

**YENİ BİR KOLORİMETRİK KEMOSENSÖR İLE
SİYANÜR İYONLARININ SPEKTROFOTOMETRİK
TAYİNİ**

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF
CYANIDE IONS WITH A NEW COLORIMETRIC
CHEMOSENSOR**

TOLGA ÖZBAY

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2022

Canım Eşim'e...

ÖZET

YENİ BİR KOLORİMETRİK KEMOSENSÖR İLE SİYANÜR İYONLARININ SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

Tolga ÖZBAY

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Ağustos 2022, 83 sayfa

Bu çalışmada, su numunelerinde siyanür (CN^-) iyonlarının tayini için yeni bir kemosensör 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (Cl-HPBT) kullanılmıştır. Siyanür tayini için Cl-HPBT'nin algılama özellikleri UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile araştırılmıştır. Kemosensör, incelenen tüm anyonlar (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^-) arasında siyanür iyonlarına karşı iyi bir seçicilik sergilemiştir. Kemosensörün rengi CN^- varlığında renksizden sarıya dönüşmüştür. Cl-HPBT ve CN^- 'nin etkileşim mekanizması NMR deneyleri ile doğrulanmış ve stokiyometrik oranın Job's yönteminden 1:1 olduğu belirlenmiştir. Bağlanma sabiti (K_a) değerinin Benesi-Hildebrand eşitliğinden $2,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. CN^- için kemosensör tabanlı yöntemin gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı sırasıyla $5,4 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,54 μM) ve $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$ (1,8 μM)'dir. Çeşitli su örneklerinde CN^- tayini, kemosensör tabanlı bu yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Siyanür, Kemosensör, Su Örnekleri, UV-GB Moleküler
Absorpsiyon Spektroskopisi

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDE IONS WITH A NEW COLORIMETRIC CHEMOSENSOR

Tolga ÖZBAY

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

August 2022, 83 pages

In this study, a new chemosensor 5-chloro-2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (Cl-HPBT) was used for the determination of cyanide (CN⁻) ions in water samples. The sensing properties of Cl-HPBT for cyanide determination were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy. The chemosensor exhibited good selectivity to cyanide ions among all studied anions (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, I⁻, C₂O₄²⁻, HPO₄²⁻, CrO₄²⁻, CO₃²⁻, CH₃COO⁻) The chemosensor color changed from colorless to yellow in the presence of CN⁻. The interaction mechanism of Cl-HPBT and CN⁻ was confirmed by NMR experiments and the stoichiometric ratio was obtained at 1:1 from Job's method. The binding constant (K_a) value was found to be $2,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ by the Benesi-Hildebrand equation. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification of the chemosensor-based method for CN⁻ was determined as $5,4 \times 10^{-7} \text{ M}$ (0,54 μM) and $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$ (1,8 μM) respectively. The determination of CN⁻ in various water samples was successfully applied by using this chemosensor-based method.

Keywords: Cyanide, Chemosensor, Water Samples, UV-Vis Molecular Absorption Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgi, birikim, öneri ve deneyimleri ile çalışmalarım da daima yanımda olduğunu hissettiren, her durumu anlayışla karşılayan, desteğini hiç esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam **Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**'na verdiği emeklerden dolayı teşekkürlerimi ve sonsuz saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında her zaman yanımda olan, sonuçlarımı beraber yorumladığımız, zor anlarımda desteğini hiç esirgemeyen, tecrübesini tarafıma da aktaran çok değerli hocam **Dr. Melek GÜÇOĞLU**'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte maddi ve manevi olarak beni destekleyen, her daim yanımda hissettiğim çok değerli **canım eşime**, varlıklarıyla bana ilham olan **sevgili aileme** sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tolga ÖZBAY

Ağustos 2022, ANKARA

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|----|
| ÖZET..... | i |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1. Siyanür Hakkında Genel Bilgi ve Siyanür Kimyası..... | 3 |
| 2.1.1. Doğada ve Biyolojik Sistemlerde Siyanür | 4 |
| 2.1.2. Endüstriyel Aktiviteler ve Siyanür | 5 |
| 2.2. Siyanürün Toksisitesi | 6 |
| 2.3. Siyanür Zehirlenmesi Belirtileri..... | 8 |
| 2.4. Siyanür Zehirlenmesinde Tedavi Yöntemleri | 8 |
| 2.5. Siyanür Tayin Yöntemleri | 10 |
| 2.5.1. Kolorimetrik siyanür tayini..... | 11 |
| 2.6. Siyanür Tayini İle İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar | 13 |
| 2.7. UV-GB Spektrometresi | 21 |
| 2.8. Proton NMR Spektroskopisi | 21 |
| 2.9. Infrared Spektroskopisi | 21 |
| 2.10. Elementel Analiz | 21 |
| 2.11. Benesi-Hildebrand Eğrisi | 22 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 24 |
| 3.1. Reaktifler | 24 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.2. | Kullanılan Cihazlar..... | 24 |
| 3.3. | Deneyin Yapılışı..... | 25 |
| 3.3.1. | Kemosensörün (Cl-HPBT) Sentezi ve Karakterizasyonu | 25 |
| 3.3.2. | Çözücü Seçimi | 25 |
| 3.3.3. | pH Etkisi | 26 |
| 3.3.4. | Etkileşim Süresinin Etkisi..... | 26 |
| 3.3.5. | UV-GB Titrasyonu..... | 26 |
| 3.3.6. | CN ⁻ İyonlarının Bağlanma Stokiyometrisinin ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi | 27 |
| 3.3.7. | Yabancı İyon Etkisi (Kemosensörün Seçiciliği)..... | 27 |
| 3.3.8. | Su Numunelerinde CN ⁻ Tayini..... | 27 |
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 28 |
| 4.1. | Kemosensörün Karakterizasyonu..... | 28 |
| 4.1.1. | FT-IR Spektrumu | 28 |
| 4.1.2. | ¹ H-NMR Spektrumu | 29 |
| 4.1.3. | Kütle Spektrumu | 31 |
| 4.1.4. | Elementel Analiz..... | 31 |
| 4.2. | Çözücü Seçimi ve Etkisi..... | 31 |
| 4.3. | pH Etkisi..... | 36 |
| 4.4. | Etkileşim Süresinin Etkisi | 37 |
| 4.5. | UV-GB Titrasyonu | 38 |
| 4.6. | Cl-HPBT ile CN ⁻ Etkileşim Stokiyometrisinin ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi..... | 39 |
| 4.7. | ¹ H-NMR Titrasyonu | 41 |
| 4.8. | CN ⁻ İyonları Tayin Yönteminin Analitik Performans Özellikleri..... | 43 |
| 4.9. | Yabancı İyon Etkisi (Kemosensörün Seçiciliği) | 44 |

| | |
|---|----|
| 4.10. Su Numunelerinde CN ⁻ Tayini | 47 |
| 5. SONUÇLAR..... | 50 |
| 6. KAYNAKLAR | 52 |
| EKLER..... | 58 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

| | |
|---------|--|
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization) |
| EPA | Çevre Koruma Ajansı (U.S. Environmental Protection Agency) |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| DMF | Dimetil formamit |
| ACN | Asetonitril |
| Cl-HPBT | 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. İçme suyunda siyanür derişimi için farklı kuruluşlar tarafından kabul edilen sınır değerleri. | 7 |
| Çizelge 4.1. Cl-HPBT ile CN ⁻ iyonlarının tayin yöntemine ait analitik performans özellikleri. | 44 |
| Çizelge 4.2. Su numunelerinde CN ⁻ iyonlarının tayini. | 47 |
| Çizelge 4.3. Siyanür tayini için literatürde yer alan diğer kemosensörler ve performanslarının karşılaştırılması. | 48 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Hidrojen siyanür ve tuzlarından elde edilen endüstriyel ürünler. | 5 |
| Şekil 2.2. Siyanür zehirlenmesinde uygulanan tedavi mekanizması. | 9 |
| Şekil 2.3. Siyanokobalamin kimyasal yapısı. | 10 |
| Şekil 2.4. Siyanürün prusya mavisi oluşumu. | 12 |
| Şekil 2.5. B2 sensörünün sentezi. | 13 |
| Şekil 2.6. B2 sensörü ile CN ⁻ iyonunun etkileşim mekanizması. | 14 |
| Şekil 2.7. B2 test kağıdı. | 14 |
| Şekil 2.8. A1 probu sentez mekanizması. | 15 |
| Şekil 2.9. A1 probu ile CN ⁻ iyonunun etkileşim mekanizması. | 15 |
| Şekil 2.10. A1 probuna ait renk değişiklikleri. | 15 |
| Şekil 2.11. Çeşitli gıda numunesi çözeltilerinin eklenmesi üzerine A1 probunun UV- GB spektrumu. | 16 |
| Şekil 2.12. HL reseptörünün sentezi. | 16 |
| Şekil 2.13. HL reseptörü ile CN ⁻ iyonunun etkileşim mekanizması. | 16 |
| Şekil 2.14. HL ve renk değişiklikleri. | 17 |
| Şekil 2.15. Heterosiklik imidazo-antrakınonların sentezi. | 17 |
| Şekil 2.16. Reseptör-8 ile anyonların renk değişiklikleri. | 18 |
| Şekil 2.17. Anyonların eklenmesinden sonra (a) L1 ve (b) L2'nin renk değişiklikleri. | 19 |
| Şekil 2.18. (a) L1 ve (b) L2 için etkileşim mekanizması. | 19 |
| Şekil 2.19. Reseptör-1 ile anyonların renk değişiklikleri. | 20 |
| Şekil 2.20. Reseptör-1 ile CN ⁻ etkileşimine ait reaksiyon mekanizması. | 20 |
| Şekil 2.21. CN ⁻ için Chc-1'in algılama mekanizması. | 21 |
| Şekil 2.22. CN ⁻ - Chc-1 test şartlarının fotoğrafları. | 21 |
| Şekil 3.1. Kemosensörün sentez mekanizması. | 21 |
| Şekil 4.1. (a) ABT, (b) Salisilaldehit, (c) Cl-HPBT'nin FT-IR spektrumları. | 29 |
| Şekil 4.2. Cl-HPBT'nin ¹ H-NMR spektrumu. | 30 |
| Şekil 4.3. Farklı çözücülerde çözülmüş Cl-HPBT'nin absorpsiyon spektrumları. ... | 32 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.4. Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında çözülmüş Cl-HPBT - CN ⁻ 'e ait absorpsiyon spektrumları..... | 32 |
| Şekil 4.5. DMSO'da çözülmüş Cl-HPBT ile diğer iyonların etkileşimi sonucu elde edilen absorpsiyon spektrumları..... | 33 |
| Şekil 4.6. ACN ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile diğer iyonların absorpsiyon spektrumları . | 34 |
| Şekil 4.7. ACN ve DMSO ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile diğer iyonların etkileşimi sonucu elde edilen absorpsiyon değerleri. | 35 |
| Şekil 4.8. Farklı oranlarda ACN-DMSO karışımları ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile CN ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ ve CH ₃ COO ⁻ iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen absorpsiyon değerleri. | 35 |
| Şekil 4.9. Cl-HPBT ve Cl-HPBT+CN ⁻ üzerine pH etkisi. | 36 |
| Şekil 4.10. HCN ve CN ⁻ 'nin pH'a bağlı teorik iyonlaşma eğrisi..... | 37 |
| Şekil 4.11. Cl-HPBT ve CN ⁻ iyonlarının etkileşimine zamanın etkisi..... | 37 |
| Şekil 4.12. Cl-HPBT ile CN ⁻ iyonlarının UV-GB titrasyonu ve renk değişimi. | 38 |
| Şekil 4.13. [CN ⁻]/[Cl-HPBT] oranına karşı absorpsiyon değişim grafiği. | 39 |
| Şekil 4.14. Cl-HPBT ve CN ⁻ mol oranlarına ait Job's grafiği. | 40 |
| Şekil 4.15. Cl-HPBT - CN ⁻ bağlanma sabitinin hesaplanması, Benesi-Hildebrand grafiği. | 41 |
| Şekil 4.16. Cl-HPBT - CN ⁻ bağlanma mekanizmasının belirlenmesi, ¹ H-NMR titrasyonu..... | 42 |
| Şekil 4.17. Cl-HPBT - CN ⁻ etkileşim mekanizması..... | 43 |
| Şekil 4.18. CN ⁻ iyonlarının tayini için kalibrasyon eğrisi..... | 44 |
| Şekil 4.19. Cl-HPBT ile yabancı iyonların etkileşimi. | 46 |
| Şekil 4.20. Yabancı iyonların CN ⁻ tayini üzerine etkisi..... | 46 |

1. GİRİŞ

Endüstriyel üretimin artmasıyla birlikte, çevre kirliliği de giderek artmaktadır. Bu kirlilik doğal denge sayesinde kısmen bertaraf edilebilmekteyse de insan kaynaklı etkiler nedeniyle çevreye yayılmaktadır. Kirlenmenin hızla artması, doğal dengenin bozulmasına sebep olmaktadır [1, 2].

Bazı anyonlar (Siyanür, Sülfat, Fosfat, Kromat vb.) çevre kirliliğine sebep olan en önemli faktörler arasındadır. Canlılara ve doğaya verdiği zararlar dikkate alındığında, zararlı anyonları tayin etmek için farklı metotlar geliştirilmektedir [3].

Anyonların analizi ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Çünkü anyonlar çevresel, klinik, kimyasal ve biyolojik pek çok alanda önemli rol oynamaktadır [3]. Biyolojik süreç, tıbbi kimya, çevre kimyası ve katalizdeki önemli rolleri nedeniyle anyonların seçici algılanması son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Çevre kirliliğinde ciddi rol oynayan anyonlardan birisi olan siyanür, çok zehirli olması ve canlılar üzerinde çok hızlı etki göstermesi nedeniyle en fazla çalışılan anyon olarak literatürde yer almaktadır. Canlı metabolizmasının siyanüre maruz kalması çok kolay ve kaçınılmazdır. Siyanür doğal olarak çeşitli bitki türlerinde, bakterilerde ve mantarlarda bulunmaktadır [2, 4].

Siyanür tayini için spektrofotometrik, florimetrik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemler laboratuvarlarda uygulanabilmekte, yerinde eş zamanlı analize olanak sağlamamaktadır. Bu nedenle, siyanür derişimini sürekli izlemek için hızlı ve uygulaması kolay yöntemlere ihtiyaç duyulmakta ve bunun için çeşitli sensör sistemlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [5]. Bunların arasında renk değişimine dayalı, göz ile algılanabilen yarı kantitatif analize olanak sağlayan kimyasal sensörler yer almaktadır. Ayrıca kolorimetrik sensörler düşük maliyet, biyolojik örneklere uygunluk, kolay tespit ve yüksek seçicilik gibi birçok avantaja sahiptir [6]. Kimyasal sensörler, hızlı sonuç, yüksek seçicilik, uygulaması basit ve küçük boyutları ile yerinde analiz imkanı sağladığından tercih edilmektedir [6, 7].

UV-GB spektroskopisi ile kolorimetrik tayin ucuz ve kullanımı kolay olması nedeniyle çok tercih edilmektedir. Bu tezin amacı, siyanür iyonuna seçimli, kolorimetrik algılama gösteren yeni bir reseptör hazırlamak ve analiz yöntemi geliştirmektir. Sentezlenen reseptör test edilen tüm anyonlar arasında, CN^- ile etkileşimi sonucu renksiz bir çözeltilerden sarıya ani bir renk değişimi göstermektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Siyanür Hakkında Genel Bilgi ve Siyanür Kimyası

İlk sentetik renk pigmenti olan Prusya mavisinin 1704 yılında Berlin'de sanatçı H. Diesbach tarafından tesadüfen keşfi, siyanür kimyasını başlatmıştır. 1782'de hidrojen siyanür İsveçli eczacı ve kimyager Carl W. Scheele (1742-1786) tarafından tanımlanmıştır. Sulu çözeltinin asitliği, Berlin mavisi asidi veya prusik asit olarak adlandırılmıştır. Günümüzde ise mavi anlamına gelen Yunanca “kyanos” kelimesine göre hidrojen siyanür olarak bilinmektedir. Fransız kimyager Gay-Lussac' ın (1778-1850) hidrojen siyanür araştırmalarını oksijensiz asitlerle gerçekleştirdiği bilinmektedir [8].

Siyanür, bir karbon ve ona üçlü bağ ile bağlanmış bir azot içeren $C\equiv N$ grubuna sahip kimyasal bileşiklerdir [9]. Siyanür, özellikle yüksek oksidasyon durumlarında d bloğu metal iyonlarını kararlı kılar, neredeyse tüm geçiş elementleri siyano kompleksleri oluşturur. Siyanür iyonunda bulunan karbon ve azot'un her ikisi de Lewis bazı gibi davranır ve böylece Lewis asiti olarak davranan metal katyonlarını koordine edebilir. Çünkü hem C hem de N atomları benzer donör özelliklere sahiptir, bu nedenle CN^- kimyası, oligonükleer metal siyanürlerin eldesi, sentetik organik kimya veya ana grup element kimyası ile ilgilidir. Moleküler orbital teoriye göre, CN^- deki σ^*2s orbitalleri ile metalin d orbitallerinin örtüşmesi sonucunda σ bağı oluşur ve boş π^*2p orbitalleri metalin d orbitallerindeki elektronları almak için uygundur. Alternatif bir açıklama ise sp hibrit yapısında karbon ve azottaki bağı katılmayan elektron çiftlerinin metalin uygun orbitalleri ile örtüşerek σ bağı oluşturmasıdır. Siyanürün Lewis yapısına göre formal negatif yük karbon atomu üzerinde bulunmasına rağmen yükün her iki atom üzerinde neredeyse eşit dağılımı söz konusudur. Yapılan çalışmalar iyon-dipol analizleri sonucunda bağlanmanın azot atomu üzerinden gerçekleşme olasılığının daha fazla olduğunu göstermektedir [10, 11].

Metal-siyanür kompleksleri genellikle $M(CN)_x^{(x-n)}$ (n = metal iyonunun değeri) genel formülüyle anyoniktir. Bu bileşiklerin kararlılığı, merkezi metal iyonunun doğasına ve yükseltgenme basamağına, ayrıca çözeltinin pH'ına ve sıcaklığa bağlıdır. Sodyum, potasyum ve kalsiyum siyanür suda çözünür ve bu nedenle toksiktir. Metal-siyanür bağının gücüne göre, zayıf ve güçlü metal-siyanür kompleksleri ayırt edilebilir. $Cu(CN)_3^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$ ve $Zn(CN)_4^{2-}$ gibi zayıf metal-siyanür kompleksleri hafif asidik

koşullar altında (pH 4-6) ayrışır ve hidrojen siyanürü serbest bırakır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ve $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksleri gibi güçlü metal-siyanür kompleksleri, asidik koşullar altında (pH > 2) bile oldukça karardır. Ferro- ve ferri-siyanürler, ultraviyole ışığa maruz kaldıklarında sulu çözeltilerde ayrışır [12].

Siyanürün organik ve inorganik çeşitleri genellikle endüstride kullanılmaktadır. Potasyum siyanür, inorganik siyanüre, asetonitril ise organik siyanüre örnek olarak verilebilir [9].

Siyanür en tehlikeli kimyasal atıklar arasında yer almaktadır. Siyanür kanın dokulara oksijeni taşımamasını engeller ve bu durum bir süre sonra vücudun oksijen havuzunda boğulmasına yani ölüme neden olur. İnorganik formda olan siyanür oldukça zehirli bir iyonudur ve metalurji, altın madenciliği ve elyaf üretimi gibi endüstriyel faaliyetlerin atıklarının siyanür kirliliğine neden olduğu rapor edilmiştir [13].

Kimyasal kirlilik, kimyasalların gaz halinde atmosfere salınması ve atık suların deşarj edilmesinden kaynaklanmaktadır. Çoğunlukla kimyasal atıklar endüstriyel kaynaklı atıklar olup buhar ve atık suların kontrolsüzce çevreye yayılması sonucu su ve hava kirliliğine sebep olmaktadır ve rutin yapılan su analizlerinde atık sular kanalıyla doğaya siyanür salınımı olduğu rapor edilmiştir. Siyanür bileşiklerinin kokusu badem veya acı badem kokusuna benzer, hava ve sudaki rapor edilen eşik koku derişimi sırasıyla 0,7 mg/m³ ve 0,17 mg/L'dir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) STORET veri tabanına göre, çoğu yüzey sularında ortalama siyanür derişiminin 3,5 µg/L'den az olduğunu ancak 1970'lerin sonundan 1980'lerin başına kadar olan verilerde bazı bölgelerde seviyelerin 200 µg/L'yi ulaşabileceğini göstermiştir. Sudaki siyanür miktarı titrimetrik ve fotometrik olarak tayin edilebilir. Her iki yöntemin de tayin sınırı 2 µg/L'dir [14].

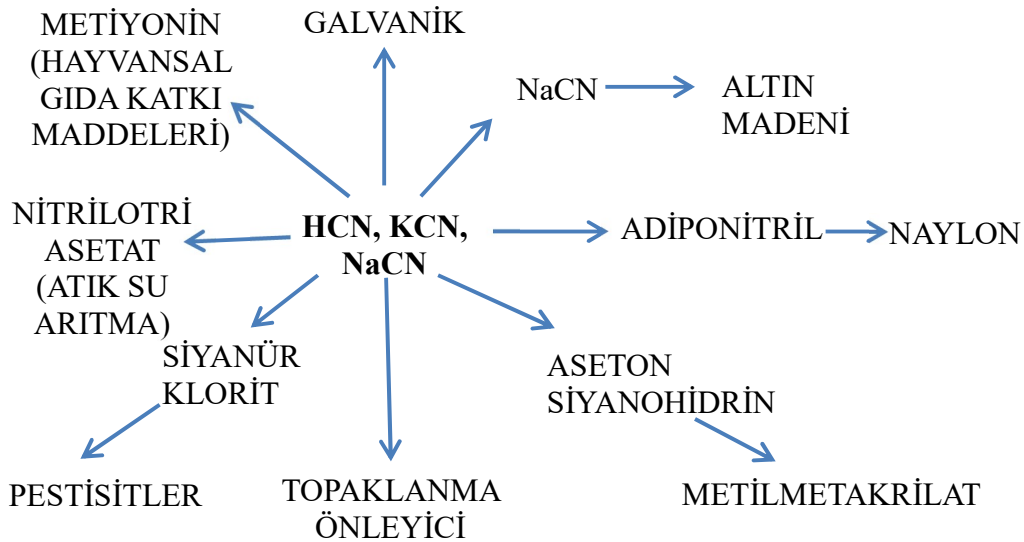
2.1.1. Doğada ve Biyolojik Sistemlerde Siyanür

Hidrojen siyanürün prebiyotik dönemin atmosferinde önemli bir bileşen olduğuna inanılmaktadır [12]. 1953'teki Stanley Miller deneyi, metan, amonyak, hidrojen ve su içeren prebiyotik toprak atmosferinden HCN ve aldehitler gibi organik bileşiklerin oluşumunu göstermektedir [15].

Günümüzde insanlarda ve hayvanlarda siyanür zehirlenmesinin en önemli doğal kaynaklarını bitkiler ve bunların tohumları veya çekirdekleri oluşturmaktadır. Manyok, sorgum, tatlı patates, mısır, bambu, lima fasulyesi, bezelye, soya fasulyesi, badem, şeftali, kayısı, erik çekirdeği, limon, misket limonu ve keten tohumları gibi yenilebilir türlerde dahil olmak üzere 2650'den fazla bitki türünün 60'tan fazla siyanojenik glikozitler ürettiği bilinmektedir [16].

