

**Hg²⁺ ve Cu²⁺ İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KEMOSENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF CHEMOSENSOR FOR
DETERMINATION OF Hg²⁺ and Cu²⁺ IONS**

ÖZLEM GÜMRAH ERCİL

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

Saygıdeğer *Babam Yaşar GÜMRAH'a*

ÖZET

Hg²⁺ ve Cu²⁺ İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KEMOSENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Özlem GÜMRAH ERCİL

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Mayıs 2024, 116 sayfa

Bu çalışmada, su numunelerinde metal iyonlarının tayini için yeni bir kemosensör sentezlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle düşük derişimlerde bile toksik etki gösteren Hg²⁺ iyonlarının tayini için kükürt içeren ligandlar seçici davrandığından tiyoüre bazlı bir ligandın sentezlenmesi öngörülmüştür. Bu amaçla tiyokarbohidrazid ve sinnemaldehit reaksiyonu sonucunda metal iyonları ile renkli kompleks oluşturması beklenen 1,5-disinnamiliden-tiyo karbonhidrazit Schiff bazı (L) sentezlenmiştir. Ligandın karakterizasyonu için FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Sentezlenen ligandın Hg²⁺ iyonlarının yanı sıra Cu²⁺ iyonlarına karşıda seçici olduğu ve bu iyonlar varlığında renksizden sarıya doğru belirgin bir renk değişikliği verdiği gözlenmiştir. Civa ve bakır tayini için kemosensör olarak L'nin algılama özellikleri UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile araştırılmıştır. Kemosensör, incelenen tüm anyonlar ve katyonlar arasında civa ve bakır iyonlarına karşı iyi bir seçicilik sergilemiştir. Ligandın Hg²⁺ ve Cu²⁺ ile bağlanma stokiyometrisi Job's yöntemi ile 2:1 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bağlanma stokiyometrisi ¹H-NMR titrasyonu ve kütle spektrumları değerlendirilerek destenlenmiştir. Bağlanma sabiti (Ka) değerleri, Benesi-Hildebrand eşitliğinden Hg²⁺ ve Cu²⁺ için sırasıyla 2,6x10⁵ M⁻¹ ve

$2,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır, Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için gözlenebilir sınırları (LOD) sırasıyla $1,1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,11 μM , 22,1 ppb) ve $1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,18 μM , 11,4 ppb) olarak bulunmuştur. Bu iyonlar ile L'nin oluşturduğu L- Hg^{2+} ve L- Cu^{2+} kompleksleri farklı tonda sarı renk sergilemektedir. Bu nedenle renk farklılıkları CIE Lab standardı ile analiz edilmiştir. Renklerin karakterizasyonu için iki farklı renk uzayı (CIE Lab ve CIE Luv) kullanılarak hesaplanmış, Hg^{2+} ve Cu^{2+} için renk tonlarının ayırt edilebilir olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca Hg^{2+} ve Cu^{2+} derişimlerinin belirlenmesi gerçek zamanlı kemosensör uygulamaları için akıllı telefon uygulamasına entegre edilmiştir. Son olarak kemosensör, çeşitli su örneklerinde Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kolorimetrik Kemosensör, Civa (II) tayini, Bakır (II) tayini, Tiyokarbohidrazid temelli Schiff bazı, UV-GB Absorpsiyon Spektroskopisi

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CHEMOSENSOR FOR DETERMINATION OF Hg^{2+} and Cu^{2+} IONS

Özlem GÜMRAH ERCİL

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

May 2024, 116 pages

In this study, it was aimed to synthesise a new chemosensor for the determination of metal ions in water samples. Especially for the determination of Hg^{2+} ions, which show toxic effects even at low concentrations, synthesis of a thiourea-based ligand was envisaged since sulfur-containing ligands behave selectively. For this purpose, 1,5-dicinnamylidene-thio carbonohydrazide Schiff base (L), which is expected to form coloured complexes with metal ions as a result of the reaction of thiocarbonylhydrazide and cinnamaldehyde, was synthesised. FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, mass spectra and elemental analysis results were evaluated for the characterization of the ligand. It was observed that the synthesized ligand was selective towards Cu^{2+} ions as well as Hg^{2+} ions and gave a distinct colour change from colourless to yellow in the presence of these ions. The sensing properties of L as a chemosensor for the determination of mercury and copper were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy. The chemosensor showed a highly selective absorption enhancement response towards mercury and copper ions among all anions and cations examined. The binding stoichiometry of the ligand with Hg^{2+} and Cu^{2+} was determined as 2:1 by Job's method. In addition, the binding stoichiometry was supported by $^1\text{H-NMR}$ titration and mass spectra. Binding constant (K_a)

values were calculated as $2.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ and $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ for Hg^{2+} and Cu^{2+} , respectively, from the Benesi-Hildebrand equation. The detection limits for Hg^{2+} and Cu^{2+} ions were found to be $1,1 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,11 μM , 22,1 ppb) and $1,8 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,18 μM , 11,4 ppb), respectively. L- Hg^{2+} and L- Cu^{2+} complexes formed by L with these ions exhibit different shades of yellow colour. Therefore, the colour differences were analysed with the CIE Lab standard. For the characterisation of the colours, two different colour spaces (CIELab and CIELuv) were used to calculate and verify that the colour shades for Hg^{2+} and Cu^{2+} were distinguishable. In addition, the determination of Hg^{2+} and Cu^{2+} concentrations was integrated into a smartphone application for real-time chemosensor applications. Finally, chemosensor has been successfully applied for the determination of Hg^{2+} and Cu^{2+} ions in various water samples.

Keywords: Colorimetric chemosensor, Mercury (II) determination, Copper (II) determination Thiocarbohydrazide based Schiff base, UV-Vis absorption spectroscopy

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgisini esirgemedten sabır ve anlayışla beni destekleyen tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU'na verdiği emeklerden dolayı en içten teőekkürlerimi sunarım.

Yorum ve değerlendirmeleri ile çalışmama katkıda bulunan Tez İzleme Jüri üyeleri, saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU'na ve Prof. Dr. Uğur TAMER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında motivasyonumu yükselterek beni destekleyen, bilgilerini benimle paylaşan, yorum ve değerlendirmeleri ile çalışmama katkıda bulunan Dr. Melek GÜÇOĞLU'na teşekkür ederim.

Değerli bilgilerini benimle paylaşan Prof. Dr. Barış TEMELLİ'ye ve Uzman Beray TEMELLİ'ye teőekkürü bir borç bilirim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca desteklerini hep yanımda hissettiğim annem-babam "Hatice ve Yaşar GÜMRAH"a ve bu çalışmayı tamamlayabilmem için sabırla bütün işlerimi üstlenen kardeşim ve iř arkadaşım Meltem GÜMRAH SÜNNETCİ'ye, her zaman yanımda olan, sabırla ve ilgiyle bana destek veren Ömer Cem ERCİL'e teşekkür ederim.

Bu uzun ve zorlu süreçte en zor anlarımda anlayış ve sabır gösteren canım oğlum Necmi Efe TEHLİ'ye yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | v |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1. Ağır Metaller ve Etkileri..... | 3 |
| 2.1.1. Bazı Ağır Metallerin Kullanım Alanları Ve İnsan Sağlığına Etkileri..... | 3 |
| 2.1.2. Civa | 5 |
| 2.1.3. Bakır..... | 6 |
| 2.2. Ağır Metallerin Tayini | 7 |
| 2.2.1. Ağır Metal Tayininde Kolorimetrik Sensörler | 8 |
| 2.2.1.1. Schiff Bazları | 13 |
| 2.2.1.1.1. Tiyokarbohidrazid Temelli Schiff Bazları..... | 21 |
| 2.2.1.1.2. Hg ²⁺ /Cu ²⁺ Tayini İle İlgili Literatürde Yer Alan Schiff Bazları..... | 24 |
| 2.3. Spektroskopik Yöntemler | 33 |
| 2.3.1. UV-GB Spektrofotometresi..... | 34 |
| 2.3.2. Infrared Spektroskopisi | 35 |
| 2.3.3. NMR Spektroskopisi | 36 |
| 2.3.4. Kütle Spektrometresi..... | 36 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 37 |
| 3.1. Reaktifler..... | 37 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.2. | Kullanılan Cihazlar | 37 |
| 3.3. | Deneyin Yapılışı | 38 |
| 3.3.1. | Sensör L'nin Sentezi ve Karakterizasyonu | 38 |
| 3.3.2. | Çözücü Seçimi..... | 39 |
| 3.3.3. | pH Etkisi..... | 39 |
| 3.3.4. | Ligandın Seçiciliği | 40 |
| 3.3.5. | UV-GB Titrasyonu | 40 |
| 3.3.6. | Bağlanma Stokiyometrisi ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi | 41 |
| 3.3.7. | Su Numunelerinde Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ Tayini | 41 |
| 4. | DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 42 |
| 4.1. | Ligandın Karakterizasyonu | 42 |
| 4.1.1. | FT-IR Spektrumu | 42 |
| 4.1.2. | ¹ H-NMR Spektrumu..... | 43 |
| 4.1.3. | Kütle Spektrumu | 45 |
| 4.1.4. | Elementel Analiz | 46 |
| 4.2. | Çözücü Seçimi | 47 |
| 4.3. | pH Etkisi | 49 |
| 4.3.1. | Hg ²⁺ Tayini için Ortam pH'ının Belirlenmesi..... | 49 |
| 4.3.2. | Cu ²⁺ Tayini için Ortam pH'ının Belirlenmesi | 50 |
| 4.4. | Ligandın Seçiciliği | 51 |
| 4.5. | UV-GB Titrasyonu..... | 57 |
| 4.6. | Bağlanma Stokiyometrisi ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi | 60 |
| 4.6.1. | Job's Yöntemi | 60 |
| 4.6.2. | Benesi-Hildebrand Eşitliği | 62 |
| 4.6.3. | Etkileşim Mekanizmasının Belirlenmesi | 63 |
| 4.6.3.1. | ¹ H-NMR Titrasyonu | 63 |

| | |
|---|----|
| 4.6.3.2. Sıvı Kromatografisi–Kütle Spektrometresi (LC-MS) | 65 |
| 4.7. Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ İyonlarının Kantitatif Tayini | 66 |
| 4.8. Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ İyonlarının Birlikte Tayini | 69 |
| 4.9. Su numunelerinde Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ Tayini | 73 |
| 4.10. Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ İyonlarının Kolorimetrik Tayini | 74 |
| 4.10.1. CIELab ve CIELuv Renk Diagramı | 74 |
| 4.10.2. Kemosensörün Akıllı telefon RGB uygulamasıyla entegrasyonu | 79 |
| 4.11. L'nin Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ 'nin Kolorimetrik Tayininde Literatürle Karşılaştırılması..... | 81 |
| 5. SONUÇLAR | 83 |
| KAYNAKLAR..... | 85 |
| EKLER | 91 |
| EK 1- L'nin ¹ H-NMR (0-13 ppm) spektrumu. | 91 |
| EK 2- ¹ H-NMR titrasyonu ve HR-MS spektrumları..... | 92 |
| EK 3- Tezden Türetilmiş Yayınlar..... | 95 |
| EK 4- Tezden Türetilmiş Bildiriler | 96 |
| EK 5- Tez Çalışması Orjinallik Raporu | 97 |
| ÖZGEÇMİŞ | 91 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

| | |
|--------------------|--|
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization) |
| EPA | Çevre Koruma Ajansı (U.S. Environmental Protection Agency) |
| IARC | Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı |
| CIE | International Commission on Illumination |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| MALDI | Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu |
| LC-MS | Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometrisi |
| UV-GB | Ultraviyole-Görünür Bölge |
| L | Ligand |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| DMF | Dimetil formamit |
| CH ₃ CN | Asetonitril |
| MeOH | Metanol |
| DCM | Diklorometan |
| THF | Tetrahidrofuran |
| LOD | Gözlenebilme sınırı |
| LOQ | Tayin sınırı |
| MALDI-TOF-MS | Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu – Uçuş Zamanlı- Kütle Spektrometresi |
| ESI | Elektrosprey iyonizasyon |
| ATR | Zayıflatılmış toplam yansıma |
| RGB | Kırmızı, yeşil, mavi |
| EDTA | Etilendiamintetraasetik asit |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Ağır metal tayininde kullanılan kolorimetrik sensörler | 9 |
| Çizelge 4.1. Kemosensöre ait elemental analiz sonuçları. | 46 |
| Çizelge 4.2. Hg ²⁺ and Cu ²⁺ iyonlarının tayini için önerilen yöntemin analitik performans özellikleri. | 68 |
| Çizelge 4.3. Farklı derişimlerdeki Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları için % Geri Kazanım değerleri | 69 |
| Çizelge 4.4. Su numunelerinde Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonlarının tayini | 73 |
| Çizelge 4.5. L, L- Hg ve L-Cu komplekslerine ait CIE Lab koordinatları ve ΔE değerleri | 76 |
| Çizelge 4.6. L ile literatürde yer alan diğer kemosensörlerin Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ tayinindeki performanslarının karşılaştırılması. | 82 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Benzotiyazol yapısı | 10 |
| Şekil 2.2. Hidroksibenzotiyazollerin şelat tipleri | 10 |
| Şekil 2.3. Hidroksibenzotiyazol türevleri..... | 11 |
| Şekil 2.4. Monoazo boyar maddeler..... | 11 |
| Şekil 2.5. CN ⁻ and Cu ²⁺ tayini için diazolama reaksiyonu ile geliştirilen Ligandın sentez basamakları ve metal iyonları varlığındaki renk değişimi | 12 |
| Şekil 2.6. M1-CN ⁻ ve M1-Cu ²⁺ komplekslerine ilişkin reaksiyon mekanizması ve renk değişimi..... | 13 |
| Şekil 2.7. Schiff bazının eldesine ait reaksiyon basamakları. | 14 |
| Şekil 2.8. Birincil aminlerin aldehit veya ketonlarla olan reaksiyon mekanizması | 15 |
| Şekil 2.9. Aldehit veya ketonların hidrazin ile olan reaksiyon mekanizması | 15 |
| Şekil 2.10. Aldehit veya ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyon mekanizması | 16 |
| Şekil 2.11. Aldehit veya ketonların semikarbazit ile olan reaksiyon mekanizması..... | 17 |
| Şekil 2.12. L1 sentez reaksiyonu..... | 17 |
| Şekil 2.13. L1-Ni ²⁺ kompleksine ilişkin spektrum ve çeşitli iyonların varlığında L1'in renk değişimi..... | 18 |
| Şekil 2.14. Kumarin yapısı | 19 |
| Şekil 2.15. Kobalt tayini için geliştirilen kumarin temelli Schiff bazı sentezi..... | 19 |
| Şekil 2.16. (a) L- Co ²⁺ kompleksine ilişkin UV-GB spektrumu (b) çeşitli metal iyonları varlığında L'nin renk değişimleri | 20 |
| Şekil 2.17. HL ve HL-Cu ²⁺ kompleksi (CuL ₂) için sentez mekanizması..... | 21 |
| Şekil 2.18. Çeşitli metal iyonları varlığında HL'nin UV-GB spektrumu ve Cu ²⁺ varlığında HL'nin renk değişimi | 21 |
| Şekil 2.19. Mono ve dikarbohidrazonlar | 22 |
| Şekil 2.20. Benzaldehit (5-aryl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) hidrazon Schiff bazı..... | 23 |
| Şekil 2.21. (a) Htcin ve Htcum schiff bazlarının reaksiyon mekanizmaları ve (b) bu ligandların Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ iyonları ile oluşturdukları kompleks yapıları | 24 |
| Şekil 2.22. İzatin temelli CS1 ve CS2 sensörlerine ait (a) sentez mekanizmaları ve çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile L'nin (b) renk değişimleri (c) | |

| | |
|---|----|
| UV-GB spektrumları..... | 25 |
| Şekil 2.23. Kemosensörün sentez mekanizması..... | 27 |
| Şekil 2.24. Çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile L'nin (a) renk değişimi ve (b) UV- GB spektrumu | 27 |
| Şekil 2.25. Sensör L'nin Cu^{2+}/Hg^{2+} iyonları ile bağlanma mekanizması..... | 28 |
| Şekil 2.26. Kemosensörün sentez mekanizması | 28 |
| Şekil 2.27. Çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile L'nin (a) renk değişimi ve (b) UV-GB spektrumu. | 29 |
| Şekil 2.28. DHIH ve bakır kompleksi | 29 |
| Şekil 2.29. DHIH ve DHIH- Cu^{2+} kompleksine ait (a) UV-GB spektrumu ve (b) çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile DHIH renk değişimi..... | 30 |
| Şekil 2.30. Diimin Schiff bazı ve Cu^{2+} ve Co^{2+} komplekslerine ait renk değişimi..... | 31 |
| Şekil 2.31. Tiyokarbohidrazid temelli Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} sensörlerine (R1-R6) ait sentez basamakları | 31 |
| Şekil 2.32. R1, R2 sensörlerine ait çeşitli metal iyonları varlığındaki renk değişimleri..... | 32 |
| Şekil 2.33. Ligandın (M1) sentez mekanizması | 32 |
| Şekil 2.34. Çeşitli metal iyonları varlığında M1'e ait (a) UV-GB ve (b) floresans spektrumları ve (c) floresans renk değişimleri..... | 33 |
| Şekil 3.1. Ligandın sentezi. | 39 |
| Şekil 4.1. Ligandın sentez mekanizması. | 42 |
| Şekil 4.2. Tiol-tiyon tautomerinin rezonans yapısı. | 43 |
| Şekil 4.3. (a) Tiyokarbohidrazit, (b) sennamaldehit ve (c) sentezlenen liganda (L) ait IR spektrumlarının (ATR) karşılaştırılması. | 44 |
| Şekil 4.4. L'nin 1H -NMR spektrumları 6,5–13 ppm..... | 45 |
| Şekil 4.5. L'nin MALDI TOF/TOF-MS spektrumu. | 46 |
| Şekil 4.6. L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile çeşitli çözücülerde absorbands değerleri..... | 47 |
| Şekil 4.7. Farklı $CH_3CN:H_2O$ oranlarda L- Hg^{2+} , L- Cu^{2+} kompleksine ait absorbands değerleri ve elde edilen spektrum | 48 |
| Şekil 4.8. Farklı $CH_3CN:H_2O$ oranlarda L- Hg^{2+} , L- Cu^{2+} kompleksine ait absorbands değerleri ve elde edilen spektrum | 49 |
| Şekil 4.9. Farklı pH'da L- Hg^{2+} kompleksine ait (a) absorbands grafiği ve (b) renk değişimi..... | 50 |
| Şekil 4.10. Farklı pH'da L- Cu^{2+} kompleksine ait (a) absorbands grafiği ve (b) renk | |

| | |
|---|----|
| değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.11. L ile katyonların etkileşimi sonucu elde edilen (a) gözlenen renk değişimleri (b) absorpsiyon spektrumları | 53 |
| Şekil 4.12. L ile anyonların etkileşimi sonucu elde edilen (a) gözlenen renk değişimleri (b) absorpsiyon spektrumları. | 53 |
| Şekil 4.13. L'nin , Hg ²⁺ ve diğer iyonlar varlığında absorbans değerleri | 54 |
| Şekil 4.14. L'nin, Cu ²⁺ ve diğer iyonlar varlığında absorbans değerleri..... | 54 |
| Şekil 4.15. Girişim çalışmalarına ilişkin UV-GB absorpsiyon spektrumları ve renk değişimleri..... | 55 |
| Şekil 4.16. Girişim çalışmalarına ilişkin L'nin absorbans değerindeki değişim. | 56 |
| Şekil 4.17. L-Hg ²⁺ kompleksine ait UV-GB titrasyonu. | 57 |
| Şekil 4.18. L-Cu ²⁺ kompleksine ait UV-GB titrasyonu | 58 |
| Şekil 4.19. L'ye Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ eklenmesi ile elde edilen renk değişimleri | 58 |
| Şekil 4.20. Hg ²⁺ /L oranına karşı kompleksin absorbans değerindeki değişim..... | 59 |
| Şekil 4.21. Cu ²⁺ /L oranına karşı kompleksin absorbans değerindeki değişim..... | 59 |
| Şekil 4.22. L-Hg ²⁺ kompleksine ait Job's grafiği..... | 61 |
| Şekil 4.23. L-Cu ²⁺ kompleksine ait Job's grafiği..... | 61 |
| Şekil 4.24. L-Hg ²⁺ kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği..... | 62 |
| Şekil 4.25. L-Cu ²⁺ kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği..... | 63 |
| Şekil 4.26. L ve Hg ²⁺ kompleksine ait ¹ H-NMR titrasyonları. | 64 |
| Şekil 4.27. L ve Cu ²⁺ kompleksine ait ¹ H-NMR titrasyonları..... | 65 |
| Şekil 4.28. L ve Hg ²⁺ /Cu ²⁺ etkileşimi için önerilen mekanizma..... | 66 |
| Şekil 4.29. L-Hg ²⁺ kompleksine ait kalibrasyon grafiği | 67 |
| Şekil 4.30. L-Cu ²⁺ kompleksine ait kalibrasyon grafiği..... | 67 |
| Şekil 4.31. Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları varlığında L'nin UV-GB absorpsiyon spektrumu | 70 |
| Şekil 4.32. L'nin EDTA varlığında, Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları ile kompleksine ait UV- GB absorpsiyon spektrumu | 70 |
| Şekil 4.33. L'nin SCN ⁻ varlığında, Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları ile kompleksine ait UV-GB absorpsiyon spektrumu | 72 |
| Şekil 4.34. L'nin NaBH ₄ varlığında, Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ iyonları ile kompleksine ait UV- GB absorpsiyon spektrumu | 72 |
| Şekil 4.35. Hg ²⁺ derişimine bağlı olarak L*, a* ve b* değerlerinin değişimi. | 75 |
| Şekil 4.36. Cu ²⁺ derişimine bağlı olarak L*, a* ve b* değerlerinin değişimi. | 75 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.37. Hg ²⁺ derişimi ile ΔE*o ve ΔE*x değerlerinin değişimi. | 76 |
| Şekil 4.38. Cu ²⁺ derişimi ile ΔE*o ve ΔE*x değerlerinin değişimi. | 77 |
| Şekil 4.39. L, L-Hg ²⁺ ve L-Cu ²⁺ komplekslerinin CIELuv renk uzay diyagramı | 78 |
| Şekil 4.40. L'ye farklı derişimlerde Hg ²⁺ eklenmesiyle elde edilen renkler ve renk plakaları..... | 79 |
| Şekil 4.41. L'ye farklı derişimlerde Cu ²⁺ eklenmesiyle elde edilen renkler ve renk plakaları..... | 80 |
| Şekil 4.42. Hg ²⁺ derişimine karşı (R/G)xB grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.43. Cu ²⁺ derişimine karşı (R/G)xB grafiği..... | 81 |
| Şekil E1.1. L'nin ¹ H-NMR(0-13 ppm) spektrumu..... | 91 |
| Şekil E2.1. L'ye (a) Hg ²⁺ (b) Cu ²⁺ eklenerek elde edilen ¹ H-NMR titrasyonu..... | 92 |
| Şekil E2.2. (a) L, (b) L- Hg ²⁺ ve (c) L- Cu ²⁺ a ait HR-MS spektrumları. | 94 |

1. GİRİŞ

Çeşitli antropojenik faaliyetlerden dolayı sularda metal iyonu kirliliği sürekli artmakta ve ciddi bir sorun haline gelmektedir. Birçok endüstride metallerin kullanılması ve suyun metal iyonlarıyla kirlenmesi insan sağlığı ve çevre yaşamı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Özellikle, ağır metallerin toksik etkilerinden dolayı, çevresel örneklerdeki derişimlerinin izlenmesi ve bunların eşzamanlı tespiti için pratik yollar bulmak önem kazanmaktadır [1].

Ağır metal tayinlerinde elektrokimyasal analiz, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), atomik emisyon spektrometresi (AES) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) dahil olmak üzere çeşitli enstrümantal teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler ile analiz, iyi kontrol edilen deney koşulları, çok adımlı numune ön işlemleri ve pahalı cihazlar gerektirmektedir [2].

Metal iyonlarının tayini için geliştirilen kimyasal sensörler, absorbans, reflektans veya floresans ölçümlerine dayanan, uygulanması kolay yöntemlerdir [1]. Kimyasal sensörleri cazip hale getiren en önemli üstünlükleri ise analitin derişim değişimini renk değişimine bağlı olarak sürekli gözleyebilme yeteneğine sahip olmalarıdır [3]. Bu nedenle kolorimetrik sensörler olarak da adlandırılmaktadırlar. Düşük maliyetli ve kullanışlı bir teknik olarak, kimyasal sensörler iyonların tespiti için umut verici bir yöntemdir. Özellikle, farklı mekanizmalarla iki veya daha fazla iyonun saptanması için geliştirilen çok işlevli kolorimetrik sensörler, kolay kullanım, anında tepki süresi, uzaktan kontrol edilebilir ve yerinde ölçüm alınabilir olması nedeniyle dikkat çekmiştir. Yüksek hassasiyet ve düşük tayin limitleri ile önemli iyonların çıplak gözle tespiti için çok fonksiyonlu kolorimetrik sensörler geliştirmek önem kazanmaktadır. Son zamanlarda, farklı iyonofor grupların uygun membranlara immobilizasyonu ile su, toprak, saç, üre gibi doğal örnekler üzerinde önderiştirme işlemine ihtiyaç duymadan gerçekleştirilen çalışmalar ön plana çıkmaktadır.

Metal iyonlarının tayini için geliştirilen sensörlerin bu iyonlar ile seçici olarak etkileşime girebilecek, kompleks oluşturabilecek fonksiyonel gruplar içermesi gerekmektedir. Birçok farklı ligandın sentezine ilişkin çalışmalar literatürde yer almaktadır.

Tiyosemikarbazonların ve tiyokarbohidrazonların metallerle verdiği kompleksler aynı zamanda farklı biyolojik özellikler gösterdikleri için bu tür ligandlar son zamanlarda önem kazanmıştır. Ağır metal tayini için tiyokarbohidrazid ve tiyosemikarbohidrazid grubu içeren ligandlarının bazı metal kompleksleri rapor edilmiştir. Tiyoüre birimleri içeren tiyokarbonhidrazonlar, çeşitli metal iyonlarını tespit etmek için kemosensör olarak kullanılmıştır.

Karbohidrazid ve tiyokarbohidrazidler karbonik ve tiyokarbonik asitlerin hidrazin türevleridir. Heterosiklik sentezlerde kullanılan tiyokarbohidrazidler, birçok organik heterosiklik halka sistemleri için anahtar görevi gören RNHCSNHR fonksiyonel grubu içerir. Tiyokarbohidrazonların uygun karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan sentezlenen türevlerinin metallerle oluşturdukları komplekslerin genellikle metale hidrazinik azot ve kükürt atomları üzerinden bağlandığı öngörülmüştür [4].

Bu tezin amacı literatür bilgileri göz önüne alınarak özellikle düşük derişimlerde toksik özellik gösteren Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini için kemosensör olarak işlev görebilecek yeni bir ligand sentezlenmesidir. Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tiyofilik karakterinden dolayı bu iyonların yüksek hassasiyetle tespit edilmesi için tiyoüre bazlı kemosensörler tercih edilmektedir [5,6]. Bu nedenle tiyokarbohidrazid temelli bir ligandın sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada tiyokarbohidrazid ve sinamaldehit reaksiyonu sonucu metal iyonları ile renkli kompleks oluşturması beklenen bir ligand öngörülmüştür. Literatürde şimdiye kadar tiyokarbohidrazid ve sinamaldehit reaksiyonuna dayanan bir ligandın sentezi bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında tiyokarbohidrazid ve sinamaldehit reaksiyonu sonucu yeni bir ligand sentezlenmiş ve ligand ile Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini için deneysel koşullar incelenmiştir. Ligand ile bu iyonların etkileşimi sonucunda çözeltilerde renksizden sarıya doğru belirgin renk değişikliği gözlenmiştir. Bu renk değişimi ligandın kolorimetrik kimyasal bir sensör olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metaller düşük derişimlerde dahi toksik olabilen ve fiziksel özellik bakımından 5 g/cm^3 'ten daha yüksek yoğunluğa sahip olan metallerdir [7]. İnsan vücuduna beslenme ve solunum yolları ile alınan ağır metaller yerkürede doğal olarak bulunmaktadır. Doğada bulunan ağır metallere kurşun, kadmiyum ve civa yaşam için gerekli değildir ve eser miktarlarda da organizma için toksik olduğu bilinmektedir. Bunun yanında molibden, nikel, selenyum, bakır, demir, krom, çinko ve mangan organizma için belirli miktarlarda gerekmektedir. Enzimatik bir tepkimede kofaktör olarak yer alan ve organizmada bulunması önemli olan vitamin ve hormonların yapılarında bulunan ağır metaller ise yaşamsal olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu metaller belirli bir derişimden sonra toksik olarak etki göstermektedirler. Buna karşın, başlangıç derişimlerinden itibaren toksik etki göstererek, sağlık problemlerine yol açabilen ağır metaller yaşamsal olmayanlardır. Civa ve kadmiyum bilinen en toksik metaller arasındadır ve 1-100 ppb gibi çok düşük derişimlerinde dahi toksik özellik göstermektedirler [8,9].

Endüstriyel kullanımının artması, ağır metallerin doğaya yayılımında önemli bir etken olarak görülmektedir. Ağır metal toksisitesi bakımından daha fazla risk taşıyanlar, çimento, boya, madencilik, tarım, termik santral, cam, atık tesisleri gibi sanayi alanlarında çalışan veya yakın yerlerde yaşayan kişilerdir. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar sonucu ortaya çıkan ağır metaller su kaynaklarına karışarak, içme sularına ve besin zincirine ulaşabilmektedirler. Biyolojik organizmalarda biriken ağır metaller, belli bir doza ulaştıklarında, ciddi hastalıklara ve ölümlere neden olmaktadır. Bu sebeple ağır metallerin deniz, göl ve akar sular gibi su kaynaklarında tespiti kirliliğin izlenmesi açısından, nehir suyu ve içme suyu gibi su kaynaklarında tespiti insan ve hayvan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır.

2.1.1. Bazı Ağır Metallerin Kullanım Alanları Ve İnsan Sağlığına Etkileri

Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} gibi iyonlar biyolojik ve çevresel açıdan önemli metal iyonlar arasında yer almaktadır [1]. Biyolojik açıdan önemli olan ve insan vücudunda çeşitli

metabolik süreçlerde yer alan çinko ve kobalt, endüstride yer alan metallere aittir. Kobalt ve bileşenleri emaye endüstrisinde, boyada, bataryalarda ve alaşımlarda kurutma maddesi olarak görev alırken, çinko kompleks bileşenleri basınçlı kalıp dökümünde ve korozyon açısından iyi bir koruma sağladığı için çelik yapıların kaplanmasında kullanılmaktadır [10, 11]. Çinko gibi nikel de korozyona dayanıklı bir metal olduğu için paslanmaz çelik alaşım üretiminde, katalizör olarak elektrolitik kaplamalarda ve alkali bataryalarda kullanılmaktadır [10]. Nikel/kadmiyum pillerinin üretiminde yer alan kadmiyum metali endüstriyel olarak çeliklerin kaplanmasında, alaşımlarda ve elektronik sanayisinde kullanılmaktadır. Kolay işlenebilir ve yaygın bir metal olması nedeniyle kurşun, birçok sektörde üretime yardımcı madde olarak yer almaktadır [7].

İnsan vücuduna çeşitli yollardan (ağız, deri, solunum vb.) alınabilen bu ağır metallerin belirli bir derişimden sonrası toksik etki göstermektedir. Kobalt bileşiklerine uzun süre maruz kalmanın kardiyotoksisite ve düşük kalp debisine neden olduğu bilinmektedir. Raporlar, oksidanların varlığında kobalt iyonlarının neden olduğu DNA hasarı seviyesinin arttığını göstermektedir [12]. Çinkodan kaynaklı akut zehirlenmelerde sindirim sorunları, mide bulantısı ve karın ağrısı semptomları görülmektedir. Aşırı miktarda elementel çinkoya maruz kalınan durumlarda ise uyuşma, kas fonksiyonlarında bozulma gibi durumlar ortaya çıkmaktadır [10]. Nikelin insan sağlığı üzerindeki etkisi tam olarak tanımlanamamakla birlikte bilinen en önemli etkisi nikel alerjisidir ve vücutta birikmesi sonucu cilt, böbrekler, kalp ve akciğer üzerinde tahribat oluşabilmektedir [13]. Akut kadmiyum zehirlenmelerinde ateş, baş ağrısı, halsizlik, terleme, kaslarda gerginlik ve ağrıya eşlik eden kusma görülürken, kronik kadmiyum zehirlenmelerinde akciğer ve prostat kanseri, böbrek hasarı, kansızlık, dişlerin kaybı, koku duyusunun yitilmesi, kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklar ortaya çıkmaktadır [7]. İnsan vücudu için toksik bir metal olan kurşun, önemli bir enzim inhibitörü olduğundan kan hücreleri ve sinir sistemine kronik etkileri olduğu gibi akut zehirlenme durumunda ise gastrointestinal toksisite görülmektedir. Klasik kurşun zehirlenmesinde anemi tipik semptomdur. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) metalik nikel dışında tüm nikel bileşiklerini kanserojen madde, kurşunu 2. Sınıf kanserojen madde ve kadmiyumu Grup-I kanserojen madde sınıfları altında tanımlamıştır.

2.1.2. Civa

Civa, eser düzeylerde bile en toksik ağır metallere biri olarak kabul edilir. Yüksek dozda civa, sinir sisteminden başlayarak kardiyovasküler sistem, solunum sistemi ve cilt üzerinde fonksiyonel hasarlara neden olmaktadır [14]. Metalik, organik ve inorganik civa bileşikleri, katalizör olarak plastik üretiminde, barometre, termometre gibi çeşitli ölçü ve kontrol cihazlarında, elektrik ve çimento tesislerinde, madencilikte, selüloz üretiminde, boya ve kâğıt sanayisinde ve dolgu malzemesi olarak diş tedavilerinde olmak üzere endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Balık tüketimi (metil civa) veya amalgam dolgular aracılığı ile vücuda alınan civa, insan sağlığına önemli hasarlar vermektedir [1, 14, 15]. Civa ve bileşikleri, sıklıkla mesleki zehirlenmelere yol açmaktadır. Özellikle, endüstriyel civa atıkları ve tarım alanlarında civalı fungusitlerin kullanılması sonucu kronik zehirlenmelere oldukça fazla rastlanmaktadır. Sabunlara antiseptik olarak ilave edilen civa, tıp alanında ise antiseptik, diüretik ve antisifditik olarak kullanılmaktadır.

Civa, metalik, inorganik ve organik olmak üzere üç formda bulunmaktadır. Tüm kimyasal formları toksisiteye neden olabilen civa, sıvı halde bulunan ve oda sıcaklığında buhurlaşabilen tek metaldir. Absorbsiyon, dağılım ve birikim açısından farklılık gösteren, metalik civa, inorganik civa ve organik civanın etkileri toksisite ve şiddet bakımından da farklılık göstermektedir. Civa buharı yağda çözünebilme özelliğinden dolayı organizmada %80 oranında birikime neden olmaktadır. Metalik civa kan dolaşımı aracılığıyla vücuda girdiğinde bütün dokulara ve beyne ulaşarak birikmektedir. Akciğerlerden emildiğinde sinir sistemine dağılan metalik civa buharı; güç kaybı, görme bozuklukları, vücutta titremeler ve hafıza kaybı gibi sinir sistemi bozukluklarına ilişkin belirtilerin görülmesine neden olmaktadır. Daha ileri seviyelerde ise böbrek yetmezliği, periferik nöropati ve karaciğer işlevsel bozuklukları ortaya çıkmaktadır. [16]. İnorganik civa tuzlarının neden olduğu akut zehirlenmenin ilk belirtisi, temasta olduğu dokularda yol açtığı pıhtılaşma sorunu, irritasyon ve korozyondur. Organik civa bileşikleri deri, solunum veya ağız yolu ile vücuda girmektedir. Gastrointestinal belirtiler ve renal hasarlar genel olarak akut sistemik zehirlenme sonucu ortaya çıkmaktadır [14].

Civa için içme suyunda izin verilen azami derişim sınırı, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartlarında, 0,001 mg/l olarak belirtilirken, Çevre Koruma Ajansı (EPA) 0,002 mg/l'ye kadar izin vermektedir. [17,18].

2.1.3. Bakır

Yaşamsal öneme sahip olan bakır metali, yerkürede doğal olarak ve eser miktarda bulunmaktadır. Vücutta, kemik ve merkezi sinir sistemi başta olmak üzere, eritrosit üretimi, dokulardan demirin serbest bırakılması gibi önemli fizyolojik süreçlerde rol oynamaktadır [9]. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, aşınma ve korozyona karşı direnci, kolay şekil alma özellikleri sayesinde bakır, elektrik ve boya sanayisinde, tesisat borularının üretiminde otomotiv, basınçlı sistemler, borular ve vanalar gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda bakır tuzlarının veteriner hekimlikte antelmintik olarak, tarım alanında ise fungusit olarak kullanılabilirdiği görülmektedir. Bakır, soluma, ağız veya deri teması yoluyla organizmaya alınabilmektedir [19]. Bununla birlikte, bakır iyonlarının normalin üzerinde alınması karaciğer veya böbrek hasarına, gastrointestinal rahatsızlığa, dermal veya göz tahrişine ve Alzheimer hastalığı, Menke hastalığı ve Wilson hastalığı gibi sinir bozukluğuna yol açabilir. Bu nedenle, çevresel örneklerdeki bakır derişiminin izlenmesi ve bunların eşzamanlı tespiti için pratik yollar bulunması önem kazanmaktadır [19, 20].

Elektrik ve metal işleme endüstrileri, kâğıt fabrikaları ve petrol rafinerileri gibi endüstriyel alanlardaki yoğun kullanımı nedeniyle bakır metalinin, su kaynaklarını kirleten bir ağır metal olduğu görülmektedir. [20].

İçme sularında bakır derişimi için izin verilen en yüksek değer, Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığı tarafından 2 mg/L olarak belirtilirken, EPA bu değerın 1,3 mg/L'yi geçmemesi gerektiğini belirtmektedir [17, 18].

2.2. Ağır Metallerin Tayini

Ağır metal iyonlarını tespit etmek için elektrokimyasal analiz, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES) iyon baskı teknolojisi, yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) ve indüktif eşleşmiş-plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerde, deney koşullarını kontrol altında tutmanın zorluğu, analizlerin uzun zaman alması, cihazların pahalı olması ve örneklerin analize hazırlanması için birçok aşamadan geçirmek zorunda olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır [2,21]. Ağır metal iyonlarının tayini için geliştirilen kimyasal sensörler ise karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duymadan çıplak gözle hızlı tespit gerçekleştirebilmeleri, taşınabilir olmaları ve sahada kolaylıkla uyarlanabilmeleri sayesinde giderek daha fazla ilgi görmektedir.

Günümüzde optik kimyasal sensörler çevre analizlerinde, klinik tıpta ve endüstride, metal iyonlarının tayini için oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır ve bu alandaki gelişmeler büyük bir hızla devam etmektedir.

Metal iyonlarının tayini için geliştirilen kimyasal sensörlerin uygulama kolaylığını sağlamak amacıyla optik sensörler geliştirilmiştir. Optik sensörler, polimerik destek üzerine tutturulmuş kromojenik gruplar, floresans özelliğe sahip gruplar, iyonoforik gruplar veya enzimleri içermektedir ve bu sayede anında, yerinde analiz imkânı sağlamaktadır [22]. Farklı analitlerin analizi için farklı sensörler geliştirilebilir ve absorptans, reflektans veya floresans ölçümlerine dayanan, uygulaması kolay bir yöntemdir. Optik kimyasal sensörleri cazip hale getiren esas üstünlükleri ise analitin derişim değişimini sürekli gözleyebilme yetenekleridir. Düşük maliyetli ve kullanışlı bir teknik olarak, umut verici bir yöntemdir. Özellikle, farklı mekanizmalarla iki veya daha fazla iyonun saptanması için geliştirilen çok işlevli kolorimetrik sensörler, kolay kullanım, hızlı tepki süresi, uzaktan kontrol edilebilir ve yerinde ölçüm alınabilir olması nedeniyle dikkat çekmiştir. Yüksek hassasiyet ve düşük tayin limitleri ile önemli iyonların çıplak gözle tespiti için çok fonksiyonlu kolorimetrik sensörler geliştirmek önem kazanmaktadır.

