

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**N-ALKİL SUBSTİTUE DİAZAFLAVONYUM BROMÜR BİLEŞİKLERİNİN İYON
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Serhat GÜN

HAZİRAN 2014

**TRABZON
KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**N-ALKİL SUBSTİTUE DİAZAFLAVONYUM BROMÜR BİLEŞİKLERİNİN İYON
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Serhat GÜN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09/05/2014
Tezin Savunma Tarihi : 11/06/2014**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Miraç OCAK

Trabzon 2014
Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Serhat GÜN Tarafından Hazırlanan

N-ALKİL SUBSTİTUE DİAZAFLAVONYUM BROMÜR BİLEŞİKLERİNİN İYON
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 13/05/2014 gün ve 1553 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

.....

Üye : Doç. Dr. Miraç OCAK

.....

Üye : Doç. Dr. Rabiye TERZİ

.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

**Enstitü Müdürü
ÖNSÖZ**

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır.

Çalışılan ligandları sentezleyen Dr. Nuran KAHRİMAN ve Prof. Dr. Nurettin YAYLI hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamın başlangıcından tamamlanmasına kadarki bütün süreçte bilgi ve deneyimleriyle yardımlarını eksik etmeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Miraç OCAK'a sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimin ve öğretimin bir sevda, grup çalışmasının bir aile ortamı olduğunu kendisinden öğrendiğim ve bilgisinden fazlasıyla yararlandığım çok değerli hocam Prof. Dr. Ümmühan OCAK'a şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım boyunca samimi desteklerini gördüğüm, çalışma arkadaşlarım Aysel BAŞOĞLU'na, Yasemin ÇAĞLAR'a ve Davut BAŞKAN'a teşekkür ederim.

Son olarak her zaman yanımda olan ve bana olan inançlarını hiç kaybetmeyen aileme en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Serhat GÜN

Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “N-Alkil Substitue Diazaflavyonyum Bromür Bileşiklerinin İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Miraç OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 08/05/2014

Serhat GÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Flavonoidler.....	1
1.2. Flavonoidlerin Yapı Çeşitliliği.....	1
1.3. Flavonoid Sınıfları.....	2
1.4. Flavonlar	4
1.5. Flavonoller	4
1.6. Flavanonlar.....	5
1.7. Moleküler Floresans Spektroskopisi ile İlgili Bazı Kavramlar	5
1.7.1. Floresans ve Fosforesans	5
1.7.2. Elektron Spini	6
1.7.3. Stokes Kayması	7
1.7.4. Kuantum Verimi	7
1.7.5. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları	8
1.8. Moleküler Sensörler.....	8

1.9.	Sensör Özelliklerinin Belirlenmesi	9
1.9.1	Kompleks Bileşiminin Tayini	9
1.9.2.	Kararlılık Sabitlerinin Tayini	10
1.9.3.	Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Spektrofotometrik ve Spektroflorimetrik Tayini	11
1.9.4.	Seçimliliğinin Belirlenmesi.....	12
1.9.5.	Solvatokromik Özelliklerin Belirlenmesi	13
1.9.6.	Termokromik Özelliklerin Belirlenmesi.....	13
1.10.	Floroionoforlar.....	13
1.11.	Analitik Kimyada Floroionoforların Kullanımı	14
1.12.	Literatürde Demir Tayini İçin Önerilen Floroionofor Bileşikler	14
1.13.	Önerilen Çalışmanın Amacı	19
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	20
2.1.	Kullanılan Cihazlar	20
2.2.	Kullanılan Kimyasallar	20
2.3	Kullanılan Ligandlar	21
2.4.	Yapılan Ölçümler	21
2.4.1.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması.....	21
2.4.2.	Kasyon ve Anyon Çözeltilerinin Hazırlanması	22
2.4.3.	Sandy-Soil Standart Referans Materyali Numunesinin Hazırlanması.....	22
2.4.4.	Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi	22
2.4.5.	Metal-Ligand Etkileşiminin Belirlenmesi.....	23
2.4.6.	Aşırı Metal Konsantrasyonunun Floresans Spektrumu Üzerine Etkisi	24
2.4.7.	Spektroflorimetrik Titrasyonlar	24
2.4.8.	Metal-ligand Kompleks Bileşimlerinin Tespiti	24
2.4.9.	Metal-Ligand Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi.....	25

2.5.	C8 ligandı ile Spektroflorimetrik Demir Tayini.....	25
2.6.	Ligandların Anyonlarla Etkileşiminin Belirlenmesi.....	26
2.6.1.	Çözelti Rengindeki Değişmeler.....	26
2.6.2.	Spektrofotometrik ve Spektroflorimetrik Ölçümler	26
3.	BULGULAR	27
3.1.	Aşırı Metal Nitrat Konsantrasyonunun Ligandların Floresans Spektrumlarına Etkisi.....	27
3.2.	Spektroflorimetrik Titrasyon Grafikleri.....	31
3.3.	Metal-Ligand Kompleks Bileşimlerinin Tespiti için Grafikler	48
3.4.	Metal-Ligand Kompleks Kararlılık Sabiti Tayini Grafikleri	54
3.5.	Anyonlar için Kolorimetrik Gözlemler	60
3.6.	Anyonlar için Ligandların Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimler	62
3.7.	Anyonlar için Ligandların Emisyon Spektrumlarındaki Değişimler	65
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	69
5.	KAYNAKLAR.....	77

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

N-ALKİL SUBSTİTUE DİAZAFLAVONYUM BROMÜR BİLEŞİKLERİNİN İYON
SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serhat GÜN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Miraç OCAK
2014, 82 Sayfa

Bu çalışmada 8 adet N-alkil türevli diazaflavonyum bromür bileşiğinin metal kationları ve anyonlarla etkileşimi spektrofotometrik ve spektroflorimetrik yöntemlerle incelenmiştir. Söz konusu bileşiklerle ilgili literatürde benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ölçüm sonuçları alkil gruplarının bu etkileşim üzerindeki önemini ortaya koymuştur. Sekiz karbonlu alkil grubu taşıyan **C8** ligandının en yüksek floresans şiddeti gösterdiği tespit edilmiştir. İncelenen ligandlardan bazılarının (K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+}) kationları arasından sadece Al^{3+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarıyla kararlı kompleksler verdiği spektroflorimetrik ölçümlerle ortaya konulmuştur. Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonları 1:1 kompleksleri oluştururken Al^{3+} iyonu 2:1 kompleksi oluşturur. **C8** ligandının Fe^{3+} iyonunun spektroflorimetrik tayininde kullanılabileceği gösterilmiştir. Metodun doğruluğu standart toprak-kum referans materyalinin standart ilave etme metodu kullanılarak analizi ile gösterilmiştir. Tayin aralığı 0,7-2,0 ppm olarak belirlenmiştir. Ayrıca tüm ligandların F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , CN^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , HCO_3^- , SCN^- ve $H_2PO_4^-$ anyonları arasından siyanür ve karbonat iyonları için kolorimetrik sensör olabileceği gösterilmiştir. **C8** ligandının metanol-su (1:1) ortamında yalnızca karbonat iyonu için pembeden maviye renk değiştirdiği belirlenmiştir. Metodun gözlenebilme sınırının 2×10^{-3} M olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diazaflavonyum, Metal, Anyon, Sensör, Spektroflorimetri, Metot

Master Thesis

SUMMARY

THE INTERACTION OF N-ALKYL SUBSTITUED DIAZAFLAVANONIUM
BROMIDE COMPOUNDS WITH CATIONS AND ANIONS WAS INVESTIGATED
BY MEAND OF SPECTROPHOTOMETRIC AND SPECTROFLUORIMETRIC
METHODS

Serhat GÜN

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Graduate Program

Supervisor: Assoc. Prof. Miraç OCAK

2014, 82 Sayfa

In this study, the interaction of N-alkyl substituted diazaflavanonium bromide compounds with cations and anions was investigated by meand of spectrophotometric and spectrofluorimetric methods. There is not find about these properties of the compounds in literature. The study shows that alkyl groups are important in the interaction of ligands with metal cations and anions. **C8**, N-octyl derivatived compound, has the highest fluorescence intensity between the tested ligand. Spectrofluorimetric measurements disclosed that some ligands form stable complexes with Al^{3+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} ions between K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Na^+ and Ba^{2+} ions. Fe^{3+} and Cu^{2+} ions form the 1:1 complexes while Al^{3+} ion forms 2:1 (M:L) complex. **C8** compound was used as a fluorescent sensor in determination of Fe^{3+} . The accuarcy of method was showed by using a sandy-soil standard reference material. Determination range is from 0,7 to 2,0 ppm. The effect of such as F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , CN^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , HCO_3^- , SCN^- and H_2PO_4^- anions was investigated in case of all ligands. **C8** compound showed a colorimetric sensor property only for carbonate ion between the tested anions with color change from pink to blue in methanol-water (1:1) solution. Detection limit is 2×10^{-3} M.

Key Words: Diazaflavonium, Metal, Anion, Sensor, Spectrofluorimetry, Metod

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Genel flavonoid iskeleti	1
Şekil 2. Flavonoid yapılarında substituentlerin en yaygın yerleşme pozisyonları	2
Şekil 3. Onoid ve anoid grubuna ait bazı flavonoid yapılar	3
Şekil 4. Flavon yapısı	4
Şekil 5. Flavonol yapısı	4
Şekil 6. Dihidro- γ -piron yapısı	5
Şekil 7. Uyarılmış halden temel hale dönen madde için floresans ve fosforesans olayları	6
Şekil 8. Stokes Kayması	7
Şekil 9. Saksitoksin (STX) ve tayini için önerilen floresent crown bileşikleri.....	9
Şekil 10. Bazı floresent gruplar.....	14
Şekil 11. Fe^{3+} tayini için önerilen metoksikumarin taşıyan floroionofor bileşik.....	15
Şekil 12. Fe^{3+} tayini için önerilen naftalen floroforu taşıyan floroionofor bileşik.....	15
Şekil 13. Fe^{3+} tayini için naftalen taşıyan aminodihidroksamik asit	16
Şekil 14. Fe^{3+} tayini için hidroksi-naftalen taşıyan tiyosemikarbazon	17
Şekil 15. Fe^{3+} tayini için önerilen rodamin bazlı floresent bileşik.....	17
Şekil 16. Fe^{3+} tayini için önerilen 4-hidroksikinolin	18
Şekil 17. Fe^{3+} tayini için önerilen 4-hidroksikinolin 1-naftol-2 sulfonat'ın potasyum tuzu.....	18
Şekil 18. Kullanılan QM-4-2006 PTI spektrofotometre cihazı	20
Şekil 19. Kullanılan ligandın yapısı	21
Şekil 20. K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Na^+ ve Ba^{2+} metallerin C5 ligandının floresans spektumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).	27

Şekil 21.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C6 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	27
Şekil 22.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C5 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C7 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	28
Şekil 23.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C8 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	28
Şekil 24.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C9 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	29
Şekil 25.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C10 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	29
Şekil 26.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C11 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	30
Şekil 27.	$K^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Na^+$ ve Ba^{2+} metallerin C14 ligandının floresans spektrumuna etkisi (Metal Nitratlar: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C5 Ligandı: $2,58 \times 10^{-5}$ M).....	30
Şekil 28.	350-500 nm arasında C5 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Cu(NO_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	31
Şekil 29.	350-500 nm arasında C5 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Fe(NO_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	31
Şekil 30.	350-500 nm arasında C5 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Al(NO_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	32
Şekil 31.	350-500 nm arasında C5 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Hg(NO_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	32
Şekil 32.	350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Cu(NO_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	33

Şekil 33.	350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	33
Şekil 34.	350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	34
Şekil 35.	350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	34
Şekil 36.	350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	35
Şekil 37.	350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	35
Şekil 38.	350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	36
Şekil 39.	350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	36
Şekil 40.	350-500 nm arasında C8 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	37
Şekil 41.	350-500 nm arasında C8 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	37
Şekil 42.	350-500 nm arasında C8 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	38
Şekil 43.	350-500 nm arasında C8 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	38
Şekil 44.	350-500 nm arasında C9 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	39
Şekil 45.	350-500 nm arasında C9 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	39
Şekil 46.	350-500 nm arasında C9 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	40

Şekil 47.	350-500 nm arasında C9 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	40
Şekil 48.	350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	41
Şekil 49.	350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	41
Şekil 50.	350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	42
Şekil 51.	350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	42
Şekil 52.	350-500 nm arasında C11 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	43
Şekil 53.	350-500 nm arasında C11 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	43
Şekil 54.	350-500 nm arasında C11 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	44
Şekil 55.	350-500 nm arasında C11 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	44
Şekil 56.	350-500 nm arasında C11 ligandının floresans spektrumuna değişen Ag^+ konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, AgNO_3 : $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	45
Şekil 57.	350-500 nm arasında C14 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	45
Şekil 58.	350-500 nm arasında C14 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	46
Şekil 59.	350-500 nm arasında C14 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	46
Şekil 60.	350-500 nm arasında C14 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.....	47
Şekil 61.	$[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C5}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	48

Şekil 62. $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{C5}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	48
Şekil 63. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C6}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	49
Şekil 64. $[\text{Al}^{3+}]/[\text{C6}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	49
Şekil 65. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C7}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişim	50
Şekil 66. $[\text{Al}^{3+}]/[\text{C7}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	50
Şekil 67. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C8}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	51
Şekil 68. $[\text{Fe}^{3+}] / ([\text{C8}] + [\text{Fe}^{3+}])$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	51
Şekil 69. $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{C9}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	52
Şekil 70. $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{C10}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	52
Şekil 71. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C11}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	53
Şekil 72. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C14}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi	53
Şekil 73. C5 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda_{em}=403$ nm	54
Şekil 74. C5 ligandı için $1/[\text{Fe}^{3+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda_{em}=403$ nm.....	54
Şekil 75. C6 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda_{em}=412$ nm	55
Şekil 76. C6 ligandı için $1/[\text{Al}^{3+}]^2$ 'ye karşı $F_o/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=416$ nm.....	55
Şekil 77. C7 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=411$ nm	56
Şekil 78. C7 ligandı için $1/[\text{Al}^{3+}]^2$ 'ye karşı $F_o/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=411$ nm.....	56
Şekil 79. C8 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=409$ nm	57
Şekil 80. C8 ligandı için $1/[\text{Fe}^{3+}]$ 'ye karşı $F_o/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=414$ nm.....	57
Şekil 81. C9 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=411$ nm	58
Şekil 82. C10 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=412$ nm	58
Şekil 83. C11 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=410$ nm	59
Şekil 84. C14 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_o/(F_o-F)$ grafiği. $\lambda=415$ nm	59
Şekil 85. Anyonların C6 Ligandına Etkisi	60
Şekil 86. Anyonların C7 Ligandına Etkisi	60
Şekil 87. Anyonların C8 Ligandına Etkisi	60

Şekil 88. Anyonların C9 Ligandına Etkisi	61
Şekil 89. Anyonların C10 Ligandına Etkisi	61
Şekil 90. Anyonların C11 Ligandına Etkisi	61
Şekil 91. Anyonların C14 Ligandına Etkisi	61
Şekil 92. Anyonların C6 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	62
Şekil 93. Anyonların C7 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	62
Şekil 94. Anyonların C8 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	63
Şekil 95. Anyonların C9 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	63
Şekil 96. Anyonların C10 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	64
Şekil 97. Anyonların C11 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	64
Şekil 98. Anyonların C14 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi	65
Şekil 99. Anyonların C6 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	65
Şekil 100. Anyonların C7 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	66
Şekil 101. Anyonların C8 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	66
Şekil 102. Anyonların C9 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	67
Şekil 103. Anyonların C10 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	67
Şekil 104. Anyonların C11 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	68
Şekil 105. Anyonların C14 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi	68
Şekil 106. Artan demir konsantrasyonunun C8'in floresans şiddetine etkisi	73
Şekil 107. Demir tayini için standart ilave etme metodu grafiği	74

TABLolar DİZİNİ**Sayfa No**

Tablo 1. Ligandların uyarılma ve maksimum emisyon dalga boyları	23
Tablo 2. Kompleks Bileşimi ve Kararlılık Sabitleri	71
Tablo 3. Demir tayini için önerilen spektrofotometrik metodun özellikleri.....	75

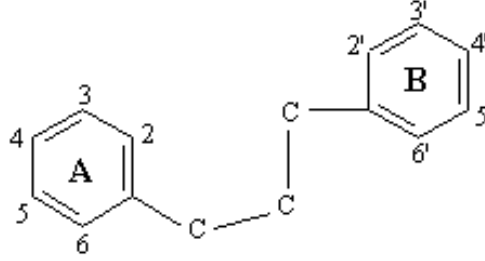
SEMBOLLER DİZİNİ

A	:	Absorbans
FI	:	Floresans Şiddeti
UV-vis:		Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
K	:	Kararlılık Sabiti
M	:	Molarite
mL	:	Mililitre
nm	:	Nanometre
pH	:	H_3O^+ iyonunun aktivitesinin eksi logaritması
g	:	gram
dak	:	dakika

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Flavonoidler

Flavonoidler, doğal ürünler içerisinde en çok çeşitliliğe sahip olan gruplardan biridir. En küçük birimi monomerik flavonoidlerdir. İki tane aromatik halkanın üç karbon atomuyla bağlanması sonucu oluşan C_{15} karbon iskeletine sahiptirler. Ana iskelette on altı tane C atomu bulunduran çok az sayıda flavonoid vardır. Aromatik halkaları üç C ve bir O atomu oluşturur ve bunlar heterosiklik yapıyla bağlıdır. Aromatik halkalar A ve B olarak adlandırılırken, heterosiklik kısım ise C olarak tanımlanır [1].

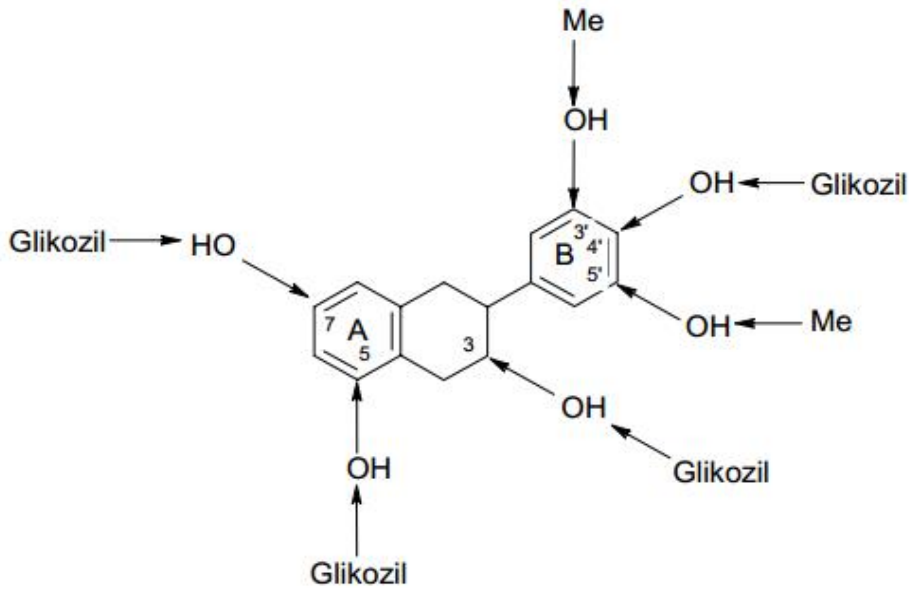


Şekil 1. Genel flavonoid iskeleti

1.2. Flavonoidlerin Yapı Çeşitliliği

Flavonoidlerin yapı çeşitliliğini sadece difenilpropan iskeletinin farklı yapılarda düzenleme özelliği ile sınırlamak doğru değildir. Aynı zamanda, her sınıf içinde, molekülün aromatik (A ve B) halkalarına bağlanan substituentlerin sayısı, özelliği ve bağlanma pozisyonları da flavonoidlerin yapısal çeşitlenmesine sebep olur [2].

Flavonoid yapılarındaki en yaygın substituentler hidroksil gruplarıdır. Doğal flavonoidlerin yapısında en fazla yedi hidroksil grubu bulunur. A halkası genellikle floroglusin tipi (C-5 ve C-7 pozisyonlarında) hidroksillenmeye müsaittir. Ancak, A halkasının başka pozisyonlarda da hidroksillendiği flavonoidler vardır. Örneğin, C-6 ve C-8 pozisyonlarının hidroksillendiği flavonoidler de çeşitli bitki türlerinde bulunur. B halkasında genellikle C-4' pozisyonu hidroksillenirken, C-3' ve C-5' pozisyonları daha sık hidroksillenmeye uygundur. Son iki pozisyondaki (C-3' ve C-5') hidroksil grupları çoğu kez metillenmeye yatkındır. Aromatik halkalarda hidroksil grubu içermeyen veya C-2' pozisyonu hidroksillenmiş flavonoidlere rastlamak çok daha düşük bir ihtimaldir.

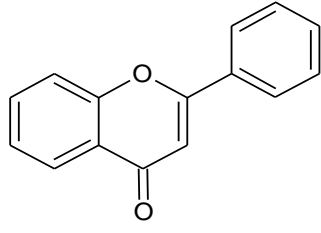


Şekil 2. Flavonoid yapılarında substituentlerin en yaygın yerleşme pozisyonları

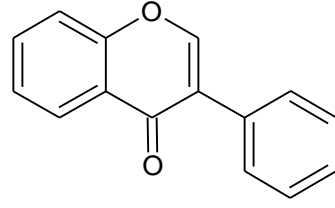
1.3. Flavonoid Sınıfları

Tüm monomerik flavonoidler iki aromatik halkanın üç karbon atomlu zincir “C3” üzerinden birleşmesiyle oluşan C15 iskeleti içerir. Difenilpropan yapısındaki propan zincirinin çeşitli yollarla değişikliğe uğramasından elde edilen farklı flavonoid sınıfları ve alt sınıfları bulunur. Üç karbonlu zincirin oksijen üzerinden aril halkası ile siklikleşmesinden trisiklik sistem oluşur. Altı üyeli heterosiklik halkanın oluşmasıyla flavonoid ve izoflavonoidler, beş üyeli halkanın oluşmasıyla ise auronoidler meydana gelir.

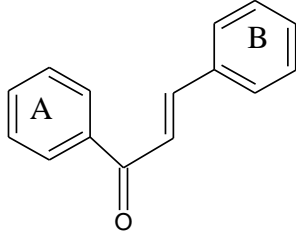
Flavonoid yapısı, ayrıca keto ve hidroksil gruplarıyla ya da doymamışlığın ilavesiyle de değiştirilebilir. Flavonoidler iskelet yapısında keto grubunun varlığıyla “onoidler” keto grubu içerenler ve “anoidler” keto grubu içermeyenler olmak üzere iki gruba ayrılırlar [3]. Böylece, flavon (3.1), izoflavon (3.2), neoflavon, kalkan (3.3) ve auron (3.4) türevleri onoid grubuna; flavan (3.5), izoflavan (3.6), kalkan ve pterokarpan (3.7) türevleri ise anoid grubuna aittir.



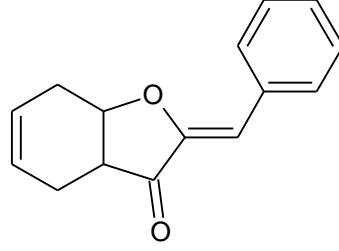
3.1 Flavon



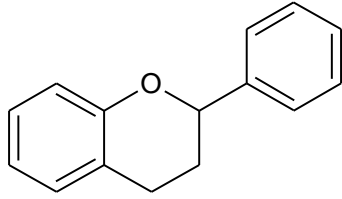
3.2 İzoflavon



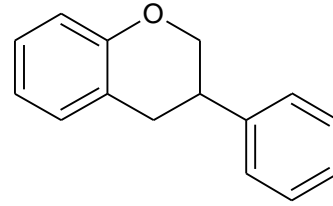
3.3 Kalkon



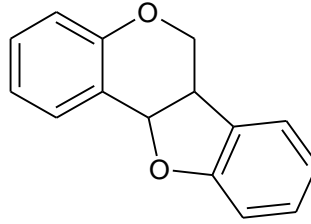
3.4 Auron



3.5 Flavan



3.6 İzoflavan

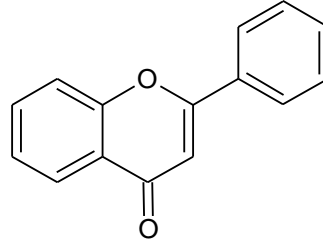


3.7 Pterokarpan

Şekil 3. Onoid ve anoid grubuna ait bazı flavonoid yapılar

1.4. Flavonlar

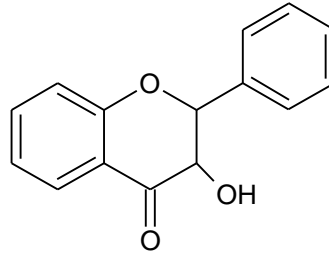
Flavonlar, flavonoidlerin bitki aleminde en yaygın rastlananlarıdır. Bu bileşiklerin karakteristik özelliği hetero halkasında C-2 ve C-3 atomları arasında çift bağın bulunmasıdır. Flavonları, flavononların 2,3-dehidro türevleri olarak tanımlayabiliriz [4]. Bitkilerde hem aglikon (serbest), hem de glikozitleri halinde bulunurlar. Günümüze kadar bitkilerden 300'ü aşkın flavon aglikon izole edildiği bilinmektedir.



Şekil 4. Flavon yapısı

1.5. Flavonoller

Flavonoller, C halkasının en fazla yükseltlendiği flavonoid sınıfıdır. Bunlar C-3 pozisyonunda hidroksil grubu içeren 2-fenilbenzo- γ -piran çekirdeği içerirler. Bu nedenle flavonollere 3-hidroksiflavonlar da denir. Flavonoller, flavonoidlerin bitkilerde en çok rastlanan ve yapı çeşidi en fazla olan sınıfıdır [5].

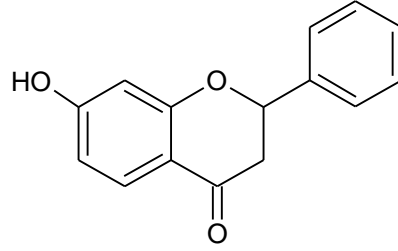


Şekil 5. Flavonol yapısı

Flavonolun farklı pozisyonlarda hidroksil ve metoksil grupları içeren türevleri bitkilerde daha yaygındır. Günümüze kadar bitkilerden 400'ün üstünde flavonol aglikon izole edilmiştir.

1.6. Flavanonlar

Flavanonlar çekirdek yapısı dayanıksız dihidro- γ -piron halkasından oluşurlar. Bu sebeple flavanonların baz veya asit etkisiyle kolayca parçalandıkları ve uygun kalkanlara dönüştükleri gözlenmiştir. Flavanon yapısında bir asimetrik karbon atomu C-2 bulunduğundan, iki optik izomer halinde bulunurlar. Bitkilerde genellikle sola çeviren izomerler halinde bulunurlar. Bu güne kadar bitkilerden 50'den fazla flavanon izole edildiği bilinmektedir [5].



Şekil 6. Dihidro- γ -piron yapısı

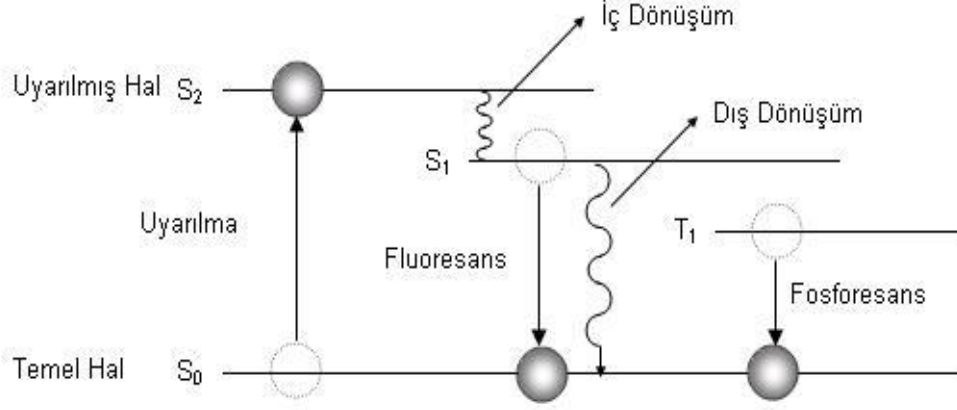
1.7. Moleküler Floresans Spektroskopisi ile İlgili Bazı Kavramlar

1.7.1. Floresans ve Fosforesans

Bazı maddeler üzerine gönderilen ışınları absorpladıktan sonra daha uzun dalga boylu ışınlar yayarlar. Bu olaya floresans denir. Floresans ve fosforesans olayları lüminesans olaylarındandır. Floresans maddelere örnek olarak çinko silikat, çinko berilyum silikat, kadmiyum silikat, kadmiyum borat, magnezyum volframat ve kadmiyum volframat bileşikleri verilebilir. Uyarıcı ışın ortadan kalktıktan sonra da emisyon devam ederse bu olaya fosforesans denir. Yani ışın ile etkileşim sonrası ışın emisyonu kısa süreli ise floresans, uzun süreli ise fosforesanstır. Fosforesans maddelerin kullanıldığı alanlara örnek olarak fosforlu saatler verilebilir. Ayrıca lamba anahtarları da uzun süreli çalıştıktan sonra kapattığımızda ışık yayarlar. Bu da fosforesans ışımaya bir örnektir.

Bazı maddelerin çözeltileri ultra viyole (UV) veya görünür bölge (GB) ışınlarla uyarılınca bunları absorbe ederek uyarılmış hale geçerler. Uyarma kesilince uyarılmış halden temel hale dönerken ışın yayarlar. Işıma yapan madde tarafından yayılan ışın absorblanan ışından daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalga boyuna sahiptir.

Uyarılma kesildikten sonra maddenin yaydığı ışın kısa ömürlü ise (10^{-9} - 10^{-8} sn) olay floresans, uzun ömürlü ise (10^{-4} sn $<$) olay fosforesans olur [6].



Şekil 7. Uyarılmış halden temel hale dönen madde için floresans ve fosforesans olayları

Uyarılmalar aşağıdaki gibi olur.

Temel Singlet Hal \rightarrow Uyarılmış Singlet Hal \rightarrow Floresans

Temel Singlet Hal \rightarrow Uyarılmış Singlet Hal \rightarrow Uyarılmış Triplet Hal \rightarrow Fosforesans

Fosforesansta ışın yaymanın uzun sürmesinin nedeni spin farklılıklarından kaynaklanan diamanyetik ve paramanyetik özelliklerdir.

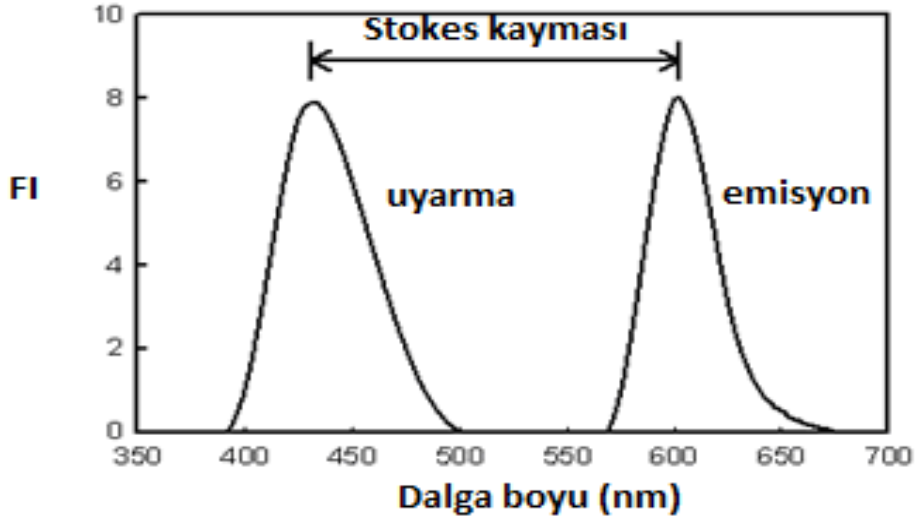
1.7.2. Elektron Spini

Pauli dışarlama prensibine göre, bir atomdaki iki elektron için dört kuantum sayısının aynı olamayacağı bilinir. Bir orbital en fazla iki elektron taşıyabilir. Bir orbitaldeki iki elektronun dönme yönleri zıttır. Bu ilkeye Pauli dışarlama ilkesi denir. Elektronların bu şekilde dönmeleri, oluşturdukları manyetik alan yönlerinin zıt olmasını sağlar. Bu şekilde elektronlar sanki zıt kutupları yan yana getirilmiş iki mıknatıs gibi birbirini çeker. Bu şartlar altında, spinler eşleşmiştir. Spin eşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden diamanyetik olarak adlandırılır. Yani bunlar, durgun manyetik alan tarafından ne çekilir ne de itilirler. Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momentleri vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller paramanyetik olarak adlandırılır.

1.7.3. Stokes Kayması

Yayılan ışın, floresansı uyaran ışına göre daha düşük frekans veya daha uzun dalga boyuna sahiptir. Daha düşük frekansa doğru bu kaymaya bazen Stokes Kayması denir [7]. Moleküller için, floresans hem rezonanslı hem de rezonanssız şekilde olabilir ancak, çok sayıdaki titreşim uyarılmalarından dolayı rezonanssız floresans daha sık meydana gelir.

Molekül veya atom bir foton soğurduğunda enerji kazanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak sistem kararlı hale gelmek için foton yayararak yani ışına yaparak enerjiyi geri verir. Yayılan bu fotonun enerjisi soğrulan fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Bu enerji farkı Stokes Kayması (Stokes Shift) olarak adlandırılır. Eğer yayınlanan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden daha fazla ise bu olay Anti-Stokes Kayması olarak adlandırılır. Açığa çıkan bu ekstra enerji kristalin enerji kaybederek (soğuma sürecinde) kristal örgüsündeki fotonların etkileşmelerinden kaynaklanır.



Şekil 8. Stokes Kayması

1.7.4. Kuantum Verimi

Floresans özellik gösteren molekül sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranı veya salınan foton sayısının absorplanan foton sayısına oranı, moleküler floresansın kuantum verimi olarak tanımlanır [7]. Bu tanıma göre, “güçlü floresans yapan moleküller,

bazen bire yaklaşan kuvantum verimliliğine sahipken, floresans yapmayan türler sıfıra yakın verimlilik gösterirler” denilebilir.

1.7.5. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları

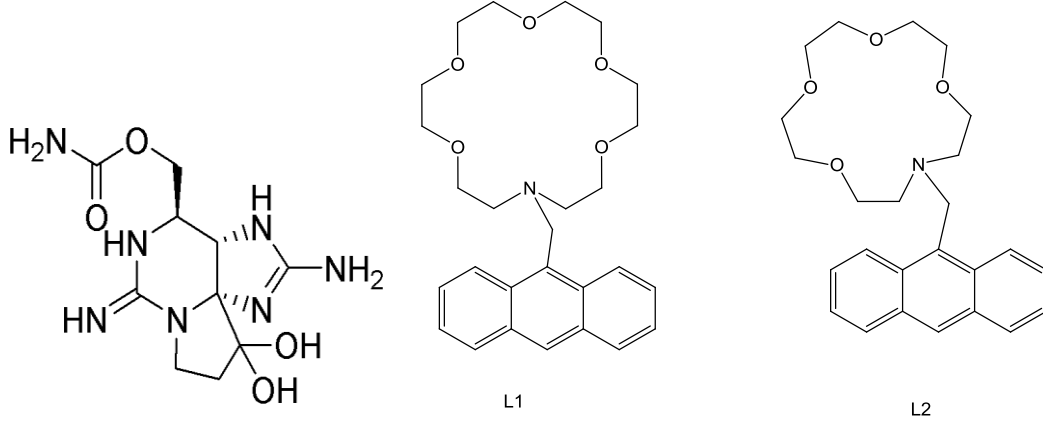
- 1- Nükleer araştırmalarda uranyum tuzlarının belirlenmesinde,
- 2- İnorganik iyonların belirlenmesinde: Bu iyonlar floresan olmayan organik moleküller ile floresan şelatlar oluşturur.
- 3- İndikatör olarak: Eosin, florosein, akridin, 2-naftakinon, 2-hidroksi sinamik asit
- 4- İnorganik maddeleri belirlenmesinde,
- 5- Vitamin B₁ ve B₂ belirlenmesinde,
- 6- Biyolojik ve çevresel örneklerde iz bileşenlerin belirlenmesinde,
- 7- Kromatografi (özellikle HPLC) ve elektroforezde algılayıcı (dedektör) olarak,
- 8- Biyolojik sistemlerdeki özel bileşenleri algılamak için immünotest prosedürlerinde,
- 9- DNA dizilemede,
- 10- Biyolojik sistemlerde ligant bağlanma çalışmalarında moleküler floresans spektroskopisi kullanılır.

