



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI ONNO TİPİ SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METALLERİ İLE
YAPTIĞI KOMPLEKSLERİN FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMED FATİH KÜÇÜKMÜZEVİR

TEMMUZ 2016

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Muhammed Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR tarafından hazırlanan “Bazı ONNO tipi Schiff bazlarının geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerin floresans özelliklerinin incelenmesi” isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun tarih ve sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Doç. Dr. Ümit ERGUN
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Kaan Çebesoy EMREGÜL
Ankara Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 15.07.2016

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Muhammed Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR ’in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Doç. Dr. Resul KARA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 TEMMUZ 2016

Muhammed Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR



Yedi seneme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanmasında süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Ümit ERGUN' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyip bilgi birikimini benimle paylaşan Dr. Ece ERGUN' a, Yrd. Doç. Dr. Ersin ORHAN' a ve ayrıca kimyasal madde desteklerinden ötürü de Prof. Dr. Orhan ATAKOL' a şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen maddi ve manevi yanımda olan sevgili aileme, sevgisini hiç bir zaman esirgemeyen Kübra DÖNMEZ'e, çalışma arkadaşım Özgür İLERİ' ye ve desteklerinden dolayı Emre ALBAYRAK, Abdullah ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

15 TEMMUZ 2016

M.Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ÖZET	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ	3
1.1. AMAÇ VE KAPSAM.....	3
1.2. SCHİFF BAZI.....	3
1.3. MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ.....	4
1.4. FLORESANS ANALİZ CİHAZI	7
1.4.1. Floresans Analiz Cihazı Bileşenleri	8
1.4.1.1. Işın Kaynağı	8
1.4.2.2. Filtre Ve Monokromatörler.....	8
1.4.2.3. Dedektörler.....	9
1.4.2.4. Hücreler ve Hücre Bölmeleri	9
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	10
2.1. N,N'-Bis(Salisiliden)-1,3-Propandiamin (LH ₂).....	10
2.2. LH ₂ -METAL KOMPLEKSİ	11
2.3. LH ₂ ^H (İNDİRGENMİŞ LH ₂ LİGANDI).....	11
2.4. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....	12
2.4.1. 3x10 ⁻⁴ M LH ₂ Çözeltisi Hazırlanması	12
2.4.2. 3x10 ⁻⁵ M Zn(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	12
2.4.3. 3x10 ⁻⁵ M Al(NO ₃) ₃ Çözeltisi Hazırlanması.....	12
2.4.4. 3x10 ⁻⁵ M Ca(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	12
2.4.5. 3x10 ⁻⁵ M Mn(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	12
2.4.6. 3x10 ⁻⁵ M Fe(NO ₃) ₃ Çözeltisi Hazırlanması.....	13
2.4.7. 3x10 ⁻⁵ M Pb(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması.....	13
2.4.8. 3x10 ⁻⁵ M Mg(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	13
2.4.9. 3x10 ⁻⁵ M Co(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	13
2.4.10. 3x10 ⁻⁵ M Cr(NO ₃) ₃ Çözeltisi Hazırlanması.....	13
2.4.11. 3x10 ⁻⁵ M Cu(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	13
2.4.12. 3x10 ⁻⁵ M Ni(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması.....	13
2.4.13. 3x10 ⁻⁵ M Cd(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması	13
2.4.14. 3x10 ⁻⁵ M Hg(NO ₃) ₂ Çözeltisi Hazırlanması.....	13
2.5. “LH ₂ -METAL” KOMPLEKSİ HAZIRLANMASI	14
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	15
3.1. “LH ₂ -METAL” KOMPLEKSLERİ İÇİN GENEL λ _{em} ve λ _{ex} TARAMASI.....	15

3.2. “LH ₂ -METAL” KOMPLEKSLERİNİN FLORESANS ŞİDDETLERİ	17
3.2.1. “LH ₂ -Metal” Komplekslerinin λ_{ex} : 358 nm’ de ki Floresans Şiddetleri.....	17
3.2.2. “LH ₂ -Metal” Komplekslerinin λ_{ex} : 375 nm’ de ki Floresans Şiddetleri.....	18
3.3. “LH ₂ -Zn” KOMPLEKSİ İÇİN UYARILMA VE EMİSYON TARAMASI.....	19
3.4. İNDİRGENMİŞ “LH ₂ -Zn” KOMPLEKSİ İÇİN UYARILMA VE EMİSYON TARAMASI.....	21
3.5. “LH ₂ İLE LH ₂ -Zn” KOMPLEKSİNİN FLORESANS ŞİDDETİ KARŞILAŞTIRMASI	22
3.6. “LH ₂ – Zn” KOMPLEKSİNİN ZAMANA KARŞI ŞİDDET DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ ..	23
3.7. “LH ₂ – Zn” KOMPLEKSİNİN pH DEĞİŞİMİNE KARŞI FLORESANSININ İNCELENMESİ	24
3.8. “LH ₂ – Zn” KOMPLEKSİ İÇİN ÇÖZÜCÜ ETKİSİ İNCELENMESİ.....	25
3.9. “LH ₂ – Zn” KOMPLEKSİNE DİĞER METALLERİN GİRİŞİM ETKİSİ.....	26
3.10. METAL NUMUNESİNDEN “Zn” SEÇİCİLİĞİ	27
3.11. “LH ₂ -Zn” KOMPLEKSİ KALİBRASYON EĞRİSİ	28
3.11.1. “LH ₂ -Zn” Kompleksinin 1×10^{-4} - $0,01 \times 10^{-4}$ M Konsantrasyon Aralığındaki Eğri	28
3.12. GERÇEK NUMUNE ANALİZİ	30
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	34
5. KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	39

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1. Schiff bazı genel yapısı.....	3
Şekil 1. 2. Uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hal [16, 17].	5
Şekil 1. 3. Jablonski diyagramı [16-18].	5
Şekil 1. 4. Floresans cihazı bileşenleri [16].	8
Şekil 1. 5. SHIMADZU RF-5301PC spectrofluorometer	9
Şekil 2. 1. LH ₂	10
Şekil 2. 2. LH ₂ ligandının IR spektrumu verileri [20].	10
Şekil 2. 3. LH ₂ -Zn Kompleksi	11
Şekil 2. 4. LH ₂ ^H	11
Şekil 2. 5. LH ₂ ^H -Zn Kompleksi	12
Şekil 3. 1. LH ₂ -Metal komplekslerinin λ_{ex} :358 nm de floresans şiddetleri.	16
Şekil 3. 2. LH ₂ -Metal komplekslerinin λ_{ex} :375 nm de floresans şiddetleri.	16
Şekil 3. 3. LH ₂ -Metal komplekslerinin 358 nm de floresans şiddetleri.	17
Şekil 3. 4. LH ₂ -Metal komplekslerinin 375 nm de floresans şiddetleri.	18
Şekil 3. 5. LH ₂ -Metal komplekslerinin λ_{ex} : 375 nm ve λ_{ex} : 358nm de ki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 3. 6. LH ₂ -Zn kompleksi için uyarılma dalga boyu taraması	20
Şekil 3. 7. LH ₂ -Zn kompleksi için emisyon taraması	20
Şekil 3. 8. LH ₂ ^H -Zn kompleksi için uyarılma taraması	21
Şekil 3. 9. LH ₂ floresansı	22
Şekil 3. 10. LH ₂ -Zn kompleksi floresansı.....	22
Şekil 3. 11. LH ₂ -Metal kompleksinin zamana karşı şiddet grafiği.....	23
Şekil 3. 12. LH ₂ -Metal kompleksinin pH değişime karşı floresans şiddeti grafiği.	24
Şekil 3. 13. LH ₂ -Zn kompleksi çözücü etkisi.....	25
Şekil 3. 14. LH ₂ -Metal kompleksi girişim etkisi.....	26
Şekil 3. 15. Metal numunesinden Zn seçiciliği.	27
Şekil 3. 16. “LH ₂ -Zn” kompleksinin kompleksinin $0,1 \times 10^{-4} - 0,01 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen eğri.....	29
Şekil 3. 17. “LH ₂ -Zn”x kompleksinin $0,1 \times 10^{-4} - 0,6 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonlarındaki kalibrasyon eğrisi	29

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3. 1. LH ₂ -Metal komplekslerinin λ_{em} ve λ_{ex} değerleri	15
Çizelge 3.2. LH ₂ -Zn kompleksinin 10 ⁻⁴ konsantrasyondaki şiddetleri.	28
Çizelge 3.3. Numuneye ait okunan floresans şiddeti ve bu şiddetlere göre hesaplanan konsantrasyon değerleri	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

LH ₂	N,N'-Bis(Salisiliden)-1,3-Propandiamin
LH ₂ ^H	Bis-N,N'-(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin
EtOH	Etil Alkol
MeOH	Metil Alkol
M	Molarite
em	Emisyon
ex	Uyarma
ACN	Aseto Nitril
AC	Aseton
DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
Zn	Çinko
Fe	Demir
Pb	Kurşun
Al	Alüminyum
Mn	Mangan
Mg	Magnezyum
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Cd	Kadmiyum
Hg	Cıva
Ni	Nikel
Cr	Krom
Ca	Kalsiyum
NO ₃ ⁻	Nitrat
pH	Hidrojen derişiminin eksi logaritması
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
λ_{ex}	Uyarma dalga boyu
λ_{em}	Emisyon dalga boyu
LOD	Gözlenebilme sınırı

LOQ	Tayin sınırı
LOL	Doğrusallık sınırı
σ	Residual standard sapma



ÖZET

BAZI ONNO TİPİ SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ METALLERİ İLE YAPTIĞI KOMPLEKSLERİN FLORESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammed Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ümit ERGUN

Temmuz 2016, 50 sayfa

Son yıllarda, katyonların etkin olarak tayini ve seçici olarak belirlenmesi için kemosensörler, çevre ve tıp araştırmalarındaki uygulamalarından dolayı, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, salisilaldehit ve 1,3 diaminopropan kullanılarak iki adet Schiff bazı sentezlenmiş ve çeşitli iyonlara karşı gösterdiği floresans cevapları incelenmiştir. N,N'-Bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (LH₂) kemosensörü EtOH-Su karışımında Zn²⁺ karşı yüksek bir floresans seçiciliği göstermiştir. Ancak, bu Schiff bazının indirgenmiş türevi, Bis-N,N'-(2-hidroksibenzil)-1,3-propandiamin (L^HH₂) çinko veya diğer metal iyonları ile karıştırıldığında her hangi bir floresans emisyonu gözlemlenmemiştir. LH₂-Zn kompleksinin floresans şiddetini arttırmak için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek floresans şiddeti nötral pH, 10⁻⁴ M'lık ligand konsantrasyonu, EtOH-Su karışımından elde edilmiştir. Bazı metal iyonlarının etkisi araştırılmış, aynı çalışma koşulları altında bu iyonların varlığında ligandın Zn²⁺ ya karşı daha iyi bir seçicilik gösterdiği görülmüştür. Son olarak kalibrasyon grafiği çizilmiş ve metot bir Sertifikalı Referans Madde (SRM) kullanılarak test edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Floresans, Schiff bazı, kemosensör, Zn²⁺

ABSTRACT

INVESTIGATION OF FLUORESCENCE PROPERTIES OF SOME ONNO TYPE SCHIFF BASES AND THEIR COMPLEXES WITH TRANSITION METALS

Muhammed Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ümit ERGUN

July 2016, 50 pages

In recent years, fluorescent chemosensors which is capable of selectively recognizing and effectively detecting cations have attracted significant interest because of their potential application in environmental and medicinal research. In this study, two simple Schiff base based on salicylaldehyde and 1,3 diaminopropane have been synthesized and evaluated for their fluorescent response towards metal ions. Chemosensor N-N'-bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane (LH₂) exhibited a highly selective fluorescence response in the presence of Zn²⁺ in ethanol–water mixture. However, no fluorescence emission was observed when the reduced derivative of this Schiff base, bis-N,N'-(2-hydroxybenzyl)-1,3-propanediamine (L^HH₂), was mixed with zinc or other metal ions. Optimization studies were then carried out on LH₂-Zn complex in order to increase the fluorescence intensity of this molecule. Based on the obtained results, the highest fluorescence intensity was achieved at neutral pH, 10⁻⁴ M ligand concentration and in ethanol–water mixture. The effect of common metal ions on LH₂ was also investigated and the results showed that this compound had a better selectivity for Zn²⁺ over other metal ions tested under the same conditions. Finally, the calibration curve was created and the method was tested with a Certified Reference Material (CRM).

Keywords: Fluorescence, Schiff bases, chemosensor, Zn²⁺

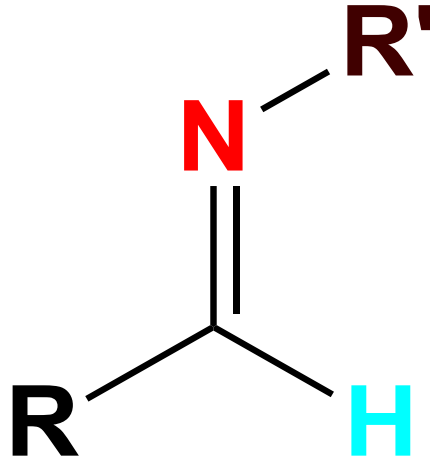
1. GİRİŞ

1.1. AMAÇ VE KAPSAM

Bu çalışmadaki amacımız Zn^{+2} ya duyarlı ve diğer metallerin girişim etkisinden etkilenmeyecek, analitik olarak miktar tayini yapabileceğimiz bir yöntem geliştirmektir. Bu yöntem geliştirilirken optimizasyon işlemleri uygulanarak maksimum floresans şiddeti alınmıştır. Zn^{+2} nın doğal numunelerden tayini için ilk basamakta 13 metal (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+}) kullanılarak daha sonra ise 48 adet metal içeren sertifikalı referans numune ile çalışılarak yöntemimiz uygunluğu analitik parametreler ile ölçülmüştür.

1.2. SCHIFF BAZI

“Bilindiği gibi Schiff bazları 1864 yılında keşfedilmiş organik bileşiklerdir. Başlangıçta renkli organik maddeler olarak tanımlanmış olan Schiff bazı bileşikleri, imin bağı denilen karbon-azot çifte bağı içerirler ($C=N$) ve bu maddeleri keşfeden H. Schiff adlı kişinin ismi ile anılırlar. Yaklaşık 80 yıldır Schiff bazı metal iyonu kompleksleri çeşitli çalışma grupları tarafından devamlı üretilmektedir. Başlangıçta, sadece tek çekirdekli olarak hazırlanan bu kompleksler, 1970’li yılların başından günümüze kadar çok çekirdekli olarak da sentezlenmektedir [1].”



Şekil 1. 1. Schiff bazı genel yapısı

“Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiği oluştururken metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti sunmaktadır. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmeleri için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubu olabilir [2].”