2.1.2. Endüstriyel Aktiviteler ve Siyanür

HCN ve alkali tuzları, metalurji, galvanik kaplama, altın madenciliği ile suni ipek ve naylon gibi sentetik lifler oluşturmak üzere işlenen siyanohidrin ve adiponitril gibi sentetik malzemelerin öncüleri olarak kullanılan temel kimyasallardır (Şekil 2.1) [17].



Şekil 2.1. Hidrojen siyanür ve tuzlarından elde edilen endüstriyel ürünler [11].

Siyanür salınım riski, büyük endüstriyel üretimler (2001'de 2,6 x 106 ton), nakliye, depolama, ticari kullanım veya dikkatsiz kullanım sırasında oluşan kazalar sonucunda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca suya ve toprağa siyanür salınımının ana kaynaklarını metal madenciliği, elektrokaplama ve siyanürlü balıkçılık faaliyetlerinden kaynaklanan atıklar oluşturmaktadır. En dramatik olanı ise, yığın liç prosesi ile altın madenlerinden kazara siyanür salınımı olmasıdır [12]. Gaz formundaki hidrosiyanik asitin (HCN) kullanım alanları plastik imalatı, akrilik fiber ve sentetik kauçuk uygulamalarıdır. Siyanürün en tehlikeli ve zehirli formlarından biri olan HCN'nin kaynama noktası 28°C'dir ve acı

badem kokusuna sahiptir [18]. Avrupa ve Kuzey Amerika'daki siyanür zehirlenmesine en sık olarak yapısal veya kapalı alan yangınlarından kaynaklanan dumanın solunması neden olduğu rapor edilmiştir. Poliüretan, melamin, akrilonitril, naylon, yün ve ipek gibi azot içeren malzemelerin eksik yanması hidrojen siyanür üretmektedir. Bu malzemeler bina yapımında, iç mekanlarda ve mobilyalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır [19]. Günümüzde siyanürün kullanıldığı farklı endüstri kolları aşağıda verilmiştir:

- Kimyasal üretim endüstrisi,
- Naylon, poliamit, akrilik ve plastik üretim endüstrisi,
- Maden sanayisinde gümüş ve altın liç işlemleri.

2.2. Siyanürün Toksisitesi

Siyanür, gaz halinde hidrojen siyanür (HCN), sulu çözeltilerde siyanür anyonu ve yaygın olarak alkali metal tuzları gibi katı halde öldürücü bir zehir olarak kabul edilmektedir. HCN gazına maruz kalmanın öldürücü dozu $2500- 5000 \text{ mg}\cdot\text{dk}/\text{m}^3$ dür ve maruz kalan insanların %50'sinde (LCt_{50}) ölüme neden olmaktadır [20]. İntravenöz olarak uygulanan siyanürün veya cilt temasından sonra uygulanan tahmini LD_{50} (%50 öldürücü doz) dozları, yalnızca doza değil (i) siyanürün kimyasal formuna, (ii) izlediği yola ve (iii) uygulama hızına ve aynı zamanda vücut ağırlığına bağlıdır (uygulama hızı 1,0 ve 2,5 mg/kg ve 100 mg/kg vücut ağırlığı arasındadır) [21].

İçme suyundaki maksimum siyanür derişimi için farklı uluslararası veya yerel yönergeler vardır. Çizelge 2.1'de farklı kuruluşlar tarafından içme sularında siyanür derişimi için kabul edilen sınır değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. İçme suyunda siyanür derişimi için farklı kuruluşlar tarafından kabul edilen sınır değerleri [21].

| | İçme Sularında İzin Verilen Maksimum Siyanür Derişimi ($\mu\text{g/L}$) |
|---|---|
| Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) | 200 |
| Avrupa Birliği (EU) | 50 |
| Dünya Sağlık Örgütü (WHO) | - |
| TSE | 50 |

Akut siyanür zehirlenmesinin belirti ve semptomları, özellikle kalp ve beyindeki hücre solunumunun, yani sürekli oksijen kaynağına ihtiyaç duyan organların devre dışı bırakılmasını yansıtmaktadır [22]. İlk etkiler, solunumu aktive etme girişimi olarak hiperpne (hızlı derin soluma) ve taşikardidir. Erken nörolojik belirtiler baş ağrısı, baş dönmesi ve anksiyeteyi içermektedir ve bunu mide bulantısı, kardiyak aritmiler, koma nöbeti ve ölüme kadar giden solunum depresyonu izlemektedir [21].

İnsanlarda ve hayvanlarda hidrojen siyanür inhalasyon, oral ve dermal maruziyetin ardından kolaylıkla emilir. Fizyolojik koşullarda ağırlıklı olarak hidrojen siyanür (pKa 9,22) olarak bulunur [23]. Molekülün küçük boyutu ve orta derecede lipit çözünürlüğü nedeniyle dokuda hızla yayılır. Siyanürün demirin ferri formuna (Fe(III)) yüksek afinitesi, çoğunlukla kandaki methemoglobine bağlanmasıyla sonuçlanır. Demirin, Fe(II) formunu içeren kandaki hemoglobinin sadece %1'i methemoglobin olarak bulunur [24].

Siyanür bazı enzimleri deaktif etmektedir. En önemlisi, mitokondrinin iç zarında bulunan solunum zincirinin terminal oksidazı olan *sitokrom c oksidazın* inhibisyonudur [25]. Siyanür, *hem a3* kofaktörünün ferrik iyonuna yüksek afinite ile bağlanır ve oksijen için bağlanma bölgesini bloke eder. Bu nedenle oksijenin suya indirgenmesi için elektron transferi engellenmiş olur ve demir ferrik formunda kalır [26]. Sonuç olarak, normalde elektron transferine bağlı olan mitokondriyal membran boyunca proton akışı durdurulur. Adenozin trifosfat sentaz'da proton üretilemediği için mitokondri zarındaki proton akışı kesilmiş olur. Bunun sonucunda hücrelere enerji taşıyan ATP üretimi kesintiye uğrar ve hücre içi ATP'nin tükenmesine neden olur. Oksijen kullanımının engellenmesi, laktik asit birikimi ile sonuçlanan aerobik solunumdan anaerobik solunuma geçişe neden

olmaktadır. Bu durumdan en çok beyin ve kalp gibi oksijen tüketimi yüksek olan organlar etkilenmektedir [27].

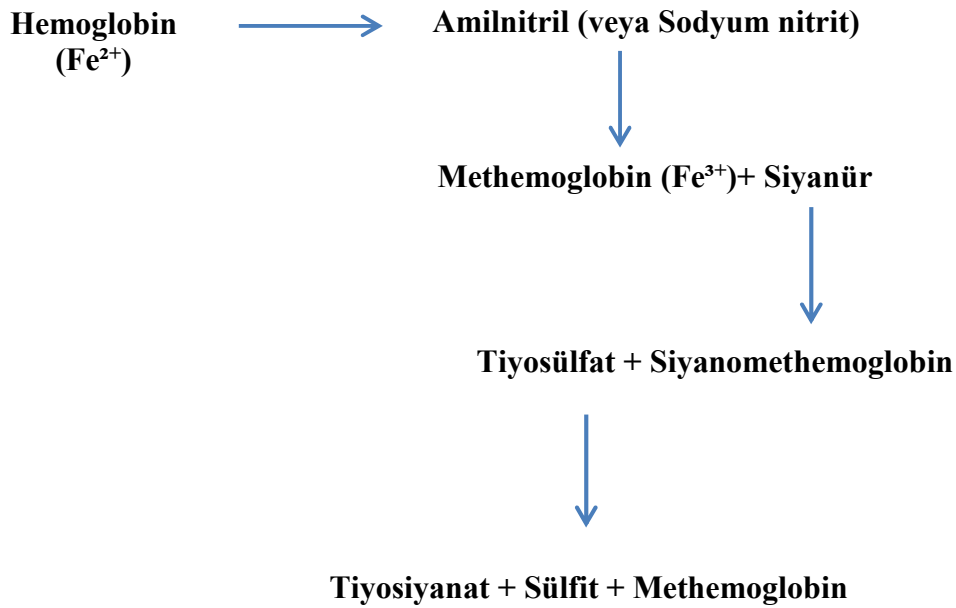
2.3. Siyanür Zehirlenmesi Belirtileri

Siyanür vücuda alınan miktara göre dakikalar içinde insanı öldürebilen en önemli toksinlerden biridir. Zehirlenme durumunda tedavisine mümkün olan en kısa sürede başlanmaz ise genelde %95 oranında ölümle sonuçlanmaktadır. Ölüm oranı, vücuda alınan siyanür miktarına bağlı olmanın yanında, siyanürün formuna ve alınma şekline de bağlıdır. Siyanür zehirlenmesinin karakteristik olmayan belirtileri arasında bulantı, kusma, baş ağrısı ve dışkı-ıdrar tutamama sayılabilir. Nefes almada zorlanma, hareketlerde koordinasyon eksikliği, kalbin düzgün çalışmaması, geçici nörolojik işlev bozukluğu, koma ve solunum yetmezliği ise ölümle sonuçlanabilecek belirtiler arasındadır [24]. Siyanürün toksik etkisi, sitokrom oksidaz enziminin inhibisyonu ile başlamaktadır. Siyanür bu enzimde yer alan “hem” molekülüne bağlanır ve “siyanür-hem sitokrom oksidaz” kompleksini oluşturur. Sonuçta ortamdaki oksijenin kullanılamaması sonucunda kandaki oksijen derişiminin artmasıyla ciltte oluşan pembe-kırmızı renk siyanür zehirlenmesinin teşhisini kolaylaştırmaktadır[28].

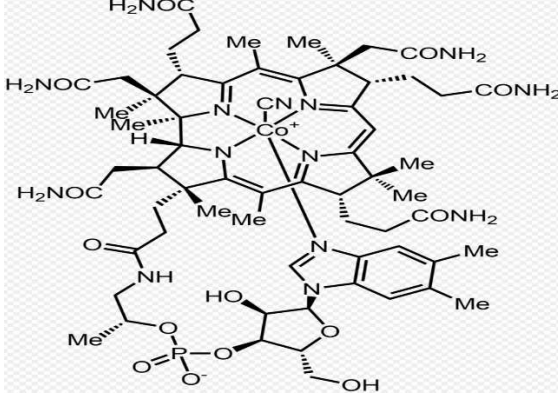
2.4. Siyanür Zehirlenmesinde Tedavi Yöntemleri

Siyanür zehirlenmesine karşı dört farklı etkili panzehir mevcuttur. Bunlar sodyum tiyosülfat, sodyum veya amil nitrit, dikobalt EDTA ($\text{Co}_2(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$) ve hidroskobalamindir [29]. Tiyosülfat, siyanürden daha az toksik tiyosiyanatın enzimatik oluşumu için bir kükürt kaynağı görevi görür. Sodyum nitrit, siyanüre göre hemoglobin veya sitokrom oksidaza daha yüksek bağlanma afinitesi nedeniyle siyanürü sistemden uzaklaştırarak Fe(II)-hemoglobini Fe(III)-methemoglobine kısmen oksitler (Şekil 2.2). Panzehir kobalt EDTA, kanda daha az toksik kobalt siyano-kompleksleri oluşturur fakat bu durum kardiyovasküler riske sahiptir. Hidroskobalamin (B12 vitamini), hastane öncesi müdahalede en etkili panzehirdir ve genellikle 20 dakika boyunca 5 g olarak uygulanır [30]. Böbreklerden atılan daha az zehirli olan siyanokobalamin oluşturarak siyanürü vücuttan uzaklaştırır (Şekil 2.3) [31].

Siyanür zehirlenmesi durumunda panzehirin hemen uygulanması oldukça önemlidir [32]. Acil durumlarda kandaki siyanürün tespiti için hızlı testlerin mevcut olmaması şaşırtıcıdır. Kandaki siyanür konsantrasyonlarının analizi, ya mikro difüzyondan sonra spektrofotometrik algılamaya ya da izotop seyreltme ile gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (ID GC/MS) deneylerine dayanır [32]. Sonuçlar, acil durumlarda siyanür zehirlenmesi tedavileri için kabul edilemeyecek kadar uzun bir süre olan yaklaşık iki saat içinde elde edilmektedir. Alternatif olarak, 8 mmol/L'den yüksek bir laktat seviyesi siyanür zehirlenmesini gösterir ancak spesifik değildir. Bu nedenle, siyanür zehirlenmesinin ilk tanısı halen sunulan semptomlara ve hastanın genel klinik durumuna bağlıdır [32]. Tıbbi personel tarafından akut siyanür zehirlenmesi olan hastaların ilk yardım tedavisinde kandaki siyanürün hızlı tanımlanması için basit ve güvenilir bir yöntem oldukça yararlı olacaktır [32].



Şekil 2.2. Siyanür zehirlenmesinde uygulanan tedavi mekanizması [32].



Şekil 2.3. Siyanokobalamin kimyasal yapısı [32].

2.5. Siyanür Tayin Yöntemleri

Su, hava, toprak, gıda, kan ve idrar gibi biyolojik numuneler dahil olmak üzere farklı matrislerde siyanürü tayin etmek için geçtiğimiz yıllarda çeşitli yöntemler standardize edilmiştir [23]. Kompleks veya renkli numuneler, analizden önce asitlendirme ve bazik sulu çözelti içinde absorpsiyon yoluyla hidrojen siyanürün serbest bırakılmasını gerektirmektedir. König reaksiyonuna ve arjantometrik titrasyona dayanan titrasyon yöntemleri ve spektrofotometrik tayin, Alman kodu DIN 38405-13 ve EPA yöntemleri 9010-90'da yasalaştırılmıştır [33, 34]. König reaksiyonu, siyanürün siyanojen klorüre yükseltgenmesi ve bipiridin/barbitürik asit karışımı veya izonikotinic asit/dimetilbarbitürik asit ile reaksiyonu takiben görsel olarak saptanabilen mavi bir polimetin boyası vermektedir. Arjantometrik titrasyon, J. von Liebig tarafından gümüş nitrat ile siyanür tayini için önerilen ilk yöntemeye dayanmaktadır [35].

Diğer sertifikalı standart testler arasında siyanür seçici elektrotlu potansiyometri [34] ve akış-enjeksiyon amperometri [36] yer almaktadır. Bu sertifikalı yöntemlerin yanı sıra, işyeri ve personel korumasına yönelik ticari kısa testler de mevcuttur ve bunlar arasında Dräger test tüpleri ve Dräger gaz dedektörleri [37] ve König reaksiyonuna dayalı siyanür testi bulunmaktadır. Gıdalarda siyanür tespiti için pikrik asit test kitleri özellikle tropikal ülkelerde mevcuttur [38]. Aşağıda örnek olarak Dräger test tüplerinde kolorimetrik siyanür tayini için reaksiyonlar verilmiştir.



Tüm bu yöntemler zaman alıcıdır ve reaktiflerin bir kısmı toksik özellik göstermektedir, pikrik asit ise kolay parlar ve patlama ihtimali vardır. Bu yöntemler genellikle ön deriştirme için organik çözücüler ile ekstraksiyon gibi çok aşamalı numune ön işlemleri gerektirmektedir ve doğrulukları sınırlıdır (ör: Dräger test tüplerindeki standart sapmalar %30'a kadar ulaşır), bu nedenle uygulaması kolay, hızlı ve güvenilir yeni yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Endüstriyel atık su izleme, gıda işleme ve kan gibi biyolojik numunelerde siyanür analizi için seçici sensörler ve duyarlı analitik yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Literatüre bakıldığında son yıllardaki 90'dan fazla yayının, kolorimetri, florimetri, yakın IR spektroskopisi (NIR), AAS, potansiyometri, amperometri, kütle spektrometrisi ve gaz kromatografisi gibi yöntemlerin kullanıldığı siyanür tayini ile ilgilidir [39].

2.5.1. Kolorimetrik siyanür tayini

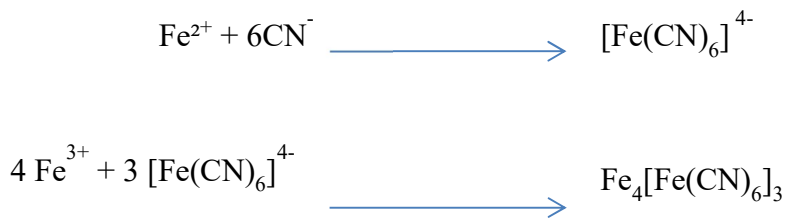
Hedef analitin varlığının veya yokluğunun basit görsel doğrulaması nedeniyle kolorimetrik yöntemler siyanürün tespiti için çok faydalıdır. ABD'de ilk yardım ekipleri tarafından kullanılan yaşamı tehdit eden durumlara yönelik tüm tespit yöntemlerinin yaklaşık %50'si kolorimetrik yöntemlerdir [40]. Renkli çizelgeler kullanılarak yarı kantitatif tahmin mümkündür; nicel bilgiler ise uygun dalga boylarında spektroskopik ölçümlerle alınabilir [39]. Ayrıca, toksik maddelerin kolorimetrik tanımlaması nispeten düşük maliyetle uygulanabilir.

Kolorimetrik siyanür tayininde siyanürün güçlü nükleofil özelliğinden veya geçiş metal iyonlarına karşı yüksek bağlanma afinitesinden yararlanır.

Sensörlerin ortak bir dezavantajı, organik çözücülere ihtiyaç duyulmasıdır. Oysa siyanür tayini genellikle biyolojik numunelerde veya sulu çözeltilerde gerçekleştirilir. Diğer bir dezavantajı da, su veya pH'ın kromoforların duyarlılığı üzerindeki etkisidir.

Siyanürün geçiş metal iyonlarına mükemmel bağlanma özellikleri geçiş metallerini siyanür algılaması için uygun hale getirir [41]. Optik sinyal üreten kromofor komplekslerine dayalı üç farklı yaklaşım kullanılmıştır: (i) renkli metal-siyano komplekslerinin doğrudan oluşumu, (ii) organik bir bileşiğe bağlı siyano grubunun bir geçiş metali siyano kompleksini vermek üzere yer değiştirmesi ve (iii) bir metal kromofor kompleksine siyanürün koordinasyonu ile siyanür-metal-kromofor kompleksinin oluşması yöntemleri kullanılmıştır. Örnek olarak, (i) demir iyonları ile siyanür reaksiyonu sonucu Prusya mavisinin oluşumu, (ii) imidazol-fonksiyonelleştirilmiş poliflorenden siyanürün bakır ile bir $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{(1-x)}$ kompleksinin oluşumu ve (iii) renkli disiyano korrinoidler verilebilir [41, 42].

Prusya mavisi yöntemi, siyanür ile demir iyonlarının renkli bir kompleks oluşturması temeline dayanmaktadır. Kompleks oluşumuna ait reaksiyonlar Şekil 2.4'te verilmiştir [12]. Sodyum füzyon testinden sonra siyanür içerdiğinden şüphelenilen çözeltiliye demir (II) sülfat eklenir ve asidik bir ortam sağlanır. Prusya mavisi oluşumu siyanür varlığını gösterir [43]. Bu iyi bilinen reaksiyon metal bazlı kemosensörlerin geliştirilmesine yol açmıştır.



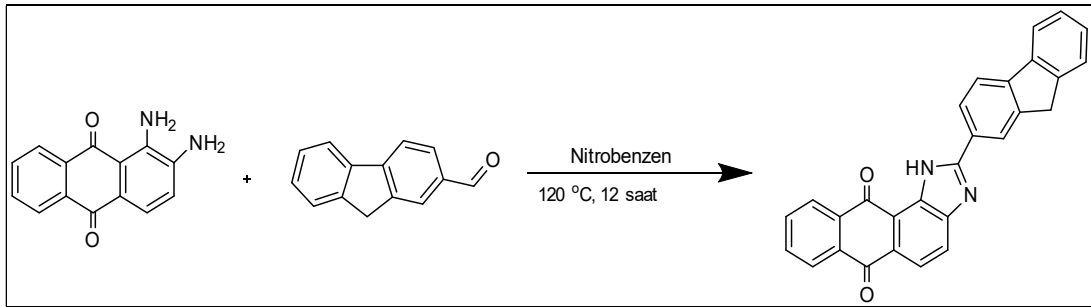
Şekil 2.4. Siyanürün prusya mavisi oluşumu [43].

2.6. Siyanür Tayini İle İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar

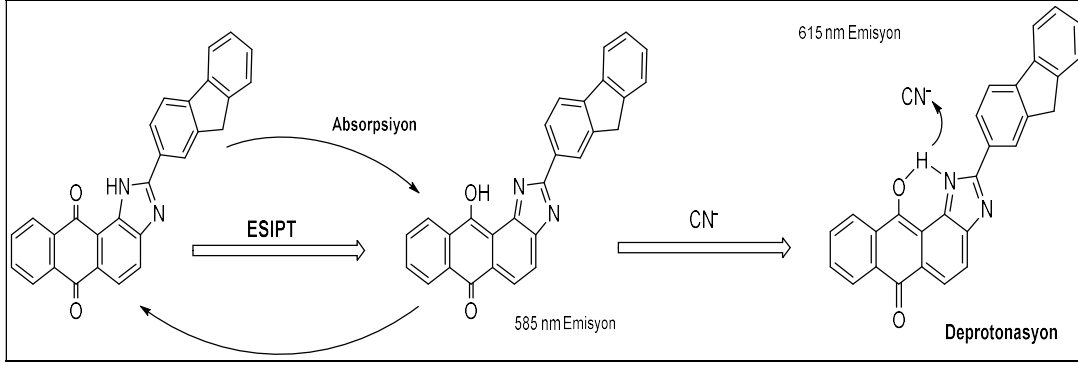
M. Al-Saidi ve çalışma grubu (2022), kromofor olarak fenazin veya antrasen ve bağlanma bölgesi olarak tiyoüre içeren iki yeni kolorimetrik kemosensörü başarıyla sentezlemiştir. Bu sensörün tayin limiti $2,2 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur [44].

M.T. Waseem ve çalışma grubu tarafından (2022), sırasıyla 0,2 ppb ve 0,4 ppb'ye kadar tayin seviyelerine sahip siyanürün floresan güçlendirmeye dayalı Suzuki-Miyaura reaksiyonu yoluyla iki yeni floren bazlı kemosensör 1 ve 2 geliştirilmiştir. Kemosensör 1 ve 2 ile CN^- iyonlarının etkileşimi sonucu oluşan kompleksin kararlılık sabitinin Benesi-Hildebrand eşitliğinden sırasıyla $1,6 \times 10^6$ ve $7,1 \times 10^5$ M^{-1} olduğu rapor edilmiştir [45].