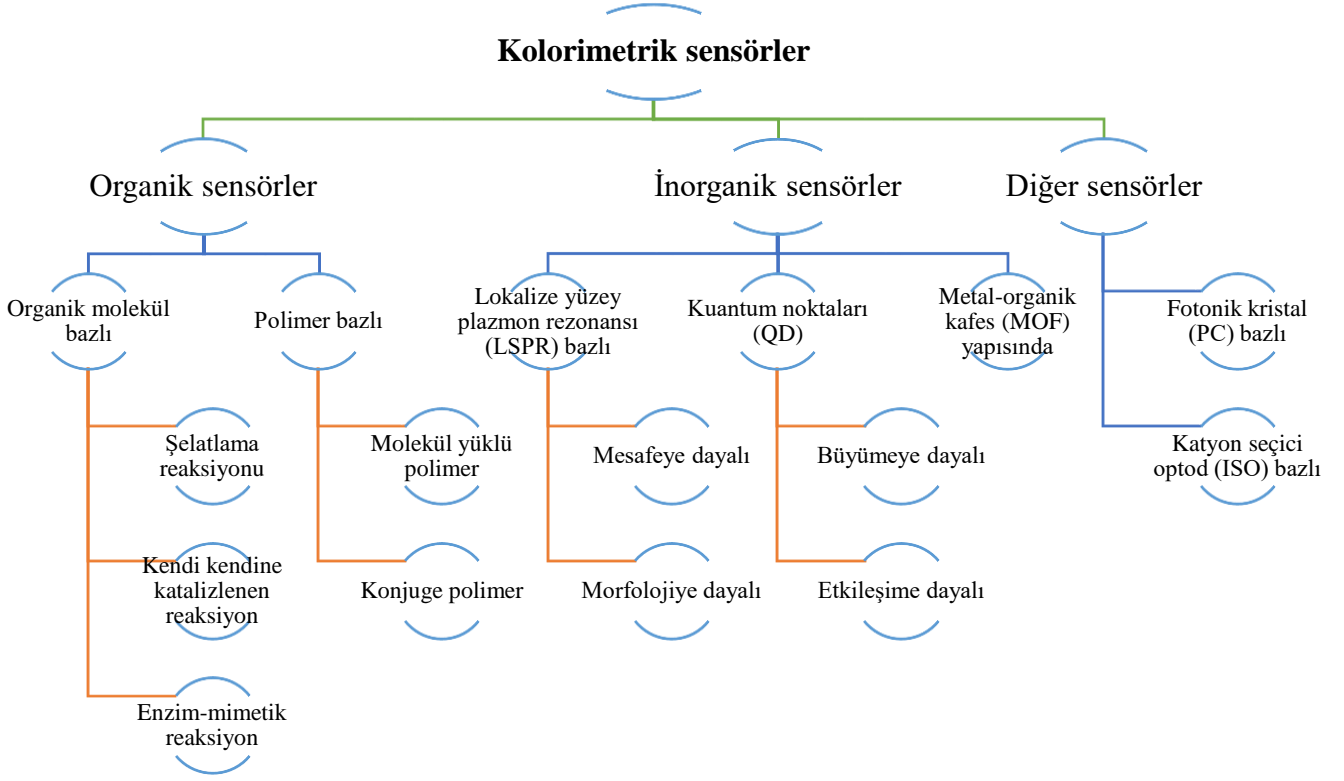
2.2.1. Ağır Metal Tayininde Kolorimetrik Sensörler

Kolorimetrik tayin, kolay kullanımı ve yerinde hızlı tespit yapabilme özelliği sayesinde çevresel ve tıbbi açıdan ağır metal iyonlarının zahmetli bir enstrümantal teknik kullanımına ihtiyaç duymadan nicel ve nitel olarak tayin edilmesine olanak tanıyan tatmin edici bir yöntemdir. Bu alanda temel araştırma konularının, farklı optik ve kimyasal özelliklere sahip kromojenik maddelerin ve bunların tayin mekanizmalarının geliştirilmesi üzerine olduğu görülmektedir [23]. Kromojenik maddeler, elektromanyetik spektrumda, 400-700 nm (GB) aralığında ışığı tamamen ya da kısmen absorblama özelliği gösteren maddelerdir.

Ağır metal tayininde kullanılan kolorimetrik sensörler başlıca üç gruba ayrılarak incelenebilir (Çizelge 2.1.) [23]:

1. Organik kolorimetrik sensörler (organik molekül bazlı kemosensörler ve polimer bazlı kemosensörler),
2. İnorganik kolorimetrik sensörler (lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) bazlı kemosensörler, kuantum noktaları (QD) ve metal-organik kafes yapısındaki kemosensörler (MOF),
3. Diğer kolorimetrik sensörler (fotonik kristal (PC) bazlı kolorimetrik sensörler ve katyon seçici optod (ISO) bazlı kemosensörler).

Çizelge 2.1. Ağır metal tayininde kullanılan kolorimetrik sensörler [23].

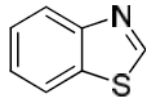


Organik kolorimetrik sensörler, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip, ağır metal iyonlarının tespiti için yaygın kullanılan sensörlerdir. Bunun nedeni sadece organik moleküllerin üstün kromojenik özellikleri ve basit reaksiyon mekanizması değil, aynı zamanda tekrarlanabilirlik ve kararlılıklarının iyi olmasıdır. Ayrıca, organik moleküller boya çözeltilerinin enstrümantasyon/cihaz, kitler ve test şartları gibi analitik platformlara uyarlanması polimer boya bazlı kemosensörlere göre daha kolaydır. Bunun nedeni, özellikle konjuge polimerler için sentez mekanizmalarının çok daha karmaşık olmasıdır. Bununla birlikte, polimer bazlı sensörler, çok yüksek kimyasal kararlılığa sahiptirler ve uzun süre bozunmadan kalabilirler.

Bir maddenin kromojenik özellik gösterebilmesi konjuge çift bağ içermesine bağlıdır. Kromojenik maddenin yapısındaki konjuge çift bağ sayısının artmasıyla renklerin batokromik bölgeye doğru kaydığı görülmektedir. Yapısında N, S gibi heteroatom bulunan organik maddelerde kromojenik özelliğe katkıda bulunan uyarılmalar, bağ

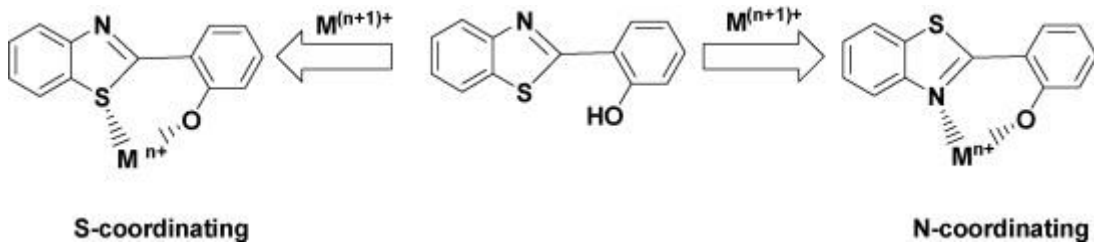
yapmamış elektronlarının uyarılması ile birlikte gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin yanında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin de gözlenmesidir [24].

Benzotiyazol ve türevlerinin, N ve S atomları üzerindeki elektron çiftleri sayesinde metallerle koordinasyon bileşikleri oluşturması literatürde yer alan araştırma konularındandır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, benzotiyazol bileşikleri, benzen halkası ve beş üyeli iki hetero atom içeren moleküllerdir. Bir o-aminotiyofenol ve karboksilik asit ya da aldehit reaksiyonu sonucunda benzotiyazoller elde edilebilir [25].



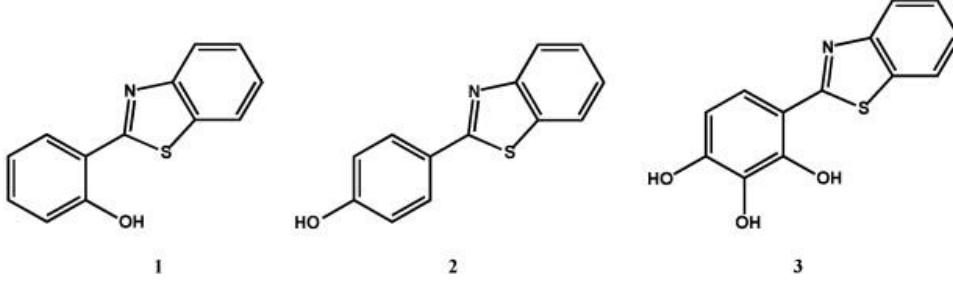
Şekil 2.1. Benzotiyazol yapısı [25].

Literatürde hidroksil (-OH) grubu içeren hidroksibenzotiyazoller ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu yapılarda S ve N atomları, hidroksil grupları ile heterosiklik halkanın her iki tarafında koordinasyonu oluşturabilmektedir ve ortaya çıkan koordinasyon bileşiği ile yapının floresans ve UV-GB’de özellikleri değişmektedir. Hidroksibenzotiyazoller, metal iyonları ile koordinasyonlarını S ve O ya da N ve O atomları üzerindeki elektron çiftleri sayesinde sağlamaktadırlar (Şekil 2.2). Sert ve yumuşak asit-baz ilkesi gereği, sert metal iyonları N koordinasyon bölgesinden, yumuşak metal iyonları ise S koordinasyon bölgesinden bağlanmaktadır [25].



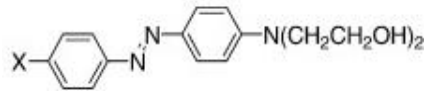
Şekil 2.2. Hidroksibenzotiyazol şelat tipleri [25].

Sarma ve ark. (2010) farklı hidroksibenzotiyazol türevleri sentezlemiş ve Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarının seçici bağlanmasına yönelik optik özelliklerini araştırmışlardır (Şekil 2.3) [26].



Şekil 2.3. Hidroksibenzotiyazol türevleri [26].

M.R. Yazdanbakhsh ve ark. (2009), N-fenil-2,2'iminodietanol ve p-süstitüe anilin ile bir seri monoazo boyar madde hazırlamışlardır. Sentezlenen molekül yapıları 1H -NMR, FT-IR ve UV-GB spektrumları ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.4'de verilen molekülün para pozisyonunda -F, -CH₃, -OCH₃ ve -NO₂ gibi bir grup yer aldığı molekülün solvatokromik olduğu ve farklı çözücülerde spektroskopik özelliklerinde tersinir değişimler gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu değişiklik genellikle çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır ve solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkileyerek, renk değişimine neden olmaktadır. 13 farklı çözücüde (Dietileter, etilasetat, tolüen, dioksan, etanol, tetrahidrofur, metanol, aseton, asetonitril, kloroform, diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit) solvatokromik etkileri incelenmiştir [27].



(1): X= F
(5): X= CH₃
(9): X= COCH₃

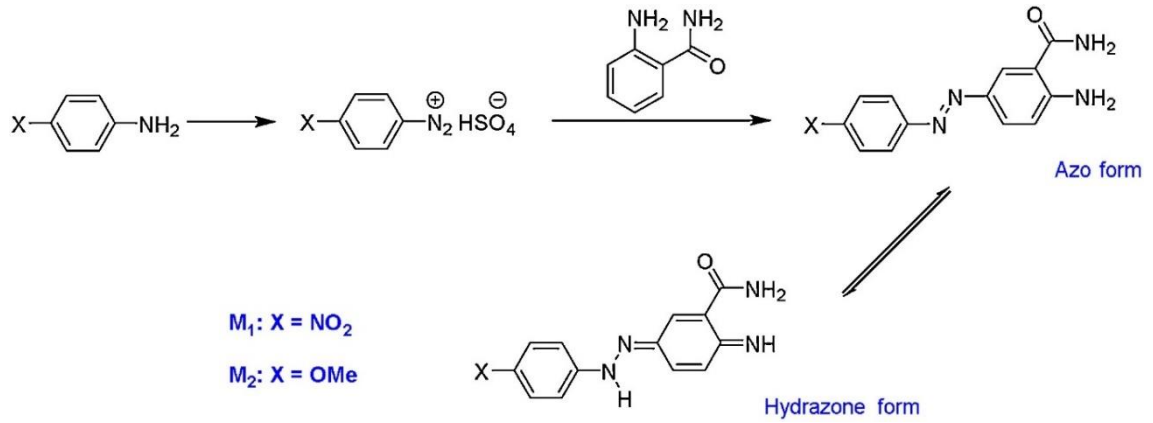
(2): X= Cl
(6): X= CH₂CH₂CH₂CH₃
(10): X= CONHCH₂CO₂H

(3): X= Br
(7): X= OCH₃
(11): X= CN

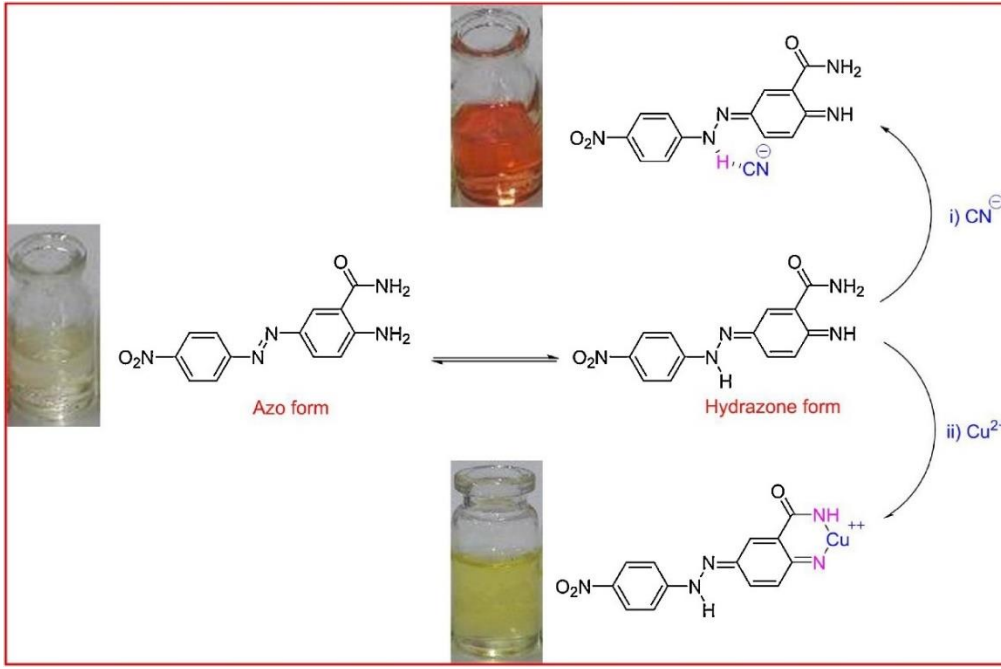
(4): X= I
(8): X= NHCOCH₃
(12): X= NO₂

Şekil 2.4. N-fenil-2,2'iminodietanol ve p-süstitüe anilin ile hazırlanan monoazo boyar maddeler [27].

Mohammadi ve ark. (2018), CN^- and Cu^{2+} iyonlarının tayini için diazolama reaksiyonu ile iki yeni ligand (M1 ve M2) sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşikler asetonitrilin sulu çözeltilerinde iyonların tespiti için uygulanmıştır. Elektron çeken grubu içeren M1 sensörü, CN^- (açık sarıdan kırmızıya) ve Cu^{2+} (açık sarıdan koyu sarıya) ile belirgin kolorimetrik tepki göstermiştir. M1'in CN^- ve Cu^{2+} iyonları ile oluşturduğu komplekse ilişkin gözlenebilme sınırlarının sırasıyla $2,7 \times 10^{-8}$ M ve $2,39 \times 10^{-6}$ M olduğu, M1 ve iyonlar arasındaki kompleks oluşumunun 1:1 stokiyometrik orana sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, elektron veren grup içeren M2 için, incelenen iyonların varlığında net bir renk değişiminin gözlenmediği rapor edilmiştir. Ligandların (M1 ve M2) sentez basamakları (Şekil 2.5) ve CN^- ve Cu^{2+} iyonları varlığında M1'in renk değişimleri (Şekil 2.6) aşağıda verilmiştir [20].



Şekil 2.5. CN^- and Cu^{2+} iyonlarının tayini için diazolama reaksiyonu ile geliştirilen Ligandın sentez basamakları ve metal iyonları varlığındaki renk değişimi [20].



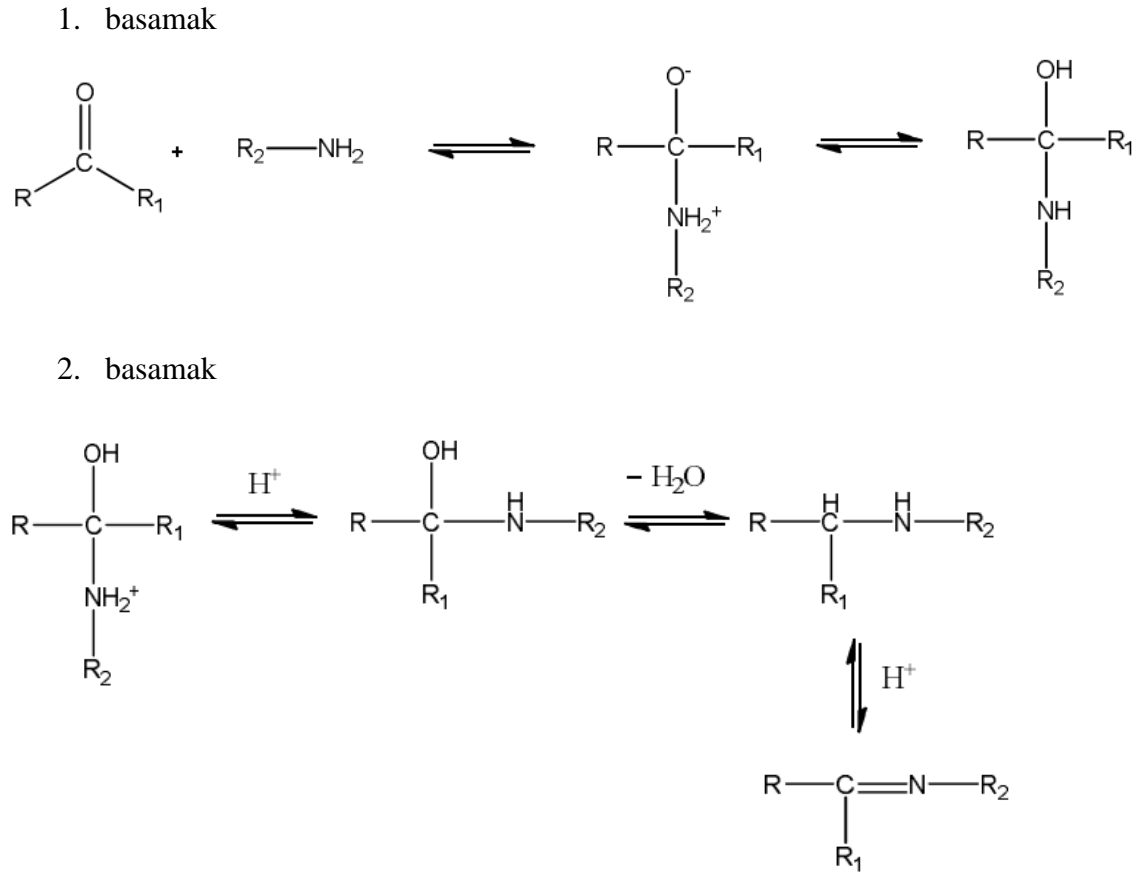
Şekil 2.6. M1-CN⁻ ve M1-Cu²⁺ komplekslerine ilişkin reaksiyon mekanizması ve renk değişimi [20].

2.2.1.1. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin birincil aminler ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen ve RCH=NR' genel formülü ile gösterilen Schiff bazları literatürde sıklıkla yer almaktadır. Metal tayinlerinin yanı sıra bu çalışmalarda antimikrobiyal, antiülser, antibakteriyel, antifungal, antikanser ve antitümör aktivitelerle ilgili özelliklerinden söz edilmektedir [28, 29]. Schiff bazları, kemoterapi alanında kullanıldıkları gibi polimer teknolojisinde antistatik madde olarak veya boyarmadde olarak kullanılmaları da mümkündür. Bunlara ek olarak Schiff bazlarının korozyona karşı inhibitör etkileri, lüminesans ve fotolüminesans özellikleri ile ilgili çalışmalarda literatürde mevcuttur.

Azot-karbon çift bağ içeren Schiff bazlarında, azot atomuna çoğu kez bir alkil ya da aril grubunun bağlı olduğu görülmektedir. Schiff bazları etkili bir azot donör ligandıdır (-C=N-). Azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri ve genel elektron verici çift bağa ilişkin olarak azometin grubuna sahip bu ligandlar, koordinasyon bileşiği oluşturmak için metal iyonuna elektron verebilir. Bu sayede bazik karakter göstermektedirler. Schiff bazının birincil koordinasyon noktası, azometin azotudur.

Schiff bazının reaksiyon mekanizması karbonil grubuna nükleofil (amin) eklenmesi şeklindedir ve iki basamakta sentezlenmektedir. Reaksiyonun ilk basamağı katılma iken ikinci basamağı ayrılımadır. Birinci basamakta, amin ve karbonil grubunun kondenzasyonundan kararsız bir bileşik (karbinolamin) oluşmaktadır. İkinci basamakta, karbinolaminin, asit veya baz katalizörlüğünde, dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşmaktadır (Şekil 2.7).

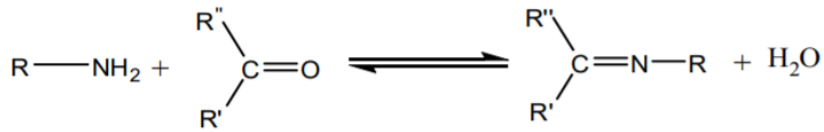


Şekil 2.7. Schiff bazının eldesine ait reaksiyon basamakları [30].

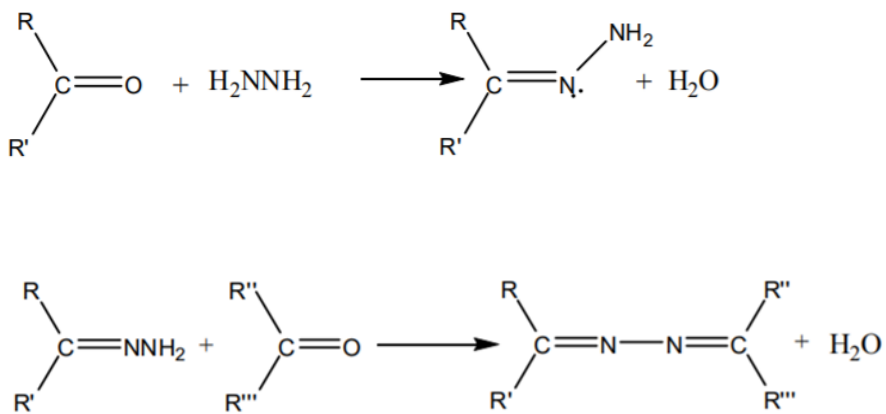
Bu mekanizmada amin protonlanır ve nükleofil yapısı bozulursa tepkime sola kaymakta ve karbonilamin oluşumu gözlenmemektedir. Ortam fazla asidik olduğunda nükleofile proton katılması nedeniyle azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftininin kaybedilmesi sonucu azotun karbonil karbonuna bağlanamaması söz konusu olmaktadır. İkinci basamakta ise (Şekil 2.7) protonlanmış -OH grubu H₂O olarak ayrılmakta ve birinci basamağın tersine, asit derişiminin artması ile birlikte ikinci basamağın hızı artmaktadır.

Asitliğin yüksek olması ikinci basamağın daha hızlı, ilk basamağın daha yavaş yürütmesine neden olurken asitliğin azalması ile ilk basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürümektedir. Bu nedenle Schiff bazı sentezi uygun pH ortamında gerçekleştirilmelidir. Optimum pH’da aminin bir kısmı protonlanmıştır ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için ortamda yeteri kadar serbest amin ve ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de yeterli miktarda asit bulunmaktadır. Özellikle, ketonlardan Schiff bazı eldesinde katalizör seçimi, optimum pH aralığı ve reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi faktörler önem kazanmaktadır [30, 31].

Aldehit ve ketonların aminlerle olduğu gibi hidrazin, hidroksilamin ve karbazitlerle reaksiyonları sonucunda da Schiff bazları oluşmaktadır. Hidrazin ve karbonil gruplarının reaksiyon mekanizmasında, amino grupları hidrazon veya azin ile sonuçlanan kondenzasyon reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekillerde (Şekil 2.8-2.11) verilmiştir.



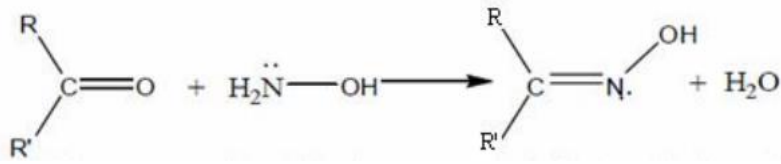
Şekil 2.8. Birincil aminlerin aldehit veya ketonlarla olan reaksiyon mekanizması [32].



Şekil 2.9. Aldehit veya ketonların hidrazin ile olan reaksiyon mekanizması [32,33].

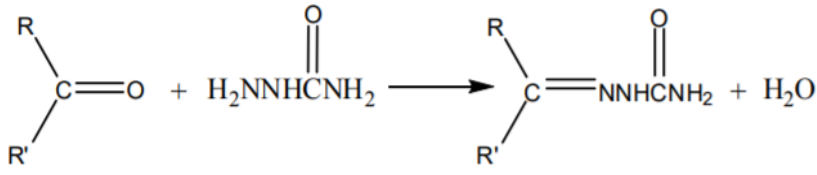
İki aynı karbonil bileşiğinin bir hidrazinle reaksiyonu ile simetrik azinler oluşturulabileceği gibi farklı karbonil bileşiklerinin bir hidrazinle reaksiyonu sonucu asimetrik azinler de oluşturulabilir. Karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına göre oluşan bileşik sırasıyla aldazin veya ketazin olarak isimlendirilir. Farklı karbonil bileşiklerinin hidrazinler ile olan reaksiyonlarının oluşum hızlarına göre sıralanışı: “aldehit > dialkil keton > alkaril keton > diaril keton”, şeklindedir. Aldehitler ve dialkil ketonların, hidrazinler ile su veya alkol ortamında gerçekleşen reaksiyonlarında hidrazonlar veya azinler oluşmaktadır. Aldazinler ketazinlerden daha hızlı oluşmaktadırlar. Çünkü hidrazon ve ikinci aldehit molekülünün reaksiyonu, hidrazin ile olan reaksiyondan daha hızlı gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, ketazin oluşması için ketonun fazlası ve katalizör olarak da formik asit veya asetik asit gerekmektedir [33].

Hidroksilamin ile karbonil gruplarının kondenzasyonunda oksimler oluşmaktadır. Reaksiyon çoğu kez aminler ile gerçekleşen reaksiyonlardan daha kolay olmaktadır. Reaksiyon hızı çözelti pH'ına bağlı olup nötrale yakın pH'larda en yüksek değerine ulaşmaktadır.



Şekil 2.10. Aldehit veya ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyon mekanizması [32,33].

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle olan sentezi yaygın olarak kullanılmaktadır. Semikarbazonların oksim veya hidrazonlara kıyasla daha kolay hidrolize olduğu bilinmektedir. Semikarbazonların oluşması için de oksim oluşumundaki gibi uygun pH gereklidir.

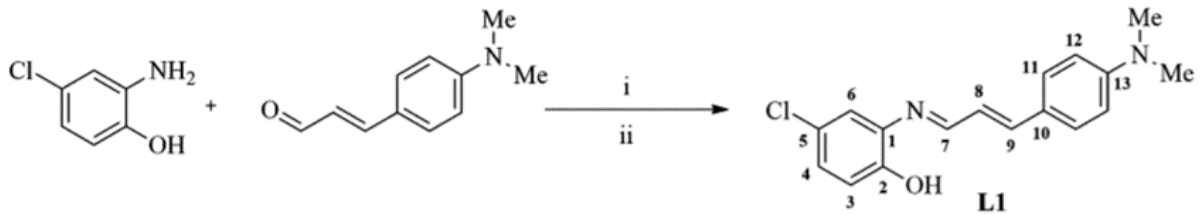


Şekil 2.11. Aldehit veya ketonların semikarbazit ile olan reaksiyon mekanizması [32].

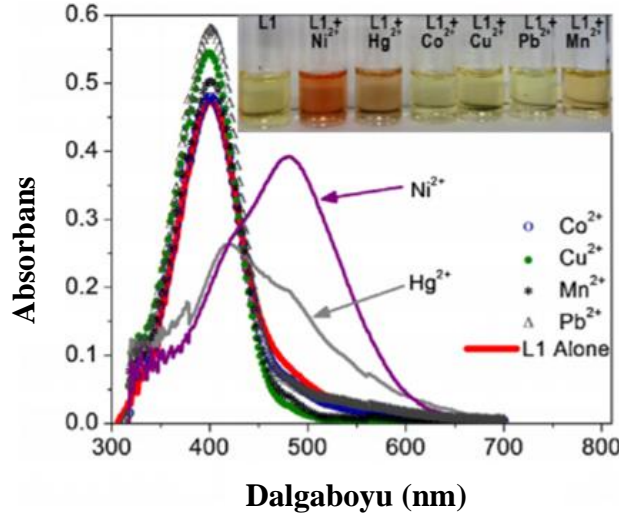
Schiff bazları, yapısındaki -C=N- grubu sayesinde metallerle koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadırlar. Schiff bazları, azometin grubuna yakın olan ve yer değiştirebilen hidrojen atomuna sahip başka bir fonksiyonel grup varlığında kararlı kompleksler oluşturabilmektedir.

Schiff bazı-metal komplekslerine ilişkin başlangıç çalışmaları spektrofotometri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda Schiff bazları metal iyonları ile 1:1 veya 1:2 oranlarında kompleksler oluşturmaktadır. Amin ya da karbonil bileşikleri, şelat halkası oluşturduklarında, metal iyonu ile kararlı komplekslerin sentezlenebildiği görülmektedir. Schiff bazı-metal komplekslerine ilişkin literatürde birçok çalışma bulunmaktadır.

Ortiz ve ark. (2015), sulu ortamda Ni^{2+} tayini için 4-klor-2-[(3-(4-(dimetilamino)fenil)aliliden)amino]fenol (L1) ligandını, 2-amino-4-klorfenol ve 4-dimetilaminosinnamaldehit ile sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Şekil 2.13’de L1 ve L1- Ni^{2+} kompleksine ait spektrumdan görülebileceği gibi L1’e ait 411 nm’deki λ_{max} değeri, Ni^{2+} ile etkileşimi sonucu 435 nm’ye kaymış ve çözeltinin rengi sarıdan turuncuya dönmüştür. Bu çalışmada gözlenebilme sınırı 1×10^{-7} M olarak belirlenmiştir [34]



Şekil 2.12. L1 sentez reaksiyonu [34].

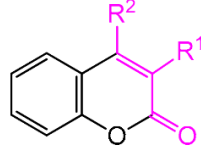


Şekil 2.13. L1 ve L1-Ni²⁺ kompleksine ilişkin spektrum ve çeşitli iyonların varlığında L1'in renk değişimi [34].

Kumarin kompleksleri de çok sayıda araştırmaya konu olmaktadır. Kumarin türevleri, benzopiran kısmının varlığına bağlı olarak daha az toksisiteye, antikarsinogenik ve antibiyotik özelliklere sahip olduğu bulunan biyoaktif bileşiklerin bir sınıfıdır. Değiştirilebilir fotofiziksel özellikleri nedeniyle görünür bölgede kromojenik bileşikler oluştururlar.

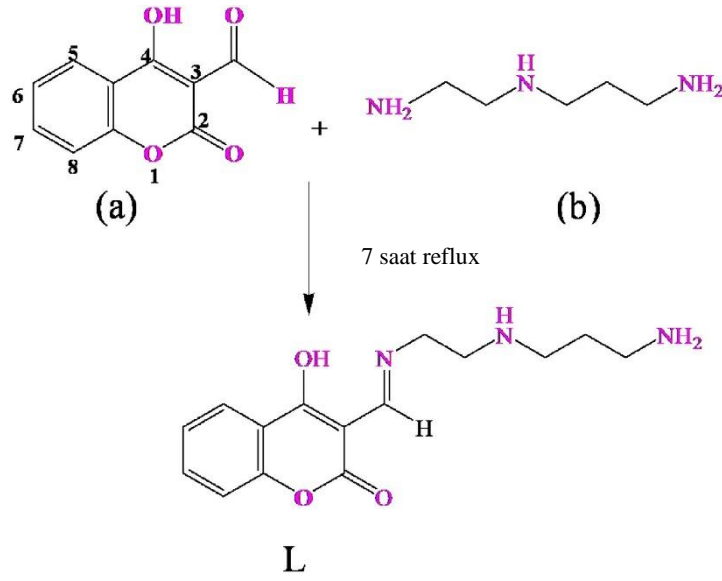
Kumarin bazlı azometin bileşikleri, çeşitli metal iyonları ile koordinasyon oluşturabilen donör atomlarına sahiptir. Kumarin bileşiklerinin değişik pozisyonlarında farklı elektron çeken ve elektron veren grupların varlığı sayesinde elektromanyetik spektrumun ilgili bölgesindeki absorbanslarının değiştiği bilinmektedir. Literatürde, kumarin bazlı Schiff bazına ait azometin gruplarının (-C=N-) geçiş metalleri ile bağlanması sayesinde çıplak gözle görülebilen renk değişimine dayalı kemosensörler geliştirildiği görülmektedir [12].

Kumarin sentezi ilk olarak 1868'de Perkin reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kumarin yapısı Şekil 2.14'te belirtilmiştir [35].

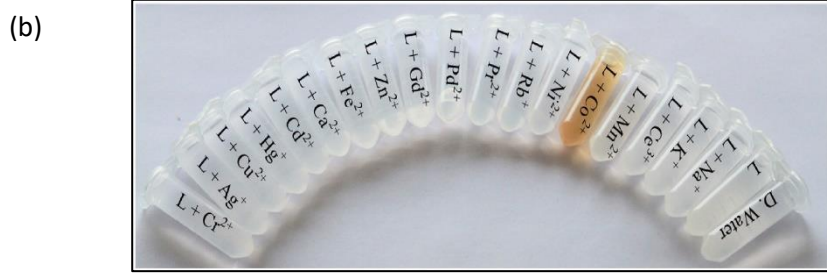
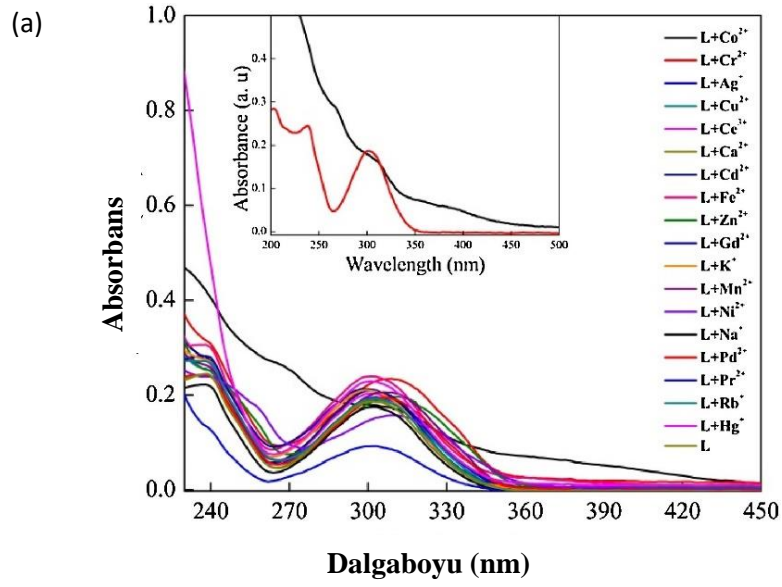


Şekil 2.14. Kumarin yapısı [35].

Vashisht ve ark. (2019) gerçekleştirdikleri çalışmada, 4-Hidroksi-2-oxo-2h-kromen-3-karbaldehit (a) ve N-(2-Aminoetil)-1, 3-propandiamin (b) reaksiyonu sonucu kumarin temelli yeni bir ligand (L) sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, Co²⁺ tayini için geliştirilen sensörün gözlenebilme sınırı $7,09 \times 10^{-6}$ M, cevap süresi ise 3 dakika olarak rapor edilmiştir [12]. Kumarin temelli bir Schiff bazı olan bu ligandın sentez mekanizması Şekil 2.15’de, çeşitli metal iyonları varlığında ligandın renk değişimleri ve L-Co²⁺ kompleksine ait UV-GB spektrumu ise Şekil 2.16’da verilmiştir.

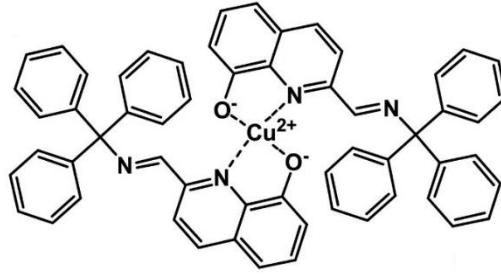


Şekil 2.15. Kobalt tayini için geliştirilen kumarin temelli Schiff bazı sentezi [12].

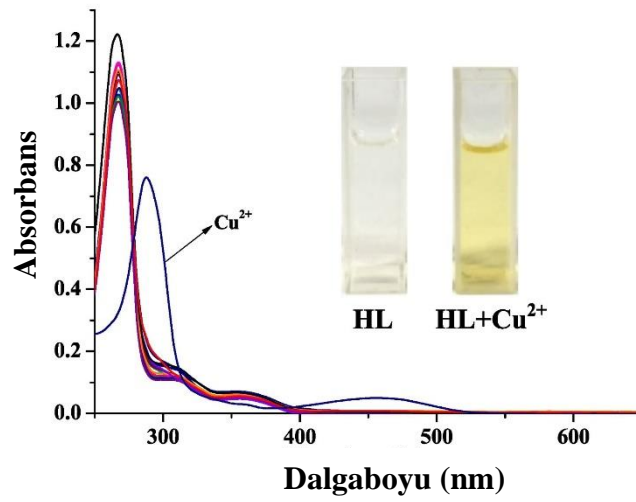


Şekil 2.16. (a) L-Co kompleksine ilişkin UV-GB spektrumu ve (b) çeşitli metal iyonları varlığında L'nin renk değişimleri [12].

Wang ve ark. (2017), trifenilmetilamin ve 8-hidroksikinolin-2-karboksialdehit ile kinolin bazlı bir ligand sentezlemişler (Şekil 2.17) ve spektrofotometrik Cu²⁺ tayini için gözlenebilme sınırını $4,56 \times 10^{-7}$ M olarak rapor etmişlerdir. Çeşitli metal iyonları (1,0 eş değer) varlığında HL'nin (20 µM) UV-GB spektrumu ve Cu²⁺ varlığında HL'nin renk değişimi Şekil 2.18'de verilmiştir [36].



Şekil 2.17. HL-Cu²⁺ kompleksinin yapısı [36].

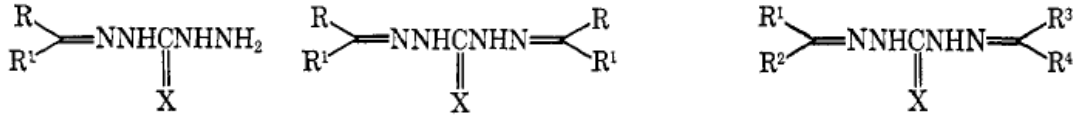


Şekil 2.18. Çeşitli metal iyonları (1,0 eş değer) varlığında HL'nin (20 µM) UV-GB spektrumu ve Cu²⁺ varlığında HL'nin renk değişimi [36].

2.2.1.1.1. Tiyokarbohidrazid Temelli Schiff Bazları

Tiyosemikarbazonların ve tiyokarbohidrazonların metallerle oluşturduğu kompleksler çok çeşitli biyolojik özellik gösterdikleri için bu tür ligandlar son zamanlarda önem kazanmıştır. Tiyokarbohidrazonların uygun karbonil bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen türevlerinin metallerle oluşturdukları komplekslerin genellikle metale hidrazinik N atomu ve S atomu üzerinden bağlandığı öngörülmüştür.

Tiyokarbohidrazidlerin her iki hidrazin grubu karbonil bileşikleri ile reaksiyon vererek mono ve dihidrazonlar olmak üzere çeşitli kristal yapılar oluşturma eğilimindedirler (Şekil 2.19). Genellikle dihidrazonlar monohidrazonlardan daha hızlı oluşurlar. Monohidrazonlar ise şartları özel olarak kontrol altında tutulan reaksiyonlarla oluşabilmektedir.



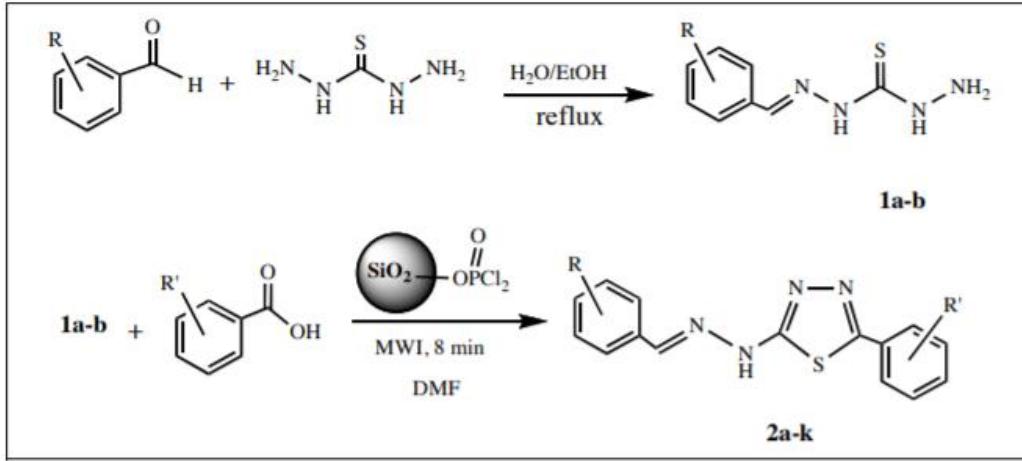
Şekil 2.19. Mono ve dikarbohidrazonlar [37].

Tiyokarbohidrazidler aldehit veya ketonlarla 1:2 mol oranında reaksiyon vererek 1,5-bistiyokarbohidrazonları (X=S) oluştururlar. Bunlar genellikle yüksek kristal özellik gösterirler. Belirli koşullarda tiyokarbohidrazidin karbonil bileşiklerine karşı birinci ve ikinci hidrazin grubunun reaktivitesi farklılık gösterir. Dihidrazonlar, aseton, asetofenon ve dibenzil varlığında aşırı miktarda keton ile uzun süreli kaynatılması sonucu elde edilir.