Schiff bazları oldukça geniş çalışma alanlarına sahiptir. Bu ligandların metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılabilmektedir.

“Özellikle, salisilaldehitin çok dişli ligandları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrotun performansını değerlendirmişlerdir [3].”

ONO veya ONNO tipi Schiff bazlarının metal kompleksleri ile ilgili literatürde bir çok çalışma vardır [3-15].

“Çeşitli metallerin (K^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+}) girişim etkileri araştırılmış fakat Zn^{2+} hariç hepsi neredeyse aynı floresans şiddeti değerini vermiştir [24, 25, 26].”

“Schiff bazı kullanılarak ([N,N'-bis(salisiliden)-1,4-bütandiamin]) iki boyutlu salen tipi lantanit koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve floresans özellikleri araştırılmıştır. Yapılan floresans ölçümlerinde, bazı komplekslerde ligandlarına göre maviye kayma gözlenmiş ve bunun nedeni ligandan metale yük transferi sonucu oluşan emisyon olduğu yorumlanmıştır [27, 28, 29].”

“Metal tanıma deneyleri çeşitli katyonlar ile yapılmış (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} ve Mg^{2+}) fakat en yüksek floresans şiddeti Zn^{2+} katyonuyla oluşan komplekste görülmüştür. Diğer metallerde görülen floresans şiddetinin göreceli olarak yüksek olmasının iyonik yarıçapla ilgili olabileceği çalışmada belirtilmiştir [30].”

Elde edilen kemosensörün hangi pH aralığında daha iyi çalıştığı önemlidir. Schiff bazlarının asidik bölgede protonlandığı için yapısının bozulduğu, bazik bölgede ise elde edilen komplekslerdeki metallerin çökmesi sonucunda floresans veriminde azalma gözlemlenmektedir.

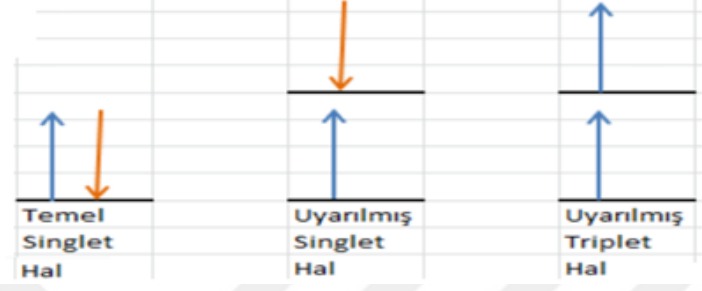
“ Zn^{2+} kompleksi için pH çalışmalarında ise pH 3.2' den 6.4 değerine doğru gidildikçe floresans şiddetinde artış, pH 8.2' den sonra ise düşüş gözlenmiştir. Asidik bölgedeki floresans şiddeti azalmasının sensör de kullanılan Schiff bazının azometin bağının protonlanması, bazik bölgede ise Zn^{2+} iyonlarının çökmesi sonucu Zn^{2+} miktarındaki azalmaya bağlı olduğu yorumlanmıştır [24].”

“Suda çözünebilir ve geri çevrilebilir amino asit türevli Schiff bazı ligandı sentezlenmiş ve Zn^{2+} seçiciliği incelenmiştir. Ligand çözeltisine Zn^{2+} çözeltisi eklenmesiyle floresans şiddetinde liganda göre 40 katlık bir artış gözlenmiştir (λ_{em} :460 nm, λ_{ex} :350 nm). Komplekse EDTA eklenmesiyle floresans şiddetinde düşüş gözlenmiş ve ligandın geri elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca ligand Zn^{2+} katyonunu pH 7.5-11 aralığında diğer metaller varlığında (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ ve Cd^{2+}) bile düşük konsantrasyonda (1.04×10^{-8} M) tanıyabilmektedir [31, 32, 33].”

1.3. MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ

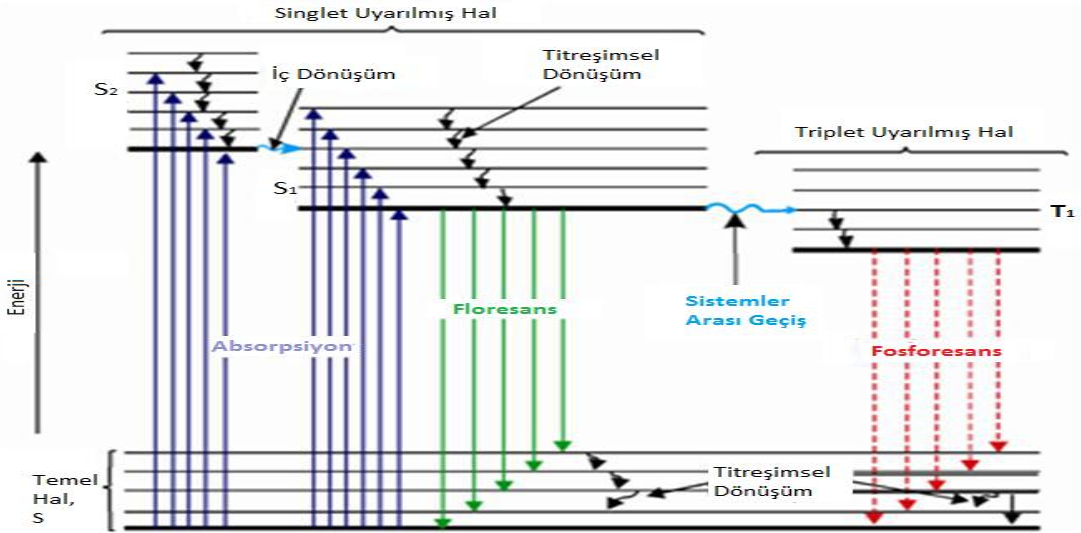
Bu yöntemlerin her birinde, analit molekülleri, emisyon (floresans, fosforesans ve kemilüminesans) spektrumları kalitatif veya kantitatif bilgiler sağlayacak şekilde uyarılır. Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması

bakımından benzerdir. Florometrenin en önemli özelliklerinden biri yapısından kaynaklanan hassasiyetidir. Yöntemin alt sınırı, bir absorpsiyon yönteminden en az 10 kat daha düşüktür (1-100 ppb) ve seçiciliği diğer yöntemlerden daha iyidir. Bu avantajlarına karşın florometre diğer absorpsiyon yöntemleri kadar fazla kullanılmaz, çünkü floresans özellik gösteren kimyasal sistemler sınırlı sayıdadır [16].



Şekil 1. 2. Uyarılmış singlet ve uyarılmış triplet hal [16, 17].

Temel singlet hal yapısında bulunan bir molekül uyarıldığında elektronlar yön değiştirmeden bir üst enerji seviyesine çıkıyor ise buna “uyarılmış singlet hal”, eğer uyarıldıktan sonra yönelmesi değişip eşleşmiş durum bozuluyor ise buna “uyarılmış triplet hal” denilmektedir.



Şekil 1. 3. Jablonski diyagramı [16-18].

Temel singlet hal enerji seviyesindeki (S) bir elektron uyarıldıktan sonra uyarılmış singlet hal (S₁ veya S₂) enerji seviyelerinden birisine çıkar. Üzerinde bulundurduğu yüksek enerjiyi alt enerji seviyelerine inerken titreşerek atar. Bu titreşim etkisi üç şekilde gözlemlenebilir. Bunlar ; Floresans, Fosforesans ve Işımsız olay olarak adlandırılır [17].

Floresans, temel singlet enerji seviyesinden uyarılan elektronun uyarılmış singlet hale çıkması sonucunda üzerinde barındırdığı enerjiyi titreşim yoluyla temel hal enerji seviyesine inerken atmasıdır. Bu olay yaklaşık 10^{-5} - 10^{-8} saniye de gerçekleşmektedir.

“Fosforesans, uyarılmış singlet haldeki elektronun sistemler arası geçiş ile uyarılmış triplet hale geçmesi sonucunda elektronun enerjisini titreşim yoluyla temel hal enerji seviyesine inmesidir. Bu olay 10^{-4} saniyeden 30 saniyelere kadar varabilmektedir. Bu olay ışın kaynağı kapatıldığında bile devam edebilmektedir [17].”

Işımasız olay, elektron uyarılmış singlet halden temel hal enerji seviyesine hiç bir ışın yaymadan titreşim yoluyla enerjisini atmasıdır [17].

Moleküller her zaman kararlı halde bulunmak isterler bu sebepten uyarılmış hal de bulunmayı tercih etmezler ve enerjilerini daha çabuk atacak, yani uyarılmış halden en çabuk kurtulacakları yolu izlerler bu da genellikle ışınmasız olay (titreşim relaksasyonu) olarak karşımıza çıkar. Bundan dolayı Floresans ve Fosforesans gösteren moleküller az sayıda bulunmaktadır [17]

Bir molekülün floresans özelliği kullanılarak spesifik dalga boyları ile seçicilik mümkün olmaktadır. Bu dalga boyunun tespitinden sonra floresansı etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar ; çözücü etkisi, pH etkisi, şelatlaşma, derişim, floresans verimini etkileyen başlıca sebeplerdendir [17].

Çözücü etkisi, çözücü viskozitesinin azalması dış dönüşüm* olasılığını arttıracığı için deaktivasyon olasılığı yükselir yani floresans verimi azalır. Çözücünün polaritesinin de floresans verimi üzerinde ki etkisi söz konusudur.

pH etkisi, asidik veya bazik halka süstitüenti bulunan bir aromatik bileşiğin floresansı, çoğunlukla, pH a bağlıdır. Bileşiğin iyonize ve iyonize olmamış hallerinin dalga boyu ve emisyon şiddetleri farklıdır. Schiff bazları yaklaşık pH 7,2 gibi maksimum floresans şiddetini göstermektedir [17, 18].

Şelatlaşma, bazı organik şelat maddeleri bir metal iyonu ile kompleks oluşturduğunda, floresans özellik artar, bu durum da molekül rijitliğinin artmasının bir sonucudur.

* Bir molekül üzerindeki uyarılma enerjisini ortamdaki safsızlık moleküllerine, moleküllerin çarpışması ile atıp temel hale dönüyor ise buna dış dönüşüm denir.

Derişim, düşük konsantrasyonlarda floresans ışımasının şiddeti çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Yüksek konsantrasyonda doğrusallıktan negatif sapmanın iki nedeni vardır. Bunlar ;

1. Kendini zayıflatma : Uyarılmış moleküller arasındaki çarpışmanın sonucudur. Işımasız enerji transferi olur.
2. Kendini absorblama : Emisyon dalga boyunun bir absorbsiyon dalga piki ile çakışması durumunda ortaya çıkar; emitlenen demet çözeltiye geçerken floresans zayıflar [16].

Kuantum verimi, floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresin gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşır. Önemli derecede floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir [17].

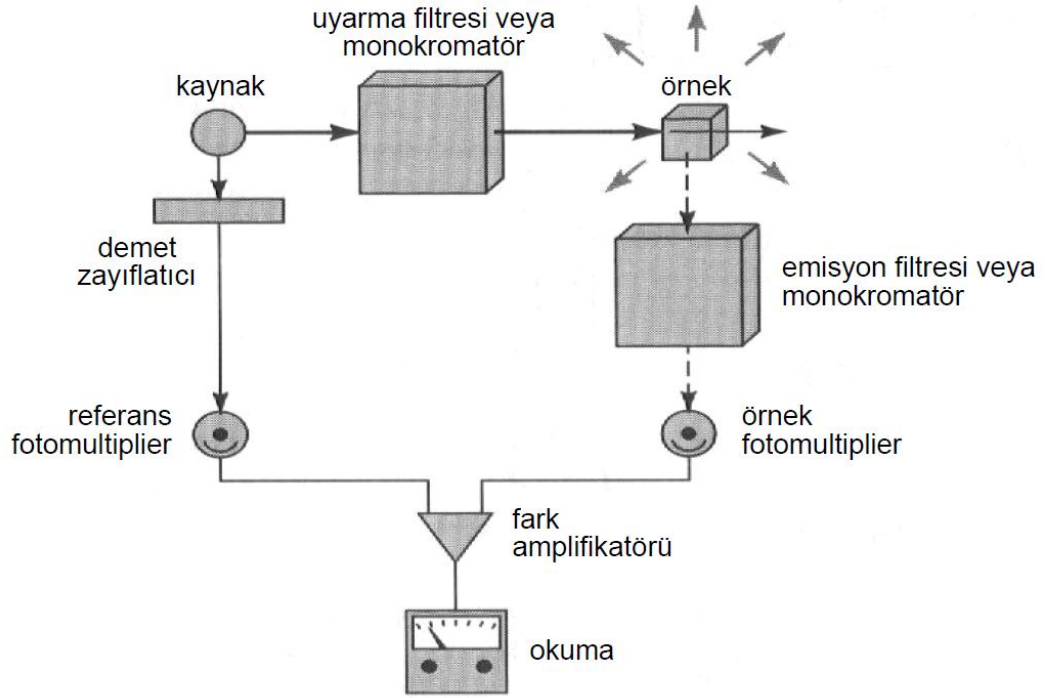
$$\phi = \frac{k_f}{k_f k_s k_{dd} k_{id} k_{öa} k_a} \quad (1.2.)$$

Bu formüldeki ϕ kuantum verimi, k_f floresans bağıl hız sabiti, k_s sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti, k_{dd} dış dönüşüm bağıl hız sabiti, k_{id} iç dönüşüm bağıl hız sabiti, $k_{öa}$ ön ayrışma bağıl hız sabiti, k_a ayrışma bağıl hız sabitini belirtmektedir [17].

1.4. FLORESANS ANALİZ CİHAZI

Fotoluminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir. Şekil 1.4.' da florometreler ve spektroflorometrelerdeki bu bileşenlerin tipik bir dizilişi görülmektedir. Hemen hemen bütün floresans cihazlarında güç kaynağındaki dalgalanmaları dengelemek (etkisini gidermek) için çift-ışınli optik sistem kullanılır. Kaynaktan gelen ışın, önce floresans uyaracak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlayan bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Floresans numuneden bütün yönlerde doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans uyarma ışınına dik açıdan gözlenir; diğer açılarda çözeltiden ve hücre duvarlarından oluşan saçılma, şiddet ölçümünde büyük

hatalara sebep olabilir. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden veya monokromatörden geçtikten sonra bir dedektöre ulaşır. Referans ışın demeti ise, ışığın gücünü yaklaşık olarak floresans ışınlarına azaltan bir azaltıcıdan geçer (güç azaltılması ekseriya 100 kat veya daha fazladır). Referans ve numune fotomultiplier (foto çoğaltıcı) tüplerden gelen sinyaller, çıktıyı bir fark yükselticisine gönderilir [16, 17].



Şekil 1. 4. Floresans cihazı bileşenleri [16].

