



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

ONNO tipi bir Schiff bazı ve İndirgenmiş Türevinin Çeşitli Metallerle Yaptığı Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

M. Fatih KÜÇÜKMÜZEVİR^a, Özgür İLERİ^{a*}, Ece ERGUN^b, Ümit ERGUN^a

^a Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Ankara, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ozgurilerii@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada ONNO tipi simetrik bir Schiff bazı N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (LH₂) ve onun indirgenmiş türevi (LH₂^H) sentezlenmiş ve etanol:su karışımında çeşitli metal iyonlarına karşı florimetrik duyarlılık özellikleri araştırılmıştır. Schiff bazı Al³⁺ iyonuna düşük floresans seçiciliği gösterirken Zn²⁺ iyonlarına farklı uyarma ve emisyon dalga boylarında yüksek seçicilik göstermiştir. Buna karşılık, Schiff bazının indirgenmiş hali Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ ve Al³⁺ gibi çalıştığımız metal iyonlarına hiçbir floresans duyarlılığı göstermemiştir. Sentezlenmiş Schiff bazının farklı numunelerde Zn²⁺ iyonunun belirlenmesi ve kantitatif analizinde kemosensör olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Floresans, Kemosensör

Investigation of Fluorescence Properties of Various Metal Complexes with an ONNO Type Schiff Base and Its Reduced Derivative

ABSTRACT

In this study, a symmetric ONNO type Schiff base N-N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine (LH₂) and the reduced derivative (LH₂^H) of this Schiff base were synthesized and their sensing properties towards various metal ions in ethanol:water mixture were investigated. Schiff base sensor showed a highly selective fluorescent enhancement towards Zn²⁺ while it showed low fluorescent selectivity for Al³⁺ at different excitation and emission wavelengths. On the other hand, reduced form of the Schiff base showed no fluorescent sensitivity to any metals we studied such as Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ and Al³⁺. It is suggested that synthesized Schiff base can be used as a chemosensor for identification and quantification of Zn²⁺ in different types of samples.

Keywords: Schiff base, Fluorescence, Chemosensor

I. GİRİŞ

GÜNÜMÜZDE gelişen teknoloji ve sanayinin sağladığı faydalar yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan kirlenici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Özellikle biyolojik parçalanmaya dayanıklı olan metallerin solunum yolu, içme suları ve besin zinciri ile insana geçmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle, metallerin kalitatif ve kantitatif tayini büyük önem teşkil eder. Farklı örnek türlerinde bulunan metallerin analizleri Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), İyon Kromatografisi (IC), X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF) teknikleri ile yapılabilmektedir. Ancak bu tekniklerde kullanılan cihazların komplike ve maliyetlerinin yüksek olması, uzman kullanıcı gereksinimi gibi nedenlerden dolayı araştırmacılar metal analizleri için daha basit, uygulanması kolay, az maliyetli, çabuk sonuç alınabilen, yüksek seçiciliğe sahip yeni yöntemler geliştirmek için çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmalar arasında, özellikle floresans kemosenörler ile ilgili olanlara literatürde oldukça fazla rastlanmaktadır [1,2]. Bu çalışmaların temeli, bir molekülün, belirli bir metal iyonu (analit) ile etkileşmesi sonucunda o molekülün floresans davranışında meydana gelen değişikliğin florimetre ile izlenmesi prensibine dayanmaktadır.

Schiff bazları, primer aminlerin karbonil bileşikleri ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerdir. Bu reaksiyon sonucunda karbon azot çifte bağı meydana gelir ve bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Schiff bazları, bağ yapmamış bir veya daha fazla elektron çiftini metal iyonlarına vererek ligand olarak davranırlar. Schiff bazlarının metal iyonları ile oluşturdukları kararlı kompleks bileşikler birçok alanda kullanılmaktadır [3-6]. Özellikle belirli bir metal iyonun koordinasyonu ile ligandın floresans davranışında bir değişikliğin meydana gelmesi, bu bileşiklerin kemosenör olarak kullanılmalarını sağlamıştır [7-11].

Çinko, vücutta demirden sonra ikinci bol bulunan elementtir. Bu element insan gelişimi, üreme, immünolojik savunma, tat ve koku algılanması, kemiklerin mineralizasyonu gibi pek çok temel fizyolojik fonksiyon için gereklidir. Yapraklı ve köklü sebzeler, koyun eti, böbrek, ciğer ve tahıllar gibi doğal olarak çinko içeren pek çok gıda vardır. Avrupa Birliği Komisyonu'nca belirlenen günlük çinko ihtiyacı 10 mg olup, yetişkinlerde tolere edilebilen günlük en yüksek çinko değeri ise 40 mg'dır. Günlük yaklaşık 150 mg ve üstü çinko alınımında da mide bulantısı, kusma gibi zehirlenme semptomları görülmektedir [12]. Bunun yanı sıra, çinkonun bitki ve hayvanların sağlıklı gelişimleri açısından önemli bir element olduğu bilinmektedir [13]. Ancak, çinko içeren evsel ve endüstriyel atıkların çevreye doğrudan verilmesi, doğada bu metalin konsantrasyonunun artmasına ve besin zinciri ile canlı organizmalara geçip toksik etki yaratmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, gerek canlılarda, gerekse doğal dengede bulunan çinkonun kalitatif ve kantitatif tayini büyük önem taşımaktadır. Bazı Schiff bazı türevlerinin çinkoyu koordine etmesi sonucunda floresans özellik kazandıkları ve bu sayede çok düşük konsantrasyonlardaki çinkonun tayinine olanak sağladıkları çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [14-20].