Tiyokarbohidrazitler hem asidik hem de bazik özellikler gösteren amfoterik yapılardır ve hem seyreltik asitlerde hem de bazlarda da çözünürler. Karbondioksit içermeyen su ortamında doymuş çözeltilerinin pH'ı 6,95'dir.

1,3,4-tidiazol bileşiklerinin Schiff bazları antibakteriyel, fungisidal, antikanser, antitüberküler, antienflamatuvar ve leşmanisidal olmak üzere geniş kapsamda faaliyet gösterdikleri için tıbbi ve tarımsal alanda ilgi görmektedir.

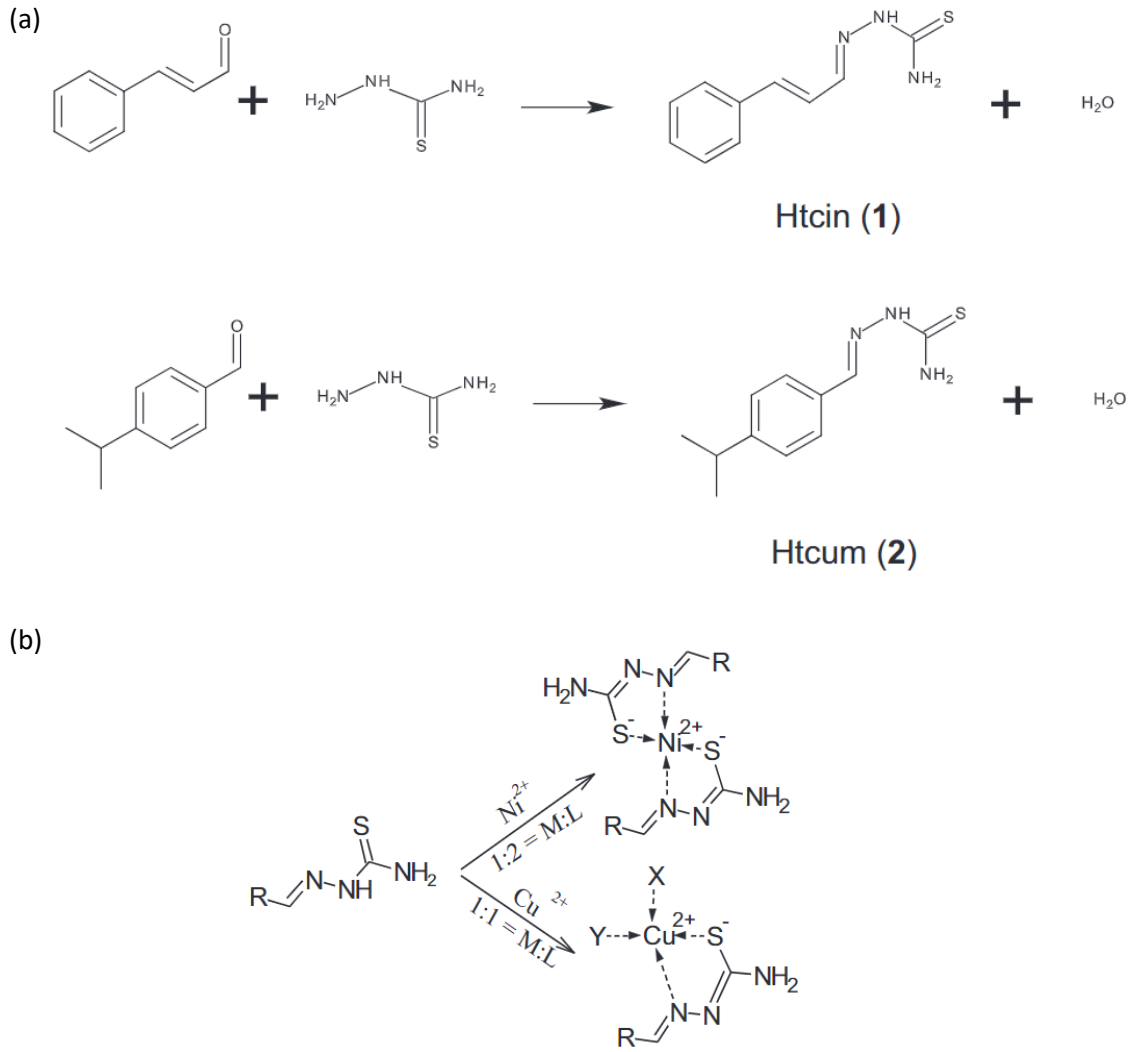
Zheng Li ve ark. (2008) tarafından, benzaldehit tiyokarbohidrazit ve aromatik karboksilik asit reaksiyonu sonucu sentezlenen benzaldehit (5-aril-1,3,4-tiyadiazol-2-il) hidrazon, yüksek verim ve kısa reaksiyon süresiyle avantajlı bir prosedür olarak belirtilmiştir (Şekil 2.20) [41].



Şekil 2.20. Tiyokarbohidrazid ile hazırlanan benzaldehit (5-aril-1,3,4-tiyadiazol-2-il) hidrazon Schiff bazı [38].

Karbohidrazid ve tiyokarbohidrazidler karbonik ve tiyokarbonik asitlerin hidrazin türevleridir. Heterosiklik sentezlerde kullanılan tiyokarbohidrazidler, birçok organik heterosiklik halka sistemleri için anahtar görevi gören RNHCSNHR fonksiyonel grubu içerir.

Tiyokarbohidrazid Schiff bazları antibakteriyel, antifungal ve antikanser özellikler de dahil olmak üzere tıbbi ve farmasötik alanda biyolojik faaliyet gösteren önemli bileşiklerdir. Pelosi ve ark. (2014), trans-sinamaldehit tiyosemikarbazon (Htcin) ve kuminaldehit tiyosemikarbazon (Htcum) schiff bazlarını sentezleyerek, bu ligandların bakır ve nikel komplekslerini oluşturmuşlardır (Şekil 2.21). Sinemaldehit antikanser aktivitesi için incelenirken kuminaldehit antitümör ajanı olarak etkinliğini doğrulamak amacıyla incelenmiştir [39]. Literatürde, tiyosemikarbazonlarla oluşturulan benzer ligandlarla ve Cu¹⁺ ve Cu²⁺ ve Pd²⁺ ve Pt²⁺ komplekslerinin antimikrobiyal, anti-tirozinaz aktiviteleri ve DNA bağlama ve nükleaz üzerine birçok çalışma yapılmıştır.



Şekil 2.21. (a) Htcin ve Htcum schiff bazlarının reaksiyon mekanizmaları ve (b) bu ligandların Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ile oluşturdukları kompleks yapıları [39].

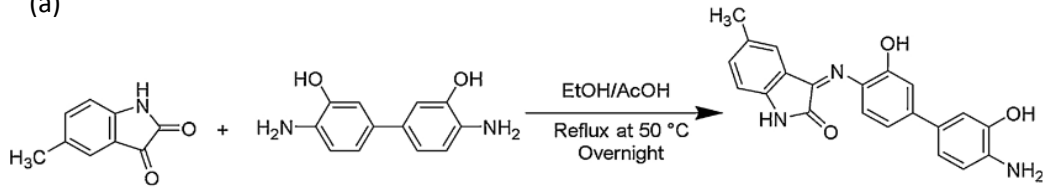
2.2.1.1.2. $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ Tayini İle İlgili Literatürde Yer Alan Schiff Bazları

Trivedi ve ark. (2019), Hg^{2+} ve AsO_4^{3-} iyonlarının kolorimetrik tayini için izatin temelli üç farklı sensör (CS1-CS3) sentezlemişlerdir. Şekil 2.22'de CS1 ve CS2 sensörlerine ait sentez mekanizmaları verilmiştir [40]. İzatin temelli Schiff bazları genel olarak izatin keto grubunun imin veya azometin ($-\text{C}=\text{N}-$) fonksiyonel grubu taşıyan farklı aromatik primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmektedir. İzatin Schiff

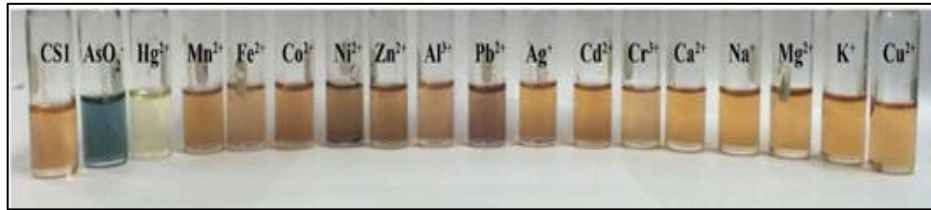
bazlarının antitümör, antimikrobiyal, antienflamatuar, antikonvülsan, antiviral, anti HIV, antioksidan, CNS depresan aktiviteleri gibi sayısız biyolojik özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir [41].

Bu çalışmada, sentezlenen CS1, CS2 ve CS3 Schiff bazlarının, Hg^{2+} ile oluşturdukları komplekslerin gözlenebilir sınırları sırasıyla 0,83 ppm, 0,93 ppm, 0,79 ppm olarak belirtilmiştir.

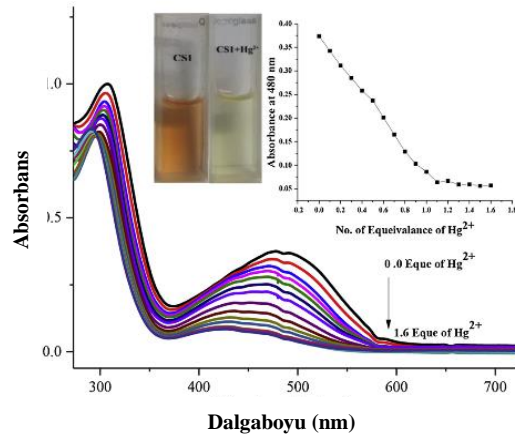
CS1 (a)



(b)

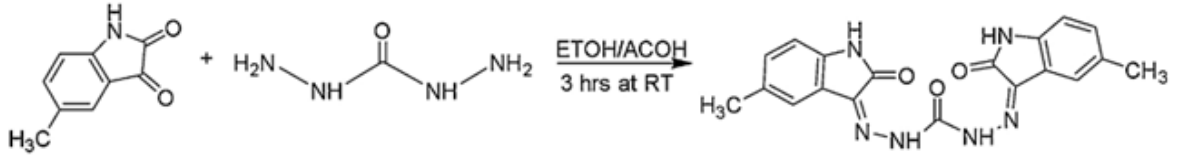


(c)

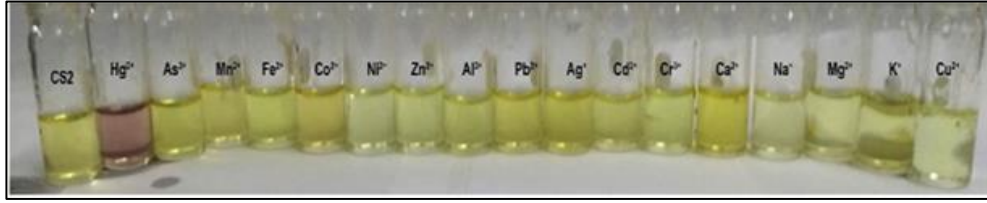


CS2

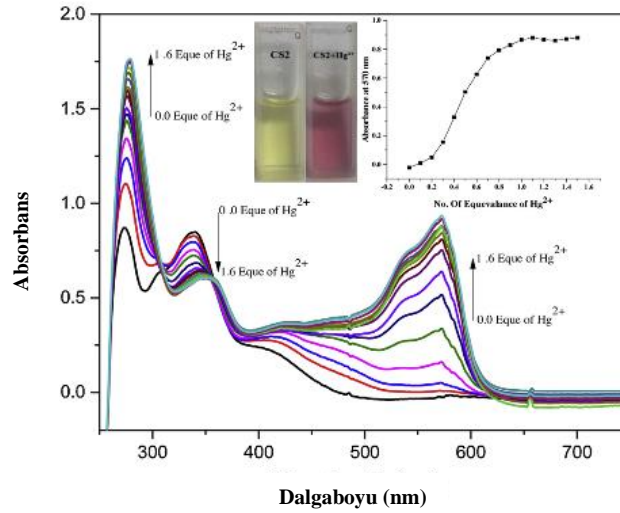
(a)



(b)



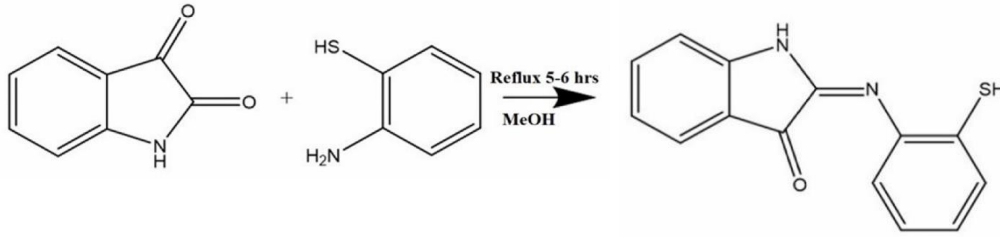
(c)



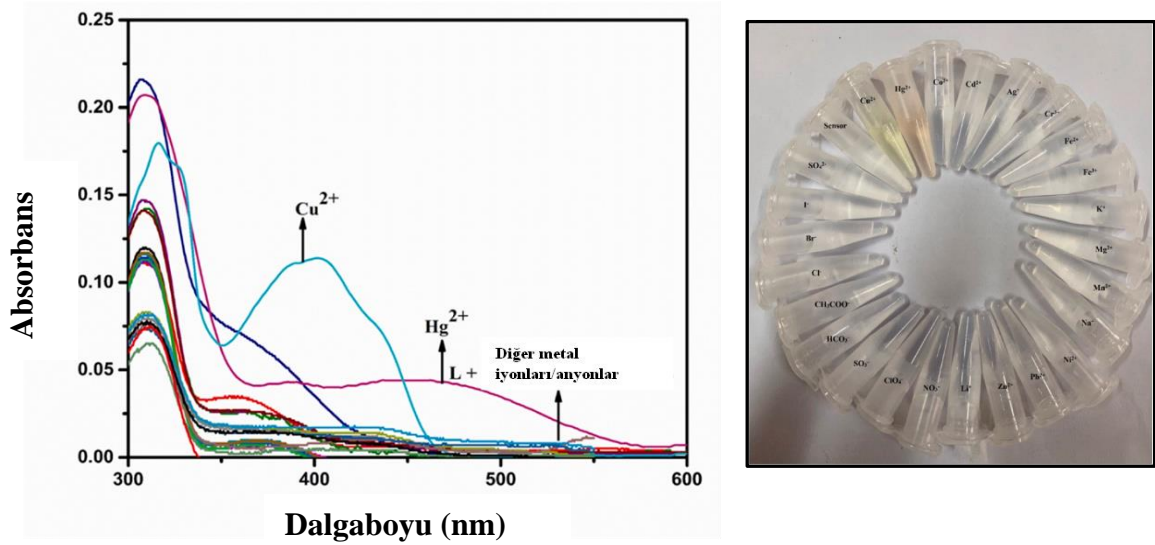
Şekil 2.22. İzatin temelli CS1 ve CS2 sensörlerine ait (a) sentez mekanizmaları ve çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile L'nin (b) renk değişimleri (c) UV-GB spektrumları (CS1, 8×10^{-5} M, DMSO; CS2, 5×10^{-5} M, DMSO [40]).

Kaur ve ark. (2022) tarafından izatin ve 2-aminotiyofenol kondenzasyon reaksiyonu sonucunda bir Schiff bazı sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Ligand L'nin Cu^{2+} ile etkileşimi sonucunda renksiz çözeltiden sarıya, Hg^{2+} ile etkileşimi sonucunda ise renksiz çözeltiden turuncuya çıplak gözle algılanabilen renk değişimi görülmüştür (Şekil 2.24). L'ye çeşitli

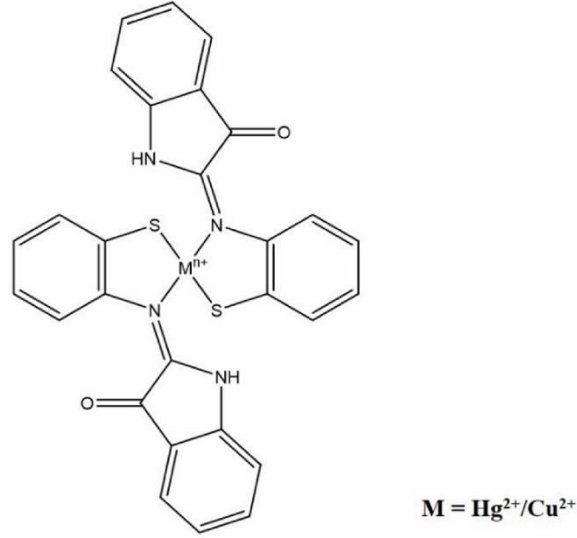
metal iyonlarının eklenmesi üzerine, her iki metal iyonunun farklı batokromik kaymalarının, onları birbirlerinden ve diğer metal iyonlarından ayırdığı gözlenmiştir. Absorbsiyon spektrumunda Hg^{2+} için 460 nm ve Cu^{2+} için 410 nm'de gözlenen büyük değişim, L'nin $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ile seçici etkileşimini göstermektedir (Şekil 2.24). Bu çalışmada, Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için L ile stokiyometrik bağlanma oranı 2:1 (Şekil 2.25) ve gözlenebilme sınırları sırasıyla $1,8 \times 10^{-7}$ M ve $0,5 \times 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir [42].



Şekil 2.23. Kemosensörün sentez mekanizması [42].

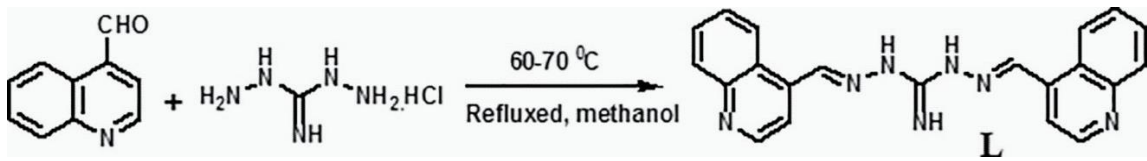


Şekil 2.24. Çeşitli metal iyonlarının eklenmesi ile L'nin (a) renk değişimi ve (b) UV-GB spektrumu [42].

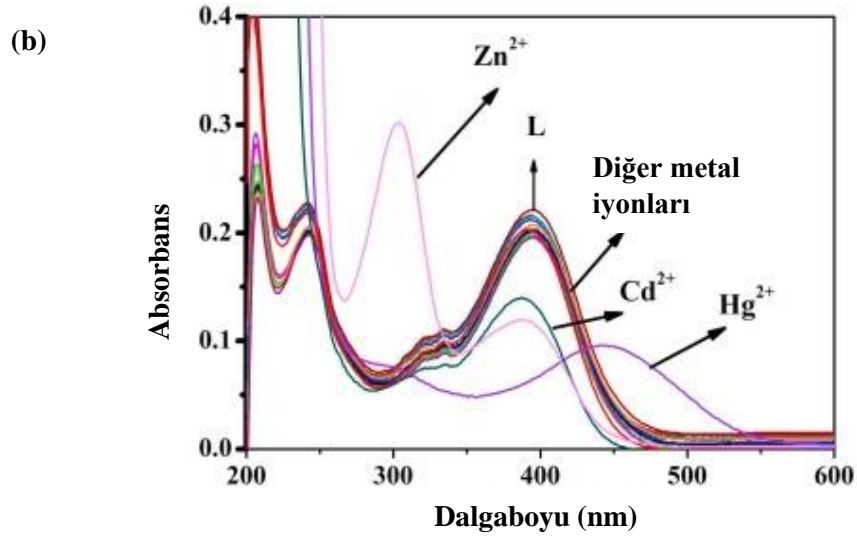
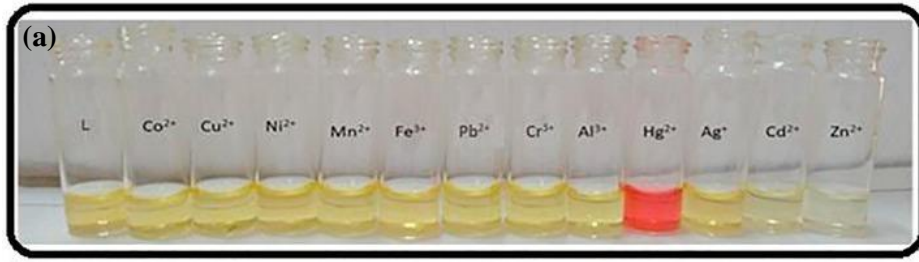


Şekil 2.25. Sensör L'nin Cu²⁺/Hg²⁺ iyonları ile bağlanma mekanizması [42].

Hg²⁺ tayini için guanidin bazlı kolorimetrik Schiff baz temelli bir kemosensör, Patra ve ark. (2019) tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.26). Bu çalışmada, Hg²⁺ ve L arasında 2:1 oranında gerçekleşen ve çözelti renginin sarıdan kırmızıya dönmesiyle, çıplak gözle gözlemlenen bir kompleks ortaya çıkmıştır (Şekil 2.27). 440 nm'de maksimum absorbands değerine ulaşan kemosensör için bağlanma sabiti 5,0 x10⁹ M⁻¹ ve gözlenebilme sınırı 9,90 x 10⁻⁷ M olarak belirtilmiştir [43].

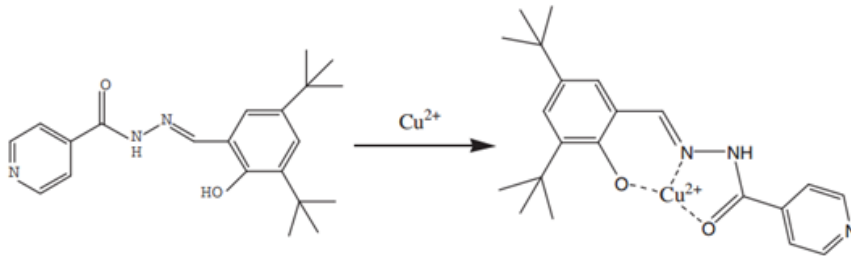


Şekil 2.26. Kemosensörün sentez mekanizması [43].

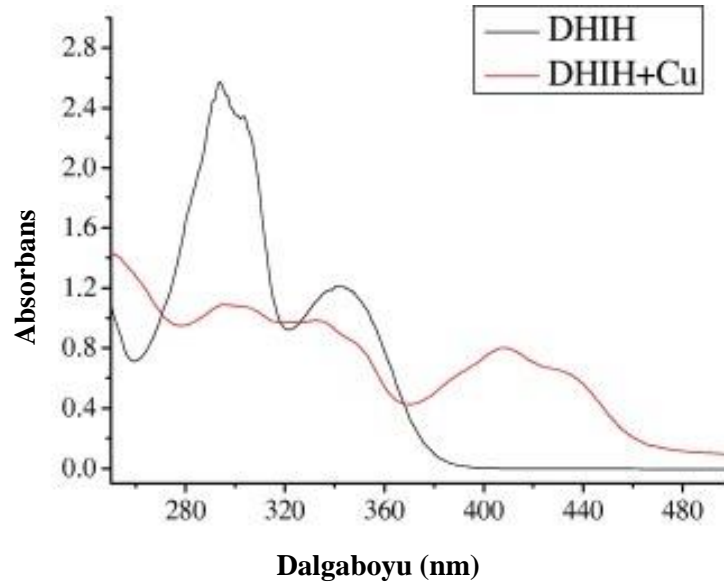
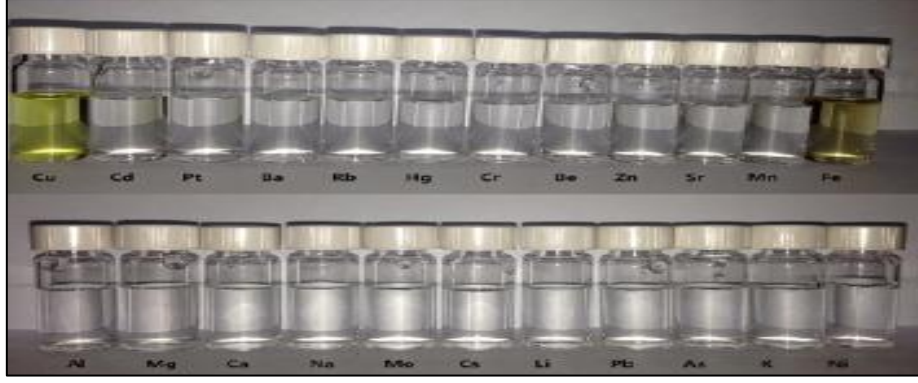


Şekil 2.27. Çeşitli metal iyonlarının (5 eş değer) eklenmesi ile L'nin (10 μ M) (a) renk değişimi ve (b) UV-GB spektrumu [43].

İzonikotik asit hidrazid Schiff bazı (N'-(3,5-di-tert-butyl-2-hidroksi-benzilidin) izonikotinohidrazid) (DHIH) (Şekil 2.28) ile Cu^{2+} tayini için geliştirilen sensörde $5,24 \times 10^{-7}$ M gözlenebilir sınıırı elde edilmiştir [44]. 400- 440 nm aralığında Cu^{2+} ve DHIH arasında 1:1 oranında gerçekleşen ve çözelti renginin sarıya dönmesiyle kolayca gözlemlenen bir kompleks ortaya çıkmıştır (Şekil 2.29).

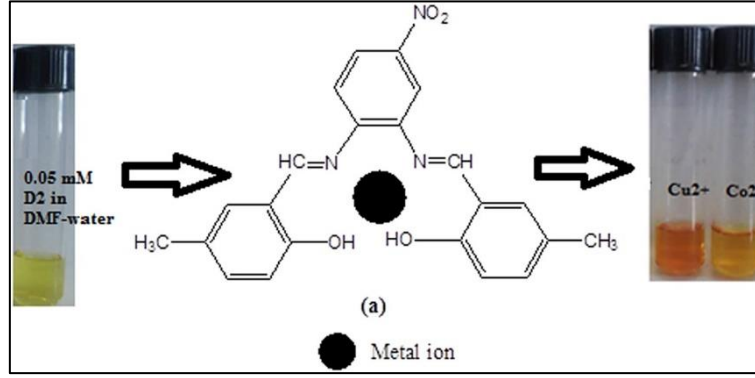


Şekil 2.28. DHIH ve bakır kompleksi [44].



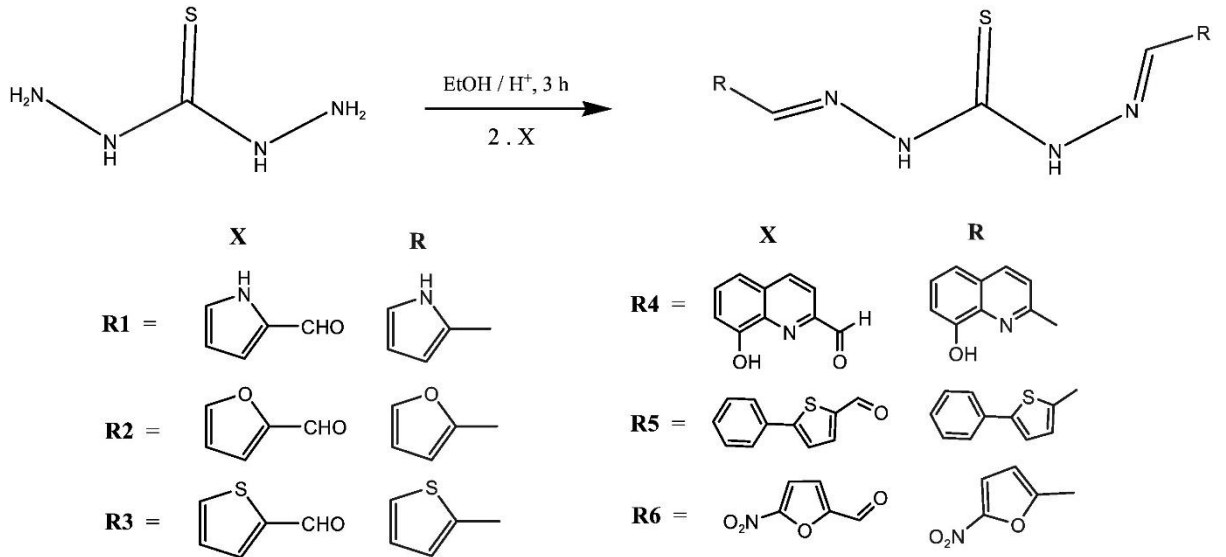
Şekil 2.29. DHIH ($1,0 \times 10^{-4}$ M) ve DHIH-Cu²⁺ ($1,0 \times 10^{-4}$ M) kompleksine ait (a) UV-GB spektrumu ve (b) çeşitli metal iyonlarının ($1,0 \times 10^{-4}$ M) eklenmesi ile DHIH renk değişimi [44].

Metal iyonlarının tayinlerine diğer bir örnek ise nitro grupları içeren iki simetrik diimin Schiff bazının 4-nitro-o-fenilendiamin ve salisilaldehit kondenzasyonu ile sentezlenmiş olduğu çalışmadır. Cr³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının tayini için UV-GB spektrofotometre kullanılmıştır. Ligandın Cu²⁺ ve Co²⁺ ile etkileşimi sonucunda çözelti renginin sarıdan turuncuya, diğer metallerle etkileşimi sonucunda ise koyu sarı renge döndüğü gözlenmiştir. Bu çalışmaya ait ligandın yapısı ile ligandın Cu²⁺ ve Co²⁺ ile gerçekleştirdiği komplekslere ait renk değişimi Şekil 2.30'da verilmiştir [45].



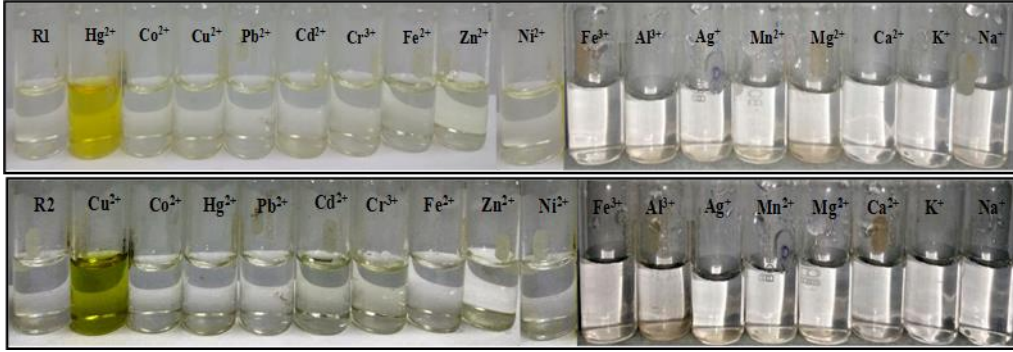
Şekil 2.30. Diimin Schiff bazı ve Cu^{2+} ve Co^{2+} komplekslerine ait renk değişimi [45].

Literatürde ağır metal tayini için tiyokarbohidrazid ve tiyosemikarbohidrazid ligandlarının bazı metal kompleksleri tanımlanmıştır. Momidi ve ark. (2017), Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} tayini için tiyokarbohidrazid temelli altı (R1-R6) farklı sensör geliştirmişlerdir [5]. Bu çalışmaya ait sentez basamakları (Şekil 2.31) ve çeşitli iyonların varlığındaki R1 ve R2 sensörlerine ait renk değişimleri (Şekil 2.32) verilmiştir.



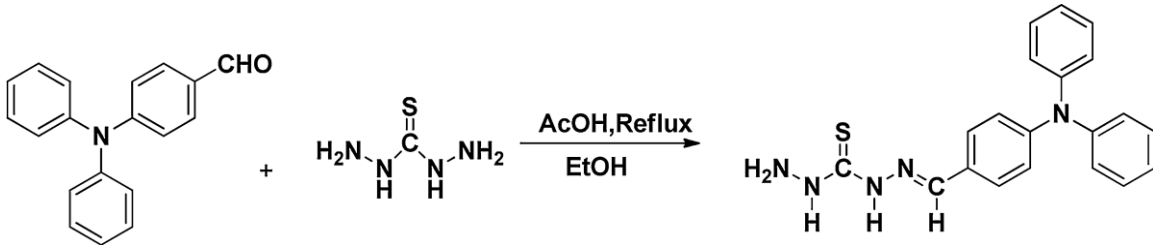
Şekil 2.31. Tiyokarbohidrazid temelli Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} sensörleri (R1-R6) [5].

Tiyokarbohidrazid ve R1-R6 reseptörlerinin metal iyonları ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu belirtilmiştir. Gözlenebilme sınırları, R1 ve R4 sensörleri ve Hg^{2+} kompleksleri için sırasıyla $2,72 \times 10^{-6}$ ve $0,70 \times 10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. R2, R5 ve R6 sensörleri Cu^{2+} ile renkli kompleksler vermiştir ve gözlenebilme sınırları sırasıyla $3,34 \times 10^{-6}$, $0,90 \times 10^{-6}$ ve $1,20 \times 10^{-6}$ olarak verilmiştir.

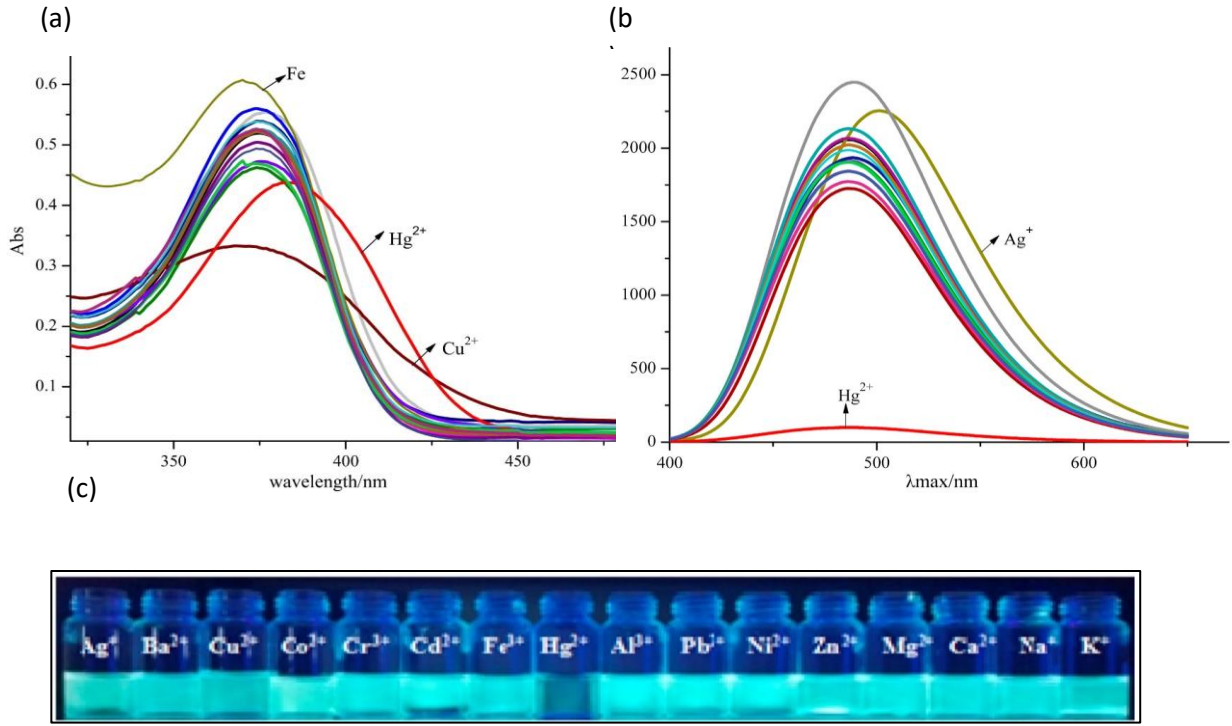


Şekil 2.32. R1, R2 sensörlerine ait çeşitli metal iyonları (2 eş değer) varlığındaki renk değişimleri [5].

Z. Xie ve ark. (2017), sulu ortamda Hg^{2+} tayini için bir mono-thiosemikarbazon Schiff bazı olan (N'-(4-difenilamino)benzylidene)hydrazinecarbothiohydrazide) (M1)'i sentezlemişlerdir (Şekil 2.33). 4-(difenilamino)benzaldehit ve simetrik diamin-tiyokarbohidrazinin reaksiyonu sonucu oluşan Ligandın (M1) ve Hg^{2+} -M1 kompleksinin UV-GB spektrumu aşağıda Şekil 2.34'de verilmiştir. Bu çalışmada gözlenebilme sınırı $3,11 \times 10^{-8}$ olarak belirtilmiştir [6].



Şekil 2.33. Ligandın (M1) sentez mekanizması [6].



Şekil 2.34. Çeşitli metal iyonları (10 eş değer.) varlığında M1'e ($1,0 \times 10^{-5}$ M) ait (a) UV-GB ve (b) floresans spektrumları ve (c) floresans renk değişimleri [6].

2.3. Spektroskopik Yöntemler

2.3.1. UV-GB Spektrofotometresi

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının, atom, molekül veya iyonlar ile etkileşimini inceleyen bilim alanıdır. Spektrofotometrik sistemler ise kimyasal bir türü veya derişimini belirlemek için belirli dalga boylarındaki ışınların kullanıldığı tekniklerdir. Bir atom, iyon veya molekül ile elektromanyetik ışınların etkileşimi sonucunda ışın enerjisinin bu türlere aktarılması ve bunun sonucunda elektronların üst enerji seviyelerine uyarılması olayına absorpsiyon adı verilmektedir. Absorplanan bu enerji, molekül, iyon veya atomları uyarılmış hale geçirmektedir. Absorpsiyonla uyarılmış olan bir taneciğin ömrü 10^{-8} saniye kadardır.

UV-GB ışın absorpsiyonu, genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleri ile ilişkilendirilebilmektedir. Bu sayede moleküler absorpsiyon spektroskopisi, bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için kullanılmaktadır [46].

Absorpsiyon spektroskopinin organik moleküllere uygulanması, çoğu zaman n ve π elektronlarının π^* düzeylerine uyarılmasına ilişkin geçişlere dayanmaktadır. Bu geçişler için gerekli enerjiler UV-GB absorpsiyon bantlarına yol açmaktadır (200-700 nm). Hem $n \rightarrow \pi^*$ hem de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, p orbitallerinin kullanıldığı çift bağlı fonksiyonel grupların varlığını gerektirmektedir. Belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplara kromofor adı verilmektedir [46, 47].

Bir molekülün absorpsiyon bandının daha uzun dalgalı boylarına kayması “kırmızıya kayma”, daha kısa dalgalı boylarına kayması ise “maviye kayma” olarak ifade edilmektedir. Çözücünün apolar bir türden polar bir türe değiştirilmesi ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin dalgaboyu daha küçük değerlere kaymaktadır. Polar bir çözücü ile etkileşmesi ile n elektronlarının enerjisinin azalmasına neden olan etki maviye kaymadır [47].

Koordinasyon bileşiklerindeki başlıca elektronik geçişler, ligantta meydana gelen $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, metaldeki geçişler ve liganttan metale yük transferi geçişleridir. Nicel amaçlar doğrultusunda yük-transfer absorpsiyonu gösteren türler, molar absorptiviteyi çok yüksek olduğu için özel bir öneme sahiptir. Bu kompleksler, absorpsiyon yapan türlerin tanınmasında ve tayininde çok duyarlı yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Pek çok anorganik ve organik kompleks, bu tip absorpsiyon göstererek yük-transfer kompleksleri gerçekleştirmektedir. Bir yük-transfer kompleksi, bir elektron akseptörüne bağlanmış bir elektron donörden oluşmaktadır. Metal iyonu içeren çoğu yük-transfer komplekslerinde, metal bir elektron akseptörü olarak işlev görmektedir [46, 47].

2.3.2. Infrared Spektroskopisi

Bir molekülün IR ışınını absorplayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olmaktadır. Işının frekansı molekülün doğal

titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış-verişı gerçekleşmektedir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğü ile ilişkilidir. [46].

Elektromanyetik spektrumda IR ışınları 0,8 μm ile 400 μm dalgaboyu aralığını ifade etmektedir. Bu bölge, yakın IR (0,8-2,5 μm), orta IR (2,5-15 μm) ve uzak IR (15-400 μm) olmak üzere üç bölgeyi kapsamaktadır. Uygulamalarda çoğunlukla orta IR bölge kullanılmaktadır.

FT-IR spektroskopisi ile katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar, belirlenebilmektedir. [46].

2.3.3. NMR Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, organik moleküllerin yapılarının yanı sıra, elektron delokalizasyonu, molekül içi dinamik dengeler ve kinetik veriler ile ilgili önemli bilgiler sağlayan spektroskopik bir yöntemdir. NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alanda organik moleküllerdeki belirli çekirdeklerin radyo frekans bölgedeki ışınlar ile uyarılmasına dayanmaktadır. Özellikle saf haldeki moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. En çok kullanılan NMR spektroskopisi tekniklerinden biri ^1H -NMR'dır ve bu teknik ile moleküldeki hidrojen içeren grupların sayıları belirlenebildiği gibi, komşu gruplar hakkında da bilgi edinilebilmektedir [47].