1.4.1. Floresans Analiz Cihazı Bileşenleri

1.4.1.1. Işın Kaynağı

“Lambalar: Düşük basınçlı cıva ark lambaları ve yüksek basınçlı ksenon ark lambaları kullanılır. Filtreli florometreler için erimiş silika pencere, düşük basınçlı cıva buhar lambası kullanılır [16, 17].”

Lazerler: Uyarma kaynağı olarak azot gazı lazeri veya Nd-YAG lazeri ile pompalanan ayarlanabilir boya lazerleri kullanılabilir [16, 17].”

1.4.2.2. Filtre Ve Monokromatörler

“Hem uyarma demetinin hem de oluşan floresans ışınının dalga boyunun seçilmesi için, florometreler de girişim ve absorpsiyon filtrelerinin her ikisi de kullanılmıştır. Spektroflorometrelerin çoğu, en az bir ve bazen iki optik ağı monokromatör ile

donatılmıştır [16, 17].”

1.4.2.3. Dedektörler

“Tipik lüminesans sinyali düşük şiddetlidir; ölçülebilmeleri için yükseltmeleri gerekir. Duyarlı floresans cihazlarda fotoçoğaltıcı tüpler en yaygın kullanılan dedektörlerdir. Bunlar, genellikle, artırılmış sinyal/gürültü oranları elde etmek için foton sayım modunda çalıştırılırlar. Sinyal/gürültü oranlarını artırmak için bazen dedektörlerin soğutulması da gerekir [16, 17].”

1.4.2.4. Hücreler ve Hücre Bölmeleri

“Floresans ölçmeleri için cam veya silis den yapılmış hem silindirik hem de dikdörtgen prizması şeklindeki hücreler kullanılır [16, 17].”

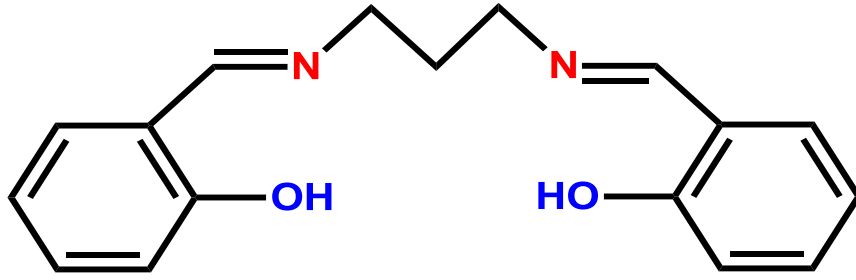


Şekil 1. 5. SHIMADZU RF-5301PC spektrofloreometre

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma metodunda kullanılan $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, EtOH, MeOH, ACN, AC, DMF, DMSO, 1,4-dioksan ve $NaBH_4$ kimyasalları Merck; THF, $Mn(NO_3)_2$ kimyasalları ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. LH_2 ve LH_2^H sentezlenerek elde edilmiş olup, deiyonize su ise Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinden temin edilmiştir. Floresans ölçümleri için bölümümüzde bulunan TÜBİTAK 1111T490 numaralı projeden temin edilen Şekil 1.5.'te ki "SHIMADZU RF-5301PC spectrofluorometer" kullanılmıştır. pH metre olarak ise yine bölümümüzde bulunan Hanna Instruments HI2221 kullanılmıştır.

2.1. N,N'-Bis(Salisiliden)-1,3-Propandiamin (LH_2)



Şekil 2. 1. LH_2

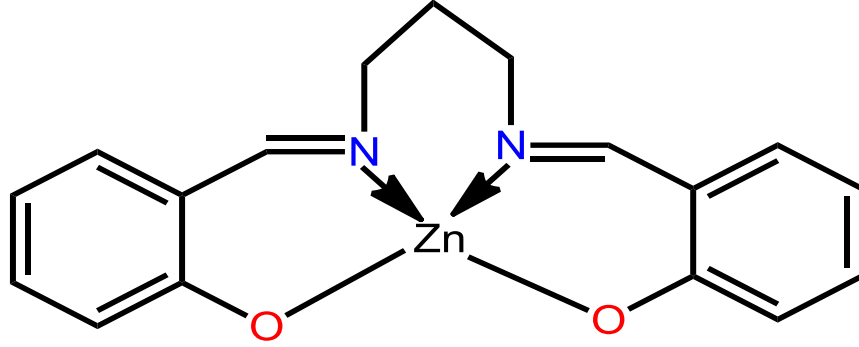
“100 mL’lik iki ağızlı bir balona 0.05 mol salisilaldehitin 25 mL EtOH’deki çözeltisi konur. Bu çözeltiye 0.025 mol 1,3-propandiaminin 25 mL EtOH’deki çözeltisi iki kısım halinde, 1 dakika içinde eklenir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır ve soğumaya bırakılır. 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek Schiff bazı kristallendirilir [19].”

IR/cm-1							
LH_2	$\gamma_{OH(Ali)}$	$\gamma_{C-H(Ar)}$	$\gamma_{C-H(Ali)}$	$\gamma_{C=O(DMF)}$	$\gamma_{C=N}$	δ_{CH2}	$\delta_{C-H(Ar)}$
	2736	3015	2841	-	1634	1468	758
		3054	2937				

Şekil 2. 2. LH_2 ligandının IR spektrumu verileri [19].

2.2. LH₂-METAL KOMPLEKSİ

Bu çalışmada kristallendirmeye gerek duyulmadığı için LH₂ ve metal tuzunun tamamen reaksiyona girmesini beklendi. Daha sonra floresans şiddeti ölçüldü.



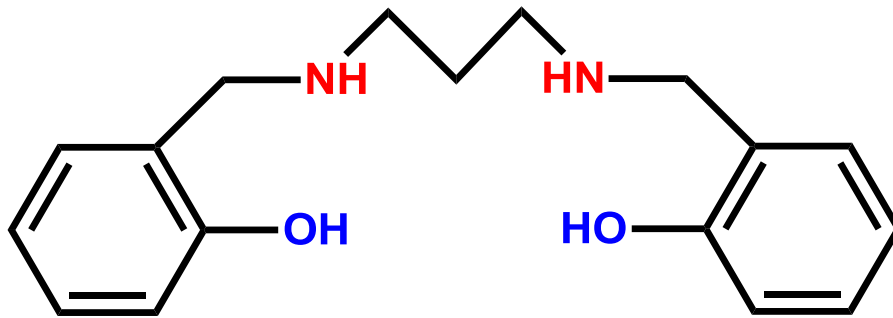
Şekil 2. 3. LH₂-Zn Kompleksi

“Liganda Zn²⁺ (10⁻⁷ M) eklenmesiyle, ligandın floresans şiddetine göre 36 katlık bir artış gözlenmiştir (λ_{max} :488 nm). Cd²⁺ çözeltisi eklenmesiyle floresans şiddetinde sadece dört katlık bir artış belirmiştir [22, 23].”

Bir kompleksin kemosensör olarak kullanılabilmesi için ligand floresans şiddeti ile kompleks floresans şiddeti arasında büyük fark olması gerekmektedir. Bizim çalışmamızda da Zn metaline duyarlı kemosensör duyarlılığını inceledik. Ayrıca bu kemosensöre diğer metallerin girişim etkileri incelendi.

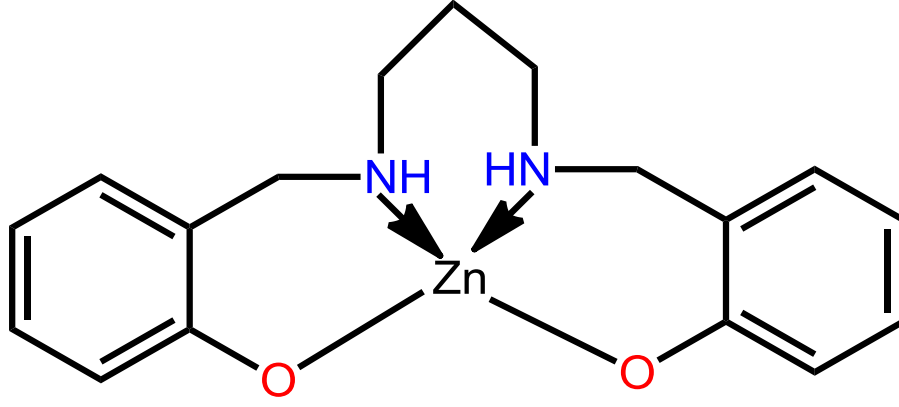
2.3. LH₂^H (İNDİRGENMİŞ LH₂ LİGANDI)

“3g Schiff bazı 50 mL MeOH ile çözüldü ve çözeltinin sarı rengi kaybolana kadar NaBH₄ karıştırılarak ilave edildi. Oluşan çözelti 24 saat boyunca bir beher içerisinde buz banyosu altında bekletildi. 24 saat sonunda oluşan beyaz renkli kristaller çözeltiden alındı ve % 70' lik EtOH ile tekrar kristallendirildi [34].”



Şekil 2. 4. LH₂^H

LH₂^H için H-NMR spektrum verileri literatürde verilmiştir [35].



Şekil 2. 5. LH_2^H -Zn Kompleksi

2.4. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

2.4.1. 3×10^{-4} M LH_2 Çözeltisi Hazırlanması

LH_2 'den 0,0169 g tartılır ve 20 mL balon jöje ye konular üzeri EtOH ile tamamlanır. Hazırlanan çözeltiden 2 mL alınıp 20 mL'lik balon jöje ye konular üzeri EtOH ile tamamlanır.

2.4.2. 3×10^{-5} M $Zn(NO_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 'dan 0,0178g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,5 mL alınarak 50 mL ye tamamlandı.

2.4.3. 3×10^{-5} M $Al(NO_3)_3$ Çözeltisi Hazırlanması

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 'dan 0,0225g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.4. 3×10^{-5} M $Ca(NO_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'dan 0,0142g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.5. 3×10^{-5} M $Mn(NO_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'dan 0,0151g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.6. 3×10^{-5} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0242g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.7. 3×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'den 0,0199g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.8. 3×10^{-5} M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0154g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.9. 3×10^{-5} M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0175g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.10. 3×10^{-5} M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0240g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.11. 3×10^{-5} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0145g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.12. 3×10^{-5} M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0174g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.13. 3×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0185g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.4.14. 3×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Çözeltisi Hazırlanması

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan 0,0204g tartıldı ve deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

Hazırlanan çözeltilerden 0,2 mL alınarak deiyonize su ile 20 mL ye tamamlandı.

2.5. “LH₂-METAL” KOMPLEKSİ HAZIRLANMASI

3×10^{-4} M’lık LH₂’den 2 mL alındı ve bir tüpe konuldu. Üzerine 3×10^{-5} M’lık metal tuzunun çözeltisinden 2 mL ilave edildi ve karıştırıldı. Belli bir süre beklendikten sonra floresans şiddeti ölçüldü.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

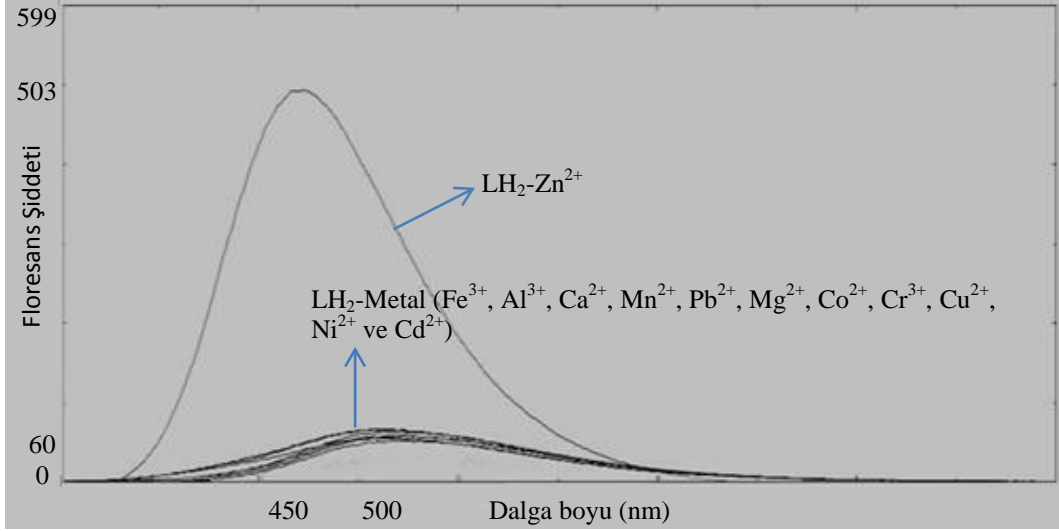
3.1. “LH₂-METAL” KOMPLEKSLERİ İÇİN GENEL λ_{em} ve λ_{ex} TARAMASI

Materyal ve yöntem kısmında 2.5. başlık altında anlatıldığı gibi kompleks hazırlandı. Belli bir süre beklendikten sonra 220 nm ile 800 nm arası genel λ_{em} ve λ_{ex} taramaları slit aralığı em: 3,0 nm ex: 3,0 nm olarak ayarlandı. Elde edilen sonuçlar yorumlandığında Çizelge 3.1. elde edildi.

Çizelge 3. 1. LH₂-Metal komplekslerinin λ_{em} ve λ_{ex} değerleri.

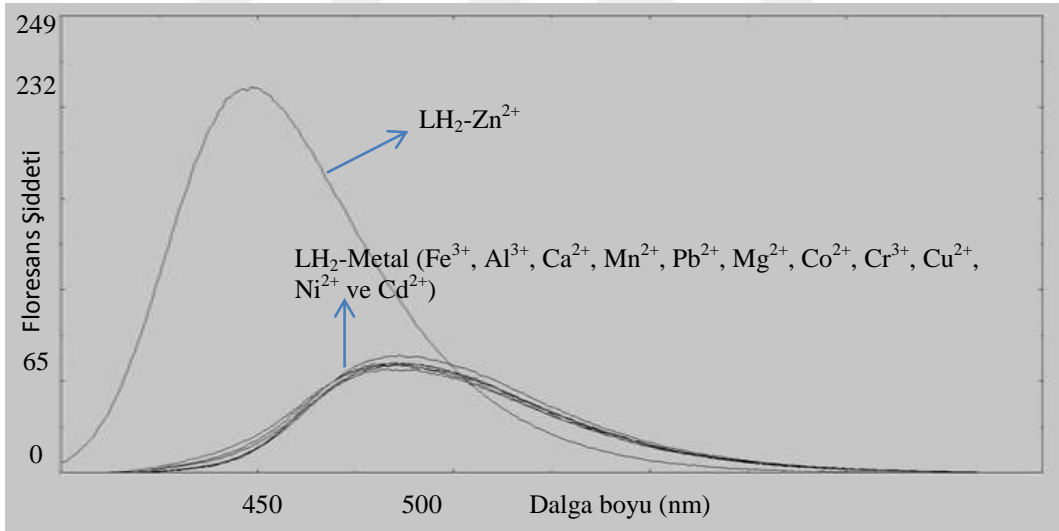
Kompleks	λ_{em}	λ_{ex}
LH ₂ -Zn	449	358
LH ₂ -Fe	501	375
LH ₂ -Co	499	374
LH ₂ -Pb	500	375
LH ₂ -Hg	501	375
LH ₂ -Cd	501	375
LH ₂ -Cu	499	376
LH ₂ -Mg	498	375
LH ₂ -Ca	502	374
LH ₂ -Ni	501	375
LH ₂ -Cr	501	375
LH ₂ -Mn	497	376
LH ₂ -Al	500	375

Elde edilen veriler ile LH₂-Zn kompleksinin uyarma dalga boyunu (λ_{ex}) 358 nm, emisyon dalga boyunu (λ_{em}) ise 449 nm olarak tespit edilmiştir. LH₂-Metal (Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺) komplekslerinin ise uyarma dalga boyunu (λ_{ex}) 375 nm, emisyon dalga boyunu (λ_{em}) ise 500 nm olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda bundan sonra yapılan çalışmalarda LH₂-Zn kompleksi için uyarma dalga boyu (λ_{ex}) 358 nm, diğer LH₂-Metal (Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺) kompleksleri için uyarma dalga boyu (λ_{ex}) 375 nm olarak ayarlanarak floresans şiddetleri ölçülecektir.