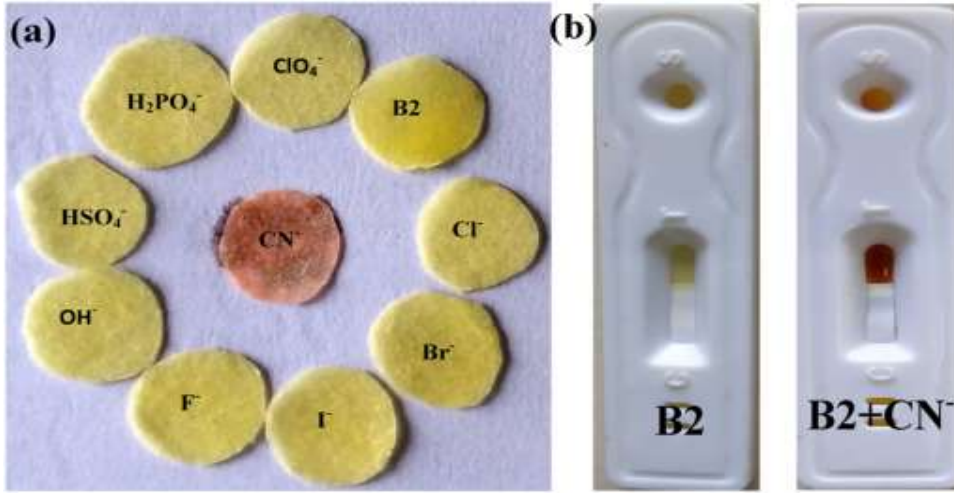
Bhaskar ve çalışma grubu tarafından (2020), 1,2-diaminoantrakinon ve fluoren-2-karboksaldehitten yeni bir imidazol türevi (B2) sentezlenmiş ve siyanür (CN^-) iyonunun kolorimetrik ve/veya florimetrik tayini için kullanılmıştır (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6). Etkileşim mekanizması uyarılmış hal molekül içi proton transferi (ESIPT) ile teorik ve spektral olarak kanıtlanmıştır. ESIPT reaksiyonu genel olarak, bir molekülde bulunan hidroksil veya amino protonu ve akseptör grupları arasında hidrojen bağı oluşması sonucu gerçekleşir. Ayrıca gerçek zamanlı uygulamalarda kullanmak için, B2 sensörü ile kaplanmış bir test kiti geliştirilmiş ve endojen siyanür iyonuna sahip gıda örneğinde CN^- iyonu tayin edilmiştir (Şekil 2.7). Bu çalışmada kolorimetrik ve florimetrik yöntemlere ait gözlenebilme sınırı (LOD) sırasıyla $5,3 \times 10^{-6}$ M ve $4,1 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur [46].



Şekil 2.5. B2 sensörünün sentezi [46].

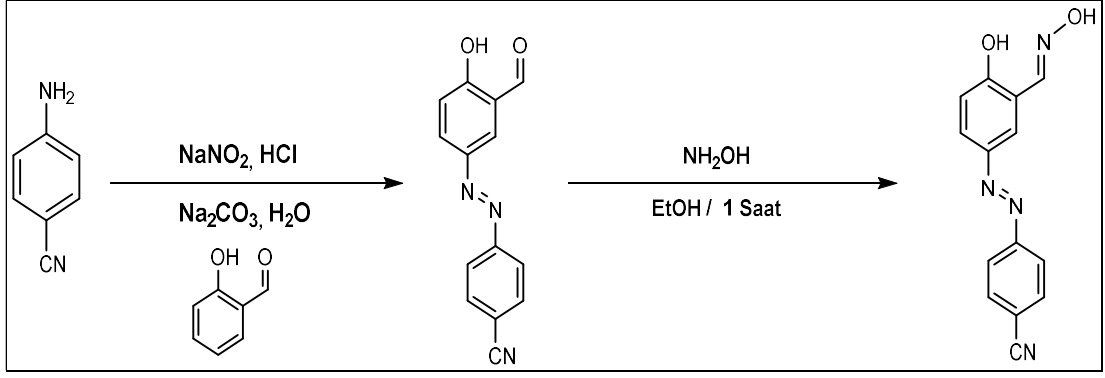


Şekil 2.6. B2 sensörü ile CN^- iyonunun etkileşim mekanizması [46].

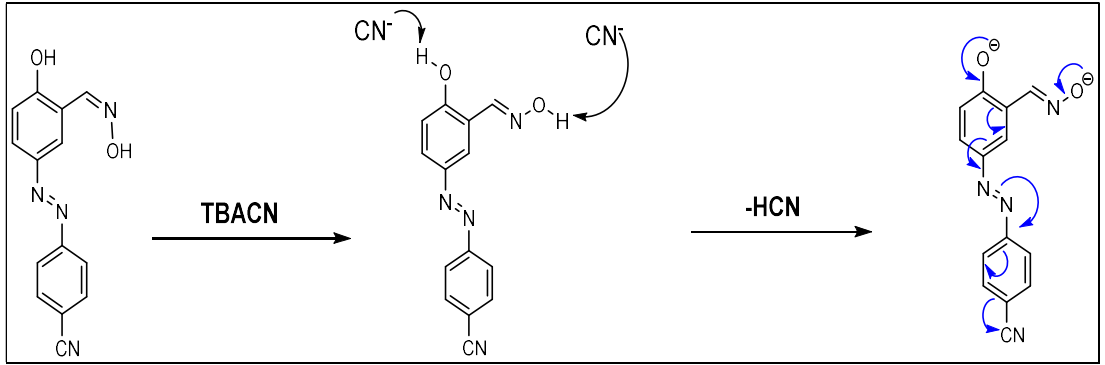


Şekil 2.7. (a) Çeşitli anyonlarla B2 kaplı test kağıdının fotoğrafı ve görsel renk değişiklikleri; (b) Sensörün, CN^- iyonu ile muamelesinden önce ve sonra taşınabilir test kiti kullanılarak çıplak gözle renk değişiklikleri [46].

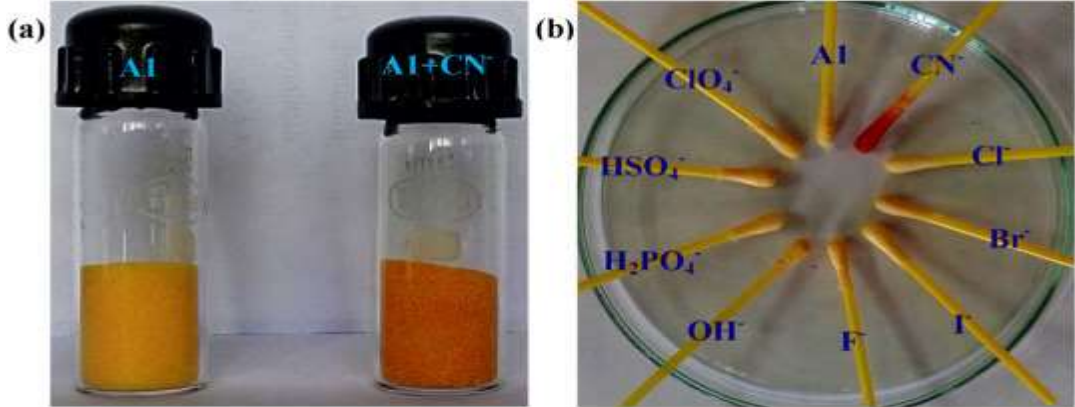
Sarveswari ve çalışma grubu tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada, 4-((*E*)-(4-hidroksi-3-((*E*)-(hidroksiimino) metil)fenil)diazenil) benzonitril (A1) sentezlenmiştir (Şekil 2.8). A1'in yapısal karakterizasyonu NMR, FT-IR, ESI-MS ve UV-GB teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Proben siyanür iyonu ile bağlanma mekanizması, NMR titrasyon yöntemi ile teyit edilmiştir ve diğer anyonlarla renk değişimi incelenmiştir. (Şekil 2.9 ve Şekil 2.10). Ayrıca A1, un, elma çekirdeği ve patates gibi gıda örneklerinde (Şekil 2.11) bulunan eser miktarda siyanür iyonunu tayin etmek için verimli bir şekilde kullanılacağı öngörülmüş ve gözlenebilme sınırı $1,9 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur [47].



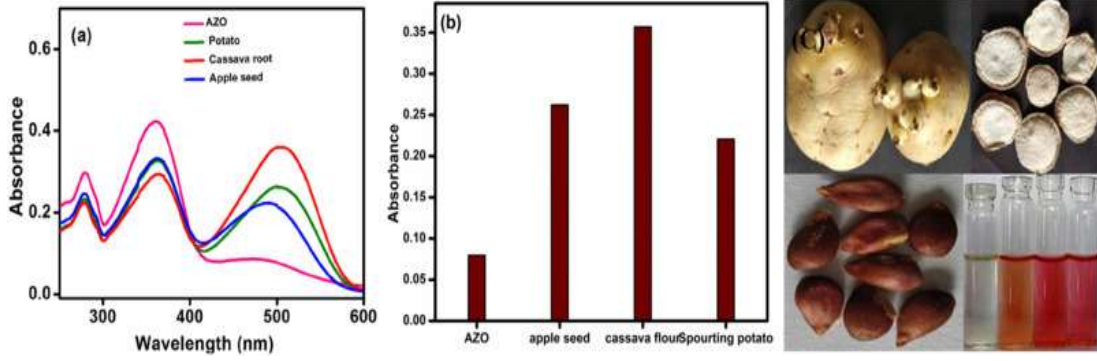
Şekil 2.8. Al probu sentez mekanizması [47].



Şekil 2.9. Al probu ile CN^- iyonunun etkileşim mekanizması [47].



Şekil 2.10. (a) CN^- iyonunun sulu çözeltisinin eklenmesi üzerine katı halde Al'in renk değişiklikleri (b) Çeşitli anyonların eklenmesiyle pamuklu çubukta Al'in renk değişiklikleri [47].

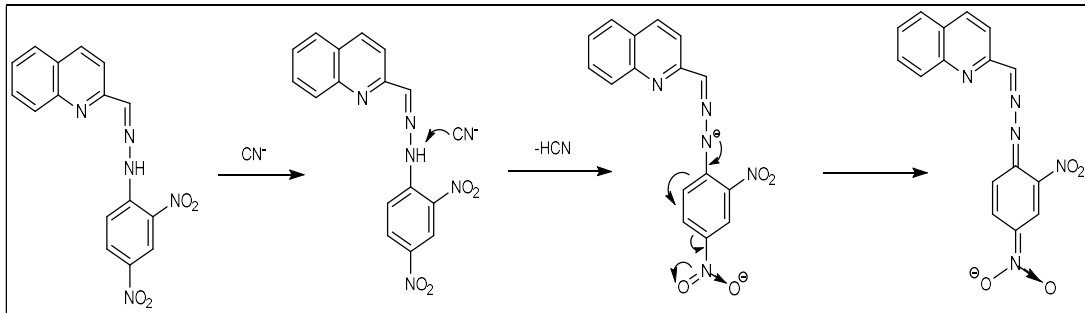


Şekil 2.11. (a) Çeşitli gıda numunesi çözeltilerinin eklenmesi üzerine A1 probunun UV–GB spektrumu. (b) ve (c) Patates, manyok kökü, elma tohumlarında tayin edilen siyanürün absorbansı ve görsel renk değişiklikleri [47].

Yu Wang ve çalışma grubunun 2017 yılında yapmış olduğu çalışmada, Kinolin-2-karbaldehid ve 2,4-dinitrofenilhidrazinden türetilmiş yeni ve basit bir reseptör (HL) sentezlemiş (Şekil 2.12) ve DMSO/H₂O (7:3, v/v) ortamında siyanür iyonu için bir kolorimetrik sensör olarak kullanımını araştırmışlardır (Şekil 2.13). Siyanür iyonunun HL'ye eklenmesi, sarı renkten şarap kırmızısına bir renk değişimi ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.14). Bu çalışmaya ait gözlenebilirme sınırı $0,4 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur [48].



Şekil 2.12. HL reseptörünün sentezi [48].



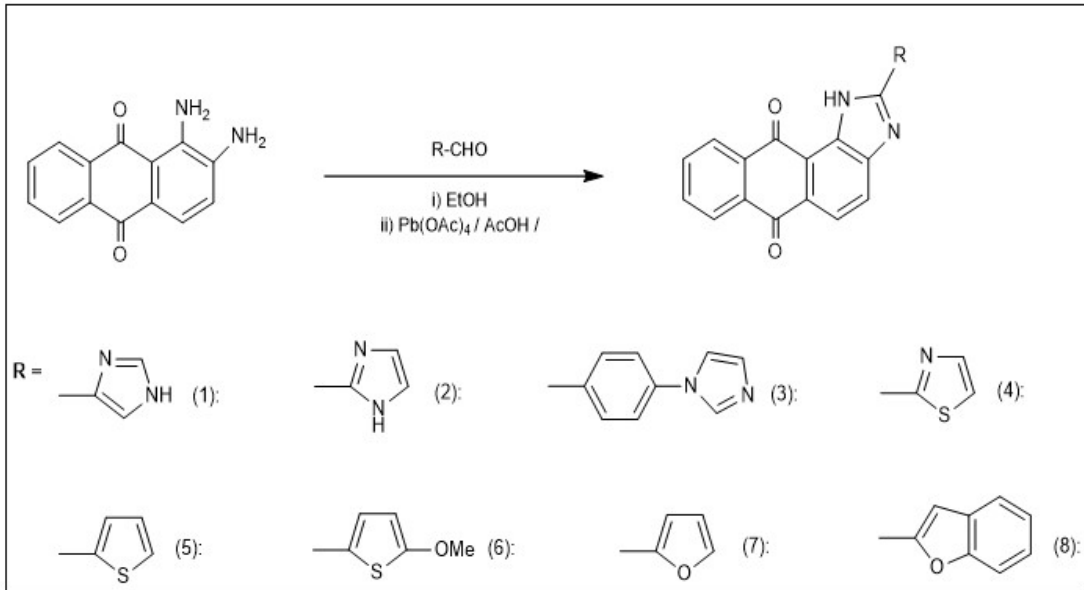
Şekil 2.13. HL reseptörü ile CN⁻ iyonunun etkileşim mekanizması [48].



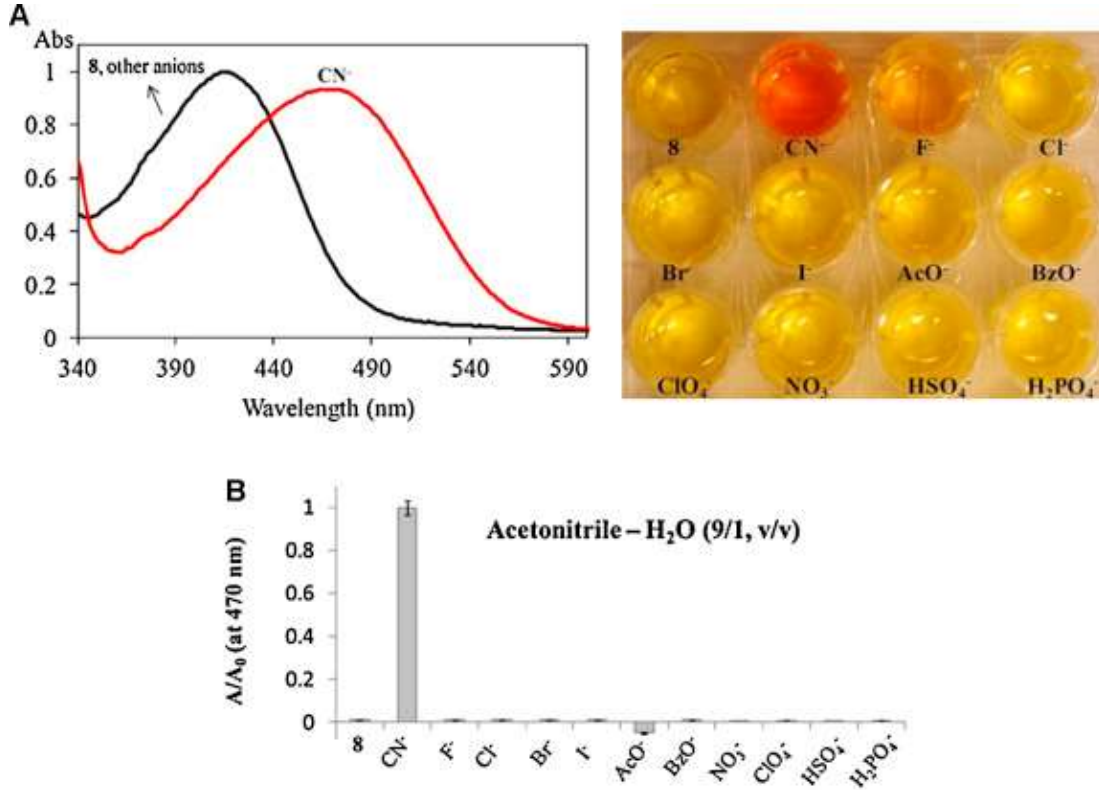
HL: $2 \times 10^{-4}M$ HL: $2 \times 10^{-5}M$ HL: $2 \times 10^{-6}M$
 CN⁻: $4 \times 10^{-3}M$ CN⁻: $4 \times 10^{-4}M$ CN⁻: $4 \times 10^{-5}M$

Şekil 2.14. Çeşitli derişimlerde CN⁻ eklenmesiyle serbest HL ve renk değişikliklerinin fotoğrafları [48].

M. Raposo ve çalışma grubu tarafından (2014), tiyazol, (benzo)furan, tiyofen ve imidazol heterosiklikleri içeren imidazol-antrakinon sistemine dayanan yeni reseptörler sentezlenmiş (Şekil 2.15) ve çözücü olarak asetonitril/su (9:1, v/v) kullanılmıştır. Siyanür tayini UV-GB ve floresans spektroskopisi ile incelenmiş, pH 7' de sarıdan turuncuya renk değişimi gözlenmiştir (Şekil 2.16). Prob 1 için sulu çözeltilerdeki siyanür iyonuna ait gözlenebilme sınırı 3,6 µM, tayin sınırı 12,0 µM olarak bulunmuştur [49].



Şekil 2.15. Heterosiklik imidazo-antrakinonların sentezi 1-8 [49].



Şekil 2.16. (A) 100 eş değer anyon varlığında reseptör-8 ile anyonların renk değişiklikleri [49].

G. K. Patra ve çalışma grubu tarafından (2018) siyanür iyonlarının seçici algılanması için sırasıyla hidrazon bazlı N ile O donörü Schiff bazı kolorimetrik sensör (L1 ve L2) sentezlenmiştir. L1 ve L2' nin CN^- ile etkileşimleri sonucunda L1 ile sarıdan kırmızıya, L2 ile sarıdan pembeye renk değişimi sağlayarak CN^- iyonunun çıplak gözle algılanmasını sağlamaktadır (Şekil 2.17 ve Şekil 2.18). Hem L1 hem de L2 kemosensörleri, su örneklerinde ve simüle edilmiş idrar örneklerinde başarıyla uygulanmıştır. L1 ve L2 için kalibrasyon aralığı 0-1,2 mM, gözlenebilirme sınırı L1 için 1,3 μM , L2 için 1,0 μM bulunmuştur [50].

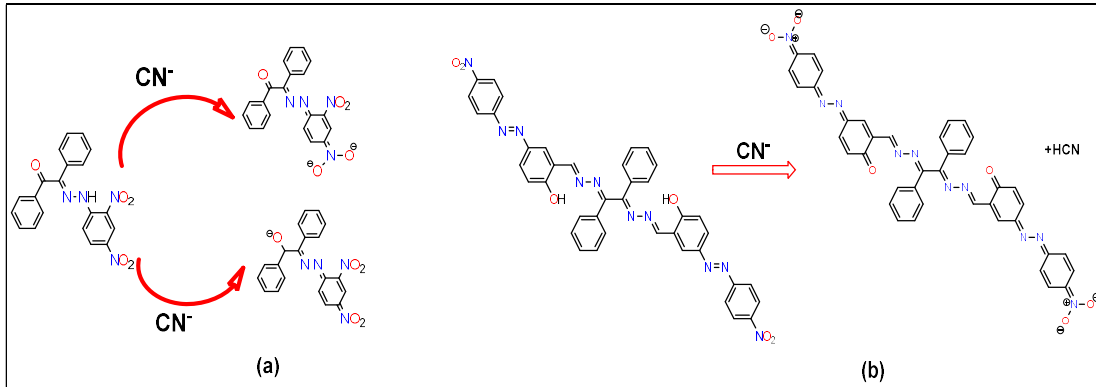


(a)



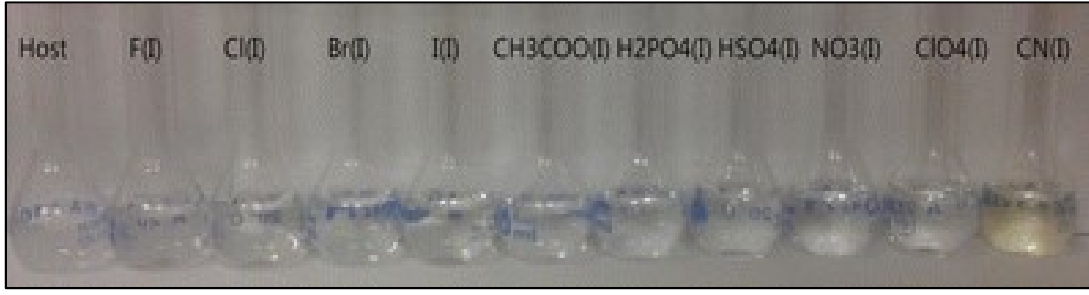
(b)

Şekil 2.17. CH₃CN-H₂O (2:1, v/v) karışımında 10 eş değer anyonların eklenmesinden sonra (a) L1 ve (b) L2'nin renk değişiklikleri [50].

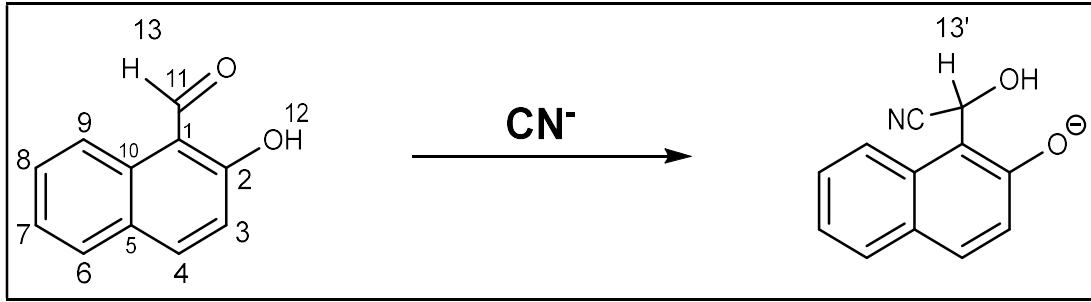


Şekil 2.18. (a) L1 ve (b) L2 için etkileşim mekanizması [50].

An-Tai Wu ve çalışma grubu (2014), siyanürün sulu ortamdaki tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde salisilaldehit grubu, naftalen halkası kullanılarak siyanüre duyarlı bir kemosenör (Reseptör 1) sentezlenmiştir (Şekil 2.19 ve Şekil 2.20). Geliştirilen yöntem ile CN⁻ tayin sınırı $1,6 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur [51].