1.8. Moleküler Sensörler

Moleküler sensörler, analit ile etkileştiğinde tespit edilebilen bir değişiklik gösteren moleküller olarak tanımlanır [8]. Bu değişiklikler genellikle spektroskopik olarak incelenirler. Yani sensörün analitle etkileşmesi sonucu sensör, molekülün spektroskopik özelliklerini değiştirir. Örneğin sensör, floresans özelliği gösteren bir molekül ise analitle etkileşimi sonrasında bu özelliği azalabilir, kaybolabilir veya artabilir. Bu değişim de analit tayini yapılabilmesi için imkan sağlar [8-10]. Floresent moleküler sensörler bu anlamda analitik amaçla kullanım alanı bulmaktadır. Bu yaklaşımda pahalı olmayan spektroflorimetrik yöntemler kullanıldığından pahalı analitik metotlara alternatif olarak ilgi görmektedir.

Analitik kimyada, moleküler sensörlerin uygulama alanını açıklamak ve geliştirmek için son zamanlarda “Supramoleküler Analitik Kimya” adı altında bir araştırma alanı gelişmiştir ve etkin şekilde kullanılmaktadır. Örneğin kimyasal silah yapımında kullanılan

ve deniz canlılarından elde edilen ‘‘Saksitoksin’’ (STX) adlı norötoksik bir maddenin tayini için literatürde bazı antrasilmetil crown eter bileşikleri (Şekil 9 L1, L2), moleküler sensörler olarak önerilmiş ve kullanılmıştır [11].



Şekil 9. Saksitoksin (STX) ve tayini için önerilen floresent crown bileşikleri

Bu tür örneklerin sayısını artırmak mümkündür. Literatürde biyolojik ve farmastik öneme sahip çeşitli kimyasal türlerin tespitinde ve tayininde kullanılmak üzere önerilen çok sayıda floresent bileşik söz konusudur [12-14].

1.9. Sensör Özelliklerinin Belirlenmesi

Moleküler sensörler çeşitli anyon, kation veya nötral türlerin tanınmasında ve tayininde kullanılabilen organik ligandlardır. Böyle bileşiklerin ilgili kimyasal türler için sensör özelliği gösterip göstermediğinin araştırılması için yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

1.9.1 Kompleks Bileşiminin Tayini

Kompleks bileşiminin araştırılması için kullanılan en yaygın üç yöntem şunlardır;

- 1- Sürekli değiştirme yöntemi
- 2- Mol oranı yöntemi
- 3- Eğim oranı yöntemi

Bu çalışmada kompleks bileşimi tayini için mol oranı yöntemini [15] ve Job metodu [16] kullanıldı. Molar oranlar yöntemi uygulanırken ligand derişimi sabit, katyon derişimleri değişken olmak üzere bir seri çözelti hazırlandı. Sonra [M/L] oranına karşı okunan floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. Grafiğin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonu sonucu elde edilen kesişme noktasından x eksenine indirilen dikme, M:L kompleksinin bileşimini vermektedir. Job metodunda ise aynı konsantrasyona sahip metal ve ligand çözeltilerinden metal ve ligandın konsantrasyonlarının sürekli değiştiiği bir seri çözelti hazırlandı ve metalin mol kesrinin ligandın mol kesrine oranına karşı floresans şiddetinin grafiği çizildi. Elde edilen grafiğin maksimum noktasından x eksenine inilen dikmenin bu eksen kestiği nokta metalin liganda oranını verir.

1.9.2. Kararlılık Sabitlerinin Tayini

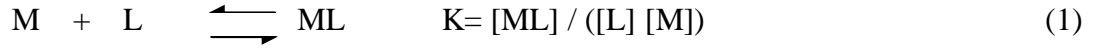
Kompleks oluşum dengelerinde çözeltide ölçülebilir değişmelerin olduğu birçok büyüklük vardır. Prensip olarak bu büyüklüklerin ölçülmesi kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılabilir. Bu nedenle kararlılık sabitlerinin tayininde birçok farklı yöntem kullanılabilir. Bunlar;

- 1- Spektrofotometri ve Spektroflorimetri
- 2- Kalorimetri
- 3- Çözünürlük ölçümleri
- 4- İyon değişim ölçümleri
- 5- Potansiyometri
- 6- Polarografi
- 7- Nükleer magnetik rezonans çalışmaları

Bunlar arasında klasik metotlar olarak isimlendirilen potansiyometri ve spektrofotometri/spektroflorimetri en fazla kullanılanlarıdır. Bu çalışmada kompleks kararlılık sabitlerinin tayini için spektroflorimetrik yöntem kullanıldı.

1.9.3. Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Spektrofotometrik ve Spektroflorimetrik Tayini

Serbest ligand (L) ve metal (M) içeren kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), belirlenen uygun dalga boyundaki absorbans ve floresans değişiminde tayin edilebilir [17].



Absorbans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorbansını (A_0) ve metal katyonunu içeren çözeltinin absorbansınının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\varepsilon_L c_0}{\varepsilon_L c_0 - (\varepsilon[L] + \varepsilon_{ML}[ML])} \quad (2)$$

Burada C_0 ligandın başlangıç konsantrasyonudur. ε_L ve ε_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorpsivitesidir.

Eşitlik 1 ve 2'nin yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 3 elde edilir:

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{ML}} (K^{-1}[M]^{-1} + 1) \quad (3)$$

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{ML}} = n \quad \text{denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = nK^{-1}[M]^{-1} + n \quad (4)$$

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

$$\frac{A_0}{A_0 - A} = m[M]^{-1} + n \quad (5)$$

eşitliği elde edilir.

Buradan $[M]^{-1}$ 'e karşı A_0/A_0-A grafiği $y=mx+n$ doğru denklemleri ile ifade edilebilir. Byylece denklemin kesim noktasının (**n**) eğime (**m**) oranı kararlılık sabitini verir. Benzer bir eğitlik floresans ölçümleri için de türetilir.

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{\varepsilon_L \Phi_L}{\varepsilon_L \Phi_L - \varepsilon_{ML} \Phi_{ML}} (k^{-1} [M]^{-1} + 1) \quad (6)$$

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = m [M]^{-1} + n \quad (7)$$

Byylece Eğitlik 6'dan Eğitlik 7 elde edilir.

Burada Φ_L ve Φ_{ML} sırasıyla ligandın ve kompleksin kuvantum verimidir. $[M]^{-1}$ 'e karşı F_0/F_0-F grafiğinin $y=mx+n$ denkleminde yine kesim noktasının eğime oranı kararlılık sabitini verir [17].

1.9.4. Seçimliliğinin Belirlenmesi

Moleküler sensör özelliği olabileceği düşünülen bir organik ligandın analitle, örneğin bir metal katyonu ile etkileşiminin seçimli olup olmadığının incelenmesi gerekir. Bunun için öncelikle bir seri metal katyonu ile ligandın kompleks oluşturup oluşturmadığı incelenir. Bu amaçla spektrofotometrik veya ligandın floresant özellik göstermesi durumunda (floroyonofor) spektroflorimetrik yöntem kullanılabilir. Eğer ligand incelenen bir çok metal katyonu arasından sadece bir veya birkaçı ile kompleks oluşturuyorsa ve bu spektroskopik olarak tespit edilebiliyorsa bu ligandın ilgili metal katyonları için seçimlilik gösterdiği düşünülebilir. Bu durumda diğer metal katyonlarının belli konsantrasyonlarının metal ve ligandı içeren karışımın floresans spektrumu üzerinde değişiklik meydana getirmemesi beklenir. Böyle bir özelliğin tespit edilmesi ligandın bu metal katyonunun spektroflorimetrik olarak tespitinde ve tayininde kullanılabilmesine dair önemli bir bulgudur.

1.9.5. Solvatokromik Özelliklerin Belirlenmesi

Sensör özellikler kalitatif veya kantitatif amaçlı kullanılabilirler. Bazı moleküler sensörler solvatokromik etki gösterirler. Yani çözücünün değişmesi ile molekülün absorpsiyon veya floresans spektrumunda önemli farklılıklar oluşur. Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişmedir. Bu değişiklik çoğu kez, çözeltiyi oluşturan çözücülerin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur. Bu özellik moleküler sensörün analitin varlığında farklı çözücülerde farklı kaymalara veya absorpsiyon veya floresans şiddetinde artışlara sebep olur. Solvatokromik özellikler uygun analitin tanınmasında veya tayininde kullanılabilir [18].

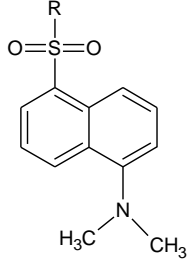
1.9.6. Termokromik Özelliklerin Belirlenmesi

Floresans özellik gösteren bileşiklerin bu özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi bilinmektedir [19]. Termokromik etki olarak bilinen bu özelliğe sahip bileşikler kompozit malzemelerin içeriğine dahil edilerek kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler sıcaklıktaki değişmeye bağlı olarak floresans özelliklerinde değişimler göstermektedirler. Böylece tekstilde, elektronikte, sağlıkta çeşitli uygulama alanları bulmaktadırlar.

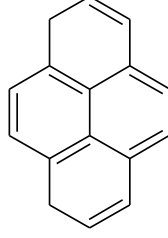
1.10. Floroiyonoforlar

İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere “iyonofor” maddeler denir. Eğer bir iyonofora floresans grup dahil edilirse oluşan bileşik “floroiyonofor” olarak adlandırılır [8]. Katyonun moleküle bağlanmasıyla floresans özellik gösteren grubun floresans özelliklerindeki değişimin incelenmesiyle, kompleks oluşumunun incelenmesi mümkündür. Bu anlamda floroiyonoforlar iyon tayinlerinde kullanılabilen moleküler sensörler olarak da düşünülebilir. Kompleksleştirici kısımlar da bu moleküler sensörlerin iyon bağlayıcı kısımlarını oluşturur. Floresans özellik taşıyan bazı bileşik sınıfları floroiyonoforların yapısında sinyal üretici olarak kullanılır. Bu tür bileşikler genellikle konjuge çifte bağlar taşıyan organik bileşiklerdir. Çeşitli yollarla floroiyonoforlar elde edilebilir. Bu oluşumlarda floresant sinyal üretici kısım iyonofora bir ara kısım

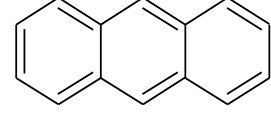
bağlanabileceği gibi direkt bağlanma da gerçekleştirebilirler. Bazı yaygın kullanılan floresent gruplar Şekil 10’da gösterilmiştir.



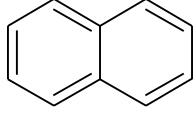
Dansil



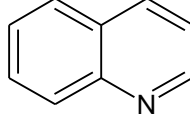
Piren



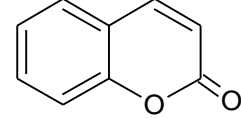
Antrasen



Naftalen



Kinolin



Kumarin

Şekil 10. Bazı floresent gruplar

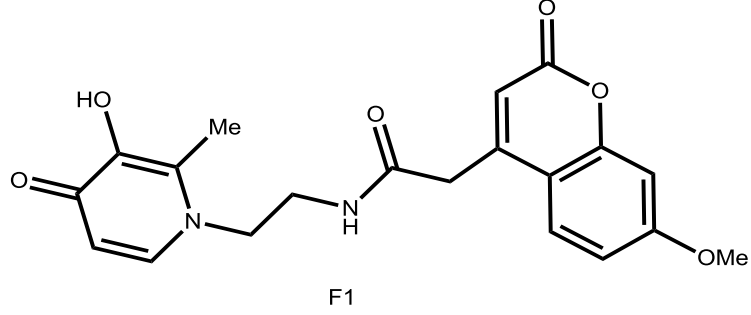
1.11. Analitik Kimyada Floroiyonoforların Kullanımı

Floroiyonofor bileşikler metal iyonlarının ve inorganik anyonların tanınmasında ve tayininde kullanılmak üzere önerilen bileşiklerdir. Bu tür bileşikler literatürde daha çok biyolojik önem arz eden metal iyonlarının analizi için önerilmiştir [20-22]. Bunun yanında yine biyolojik önemi olan anyonların tayininde de kullanılan floresent bileşikler literatürde mevcuttur [23-25].

1.12. Literatürde Demir Tayini için Önerilen Floroiyonofor Bileşikler

Literatürde demir tayininde kullanılmak üzere önerilen floresent ligandar mevcuttur. Bu bileşiklerin kullanımında genellikle ligandın demir iyonlarının ilavesiyle floresans şiddetinde azalmalar (quenching) gözlenmiştir. Örneğin Şekil 11’de gösterilen F1 bileşiği 3-hidroksipiridin-4-on yapısının floresent metoksikumarin grubuyla

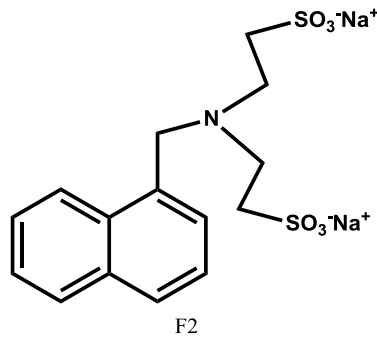
kombinasyonundan oluşmuş bir floroionofor bileşiktir ve Fe^{3+} iyonu ile etkileşimi floresans şiddetinde azalma ile sonuçlanmıştır [26].



Şekil 11. Fe^{3+} tayini için önerilen metoksikumarin taşıyan floroionofor bileşik

Luo ve arkadaşları F1 bileşiğinin Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasından Fe^{3+} iyonuna karşı seçimli kompleksleşme özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu özelliğe dayanarak $0-1.0 \times 10^{-6}$ M (0,00-0,06 mg/L) aralığında Fe^{3+} iyonunun pH=7’de sulu çözeltide tayin edilebileceğini bildirmişlerdir [26]. Ancak önerilen metodu gerçek numunelerde uygulamamışlardır.

Demir(III) tayini için literatürde önerilen bir başka floroionofor bileşik Şekil 12’de gösterilen F2 bileşiğidir [27].

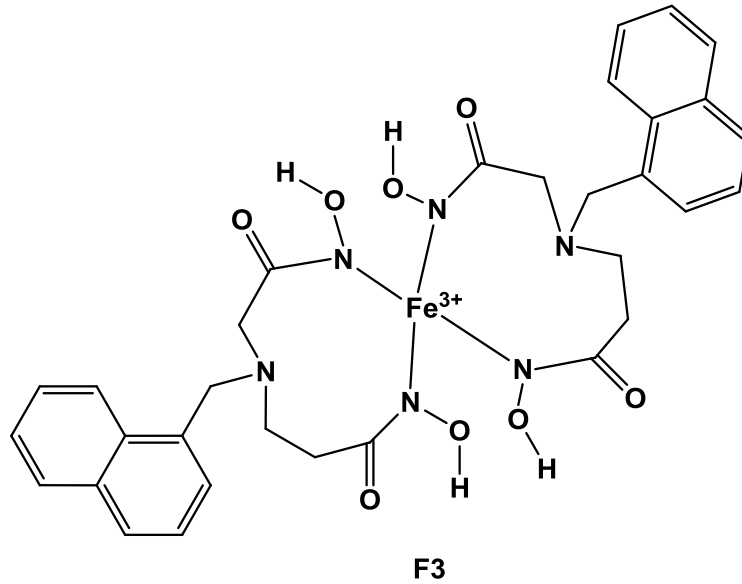


Şekil 12. Fe^{3+} tayini için önerilen naftalen floroionofor taşıyan floroionofor bileşik

F2 bileşiği aminobisulfonat iyonoforunun naftalen floroionoforu ile birleşmesinden oluşmuş bir floroionofor bileşiktir. F1 bileşiğinde olduğu gibi demir(III) iyonlarının bağlanması ligandın floresans şiddetinde sönmeye sebep olur. Bunun sebebinin

muhtemelen demir(III) ve uyarılmış naftalen grubu arasındaki elektron/enerji transferinin olduğu bildirilmiştir [27]. Singh ve arkadaşları F2 bileşimini fizyolojik pH'da (yaklaşık 7) demir(III) iyonu için diğer bir çok metal iyonuna göre seçimli bir sensör olarak önermişlerdir [27]. Sensör F2 demir(III) iyonunu sulu çözeltide 16-63 μM (0,9-3,5 mg/L) arasında tayin edebilmektedir. Stern-Volmer analizleri kompleks bileşiminin 1:1 olduğunu ve Benesi-Hilderbrand eşitliği kompleks kararlılık sabitinin ($\log \beta=4,88$) olduğunu göstermiştir [27]. Gözlenebilme sınırı (LOD) 0,1 mg/L olarak bildirilmiştir. Ancak F2 bileşiminin de gerçek numunelerde demir tayininde kullanıldığına dair bir bilgi verilmemiştir.

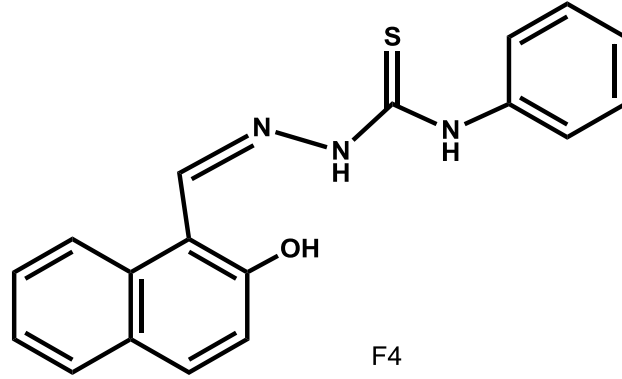
Şekil 13'te verilen naftalen grubu taşıyan aminodihidroksamik asit bileşiği F3 1×10^{-5} M konsantrasyonunda kullanıldığında metanol:su (1:1) ortamında pH=3'te demir(III) iyonunu 1×10^{-5} - 1×10^{-4} M (0,6-5,6 mg/L) aralığında tayin edebilmektedir [28]. Gözlenebilme sınırı 0,3 mg/L olarak verilmiştir. Sentetik çözeltiler için verilen bu değerler gerçek numunelere uygulanmamıştır. Sönme mekanizmasına bağlı olarak 1:1 ve 1:2 kompleksleri oluşmaktadır. Bu komplekslerin kararlılık sabitleri sırasıyla $\log \beta=3,30$ ve 9,05 olarak verilmiştir [28].



Şekil 13. Fe^{3+} tayini için naftalen taşıyan aminodihidroksamik asit

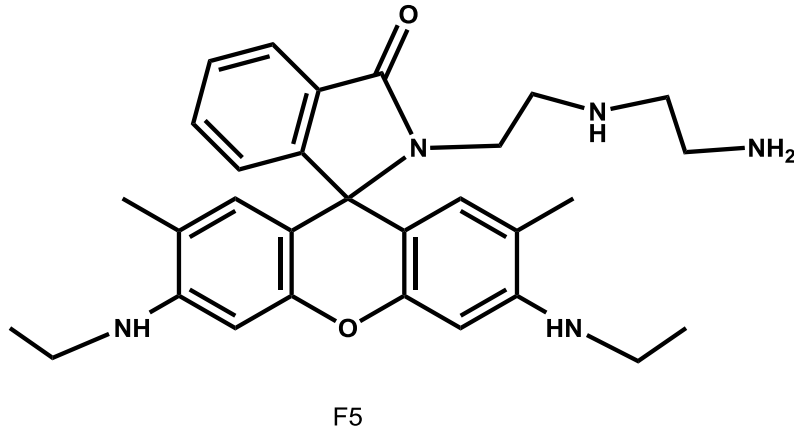
2-hidroksi-naftaldehit floresent grubu taşıyan başka bir floroionofor bileşik Şekil 14'te gösterilen 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 4-feniltiyosemikarbazitten türetilmiş bileşik F4 yine demir(III) sensör olarak önerilmiştir [29]. Casanueva Marenco ve arkadaşları THF:su (9:1)

çözücü sisteminde 1×10^{-5} M ligandın pH=7,4'te 17–37 μ M (1,0-2,1 mg/L) aralığında demir(III) iyonlarını tayin edilebileceğini göstermiştir [29]. Ancak F4 bileşiğinin gerçek numunelerde demir tayininde kullanımı ile ilgili bilgi vermemişlerdir.



Şekil 14. Fe^{3+} tayini için hidroksi-naftalen taşıyan tiyosemikarbazon

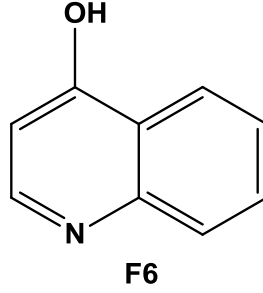
Demir(III) iyonunun tayini için önerilen floroionofor bileşiklerin gerçek numunelere uygulanması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma literatürde mevcuttur [30-32].



Şekil 15. Fe^{3+} tayini için önerilen rodamin bazlı floresent bileşik

Mao ve arkadaşları son zamanlarda rodamin bazlı bir floresent bileşik F5'i demir(III) iyonunun seçimli tayini için önermişlerdir [30]. F5 Na, K, Cd(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mg(II), Ba(II), Pb(II) ve Al(III), varlığında Fe(III) iyonu için seçimli davranmıştır. Önerilen metodu musluk suyu ve atık sularda demir tayininde

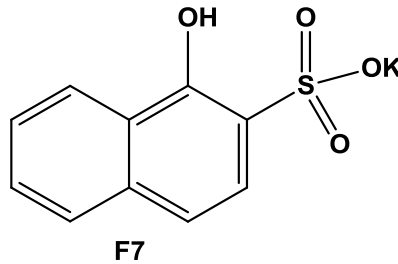
kullanmışlardır. Metodun tayin aralığı 3,4 ppb-0,4 mg/L olarak verilmiştir. Gözlenebilme sınırı ise 0,8 ppb'dir [30].



Şekil 16. Fe³⁺ tayini için önerilen 4-hidroksikinolin

Şekil 16'da görülen 4-hidroksikinolin bileşiği büyük baş hayvan karaciğerinde Fe(III) iyonunun tayininde kullanılmıştır [31]. Tayin bazik ortamda (pH=10) mikromolar konsantrasyonlar için gerçekleştirilmiştir. İnterferens iyonların etkisi potasyum florür ve trietilentetramin çözeltileri ile maskelenmiştir. 1×10^{-5} - 5×10^{-6} M aralığı doğrusal aralıktır. Ölçümler 380 nm'de gerçekleştirilmiştir. Demir(III) iyonu ligandın floresans şiddetinde sönmeye sebep olmuştur [31].

Şekil 17'de gösterilen 1-naftol-2-sulfonatın potasyum tuzu son zamanlarda demir(III) iyonunun spektrofotometrik akış enjeksiyon analizi için önerilmiştir [32]. Metot endüstriyel atıklara uygulanmıştır. Tayin aralığı 0,1-18 mg/L olarak verilmiştir. Gözlenebilme sınırı 3,4 ppb'dir. Demir(III) diğer floroionoforlarda olduğu gibi ligandın floresans şiddetinde sönmeye sebep olmuştur. Tayin 349 nm'de yapılmıştır. Kalibrasyon Stern-Volmer eşitliğine dayandırılmıştır [32].



Şekil 17. Fe³⁺ tayini için önerilen 4-hidroksikinolin 1-naftol-2 sulfonat'ın potasyum tuzu

1.13. Önerilen Çalışmanın Amacı

Gerçek numunelerin demir içeriğinin tayin edilmesinde kullanılabilen floroyonofor bileşiklerin sayısının sınırlı olması bu çalışmanın dayanağı olmuştur. Spektroflorimetrik metotlar metal tayinlerinin yaygın olarak yapıldığı atomik absorpsiyon ve atomik emisyon metotlarına göre daha ucuz cihazlara ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle geliştirilecek olan spektroflorimetrik metotlar bu yaygın metotlara göre daha ekonomik olma avantajına sahiptirler. Ayrıca uzmanlık gerektirmediğinden uygulanması kolaydır. Buna karşılık AAS metotları özellikle eser analizlerde kullanılabilen hassas ICP metotları uzmanlık gerektiren metotlardır. Bu çalışmada önerilen metot **C8** bileşiği ile demir(III)'ün tayini için toprak standart referans materyaline uygulanmıştır ve yüksek doğruluk elde edilmiştir. Metodun analiz öncesi herhangi bir ayırma veya ön temizleme işlemi gerektirmemesi ve kısmi sulu ortamda demir(III) iyonunun direkt tayinini sağlaması ayrıca bir avantaj oluşturmaktadır. Buna ilaveten **C8** ligandının incelenen birçok inorganik anyon arasından sadece CO_3^{2-} anyonu ile renk değiştirdiği gözlenmiştir. Böylece **C8** ligandının karbonat iyonlarının seçimli tanınmasında kullanılabilceği tespit edilmiştir. Bu amaç için **C8** ligandının optimum konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-5}$ M'dir. Karbonat iyonu için gözlenebilme sınırı ise $2,0 \times 10^{-3}$ M olarak belirlenmiştir. Karbonat tayini için kolorimetrik anyon sensör sayısı literatürde yok denecek azdır [33]. Bu metotların gözlenebilme sınırı da önerilen çalışmadakinden daha yüksektir. Bu nedenle **C8** ligandını hem demirin hassas tayininde hem de karbonat iyonunun seçimli kalitatif tayininde kullanılabilceği önerilmektedir. Böylece literatürdeki belirtilen boşluğun giderilmesine katkı sağlanacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Spektroflorimetre: QM-4-2006 PTI

UV-Spektrofotometre: Lambda 25, 35, & 45 UV-vis Spectrophotometers

pH Metre : Jenway 3040 Ion Analyser

Analitik Terazi : Sartorius Ed224s

Vorteks Çalkalayıcı : Ika Vorteks 3



Şekil 18. Kullanılan QM-4-2006 PTI spektroflorimetre cihazı

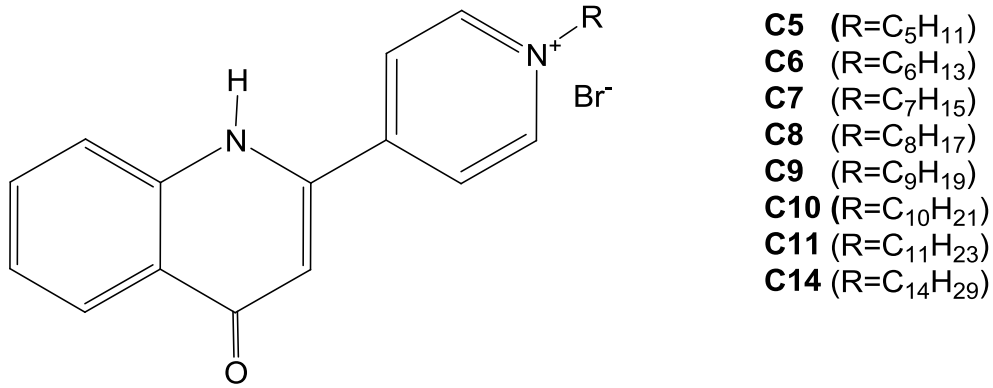
2.2. Kullanılan Kimyasallar

KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , NaNO_3 ve metanol Merck, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ise Alfa Aesar firmalarından temin edilmiştir. Anyonlar da yine aynı firmalardan temin edildi. Bütün bu kimyasallar analitik saflıktadır. pH=1 tamponu Merck

firmasından temin edildi. Metallerin ve anyonların çözeltileri deiyonize saf suda hazırlanmıştır. Standart ilave etme metodu uygulanırken Merck firmasından temin edilen 1000 mg/L'lik standart demir(III) çözeltisinden seyrelterek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. C8 ligandı ile demir tayini metodunun doğruluğunu göstermek için kullanılan standart toprak-kum referans materyali (sandy-soil C) High Purity Standards firmasından temin edilmiştir.

2.3. Kullanılan Ligandlar

Çeşitli metal katyonlarıyla etkileşimi spektrofotometrik olarak incelenen ve kararlılık sabiti ile kompleks bileşim tayini hesaplanan ligandların kimyasal yapıları Şekil 19'da gösterilmiştir. Bu ligandlar, Dr. Nuran KAHRİMAN'ın "Mikrodalga Yöntemi ile Diaza-Flavon Flavanon Bileşiklerinin Sentezi, N-Alkil Türevleri ve Biyolojik Aktiviteleri" adlı Doktora Tezi çalışmasında sentezlemiş olduğu bileşiklerdir [34].



Şekil 19. Kullanılan ligandın yapısı

Söz konusu ligandların antimikrobiyal aktiviteleri ilgili araştırma grubu tarafından incelenmiş ve son zamanlarda literatürde bildirilmiştir [35].

2.4. Yapılan Ölçümler

2.4.1. Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması

Ligandın konsantrasyonu $2,58 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde metanolde stok çözeltisi hazırlandı. Ligand metal etkileşiminin spektrofotometrik olarak incelenmesi ve kararlılık

sabiti hesaplanamabilmesi için bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak ligand çözeltileri hazırlandı.

2.4.2. Katyon ve Anyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Spektroflorimetrik ölçümler için metallerin sulu çözeltileri metal nitratlarından hazırlandı. $2,58 \times 10^{-4}$ M metal çözeltilerinden uygun hacimler alınarak seyreltilmek suretiyle katyon çözeltileri hazırlandı. Benzer şekilde anyonların da 1×10^{-3} M sudaki çözeltileri hazırlandı. Gerekli seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

2.4.3. Sandy-Soil Standart Referans Materyali Numunesinin Hazırlanması

Demir tayini için önerilen metodun doğruluğunu göstermek üzere standart referans materyal olarak, toprak-kum standart referans materyali (HPS, Sandy-soil CRM-SA-C) ve bitki standart materyali (Polish CRM, Mixed Polish Herbs, INCT-MPH-2) analiz edildi. Bunun için 0,1 mg hassasiyetle tartılan katı standart numuneler teflon kaplara konuldu. Çözünürleştirme reaktifleri olarak 4,5 mL HCl, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL HF ve 2 mL H₂O₂ kullanıldı. Numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde çözünürleştirildi. Elde edilen çözeltiler membrandan süzöldükten sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve son hacim 25mL olacak şekilde deiyonize su ile seyreltildi. Hazırlanan numune çözeltileri +4 °C’de buzdolabında saklandı.

2.4.4. Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi

Floresans spektrumları alınmadan önce uyarıcı dalga boyunun belirlenebilmesi için $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisi hazırlandı ve metanol:su 1:1 karışımında UV-vis spektrumu alındı. Maksimum absorbansın olduğu dalga boyunu belirledikten sonra, bu dalga boyunda çözeltinin uyarılması ile spektrofotrimetride floresans spektrumları alındı. Maksimum emisyonun olduğu dalga boyu belirlendi. Sonra çözeltinin spektrofotrimetride uyarma spektrumları alındı. Bunun için maksimum emisyon olduğu dalga boyunda emisyon şiddetleri ölçüldü. Böylece elde edilen uyarma spektrumunda maksimum emisyonun

olduğu dalga boyu belirlendikten sonra yapılan tüm ölçümlerde uyarıcı dalga boyu olarak bu dalga boyu kullanıldı.

Tablo 1’de çalışılan ligandların, uyarılma dalga boyları ve maksimum emisyon dalga boyları verilmiştir.

Tablo 1. Ligandların uyarılma ve maksimum emisyon dalga boyları

Ligand	Uyarılma Dalga boyu (nm)	Maksimum Emisyon Dalga boyu (nm)
C5	320	403
C6	325	416
C7	320	412
C8	330	409
C9	323	410
C10	320	412
C11	325	410
C14	320	415

2.4.5. Metal-Ligand Etkileşiminin Belirlenmesi

2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisi üzerine 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ M metal nitrat çözeltileri (K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} ve Al^{3+} , Fe^{3+}) eklenerek UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon spektrumları ölçüldü. Ayrıca $2,58 \times 10^{-5}$ M 2 mL ligand çözeltisi üzerine uygun hacimde $2,58 \times 10^{-4}$ M metal nitrat çözeltilerinden konularak $[M]/[L]=0,0-10,0$ aralığında değişen bir seri çözelti hazırlandı ve absorpsiyon spektrumları ölçüldü. Fakat artan metal konsantrasyonu ile ligandın absorpsiyon spektrumunda düzenli değişiklikler gözlenemedi. Bu nedenle spektrofotometrik titrasyon verileri bu çalışmada gösterilmemiştir.

Spektrofotometrik ölçümler için takip edilen yöntem spektroflorimetrik ölçümler için kullanıldı. Spektroflorimetrik titrasyon verileri Al^{3+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonları ile ligandların çoğunun kompleks oluşturduğunu gösterdi.

2.4.6. Aşırı Metal Konsantrasyonunun Floresans Spektrumu Üzerine Etkisi

Spektroflorimetrik ölçümlerde 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand ile 2 mL $2,58 \times 10^{-4}$ M metal nitrat çözeltileri (K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} ve Al^{3+} , Fe^{3+}) karıştırılarak vorteks çalkalayıcı ile 5 dak. çalkalandı ve floresans spektrumları ölçüldü. Sonuçlar Şekil 20 ile Şekil 27 arasında gösterilmiştir. Daha sonra Şekil 20 ile Şekil 27 arasındaki verilere dayanarak ligandın floresans spektrumunda en fazla değişime sebep olan metal katyonları için spektroflorimetrik titrasyonlar gerçekleştirilmiştir.

2.4.7. Spektroflorimetrik Titrasyonlar

Ligand konsantrasyonunun sabit, metal konsantrasyonunun değişken olduğu bir seri çözelti hazırlandı. Bunun için 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisi üzerine uygun hacimlerde $2,58 \times 10^{-4}$ M metal çözeltilerinden ilave edilip, son hacimler 4 mL olacak şekilde saf su ile tamamlandı. Böylece ligandın son konsantrasyonu $1,29 \times 10^{-5}$ M ve metal son konsantrasyonları $1,29 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ M arasında değişen çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin floresans spektrumları her bir ligandın uyarılma dalga boyu ile uyarılarak alındı. Spektroflorimetrik titrasyon grafikleri Şekil 28 ile Şekil 60 arasında verilmiştir.

2.4.8. Metal-ligand Kompleks Bileşimlerinin Tespiti

Metal-ligand kompleks bileşimlerinin tespiti için spektroflorimetrik titrasyon verilerinden molar oranlar grafikleri çizildi. Bunun için $[M]/[L]$ 'na karşı floresans şiddetlerinin değişimi grafiğe geçirildi. Sonuçlar Şekil 61 ile Şekil 72 arasında verilmiştir. Sadece C8 ligandı ile Fe(III) iyonu için beklenen molar oranlar grafiği elde edilemediğinden Job metodu uygulandı. Bunun için 1×10^{-4} M ligand ve metal çözeltilerinden ligandın konsantrasyonu azalırken metalin konsantrasyonunun arttığı bir seri çözelti hazırlandı ve floresans şiddetleri 414 nm'de ölçüldü. Metalin mol kesrinin ligandın mol kesrine oranına karşı floresans şiddetinin grafiği çizildi. İki eğimli grafiğin tepe noktasından x eksenine inilen dikmeden kompleks bileşimi tespit edildi (Şekil 68).

2.4.9. Metal-Ligand Kompleks Kararlılık Sabitlerinin Belirlenmesi

Bunun için literatürdeki metotlar uygulandı [36-37]. Spektroflorimetrik titrasyon verilerinden 1:1 kompleksi oluşturduğu tespit edilen Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için $1/[\text{M}]$ 'na karşı $F_0/(F_0-F)$ 'nin grafikleri çizildi. 2:1 (M:L) kompleksi oluşturduğu tespit edilen Al^{3+} iyonu için ise $1/[\text{M}]^2$ 'na karşı $F_0/(F_0-F)$ 'nin grafikleri çizildi. Bu grafiklerin kesim noktalarının eğimine oranından kompleks kararlılık sabitleri hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 73 ile Şekil 84 arasında verilmiştir.