Şekil 3. 1. LH₂-Metal komplekslerinin λ_{ex} :358 nm de floresans şiddetleri.

Şekil 3.1. 'de görüldüğü üzere LH₂-Zn kompleksi λ_{em} : 450 nm' de vermekte iken diğer metaller λ_{em} : 500 nm' ye kaymaktadır. Bunun sebebi liganddan metale yük transferi sonucu oluşan emisyon olduğu yorumlanmıştır.



Şekil 3. 2. LH₂-Metal komplekslerinin λ_{ex} :375 nm de floresans şiddetleri.

Şekil 3.1. ve Şekil 3.2. de görüldüğü üzere hem λ_{ex} : 358 nm hem de λ_{ex} : 375 nm ye ayarlanıp çekilen floresans spektroskopilerinde LH₂-Zn kompleksi diğer metallere göre daha şiddetli floresans verimi vermektedir.

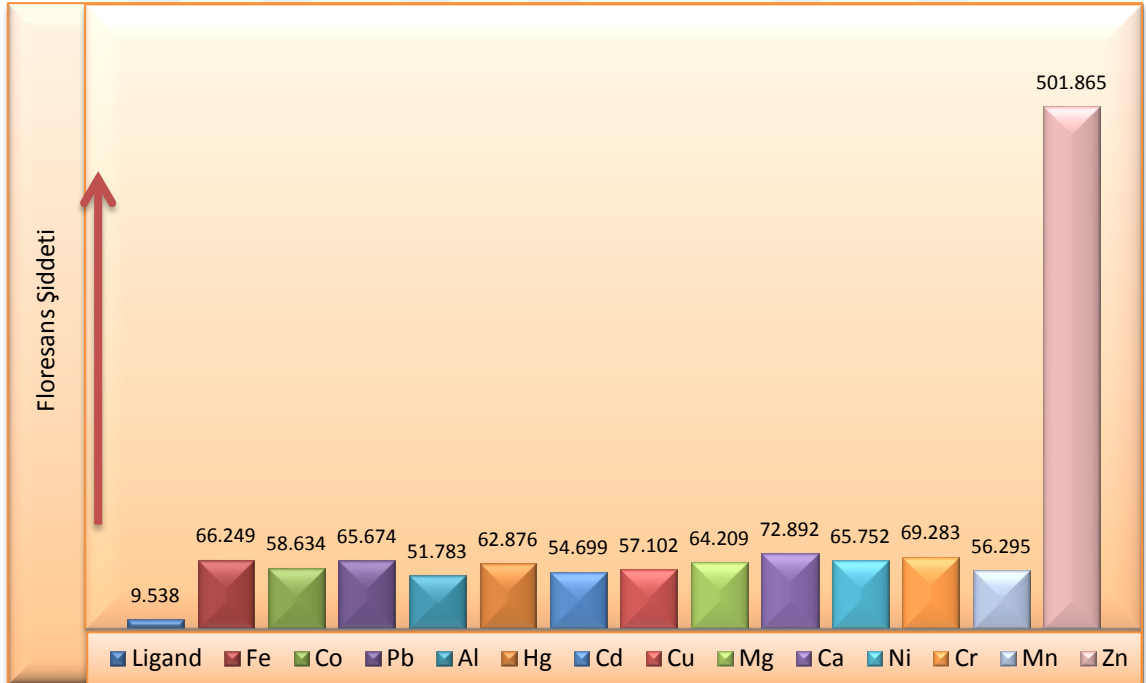
3.2. “LH₂-METAL” KOMPLEKSLERİNİN FLORESANS ŞİDDETLERİ

Şekil 3.1. ve Şekil 3.2. incelendiğinde LH₂-Zn kompleksi için ve LH₂-Metal (Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺) kompleksleri için iki ayrı λ_{ex} değeri okunmaktadır. LH₂-Metal (Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺) komplekslerine bu iki λ_{ex} değeri de gönderilerek floresans şiddetleri karşılaştırılmıştır.

3.2.1. “LH₂-Metal” Komplekslerinin λ_{ex} : 358 nm’ de ki Floresans Şiddetleri

Hazırlanmış olduğumuz 2 mL 3×10^{-4} M’lık LH₂ çözeltisi ile 2 mL 3×10^{-5} M’lık metal çözeltileri reaksiyona sokuldu. Karşılaştırma yapabilmek için 2 mL 3×10^{-4} M’lık LH₂ çözeltisinden 2 mL alındı ve üzerine 2 mL deiyonize su ilave edildi. Slit aralığımız λ_{ex} : 3,0 nm λ_{em} : 3,0 nm olarak ayarlandı. λ_{em} : 450 nm de ki maksimum floresans şiddetini almak için λ_{ex} : 358 nm olarak ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3.’te gösterilmiştir.

Şekil 3. 3. LH₂-Metal komplekslerinin 358 nm de floresans şiddetleri.

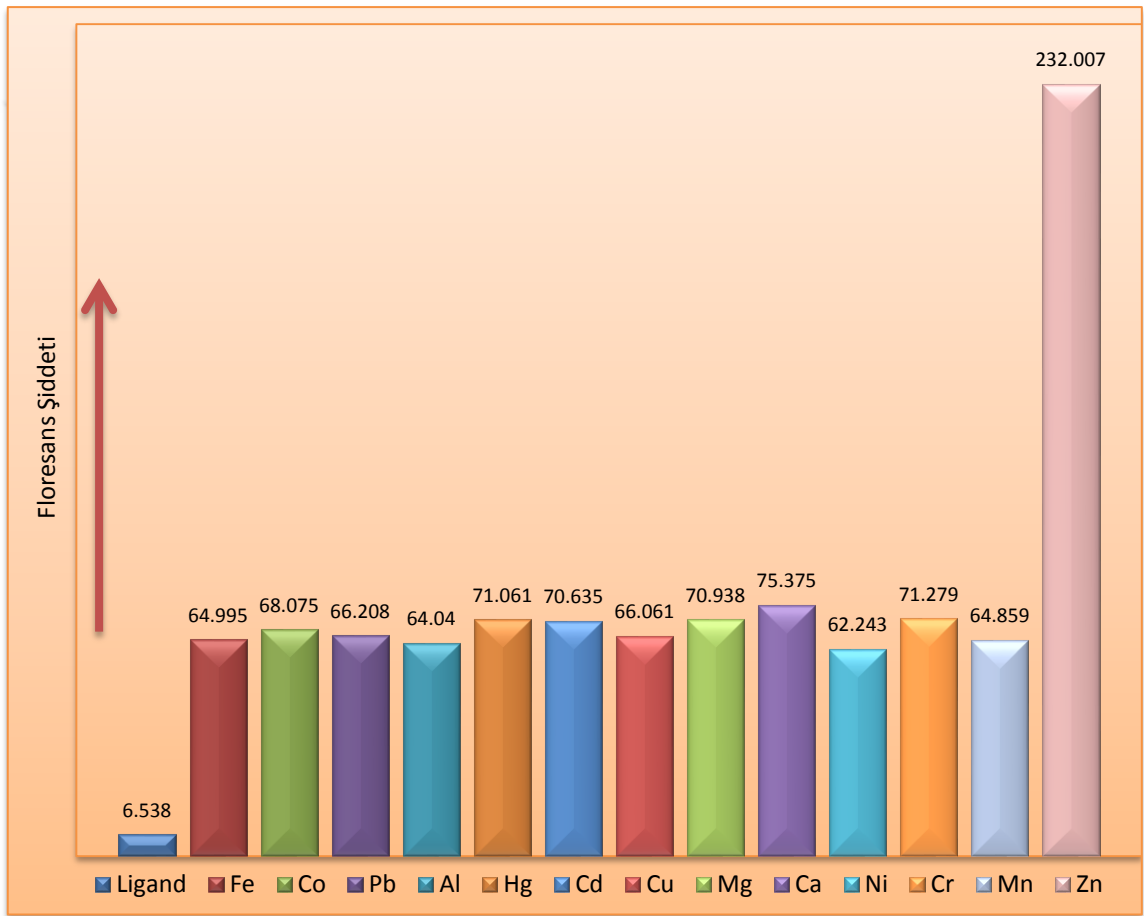


Şekil 3.3. ‘e göre LH₂’nin floresans şiddeti 9 iken metal kompleksi oluşturduğunda yapının rijitliğinin artması ve oluşan şelatlaşma dan dolayı floresans şiddetlerinde bir artış gözlemlenmektedir. En şiddetli emisyon LH₂-Zn kompleksinde gerçekleşmektedir. Diğer metallerde ise floresans şiddetinde artış gözlemlenmesine rağmen, bu şiddetler

LH₂-Zn kompleksinin şiddeti ile karşılaştırıldığında çok düşük kalmıştır.

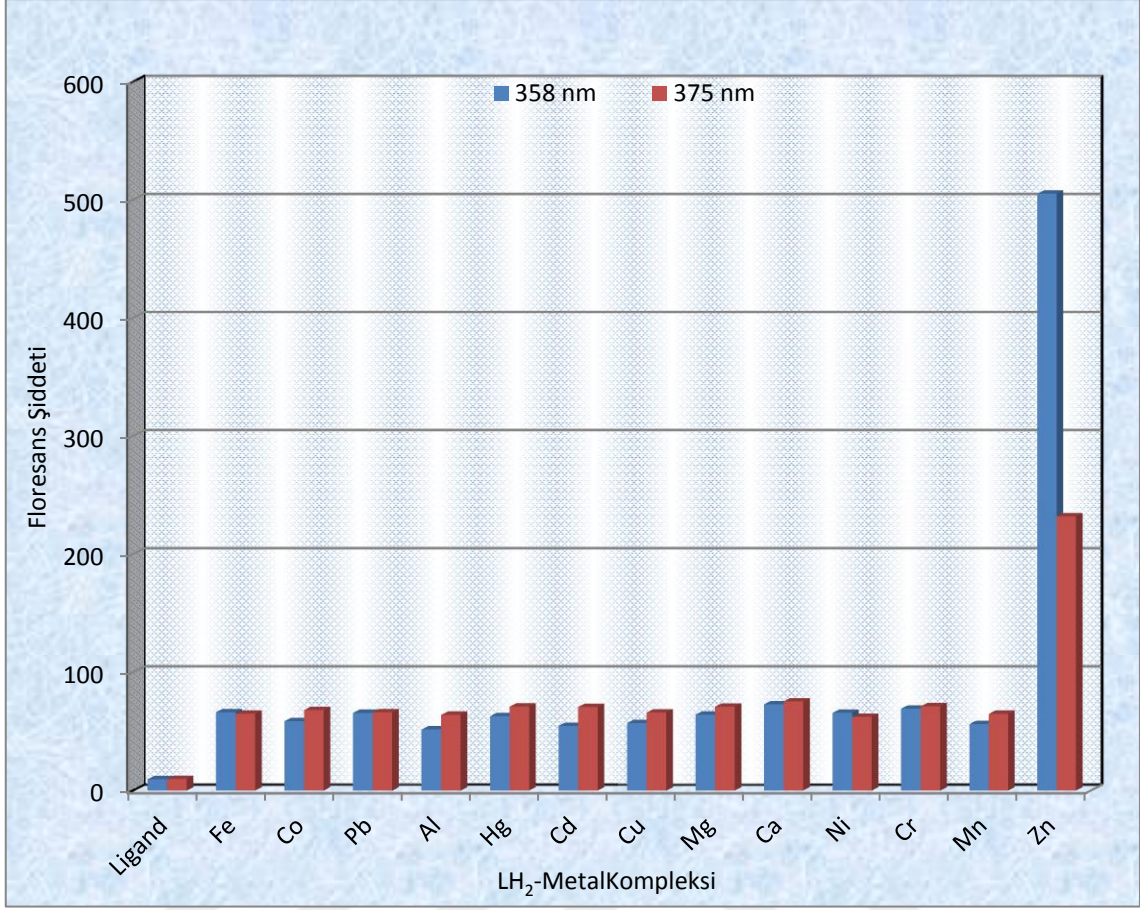
3.2.2. “LH₂-Metal” Komplekslerinin λ_{ex} : 375 nm’ de ki Floresans Şiddetleri

Hazırlamış olduğumuz 2 mL 3×10^{-4} M’lık LH₂ çözeltisi ile 2 mL 3×10^{-5} M’lık metal çözeltileri reaksiyona sokuldu. Karşılaştırma yapabilmek için 2 mL 3×10^{-4} M’lık LH₂ çözeltisinden 2 mL alındı ve üzerine 2 mL deiyonize su ilave edildi. Slit aralığımız λ_{ex} : 3,0 nm λ_{em} : 3,0 nm olarak ayarlandı. λ_{em} : 500 nm de ki maksimum floresans şiddetini almak için λ_{ex} : 375 nm olarak ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4.’te gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. LH₂-Metal komplekslerinin 375 nm de floresans şiddetleri.