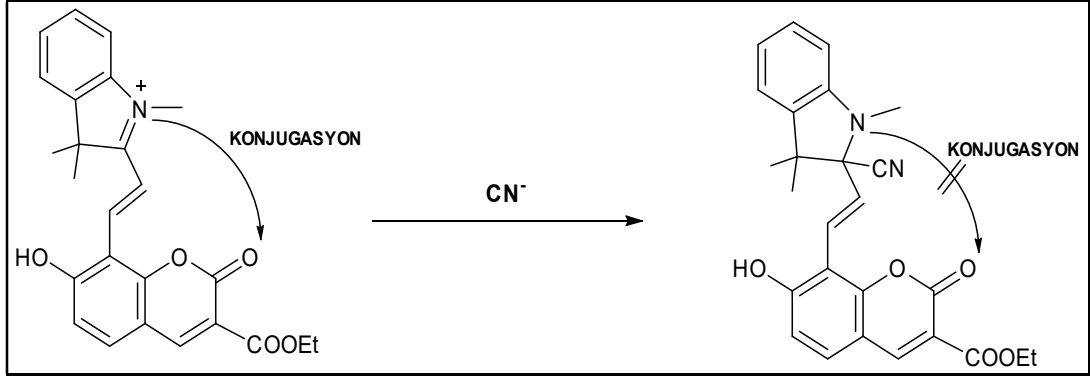


Şekil 2.19. Reseptör-1'e (EtOH:H₂O, 95:5, v/v) 10.0 eşdeğer anyon ilavesi (25 µM) sonrasında gözlenen renk değişiklikleri [51].

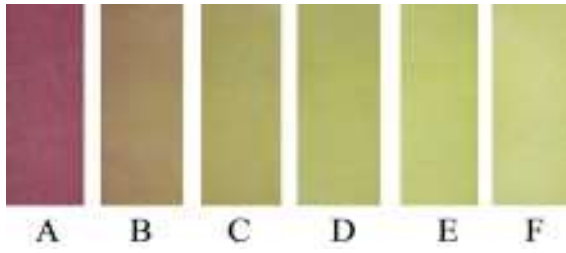


Şekil 2.20. Reseptör-1 ile CN⁻ etkileşimine ait reaksiyon mekanizması [51].

Peng ve çalışma grubunun (2013), sulu çözeltilerdeki siyanürü tayin edebilmek için geliştirdikleri yöntem etanol varlığında 1-metil-2,3,3-trimetil-3H-indolyum (Chc-1) ile siyanürün kompleks oluşturma esasına dayanmaktadır (Şekil 2.21). Chc-1 ile kaplanmış test şeritleri, farklı derişimlerde CN⁻'ün sulu çözeltilerine daldırıldığında, kırmızıdan sarıya net bir renk değişimi gözlenmiştir (Şekil 2.22). pH 9,4'te yürüttükleri bu çalışmanın tayin sınırını $9,8 \times 10^{-6}$ M olarak bulmuşlardır [52].



Şekil 2.21. CN^- için Chc-1'in algılama mekanizması [52].



Şekil 2.22. Çeşitli CN^- (mM) derişimlerinde Chc-1 test şeritlerinin fotoğrafları: (A) 0; (B) 10.0; (C) 30.0; (D) 50.0; (E) 70.0; (F) 90.0 [52].

2.7. UV-GB Spektrometresi

160-780 nm dalga boyları arasındaki ışının belirli bir boyutta geçirgen bir hücredeki çözelti üzerine gönderildiği durumda, çözeltinin absorpsiyonunun (A) veya geçirgenliğinin (T) ölçüldüğü tekniğe moleküler absorpsiyon spektroskopisi denir. Belli dalga boylarında ışınların absorpsiyonu moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-GB moleküler absorpsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır [53].

2.8. Proton NMR Spektroskopisi

Bazı atom çekirdekleri spin özelliği taşır ve bir manyetik momente sahiptir. Kuvvetli bir manyetik alanda bu tür çekirdeklerin spin hallerinin enerjileri yarıma gösterir. Kuvvetli bir manyetik alan varlığında bu çekirdeklerin radyo frekans alanındaki elektromanyetik ışınları absorplaması temeline dayanarak moleküllerin yapısını aydınlatan yöntem NMR spektroskopisi denir. H^1 -NMR yöntemi ile bir molekülde bulunan hidrojen atomlarının

sayısının yanısıra komşu olan diğer gruplar da tespit edilebilmektedir. Bu teknik, atom çekirdeğinin manyetik özelliğinden faydalanarak, özellikle saf haldeki moleküllerin yapıları hakkında bilgi verir [53].

2.9. Infrared Spektroskopisi

Moleküllerin infrared ışınlarını absorplaması ile molekülü oluşturan bağların titreşim ve dönme enerji seviyelerinde değişim meydana gelir. Bir molekülün IR ışınını absorplayabilmesi için, titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişim olmalıdır. Bunun sonucunda absorplanan ışığın frekansına bağlı olarak molekülde bulunan fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Analizlerde genellikle 4000-400 cm^{-1} aralığındaki orta IR bölge kullanılmaktadır [53].

2.10. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde, organik ve inorganik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) atomlarının % bileşimlerini veren bir cihazdır. Cihazın çalışma prensibi numunenin yüksek sıcaklıklarda yanması esasına dayanır. Numuneler oksijen gazı ile yakılarak gaz haline getirildikten sonra inert bir gaz yardımıyla kolona taşınır ve kolonda tutunan gazların miktarı ile orantılı olarak elektrik sinyali elde edilir [53].

2.11. Benesi-Hildebrand Eğrisi

Benesi-Hildebrand yöntemi, denge sabitinin (K) ve bağ oluşturmeyen etkileşimlerin stokiyometrisinin belirlenmesi için kullanılan matematiksel bir yaklaşımdır. Bu yöntem tipik olarak, yük transfer kompleksleri ve bire bir kompleks oluşturan reaksiyon dengelerine uygulanmaktadır.

Bu yöntem ilk olarak 1949'da Benesi ve Hildebrand tarafından iyotun çeşitli aromatik çözücülerde renk değiştirdiği olguyu açıklamak için geliştirilmiştir. İyot-çözücü kompleks oluşumu, asit-baz etkileşimleri ve absorpsiyon spektrumunda gözlenen kaymalar göz önüne alınarak açıklanmıştır. Bu gelişmeyi takiben, Benesi-Hildebrand yöntemi, absorpsiyon spektrumlarına dayalı denge sabitlerini belirlemek için en yaygın

stratejilerden biri haline gelmiştir. UV-GB ölçüm sonuçları ve Benesi–Hildebrand eşitliği kullanılarak etkileşim sabiti hesaplanabilir [10].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

Çalışmada kemosensör sentezinde 2-amino-4-klorobenzenitiyol (ABT) (Aldrich) ve salisilaldehit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Kemosensörü çözmek için, dimetilsülfoksit (DMSO) (Merck), seyreltme basamaklarında ise asetonitril (ACN) (Merck) kullanılmıştır. Standart CN^- çözeltisi KCN 'ün (Horosan Kimya) deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Seyreltik HCl (Merck) ve NaOH (Merck) çözeltileri, çözeltilerin pH'nın ayarlanmasında kullanılmıştır. Çözücü seçimi deneylerinde dimetilsülfoksit (DMSO) (Merck), dimetilformamid (DMF) (Merck), etanol (EtOH) (Merck) ve asetonitril (ACN) (Merck) kullanılmıştır. Yabancı iyon etkisi ile ilgili deneylerde anyon derişimi 200 mM olan stok çözeltileri NaF (Merck), NaCl (Merck), NaBr (Merck), $NaNO_3$ (Merck), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Fluka), KSCN (Merck), KI (Merck), $Na_2C_2O_4$ (Aktar Kimya), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (Merck), K_2CrO_4 (Hopkin&Williams LTD.), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) ve $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ (Riedel-de Haen) tuzlarının deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Kemosensörün FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 model cihaz ile ATR modunda alınmıştır. 1H -NMR spektrumları, $CHCl_3-d_1$ ve $DMSO-d_6$ çözücüleri kullanılarak Bruker 400 AV (400 MHz) marka cihazda alınmıştır. Kemosensörün elementel analizi için Leco Truspec Micro Elementel analiz cihazı, kütlelerinin belirlenmesinde ise Shimadzu GC-MS QP2010 kullanılmıştır. GC-MS analizinde Restek Rxi-5Sil (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm) özelliğine sahip kolon kullanılmış ve 65-320 °C arasında, 1 ml/dk sabit helyum akışı altında çalışılmıştır. Deiyonize su, Thermo Scientific marka (Barnstead Smart 2 Pure model) deiyonize su cihazından elde edilmiştir. Kemosensörün sentezinde ve çözeltilerin karıştırılmasında WiseStir model manyetik karıştırıcı ve Fisons marka vorteks, pH'larının ayarlanmasında Thermo Scientific marka (Orion Star A211 model) pH metre kullanılmıştır. UV-GB moleküler absorpsiyon ölçümleri için Perkin-Elmer Lambda 35 model spektrofotometre kullanılmıştır.

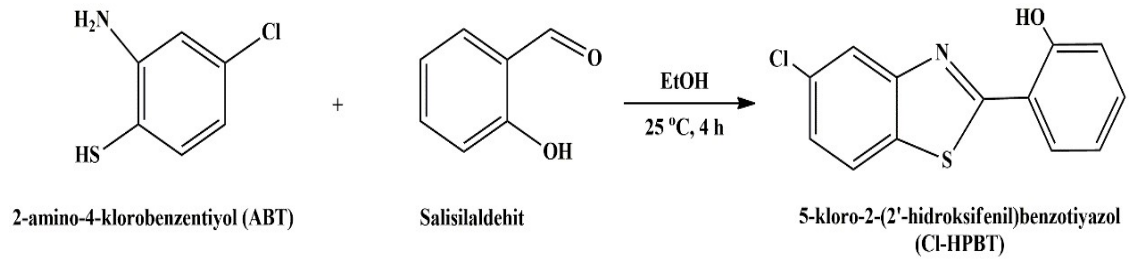
3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Kemosensörün (Cl-HPBT) Sentezi ve Karakterizasyonu

Kemosensör sentezi, 2-amino-4-klorobenzentiylol'ün (ABT) salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna dayanmaktadır. Sentez için 0,01 mol ABT (etanolda çözülmüş) ve 0,01 mol salisilaldehit kullanılmıştır. Etanol ortamında ABT ve salisilaldehit oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırılmış ve elde edilen sarı çökelek süzildükten sonra etanolde kristallendirilmiştir. Bu işlem sonunda açık sarı kristal halinde ürün elde edilmiştir.

Elde edilen yapı 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (Cl-HPBT) olarak adlandırılmış ve CN⁻ tayininde kemosensör olarak kullanılmıştır [54].

Şekil 3.1'de, sentezlenen kemosensörün (Cl-HPBT) yapısı ve reaksiyon mekanizması verilmiştir. Teorik molekül formülü C₁₃H₈ClNOS olan Cl-HPBT'nin molekül ağırlığı 261,72 g/mol'dür. Yapılan deneysel çalışmalardan molekül ağırlığının 261 g/mol ve erime noktasının 199,8 °C olduğu bulunmuştur. Cl-HPBT'nin, DMF ve DMSO'da tamamen, EtOH, MeOH, CHCl₃ ve ACN'de ise kısmen çözüldüğü belirlenmiştir. Ürün %68 verimle elde edilmiştir. Karakterizasyonu için FT-IR, ¹H-NMR, kütle spektrumları ve elementel analiz sonuçları değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1. Kemosensörün sentez mekanizması.

3.3.2. Çözücü Seçimi

Cl-HPBT ile CN⁻ etkileşimi, farklı polaritelere sahip organik çözücü ve çözücü karışımlarında hazırlanan 2 x 10⁻⁵ M kemosensör kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla DMSO, DMF, ACN, DMSO-EtOH (9:1 ve 8:2 v/v) ve DMF-EtOH (9:1 ve

0,5:9,5 (v/v)) çözücü ve çözücü karışımları kullanılmıştır. Farklı çözücülerde çözülmüş olan Cl-HPBT üzerine 2×10^{-3} M CN^- çözeltisinden 50 μL eklenerek ($[\text{CN}^-]/[\text{Cl-HPBT}]=1.7$) UV-GB absorpsiyon spektrumlarında 300-700 nm'deki absorpsiyon bantları kaydedilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çözücü olarak DMSO kullanıldığı durumda Cl-HPBT çözeltisine, CN^- çözeltisinin eklenmesi ile birlikte belirgin bir sarı renk ve 430 nm'de absorbans verdiği gözlenmiştir. İlk denemelerden sonra Cl-HPBT derişimi 5×10^{-5} M, CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^- , I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının derişimi 2×10^{-2} M olacak şekilde çalışmalara devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının da aynı dalga boyunda CN^- 'e yakın absorbans değerleri verdiğini göstermiştir. Bu sebeple Cl-HPBT, ACN ve farklı oranlarda ACN-DMSO karışımlarında seyreltilerek seçicilik deneyleri tekrarlanmıştır. Bu deneylerde ACN-DMSO; 8:2, 6:4, 4:6, 2:8 (v/v) oranlarında kullanılmıştır.

3.3.3. pH Etkisi

CN^- iyonlarının tayini için uygun deneysel koşulların sağlanması amacıyla öncelikle çalışma pH'ının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla 3 mL, 5×10^{-5} M Cl-HPBT üzerine pH'ı 2-13 arasında değişen 2×10^{-2} M CN^- çözeltilerinden 15 μL eklenmiş ve karıştırdıktan birkaç saniye sonra UV-GB absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.

3.3.4. Etkileşim Süresinin Etkisi

Cl-HPBT üzerine CN^- eklendikten sonra renk değişimi ve absorbans değeri üzerine zamanın etkisini belirlemek amacıyla 3 mL, 5×10^{-5} M Cl-HPBT üzerine pH'ı 11,00 civarına çekilen 2×10^{-2} M CN^- çözeltisinden 7,5 μL eklenmiş ve 1 ile 60 dakika arasında değişen zaman dilimlerinden sonra absorbans ölçümleri alınmıştır.

3.3.5. UV-GB Titrasyonu

Cl-HPBT'nin CN^- iyonlarına karşı duyarlılığı ve spektral değişimleri UV-GB titrasyon deneyleri ile incelenmiştir. Bu amaçla, Cl-HPBT çözeltisi (5×10^{-5} M, 3 mL) üzerine 2×10^{-2} M CN^- çözeltisinden 0,2- 35 μL arasında kademeli artışlarla ekleme yapılmış ve 412 nm'deki absorbans değerleri ölçülmüştür.

3.3.6. CN⁻ İyonlarının Bağlanma Stokiyometrisinin ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi

CN⁻ iyonlarının kemosensöre bağlanma stokiyometrisi Job's yöntemi ile belirlenmiştir. Bunun için 90, 81, 72, 63, 54, 45, 36, 27, 18, 9 ve 0 µL 5 x 10⁻³ M Cl-HPBT stok çözeltisinden alınmış ve farklı viyalere transfer edilmiştir. CN⁻ stok çözeltisinden (5 x 10⁻³ M), her bir Cl-HPBT çözeltisine sırasıyla 0, 9, 18, 27, 36, 45, 54, 63, 72, 81 ve 90 µL hacimlerinde ilaveler yapılmıştır ve 3 mL'ye seyreltikten sonra spektrumları kaydedilmiştir.

Cl-HPBT ile CN⁻ iyonunun etkileşim sabiti değeri, Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak UV-GB titrasyon sonuçlarından hesaplanmıştır.

3.3.7. Yabancı İyon Etkisi (Kemosensörün Seçiciliği)

ACN ile seyreltilen Cl-HPBT üzerine, pH'ı 11,0 civarına ayarlanmış 2 x 10⁻² M anyon (CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, I⁻, C₂O₄²⁻, HPO₄²⁻, CrO₄²⁻, CO₃²⁻ ve CH₃COO⁻) çözeltilerinden 15 µL ([Anyon]/[Cl-HPBT]=2) eklenmiş ve spektrumları kaydedilmiştir. Diğer anyonların CN⁻ üzerine etkisini belirlemek amacıyla aynı ortamda 1 ve 2 eş değer olacak şekilde ekleme yapılarak spektrumlar değerlendirilmiştir.

3.3.8. Su Numunelerinde CN⁻ Tayini

CN⁻ tayini için önerilen yöntemin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla kaynak suyu, dere suyu, çeşme suyu ve içme suyu gibi farklı kaynaklardan toplanan su örnekleri filtre kağıdı ile süzölmüş ve belirli miktarlarda CN⁻ iyonu eklenerek geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

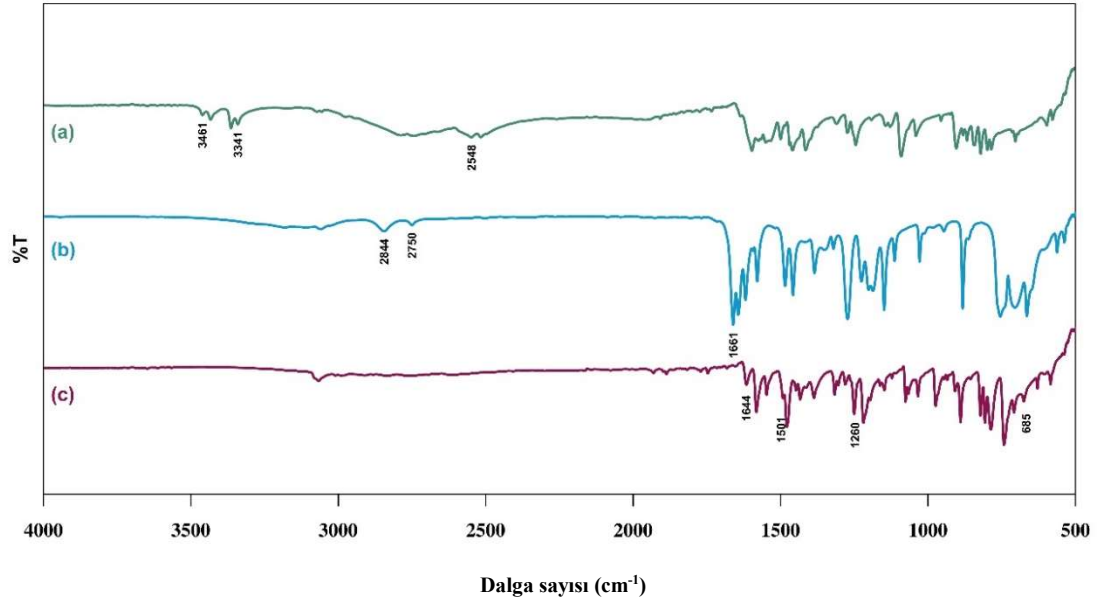
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kemosensörün Karakterizasyonu

4.1.1. FT-IR Spektrumu

Sentezlenen kemosensörün (Cl-HPBT), salisilaldehitin ve 2-amino-4-klorobenzotiyolün (ABT) sırasıyla ATR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.

Cl-HPBT’nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1644 cm^{-1} ’de gözlenen zayıf titreşim bandı, tiyazol halkasındaki karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ gerilme titreşimini, 1260 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bandı ise $\nu(\text{C}-\text{O})$ gerilme titreşimini vermektedir [55]. 1501 cm^{-1} ve 685 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bantları, sırasıyla $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{S})$ ve $\nu(\text{C}-\text{S})$ ’nin gerilme titreşimlerini ifade eder [56]. ABT spektrumunda yaklaşık 2548 cm^{-1} ’de gözlenen tiyol grubuna ait gerilme titreşimi Cl-HPBT’nin spektrumunda gözlenmemektedir [57]. Yaklaşık 3100-3200 cm^{-1} ’de gözlenen bantlar, fenil halkalarının $\nu(\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşimleridir. $\nu(\text{O}-\text{H})$ gerilme titreşimi genellikle 3570–3200 cm^{-1} aralığında izlenir, ancak yapıda bulunan intramoleküler hidrojen bağı (O-H---N-), bant genişlemesi yaratarak absorpsiyon frekansını düşürür [58]. Yaklaşık 3070 cm^{-1} ’de gözlenen bant, hidroksifenil ve benzotiyazolün oluşturduğu molekül içi hidrojen bağı olarak tanımlanır [59]. ABT’nin FT-IR spektrumunda sırasıyla 3341 cm^{-1} ve 3461 cm^{-1} ’de gözlenen pikler $\nu(\text{N}-\text{H})$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine, salisilaldehitin FT-IR spektrumunda sırasıyla 1661 cm^{-1} ve 2750-2844 cm^{-1} ’de gözlenen pikler $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{O}=\text{C}-\text{H})$ gerilme titreşimlerine aittir. Bileşiklerin fonksiyonel gruplarına ait genişletilmiş spektrumları Ek-1’de (Şekil E1.1) verilmiştir.

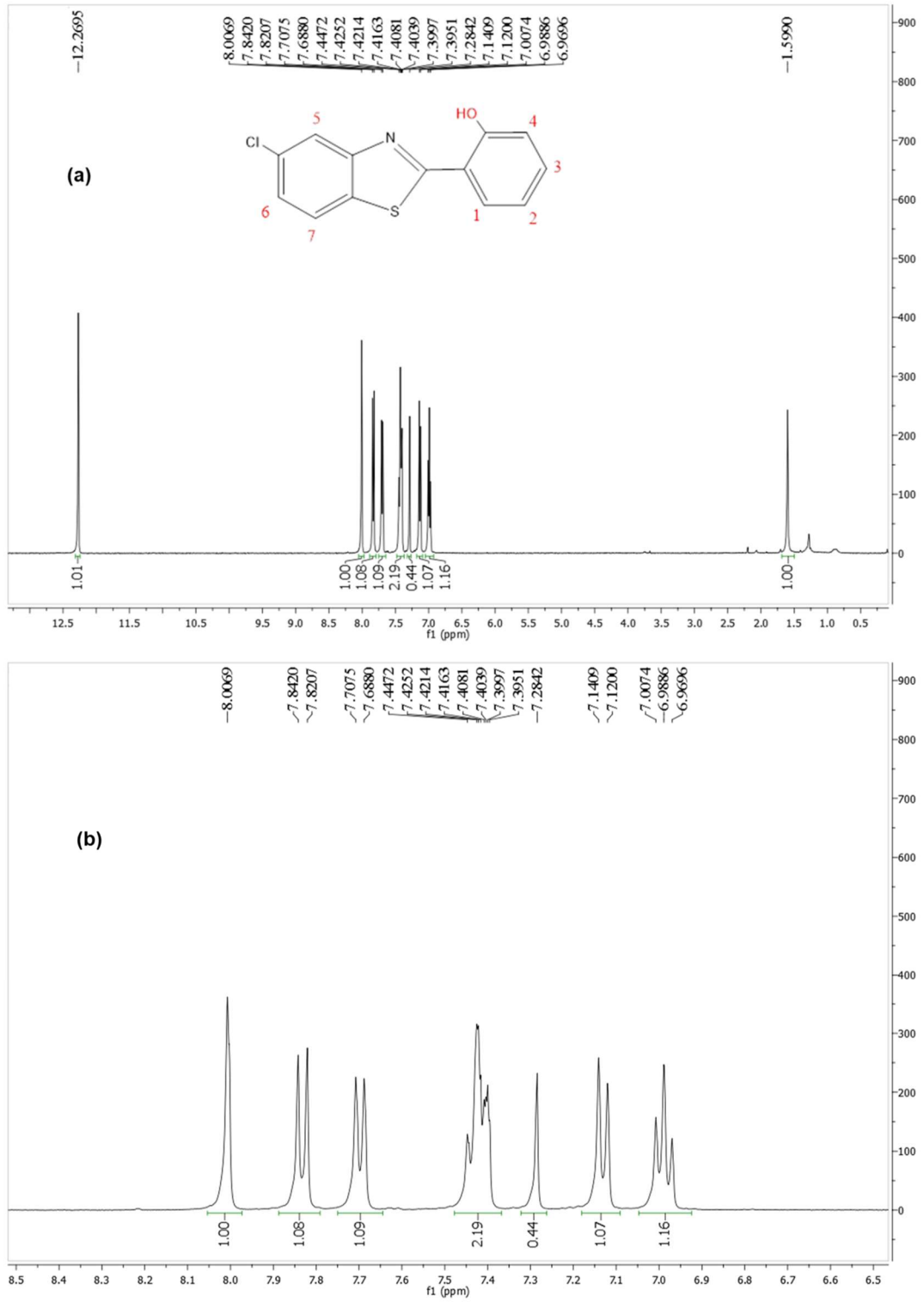


Şekil 4.1. (a) ABT, (b) Salisilaldehit, (c) Cl-HPBT'nin FT-IR spektrumları.