2.5. C8 ligandı ile Spektroflorimetrik Demir Tayini

İncelenen ligandlar arasında C8 ligandı ile en yüksek emisyon şiddeti elde edildiğinden ve bu ligand ile demir(III) iyonu arasında artan metal iyonu konsantrasyonuna karşı floresans şiddetinde düzenli azalma gözleendiğinden bu değişimden faydalanarak demir tayini için bir metot geliştirilmiştir. Metot toprak kum standart referans materyalinin analizinde kullanılmış ve doğruluğu gösterilmiştir. Tayin aralığı 0,72-2,00 mg/L olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 10 adet tanık çözeltinin sinyalinin standart sapmasının üç katının kalibrasyon grafiğinin eğimine bölümü ile 0,18 mg/L olarak, tayin sınırı ise 10 adet tanık çözeltinin sinyalinin standart sapmasının on katının kalibrasyon grafiğinin eğimine bölümü ile 0,61 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Demir tayini için standart ekleme yöntemi kullanıldı. Bunun için yedi tane tüpe $2,58 \times 10^{-5}$ M C8 ligandından 2 mL konuldu. Birinci tüpe sadece ligand, diğer tüplerin hepsine son Fe(III) konsantrasyonu 1 mg/L olacak şekilde uygun hacimde standart toprak-kum referans materyali ilave edildi. Üçüncü tüpten itibaren artan konsantrasyonlarda standart Fe(III) nitrat çözeltisi eklendi. Son hacim saf su ile 4 mL'ye tamamlanmadan önce bütün tüplerin pH'ı aynı olacak şekilde pH=1 tamponu ile ilk tüpteki çözeltinin pH'ı 2.4'e ayarlandı. Sonra tüm tüplerdeki çözeltilerin floresans spektrumları alındı. Seyreltme işleminden sonraki standart konsantrasyonuna karşı ligandın maksimum emisyonun olduğu dalga boyundaki (414 nm) floresans şiddetleri grafiğe geçirildi. 414 nm'de birinci tüpün floresans şiddeti F_0 , ikinci tüpün floresans şiddeti F_1 , doğrunun eğimi m ve numunenin konsantrasyonu C_x olmak üzere Eşitlik 8'den numunenin konsantrasyonu hesapladı.

$$C_x = (F_0 - F_1) / m \quad (8)$$

2.6. Ligandların Anyonlarla Etkileşiminin Belirlenmesi

2.6.1. Çözelti Rengindeki Değişmeler

Anyonların ligand çözeltileri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , CN^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , HCO_3^- , SCN^- ve $H_2PO_4^-$ iyonlarının $1,0 \times 10^{-2}$ M sulu çözeltileri hazırlandı. Ligandın $2,58 \times 10^{-5}$ M metanoldeki çözeltisi kullanıldı. Ligand çözeltisinden 4 mL tüpe konuldu. Üzerine anyon çözeltisinden 100'er μL 'lik kısımlar halinde ilaveler yapıldı. **C6**, **C7**, **C10**, **C14** ligandları için siyanür ve karbonat anyonları çözeltisinden 500 μL ilavesi çözeltinin pembe renge değişimlere sebep oldu. Bu değişiklikler **C11** ligandı için 1500 μL , **C8** ligandı için 1000 μL ilavesinde gözlemlendi. Değişim siyanür için pembeden mora, karbonat iyonu için pembeden maviye olmuştur. Bu renk değişimlerini gösteren fotoğraflar Şekil 85 ve Şekil 91 arasında verilmiştir.

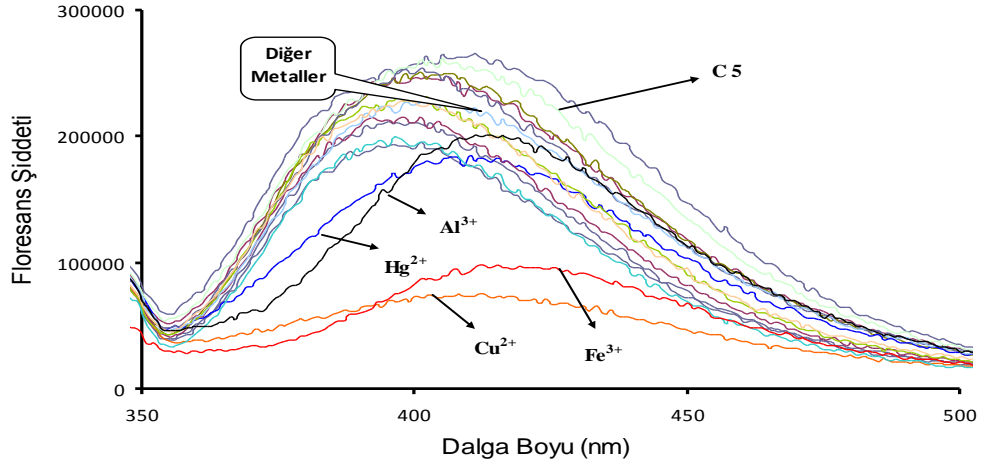
2.6.2. Spektrofotometrik ve Spektroflorimetrik Ölçümler

C6, **C7**, **C10**, **C14** ligandları için $2,29 \times 10^{-5}$ M ligand ve $1,10 \times 10^{-3}$ M anyon içeren çözeltilerin absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. **C11** ligandı için ligand konsantrasyonu $1,87 \times 10^{-5}$ M, **C8** ligandı için ise $2,06 \times 10^{-5}$ M'dir. Anyon konsantrasyonu **C11** için $2,72 \times 10^{-3}$ M, **C8** için ise $2,00 \times 10^{-3}$ M'dir. İlgili absorpsiyon spektrumları Şekil 92 ile Şekil 98 arasında, emisyon spektrumları ise Şekil 99 ile Şekil 105 arasında gösterilmiştir.

3. BULGULAR

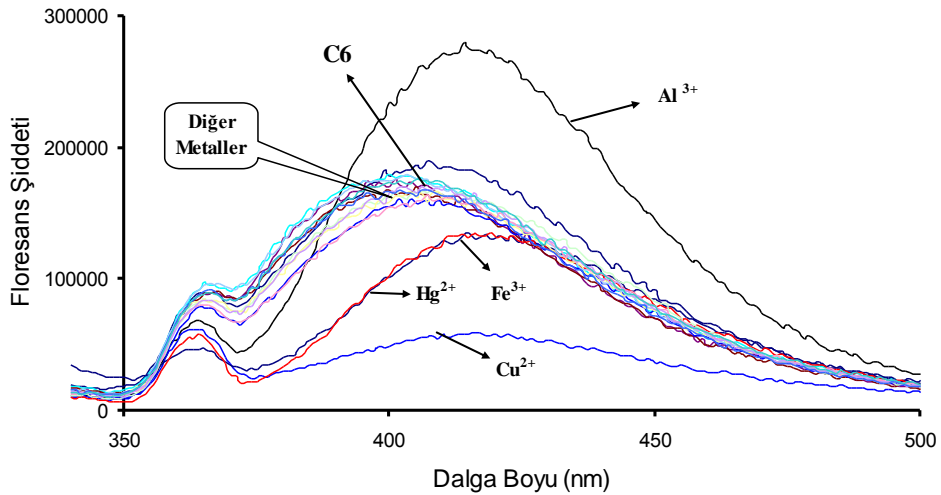
3.1. Aşırı Metal Nitrat Konsantrasyonunun Ligandların Floresans Spektrumlarına Etkisi

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C5 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



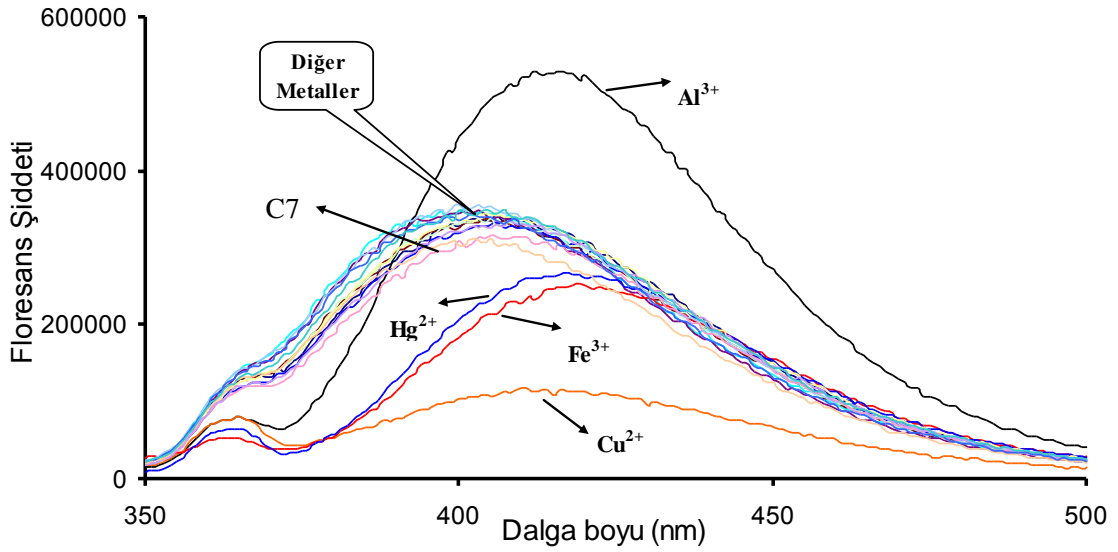
Şekil 20. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , ün C5'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, C5: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C6 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



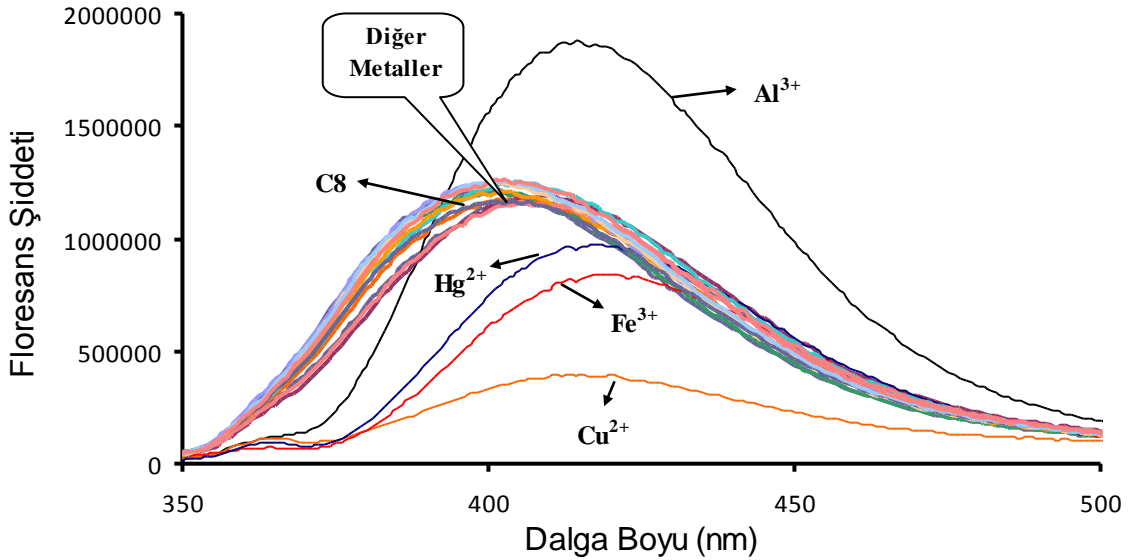
Şekil 21. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , ün C6'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, C6: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C7 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



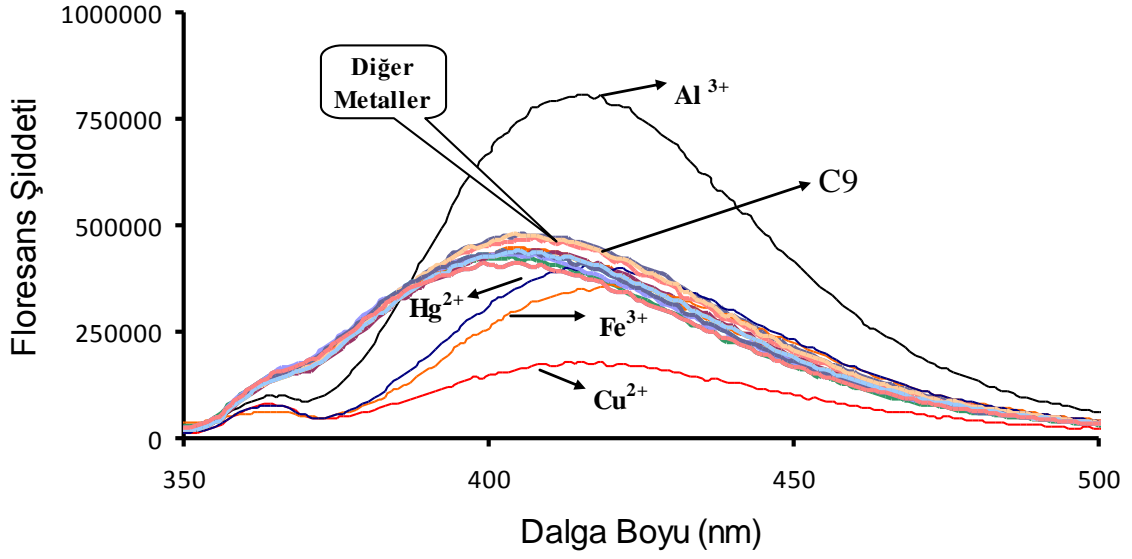
Şekil 22. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 'ün C7'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, C7: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C8 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



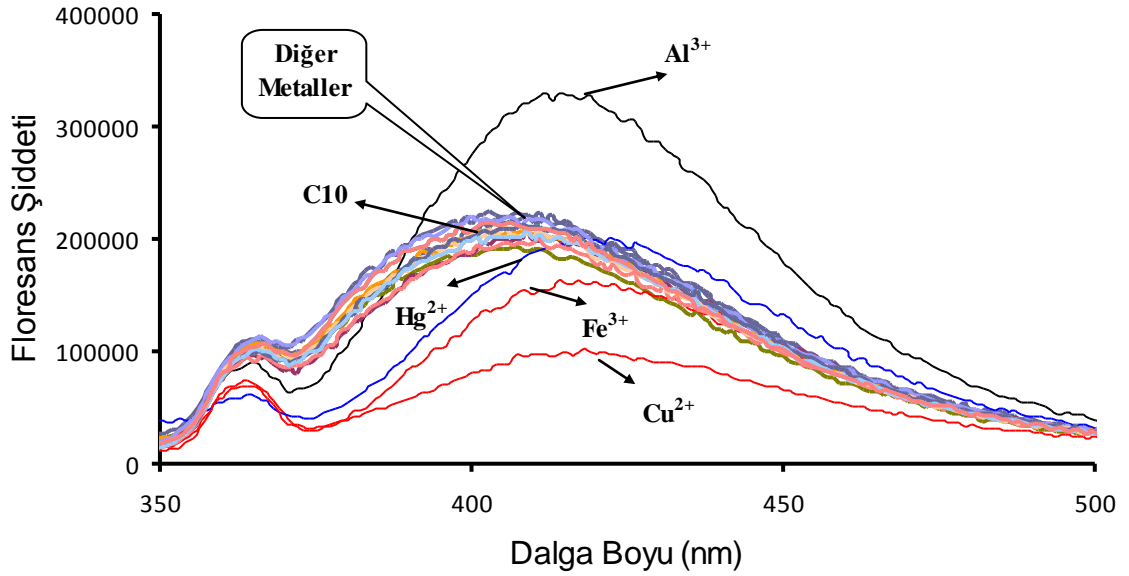
Şekil 23. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 'ün C8'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, C8: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun **C9** Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



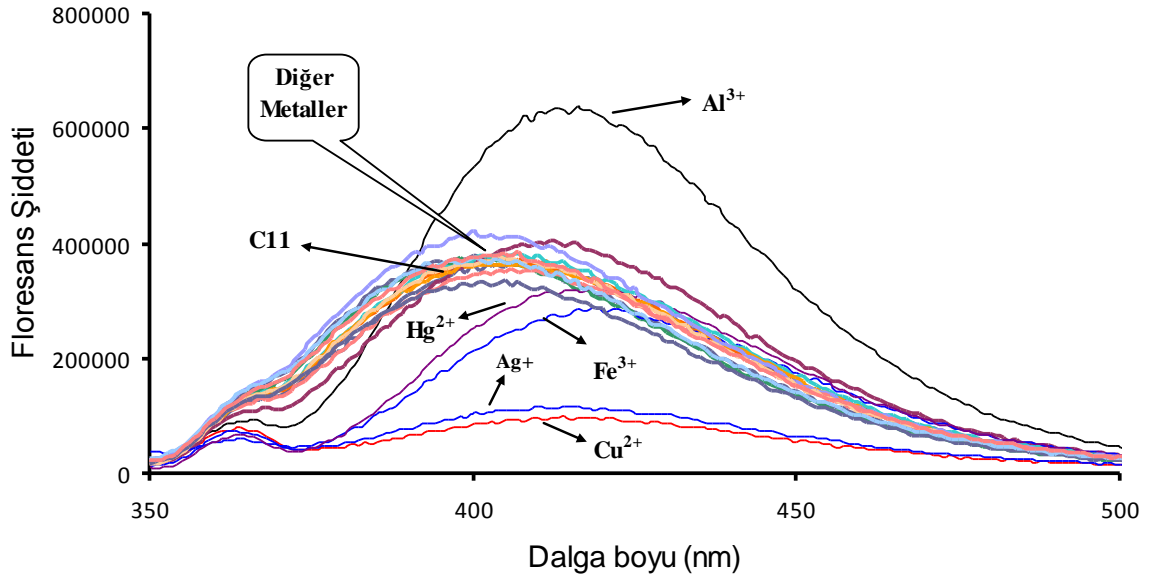
Şekil 24. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 'ün **C9**'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, **C9**: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun **C10** Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



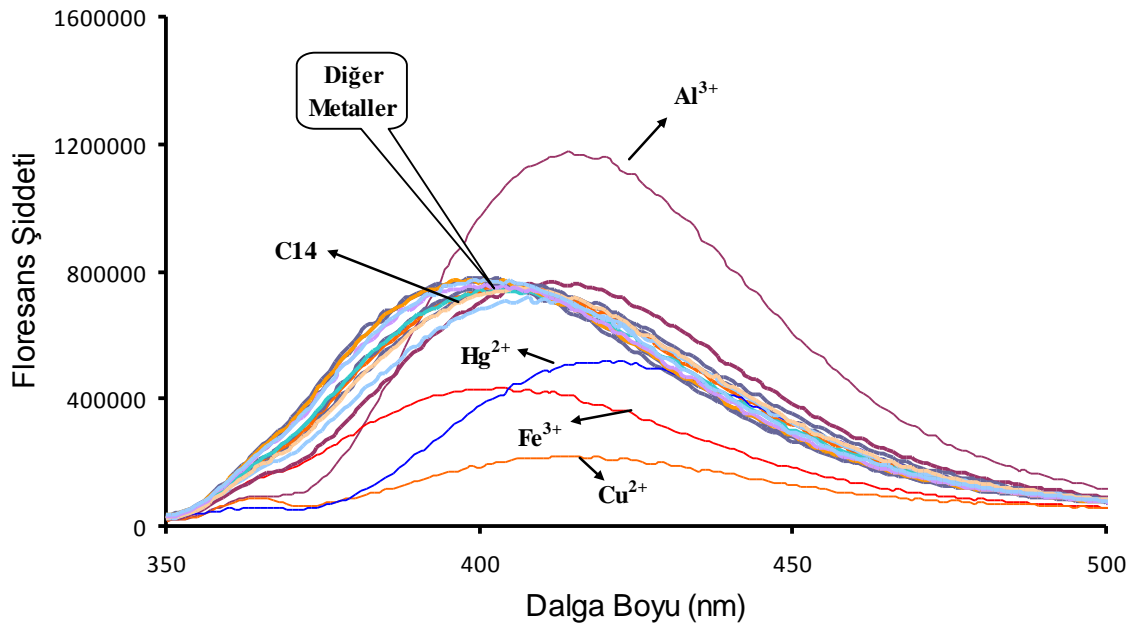
Şekil 25. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 'ün **C10**'in floresans spektrumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4} M$, **C10**: $2,58 \times 10^{-5} M$.

On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C11 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



Şekil 26. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ün C11'in floresans spektumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C11: $2,58 \times 10^{-5}$ M.

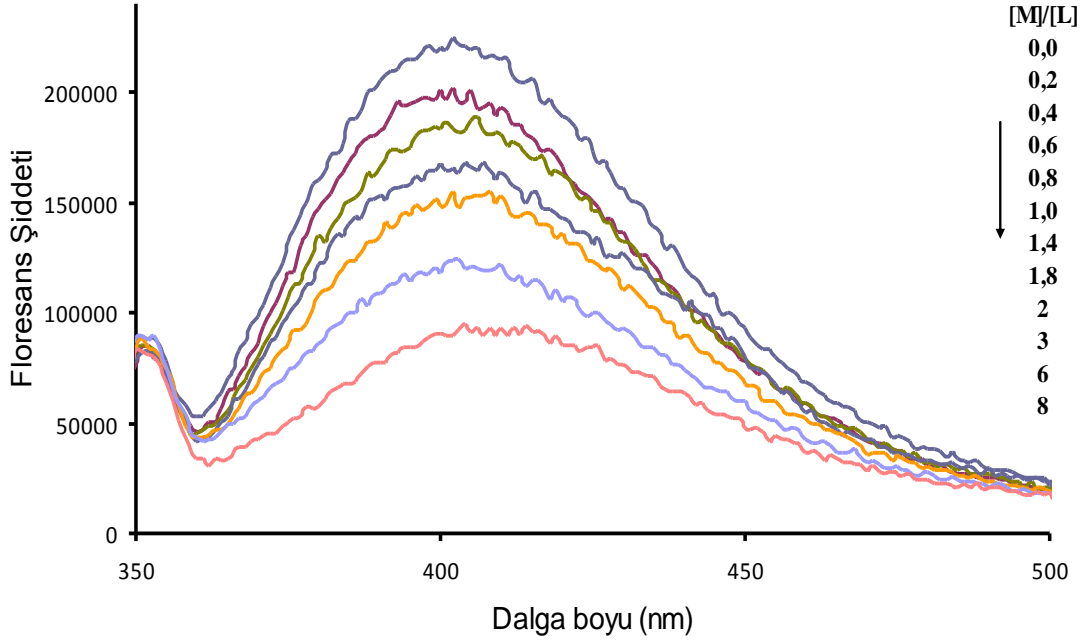
On Kat Metal Nitrat Konsantrasyonunun C14 Ligandının Floresans Spektrumuna Etkisi



Şekil 27. K^+ , Ag^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ün C14'in floresans spektumuna etkisi.
Metal: $2,58 \times 10^{-4}$ M, C14: $2,58 \times 10^{-5}$ M.

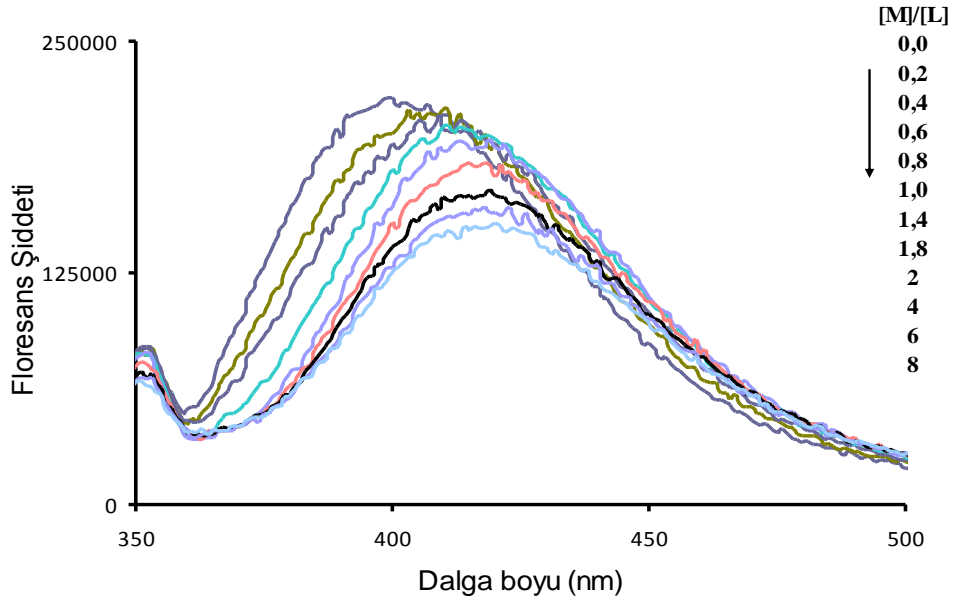
3.2. Spektroflorimetrik Titrasyon Grafikleri

C5 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



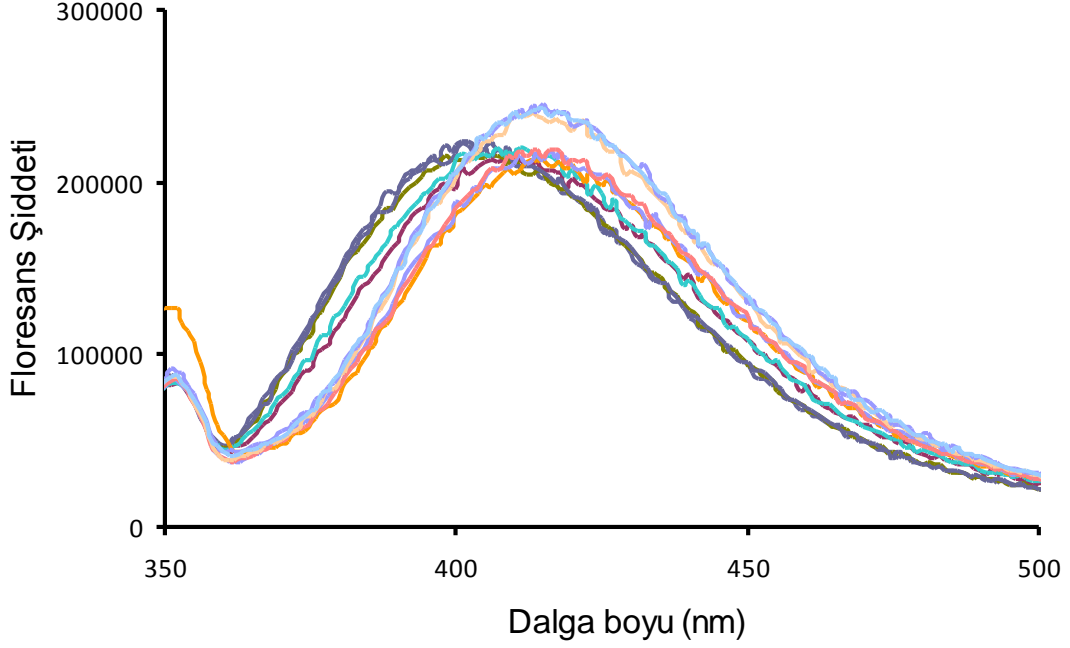
Şekil 28. 350-500 nm arasında **C5** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C5 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



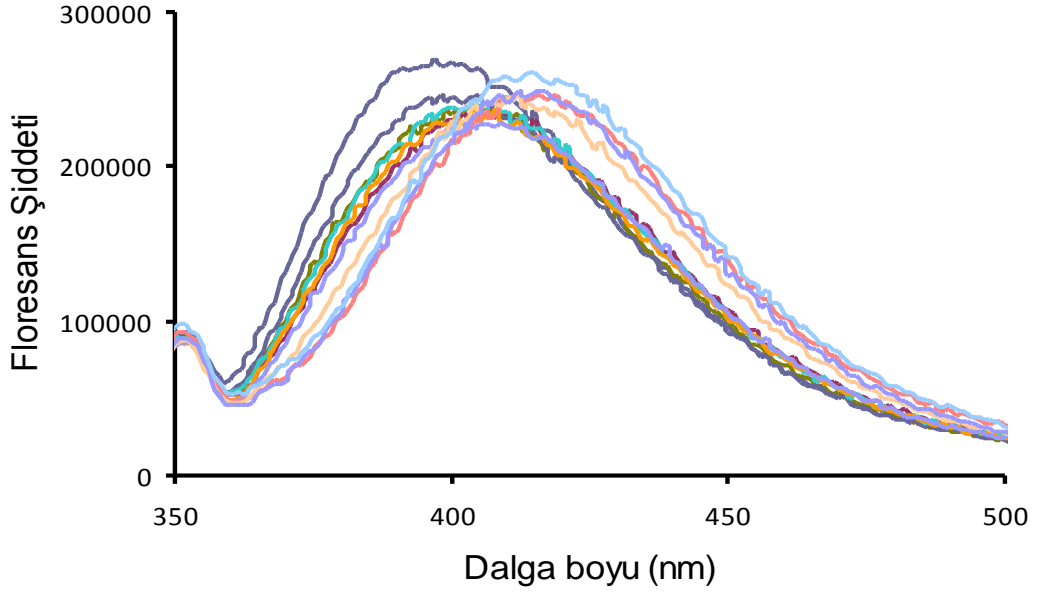
Şekil 29. 350-500 nm arasında **C5** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C5 ile Al^{3+} 'nin Spektroflorimetrik titrasyonu



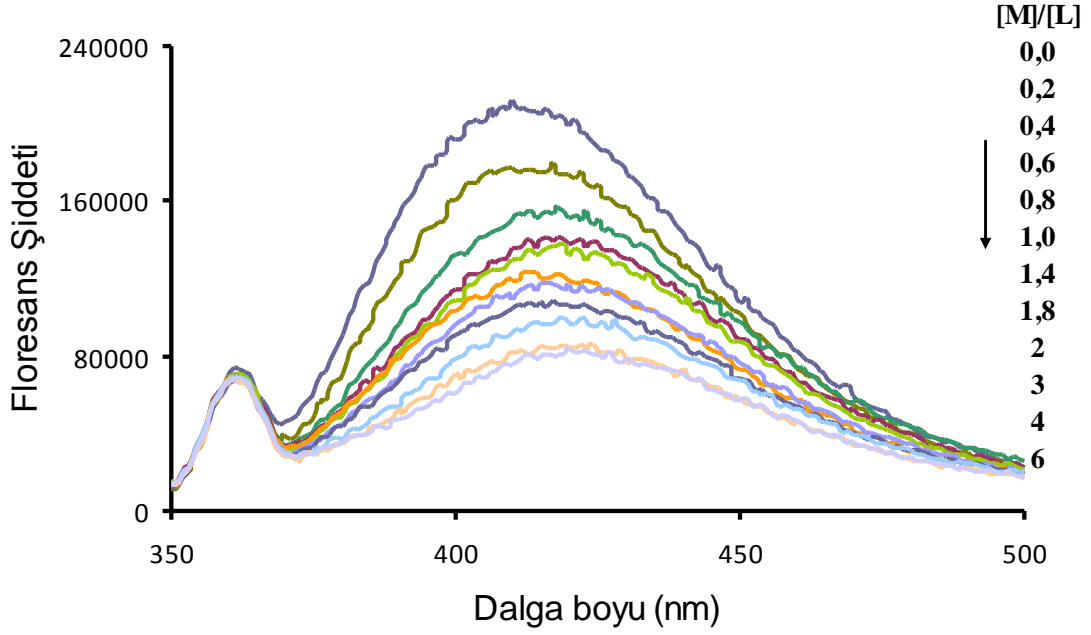
Şekil 30. 350-500 nm arasında **C5** ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C5 ile Hg^{2+} 'nin Spektroflorimetrik titrasyonu



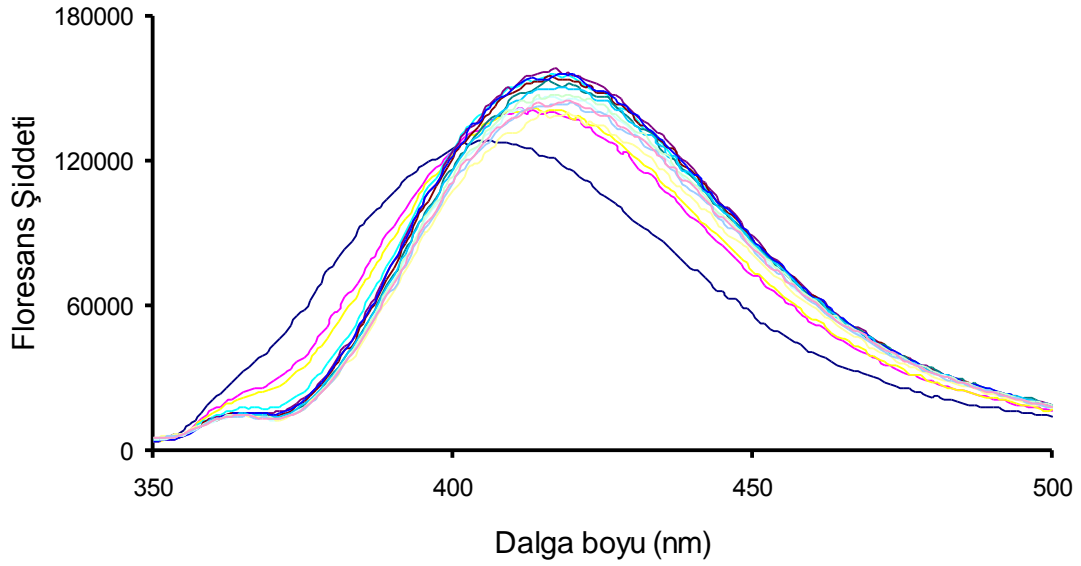
Şekil 31. 350-500 nm arasında **C5** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C6 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



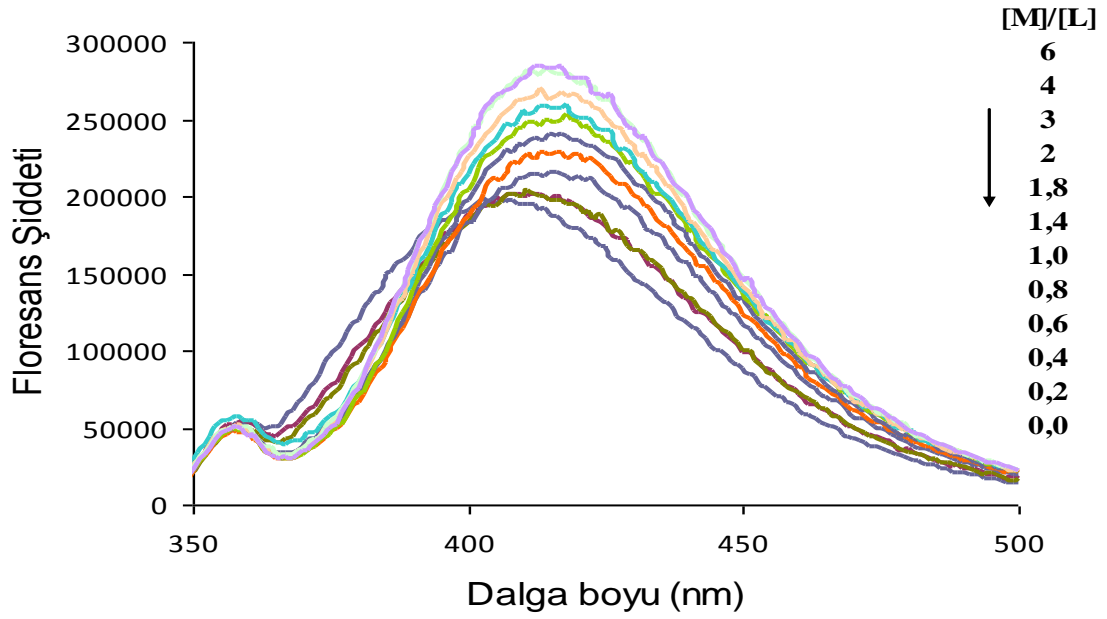
Şekil 32. 350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C6 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



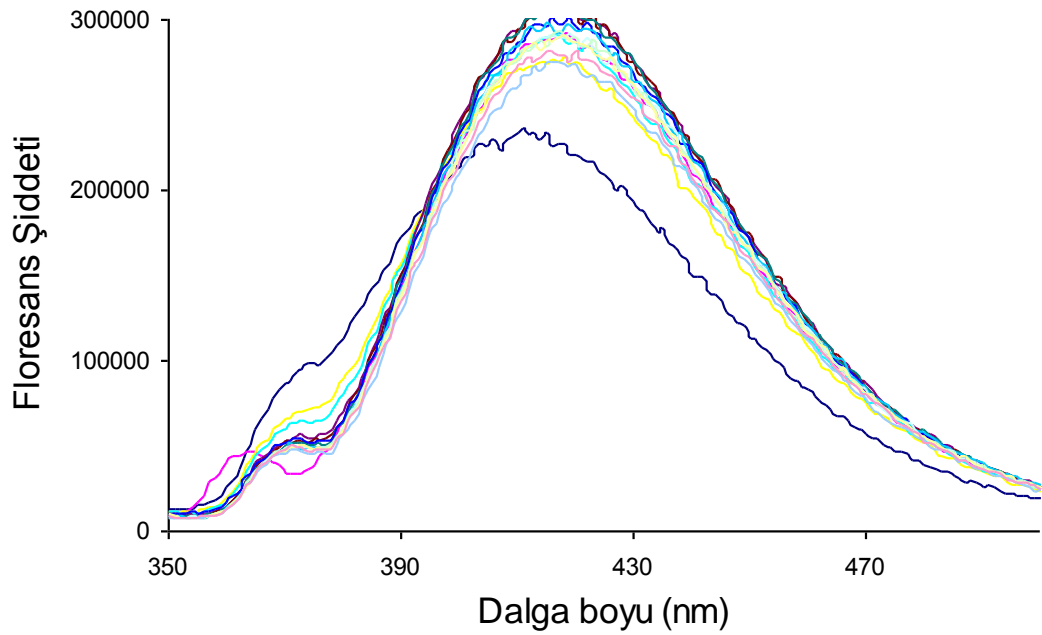
Şekil 33. 350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C6 ile Al³⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