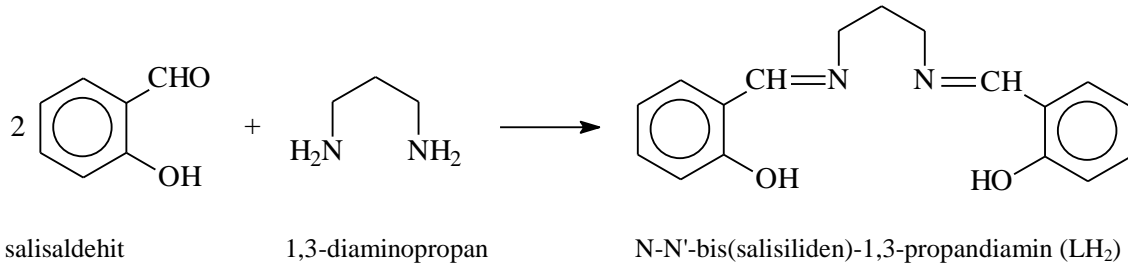
Bu deneysel çalışmada, salisilaldehit ve 1,3-propandiamin ile simetrik bir Schiff bazı ve indirgenmiş türevi sentezlenmiş [21, 22] ve bu moleküllerin çeşitli metal iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların ışığında bu moleküllerin çinko tayininde kullanılabilirliği tartışılmıştır.

II. MALZEME ve YÖNTEM

A. SCHIFF BAZI ve İNDİRGENİŞ TÜREVİNİN SENTEZİ

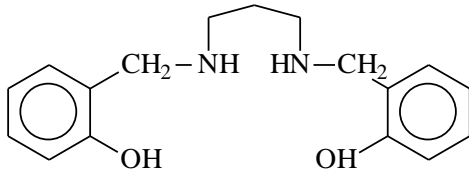
Bu çalışmada, Schiff bazlarının sentezinde kullanılan salisaldehit (%99), 1,3-diaminopropan, NaBH₄, etanol ve metanol Merck firmasından temin edilmiştir.

N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (LH₂) sentezi için 0,04 mol (4,88 g) salisaldehit 50 mL sıcak etanolde çözüldü, hazırlanan bu çözeltiye 0,02 mol (1,48 g) 1,3-diaminopropan ilave edildi. Karışım kaynama noktasına kadar ısıtıldıktan sonra 3-4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Elde edilen sarı kristaller süzöldükten sonra havada kurutuldu [21]. Bu ligandın sentezine ait reaksiyon Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (LH₂) sentezine ait reaksiyon

Bu Schiff bazının metanol ortamında NaBH₄ ile muamele edilmesi ile beyaz renkli indirgenmiş Schiff bazı elde edildi [22]. İndirgenmiş LH₂^H molekülü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2.İndirgenmiş Schiff bazı (LH₂^H)

B. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE FLORESANS ÖLÇÜMLERİ

Sentezlenen Schiff bazı ve indirgenmiş türevinin etanol ile 2×10^{-3} M'lık stok çözeltileri hazırlanır. Floresans ölçümlerinde kullanılmak üzere stok çözeltilerden, etanol ile uygun seyreltmeler yapılarak, 2×10^{-5} M'lık çözeltiler hazırlanır. Her bir metal tuzunun gerekli miktarda tartılması ve ayrı ayrı deiyonize su içinde çözülmesi ile 2×10^{-3} M'lık çözeltiler elde edilir. Bu çalışmada kullanılan nikel (II), bakır (II), kadmiyum (II), kurşun (II), kobalt (II), mangan (II), kalsiyum (II), magnezyum (II), demir (III), krom (III), çinko (II) ve alüminyum (III) metallerinin nitrat tuzları Merck firmasından temin edilmiştir.

Floresans ölçümü için her bir metal çözeltisi (2×10^{-3} M) ayrı ayrı olarak 2×10^{-5} M'lık Schiff bazı çözeltisi ile eşit hacimde karıştırılır. Hazırlanan metal+ligand çözeltileri spektrofotometreye ait kuartz küvetlere aktarılır. Ligand-metal kompleks moleküllerine ait uyarılma (Ex) ve emisyon (Em) dalgaboyları bilinmediğinden öncelikle bu dalgaboylarını tespit edebilmek için spektrofotometrede

dalgaboyu taraması yapılır. Bunun için her bir ligand-metal çözeltisine dalgaboyları 200-800 nm arasında bulunan UV ve görünür bölge ışınları gönderilir. Kompleksler molekül yapılarına bağlı olarak belirli dalgaboyundaki ışınları absorplar ve bu absorpsiyonlar spektrumda pik olarak ortaya çıkar. Bu şekilde her bir ligand-metal kompleks moleküllerine ait uyarılma dalgaboyları bulunmuş olur. Daha sonra tespit edilen bu uyarılma dalgaboylarındaki ışınlar ligand-metal kompleks çözeltilerine gönderilir. Kompleksler absorpsiyon yaptıkları bu dalgaboylarına karşılık floresans emisyonu yapar ise yine spektrumda pik ve/veya pikler ortaya çıkar ve bu piklerin dalgaboyu emisyon dalgaboyu olarak kaydedilir. Bu çalışmada gerçekleştirilen floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301-PC spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır.