4.1.2. ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR analizi için çözücü olarak CHCl₃-d₁ kullanılmıştır. Şekil 4.2 (a)'da görüldüğü gibi, 12,27 ppm'deki singlet pik (-OH) protonuna aittir. 8,01-6,96 ppm aralığındaki pikler aromatik halkaya bağlı (Ar-H) 7 protona ait olup, singlet, dublet, dubletin dubleti ve triplet pikler olarak görülmektedir [55]. Çözücü protonu, 7,28 ppm'de singlet pik olarak görülmektedir. Şekil 4.2 (b)'de 8,50-6,00 ppm aralığındaki piklerin detaylı görünümü verilmiştir.

(Şekil 4.2 (b), δ : 6,98 (t-1H) (2 nolu proton); δ : 7,13 (d, 1H) (4 nolu proton); δ : 7,41 (dd, 2H) (3 ve 6 nolu protonlar); δ : 7,69 (d, 1H) (1 nolu proton); δ : 7,83 (d, 1H) (7 nolu proton) δ : 8,01 (s, 1H) (5 nolu proton)).



Şekil 4.2. Cl-HPBT'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (a) 0–13 ppm (b) 6,5–8,5 ppm.

4.1.3. Kütle Spektrumu

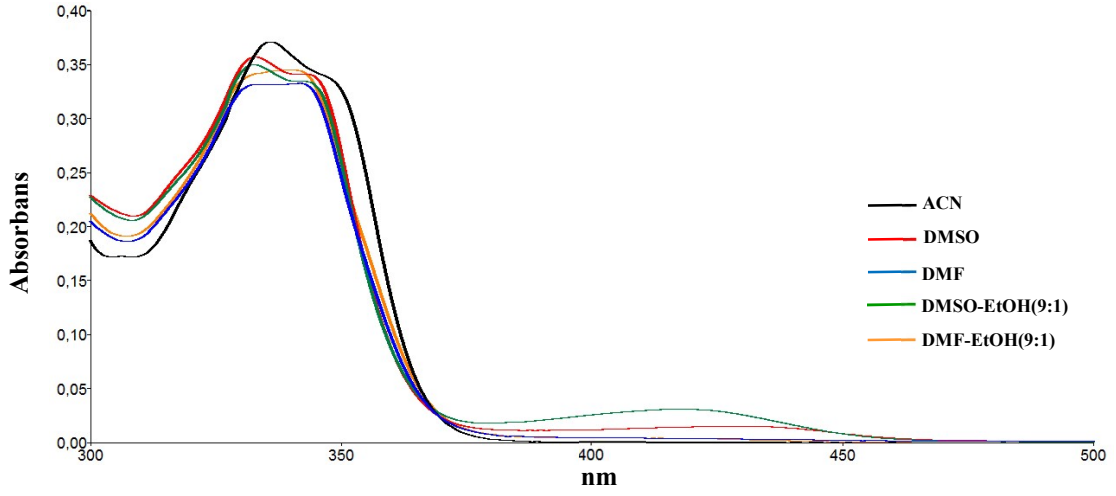
GC-MS analizi ile Cl-HPBT'nin kütlesinin 261 g/mol olduğu belirlenmiştir. Cl-HPBT'nin Ek-1'de(Şekil E1.2) verilen kütle spektrumunda moleküler iyon piki beklenildiği gibi $m/z=261$ 'de görülmüştür. Spektrumda molekülün fenolik kısmının parçalanma süreci literatürle uyumlu olup, önce $-CO$ grubunun ayrılmasıyla $m/z=233$ piki ve ardından ayrılan beşli halka ile $m/z=63$ piki gözlenmiştir [60]. Daha sonra molekülden sırasıyla $-N$, $-C$ ve $-Cl$ atomlarının ayrılmasıyla $m/z=154$, $m/z=142$ ve $m/z=107$ pikleri ortaya çıkmıştır.

4.1.4. Elementel Analiz

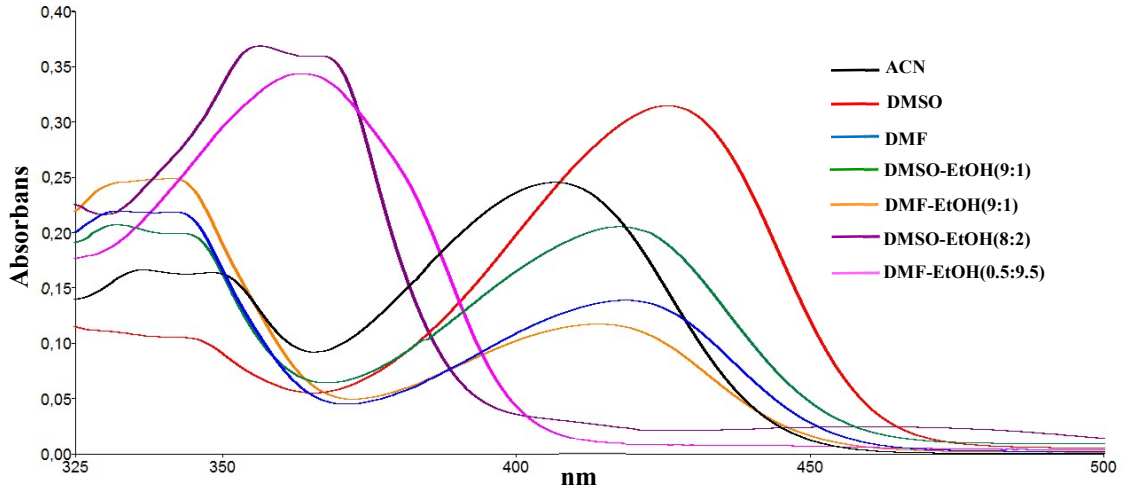
Kemosensörün molekül formülü $C_{13}H_8ClNOS$ 'tir. Ek-1'de (Çizelge E1.1) %N, %C, %H ve %S değerleri verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan değerlerle elementel analiz sonucunda elde edilen değerlerin uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.2. Çözücü Seçimi ve Etkisi

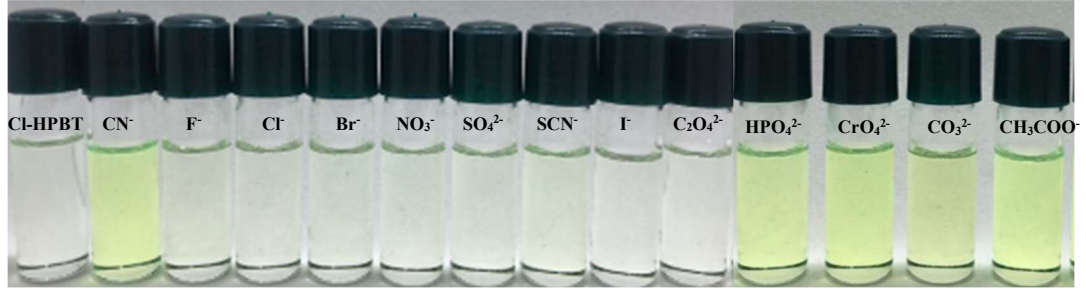
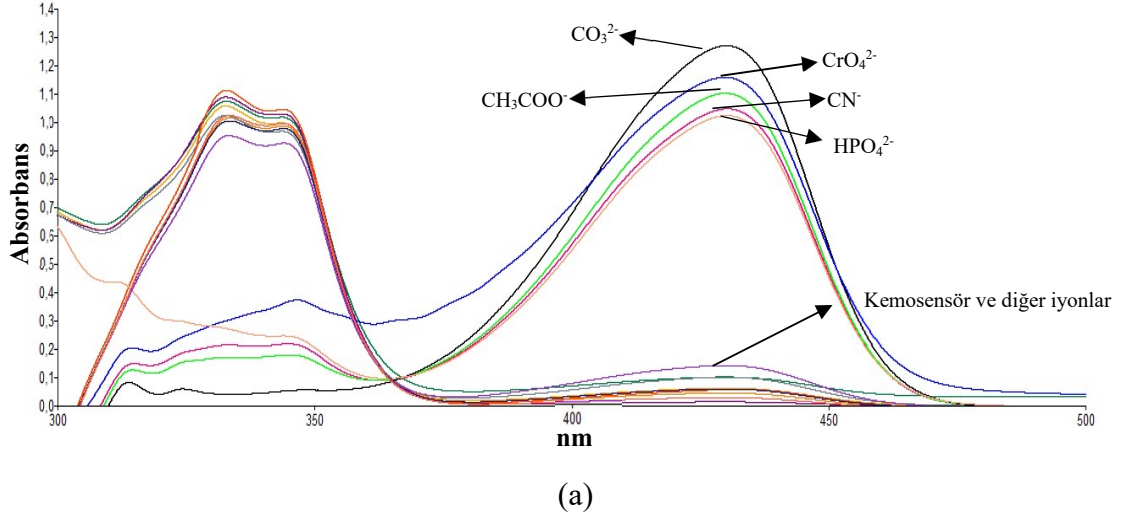
DMSO, DMF, ACN ve farklı oranlarda DMSO-EtOH, DMF-EtOH'de çözülmüş 2×10^{-5} M Cl-HPBT'nin absorpsiyon spektrumu Şekil 4.3'te, Cl-HPBT'nin üzerine 2×10^{-3} M CN^- çözeltisi (50 μ L) eklenmesi sonucunda elde edilen absorpsiyon spektrumları ise Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere Cl-HPBT ve CN^- etkileşiminin en yüksek molar absorptivite gösterdiği çözücü DMSO'dur ($\epsilon = 1.58 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Diğer iyonların renk değişimleri ve absorbans değerleri de benzer deneysel koşullarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara ait spektrumlar Şekil 4.5(a)'da, renk değişimleri ise Şekil 4.5(b)'de verilmiştir. Şekil 4.5 (a)'da görüldüğü gibi HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonları aynı dalga boyunda oldukça yüksek absorbans vermektedir. Benzer renk değişimleri çözücü olarak DMF, DMSO-EtOH ve DMF-EtOH kullanıldığı durumda da gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Farklı çözücülerde çözülmüş Cl-HPBT'nin (2×10^{-5} M) absorpsiyon spektrumları.



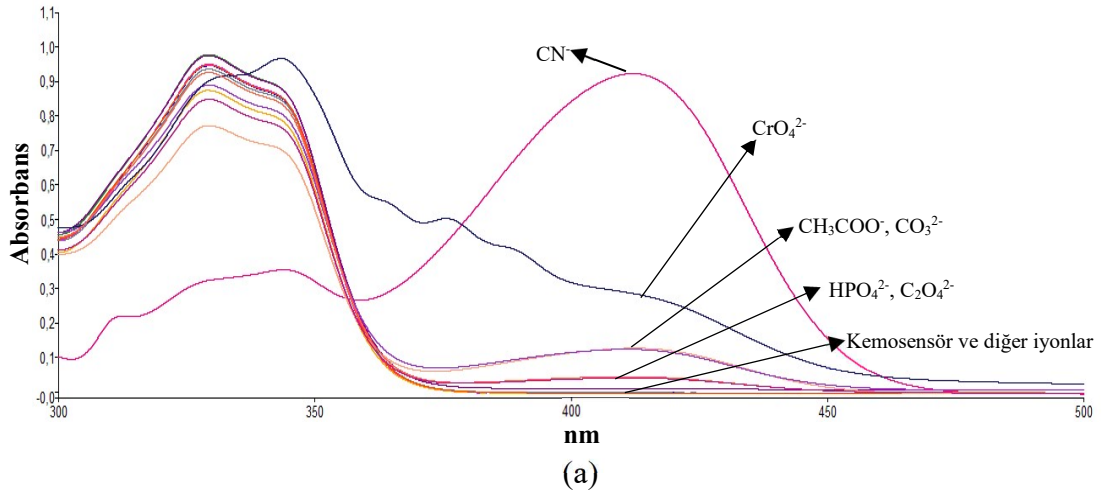
Şekil 4.4. Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında çözülmüş Cl-HPBT (2×10^{-5} M) üzerine CN^- (2×10^{-3} M, 50 μL) ilavesiyle elde edilen absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.5. DMSO’da çözülmüş Cl-HPBT (5×10^{-5} M) ile diğer iyonların (2×10^{-2} M) etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) gözlenen renk değişimleri (2 eş değer).

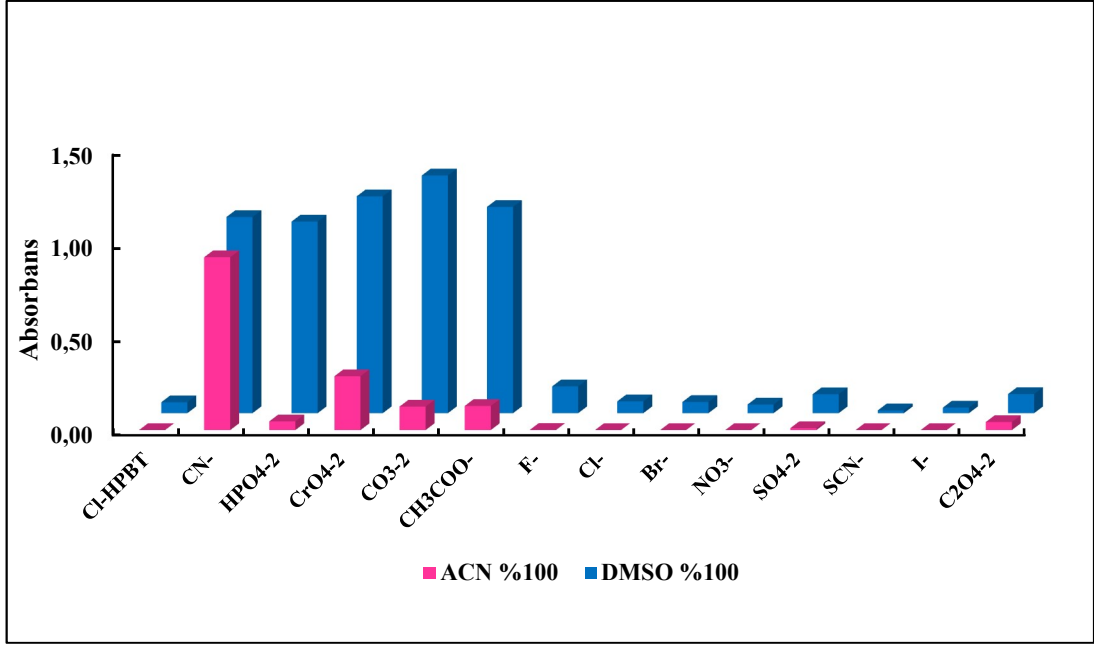
Çözücü olarak ACN kullanıldığı durumda ise diğer iyonlardan farklı olarak CN^- iyonlarına ait ayırt edici bir absorbans ve renk farkı ortaya çıkmıştır (Şekil 4.6). Ancak DMSO’da gözlenen absorbans değerlerinden daha düşük değerler elde edilmiştir. Bu nedenle farklı oranlarda ACN-DMSO karışımları ile benzer deneyler tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ACN-DMSO karışımlarına ait spektrumlar ve renk değişimleri EK-2’de (Şekil E2.1-Şekil E2.4) verilmiştir.

Şekil 4.5 ve farklı oranlarda ACN-DMSO karışımlarına ait sonuçlar (EK-2 Şekil E2.1-E2.4) incelendiğinde, ortamda düşük oranda DMSO olduğu durumda bile HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının CN^- ’ye yakın absorbans ve renk değişimi verdiği gözlenmiştir.

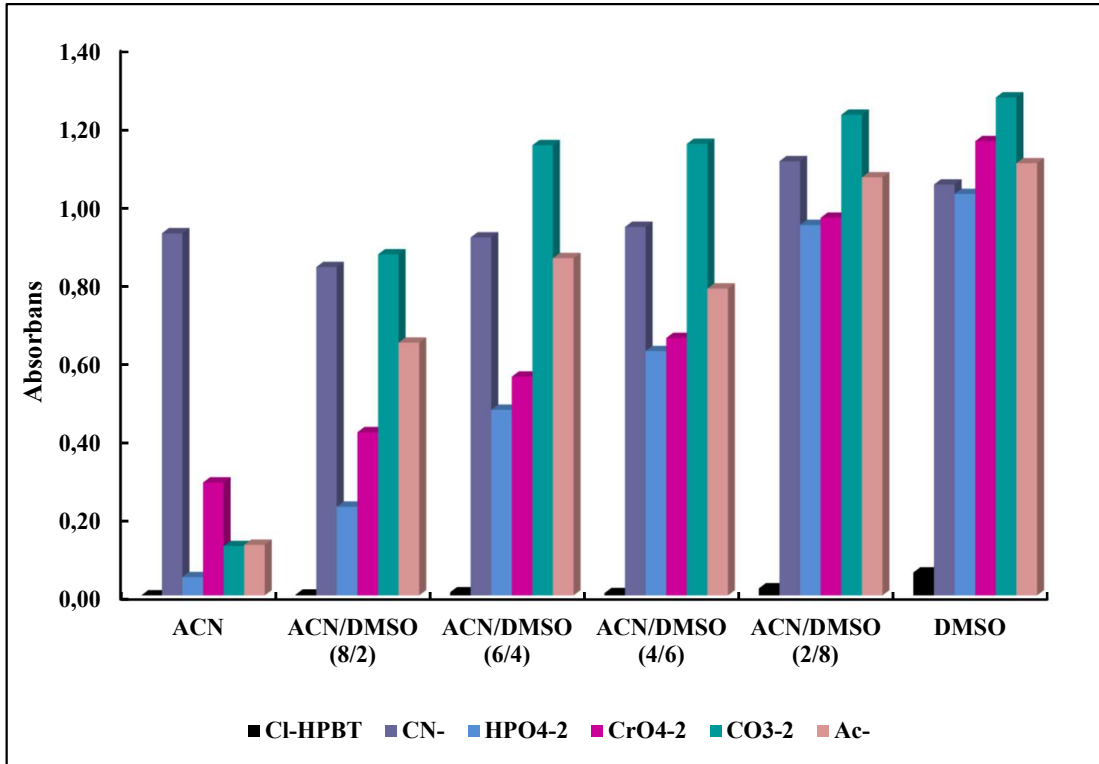


Şekil 4.6. ACN ile seyreltilmiş Cl-HPBT (5×10^{-5} M) ile diğer iyonların (2×10^{-2} M) etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) gözlenen renk değişimleri (2 eş değer).

Çözücü olarak sadece ACN ve DMSO kullanıldığı durumda Cl-HPBT ile diğer iyonların etkileşimini gösteren absorbans değerlerine ait grafik Şekil 4.7’de, farklı oranlarda ACN-DMSO karışımları kullanıldığı durumda Cl-HPBT ile CN^- ve HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen absorbans değerlerine ait grafik ise Şekil 4.8’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 bir arada değerlendirildiğinde sadece ACN kullanıldığı durumda diğer iyonların kayda değer bir absorbans değeri vermediği gözlemlendiğinden bundan sonraki deneylerde çözücü olarak ACN kullanılmıştır.



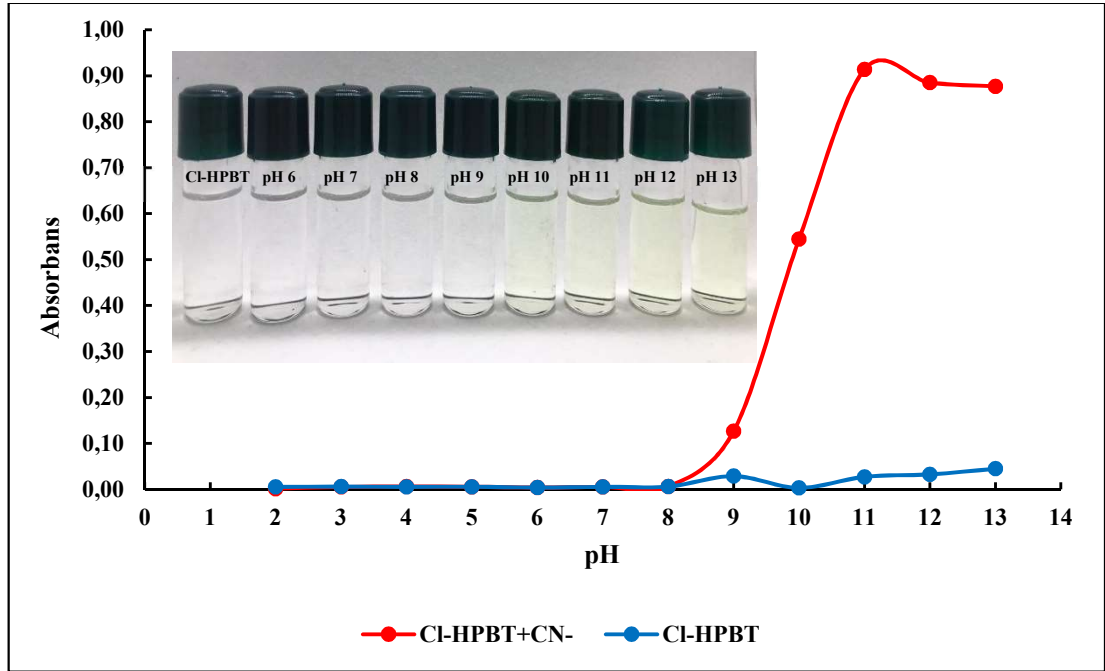
Şekil 4.7. ACN ve DMSO ile seyreltilmiş Cl-HPBT (5×10^{-5} M) ile diğer iyonların (2×10^{-2} M) etkileşimi sonucu elde edilen absorbans değerleri (2 eş değer).



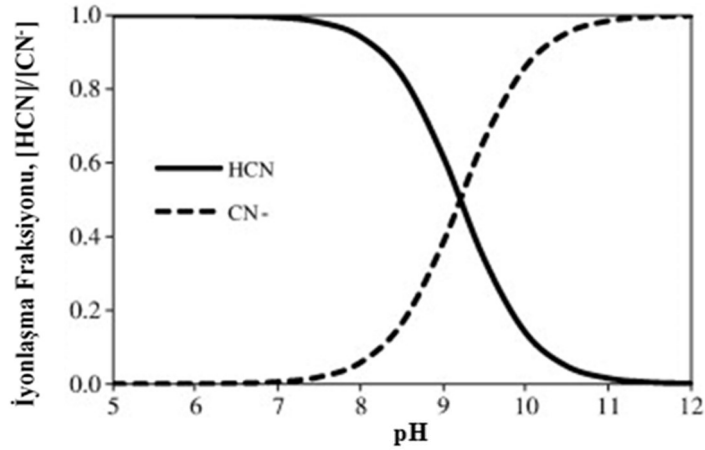
Şekil 4.8. Farklı oranlarda ACN-DMSO karışımları ile seyreltilmiş Cl-HPBT (5×10^{-5} M) ile CN^- , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının (2×10^{-2} M) etkileşimi sonucu elde edilen absorbans değerleri (2 eş değer).