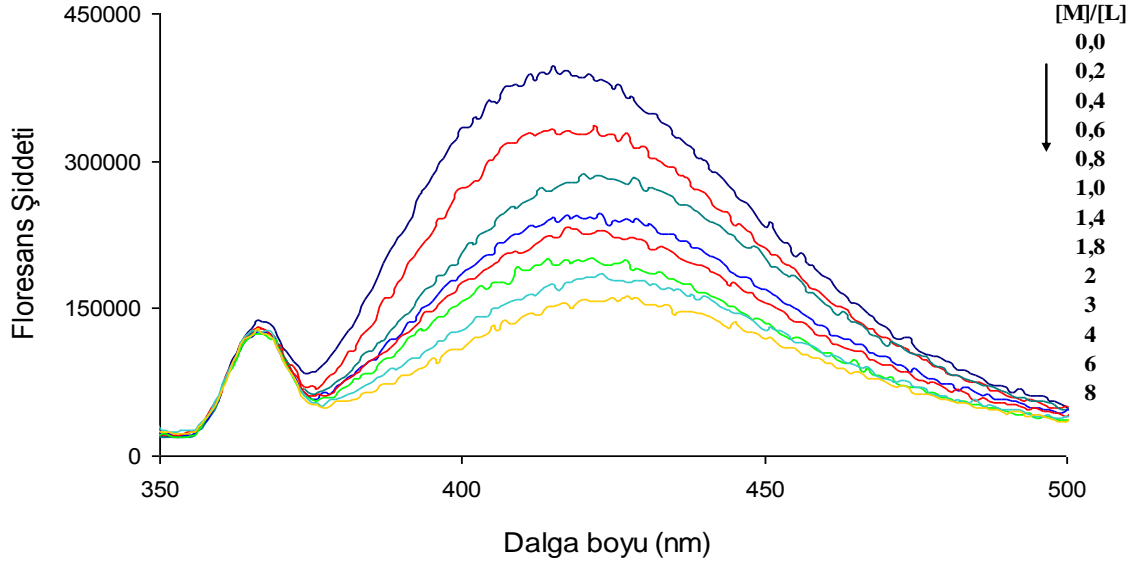
Şekil 34. 350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Al³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Al(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C6 ile Hg²⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



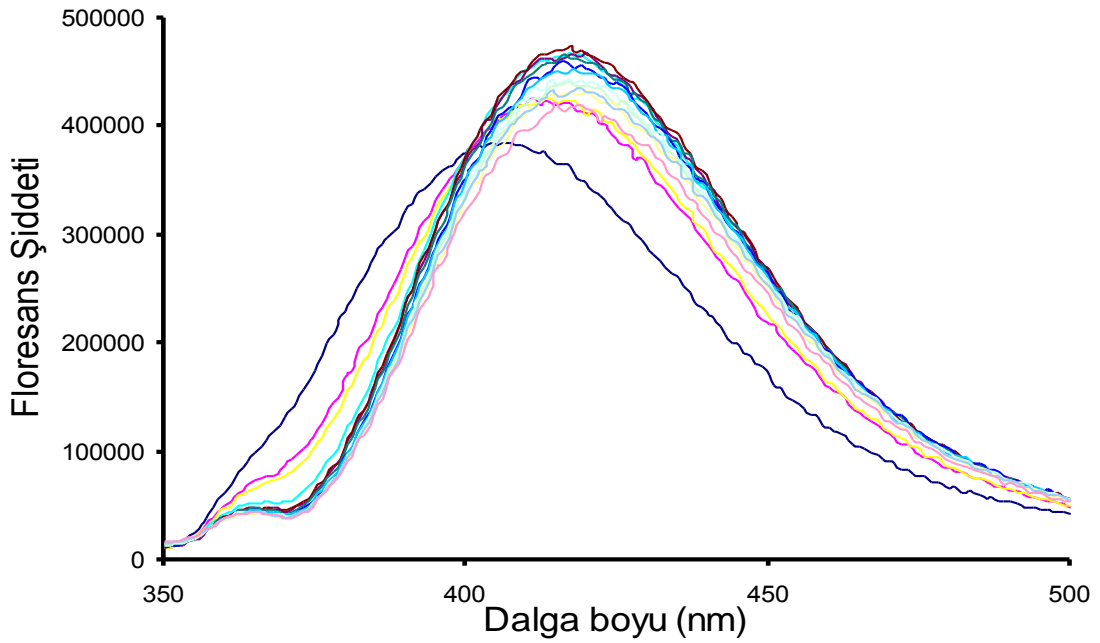
Şekil 35. 350-500 nm arasında C6 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Hg(NO₃)₂: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C7 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



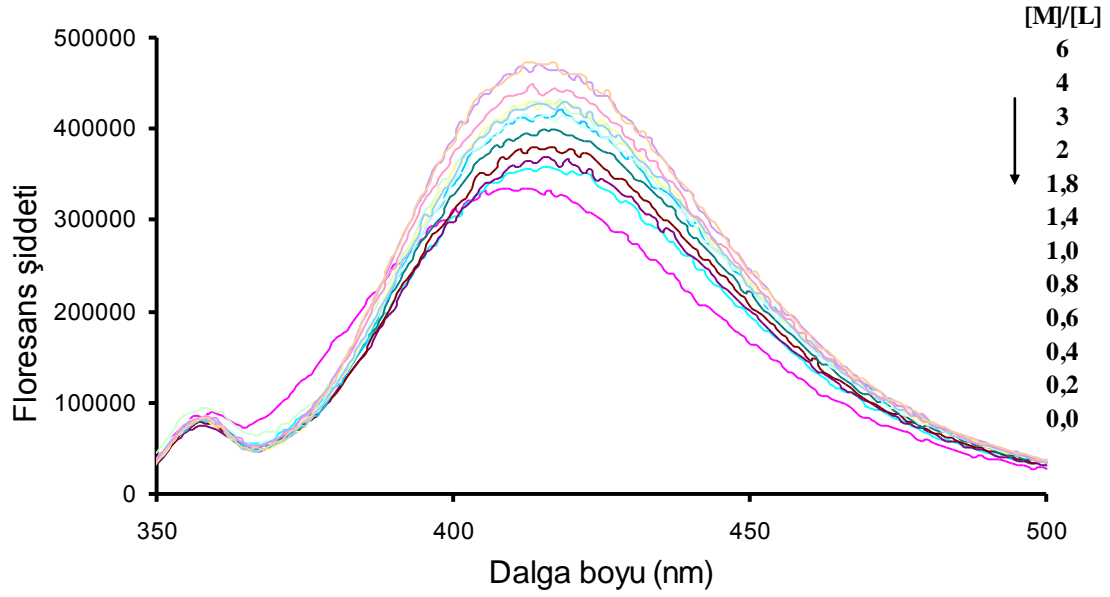
Şekil 36. 350-500 nm arasında **C7** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C7 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



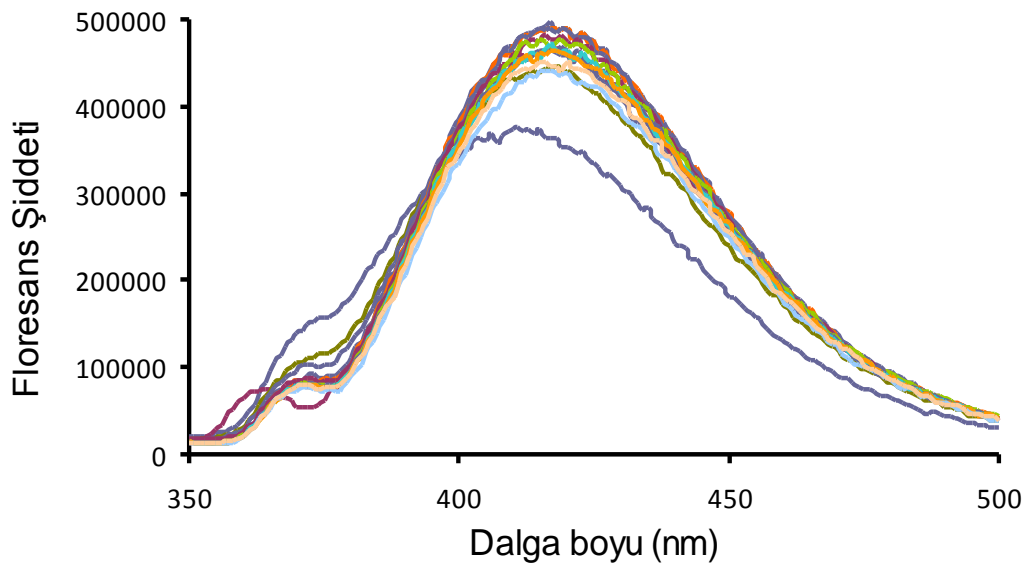
Şekil 37. 350-500 nm arasında **C7** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C7 ile Al^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



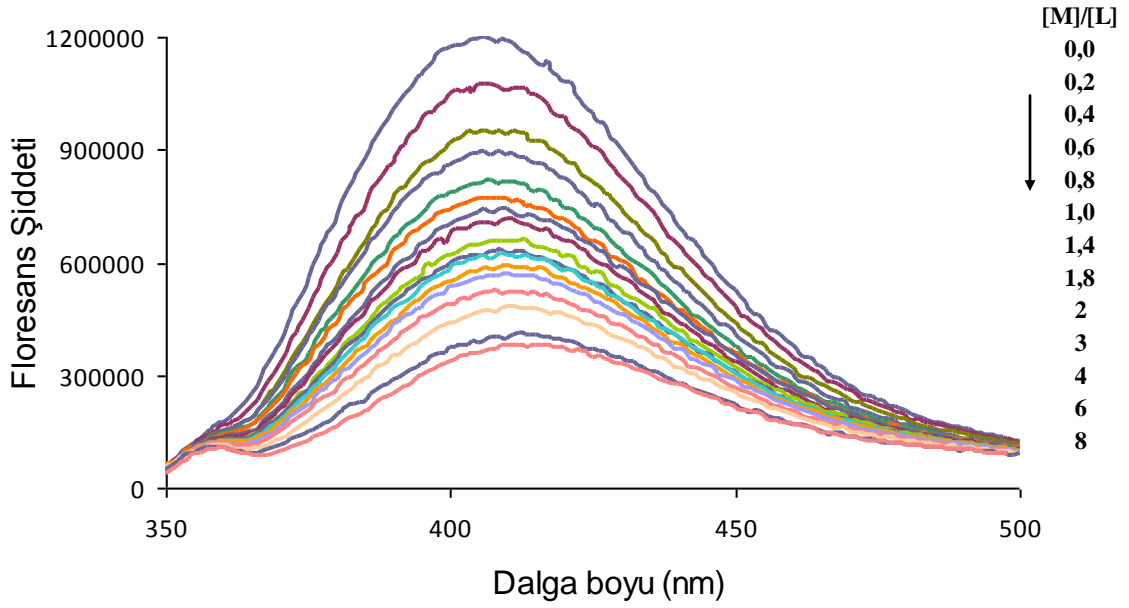
Şekil 38. 350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C7 ile Hg^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



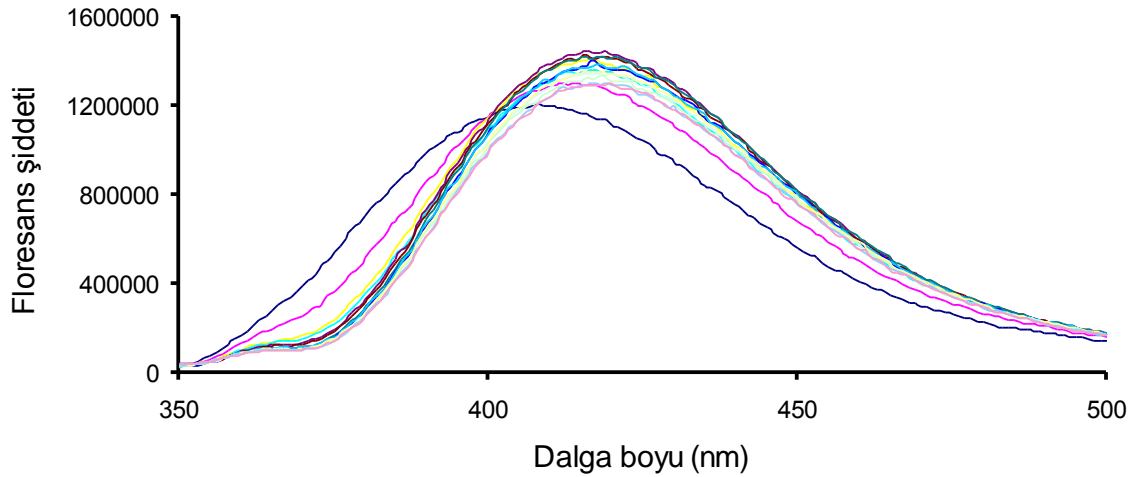
Şekil 39. 350-500 nm arasında C7 ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M

C8 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



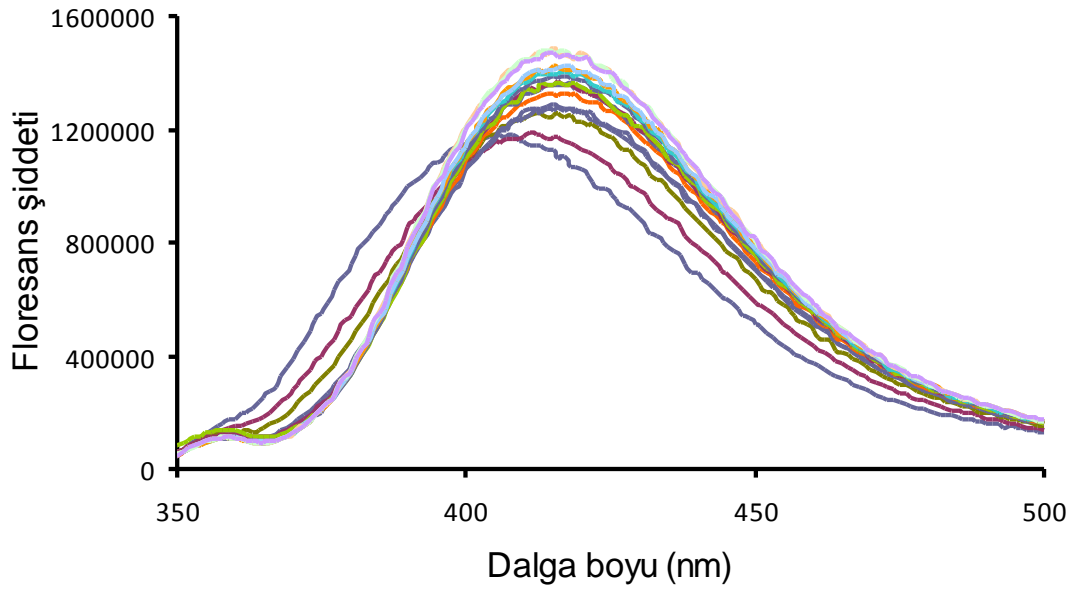
Şekil 40. 350-500 nm arasında **C8** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C8 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



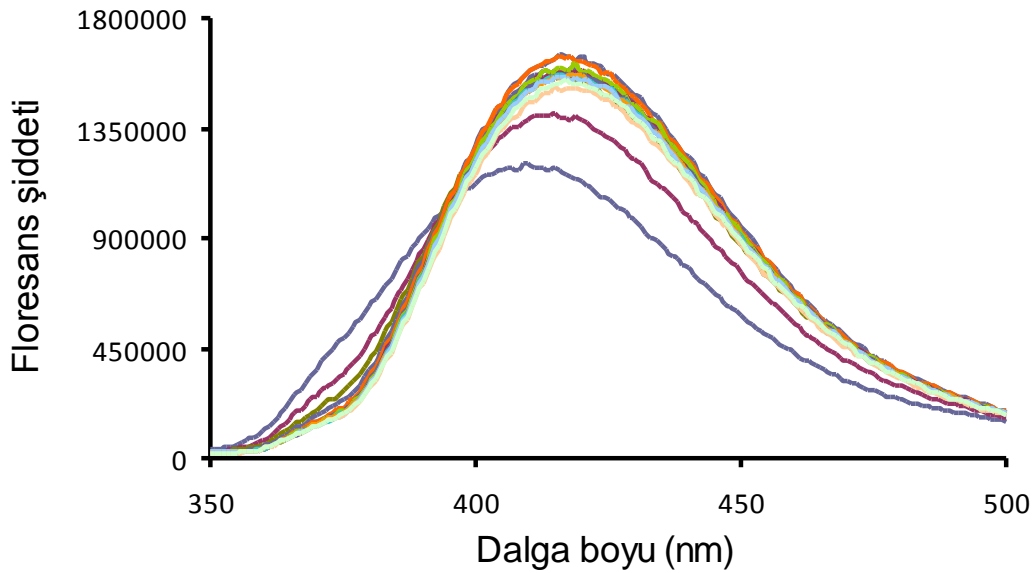
Şekil 41. 350-500 nm arasında **C8** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C8 ile Al^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



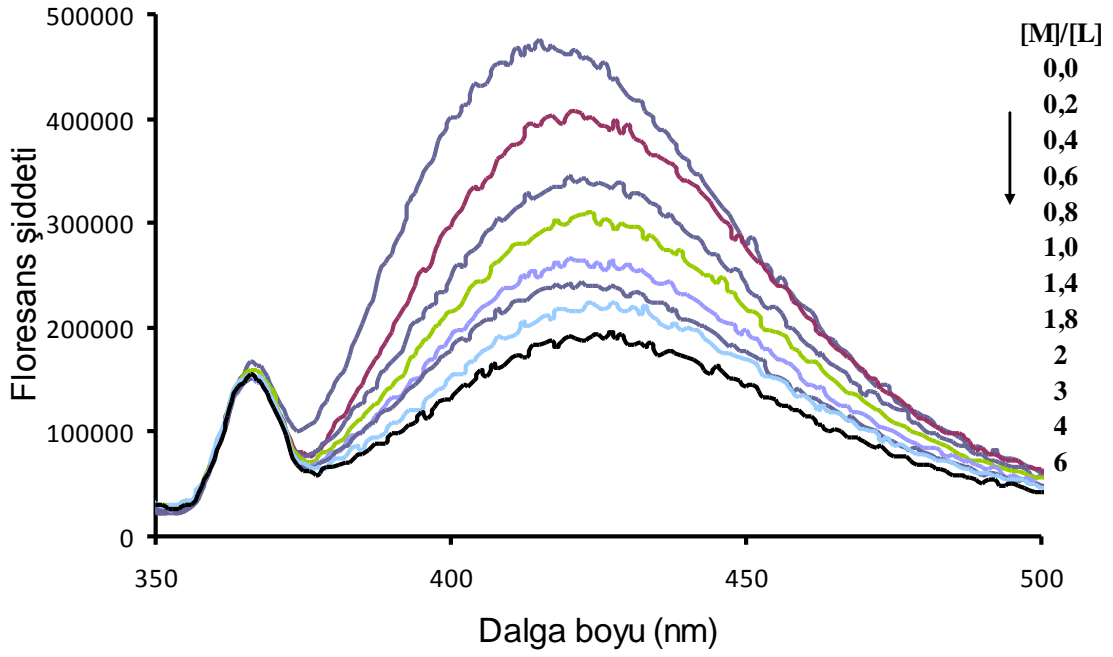
Şekil 42. 350-500 nm arasında **C8** ligandının floresans spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Al(NO_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C8 ile Hg^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 43. 350-500 nm arasında **C8** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $Hg(NO_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

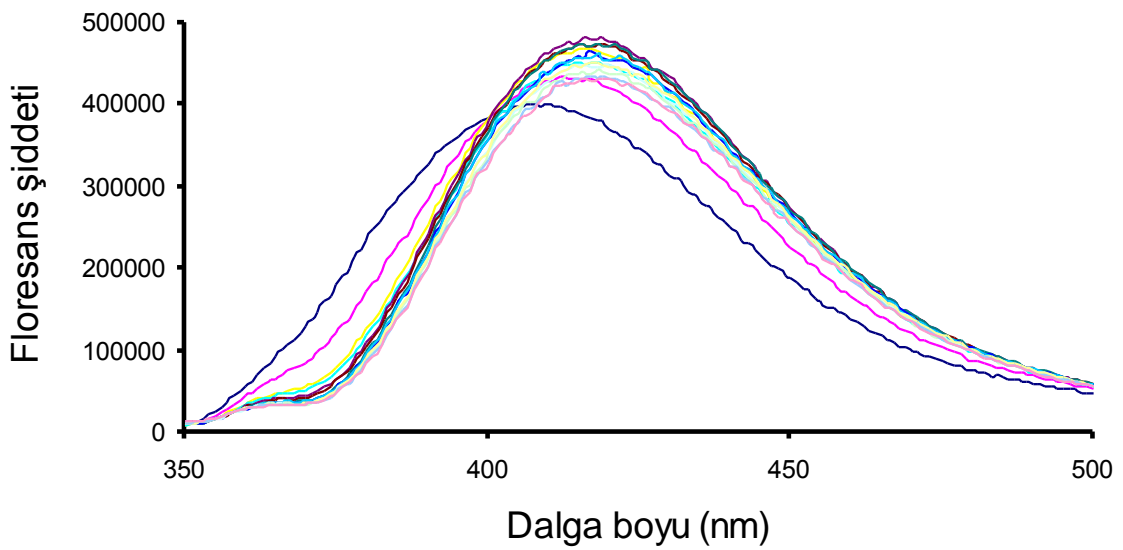
C9 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 44. 350-500 nm arasında **C9** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.

Ligandı: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

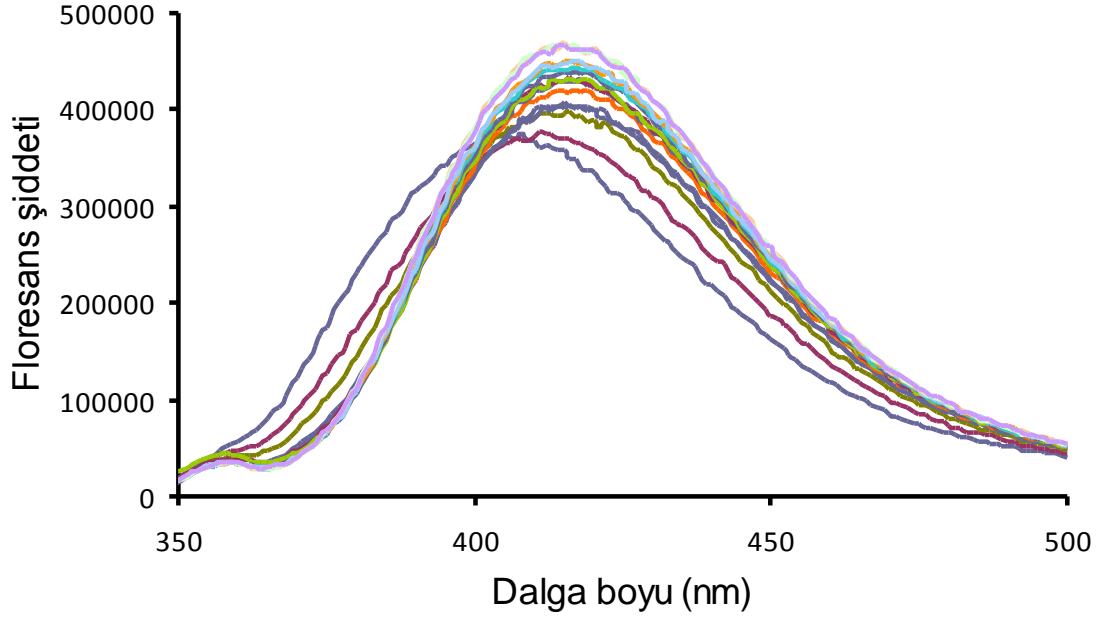
C9 ile Fe^{3+} Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 45. 350-500 nm arasında **C9** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

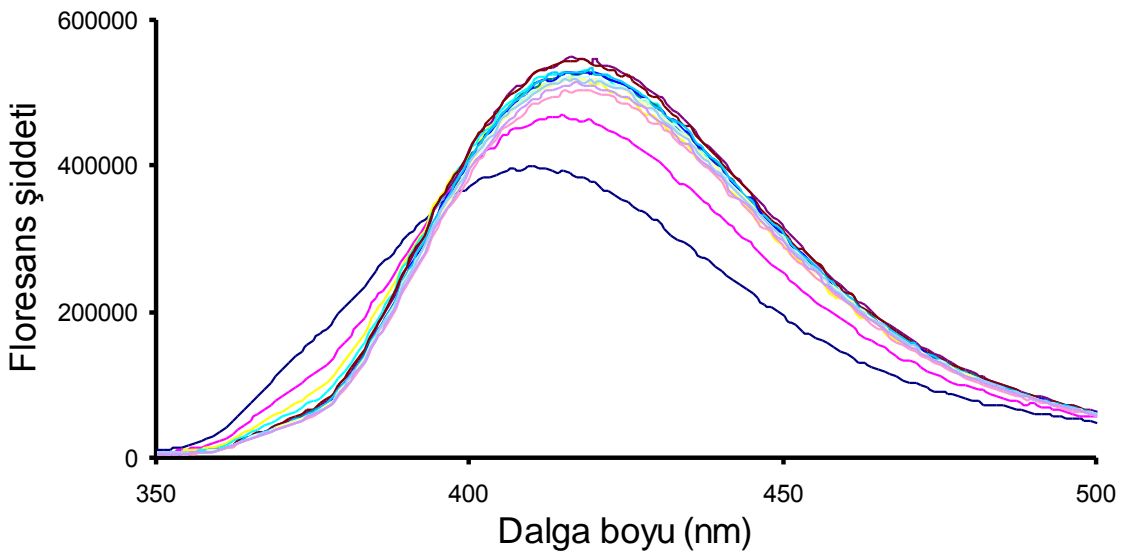
Ligandı: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C9 ile Al³⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



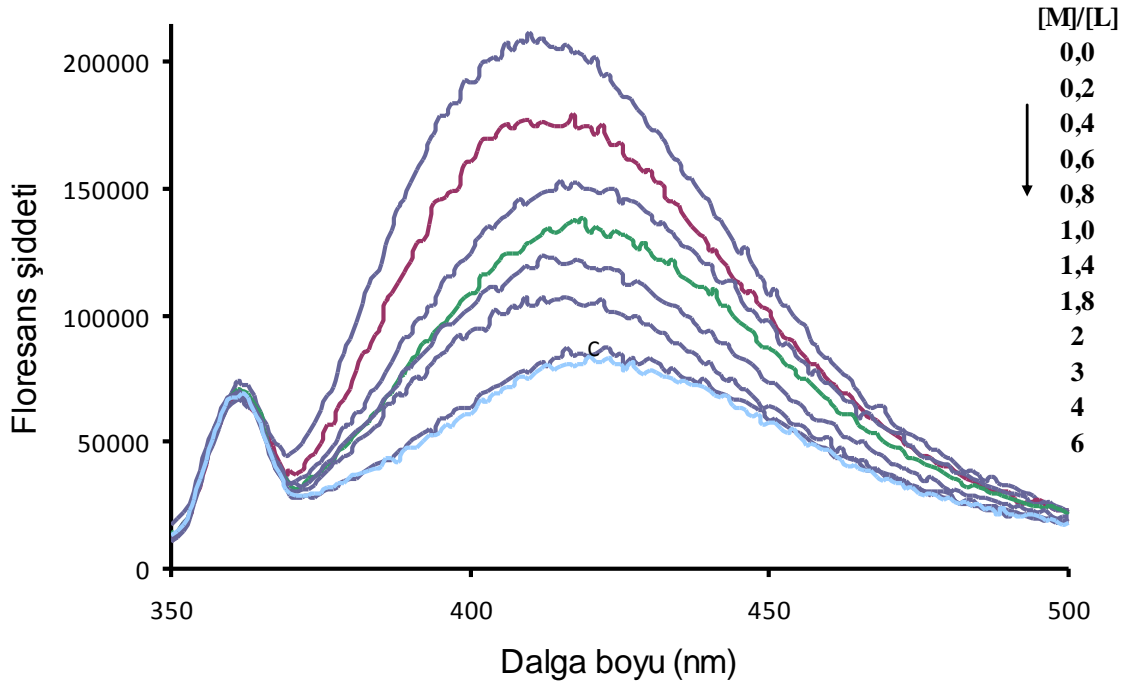
Şekil 46. 350-500 nm arasında **C9** ligandının floresans spektrumuna değişen Al³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Al(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C9 ile Hg²⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 47. 350-500 nm arasında **C9** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Hg(NO₃)₂: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

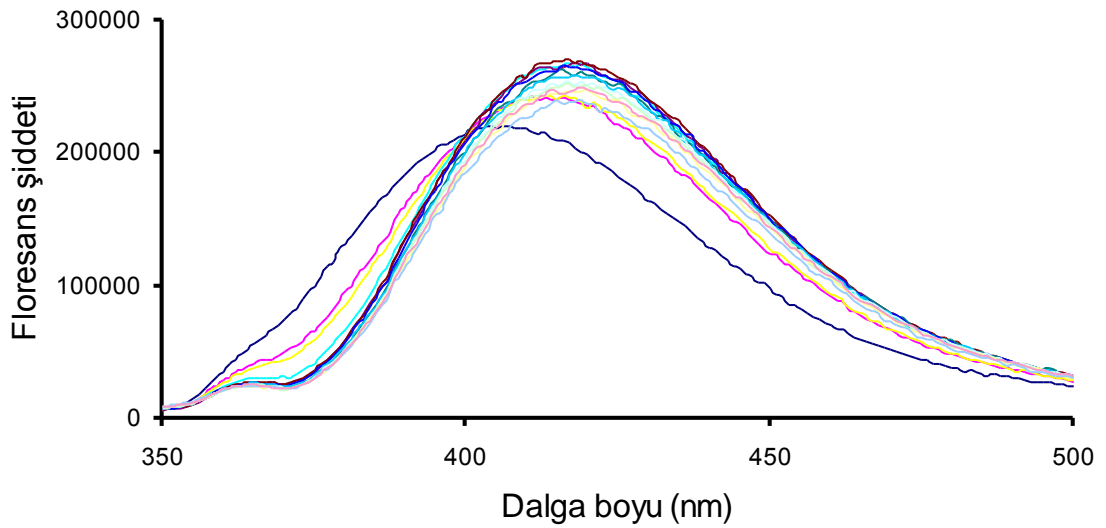
C10 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 48. 350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.

Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

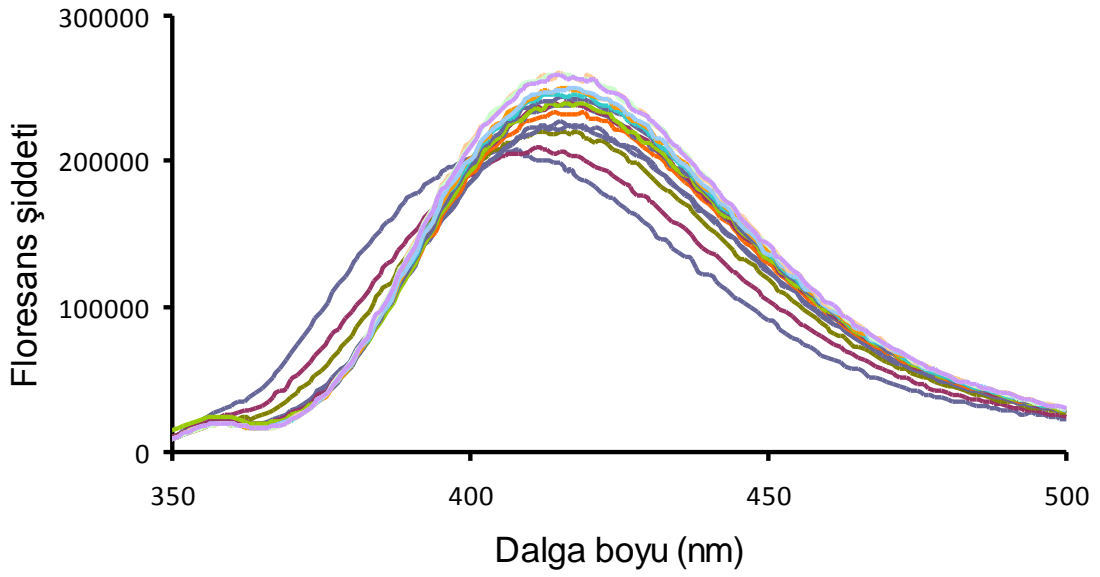
C10 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



Şekil 49. 350-500 nm arasında C10 ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

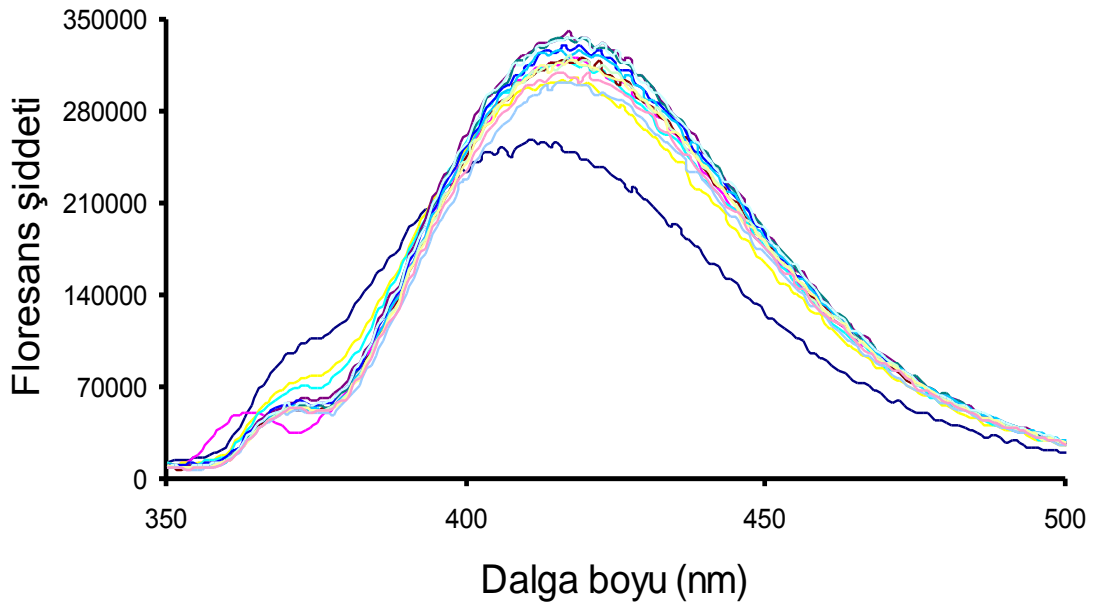
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C10 ile Al³⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



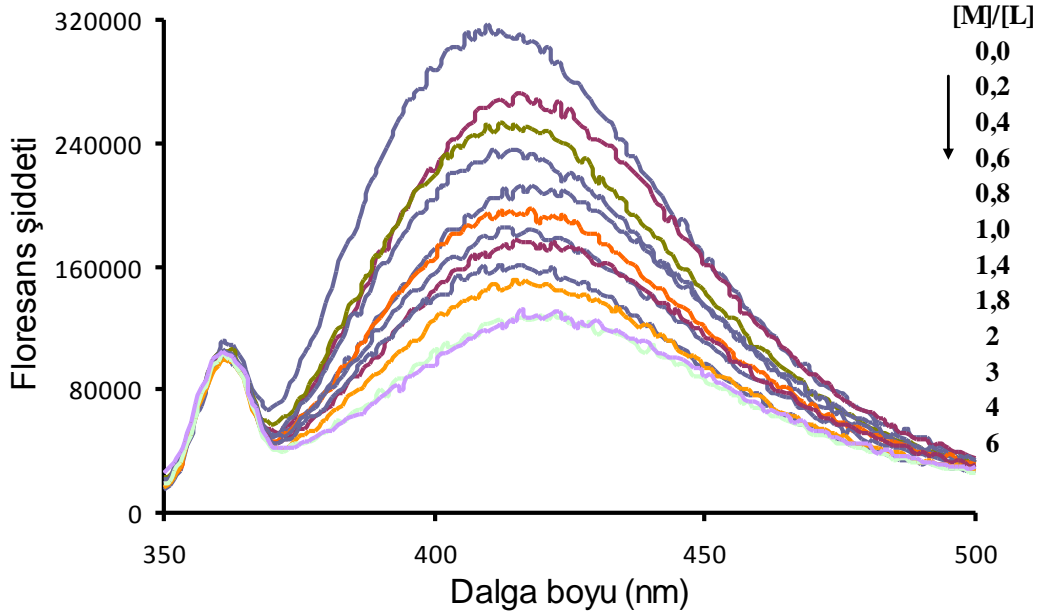
Şekil 50. 350-500 nm arasında **C10** ligandının floresans spektrumuna değişen Al³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligandı: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Al(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C10 ile Hg²⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