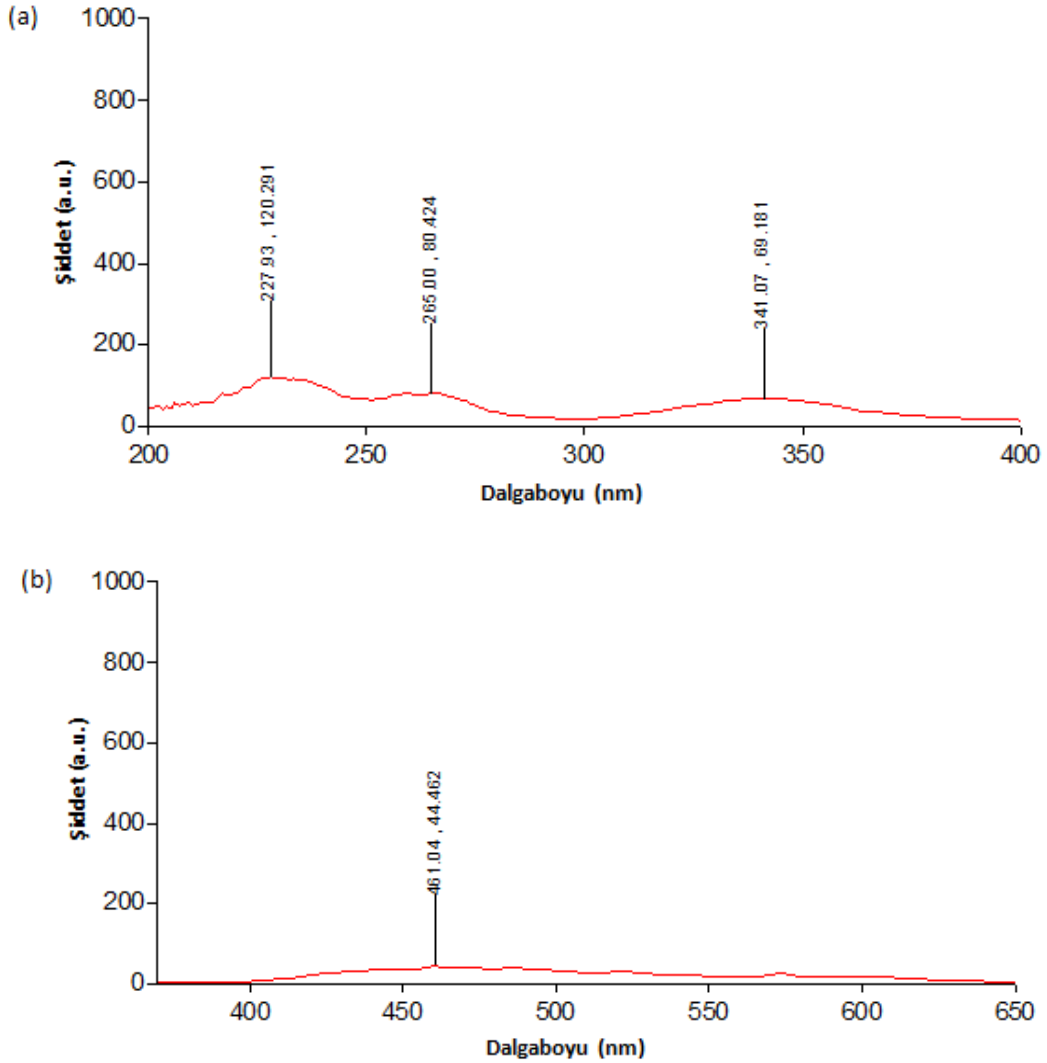
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Şekil 3 (a) ve (b)'de LH₂ ligandının etanolde hazırlanmış çözeltisine 1:1 oranında deiyonize su ilave edilmesi ile hazırlanan karışımın uyarılma ve emisyon spektrumları görülmektedir. Uyarılma spektrumunda üç adet band gözlenmektedir. Yaklaşık 227 nm'de görülen ilk band, molekülde bulunan aromatik yapıların $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. İkinci olarak 265 nm'de ortaya çıkan band ise azometin olarak adlandırılan C=N grubunun $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Son olarak, 341 nm'de ortaya çıkan geniş band ise molekül içi yük transfer bandı olarak tanımlanmaktadır. Diğer yandan, emisyon spektrumunda 461 nm'de oldukça zayıf tek bir emisyon bandı bulunmaktadır. Uyarılma spektrumunda görülen ve yukarıda tanımlanan her üç uyarılma dalgaboyu sadece bu floresans bandının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu kadar düşük bir emisyon şiddeti floresans veriminin çok küçük olması anlamına gelmektedir.

LH₂ ile şelat oluşturabilecek metallerin floresans verimini artırması beklendiği için çeşitli sulu metal çözeltileri ligand çözeltileri ile ayrı ayrı 1:1 oranında karıştırılmış ve emisyon taramaları yapılmıştır. Şekil 4 (a)-(g)'de görüldüğü gibi, LH₂'nin zayıf emisyon şiddeti Fe³⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ ile hazırlanmış kompleks çözeltilerinde neredeyse sıfırlanmıştır. Bunun sebebi, bu metal iyonlarının, ligandın zayıf da olsa gösterdiği floresans özelliğini söndürmesidir. Söndürülmenin nedeni, d orbitalleri tam dolu olmayan geçiş metal iyonları ile Schiff bazı ligandının arasında elektron veya enerji transferi olması ve dolayısıyla da emisyonun ışısız olarak meydana gelmesi olabilir. Çinko gibi tam dolu d orbitallerine sahip olan metal iyonları düşük enerjili orbitallere sahip olmadıklarından ligand ile aralarında elektron veya enerji transferi gerçekleşmez, emisyon floresans ışması olarak görülür. Ayrıca, çinko dışındaki diğer metallerin ligand ile koordinasyon yapacak uygun çapa ve/veya yeterli bağlanma enerjisine sahip olmaması gibi etkiler floresans özelliğinin söndürülmesine neden olarak gösterilebilir. Sonuç olarak, bu spektrumlar LH₂ ligandının bu metal iyonlarına karşı floresans duyarlılıklarının olmadığını açıkça ortaya koymaktadır.

