



**ALÜMİNYUMUN ORTO HİDROKSİ
SCHIFF BAZLARI KULLANILARAK
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ**

Yüksek Lisans Tezi

Dila ERCENGİZ

Eskişehir 2019

**ALÜMİNYUMUN ORTO HİDROKSİ SCHIFF BAZLARI KULLANILARAK
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ**

Dila ERCENGİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Mayıs 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1509F633 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Dila Ercengiz'in "Alüminyumun Orto Hidroksi Schiff Bazları Kullanılarak Spektrofotometrik Tayinleri" başlıklı tezi 21/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim/Anasanat dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ülkü Dilek Uysal
Üye	: Doç. Dr. Tufan Güray
Üye	: Yard. Doç. Dr. Halil Berber

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitü Müdürü

ÖZET

ALÜMİNYUMUN ORTO HİDROKSİ SCHIFF BAZLARI KULLANILARAK SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİ

Dila ERCENGİZ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mayıs 2019

Danışman: Prof. Dr.Ülkü Dilek UYSAL

Alüminyumun çok çeşitli alanlarda kullanılıyor olması soluma, temas ve beslenme yoluyla canlı vücuduna girmesine sebep olmaktadır. Alüminyumun canlı üzerindeki olumsuz etkilerinin varlığı nedeniyle, bu elementin bulunduğu ortamlarda tayin edilebilmesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla, bu tez kapsamında (E)-2-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-5-metilfenol (1S4) ve (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol (8S5) olmak üzere iki tane Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu Schiff bazlarının karakterizasyonları elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile yapılmış, sözkonusu ligantların spektrofotometrik özellikleri belirlenmiş ve kompleks oluşumu yoluyla alüminyumun tayini için gerekli optimum koşullar UV-gör. bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Belirlenen koşullar altında Kompensan® adlı ilaçta ve su numunelerinde alüminyum tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1S4 ligandı için 0,01139 µg mL⁻¹ ve 0,0345 µg mL⁻¹; 8S5 ligandı için ise 0,00837 µg mL⁻¹ ve 0,0253 µg mL⁻¹ olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Alüminyum, Schiff bazı, Ultraviyole görünür bölge spektrofotometri, Tayin, Kompensan®.

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM WITH O-HYDROXY SCHIFF BASES

Dila ERCENGİZ

Department of Chemistry
Programme in Analytical Chemistry

Graduate School of Eskişehir Technical University, May 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ülkü Dilek UYSAL

Because aluminum is used in a wide variety of areas, it can enter the body through breathing, contact or nutrition. Due to the negative effects of aluminum on the living beings, it is important to be able to determine this element in its place. For this purpose, two Schiff bases called (E)-2-((2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)-5-methylphenol (1S4) and (E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-4-nitrophenol (8S5) have been synthesized and characterized with elemental analysis, IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. Spectrophotometric properties of the ligands have been determined and the optimum conditions for determining aluminium by complex formation with the ligands have been determined by UV-Vis. spectrophotometer. Under these conditions, the determination of aluminium in Kompensan® medicine and samples of water were done successfully. The LOD and LOQ values of the developed method were 0.01139 µg mL⁻¹ and 0.0345 µg mL⁻¹ for 1S4; and 0.00837 µg mL⁻¹ ve 0.0253 µg mL⁻¹ for 8S5.

Keywords: Aluminium, Schiff base, Ultraviolet visible spectrophotometry, Determination, Kompensan®.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ülkü Dilek Uysal'a saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum. Çalışmanın spektrofotometrik kısmında desteğini ve değerli bilgilerini paylaşmaktan çekinmeyen, tezimin deneysel sürecinde araştırma laboratuvarını kullanmama olanak sağlayan Doç. Dr. Tufan Güray'a, çalışmanın sentez ve yapı analizi bölümlerinde bilimsel katkılarını, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, güler yüzü ve samimiyetini bizlerden esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Halil Berber'e teşekkürü borç bilirim.

Araştırmacısı olduğum proje için maddi destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projesi Birimi'ne teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmamda her zaman yanımda olan, manevi desteğini ve bilgi paylaşımını esirgemeyen Ayşe Aydoğdu Erdönmez'e, bana olan güveni ve destekleriyle eğitim hayatım boyunca başarıyla ilerlememi sağlayan babaannem Yıldız Gürün'e, varlığıyla beni neşelendiren ve yoluma devam edebilme sebebim olan kardeşim Arda Ercengiz'e ve aileme sonsuz teşekkürler.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

21/05/2019

Dila ERCENGİZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	ii
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Alüminyuma Genel Bakış.....	1
1.1.1. Alüminyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
1.1.2. Alüminyumun canlılar üzerindeki olumsuz etkileri.....	2
1.1.3. İnsan sağlığını etkileyen alüminyum kaynakları.....	3
1.1.4. Alüminyum tayin yöntemleri.....	5
1.1.5. Spektrofotometrik tayin yöntemi ile yapılan çalışmalar.....	6
1.2. Schiff Bazları.....	7
1.2.1. Schiff bazları ve metal katyonlarının tayininde kullanımı.....	10
1.3. Solvatokromizm.....	11
2. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER	12
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	12
2.2. Kullanılan Madde ve Çözücüler.....	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	12
3.1. Sentez Yöntemi.....	12
3.2. Spektrofotometrik Çalışma.....	13
3.2.1. pH etkisinin araştırılması.....	13

3.2.2. Kompleks oluşumunun zamana bağlılığı.....	23
3.2.3. Optimum sıcaklığın belirlenmesi.....	23
3.2.4. Kompleks oluşumuna ligand konsantrasyonunun etkisi	24
3.2.5. Job yöntemi ile kompleks stokiyo metrisinin belirlenmesi	24
3.2.6. Bozucu etki yapan türlerin incelenmesi.....	25
3.3. 1S4 ve 8S5 Ligandı ile Al ³⁺ Tayini.....	26
3.3.1. Alüminyum tayini için kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ve analitik hesaplamalar	26
3.3.2. 1S4 ligandı ile yapay karışımda alüminyum tayini.....	27
3.3.3. 1S4 ligandı ile ilaç süspansiyonunda alüminyum tayini.....	27
3.3.4. Standard ilave yöntemi kullanılarak 8S5 ligandı ile su numenelerinde Al ³⁺ tayini	28
3.4. UV-Gör. Bölge Spektroskopisi Solvatokromik Çalışma Yöntemi.....	28
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Karakterizasyon.....	39
4.1.1. Elementel analiz sonuçları	39
4.1.2. FT-IR spektrum sonuçları	40
4.1.3. NMR spektrum sonuçları.....	41
4.2. Spektrofotometrik Çalışma.....	45
4.2.1. pH etkisi	45
4.2.2. Kompleksin kararlılık süresi	46
4.2.3. Sıcaklık etkisi.....	47
4.2.4. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi	47
4.2.5. Job Methodu.....	48
4.2.6. Bozucu etki yapan türlerin incelenmesi.....	49
4.3. Alüminyumun Analitik Tayini	50
4.3.1. Kalibrasyon eğrisi ve analitik hesaplama sonuçları	50

4.3.2. Yapay karışımda Al tayini	52
4.3.3. İlaç süspansiyonunda Al tayini.....	53
4.3.4. İçme ve çeşme suyunda Al tayini.....	53
4.4. Solvatokromizmin İncelenmesi.....	56
KAYNAKÇA.....	56
ÖZGEÇMİŞ	



TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1.	Ligandların oluşturduğu Kompleks bileşiklerin farklı pH'lardaki absorbands değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand).....	14
Tablo 3.2.	Komplekslerin zamana bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişimleri; 1S4 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; 8S5 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=7,5 \times 10^{-5}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	23
Tablo 3.3.	Komplekslerin sıcaklığa bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişimler; 1S4 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=1,5 \times 10^{-4}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; 8S5 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=7,5 \times 10^{-5}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	24
Tablo 3.4.	Alüminyum ile ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbandsına ligand konsantrasyonunun etkisi; 1S4 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{1S4(\text{Stok})}=1 \times 10^{-3}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; 8S5 ligandı için $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{8S5(\text{Stok})}=5 \times 10^{-4}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	24
Tablo 3.5.	Job yöntemi ile 1S4 ligandı-Al kompleks sitokiyometrisinin tayini verileri, 413,00 nm, $l=1$ cm, pH=5.....	25
Tablo 3.6.	Job yöntemi ile 8S5 ligandı-Al kompleks sitokiyometrisinin tayini verileri, 406,50 nm, $l=1$ cm, pH=3.....	25
Tablo 3.7.	Kalibrasyon eğrisi verileri; 1S4 ligandı için: 413,00 nm, $l=1$ cm, pH=5; 8S5 ligandı için: 406,50 nm, $l=1$ cm, pH=3.....	26
Tablo 3.8.	Kullanılan organik çözücülerin 20 °C' daki Dielektrik Sabitleri [92].....	29
Tablo 3.9.	1S4 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} ve dalga boyu kayma oranları.....	30
Tablo 3.10.	8S5 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} ve dalga boyu kayma oranları.....	30
Tablo 4.1.	Sentezlenen maddelerinin elementel analiz sonuçları.....	40

Tablo 4.2.	Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{\max}=\pm 0,04$	50
Tablo 4.3.	1S4 ligandının kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar (n=5 ,Güven seviyesi %95, t=2,78).....	51
Tablo 4.4.	8S5 ligandının kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar (n=5 ,Güven seviyesi %95, t=2,78).....	52
Tablo 4.5.	Yapay karışımda alüminyum tayini (n=5).....	52
Tablo 4.6.	Kompensan [®] ilaç numunesinde alüminyum tayini, (n=5, Güven seviyesi %95, t=2,78).....	53
Tablo 4.7.	İçme ve çeşme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması.....	55



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Schiff bazı genel sentez reaksiyonu.....	8
Şekil 1.2. 1S4 ligandının moleküler yapısı.....	8
Şekil 1.3. 8S5 ligandının moleküler yapısı.....	8
Şekil 3.1. 1S4 ligandına ait genel sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 3.2. 8S5 ligandına ait genel sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 3.3. Absorpsiyon spektrumu, pH=1; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm.....	14
Şekil 3.4. Absorpsiyon spektrumu, pH=2; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm.....	15
Şekil 3.5. Absorpsiyon spektrumu, pH=3; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm.....	15
Şekil 3.6. Absorpsiyon spektrumu, pH=4; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm.....	16
Şekil 3.7. Absorpsiyon spektrumu, pH=9; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm.....	17

- Şekil 3.8.** Absorpsiyon spektrumu, pH=9; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 17
- Şekil 3.9.** Absorpsiyon spektrumu, pH=10; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 17
- Şekil 3.10.** Absorpsiyon spektrumu, pH=11; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 18
- Şekil 3.11.** Absorpsiyon spektrumu, pH=12; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 18
- Şekil 3.12.** Absorpsiyon spektrumu, pH=1; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 19
- Şekil 3.13.** Absorpsiyon spektrumu, pH=2; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 19
- Şekil 3.14.** Absorpsiyon spektrumu, pH=3; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 20

- Şekil 3.15.** Absorpsiyon spektrumu, pH=4; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı:su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 20
- Şekil 3.16.** Absorpsiyon spektrumu, pH=5; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı:su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı:ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 21
- Şekil 3.17.** Absorpsiyon spektrumu, pH=9; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 21
- Şekil 3.18.** Absorpsiyon spektrumu, pH=10; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 22
- Şekil 3.19.** Absorpsiyon spektrumu, pH=11; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı:su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı:ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 22
- Şekil 3.20.** Absorpsiyon spektrumu, pH=12; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm..... 23
- Şekil 3.21.** 1S4 ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sulfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (Aseton, N,N- Dimetil Formamid, Etanol ve Metanol' de); $C_{1S4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril, Diklorometan, Dimetil Sulfoksit ve Kloroform'da)..... 31

Şekil 3.22.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (Aseton' da).....	31
Şekil 3.23.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril' de)	32
Şekil 3.24.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Diklorometan' da).....	32
Şekil 3.25.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (N,N-Dimetil Formamid' de).....	33
Şekil 3.26.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Dimetil Sülfoksit' de).....	33
Şekil 3.27.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (Etanol' de).....	34
Şekil 3.28.	1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (Metanol' de).....	35
Şekil 3.29.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sülfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Aseton, Asetonitril, Diklorometan, N,N-Dimetil Formamid, Dimetil Sülfoksit, Etanol, Kloroform ve Metanol' de).....	35
Şekil 3.30.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Aseton' da).....	36
Şekil 3.31.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril' de)...	36
Şekil 3.32.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Diklorometan' da).....	37
Şekil 3.33.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (N,N-Dimetil Formamid' de).....	37
Şekil 3.34.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Dimetil Sülfoksit' de).....	38
Şekil 3.35.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Etanol' de).....	38
Şekil 3.36.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Kloroform' da)....	39
Şekil 3.37.	8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Metanol' de).....	39
Şekil 4.1.	1S4 ligandına ait FTIR Spekturumu(KBr disk, $\nu \text{ cm}^{-1}$).....	40
Şekil 4.2.	8S5 ligandına ait FTIR Spekturumu (KBr disk, $\nu \text{ cm}^{-1}$).....	41
Şekil 4.3.	1S4 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	42
Şekil 4.4.	1S4 ligandına ait $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu.....	43

Şekil 4.5.	8S5 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.....	44
Şekil 4.6.	8S5 ligandına ait $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu.....	44
Şekil 4.7.	Ligandların oluşturduğu kompleks bileşiklerin farklı pH'lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand) pH 6, 7 ve 8'de ligand çöktüğü için ölçüm alınamamıştır. (I)1S4 ligandı, (II) 8S5 Ligandı.....	46
Şekil 4.8.	Komplekslerin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimleri; (I) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1\text{S}4}=2 \times 10^{-4}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; (II) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-4}$ M, $C_{8\text{S}5}=2 \times 10^{-4}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	46
Şekil 4.9.	Komplekslerin sıcaklığa bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimler, (I) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1\text{S}4}=1,5 \times 10^{-4}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; (II) $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8\text{S}5}=7,5 \times 10^{-5}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	47
Şekil 4.10.	Alüminyum ile ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbansına ligand konsantrasyonunun etkisi ; (I) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{1\text{S}4(\text{Stok})}=1 \times 10^{-3}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; (II) $C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{8\text{S}5(\text{Stok})}=5 \times 10^{-4}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3.....	48
Şekil 4.11.	Job yöntemi ile 1S4-Alüminyum kompleks stokiyometrisinin tayini, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=5; (I) $C_L=C_{\text{Alüminyum}}=1 \times 10^{-3}$ M, (II) $C_L=C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-4}$ M.....	48
Şekil 4.12.	Job yöntemi ile 8S5-Alüminyum kompleks stokiyometrisinin tayini, 406,50 nm, karşılaştırma standardı:ligand, $l=1$ cm, pH=3; (I) $C_L=C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-4}$ M, (II) $C_L=C_{\text{Alüminyum}}=2,5 \times 10^{-4}$ M.....	49
Şekil 4.13.	Kalibrasyon eğrisi; (I) 1S4 ligandı için 413,00 nm, $l=1$ cm, pH=5; (II) 8S5 ligandı için 406,50 nm, $l=1$ cm, pH=3.....	51
Şekil 4.14.	8S5 ligandı ile standard ilave yöntemiyle çeşme suyunda Al^{3+} tayini, Stok Al^{3+} çözeltisi= 5×10^{-4} M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı:ligand, $l=1$ cm, pH=3; (I) Kalibrasyon eğrisi, (II) Çeşme suyuna ilave edilen standard miktarları.....	53
Şekil 4.15.	8S5 ligandı ile standard ilave yöntemiyle içme suyunda Al^{3+} tayini, Stok Al^{3+} çözeltisi= 5×10^{-4} M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı:ligand, $l=1$ cm, pH=3; (I) Kalibrasyon eğrisi, (II) İçme suyuna ilave edilen standard miktarları.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1S4 metilfenol	: (E)-2-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-5-
8S5	: (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AA-AuNPs	: Askorbik asit bağlı nano partikül
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
ATTCH	: 2-asetil tiyazol aminotiyöre
¹³ C NMR	: Karbon-13 nükleer manyetik rezonans
DBDDP dimetil-2-fenil pirazol-3-on	: (E)-4-(4-(difenilamino)benzilidinamino)-1,2-dihidro-1,5-
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
¹ H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
H ₃ L hidroksipropil)amino)etil)imino)metil)naftalin-2-ol	: 1-(((2-((2-
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin alt sınırı
SCMNPs	: Silika çapraz bağlı misel nanopartikülleri
SG	: Silika
UV-gör. bölge spektroskopisi	: Ultraviyole Görünür bölge spketroskopisi
QC karbohidrazit	: (3,5-dikloro-2- hidroksibenzilidin) kinolin-2-

1. GİRİŞ

1.1. Alüminyuma Genel Bakış

Alüminyum (Al) gümüşü renkte olup periyodik tablonun 13. elementidir ve atomik sembolü Al olarak gösterilir. Yeryüzünde en yaygın bulunan metaldir ve yeryüzü çekirdeğinin kütlelerinin %8'ini oluşturur. Oksijen ve silisyumdan sonra gezegenimizde en yaygın bulunan 3. elementtir. Al diğer elementlerle kolaylıkla bağ yapabildiği için doğada saf halde bulunmaz. En yaygın formu alüminyum sülfattır. Bugün neredeyse 300 çeşit Al bileşiği olduğu bilinmektedir [1].

İlk defa 1808 yılında İngiliz kimyager ve fizikçi Sir Humphry Davy tarafından keşfedilmiştir. Elektroliz ile kalsiyum, baryum, magnezyum, sodyum, potasyum gibi yeni elementler ekstrakte eden Davy, alüminyum oksiti (Al_2O_3) de ekstrakte etmiş ve bulduğu bu maddeye alüminyum ismini vermiştir. Saf Al ilk kez 1825 yılında Danimarkalı fizikçi Hans Christian Oersted tarafından elektroliz yöntemi kullanılarak elde edilmiş ve bunu takip eden senelerde alüminyumun endüstriyel ortamda üretiminin öğrenilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır. Elektroliz, alüminyum üretmek için hala kullanılmaktadır [2].

Alüminyumu metal olarak değerli yapan özelliklerin başında hafifliği, mukavemeti, geri dönüşüm özelliği, korozyon dayanımı, dayanıklılığı, şekilverilebilirliği ve elektrik-ısı iletkenliği gelir. Sahip olduğu bu özellikler, onu günümüzde kullanılan temel malzemelerden biri yapmıştır; öyle ki, otomobil, tren ve uçak, tablet, bilgisayar yapımında, yansıtıcı özelliğinden dolayı ayna yapımında, teleskop aynalarında, elektrik iletim hatları ve diğer çeşitli cihazların yapımına kadar birçok alanda Al kullanılmaktadır. Alüminyumun, işlenmesinde dezavantaj yaratan bazı özellikleri de vardır. Bunlardan biri yüzeyinde bulunan Al_2O_3 film tabakasıdır. Bu tabaka erime sıcaklığının 2000 °C'yi aşmasına sebep olur, dolayısıyla ön işlem olarak bu tabakanın mekanik veya fiziksel olarak uzaklaştırılması gerekir. Diğer bir dezavantajı yüksek elektrik iletkenliğidir [2-4].

Bunların yanında alüminyumun pişirme ve depolama kapları, ilaç, gıda katkı maddeleri gibi, canlı vücuduna girmesine olanak sağlayan alanlarda da kullanımı, bu elementin zararlarının ve zarar verici dozlarının araştırılması isteğinin temelini oluşturmuştur [5-7].

1.1.1. Alüminyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alüminyumun atom numarası 13 ve atom kütlesi 26.982 g mol⁻¹'dir. Elektron konfigürasyonu [Ne] 3s² 3p¹ şeklindedir. Yükseltgenme basamakları +3, +2, +1, -1, -2 olabilir. Alüminyumun oluşturduğu bileşiklerde en çok +3 değerlik aldığı görülmektedir [8].

Yeryüzünde bulunan ve tek kararlı olan izotopu ²⁷Al izotopudur. İkinci olarak en kararlı olan izotopu yarı ömrü 720.000 yıl olan ²⁶Al izotopudur ve atmosferin parçalanması sonucu argondan meydana geldiği düşünülmektedir. Diğer tüm izotopları radyoaktiftir ve varlıklarını sürdürmezler [8,9].

Bakır, çinko, magnezyum, mangan ve silisyum gibi diğer bazı metallere alaşım oluşturur. Alüminyum ve alaşımlarının yoğunlukları 2,6 g cm⁻³'ten 3,0 g cm⁻³'e kadar değişebilmektedir. Saf alüminyumun erime noktası 660 °C (1220 °F)'dir. Al alaşımlarının erime noktaları 480 °C (900 °F) ile 660 °C (1200 °F) arasında değişiklik göstermektedir [2].

Al parlak gümüşü renkte, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahip bir elementtir. Manyetik değildir. En hafif elementlerden biridir; demir elementinden neredeyse 3 kat daha hafiftir ama aynı zamanda da çok güçlüdür, esnektir, aşınmaya dirençlidir çünkü yüzeyi daima son derece ince ve güçlü olan bir oksit film tabakası olan Al₂O₃ ile kaplıdır. Karakteristik bir özelliği ısınma sırasında renk değişiminin olmamasıdır [2, 10].

1.1.2. Alüminyumun canlılar üzerindeki olumsuz etkileri

Alüminyumun çok çeşitli alanlarda kullanılıyor olması solunma, temas ve beslenme yoluyla canlı vücuduna girmesine sebep olmaktadır. Varolan tüm elementler canlı vücuduna girdiğinde ve belli bir miktarın üzerine ulaştığında zararlı etkiler göstermektedir.

Araştırmalar alüminyumun insanlarda toksik etki gösterdiğini ve merkezi sinir sistemi, kemik ve akciğer hasarı ile ilişkili olduğunu göstermiştir [11]. Başka bir çalışma, bazı nöron oluşum bozukluklarının sonucunda meydana gelen *Parkinson*, *Alzheimer*, *Ensefalopati* gibi hastalıkların, insan dokularındaki yüksek Al içeriği ile ilişkili olduğunu göstermiştir [12,13]. Al en çok beyin hücrelerinde birikmektedir. Ayrıca DNA'nın oluşum sürecini değiştirebilmektedir [14,15]. Yine alüminyumun etkisinin kas-iskelet

sistemi, kardiyovasküler sistem, hepatobiliyer sistem, endokrin sistem, kan ve hematopoetik sistem üzerinde görüldüğü bildirilmiştir [16].

Bazı canlılar üzerinde yapılan araştırmalarda alüminyumun davranışsal etkileri görülmektedir; Al etkisi altında tavşanların hafıza ve öğrenme güçlükleri yaşadığı; kedilerin koordinasyon kaybı yaşadıkları görülmüştür. Sıçan gibi diğer türler Al toksisitesine karşı oldukça dirençlidir. İnsanlarda böbrek diyalizi sebebiyle bunamanın oluşmasının Al ile ilişkili olabileceği ve hafıza kaybı, koordinasyon kaybı, kafa karışıklığı ve muhakeme bozukluğuna sebep olabileceği görülmüştür [14,15].

1.1.3. İnsan sağlığını etkileyen alüminyum kaynakları

Alüminyum atmosferde alüminosilikat olarak bulunur ve atmosferdeki Al seviyesi 0,005-0,180 mg⁻³ aralığındadır. Doğa olayları ve endüstri ile Al doğal su kaynaklarına karışabilmektedir [17].

Alüminyuma maruz kalmanın birçok yolu olsa da beslenme, alüminyumun vücuda alımı için ana kaynak olarak görülmektedir [18]. Su, yiyecek, mesleki alanlar gibi farklı kaynaklardan vücudumuza giren günlük Al miktarı yaklaşık 5-10 mg'dır [19].

Al içeren topraklarda yetiştiği için birçok gıda Al içermektedir. Toprak pH'ı 4,5-5,0'den az olduğunda Al toprak suyu tarafından çözünebilir hale gelmekte ve bitki kökleri tarafından absorbe edilmektedir [20]. Kuru çay yaprakları 555-1009 µg mL⁻¹ Al içermektedir; demlendikten sonra ise bu miktar 4,5-6,0 µg mL⁻¹ Al aralığında olmaktadır. Demlenmiş kahvede ise 0,04-0,30 µg mL⁻¹'dir [21].

Ucuz ve hafif olması sebebiyle alüminyum pişirme kaplarının üretimi ve kullanımı oldukça yaygındır. Bir günde vücuda alınan alüminyumun %20'sinin Al içeren pişirme ve muhafaza kaplarından geldiği tahmin edilmektedir [22]. Bu malzemelerle pişirilen gıdaların tüketilmesi sonucunda kalın bağırsak iltihabının ve hazımsızlığın baş gösterdiği ileri sürülmektedir. Bira ve asitli içeceklerin muhafaza edildiği teneke kutular alüminyumdan yapılmaktadır [2,5,23].

Mide rahatsızlıkları için üretilen çoğu antiasit ilaçları önemli miktarlarda Al bileşikleri içermektedir. Alüminyumun varlığı, yine antiasit ilaçlar içerisinde bulunan magnezyum hidroksite bozucu etki yapmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, Al içermeyen antiasitlerin kullanımının insan sağlığı açısından daha uygun olduğu düşünülmektedir [2,6].

Alüminyum klorhidrat ile diğer alüminyum bileşikleri terlemeyi önlemek amacıyla antiprespirantlar içerisinde kullanılmaktadır. Antiprespirantların günlük kullanımlarında, belli miktarlarda Al cilt kanalıyla absorbe edilebilir [24]. Ayrıca çeşitli boya ve kozmetiklerde temel madde olarak kullanılır. Fakat bu tip cilt ürünlerinde bulunan Al bileşikleri, deride veya diğer organlarda genellikle zararlı etkiler göstermemektedir [25].