4.3. pH Etkisi

Cl-HPBT ve CN^- etkileşimi için uygun pH değerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.10’da teorik olarak pH’a bağlı HCN- CN^- dönüşüm dengesi görülmekte olup, bu denge grafiğinde pH 8,0’dan itibaren ortamda CN^- iyonlarının oranı artmaktadır [61]. Bu çalışmada da pH taraması ile ilgili deneylerde benzer sonuçlar gözlenmiş olup, Şekil 4.9’da görüldüğü gibi pH 8’den itibaren Cl-HPBT ve CN^- içeren çözeltilerde absorban artmaya başlamış ve pH 11’de maksimum değere ulaşmıştır (412 nm). Tek başına Cl-HPBT’nin pH taramasına bakıldığında ise pH değişimi ile birlikte absorbansta (412 nm) önemli oranda değişim gözlenmemiştir. Bu durum pH ile birlikte absorbanstaki değişimin CN^- iyonlarının etkisinden kaynaklandığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda çalışma pH’ı 11,0 olarak seçilmiştir.



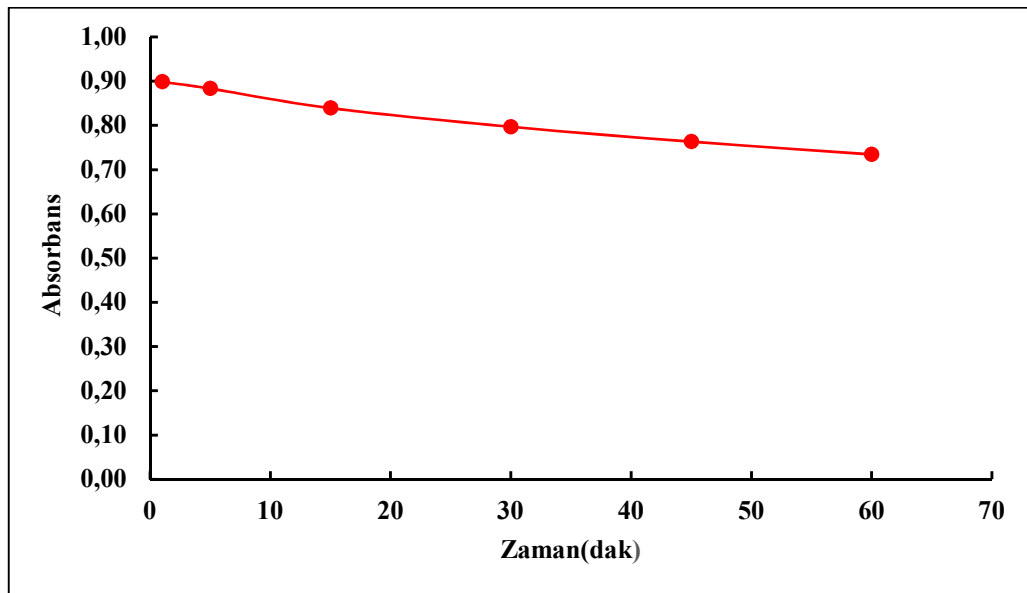
Şekil 4.9. Cl-HPBT ve Cl-HPBT+ CN^- üzerine pH etkisi.



Şekil 4.10. 25⁰C'de sulu çözeltide HCN ve CN⁻'nin pH'a bağlı teorik iyonlaşma eğrisi [61].

4.4. Etkileşim Süresinin Etkisi

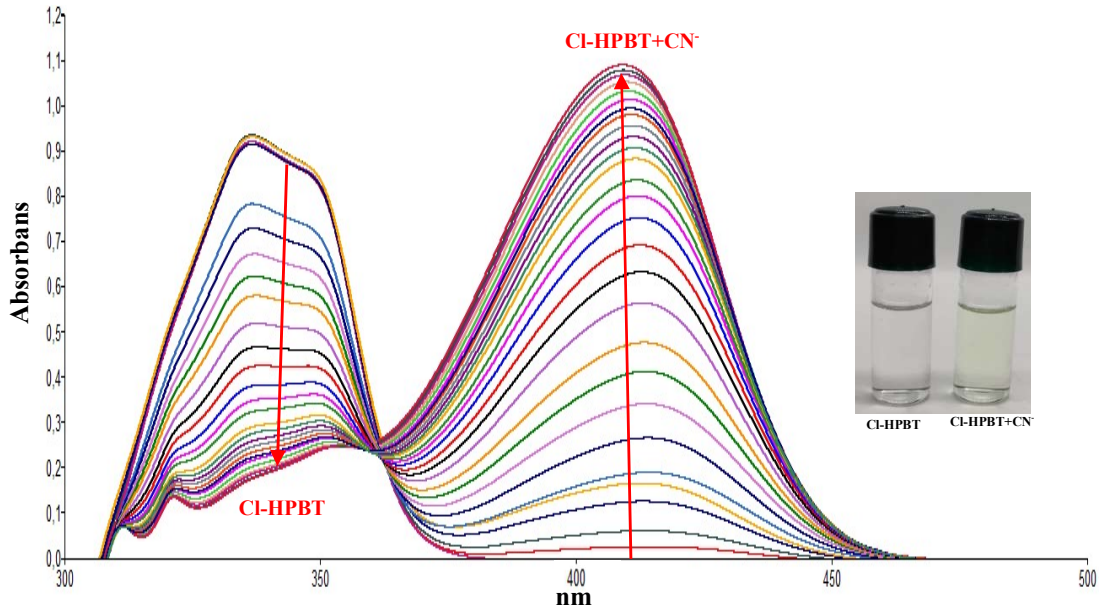
Cl-HPBT ile CN⁻ etkileşimine zamanın etkisini belirleyebilmek amacıyla Cl-HPBT üzerine CN⁻ çözeltisi eklendikten sonra farklı zaman dilimlerinde alınan sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi etkileşimin hızla gerçekleştiği ve zamanla absorbans değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda Cl-HPBT üzerine CN⁻ çözeltisi eklendikten sonra spektrumlar kaydedilmiştir.



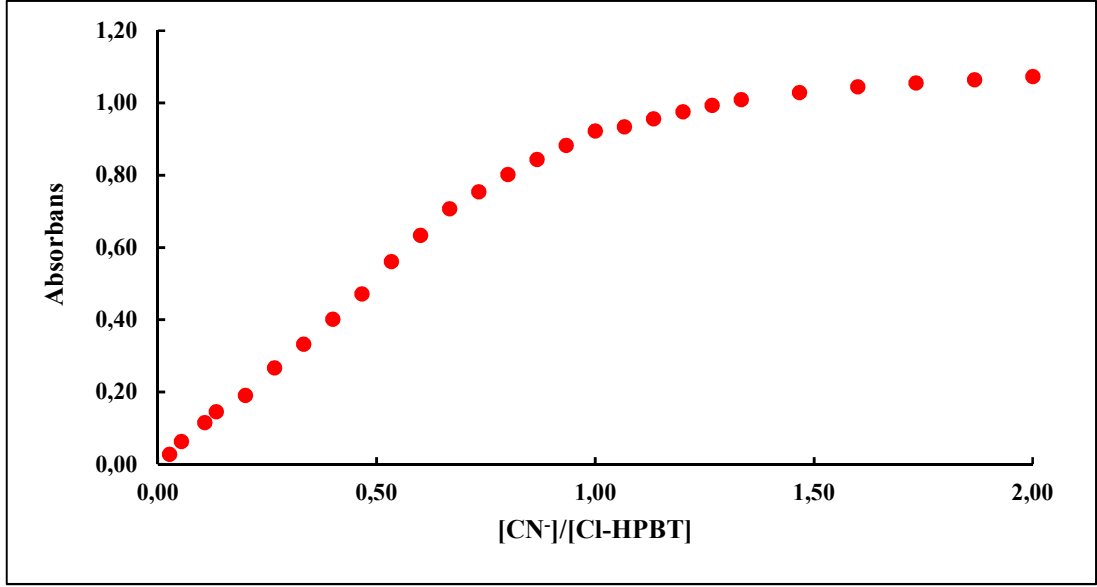
Şekil 4.11. Cl-HPBT ve CN⁻ iyonlarının etkileşim sürelerinin etkisi.

4.5. UV-GB Titrasyonu

CN⁻ iyonlarının Cl-HPBT'ye eklenmesiyle gerçekleştirilen UV-GB titrasyon çalışmaları Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cl-HPBT'ye ait 343 nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı bulunmaktadır ($\epsilon = 1,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CN⁻ iyonları eklendikçe 343 nm'deki absorpsiyonun kademeli olarak azaldığı ve 412 nm merkezli yeni bir absorpsiyon bandının ortaya çıktığı görülmektedir. 362 nm'de gözlenen belirgin izosbestik nokta, kararlı yeni bir türün oluştuğunun göstergesidir. Şekil 4.13'te ise [CN⁻]/[Cl-HPBT] oranına karşılık 412 nm'deki absorpsiyon değişimini gösteren grafik verilmiştir. Bu grafikte [CN⁻]/[Cl-HPBT] oranının 1 olduğu duruma kadar absorpsiyon değerleri lineer artmaktadır, bu da Cl-HPBT ve CN⁻ iyonlarının bire bir oranında etkileşime girdiğini göstermektedir.



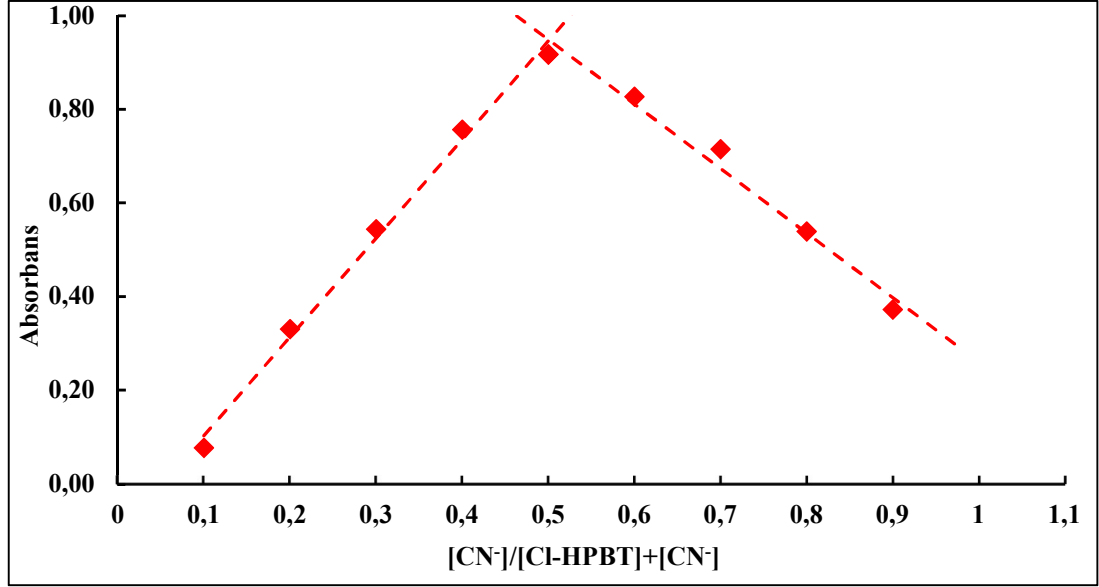
Şekil 4.12. Cl-HPBT ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$, 3 mL) ile 0,03-2,00 eş değer CN⁻ iyonlarının UV-GB titrasyonu ve renk değişimi.



Şekil 4.13. [CN⁻]/[Cl-HPBT] oranına karşı absorbanıs değişimi.

4.6. Cl-HPBT ile CN⁻ Etkileşim Stokiyometrisinin ve Bağlanma Sabitinin Belirlenmesi

Şekil 4.13'ten etkileşimin 1:1 olduğu görülmekle birlikte bunu teyit etmek amacıyla Job's yöntemi uygulanarak, Cl-HPBT ve CN⁻ iyonlarının etkileşim stokiyometrisi belirlenmiştir. Job's yöntemine ait grafik Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekilde grldğu gibi CN⁻/(Cl-HPBT+CN⁻) mol oranının 0,5 olduğu noktada iki eğri kesişmektedir. Bu ise Cl-HPBT'nin 1:1 oranında CN⁻ ile etkileştiğini göstermektedir.



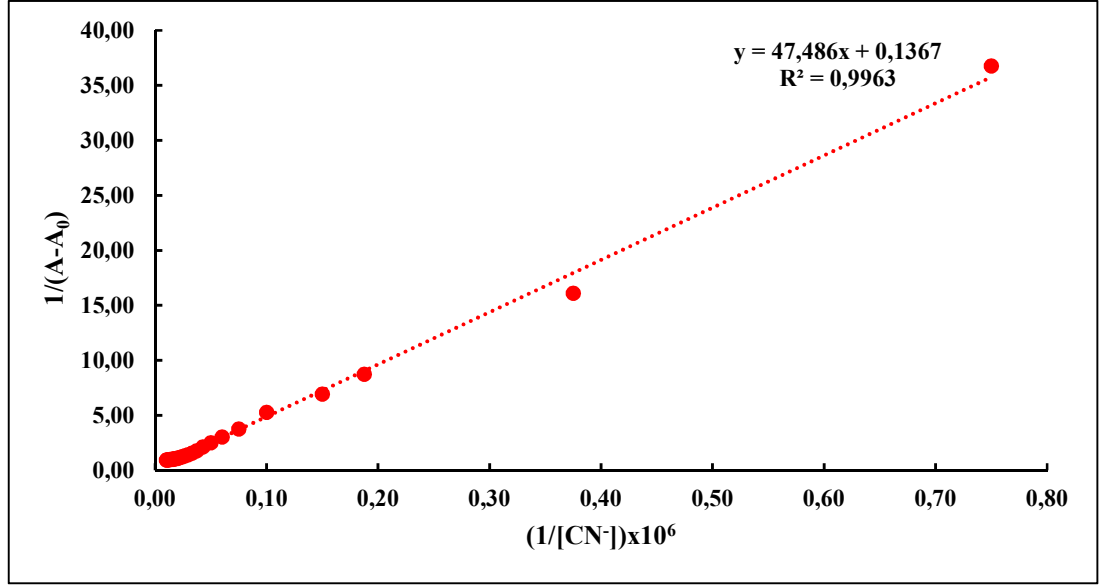
Şekil 4.14. Cl-HPBT ve CN⁻ arasındaki Job's grafiği.

Bir sensör ile bir iyon arasındaki etkileşime ait K_a bağlanma sabiti Benesi-Hildebrand eşitliğinden hesaplanabilir [62]. Bu çalışmada da Cl-HPBT ile CN⁻ etkileşimine ait K_a bağlanma sabiti UV-GB titrasyon sonuçları kullanılarak Benesi-Hildebrand eşitliğinden hesaplanmıştır (Eşitlik 4.1).

$$\frac{1}{A-A_0} = \frac{1}{K_a(A_{max}-A_0)[c]} + \frac{1}{A_{max}-A_0} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Bu eşitlikte, [c]: Eklenen iyonun derişimini, A_0 : Belirli bir dalga boyunda kemosensör çözeltisinin absorbansını, A: Belirli bir dalga boyunda iyonun ilavesinden sonra kemosensör çözeltisinin absorbansını, A_{max} : Kemosensörün iyon ile doygunluk derişiminde absorbansını ve K_a : Bağlanma sabiti değerini ifade etmektedir.

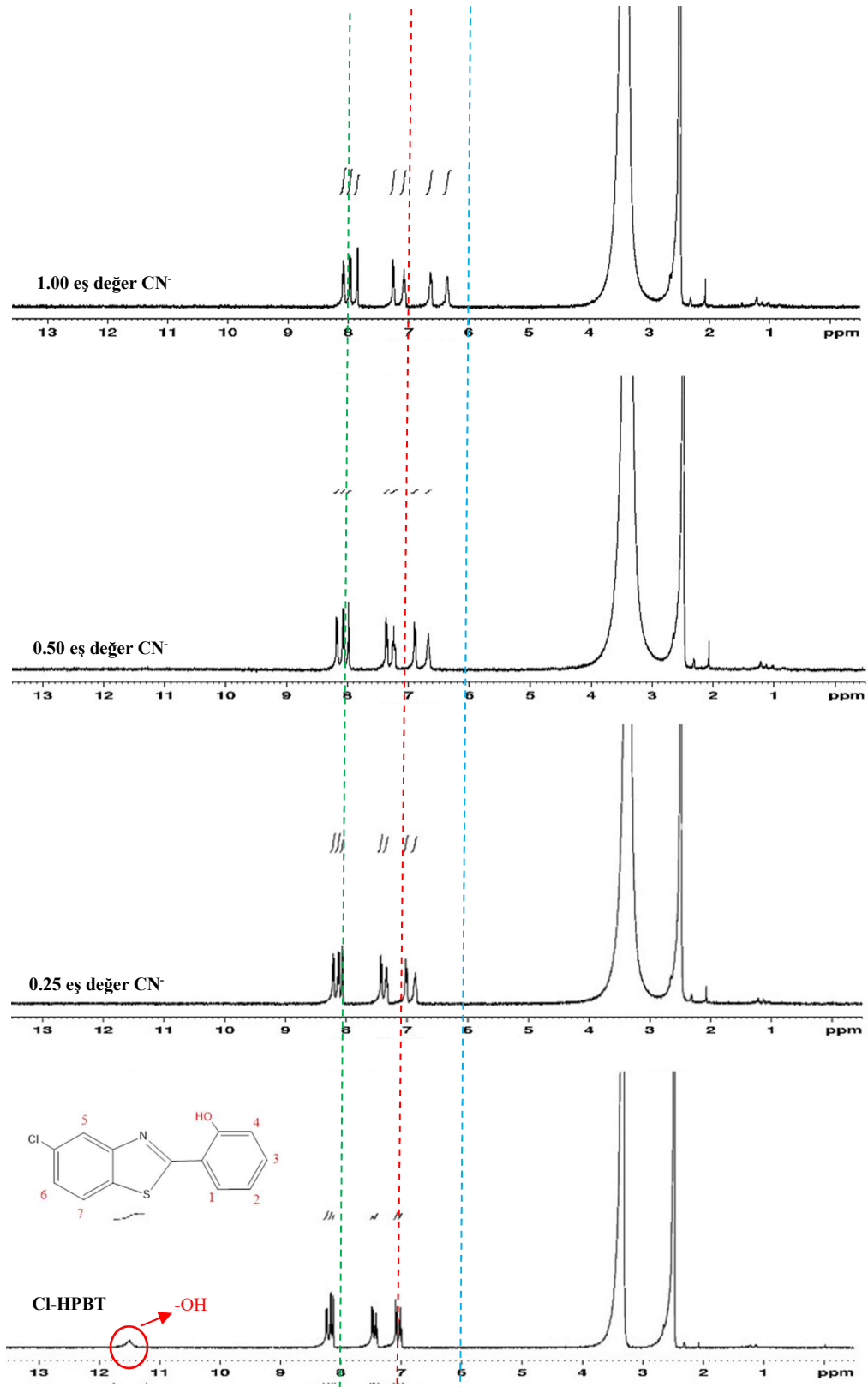
Bu eşitliğe göre $1/[CN^-]$ 'e karşı $1/(A-A_0)$ grafiğinin eğimi ve kesim noktasından K_a bağlanma sabiti hesaplanabilir. Bu çalışmaya ait Benesi-Hildebrand grafiği Şekil 4.15'te verilmiş olup, K_a değeri $2,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. CN^- 'nin Cl-HPBT ile bağlanma sabitinin tayini için Benesi-Hildebrand grafiği.

4.7. 1H -NMR Titrasyonu

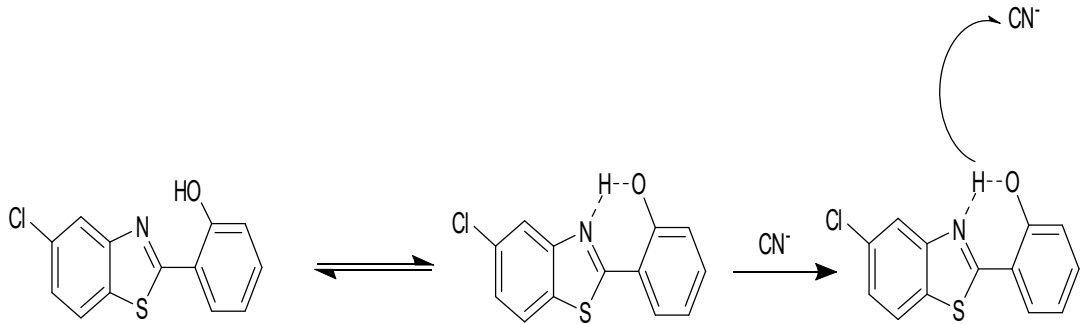
CN^- ve Cl-HPBT arasındaki etkileşim mekanizmasını açıklamak amacıyla, Cl-HPBT üzerine farklı oranlarda CN^- eklenerek 1H -NMR titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için, DMSO- d_6 'da çözülmüş Cl-HPBT (0,005 mmol) çözeltisi üzerine yine DMSO- d_6 'da çözülmüş 0,067 M CN^- çözeltisinden 18,75-75,00 μL arasında (0,25-1,00 eş değer) eklenmiştir. Her bir ekleden sonra 1H -NMR spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. 0,25-1,00 eş değer CN^- iyonları ile Cl-HPBT'nin $^1\text{H-NMR}$ titrasyonu (Çözücü: $\text{DMSO-}d_6$).

Şekil 4.16'da 11,50 ppm'de görülen singlet pik Cl-HPBT yapısındaki -OH protonuna aittir. Cl-HPBT üzerine CN⁻ çözeltisinin eklenmesiyle 11,50 ppm'deki pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1 eş değer CN⁻ iyonu ekleninceye kadar titrasyona devam edildiğinde aromatik proton sinyalleri de hafifçe yüksek alana kaymaktadır. Bu durum hidroksil grubundaki protonun uzaklaşması ile açıklanabilir. Buna ek olarak, Şekil 4.3'te UV-GB spektrumlarında nispeten bazik çözücü DMSO'da daha yüksek dalga boyunda (~430 nm) yeni bir absorpsiyon bandının gözlenmesi, Cl-HPBT'deki hidroksil grubu ile DMSO etkileşiminden kaynaklanabilir. H-bağı oluşturma kapasitesi düşük olan DMSO gibi bir çözücüde bile Cl-HPBT'ye ait kırmızıya kayan yeni bir bant gözlenmesi molekül içi H-bağı oluşumunu göstermektedir. Bu sonuçlar molekül içi H-bağı üzerinden yürüyen deprotonasyon mekanizmasını desteklemektedir [50].