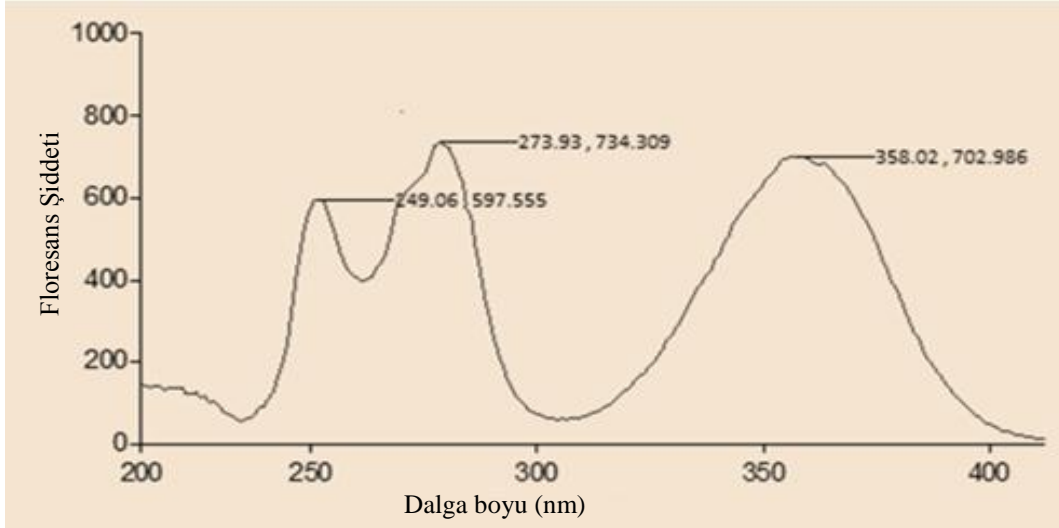
Şekil 3.3. ve Şekil 3.4. den elde edilen veriler Şekil 3.5.’e aktarılmıştır. λ_{ex} : 358 ve λ_{ex} : 375 nm deki değerler incelendiğinde Zn²⁺ iyonu hariç diğer metallerin iki λ_{ex} değerlerinin neredeyse aynı olduğu, Zn²⁺ iyonu içeren LH₂-Zn kompleksinin floresans şiddetinde ise uyarılma enerjisine bağlı olarak bir azalma görülmektedir. Elde edilen veriler sonucunda λ_{ex} : 358 nm de LH₂’nin Zn²⁺ iyonuna seçiciliğinin diğer metal iyonlarına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



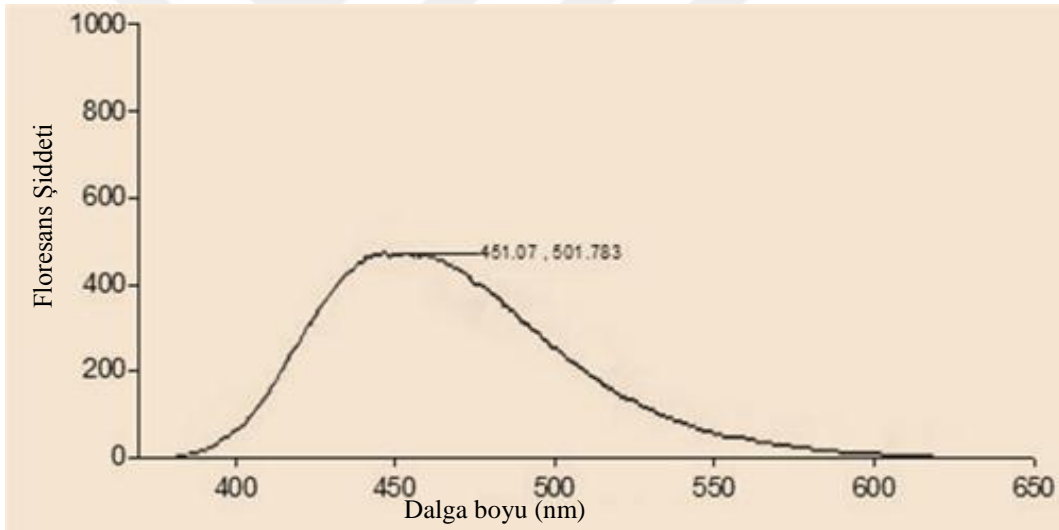
Şekil 3. 5. LH₂-Metal komplekslerinin λ_{ex} : 375 nm ve λ_{ex} : 358nm de ki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması

3.3. “LH₂-Zn” KOMPLEKSİ İÇİN UYARILMA VE EMİSYON TARAMASI

3×10^{-4} M’lık LH₂ çözeltisinden 2 mL alındı ve bir tüpe konuldu. Üzerine 3×10^{-5} M Zn(NO₃)₂ çözeltisinden 2 mL ilave edildi ve karıştırıldı. Belli bir süre beklendikten sonra maksimum emisyon verdiği dalga boyunu bulmak için uyarılma ve emisyon taraması yapıldı. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı.



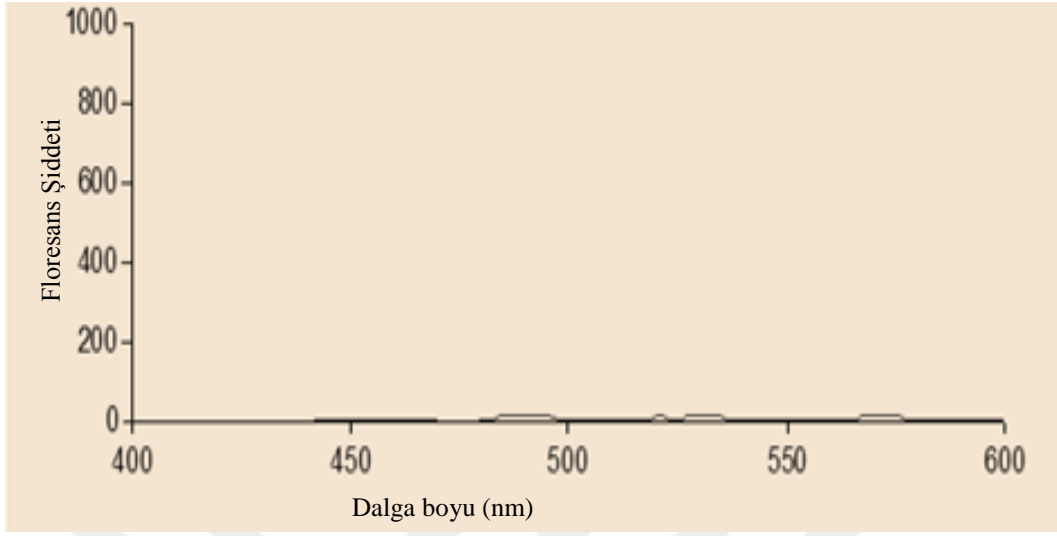
Şekil 3. 6. LH₂-Zn kompleksi için uyarılma dalga boyu taraması



Şekil 3. 7. LH₂-Zn kompleksi için emisyon taraması

Şekil 3.6. 'de verilen uyarılma spektrumuna göre uyarılma dalga boyu 358 nm olarak seçilmiştir. Bu dalga boyundaki uyarılma Şekil 3.7. 'de görüldüğü gibi 451 nm' de emisyon vermiştir.

3.4. İNDİRGENMİŞ “LH₂-Zn” KOMPLEKSİ İÇİN UYARILMA VE EMİSYON TARAMASI



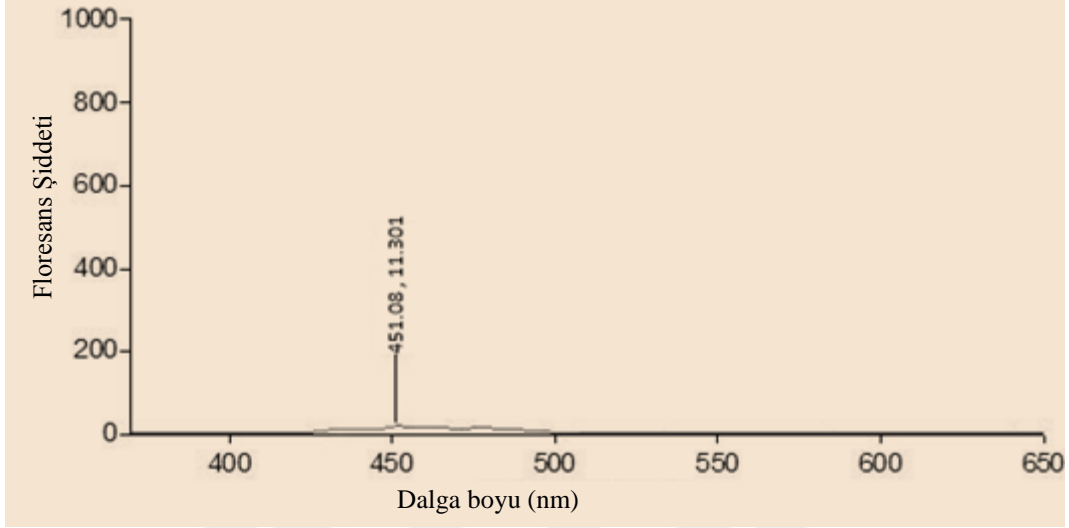
Şekil 3. 8. LH₂^H -Zn kompleksi için uyarılma taraması

LH₂^H ile hazırlanan Zn²⁺ kompleksine ait emisyon taraması şekilde verilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü üzere LH₂^H - Zn kompleksi herhangi bir emisyon piki vermemektedir. Bu durum, ligand da bulunan imin bağının(C=N) gerek ligandın gerek kompleksin floresans özellik göstermesinde etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer bir deyişle bu imin bağının indirgenmesi floresans özelliğın ortadan kalkmasına sebep olmuştur. Literatürde Schiff bazının ve Schiff bazı komplekslerinin floresans özellik göstermesinde imin bağına ait uyarılmanın etkin olduğu belirtilmiştir [36 - 38].

Ancak bu durum sadece yorum olarak yazılmış deneysel olarak herhangi bir veri ortaya koyulmamıştır. Bu çalışmada indirgenmiş ligand kullanılmış ve bu liganda ait kompleksin floresans özellik göstermediği deneysel olarak ilk defa ortaya koyulmuştur.

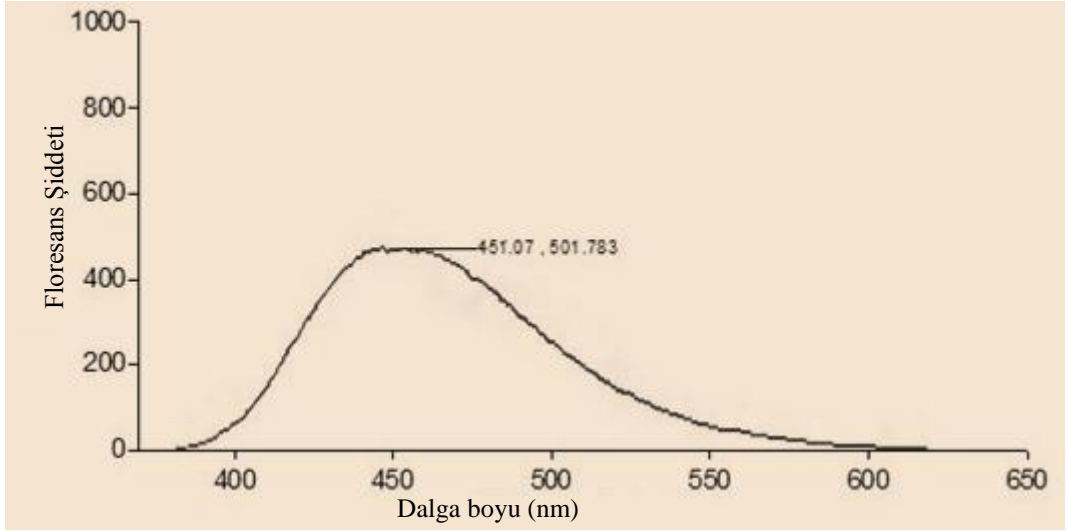
3.5. “LH₂ İLE LH₂-Zn” KOMPLEKSİNİN FLORESANS ŞİDDETİ KARŞILAŞTIRMASI

3×10^{-4} M'lık LH₂ çözeltisinden 2 mL bir tüpe alındı üzerine 2 mL deiyonize su ilave edildi. Belirli bir süre beklendikten sonra floresans şiddeti ölçüldü.



Şekil 3. 9. LH₂ floresansı

3×10^{-4} M LH₂'den 2 mL bir tüpe alındı üzerine 2 mL 3×10^{-5} M Zn(NO₃)₂ çözeltisi ilave edildi. Belirli bir süre beklendikten sonra floresans şiddeti ölçüldü.

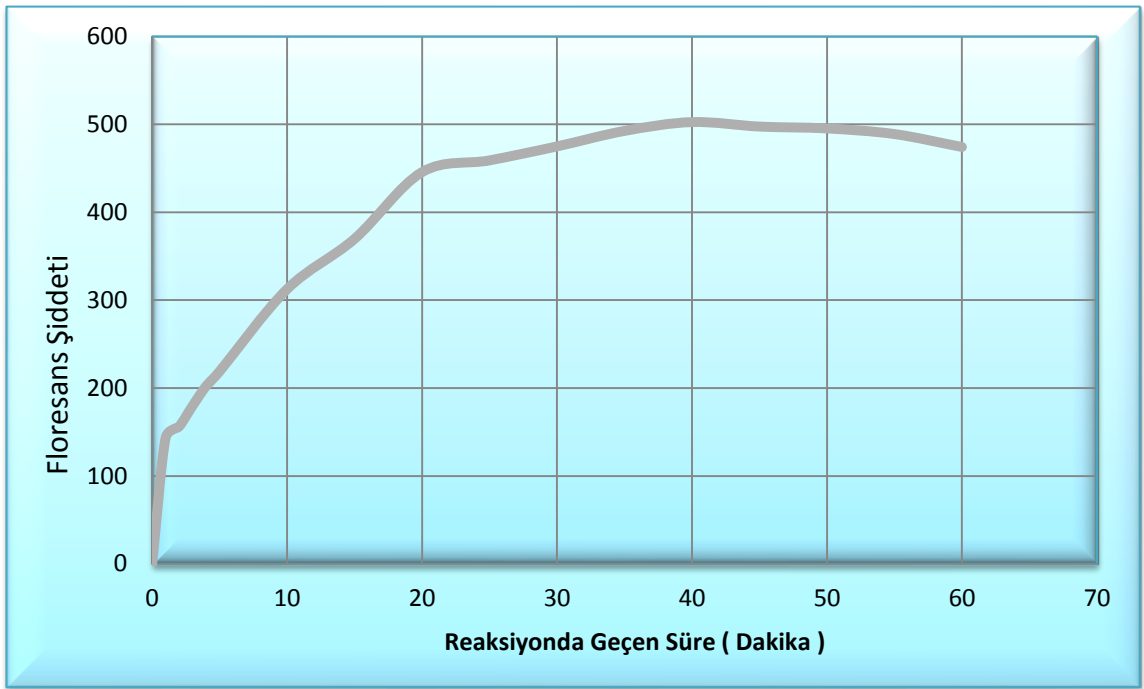


Şekil 3. 10. LH₂-Zn kompleksi floresansı

Şekil 3.9. ve Şekil 3.10. karşılaştırıldığında, 450 nm de elde edilen emisyon şiddetinde gözlenen fark yaklaşık 40 kat kadardır. LH₂, Zn²⁺ için duyarlı bir kemosensör olarak kullanılabilir gözükmektedir.