Kabartma tozu, dondurulmuş hazır hamurlar, hazır kek karışımları da çoğunlukla Al içerirler [26].

Tütün, sigara başına ~500-2000 µg Al içermektedir. Bir sigara dumanından çıkan Al miktarı 0,020-0,075 µg aralığındadır [27].

Çoğu su tedarikçileri suyu yumuşatmak ve kirden arındırmak için içme sularına alüminyum bileşikleri eklemektedir. Bazı su kaynakları doğal yollarla da yüksek miktarlarda alüminyum bileşikleri içerebilirler. [28,29] Çevre Koruma Ajansı (The Environmental Protection Agency) içme suyundaki alüminyum düzeyinin 0,05–0,20 mg L⁻¹ aralığında olması gerektiğini belirtmiştir [30].

Sodyum alüminyum fosfat peynir üretiminde, içeriğin birbirinden ayrılmasını önleme, emülsifiye amacıyla ve potasyum alum ise unun beyazlatılmasında kullanılmaktadır [27].

Böbrek yetmezliği yaşayan hastaların hemodiyaliz sıvılarında da Al bulunmaktadır. Hemodiyaliz sıvısında bulunan Al hem sudan hem de sıvının hazırlanması sırasında kullanılan kimyasalların yoğunluğundan gelmektedir [31]. Hastaya verilen bu sıvının alüminyum düzeyinin güvenli miktarlarda olması gerekmektedir. Düzenli diyaliz olan hastaların alabileceği tavsiye edilen günlük maksimum alüminyum hidroksit dozu, çocuklarda kilo başına 30 mg ve yetişkinlerde kilo başına 40-45 mg'dır [32]. Normal böbrek fonksiyonlarına sahip insanlarda serum alüminyumu 6 µg L⁻¹ den az olmalıdır [33]. Serum alüminyumun sınır seviyesi <20 µg L⁻¹ olmalıdır [34]. Tıbbi Aletlerin Gelişimi Derneği (Association for the Advancement of Medical Instrumentation) kuruluşuna göre diyaliz sıvılarının standart alüminyum düzeyinin 0,01mg L⁻¹'den az olması gerekmektedir [35].

İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (Occupational Safety and Health Administration) kurumu mesleki çalışma alanlarının havasında bulunan alüminyumun yasal olarak tüm havadaki değerinin 15 mg m⁻³ , solunan kısmının ise 5 mg m⁻³ olması gerektiğini bildirmiştir [36].

1.1.4. Alüminyum tayin yöntemleri

Al tayini için en sık kullanılan yöntemler Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile geliştirilen yöntemlerdir. Débora G.Santarossa ve arkadaşları biyolojik örnekler ve su numunelerinde AAS ile alüminyumu tayin etmişlerdir [37].

Yine başka bir çalışmada 20 gönüllüden alınan ter örneklerindeki Al miktarı AAS ile tayin edilmiş ve 329-5329 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında olduğu bulunmuştur [38].

Johann M.R. Antoine ve arkadaşları, Jamaika'da yetişen muz, havuç, balkabağı, domates, lahana, hindistan cevizi, patates, tatlı biber gibi mahsüllerde Al, As, Cd, ve Pb içeriğini araştırırken AAS kullanmışlardır. Bu gıdalardaki Al miktarını 4,25-93,12 mg kg^{-1} , As miktarını 0,001-0,104 mg kg^{-1} , Cd miktarını 0,015-0,420 mg kg^{-1} , Pb miktarını 0,003-0,100 mg kg^{-1} olarak belirlemişlerdir [39].

Elif Inan-Eroglu ve arkadaşları farklı tipte alüminyum folyo ile kaplanıp pişirilen etlerde bulunan Al miktarını belirlemek amacıyla indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemini kullanmışlardır [40].

Marcin Frankowski, iyon kromatografisini kullanarak siyah çayda ve çeşitli meyve çaylarında Al tayini yapmıştır [41].

D. J. Hydes ve arkadaşları, alüminyumun Lumogallion rektifi ile kompleks oluşumunu sağlayarak floresans spektroskopisiyle deniz ve nehir sularında Al tayini yapmışlardır [42].

Al'un analizi için en çok kullanılan yöntemler ICP-MS, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi [43], atomik floresans spektroskopisi [44], grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisidir [45]. Bu yöntemler kantitatif ve kalitatif analizlerde olumlu sonuçlar verseler de, kullanımlarının bir uzman gerektirmesi kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

Son zamanlarda Al tayini için çeşitli organik bileşiklerin kullanımına dayanan kolorimetrik metotlar rapor edilmiştir. Fakat bu metotlar interfere edici türlerin varlığında düşük duyarlılık göstermektedirler ve sınırlı uygulamaları vardır [46,47].

Diğer cihazlara kıyasla daha az maliyetli olması ve kullanım kolaylığı nedeniyle UV-görünür (UV-gör) bölge spektrofotometre cihazı ve spektrofotometrik tayin yöntemi bu çalışma için tercih nedenimiz olmuştur.

1.1.5. Spektrofotometrik tayin yöntemi ile yapılan çalışmalar

Kullanım kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle birçok çalışmada spektrofotometri cihazı kullanılmış ve çeşitli tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada Al iyonları, hemodiyaliz sıvısında, mineral suyunda, yeşil çayda, idrarda ve kontakt lens dezenfeksiyon sıvısında $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeylerinde tayin edilebilmiştir. Al-kueretin kompleksi, Bütan-1-ol içerisinde sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bir ayırma ve önderiştirme ön işleminden geçirilmiş ve spektrofotometrik tayini yapılmıştır. Yöntemin LOD (Gözlenebilme sınırı) değeri $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ve LOQ (Tayin alt sınırı) değeri $7,0 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Matriks ortamının interfere etkisine olan duyarlılığı ve tayinin gerçekleştirilmesi için ön işlemlerin gerekliliği bu çalışmanın dezavtajıdır [48].

Jasmine Walker ve arkadaşları, terdeki Al miktarını belirlemek için kromofor olarak alizarin sarısı R kullanmış, tayin sınırını $0,001 \text{ ppm}$ olarak belirlemişlerdir [49].

Nasrin Taghipour Birgani ve arkadaşları suda, atık suyunda, yiyeceklerde, biyolojik ve farmasötik numunelerde bulunan eser miktardaki alüminyumun sıvı-sıvı mikroekstraksiyona dayandırarak fotometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Kompleksleşme Al ile eriyokrom siyanin R arasında gerçekleştirmiş ve LOD değerini $0,2 \text{ ng mL}^{-1}$ (7 nM) olarak bulmuşlardır [50].

Başka bir çalışmada Lori Rastogia ve arkadaşları, yeraltı suyunda Al miktar tayinini, askorbik asit bağlı nano partiküllerle (AA-AuNPs) gerçekleştirmişlerdir. Al varlığı kolloidal çözeltideki kırmızıdan mora dönen renk değişimi ile ispatlanmış ve karakteristik absorpsiyon pikinin değişimi de spektrofotometrik olarak gözlemlenmiştir. 520 nm dalga boyunda gelen AA-AuNPs absorpsiyonu azalmış ve Al ilavesinden sonra 652 nm dalga boyunda bir ikinci absorpsiyon piki belirlemiştir. Yöntemde diğer geçiş metallerinin derişimi 5 ppm ve anyonların derişimi 250 ppm olduğunda interfere etkisi göstermektedir. Al için LOD değeri $12,5 \text{ ppb}$ olarak belirlenmiştir [51].

Zihan Gao ve arkadaşları yeraltı suyu, içme suyu, endüstriyel atık suyu gibi birçok su numunesinde basit ve hızlı bir şekilde Al tayinini sağlayan bir yöntem geliştirmişlerdir. Dedeksiyon ajanı olarak polietilen glikol 6000, polietilen glikol oktafenil eter, askorbik asit, p-nitrofenol, hegzadesil piridinyum bromür, sülfamik asit, sodyum asetat ve sodyum sülfattan oluşan iki toz kullanılmıştır. Bu maddeler su numunesine eklendiğinde çözelti

renge spektrofotometre ile belirlenebilmiştir. Tayin edilebilen Al aralığı 0,01-0,50 mg L⁻¹ olarak kaydedilmiştir [52].

Watsaka Siriangkawut ve arkadaşları *Caesalpinia Sappan Linn.* bitkisinden ekstrakte ettikleri özü Al tayininde kullanmışlardır. Bu ekstaktlar, Al ile 530 nm dalga boyunda maksimum absorbans veren kırmızı kompleksler oluşturan homoizoflavanoid bileşikleri, *brazilin* ve *brazilein* içermektedir. Yöntemin LOD değeri 0,021 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen bu yöntem farmasötük preparatlara, suya ve içecek numunelerine başarıyla uygulanmıştır [53]. Tayin için Tayland'ın kuzeydoğusunda bulunan bir bitkinin kullanılıyor olması, yöntemin uygulanabilirliğini zorlaştırmaktadır.

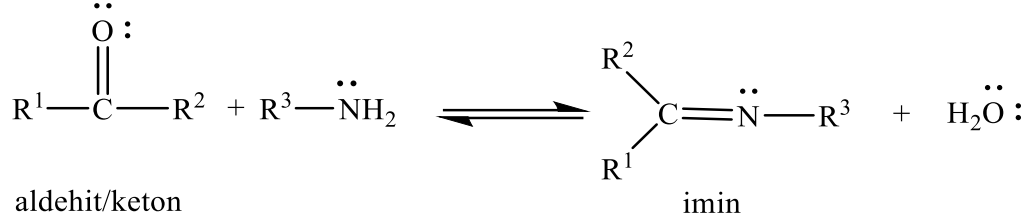
Tingjin Zhou ve arkadaşları deniz suyunda Al tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem katı faz ekstraksiyonu ve spektrofotometrik dedeksiyona dayanmaktadır. Spektrofotometrik dedeksiyon Al ile *chrome azurol S* arasında oluşan kompleksin 620 nm dalga boyunda verdiği absorbans ölçümüyle yapılmaktadır. Metodun LOD değeri 0,80 nmol L⁻¹'dir [54]. Tayin sürecinden önce katı faz ekstraksiyonunun gerekliliği yöntemin uygulanışını zorlaştırmaktadır.

Habibollah Khajehsharifi ve arkadaşları sulu çözeltilerde Al tayini için *Eriochrome Cyanine R* immobilizasyonuna dayanan seçici bir optik sensör geliştirmişlerdir. Yöntem, *Eriochrome Cyanine R*-Al kompleksinin 537 nm dalgaboyundaki spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Algılayıcı membran, üzerine *Eriochrome Cyanine R* immobilize edilmiş triasetat selüloz filminden oluşmaktadır. Sensörün cevabı, *Eriochrome Cyanine R*, Al ile kompleksleştiğinde düşmektedir. Yöntemin LOD değeri 1,2x10⁻⁸ mol L⁻¹'dir. İçme suyu ve Al-Mg şurubunda Al tayini bu yöntem ile yapılabilmektedir [55].

1.2. Schiff Bazları

Schiff bazı ilk kez 1864'te Hugo Schiff tarafından, bir aldehit ve bir aminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan, R₁R₂C=N-R₃ genel formülüne sahip bileşikler olarak tanımlanmıştır [56]. (Bkz. Şekil 1.1) Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere "azometin ya da imin bileşikleri" ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da "azometin grubu" denir [57]. Yapılan çalışmalar Schiff bazı komplekslerinin antifungal, antibakteriyel, antiviral, antimalaryal, antiproliferatif, antiinflamatuvar,

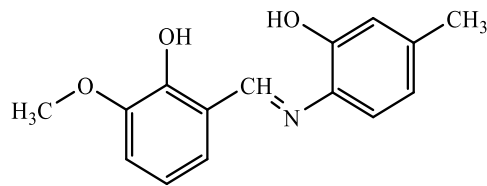
antipiretik, antikanser, sitotoksik ve herbisitleri öldürme gibi özelliklerinin olduğunu göstermektedir [58-62].



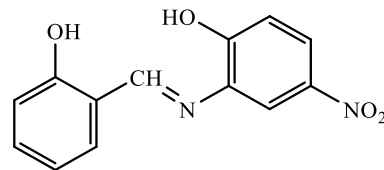
Şekil 1.1. Schiff bazı genel sentez reaksiyonu [63]

Schiff bazları, birçok metalle kompleks oluşturabilen ligandların önemli bir sınıfı olarak kabul edilebilirler [64]. Metal iyonları, imin grubunun iki donör atomu olan N ve O üzerinden bağlanabilirler [65]. Bu metal kompleksleri biyokimya, organik kimya, analitik kimya, malzeme bilimi ile reaksiyonlardaki kataliz, aktivasyon, elektrokaplama, taşıma, ayırma gibi rollerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir [62,66,67]. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan Schiff bazları, koordinasyon yetenekleri, fotokimyasal özellikleri ve iyi bir azot donör ligandı olmaları sebebiyle ağır metallerin tutulması, ve böylelikle ortamdan uzaklaştırılması veya tayin edilmesi amacıyla kullanılabilirler [68].

Yaptığımız çalışmada tarafımızdan sentezlenen iki Schiff bazıyla (Bkz. Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) Al tayininin yapılması amaçlanmaktadır.



Şekil 1.2. 1S4 ligandının moleküler yapısı



Şekil 1.3. 8S5 ligandının moleküler yapısı

(E)-2-((2-hidroksi-3-metoksibenziliden)amino)-5-metilfenol ligandı (1S4) kompleksleşme reaksiyonlarında donör özellik gösterebilecek bir azometin bağı, bir sübtitüe –O- grubu ve iki sübtitüe –OH grubu; (E)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-4-nitrofenol ligandı (8S5) bir azometin bağı, bir sübtitüe -NO₂ grubu ve iki sübtitüe –OH grubu içermektedir. Belirlenen pH ortamında Al³⁺ ile yaptıkları komplekslerde 1S4 ligandı 40 dakika boyunca ve 8S5 ligandı 2 saat boyunca kararlıdır. Oda sıcaklığında analiz için yeterli absorbans göstermektedirler. 8S5 ligandıyla yapılan çalışmalarda ortamın pH'ı, eklenen kimyasallar ve süre ile değişiklik göstermemekte ve pH ayarlaması gerektirmemektedir. 1S4 ligandı olası interfere edici türler karşısında oldukça dayanıklıdır. Ligandların bu özellikleri Al³⁺ tayini için uygun birer ligand olduklarını kanıtlar niteliktedir. Sentezlenen 1S4 ve 8S5 ligandları ile daha önce yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada 1S4 ligandı mekanokimyasal olarak sentezlenmiş, moleküler ve kristal yapısı X-ışını cihazında incelenmiş, olası tautomer yapıları belirlenmiştir. Bu çalışma, yeşil kimya sentetiklerinin gelecekteki çalışmaları için önemli bir bakış açısı olmuş ve katı fazdaki o-hidroksi Schiff bazlarının termokromizmi ile keto-enol tautomerizmin anlaşılması açısından yol gösterici olmuştur [69].

Başka bir çalışmada 1S4 ligandı ile molibden(VI) ile kompleksi oluşturulup olefin epoksidasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır [70].

8S5 ligandı ilk olarak sübtitüent gruplarının, metal şelatları floresansı üzerine etkisini araştırmak üzere sentezlenmiştir. 8S5 ve bunun gibi farklı sübtitüentlere sahip diğer sentezlenen ligandların Al ve Mg ile kompleks oluşturmaları sağlanmış ve floresans cevaplarındaki değişiklikler incelenmiştir [71].

Vanadyum (IV) oksit bağı Schiff bazlarının sentez, spektroskopi, elektrokimya ve termal çalışmalarının yapıldığı bir makalede moleküller arasında 8S5 ligandı da bulunmaktadır [72].

Başka bir çalışmada 8S5 ligandı ile Fe³⁺, Mn²⁺, Ru²⁺ iyonlarının ekstraksiyona dayalı spektrofotometrik tayini yapılmıştır [73-75].

8S5 ligandı, sübtitüentlerin antimikrobiyal aktivite üzerine etkisinin araştırılması amacıyla da kullanılmıştır [76].

1.2.1. Schiff bazları ve metal katyonlarının tayininde kullanımı

Schiff bazlarının metal tayininde kullanımına ilişkin yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1-(((2-((2-hydroxypropyl)amino)ethyl)imino)methyl)naphthalen-2-ol (H₃L) Schiff bazı kullanılarak Al tayini için floresan kemosensör geliştirilmiştir. Schiff bazı tek başına vermediği floresans emisyonunu, Al varlığında 430 nm dalga boyunda uyarıldığında belirgin şekilde vermektedir. LOD değeri $1,37 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur. Aynı yöntem uygulanarak kanser hücresinde ve zebra balığı larvasında floresans ışığı altında Al- H₃L kompleksi görüntülenebilmiştir [68].

Al ile 1:1 oranında birleşerek kompleks oluşturan (3,5-dikloro-2-hidroksibenzilidin) kinolin-2-karbohidrazit (QC) Schiff bazı sentezlenmişlerdir. Al yokluğunda QC, 313 nm ve 340 nm dalga boyunda absorpsiyon bandı vermektedir. Al varlığında bu bandlar sırasıyla 330 nm ve 393 nm dalga boyuna kaymaktadır. LOD 0,012 µM'ın altındadır. QC-Al³⁺ bağlarının F⁻ iyonuyla kırıldığı gözlemlenmiş ve ileride F⁻ tayini için de bu sistemin kullanılması amaçlanmıştır. İnsan kanı serumunda ve çeşme suyunda bulunan eser miktardaki Al miktarı tayini bu metod ile başarıyla gerçekleştirilmiştir [77].

Fe³⁺ tayini için (E)-4-(4-(difenilamino)benzilidinamino)-1,2-dihidro-1,5-dimetil-2-fenil pirazol-3-on (DBDDP) Schiff bazını sentezlenmiş ve çekirdeğinde DBDDP olacak şekilde silika çapraz bağlı misel nanopartikülleri (DBDDP-SCMNPs) oluşturulmuştur. DBDDP-SCMNPs'den Fe³⁺'ya elektron transferinin, DBDDP-SCMNPs floresans şiddetinde kayda değer bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Yöntem *HeLa* kanser hücrelerine uygulanmıştır. LOD değeri 0,1 ppm olarak belirlenmiştir [78].

Chun Li ve arkadaşları Hg²⁺ nın tayini için basit bir yöntem geliştirmişlerdir. Silika (SG) bağlı 2-asetil tiyazol aminotiyöre (ATTCH) Schiff bazını (ATTCH-SG) katı faz olarak kullanmışlardır. Hafif asidik ortamda ve çeşitli metal iyonlarının interfere etkisi altında ATTCH-SG, Hg²⁺ yı direkt olarak ayırıp zenginleştirebilmiştir. Çalışma, su ve gıdada eser miktardaki Hg²⁺ nın belirlenmesi için uygunluk göstermiştir [79].

Yongjie Ding ve arkadaşı, diğer +1 ve +2 değerlikli metallere kıyasla, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ ve Ce³⁺ gibi +3 değerlikli metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösteren bir floresans sensörü üretmişlerdir. Sensör olarak 1-naftilamin ve tereftal aldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı-L kullanılmıştır. Sensör L

kullanıldığında Al^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} için LOD sırasıyla 1,23; 0,94 ve 1,14 nM olarak bulunmuştur [80].

Zhengquan Yan ve arkadaşları, bir Schiff bazı-piridin türevi kullanarak su numunelerinde eser miktarlarda bulunan Fe^{2+} ve Fe^{3+} nın kolorimetrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Çok dalga boylu piridin bileşiği olarak heterosiklik-heterosiklik-1, 4-hidroksi-2-aminopiridin kullanmışlardır [81].

Guo Zongrang ve arkadaşlarının sentezledikleri oligotiyofen-fenilamin Schiff bazı sensörü Al^{3+} and Fe^{3+} iyonlarının tayininde düşük dedeksiyon limitlerinde (Al^{3+} için 0,177 μM ve Fe^{3+} için 0,172 μM) ve geniş bir pH aralığında (4,0-12,0) floresansta kayda değer bir artış göstermiştir. Çevre numunelerinde ve gıda örneklerinde tatmin edici sonuçlar göstermiştir [82].

1.3. Solvatokromizm

Solvatokromizm terimi, ortamın polaritesinin değişmesiyle beraber UV-gör bölge absorpsiyon bantlarının pozisyonlarındaki, şiddetlerindeki ve şekillerindeki değişimi tanımlar [83]. Solvatokromizm çalışmaları, aromatik moleküllerin fotokimyası [84], membran gibi makrosistemlerin polariteleri, proteinlerin bağlanmaları ile konformasyonları [85], merkezi sinir sistemi ile etkileşimde olan önemli nörotransmitterlerin biyolojik aktivitelerinin araştırılmaları ve ilaç kimyası [86] gibi kimya ve biyoloji araştırmalarının birçok alanında kullanılmaktadır. Molekül, farklı polariteye sahip çözücülerde çözüldüğünde, çözücünün polarlaşabilme özelliğine, dipolarlığına ve ortamın asitliğine bağlı olarak, $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinde bir değişikliğe sebep olmakta ve absorpsiyon bantlarında kırmızıya-maviye kayma gibi sonuçlara neden olmaktadır [87]. Polar çözücü ortamında, çözücü molekülleri ile hidrojen bağı oluşumu nedeniyle temel durum daha kararlı olacağından enerji düzeyi düşmektedir. Dolayısıyla $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için gerekli olan enerji artacağından maviye kayma gözlenmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde ise uyarılmış durumda hidrojen bağları daha güçlü olduğundan, uyarılmış durumun kararlılığı artmakta, enerji düzeyi düşmekte ve kırmızıya kayma gözlenmektedir [88].

Bu çalışmada, sentezlenen ligandların $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine farklı polaritedeki çözücülerin etkisi araştırılacaktır.

2. KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER

2.1. Kullanılan Cihazlar

¹³C NMR (Karbon-13 nükleer manyetik rezonans) ve ¹H NMR (Hidrojen nükleer manyetik rezonans) deneyleri Agilent 400 MHz NMR Magnet Spectrometre ile dimetil sulfoksit (DMSO-d₆) içerisinde yapılmıştır.

Elementel analiz deneyleri için LECO-932 CHNS-O Elemental Analiz Cihazı kullanılmıştır.

FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometri) spektrumları, Perkin Elmer FT-IR (100) Spektrometresi ile KBr tablet içerisinde alınmıştır.

UV-gör absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-3150 UV-Vis Spektrofotometresi ile 1 cm ışık yollu kuartz hücrelerde alınmıştır.

pH ölçümleri Orion 720A pH metresi ile yapılmıştır.

2.2. Kullanılan Madde ve Çözücüler

Al analizinde kullanılmak üzere her tablette 340 mg dihidroksi alüminyum sodyum karbonat bulunan ticari ilaç Kompensan® eczaneden temin edilmiştir. Yine Al tayininde kullanılan içme suyu marketten temin edilmiştir.

Kullanılan Schiff Bazları tarafımızdan sentezlenmiş olup, 250 mL metanol çözeltisi (HPLC ≥99.9%, J.T. Baker®) içerisinde çözülerek kullanılmıştır.

Stok Al çözeltisi, toz halindeki Al(NO₃)₃.9H₂O (98% Fluka®) maddesinin deiyonize suyla çözülmesiyle oluşturulmuştur.

Bozucu etki araştırmasında kullanılan metal çözeltileri ve solvatokromik çalışmada kullanılan tüm organik çözücüler analitik saflıkta olup, metal çözeltileri deiyonize su ile hazırlanmıştır.

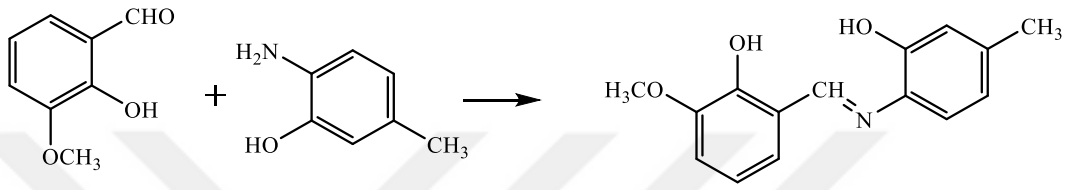
Tampon çözeltileri hazırlanırken pH 1 ve pH 2 çözeltileri için 0,1 M HCl, pH 3-6 aralığındaki çözeltiler için 0,1 M HAc ve 0,1 M NH₃, pH 7-12 aralığındaki çözeltiler için ise 0,1 M HCl; 0,1 M NaOH ve 0,1 M Na₂B₄O₇ çözeltileri kullanılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Sentez Yöntemi

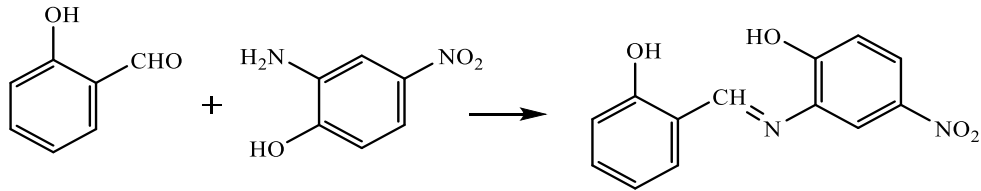
1S4 ligandının sentezi (Bkz. Şekil 3.1) için 1,232 g (0,01 mol) 2-amino-5-metil fenol ve 1,522 g (0,01 mol) 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit; bileşikleri ayrı beherlerde

tartılıp, manyetik karıştırıcıda ısıtılarak etil alkolde çözüldü. Amin ve aldehitin çözümleri tam olarak gerçekleştiikten sonra bu iki çözelti yavaş yavaş karıştırıldı. Reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromatografisiyle takip edildi. Yaklaşık 30-90 dakika süre içerisinde turuncu renkli Schiff bazı çökerek oluştu. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra çökelek süzgeç kağıdıyla süzülerek ayrıldı ve olası safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla metanolde yeniden kristallendirildi. Yapıların aydınlatılması amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapıldı (Bkz. Bölüm 4.1).



