Martinez-Manez, ve F. Sancenon.** (2011). Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2593-2643. doi: 10.1039/C0CS00015A
- [9] **Quang, D.T. ve J.S. Kim.** (2010). Fluoro- and Chromogenic Chemodosimeters for Heavy Metal Ion Detection in Solution and Biospecimens. *Chemical Reviews*, 110(10), 6280-6301. doi: 10.1021/cr100154p
- [10] **Kim, H.N., ve diğ.** (2011). Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 79-93. doi: 10.1039/C0CS00058B
- [11] **Chen, X., ve diğ.** (2010). Fluorescent and colorimetric probes for detection of thiols. *Chemical Society Reviews*, 39(6), 2120-2135. doi: 10.1039/B925092A
- [12] **Zhou, Y., Z. Xu, ve J. Yoon.** (2011). Fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of nucleotides, FAD and NADH: highlighted research during 2004-2010. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2222-2235. doi: 10.1039/C0CS00169D
- [13] **Nolan, E.M. ve S.J. Lippard.** (2008). Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion. *Chemical Reviews*, 108(9), 3443-3480. doi: 10.1021/cr068000q

- [14] **Wright, A.T. ve E.V. Anslyn.** (2006). Differential receptor arrays and assays for solution-based molecular recognition. *Chemical Society Reviews*, 35(1), 14-28. doi: 10.1039/B505518K
- [15] **Jiang, P. ve Z. Guo.** (2004). Fluorescent detection of zinc in biological systems: recent development on the design of chemosensors and biosensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(1-2), 205-229. doi: 10.1016/j.cct.2003.10.013
- [16] **de Silva, A.P., ve diğ.** (1997). Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. *Chemical Reviews*, 97(5), 1515-1566. doi: 10.1021/cr960386p
- [17] **Zhao, Q., C. Huang, ve F. Li.** (2011). Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2508-2524. doi: 10.1039/C0CS00114G
- [18] **Yang, Y., ve diğ.** (2012). Luminescent Chemodosimeters for Bioimaging. *Chemical Reviews*, 113(1), 192-270. doi: 10.1021/cr2004103
- [19] **Valeur, B. ve I. Leray.** (2000). Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coordination Chemistry Reviews*, 205(1), 3-40. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00246-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00246-0)
- [20] **de Silva, A.P., T.S. Moody, ve G.D. Wright.** (2009). Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools. *Analyst*, 134(12), 2385-2393. doi: 10.1039/B912527M
- [21] **Carlson, H.J. ve R.E. Campbell.** (2009). Genetically encoded FRET-based biosensors for multiparameter fluorescence imaging. *Current Opinion in Biotechnology*, 20(1), 19-27.
- [22] **Kim, J.S. ve D.T. Quang.** (2007). Calixarene-Derived Fluorescent Probes. *Chemical Reviews*, 107(9), 3780-3799. doi: 10.1021/cr068046j
- [23] **Lodeiro, C. ve F. Pina.** (2009). Luminescent and chromogenic molecular probes based on polyamines and related compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(9-10), 1353-1383.
- [24] **Wu, J., ve diğ.** (2011). New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3483-3495. doi: 10.1039/C0CS00224K
- [25] **Kiyose, K., ve diğ.** (2009). Molecular design strategies for near-infrared ratiometric fluorescent probes based on the unique spectral properties of aminocyanines. *Chemistry*, 15(36), 9191-200. doi: 10.1002/chem.200900035
- [26] **Kasha, M.** (1952). Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *The Journal of Chemical Physics*, 20(1), 71. doi: 10.1063/1.1700199
- [27] **El-Sayed, M.A.** (1968). Triplet state. Its radiative and nonradiative properties. *Accounts of Chemical Research*, 1(1), 8-16. doi: 10.1021/ar50001a002
- [28] **Svejda, P., R.R. Anderson, ve A.H. Maki.** (1978). Optical detection of magnetic resonance measurements of the effects of pH on the triplet states of