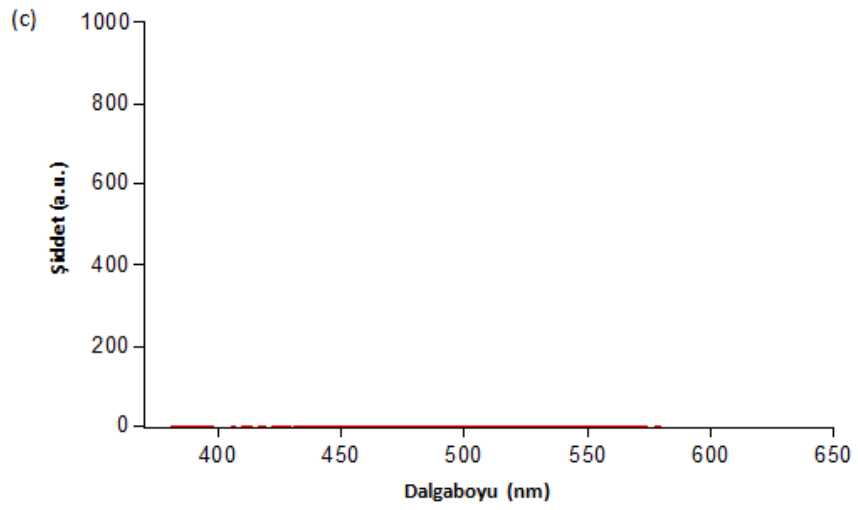
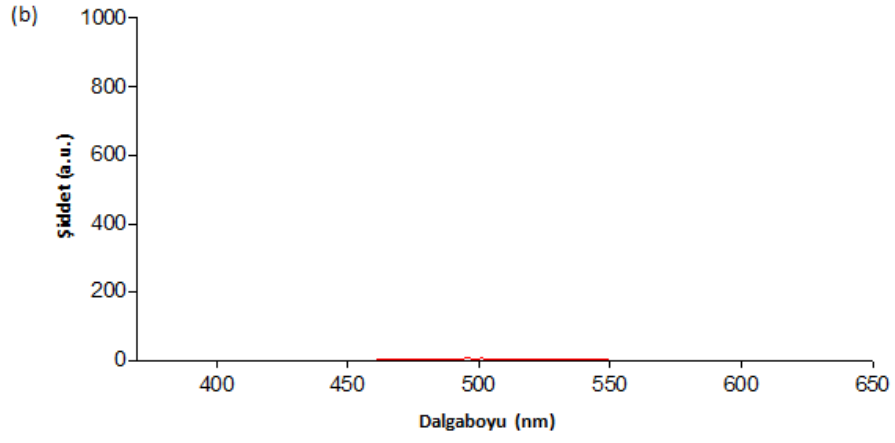
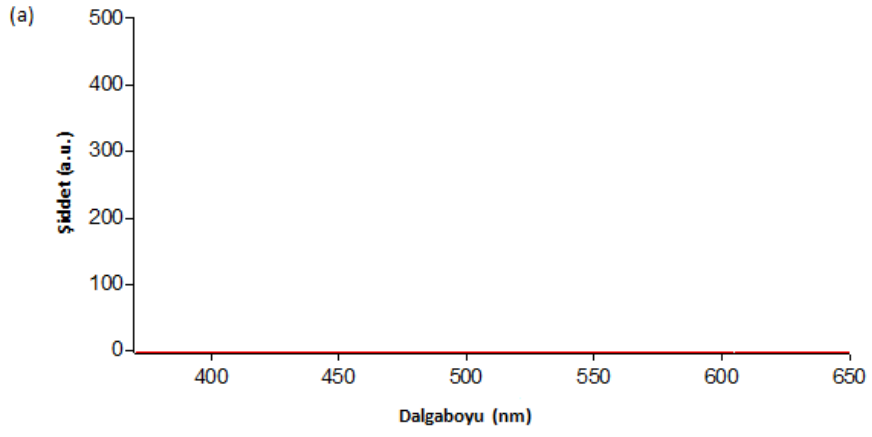
LH₂ ile Zn²⁺ karışımının spektrumunda ise [Şekil 4 (h)], LH₂'ye ait 461 nm'deki emisyon bandının 446 nm'ye kaydığı ve emisyon şiddetinin 44'den 399'e yükseldiği görülmektedir. Emisyon bandının kayması çinko (II) iyonlarının ligand ile koordinasyon bağı oluşturduğunu göstermektedir. Bu kayma çinko (II) iyonlarının kalitatif olarak belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Daha da önemlisi, emisyon şiddetinin yüksek olması bu ligandın çinko (II) iyonları için yüksek duyarlılık gösterdiği, diğer bir ifade ile, bu iyonların kantitatif tayinine olanak sağladığı anlamına gelmektedir. Şekil 4 (ı)'da ise LH₂+Zn²⁺ karışımına ait bu emisyonun sebep olan uyarılma spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda gözlenen band şiddetlerinin, ligand çözeltisine ait olan uyarılma band şiddetleri [Şekil 3 (a)] ile

karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Liganda, çinko (II) iyonlarının bağlanması ile uyarılma şiddetinin artması emisyon şiddetinin de yüksek olmasını sağlamıştır.