Şekil 3.1. 1S4 ligandına ait genel sentez reaksiyonu

8S5 ligandının sentezi (Bkz. Şekil 3.2) için 1,541 g (0,01 mol) 2-amino-4-nitrofenol ve 1,221 g 2-hidroksi benzaldehit (0,01 mol) tartıldı ve yukarıda anlatılan işlemlerin aynısı uygulandı. 8S5 ligandının rengi 1S4 ligandında olduğu gibi turuncudur.



Şekil 3.2. 8S5 ligandına ait genel sentez reaksiyonu

3.2. Spektrofotometrik Çalışma

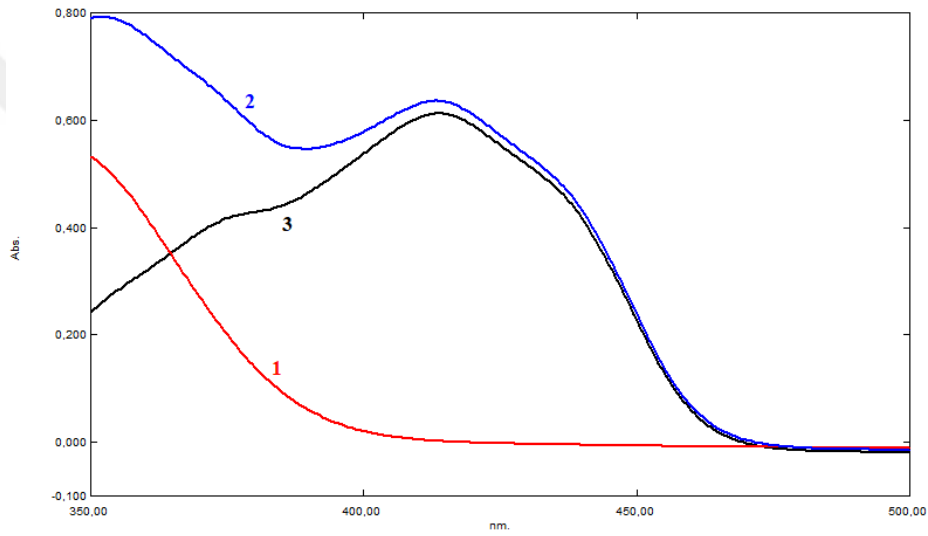
3.2.1. pH etkisinin araştırılması

Ortam pH'nın Al-Ligand kompleks oluşumu üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla 10 mL'lik balon jöjelere öncelikle 0,5 mL Al^{3+} (1S4 ligandı için stok Al çözeltisi 1×10^{-3} M, 8S5 ligandı için stok Al çözeltisi 5×10^{-4} M'dır) çözeltisi eklenmiş, daha sonra üzerine 2 mL ligand (1S4 ligandı için stok ligand çözeltisi 1×10^{-3} M, 8S5 ligandı için 5×10^{-4} M'dır) ilave edilmiştir. Ortam pH'ı kontrol edilerek ve gerekli ayarlamalar yapılarak pH 3 tampon çözeltisi kontrollü bir şekilde eklenmiş ve çözelti 10 mL'ye tamamlanmıştır. Çalkalandıktan sonra UV-gör. bölge spektrofotometre cihazında 200-

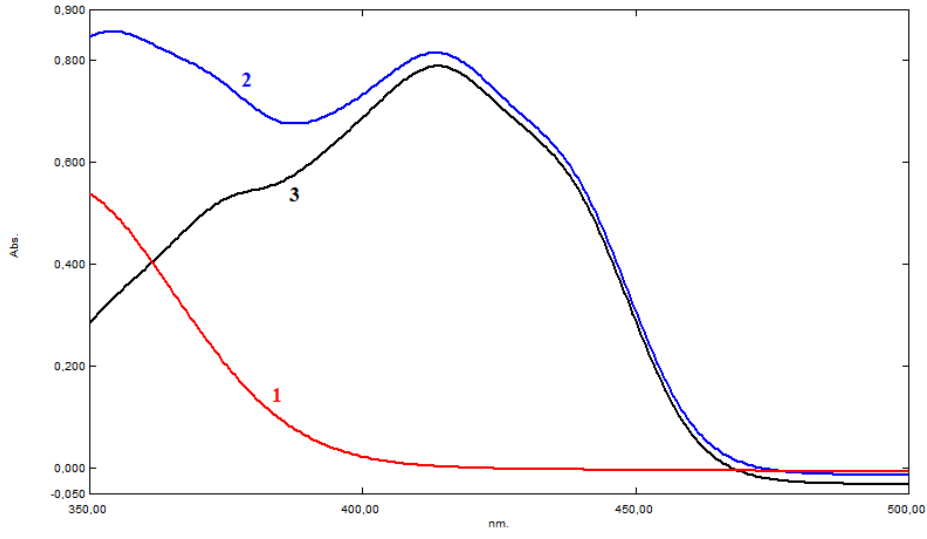
800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması yapıp optimum absorbans ve buna karşılık gelen dalga boyları belirlenmiştir (Bkz. Tablo 3.1) Ligandlar için pH 1-pH 12 aralığında alınan spektrumlar Şekil 3.3-Şekil 3.20’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ligandların oluşturduğu Kompleks bileşiklerin farklı pH’lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand)

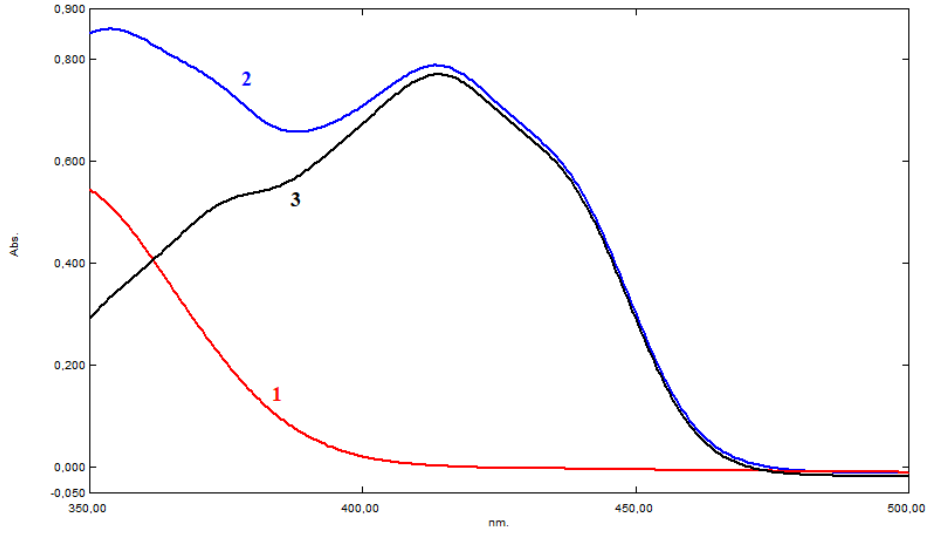
	pH											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abs 1S4	0,619	0,796	0,773	0,745	0,824	-	-	-	0,887	0,705	0,700	0,425
Abs 8S5	1,023	0,894	1,017	0,964	1,163	-	-	-	1,714	1,437	1,185	1,292



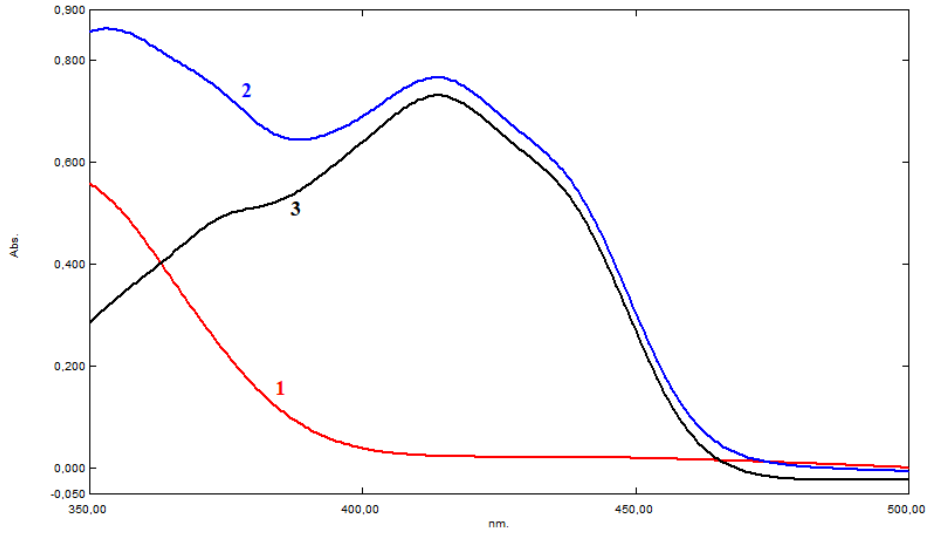
Şekil 3.3. Absorpsiyon spektrumu, pH=1; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4}$ M, $l=1$ cm



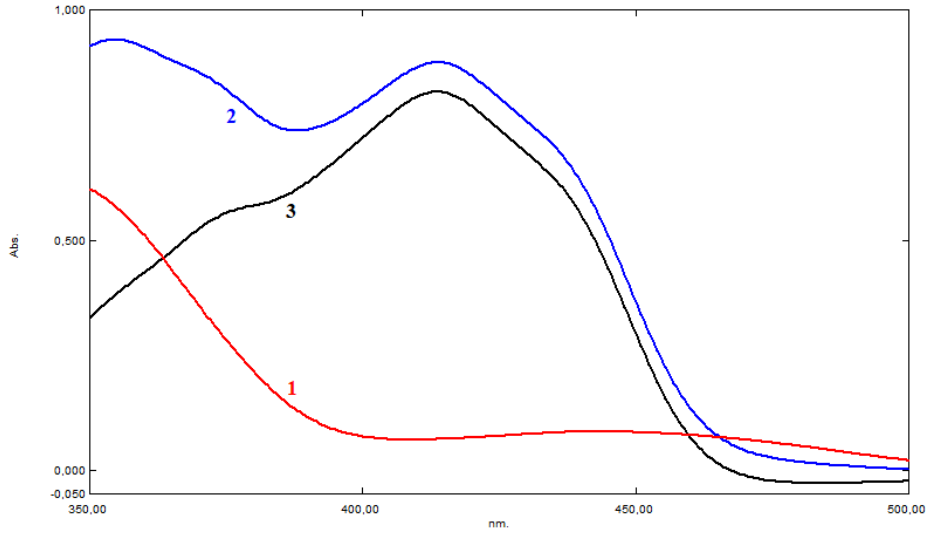
Şekil 3.4. Absorpsiyon spektrumu, $pH=2$; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



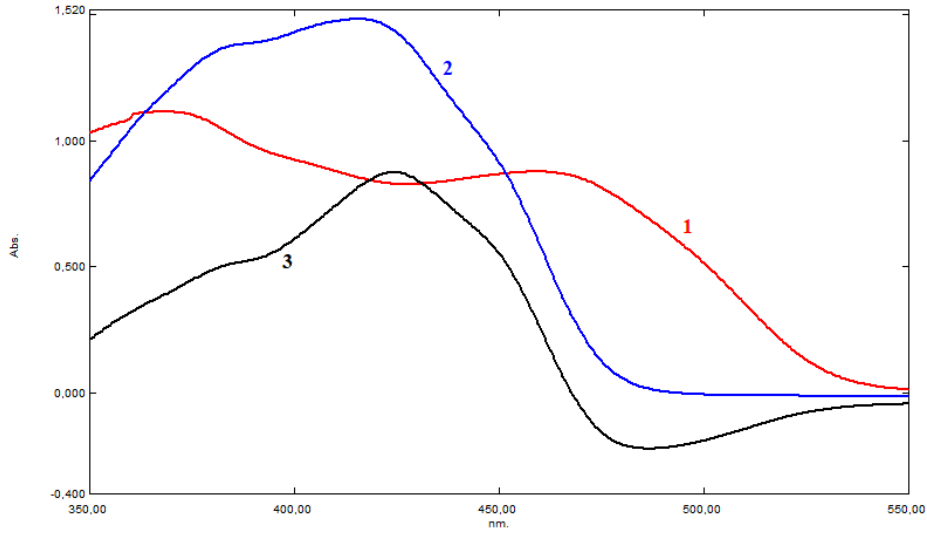
Şekil 3.5. Absorpsiyon spektrumu, $pH=3$; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



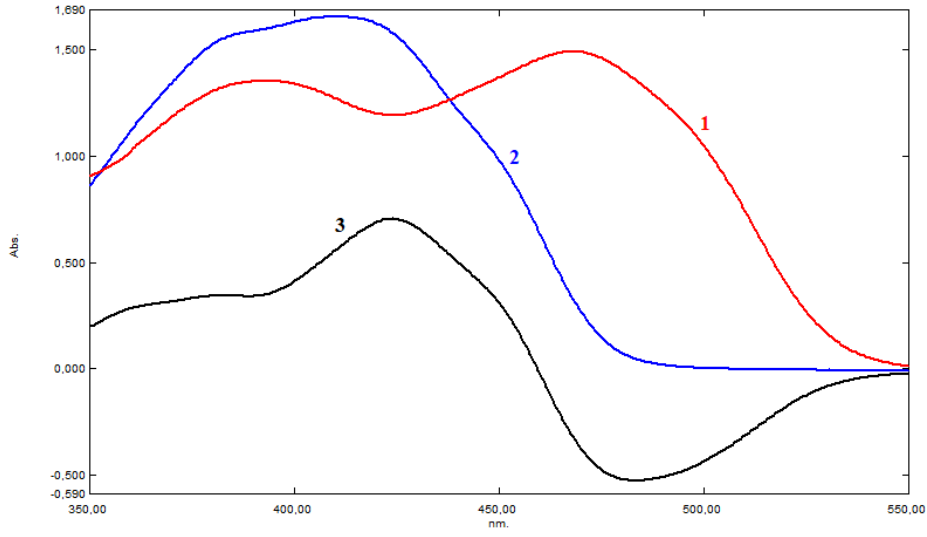
Şekil 3.6. Absorpsiyon spektrumu, $pH=4$; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



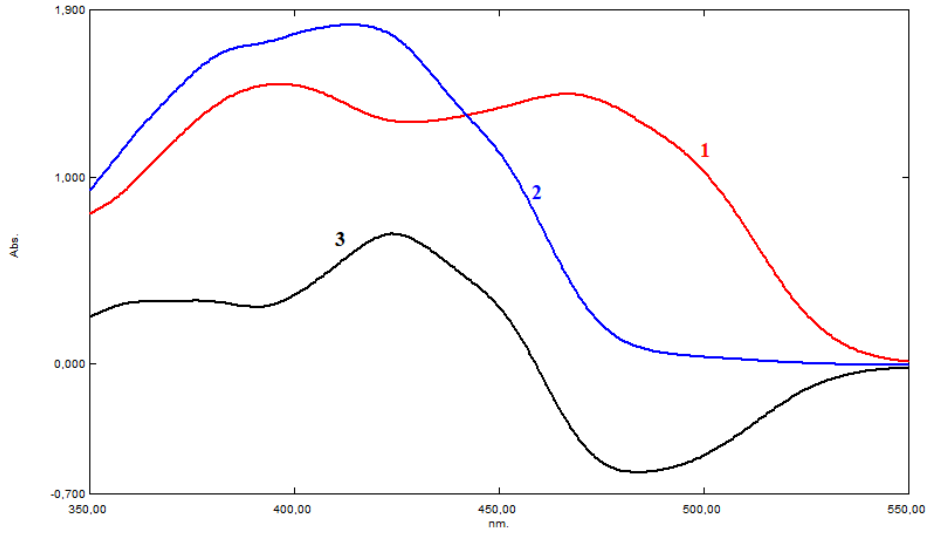
Şekil 3.7. Absorpsiyon spektrumu, $pH=5$; (1) 1S4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



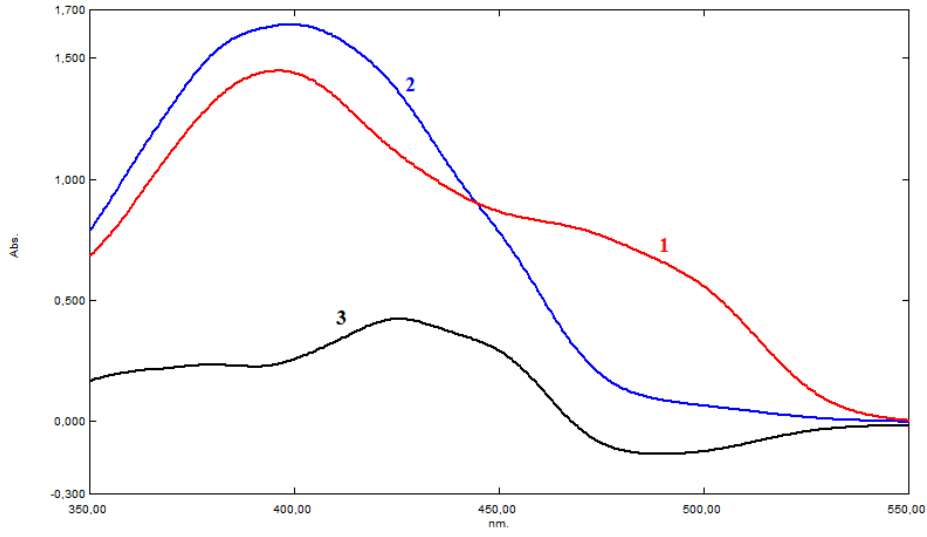
Şekil 3.8. Absorpsiyon spektrumu, $pH=9$; (1) IS4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



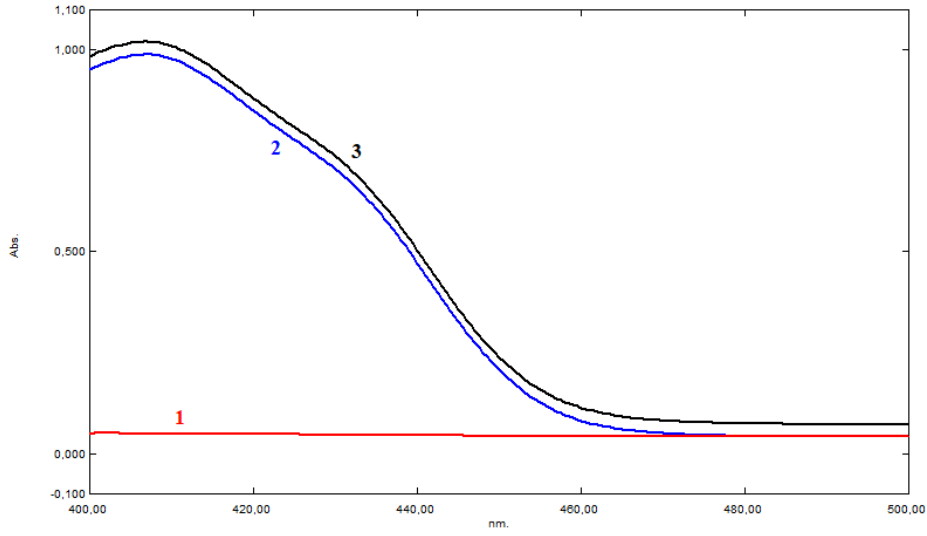
Şekil 3.9. Absorpsiyon spektrumu, $pH=10$; (1) IS4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



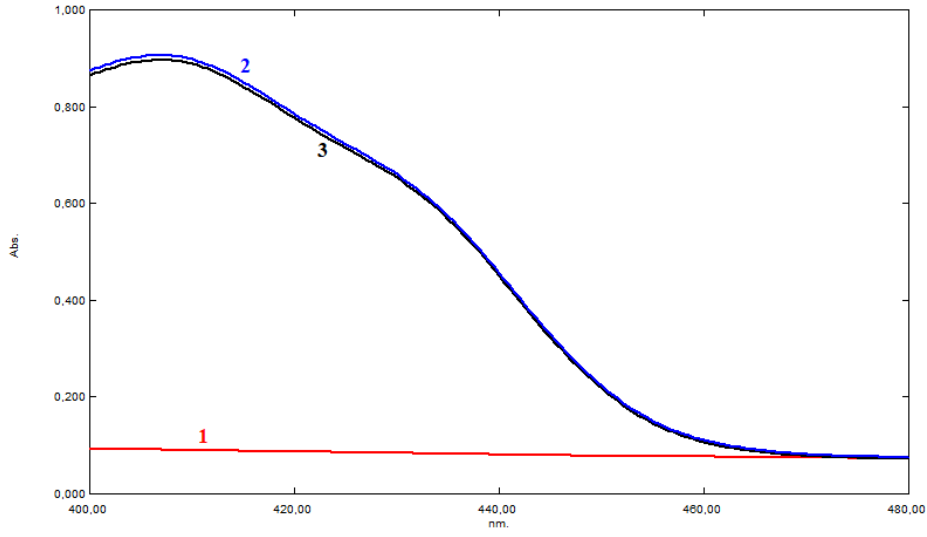
Şekil 3.10. Absorpsiyon spektrumu, $pH=11$; (1) IS_4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



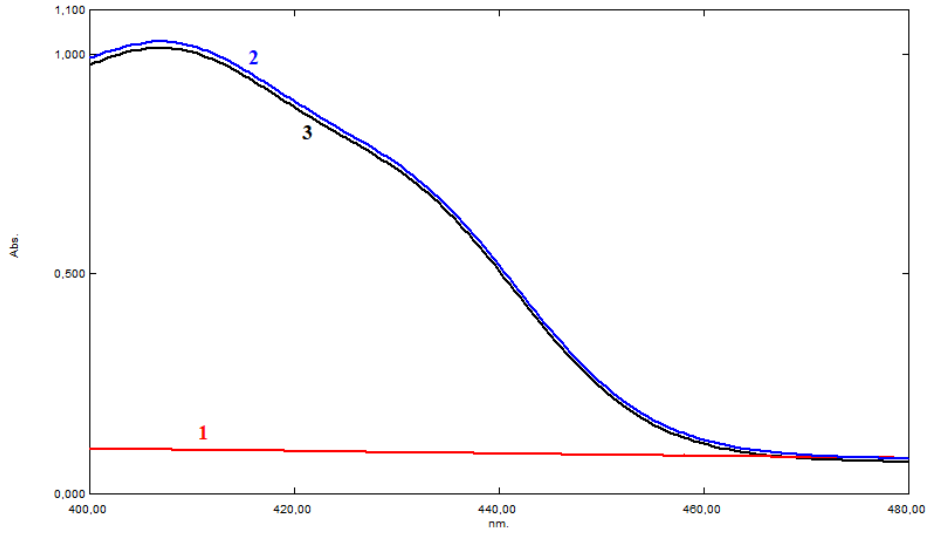
Şekil 3.11. Absorpsiyon spektrumu, $pH=12$; (1) IS_4 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{IS_4}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$.