3.6. “LH₂ – Zn” KOMPLEKSİNİN ZAMANA KARŞI ŞİDDET DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Yöntemin hassaslığından dolayı elde edeceğimiz metal-ligand kompleksinin tam olarak reaksiyona girmiş olması gerekmektedir. Bu amaçla $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 'lık Ligand çözeltisinden 2 mL, $3 \times 10^{-5} \text{M}$ 'lık $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinden 2 mL alınarak kuartz içerisinde reaksiyon başlatıldı. Daha sonra belli zaman aralıkları ile floresans şiddetleri ölçüldü. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex} : 358 nm olarak ayarlandı.

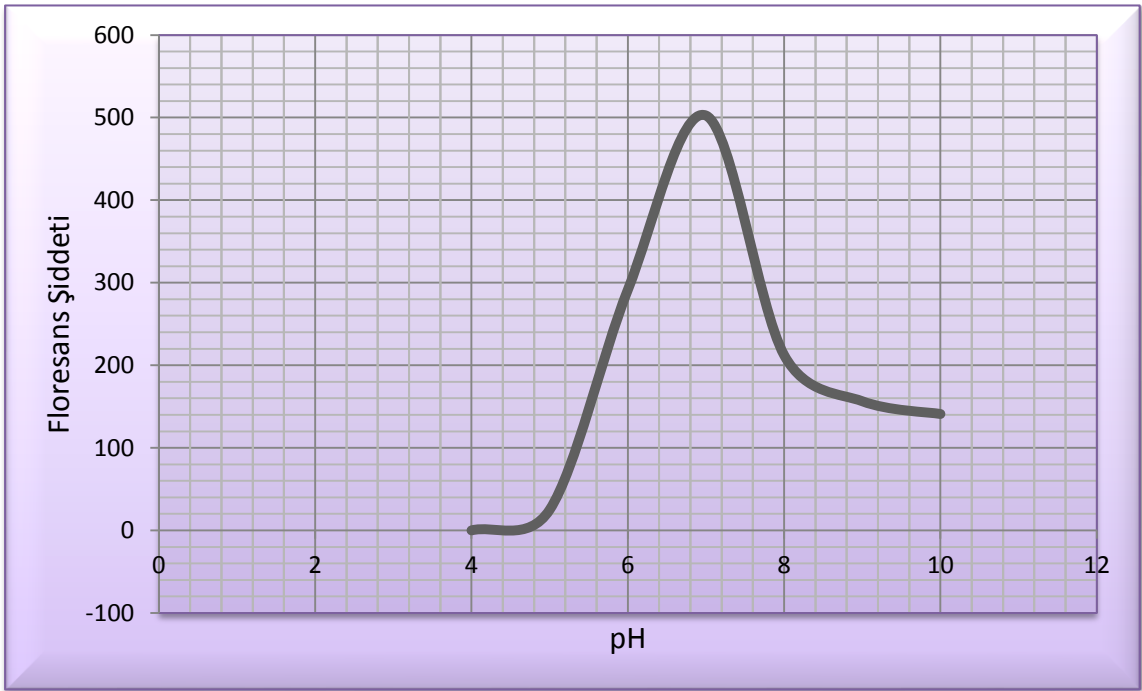


Şekil 3. 11. LH₂-Metal kompleksinin zamana karşı şiddet grafiği.

Elde edilen veriler ile Şekil 3.11. de ki grafik elde edildi. Çalışmamız için en uygun zaman aralığımız 38. Dakika ile 42. Dakika aralığı olarak tespit edilmiştir. 38. Dakikaya kadar reaksiyon devam etmektedir. 42. Dakikadan sonra ise kompleks bozulmaya başlamış ve floresans şiddeti bir miktar azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak LH₂-Zn kompleksi zamanla poliçekerdeklili bir komplekse dönüşmektedir.

3.7. “LH₂ – Zn” KOMPLEKSİNİN pH DEĞİŞİMİNE KARŞI FLORESANSININ İNCELENMESİ

Asidik veya bazik halka süstitüenti bulunan bir aromatik bileşğin floresansının çoğunlukla pH' a bağımlı olduğunu daha önceden belirtmiştik. Hazırlamış olduğumuz 2 mL 3×10^{-4} M 'lık LH₂ çözeltisi ile 2 mL 3×10^{-5} M 'lık Zn(NO₃)₂ çözeltileri belirli pH aralıklarına ayarlandı ve 40 dakika beklendikten sonra floresans şiddetleri ölçüldü. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex} : 358 nm olarak ayarlandı.



Şekil 3. 12. LH₂-Metal kompleksinin pH değişimine karşı floresans şiddeti grafiği.

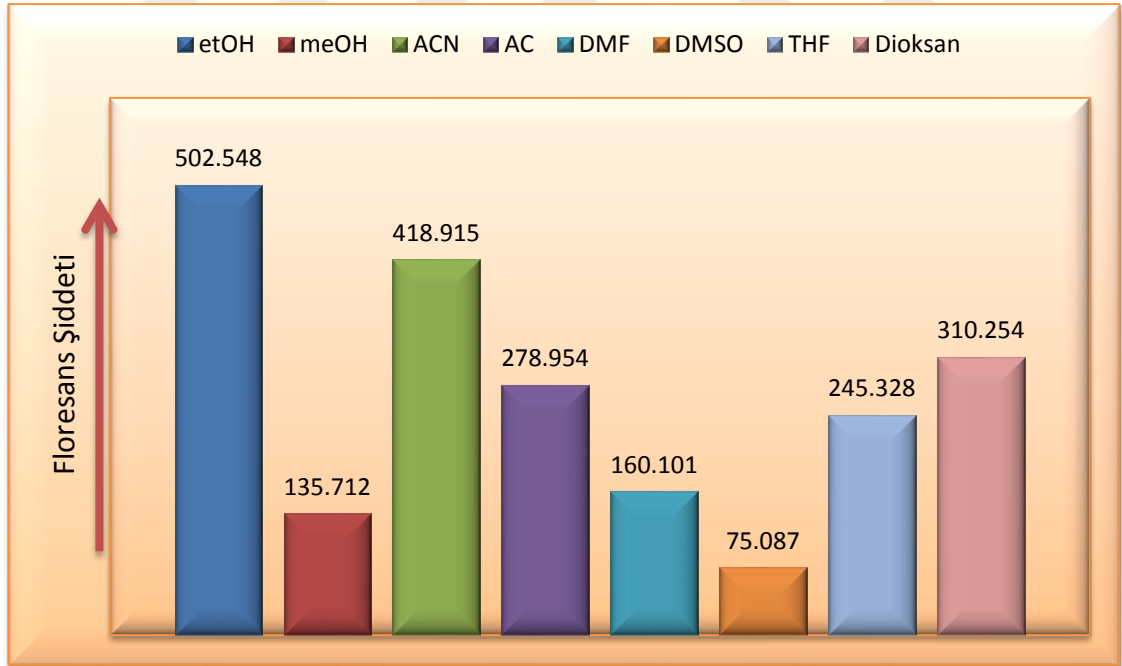
Asidik bölgedeki floresans şiddeti azalmasının sebebi Schiff bazının azometin bağının protonlanması, bazik bölgede ise Zn²⁺ iyonlarının çökmesi sonucu LH₂-Zn kompleksindeki Zn²⁺ miktarındaki azalmaya bağlı olduğu yorumlanmıştır. Sonuç olarak floresans şiddetimizin en yüksek olduğu pH değeri 7.2'dir.

3.8. “LH₂ – Zn” KOMPLEKSİ İÇİN ÇÖZÜCÜ ETKİSİ İNCELENMESİ

LH₂ ile metal kompleksi için en uygun çözücülerini seçmek önemlidir. Hem doğa dostu hem de floresans verimi yüksek olan çözücülerini kullanmak çözücü seçimindeki en önemli prensibimiz olmaktadır. Bunun için çeşitli çözücüler ile LH₂ çözeltileri oluşturulup bunların metal komplekslerinin floresans verimi incelenmiştir.

$3 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lık LH₂ çözeltisi hazırlamak için, LH₂ den 0,0169 g tartıldı ve 20 mL 'lik balon jöjelere konuldu. Balon jöjeler sırasıyla EtOH, MeOH, ACN, AC, DMF, DMSO, THF, Dioksan ile tamamlanarak çözeltiler hazırlandı. Daha sonra $3 \times 10^{-3} \text{M}$ hazırlanan çözeltilerden 2 mL alınarak 20 mL'lik balon jöjelere konuldu ve kendi çözücüsü ile seyreltilerek $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 'lık ligand çözeltileri elde edildi.

Hazırlanan $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 'lık Ligand çözeltisinden 2 mL, $3 \times 10^{-5} \text{M}$ 'lık Zn(NO₃)₂ çözeltisinden 2 mL alınıp bir tüp içerisinde reaksiyona sokulduktan sonra 40 dakika beklendi. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex} : 358 nm olarak ayarlandı.

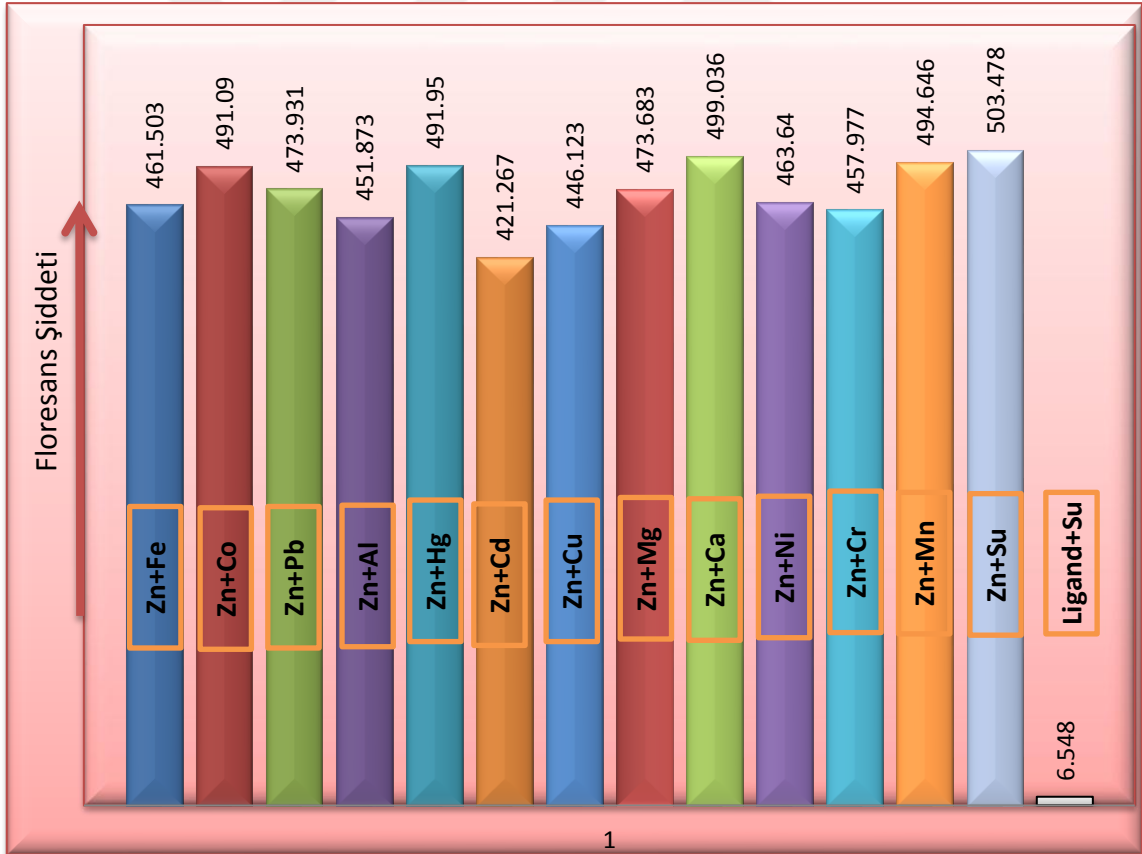


Şekil 3. 13. LH₂-Zn kompleksi çözücü etkisi.

Şekil 3.13. 'de görüldüğü gibi hem floresans veriminin yüksek olması hem de doğa dostu olması sebebiyle EtOH bizim için en uygun çözücü olarak görülmektedir.

3.9. “LH₂ – Zn” KOMPLEKSİNE DİĞER METALLERİN GİRİŞİM ETKİSİ

LH₂ ile Zn²⁺ kompleksine diğer metallerin girişim etkisi yöntemin seçiciliği için önem arz etmektedir. Bunun için yapılan çalışmada Zn²⁺ metal iyonu ile diğer metal iyon tuzu aynı anda LH₂ ile reaksiyona sokulup Zn²⁺ metal iyonundaki şiddet değişimi incelendi. 3x10⁻⁴ M LH₂ den 2 şer mL alınarak 13 tüpe ilave edildi. Ayrı bir tüpün içerisinde 3x10⁻⁵ M'lık Zn(NO₃)₂ dan 1 mL ve 3x10⁻⁵ M'lık diğer metalden de 1 mL alınarak toplam 2 mL'lik metal çözeltisi oluşturuldu. Daha sonra metal çözeltilerinin ligand çözeltisi ile reaksiyonu başlatıldı. Karşılaştırma yapabilmek için 2 mL ligand bulunan bir tüpe de 1 mL 3x10⁻⁵M Zn(NO₃)₂ ve 1 mL deiyonize su ve bir tüpe de 2 mL ligand üzerine 2 mL deiyonize su ilave ederek kompleksler hazırlandı. Hazırlanan komplekslerin pH 'ı 7.2 ye ayarlandı ve 40 dakika bekletilerek floresans şiddetleri ölçüldü. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex}: 358 nm olarak gönderildi. Veriler analiz edilerek Şekil 3.14. oluşturuldu.