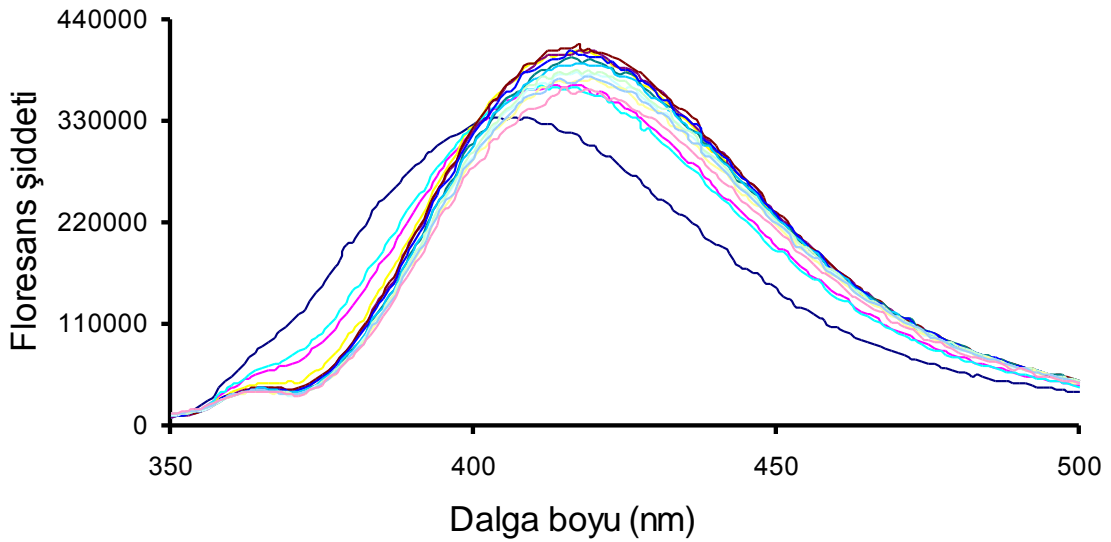
Şekil 51. 350-500 nm arasında **C10** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Hg(NO₃)₂: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C11 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



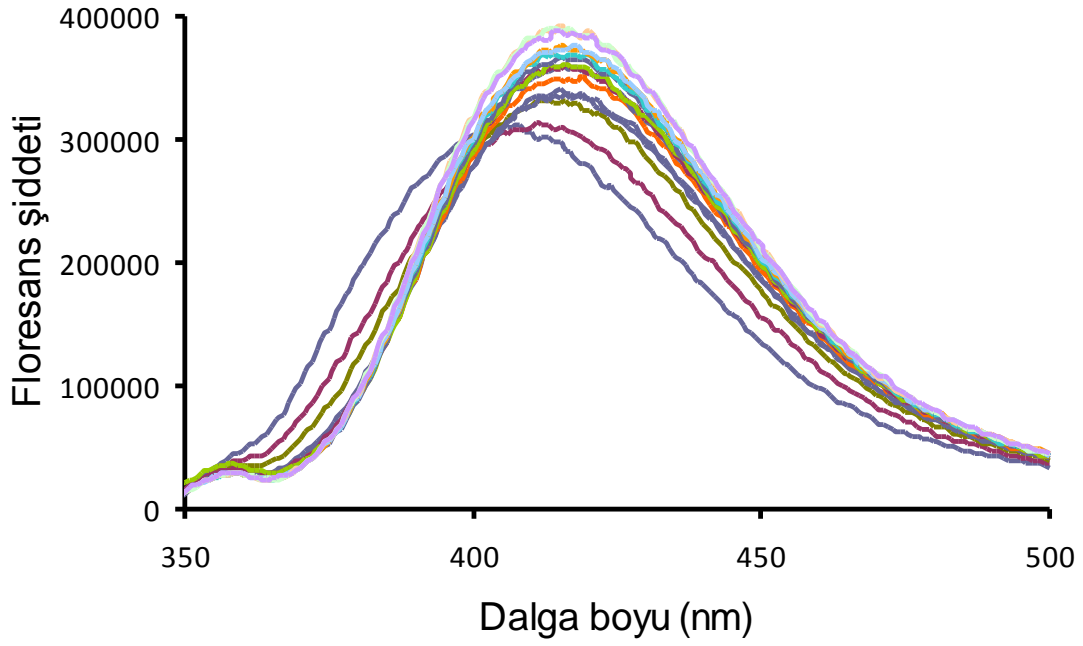
Şekil 52. 350-500 nm arasında **C11** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C11 ile Fe^{3+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



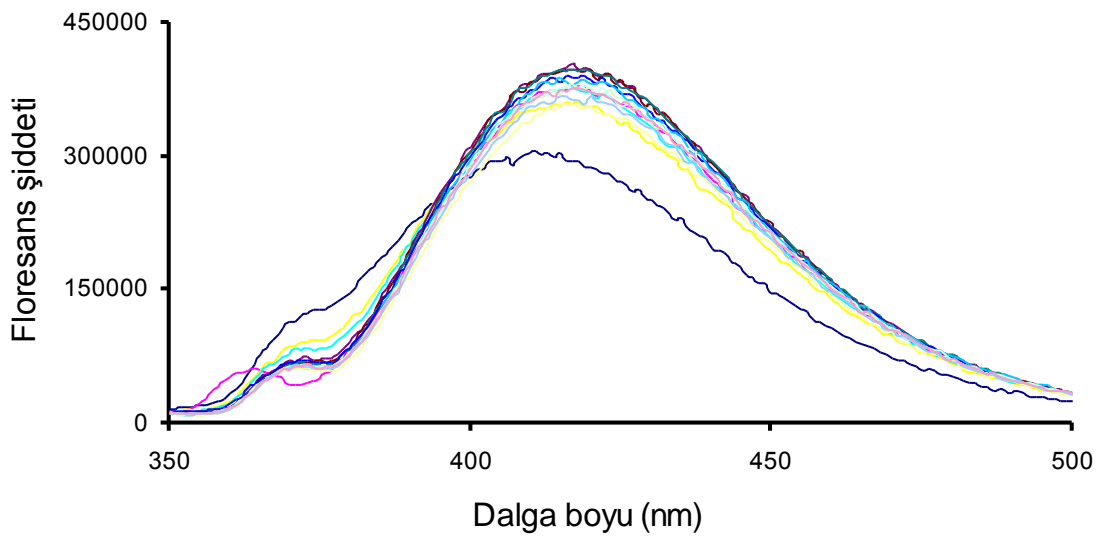
Şekil 53. 350-500 nm arasında **C11** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C11 ile Al³⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



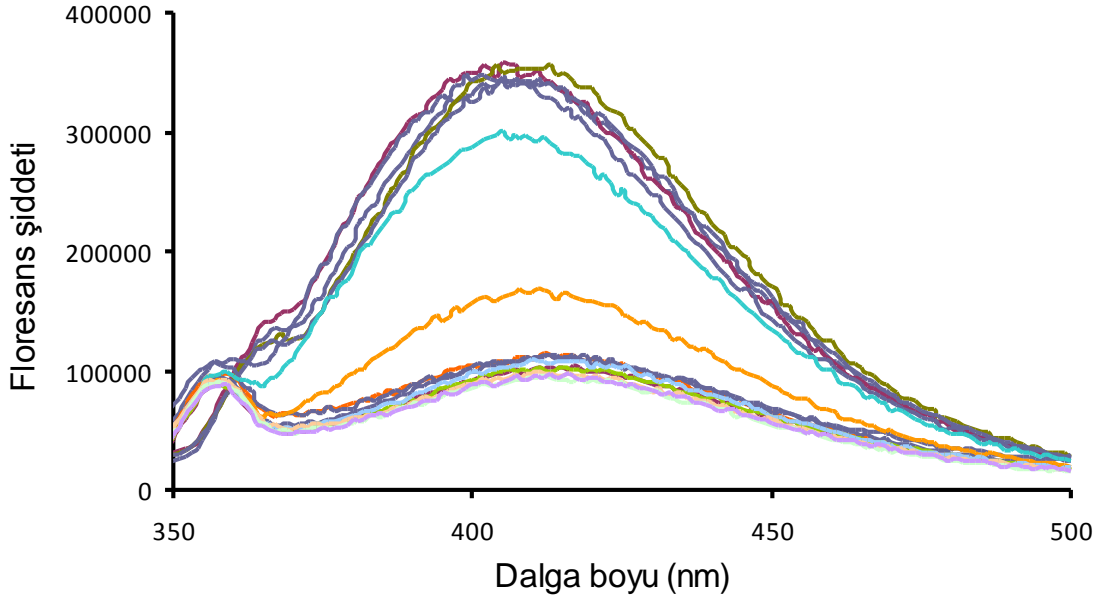
Şekil 54. 350-500 nm arasında **C11** ligandının floresans spektrumuna değişen Al³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Al(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C11 ile Hg²⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



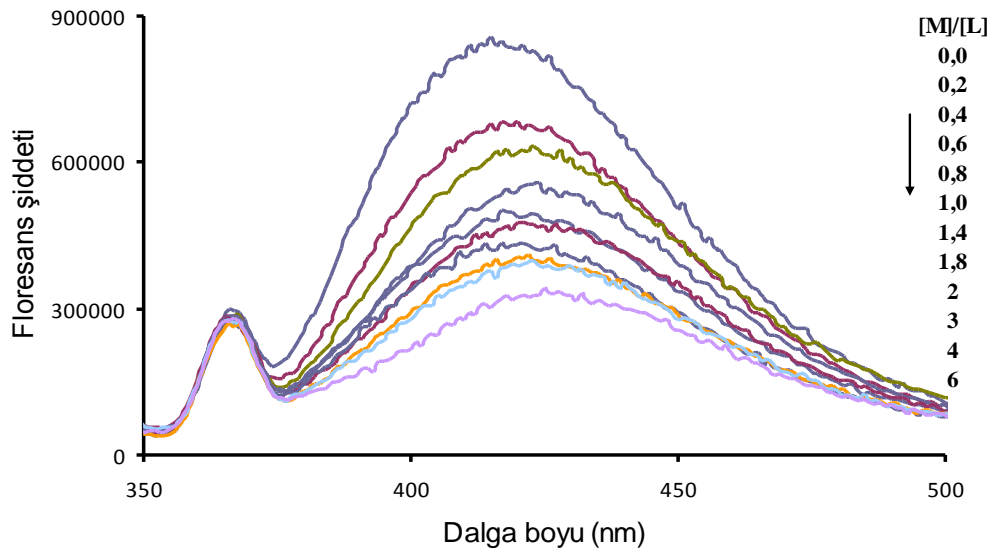
Şekil 55. 350-500 nm arasında **C11** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Hg(NO₃)₂: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C11 ile Ag^+ 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



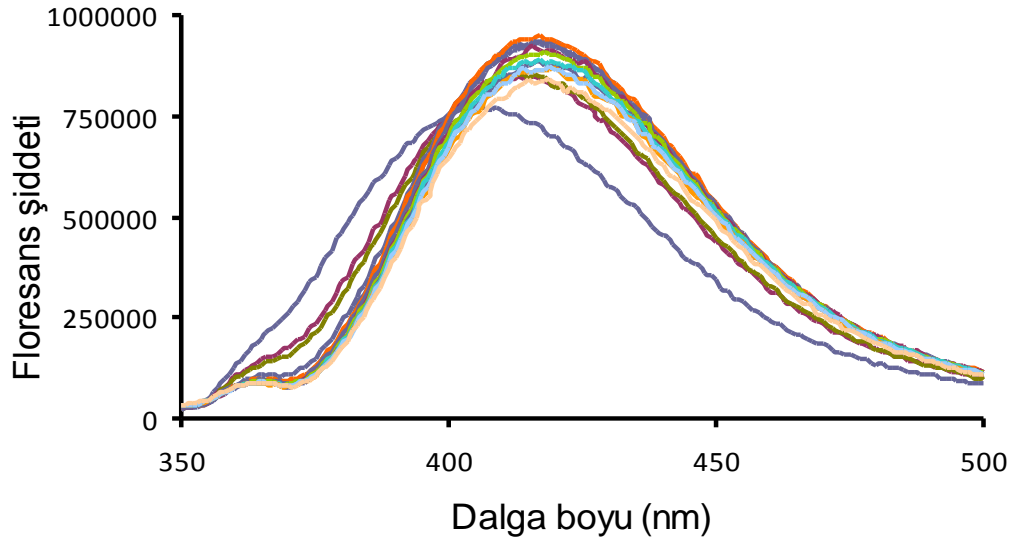
Şekil 56. 350-500 nm arasında **C11** ligandının floresans spektrumuna değişen Ag^+ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, AgNO_3 : $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C14 ile Cu^{2+} 'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu



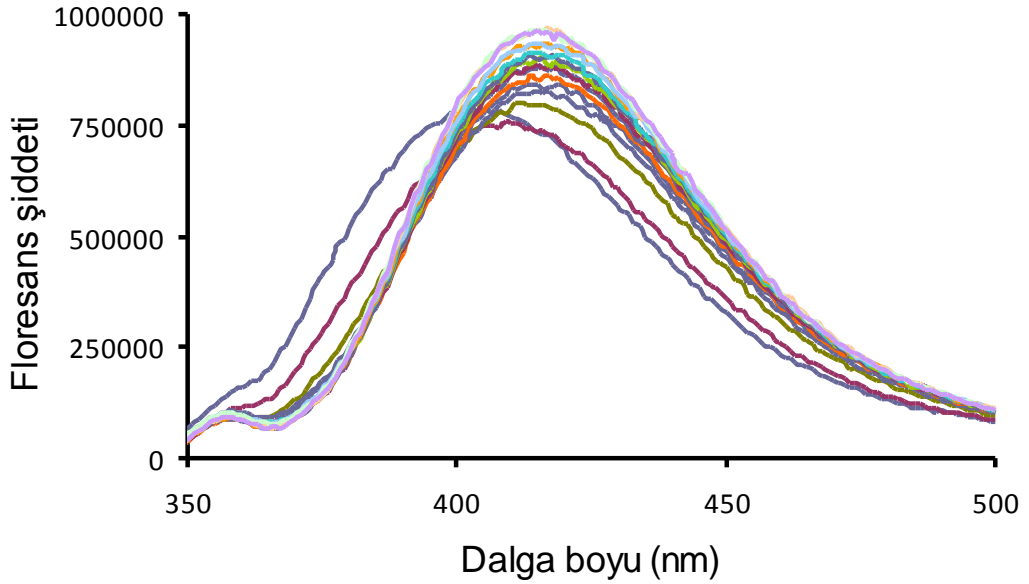
Şekil 57. 350-500 nm arasında **C14** ligandının floresans spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C14 ile Fe³⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu

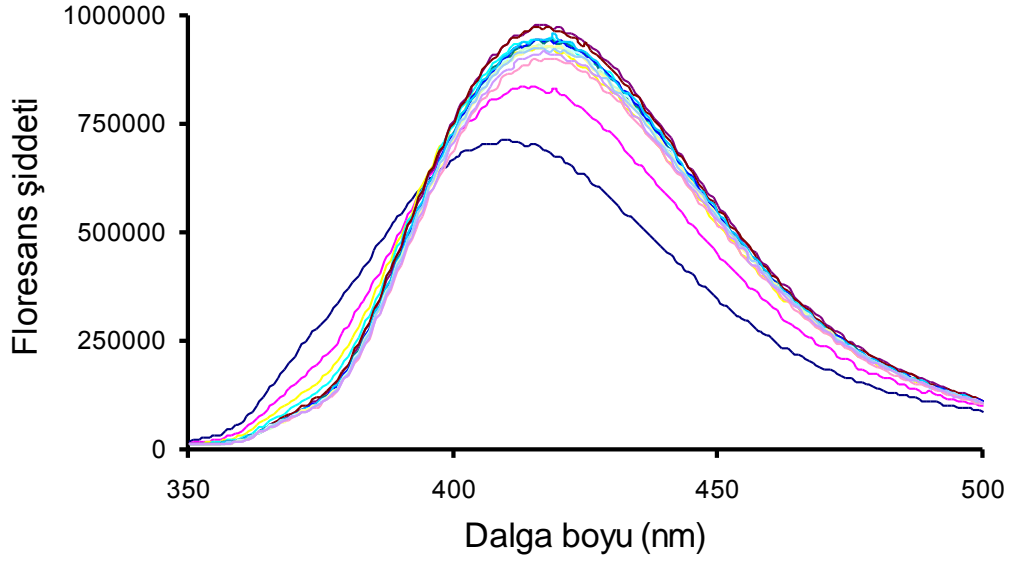


Şekil 58. 350-500 nm arasında **C14** ligandının floresans spektrumuna değişen Fe³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Fe(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C14 ile Al³⁺'ün Spektroflorimetrik Titrasyonu



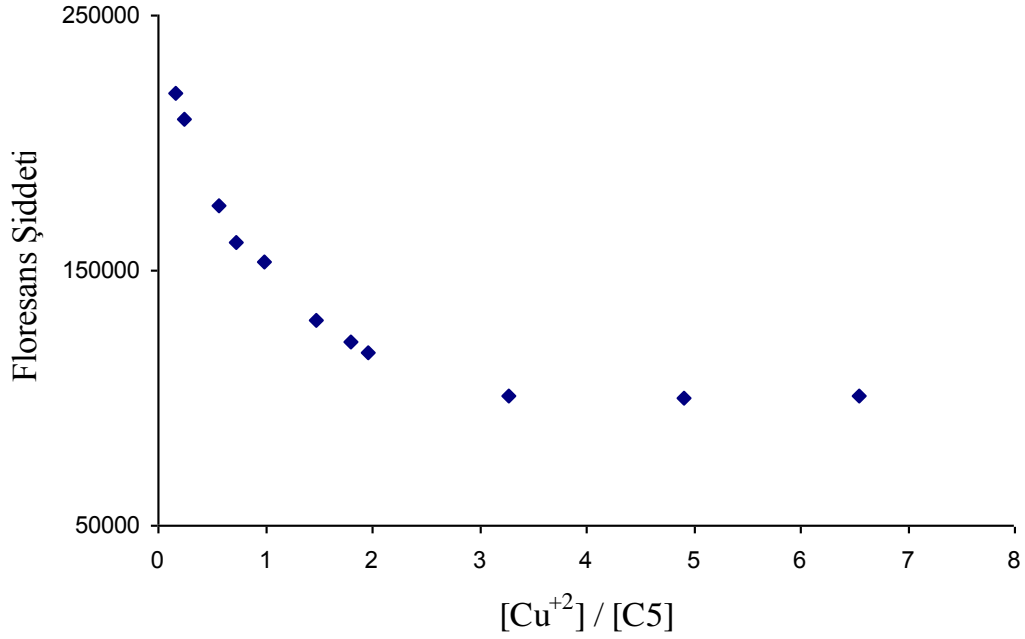
Şekil 59. 350-500 nm arasında **C14** ligandının floresans spektrumuna değişen Al³⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Al(NO₃)₃: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

C14 ile Hg²⁺'nin Spektroflorimetrik Titrasyonu

Şekil 60. 350-500 nm arasında **C14** ligandının floresans spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi.
Ligand: $1,29 \times 10^{-5}$ M, Hg(NO₃)₂: $1,29 \times 10^{-4}$ - $1,29 \times 10^{-6}$ M.

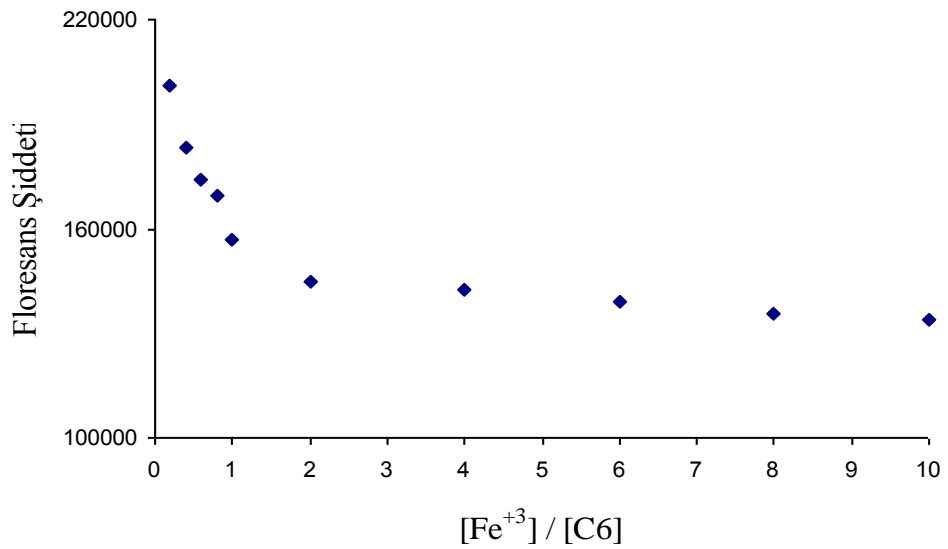
3.3. Metal-Ligand Kompleks Bileşimlerinin Tespiti için Grafikler

C5 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar Grafiği

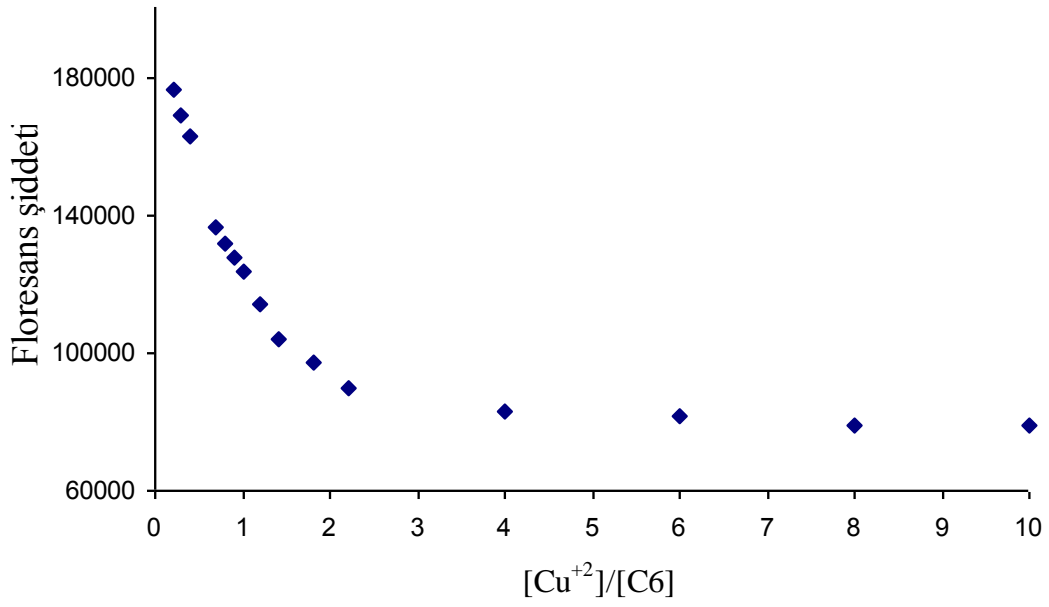
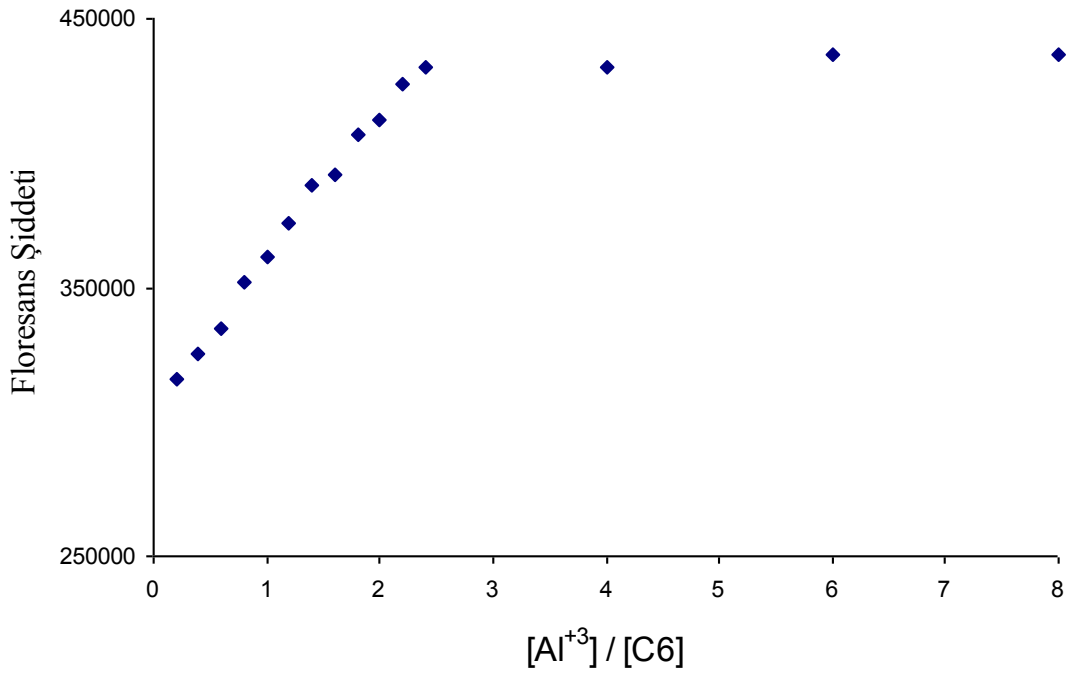


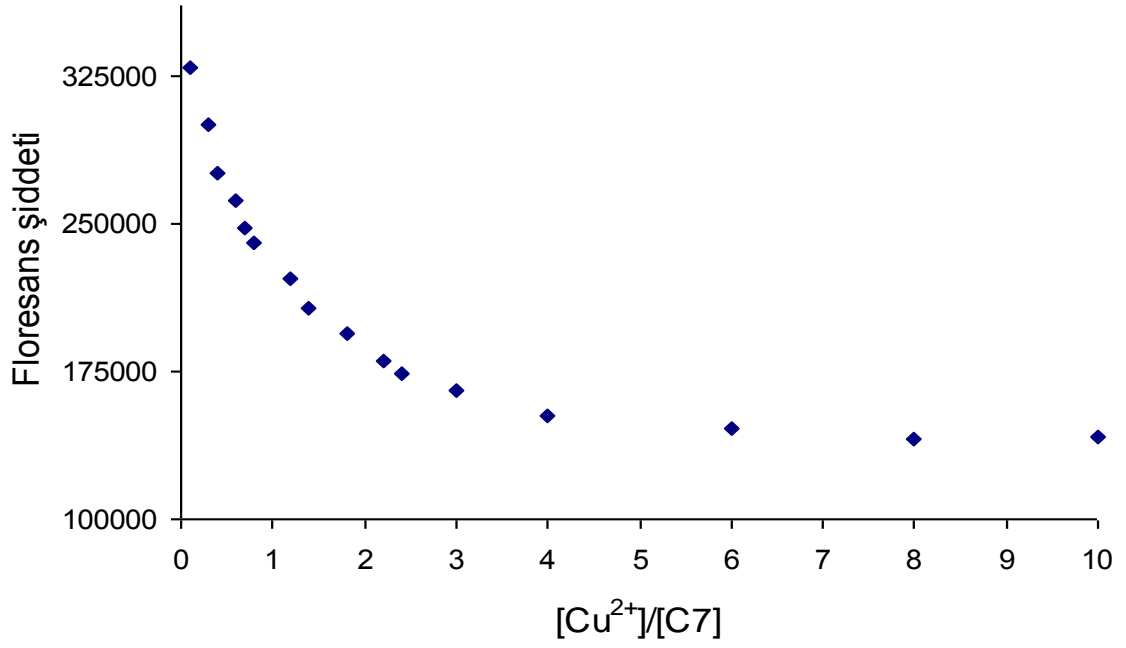
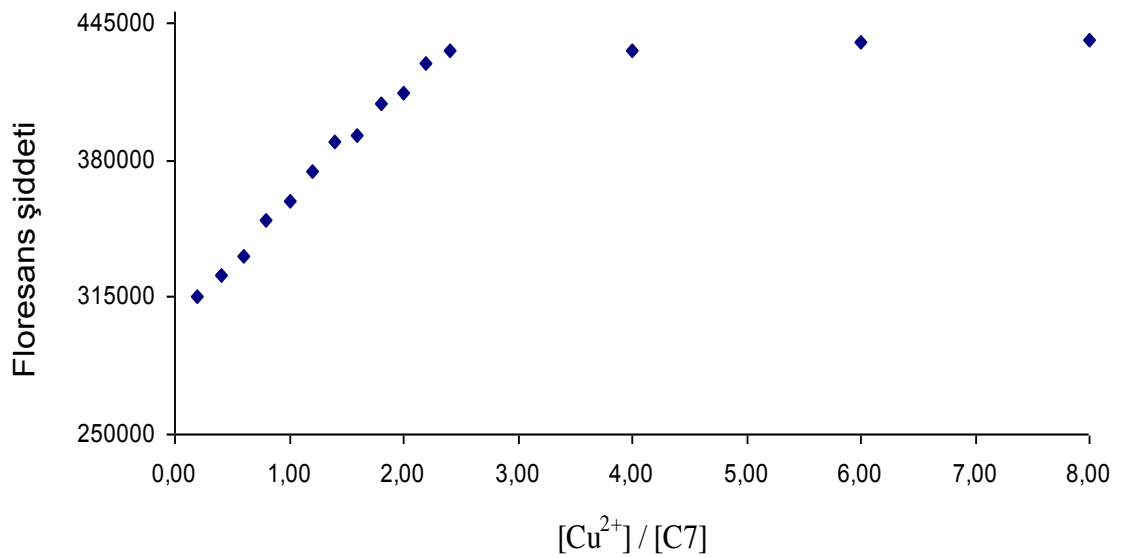
Şekil 61. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C5}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

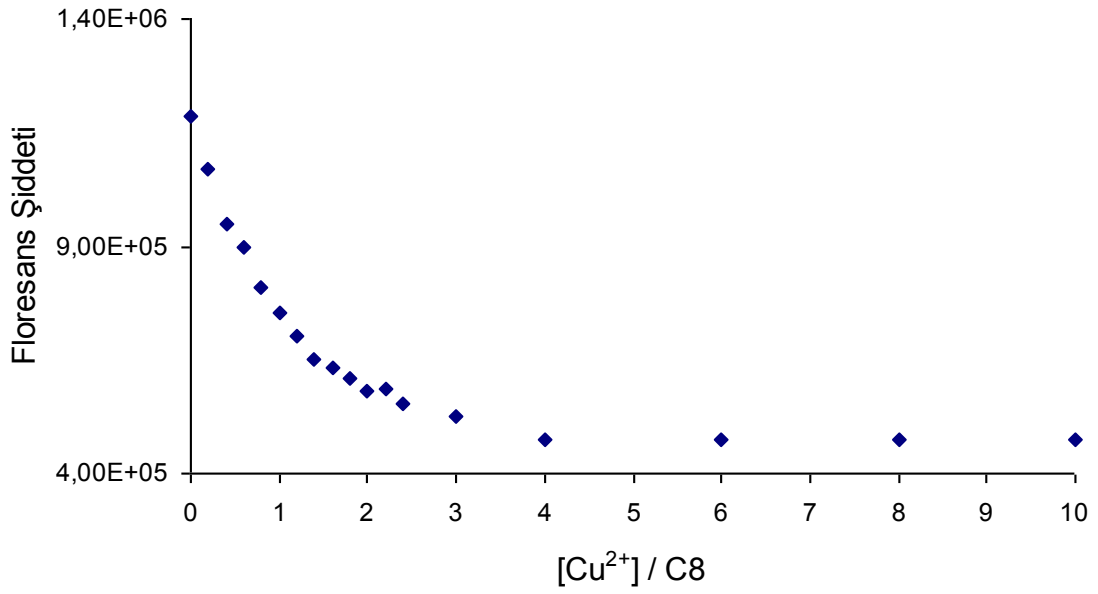
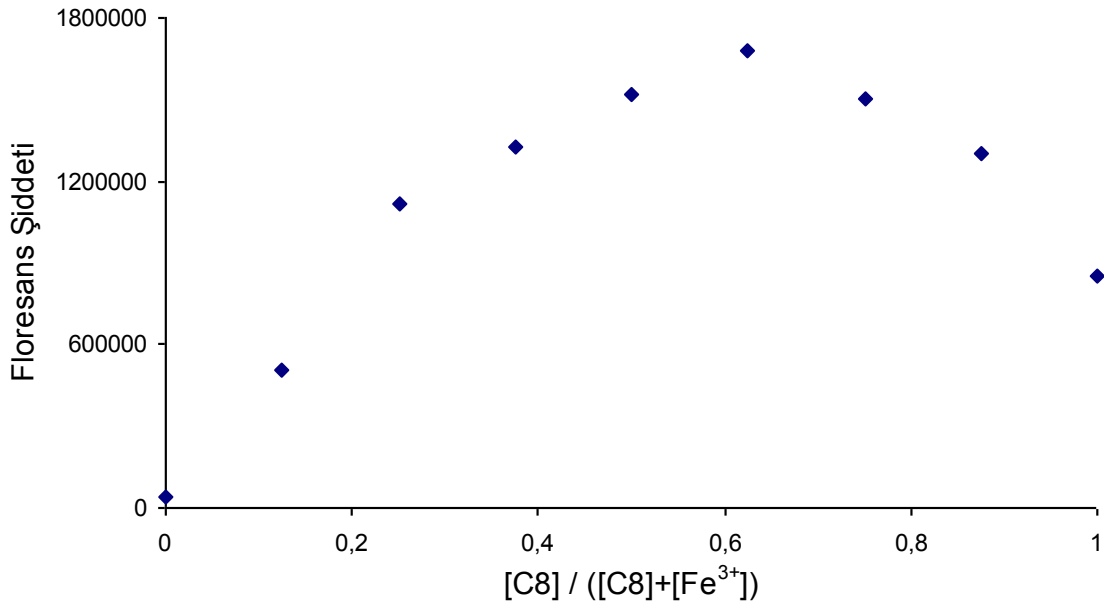
C5 Ligandı ile Fe^{3+} için Molar Oranlar Grafiği



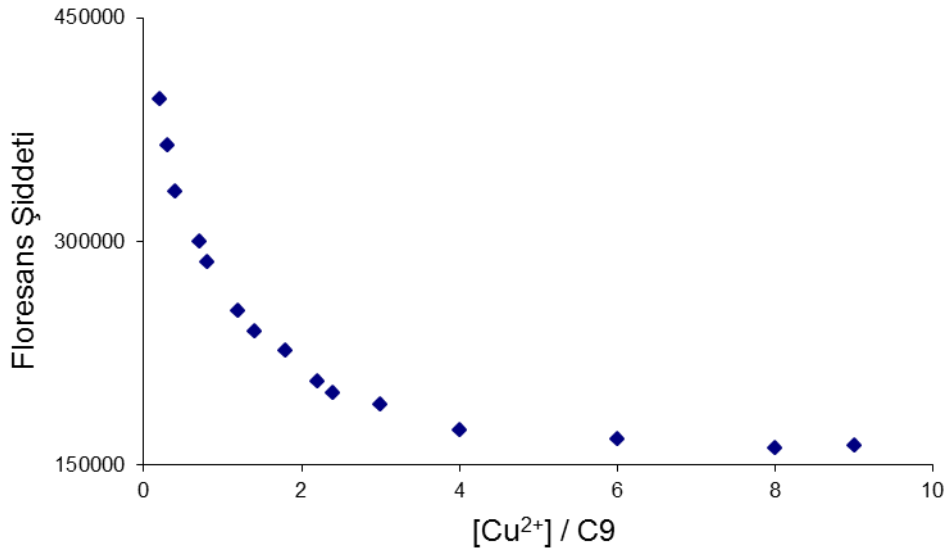
Şekil 62. $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{C5}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

C6 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar GrafiğiŞekil 63. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C6}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimiC6 Ligandı ile Al^{3+} için Molar Oranlar GrafiğiŞekil 64. $[\text{Al}^{3+}]/[\text{C6}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

C7 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar GrafiğiŞekil 65. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C7}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimC7 Ligandı ile Al^{3+} için Molar Oranlar GrafiğiŞekil 66. $[\text{Al}^{3+}]/[\text{C7}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