Bazı çekirdekler spin özelliği taşıyor ve manyetik momente sahiptir. Manyetik bir alanda bu tür çekirdeklerin spin hallerinin enerjileri yarıma gösterir. Farklı enerjilerde çekirdek spin hallerinin oluşması için analitin, şiddetli bir manyetik alanda bulunması gerekir. Kuvvetli bir manyetik alanda, alanın indüklediği enerji seviyesinde yarımanın bir sonucu olarak, çekirdekler 4-900 MHz aralığındaki radyo frekans bölgedeki elektromanyetik ışınları absorplar ($\lambda = 0,6-10 \text{ m}$). Dışardan bir manyetik alan uygulanmadığı durumda, çekirdeğin manyetik kuantum hallerinin enerjileri birbirine eşittir. Güçlü bir manyetik alanda çekirdeklerin spini dış manyetik alan ile aynı yönde olması düşük enerji düzeylerine karşılık gelirken, zıt yönlendirilmesi yüksek enerji düzeylerine karşılık

gelmektedir. Düşük enerji düzeyinde radyo frekans ışını absorplanırsa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçer ve yüksek enerji durumundan tekrar düşük enerji durumuna döner. Bunun sonucunda dinamik bir denge kurulmuş olur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı (NMR) denir [46,48].

2.3.4. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi, atom ve moleküllerden gaz fazında iyon oluşturma ve bu iyonları kütle/yük oranlarına göre ayırma prensibine dayanan ve molekül ağırlıklarını tespit etmek için kullanılan bir yöntemdir. Ayırmanın gerçekleşebilmesi için cihaz içinde oluşturulan elektromanyetik alanlar iyonların hızını ve yönünü etkilemektedir. İyon hareketleri, iyonun kütlesiyle ters, yüküyle doğru orantılı olarak etkilenmektedir. İyon bağlı çokluğuna karşı m/z oranını gösteren kütle spektrumları sayesinde moleküler kütle tespit edilebilmektedir. Kütle spektrometresi cihazı temel olarak iyonlaştırıcı kaynağı, kütle analizörü, iyon detektörü ve veri işlemcisinden oluşmaktadır.

İyonlaştırıcı kaynağında gaz fazında pozitif ya da negatif yüklü iyonlar üretilmektedir. İyonlaştırma tekniklerinin geliştirilmesi ile kütle spektrometrelerinin analitik kapasitesi oldukça artmıştır. İyonlaştırıcı kaynaklar arasında çoğunlukla tercih edilen ESI numunenin atmosferik basınçta iyonize edilmesi, MALDI ise iyon üretimi için darbeli bir lazer ışınından numuneye enerji aktarımına dayanan yumuşak iyonizasyon teknikleridir. İyonlaştırıcı kaynaktan oluşturulan iyonların ayrılmasını sağlayan kısım analizördür. Kolay kullanımı ve maliyetinin düşük olması sayesinde sıklıkla kullanılan analizörler, kuadropoller, uçuş süresi (TOF) cihazları ve iyon tuzaklarıdır. MALDI-TOF kütle spektrometresi biyomoleküllerin ve büyük moleküllerin analizi için kullanılabilir [49].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

Ligandın sentezinde tiyokarbohidrazid (Sigma-Aldrich), sinnamaldehit (Sigma-Aldrich) ve çözücü olarak etanol (Sigma-Aldrich, USA) kullanılmıştır. Metal iyonlarının stok çözeltileri için HgCl_2 , AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën), NaCl (Fluka) kullanılmıştır ve bu tuzlar deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. Standart çözeltiler ise stok çözelti deiyonize su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Ligandın stok çözeltisi Bis-Tris/ $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7) ile hazırlanmıştır.

Çözücü olarak asetonitril (CH_3CN), dimetil sülfoksit (DMSO), metanol (MeOH), kloroform, diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (DMF) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Tampon çözelti olarak kullanılan Bis-Tris (Sigma-Aldrich) deiyonize suda çözülmüş (100 mM) ve daha sonra 10 mM olacak şekilde $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h) çözeltisi ile seyreltilmiştir. Tampon çözeltisinin pH'ı, seyreltik HCl (Merck) ve NaOH (Merck) çözeltileri ile ayarlanmıştır [50]. EDTA-Na tuzu, Potasyum tiyosiyanat ve Sodyum borhidrür (NaBH_4) (Merck) deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

UV-GB absorbans ölçümleri, dalga boyu 280-700 nm aralığında, 10 mm ışın yoluna sahip kuvars küvetler kullanılarak, Perkin Elmer, Lambda 35 UV-GB Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Ligandın FT-IR spektrumları (Thermo Scientific Nicolet İS5 model) İD5 ATR modunda alınmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker 400 AV (400 MHz) marka cihazda DMSO- d_6 çözücülerini kullanılarak, MALDI-MS analizleri, MALDI-TOF/TOF-MS spektrometresi (m/z 0-500, RapifleX, Bruker) ve LC-MS/MS (Maxis II ETD, Bruker) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

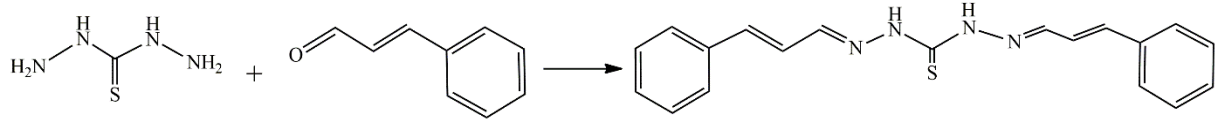
Deneyisel çalışmalarda kullanılan deiyonize su, Thermo Scientific Barnstead Smart 2 Pure model deiyonize su cihazından temin edilmiştir. Çözeltilerin karıştırılmasında, WiseStir ve İKA KS 260 model manyetik karıştırıcı, Fisons marka vorteks kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında ise Thermo Scientific Orion Star A211 model pH metre kullanılmıştır. Ligandın erime noktası, Opti-Melt otomatik erime noktası cihazı ile, elementel içeriği ise Leco Truspec Micro Elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Sensör L'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada tiyokarbohidrazid ve sinnamaldehit reaksiyonu sonucu metal iyonları ile renkli kompleks oluşturması beklenen bir Schiff bazı sentezlenmiştir. Ligandın sentezi için tiyokarbohidrazid (3,0 mmol), etanol içinde çözülmüş, sinnamaldehit (6,3 mmol) ve HCl, tiyokarbohidrazid çözeltisine sürekli karıştırılarak ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda oluşan sarı çökelek süzölmüş, soğuk etanol ile yıkanmış ve daha sonra etanolde yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Sarı kristal halindeki ürün 25°C'de kurutulmuştur. Şekil 3.1'de, sentezlenen sensörün (L) yapısı ve reaksiyon mekanizması verilmiştir. Elde edilen yapı 1,5-disinnamiliden-tiyo karbonohidrazit (L) olarak adlandırılmış, Hg²⁺ ve Cu²⁺ tayininde kimyasal sensör olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen molekülün kapalı formülü C₁₉H₁₈N₄S (L) ve teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı 334,44 g/mol'dür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda molekül ağırlığı 335,18 (M+H)⁺ olarak tespit edilmiş ve erime noktasının 167 °C olduğu bulunmuştur. L'nin, CH₃CN, DMSO, DMF ve MeOH'da tamamen, DCM, THF ve kloroformda ise kısmen çözüldüğü belirlenmiştir. Ürün verimi %68 olarak tespit edilmiştir. Karakterizasyonu için FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1. 1,5-disinnamiliden-tiyo karbonhidrazit (L) sentezi.

3.3.2. Çözücü Seçimi

L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile kompleks oluşturduğu uygun çözücü ortamını tespit edebilmek için, farklı polaritelere sahip organik çözücülerde hazırlanan 1×10^{-5} M ligand kullanılmıştır. Bu amaçla CH_3CN , DMSO, DMF, MeOH, DCM, THF ve Kloroform çözücü olarak incelenmiştir. Farklı çözücülerde çözülmüş olan L üzerine 1×10^{-2} M Hg^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilisinden 1,5 μL eklenerek UV-GB absorpsiyon spektrumlarında 300-700 nm aralığında absorpsiyon bantları kaydedilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çözücü olarak CH_3CN , DMSO, DMF and MeOH kullanıldığı durumda L çözeltilisine, Hg^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinin eklenmesi ile birlikte belirgin sarı renk gözlenmiştir. DMSO kullanıldığında, Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile birlikte Ni^{2+} ve Co^{2+} içeren çözeltilerde de sarı renk gözlenmiştir. Çözücü olarak DMF ve MeOH kullanıldığında ise metal iyonlarının sulu çözeltilisinin kademeli olarak eklenmesiyle çökme gözlenmiştir. Bu nedenle Hg^{2+} ve Cu^{2+} tayini için çözücü olarak CH_3CN seçilmiştir. Daha sonra farklı oranlarda (9:1, 6:4, 5:5, 2:8 (h/h)) $CH_3CN:H_2O$ karışımları içeren L çözeltilerine Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları eklenerek absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. pH Etkisi

L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile kompleks oluşturduğu uygun pH değerlerini tespit edebilmek için $CH_3CN:H_2O$ (9:1, h/h) ortamında hazırlanmış 2×10^{-3} M L çözeltilisi stok olarak kullanılmıştır. Bis-Tris deiyonize suda çözülmüş (0,1 M) ve daha sonra 1×10^{-2} M olacak şekilde CH_3CN-H_2O (9:1 h/h) çözeltilisi ile seyreltilmiştir. Bis-Tris/ CH_3CN-H_2O (9:1, h/h) tampon çözeltilisinin, pH'ı 5-10 aralığında, seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. L çözeltilisinin pH'ını 2, 3, ve 4'e ayarlamak için ise seyreltik HCl

kullanılmıştır. Ligandın stok çözeltisinden her bir ölçüm için 30 µL alınarak, tampon kullanıldığı durumda farklı pH lardaki Bis-Tris/ CH₃CN-H₂O (9:1, h/h) tampon çözeltisi (1x10⁻² M) ile 3 mL'ye tamamlanmış, asidik pH'larda ise CH₃CN-H₂O (9:1, h/h) ile 3 mL'ye tamamlanmıştır. Böylece pH 2'den 10'a kadar değişen farklı pH'larda, 2x10⁻⁵ M, 3mL ligand çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan ligand çözeltilerinin üzerine 3x10⁻³ M Hg²⁺ çözeltilerinden 10 µL eklenerek oluşan komplekslerin maksimum dalgaboylarında absorbands değerleri ölçülmüştür. Benzer işlem 3x10⁻³ M Cu²⁺ çözeltileri ile de gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Ligandın Seçiciliği

Bu çalışmada CH₃CN:H₂O (9:1, h/h), Bis-TRIS (10mM) pH 7 ortamında hazırlanmış, 1x10⁻⁵ M, 3mL L çözeltisine, 1x10⁻² M katyon çözeltilerinden (Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺) ve 1x10⁻² M anyon çözeltilerinden (NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, CrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻) 1,5 µL eklenerek, absorbands ölçümleri alınmıştır. Ayrıca Ligandın, Hg²⁺ ve Cu²⁺'ya karşı seçiciliğindeki olası girişimler, diğer katyonlar 2 eş değer olacak şekilde eklenerek değerlendirilmiştir.

3.3.5. UV-GB Titrasyonu

L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarına karşı seçiciliği ve spektral değişimleri UV-GB titrasyon çalışması ile incelenmiştir. Bu amaçla, 2x10⁻⁵ M, 3 mL L çözeltisine, 3x10⁻³ M Hg²⁺ ve Cu²⁺ çözeltilerinden 0,1- 20 µL arasında kademeli artışlarla ekleme yapılmış ve oda sıcaklığında absorbands değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmada çözücü olarak CH₃CN:H₂O (9:1, h/h), Bis-TRIS (10mM) pH 7 kullanılmıştır.

3.3.6. Bağlanma Stokiyometrisi ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi

Kompleks stokiyometrisini belirlemek için kullanılan yöntemlerden birisi Job's grafiği kullanmaktır. Job's yönteminin uygulanmasında, ligand derişimi ile metal iyonu derişimi toplamının sabit tutulduğu bir seri çözelti hazırlanmaktadır. Seçilen dalga boyunda çözeltilerin herbirinin absorbansı ölçülerek, elde edilen absorbans değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol oranına karşı grafiğe geçirilmektedir. Grafikteki eğrilerin kesim noktasına karşılık gelen mol oranlarından kompleksin stokiyometrisi belirlenmektedir. Bu çalışmada, Job's yöntemi ile Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile ligandın kompleks stokiyometrisini tespit edebilmek için 5×10^{-3} M ligand çözeltisinden 0; 4,5; 6,0; 7,5; 9,0; 10,5; 12; 13,5 ve 15 μL alınmış ve üzerine 5×10^{-3} M Hg^{2+} ve 5×10^{-3} Cu^{2+} çözeltilerinden 0; 10,5; 9,0; 7,5; 6,0; 4,5; 3,0; 1,5 ve 0 μL hacimlerinde eklemeler yapılmıştır. Tüm çözeltiler Bis/TRIS (10mM, pH 7) tamponu ile 3 mL'ye tamamlanmıştır. L-Hg ve L-Cu komplekslerinin absorbans değerleri ölçülmüştür.

Bir ligand ve metal iyon arasındaki etkileşime ait K bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand eşitliğinden hesaplanabilir. Bu çalışmada L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile bağlanma sabiti değerleri, UV-GB titrasyon sonuçları ve Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

L ve Hg^{2+}/Cu^{2+} arasındaki etkileşim mekanizmasını açıklamak amacıyla, L üzerine farklı derişimlerde Hg^{2+} ve Cu^{2+} eklenerek 1H -NMR titrasyonu gerçekleştirilmiştir. DMSO-d₆ içinde çözülmüş L (0,005 mmol) çözeltisine DMSO-d₆ içinde çözülmüş farklı derişimlerdeki (0,00125-0,01 mmol) Hg^{2+} ve Cu^{2+} çözeltileri ayrı ayrı eklenmiş ve her biri için 1H -NMR spektrumları alınmıştır.

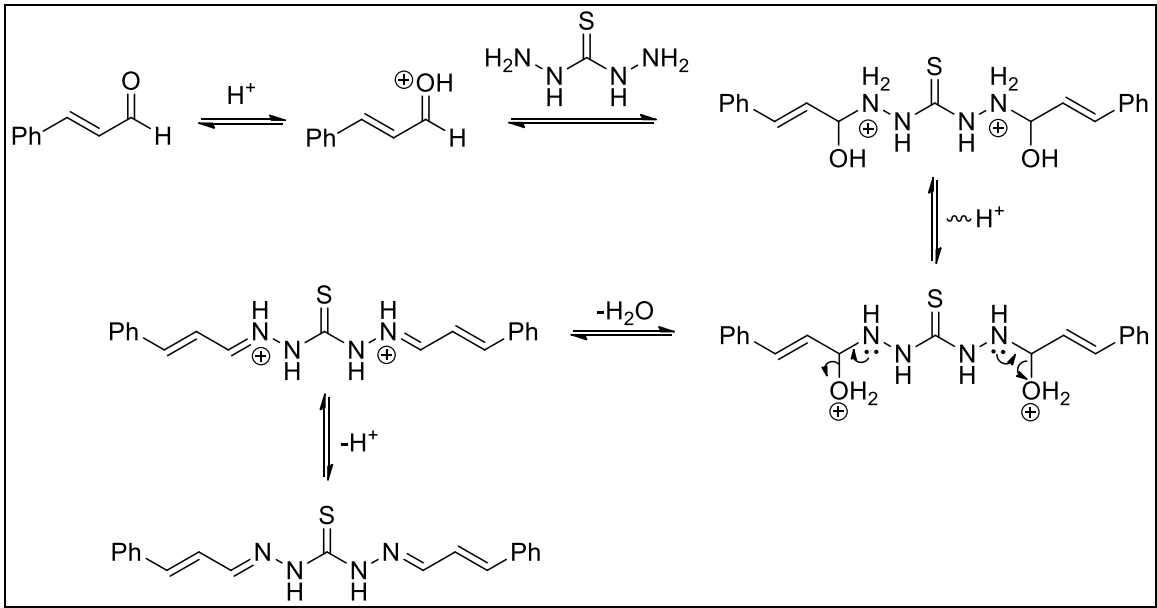
3.3.7. Su Numunelerinde Hg^{2+} ve Cu^{2+} Tayini

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla musluk suyu, içme suyu ve nehir suyu gibi çeşitli kaynaklardan toplanan gerçek su örneklerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Tüm su örneklerine belirli derişimde olacak şekilde Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları eklenmiş ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ligandın Karakterizasyonu

Tiyokarbohidrazid ve sinmaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu reaksiyon için önerilen mekanizma Şekil 4.1'de verilmiştir. Sinmaldehitteki karbonil gruplarının protonlanması mekanizmanın ilk basamağını oluşturmaktadır. Bu yapıya tiyokarbohidrazidin eklenmesini, eklenme ürünü üzerinde proton değişimi takip etmektedir. Daha sonra suyun ayrılması ile iminyum iyonları oluşmaktadır. Bu ara yapının deprotonasyonu sonucunda 1,5-disinnamiliden-tiyokarbohidrazit (L) elde edileceği öngörülmüştür.

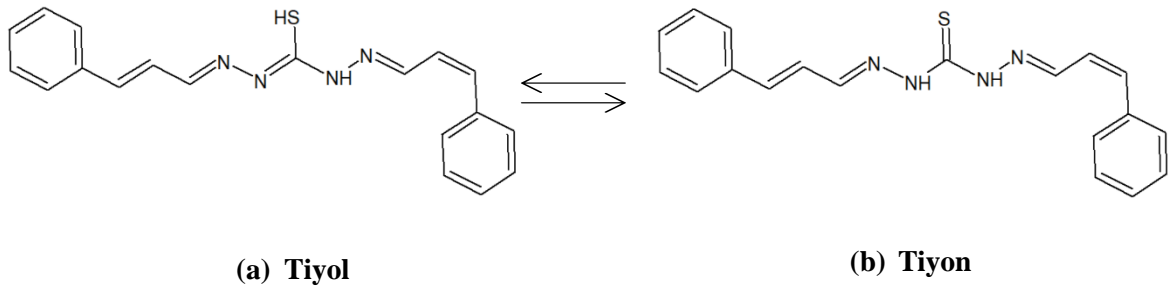


Şekil 4.1. 1,5-disinnamiliden-tiyokarbohidrazit (L) için önerilen sentez mekanizması.

4.1.1. FT-IR Spektrumu

Tiyokarbohidrazit, sinmaldehit ve sentezlenen liganda (L) ait IR spektrumları (ATR) sırasıyla Şekil 4.3'de verilmiştir. L'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3180 cm⁻¹ ve 1558 cm⁻¹'de ν (N-H) gerilme ve eğilme titreşimleri gözlenmektedir. 1626 cm⁻¹'de görülen keskin pik yapıda ν (-CH=N) (imin) grubunun varlığına göstermektedir.

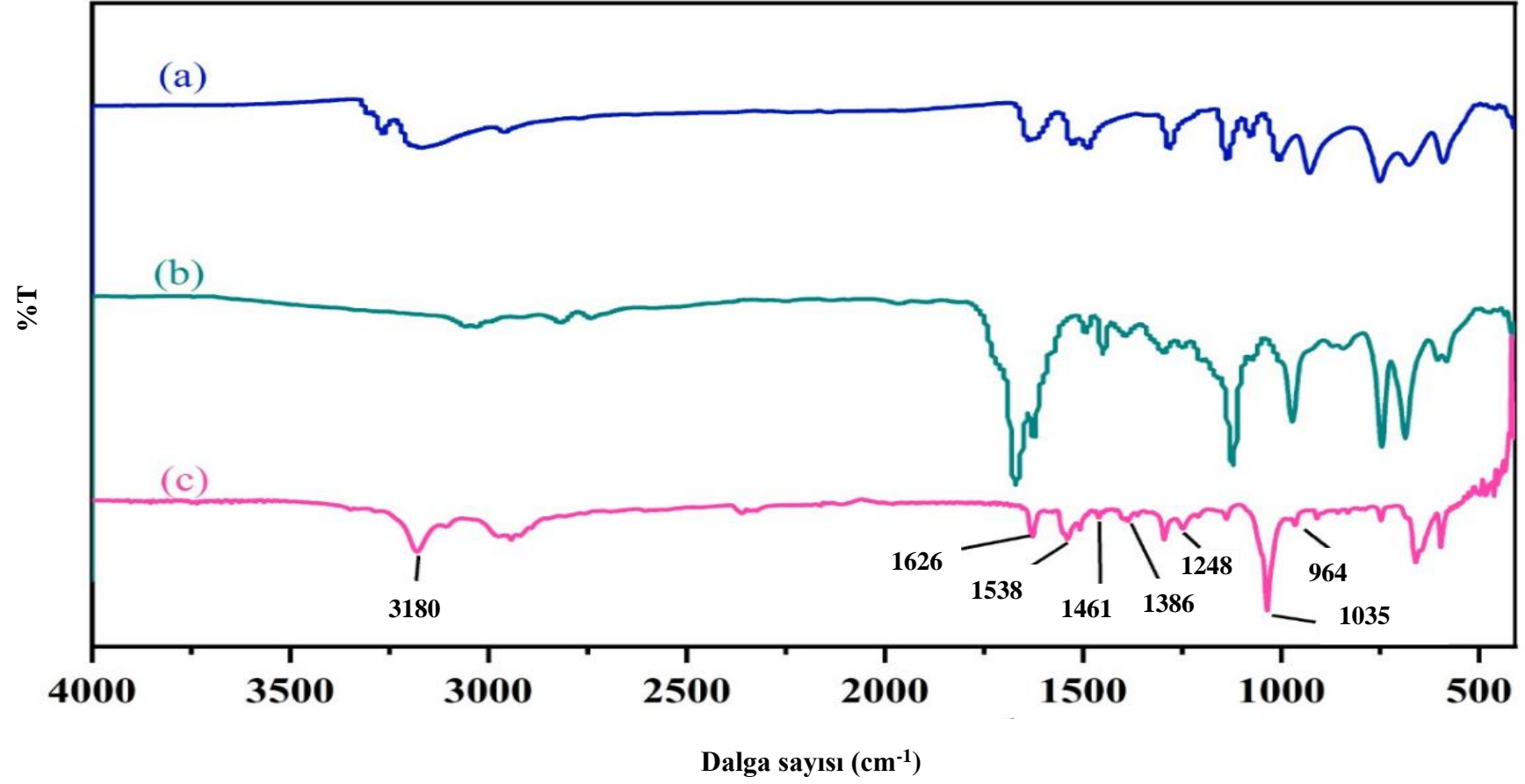
1248 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} ve 964 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla ν (C-N), ν (N-N) ve ν (C=S) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [51,52,53]. 1538 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} ve 1386 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları ise sırasıyla ν (C-H, aromatic), ν (C-H, aliphatic) ve ν (N-N)'nin gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Literatürde tiyokarbohidrazid iskeleti içeren moleküllerin $\text{C}=\text{N}-\text{SH} \leftrightarrow \text{HN}-\text{C}=\text{S}$ olmak üzere tiyol ve tiyon tautomerik özellik gösterdiği ve $-\text{C}=\text{S}$ grubuna komşu grupların simetrik veya anti-simetrik oryantasyon olasılığı olduğu rapor edilmiştir [5]. L molekülünde, bir tiyokarbohidrazid yapısında olduğundan tiyol veya tiyon tautomerik yapıları ve $\text{C}=\text{S}$ grubuna komşu grupların simetrik veya anti-simetrik oryantasyon olasılığı bulunmaktadır (Şekil 4.2). IR spektrumunda, yaklaşık 2500-2600 cm^{-1} 'de (S-H) bandının bulunmaması, katı haldeki L'nin ağırlıklı olarak bir tiyon tautomeri olarak var olduğunu göstermektedir [54,55].



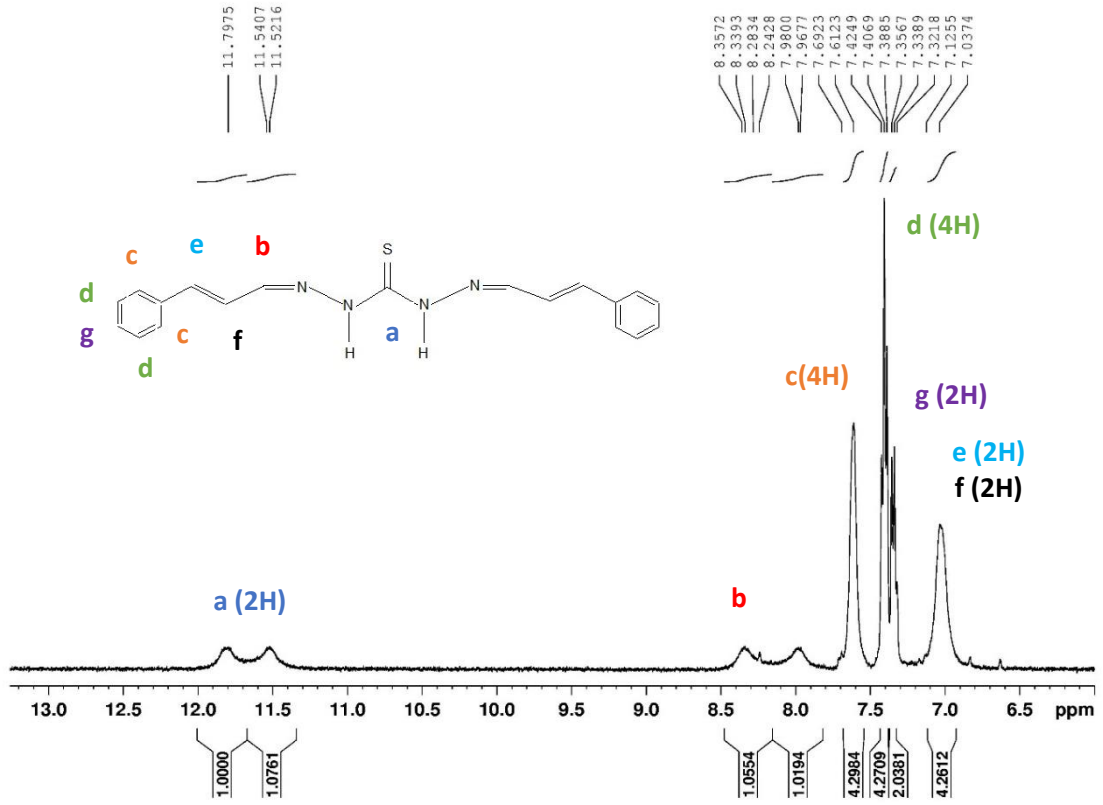
Şekil 4.2. Tiyol-tiyon tautomerinin rezonans yapısı.

4.1.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ analizi için ligand DMSO- d_6 'da çözülmüştür. Şekil 4.4'de verilen spektrum incelendiğinde δ : 11.79 ve 11.52 ppm'de görülen singlet piklerin (NHa) hidrazin protonlarına ve δ : 8.34 ve 8.26 ppm'de görülen singlet piklerin (Hb) azometin protonlarına ait olduğu görülmektedir ve bu durum molekülün anti-simetrik formda olduğunu göstermektedir [50, 54]. δ : 7.3-7.7 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya bağlı (Ar-H) 10 protona ait olup, singlet, dublet, multiplet pikler olarak görülmektedir. δ : 7.00 ppm'de görülen singlet pik ise (CH=C) protonlarını ifade etmektedir. Liganda ait piklerin gözlendiği 6.8-12 ppm aralığına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. Spektrumun tamamı ise Ek-1'de (Şekil E1.1) verilmiştir.



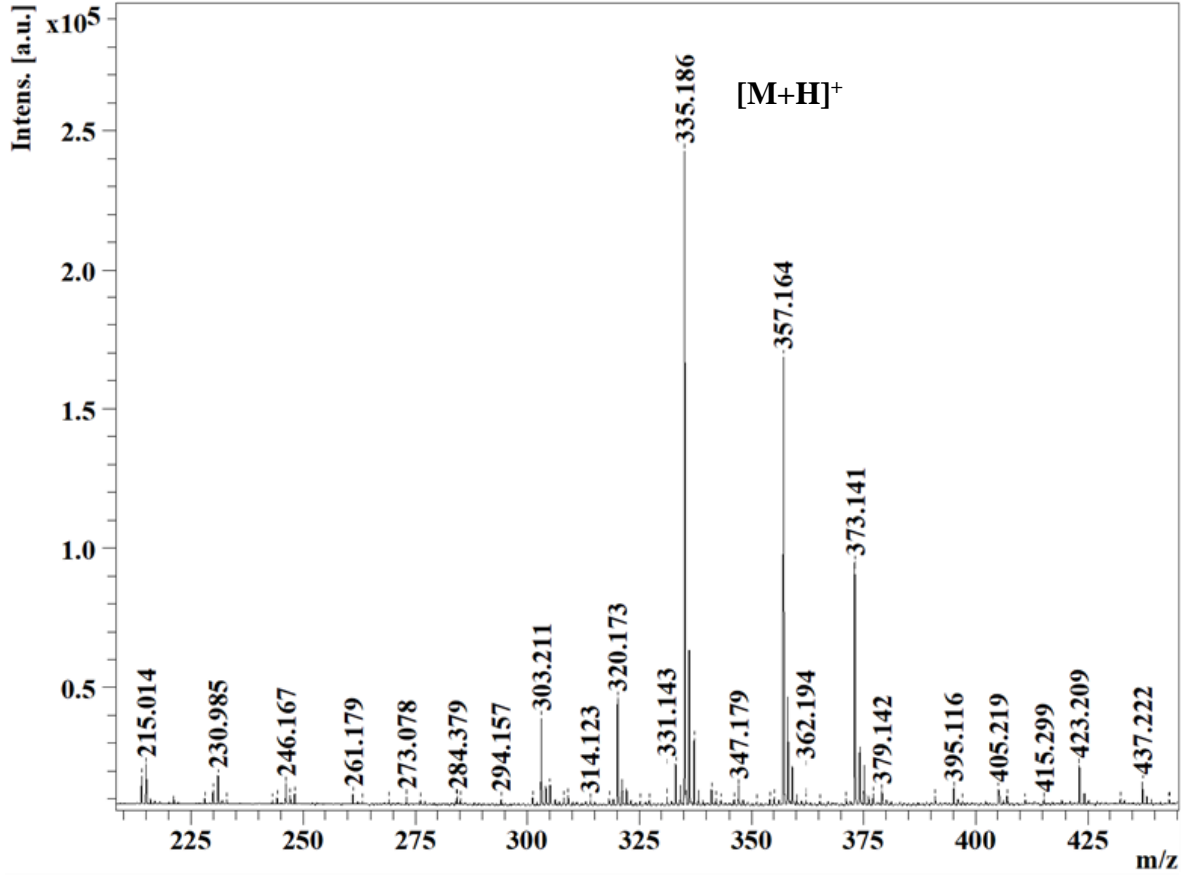
Şekil 4.3. (a) Tiyokarbohidrazit, (b) sinnamaldehit ve (c) sentezlenen liganda (L) ait IR spektrumlarının (ATR) karşılaştırılması.



Şekil 4.4. L'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (6.5-13 ppm). δ :7.0 (4H,s) (e,f protonları); δ :7.3–7.7 (10H, m,s,d aromatic o,m, and p) (c,d,g protonları); δ :8.0-8.4 (2H,s) (b protonları); δ :11.5-11.9 (2H,s,d) (a protonları).

4.1.3. Kütle Spektrumu

Ligandın öngörülen molekül formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$ ve molekül kütlesi 334 g/mol'dür. MALDI TOF-MS (ESI) analizi ile L'nin kütlesi 334 g/mol olarak bulunmuştur. Ligandın Şekil 4.5'de verilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki öngörüldüğü gibi $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z=335,186$ 'de görülmüştür. Spektrumda, $m/z=357,164$ 'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ve $m/z=373,141$ 'de $[\text{M}+\text{K}]^+$ pikleri bulunmaktadır. Molekülden sırasıyla -fenolik halka ve -N atomlarının ayrılması sonucu $m/z=273,078$, $m/z=320,173$ ve $m/z=303,211$ pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.5. L'nin MALDI TOF/TOF-MS spektrumu.

4.1.4. Elementel Analiz

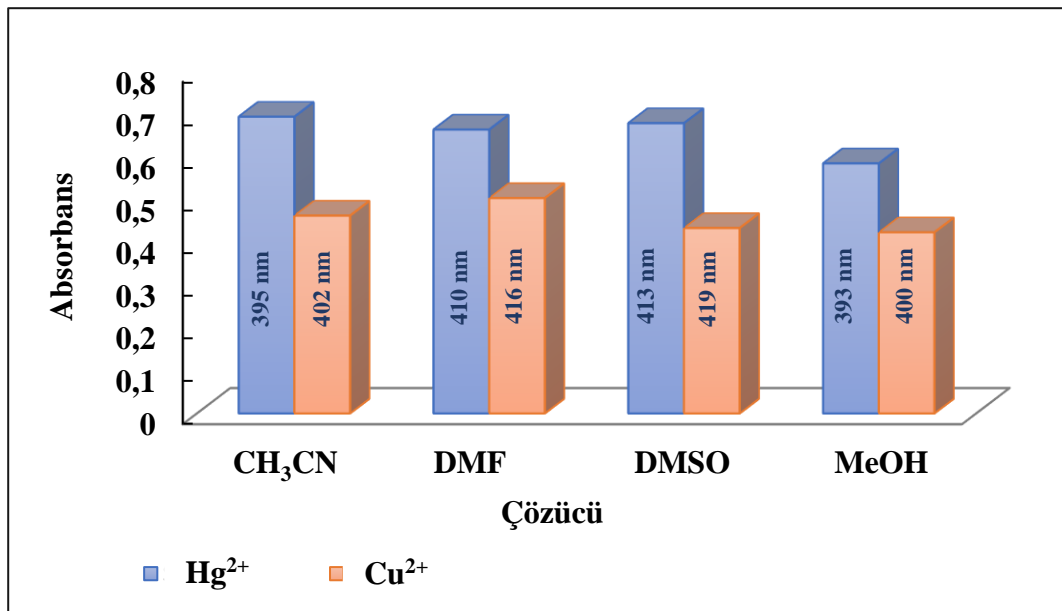
Ligandın molekül formülü $C_{19}H_{18}N_4S$ 'tir. Çizelge 4.1'de %N, %C, %H ve %S değerleri verilmiştir. Elementel analiz sonucunda elde edilen değerler ile teorik olarak hesaplanan değerler uyumludur.

Çizelge 4.1. Kemosensöre ait elementel analiz sonuçları.

| % Element | Hesaplanan (%) | Bulunan (%) |
|-----------|----------------|-------------|
| N | 16,75 | 16,56 |
| C | 68,23 | 67,20 |
| H | 5,43 | 5,67 |
| S | 9,59 | 8,34 |

4.2. Çözücü Seçimi

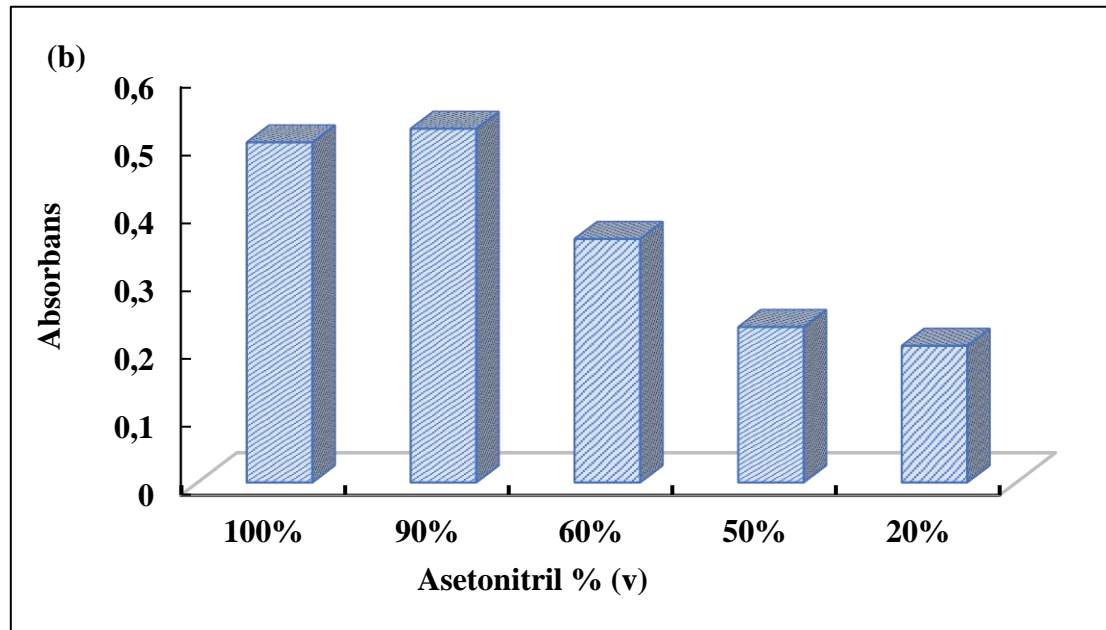
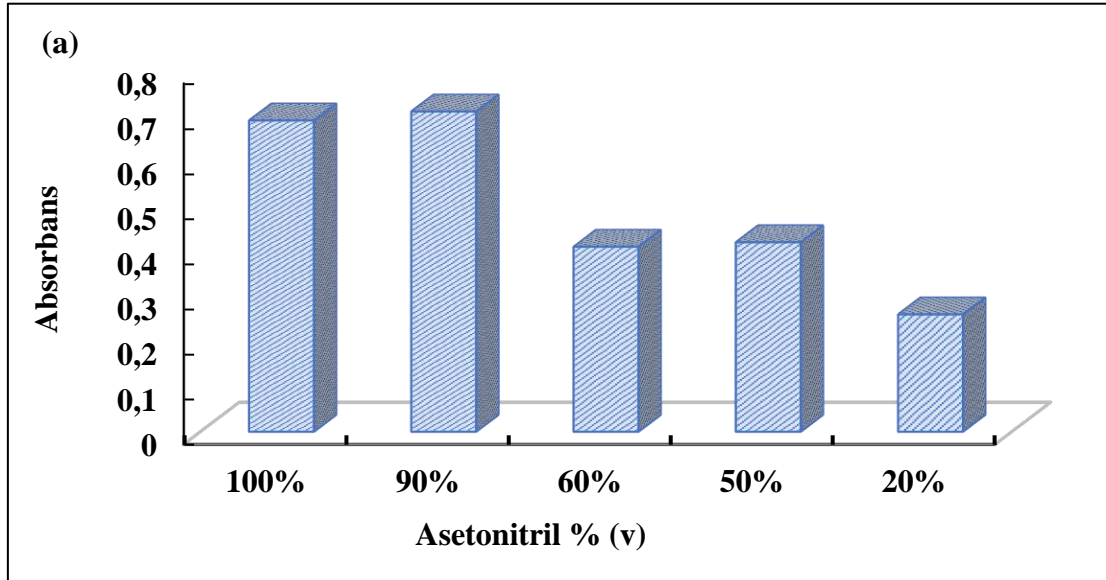
L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile kompleks oluşturduğu uygun çözücü ortamını tespit edebilmek için, farklı çözücülerde (CH_3CN , DMSO, DMF, MeOH, DCM, THF ve Kloroform) hazırlanan 1×10^{-5} M L üzerine 1×10^{-2} M Hg^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinden 1,5 μ L eklenmiştir. Çözücü olarak CH_3CN , DMSO, DMF and MeOH kullanıldığı durumda L çözeltilisine, Hg^{2+} ve Cu^{2+} çözeltilerinin eklenmesi ile birlikte belirgin sarı renk elde edilmiştir. Farklı çözücüler için UV-GB absorpsiyon spektrumlarında maksimum dalga boylarındaki absorpsiyon değerlerine ait grafik Şekil 4.6'da verilmiştir.