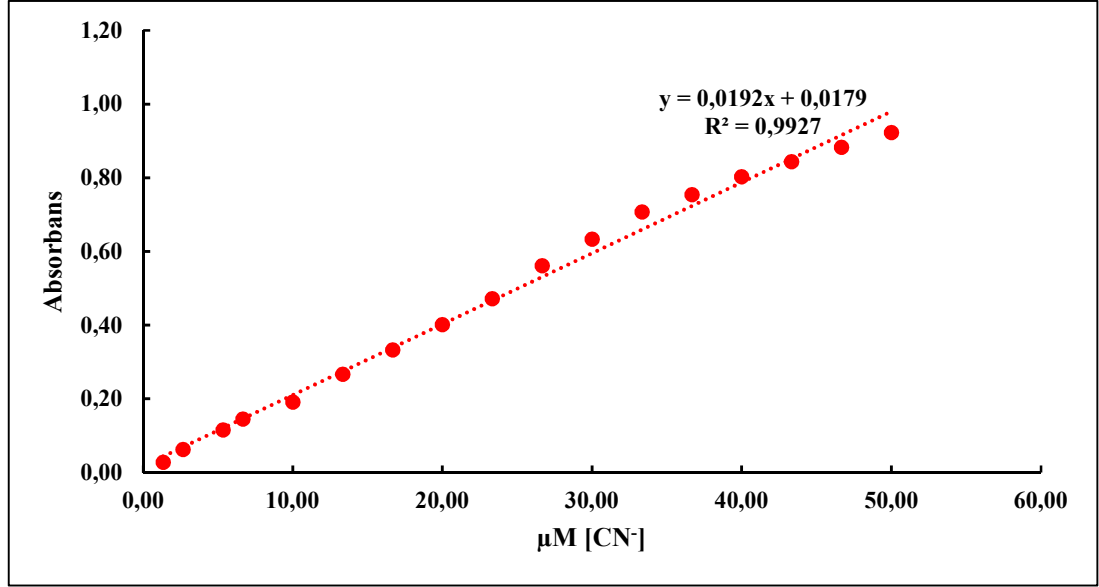
¹H-NMR titrasyonu ve UV-GB spektrum sonuçlarına göre Cl-HPBT ve CN⁻ iyonları arasındaki olası etkileşim mekanizması Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Cl-HPBT ve CN⁻ etkileşimi için önerilen mekanizma.

4.8. CN⁻ İyonları Tayin Yönteminin Analitik Performans Özellikleri

Cl-HPBT ile CN⁻ iyonlarının UV-GB titrasyonundan elde edilen sonuçlar doğrultusunda, CN⁻ derişimine bağlı olarak absorbans değişiminin lineer artış gösterdiği bölge kalibrasyon aralığı olarak seçilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. CN⁻ iyonları derişimine karşı absorbans değişimi.

CN⁻ iyonlarının tayininde; gözlenebilme sınırı = $3s/m$, tayin sınırı = $10s/m$ eşitliklerinden hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde "s" en düşük absorbans değerinin okunduğu $1,3 \mu\text{M}$ CN⁻ iyonlarını içeren çözeltinin 10 tekrarlı ölçümlerine ait standart sapma, "m" ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Yönteme ait kalibrasyon aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve Benesi-Hildebrand etkileşim sabiti değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cl-HPBT ile CN⁻ iyonlarının tayin yöntemine ait analitik performans özellikleri.

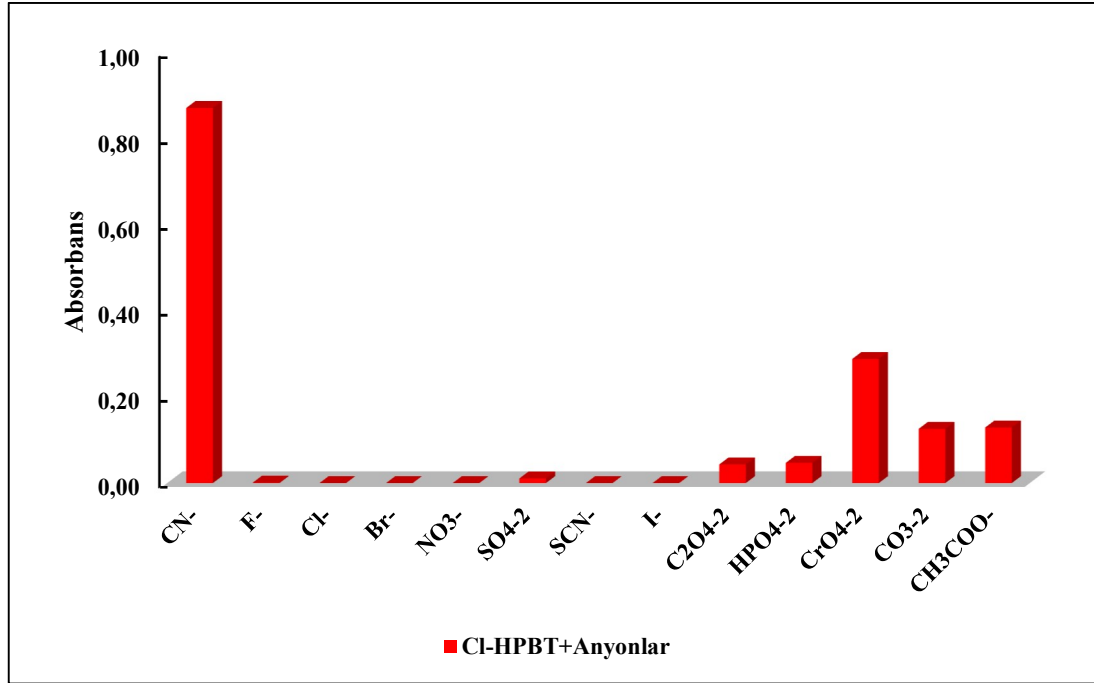
| PARAMETRE | ANALİTİK ÖZELLİK |
|--|-------------------|
| Kalibrasyon Aralığı (μM) | 1,3 - 50 |
| Gözlenebilme Sınırı (LOD) (μM) ($3s/m$) | 0,54 |
| Tayin Sınırı (LOQ)(μM) ($10s/m$) | 1,8 |
| Benesi-Hildebrand Sabiti (M^{-1}) | $2,9 \times 10^3$ |

4.9. Yabancı İyon Etkisi (Kemosensörün Seçiciliği)

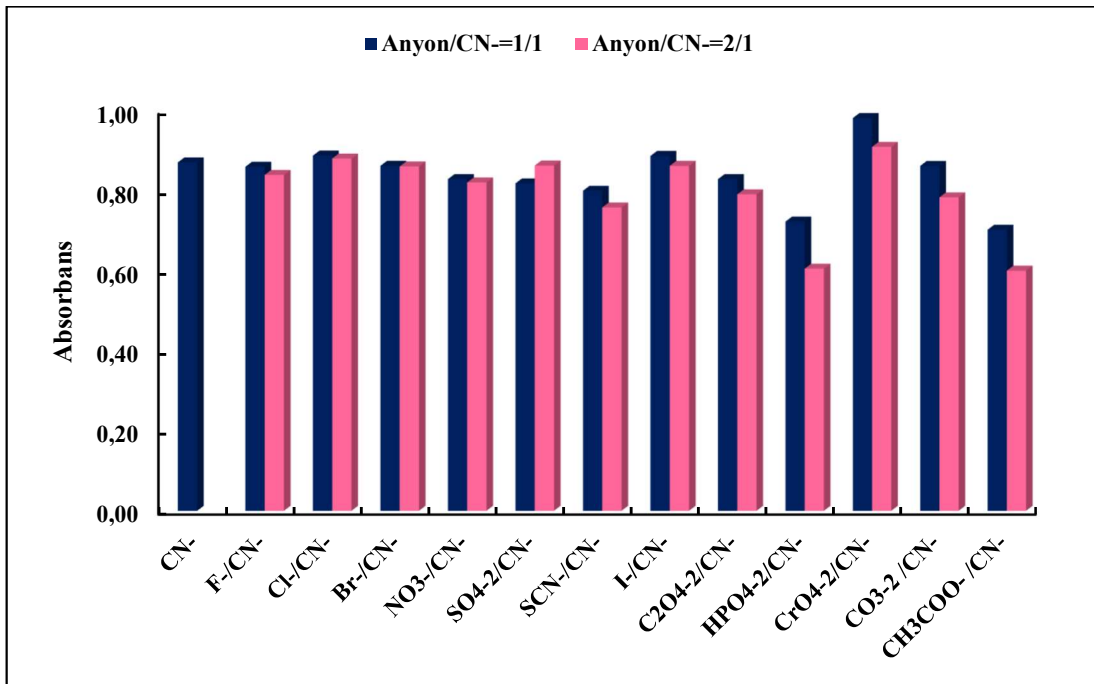
Bölüm 4.2.'de verildiği üzere Cl-HPBT ile $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- iyonlarının etkileşimi sonucunda düşükde olsa 412 nm civarında absorbans artışı

gözlenmiştir (Şekil 4.19). Bu nedenle diğer iyonların etkisini belirlemek amacıyla CN⁻ çözeltisine 1 ve 2 eş değer oranlarında diğer iyonlardan eklenerek spektrumlar alınmış ve sadece CN⁻ iyonlarının bulunduğu durumdaki absorban değerleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.20). Şekil 4.20’de görüldüğü gibi CH₃COO⁻ ve HPO₄²⁻ iyonlarının düşük oranda da olsa girişim etkisi bulunmaktadır.

Anyonların bir reseptör ile etkileşiminde iki olasılık söz konusudur; i) anyon reseptör ile hidrojen bağı yapabilir, ii) nükleofilik katılma reaksiyonu verebilir. Anyonların sulu ortamda hidrojen bağı yapma eğilimi, elektronegatifliğe bağlı olarak F⁻ > AcO⁻ > H₂PO₄⁻ > N₃⁻ ~ CN⁻ sırasına göre olduğu bilinmektedir. Bu durumda CH₃COO⁻ ve H₂PO₄⁻ iyonlarının Cl-HPBT ile hidrojen bağı yaparak CN⁻ iyonlarının etkileşimini engellediği yorumu yapılabilir. CrO₄²⁻ iyonlarının etkisi ise CrO₄²⁻ çözeltisinin kendine has sarı renginden kaynaklanmaktadır. CrO₄²⁻ çözeltisi Cl-HPBT + CN⁻ çözeltisi ile benzer renktedir ve aynı dalgaboyunda kayda değer bir absorban değerine sahiptir. Bu etki CrO₄²⁻ ve CN⁻ iyonlarının bir arada olduğu deneylerde de gözlenmiştir (Şekil 4.20). Şekil 4.20’de görüldüğü üzere CrO₄²⁻ ve CN⁻ iyonlarının bir arada olduğu duruma ait absorban değeri, sadece CN⁻ iyonlarının olduğu durumdaki absorban değerinden daha yüksek çıkmıştır. Bu da CrO₄²⁻ iyonlarının girişim etkisinden ziyade aynı dalgaboyunda absorban vermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. ACN ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile iyonların etkileşimi sonucu elde edilen absorbans değerleri (2 eş değer).



Şekil 4.20. ACN ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile iyonların CN⁻ varlığında etkileşimi sonucu elde edilen absorbans değerleri.

4.10. Su Numunelerinde CN⁻ Tayini

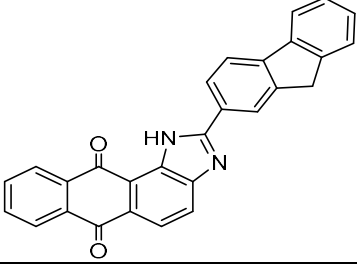
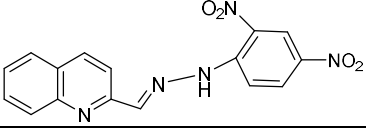
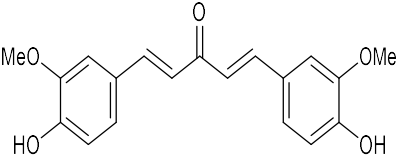
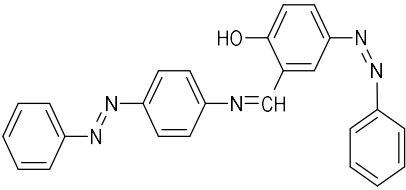
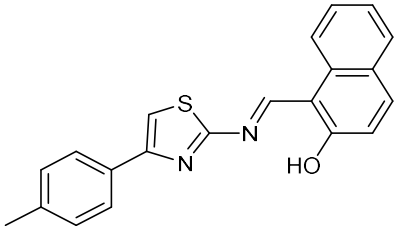
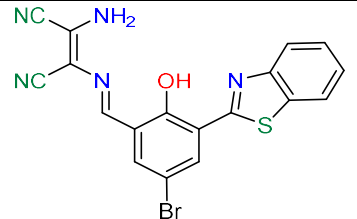
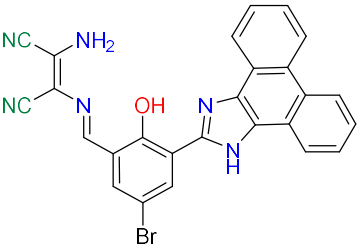
Farklı bölgelerden alınan su numunelerine bilinen derişimlerde CN⁻ iyonları eklenerek alınan ölçümlere ait sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan % geri kazanım ve % bağıl hata değerleri hesaplanmış olup, geri kazanım değerleri % 95- 98 arasında bulunmuştur.

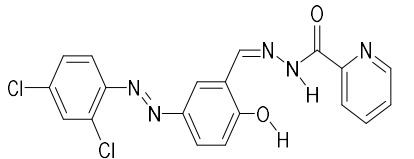
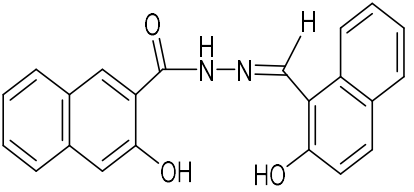
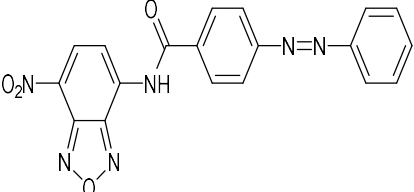
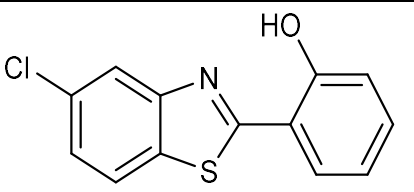
Çizelge 4.2. Su numunelerinde CN⁻ iyonlarının tayini (N=3).

| Örnek | Eklenen [CN ⁻] (µM) | Bulunan [CN ⁻] (µM) | Geri Kazanım (%) | Bağıl Standart Sapma(%) |
|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------|
| Kaynak Suyu (maden yatağına yakın) | 0 | - | - | - |
| | 20,0 | 19,3 | 96,5 | 4,60 |
| | 30,0 | 28,6 | 95,3 | 2,62 |
| | 50,0 | 48,7 | 97,4 | 1,12 |
| Dere Suyu (maden yatağına yakın) | 0 | - | - | - |
| | 20,0 | 19,9 | 99,7 | 7,59 |
| | 30,0 | 28,8 | 96,1 | 3,98 |
| | 50,0 | 49,8 | 99,5 | 1,48 |
| Çeşme Suyu (Beytepe) | 0 | - | - | - |
| | 20,0 | 19,9 | 99,4 | 3,57 |
| | 30,0 | 29,9 | 99,7 | 1,86 |
| | 50,0 | 49,9 | 99,8 | 1,13 |
| İçme Suyu | 0 | - | - | - |
| | 16,0 | 15,8 | 98,8 | 2,60 |
| | 33,3 | 32,6 | 97,9 | 0,894 |
| | 50,0 | 49,7 | 99,4 | 0,613 |

Çizelge 4.3’te CN⁻ tayini ile ilgili literatürde yer alan benzer çalışmalar verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen gözlenebilme sınırı, diğer çalışmalarla kıyaslanabilir bir değerdedir.

Çizelge 4.3. Cl-HPBT ile literatürde yer alan diğer kemosensörlerin CN⁻ tayinindeki performanslarının karşılaştırılması.

| Kemosensörün Yapısı | Çözücü | Gözlenebilme Sınırı / Bağlanma Sabiti | Referans |
|---|---------------------------------|--|----------|
|  | ACN:H ₂ O (8:2) | 5,3 µM / 2,1 × 10 ⁴ M ⁻¹ | [46] |
|  | DMSO:H ₂ O (7:3) | 0,4 µM / 1,7 × 10 ³ M ⁻¹ | [48] |
|  | ACN- H ₂ O (98:2) | 0,3 µM / 9,0 × 10 ⁶ M ⁻¹ | [62] |
|  | ACN | 1,9 µM / 5,5 x 10 ³ M ⁻¹ | [63] |
|  | DMSO | 19,4 µM / 5,7 × 10 ² M ⁻¹ | [64] |
|  | ACN:H ₂ O (9:1) | 0,9 µM / - | [65] |
|  | ACN:H ₂ O (9:1) | 0,7 µM / - | [65] |

| | | | |
|---|--------------------------------|---|---------------|
|  | DMSO-H ₂ O (6:4) | 6,4 μM / 3,2 × 10 ⁸ M ⁻¹ | [66] |
|  | DMSO:H ₂ O (3:7) | 0,8 μM / - | [67] |
|  | EtOH:H ₂ O (3:7) | 1,9 μM / 4,8 × 10 ³ M ⁻¹ | [68] |
|  | ACN | 0,5 μM / 2,9 × 10 ³ M ⁻¹ | Bu çalışma |

5. SONUÇLAR

CN⁻ iyonlarının UV-GB absorpsiyon spektroskopisiyle tayini için kemosensör olarak 5-kloro-2-(2'-hidroksifenil)benzotiyazol (Cl-HPBT) kullanılmıştır. Kemosensör, ABT ve salisilaldehitten sentezlenmiştir. Yapısı FT-IR, ¹H-NMR, elementel analiz ve GC-MS ile aydınlatılmıştır.

Cl-HPBT ile CN⁻ etkileşimi, farklı polaritelere sahip organik çözücü ve çözücü karışımlarında hazırlanan kemosensör kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla DMSO, DMF, ACN ve farklı oranlarda DMSO-EtOH, DMF-EtOH kullanılmıştır. Çözücü olarak ACN kullanıldığı durumda diğer iyonlardan farklı olarak CN⁻ iyonlarına ait ayırt edici bir absorbans ve renk farkı ortaya çıkmıştır.

Cl-HPBT ve CN⁻ etkileşimi için uygun pH değerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda çalışma pH'ı 11,0 olarak seçilmiştir. Bu etkileşime zamanın etkisi incelendiğinde, Cl-HPBT ve CN⁻ etkileşiminin hızla gerçekleştiği ve zamanla absorbans değerlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

CN⁻ iyonlarının Cl-HPBT'ye eklenmesiyle gerçekleştirilen UV-GB titrasyon çalışmaları sonucunda [CN⁻]/[Cl-HPBT] oranının 1 olduğu duruma kadar absorbans değerleri lineer artış göstermiş ve çalışma aralığı 1,3-50 µM olarak belirlenmiştir. Cl-HPBT ve CN⁻ iyonlarının etkileşim stokiometrisinin 1:1 olduğu Job's yöntemi uygulanarak doğrulanmıştır. Etkileşim mekanizması ise ¹H-NMR titrasyonu ile açıklanmıştır.

Cl-HPBT ile CN⁻ etkileşimine ait K_a bağlanma sabiti UV-GB titrasyon sonuçları kullanılarak Benesi-Hildebrand eşitliğinden 2,9 x 10³ M⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Cl-HPBT ile CN⁻ iyonlarının tayininde gözlenebilir sınıırı 0,5 µM, tayin sınıırı 1,8 µM olarak hesaplanmıştır.

Cl-HPBT ile CN⁻ iyonlarının tayininde, diğer iyonların etkisini belirlemek amacıyla CN⁻ çözeltilisine 1 ve 2 eş değer oranlarında F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SCN⁻, I⁻, C₂O₄²⁻, HPO₄²⁻, CrO₄²⁻, CO₃²⁻ ve CH₃COO⁻ iyonları eklenmiş ve elde edilen sonuçlar

doğrultusunda diğler iyonların kayda değler bir absorbands değeri ve renk vermediğı, ancak CH_3COO^- ve HPO_4^{2-} iyonlarının düşük oranda da olsa girişim etkisi bulunduğı görölmüşür.

CN^- tayini için önerilen yöntemin uygulanabilirliğini göstermek amacıyla kaynak suyu, dere suyu, çeşme suyu ve içme suyu gibi farklı su örneklerine belirli miktarlarda CN^- iyonu eklenerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda %95-98 arasında geri kazanım değlerleri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. P.D. Beer, P.A. Gale, Anion Recognition and Sensing The State of the Art and Future Perspectives. *Angewandte Chemie-International Edition*, (2001). 4(3): p. 486-516.
2. A.J. David, Why Are So Many Food Plants Cyanogenic? *Phytochemistry*, 1998. 47(2): p. 155-162.
3. D. Chen, R.J. Letcher, S. Chu, Novel methoxylated polybrominated diphenoxybenzene congeners and possible sources in herring gull eggs from the Laurentian Great Lakes of North America. *Environ Sci Technol*, (2011). 45(22): p. 9523-30.
4. F.P. Simeonova, L. Fishbein, Hydrogen cyanide and cyanides : human health aspects. *International Programme on Chemical S*, 2004. 1: p. 4-10.
5. Z. Yang, Z. Liu, Y. Chen, X. Wang, A new ratiometric and colorimetric chemosensor for cyanide anion based on coumarin-hemicyanine hybrid. *Org Biomol Chem*, (2012). 10(26): p. 5073-6.
6. S.J. Hong, J. Yoo, S.H. Kim, J.S. Kim, Beta-vinyl substituted calix[4]pyrrole as a selective ratiometric sensor for cyanide anion. *Chem Commun (Camb)*, 2009(2): p. 189-91.
7. X. Wu, B. Xu, H. Tong, Highly Selective and Sensitive Detection of Cyanide by a Reaction-Based Conjugated Polymer Chemosensor. *Macromolecules*, (2011). 44(11): p. 4241-4248.
8. K. Ganesan, S.K. Raza, R. Vijayaraghavan, Chemical warfare agents. *J Pharm Bioallied Sci*, (2010). 2(3): p. 166-78.
9. A. Akcil, First application of cyanidation process in Turkish gold mining and its environmental impacts. *Minerals Engineering*, 2003. 15(9): p. 695-699.
10. W.P. Griffith, Cyanide complexes of the transition metals. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1962. 16(2): p. 188-207.
11. R.O. Ramabhadran, Y. Hua, C vs N: which end of the cyanide anion is a better hydrogen bond acceptor? *J Phys Chem A*, (2014). 118(35): p. 7418-23.

12. R.S. Ghosh, D.A. Dzombak, S.M. Drop, in Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk and Management. **2006**, Boca Raton, FL: CRC Press. 616.
13. C. Pohlandt, E.A. Jones, A.F. Lee, A Critical-Evaluation Of Methods Applicable To The Determination Of Cyanides. Journal Of The South African Institute Of Mining And Metallurgy, (**1983**). 83(1): p. 11-19.
14. World Health Organization, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2009**, WHO: Geneva, Switzerland.
15. J.S. Hubbard, N.H. Horowitz, The Origin Of Life. Annual Reviews, **1974**(3079): p. 393-406.
16. M. Lechtenberg, Cyanogenesis in Higher Plants and Animals, in eLS. (**2011**).
17. I.B. Waer, W. Masri, N. Chaouali, Acute Cyanide Poisoning from Jewelry Cleaning Solutions. Arab Journal of Forensic Sciences and Forensic Medicine, (**2015**). 1(1): p. 134-137.
18. U.S. Environmental, Toxicological Review Of Hydrogen Cyanide And Cyanide Salts. **2010**, Environmental Protection Agency: Washington DC, U.S.
19. J.M. Carman, T. Hull Experimental parameters affecting the performance of the Purser furnace: a laboratory-scale experiment for a range of controlled real fire conditions. Polymer International, **2000**. 49: p. 1256-1258.
20. V. Ekimov, Medical Aspects Of Biological Warfare. Vol. 41. **1976**, Fort Sam Houston, Texas: Office of The Surgeon General Borden Institute US Army Medical Department Center and School Health Readiness Center of Excellence.
21. European Commission, Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Cyanide (HCN, KCN, NaCN). Scientific Committee on Occupational Exposure Limit Values, **2010**: p. 47.
22. G. Pavlakovic, A. Rathinavelu G.E. Isom, MK-801 Prevents Cyanide-Induced Changes of Fos Levels in Rat Brain Neurochemical Research, **1994**. 19(10): p. 1289-1294.
23. F.P. Simeonova, Hydrogen Cyanide And Cyanides: Human Health Aspects, in Concise International Chemical Assessment. **2004**, World Health Organization: Geneva. p. 73.