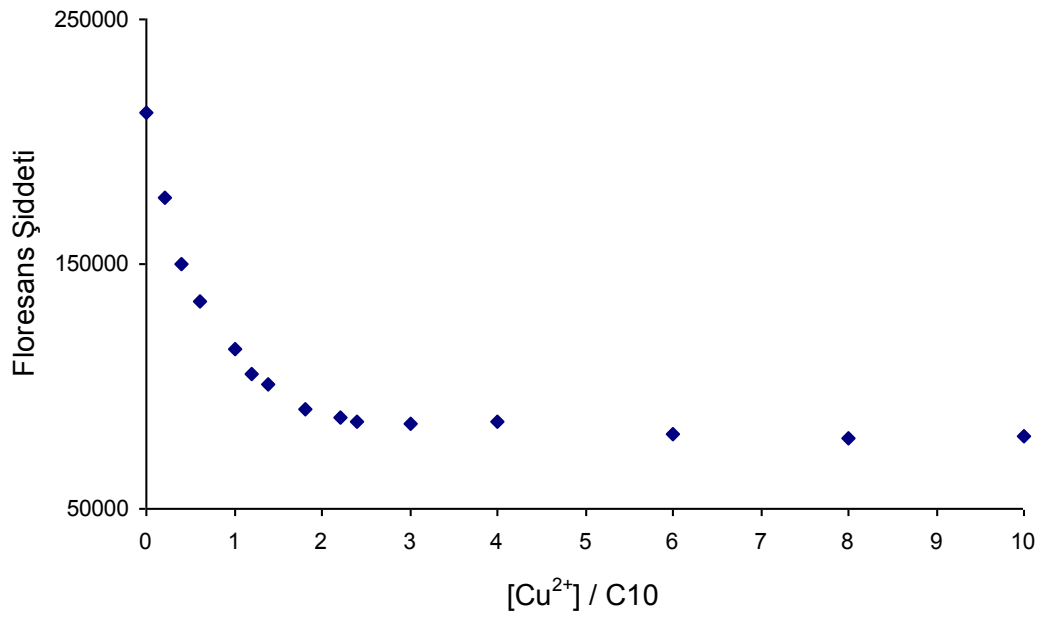
C8 Ligandı ile Cu²⁺ için Molar Oranlar GrafiğiŞekil 67. [Cu²⁺]/[C8]'ye karşı floresans şiddetinin değişimiC8 Ligandı ile Fe³⁺ için Job Metodu GrafiğiŞekil 68. [C8] / ([C8]+ [Fe³⁺])'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

C9 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar Grafiği



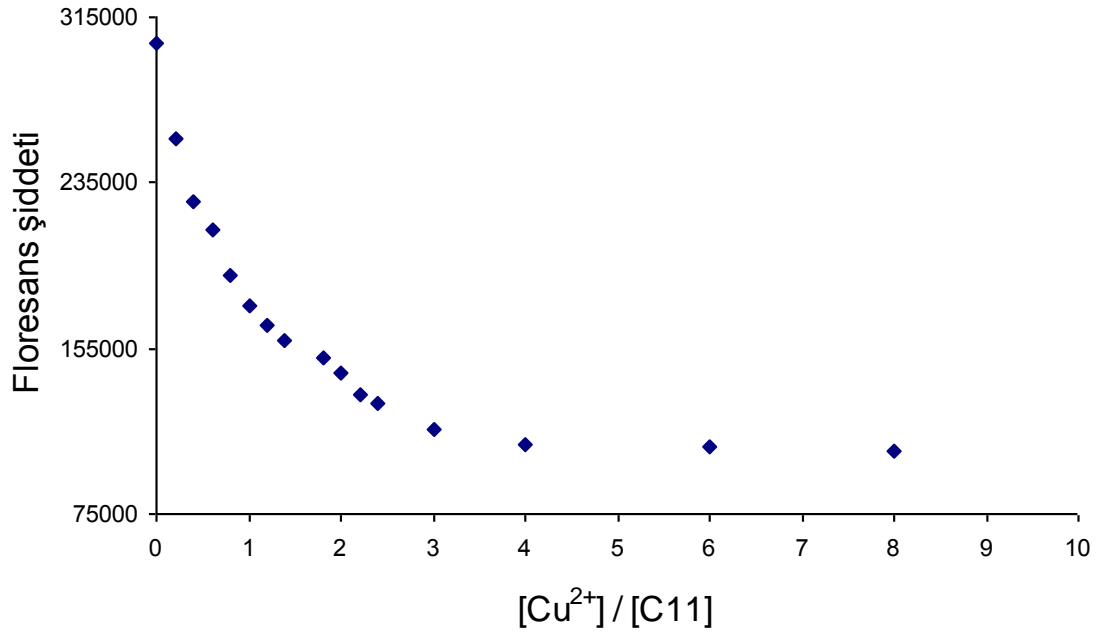
Şekil 69. $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{C9}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

C10 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar Grafiği



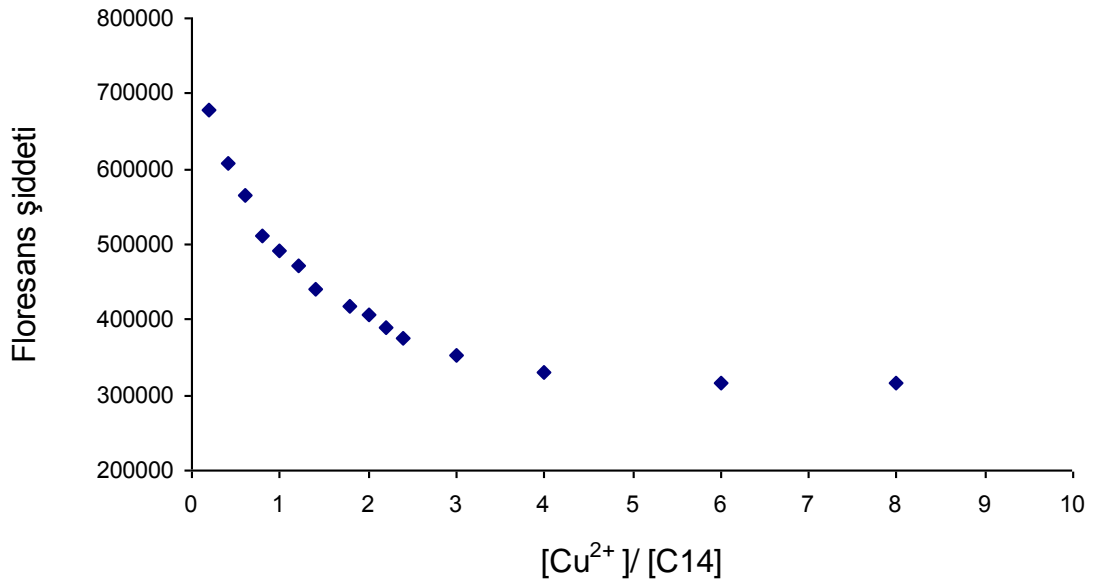
Şekil 70. $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{C10}]$ 'ye karşı floresans şiddetinin değişimi

C11 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar Grafiği



Şekil 71. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C11}]$ 'ye karşı floresans Şiddetinin değişimi

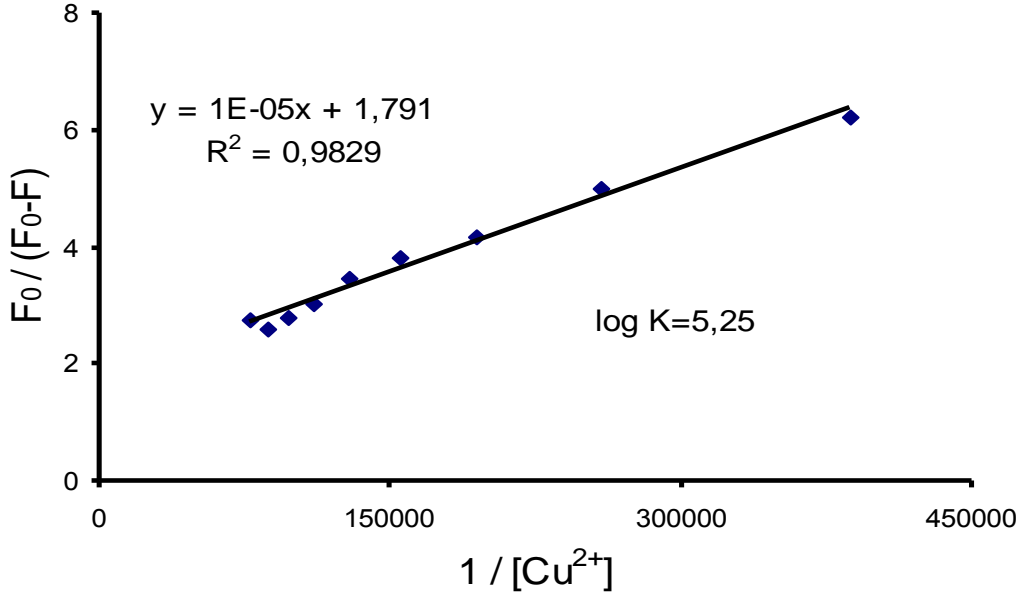
C14 Ligandı ile Cu^{2+} için Molar Oranlar Grafiği



Şekil 72. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C14}]$ 'ye karşı floresans Şiddetinin değişimi

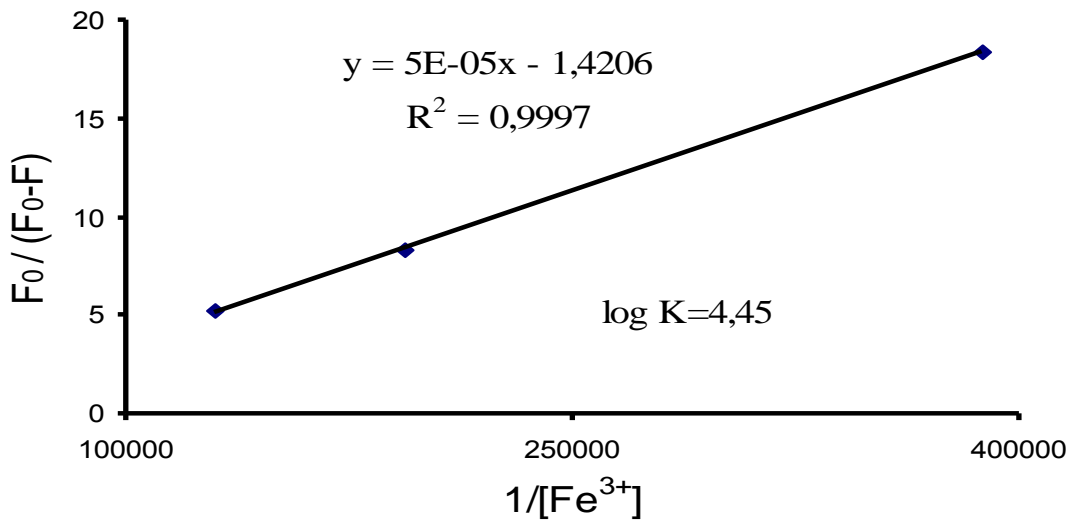
3.4. Metal-Ligand Kompleks Kararlılık Sabiti Tayini Grafikleri

C5 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği



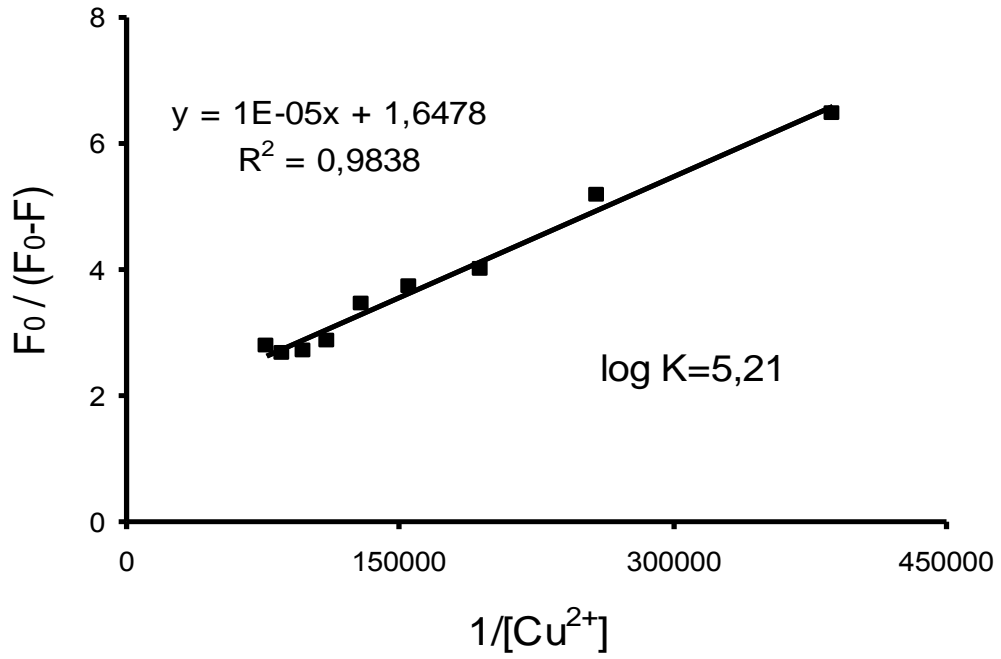
Şekil 73. C5 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda_{\text{em}}=403$ nm

C5 Ligandı ile Fe^{3+} 'ün Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği



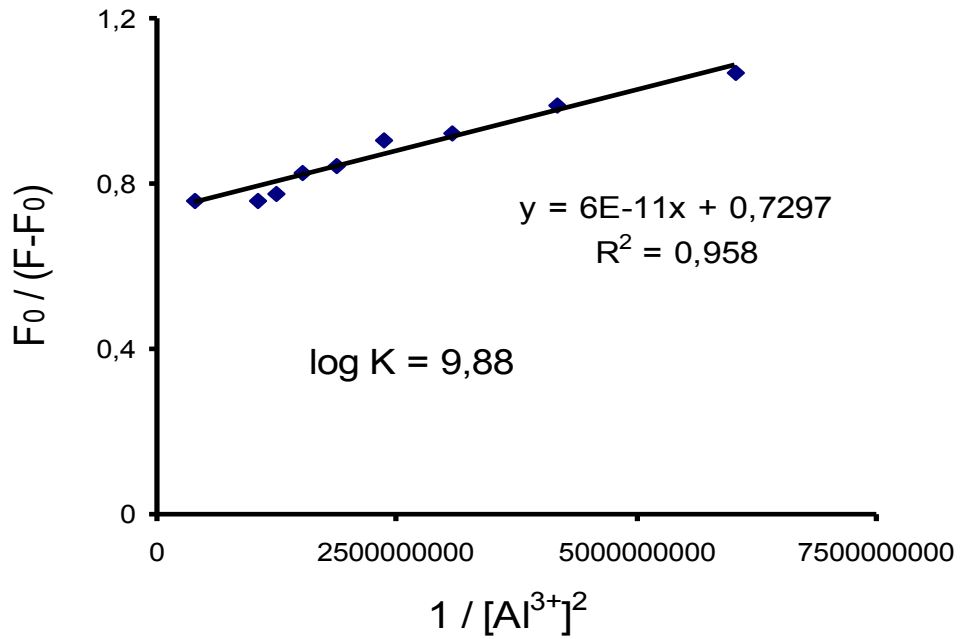
Şekil 74. C5 ligandı için $1/[\text{Fe}^{3+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda_{\text{em}}=403$ nm

C6 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği

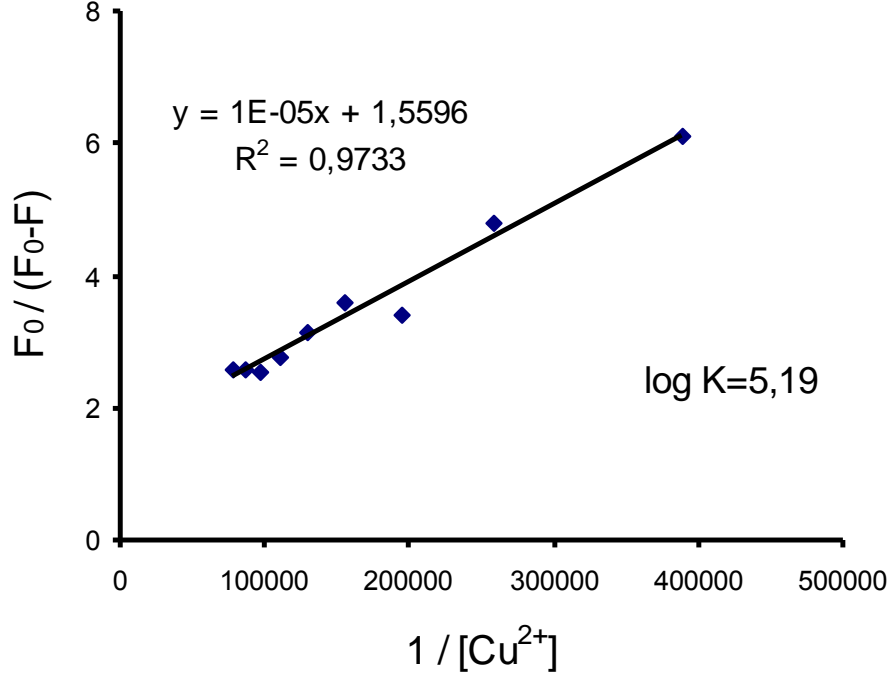
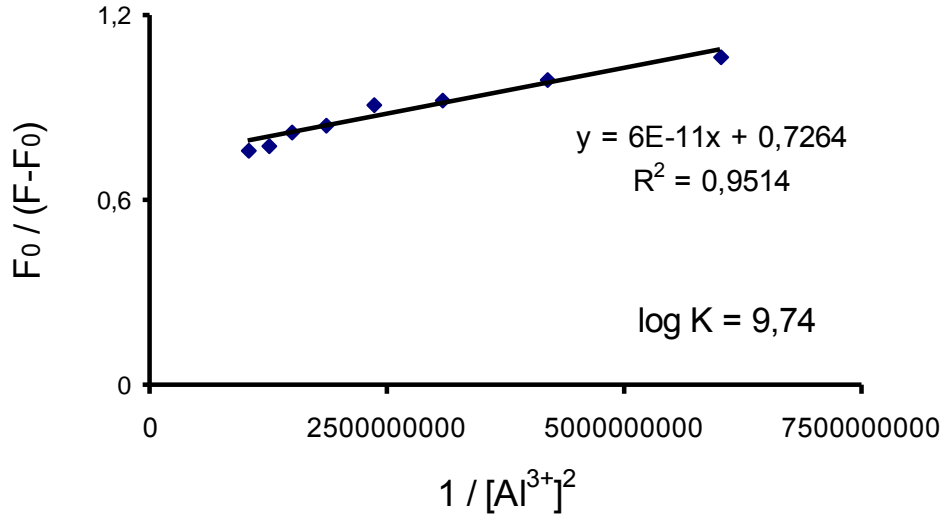


Şekil 75. C6 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda_{\text{em}}=412$ nm

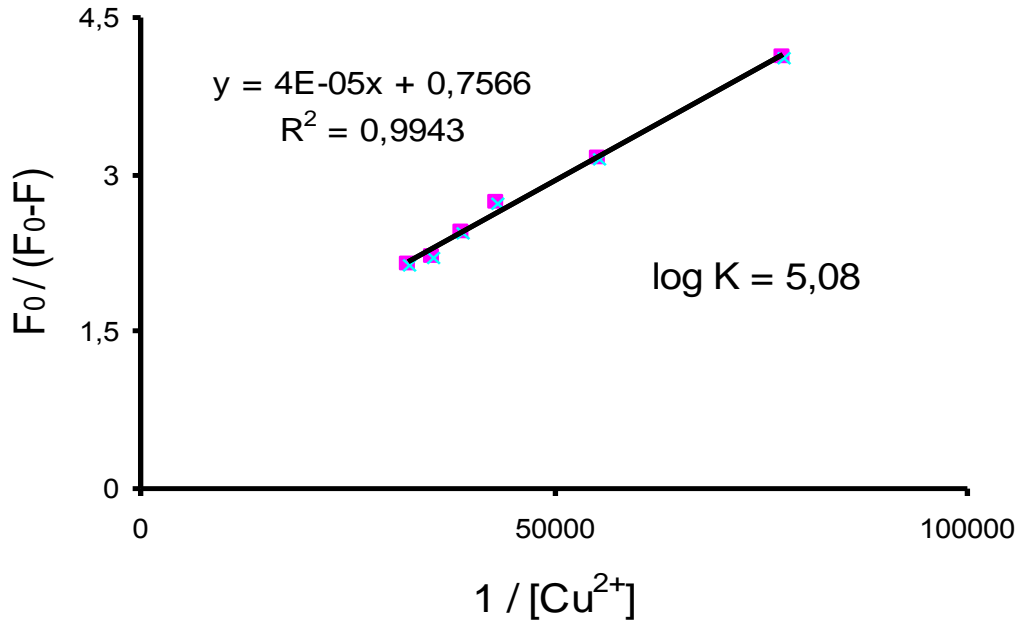
C6 Ligandı ile Al^{3+} 'ün Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği



Şekil 76. C6 ligandı için $1/[\text{Al}^{3+}]^2$ 'ye karşı $F_0/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=416$ nm

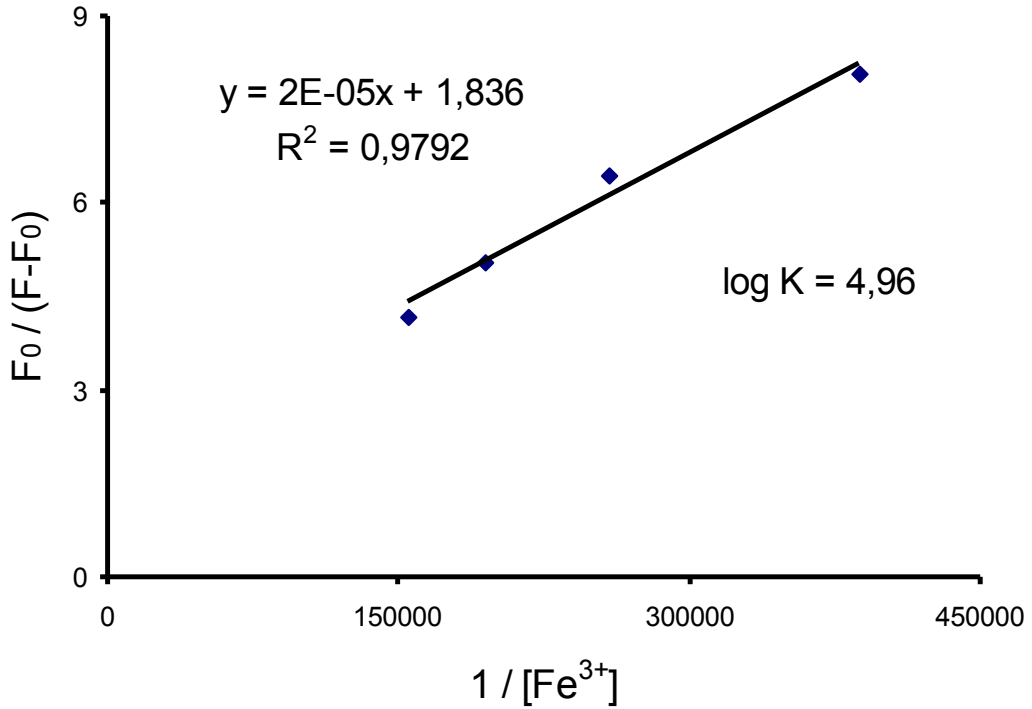
C7 Ligandı ile Cu^{2+} 'ün Kararlılık Sabiti Tayini GrafiğiŞekil 77. C7 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=411$ nmC7 Ligandı ile Al^{3+} 'ün Kararlılık Sabiti Tayini GrafiğiŞekil 78. C7 ligandı için $1/[\text{Al}^{3+}]^2$ 'ye karşı $F_0/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=411$ nm

C8 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği

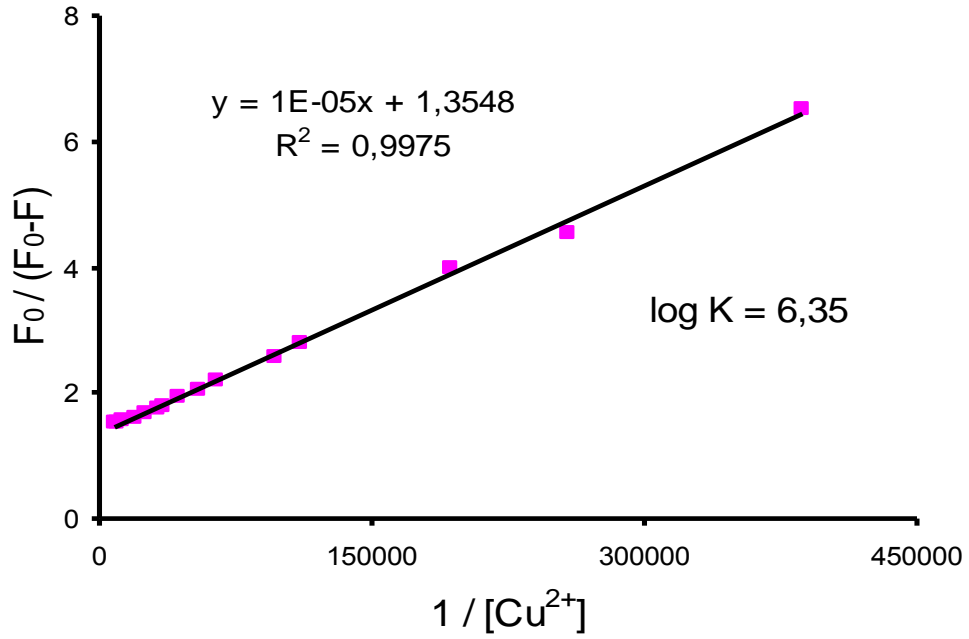
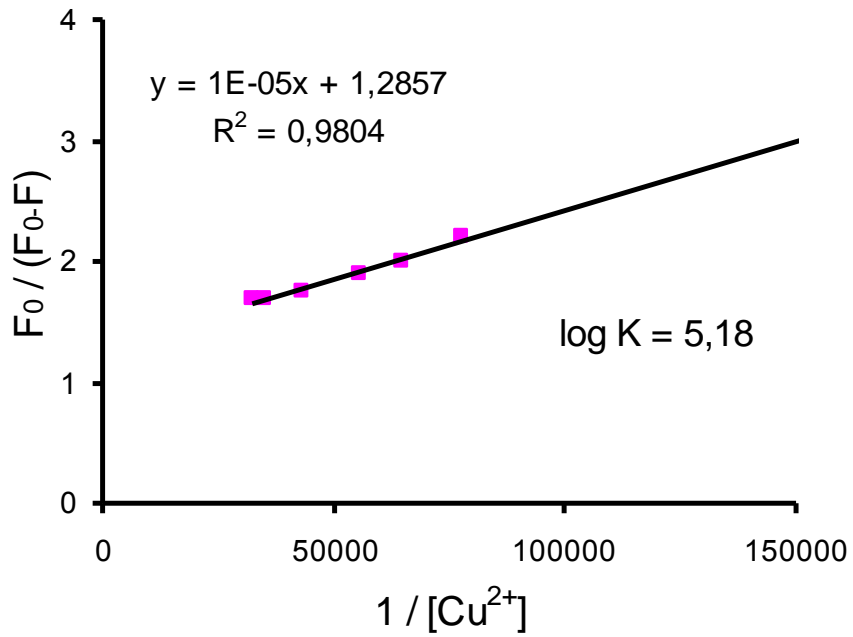


Şekil 79. C8 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=409$ nm

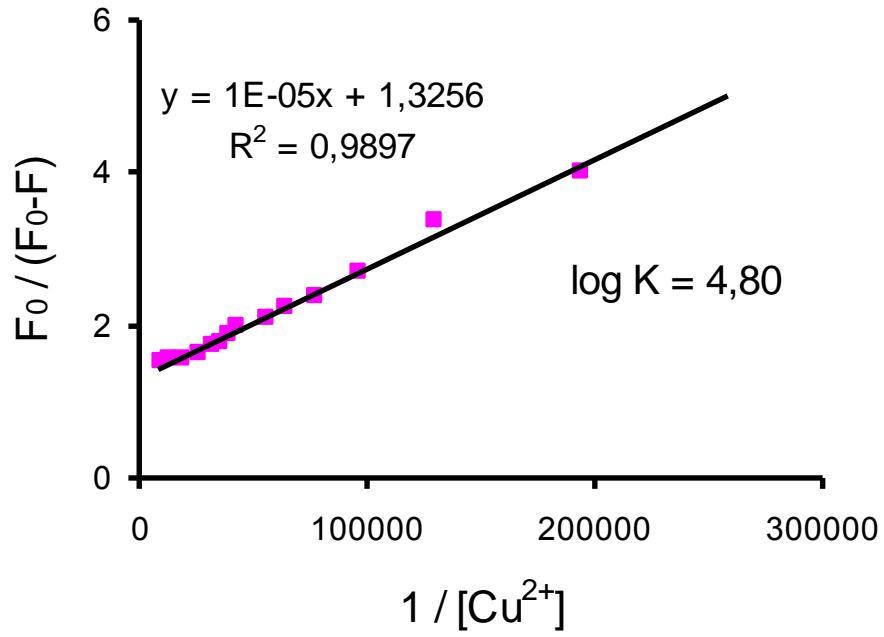
C8 Ligandı ile Fe^{3+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği



Şekil 80. C8 ligandı için $1/[\text{Fe}^{3+}]$ 'ye karşı $F_0/(F-F_0)$ grafiği. $\lambda=414$ nm

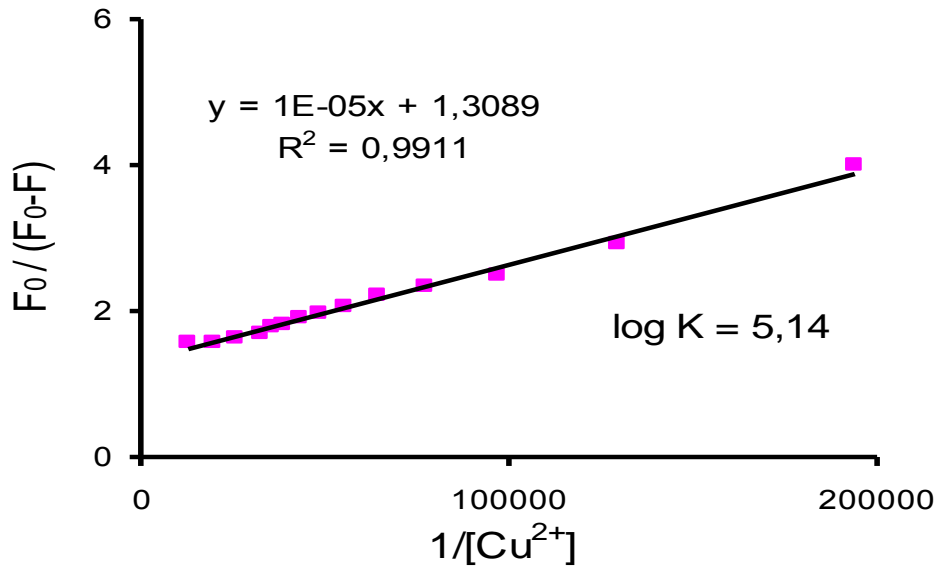
C9 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini GrafiğiŞekil 81. C9 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=411$ nmC10 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini GrafiğiŞekil 82. C10 ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=412$ nm

C11 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği



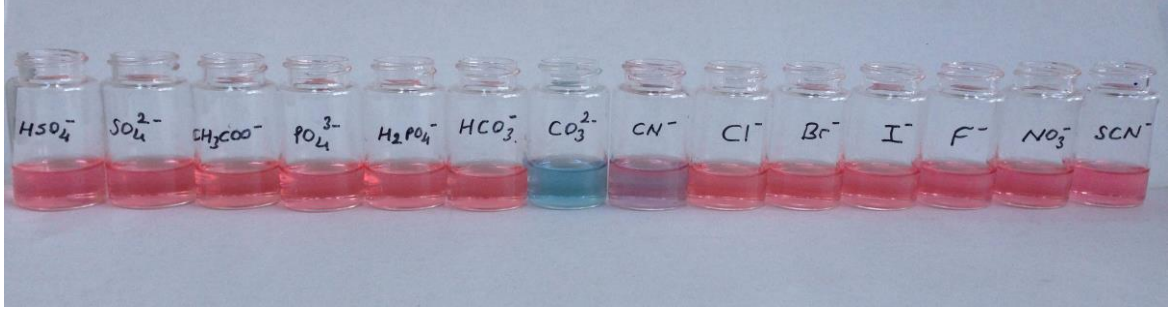
Şekil 83. **C11** ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=410$ nm

C14 Ligandı ile Cu^{2+} 'nin Kararlılık Sabiti Tayini Grafiği

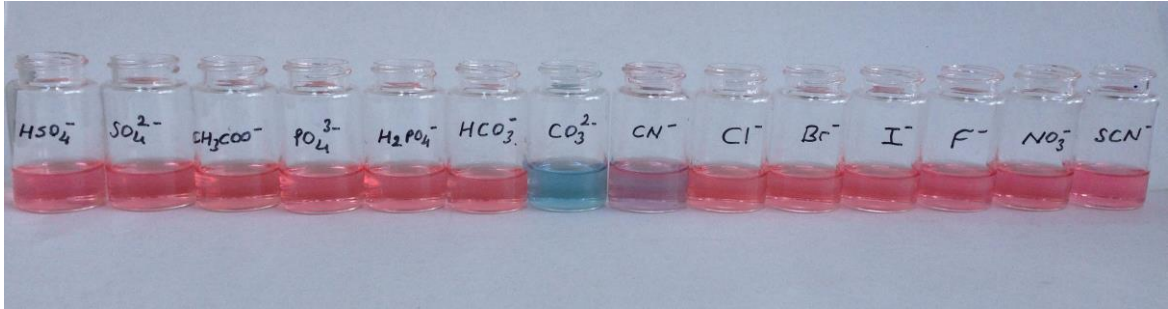


Şekil 84. **C14** ligandı için $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği. $\lambda=415$ nm

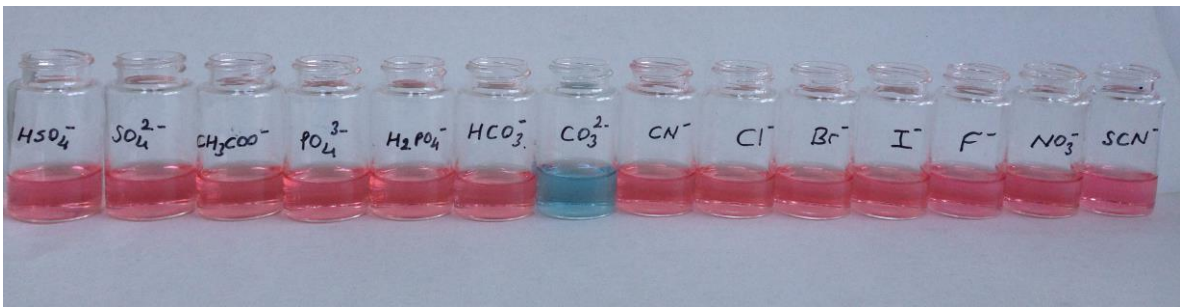
3.5 Anyonlar İçin Kolorimetrik Gözlemler



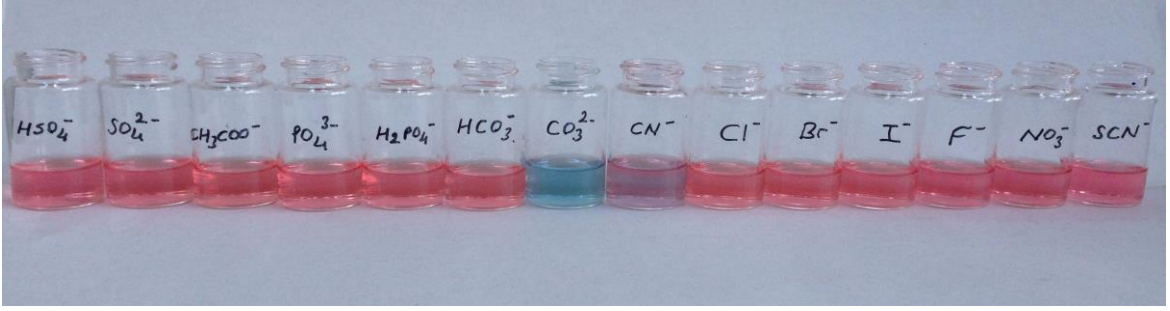
Şekil 85. Anyonların C6 Ligandına Etkisi