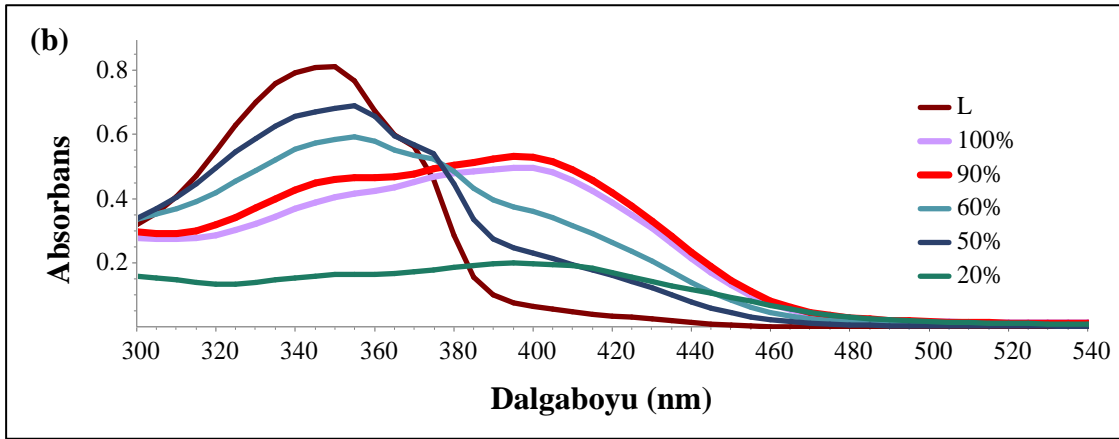
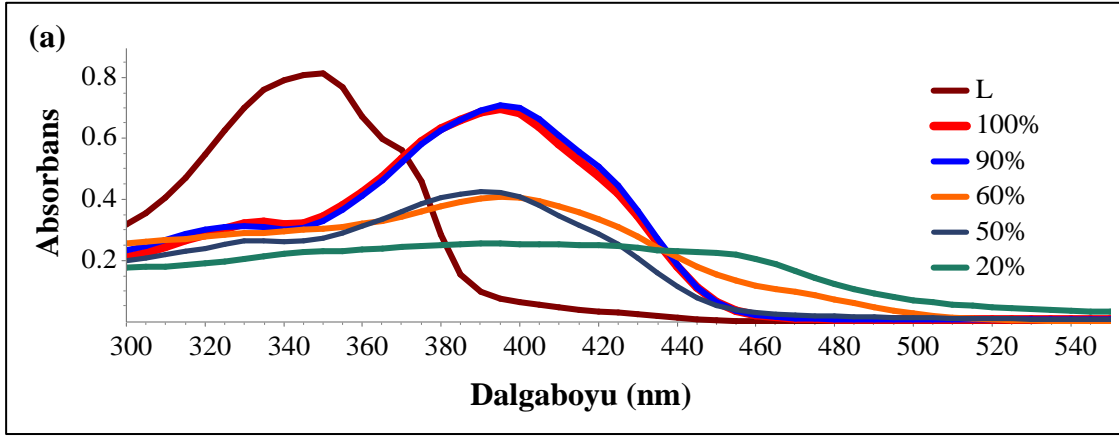
Şekil 4.6. L'nin (1×10^{-5} M, 3mL) Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları (5×10^{-3} M) ile çeşitli çözücülerde absorpsiyon değerleri.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi L-metal kompleksinin CH_3CN , DMSO, DMF, MeOH gibi polar çözücülerde çözünür olduğu bulunmuştur. DMSO'nun güçlü koordinasyon özelliği sayesinde Hg^{2+} ve Cu^{2+} 'ın yanında Ni^{2+} ve Co^{2+} içeren çözeltilerde de sarı renk gözlemlenmiştir. Çözücü olarak DMF ve MeOH kullanıldığında ise metal iyonlarının sulu çözeltilisinin kademeli olarak eklenmesiyle çökme ortaya çıkmıştır. Bu nedenle Hg^{2+} ve Cu^{2+} tayini için çözücü olarak CH_3CN seçilmiştir. Farklı oranlarda $CH_3CN:H_2O$ karışımları içeren L çözeltilerine Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları eklenerek gerçekleştirilen absorpsiyon ölçümlerine ilişkin sonuçlar Şekil 4.7.a ve Şekil 4.7.b'de ve elde edilen

spektrumları sırasıyla Şekil 4.8.a ve Şekil 4.8.b’de görülmektedir. Bu deneylerde $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$; 9:1, 6:4, 5:5, 2:8 (h/h) oranlarında kullanılmıştır. $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$; 6:4, 5:5, 2:8 (h/h) oranlarında su miktarına bağlı olarak çökme oluşmuş ve Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi absorbanans değeri düşmüştür.



Şekil 4.7. Farklı $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ oranlarında (a) L-Hg²⁺ (b) L-Cu²⁺ komplekslerine ait absorbanans değerleri (L: 1×10^{-5} M, 3mL, Hg²⁺, Cu²⁺: 5×10^{-3} M).



Şekil 4.8. Farklı CH₃CN:H₂O oranlarında (a) L-Hg²⁺ (b) L-Cu²⁺ kompleksine ait spektrumlar (L: 1x10⁻⁵ M, 3mL, Hg²⁺, Cu²⁺:5x10⁻³ M).

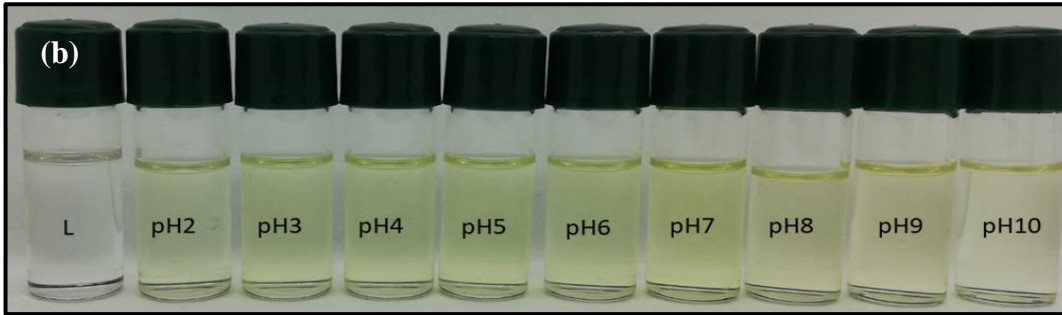
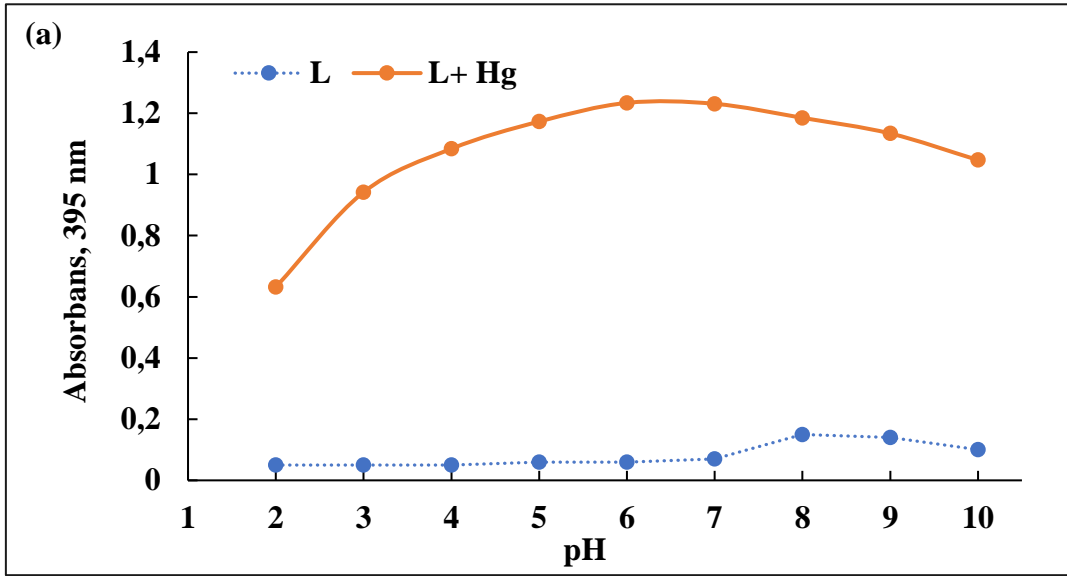
Absorbans değerlerine göre, CH₃CN:H₂O (9:1, h/h) uygun çözücü olarak seçilmiştir. Bu deneysel şartlarda L-Hg kompleksine ait maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) 395 nm, L-Cu kompleksine ait maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) 402 nm'dir.

4.3. pH Etkisi

4.3.1. Hg²⁺ Tayini için Ortam pH'ının Belirlenmesi

L ve Hg²⁺ etkileşimi için uygun pH değerini belirlemek amacıyla farklı pH (2-10) aralığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda L-Hg kompleksine ilişkin pH'a karşı absorbans grafiği Şekil 4.9.a'da, renk değişimleri ise Şekil 4.9.b'de verilmiştir.

L'nin, bazik ortamda, molekül içi yük transfer sürecini artıran asidik hidrojenin varlığından dolayı serbest ligandın absorbansının bir miktar arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, Hg^{2+} iyonunun varlığında oluşan kompleksin, pH 6-9 aralığında absorbansında güçlü bir artış gözlenmiştir. Bu durum, L'nin hafif asidik, nötr ve bazik ortamda Hg^{2+} iyonuna karşı iyi bir algılama kabiliyeti olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada uygun pH 7 olarak belirlenmiştir.

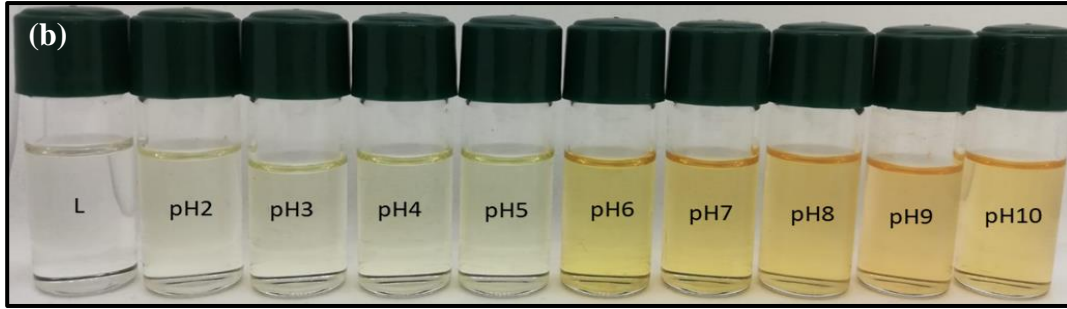
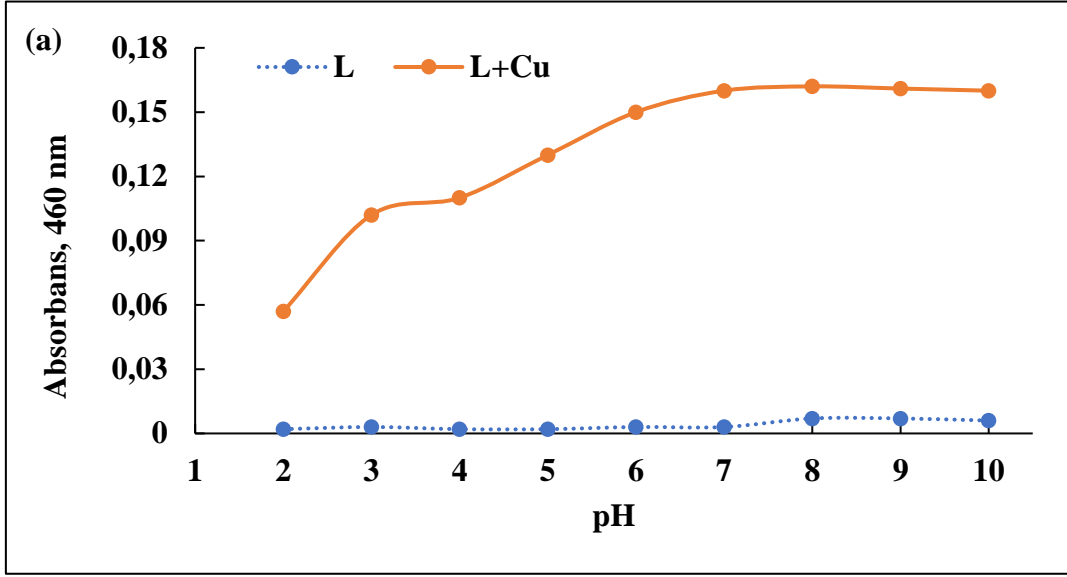


Şekil 4.9. pH (2-10) aralığında L- Hg^{2+} kompleksine ait (a) absorbans grafiği ve (b) renk değişimi (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, Hg^{2+} : 1×10^{-5} M, $CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7)).

4.3.2. Cu^{2+} Tayini için Ortam pH'nin Belirlenmesi

L ve Cu^{2+} 'nin kompleks oluşturduğu uygun pH değerini belirlemek için gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları L'nin, pH 6-10 aralığında, Cu^{2+} iyonuna karşı algılama kabiliyeti

olduğunu göstermektedir (Şekil 4.10.a). Farklı pH (2-10) ortamlarında L ve Cu²⁺ iyonlarının oluşturduğu komplekse ilişkin elde edilen pH'a karşı absorbans grafiği ve renk değişimleri Şekil 4.10.a ve Şekil 4.10.b'de verilmiştir. L-Cu kompleksine ait maksimum absorpsiyon piki 402 nm'de görülmektedir. Ancak girişim çalışmalarında Hg²⁺'nin Cu²⁺ üzerindeki girişim etkisi ortadan kaldırılamadığı için Cu²⁺ tayini 460 nm'de yapılmıştır. Bu çalışmada uygun pH 7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. pH (2-10) aralığında L-Cu²⁺ kompleksine ait (a) absorbans grafiği ve (b) renk değişimi (L:2x10⁻⁵ M, 3 mL, Hg²⁺: 1x10⁻⁵ M, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7).

4.4. Ligandın Seçiciliği

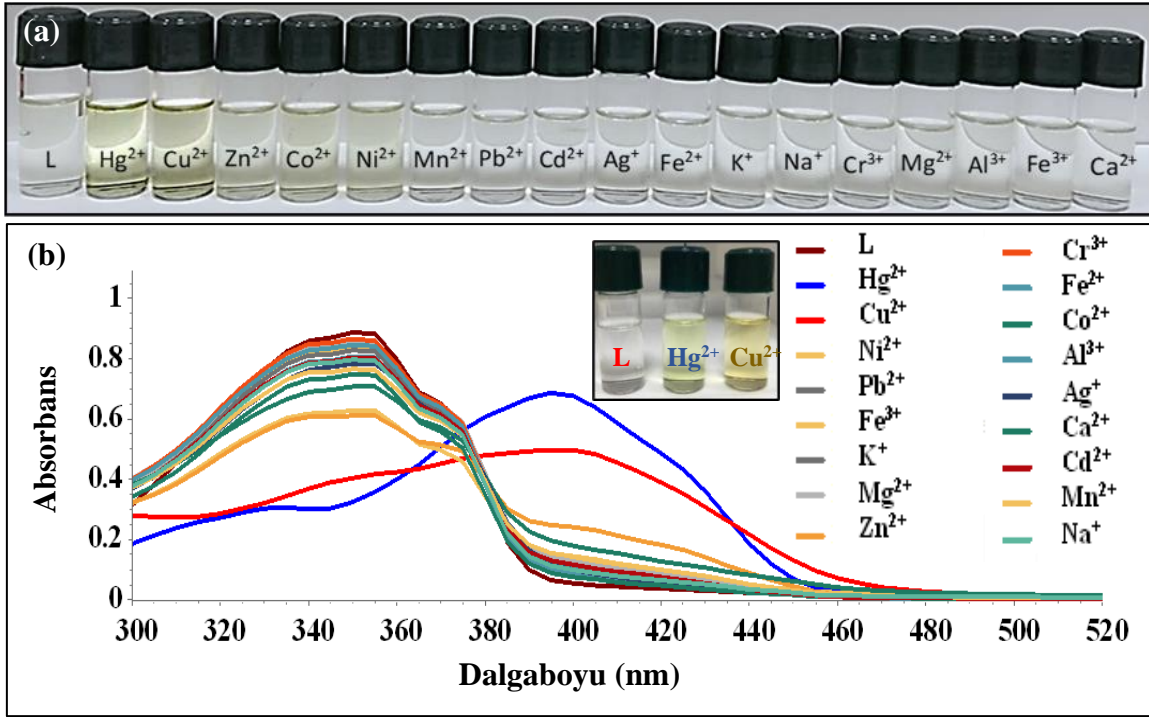
Kemosensör L, HC=N grubunun n-π* geçişlerine karşılık gelen, 352 nm dalgaboyunda bir absorpsiyon bandı göstermektedir. L'ye CH₃CN:H₂O (9:1, h/h, pH: 7) ortamında

Hg²⁺ ve Cu²⁺ ayrı ayrı eklendiğinde renksiz çözeltilerden sarıya hızlı bir renk değişimi gözlenmiştir. L'nin 352 nm dalgaboyundaki piki, Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının eklenmesiyle kademeli olarak azalırken, L-Hg kompleksi ve L-Cu kompleksine ait maksimum pikleri sırasıyla 395 nm 402 nm'de ortaya çıkmıştır.

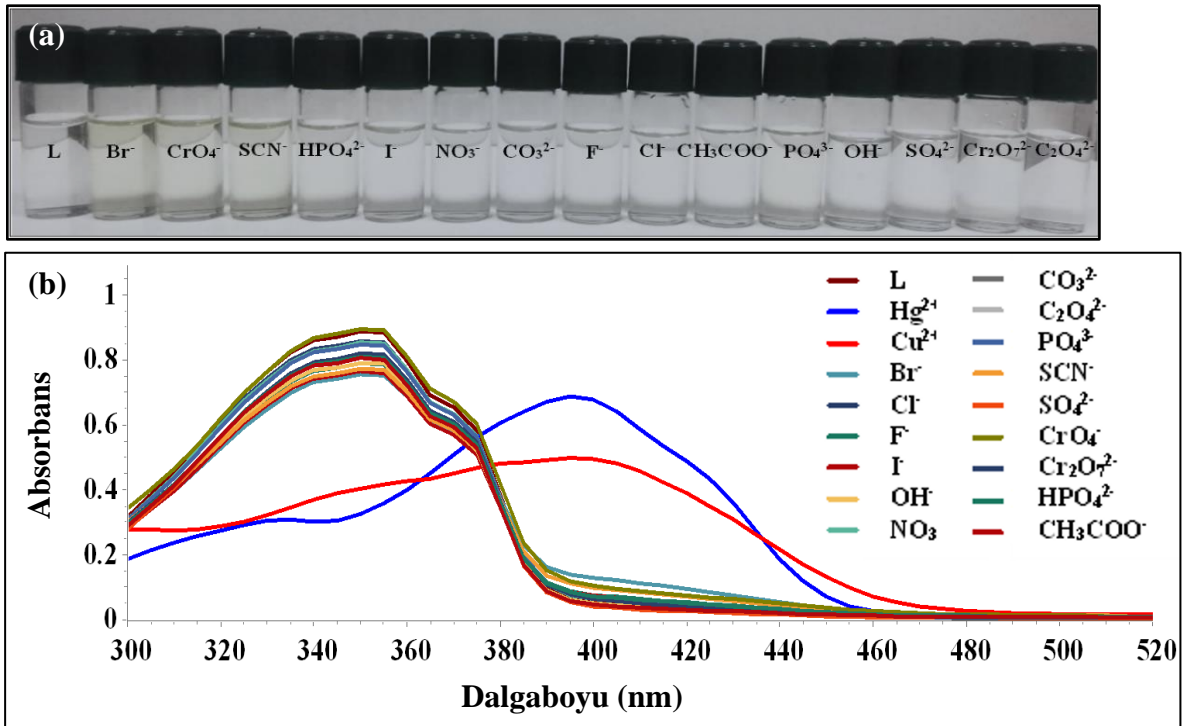
L'nin seçiciliğini belirlemek amacıyla CH₃CN:H₂O (9:1, h/h), Bis-TRIS (10mM) pH 7 ortamında hazırlanan L çözeltilerine farklı katyonlar ve anyonlar eklenmiştir. Bu çalışmada L'ye (1x10⁻⁵ M, 3mL), 5x10⁻³ M katyon çözeltileri (Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺) ve 5x10⁻³ M anyon çözeltileri (NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, CrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻) ayrı ayrı eklenerek, çözeltideki renk değişimleri ve absorbans değerleri değerlendirilmiştir.

L'ye Hg²⁺ ve Cu²⁺ dışında başka iyonların eklenmesi ihmal edilebilir düzeyde absorbans değişikliğine neden olmuştur; bu da L'nin diğer iyonların yanında, Hg²⁺ ve Cu²⁺'ya karşı seçici olduğunu göstermektedir. Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının farklı katyonlar varlığında gözlenen renk değişimleri Şekil 4.11.a'da ve UV-GB absorpsiyon spektrumları Şekil 4.11.b'de verilmiştir. Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının farklı anyonlar varlığında gözlenen renk değişimleri ise Şekil 4.12.a'da ve UV-GB absorpsiyon spektrumları Şekil 4.12.b'de verilmiştir. Şekil 4.11.b'de görüldüğü gibi L, Hg²⁺ ve Cu²⁺ ile yoğun sarı bir renk göstermektedir. Bu sonuçlar Hg²⁺ ve Cu²⁺'nın diğer iyonların varlığında tayin edilebileceğini işaret etmektedir.

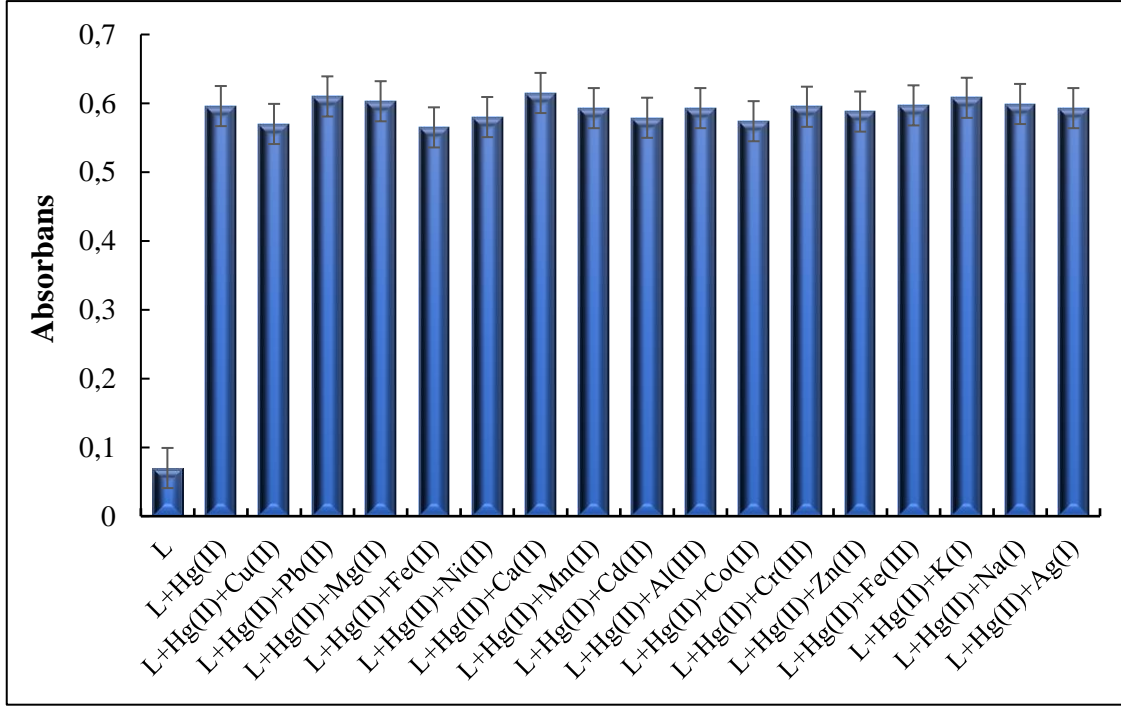
Metal iyonları ve anyonlar genellikle çeşitli çevresel numunelerde bir arada bulunmaktadır. Bu nedenle ligandın Hg²⁺ ve Cu²⁺'ya karşı seçiciliğindeki olası girişimler, ortama diğer metal iyonları eklenerek değerlendirilmiştir. Bu deneylerde Hg²⁺ ve Cu²⁺ 0,5 eş değer, diğer iyonlar 2 eş değer olacak şekilde eklemeler yapılmıştır. Bu amaçla, L çözeltilerine (1x10⁻⁵ M, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7)), Hg²⁺ ve Cu²⁺ ile birlikte Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺, NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, CrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻ iyonları eklenmiştir.



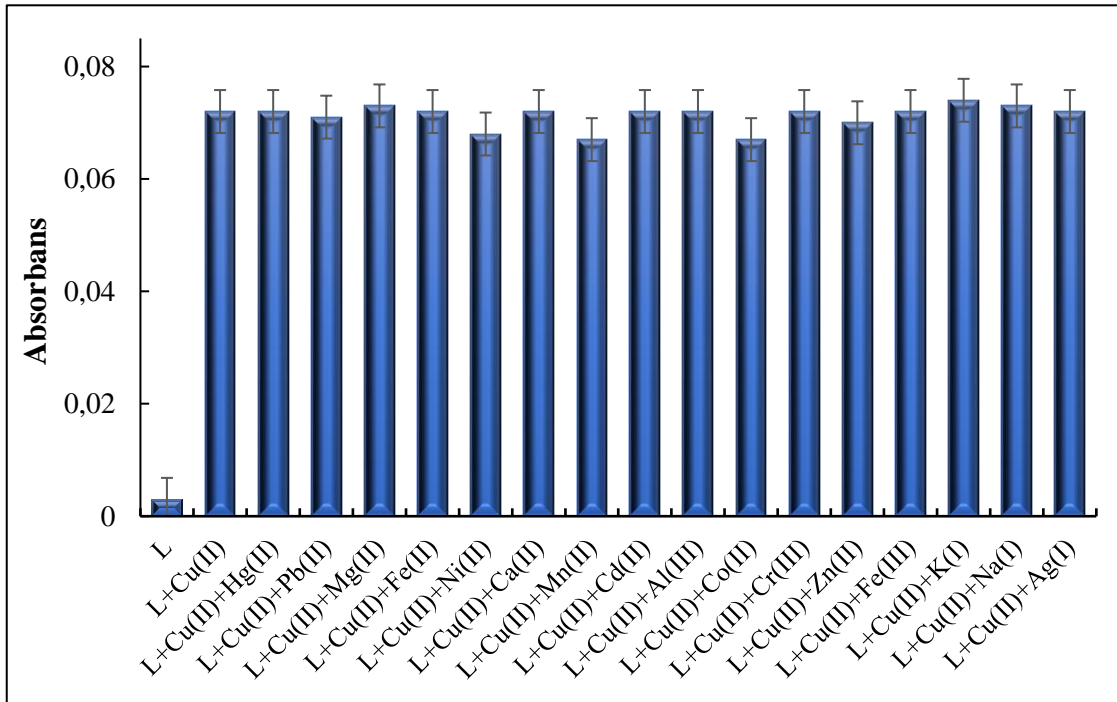
Şekil 4.11. L (1×10^{-5} M, 3mL) ile katyonların (5×10^{-3} M) etkileşimine ait (a) renk değişimleri ve (b) UV-GB absorpsiyon spektrumları ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1×10^{-2} M).



Şekil 4.12. L (1×10^{-5} M, 3mL) ile anyonların (5×10^{-3} M) etkileşimine ait (a) renk değişimleri ve (b) UV-GB absorpsiyon spektrumları ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1×10^{-2} M).

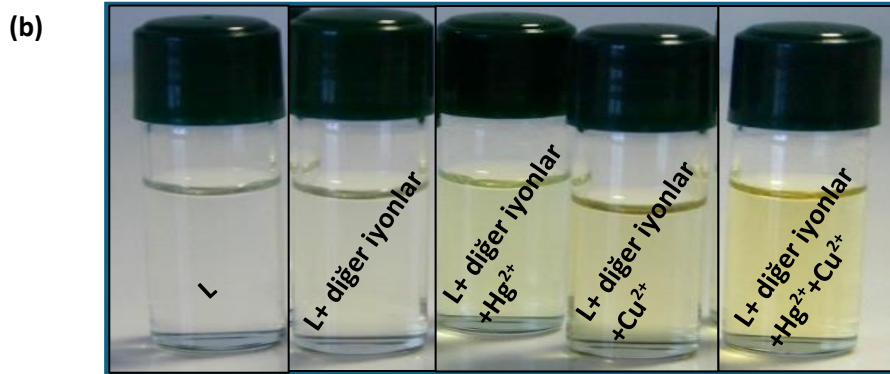
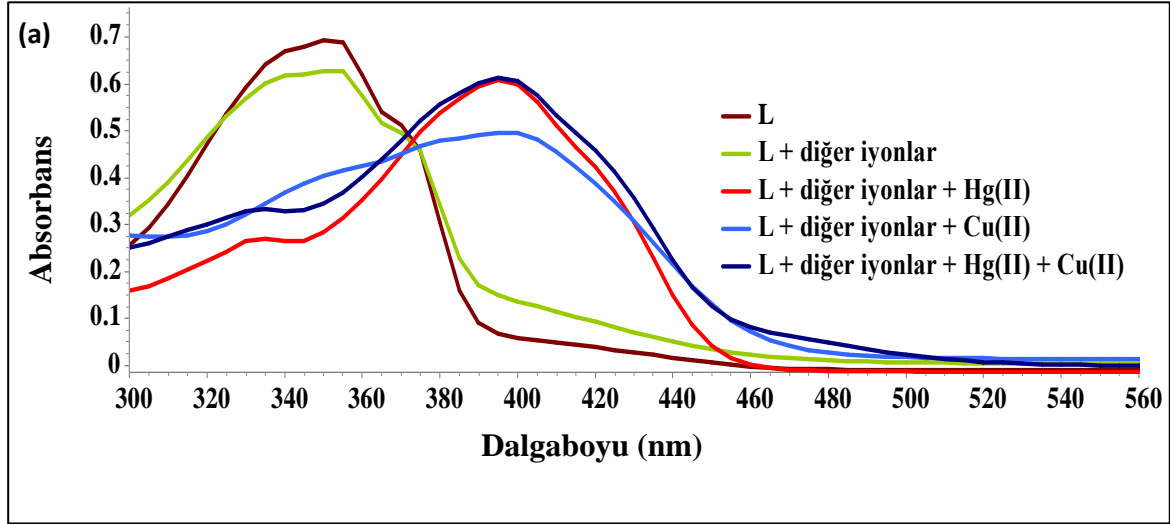


Şekil 4.13. L'nin (1×10^{-5} M), 0,5 eş değer Hg^{2+} (395 nm'de) ve diğer iyonlar (2 eş değer) varlığında absorbans değerleri ($CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7)).



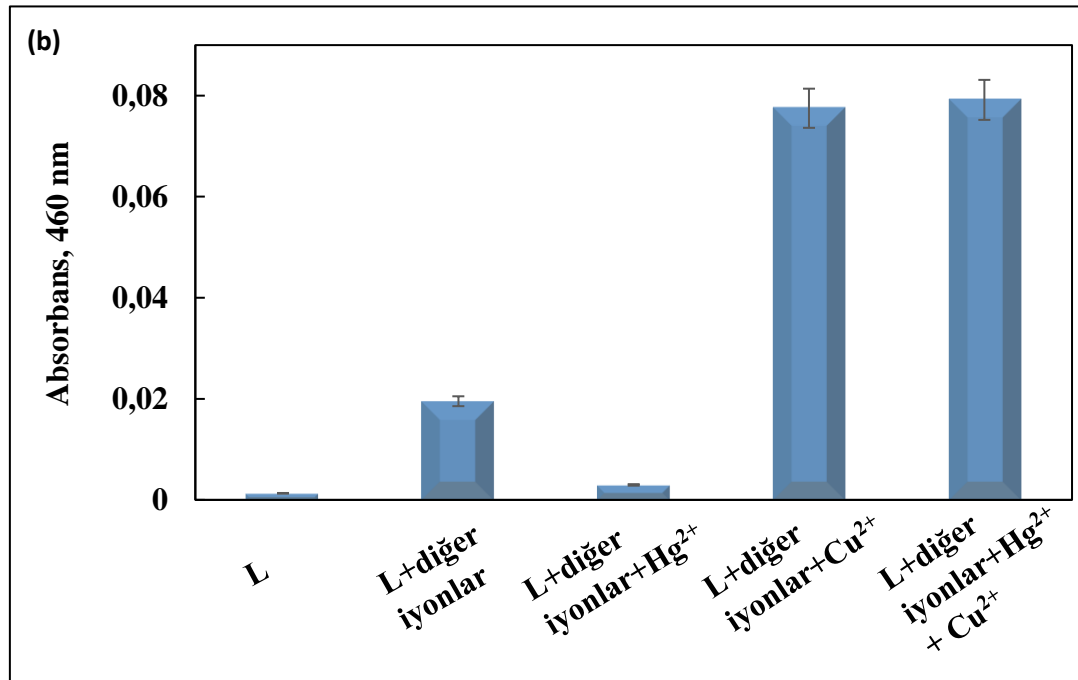
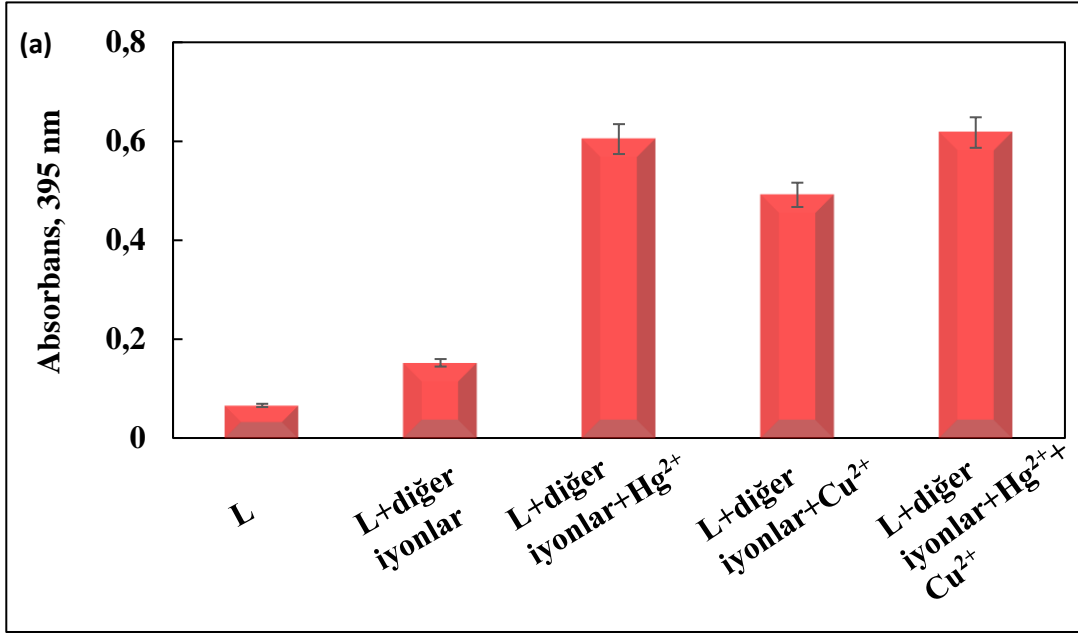
Şekil 4.14. L'nin (1×10^{-5} M), 0,5 eş değer Cu^{2+} (460 nm'de) ve diğer iyonlar (2 eş değer) varlığında absorbans değerleri ($CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7)).

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de görüldüğü gibi Hg^{2+} ve Cu^{2+} ’nın absorbans değeri diğer metal iyonlarının varlığında önemli ölçüde etkilenmemiştir. L’nin diğer iyonların 2 eş değer, Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının 0,5 eş değer varlığında UV-GB absorpsiyon spektrumları ve renk değişimleri sırasıyla Şekil 4.15.a ve Şekil 4.15.b’de verilmiştir.



Şekil 4.15. L’nin diğer iyonlar (2 eş değer) ve Hg^{2+}/Cu^{2+} (0,5 eş değer) varlığında (a) UV-GB absorpsiyon spektrumları ve (b) renk değişimleri (L: 1×10^{-5} M, $CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7))

Bu deneylere ek olarak, L çözeltisine Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile birlikte tüm iyonlar eklenmiş ve absorbans değişimleri ölçülmüştür. Şekil 4.16.a’da Hg^{2+} ve tüm iyonları içeren çözeltilere ait 395 nm’deki absorbans değişimlerini, Şekil 4.16.b ise tüm iyonlar ile birlikte Cu^{2+} içeren çözeltilere ait 460 nm’deki absorbans değişimleri verilmiştir

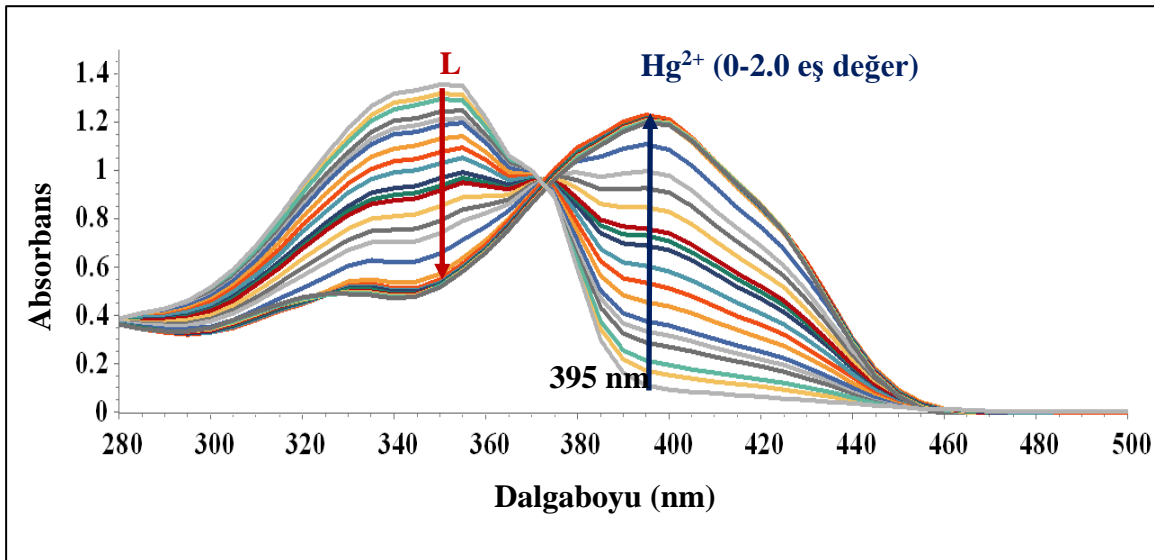


Şekil 4.16. L'nin diğer iyonlar (2 eş değer) ve Hg²⁺/Cu²⁺ (0,5 eş değer) varlığında (a) Hg²⁺ için 395 nm ve (b) Cu²⁺ için 460 nm'de absorbans değerleri (L: 1x10⁻⁵ M, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7)).

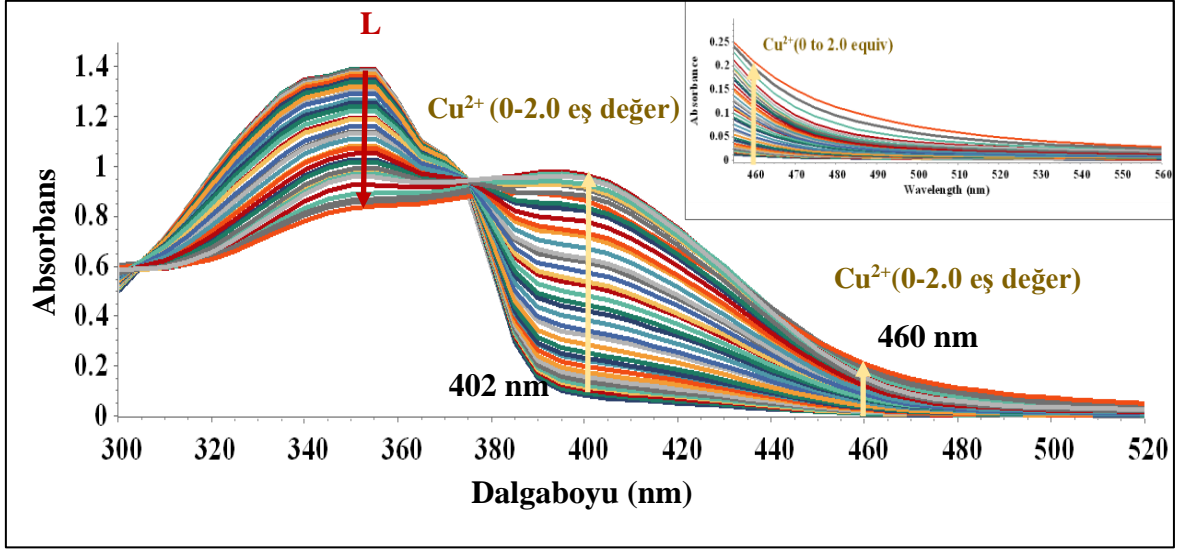
4.5. UV-GB Titrasyonu

Kemosensör L'nin Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlılığı UV-GB titrasyonu ile incelenmiştir. Titrasyon, L çözeltisine (2×10^{-5} M, 3 mL $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1, h/h), Bis-TRIS (10mM) pH 7), 3×10^{-3} M Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının 0,1- 20 μL arasında kademeli artışlarla ayrı ayrı eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Metal iyonları ortamda olmadığına, L'nin maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyu (λ_{max}) n- π^* geçişlerine karşılık gelen, 352 nm'de gözlenmiştir. Bu aynı zamanda L yapısındaki konjugasyondan kaynaklanmaktadır [56]. Liganda, 0 ile 2 eşdeğer aralığında kademeli olarak Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları eklendiğinde elde edilen spektrumlar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Çözeltide meydana gelen renk değişimleri Şekil 4.19'da görülmektedir.

L'ye Hg^{2+} ve Cu^{2+} eklenmesi üzerine yaklaşık 50 nm kadar kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bandın kırmızıya kayması ve Hg^{2+} için 395 nm'de, Cu^{2+} için 402 nm'de absorbanstaki artış, L ve $\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ arasında bir yük transfer kompleksinin oluşumunun göstergesidir.