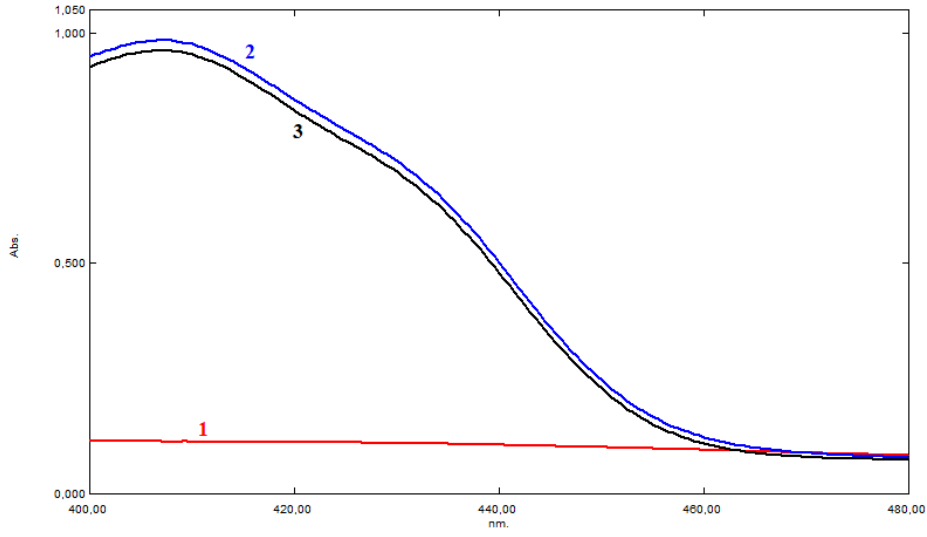
Şekil 3.12. Absorpsiyon spektrumu, $pH=1$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



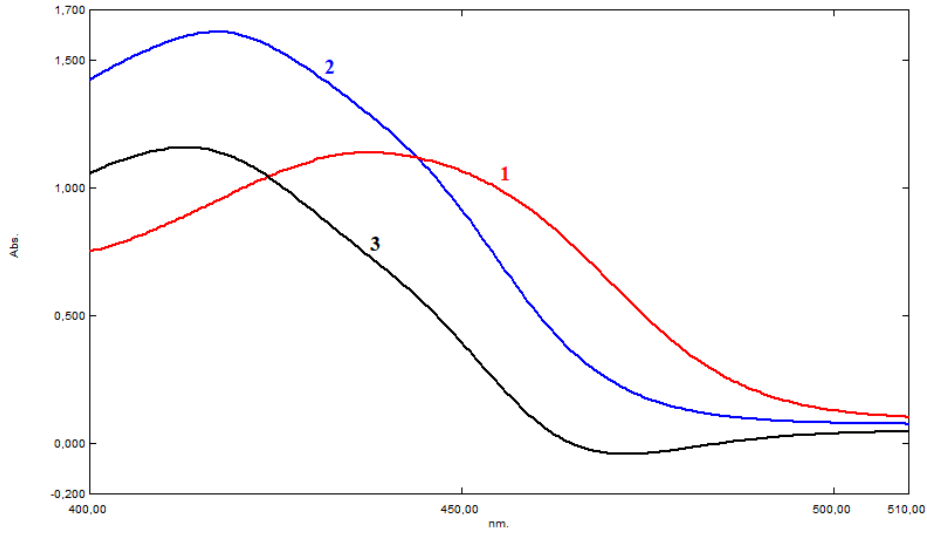
Şekil 3.13. Absorpsiyon spektrumu, $pH=2$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



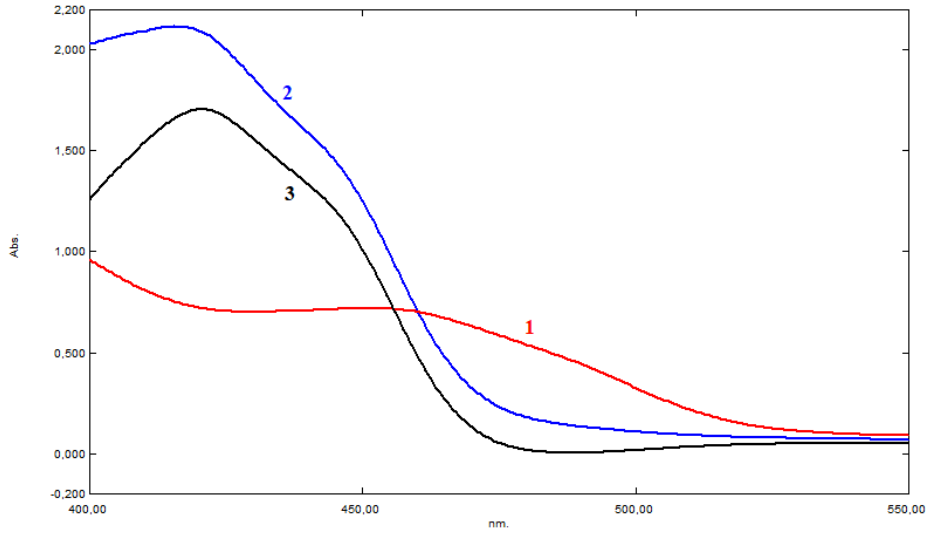
Şekil 3.14. Absorpsiyon spektrumu, $pH=3$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



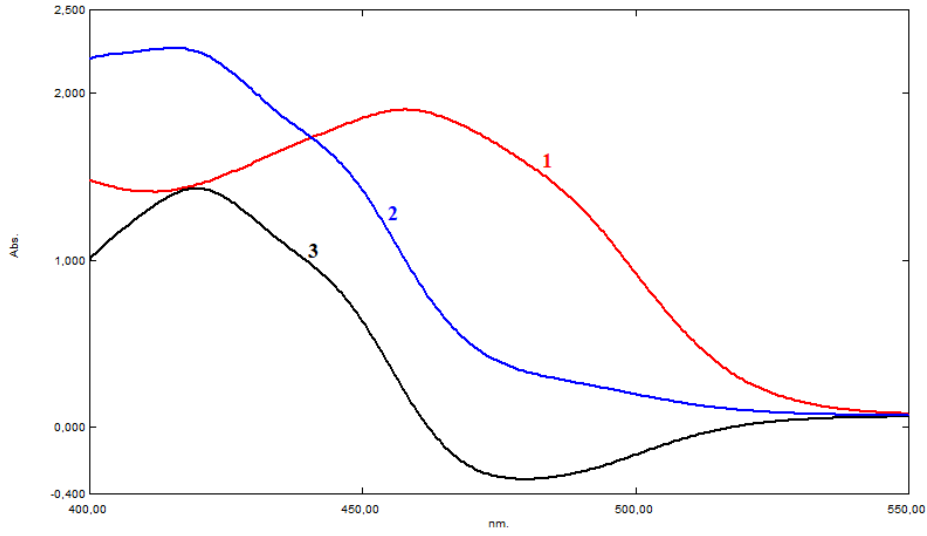
Şekil 3.15. Absorpsiyon spektrumu, $pH=4$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



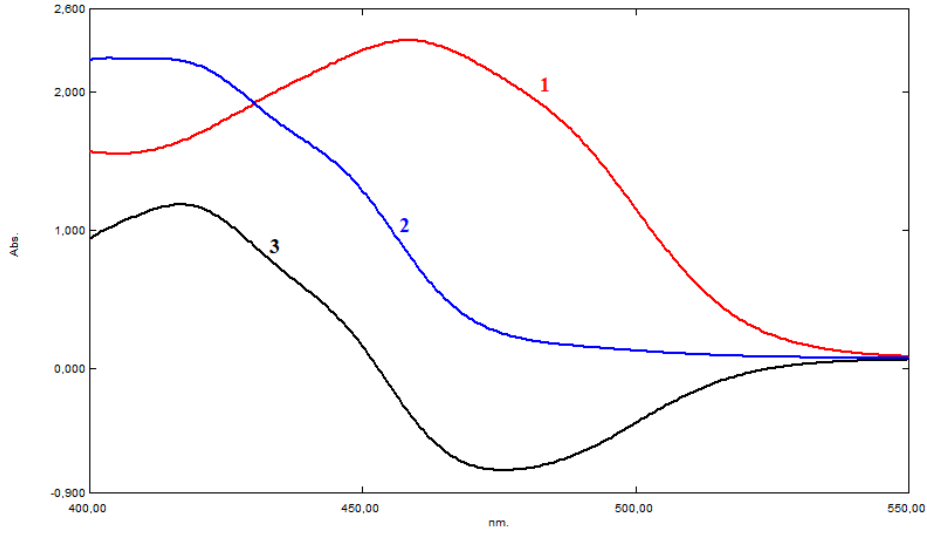
Şekil 3.16. Absorpsiyon spektrumu, $pH=5$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



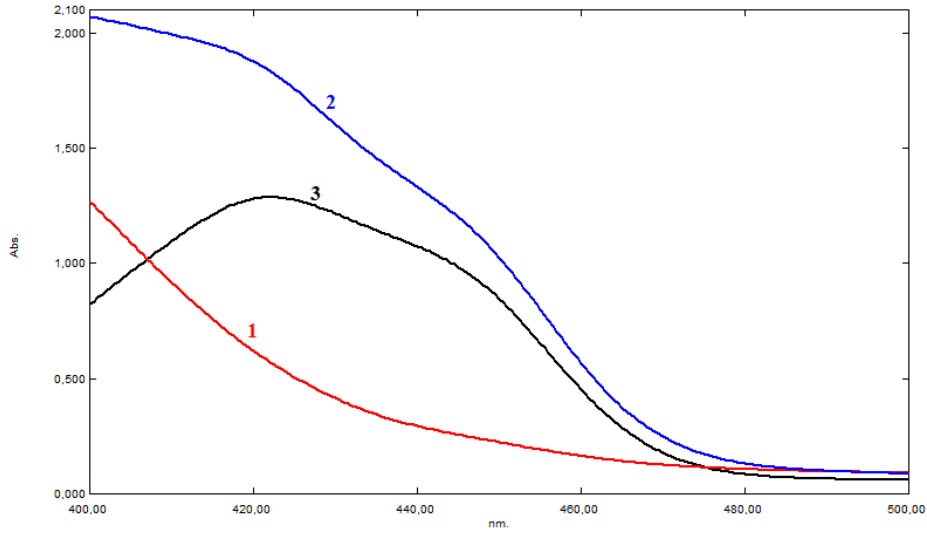
Şekil 3.17. Absorpsiyon spektrumu, $pH=9$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



Şekil 3.18. Absorpsiyon spektrumu, $pH=10$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



Şekil 3.19. Absorpsiyon spektrumu, $pH=11$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$



Şekil 3.20. Absorpsiyon spektrumu, $pH=12$; (1) 8S5 ligandı (karşılaştırma standardı: su), $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (2) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: su), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$; (3) Alüminyum iyonu ile oluşturduğu kompleksin (karşılaştırma standardı: ligand), $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} M$, $l=1cm$

3.2.2. Kompleks oluşumunun zamana bağlılığı

Al-Ligand komplekslerinin ne kadar süre boyunca kararlı olduklarını araştırmak amacıyla stok Al^{3+} çözeltisinden 0,5 mL (1S4 ligandı için stok Al çözeltisi $1 \times 10^{-3} M$, 8S5 ligandı için stok Al çözeltisi $5 \times 10^{-4} M$ 'dir) alınıp, üzerine ligand çözeltisinden 2 mL (stok 1S4 ligandı $1 \times 10^{-3} M$, stok 8S5 ligandı $5 \times 10^{-4} M$ 'dir) eklenmiştir. Uygun pH ortamı (1S4 ligandı için pH 5, 8S5 ligandı için pH 3) ayarlanarak tampon çözelti ile 10 mL ye tamamlanmıştır. Çalkalandıktan sonra belirlenen dalga boylarında (1S4 ligandı için λ_{max} :413,00 nm, 8S5 ligandı için λ_{max} :406,50 nm) absorpsiyonlarına bakılmıştır (Bkz. Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Komplekslerin zamana bağlı olarak absorpsiyon şiddetindeki değişimleri; 1S4 ligandı için $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} M$, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1cm$, $pH=5$; 8S5 ligandı için $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=7,5 \times 10^{-5} M$, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1cm$, $pH=3$

	Zaman (dakika)										
	3	10	15	35	55	75	100	120	180	205	265
Abs 1S4	0,800	0,803	0,808	0,813	0,845	0,897	0,975	0,981	0,973	0,96	0,945
Abs 8S5	0,387	0,386	0,384	0,386	0,386	0,385	0,384	0,385	0,382	0,382	0,358

3.2.3. Optimum sıcaklığın belirlenmesi

Stok Al^{3+} çözeltisinden 0,5 mL alınıp, üzerine stok ligand çözeltisinden 2 mL eklenerek pH ayarlaması yapılarak hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu

kompleks çözeltisinin, kararlı olduğu süre içerisinde artan sıcaklıklarda absorbands ölçümleri alınmıştır. Ölçümleri oda sıcaklığından yapılmaya başlanmış ve 50 °C'ye kadar çıkmıştır (Bkz. Tablo 3.3).

Tablo 3.3. Komplekslerin sıcaklığa bağlı olarak absorbands şiddetindeki değişimler; 1S4 ligandı için $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M, $C_{1S4}=1,5 \times 10^{-4}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$; 8S5 ligandı için $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5}$ M, $C_{8S5}=7,5 \times 10^{-5}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=3$

	Sıcaklık °C					
	25	30	35	40	45	50
Abs 1S4	0,658	0,685	0,699	0,697	0,721	0,727
Abs 8S5	0,905	0,887	0,867	0,860	0,856	0,837

3.2.4. Kompleks oluşumuna ligand konsantrasyonunun etkisi

0,5 mL Al^{3+} (1S4 ligandı için stok Al çözeltisi 1×10^{-3} M, 8S5 ligandı için stok Al çözeltisi 5×10^{-4} M'dır) miktarı sabit tutmuş ve üzerine artan hacimlerde ligand çözeltisi (stok 1S4 ligandı 1×10^{-3} M, stok 8S5 ligandı 5×10^{-4} M'dır) eklenerek 10 mL'ye uygun pH ortamı sağlanarak tamamlanmıştır. Komplekslerin kararlılık süreleri göz önünde bulundurularak artan ligand hacmiyle beraber değişen absorbands değerleri izlenmiş ve platonun görüldüğü nokta, kompleks oluşumu için gerekli minimum ligand konsantrasyonu olarak belirlenmiştir (Bkz. Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Alüminyum ile ligandının oluşturduğu komplekslerin absorbandsına ligand konsantrasyonunun etkisi; 1S4 ligandı için $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{1S4(Stok)}:1 \times 10^{-3}$ M, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=5$; 8S5 ligandı için $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5}$ M'da sabit, $C_{8S5(Stok)}:5 \times 10^{-4}$ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=3$

	Ligand Hacmi (mL)										
	0,2	0,5	0,6	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5
Abs 1S4	0,102	0,241	0,365	0,626	0,819	0,828	0,839	0,844	0,873	0,860	0,835
Abs 8S5	-	0,171	-	0,288	0,343	0,343	0,343	-	-	0,330	-

3.2.5. Job yöntemi ile kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi

Al-Ligand kompleksini oluşturan türlerin hangi oranda birleştiklerini anlamak amacıyla, ligand hacmi ve metal hacmi toplamı 5 mL olacak şekilde, değişen hacimlerde ölçümler yapılmış ve absorbandslar kaydedilmiştir. Analitik dalga boyunda komplekslerin absorbandsları ölçülmüştür (Bkz. Tablo 3.5 ve Tablo 3.6).

Tablo 3.5. Job yöntemi ile 1S4 ligandı-Al kompleks sitokiyometrisinin tayini verileri, 413,00 nm, l=1cm, pH=5

Ligand Hacmi, mL	Metal Hacmi, mL	Abs C _{Al} =C _L = 1x10 ⁻³ M	Abs C _{Al} =C _L = 5x10 ⁻⁴ M
0	5,0	0	0
1,0	4,0	1,386	0,793
1,3	3,7	1,760	0,985
1,5	3,5	2,065	1,121
1,7	3,3	2,222	1,226
2,0	3,0	2,186	1,151
2,3	2,7	1,880	0,978
2,5	2,5	1,739	0,863
3,0	2,0	1,327	0,644
3,5	1,5	0,817	0,460
4,0	1,0	0,572	0,295
5,0	0	0	0

Tablo 3.6. Job yöntemi ile 8S5 ligandı-Al kompleks sitokiyometrisinin tayini verileri, 406,50 nm, l=1cm, pH=3

Ligand Hacmi, mL	Metal Hacmi, mL	Abs C _{Al} =C _L = 5x10 ⁻⁴ M	Abs C _{Al} =C _L = 2,5x10 ⁻⁵ M
0	5,0	0	0
0,5	4,5	0,996	0,502
1,5	3,5	2,763	1,355
2,5	2,5	2,160	1,145
3,5	1,5	1,267	0,682
4,5	0,5	0,456	0,254
5,0	0	0	0

3.2.6. Bozucu etki yapan türlerin incelenmesi

Yöntemin seçiciliğini öğrenmek için önce kalibrasyon eğrisinin orta noktasına denk gelecek derişimde ve kalibrasyon şartlarında kompleksin absorbansı ölçülmüştür. 10 mL'lik ölçülü balonda aynı miktardaki Al üzerine bozucu etki yapan türlerin belirli miktarları konulduktan sonra 1x10⁻³ M 1S4 ligandından 1,5 mL konulup, 10 mL'ye pH 5 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. 8S5 ligandı için bu değerler 5x10⁻⁴ M stok ligand çözeltisinden 1,5 mL olup, kullanılan tampon pH 3 tamponudur. Çözeltilerin absorbansları optimum şartlarda liganda karşı ölçülmüştür. Bozucu etki yapan tür varlığında ölçülen absorbansla sadece kompleksin absorbansı arasındaki fark en fazla $\Delta A_{max}=\pm 0,04$ olacak şekilde bir aralık esas alınarak türlerin bozucu etki yapıp yapmadıkları belirlenmiştir.

3.3. 1S4 ve 8S5 Ligandı ile Al³⁺ Tayini

3.3.1. Alüminyum tayini için kalibrasyon eğrisinin çizilmesi ve analitik hesaplamalar

Al-1S4 kompleksine ait kalibrasyon eğrisini çizmek için, 1×10^{-3} M alüminyum çözeltisinden 1,40; 2,70; 5,40; 8,10; 10,80 ve 13,50 $\mu\text{g Al}^{3+}$ içerecek şekilde alınıp üzerine 1×10^{-3} M 1S4 ligandından 1,5 mL konulup, 10 mL'ye pH 5'deki tampon çözeltisi ile pH kontrolü yapılarak tamamlanmıştır. Çözeltilerin absorbansları alınırken karşılaştırma standardı olarak ligand çözeltisi kullanılmış ve her bir değer için 5 ölçüm yapılmıştır. Yöntemin hataları istatistiksel olarak hesaplanmıştır.

Al-8S5 kompleksi için 5×10^{-4} M Al³⁺ çözeltisinden 1,35; 2,70; 4,05; 5,40; 6,75; 8,09; 10,79 $\mu\text{g Al}^{3+}$ içerecek şekilde alınıp üzerine 5×10^{-4} M 8S5 ligandından 1,5 mL konulup, 10 mL'ye tampon çözeltisi ile ortam pH'ı 3'de kalacak şekilde kontrol yapılarak tamamlanmıştır. Deneysel sonuçlar Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Kalibrasyon eğrisi verileri; 1S4 ligandı için: 413,00 nm, $l=1$ cm, pH=5; 8S5 ligandı için: 406,50 nm, $l=1$ cm, pH=3

	Al ³⁺ miktarları ($\mu\text{g } 10 \text{ mL}^{-1}$)									
	1,35	1,40	2,70	4,05	5,40	6,75	8,10	8,09	10,79	13,50
Abs 1S4	-	0,053	0,157	-	0,318	-	0,474	-	0,630	0,755
Abs 8S5	0,082	-	0,143	0,195	0,251	0,303	-	0,352	0,457	-

Yöntemin analitik hesaplamaları için kullanılan eşitlikler aşağıda verildiği gibidir (Bkz. Eşitlik 3.1-3.8). Buradaki LOD, gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g mL}^{-1}$); LOQ, tayin alt sınırı ($\mu\text{g mL}^{-1}$); σ , kör çözeltinin standart sapması; m , kalibrasyon eğrisinin eğimi [89]; A , absorbans; ϵ , molar absorpsiyon katsayısı ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); b , ışın yolunun uzaklığı (cm); c , derişim (mol L^{-1}) [90]; \bar{X} , absorbans ortalaması; x_i , absorbans; N , tekrar sayısı; $BSS\%$, yüzde bağıl standart sapma; s , standart sapma; GA , güven aralığı, BH , bağıl hata; t , serbestlik derecesi 4 iken ve güven seviyesi %95 iken kullanılan student t değeridir [91].

$$LOD = \frac{3,3 \times \sigma}{m} \quad (3.1)$$

$$LOQ = \frac{10 \times \sigma}{m} \quad (3.2)$$

$$A = \varepsilon x b x c \quad (3.3)$$

$$\bar{X} = \frac{x_{i_1} + x_{i_2} + x_{i_3} + \dots + x_{i_N}}{N} \quad (3.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{(x_{i_1} - \bar{x})^2 + (x_{i_2} - \bar{x})^2 + \dots + (x_{i_N} - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3.5)$$

$$BSS\% = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$GA = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (3.7)$$

$$BH\% = \left| \frac{\text{Bulunan, } \bar{x} - (\text{içerdiği miktar} + \text{ilave edilen miktar})}{(\text{içerdiği miktar} + \text{ilave edilen miktar})} \right| \times 100 \quad (3.8)$$

3.3.2. 1S4 ligandı ile yapay karışımda alüminyum tayini

Tarafımızdan geliştirilen bu yeni yöntem, hazırladığımız 0,54 mg Al³⁺, 0,30 mg Mg²⁺, 0,13 mg Cr³⁺ içeren yapay karışıma uygulanmıştır. Karışım ölçülü balonda pH 5 tampon çözeltisi ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden belirli hacimlerde alınan miktarlar 10 mL'lik ölçülü balona konmuştur. Daha sonra 1,5 mL 1S4 ligand çözeltisi eklenmiştir. Son olarak seyreltik asit ve baz çözeltileriyle pH oynamaları düzeltilerek pH 5 tamponu ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu renkli çözeltilerin absorpsanları 413,00 nm dalga boyunda ligand çözeltisine karşı ölçülmüştür. Yöntemin kesinliği standart ekleme yöntemi ile kontrol edilmiştir.

3.3.3. 1S4 ligandı ile ilaç süspansiyonunda alüminyum tayini

Her bir tablette 62,826 mg alüminyum içeren "Kompensan®" ilacının sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden gerektiği kadar seyreltme yapıp, kalibrasyon eğrisi tayin sınırları içerisinde olacak şekilde alınan miktarlar 10 mL'lik ölçülü balona aktarılmıştır. Üzerine 1,5 mL 1x10⁻³ M 1S4 ligandından eklenerek pH 5 tampon çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Optimum şartlarda liganda karşı absorpsanları ölçülmüştür.

3.3.4. Standard ilave yöntemi kullanılarak 8S5 ligandı ile su numunelerinde Al³⁺ tayini

0,1 mL içme suyu ve çeşme suyu numunelerine sırayla 2,70; 4,05; 4,79 ve 8,09 µg Al³⁺ içeren standartlar ilave edilmiştir. (İlave edilen standart Al³⁺ miktarları, kıyaslanabilme açısından kalibrasyon eğrisindeki değerlerle eşit alınmıştır.) 1,5 mL ligand ve ortamın pH'ı 3 olacak şekilde tampon çözeltisi eklenerek, ligand çözeltisine karşı absorban ölçümleri alınmıştır.

3.4. UV-Gör. Bölge Spektroskopisi Solvatokromik Çalışma Yöntemi

Sentezlenen Schiff bazlarının, apolar ve polar çözücülerde çözünürlüklerine göre 1×10^{-4} - $6,5 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında değişen 25 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak dimetil sülfoksit, asetonitril, N,N-dimetil formamid, metanol, etanol, aseton, diklorometan ve kloroform kullanılmıştır. Çözeltilerin UV-gör. bölge spektrofotometresinde spektrumları kaydedilmiştir (Bkz. Şekil 3.21 –Şekil 3.37). Şekil 3.21 ile Şekil 3.29'da sırasıyla 1S4 ve 8S5 ligandlarının çözücülerdeki spektrumları toplu şekilde gösterilmiş; Şekil 3.22-Şekil 3.28 ve Şekil 3.30-Şekil 3.37'de daha net anlaşılması için spektrumlar ayrı ayrı gösterilmiştir. Apolar ve polar çözücülerdeki en yüksek absorban sahip bantların dalga boyları arasındaki fark hesaplanarak ligandların solvatokromik davranışları incelenmiştir (Bkz. Tablo 3,9 ve Tablo 3.10). Çözücülerin değişen polarlıkları dielektrik sabitlerine bakılarak anlaşılacaktır (Bkz. Tablo 3.8). Apolar ve polar çözücülerdeki dalga boyu kayma değerleri Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır. Buradaki (i) ifadesi, UV-gör. bölge spektrumunda yer alan dalga boyu aralıklarını göstermektedir. i=1 iken dalga boyu aralığı 200 nm-250 nm; i=2 iken 250 nm-300 nm; i=3 iken 300 nm-400 nm ve i=4 iken 400 nm-500 nm'yi göstermektedir. $\Delta\lambda_{\max(i)}$, (i) bandına sahip çözücülerin maksimum dalga boyu kaymalarını; $\lambda_{\max(i)(\text{polar})}$, (i) bandına sahip en polar çözücünün maksimum dalga boyunu; $\lambda_{\max(i)}$, (i) bandına sahip diğer çözücülerin maksimum dalga boylarını göstermektedir.

$$\Delta\lambda_{\max(i)} = \lambda_{\max(i)(\text{polar})} - \lambda_{\max(i)} \quad (3.9)$$

Örneęin;

$$\lambda_{\max 1} (\text{Asetonitril}) - \lambda_{\max 1} (\text{Metanol}) = 220,00 \text{ nm} - 208,50 \text{ nm} = 11,50 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max 2} (\text{Dimetil sülfoksit}) - \lambda_{\max 2} (\text{Kloroform}) = 280,50 \text{ nm} - 276,00 \text{ nm} = 4,5 \text{ nm}$$

Tablo 3.8. *Kullanılan organik çözücülerin 20 °C' daki Dielektrik Sabitleri [92]*

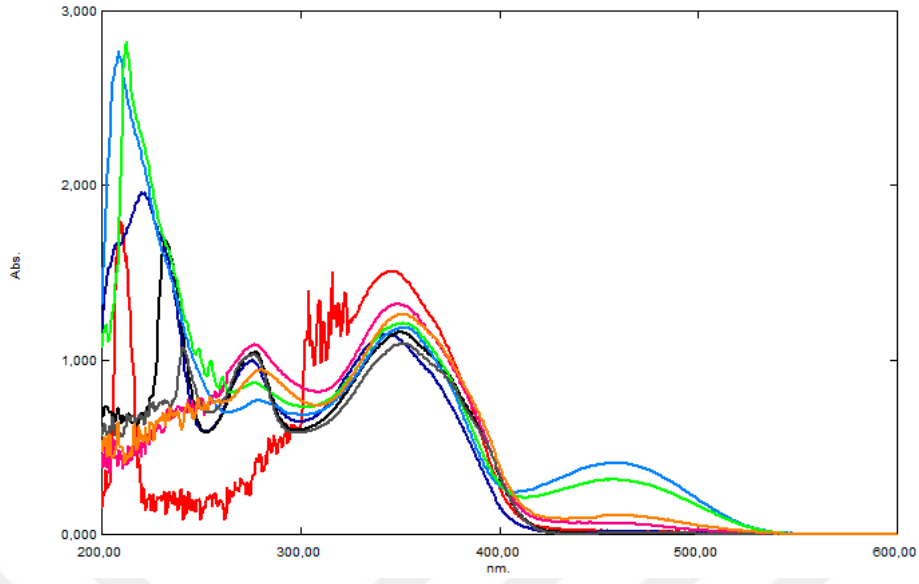
Çözücünün adı	Dielektrik Sabiti
Dimetil sülfoksit	46,6
Asetonitril	37,5
N,N-Dimetil formamid	36,7
Metanol	32,6
Etanol	22,4
Aseton	20,6
Diklorometan	9,1
Kloroform	4,8