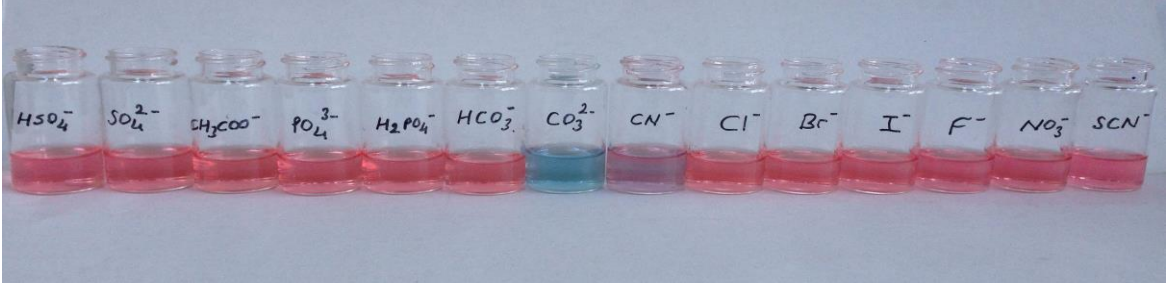
Şekil 86. Anyonların C7 Ligandına Etkisi



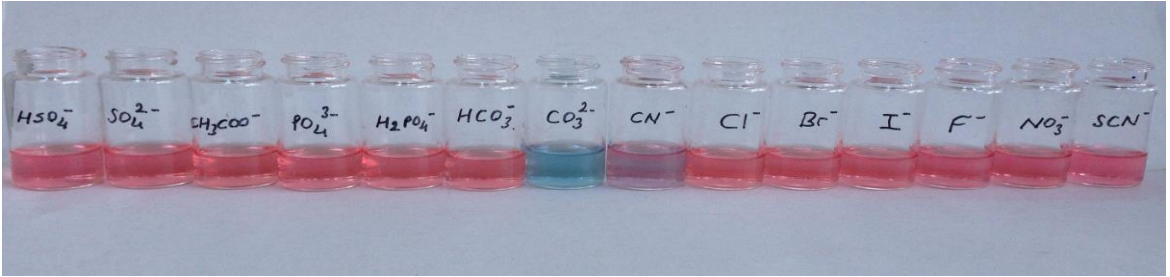
Şekil 87. Anyonların C8 Ligandına Etkisi



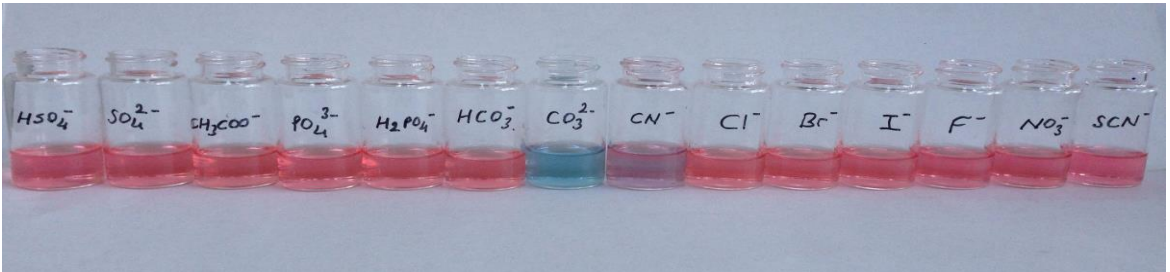
Şekil 88. Anyonların **C9** Ligandına Etkisi



Şekil 89. Anyonların **C10** Ligandına Etkisi



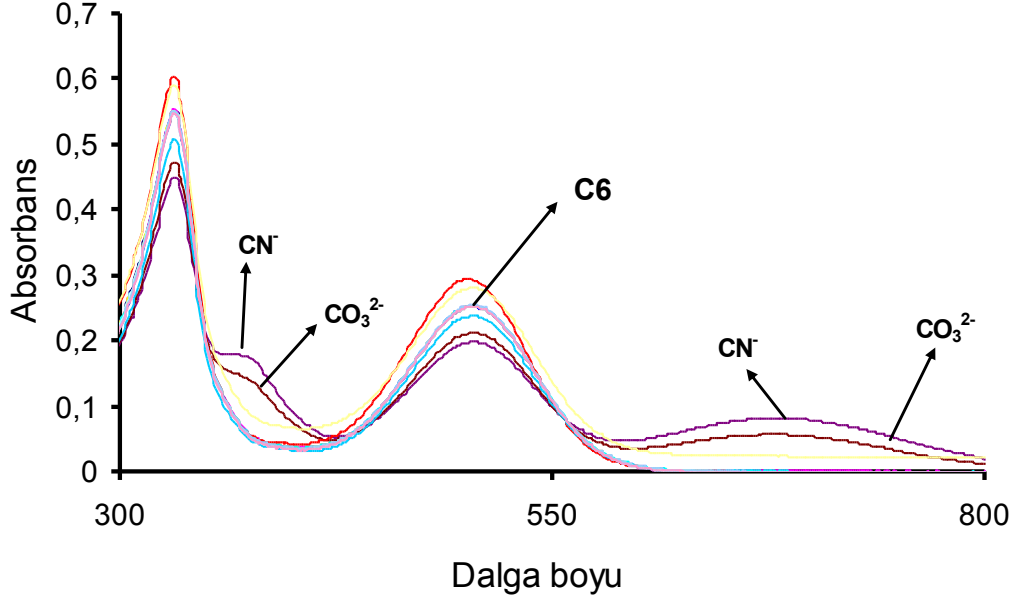
Şekil 90. Anyonların **C11** Ligandına Etkisi



Şekil 91. Anyonların **C14** Ligandına Etkisi

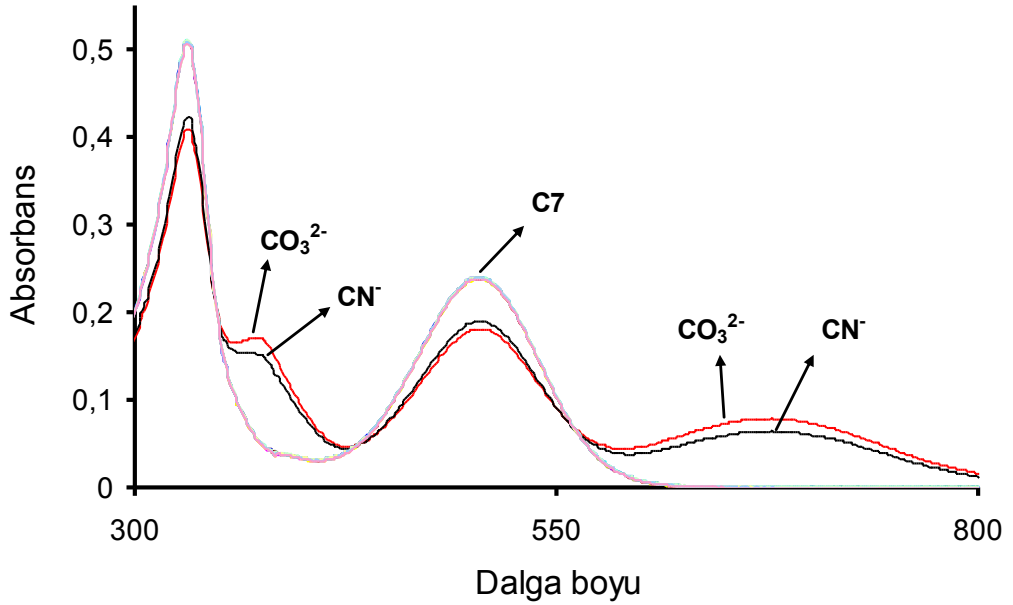
3.6. Anyonlar için Ligandların Absorpsiyon Spektrumlarındaki Değişimler

C6 Ligandı için Değişiklikler



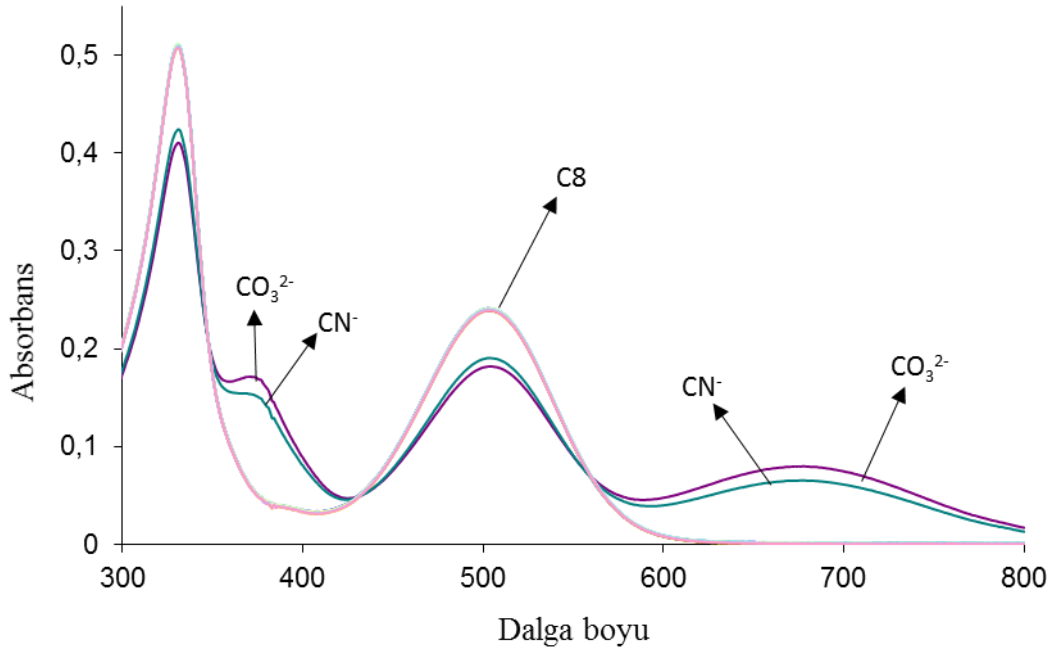
Şekil 92. Anyonların C6 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

C7 Ligandı için Değişiklikler



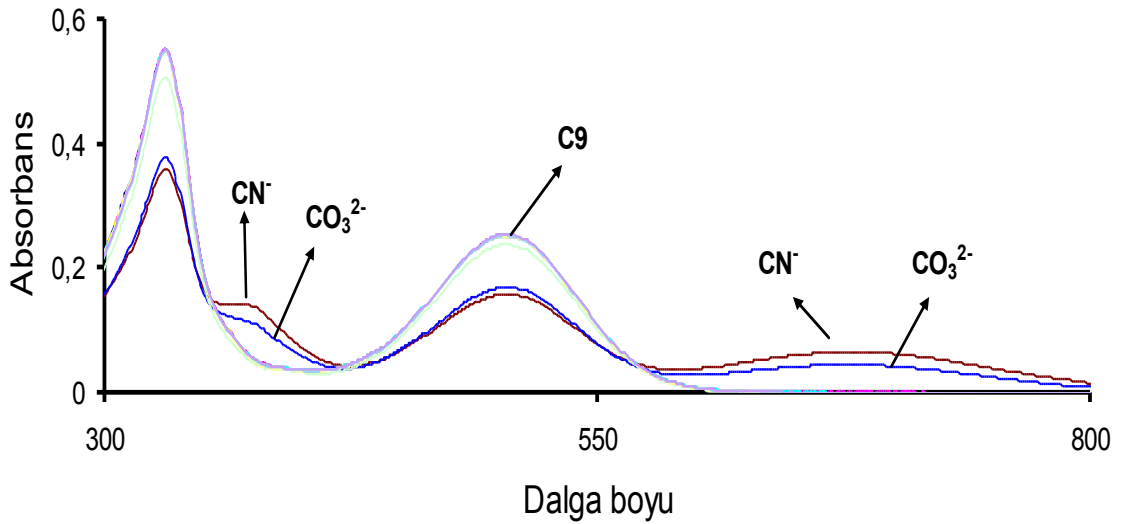
Şekil 93. Anyonların C7 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

C8 Ligandı için Değişiklikler



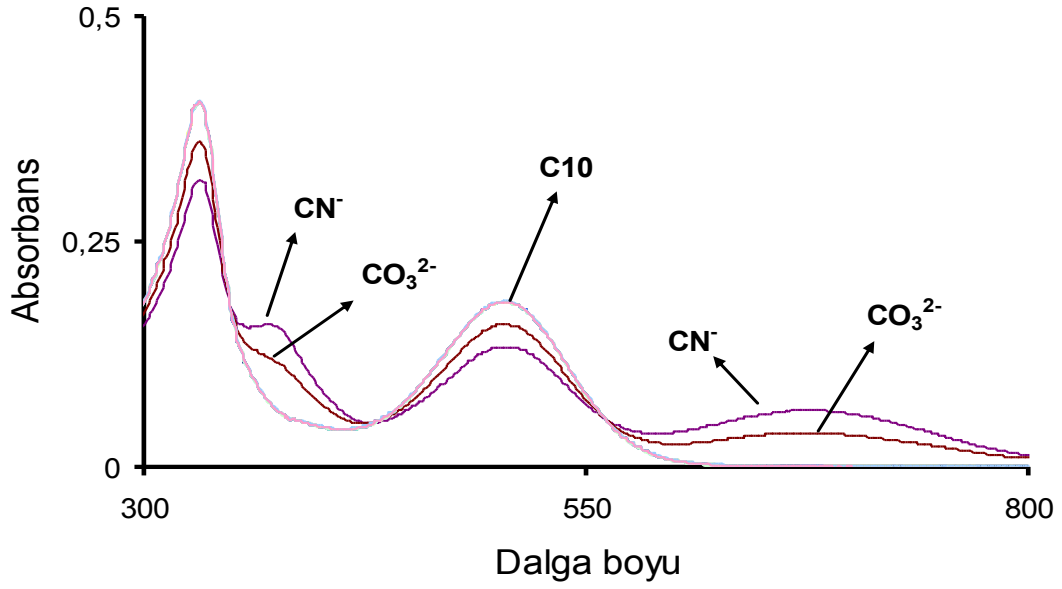
Şekil 94. Anyonların C8 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

C9 Ligandı için Değişiklikler



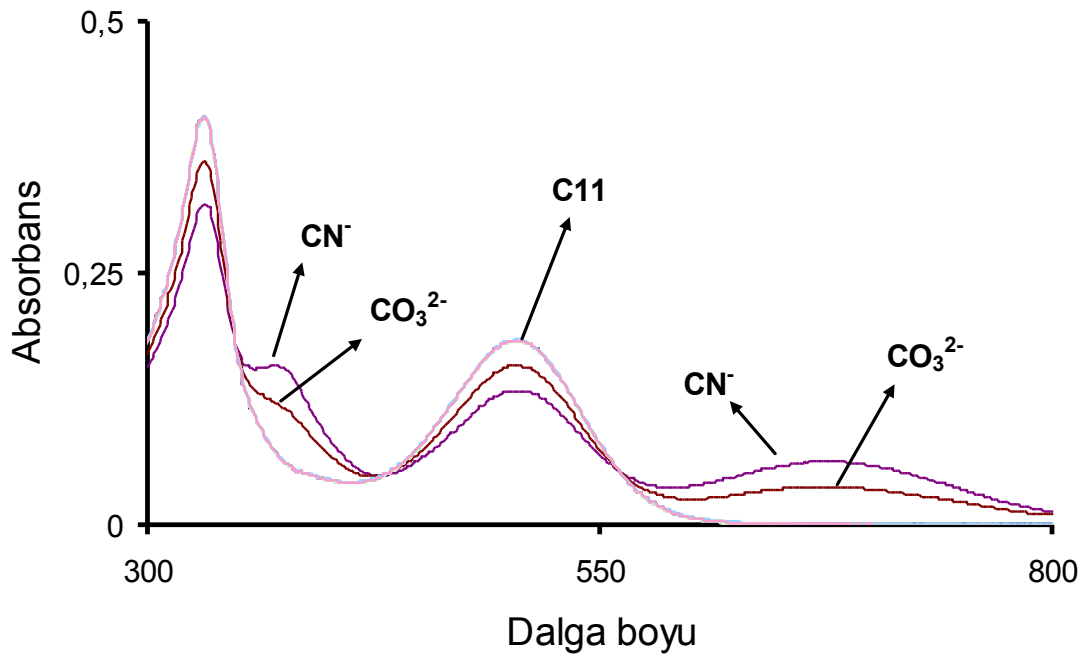
Şekil 95. Anyonların C9 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

C10 Ligandı için Değişiklikler



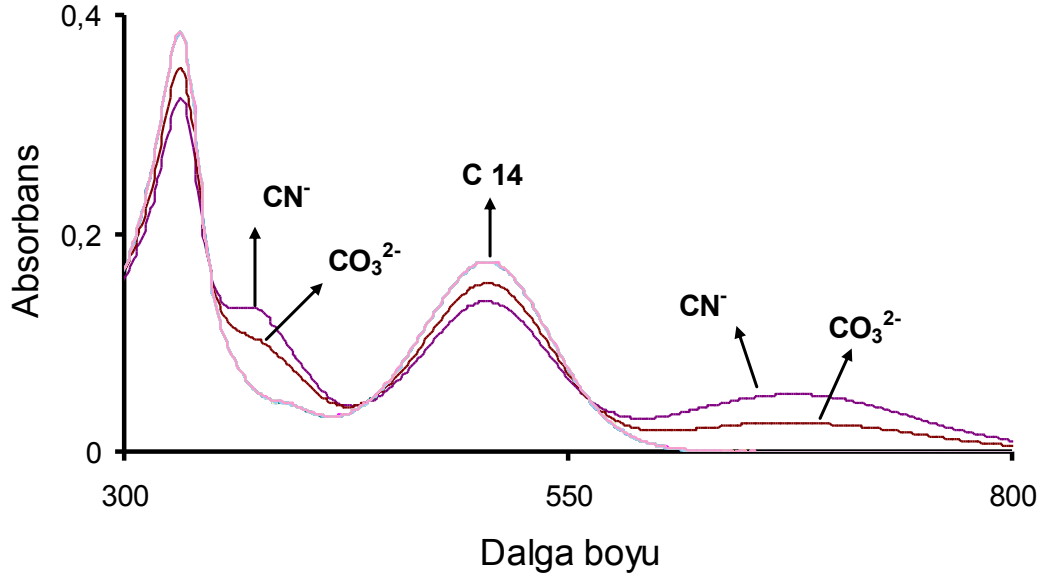
Şekil 96. Anyonların C10 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

C11 Ligandı için Değişiklikler



Şekil 97. Anyonların C11 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

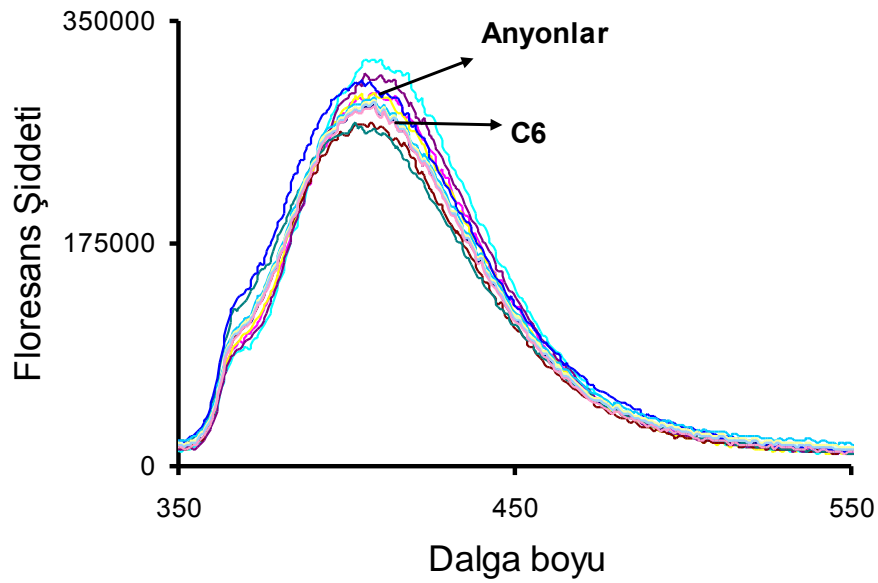
C14 Ligandı için Değişiklikler



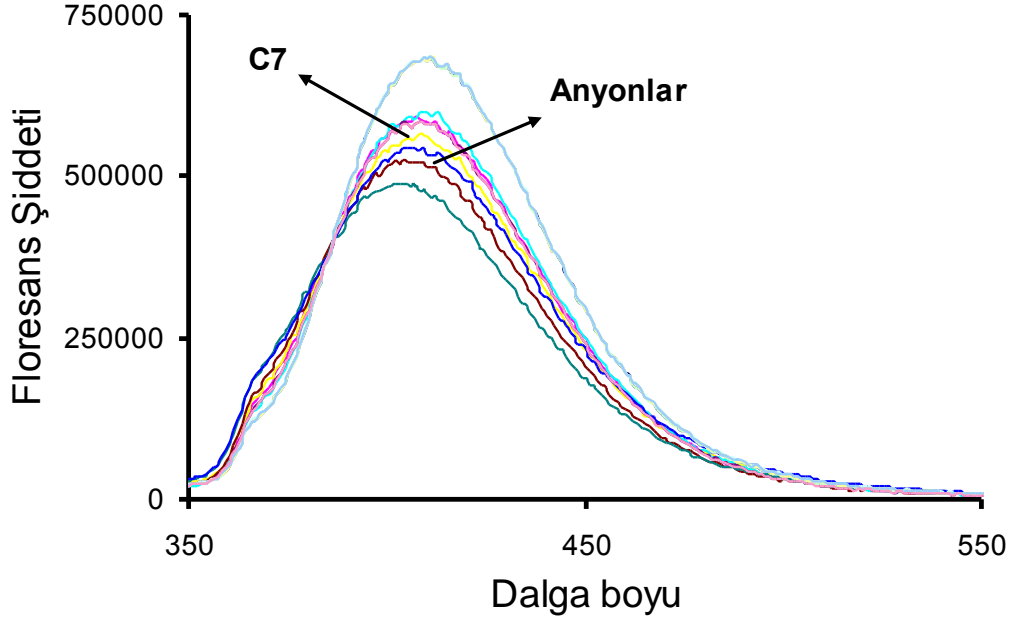
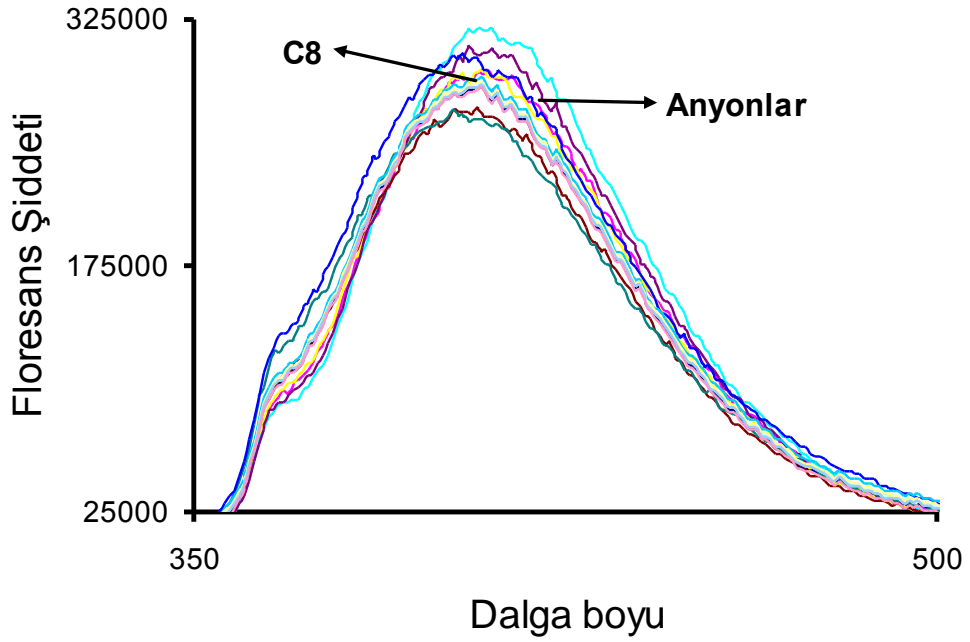
Şekil 98. Anyonların C14 Ligandının Absorpsiyon Spektrumuna Etkisi

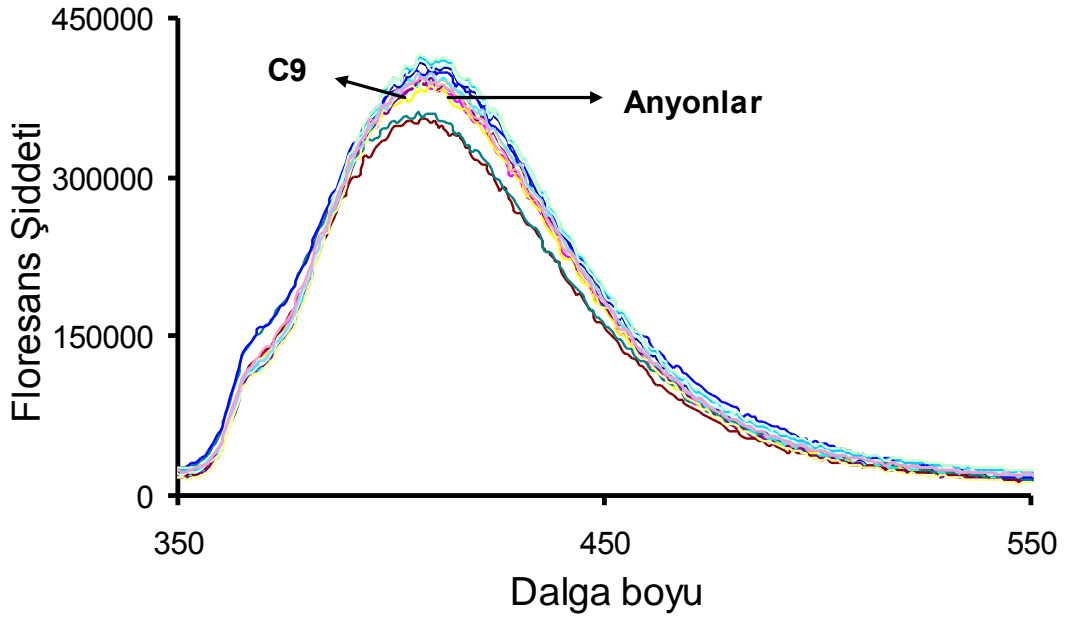
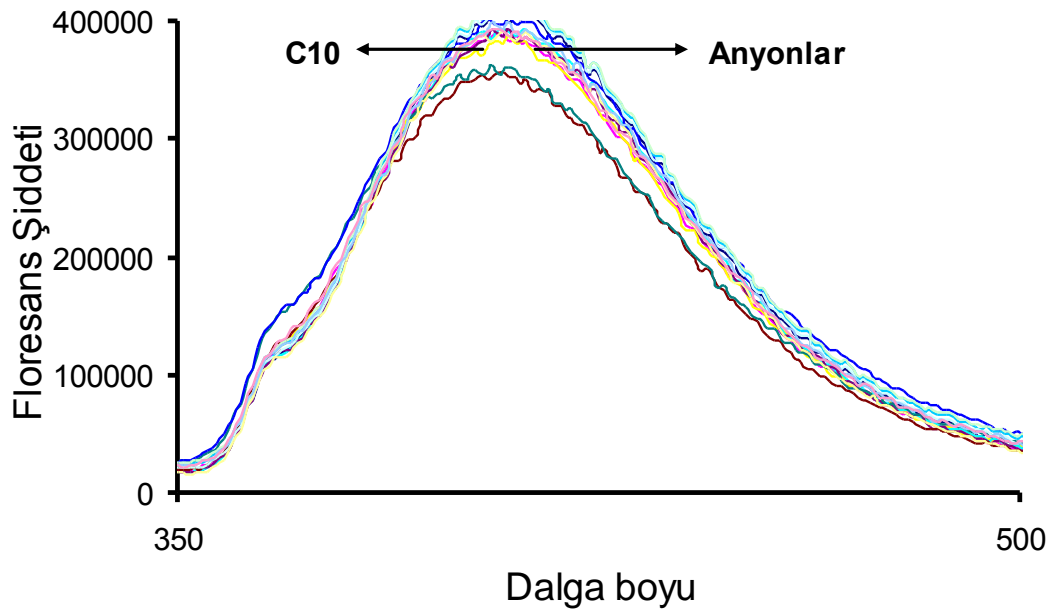
3.7. Anyonlar için Ligandların Emisyon Spektrumlarındaki Değişimler

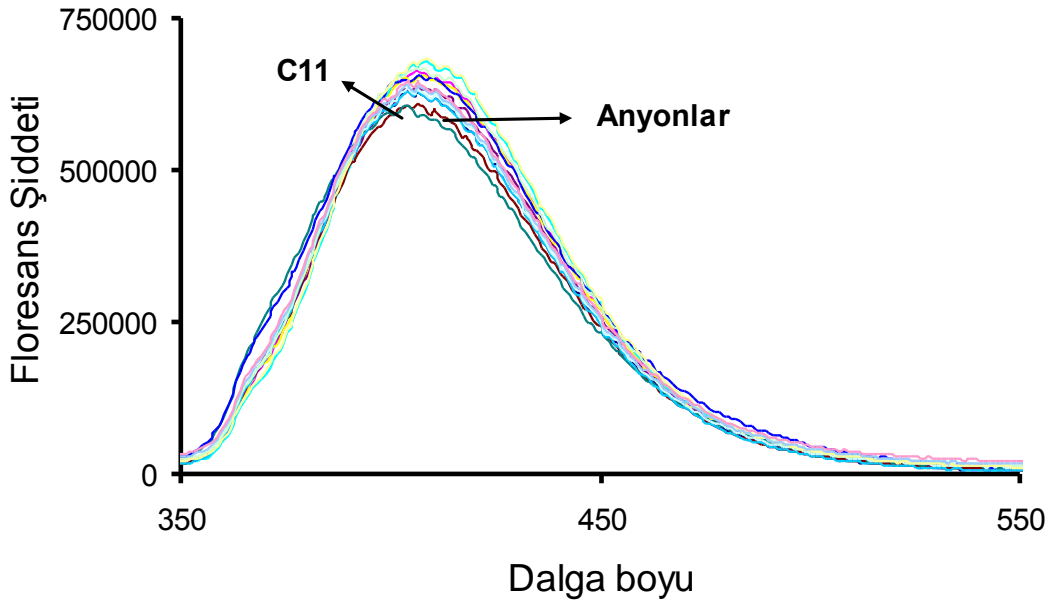
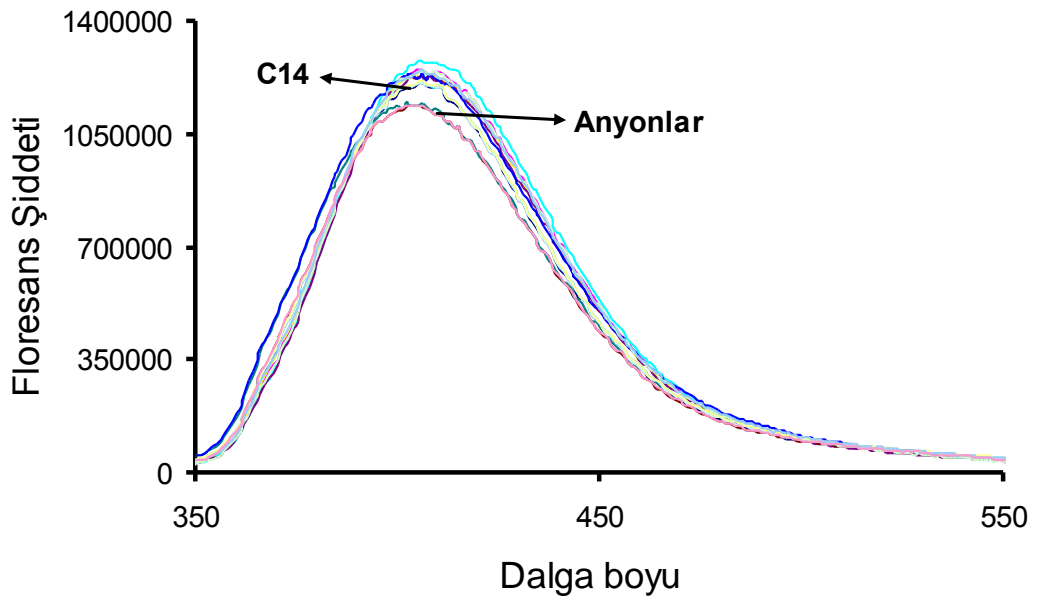
C6 Ligandı için Değişiklikler



Şekil 99. Anyonların C6 Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi

C7 Ligandı için DeğişikliklerŞekil 100. Anyonların **C7** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi**C8 Ligandı için Değişiklikler**Şekil 101. Anyonların **C8** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi

C9 Ligandı için DeğişikliklerŞekil 102. Anyonların **C9** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi**C10** Ligandı için DeğişikliklerŞekil 103. Anyonların **C10** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi

C11 Ligandı için DeğişikliklerŞekil 104. Anyonların **C11** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi**C14** Ligandı için DeğişikliklerŞekil 105. Anyonların **C14** Ligandının Emisyon Spektrumuna Etkisi

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 8 tane ligandın metal katyonları ve anyonlarla etkileşimi spektrofotometrik ve spektrofotometrik metotlarla incelenmiştir. Kullanılan bileşikler Okt. Dr. Nuran Kahrıman'ın doktora tezi çalışması kapsamında sentezlediği ve literatüre kazandırdığı N-alkil substitue 1,4'-diazaflavonyum bromür bileşikleridir ve açık yapıları Şekil 19'da gösterilmiştir. Bu bileşiklerin sentezi ve anti-mikrobiyal özellikleri yakın bir zamanda aynı araştırmacılar tarafından literatürde bildirilmiştir [34]. Bu bileşiklerin benzeri olan N-alkil substitue 1,3'-diazaflavonyum bromür türevlerinin antibakteriyel etkileri yine aynı araştırma grubu tarafından literatüre kazandırılmıştır [35]. Benzer şekilde hem dialkil substitue 1,4'-diazaflavonyum bromür hem de dialkil substitue 1,3'-diazaflavonyum bromür bileşiklerinin antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri de literatürde bildirilmiştir [39]. Bu çalışmaların dışında 1,4'-diazaflavonyum bromür bileşiklerinin literatürde herhangi bir özelliği araştırılmamıştır. Sunulan çalışmanın sonuçları bu bileşiklerin analitik amaçlı ligandlar olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Önerilen çalışmada ligandların önce metal katyonları ile etkileşimi incelenmiştir. Bunun için önce ligandın $1,29 \times 10^{-5}$ M metanoldeki çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu üzerine metal katyonlarının on kat konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumları için önemli değişiklikler gözlenmezken emisyon spektrumlarında Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} ve Ag^+ katyonları için önemli değişiklikler gözlenmiştir. Şekil 20 ile Şekil 27 arasındaki grafikler bu değişiklikleri göstermektedir.

Şekil 20 ile Şekil 27 arasındaki grafikler incelendiğinde Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} ve Ag^+ katyonlarından Al^{3+} iyonunun (C5 hariç) ligandların floresans şiddetinde artışa sebep olurken Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Hg^{2+} iyonlarının ligandların floresans şiddetinde azalmaya sebep olduğu görülmektedir. C5 durumunda ise bu iyonların tümü ligandın floresans şiddetinde sönmeye sebep olmaktadır (Şekil 20). Bu katyonlara ilaveten Ag^+ iyonu da C11 ligandının floresans şiddetinde azalmaya sebep olmaktadır (Şekil 26).

Çalışmanın bundan sonraki bölümünde Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} ve Ag^+ katyonları ile spektrofotometrik titrasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu titrasyonlara ait grafikler Şekil 28 ile Şekil 60 arasında gösterilmiştir. Bunun için ligand konsantrasyonunun sabit tutulup ($1,29 \times 10^{-5}$ M) metal konsantrasyonunun değiştirildiği ($1,29 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ M arasında) bir seri çözelti metanol:su (1:1) ortamında hazırlandı ve floresans şiddetleri ölçüldü. Her bir ligand için kullanılan uyarma dalga boyu ve emisyon dalga boyu Tablo 1'de verilmiştir.

Şekil 28 ile Şekil 60 arasında verilen spektrofotometrik titrasyon grafiklerinde artan metal iyonu konsantrasyonu ile ligandın floresans spektrumunda düzenli değişimin olduğu durumları belirtmek üzere ilgili grafiklerin iç kısmına bu düzenli değişimi açıklamak üzere $[M]/[L]$ konsantrasyonunun hangi yönde değiştiği ve bu değişimin floresans spektrumuna nasıl etki ettiği oklarla belirtilmiştir. Bu gösterimin olmadığı grafikler artan metal iyonu konsantrasyonu için düzenli floresans şiddeti değişiminin olmadığı grafiklerdir. Bu nedenle düzenli değişimlerin olduğu grafiklerdeki verilerden bu ligandlar ve ilgili metaller için kompleks kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

Spektrofotometrik titrasyon verilerinden artan metal iyonu konsantrasyonu için düzenli floresans cevabının alındığı durumların bir kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermek için molar oranlar grafikleri çizildi. Bunun için $[M]/[L]$ oranına karşı floresans şiddetinin değişimi ilgili emisyon dalga boyu için çizildi. Bu grafikler Şekil 61 ile Şekil 72 arasında gösterilmiştir. Sadece **C8** ligandının Fe (III) iyonu için molar oranlar grafiği beklendiği gibi elde edilemediğinden bu kompleksin oluşumu Job metodu ile belirlenmiştir ve ilgili Job grafiği Şekil 68'de verilmiştir. Bu grafiğin iki doğrusal kısmının ekstrapolasyonlarının kesim noktasının x eksenini üzerindeki izdüşümü ile ligandın mol kesrinin 0,5'e eşit olduğu görülebilir. Bu da metal:ligand oranının 1:1 olduğunu göstermektedir [16]. Bunun dışındaki grafikler molar oranlar grafikleridir ve iki farklı eğime sahip kısımların ekstrapolasyonunun kesim noktasının x eksenini üzerindeki izdüşümleri doğrudan kompleks bileşimini (M:L oranını) vermektedir [15]. Tablo 2 tüm ligandlar ve metaller için bulunan kompleks bileşimlerini göstermektedir.