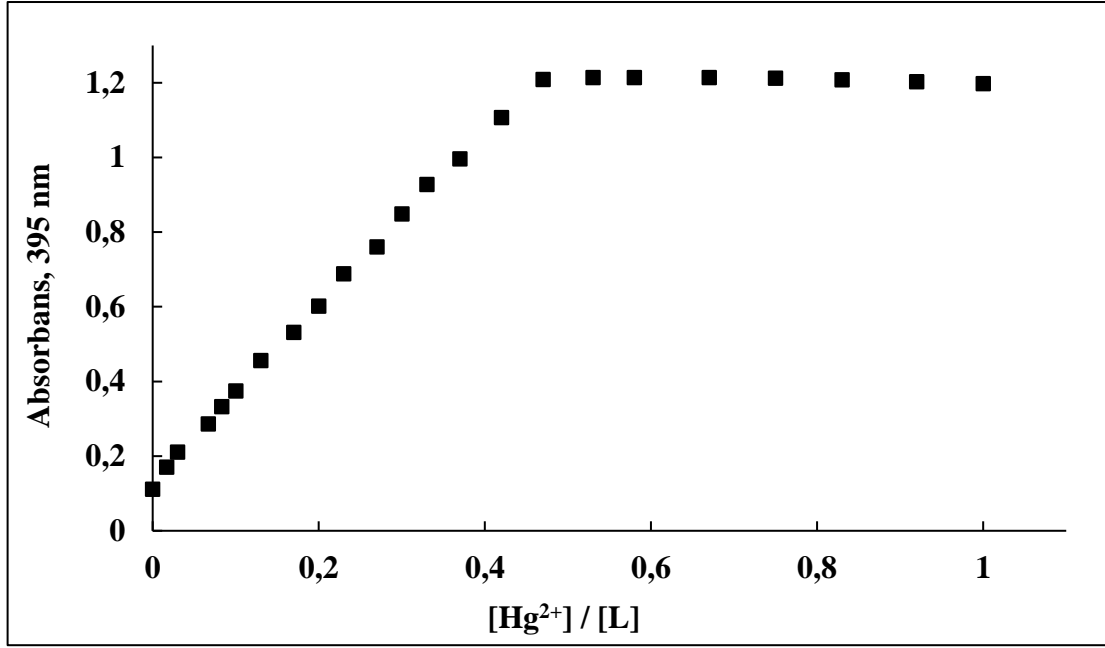
Şekil 4.17. L- Hg^{2+} kompleksine ait UV-GB titrasyonu (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, Hg^{2+} : 0-2 eş değer, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1×10^{-2} M).



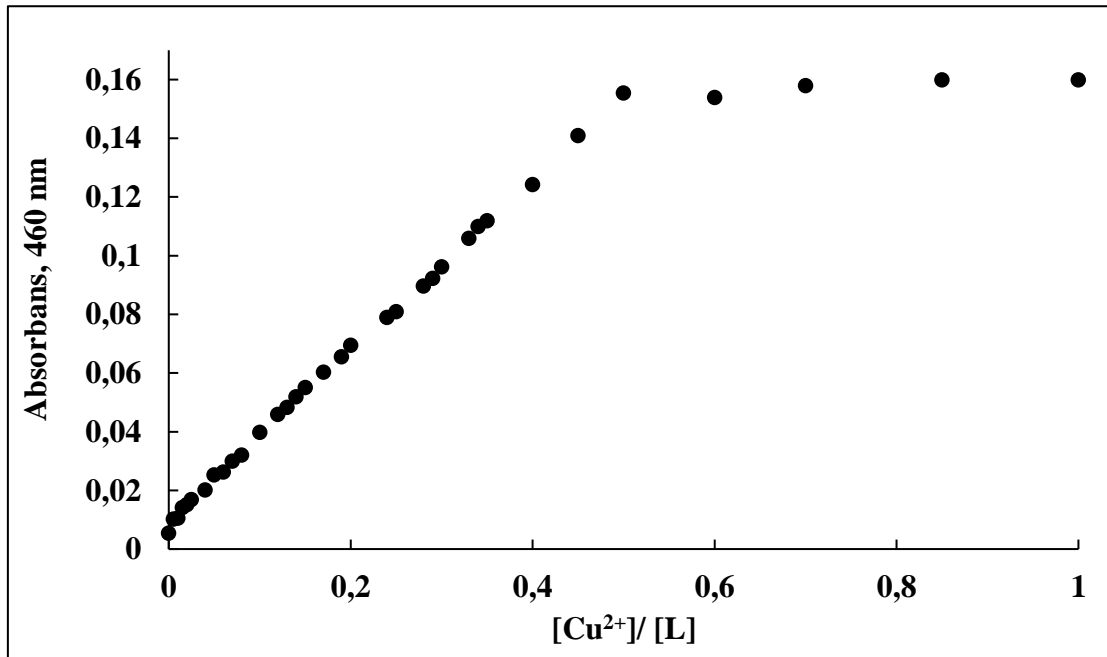
Şekil 4.18. L-Cu²⁺ kompleksine ait UV-GB titrasyonu (L:2x10⁻⁵ M, 3 mL, Hg²⁺: 0-2 eş değeri, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1x10⁻² M).



Şekil 4.19. L'ye (a) Hg²⁺, (b) Cu²⁺ eklenmesi ile elde edilen renk değişimleri (L:2x10⁻⁵ M, 3 mL, Hg²⁺, Cu²⁺: 0,3-20 µM, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1x10⁻² M).



Şekil 4.20. 395 nm’de Hg²⁺/L oranına karşı kompleksin absorbans değerindeki değişim (L:2x10⁻⁵ M, 3 mL, Hg²⁺: 0-2 eş değer, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1x10⁻² M).



Şekil 4.21. 460 nm’de Cu²⁺/L oranına karşı kompleksin absorbans değerindeki değişim (L:2x10⁻⁵ M, 3 mL, Cu²⁺: 0-2 eş değer, CH₃CN:H₂O (9:1 h/h, pH 7), Bis-TRIS tampon 1x10⁻² M).

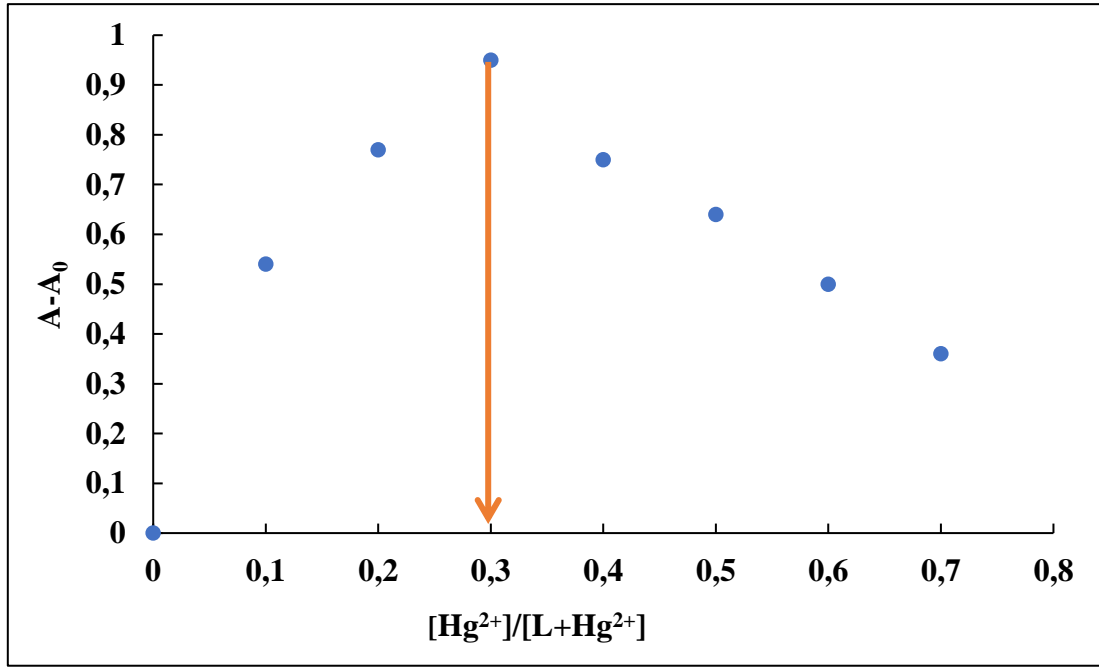
Hg²⁺ için 395 nm'de, Cu²⁺ için 402 nm'de maksimum absorpsiyon pikleri ortaya çıkmış ve her iki iyon için 0,5 eşdeğerde en yüksek değere ulaşılmıştır. İzosbestik nokta 370 nm'de açıkça gözlemlenmektedir. L-Hg²⁺ ve L-Cu²⁺ komplekslerinin en yüksek absorbans gösterdiği 1x10⁻⁵ M için molar absorpsiyon katsayıları sırasıyla 1,2x10⁵ M⁻¹ cm⁻¹ ve 9,8x10⁴ M⁻¹ cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Spektrofotometrik titrasyon verileri kullanılarak elde edilen [Hg²⁺] / [L] derişim oranına karşılık L-Hg kompleksinin absorbans değerindeki değişim grafiği Şekil 4.20'de, [Cu²⁺] / [L] derişim oranına karşılık L-Cu kompleksinin absorbans değerindeki değişim grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir. Bu deneylerde L çözeltilisine (2x10⁻⁵ M, 3 mL), 3x10⁻² M Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarından 0-20 µL aralığında kademeli ekleme yapılmış ve oluşan komplekslerin absorbans değerindeki değişimler kaydedilmiştir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de görüldüğü gibi 10 µL Hg ve Cu²⁺ eklendiğinde en yüksek absorbans değerine ulaşılmakta ve daha sonra absorbans değerleri sabit kalmaktadır. En yüksek absorbans değerine ulaşıldığı bu değerde Hg²⁺/L ve Cu²⁺/L oranı 0,5'dir. Bu sonuçlar L'nin her iki metal iyon ile L₂M oranında bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum Bölüm 4.6.1'de verilen Job's yöntemi ile de doğrulanmıştır.

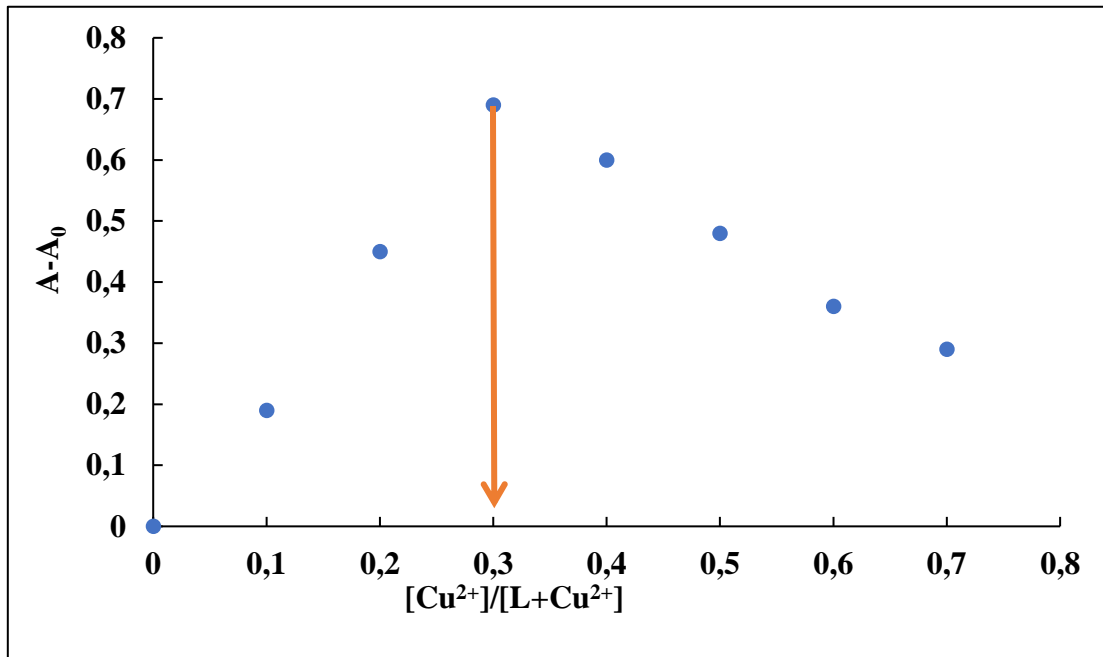
4.6. Bağlanma Stokiyometrisi ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi

4.6.1. Job's Yöntemi

Ligand olarak L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları ile oluşturduğu komplekslerin stokiyometrisini tespit etmek için Job's yöntemi kullanılmıştır. Bu deneyler için gerekli olan çözeltilerin hazırlanma basamakları Bölüm 3.3.6. da verilmiştir. Absorbans ölçümleri her bir metal iyonun maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda alınmış ve [M²⁺] / [L+M²⁺] oranına karşı düzeltilmiş absorbans (A-A₀) değerlerine ait Job's grafikleri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, L-Hg²⁺ ve L-Cu²⁺ komplekslerinin her ikisi için de mol kesirleri 0.3 ve kompleks stokiyometrilere 2:1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22. L-Hg kompleksine ait Job's grafiği (toplam derişim 25 μ M, Bis-Tris/ $CH_3CN:H_2O$ (9:1, h/h, pH 7, 10 mM).



Şekil 4.23. L-Cu kompleksine ait Job's grafiği (toplam derişim 25 μ M, Bis-Tris/ $CH_3CN:H_2O$ (9:1, h/h, pH 7, 10 mM).

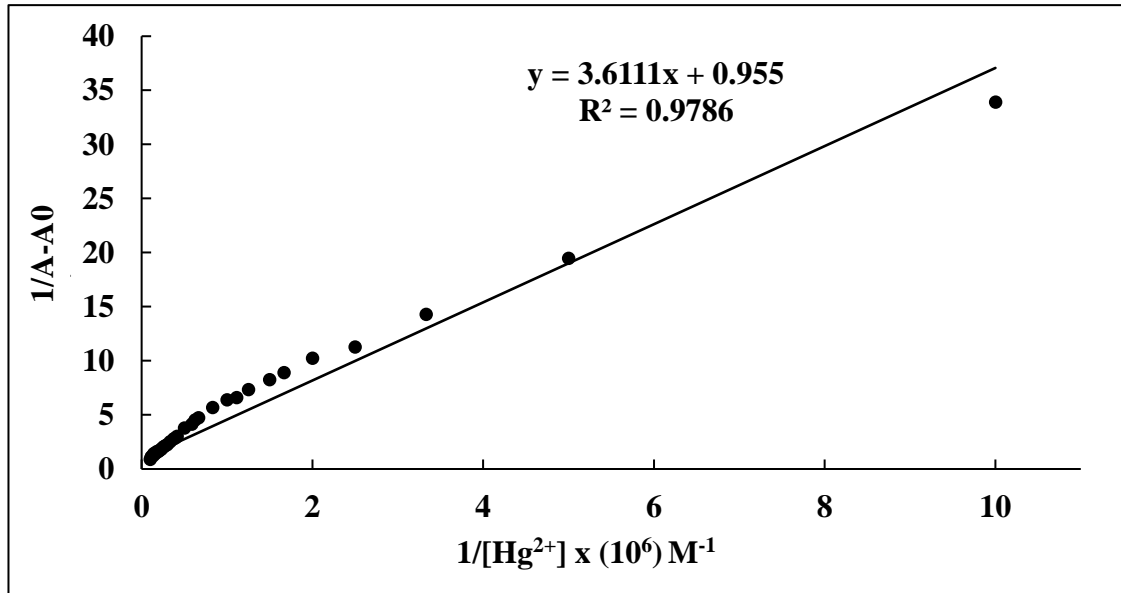
4.6.2. Benesi-Hildebrand Eşitliği

L-Hg ve L-Cu kompleksleri için bağlanma sabitleri (K), UV-GB titrasyonundan elde edilen sonuçlar kullanılarak Benesi-Hildebrand eşitliği ile hesaplanmıştır (Eşitlik 4.5) [57].

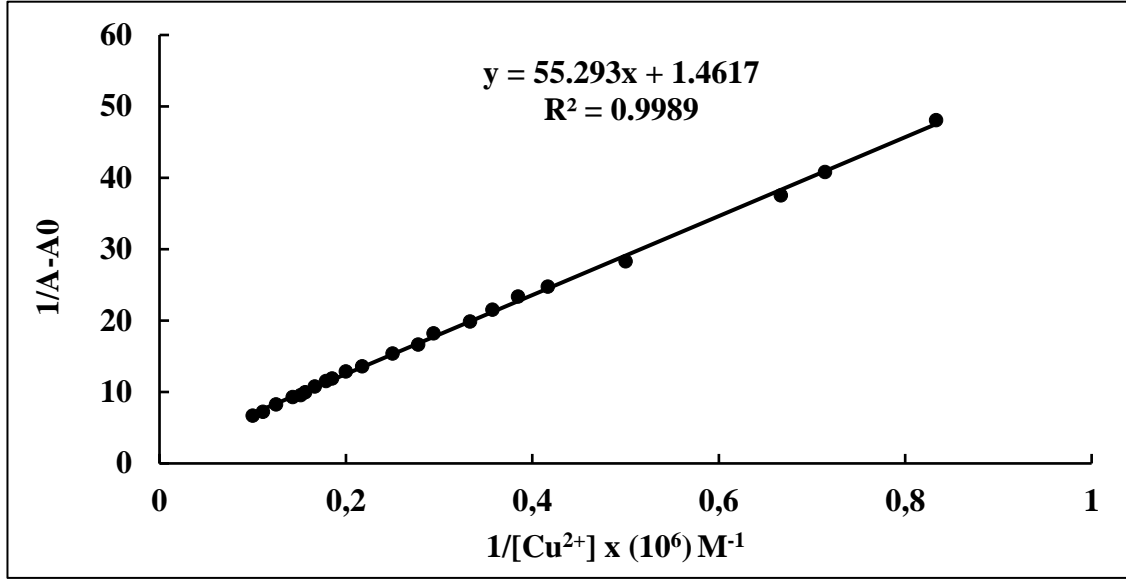
$$\frac{1}{A-A_0} = \frac{1}{K(A_{\max}-A_0)[M^{2+}]} + \frac{1}{A_{\max}-A_0} \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

Eşitlik 4.5’de, $[M^{2+}]$: iyonun derişimini, A_0 : belli bir dalga boyunda L’nin absorbansını, A : Belli bir dalga boyunda iyonun ilavesinden sonra L’nin absorbansını, A_{\max} : L’nin iyon ile doyunluk derişiminde absorbansını ve K : bağlanma sabiti değerini belirtmektedir.

Bu eşitliğe göre $1/[\text{Hg}^{2+}]$ ve $1/[\text{Cu}^{2+}]$ ’a karşı $1/(A-A_0)$ grafiklerinin eğimi ve kesim noktalarından K bağlanma sabitleri hesaplanabilir. Benesi-Hildebrand grafikleri aşağıda Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de verilmiş olup, K değerleri L-Hg ve L-Cu için sırasıyla $2,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ve $2,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. L-Hg kompleksinin bağlanma sabiti (K) tayini için Benesi-Hildebrand grafiği.



Şekil 4.25. L-Cu kompleksinin bağlanma sabiti (K) tayini için Benesi-Hildebrand grafiği.

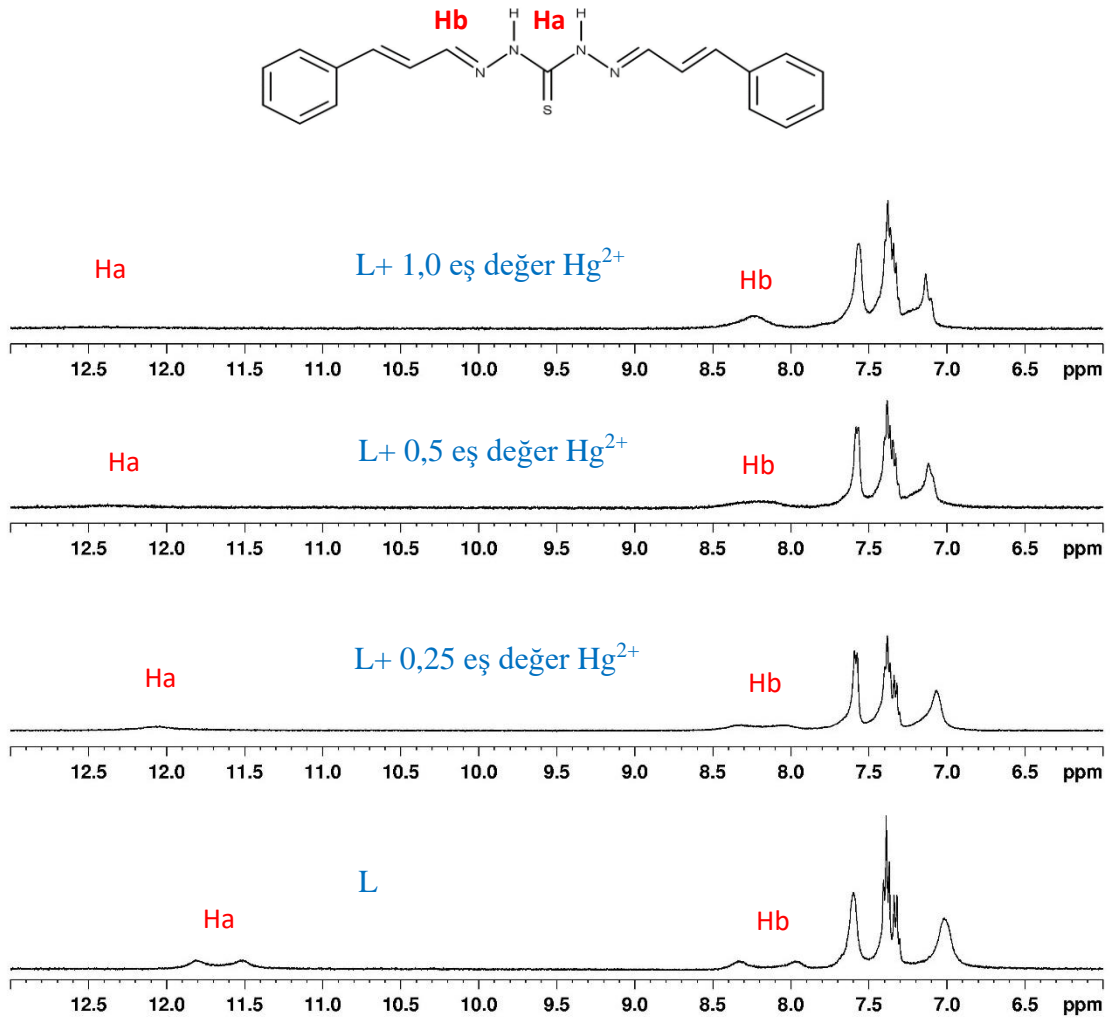
Bu sonuçlara göre, L-Hg'nin bağlanma sabiti, literatürde bildirilen Hg²⁺ kolorimetrik kimyasal sensörlerin çoğundan daha yüksektir. Bu kompleksin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. L-Cu'nun bağlanma sabiti ise literatürde bildirilen değerlere yakın olarak bulunmuştur.

4.6.3. Etkileşim Mekanizmasının Belirlenmesi

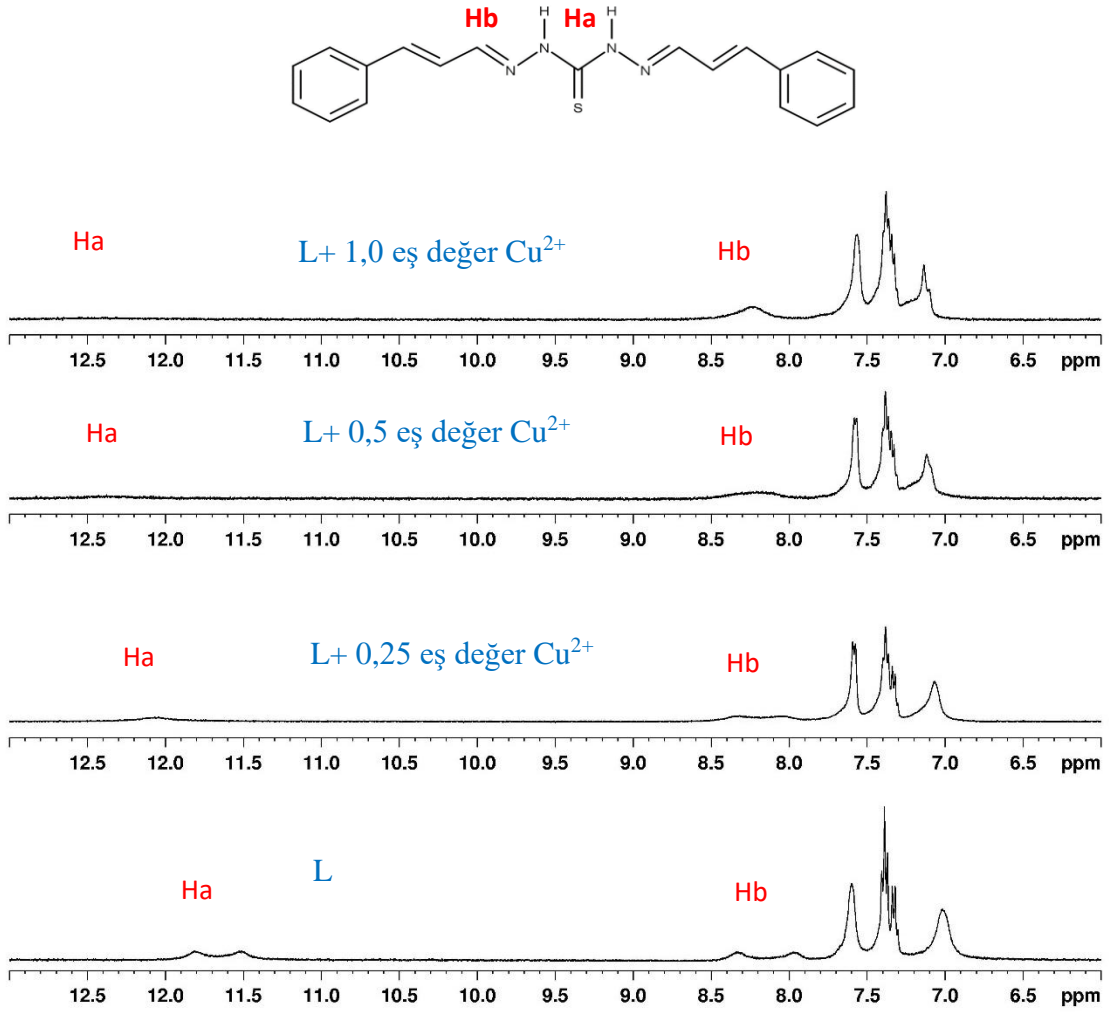
4.6.3.1. ¹H-NMR Titrasyonu

L ve Hg²⁺/Cu²⁺'nin etkileşim mekanizmasını desteklemek amacıyla, ligandın ¹H-NMR titrasyonları, Hg²⁺ ve Cu²⁺ için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27, Şekil E2.1). ¹H-NMR titrasyonunda, L'ye 0,25 eşdeğer Hg²⁺ ve Cu²⁺ eklendiğinde 11.79 ve 11.52 ppm'de yer alan NH (Ha) protonlarının düşük alana doğru kaydığı ve 12.05 ppm'de tek bir pike dönüştüğü görülmektedir. 0,5 eşdeğer Hg²⁺ ve Cu²⁺ ilavesinden sonra, NH (Ha) protonunun şiddeti zayıflamıştır ve 12.4 ppm'de tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum deprotonasyon ile açıklanabilir. Ayrıca, azometin protonları (Hb) ortalama bir değerde tek bir pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum ise C=S'ye komşu grupların metal iyonlarının L ile koordinasyonu sonucu kararlı hale geldiğini göstermektedir. 1,0 eşdeğer Hg²⁺ ve Cu²⁺ ilavesi sonrasında, Ha ve Hb protonlarında herhangi bir değişme görülmemesi, komplekslerin 2:1 oranına işaret etmektedir.

L yapısında tiyon gruplarına bitişik protonlar bulunmaktadır. Literatürde tiyon grubu içeren Schiff bazların, tiyon gruplarına bitişik protonlara sahip olmasından dolayı çözelti ortamında enetiyolizasyon yoluyla daha kararlı tiyol formlarına dönüşme eğiliminde olduğu bildirilmektedir. Bazik ortamda, tiyol protonu çözeltide tiyolat anyonları oluşturarak deprotonasyonu sonucunda ligandın nükleofilisitesini artırır ve metal iyonlarıyla negatif olmayan bir şelasyon sağlar [58, 59, 15]. Bu nedenle, Şekil 4.28'de gösterildiği gibi metal kompleks yapısının bişelatlanmış bidentate kompleks olacağı sonucuna varılabilir. Bu yaklaşım, Bölüm 4.6.3.2'de verilen komplekslere ait kütle spektral sonuçları ile de desteklemektedir.



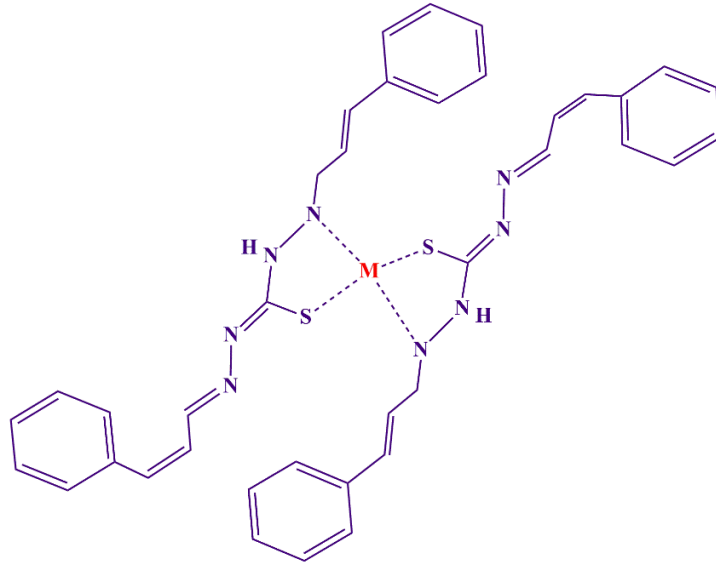
Şekil 4.26. L ve (0-1 eş değer) Hg²⁺ kompleksine ait ¹H-NMR titrasyonları.



Şekil 4.27. L ve (0-1 eş değer) Cu²⁺ kompleksine ait ¹H-NMR titrasyonları.

4.6.3.2. Sıvı Kromatografisi–Kütle Spektrometresi (LC-MS)

Stokiyometrik oranlar ayrıca LC-MS spektrumları ile de doğrulanmıştır. [2L+Hg²⁺+H]⁺'nin kütle spektrumunda m/z = 869,22'de görülen pik, hesaplanan değerle (m/z 868,87) tutarlıdır. Ayrıca, [2L+Cu²⁺+H]⁺'nin kütle spektrumunda, hesaplanan değere (m/z 731,43) karşılık gelen m/z = 731,18'de bir pik bulunmaktadır (Şekil E2.2). Bu sonuçlara göre L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ için olası etkileşim mekanizması Şekil 4.28'de gösterilmektedir.



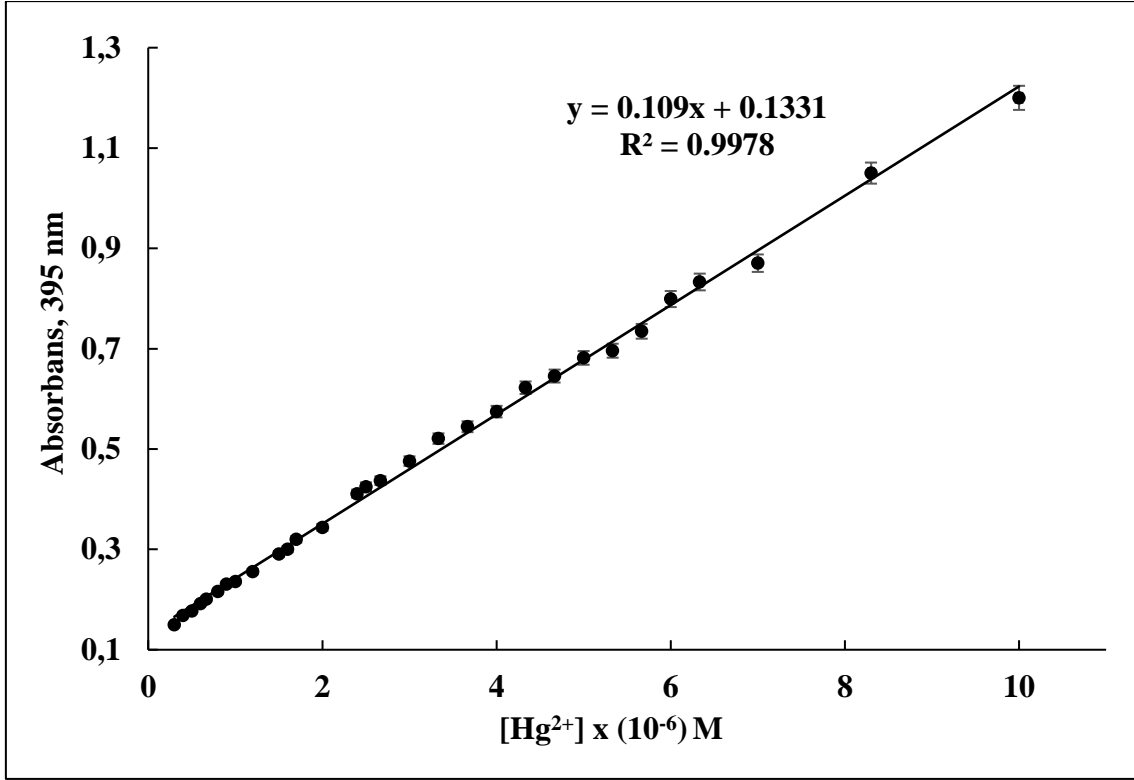
M: Hg²⁺, Cu²⁺

Şekil 4.28. L ve Hg²⁺/Cu²⁺ etkileşimi için önerilen mekanizma.

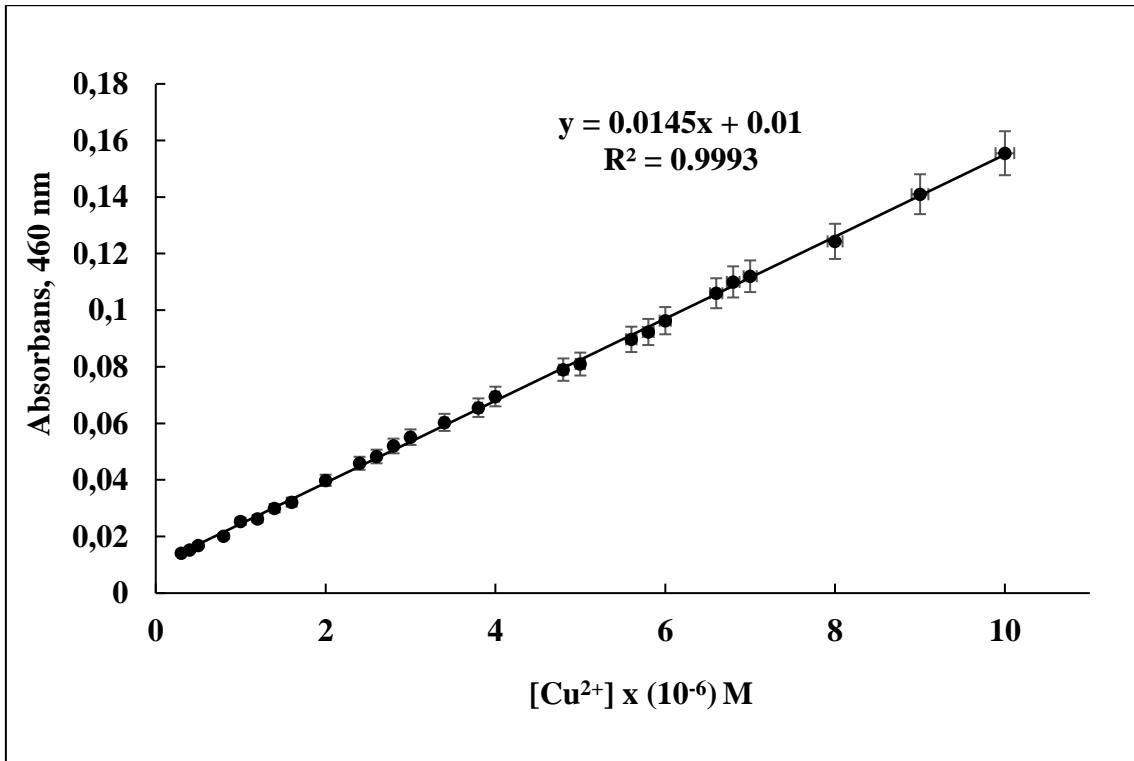
4.7. Hg²⁺ ve Cu²⁺ İyonlarının Kantitatif Tayini

Girişim çalışmalarında Hg²⁺'nin Cu²⁺ üzerindeki girişim etkisi ortadan kaldırılamadığından Cu²⁺ tayini için kalibrasyon eğrisi 460 nm'de ki absorbans değerleri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Şekil 4.11 (b)'de görüldüğü gibi 460 nm'de Hg²⁺'nin absorbansı yoktur, Co²⁺ ve Ni²⁺ ise 460 nm'de ihmal edilebilir düzeyde absorbans göstermektedir. Bu nedenle Cu²⁺ için kalibrasyon eğrisi 460 nm temel alınarak elde edilmiştir.

UV-GB titrasyon sonuçları, kemosensör L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının kantitatif tayini için kullanılabileceğini göstermektedir. Bu amaçla, Hg²⁺ için 395 nm ve Cu²⁺ için 460 nm'deki absorbans sinyallerinden kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30). Şekil 4.29'da görüldüğü gibi 0,3-10 µM derişim aralığında Hg²⁺ kalibrasyonu doğrusaldır, korelasyon katsayısı ise 0,9978'dir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) Hg²⁺ iyonlarının bulunmadığı, sadece L çözeltisine ait on ölçümün standart sapmasından (s) hesaplanmıştır. LOD için 3s/m ve LOQ için 10s/m eşitlikleri kullanılmıştır ve bu eşitliklerde m, kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir. LOD ve LOQ sırasıyla 1,1x10⁻⁷ M (0,11 µM) ve 3,8x10⁻⁷ M (0,38 µM) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.29. Hg^{2+} tayini için kalibrasyon grafiği ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$).



Şekil 4.30. Cu^{2+} tayini için kalibrasyon grafiği ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$).

460 nm'deki absorbans değerlerine dayanarak elde edilen Cu^{2+} için kalibrasyon eğrisi 0,3-10 μM aralığında doğrusaldır ve korelasyon katsayısı 0,9993'tür (Şekil 4.30). LOD ve LOQ sırasıyla $1,8 \times 10^{-7} \text{M}$ (0,18 μM) ve $6,2 \times 10^{-7} \text{M}$ (0,62 μM) olarak hesaplanmıştır. Cu^{2+} için hesaplanan LOD değeri, WHO'nun içme suyu için belirlediği sınır değerinin (31,5 μM) altındadır [17,18]. Ligand olarak L'nin kullanıldığı Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini için önerilen yöntemle ait analitik performans özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının tayini için önerilen yöntemin analitik performans özellikleri.

| Özellikler | Hg^{2+} | Cu^{2+} |
|---------------------------------------|-------------------|------------------|
| Absorpsiyon dalgaboyu | 395 nm | 460 nm |
| Çalışma aralığı (μM) | 0,3-10 | 0,3-10 |
| Regresyon denklemi | $y=0,109x+0,1331$ | $y=0,0145x+0,01$ |
| Korelasyon katsayısı (R^2) | 0,9978 | 0,9993 |
| Gözlenebilme sınırı (μM) | 0,11 | 0,18 |
| Tayin sınırı (μM) | 0,38 | 0,62 |
| Kesinlik (%BSS*) | | |
| • düşük derişimlerde (n=3) | $\pm 0,99$ | $\pm 1,16$ |
| • orta derişimlerde (n=3) | $\pm 0,72$ | $\pm 1,17$ |
| • yüksek derişimlerde (n=3) | $\pm 0,31$ | $\pm 1,12$ |

* BSS = Bağlı standart sapma, n= tekrar sayısı

Hg^{2+} ve Cu^{2+} tayini için önerilen yöntemin kesinliğini göstermek amacıyla L çözeltisine (20 μM) sırasıyla düşük, orta ve yüksek derişim seviyelerinde olmak üzere üç farklı derişimde Hg^{2+} ve Cu^{2+} eklenmiştir. Her bir iyon için eklenen derişim değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu deneylerde her bir ekleme üç kez tekrarlanmış ve absorbans ölçümleri Hg^{2+} için 395 nm'de, Cu^{2+} için 460 nm'de alınmıştır. Elde edilen sonuçlardan hesaplanan yüzde geri kazanım ve bağlı standart sapma değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelgede 4.3.'de görüldüğü üzere düşük derişim seviyelerinde bile % geri

kazanım değerleri ve buna ait standart sapma değerleri yüksek derişim seviyelerinde elde edilen sonuçlara yakındır. Bu sonuçlar önerilen yöntemin hassasiyetinin bir göstergesidir.