Tablo 3.9. *1S4 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} ve dalga boyu kayma oranları*

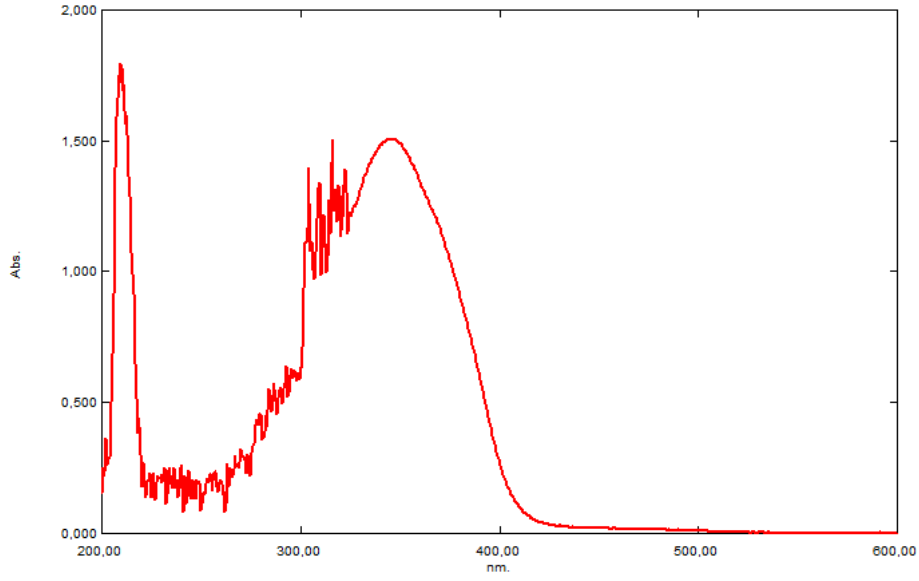
Çözücü (Polardan Apolara)	λ_{max1} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_1$	λ_{max2} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_2$	λ_{max3} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_3$	λ_{max4} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_4$
Dimetil sülfoksit	-	-	280,50/A=0,944	0	352,00/A=1,261	0	459,50/A=0,107	0
Asetonitril	220,00/A=1,963	0	275,50/A=0,995	5,00	344,50/A=1,147	7,50	-	-
N,N-Dimetil formamid	-	-	276,50/A=1,086	4,00	347,50/A=1,319	4,50	463,00/A=0,060	-3,50
Metanol	208,50/A=2,769	11,50	278,00/A=0,766	2,50	350,50/A=1,183	1,50	458,00/A=0,408	1,50
Etanol	212,50/A=2,820	7,50	276,50/A=0,866	4,00	351,50/A=1,210	0,50	458,50/A=0,313	1,00
Aseton	209,50/A=1,798	10,50	-	-	345,50/A=1,505	6,50	-	-
Diklorometan	232,00/A=1,684	-12,00	277,00/A=1,043	3,50	349,50/A=1,159	2,50	-	-
Kloroform	240,50/A=1,076	-20,50	276,00/A=1,028	4,50	351,00/A=1,093	1,00	-	-

Tablo 3.10. *8S5 ligandının polar ve apolar çözücülerdeki λ_{max} ve dalga boyu kayma oranları*

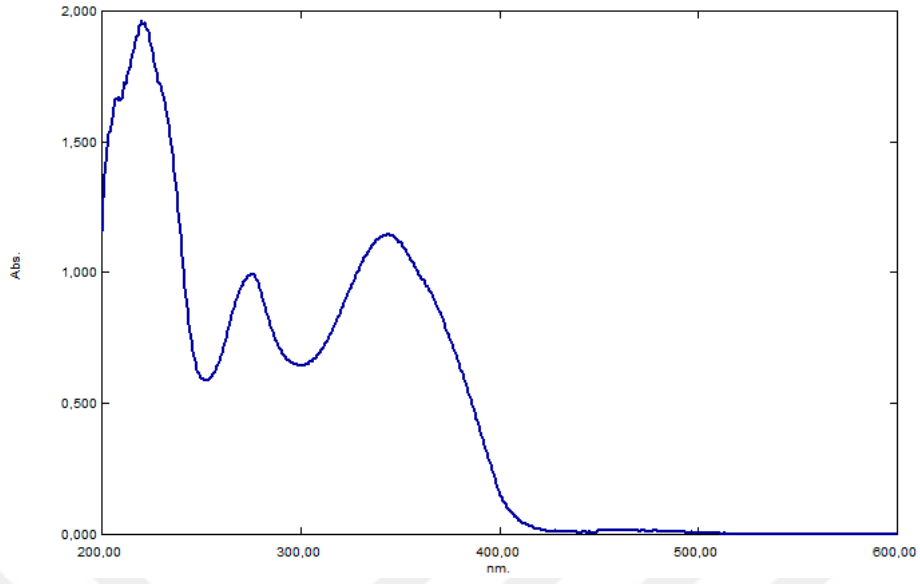
Çözücü (Polardan Apolara)	λ_{max1} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_1$	λ_{max2} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_2$	λ_{max3} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_3$	λ_{max4} (nm)/Absorbans	$\Delta\lambda_4$
Dimetil sülfoksit	-	-	-	-	361,00/A=0,824	0	-	-
Asetonitril	-	-	267,50/A=0,679	0	352,50/A=0,801	8,50	-	-
N,N-Dimetil formamid	-	-	-	-	358,50/A=0,771	2,50	434,50/A=0,066	0
Metanol	-	-	-	-	347,00/A=0,536	14,00	443,50/A=0,102	-9,00
Etanol	238,00/A=0,760	0	267,50/A=0,541	0	354,00/A=0,704	7,00	437,50/A=0,121	-3,00
Aseton	-	-	-	-	355,00/A=0,844	6	-	-
Diklorometan	225,00/A=1,124	13,00	269,50/A=0,714	-2,00	357,50/A=0,861	3,5	-	-
Kloroform	238,00/A=0,763	0	270,00/A=0,661	-3	360,50/A=0,767	0,5	-	-



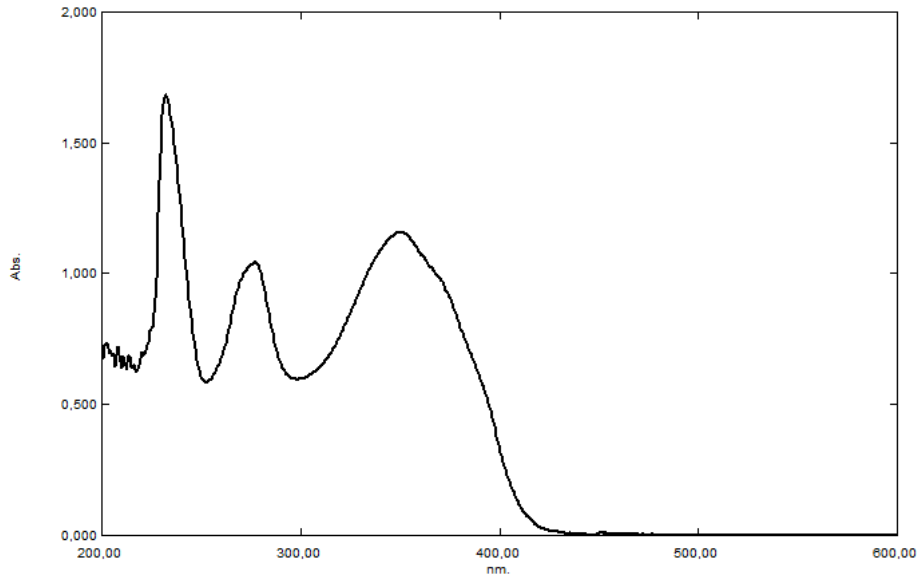
Şekil 3.21. *IS4* ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sulfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{IS4}=1 \times 10^{-4}$ M (Aseton, N,N- Dimetil Formamid, Etanol ve Metanol' de); $C_{IS4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril, Diklorometan, Dimetil Sulfoksit ve Kloroform'da)



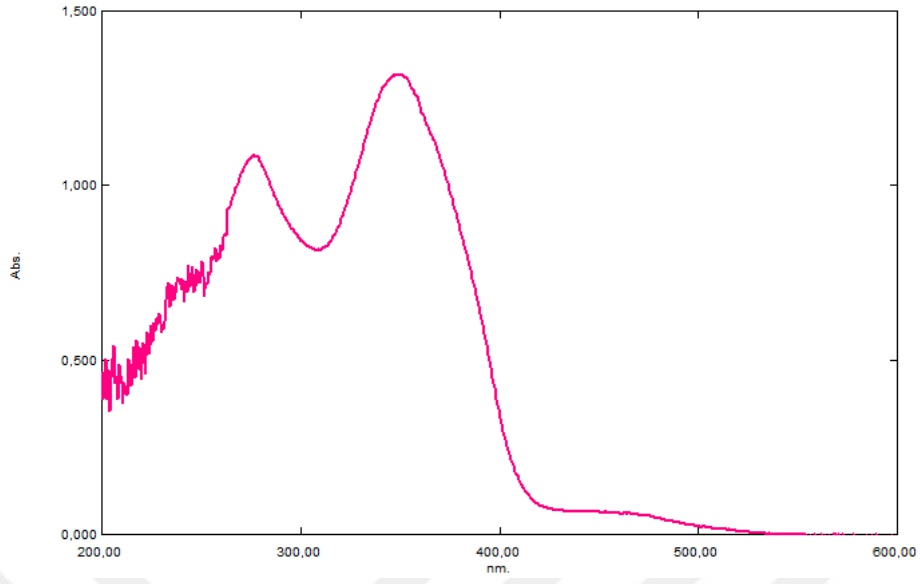
Şekil 3.22. *IS4* ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{IS4}=1 \times 10^{-4}$ M (Aseton' da)



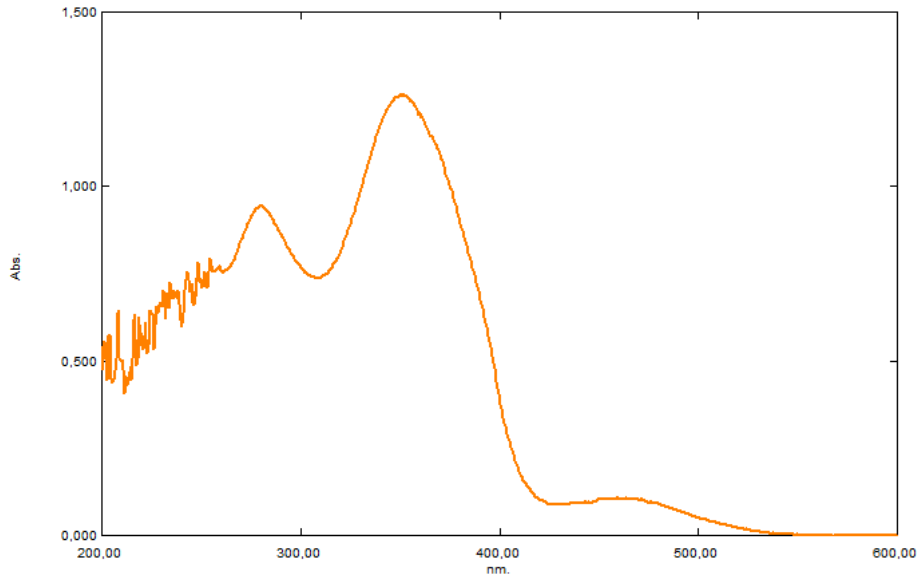
Şekil 3.23. IS4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{IS4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Asetonitril' de)



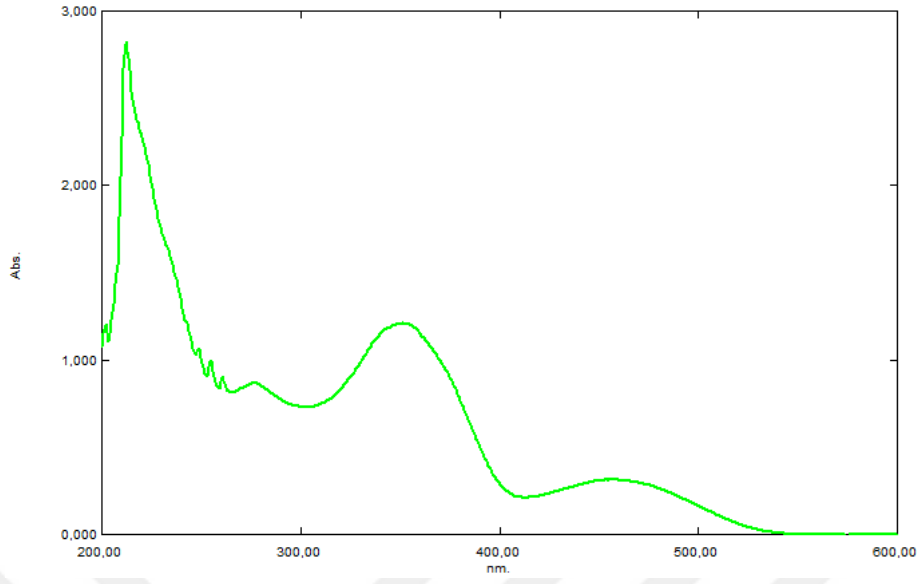
Şekil 3.24. IS4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{IS4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Diklorometan' da)



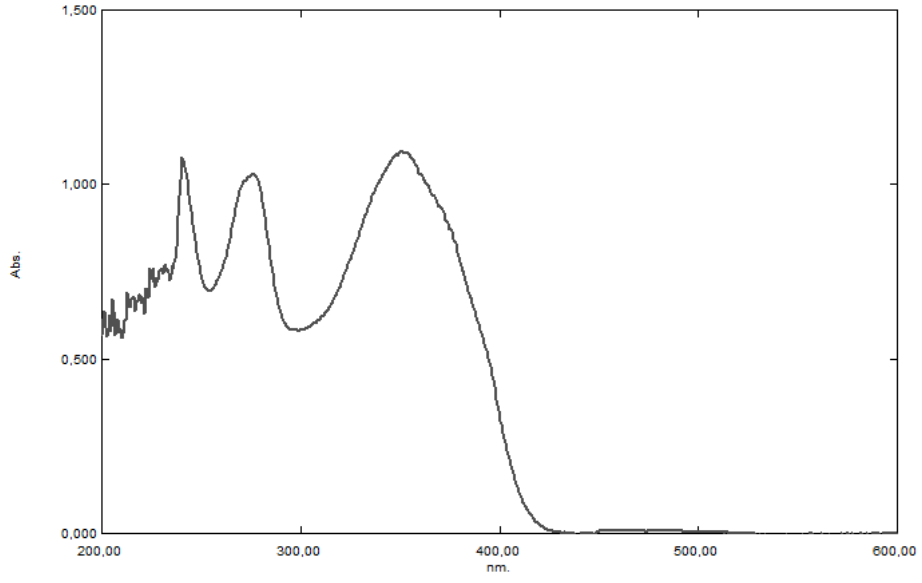
Şekil 3.25. 1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4} M$ (N,N-Dimetil Formamid' de)



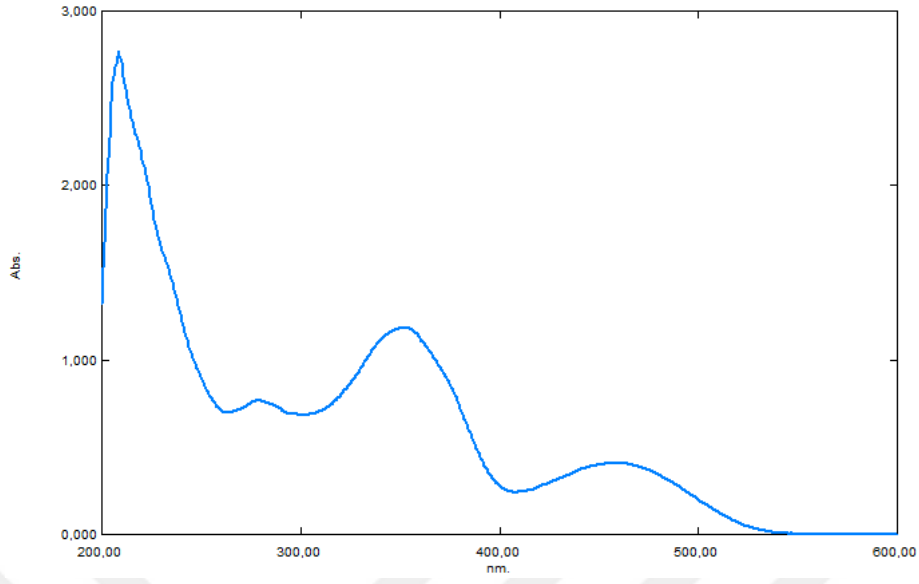
Şekil 3.26. 1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=6,5 \times 10^{-5} M$ (Dimetil Sülfoksit' de)



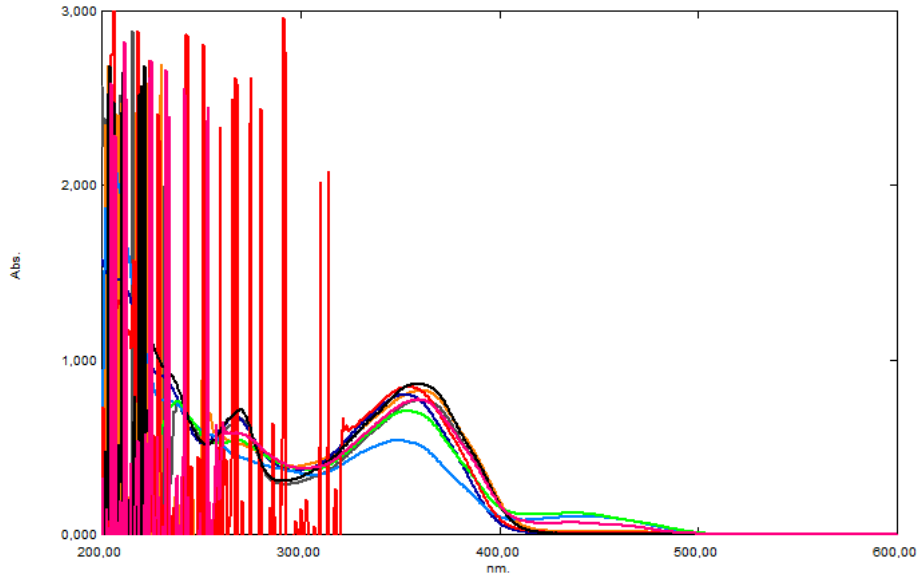
Şekil 3.27. IS4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{IS4}=1 \times 10^{-4}$ M (Etanol' de)



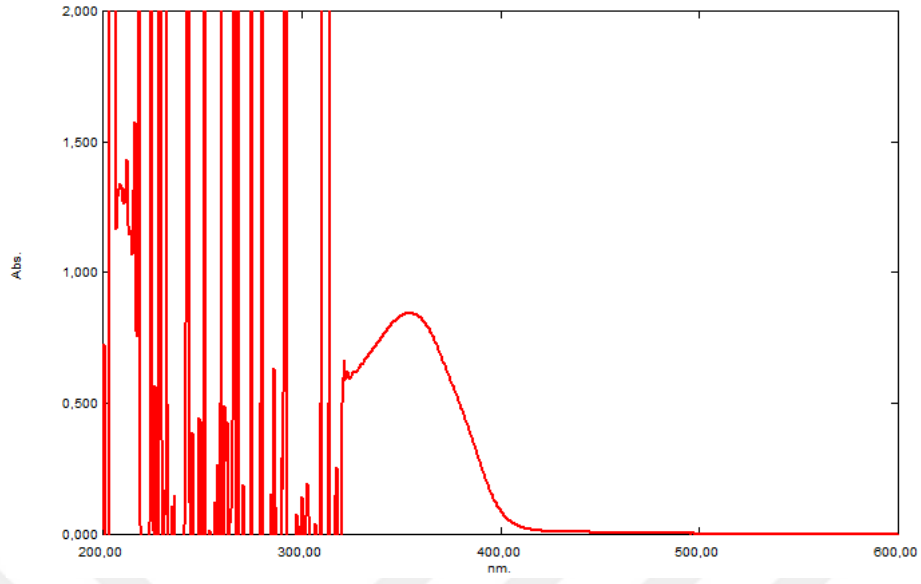
Şekil . IS4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{IS4}=6,5 \times 10^{-5}$ M (Kloroform'da)



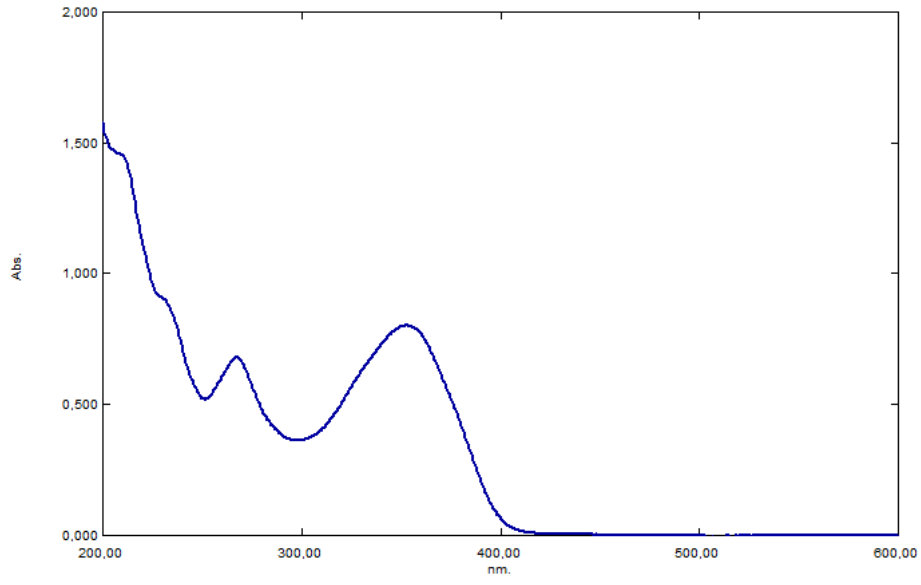
Şekil 3.28. 1S4 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{1S4}=1 \times 10^{-4}$ M (Metanol' de)



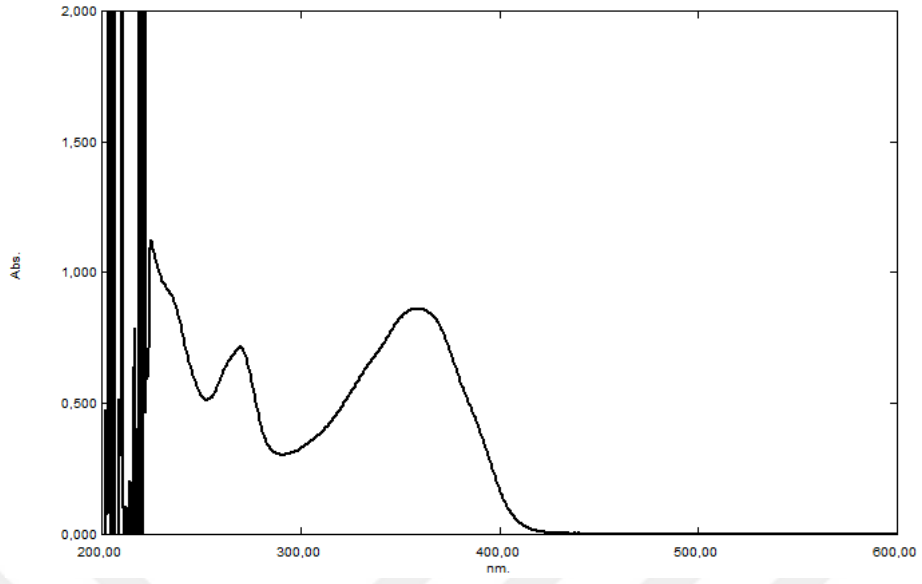
Şekil 3.29. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandları; Aseton (Kırmızı), Asetonitril (Lacivert), Diklorometan (Siyah), N,N-Dimetil Formamid (Pembe), Dimetil Sulfoksit (Turuncu), Etanol (Yeşil), Kloroform (Gri), Metanol (Mavi); $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Aseton, Asetonitril, Diklorometan, N,N-Dimetil Formamid, Dimetil Sulfoksit, Etanol, Kloroform ve Metanol' de)



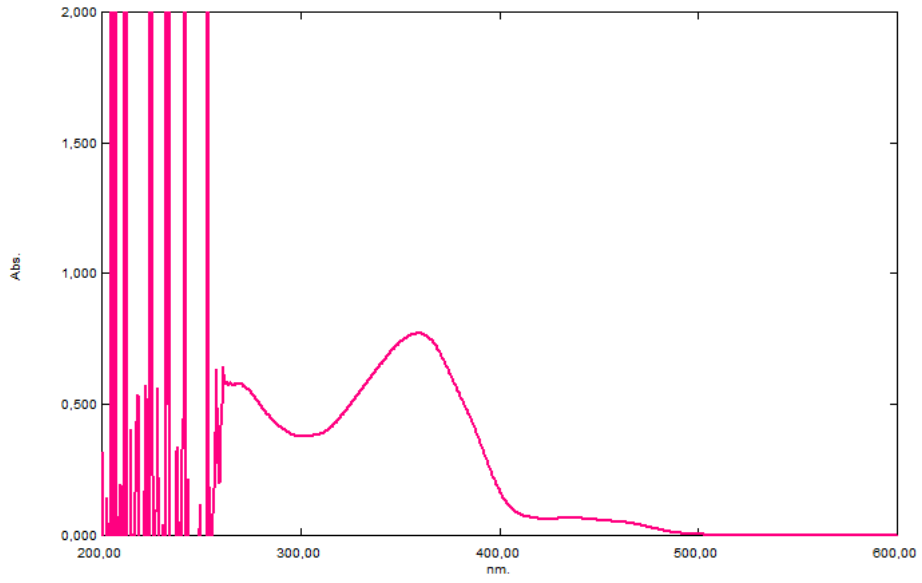
Şekil 3.30. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Aseton' da)