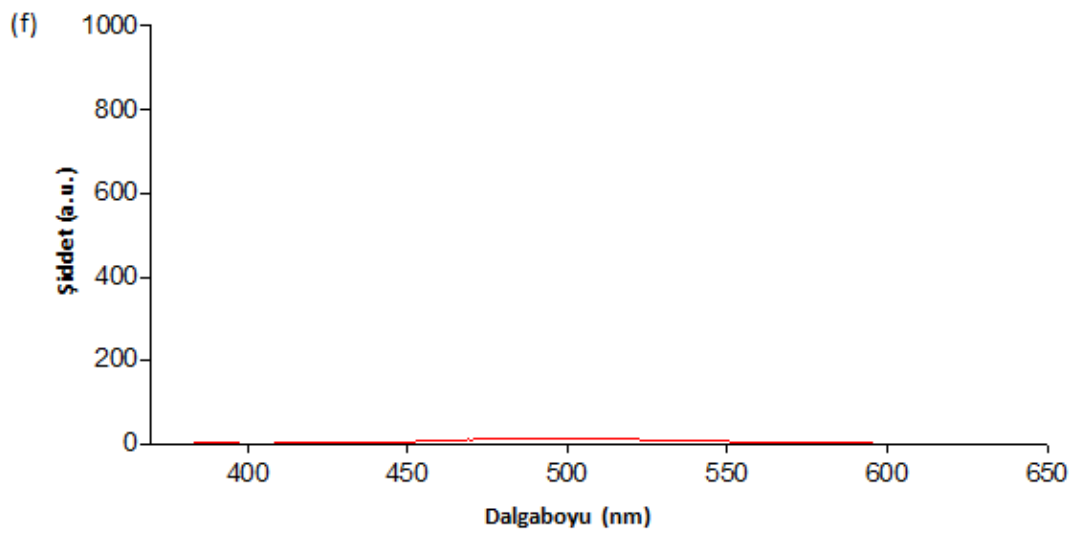
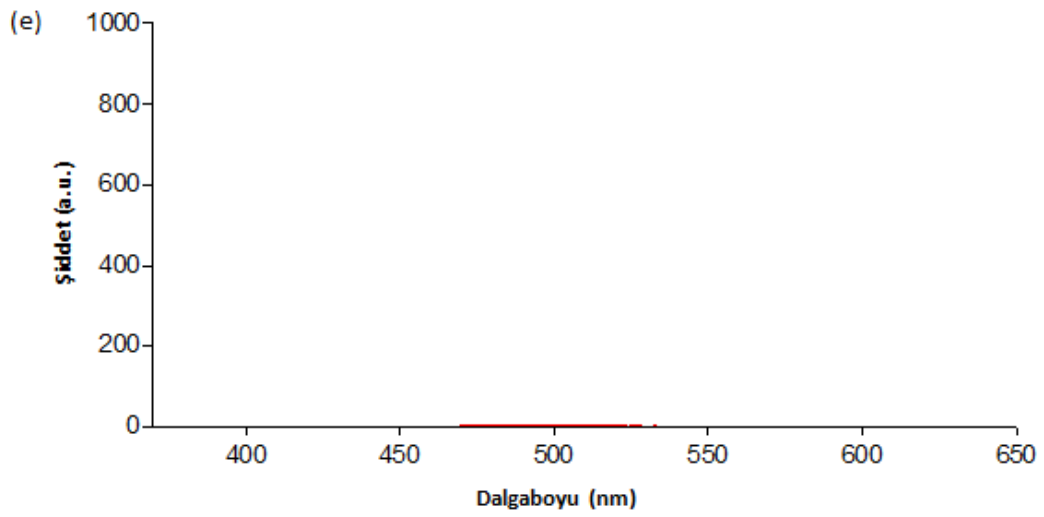
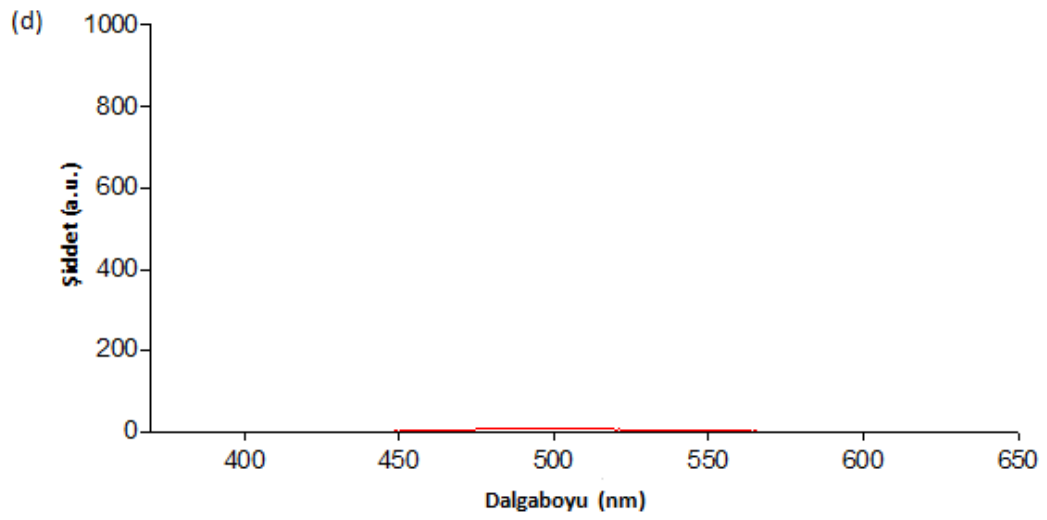