- benzimidazole and purine. *Journal of the American Chemical Society*, 100(23), 7131-7138. doi: 10.1021/ja00491a001
- [29] **Masuhara, H., ve diğ.** (1984). Fluorescence quenching mechanism of aromatic hydrocarbons by closed-shell heavy metal ions in aqueous and organic solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(24), 5868-5873. doi: 10.1021/j150668a026
- [30] **Burress, C.N., ve diğ.** (2007). Enhancement of External Spin–Orbit Coupling Effects Caused by Metal–Metal Cooperativity. *Inorganic Chemistry*, 46(4), 1388-1395. doi: 10.1021/ic061998n
- [31] **Kim, H.N., ve diğ.** (2012). Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chemical Society Reviews*, 41(8), 3210-3244. doi: 10.1039/C1CS15245A
- [32] **Grabowski, Z.R., K. Rotkiewicz, ve W. Rettig.** (2003). Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews*, 103(10), 3899-4032. doi: 10.1021/cr940745l
- [33] **Sumalekshmy, S., ve diğ.** (2007). Design of Emission Ratiometric Metal-Ion Sensors with Enhanced Two-Photon Cross Section and Brightness. *Journal of the American Chemical Society*, 129(39), 11888-11889. doi: 10.1021/ja073240o
- [34] **Carol, P., S. Sreejith, ve A. Ajayaghosh.** (2007). Ratiometric and near-infrared molecular probes for the detection and imaging of zinc ions. *Chem Asian J*, 2(3), 338-48. doi: 10.1002/asia.200600370
- [35] **Jiang, W., ve diğ.** (2008). An NBD fluorophore-based sensitive and selective fluorescent probe for zinc ion. *Chemical Communications*(2), 259-261. doi: 10.1039/B712377A
- [36] **Qian, F., ve diğ.** (2009). Visible Light Excitable Zn²⁺ Fluorescent Sensor Derived from an Intramolecular Charge Transfer Fluorophore and Its in Vitro and in Vivo Application. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4), 1460-1468. doi: 10.1021/ja806489y
- [37] **Lim, N.C. ve C. Bruckner.** (2004). DPA-substituted coumarins as chemosensors for zinc(ii): modulation of the chemosensory characteristics by variation of the position of the chelate on the coumarin. *Chemical Communications*(9), 1094-1095. doi: 10.1039/B403448A
- [38] **Lee, S., B.A. Rao, ve Y.-A. Son.** (2014). Colorimetric and “turn-on” fluorescent determination of Hg²⁺ ions based on a rhodamine–pyridine derivative. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 388-397. doi: 10.1016/j.snb.2014.02.025
- [39] **Kim, D.-H., ve diğ.** (2014). Ratiometric fluorescence detection of Hg(II) in aqueous solutions at physiological pH and live cells with a chemosensor based on tyrosine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 421-428. doi: 10.1016/j.snb.2014.02.029
- [40] **Zhu, H., ve diğ.** (2014). A coordination driven deaggregation approach toward Hg²⁺-specific chemosensors based on thioether linked squaraine-

aniline dyads. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198, 201-209. doi: 10.1016/j.snb.2014.03.021

- [41] **Wang, C., ve diğ.** (2014). A ratiometric fluorescent chemosensor for Hg²⁺ based on FRET and its application in living cells. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198, 33-40. doi: 10.1016/j.snb.2014.03.032
- [42] **Han, A., ve diğ.** (2014). Fluorescent sensor for Hg²⁺ detection in aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198, 274-277. doi: 10.1016/j.snb.2014.03.033
- [43] **Xu, L., ve diğ.** (2014). A highly selective and sensitive photoswitchable fluorescent probe for Hg²⁺ based on bithienylethene-rhodamine 6G dyad and for live cells imaging. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 128, 567-74. doi: 10.1016/j.saa.2014.03.001
- [44] **Li, X., ve diğ.** (2014). A highly selective ratiometric fluorescent sensor for Hg²⁺-based on 1,8-naphthalimide. *Coloration Technology*, 130(3), 236-242. doi: 10.1111/cote.12081
- [45] **Kavitha, R. ve T. Stalin.** (2014). A highly selective chemosensor for colorimetric detection of Hg²⁺ and fluorescence detection of pH changes in aqueous solution. *Journal of Luminescence*, 149, 12-18. doi: 10.1016/j.jlumin.2013.11.044
- [46] **Wang, M., ve diğ.** (2014). A rhodamine derivative as selective fluorescent and colorimetric chemosensor for mercury (II) in buffer solution, test strips and living cells. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 123, 216-23. doi: 10.1016/j.saa.2013.12.079
- [47] **Liu, S., ve diğ.** (2014). A class of wavelength-tunable near-infrared aza-BODIPY dyes and their application for sensing mercury ion. *Dyes and Pigments*, 103, 145-153. doi: 10.1016/j.dyepig.2013.12.004
- [48] **Udhayakumari, D. ve S. Velmathi.** (2014). Colorimetric chemosensor for multi-signaling detection of metal ions using pyrrole based Schiff bases. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 122, 428-35. doi: 10.1016/j.saa.2013.11.083
- [49] **Wanichacheva, N., ve diğ.** (2014). Dual optical Hg²⁺-selective sensing through FRET system of fluorescein and rhodamine B fluorophores. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 278, 75-81. doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.01.003
- [50] **Wanichacheva, N., ve diğ.** (2014). "Naked-eye" colorimetric and "turn-on" fluorometric chemosensors for reversible Hg²⁺ detection. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 118, 908-14. doi: 10.1016/j.saa.2013.09.140
- [51] **Puingam, R., ve diğ.** (2014). Theoretical Investigation of Rhodamine6G Derivative as Fluorescence Metal Ion Sensor. *Integrated Ferroelectrics*, 155(1), 126-133. doi: 10.1080/10584587.2014.905380
- [52] **Wang, X., ve diğ.** (2014). Simple hydrazide-based fluorescent sensors for highly sensitive and selective optical signaling of Cu²⁺ and Hg²⁺ in aqueous solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 157-165. doi: 10.1016/j.snb.2013.11.111