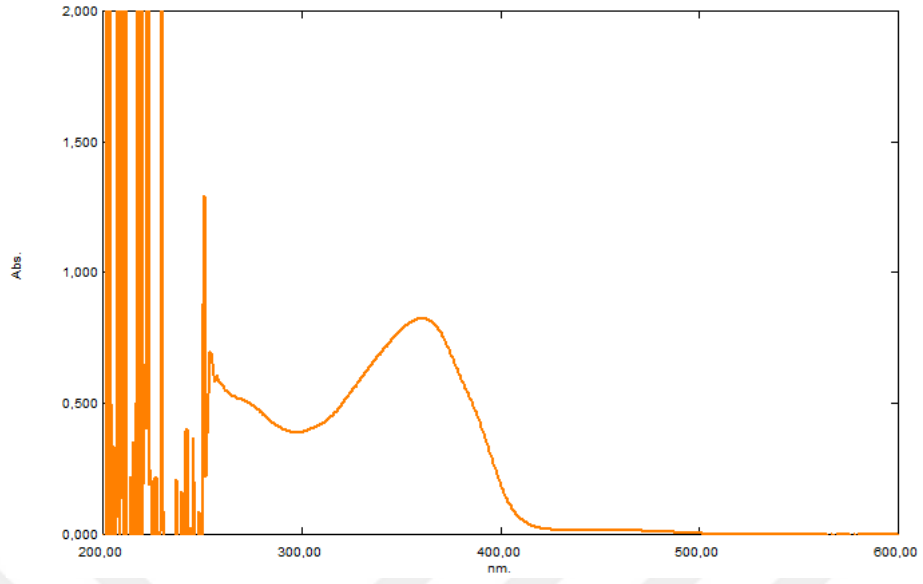
Şekil 3.31. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Asetonitril'de)



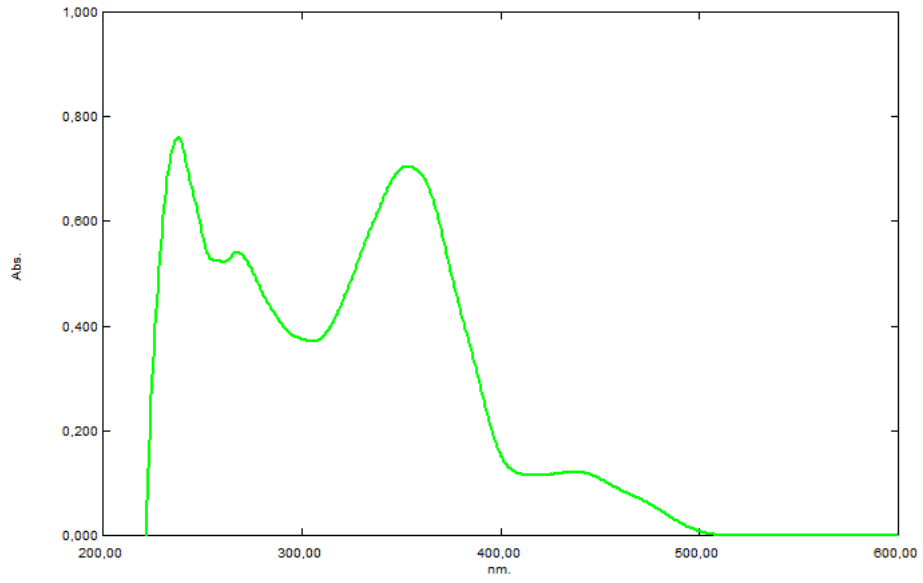
Şekil 3.32. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (Diklorometan' da)



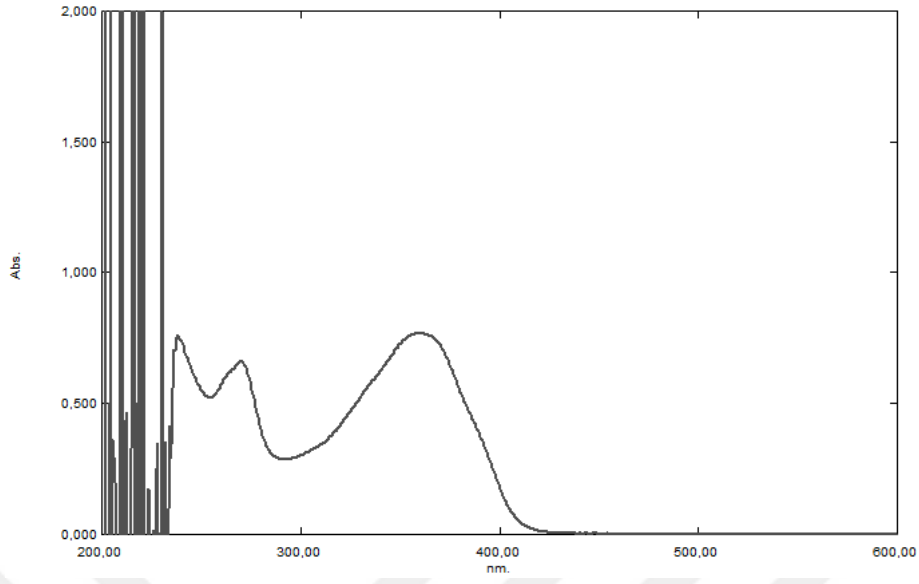
Şekil 3.33. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5}$ M (N,N-Dimetil Formamid'de)



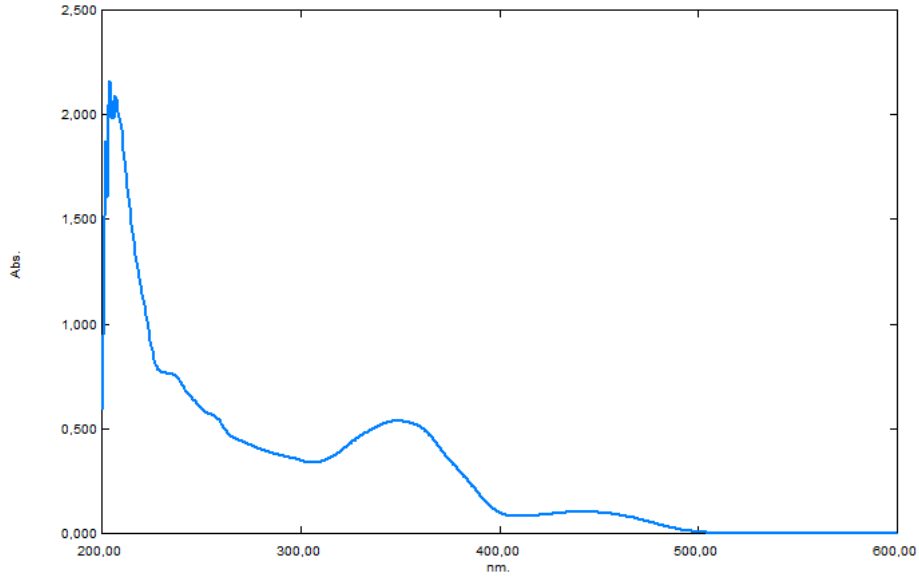
Şekil 3.34. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Dimetil Sulfoksit'de)



Şekil 3.35. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Etanol'de)



Şekil 3.36. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Kloroform'da)



Şekil 3.37. 8S5 ligandı için absorpsiyon bandı; $C_{8S5}=5 \times 10^{-5} M$ (Metanol'de)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon

4.1.1. Elementel analiz sonuçları

Sentezlenen Schiff bazlarının elementel analiz sonuçları (Bkz. Tablo 4.1) değerlendirilmiş ve 8S5 ligandına ait verilerin istenilen düzeyde çıkmadığı görülmüştür. Yapıların NMR ve FT-IR spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmıştır. Bu

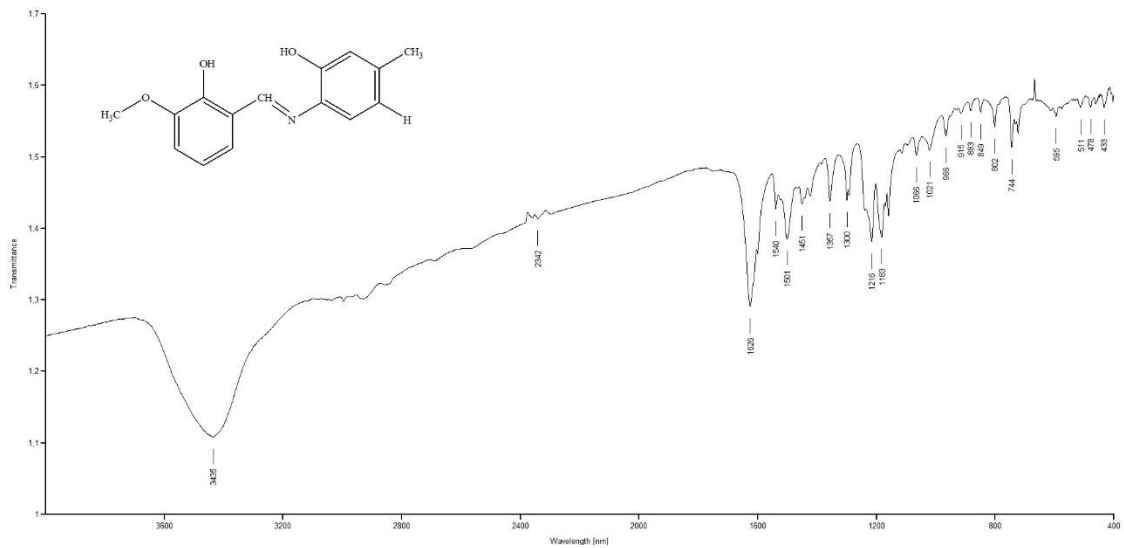
karakterizasyon işlemlerinden sonra Schiff bazlarının saf bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. 8S5 ligandına ait elementel analiz sonucundaki hataların deneysel hatalardan ve cihaz hatalarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

Tablo 4.1 Sentezlenen maddelerinin elementel analiz sonuçları

Ligand	Ligandın Kapalı Formülü	Karbon (C)		Hidrojen (H)		Azot (N)	
		Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan
1S4	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃	70,020	69,490	5,880	6,051	5,440	5,496
8S5	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄	60,470	73,980	3,900	5,745	10,850	6,214

4.1.2. FT-IR spektrum sonuçları

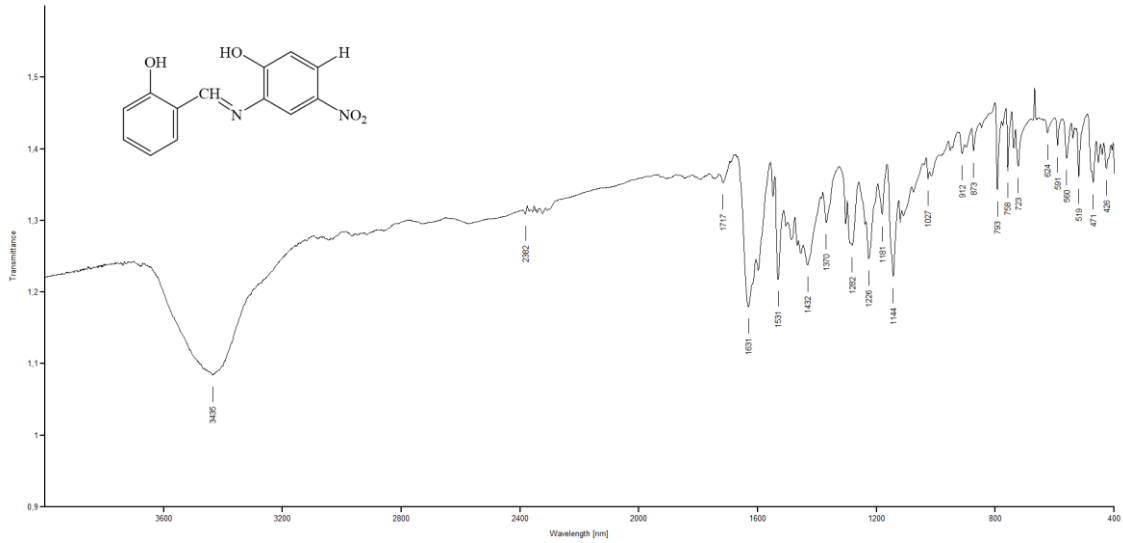
1S4 ligandının FT-IR spektrumunda (Bkz. Şekil 4.1) 3436 cm⁻¹'de gözlenen pik fenolik hidroksil grubuna ait titreşim bandıdır. Bu bandın yeterince keskin gelmemiş olması, hidroksil grubu ile imin azotu arasında molekül içi hidrojen bağı oluşumunu akla getirmektedir. 2930 cm⁻¹ civarlarında gelen zayıf titreşim bantları alifatik C-H titreşimlerine aittir. 3000 cm⁻¹ civarlarında gelmesini beklediğimiz aromatik C-H titreşimlerine ait bandın 3436 cm⁻¹'de gelen -OH pikinin altında kaldığı düşünülmektedir. Bileşiğin C=N bağına ait titreşim bandı 1626 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bu bant, Schiff bazının karakteristik azometin (-CH=N) yapısının varlığını kanıtlamaktadır. 1501 cm⁻¹ civarlarında gözlenen pikler aromatik C=C titreşimlerini, 1216 cm⁻¹ ile 1183 cm⁻¹'de gelen 2 keskin pik eter (Ar-O-C) grubundaki -C-O- titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.1. 1S4 ligandına ait FT-IR Spekturumu (KBr disk, ν cm⁻¹)

8S5 ligandının FT-IR spektrumunda (Bkz. Şekil 4.2) 3436 cm^{-1} 'de gözlenen pik fenolik hidroksil grubuna ait titreşim bandıdır. Bu bandın yeterince keskin gelmemiş olması, hidroksil grubu ile imin azotu arasında molekül içi hidrojen bağı oluşumunu akla getirmektedir. Bileşiğin C=N bağına ait titreşim bandı 1632 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu bant, Schiff bazının karakteristik azometin (-CH=N) yapısının varlığını kanıtlamaktadır. 3000 cm^{-1} civarlarında gelmesini beklediğimiz aromatik C-H titreşimlerine ait bandın 3436 cm^{-1} 'de gelen -OH pikinin altında kaldığı düşünülmektedir. 1432 cm^{-1} civarlarında gözlenen pikler aromatik C=C titreşimlerini, 1531 cm^{-1} ve 1282 cm^{-1} 'de gelen 2 keskin pik -NO₂ grubuna aittir.

Her iki Schiff bazının FT-IR spektrumlarında, 1700 cm^{-1} civarlarında gelmesi beklenen aldehit pikinin ve 3300-3500 cm^{-1} civarlarında gelmesi beklenen, yarılan karakteristik amin pikinin spektrumda gözlenmiyor olması, giriş maddeleri olan amin ve aldehitin bulunmadığını, yani Schiff bazlarının saf olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. 8S5 ligandına ait FT-IR Spekturumu (KBr disk, v cm^{-1})

4.1.3. NMR spektrum sonuçları

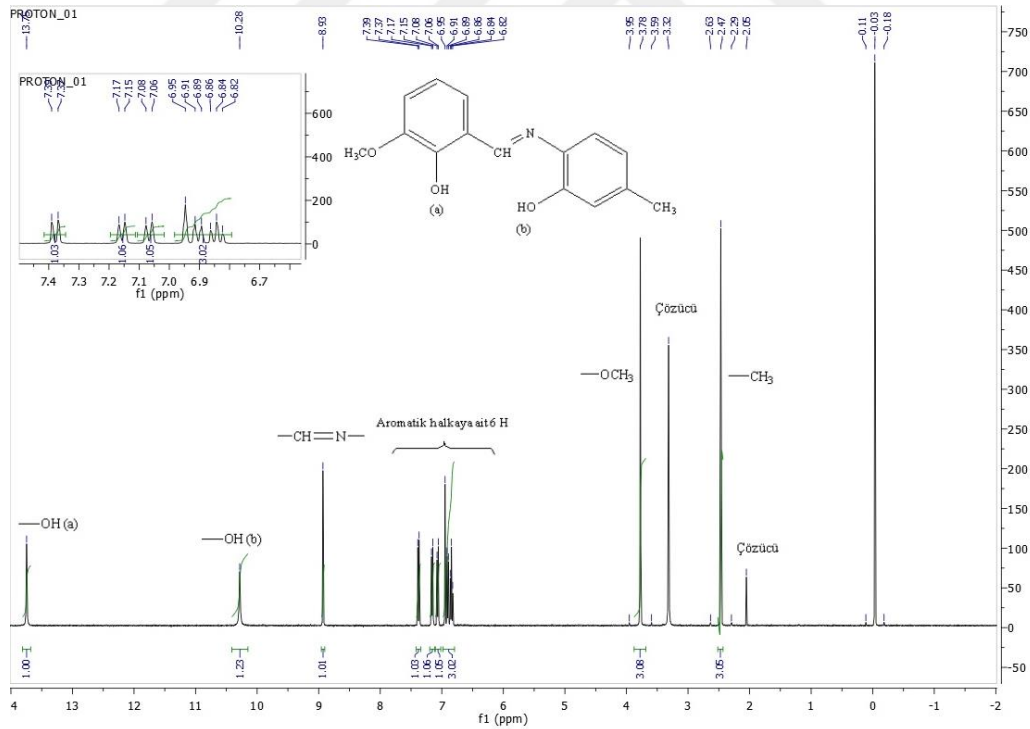
1S4 ligandına ait ¹H-NMR Spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir. 2 tane aromatik -OH protonuna ait sinyal 13,5 ve 10,5 ppm'de kaydedilmiştir. Schiff bazının karakteristik imin (-CH=N-) grubuna ait 1 protonun sinyali 9 ppm'de gelmiştir. Aromatik halka üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan 6 protona ait sinyal 6,5-7,5 ppm arasında

gözenmiştir. 3,5-4 ppm aralığında gelen sinyal metoksi (-OCH₃) grubunun 3 protonuna, 2,5 ppm'de gelen sinyal -CH₃ grubunun 3 protonuna aittir. 2 ppm ile 3,5 ppm'de gelen pikler çözücü pikleridir.

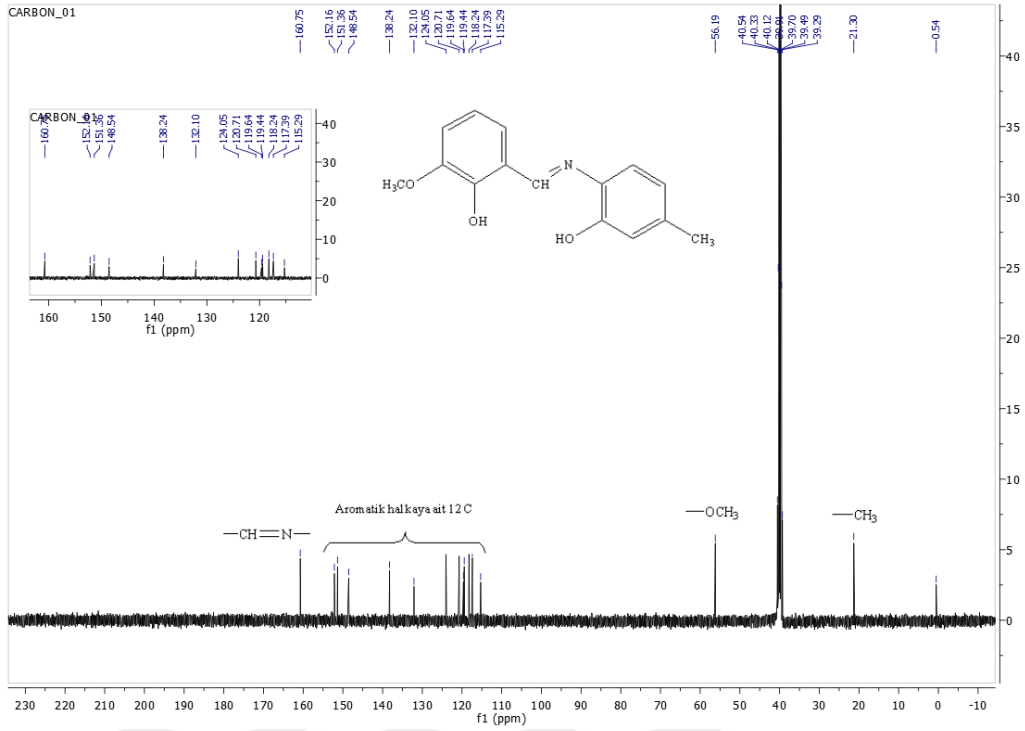
1S4 ligandına ait ¹³C-NMR Spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. 160 ppm 'de gelen sinyal azometin (-CH=N) grubunun 1 karbonuna aittir. 60 ppm dolaylarında gelen sinyal metoksi (-OCH₃) grubunun 1 karbonuna, 20 ppm'de gelen sinyal -CH₃ grubunun 1 karbonuna ve 115-155 ppm aralığında gelen çoklu sinyaller aromatik halkaya ait 12 karbonun sinyalidir. 40 ppm'de ki sinyal çözücü DMSO'ya ait sinyaldir.

1S4 ligandına ait NMR verileri aşağıdaki gibidir:

¹H NMR (400 MHz, dmsO) δ 13.75 (s, 1H), 10.28 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.98 – 6.79 (m, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.47 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, dmsO) δ 160.75 (s), 152.16 (s), 151.36 (s), 148.54 (s), 138.24 (s), 132.10 (s), 124.05 (s), 120.71 (s), 119.64 (s), 119.44 (s), 118.24 (s), 117.39 (s), 115.29 (s), 56.19 (s), 21.30 (s).



Şekil 4.3. 1S4 ligandına ait ¹H-NMR Spektrumu



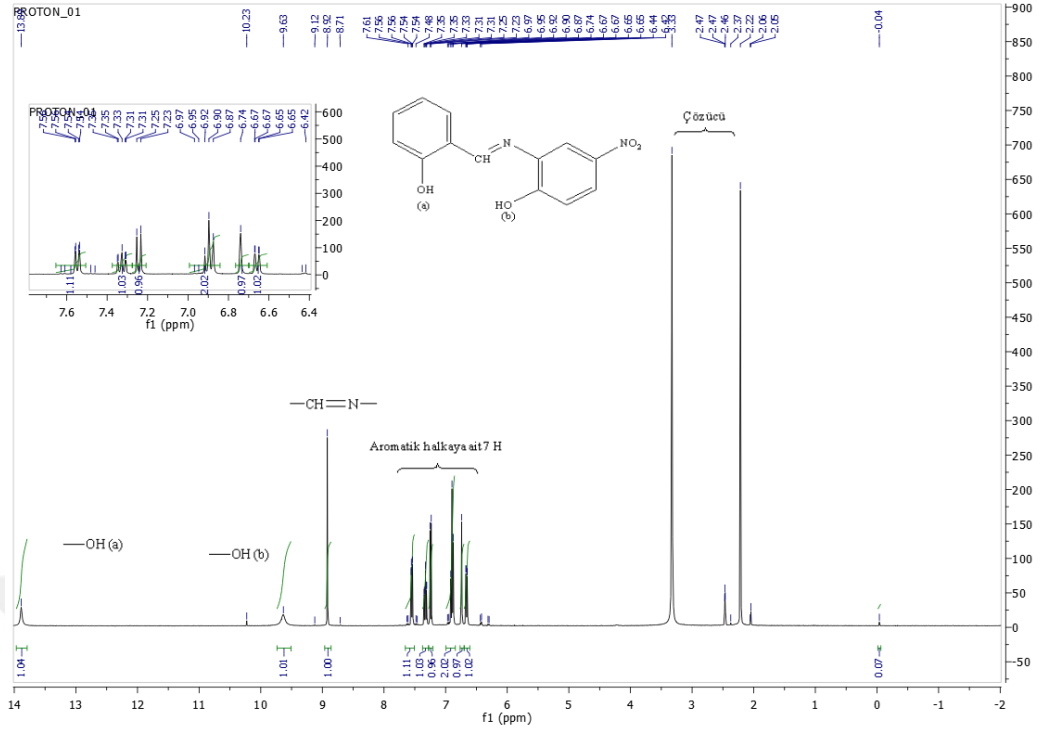
Şekil 4.4. 1S4 ligandına ait ^{13}C -NMR Spektrumu

8S5 ligandına ait ^1H -NMR Spektrumu Şekil 4.5’de verilmiştir. 2 tane aromatik -OH protonuna ait sinyal 9,5 ve 14 ppm’de kaydedilmiştir. Karakteristik imin (-CH=N-) grubuna ait 1 protonun sinyali 9 ppm civarında gelmiştir. Aromatik halka üzerinde bulunan ve eşdeğer olmayan 7 protona ait sinyal 6,5-7,5 ppm arasında gözlenmiştir.