Şekil 3. (a) LH₂+Su uyarılma (b) LH₂+Su floresans spektrumları

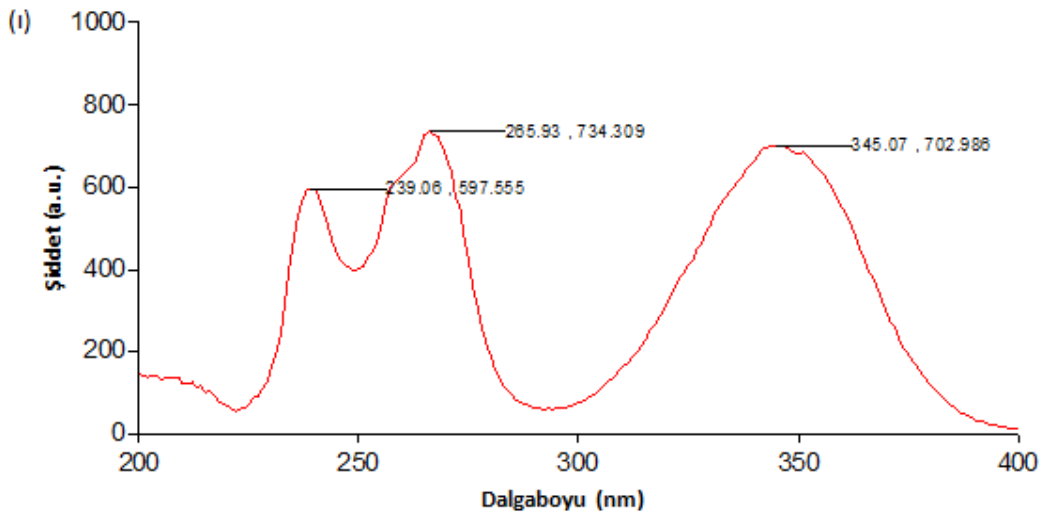
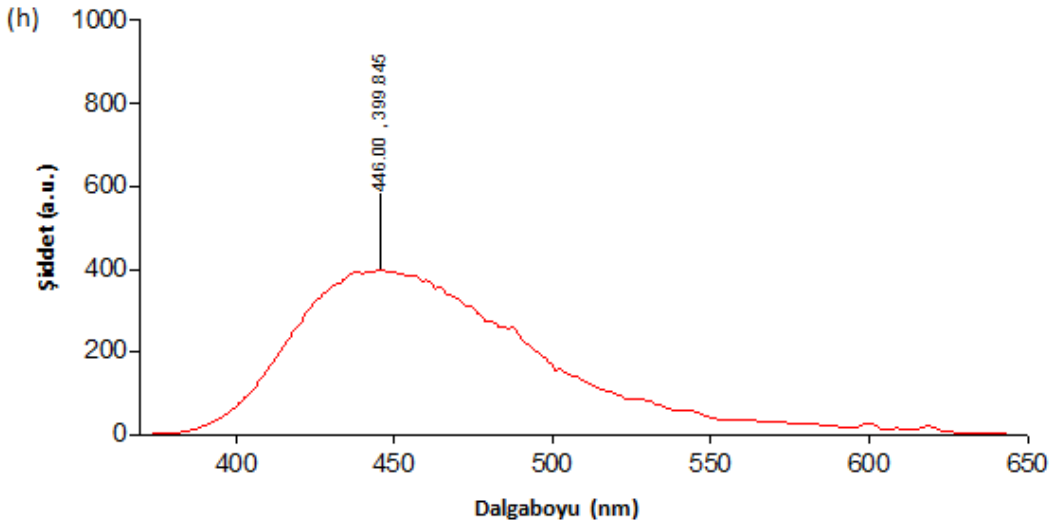
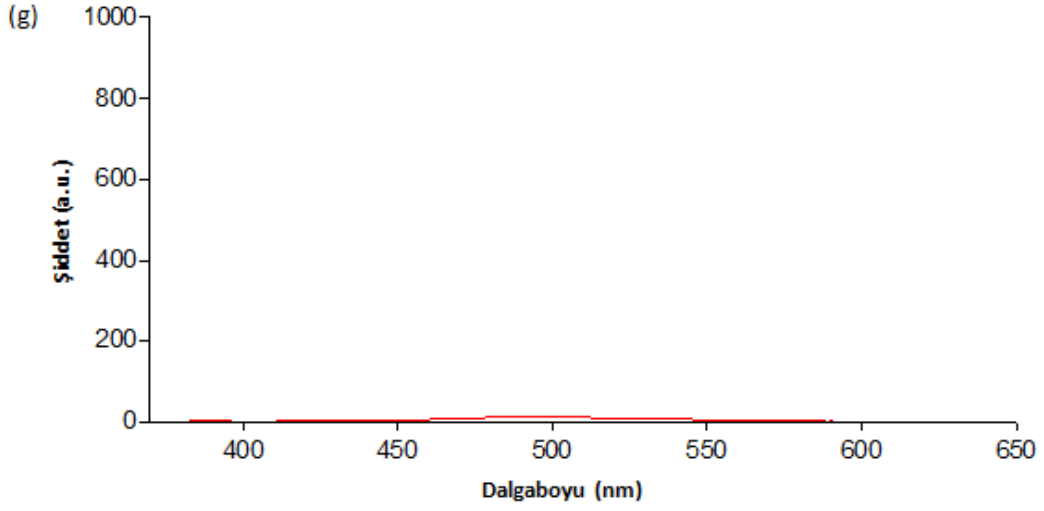
Benzer şekilde, ligand çözeltisine alüminyum (III) iyonlarının eklenmesi ile emisyon bandının şiddetinde bir miktar artma tespit edilmiştir [Şekil 5 (a)]. Çinkodan farklı olarak emisyon dalga boyu 461 nm'den 488 nm'ye kaymış ve şiddet de 44'den 77'ye yükselmiştir. Şiddetteki artışın çok az olması LH₂'nin alüminyum (III) iyonlarına duyarlılığının çok düşük olduğu anlamına gelmektedir. Ancak yine de, ligandın emisyon dalga boyundaki bu kayma alüminyum (III) iyonlarının kalitatif olarak belirlenmesinde kullanılabilir.