24. A.E. Lindsay, A.R. Greenbaum, D. O'Hare, Analytical techniques for cyanide in blood and published blood cyanide concentrations from healthy subjects and fire victims. *Analytica Chimica Acta*, (2004). 511(2): p. 185-195.
25. T.F. Cummings, The treatment of cyanide poisoning. *Occup Med (Lond)*, 2004. 54(2): p. 82-5.
26. D. Wöhrle, J. Altmann, U. Bernhardt, K. Nixdorff, *Naturwissenschaft – Rüstung –Frieden*. 2007, KünkelLopka Medienentwicklung, Heidelberg P. Imbusch, H. Schmidt, G. Simonis, R. Zoll 497.
27. K. Yamamoto, H. Hattori, T. Samor, Effects of Routes of Administration on the Concentration Distribution in the Various Organs of Cyanide-Intoxicated Rats. *Tohoku J. exp. Med.*, 1982. 137: p. 73-78.
28. Anonim, Türk Toksikoloji Derneği, <http://www.turktox.org.tr/content?id=35> (Erişim tarihi: Eylül 2022).
29. A.H. Hall, R. Dart, G. Bogdan, Sodium thiosulfate or hydroxocobalamin for the empiric treatment of cyanide poisoning? *Ann Emerg Med*, (2007). 49(6): p. 806-13.
30. T.A. Muncy, V.S. Bebart, S.M. Varney, Acute electrocardiographic ST segment elevation may predict hypotension in a swine model of severe cyanide toxicity. *J Med Toxicol*, 2012. 8(3): p. 285-90.
31. J.L. Fortin, J.P. Giocanti, Prehospital administration of hydroxocobalamin for smoke inhalation-associated cyanide poisoning: 8 years of experience in the Paris Fire Brigade. *Clin Toxicol (Phila)*, 2006. 44 Suppl 1: p. 37-44.
32. P. Lawson-Smith, E.C. Jansen, O. Hyldegaard, Cyanide intoxication as part of smoke inhalation - a review on diagnosis and treatment from the emergency perspective. *Scandinavian Journal of Trauma*, (2011). 19(1): p. 5.
33. EPA, Titrimetric And Manual Spectrophotometric Determinative Methods For Cyanide. 1996, United States Environmental Protection Agency: U. S. p. 1-13.
34. WHO, Method 9213. 1996, United States Environmental Protection Agency: U. S. p. 1-8.
35. T. Michałowski, A.G. Asuero, P.S. Maja, Liebig–Denigès Method of Cyanide Determination: A Comparative Study of Two Approaches. *Journal of Solution Chemistry*, 2012. 41(7): p. 1224-1239.

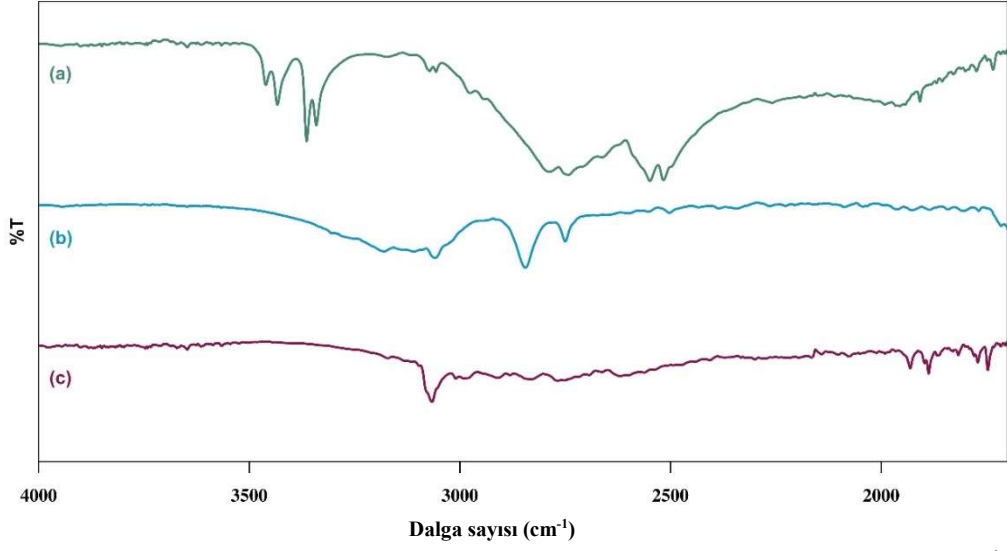
36. EPA, Method OIA-1677. **1999**, United States Environmental Protection Agency: U. S. p. 1-28.
37. Dräger-Röhrchen and CMS-Handbuch, Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse. **2018**, Lübeck: Dräger Safety AG & Co KGaA. 1-469.
38. S.V. Egan, H.H. Yeoh, J.H. Bradbury, Simple picrate paper kit for determination of the cyanogenic potential of cassava flour. *J. Sci. Food Agric.*, (**1998**). 76: p. 39-48.
39. J. Ma and P.K. Dasgupta, Recent developments in cyanide detection: a review. *Anal Chim Acta*, (**2010**). 673(2): p. 117-25.
40. S.L. Fox, K.A. Daum, COUNCIL DECISION 2007/551/CFSP/JHA. **2007**, Official Journal of the European Union: Idaho, U.S. p. 16-17.
41. F.H. Zelder and C. Männel-Croisé, Recent Advances in the Colorimetric Detection of Cyanide. *Chimia*, (**2009**). 63(1-2).
42. Z. Xu, X. Chen, H.N. Kim, J. Yoon, Sensors for the optical detection of cyanide ion. *Chem Soc Rev*, **2010**. 39(1): p. 127-37.
43. M.B. Zakaria and T. Chikyow, Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**. 352: p. 328-345.
44. H.M. Al-Saidi and S. Khan, Recent Advances in Thiourea Based Colorimetric and Fluorescent Chemosensors for Detection of Anions and Neutral Analytes: A Review. *Crit Rev Anal Chem*, (**2022**): p. 1-17.
45. W.M. Tahir, J.M. Hafiz, Fluorene based fluorescent and colorimetric chemosensors for selective detection of cyanide ions in aqueous medium and application of logic gate. *Microchemical Journal*, (**2022**). 173.
46. R. Bhaskar, S.L. Lee, S. Sarveswari, Rationally designed imidazole derivative as colorimetric and fluorometric sensor for selective, qualitative and quantitative cyanide ion detection in real time samples. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, (**2020**). 234: p. 118212.
47. R. Bhaskar, S. Sarveswari, Colorimetric sensor for real-time detection of cyanide ion in water and food samples. *Inorganic Chemistry Communications*, (**2019**). 102: p. 83-89.

48. M.D. Zhen, W. Wei, B.W. Yu, W. Yu A reversible colorimetric chemosensor for “Naked Eye” sensing of cyanide ion in semi-aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta*, (2017). 461: p. 8-14.
49. R.M.F. Batista, S.P.G. Costa and M.M.M. Raposo, Selective colorimetric and fluorimetric detection of cyanide in aqueous solution using novel heterocyclic imidazo-anthraquinones. *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014). 191: p. 791-799.
50. J. Mondal, A.K. Manna and G.K. Patra, Highly selective hydrazone based reversible colorimetric chemosensors for expeditious detection of CN⁻ in aqueous media. *Inorganica Chimica Acta*, (2018). 474: p. 22-29.
51. Y. Jhong, W.H. Hsieh, J.L. Chir, A highly selective and turn-on fluorescence sensor for detection of cyanide. *J Fluoresc*, 2014. 24(6): p. 1723-6.
52. M.J. Peng, Y. Guo, X.F. Yang, L.Y. Wang, A highly selective ratiometric and colorimetric chemosensor for cyanide detection. *Dyes and Pigments*, 2013. 98(3): p. 327-332.
53. A. Yıldız, Ö. Genç, S. Bektaş, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, 2.Baskı. 1997, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
54. M. Güçoğlu and N. Şatıroğlu, Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) ions by newly synthesized 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzothiazole-functionalized silica. *Journal of Molecular Liquids*, (2022). 348.
55. S. Saydam, Synthesis And Characterisation Of The New Thiazole Schiff Base 2-(2-hydroxy naphthylideneamino-benzothiazole And Its Complexes With Co(II), Cu(II) and Ni(II) Ions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, (2002). 32(3): p. 437-447.
56. S. Das, S. Chatterjee, S. Mondal, Thiadiazole containing N- and S-rich highly ordered periodic mesoporous organosilica for efficient removal of Hg(ii) from polluted water. *Chem Commun (Camb)*, 2020. 56(28): p. 3963-3966.
57. X. Liang, Y. Xu, Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2009). 349(1-3): p. 61-68.
58. J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000, John Wiley & Sons Ltd: Chichester. p. 10815–10837.

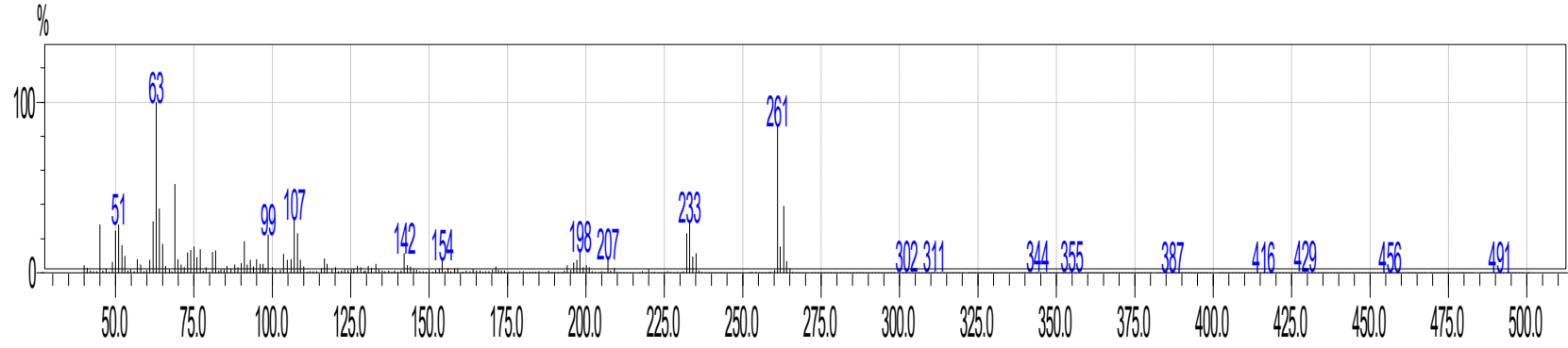
59. M. Rini, A. Kummrow, J. Dreyer, Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics. *Faraday Discuss*, **2003**. 122: p. 27-40; discussion 79-88.
60. Anonim, https://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectral_interpretation, Wikipedia, (Erişim tarihi: Eylül 2022).
61. H. Estay, J. Becker, P. Carvajal, Predicting HCN gas generation in the SART process. *Hydrometallurgy*, **2012**. 113-114: p. 131-142.
62. D. Matiadis, M. Trapali, C. Fountzoula Naked-eye colorimetric cyanide detection by monocarbonyl analogue of curcumin. *Journal of Molecular Structure*, (**2022**). 1268.
63. D. Udhayakumari, S. Velmathi and M.S. Boobalan, Novel chemosensor for multiple target anions: The detection of F⁻ and CN⁻ ion via different approach. *Journal of Fluorine Chemistry*, (**2015**). 175: p. 180-184.
64. S.M. Kim, M. Kang, I. Choi, A highly selective colorimetric chemosensor for cyanide and sulfide in aqueous solution: experimental and theoretical studies. *New Journal of Chemistry*, (**2016**). 40(9): p. 7768-7778.
65. S. Erdemir and S. Malkondu, On-site and low-cost detection of cyanide by simple colorimetric and fluorogenic sensors: Smartphone and test strip applications. *Talanta*, **2020**. 207.
66. Z. Li, C. Liu, S. Wang, Visual detection of cyanide ion in aqueous medium by a new chromogenic azo-azomethine chemosensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (**2019**). 210: p. 321-328.
67. X.B. Cheng, H. Li, F. Zheng, Q. Lin, H. Yao, A simple chemosensor for the dual-channel detection of cyanide in water with high selectivity and sensitivity. *RSC Advances*, **2016**. 6(32): p. 27130-27135.
68. Y.K. Tsui, S. Devaraj and Y.P. Yen, Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: A new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, (**2012**). 161(1): p. 510-519.

EKLER

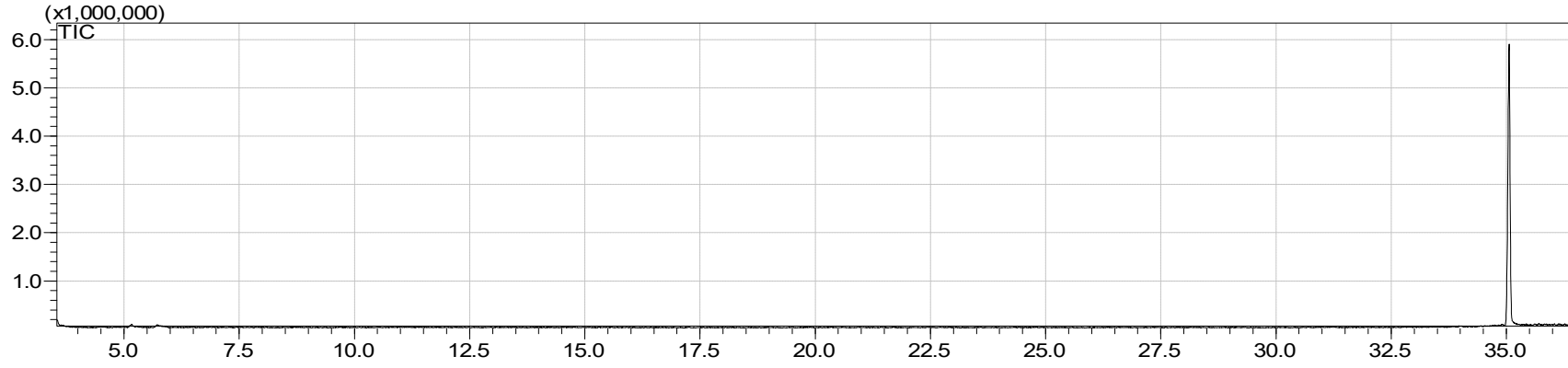
EK-1



Şekil E1.1. (a) ABT, (b) salisilaldehit, (c) Cl-HPBT'nin 4000–1750 cm^{-1} 'de kaydedilmiş FT-IR spektrumları.



(a)



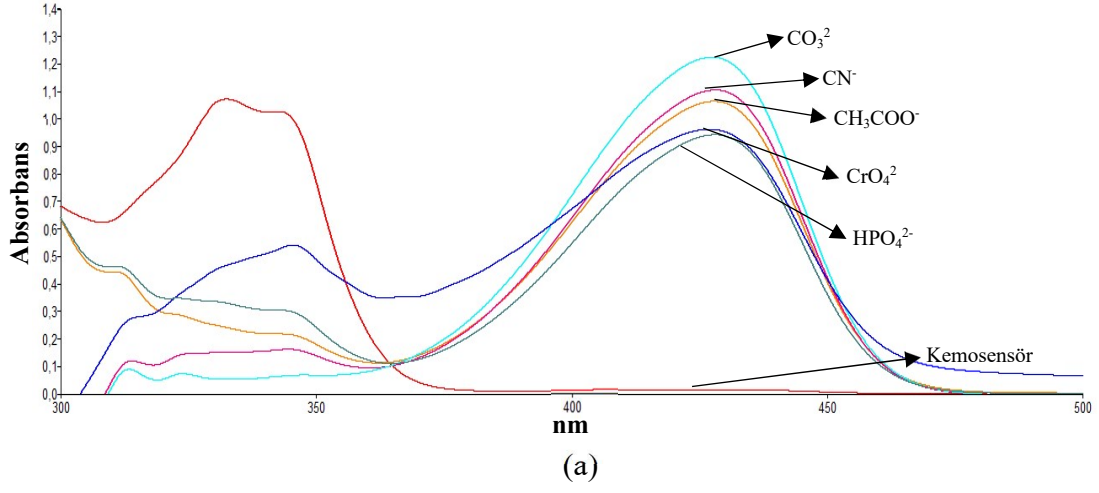
(b)

Şekil E1.2. Cl-HPBT'nin, (a) Kütle spektrumu ve (b) GC kromatogramı.

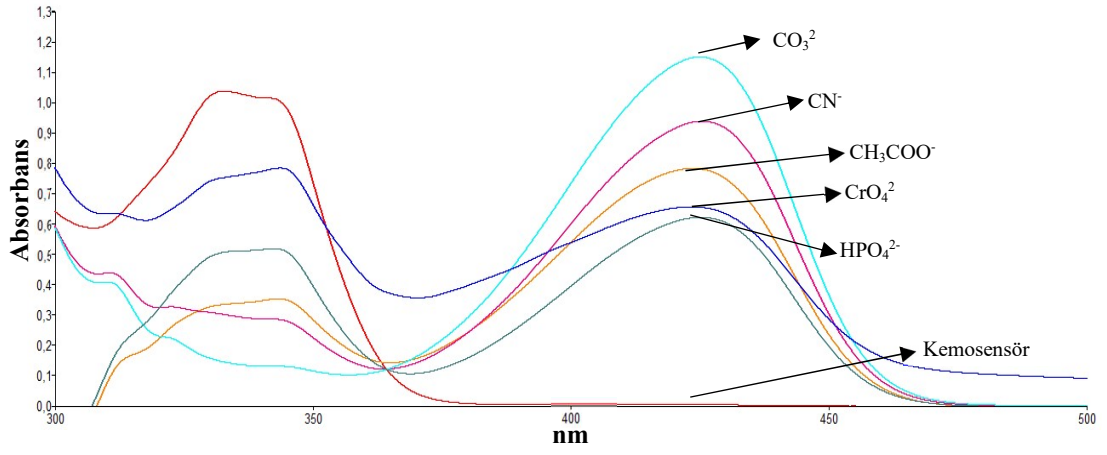
Çizelge E1.1. Kemosensöre ait elementel analiz sonuçları.

| % Element | Hesaplanan (%) | Bulunan (%) |
|------------------|-----------------------|--------------------|
| N | 5.352 | 5.192 |
| C | 59.66 | 59.63 |
| H | 3.081 | 5.438 |
| S | 12.25 | 14.59 |
| Cl | 13.55 | - |
| O | 6.113 | - |

EK-2



Şekil E2.1. ACN-DMSO (2:8 v/v) ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile CN^- , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- (2×10^{-2} M, 15 μL) iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) renk değişimi (2 eş değer)

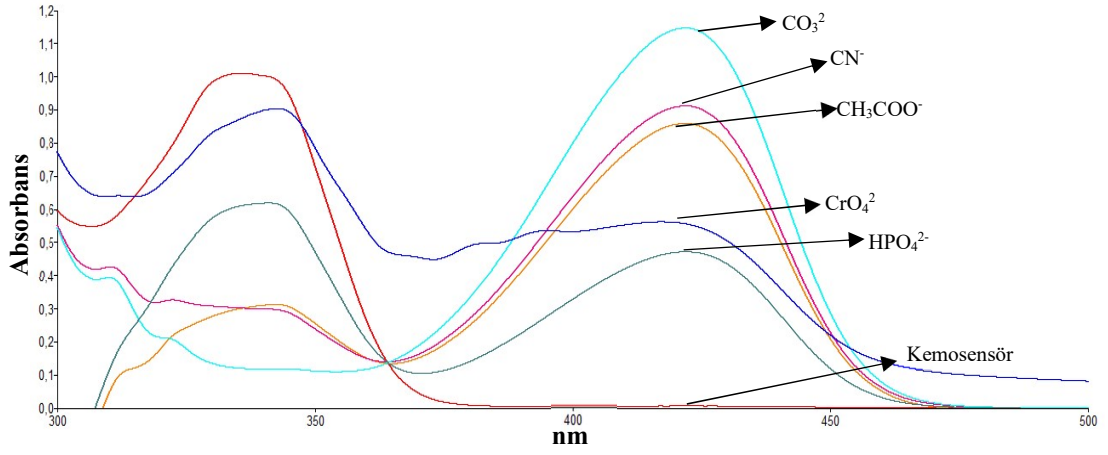


(a)



(b)

Şekil E2.2. ACN-DMSO (4:6 v/v) ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile CN^- , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- (2×10^{-2} M, 15 μL) iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) renk değişimi (2 eş değer).

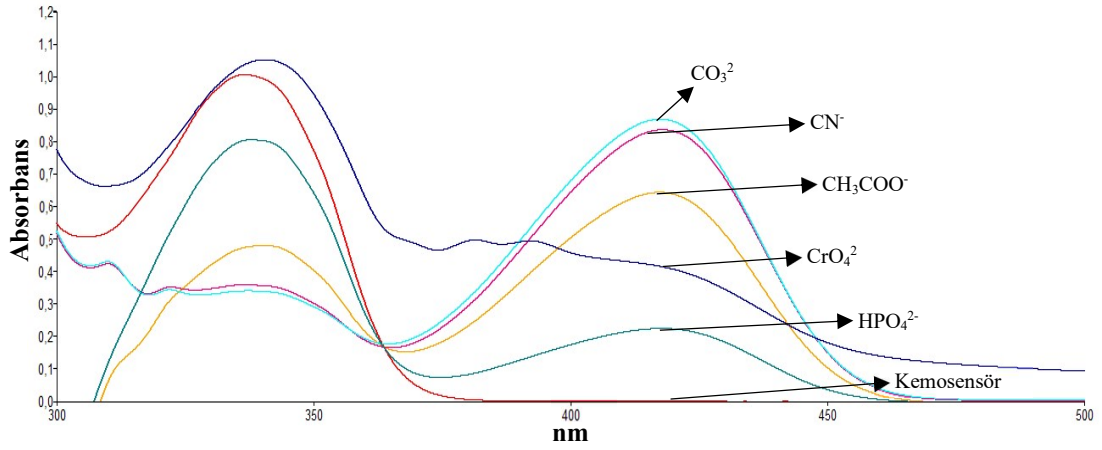


(a)



(b)

Şekil E2.3. ACN-DMSO (6:4 v/v) ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile CN^- , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- (2×10^{-2} M, $15 \mu\text{L}$) iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) renk değişimi (2 eş değer).



(a)



(b)

Şekil E2.4. ACN-DMSO (8:2 v/v) ile seyreltilmiş Cl-HPBT ile CN^- , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve CH_3COO^- (2×10^{-2} M, 15 μL) iyonlarının etkileşimi sonucu elde edilen (a) absorpsiyon spektrumları ve (b) renk değişimi (2 eş değer).