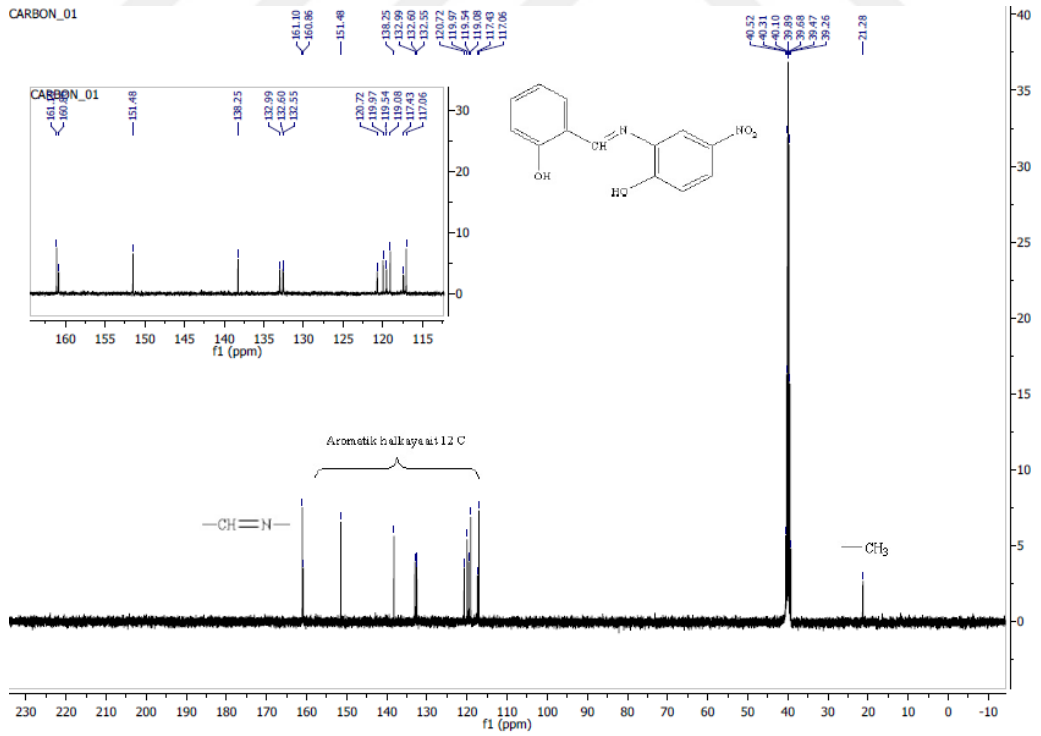
8S5 ligandına ait ^{13}C -NMR Spektrumu Şekil 4.6’da verilmiştir. 160 ppm ‘de gelen sinyal azometin grubunun (-CH=N) 1 karbonuna aittir. 20 ppm’de -CH₃ grubunun 1 karbonunun sinylidir. Aromatik halkaya ait 12 karbonun sinyalleri 115-150 ppm aralığında çoklu bir şekilde gözlenmektedir. 40 ppm’deki sinyal çözücü DMSO’ya ait sinyaldir.

8S5 ligandına ait NMR verileri aşağıdaki gibidir:

^1H NMR (400 MHz, dmsO) δ 13.89 (s, 1H), 9.63 (s, 1H), 8.92 (s, 1H), 7.65 – 7.51 (m, 1H), 7.37 – 7.28 (m, 1H), 7.24 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.99 – 6.84 (m, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.66 (dd, J = 8.0, 0.9 Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, dmsO) δ 161.10 (s), 160.86 (s), 151.48 (s), 138.25 (s), 132.99 (s), 132.58 (d, J = 4.9 Hz), 120.72 (s), 119.97 (s), 119.54 (s), 119.08 (s), 117.43 (s), 117.06 (s), 21.28 (s).



Şekil 4.5. 8S5 ligandına ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.6. 8S5 ligandına ait ¹³C-NMR Spektrumu

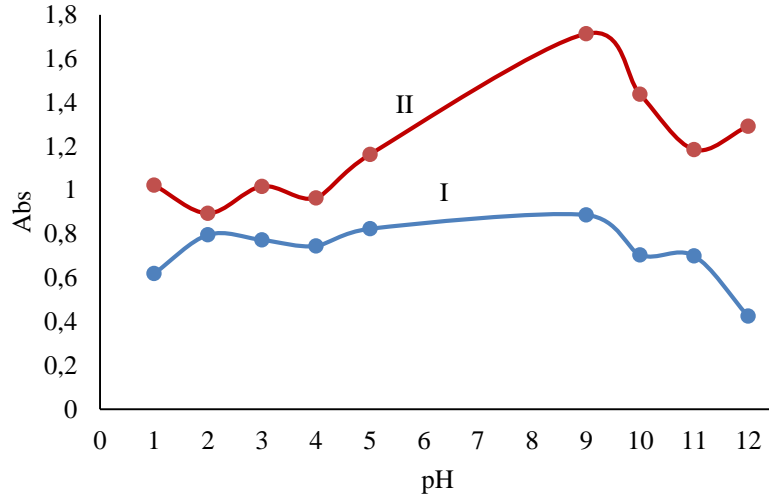
4.2. Spektrofotometrik Çalışma

Sentezlenen Schiff bazlarının saflaştırılma ve karakterizasyon işlemlerinden sonra, Al ile oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik özellikleri incelenerek ligand-metal kompleks oluşumu için gerekli optimum koşullar araştırılmıştır. Bunun için pH etkisi, kompleksin kararlılık süresi, derişim taraması, sıcaklık taraması ve job metodu uygulanmıştır.

4.2.1. pH etkisi

Ligand-Al kompleksinin maksimum absorbans verdiği ortamı bulmak amacıyla, asitliği pH 1' den pH 12'ye kadar değişen ortamlarda kompleksin maksimum absorbans verdiği nokta araştırılmıştır (Bkz. Şekil 4.7). 1S4 ligandının Al kompleksi en yüksek absorbansı pH 9 ortamında göstermiştir. Fakat bazik ortamda alüminyumun çökmesi veya hidroksil kompleksleri oluşturma olasılığı nedeniyle kararlılıklar değişebileceğinden 413,00 nm dalga boyu ve pH 5 optimum ortam pH'ı olarak seçilmiştir.

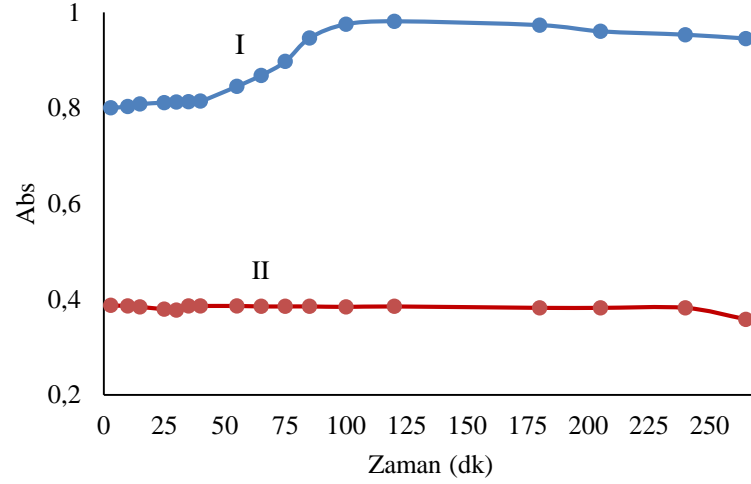
8S5 ligandının Al kompleksinde de benzer şekilde en yüksek absorbanslar bazik ortamda (pH 9 ve üzeri) görülmüş ve aynı nedenlerden dolayı bu ortamlar göz ardı edilmiştir. pH 1 ortamı tampon içermediğinden, analiz sırasında ortam asitliğinin sabit tutulması ile ilgili sorunlar yaşanabileceği düşünülerek pH 1 ortamı da göz ardı edilmiştir. pH 6 ortamında ligand çöktüğü için, bu ortama yakın olan pH 5 ortamı da optimum ortam olarak tercih edilmemiştir. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak 406,50 nm dalga boyu ve pH 3 ortamı, 8S5 ligand-Al kompleksi için optimum pH ortamı seçilmiştir.



Şekil 4.7. Ligandların oluşturduğu kompleks bileşiklerin farklı pH'lardaki absorbans değerleri (Karşılaştırma standardı: Ligand) pH 6, 7 ve 8'de ligand çöktüğü için ölçüm alınamamıştır. (I) 1S4 ligandı, (II) 8S5 Ligandı

4.2.2. Kompleksin kararlılık süresi

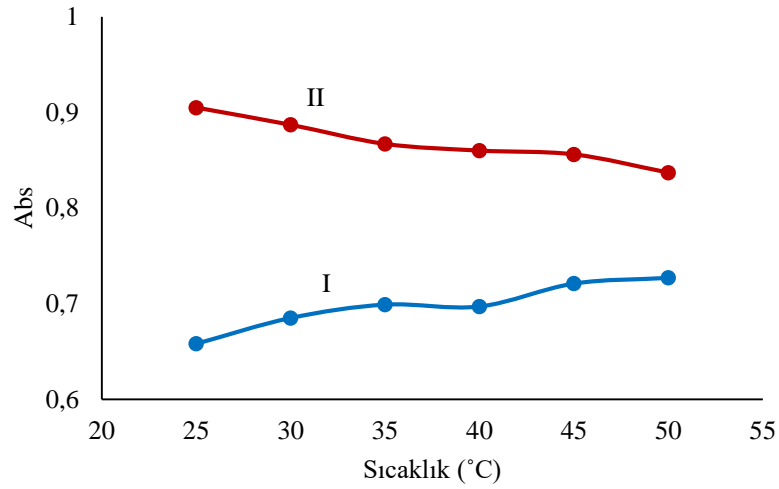
Komplekslerin belirlenen optimum pH ve dalga boylarında ne kadar süre kararlı oldukları araştırılmış ve 1S4-Al kompleksinin 0-40 dakika arasında kararlı olduğu, 8S5-Al kompleksinin 0-2 saat arasında kararlı olduğu belirlenmiştir (Bkz. Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Komplekslerin zamana bağlı olarak absorbans şiddetindeki değişimleri; (I) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{1S4}=2 \times 10^{-4} \text{ M}$, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 \text{ cm}$, $\text{pH}=5$; (II) $C_{\text{Alüminyum}}=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{8S5}=2 \times 10^{-4} \text{ M}$, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 \text{ cm}$, $\text{pH}=3$

4.2.3. Sıcaklık etkisi

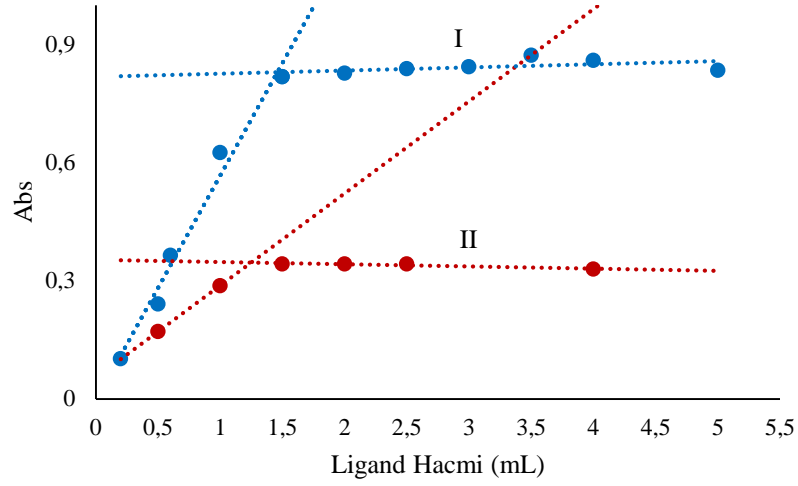
Komplekslerin belirlenen optimum dalga boyu, pH ortamı ve kararlı oldukları sürelerde, artan ortam sıcaklığında absorbanlarındaki değişim incelenmiş ve Al-1S4 kompleksinin absorbanının artan sıcaklıkla yükseldiği, Al-8S5 kompleksinin absorbanının ise azaldığı görülmüştür (Bkz. Şekil 4.9). Geliştirdiğimiz yöntemin kullanışlı olması düşünülerek tüm çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.9. Komplekslerin sıcaklığa bağlı olarak absorban şiddetindeki değişimler, (I) $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$, $C_{1S4}=1,5 \times 10^{-4} M$, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1cm$, $pH=5$; (II) $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5} M$, $C_{8S5}=7,5 \times 10^{-5} M$, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1cm$, $pH=3$

4.2.4. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

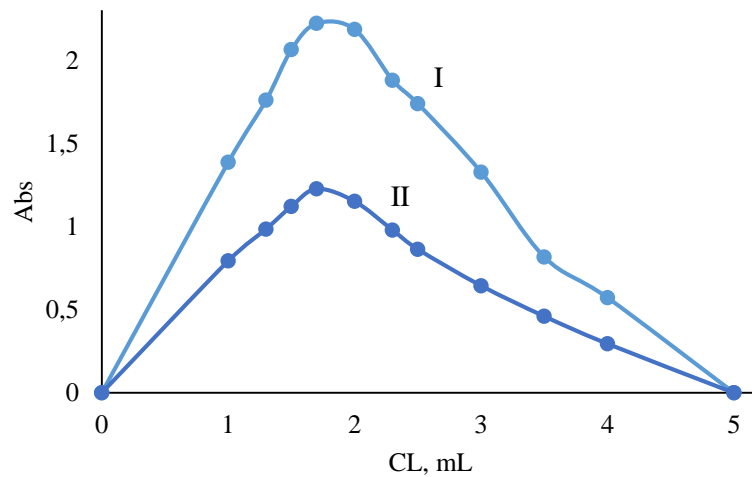
Belirlenen koşullarda kompleks oluşumu için gerekli olan minimum ligand konsantrasyonu araştırılmıştır. Al miktarı sabit tutularak artan miktarlarda ligand eklenmiş ve platonun görüldüğü nokta Al-1S4 kompleksi için $1,5 \times 10^{-4} M$ ligand, Al-8S5 kompleksi için $7,5 \times 10^{-5} M$ ligand olarak bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.10).



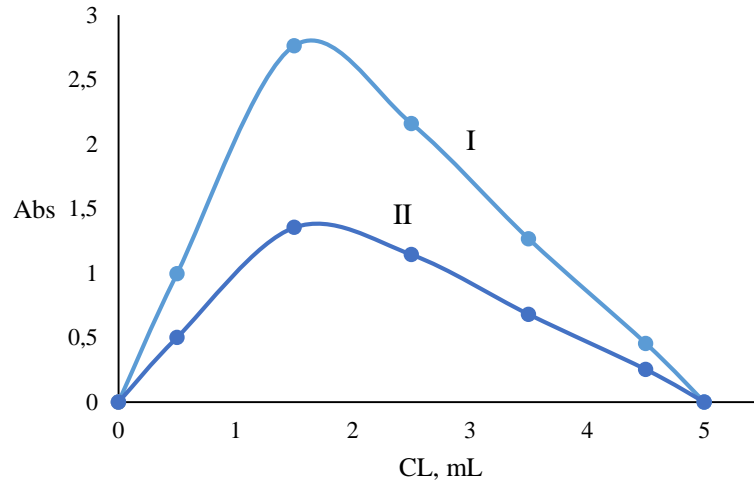
Şekil 4.10. Alüminyum ile ligandının oluşturduğu komplekslerin absorpsiyonuna ligand konsantrasyonunun etkisi ; (I) $C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-5} M$ 'da sabit, $C_{1S4(Stok)}=1 \times 10^{-3} M$, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 cm$, $pH=5$; (II) $C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-5} M$ 'da sabit, $C_{8S5(Stok)}=5 \times 10^{-4} M$, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 cm$, $pH=3$

4.2.5. Job Methodu

Al-1S4 kompleksinde maksimum absorpsiyon, 1,7 mL metal hacminin yaklaşık 3,3 mL ligand hacmine oranı 1,7/ 3,3 olduğu noktada gözlenmiştir (Bkz. Şekil 4.11). Al-8S5 kompleksinde de 1,5 mL metal hacminin yaklaşık 3,5 mL ligand hacmine oranının 1,5/ 3,5 olduğu noktada maksimum absorpsiyon gözlenmiştir (Bkz. Şekil 4.12). Yani her iki kompleks için de kompleks oluşumu M:L oranı 1:2'dir.



Şekil 4.11. Job yöntemi ile 1S4-Alüminyum kompleks stokiometrisinin tayini, 413,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1 cm$, $pH=5$; (I) $C_L=C_{Alüminyum}=1 \times 10^{-3} M$, (II) $C_L=C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4} M$



Şekil 4.12. Job yöntemi ile 8S5-Alüminyum kompleks stokiometrisinin tayini, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, $pH=3$; (I) $C_L=C_{Alüminyum}=5 \times 10^{-4}$ M, (II) $C_L=C_{Alüminyum}=2,5 \times 10^{-4}$ M

4.2.6. Bozucu etki yapan türlerin incelenmesi

Olası interfere edici türlerin, belirlenen optimum koşullar altında söz konusu ligandlarla Al tayinini nasıl etkiledikleri incelenmiş ve bozucu etki yapmadığı miktarları belirlenmiştir. 1S4 ligandı için yapılan çalışmada, demir(III) ve bizmut(III) askorbik asit ile, bakır(II) tiyo üre ile, civa(I) üre ile, mangan(II) KSCN ile maskelenmiştir. 8S5 ligandı için yapılan çalışmada ise bakır(II), kadminyum(II), bizmut(III) ve çinko(II) üre ile; krom(III) hem üre hem de tiyo üre ile; demir(III) askorbik asit ile maskelenmiştir.

Tablo 4.2 Bazı türlerin kompleks oluşumuna etkileri, $\Delta A_{max} = \pm 0,04$

Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal kütlesi:Türlerin kütleleri oranları)		Bozucu etki yapan türler	Bozucu etki yapma sınırı (Metal kütlesi:Türlerin kütleleri oranları)	
	1S4	8S5		1S4	8S5
K⁺	1:385	1:1,480	NO₃⁻	-	1:0,070
Na⁺	1:85	1:1481	CH₃COO⁻	1:35	1:0,370
Pb²⁺	-	1:15	SO₄²⁻	1:420	1:0,030
Mg²⁺ (*)	1:4	1:30	MnO₄⁻	-	1:15
Zn²⁺	1:160	1:1,480	NaO₂³⁻	1:155	1:1481
Bi³⁺	-	1:0,740	SCN⁻	1:74	1:1,480
Ni²⁺	1:14	1:1,480	B₄O₇²⁻	1:300	-
Cd²⁺	1:27	1:6	NaO₃⁻	1:305	-
Cu²⁺	-	1:1,480	Tiyo Üre	1:370	1:59
Cr³⁺ (*)	1:4	1:3	Askorbik Asit	1:370	1:1,480
Fe³⁺	-	1:0,740	Tartarik Asit	-	1:0,150
Hg⁺	-	1:0,150	Üre	1:740	1:1,480
Sr²⁺	1:150	1:0,740	EDTA	-	1:0,001
Co²⁺	1:17	1:0,740	Cr³⁺ + Üre	-	1:4
As³⁺	1:210	1:1481	Cu²⁺ + Üre	-	1:1,480
Sn²⁺	-	1:1,480	Cd²⁺ + Üre	-	1:15
Mn²⁺	-	1:0,030	Bi³⁺ + Üre	-	1:0,740
Ag⁺	-	1:148	Cr³⁺ + Tiyo Üre	-	1:4
Ga³⁺	1:0,300	-	Ni²⁺ + Üre	-	1:7
In³⁺	1:1	-	Zn²⁺ + Üre	-	1:74
NH₄⁺	-	1:1,480	Fe³⁺ + Askorbik Asit	1:5	1:1,480
F⁻	-	1:1,480	Bi³⁺ + Askorbik Asit	1:30	-
Cl⁻	1:350	1:1481	Cu²⁺ + Tiyo Üre	1:19	-
Br⁻	1:245	1: 7	Hg⁺ + Üre	1:25	-
I⁻	1:565	1: 15	Mn²⁺ + KSCN	1:240	-

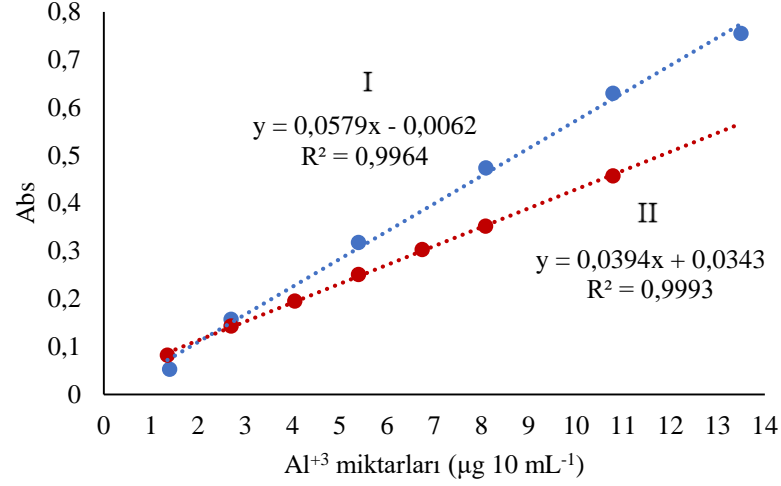
(*) 1S4 için Yapay numune analizinde kullanılmak üzere bu katyonlar için ligand hacmi 1,5 mL olarak alınmıştır.

4.3. Alüminyumun Analitik Tayini

4.3.1. Kalibrasyon eğrisi ve analitik hesaplama sonuçları

Optimum koşullar altında Al³⁺ konsantrasyonu 1S4 ligandı için 1,4-13,5 µg mL⁻¹ ve 8S5 ligandı için 1,35-10,79 µg mL⁻¹ aralığında olduğunda Lambert Beer Yasası'na uymaktadır (Bkz. Şekil 4.13). Absorpsiyon ve konsantrasyon arasındaki ilişki 1S4 ligandı için $[A = 0,0579C - 0,0062, r^2 = 0,9964]$, 8S5 ligandı için $[A = 0,0394C + 0,0343, r^2 = 0,9993]$. Burada C µg Al³⁺/10 mL ve A kompleksin çözeltisinin absorpsiyonudur. Kalibrasyon eğrisi için yapılan istatistiksel hesaplama sonuçları Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Molar absorptivite katsayısı 1S4 ligandı için $1,4736 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹, 8S5 ligandı için $1,3069 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹'dir. LOD değeri 1S4 ligandı için 0,01139 µg mL⁻¹

ve 8S5 ligandı için 0,00837 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir. LOQ değeri 1S4 ligandı için 0,0345 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 8S5 ligandı için 0,0253 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.13. Kalibrasyon eğrisi; (I) 1S4 ligandı için 413,00 nm, l=1 cm, pH=5; (II) 8S5 ligandı için 406,50 nm, l=1 cm, pH=3

Tablo 4.3. 1S4 ligandının kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar (n=5 ,Güven seviyesi %95, t=2,78)

Alınan numune $\mu\text{g 10 mL}^{-1}$	Absorbans (X_i)	Ortalama absorbans (\bar{X})	Standard sapma (s)	Bağlı standard sapma (BSS%)	Güven aralığı (GA)
1,400	0,053-0,050-0,055-0,055-0,050	0,053	0,003	4,772	0,053±0,003
2,700	0,157-0,155-0,158-0,160-0,156	0,157	0,002	1,224	0,157±0,002
5,400	0,318-0,320-0,319-0,313-0,318	0,318	0,003	0,851	0,318±0,003
8,100	0,472-0,478-0,473-0,475-0,474	0,474	0,002	0,485	0,474±0,003
10,700	0,630-0,632-0,626-0,633-0,628	0,630	0,003	0,455	0,630±0,004
13,500	0,764-0,757-0,752-0,745-0,756	0,755	0,007	0,925	0,755±0,009

Tablo 4.4. 8S5 ligandının kalibrasyon eğrisi verileri için istatistiksel hesaplamalar ($n=5$, Güven seviyesi %95, $t=2,78$)

Alınan numune μg 10 mL^{-1}	Absorbans (X_i)	Ortalama absorbans (\bar{X})	Standard sapma (s)	Bağlı standard sapma (BSS%)	Güven Aralığı (GA)
1,350	0,081-0,083-0,080-0,084-0,820	0,082	0,002	2,439	0,082 \pm 0,003
2,700	0,145-0,141-0,142-0,142-0,145	0,143	0,002	1,398	0,143 \pm 0,003
4,050	0,198-0,195-0,190-0,195-0,197	0,195	0,003	1,538	0,195 \pm 0,004
5,400	0,251-0,252-0,250-0,250-0,252	0,251	0,001	0,398	0,251 \pm 0,001
6,750	0,300-0,300-0,302-0,305-0,308	0,303	0,003	0,990	0,303 \pm 0,004
8,090	0,355-0,353-0,352-0,352-0,348	0,352	0,003	0,852	0,352 \pm 0,004
10,790	0,459-0,455-0,455-0,458-0,458	0,457	0,002	0,437	0,457 \pm 0,003

4.3.2. Yapay karışımda Al tayini

1S4 ligandı için geliştirilen yöntem, Al^{3+} , Mg^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarından oluşan yapay karışımda denenmiştir (Bkz. Tablo 4.5). Standart sapma, bağlı hata ve mutlak hata sonuçları istenilen düzeydedir.