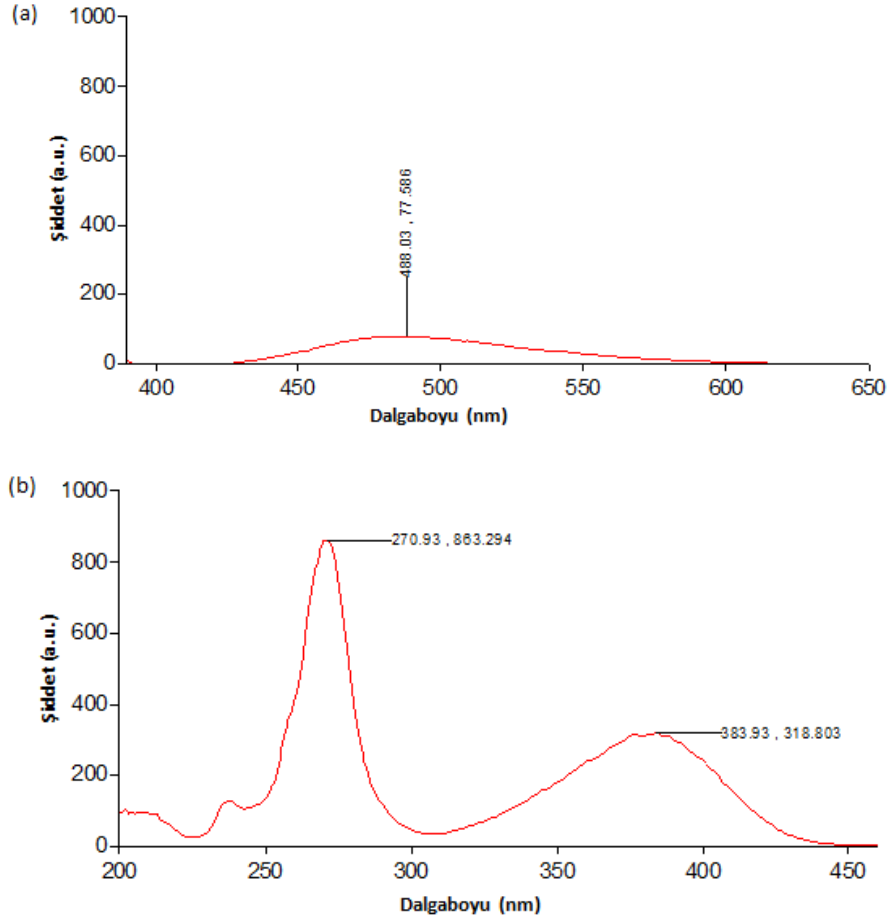
Şekil 4. (a) LH_2+Fe (b) LH_2+Pb (c) LH_2+Mn floresans spektrumları



Şekil 4. (d) LH_2+Cr (e) LH_2+Co (f) LH_2+Mg floresans spektrumları

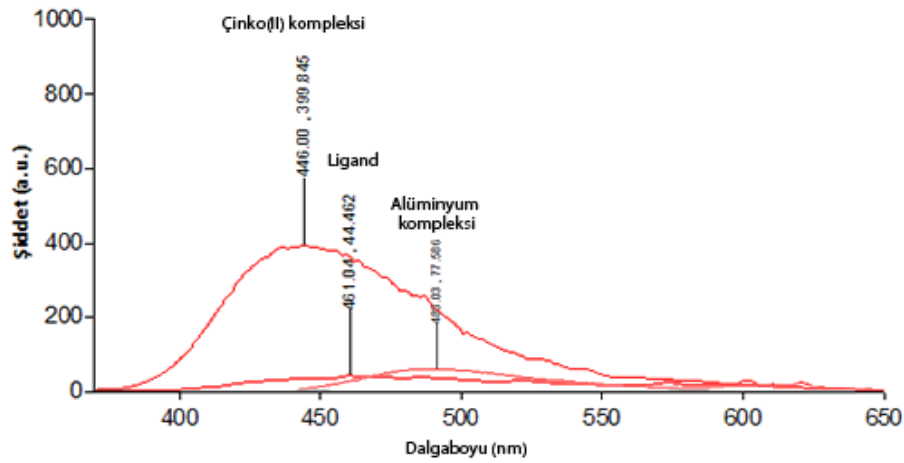


Şekil 4. (g) LH_2+Ca floresans (h) LH_2+Zn floresans (i) LH_2+Zn uyarılma spektrumları



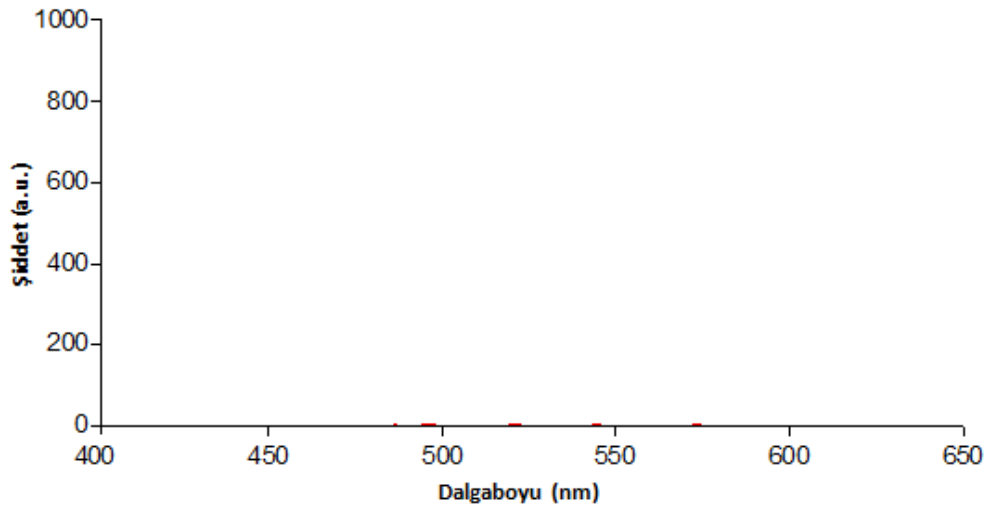
Şekil 5. (a) LH_2+Al floresans (b) LH_2+Al uyarılma spektrumları