Çizelge 4.3. Farklı derişimlerdeki Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için % Geri Kazanım değerleri.

| Hg²⁺ | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|
| Eklenen Hg ²⁺ (µM) | Ölçülen Hg ²⁺ (µM) | Geri kazanım (%) | BSS* (n=3, %) |
| 0,70 | 0,71 | 101 | ± 0,99 |
| 4,00 | 3,96 | 98,9 | ± 0,72 |
| 10,0 | 9,90 | 99,0 | ± 0,31 |

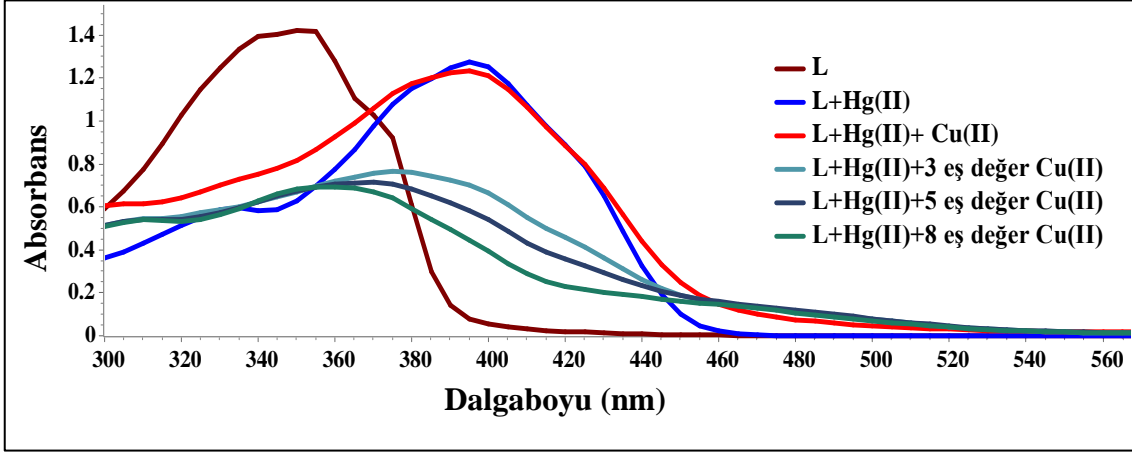
| Cu²⁺ | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|
| Eklenen Cu ²⁺ (µM) | Ölçülen Cu ²⁺ (µM) | Geri kazanım (%) | BSS* (n=3, %) |
| 1,10 | 1,12 | 102 | ± 1,16 |
| 5,00 | 4,88 | 97,6 | ± 1,17 |
| 10,0 | 10,0 | 100 | ± 1,12 |

* BSS = Bağıl standart sapma, (tekrar sayısı; n=3)

4.8. Hg²⁺ ve Cu²⁺ İyonlarının Birlikte Tayini

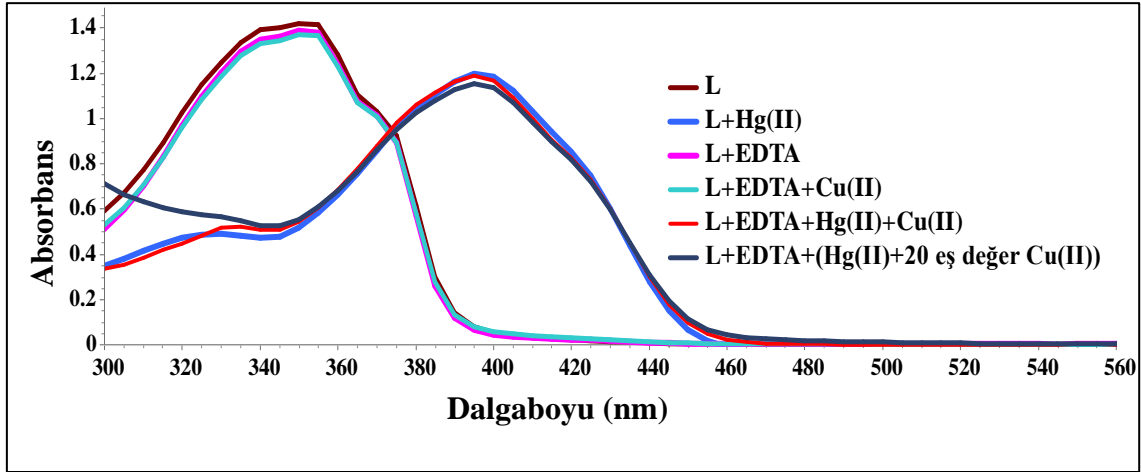
Ligand olarak L'nin kullanıldığı durumda Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının tayinine diğer iyonların girişim etkisi olmadığı Bölüm 4.4'de verilen deneysel sonuçlardan görülmektedir. Ancak L-Hg ve L-Cu' a ait maksimum absorpsiyon dalga boyları birbirine çok yakındır.

Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları çeşitli numunelerde aynı anda mevcut olabilir. Şekil 4.31'de görüldüğü gibi Hg²⁺ : Cu²⁺ oranı 1:1 olduğunda Hg²⁺ absorbansında önemli bir değişim olmamaktadır. Ancak Hg²⁺ derişimine oranla Cu²⁺ miktarı arttıkça L-Hg absorbans değeri önemli oranda düşmektedir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Hg^{2+} ve Cu^{2+} (0-8 eş değer) varlığında L'nin UV-GB absorpsiyon spektrumları (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, $CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7); Hg^{2+} : 1×10^{-2} M).

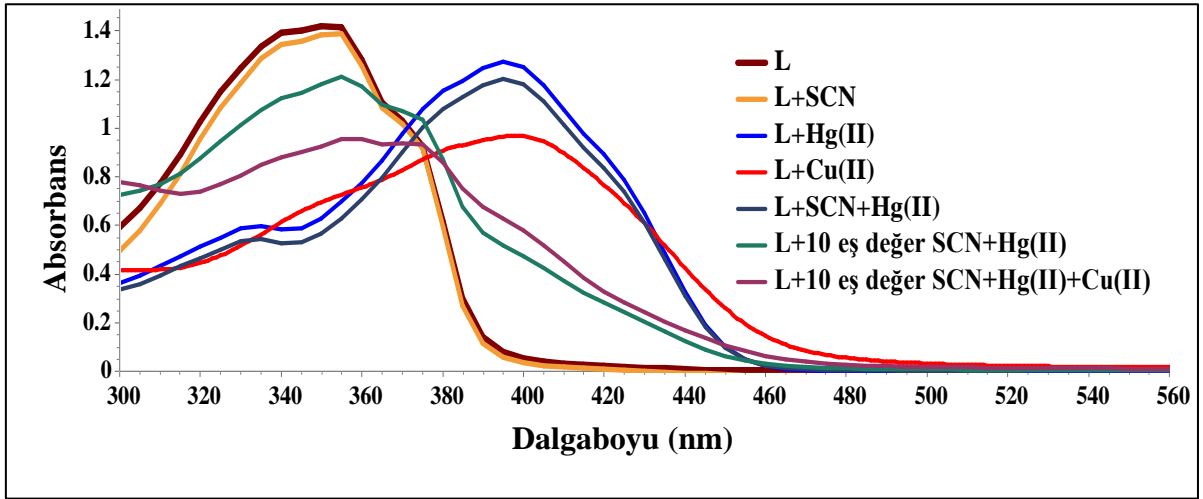
Bu nedenle metal iyonlarının seçici tespiti için maskeleye reaktifi kullanılması gerekmektedir. Cu^{2+} 'nin girişim etkisini ortadan kaldırmak amacıyla maskeleye reaktifi olarak EDTA kullanılmıştır [60, 61, 62]. Cu^{2+} 'nin EDTA ile oluşturduğu kompleksin kararlılık sabiti Hg-EDTA kompleksinden daha büyüktür ($[Hg(EDTA)]^{2-}$, $\log K=10,6$; $[Cu(EDTA)]^{2-}$, $\log K=15,4$; pH 7).



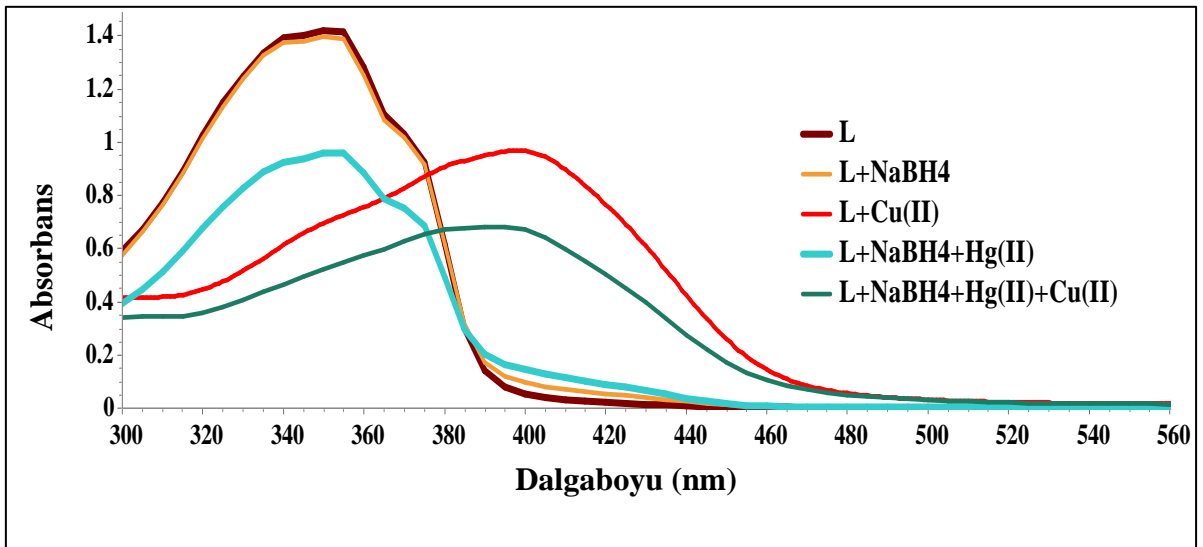
Şekil 4.32. L-Hg kompleksine Cu^{2+} girişimini ortadan kaldırmak için maskeleye reaktifi olarak EDTA'nın etkisini gösteren spektrumlar (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, $CH_3CN:H_2O$ (9:1 h/h, pH 7); Hg^{2+} : 1×10^{-2} M, Cu^{2+} (0-20 eş değer), EDTA: 3×10^{-4} M).

Bu nedenle Cu^{2+} iyonlarının girişim etkisini ortadan kaldırmak için Hg^{2+} ile birlikte farklı derişimlerde Cu^{2+} içeren L çözeltilerine EDTA (9×10^{-2} M, 10 μL) eklenmiştir. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi Cu^{2+} derişimi, Hg^{2+} derişiminin 20 katı olduğu duruma kadar EDTA, Cu^{2+} iyonlarını maskeleymektedir.

Hg^{2+} 'nin Cu^{2+} üzerindeki girişim etkisi için ise maskeleyme reaktifi olarak SCN^- kullanılmıştır [63]. SCN^- 'nin Hg^{2+} ile olan etkileşimi, Cu^{2+} iyonlarına kıyasla daha büyük bir kararlılık sabitine sahiptir ($[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ log K=21,7; $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ log K=3,80). Bu deneylerde, civa miktarına göre gittikçe artan derişimlerde SCN^- eklenmiştir. Şekil 4.33'de civa miktarının on katı kadar SCN^- eklendiğinde elde edilen absorbands değerleri görülmektedir. Bu koşullarda civanın absorbandsında düşüş olmuş ancak 395 nm'de civaya ait absorbands değerinin tamamen azalmadığı görülmüştür. SCN^- 'nin civayı tamamen maskeleyememesi, L ve SCN^- 'nin, civa ile etkileşim için rekabet ettiği şeklinde yorumlanabilir. Literatürde Hg^{2+} 'nin girişim etkisini ortadan kaldırmak için NaBH_4 'ün kullanıldığı bildirilmektedir [64]. Bu nedenle, Hg^{2+} girişimini ortadan kaldırmak için NaBH_4 denenmiştir. Bu deneylerde, 1×10^{-5} M Hg^{2+} ve Cu^{2+} içeren çözeltilere $1,5 \times 10^{-4}$ M NaBH_4 ilave edilmiştir. Ancak Hg^{2+} miktarı yüksek olduğunda daha fazla NaBH_4 'e ihtiyaç duyulduğu, Hg^{2+} miktarı düşük olduğunda ise Cu^{2+} absorbandsının azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar, Cu^{2+} 'nin Hg^{2+} ile birlikte indirgendiğini göstermektedir (Şekil 4.34). Gerçek numunelerdeki Hg^{2+} ve Cu^{2+} oranı analizden önce belirsiz olduğu için, değişen miktarlarda reaktifin kullanılması pratik uygulamalar için uygun değildir. Bu nedenle maskeleyme reaktifi olarak NaBH_4 'ün, Hg^{2+} girişimini ortadan kaldırmak için uygun olmadığına karar verilmiştir. Civanın girişimi maskeleyme reaktifleriyle ortadan kaldırılamadığı için Cu^{2+} 'nin belirlenmesinde 460 nm dalga boyu dikkate alınmıştır. Bölüm 4.4'de verilen Şekil 4.11 (b)'de görüldüğü gibi 460 nm'de civanın absorbandsı sıfırdır. Ayrıca Şekil 4.18'de verilen Cu^{2+} 'ya ait spektrumdan görüleceği gibi 460 nm'deki absorbands değeri Cu^{2+} derişimi ile artmaktadır. Absorbans değerlerindeki artışın derişim ile doğru orantılı olduğu ise Şekil 4.30'da verilen kalibrasyon grafiğinden de görülmektedir.



Şekil 4.33. L'nin SCN^- (0-10 eş değer) varlığında, Hg^{2+} ve Cu^{2+} ile kompleksine ait UV-GB absorpsiyon spektrumu (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7); Hg^{2+} ve Cu^{2+} : 3×10^{-2} M, $10 \mu\text{L}$).



Şekil 4.34. L'nin NaBH_4 ($1,5 \times 10^{-4}$ M) varlığında, Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile kompleksine ait UV-GB absorpsiyon spektrumu (L: 2×10^{-5} M, 3 mL, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (9:1 h/h, pH 7); Hg^{2+} ve Cu^{2+} : 3×10^{-2} M, $10 \mu\text{L}$).

4.9. Su Numunelerinde Hg²⁺ ve Cu²⁺ Tayini

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini incelemek amacıyla su örneklerinde (musluk suyu, nehir suyu, içme suyu) Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için analiz gerçekleştirilmiştir. Su numunelerine bu çalışmada önerilen analiz yöntemi uygulanmış ancak hiç birinde Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları tayin edilememiştir. Bu nedenle her bir numuneye bilinen derişimlerde Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları eklenmiş ve her bir iyona ait kalibrasyon grafikleri kullanılarak Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının miktarı belirlenmiştir. Çizelge 4.4'de gösterildiği gibi, üç tekrarlı analiz sonuçlarına ait yüzde geri kazanım değerleri %93 ile %105 arasındadır. Bu sonuçlar, bu çalışma kapsamında ligand olarak yeni sentezlenen L ile, su numunelerinde diğer iyonların varlığında Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının tayin edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. Su numunelerinde Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının tayini (n=3).

| Farklı Kaynaklardan Alınan Su Numunelerinde Hg ²⁺ Tayini | | | | | |
|---|-----------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Örnek ^a | Ölçülen | Eklenen Hg ²⁺ (µM) | Bulunan Hg ²⁺ (µM) | Geri kazanım (%) | Std. Sapma (µM) (n=3) |
| 1 | Tayin | 3,00 | 3,16 | 105 | 0,01 |
| | edilemedi | 5,00 | 4,82 | 96,4 | 0,01 |
| 2 | Tayin | 3,00 | 3,01 | 101 | 0,06 |
| | edilemedi | 5,00 | 5,09 | 102 | 0,09 |
| 3 | Tayin | 3,00 | 2,78 | 92,7 | 0,04 |
| | edilemedi | 5,00 | 4,72 | 94,3 | 0,11 |

| Farklı Kaynaklardan Alınan Su Numunelerinde Cu ²⁺ Tayini | | | | | |
|---|-----------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Örnek ^a | Ölçülen | Eklenen Cu ²⁺ (µM) | Bulunan Cu ²⁺ (µM) | Geri kazanım (%) | Std. Sapma (µM) (n=3) |
| 1 | Tayin | 3,00 | 2,97 | 99,0 | 0,03 |
| | edilemedi | 5,00 | 4,86 | 97,2 | 0,01 |
| 2 | Tayin | 3,00 | 2,86 | 95,3 | 0,06 |
| | edilemedi | 5,00 | 4,90 | 98,1 | 0,01 |
| 3 | Tayin | 3,00 | 2,96 | 98,9 | 0,02 |
| | edilemedi | 5,00 | 4,98 | 99,7 | 0,02 |

^a 1 Çeşme Suyu, 2 Nehir Suyu, 3 İçme Suyu

4.10. Hg²⁺ ve Cu²⁺ İyonlarının Kolorimetrik Analizi

4.10.1. CIELab ve CIELuv Renk Diagramı

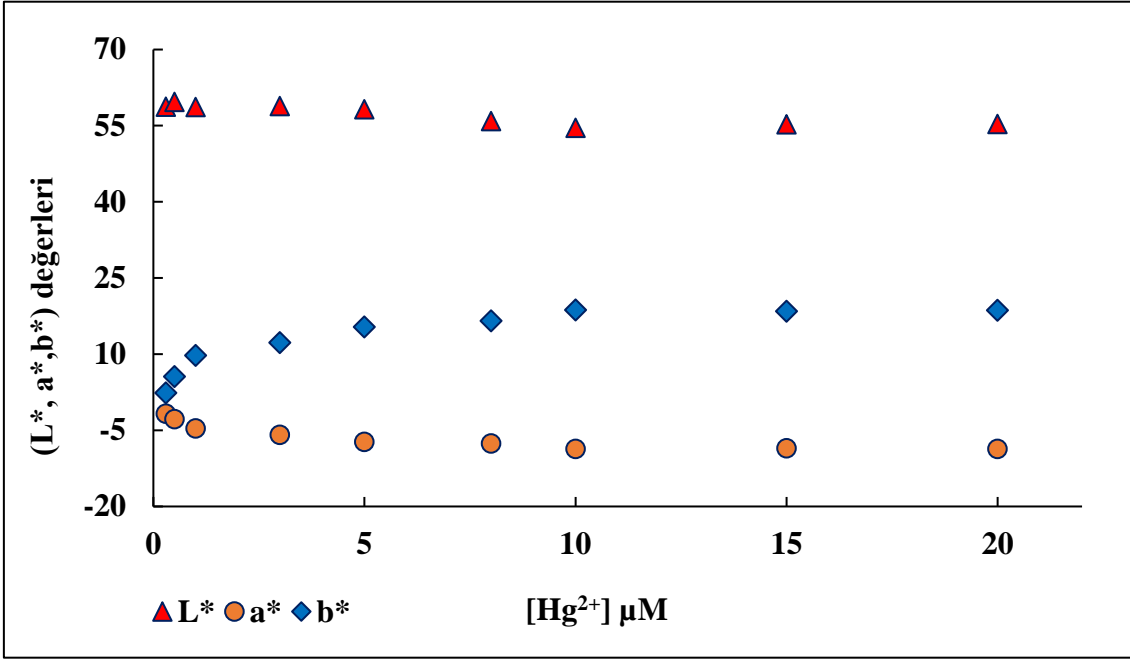
Literatürde kolorimetrik değişimin nicel olarak belirlenmesi için Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından belirlenmiş standartların kullanıldığı görülmektedir. L, L-Hg ve L-Cu'ya ilişkin renk farklılıkları, yaygın olarak kullanılan CIE laboratuvar standardı ile analiz edilmiş ve renklerin karakterizasyonu, dünya çapında kabul görmüş iki farklı renk uzayı (CIELab ve CIELuv) kullanılarak hesaplanmıştır.

CIE L* a* b*, renk sistemi renklerin üç eksenindeki niceliksel ilişkisini ifade etmektedir. L* değeri aydınlığı belirtirken (L*=100 aydınlık, L*=0 karanlık), a* ve b* renklilik koordinatlarıdır. a* Değeri yeşilden kırmızıya renk değişimini, b* değeri ise maviden sarıya renk değişimini ifade etmektedir (a*>0 kırmızı, a*<0 yeşil, b*>0 sarı, b*<0 mavi). Liganda (20 µM) farklı derişimlerde Hg²⁺ ve Cu²⁺ (0,3-20 µM) eklenmesiyle elde edilen renkler üzerinden L* a* b* değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.35 ve Şekil 4.36). Öncelikle, yüksek çözünürlüklü bir akıllı telefon kamerası ile çekilen fotoğraflar üzerindeki seçilen bölgelerdeki noktalardan kırmızı, yeşil ve mavi (RGB) değerleri elde edilmiş ve ortalaması alınmıştır. Daha sonra elde edilen RGB değerleri, CIE L*a*b* değerlerine dönüştürülmüştür.

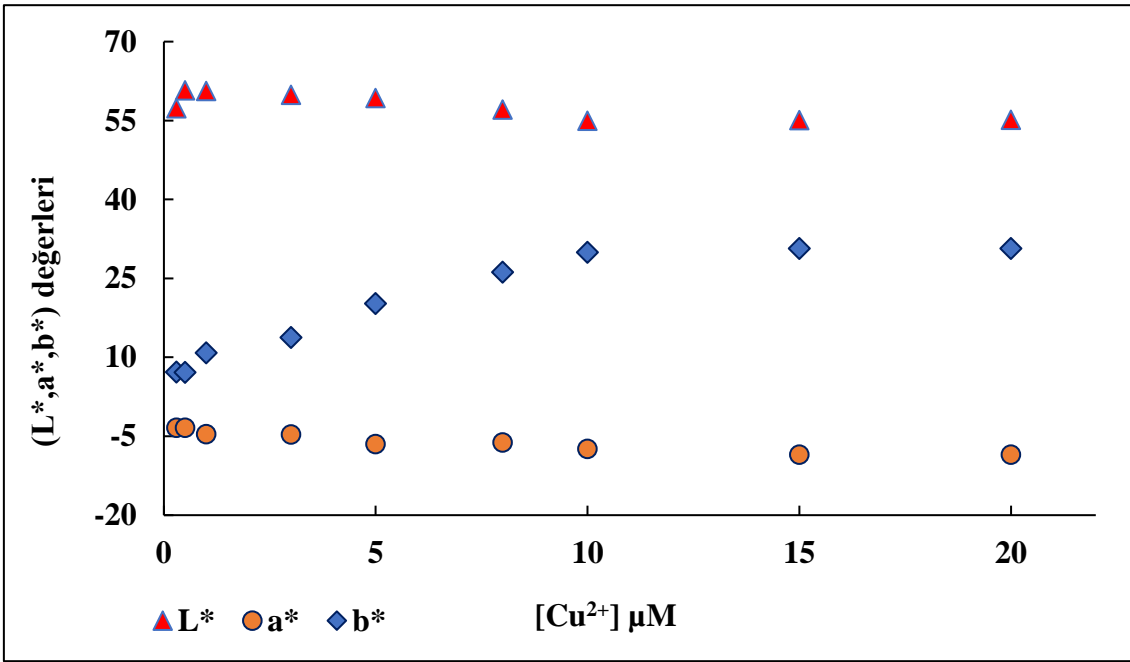
L*a*b* koordinatları kullanılarak, iki renk (ΔE_{xy}^*) arasındaki farkları çıkarmak ve birbirlerine göre ne kadar farklı olduklarını belirlemek için Öklid mesafesi uygulanmaktadır. [65,66,67]. L*a*b* değerlerinden renk farkı (ΔE), aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 4.1, 4.2) kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.5). Hg²⁺ ve Cu²⁺ derişimlerine bağlı olarak değişen ΔE^*_o ve ΔE^*_x değerlerine ilişkin grafikler Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir.

$$\Delta E_o^* = \sqrt{(L^*_x - L^*_o)^2 + (a^*_x - a^*_o)^2 + (b^*_x - b^*_o)^2} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

$$\Delta E_x^* = \sqrt{(L^*_x - L^*_x - 1)^2 + (a^*_x - a^*_x - 1)^2 + (b^*_x - b^*_x - 1)^2} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$



Şekil 4.35. Hg²⁺ derişimine karşı L*, a* ve b* değerlerinin değişimi.

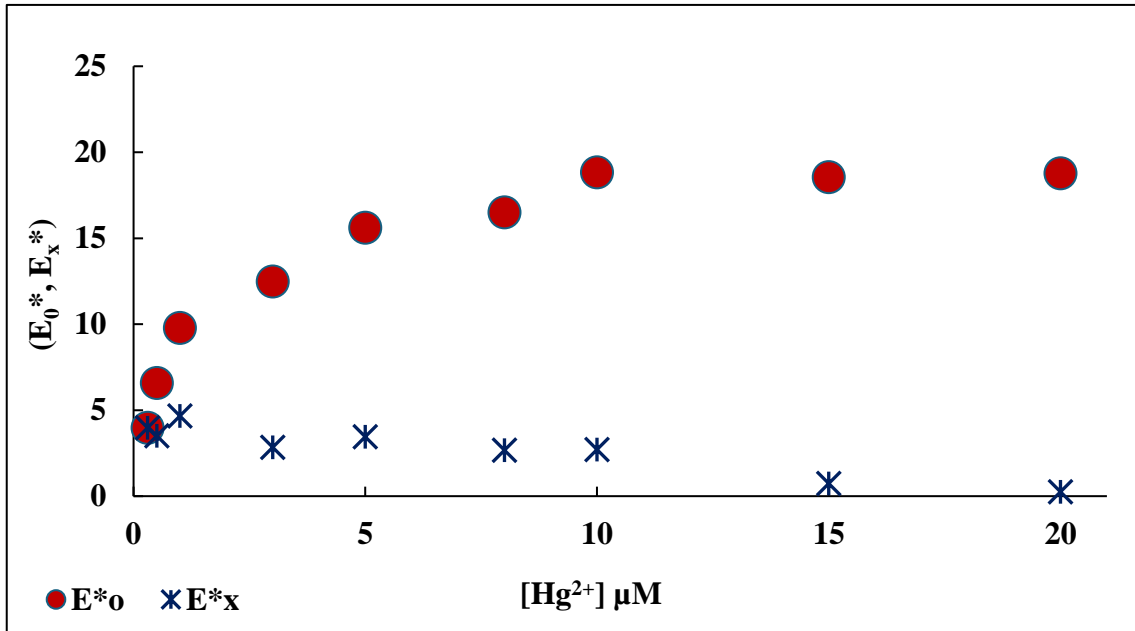


Şekil 4.36. Cu²⁺ derişimine karşı L*, a* ve b* değerlerinin değişimi.

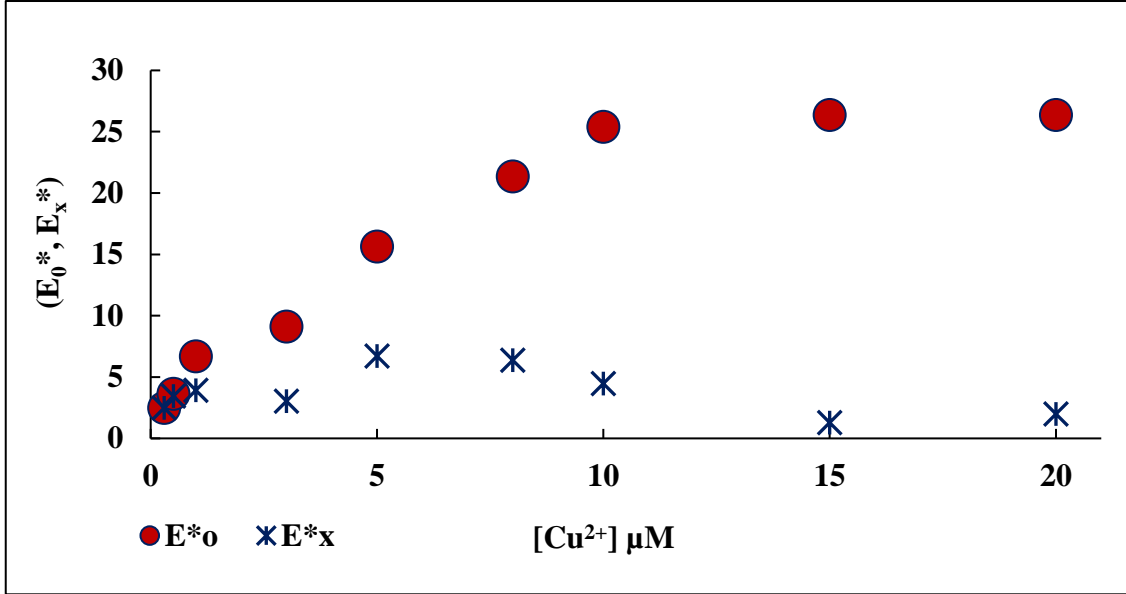
Çizelge 4.5. L, L- Hg²⁺ ve L-Cu²⁺ komplekslerine ait CIE Lab koordinatları ve ΔE değerleri.

| Örnek | | L* | a* | b* | ΔE ₀ * | ΔE _{Hg-Cu} * |
|--------------------|-------|------|-------|------|-------------------|-----------------------|
| Ligand | | 54,9 | -1,33 | 1,35 | | |
| L-Hg ²⁺ | 5 μM | 58,3 | -7,25 | 15,4 | 15,6 | 6,40 |
| | 8 μM | 55,9 | -7,61 | 16,6 | 16,5 | 6,29 |
| | 10 μM | 54,6 | -8,65 | 18,7 | 18,8 | 9,57 |
| L-Cu ²⁺ | 5 μM | 59,2 | -6,46 | 20,2 | 15,6 | |
| | 8 μM | 57,1 | -6,16 | 26,2 | 21,3 | |
| | 10 μM | 55,0 | -7,41 | 30,0 | 25,4 | |

L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ varlığında görsel olarak ayırt edilebilir renk tonlarına sahip olduğunu doğrulamak için ΔE₀* ve ΔE_{Hg-Cu}* değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔE değerlerinin 5'den büyük olması (Çizelge 4.5), renklerin farklı olduğunu ifade etmektedir [68].



Şekil 4.37. Hg²⁺ derişimine karşı ΔE*₀ ve ΔE*_x değerlerinin değişimi.



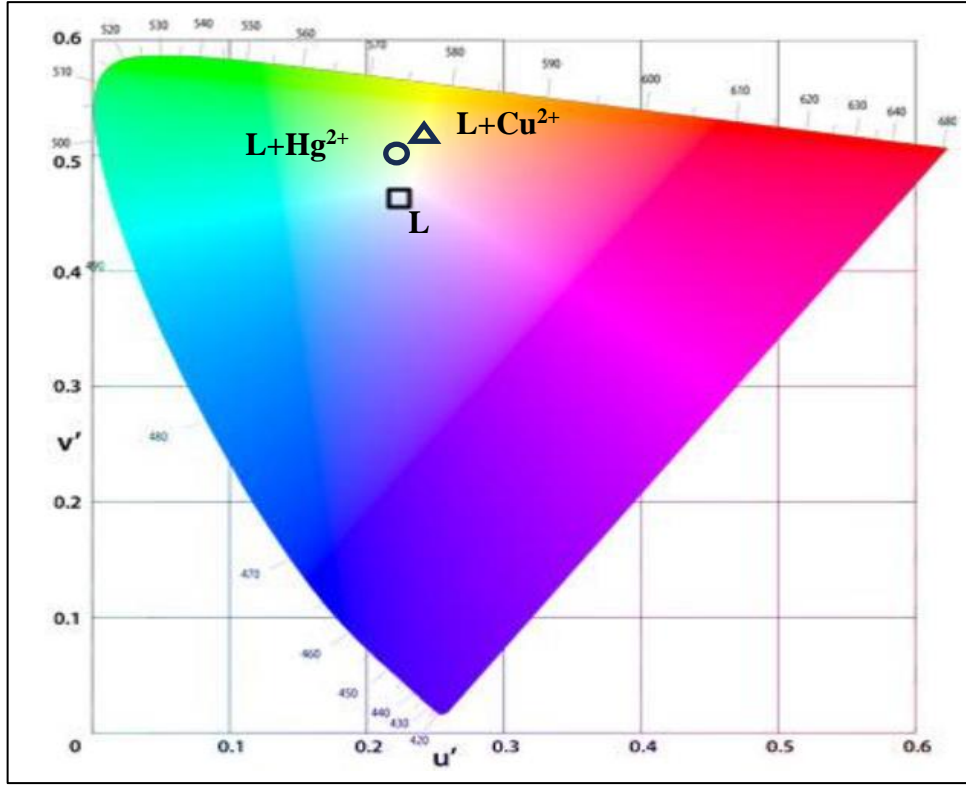
Şekil 4.38. Cu²⁺ derişimine karşı ΔE*o ve ΔE*x değerlerinin değişimi.

L'nin (2×10^{-5} M), Hg²⁺ ve Cu²⁺ (5, 8, 10 μM) varlığında ortaya çıkan renk değişiklikleri 5'ten büyük ΔE0* değerlerine sahiptir ve tonda gözle görülür bir fark olduğunu göstermektedir. Ayrıca L-Hg ve L-Cu komplekslerinin aynı derişimlerdeki (5, 8, 10 μM) renk tonları incelendiğinde de 5'ten büyük ΔE_{Hg-Cu}* değerlerine sahip olduğu ve gözle görülür renk farklılıkları olduğu görülmektedir.

CIE L*u*v* hesaplaması, CIELuv renk uzayının renklilik diyagramındaki eksenlerde yer alan u' ve v' değerlerini içermektedir. CIELuv modelinde renk alanı üç eksen ile ifade edilmektedir. L* aydınlık boyutudur ve u* ve v* renklilik koordinatlarıdır. CIELab renk koordinatlarına denk gelen X, Y, Z tristimulus değerlerinden u' ve v''ye dönüşüm, aşağıdaki Eşitlikler (Eşitlik 4.3, 4.4) kullanılarak hesaplanmıştır ve CIELuv (1976) renk uzayı diyagramı çizilmiştir (Şekil 4.39). Renk uzayı diyagramı, <https://www.opticsthewebsite.com/CIELab> [69] adresinde bulunan çevrimiçi bir araç kullanılarak oluşturulmuştur.

$$u' = 4X / (X + 15Y + 3Z) \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

$$v' = 9Y / (X + 15Y + 3Z) \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

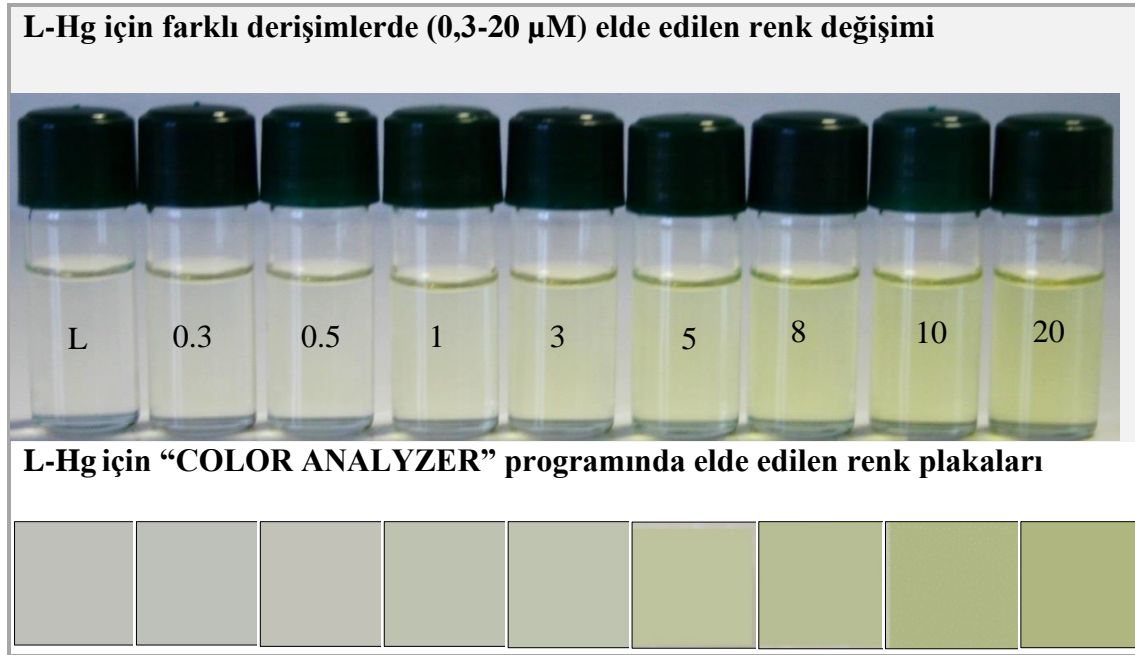


Şekil 4.39. L, L-Hg²⁺ ve L-Cu²⁺ komplekslerinin CIELuv (1976) renk uzay diyagramı (Hg²⁺ ve Cu²⁺ (1x10⁻⁵ M), L (2x10⁻⁵ M), Bis-Tris/CH₃CN:H₂O (9:1, h/h, pH 7).

L, L-Hg²⁺ ve L-Cu²⁺ komplekslerinin CIELuv (1976) renk uzay diyagramı, çözeltilerin renk farklılıklarındaki belirgin değişiklikleri göstermektedir. Başlangıçta, L'ye ait koordinatlar $u' = 0,200$ ve $v' = 0,464$ olarak tespit edilmiştir. Hg²⁺ eklenmesinin ardından koordinatlar $u' = 0,200$ ve $v' = 0,499$ olarak değişmiş ve diyagramda yeşilimsi bir tona doğru kaymıştır. L'ye Cu²⁺ eklendiğinde kromatiklik canlı sarı bir bölgeye kayarak koordinatların $u' = 0,209$ ve $v' = 0,516$ 'ya geçtiği görülmüştür (Şekil 4.39). CIELab değerleri ve CIELuv renk uzay diyagramı, bu kolorimetrik sensörün çıplak gözle algılamayı mümkün kıldığını göstermektedir.

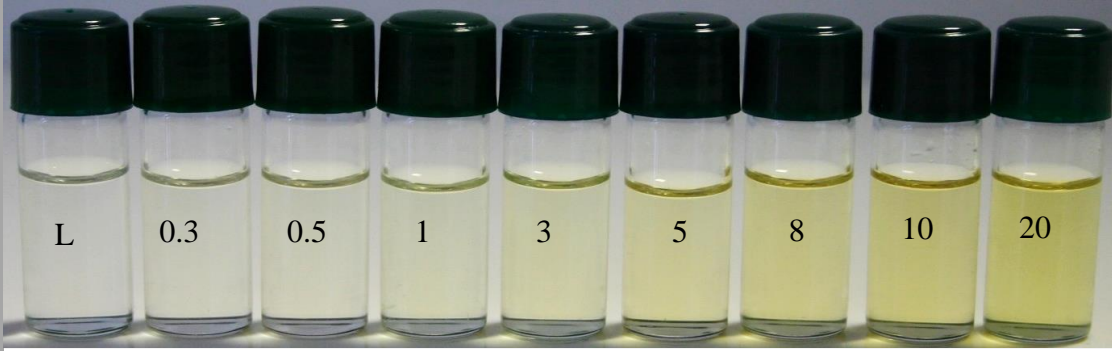
4.10.2. Kemosensörün Akıllı telefon RGB uygulamasıyla entegrasyonu

Akıllı telefonların yüksek çözünürlüklü kameralara sahip olması ve kırmızı-yeşil-mavi (RGB) renk yoğunluğunu ölçebilmesi sayesinde mevcut akıllı telefonlar iyonların sahada tespiti için taşınabilir cihazlar olarak geliştirilebilmektedir [15,66,70]. Buna dayanarak, Hg^{2+} ve Cu^{2+} varlığında L'nin renk yoğunluğu bir akıllı telefon kullanılarak analiz edilmiştir. Çözeltilerdeki RGB renk yoğunluğunu analiz etmek için “Color analyzer” akıllı telefon uygulaması kullanılmıştır. Renk plakaları, bir iPhone 13 cihazındaki “Color analyzer” uygulaması kullanılarak çeşitli L- Hg^{2+} ve L- Cu^{2+} derişimlerinde hazırlanmıştır (Şekil 4.40 ve Şekil 4.41). L'nin (20 μM) ve farklı derişimlerde (0,3-20 μM) L-Hg ve L-Cu komplekslerinin RGB değerleri ölçülmüştür. RGB kombinasyonu [(R/G)xB], L-Hg ve L-Cu derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve sırasıyla 0,9856 ve 0,9653 korelasyon katsayılarıyla doğrusal grafikler elde edilmiştir (Şekil 4.42 ve Şekil 4.43).

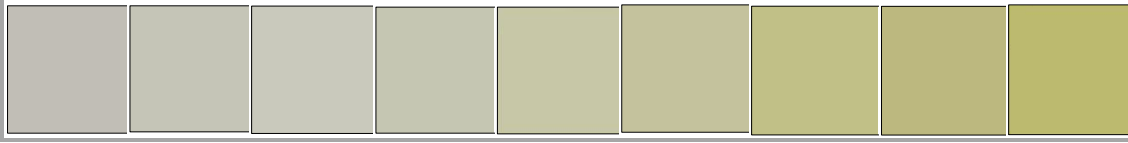


Şekil 4.40. L'ye (20 μM) farklı derişimlerde Hg^{2+} (0,3-20 μM) eklenmesiyle elde edilen renk değişimleri ve renk plakaları.