- [53] **Panda, D., D. Ghosh, ve A. Datta.** (2009). Acid–base behavior of 3-aminoquinoline in its ground and excited states. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207(2-3), 254-259. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.07.017
- [54] **Mukherjee, S., ve diğ.** (2014). ICT based ratiometric fluorescent pH sensing using quinoline hydrazones. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203(0), 150-156. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.087>
- [55] **Prasanna de Silva, A. ve T. E. Rice.** (1999). A small supramolecular system which emulates the unidirectional, path-selective photoinduced electron transfer (PET) of the bacterial photosynthetic reaction centre (PRC). *Chemical Communications*(2), 163-164. doi: 10.1039/A809119F
- [56] **Fery-Forgues, S. ve D. Lavabre.** (1999). Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *Journal of Chemical Education*, 76(9), 1260. doi: 10.1021/ed076p1260
- [57] **Panda, D. ve A. Datta.** (2006). The role of the ring nitrogen and the amino group in the solvent dependence of the excited-state dynamics of 3-aminoquinoline. *J Chem Phys*, 125(5), 054513. doi: 10.1063/1.2232199
- [58] **Pereira, R.V., A.P. Garcia Ferreira, ve M.H. Gehlen.** (2005). Excited-State Intramolecular Charge Transfer in 9-Aminoacridine Derivative. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(27), 5978-5983. doi: 10.1021/jp044704x
- [59] **Liu, Z., W. He, ve Z. Guo.** (2013). Metal coordination in photoluminescent sensing. *Chem Soc Rev*, 42(4), 1568-600. doi: 10.1039/c2cs35363f
- [60] **Huynh, T.P., ve diğ.** (2013). Molecularly imprinted polymer for recognition of 5-fluorouracil by RNA-type nucleobase pairing. *Anal Chem*, 85(17), 8304-12. doi: 10.1021/ac401598k
- [61] **Nevado, J.J.B., J.A.M. Pulgarín, ve M.A.G. Laguna.** (2000). Spectrofluorimetric study of the b-cyclodextrin: vitamin K3 complex and determination of vitamin K3. *Talanta*, 53, 951–959.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Uğur Kahraman
Doğum Yeri ve Tarihi : Samsun / 7-Eylül-1988
E-Posta : kahramanug@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : (2006 – 2012), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : (2012 -), İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Yüksek Lisans

MESLEKİ DENEYİM:

- Sağlık ve Hıfzısıhha Müdürlüğü– Laboratuvar, Yaz Stajı (2011)
- Pratik Plast – Makine Operatörü (2014 -)

ULUSLARARASI BİLDİRİ:

- Kahraman U., Güney O., 2014. Detection of Heavy Metal Ions Using a Quinoline-based Fluorescent Sensor. 1st International Caparica Conference on Chromogenic and Emissive Materials, September 8-10, 2014 Caparica, Portugal