Tablo 4.5. Yapay karışımda alüminyum tayini ($n=5$)

Alınan numune, mL	İçerdiği Al^{3+} miktarı, μg 10 mL^{-1}	İlave edilen standard Al^{3+} , μg 10 mL^{-1}	Bulunan Al^{3+} , \bar{x} , μg 10 mL^{-1}	Standard sapma, s	Bağlı Hata %	Mutlak hata, $\bar{I}\bar{x} - x_{\text{gerçek}}$
1	5,400	-	5,540	0,151	2,593	0,140
1	5,400	2,700	8,230	0,059	1,605	0,130
1,5	8,100	-	8,020	0,192	0,865	0,070
1,5	8,100	2,700	10,750	0,270	0,370	0,040

4.3.3. İlaç süspansiyonunda Al tayini

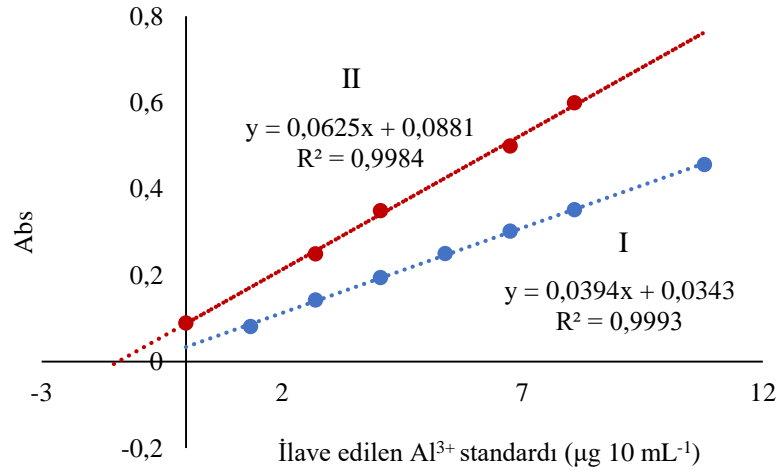
Metod sertifikalı bir ilaç olan “Kompensan®” a uygulanmıştır. Sonuçlar istatistiksel olarak Tablo 4.6’da verilmiştir. Deneysel olarak tayin edilen Al değeri, sertifika değerine oldukça yakındır.

Tablo 4.6. Kompensan® ilaç numunesinde alüminyum tayini, (n=5, Güven seviyesi %95, t=2,78)

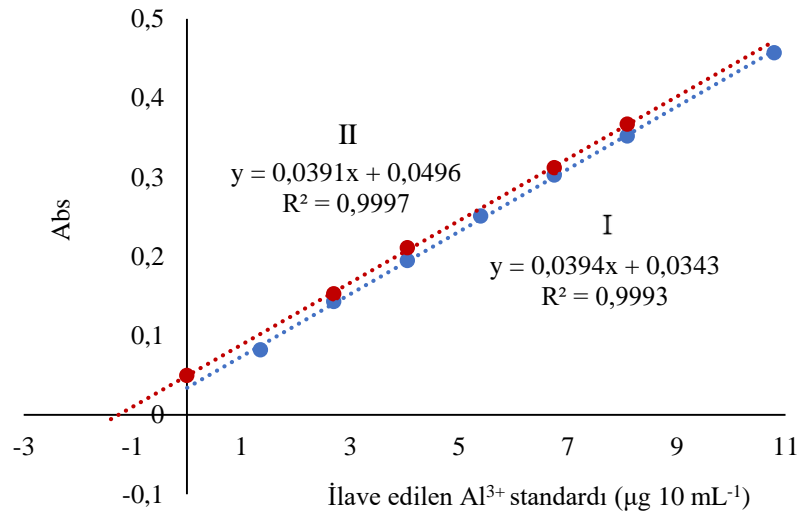
Sertifika değeri, alüminyum, mg	Bulunan alüminyum, (GA)	Standard sapma, s	Bağlı standard sapma, (BSS%)	%Bağlı hata, (%BH)
62,800	59,930± 0,067	0,054	2,140	4,570

4.3.4. İçme ve çeşme suyunda Al tayini

8S5 ligandı için geliştirilen yöntem standart ilave yöntemi ile içme ve çeşme suyu örneklerine uygulanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda çeşme suyu numunesinde 14,096 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Al ve içme suyu numunesinde ise 12,685 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Al bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15). Yapılan çalışmanın istatistiksel hesaplamaları Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.14. 8S5 ligandı ile standard ilave yöntemiyle çeşme suyunda Al³⁺ tayini, Stok Al³⁺ çözeltisi=5x10⁻⁴ M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı:ligand, l=1 cm, pH=3; (I) Kalibrasyon eğrisi, (II) Çeşme suyuna ilave edilen standard miktarları



Şekil 4.15. 8S5 ligandı ile standard ilave yöntemiyle içme suyunda Al³⁺ tayini, Stok Al³⁺ çözeltisi= 5×10^{-4} M, 406,50 nm, karşılaştırma standardı: ligand, $l=1$ cm, pH=3; (I) Kalibrasyon eğrisi, (II) İçme suyuna ilave edilen standard miktarları

Tablo 4.7. İçme ve çeşme suyuna standart ilave yönteminin uygulanması

İlave edilen std.daki Al ³⁺ miktarı, µg 10 mL ⁻¹	Bulunan Al ³⁺ miktarları ortalaması, µg 10 mL ⁻¹		Standard sapma (s)		Bağıl standard sapma (BSS%)		Güven aralığı (GA)	
	Çeşme suyu	İçme Suyu	Çeşme suyu	İçme Suyu	Çeşme suyu	İçme Suyu	Çeşme suyu	İçme Suyu
0	1,446	0,426	0,005	0,001	0,382	0,343	1,446± 0,007	0,426± 0,005
2,700	5,474	3,012	0,090	0,035	1,639	1,191	5,474± 0,112	3,012± 0,044
4,050	8,012	4,484	0,051	0,064	0,634	1,442	8,012± 0,063	4,484± 0,080
6,750	11,819	7,048	0,179	0,031	1,518	0,441	11,819± 0,223	7,048± 0,038
8,090	14,357	8,444	0,259	0,047	1,807	0,562	14,357± 0,323	8,444± 0,059

4.4. Solvatokromizmin İncelenmesi

Ligandlarımızın polar protik, polar aprotik ve apolar çözücülerdeki $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinin nasıl etkilendiklerini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada, dalga boyu kayma oranlarının en çok düşük dalga boylarında gerçekleştiği, yani moleküllerin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ligandların çözücülerdeki bu davranışlarının ileride yapılması istenen solvatokromik çalışmalara ışık tutması amaçlanmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Exley, C. (2009). Darwin, natural selection and the biological essentiality of aluminium and silicon. *Trends in Biochemical Sciences*, 34 (12), 589-593.
- [2] Ambroziaak, A. and Korzeniowski M. (2010). Using Resistance Spot Welding for Joining Aluminium Elements in Automotive Industry. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 10 (1), 5-13.
- [3] Miller, W.S, Zhuang L., Bottema, J., Wittebrood, A. J., Smet, P. D., Haszler, A., Vieregge, A. (2000). Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering: A*, 280 (1), 37-49.
- [4] Hirsch, J. (2004). Automotive Trends in Aluminium - The European Perspective. *Materials forum*, 28, 15-23.
- [5] Liukkonen-Lilja H. and Piepponen S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives & Contaminants*, 9 (3), 213-23.
- [6] Hurwitz, A. (1977). Antacid Therapy and Drug Kinetics. *Clinical Pharmacokinetics*, 2 (4), 269-280.
- [7] Yokel, R. A. and Florence, R. L. (2006). Aluminum bioavailability from the approved food additive leavening agent acidic sodium aluminum phosphate, incorporated into a baked good, is lower than from water. *Toxicology* 227, 86-93.
- [8] Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W.A., Bièvre, P.D., Gröning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T., Prohaska, T. (2016). Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88 (3), 265-91.
- [9] Dickin, A. P. (2005). *Radiogenic Isotope Geology*. New York: Cambridge University Press.

- [10] Farndon, J. (2001). *The elements Aluminum*. New York: Benchmark Books.
- [11] Ganrot, P.O. (1986). Metabolism and possible health effects of aluminium. *Environmental Health Perspectives*, 65:363–441.
- [12] Bertholf, R.L., Wills, M.R. and Savory, J. (1988). Handbook on toxicity of inorganic compounds. H.G. Seiler, H. Sigel (Ed), *Marcel Dekker* (55–65). New York
- [13] McLachlan, D.R.C. (1995). Aluminium and the risk for Alzheimer's disease. *Environmentrics*, 6 (3), 233-275.
- [14] Dreosti, I. and Smith, R. (1983). Neurobiology of the Trace Elements, *Humana Press*, Vol. 2, New Jersey.
- [15] *Acta Pharmacologica et Toxicologica*, Vol. 59, Supplement VII, 1986. First Conference on Metabolism of Trace Elements Related to Human Diseases, Norway, June 10-13, 1985.
- [16] Birchall, J.D. (1991). The toxicity of aluminium and the effect of silicon on its bioavailability. M. Nicolini, P.F. Zatta, B. Corain (Ed). *Aluminium in chemistry, biology and medicine* (53–69). Verona: Cortina International.
- [17] Sorrenson, J. R. J., Campbell, I. R., Tepper, L. B., and Lingg, R. D. (1974). Aluminum in the environment and human health. *Environmental Health Perspectives*, 8, 3-95.
- [18] Nayak, P. (2002). Aluminium: impacts and disease. *Environmental Research*. 89(2), 101–115.
- [19] Burtis, C. A., Ashwood, E. A. *Fundamentals of clinical chemistry, 5th Edition*. (2001). Philadelphia: W. B. Saunders.
- [20] Matsumoto, H. (2000). Cell biology of aluminum toxicity and tolerance in higher plants. *International Review of Cytology*, 200, 1-46.
- [21] Koch, K. R., Pougnet, M. A. B, Villiers, S. De., and Montegudo, F. (1988). Increased urinary excretion of aluminum after drinking tea. *Nature* 333 (6169), 122.
- [22] Greger, J. L., Goetz, W., and Sullivan, D. (1985). Aluminum levels in foods cooked and stored in aluminum pans, trays and foil. *Journal of Food Protection*. 48 (9), 772-777.
- [23] Lin, J. L., Yang, Y. J., Yang, S. S., and Leu, M. L. (1997). Aluminum utensils contribute to aluminum accumulation in patients with renal disease. *American Journal of Kidney Diseases*, 30 (5), 653-658.

- [24] Exley, C. (1998). Does antiperspirant use increase the risk of aluminium-related disease, including Alzheimer's disease? *Molecular Medicine Today*, 4 (3), 107-109.
- [25] Sorrenson, J. R. J., Campbell, I. R., Tepper, L. B., and Lingg, R. D. (1974). Aluminum in the environment and human health. *Environmental Health Perspectives*, 8, 3-95.
- [26] DeVoto, E. and Yokel, R. A. (1994). The biological speciation and toxicokinetics of aluminum. *Environmental Health Perspectives*, 102 (11), 940-951.
- [27] Yokel, R.A., Hicks, C.L. and Florence, R.L. (2008). Aluminum bioavailability from basic sodium aluminum phosphate, an approved food additive emulsifying agent, incorporated in cheese. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (6), 2261-2266.
- [28] Levesque, L., Mizzen, C. A., McLachlan, D. R., and Fraser, P. E. (2000). Ligand specific effects on aluminum incorporation and toxicity in neurons and astrocytes. *Brain Research*, 877, 191-202.
- [29] Wills, M. R. and Savory, J. (1985). Water content of aluminum, dialysis dementia, and osteomalacia. *Environmental Health Perspectives*, 63, 141-147.
- [30] United States Environmental Protection Agency. (2018). *2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*, Washington.
- [31] Rahman, H, Channon, S. M., Parkinson, I. S., Skillen, A.W., Ward, M.K., Kerr, D.N. (1985). Aluminum in the dialysis fluid. *Clinical Nephrology*, 1, S78-83.
- [32] Salusky, I.B., Foley, J., Nelson, P., Goodman, W.G. (1991). Aluminum Accumulation during Treatment with Aluminum Hydroxide and Dialysis in Children and Young Adults with Chronic Renal Disease. *The New England Journal of Medicine*, 324, 527-531.
- [33] Perrett, D. (2003). Clinical and forensic applications of capillary electrophoresis by J. R. Petersen, A. A. Mohammed. *Chromatographia*, 57 (7/8), 553.
- [34] National Kidney Foundation. (2003). K/DOQI clinical practice guidelines for bone metabolism and disease in children with chronic kidney disease. *American Journal of Kidney Diseases*, 46, 1-121.
- [35] Northwest Renal Network. (2005). *Monitoring Your Dialysis Water Treatment System*. Washington. <http://www.nwrenalnetwork.org> (Erişim tarihi: 04.04.2019)
- [36] U.S. department of health and human services. (2008). *Toxicological profile for Aluminum*. Atlanta.

- [37] Santarossa, D. G., Talio, M. C. and Fernández, L. P. (2016). Aluminium traces determination in biological and water samples using a novel extraction scheme combined with molecular fluorescence. *Microchemical Journal*, 129, 274-280.
- [38] Minshall, C., Nadal, J. and Exley, C. (2014). Aluminium in human sweat. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28 (1), 87-88.
- [39] Antoine, J. M. R., HooFung, L. A., Grant, C. N. (2017). Assessment of the potential health risks associated with the aluminium, arsenic, cadmium and lead content in selected fruits and vegetables grown in Jamaica. *Toxicology Reports*, 4, 181-187.
- [40] Eroglu E. İ., Gulec, A. and Ayaz A. (2018). Determination of aluminium leaching into various baked meats with different types of foils by ICP-MS. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42 (12).
- [41] Frankowski, M. (2014). Aluminium and Its Complexes in Teas and Fruity Brew Samples, Speciation and Ions Determination by Ion Chromatography and High-Performance Liquid Chromatography–Fluorescence Analytical Methods. *Food Analytical Methods*, 7 (5), 1109–1117.
- [42] Hydes, D. J. and Liss, P. S. (1976). Fluorimetric Method for the Determination of Low Concentrations of Dissolved Aluminium in Natural Waters. *Analyst*, 101, 922-931.
- [43] Fairman, B. and Sanz-Medel, A. (1996). Flow injection-mini-column technique with ICP-AES detection for the isolation and preconcentration of the fast reactive aluminium fraction in waters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 355, 757-762.
- [44] Dagnall, R.M., Kirkbright, G.F., West, T.S., Wood, R. (1972). The simultaneous determination of six metals in aluminium alloys by atomic-fluorescence spectrophotometry. *Analyst*, 97, 245-249.
- [45] Woolfson, A.D. and Gracey, G.M. (1987). Matrix effects in the determination of aluminium in dialysis fluids by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 112, 1387-1389.
- [46] Wilson, A. D. and Sergeant, G. A. (1963). The colorimetric determination of aluminium in minerals by pyrocatechol violet. *Analyst*, 88, 109-112.
- [47] Robertson, G. (1950). The colorimetric determination of aluminium in silicate materials. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1 (2), 59-63.

- [48] Lima, L. C., Papai and R., Gaubeur, I. (2018). Butan-1-ol as an extractant solvent in dispersive liquid-liquid microextraction in the spectrophotometric determination of aluminium. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50, 175-181.
- [49] Walker, J. and Jackson, K. (2018). Spectrophotometric determination of aluminum in human sweat using Alizarin Yellow R. *255th ACS National Meeting & Exposition*, Washington: American Chemical Society, 198.
- [50] Birgani, N. T. and Elhami, S. (2017). Development of a Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method Combined with UV-Visible Spectrophotometry for Determination of Trace Aluminum(III) in Water, Wastewater, Food, Biological, and Pharmaceutical Samples. *Journal of AOAC International*, 100(1), 224-229.
- [51] Rastogia, L., Dash, K. and Ballal, A. (2017). Selective colorimetric/visual detection of Al³⁺ in ground water using ascorbic acid capped gold nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 124-132.
- [52] Gao, Zihan; Gao, Zihui (2016). Detection agent for determining aluminum content in water. Çin, No: 105424683.
- [53] Siringkhawut, W., Khanhuathon, Y., Chantiratikul, P., Ponhong, K., Grudpan, K., (2016). A green sequential injection spectrophotometric approach using natural reagent extracts from heartwood of *Cesalpinia sappan* Linn. for determination of aluminium. *Analytical Science & Technology*, 32 (3), 329-336.
- [54] Zhou, T., Huang, Y., Yuan, D., Feng, S., Zhu, Y., Ma, J. (2016). A sensitive flow-injection analysis method with iminodiacetate chelation and spectrophotometric detection for on board determination of trace dissolved aluminum in seawater. *Analytical Methods*, 8, 4473.
- [55] Khajehsharifi, H., Solhjoo, A. and Bordbar M. M. (2016). Design of an Optical Sensor for Aluminium(III) Determination Based on Immobilization of Eriochrome Cyanine R on a Triacetylcellulose. *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, 3 (2), 145-152.
- [56] Schiff, H. (1864). Eine neue Reihe organischer Diamine. *Liebigs Annalen der Chemie*, 343-370.
- [57] Dede, B. (2007) *Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [58] Yıldırım, L.T., Kurtaran, R., Namli, H., Azaz, A.D., Atakol, O. (2007). Synthesis, crystal structure and biological activity of two new heterotrinnuclear thiocyanato bridged Cu(II)–Hg(II)–Cu(II) complexes. *Polyhedron*, 26 (15), 4187-4194.
- [59] Tai, A.W., Lien, E.J., Lai, M.M.C., Khwaja, T.A. (1984). Novel N-hydroxyguanidine derivatives as anticancer and antiviral agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 27 (2), 236-238.
- [60] Przybylski, P., Huczynski, A., Pyta, K., Brzezinski, B., Bartl, F. (2009). Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenol. *Current Organic Chemistry*, 13 (2), 124-148.
- [61] Lapasam, A.; Dkhar, L.; Joshi, N.; Poluri, K. M.; Kollipara, M. R. (2019). Antimicrobial selectivity of ruthenium, rhodium, and iridium half sandwich complexes containing phenyl hydrazone Schiff base ligands towards *B. thuringiensis* and *P. aeruginosa* bacteria. *Inorganica Chimica Acta*, 484, 255–263.
- [62] Shaik, M. V. and Dastageer, M. S. (2016). Synthesis, spectroscopic studies and biological activities of copper (II) and Nickel (II) Schiff base complexes. *International Journal of Frontiers in Science and Technology*, 4 (1), 1-16.
- [63] Ay, E. Synthesis and Characterization of Schiff Base 1-Amino-4-methylpiperazine Derivatives. *Celal Bayar University Journal of Science*, 12 (3), 375-392.
- [64] Shiri-Yekta Z. (2019). Removal of Th(IV) ion from wastewater using a proper Schiff base impregnated onto Amberlite XAD-4. *Particulate Science and Technology*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02726351.2018.1508099/> (Erişim tarihi: 22.04.2019).
- [65] Ganjali, M. R., Tavakoli, M., Faridbod, F., Riahi, S., Norouzi, P., Salavati-Niassari, M. (2008). Interaction study of a new bis-Bidentate Schiff's base with some metal ions and its application in fabrication of sm(III) potentiometric membrane sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1559–1573.
- [66] Martell, A.E., Perutka, J., Kong, D. (2001). Dinuclear metal complexes and ligands: Stabilities and catalytic effects. *Coordination Chemistry Reviews*, 216-217, 55-63.
- [67] Costamagna, J.; Vargas, J.; Latorre, R.; Alvarado, A.; Mena, G. (1992). Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67–88.

- [68] Tian, H., Qiao, X., Zhang, Z. L., Xie, C. Z., Li, Q. Z., Xu, J. Y. (2019). A high performance 2-hydroxynaphthalene Schiff base fluorescent chemosensor for Al³⁺ and its applications in imaging of living cells and zebrafish in vivo. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 207, 31-38.
- [69] Kaitner, B. and Zbacnik, M. (2012). Solvent-free Mechanochemistry of Two Thermochromic Schiff Bases. *Acta Chimica Slovenica*, 59 (3), 670-679.
- [70] Cindric, M., Pavlovic, G., Katava, R., Agustin, D. (2017). Towards a global greener process: from solventless synthesis of molybdenum(VI) ONO Schiff base complexes to catalyzed olefin epoxidation under organic-solvent-free conditions. *New Journal of Chemistry*, 41, 594.
- [71] Argauer, R. J. and White, C. E. (1964). Effect of Substituent Groups on Fluorescence of Metal Chelates. *Analytical Chemistry*, 36 (11), 2141-2144.
- [72] Kianfar, A. H., Paliz, M., Roushani, M., Shamsipur, M. (2011). Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of vanadyl tridentate Schiff base complexes. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82 (1), 44-48.
- [73] Mandhare, D. B. and Barhate, V. D. (2016). Development of extractive spectrophotometric method for the determination of iron (III) with schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol. *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 8 (4), 89-91.
- [74] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. (2016). Development of extractive spectrophotometric method for the determination of manganese (II) with Schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino)methyl]-4-nitrophenol. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 3 (3), 421-423.
- [75] Mandhare, D. B., Barhate, V. D. (2015). Development of extractive spectrophotometric method for the determination of ruthenium (III) With Schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol. *Journal of Applicable Chemistry*, 4 (4), 1243-1247.
- [76] Fasina, T. M., Ejia, F. N., Dueke-Eze, C. U., Idika, N. (2013). Substituent effect on the antimicrobial activity of Schiff bases derived from 2-aminophenol and 2-aminothiophenol. *International Journal of Biological Chemistry*, 7 (2), 79-85.
- [77] Zhou, F., Wang, H., Liu, P., Hu, Q., Wang, Y., Liu, C, Hu, J. (2018). A highly selective and sensitive turn-on probe for aluminum(III) based on quinoline Schiff's

- base and its cell imaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 104-110.
- [78] Gai F., Yin L., Fan M., Li L., Grahn J., Ao Y., Yang X., Wu X., Liu Y., Huo Q. Novel Schiff base (DBDDP) selective detection of Fe (III): Dispersed in aqueous solution and encapsulated in silica cross-linked micellar nanoparticles in living cell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 357-363.
- [79] Li, C.; Yue, Y. and Wang, J. (2018). Novel material for rapidly detecting heavy metal mercury, and preparation method thereof. Çin, No: 107855120.
- [80] Yongjie, D. and Chunxiang, Z. (2018). A highly selective fluorescent sensor for detection of trivalent metal ions based on a simple schiff-base. *Química Nova*, 41, 623-627.
- [81] Yan, Z., Xu, J., Wang, C., Zheng, Y., Li, P., Zhu, Y., Nie, L., Hu, L. (2018). Method for multiwavelength colorimetric distinguishing of trace amounts of Fe²⁺ and Fe³⁺ based on pyridine-schiff base derivative. Çin, No:107748161.
- [82] Zongrang, G., Qingfen, N. and Tianduo, L. (2018). Highly sensitive oligothiophene-phenylamine-based dual-functional fluorescence “turn-on” sensor for rapid and simultaneous detection of Al³⁺ and Fe³⁺ in environment and food samples. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 200, 76-84.
- [83] Reichardt, C. (1988), Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 82 (3), 382.
- [84] Sobolewski, A. L., Domcke, W., Dedonder-Lardeux, C., Jouvet, C. (2002). Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 1093-1100.
- [85] Marini, A., Muñoz-Losa, A., Biancardi, A., Mennucci, B. (2010). What is Solvatochromism? *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 17128–17135.
- [86] Sharma, N., Jain, S. K. and Rastogi, R. C. (2007). Solvatochromic study of excited state dipole moments of some biologically active indoles and tryptamines. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 171-176.
- [87] Catalan, J. and Catalan, J. P. (2011). On the solvatochromism of the $n \leftrightarrow \pi^*$ electronic transitions in ketones. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 4072–4082.

- [88] Erdik, E. (2008). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. (5. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- [89] The International Council for Harmonisation (ICH). (2005). *Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1)*. <https://www.ich.org> (Erişim tarihi: 22.04.2019)
- [90] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). Enstrümantal Analiz İlkeleri. (Çev: E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [91] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2004). Analitik Kimya Temel İlkeler. (Çev: E. Kılıç ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [92] Smallwood, I. M. (1996). *Handbook of organic solvent properties*. New York: Arnold.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dila ERCENGİZ
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir/1992
E-Posta : dila.ercengiz@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2015, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2018, Bildiri, UYSAL, Ü.D., ERCENGİZ, D., KARAOSMANOĞLU, O., SIVAS, H., BERBER, H., Theoretical and Experimental Electronic Transition Behaviour Study of 2-((4-(dimethylamino)benzylidene) amino)-4-methyl phenol and Its Cytotoxicity, International Chemistry & Biology Conference'18, Sharm El Sheikh, Egypt, 54.
- 2018, Bildiri, UYSAL, Ü.D., KARAOSMANOĞLU, O., BERBER, H., ERCENGİZ, D., SIVAS, H., Characterization and Biological Activities of Certain Substituted o-Hydroxy Schiff Bases, International Chemistry & Biology Conference'18, Sharm El Sheikh, Egypt, 24.
- 2017, Makale, (2017). Theoretical IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectra of certain Schiff bases derived substituted-2-aminophenol and hydroxyl benzaldehyde, Chemical Sciences Journal Open Access, 8 (2),102.
- 2017, Bildiri, ERCENGİZ D., BERBER, H., UYSAL, Ü. D., Theoretical IR, UV, ¹H and ¹³C-NMR spectra of certain Schiff bases derived substituted-2 aminophenol and hydroxyl benzaldehyde, 4th European Chemistry Congress, Barselona, Spain.
- 2017, Poster Sunumu, Bazı Schiff Bazı Türevi Moleküllerin Çözücüye Bağlı Kayma ve Elektronik Geçiş Özelliklerinin Teorik Olarak Araştırılması, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Bülent Ecevit Üniversitesi.
- 2016, Anadolu Üniversitesi BAP, Bazı Doğal Bileşiklerin Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) ve Yarı Deneysel (MOPAC) Metotlarıyla Antioksidan Aktivite Hesaplamaları

ve Bu Bileşiklerin Tayinleri, 1605F470 No'lu Projede Araştırmacı, Anadolu Üniversitesi.

- 2015, Anadolu Üniversitesi BAP, Sübstitüe 2-Aminofenol ile Sübstitüe Hidroksi Benzaldehit Türevi Bileşiklerinden Oluşan Bazı Schiff Bazlarının Sentezi, Spektroskopik Çalışması ve Çeşitli Numunelerde Metal Tayininde Kullanımının Araştırılması, 1509F633 No'lu Projede Araştırmacı, Anadolu Üniversitesi.