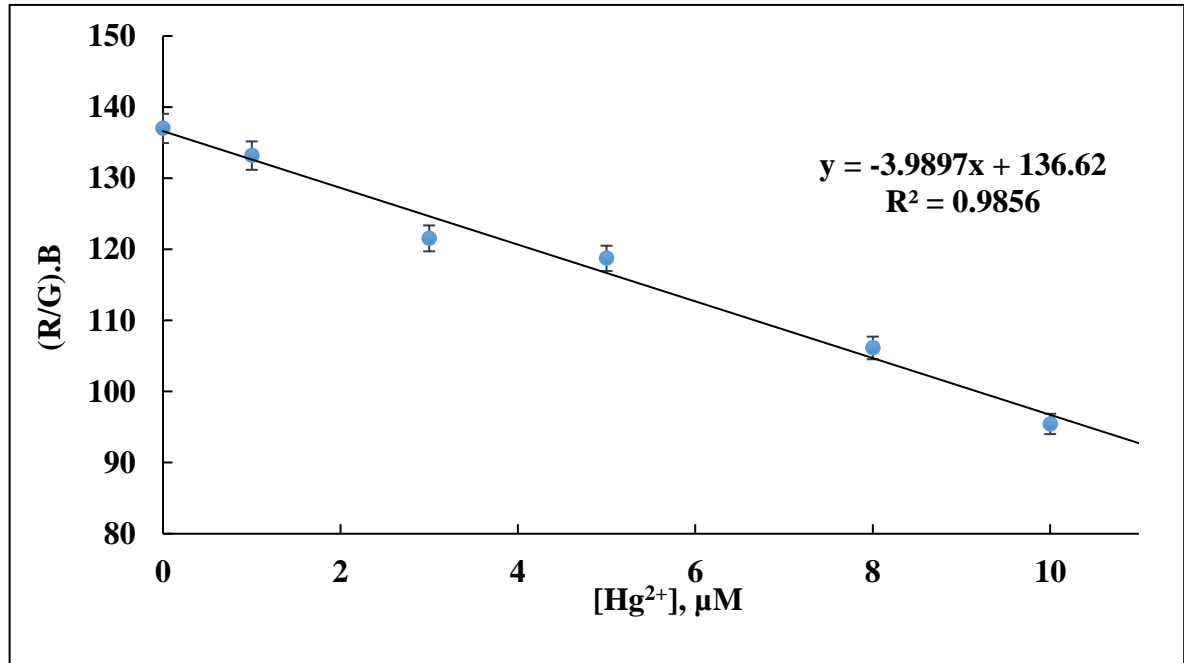
L-Cu için farklı derişimlerde (0,3-20 μM) elde edilen renk değişimi



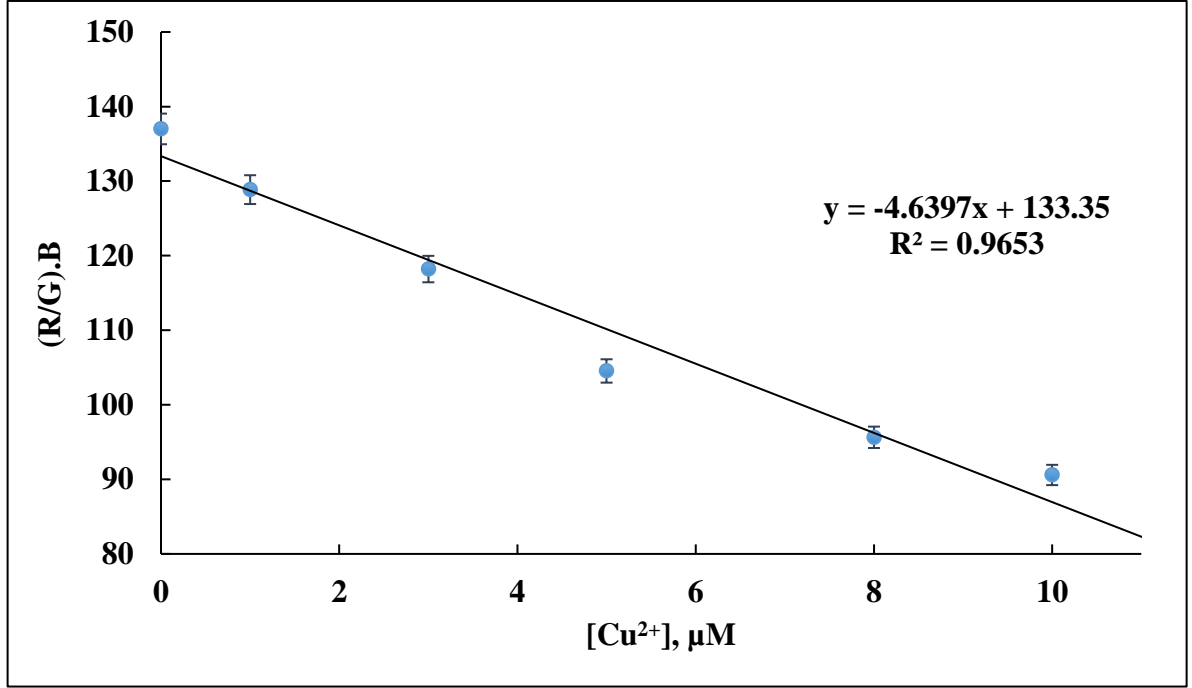
L-Cu için "COLOR ANALYZER" programında elde edilen renk plakaları



şekil 4.41. L'ye (20 μM) farklı derişimlerde Cu^{2+} (0,3-20 μM) eklenmesiyle elde edilen renk değişimleri ve renk plakaları.



şekil 4.42. Hg^{2+} derişimine karşı (R/G)xB grafiği.



Şekil 4.43. Cu²⁺ derişimine karşı (R/G)xB grafiği.

4.11. L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺'nin Kolorimetrik Tayininde Literatürle Karşılaştırılması

Literatürde yer alan diğer kemosensörlerin Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının kolorimetrik tayinindeki performanslarına ilişkin veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelgede verilen kemosensörlerin Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarına ait gözlenebilme sınırı sırasıyla, $1,8 \times 10^{-7}$ - $4,65 \times 10^{-6}$ M ve 5×10^{-8} - $6,20 \times 10^{-6}$ M aralığındadır. Tez çalışması kapsamında geliştirilen kolorimetrik yöntemle ait Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının gözlenebilme sınırları ise sırasıyla $1,1 \times 10^{-7}$ ve $1,8 \times 10^{-7}$ M'dır. Hg²⁺ için bu değer Çizelge 4.6'da yer alan benzer çalışmalara nazaran daha iyidir. Cu²⁺ için bu çalışmada elde edilen gözlenebilme sınırları ise benzer çalışmalar ile yarışır durumdadır.

Çizelge 4.6. Literatürde yer alan diğer sensörler ile L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ tayinindeki performanslarının karşılaştırılması.

| Kemosensörün yapısı | Ölçülen iyon | Bağlanma sabiti [M ⁻¹] | Gözlenebilme sınırı (µM) | L:M | Kaynak |
|---------------------------------------|------------------|---|--|-------------------|------------|
| Guanidin temelli bis Schiff bazı | Hg ²⁺ | 5,0 x10 ⁹ | 0,99 | 1:2 | [43] |
| Tiyokarbohidrazid temelli Schiff bazı | Hg ²⁺ | 1,0 x10 ³ (R1) 3,0 x10 ⁵ (R4) | 2,72 0,70 | 1:1 | [5] |
| Antrasen temelli di-Schiff bazı | Hg ²⁺ | 1,2 x10 ⁴ | 2 | 1:1 | [71] |
| Antrasen temelli di-Schiff bazı | Hg ²⁺ | 1,9 x10 ⁴ | 2,30 | 1:1 | [72] |
| Tiyofenol amin temelli Schiff bazı | Hg ²⁺ | 7,4 x10 ⁴ | 0,18 | 2:1 | [42] |
| Azo temelli kemosensör | Cu ²⁺ | - | 2,39 | 1:1 | [20] |
| Isatin temelli Schiff bazı | Hg ²⁺ | 2,5x10 ³ (CS1) 1,3x10 ⁴ (CS2) 4,9x10 ⁹ (CS3) | 4,13 (CS1) 4,65 (CS2) 3,93 (CS3) | 1:1 1:1 2:1 | [40] |
| Benzoiltiyöüre türevleri | Cu ²⁺ | 1,0 x10 ⁴ (A) | 6,20 (A) 1,50 (B) 11,5 (C) | 2:1 | [73] |
| Tiyokarbohidrazid temelli Schiff bazı | Hg ²⁺ | 2,6 x10 ⁵ | 0,11 | 2:1 | Bu çalışma |
| | Cu ²⁺ | 2,6 x10 ⁴ | 0,18 | | |

5. SONUÇLAR

Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile seçici tayini için yeni bir kemosensör olarak 1,5-disinnamiliden-tiyo karbonhidrazit (L) sentezlenmiştir. Sentezlenen L'nin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır.

L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ ile kompleks oluşturduğu uygun çözücü ortamını tespit edebilmek için, farklı polaritelere sahip organik çözücülerde (CH₃CN, DMSO, DMF, MeOH, DCM, THF ve Kloroform) hazırlanan kemosensör kullanılarak incelenmiştir. Çözücü olarak CH₃CN, DMSO, DMF and MeOH kullanıldığı durumda L'ye, Hg²⁺ ve Cu²⁺ eklenmesi ile birlikte belirgin sarı renk gözlenmiştir. CH₃CN kullanıldığı durumda diğer iyonlardan farklı olarak Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarına ilişkin ayırt edici bir absorbans ve renk ortaya çıkmıştır. Farklı oranlarda CH₃CN:H₂O karışımları içeren L çözeltilerine Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları eklenerek absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve uygun çözücünün CH₃CN:H₂O (9:1, h/h) olduğuna karar verilmiştir.

L ve Hg²⁺ / Cu²⁺ etkileşimi için uygun pH değerini belirlemek amacıyla farklı pH (2-10) ortamlarında gerçekleştirilen çalışma sonucunda uygun pH 7 olarak belirlenmiştir.

Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının L'ye eklenmesi ile gerçekleştirilen UV-GB titrasyon deneyleri sonucunda [Hg²⁺]/[L] ve [Cu²⁺]/[L] oranlarının 0,5 olduğu duruma kadar absorbans değerlerinin doğrusal olarak arttığı görülmüş ve çalışma aralığı 0,3-10 µM (Hg²⁺ için 0,06-2,01 ppm; Cu²⁺ için 0,02-0,63 ppm) olarak tespit edilmiştir. L ve Hg²⁺/Cu²⁺ iyonlarının etkileşim stokiyometrisinin 2:1 olduğu Job's yöntemi ile doğrulanmıştır. Etkileşim mekanizması ise ¹H-NMR titrasyonu ile açıklanmıştır.

Bağlanma sabitleri (K), UV-GB titrasyon sonucunda elde edilen değerler kullanılarak Benesi-Hildebrand eşitliğinden Hg²⁺ ve Cu²⁺ için sırasıyla 2,6x10⁵ M⁻¹ ve 2,6x10⁴ M⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Hg²⁺ iyonları için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 1,1x10⁻⁷ M (0,11 µM) ve 3,8x10⁻⁷ M (0,38 µM) olarak bulunmuştur. Cu²⁺ iyonları için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 1,8x10⁻⁷ M (0,18 µM) ve 6,2x10⁻⁷ M (0,62 µM) olarak bulunmuştur.

Ligandın, Hg²⁺ ve Cu²⁺ya karşı seçiciliğindeki olası girişimler, diğer katyonlar (Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺) ve anyonlar (NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, CrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻), 2 eş değer olacak şekilde ortama eklenerek değerlendirilmiştir. L'ye Hg²⁺ ve Cu²⁺ dışında diğer iyonların eklenmesi ihmal edilebilir düzeyde absorbans değişikliğine neden olmuştur. Bu durum L'nin Hg²⁺ ve Cu²⁺ya karşı oldukça seçici olduğunu göstermektedir.

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini incelemek amacıyla su numunelerinde (musluk suyu, nehir suyu, içme suyu) belirli derişimlerde eklemeler yapılarak Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonları tayin edilmiştir. Elde edilen yüzde geri kazanım ve standart sapma değerleri mevcut yöntemin su numunelerinde diğer iyonların varlığında Hg²⁺ ve Cu²⁺ tayini için uygulanabileceğini göstermektedir. Ayrıca, kemosensör Hg²⁺ ve Cu²⁺ derişimine bağlı olarak L'nin çıplak gözle ayırt edilebilen renk derişimi, gerçek zamanlı kemosensör uygulamaları için akıllı telefona entegre edilebilmiş ve bu iyonların yerinde uygun maliyetli tespiti için bir model geliştirilmiştir. RGB değerleri kullanılarak farklı Hg²⁺ ve Cu²⁺ derişimlerinin akıllı telefon uygulamaları ile ölçülebildiği gösterilmiştir. Sonuçlar, bu sensörün çevresel su örneklerinde Hg²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının kalitatif ve kantitatif tayini için bir akıllı telefon uygulamasına kolayca adapte edilme ve geliştirilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. R. Abhijna Krishna, S. Velmathi, A review on fluorimetric and colorimetric detection of metal ions by chemodosimetric approach 2013-2021, *Coordination Chemistry Reviews*, 459 (2022) 214401.
2. L.A. Malik, A. Bashir, A. Qureshi, A.H. Pandith, Detection and removal of heavy metal ions: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 1495–1521.
3. Y. Tharakeswar, Y. Kalyan, B. Gangadhar, K. S. Kumar, G. R. Naidu, Optical Chemical Sensor for Screening Cadmium (II) in Natural Waters, *Journal of Sensor Technology*, 2 (2012) 68-74.
4. M. Muhammad, S. Khan, S.A. Shehzadi, Z. Gul, H.M. Al-Saidi, A. Waheed Kamran, F.A. Alhumaydhi, Recent advances in colorimetric and fluorescent chemosensors based on thiourea derivatives for metallic cations: A review, *Dyes and Pigments*, 205 (2022) 110477.
5. B.K. Momidi, V. Tekuri, D.R. Trivedi, Multi-signaling thiocarbohydrazide based colorimetric sensors for the selective recognition of heavy metal ions in an aqueous medium, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 180 (2017) 175–182.
6. Y. Li, W. Shi, J. Ma, X. Wang, X. Kong, Y. Zhang, L. Feng, Y. Hui, Z. Xie, A novel optical probe for Hg²⁺ in aqueous media based on mono-thiosemicarbazone Schiff base, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, 338 (2017) 1–7.
7. Ö. Kahvecioğlu, G. Kartal, A. Güven, S. Timur, Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalurji*, 136.Sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (Erişim tarihi: 18.05.2024).
8. J. Duffus, H. Worth, *Fundamental Toxicology for Chemist*, Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, 1996.
9. L. Jarup, Hazards of heavy metal contamination, *Br Med Bull.* 68 (2003) 167-82.
10. F.Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 2, WILEY-VCH, Germany, 1997.
11. P.C. Mishra, R.K. Patel, Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 319-325.
12. D. Vashishta, K. Kaura, R. Jukariaa, A. Vashishtb, S. Sharmac, S.K. Mehtaa, Colorimetric chemosensor based on coumarin skeleton for selective naked eye

- detection of cobalt (II)ion in near aqueous medium, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 280 (2019) 219–226.
13. G. Kartal, A. Güven, Ö. Kahvecioğlu, S. Timur, *Metallerin Çevresel Etkileri-II*, 137.Sayı, https://metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf (**Erişim tarihi: 18.05.2024**).
 14. T.W. Clarkson, L. Magos, G.J. Myers, The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations, *The New England Journal of Medicine*, 349 (2003) 1731.
 15. C. Nandhini, P. Saravana Kumar, R. Shanmugapriya, K.N. Vennila, Kuppanagounder P. Elango, Selective smartphone aided colorimetric detection of Hg (II) in an aqueous solution via metal ion-induced keto-enol tautomerism–Spectroscopic and theoretical studies, *Journal of Molecular Structure*, 1246 (2021) 131134.
 16. E. Güler, Civa zehirlenmesi ve mesleki olarak maruz kalma, Bitirme tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, **2012**.
 17. Organization WHO Guidelines for drinking-water quality: First addendum to volume 1, Recommendations: World Health Organization, **2006**.
 18. J.G. Arbuckle, F.W. Brownwell, D.R. Case, W.T. Halbleib, L.J. Jensen, S.W. Landfair, et al. *Environmental law handbook* (1989).
 19. V.M. Shorrocks, *Copper and Human Health*, USA, Copper Development Association Press, **1984**.
 20. A. Mohammadi, M. Kianfar, A simple colorimetric chemosensor with highly performance for detection of cyanide and copper ions and its practical application in real samples, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 367 (2018) 22–31.
 21. A. Ayman, A. Abdal, H.S. Sabry, Detection of trace amounts of Hg²⁺ in different real samples based on immobilization of novel unsymmetrical tetradentate Schiff base within PVC membrane, *Sensors and Actuators B*, 197 (2014) 155-163.
 22. Y.Tharakeswar, Y. Kalyan, B. Gangadhar, K.S. Kumar, G. R. Naidu, Optical Chemical Sensor for Screening Cadmium (II) in Natural Waters, *Journal of Sensor Technology*, 2 (2012) 68-74.
 23. Z. Chen, Z. Zhang, J. Qi, J. You, J. Ma, L. Chen, Colorimetric detection of heavy metal ions with various chromogenic materials: Strategies and applications, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 441 (2023) 129889, ISSN 0304-3894.
 24. P. Gordon, and P. Gregory, *Organic chemistry in color*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1983**.

25. B. Yıldız, 2-Merkaptobenzoksazol, 2-Merkaptobenzotiyazol ve 2-Merkaptobenzimidazolün Türevlendirilmesi ve Metal Komplekslerinin Oluşturulması, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, **2013**.
26. R. Sarma, B. Nath, A. Ghritlahre, J.B. Baruah, Study on changes in optical properties of phenylbenzothiazole derivatives on metal ion binding, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **77** (2010) 126-129.
27. M.R. Yazdanbakhsh, A. Mohammadi, Synthesis, substituent effects and solvatochromic properties of some disperse azo dyes derived from N-phenyl-2, 2'-iminodiethanol, *Journal of Molecular Liquids*, **148** (2009) 35–39.
28. K.P. Rakesh, H.M. Manukumar, and D.C. Gowda, Schiff's bases of quinazolinone derivatives: Synthesis and SAR studies of a novel series of potential anti-inflammatory and antioxidants, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, vol. 25, no. 5 (2015) 1072-1077.
29. H.A. Rudbari, M.R. Iravani, V. Moazam, B. Askari, M. Khorshidifard, N. Habibi, and G. Bruno, Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antibacterial activities of Schiff base ligands derived from allylamine and their vanadium(IV), cobalt(III), nickel(II), copper(II), zinc(II) and palladium(II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, vol., 1125 (2016) 113-120.
30. H. Schiff, Untersuchungen Über Slicinderivate, *Ann. Chem.*, Vol.150, 193-200, **1869**.
31. A. Mederos, S. Dominiquez, M.R. Hernandez, J.B. Sancız, *Coordination chemistry reviews*, (1999) 193-195.
32. G. Solomons, C. Fryhle, *Organik Kimya*, 11. Baskı
33. J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, Structure, synthesis and application of azines: A Historical Perspective, *RSC Advances*, **4** (2014) 46224-46249.
34. D. Peralta-Domínguez, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortíz, J. L. Maldonado, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, N. Farfán, A Schiff base derivative from cinnamaldehyde for colorimetric detection of Ni²⁺ in water, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207 Part A (2015) 511-517.
35. K. Szwaczko, Coumarins Synthesis and Transformation via C–H Bond Activation–A Review, *Inorganics*, **10**(2) (2022) 23.
36. D. Wang, X.J. Zheng, A colorimetric chemosensor for Cu (II) ion in aqueous medium, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 84 (2017) 178-181.
37. F. Kurzer, Michael Wilkinson, The chemistry of carbonylhydrazide and thiocarbonylhydrazide, *Chemical Reviews*, **70** (1969) 111-149.

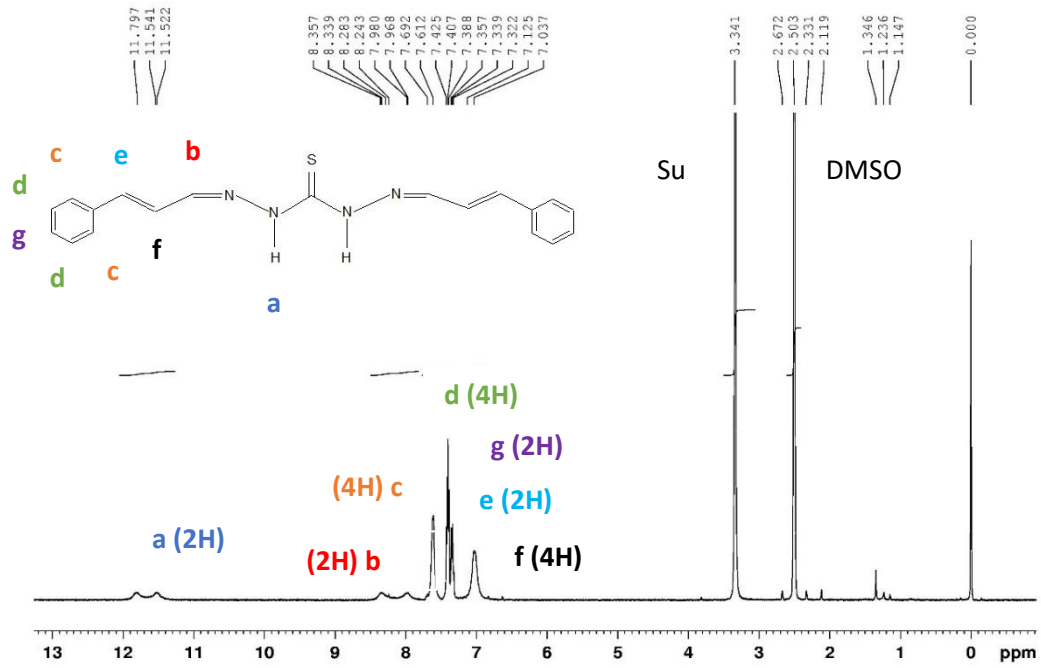
38. Li Z, F. Xu, Y. Zhao, Microwave induced efficient synthesis of (un)substituted benzaldehyde (5-aryl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)hydrazones using silica-supported dichlorophosphate as a recoverable dehydrant, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **45** (2008) 1489-1492.
39. F. Bisceglie, S. Pinelli, R. Alinovi, M. Goldoni, A. Mutti, A. Camerini, L. Piola, P. Tarasconi, G. Pelosi, Cinnamaldehyde and cuminaldehyde thiosemicarbazones and their copper(II) and nickel(II) complexes: A study to understand their biological activity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 140 (2014) 111-125.
40. T.G. Akshay Krishna, V. Tekuri, M. Mohan, D.R. Trivedi, Selective colorimetric chemosensor for the detection of Hg²⁺ and arsenite ions using Isatin based Schiff's bases; DFT Studies and Applications in teststrips, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 284 (2019) 271-280.
41. D. Visagaperumal, J.E. Ezekwem, H. Munji, V. Chandy, Isatin Schiff Base -An Overview; *PharmaTutor*, 6(5) (2018) 38-47.
42. N. Sidana, P. Devi, H. Kaur, Thiophenol amine-based Schiff base for colorimetric detection of Cu²⁺ and Hg²⁺ ions, *Optical Materials*, 124 (2022) 111985.
43. K. Rout, A.K. Manna, M. Sahu, G.K. Patra, A guanidine based bis Schiff base chemosensor for colorimetric detection of Hg (II) and fluorescent detection of Zn (II) ions, *Inorganica Chimica Acta*, 486 (2019) 733-741.
44. Q. Liu, Q. Fei, Y. Fei, Q. Fan, H. Shan, G. Feng, Y. Huan, A novel colorimetric probe derived from isonicotic acid hydrazide for copper (II) determination based on internal charge transfer (ICT), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151 (2015) 785-789.
45. Ö. Özdemir, Novel symmetric diimine-Schiff bases and asymmetric triimine-Schiff bases as chemosensors for the detection of various metal ions, *Journal of Molecular Structure*, 1125 (2016) 260-271.
46. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, 6th Edition, Ankara, 2013.
47. A. Yıldız, Ö. Genç, S. Bektaş, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 2.Baskı, Ankara, 1997.
48. E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara üni. Fen Fakültesi, 2. Baskı, 1998.
49. Ö. D. Demiralp, N. İğci, S. Peker, B. Ayhan, *Temel Proteomik Stratejiler*, Üniversitesi Yayınevi, ISBN: 978-605-136-148-2, Ankara, 2014.
50. S. Y. Lee, J. J. Lee, K. H. Bok, J. A. Kim, S.Y. Kim, C. Kim, A colorimetric chemosensor for the sequential recognition of Mercury (II) and iodide in aqueous media, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 70 (2016) 147-152.

51. C.N.R Rao, R. Venkataraghavan, The C=S Stretching Frequency and the “–N–C=S Bands” in the Infrared, *Spectrochimica Acta Part A*, 45 (1989) 299– 305.
52. M.K. Break, M.I.M. Tahir, K.A. Crouse, T.J. Khoo, Synthesis, Characterization, and Bioactivity of Schiff Bases and Their Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ Complexes Derived from Chloroacetophenone Isomers with S-Benzylthiocarbamate and the X-Ray Crystal Structure of S-Benzyl-β-N-(4-chlorophenyl)methylenedithiocarbamate, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, (2013) 362513.
53. S.S. Kadam, R.P. Gotarne, M.N. Shinde, V.S. Mane, A.A. Khan, A.A. Kumbhar, Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of fluorophore-anchored asymmetric thiocarbohydrazone: Synthesis, characterization and biological studies, *Inorganica Chimica Acta*, 536 (2022) 120887.
54. A.A. Ibrahim, H. Khaledi, H.M. Ali, A multiprotic indole-based thiocarbohydrazone in the formation of mono-, di- and hexa-nuclear metal complexes, *Polyhedron*, 81 (2014) 457–464.
55. P.L. Hegde, S.S. Bhat, V.K. Revankar, S.A. Shaikh, K. Kumara, N.K. Lokanath, Syntheses, structural characterization and evaluation of the anti-tubercular activity of copper (II) complexes containing 3-methoxysalicylaldehyde-4-methylthiosemicarbazone, *Journal of Molecular Structure*, 1257 (2022) 132589.
56. P. Bose and P. Ghosh, Visible and near-infrared sensing of fluoride by indole conjugated urea/thiourea ligands, *Chemical Communications*, 46 (2010) 2962–2964.
57. D. Matiadis, M. Trapali, C. Fountzoula Naked-eye colorimetric cyanide detection by monocarbonyl analogue of curcumin. *Journal of Molecular Structure*, (2022) 1268.
58. M.K. Break, M.I.M Tahir, A. K. Crouse, T.J. Khoo, Synthesis, Characterization, and Bioactivity of Schiff Bases and Their Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ Complexes Derived from Chloroacetophenone Isomers with S-Benzylthiocarbamate and the X-Ray Crystal Structure of S-Benzyl-β-N-(4-chlorophenyl)methylenedithiocarbamate, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 362513 (2013)13.
59. M.T.H. Tarafder, K.T. Jin, K.A. Crouse, A.M. Ali, B.M. Yamin, H.-.K. Fun *Polyhedron*, 21 (2002) 2547-2554.
60. A. Ringbom, Masking and promotion of reactions in quantitative analysis, *Pure and Applied Chemistry*, 7(2-3) (1963) 480.
61. E.V. Wanninen, F. Ingman, Metal Buffers in Chemical Analysis, Part I- Theoretical Considerations, *Pure and Applied Chemistry* 59 No. 12 (1987) 1681-1692.

62. I.M.C Lo, W. Zhang, Study on optimal conditions for recovery of EDTA from soil washing effluents, *Journal of Environmental Engineering*, 131(11) (2005) 1507–1513.
63. F. Li, J. Wang, Y. Lai, C. Wu, S. Sun, Y. He, H. Ma, Ultrasensitive and selective detection of copper (II) and mercury (II) ions by dye-coded silver nanoparticle-based SERS probes, *Biosensors and Bioelectronics*, 39 (2013) 82-87.
64. D. Cao, J. Fan, J. Qiu, Y. Tu, J. Yan, Masking method for improving selectivity of gold nanoclusters in fluorescence determination of mercury and copper ions, *Biosensors and Bioelectronics*, 42 (2013) 47-50.
65. Q Huang, EH Lee, BM Oh, HW Chun, W Lee, JH Kim, Strategy for colorimetric and reversible recognition of strong acid in solution, solid, and dyed fabric conditions: Substitution of aminophenoxy groups to phthalocyanine, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 280 (2022) 121565.
66. L.F. Capitán-Vallvey, N. Lopez-Ruiz, A. Martinez-Olmos, M.M. Erenas, A.J. Palma, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: a tutorial review, *Analytical Chimica Acta*, 899 (2015) 23-56.
67. H. J. Trussell, E. Saber and M. Vrhel, Color image processing [basics and special issue overview], in *IEEE Signal Processing Magazine* 22, no. 1 (2005) 14-22.
68. W. Mokrzycki, M. Tatol, Color Difference Delta E-A Survey Colour Difference ΔE -A Survey, *Machine Graphics and Vision*, 20 (2011) 383–411.
69. CIELuv Color Model, an online tools, <https://www.opticsthewebsite.com/CIELab> (Erişim tarihi: **27 Nisan 2024**).
70. C. I. David, J. Lee, K. Ramanagul, V. Gothandapani, B. J. Kim, H.-I. Lee, Dual channel chemosensor for successive detection of environmentally toxic Pd^{2+} and CN^- ions and its application to cancer cell imaging, *Analytical Chimica Acta*, 1305 (2024) 342582.
71. N. Kaur, B. Kaur, Colorimetric and fluorescent multi-ion recognition by Anthracene appended di-Schiff base chemosensor, *Inorganic Chemistry Communications*, 121 (2020) 108239.
72. B. Kaur, N. Kaur, Detection of Al^{3+} and Hg^{2+} ions with anthracene appended Schiff base and its reduced analogue, *Journal of Coordination Chemistry*, 72 Issue 13 (2019) 2189-2199.
73. N.A. Hamedan, S. Hasan, H.M. Zaki and N.Z. Alias, Colorimetric chemosensor of symmetrical benzoylthiourea derivatives as for detection of Cu^{2+} in aqueous solution, *Materials Science and Engineering*, 172 (2017) 012038

EKLER

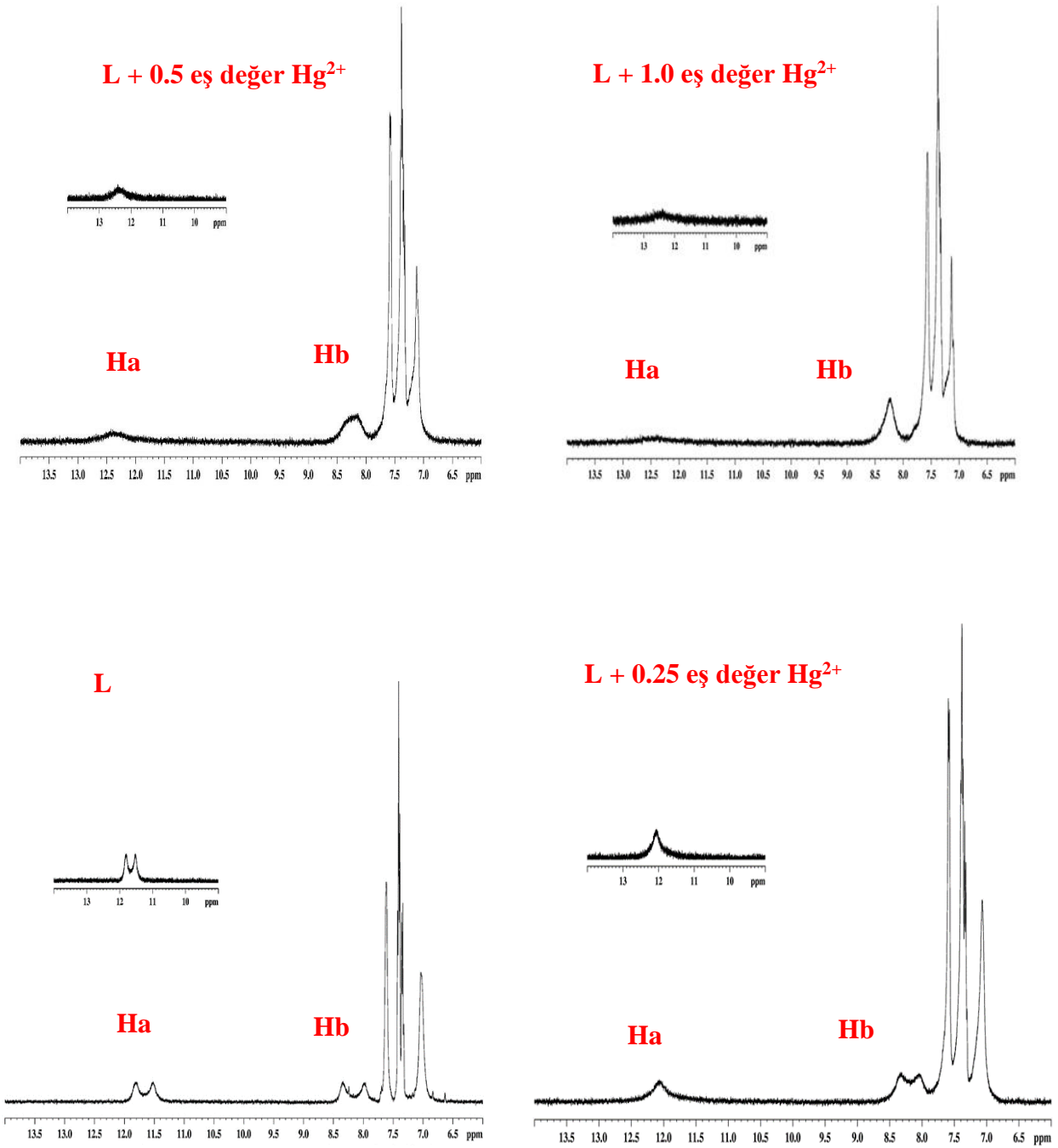
EK 1



Şekil E1.1. L'nin ¹H-NMR (0-13 ppm) spektrumu.

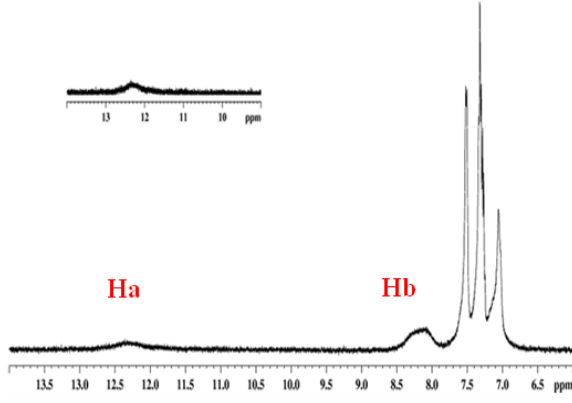
EK 2

(a)

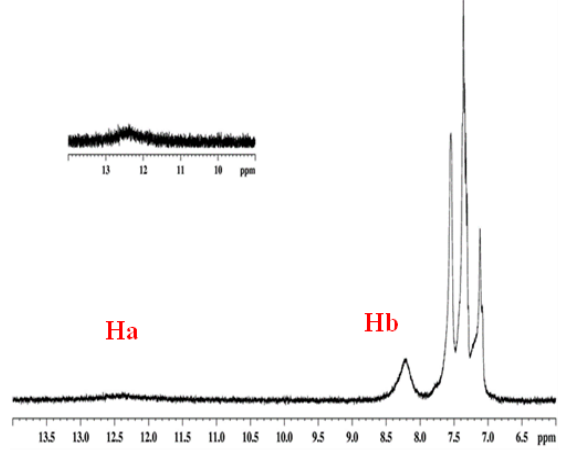


(b)

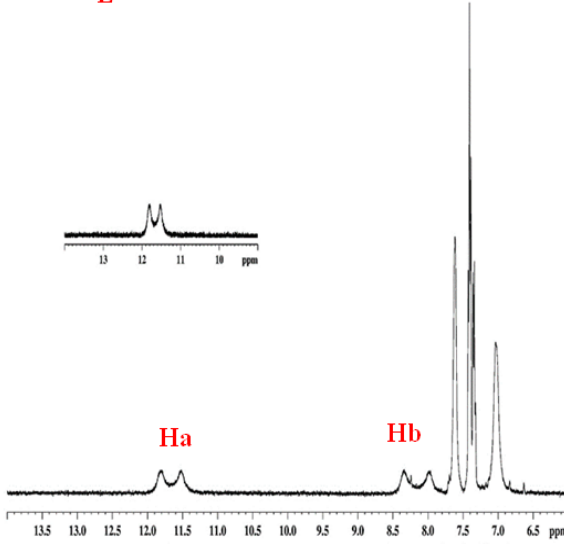
L + 0.5 eş değer Cu²⁺



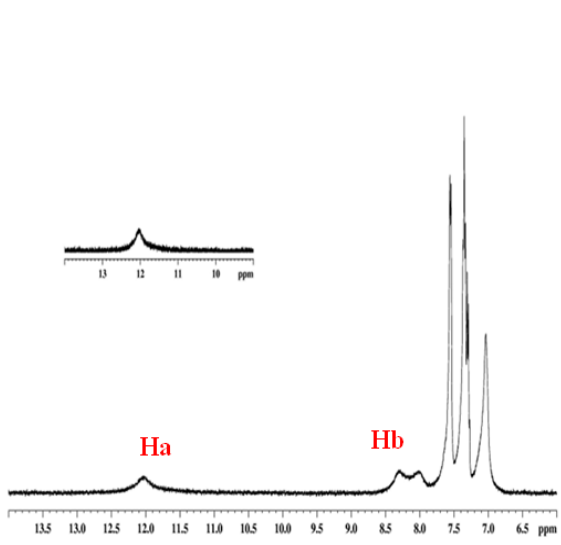
L + 1.0 eş değer Cu²⁺



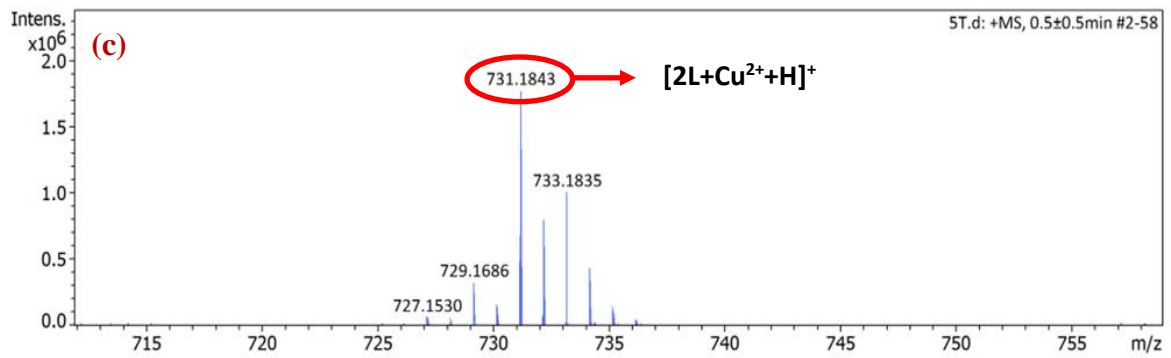
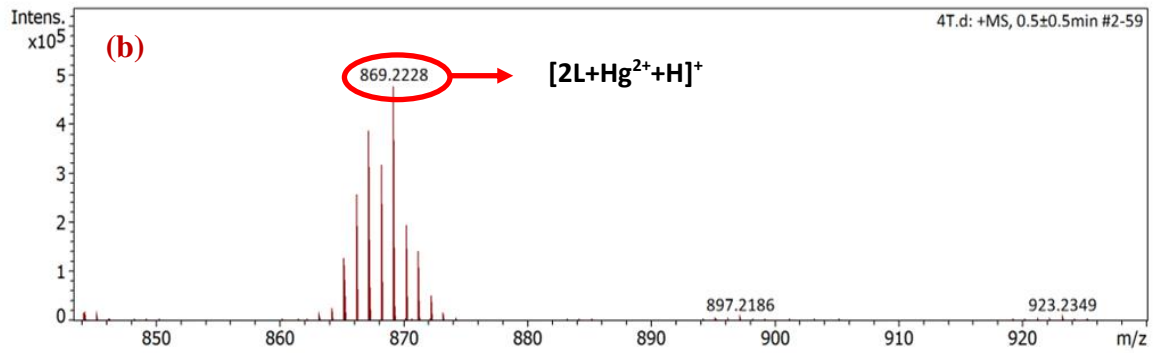
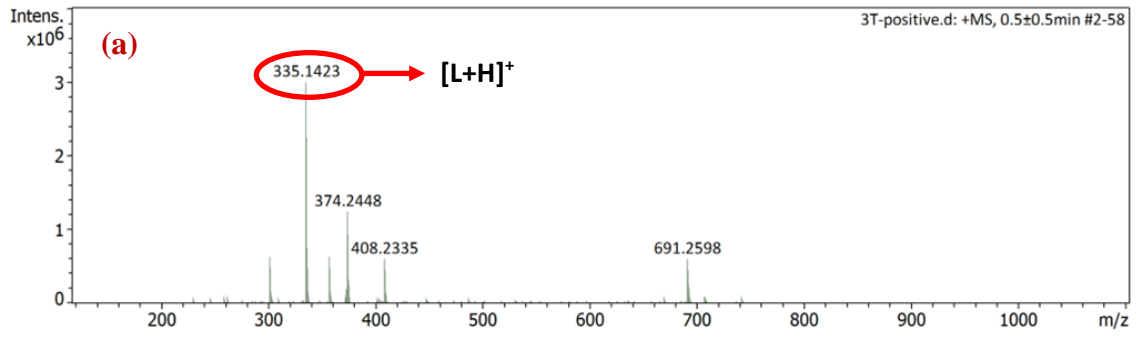
L



L + 0.25 eş değer Cu²⁺



Şekil E2.1. L'ye 0-1 eş değer aralığında (a) Hg²⁺ (b) Cu²⁺ eklenerek elde edilen ¹H-NMR titrasyonu (çözücü:DMSO-d₆).



Şekil E2.2. (a) L, (b) L- Hg^{2+} ve (c) L- Cu^{2+} 'a ait HR-MS spektrumları.

EK 3-Tezden Türetilmiş Yayınlar

Ö. Gümrah, M. Güçoğlu, N. Şatıroğlu, Smartphone-assisted chemosensor based on thiocarbohydrazide Schiff base for selective detection of Hg²⁺ and Cu²⁺ ions, Journal of Molecular Structure, 1316 (2024) 138859.

EK 4 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

Melek Güçoğlu, Özlem Gümrah, Nuray Şatıroğlu, “A new Schiff-base chemosensor for detection of metal ions in aqueous solution”, 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, **2022**, Ankara, Türkiye.

EK 5- Tez Çalışması Orjinallik Raporu