Şekil 73 ile Şekil 84 arasındaki grafikler ise kompleks kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında kullanılan grafiklerdir. 1:1 kompleksleri için $1/[M]$ 'ye karşı $F_0/(F_0-F)$ 'nin değişimi (artan metal iyonu konsantrasyonu ile floresans şiddetinde azalma olduğundan), 2:1 (M:L) kompleksleri için ise $1/[M]^2$ 'ye karşı $F_0/(F-F_0)$ 'nin değişimi (artan metal iyonu konsantrasyonu ile floresans şiddetinde artma olduğundan) çizilerek grafikler oluşturulmuştur [17, 36-37]. Elde edilen doğru denklemlerinin eğimlerinin kesim noktalarına oranı kompleks kararlılık sabitlerini vermiştir. Tablo 2'de tüm kompleksler için kararlılık sabitleri log K olarak verilmiştir.

Tablo 2. Kompleks Bileşimi ve Kararlılık Sabitleri

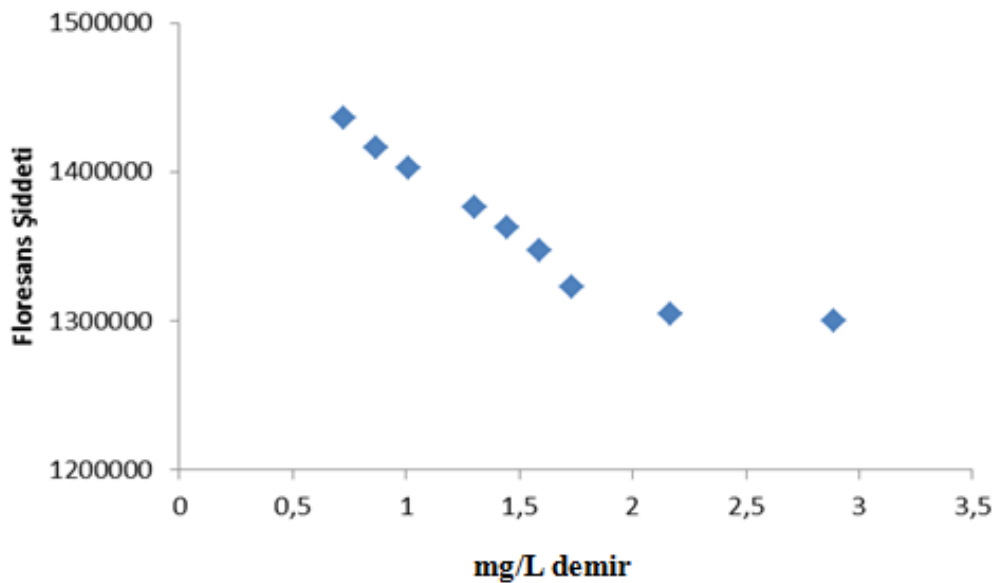
Ligand	Metal	Kompleks Bileşimi (M:L)	Kararlılık Sabiti (log K)
C5	Cu ²⁺	1:1	5,25
C5	Fe ³⁺	1:1	4,45
C6	Cu ²⁺	1:1	5,21
C6	Al ³⁺	2:1	9,88
C7	Cu ²⁺	1:1	5,19
C7	Al ³⁺	2:1	9,74
C8	Cu ²⁺	1:1	5,08
C8	Fe ³⁺	1:1	4,96
C9	Cu ²⁺	1:1	6,35
C10	Cu ²⁺	1:1	5,18
C11	Cu ²⁺	1:1	4,80
C14	Cu ²⁺	1:1	5,14

Tablo 2'den görüldüğü gibi bütün Fe (III) ve Cu (II) kompleksleri 1:1 bileşimine sahiptirler. Al (III) kompleksleri ise 2:1 (M:L) bileşimindedirler. **C5** ve **C8** ligandları incelenen metallere arasında sadece Cu²⁺ ve Fe³⁺ ile kararlı kompleksler oluştururken, **C6** ve **C7** ligandları Cu²⁺ ve Al³⁺ iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır. **C9**, **C10**, **C11** ve **C14** ligandları ise sadece Cu²⁺ iyonu ile kararlı kompleks oluşturmaktadır. Tablo 2 en kararlı bakır kompleksinin log K=6,35 ile **C9** ligandına ait olduğunu gösterir. Bu sonuca göre dokuz karbonlu alkil grubu taşıyan **C9** ligandının bakır için en uygun ligand olduğu söylenebilir.

Tablo 2'den görüldüğü gibi 2:1 kompleks bileşimine sahip Al³⁺ kompleksleri 1:1 kompleks bileşimlerine sahip Fe³⁺ ve Cu²⁺ komplekslerinden daha yüksek log K değerlerine sahiptirler. Bu sonuç alüminyum komplekslerinin bakır (II) ve demir (III) komplekslerinden daha kararlı olduğunu gösterir. Bunun nedeni alüminyumun iki liganda bağlanırken muhtemelen daha fazla sayıda donör atomla etkileşmesidir. Bu etkileşimin NH grubu ve karbonil grubu üzerinden olması muhtemeldir. Tablo 2'den görülen diğer bir sonuç Fe³⁺ iyonunun **C8** ligandı ile **C5** ligandıyla oluşturduğundan daha kararlı kompleks oluşturduğudur. Bu durumda log K değerleri sırasıyla 4,45 ve 4,96'dır. Bununla birlikte

incelenen ligandlardan en yüksek floresans şiddetine sahip olan ligandın **C8** olduğu Şekil 28 ve Şekil 60 arasındaki grafikler incelendiğinde görülmektedir. Bu sonuca dayanarak **C8** ligandının kullanılması ile Fe^{3+} veya Cu^{2+} iyonlarından birinin kısmi sulu çözeltide tayini için spektrofotometrik bir metot önerilebileceği düşünülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki kısmında bu metal katyonları için uygun kalibrasyon grafikleri elde edilerek standart toprak kum referans materyalinin analizi gerçekleştirilmiştir.

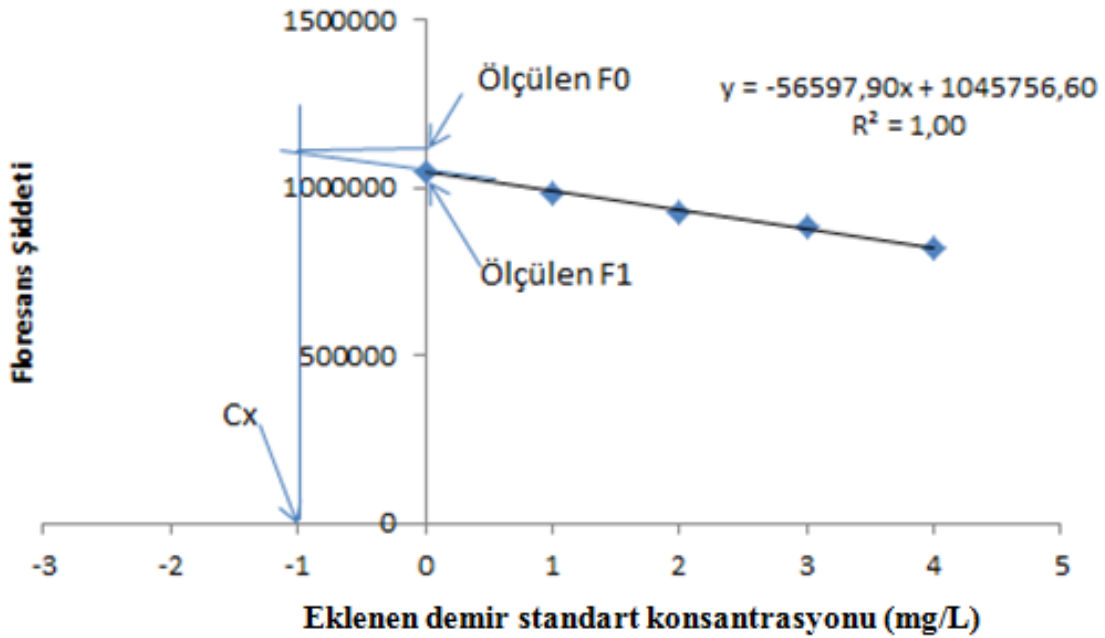
Yeni metot geliştirilmesi için yapılan ilk çalışmalarda Şekil 67’de gösterilen grafikteki $[M]/[L]=0,0-1,0$ arasında gözlenen düzenli floresans şiddetindeki azalmadan faydalanılarak bakır tayini yapılmak istenmiştir. Ancak standart referans materyalin analizinde istenen sonuçlar bakır tayini için elde edilememiştir. Bunun nedeninin referans materyaldeki Fe (III) konsantrasyonunun bakır konsantrasyonunun yaklaşık ikiyüz kat yüksek olması ve **C8** ligandının da Fe (III) ile kararlı kompleks oluşturması neticesinde ortaya çıkan matriks etkisi olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle bakır tayini çalışmaları sırasında demir (III)’ün bozucu etkisini gidermek için maskeleyen aracı olarak ortama demirin on katı tetrabutylamonyum florür bileşiğinden ilave edilmiştir. Ancak bu deneyler sonucunda ligandın florür iyonlarıyla da kısmen etkileştiği belirlenmiştir ve bu yolla bakırın tayini gerçekleştirilememiştir. Bunun üzerine Fe(III) tayini için şartlar incelenmiştir. Bunun için artan Fe (III) iyonu konsantrasyonuna karşı **C8** ligandının floresans şiddetindeki değişim belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 106’da verilmiştir.



Şekil 106. Artan demir konsantrasyonunun **C8**'in floresans şiddetine etkisi

Şekil 106'dan 0,5-2,0 mg/L arasında grafiğin doğrusal olduğu 2,0 mg/L den sonra Beer Kanunu'ndan sapma olduğu görülmektedir. Bu kalibrasyon grafiğine göre 1 mg/L Fe(III) içeren standart referans materyalin analizi için istenen doğrulukta sonuç elde edilemediğinden standart ilave etme metodu uygulanmıştır. Yöntem yapılan deneysel çalışmalar kısmında anlatıldığı gibi uygulanmıştır.

Standart ilave etme metodunda kullanılan kalibrasyon grafiği Şekil 107'de verilmiştir.



Şekil 107. C8 bileşiği ile demir tayini için standart ilave etme metodu grafiği

Metodun doğruluğunu göstermek için 1 mg/L Fe(III) içeren standart referans materyalinin analizi standart ilave etme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Tekrarlanan ölçüm sayısı 3'tür. Aynı ölçümler 2 mg/L standart referans materyal için de gerçekleştirilmiş ve bu analizler için öğrenci t-testi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Tablo 3'ten görüldüğü gibi ölçüm sonuçlarının ortalaması (X_{ORT}) ile sertifikalı materyalin değeri (X_R) arasındaki fark kritik değer olan ts/\sqrt{N} değerinden küçüktür. Bu sonuç önerilen metodun sistematik hatasının olmadığını ve metodun doğruluğunu göstermektedir.

Tablo 3. Standart referans materyallerin önerilen metotla analizinden elde edilen sonuçların öğrenci t-testi (student's t-test) ile irdelenmesi

Numune	Veriler					Karşılaştırma
	s	X_R	X_{ORT}	$X_R - X_{ORT}$	$*ts/\sqrt{N}$	
Sandy Soil C CRM-SA-C	0,02	1,00	1,04	0,04	0,05	$0,04 < 0,05$
Sandy Soil C CRM-SA-C	0,16	2,00	1,97	0,03	0,40	$0,03 < 0,40$

*t = 4,30 (%95 güven seviyesinde), N=3

X_R = Standart referans materyallerin demir konsantrasyonu (mg/L)

X_{ORT} = Standart referans materyallerin önerilen metotla bulunan demir konsantrasyonu (mg/L)

Tablo 4 Sandy Soil C standart referans materyalinin demir konsantrasyonunu ve önerilen metotla bu değer için bulunan sonucu göstermektedir. Tablo 4'ten görüldüğü gibi sonuçlar arasında istatistik olarak bir fark yoktur.

Tablo 4. Standart referans materyallerde demir tayini

Numuneler	Fe miktarı (mg/g)	
	Bulunan	Sertifikalı Değer
Toprak-kum standart referans materyali	$13,69 \pm 0,21^b$	$13,9 \pm 1,2^a$

^a%95 güven seviyesinde standart referans materyal için verilen toplam belirsizlik

^b ts/\sqrt{N} .

Yöntemin doğruluğunun büyük ölçüde ligand çözeltisinin pH'nın numune çözetilerinin pH'lar ile aynı yapılmasına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Böylece geliştirilen metodun topraktaki demir miktarının analizi için kullanılabileceği önerilmektedir. Yapılan çalışmalar önerilen metodun çalışma aralığının 0,7-2,0 mg/L arası olduğunu göstermiştir. Bu aralık literatürdeki atomik absorpsiyon metotları ile mukayese edilebilir değerdedir [40-42]. Ancak önerilen metot spektrofotometrik bir metot olduğundan atomik absorpsiyon metotlarına göre ucuz ve uygulanması basit bir metottur. Metodun çalışma şartları ve özellikleri Tablo 5'de özetlenmiştir.

Tablo 5. Demir tayini için önerilen spektrofotometrik metodun performansı

Parametreler	Değerler
Uyarma dalga boyu	330 nm
Emisyon dalga boyu	414 nm
Gözlenebilme sınırı	0,18 mg/L
Tayin sınırı	0,61 mg/L
Tayin aralığı	0,7-2,0 mg/L
Optimum pH	2,4
Ligand konsantrasyonu	$1,29 \times 10^{-5}$ M
Ligand hacmi	2 mL
Çözücü	Metanol:su (1:1)
Kompleksleşme süresi	10 dak.
Eğim	56597,90
Kesim noktası	1045756,60
R^2	1,00
% Bağıl standart sapma	2,1

Şekil 85 ile Şekil 91 arasındaki fotoğraflar anyonların ligand çözeltileri üzerinde gözle görülen etkisini göstermektedir. Bu fotoğraflardaki sonuçlar ligandın $2,58 \times 10^{-5}$ M çözeltilisine 1×10^{-2} M anyon çözeltilerinden kontrollü şekilde hacimler ilave edilerek elde edilmiştir. Böylece ligandların pembe olan çözelti renkleri **C8** ligandı hariç diğer bütün ligandlar için siyanür ve karbonat iyonları durumunda sırasıyla mor ve mavi olmuştur. Karbonat ve siyanür iyonu için gözlenebilme sınırı **C11** ligandı hariç diğer ligandlar için $2,0 \times 10^{-3}$ M olarak belirlenmiştir. **C11** ligandı için ise $2,7 \times 10^{-3}$ M olarak belirlenmiştir. **C8** ligandı ise Şekil 87'deki fotoğrafta görüldüğü gibi sadece karbonat iyonu için renk değişikliği göstermiştir. Bu sonuçlar **C6**, **C7**, **C9**, **C10**, **C11** ve **C14** ligandlarının karbonat ve siyanürün kolorimetrik kalitatif tayininde kullanılabileceğini **C8** ligandının ise sadece karbonat için kolorimetrik bir sensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anyonların ligand çözeltilerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerine etkisini belirlemek için Şekil 85 ile Şekil 91 arasındaki fotoğraflarda verilen çözeltilerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Absorpsiyon spektrumları üzerine olan etkiler

Şekil 92-98 arasında gösterilmiştir. Şekil 92 ile Şekil 98 arasındaki grafikler incelendiğinde siyanür ve karbonat iyonlarının ligandların absorpsiyon spektrumları üzerindeki etkilerinin benzer olduğu ve diğer anyonlardan farklı olduğu görülür. Özellikle 370 nm ve 700 nm civarında yeni piklerin oluştuğu gözlenmektedir. Bu grafiklerden **C6** haricindeki bileşiklerin karbonat ve siyanür iyonlarının seçimli spektrofotometrik tayininde kullanılabileceği düşünülmektedir. Şekil 99-105 arasındaki grafikler ise anyonların floresans spektrumları üzerine etkilerini göstermektedir. Bu grafiklerden karbonat ve siyanür iyonları da dahil olmak üzere anyonların floresans spektrumları üzerinde çok önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Bu nedenle ligandların anyonlar için floresant sensör olma özelliği taşımadıkları düşünülmektedir.

Literatürde karbonat tayini için önerilen floresant ligand sayısı da çok azdır. Bunlardan biri son zamanlarda önerilmiş bir lüminesent sensördür [43]. Bu çalışmada 1,4,7,10-tetraazasiklododekan-1,4,7-triaasetik asitin La(III) kompleksi karbonat tayini için luminesent sensör olarak önerilmiştir. Gözlenebilme sınırı 4×10^{-4} M olarak verilmiştir [43]. Karbonat tayini için kolorimetrik anyon sensör sayısı da literatürde çok azdır. Bunlardan birinde dihidroksimetil-di-(2-pirolil)metan ve tetrasiyano kinodimetan'dan elde edilen non-kovalent yük transfer kompleksi asetonitril:su (1:1) ortamında kullanılmıştır [33]. Bu sensör karbonat iyonunun yanında fosfat iyonlarına karşı da seçimli olarak davranmaktadır. Yüksek kompleks konsantrasyonlarında (yaklaşık 10^{-3} M) bu sensör için karbonat iyonuna ait gözlenebilme sınırı da oldukça yüksektir (5×10^{-2} M) [33]. Çalışmada karbonat iyonunun kalitatif tayini için önerilen **C8** ligandı için ise gözlenebilme sınırı $2,0 \times 10^{-3}$ M olarak belirlenmiştir. Böylece önerilen ligandın literatürdeki mevcut kolorimetrik sensöre göre 25 kat daha hassas olduğu görülmektedir. Ayrıca önerilen çalışmada kullanılan sensörün konsantrasyonu da literatürdekine göre 40 kat daha seyreltiktir. Bu metodun daha ekonomik olmasını sağlamaktadır. Böylece **C8** ligandı için yapılacak olan ileri çalışmalarla, literatüre avantajlı bir spektrofotometrik anyon sensör katılabileceği düşünülmektedir.

Siyanür iyonunun son derece zehirli bir tür olması bu iyonun su örneklerinde tespitini ve tayinini önemli hale getirmektedir. Literatürde bazı bileşiklerin siyanür iyonu için kemosenör özellik gösterdiği kolorimetrik, spektrofotometrik ve spektroflorimetrik yöntemlerle gösterilmiştir [44-53]. Bu bileşiklerle siyanür iyonu için oldukça düşük (ppb mertebesinde) gözlenebilme sınırları verilmiştir [44-53]. Bununla birlikte gerçek su numunelerinde siyanür iyonunun tayini için sınırlı sayıda bu tip metod önerilmiştir [45, 54-

58]. Bunlardan ikisi son zamanlarda yayınlanmış iki patenttir. Bu patentlerin biri korrinoid bileşiği numune ile temas ettirildiğinde oluşan renk değişiminden faydalanarak numunelerdeki siyanür iyonunun seçimli tayini esasına dayanır [54]. Bu bileşik katı fazda adsorbe edilmiştir. Diğer patentte ise Kobinamid veya monosiyanokobinamid kullanılarak biyolojik numunelerde siyanürün ölçülmesi için hızlı bir kolorimetrik metot açıklanmıştır [55]. Bundan başka bir makalede çevresel numunelerdeki siyanür ve hidrojen siyanürün tayini için bir kolorimetrik reaktif bildirilmiştir [56]. Numunedeki siyanür glutakonik aldehite dönüştürülür ve bu da p-aminoasetofenon ile sarı-turuncu polimetin boyar maddesine dönüştürülür ve 445 nm'de absorpsiyon ölçülür. 0.01-0.16 mg/L arası siyanür konsantrasyonunda Beer Kanunu'nun geçerli olduğu bildirilmiştir [56]. Ref. 44 ve 45'de gözlenebilme sınırı içme suları ve nehir suları için sırasıyla 1,9 ve 5,0 ppb olarak bildirilmiştir.

Çevre laboratuvarlarında sularda siyanür tayini standart metot SM4500CN E ile yapılmaktadır. Bu metodun tayin sınırı yaklaşık 0,01 mg/L'dir. Ülkemizde su kalitesi siyanür yönünden incelendiğinde I.kalite kıta içi sularda 0,01 mg/L siyanür iyonu yasal sınırı vardır [59]. Daha düşük tayin sınırına sahip metotlarla bu konsantrasyondan daha düşük siyanür konsantrasyonuna sahip suların analizini yapmak mümkün olacaktır.

Yapılacak olan ileri çalışmalarla siyanür iyonunun su numunelerinde direkt tayini için literatürdeki örneklerden daha hassas bir spektrofotometrik metodun geliştirilebileceği düşünülmektedir. Su numunelerinin pH'ı optimize edilerek siyanür ve karbonat iyonları için oldukça hassas yeni tayin metotları geliştirilebilecektir.

5. KAYNAKLAR

1. Erçebi, H. Ş., Flavonoidlerin Yapıları ve Onların Fizikokimyasal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
2. Işık, F. E., *Trifolium Resupinatum* L. Var. *Microcephalum* Bitkisinin Fitokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2005.
3. Yücel, M., Mikrodalga Yöntemi ile 3'-Aza-Flavon/Flavanon Bileşiklerinin Sentezi, N-Alkil Türevleri, Katalitik Hidrojenasyon Reaksiyonları ve Biyolojik Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
4. Kahriman, N., Mikrodalga Yöntemi ile Diaza-Flavon/Flavanon Bileşiklerinin Sentezi, N-Alkil Türevleri ve Biyolojik Aktiviteleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.
5. Guliyev, B., V., Harmandar, M., Flavonoidler, Molekül Yapıları, Kimyasal Özellikleri, Belirleme Teknikleri, Biyolojik Aktiviteleri, Hiperlink, 2013.
6. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Ankara, Hacettepe Üniversitesi, 1993.
7. Guilbault, G.G., Practical Fluorescence, 2. Baskı, Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
8. Valeur, B. ve Leray, I., Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition, Coordination Chemistry Reviews, 205 (2000) 3-40.
9. Bojinov, V. ve Georgiev, N., Molecular Sensors and Molecular Logic Gates, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 46, 1 (2011) 3-26.
10. Obare, S. O., De, C., Guo, W., Haywood, T. L., Samuels, T. A., Adams, C. P., Masika, N. O., Murray, D. H., Anderson, G. A., Campbell, K. ve Fletcher, K., Fluorescent Chemosensors for Toxic Organophosphorus Pesticides: A Review, Sensors, 10 (2010) 7018-7043.
11. Gawley, R. E., Zhang, Q., Higgs, P. I. ve Leblanc R. M., Anthracylmethyl Crown Ethers as Fluorescence of Saxitin, Tetrahedron Letters, 40 (1999) 5461-5465.
12. Zagotto, G., Supino, R., Favini, E., Moro, R. ve Palumbo, M., New 1,4-Anthracene-9, 10-dione Derivatives as Potential Anticancer Agents, Il Farmaco, 55 (2000) 1-5.
13. Walash, M. I., El-Brashy, A., El-Enany, N. ve Kamel M. E., Spectrofluorimetric Determination of Famotidine in Pharmaceutical Preparations and Biological Fluids, Application to Stability Studies, J Fluoresc, 19 (2009) 333-344.
14. El-Enany, N. M., El-Sherbiny, D. T., Abdelal, A. A. ve Belal, F. F., Validated Spectrofluorimetric Method For The Determination of Lamotrigine in Tablets and

- Human Plasma Through Derivatization with *o*-Phthalaldehyde, J Fluoresc. 20 (2010) 463–472.
15. Budesinsky, B.W., Limits of the Molar-Ratio Method, Talanta, 21 (1974) 323-326.
 16. Job, P., Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution, Annali di Chimica Applicata, 9 (1928) 113-203.
 17. Bourson, J. ve Valeur, B., Ion-Responsive Fluorescent Compounds. Cation-Steered Intramolecular Charge Transfer In A Crowned Merocyanine, J Phys Chem, 93 (1989) 3871-3876.
 18. Janzen, M. C., Ponder, J. B., Bailey, D. P., Ingison, C. K. ve Kenneth S., Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds, Anal Chem, 78 (2006) 3591-3600.
 19. Seeboth, A., Kriwanek, J. ve Vetter, R., The First Example Of Thermochromism Of Dyes Embedded In Transparent Polymer Gel Networks, J Mater Chem, 9 (1999) 2277-2278.
 20. Xie, P., Xiao, Y., Yao, D., Jin, Q. ve Guo, F., A Novel Colorimetric and Fluorescent “Off-On” Chemosensor for Cu²⁺ Based on a Rhodamine Derivative Bearing Naphthyridine Group, J Fluoresc 23 (2013) 265–271.
 21. Fan, J., Guo, K., Peng, X., Du, J., Wang, J. Sun, S. ve Li, H., A Hg²⁺ Fluorescent Chemosensor without interference from Anions and Hg²⁺-Imaging in Living Cells, Sensors and Actuators B, 142 (2009) 191–196.
 22. Kumar-Das, D., Goswami, P. ve Sarma, S., Salicylaldehyde Phenylhydrazone: A New Highly Selective Fluorescent Lead (II) Probe , J Fluoresc 23 (2013) 503–508.
 23. Luxami, V., Sharma, N. ve Kumar, S., Quaternary Ammonium Salt-Based Chromogenic and Fluorescent Chemosensors for Fluoride Ions, Tetrahedron Letters, 49 (2008) 4265–4268.
 24. Swinburne, A. N., Paterson, M. J., Beeby, A. ve Steed, J. W., A Quinolinium-Derived Turn-Off Fluorescent Anion Sensor, Org Biomol Chem, 8 (2010) 1010–1016.
 25. [Rodriguez, L](#), [Lima, J.C.](#), [Parola, A.J.](#), [Pina, F.](#), [Meitz, R.](#) ve [Aucejo, R.](#), [Garcia-España, E.](#), [Llinares, J.M.](#), [Soriano, C.](#), [Alarcón, J.](#), Anion Detection By Fluorescent Zn(II) Complexes of Functionalized Polyamine Ligands, Inorg Chem, 14 (2008) 6173-6183.
 26. Luo, W., Ma, Y. M., Quinn, P. J., Hider, R.C. ve Liu, Z. D., Design, Synthesis And Properties Of Novel Iron(III)-Specific Fluorescent Probes, J Pharm Pharmacol, 56 (2004) 529–536.
 27. Singh, N., Kaur, N., Dunn, J., MacKay, M. ve Callan, J.F., A New Fluorescent Chemosensor for Iron(III) Based on The B-Aminobisulfonate Receptor, Tetrahedron

- Lett, 50 (2009) 953–956.
28. Senthilnithy, R., De-Costa, M. D. P. ve Gunawardhana, H. D. Fluorescence Quenching and Bonding Properties of Some Hydroxamic Acid Derivatives by Iron(III) and Manganese(II), Luminescence, 24 (2008) 203–208.
 29. Casanueva-Marengo M. J., Fowley, C., Hyland, B. W., Hamilton, G. R. C., Galindo-Riano, D. ve Callan, J.F. A New Use for An Old Molecule:N-Phenyl-2-(2-Hydroxynaphthalenylmethylene)Hydrazinecarbothioamide as A Ratiometric ‘Off-On’ Fluorescent Probe for Iron, Tetrahedron Lett, 53 (2012) 670–673.
 30. Mao, J., He, Q. ve Liu, W., An Rhodamine-Based Fluorescence Probe for Iron(III) Ion Determination in Aqueous Solution, Talanta, 80 (2010) 2093–2098.
 31. George, C., Mavroudis, A., Demertzis, P. ve Issopoulos, B., A High-Sensitive Spectrofluorimetric Method for The Determination of Micromolar Concentrations of Iron(III) in Bovine Liver with 4-Hydroxyquinoline, Il Farmaco, 53 (1998) 611-616.
 32. Hossam, E., Sayour, T. M., Razek-Karima M. A. ve Fadel, F., Flow Injection Spectrofluorimetric Determination of Iron in Industrial Effluents based on Fluorescence Quenching of 1-Naphthol-2- Sulfonate, J Fluoresc., 21 (2011) 1385–1391.
 33. Guo, Y., Shao, S. J., Xu, J., Shi, Y. P. ve Jiang, S. X., Selective Colorimetric Sensing of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} Based on The Assembly of Dihydroxymethyl-Di-(2-Pyrrolyl)Methane and TCNQ, Inorganic Chemistry Communications, 7 (2004) 333–336.
 34. Yaylı, N., Üçüncü O., Yaylı, N., Demir, E. ve Demirbağ, Z., Microwave-Assisted Synthesis of 1,4_-Diazaflavone and N-Alkyl Derivative Pigments with Anti-Microbial Activity, Turk J Chem, 32 (2008) 785-795.
 35. Kahrman, N., Yılmaz İskender, N., Yücel, M., Yayli, N., Demir, E. ve Demirbağ, Z., Microwave-Assisted Synthesis of 1,30-Diaza-flavanone/flavone and Their Alkyl Derivatives with Antimicrobial Activity, J Heterocyclic Chem, 49 (2012) 71-79.
 36. Shao, J., Lin, H. ve Lin, H., Rational Design of A Colorimetric and Ratiometric Fluorescent Chemosensor Based on Intramolecular Charge Transfer (ICT), Talanta, 77 (2008) 273–277.
 37. Chow, C. F., Lam, M. H. W. ve Wong, W. Y., A Heterobimetallic Ruthenium(II)-Copper(II) Donor-Acceptor Complex as A Chemodosimetric Ensemble for Selective Cyanide Detection, Inorg Chem, 43 (2004) 8387-8393.
 38. Kaewsuya, P., Danielson, N. D. ve Ekhterae, D., Fluorescent Determination of Cardiolipin Using 10-N-Nonyl Acridine Orange, Anal Bioanal Chem, 387 (2007) 2775–2782.

39. Kahriman, N., Yaylı, B., Aktas, A., İskefiyeli, Z., Beriş, F. Ş. ve Yaylı, N., Synthesis, Antibacterial and Antioxidant Activities of New 1-Alkyl-4- (1-Alkyl-4-Oxo-1,4-Dihydroquinolin-2-Yl)Pyridinium Bromides, European Journal of Medicinal Chemistry, 69 (2013) 348-355.
40. Tautkus, S., Steponeniene, L. ve Kazlauskas, R., Determination of Iron in Natural and Mineral Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry, J Serb Chem Soc, 69 (2004) 393–402.
41. Ghaedi, M., Mortazavi, K., Montazerzohori, M., Shokrollahi, A. ve Soyak, M., Flame Atomic Absorption Spectrometric (FAAS) Determination of Copper, Iron and Zinc in Food Samples After Solid-Phase Extraction on Schiff Base-Modified Duolite XAD 761, Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 33 (2013) 2338-2344.
42. Roldan, P. S., Alcântara, I. L., Rocha, J. C., Padilha, C. C. F. ve Padilha, P. M., Determination of Copper, Iron, Nickel And Zinc in Fuel Kerosene by FAAS After Adsorption and Pre-Concentration on 2-Aminothiazole-Modified Silica Gel, Ecl Quím, 29 (2004) 33-40.
43. Vanek, J., Lubal, P., Hermann, P. ve Anzenbacher, P., Luminescent Sensor for Carbonate Ion Based on Lanthanide (III) Complexes of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1, 4,7-Triacetic Acid (DO3A), J Fluoresc, 23 (2013) 57–69.
44. Zhang, P., Shi, B., You, X., Zhang, Y., Lin, Q., Yao, H. ve Wei, T., A Highly Selective and Sensitive Chemosensor for Instant Detection Cyanide Via Different Channels in Aqueous Solution, Tetrahedron, 70 (2014) 1889-1894.
45. Tavallali, H., Deilamy-Rad, G., Parhami, A. ve Hasanli, N., A Novel Cyanide-Selective Colorimetric and Fluorescent Chemosensor: First Molecular Security Keypad Lock Based on Phosphotungstic Acid and CN⁻ Inputs, Journal of Hazardous Materials, 266 (2014) 189-197.
46. Manivannan, R., Satheshkumar, A. ve Elango, K. P., Tuning of The H-Bonding Ability of Imidazole N-H Towards The Colorimetric Sensing of Fluoride and Cyanide Ions as Their Sodium Salts in Water, New Journal of Chemistry, 37 (2013) 3152-3160.
47. Lin, Q., Fu, Y-P., Chen, P., Wei, T-B. ve Zhang, Y-M., Rational Design, Green Synthesis of Reaction-Based Dual-Channel Chemosensors for Cyanide Anion, Tetrahedron Letters, 54 (2013) 5031-5034.
48. Peng, M-J., Guo, Y., Yang, X-F., Wang, L-Y. ve An, J., A Highly Selective Ratiometric and Colorimetric Chemosensor for Cyanide Detection, Dyes and Pigments, 98 (2013) 327-332.
49. Lin, Y-D., Pen, Y-S., Su, W., Liao, K-L., Wen, Y-S., Tu, C-H., Sun, C-H. ve Chow, T. J., Reaction-Based Colorimetric and Ratiometric Fluorescence Sensor for Detection of Cyanide in Aqueous Media, Chemistry - An Asian Journal, 7 (2012) 2864-2871.

50. Xu, J-F., Chen, H-H., Chen, Y-Z., Li, Z-J., Wu, L-Z., Tung, C-H. ve Yang, Q-Z., A Colorimetric and Fluorometric Dual-Modal Chemosensor for Cyanide in Water, Sensors and Actuators B: Chemical, 168 (2012) 14-19.
51. Tsui, Y-K., Devaraj, S. ve Yen, Y-P., Azo Dyes Featuring with Nitrobenzoxadiazole (NBD) Unit: A New Selective Chromogenic and Fluorogenic Sensor for Cyanide Ion, Sensors and Actuators B: Chemical, 161 (2012) 510-519.
52. Isaad, J. ve El Achari, A., Colorimetric Sensing of Cyanide Anions in Aqueous Media Based on Functional Surface Modification of Natural Cellulose Materials, Tetrahedron, 67 (2011) 4939-4947.
53. Huo, F-J., Su, J., Sun, Y-Q., Yin, C-X. ve Chao, J-B., A New Ring-Opening Chromene Molecule: Colorimetric Detection of Cyanide Anion, Chemistry Letters, 39 (2010) 738-740.
54. Zelder, F. ve Maennel-Croise, C., Optical Detection of Cyanides, Method, Kit and Device, PCT Int Appl, (2012) WO 2012136793 A1 20121011.
55. Boss, G., Sharma, V., Brenner, M., Dasgupta, P. K. ve Blackledge, W. C. A Rapid Colorimetric Methods and Apparatus to Measure Cyanide in Biological Samples Using Cobinamide or Monocyanocobinamide, PCT Int Appl, (2011) WO 2011116006 A2 20110922.
56. Agrawal, O., Sunita, G. ve Gupta, V. K. A., Sensitive Colorimetric Reagent for The Determination of Cyanide and Hydrogen Cyanide in Various Environmental Samples, Journal of the Chinese Chemical Society, 52 (2005) 51-57.
57. Sun, Y., Liu, Y., Chen, M. ve Gou, W., A Novel Fluorescent and Chromogenic Probe for Cyanide Detection in Water Based on The Nucleophilic Addition of Cyanide to Imine Group, Talanta, 80 (2009) 996-1000.
58. Cacace, D., Ashbaugh, H., Kouri, N., Bledsoe, S., Lancaster, S. ve Chalk S., Spectrophotometric Determination of Aqueous Cyanide Using A Revised Phenolphthalin Method, Anal Chim Acta, 589 (2007) 137-141.
59. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (25687) 31.12.2004

ÖZGEÇMİŞ

26.08.1986 yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu 24 Şubat İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Tevfik Serdar Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2009 yılında bu bölümden kimyager unvanı alarak mezun oldu. 2011 yılında K.T.Ü. Kimya Bölümü Analitik Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılı Mayıs ayında Avrasya Üniversitesi'nde öğretim görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu kurumda görevine devam etmektedir. İyi derecede İngilizce bilmektedir.