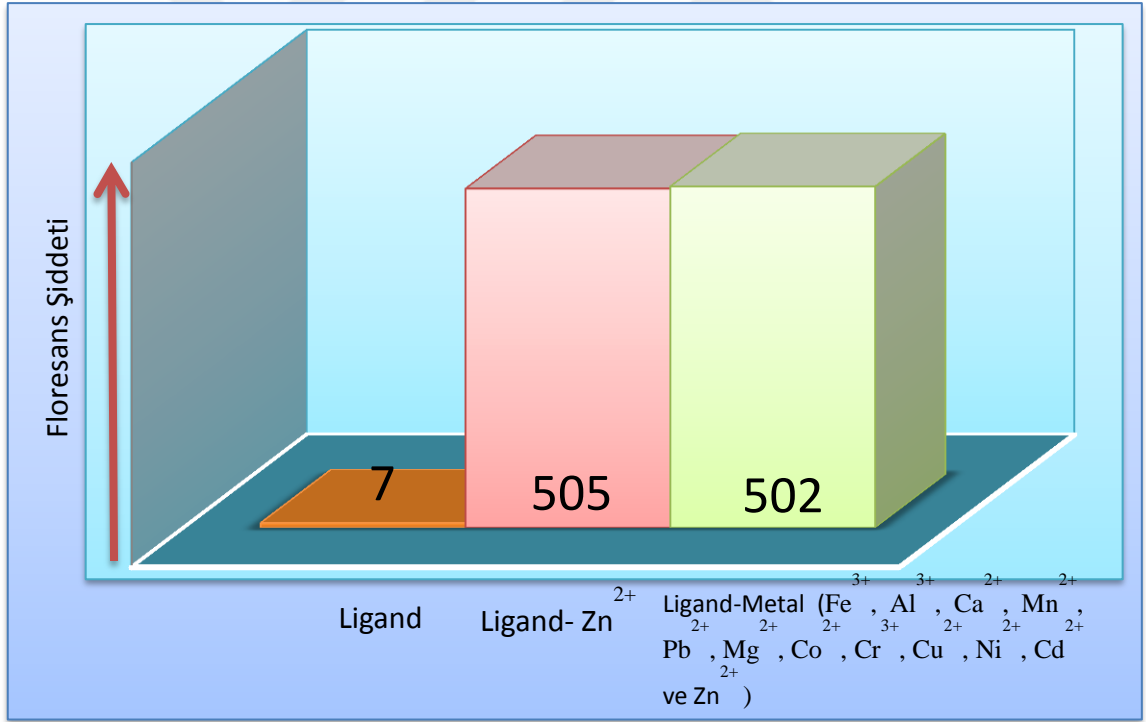


Şekil 3. 14. LH₂-Metal kompleksi girişim etkisi.

Şekil 3.14. te görüldüğü gibi neredeyse hiç girişim etkisi gözlemlenmemiştir.

3.10. METAL NUMUNESİNDEN “Zn” SEÇİCİLİĞİ

LH₂-Zn kompleksine diğer metallerin girişim etkisini bölüm 3.9.’ da incelemiştik. Yapılan çalışmada sadece Zn²⁺ metal iyonunun yanında ikinci bir metal iyonu girişim etkisi incelenmişti. Fakat doğada bulunan numunelerde sadece çift metal içeren ortam bulmak oldukça zordur. Bu sebeple bütün metallerin bulunduğu ortamdan Zn seçiciliği çalışılmalıdır. Bunun için Bir behere 13 mL 3x10⁻⁴M’lık LH₂ çözeltisi alındı. Başka bir behere ise 3x10⁻⁵ M’lık metal çözeltilerinden 1’er mL alındı. Karşılaştırma yapabilmek için 13 mL 3x10⁻⁴ M’lık LH₂ çözeltisinden alındı üzerine 3x10⁻⁵ M’lık Zn(NO₃)₂ çözeltisinden 1 mL ve 12 mL deiyonize su ilave edildi. Daha sonra metallerin bulunduğu çözelti, ligandın bulunduğu çözeltinin içine ilave edilerek reaksiyon başlatıldı ve pH 7.2 ye ayarlandı. 40 dakika bekledikten sonra slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex}: 358 nm olarak ayarlandı.



Şekil 3. 15. Metal numunesinden Zn seçiciliği.

Şekil 3.15. te görüldüğü gibi 13 farklı metalin bulunduğu numuneden LH₂ ile Zn²⁺ metal iyonunun hiçbir girişime uğramadan seçiminin mümkün olduğu görülmektedir.

3.11. “LH₂-Zn” KOMPLEKSİ KALİBRASYON EĞRİSİ

Çeşitli konsantrasyonlarda LH₂-Zn kompleksleri oluşturuldu ve kalibrasyon eğrisi oluşturmak için floresans okumaları yapıldı.

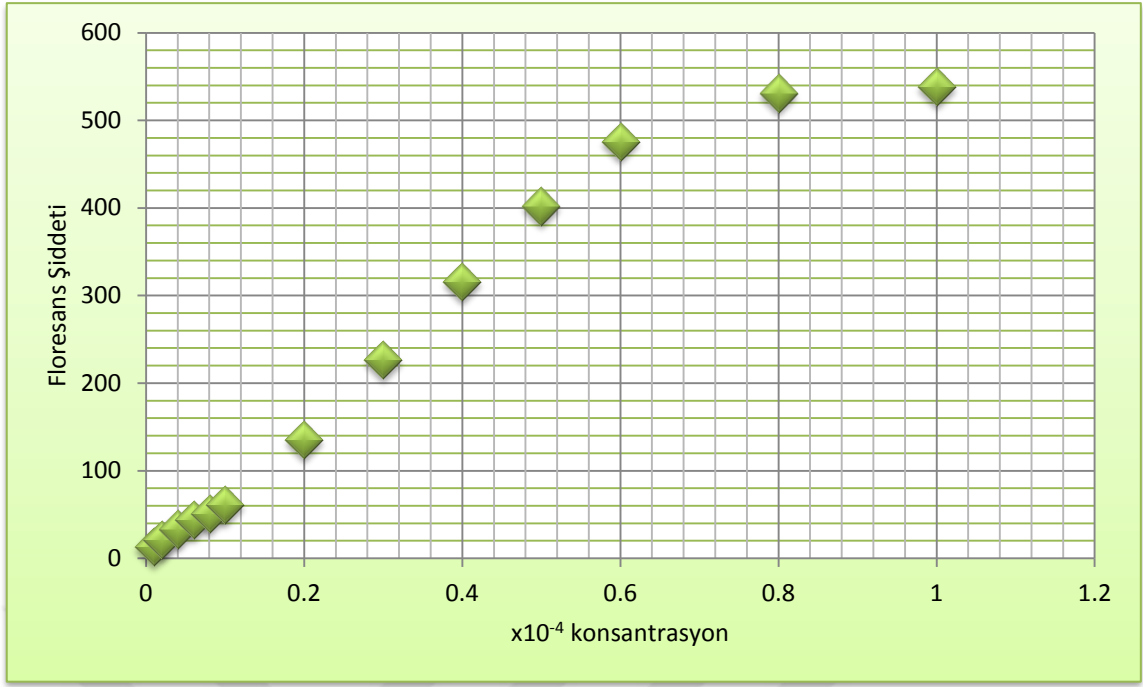
3.11.1. “LH₂-Zn” Kompleksinin 1x10⁻⁴ - 0,01x10⁻⁴ M Konsantrasyon Aralığındaki Eğri

1x10⁻⁴ – 0,01x10⁻⁴ M LH₂-Zn kompleksleri oluşturuldu. Hazırlanan komplekslerin pH 'ı 7.2 ye ayarlandı ve 40 dakika bekletilerek floresans şiddetleri ölçüldü. Slit aralığımız ex: 3,0 nm em: 3,0 nm olarak ayarlandı. Maksimum şiddeti almak için λ_{ex}: 358 nm olarak gönderildi. Elde edilen veriler Çizelge 3.2.' de gösterilmiştir.

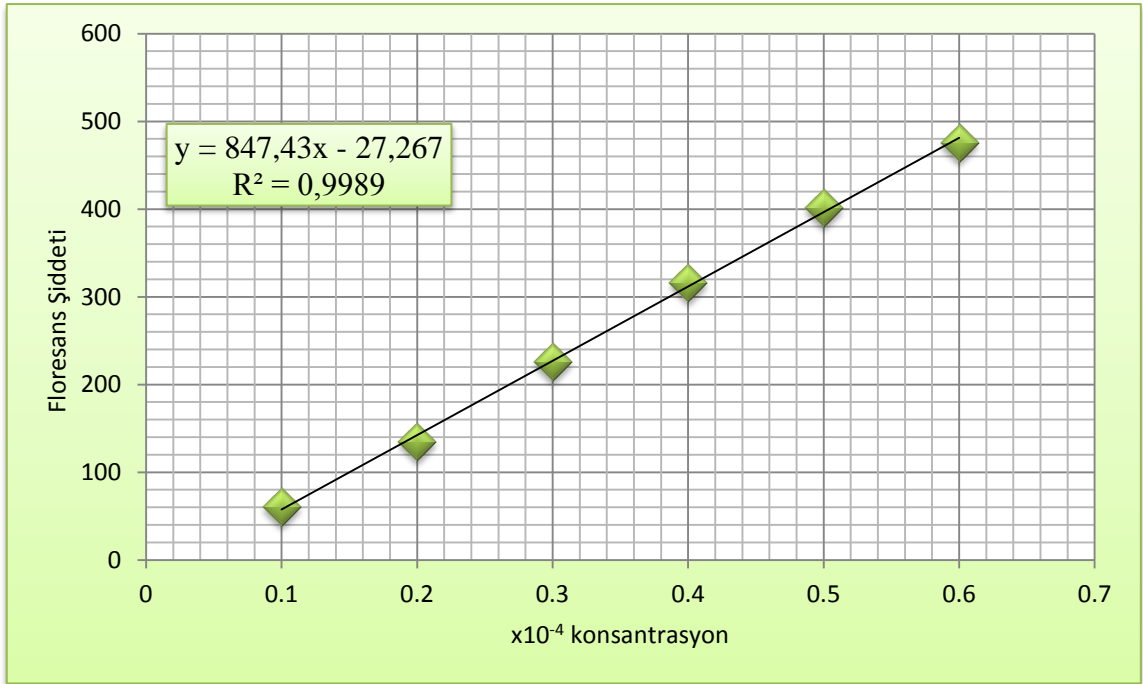
Çizelge 3. 2. LH₂-Zn kompleksinin 10⁻⁴ konsantrasyondaki şiddetleri.

C (10 ⁻⁴)	Şiddet
0,01	13
0,02	21
0,04	33
0,06	44
0,08	51
0,1	61
0,2	135
0,3	226
0,4	316
0,5	402
0,6	476
0,8	531
1	538

1x10⁻⁴ – 0,01x10⁻⁴ M LH₂-Zn komplekslerinin floresans şiddetlerine karşı çizilmiş olan eğrisi Şekil 3.16. 'de verilmiştir. Bu eğriden de görüldüğü üzere 0,6x10⁻⁴ M üzeri ve 0,1x10⁻⁴M altındaki noktalar lineerlik göstermemektedir. Buna göre 0,1 x10⁻⁴ – 0,6 x10⁻⁴M aralığındaki noktalar bir doğru verdiği için kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. (Şekil 3.17.)



Şekil 3. 16. “LH₂-Zn” kompleksinin kompleksinin $0,1 \times 10^{-4} - 0,01 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında elde edilen eğri



Şekil 3. 17. “LH₂-Zn” kompleksinin $0,1 \times 10^{-4} - 0,6 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonlarındaki kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon grafiği kullanılarak residual standart sapma (σ), doğru denklemi, R^2 , LOD, LOQ, LOL değerleri ve çalışma aralığı bulunmuştur.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(y-y_i)^2}{N-2}} = 18,563 \quad (3.1.)$$

$$y = 847,43x - 27,267 \quad (3.2.)$$

$$R^2 = 0,9989 \quad (3.3.)$$

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \sigma}{m} = 7 \times 10^{-6} \text{ M} \quad (3.4.)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \sigma}{m} = 2 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (3.5.)$$

$$\text{LOL} = 6 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (3.6.)$$

$$\text{alışma Aralığı} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} - 6 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (3.7.)$$

3.12. GERÇEK NUMUNE ANALİZİ

Zn^{2+} analizi için geliştirilmiş olan bu metot bir Sertifikalı Referans Madde (SRM) kullanılarak test edilmiştir. Kullanılmış olan SRM' nin kodu: ICP-MS-68A Lot numarası: 0725329 olup bu SRM yüksek saflıktaki (% 99,964) 48 adet metal tuzlarından oluşturulmuştur. Bu SRM de her bir metal konsantrasyonu 10 mg/L \pm %0,5'dir ve bu metallerin hidrolizini önlemek için standart %2'lik HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden de anlaşılacağı üzere bu numunenin konsantrasyonu kalibrasyon doğrusunun dışına çıktığından numune $\frac{1}{5}$ oranında (2 mg/L olacak şekilde) seyreltilmiştir. Numunenin pH' ı çok düşük olduğu için numune seyreltik NaOH ile pH 7,2'ye ayarlanmıştır. Hazırlanmış olan bu numuneden 2 mL alınarak yine 2 mL 2×10^{-4} M'lık LH_2 ile karıştırılmıştır ve aynı numuneden 10 seri floresans ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar, şekil 3.17'de verilen kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmış olup izelge 3.3' te gösterilmiştir.

Çizelge 3. 3. Numuneye ait okunan floresans şiddeti ve bu şiddetlere göre hesaplanan konsantrasyon değerleri

Şiddet	C (mg/L)	5xC
94,61	1,88	9,40
95,63	1,90	9,50
95,89	1,90	9,50
96,04	1,90	9,50
97,09	1,92	9,60
96,24	1,91	9,55
94,19	1,87	9,35
95,03	1,88	9,40
96,98	1,92	9,60
93,83	1,87	9,35

Sonuç formül (3.8) kullanılarak % 95 güven seviyesinde $9,48 \pm 0,07$ mg/L olarak hesaplanmıştır. Burada kullanmış olduğumuz T değeri sabit olup %95 güven seviyesi için 2,26 olmaktadır. Geliştirilmiş olan yöntemin gerçekliğini tespiti için % Bias aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. % Bias 'ın %10dan küçük ve eşit olması durumunda gerçek değerle arasında önemli bir fark olmadığı söylenebilir. Bu durumda metodumuzda sistematik bir hata olmadığını söyleyebiliriz.

$$\bar{X}_{bulunan} = \frac{\sum X_i}{N} = 9,48, \quad \text{Standart Hata} = \frac{T \times S}{\sqrt{N}} = 0,07 \quad (3.8.)$$

%95 Güven seviyesinde, $C = 9,48 \mp 0,07 \text{ mg/L}$

$$\%Bias = \frac{9,48 - 10,00}{10,00} \times 100 = \% - 5,20 \quad (3.9.)$$

Analiz sonuçlarını gerçek değerle karşılaştırmak dolayısıyla da metodun sistematik hatasını bulmak için z-skoru hesaplanmıştır. Z-skoru, sertifikalı referans materyalle Horwitz değeri kullanılarak aşağıdaki formülle hesaplanır [39, 40].

$$Z = \frac{\bar{X}_{bulunan} - X_{SRM}}{\sigma_A} \quad (3.10.)$$

Bu formülde σ_A hedef standart sapma olup değeri Horwitz fonksiyonuna, H_A , göre hesaplanır [41]. Buna göre,

$$\sigma_A = kH_A \quad (3.11.)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte k faktörü analiz amacına göre 0,5;1,0;1,5 değerleri alabilmektedir. Yüksek kesinlik istenen analizlerde $k = 0,5$; iyi yapılandırılmış rutin analizlerde $k = 1,0$; genel analitik ölçümlerde ise $k = 1,5$ olarak atanır [42]. H_A ise SRM de belirtilen analit konsantrasyonun g/g olarak değerinin yer aldığı aralığına karşılık gelen formülden hesaplanır. Buna göre,

$$H_A = \begin{cases} 0,22X_{SRM} & X_{SRM} < 1,2 \times 10^{-7} \\ 0,02(X_{SRM})^{0,8495} & 1,2 \times 10^{-7} \leq X_A \leq 0,138 \\ 0,01\sqrt{X_{SRM}} & X_A > 0,138 \end{cases} \quad (3.12.)$$

SRM'de belirtilen çinko konsantrasyonu ppm cinsinden olduğundan öncelikle 10^{-6} ile çarpılarak g/g'a çevirilir. Buna göre 10×10^{-6} , $1,2 \times 10^{-7} \leq X_A \leq 0,138$ aralığına denk geldiğinden Horwitz fonksiyonu olarak $0,02(X_{SRM})^{0,8495}$ ifadesi kullanılır. Buna göre,

$$H_A = 0,02(10 \times 10^{-6})^{0,8495} = 1,13 \times 10^{-6} \quad (3.13.)$$

olarak bulunur. Geliştirilen metodun amacı doğrultusunda hedef standart sapma $k = 1,0$ alınarak hesaplanmıştır.

$$\sigma_A = 1 \times 1,13 \times 10^{-6} = 1,13 \times 10^{-6} g/g = 1,13 ppm \quad (3.14.)$$

şeklinde hesaplanan hedef standart sapma, z-skor denkleminde yerine konur. Geliştirilmiş olan metot ile yapılan 10 adet ölçümün ortalaması 9,48 ppm'dir. Buna göre,

$$z = \frac{9,48-10}{1,13} = -0,46 \quad (3.15.)$$

olarak hesaplanır. Bulunan z-skor değeri, $|z| = 0,46$, aşağıdaki kriterlere göre değerlendirilir [40].

$|z| \leq 2$ ise analiz uygundur, metotla bulunan sonuç başarılıdır.

$2 < |z| < 3$ ise bulunan sonuç kabul edilebilir, ancak sistematik hatanın irdelenmesi gerekir.

$|z| \geq 3$ ise analiz sonucu başarısızdır, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Bu değerlendirme kriterlerine göre, geliştirilen metotla yapılan SRM analizinin sonucu (9,48 mg/L) başarılıdır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bir Schiff bazı LH₂ ve onun indirgenmiş türevi LH₂^H literatüre göre sentezlenmiş ve çeşitli metal iyonlarına karşı gösterdiği floresans cevapları incelenmiştir. Buna göre LH₂'nin Zn²⁺ ya yüksek floresans duyarlık gösterdiği gözlenmiş, buna karşılık indirgenmiş türevinin Zn²⁺ dahil olmak üzere çalışılan hiçbir metal iyonuna duyarlılık göstermediği tespit edilmiştir. Bunun üzerine Zn²⁺ 'nın Florometrik tayini için metot optimizasyon çalışmaları yapılmış, en uygun pH, çözücü ve ligand konsantrasyonu belirlenmiştir. Daha sonra bu şartlar altında diğer iyonların girişim etkileri incelenmiş ve önemli bir girişim bulunmamıştır. Bu çalışmaların ardından farklı konsantrasyonlardaki LH₂-Zn kompleksleri için kalibrasyon grafiği çizilerek analitik parametreler (LOD, LOQ, LOL, çalışma aralığı, regresyon katsayısı, doğru denklemi) belirlenmiştir. Son olarak Zn²⁺ ve 48 adet metal iyonu içeren Sertifikalı Referans Madde'nin geliştirdiğimiz bu metot ile analizi yapılmıştır. 10 ppm Zn²⁺ içeren SRM için metodumuzla bulunan 9,48 değeri %5,20'lik Bias ortaya çıkarmıştır. Bu sonuç da bize yöntemimizde bir sistematik hata bulunmadığını ve LH₂ ligandının Zn²⁺ için florometrik bir kemosensör olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda, çalışma aralığının genişlemesini sağlayabilen ve uzun süre kararlı floresans özellik gösterebilen, zamana daha az bağımlı ligandlar tasarlanarak bu metot daha da genişletilebilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Düzgün E., Hetero çok çekirdekli komplekslerden elektrokimyasal yöntemler yardımıyla hazırlanan malzemelerin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, (2007).
- [2] Sarıoğlu A.O., Ceylan Ü., Yalçın Ş.P., Sönmez M., Ceyhan G., Aygün M., Synthesis of a new ONNO donor tetradentate Schiff base ligand and binuclear Cu(II) complex: Quantum chemical, spectroscopic and photoluminescence investigations, *Journal of Luminescence*, 176 (2016) 193-201.
- [3] Abbaspour, A., Esmailbeig, A.R., Jarrahpour, A.A., Khajeh, B. and Kia, R., Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base, *Talanta*, 58 (2), (2002) 397-403.
- [4] Grivani G., Ghavami A., Eigner V., Dušek M., Khalaji, A.D., A new oxidovanadium(IV) Schiff base complex containing asymmetric tetradentate ONN'O' Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structure determination, thermal study and catalytic activity, *Chinese Chemical Letters*, 26 (6) (2015) 779-784.
- [5] Srivastva A.N., Singh N.P., Shriwastaw C.K., In vitro antibacterial and antifungal activities of binuclear transition metal complexes of ONNO Schiff base and 5-methyl-2,6-pyrimidine-dione and their spectroscopic validation, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (1) (2016) 48-61.
- [6] Refat S.M., El-Korashy S.A., Kumarc D.N., Ahmeda A.S., Syntheses and characterization of Ru(III) with chelating containing ONNO donor quadridentate Schiff bases, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (4) (2008) 898-906.
- [7] Keskiöğlu E., Gündüzalp A.B., Çete S., Hamurcu F., Erk B., Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (3) (2008) 634-640.
- [8] Syamal A., Singh M.M., Kumar D., Syntheses and characterization of a chelating resin containing ONNO donor quadridentate Schiff base and its coordination complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), iron(III), zinc(II), cadmium(II), molybdenum(VI) and uranium(VI), *Reactive and Functional Polymers*, 39 (1) (1999) 27-35.
- [9] Routaraya A., Natha N., Mantri S., Maharana T., Sutar A.K., Synthesis and structural studies of copper(II) complex supported by –ONNO– tetradentate ligand: Efficient catalyst for the ring-opening polymerization of lactide, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (5) (2015) 764-770.
- [10] Ebrahimipour S.Y., Sheikhshoae I., Kautz A.C., Ameri M., Aliabadi H.P., Rudbari H.A., Bruno G., Janiak C., Mono- and dioxido-vanadium(V) complexes of a tridentate ONO Schiff base ligand: Synthesis, spectral characterization, X-ray crystal structure, and anticancer activity, *Polyhedron*, 93 (17) (2015) 99-105.
- [11] Novoa N., Justaud F., Hamon P., Roisnel T., Cador O., Guennic B.L., Manzur C., Carrillo D., Hamon J.R., Doubly phenoxide-bridged binuclear copper(II) complexes with ONO tridentate Schiff base ligand: Synthesis, structural, magnetic and theoretical studies, *Polyhedron*, 86 (28) (2015) 81-88.

- [12] Wang W., Daran J.C., Poli R., Agustin D., OH-substituted tridentate ONO Schiff base ligands and related molybdenum(VI) complexes for solvent-free (ep)oxidation catalysis with TBHP as oxidant, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416 (2016) 117-126.
- [13] Belal A.A.M., El-Deen I.M., Farid N.Y., Zakaria R., Refat M.S., Synthesis, spectroscopic, coordination and biological activities of some transition metal complexes containing ONO tridentate Schiff base ligand, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149 (2015) 771-787.
- [14] Wang W., Guerrero T., Merecias S.R., García-Ortega H., Santillan R., Daran J.C., Farfán N., Agustin D., Poli R., Substituent effects on solvent-free epoxidation catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes supported by ONO Schiff base ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 431 (2015) 176-183.
- [15] Naik K.H.K., Selvaraj S., Naik N., Metal complexes of ONO donor Schiff base ligand as a new class of bioactive compounds; Synthesis, characterization and biological evolution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131 (2014) 599-605.
- [16] Anonim, http://www.bayar.edu.tr/besergil/10_BOLUM_7.pdf (Erişim Tarihi: 17 Nisan 2016).
- [17] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, (1998).
- [18] Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, Gazi Büro Kitabevi, (2007).
- [19] Zeybek B., Ateş M., Ercan F., Aksu M.L., Kılıç E., Atakol O., The effect of ligand on the thermal stability of heterodinuclear Ni^{II}-Zn^{II} complexes, *J. Therm Anal Calorim*, 98 (2009) 377-385.
- [20] Durmuş S., Ergun Ü., Jaud J.C., Emregül K.C., Fuess H., Atakol O., Thermal Decomposition Of Some Linear Trinuclear Schiff Base Complexes With Acetate Bridges, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (2) (2006) 337-346.
- [21] Öz S., Arıcı C., Emregül K.C., Ergun Ü., Atakol O., Kenar A., Heterodinuclear Ni(II)-Sn(II) complexes from reduced ONNO type Schiff base compounds, *Z. Kristallogr.*, 222 (2007) 249-254.
- [22] Hariharan P.S., Anthony P.S., Selective turn-on fluorescence for Zn²⁺ and Cd²⁺ metal ions by single Schiff base chemosensor, *Analytica Chimica Acta*, 848 (2014) 74-79.
- [23] Liu X., Zhang N., Zhou J., Chang T., Fanga C., Shangguan D., A turn-on fluorescent sensor for zinc and cadmium ions based on perylene tetracarboxylic diimide, *Analyst*, 138 (2013) 901-906.
- [24] Ayman A., Aziz A., Sabry H.S., Soha F.M., Design of a highly sensitive and selective bulk optode based on fluorescence enhancement of N,N'-bis-(1-hydroxyphenylimine)2,2'-pyridil Schiff base: Monitoring of zinc(II) ion in real samples and DFT calculation, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2016) 223: 566-575.
- [25] Edwards A., Claude C., Sokolik I., Chu T.Y., Okamoto Y., Dorsinville R., Appl J., Photoluminescence and electroluminescence of lanthanide-(methylbenzoyl) and

lanthanide-(methoxybenzoyl) complexes, *Conf. on Science and Technology of Synthetic Metals*, (1996).

[26] Zhang H.J., Gou R.H., Yan L., Yang R.D., Synthesis, characterization and luminescence property of N,N'-di(pyridine N-oxide-2-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide and corresponding lanthanide (III) complexes, *Spectrochim.Acta66A*, (2007) 289–294.

[27] Yue Y., Yan P., Sun J., Hou G., Li G., Structure and luminescent properties of 2D Salen-type lanthanide coordination polymers from the flexible N,N'-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine ligand, *Polyhedron*, 94 (2015) 90–95.

[28] Albers, A. E., Dickinson, B. C., Miller, E. W., Chang, C. J., A Red-Emitting Naphthofluorescein-Based Fluorescent Probe for Selective Detection of Hydrogen Peroxide in Living Cells, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, (2008).

[29] Kashanian S., Gholivand M.B., Ahmadi F., Taravati A., HosseinzadehColagar A., DNA interaction with Al–N, N'-bis (salicylidene) 2, 2'-phenyldiamine complex, *Elsevier*, (2007) 472-478.

[30] Xu T., Duan H., Wang X., Meng X., Bu J., Fluorescence sensors for Zn²⁺ based on conjugated indole Schiff base, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138 (2015) 603–608.

[31] Subha L. , Balakrishnan C., Natarajan S., Theetharappan M., Subramanian B., Neelakantan M.A., Water soluble and efficient amino acid Schiff base receptor for reversible fluorescence turn-on detection of Zn²⁺ ions: Quantum chemical calculations and detection of bacteria, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153 (2016) 249–256.

[32] Liu G., Liao J., Fang Y., Huang S., Sheng G., Yu R., Interaction of Bis(ethylene)tin(bis(salicylidene)ethylenediamine) with DNA, *Analytical Sciences*, (2002) 391-395.

[33] Wang J., Lin W., Li W, Single Fluorescent Probe Displays a Distinct Response to Zn²⁺ and Cd²⁺, *Chem.Eur.J.*, (2012) 13629.

[34] Zeybek B., Ateş M., Ercan F., Aksu M.L., Kılıç E., Atakol O., The effect of ligand on the thermal stability of heterodinuclear Ni^{II}-Zn^{II} complexes, *J. Therm Anal Calorim*, 98 (2009) 377-385

[35] Ateş B.M., Zeybek B., Aksu M., Ergun Ü., Ercan F., Aksu M.L., Atakol O., Thermal Decomposition of New Mononuclear Ni^{II} Complexes with ONNO Type Reduced Schiff Bases and Pseudo Halogens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2010) 840–845.

[36] Wang L., Li H., Cao D., A new photoresponsive coumarin-derived Schiff base: Chemosensor selectively for Al³⁺ and Fe³⁺ and fluorescence “turn-on” under room light, *Sensors and Actuators B*, 181 (2013) 749– 755.

[37] Yang L., Zhu W., Fang M., Zhang Q., Li C., A new carbazole-based Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Fe³⁺ and Cu²⁺, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109 (2013) 186–192.

- [38] Wang W., Li R., Song T., Zhang C., Zhao Yu., Study on the fluorescent chemosensors based on a series of bis-Schiff bases for the detection of zinc(II), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 164 (2016) 133–138.
- [39] Bièvre P.D., Günzler H., *Traceability in Chemical Measurement*, Springer, Berlin Heidelberg, (2005) 118.
- [40] Prichard E., Barwick V., *Quality Assurance in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, UK., (2007) 189.
- [41] Thompson M., The amazing Horwitz function, *AMC Technical Brief*, No.17 Royal Society of Chemistry, (2004).
- [42] International Atomic Energy Agency, Worldwide Proficiency Test for X Ray Fluorescence Laboratories PTXRFIAEA/05 Determination of Minor and Trace Elements in Marine Sediment, *IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 5*, Vienna, (2009).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÜÇÜKMÜZEVİR, Muhammed Fatih

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 26.02.1990 / Antalya

Telefon : 0 (539) 706 85 01

e-mail : fatihkucukmuzevir@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Düzce Üniversitesi / Kimya Bölümü	2014
Lise	Rıfat Canayakın Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2014	DÜBİT	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce (YDS : 22,5)

Kongre ve Seminerler

<u>SEMİNER ADI</u>	<u>SEMİNER TARİHİ</u>	<u>KONU</u>
YÜKSEK LİSANS SEMİNERİ	28.12.2015	Floresans spektroskopisinin analitik amaçla kullanılması

Yayınlar

1. “ONNO tipi bir Schiff bazı ve İndirgenmiş Türevinin Çeşitli Metallerle Yaptığı Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi” M. Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR, Özgür İLERİ, Ece ERGUN, Ümit ERGUN, gönderildi.