Burada önemli olan bir diğer husus ise, LH_2+Zn^{2+} karışımının emisyon dalga boyununun LH_2+Al^{3+} karışımına ait emisyon dalga boyundan (Şekil 5 a ve b) farklı olmasıdır, hatta bu emisyonlara sebep olan uyarılma dalga boyları da birbirinden farklıdır [Şekil 4 (i) ve Şekil 5 (b)]. Bu farklılık Şekil 6'da gösterilen LH_2 , LH_2-Zn^{2+} ve LH_2-Al^{3+} moleküllerinin floresans spektrumlarının üst üste çakıştırılması ile daha net olarak görülmektedir. Bu durum bize LH_2 ligandının, çinkoya karşı alüminyum içeren bir çözeltide bile seçici olacağını ve yüksek duyarlılık sağlayacağını düşündürmektedir.



Şekil 6. LH_2 , LH_2+Zn^{2+} ve LH_2+Al^{3+} floresans spektrumlarının çakıştırılması

Şekil 7'de ise indirgenmiş Schiff bazının (LH_2^H) Zn^{2+} çözeltisine ait emisyon spektrumu görülmektedir. Spektrumda görüldüğü üzere indirgenmiş Schiff bazı çinko iyonu ilavesi ile hiç floresans özellik göstermemektedir. Bu olay beklediğimiz gibi imin bağının indirgenmesinden ve bu nedenle iç dönüşüm olasılığının azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca indirgenmiş liganda bu çalışmada yer alan diğer iyonların ilave edilmesi ile elde edilen çözeltilerin emisyon spektrumlarında da (spektrumlar gösterilmemiştir) herhangi bir emisyon bandına rastlanmamıştır. Bu durum Schiff bazlarının ve bu moleküllerin metal iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerinin floresans özellik göstermesinde imin bağının önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Dolayısıyla indirgenmiş Schiff bazının metallerin florimetrik analizlerinde kullanılamayacağı anlaşılmıştır.



Şekil 7. LH_2^H+Zn uyarılma spektrumu

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, LH_2 olarak tanımlanan Schiff bazının ve bu molekölün indirgenmiş türevinin (LH_2^H) çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu kompleks bileşiklerinin floresans özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, sadece LH_2 'nin çinko iyonları ile verdiği bileşiğin yüksek şiddette floresans özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşılık, ligand, çalışılan diğer iyonlara karşı aynı davranışı göstermemiştir. Bu sayede, bu molekölün herhangi bir numunede bulunan çinko (II) iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Ancak, elde edilen emisyon bandının şiddetini daha da artırmak ve böylece yöntemin hassaslığını ve duyarlılığını yükseltmek için çözücü, pH, matris etkisi gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi gerekmektedir. Bir sonraki çalışmada bu parametrelerin etkisi incelenerek metod optimizasyonu çalışmaları yapılacaktır.

V. KAYNAKLAR

- [1] Y. Yang, Q. Zhao, W. Feng, F. Li *Chem Rev.* **113**(1) (2013) 192-270.

- [2] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. V. Duyne, J.T. Hupp *Chem Rev.* **112**(2) (2012) 1105-1125.
- [3] V.C. DaSilveira, J.S. Luz, C.C. Oliveira, I. Graziani, M.R. Ciriolo, A.M.D.C. Ferreira *J. Inorg. Biochem.* **102**(5-6) (2008) 1090–1103.
- [4] Y. Li, Z. Yang *Inorg. Chim. Acta* **362** (2009) 4823–4831.
- [5] P.G. Cozzi *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 410–421.
- [6] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet *Corros. Sci.* **53** (2011) 1484–1488.
- [7] L. Yang, W. Zhu, M. Fang, Q. Zhang, C. Li *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **109** (2013) 186–192.
- [8] V.K. Gupta, A. K. Singh, L.K. Kumawat *Sensor Actuator B: Chemical* **195** (2014) 98–108.
- [9] R. Azadbakht, T. Almasi, H. Keypour, M. Rezaeivala *Inorg. Chem. Commun.* **33** (2013) 63–67.
- [10] N. Roy, A. Dutta, P. Mondal, P.C. Paul, T.S. Singh *J. Lumin.* **165** (2015) 167–173.
- [11] H. Chen, R. Guan, D. Cao, Z. Liu, Y. Sun, L. Ma, K. Wang, Y. Shan *Mater. Lett.* **122** (2014) 70–73.
- [12] Ö. Kahraman *Gıda* **36**(4) (2011) 241-248.
- [13] İ. Durmuş, A. Eryavuz *Kocatepe Vet J* **5**(2) (2012) 35-41
- [14] R. Azadbakht, H. Keypour *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **85**(1) (2012) 293-297.
- [15] N. Roy, H.A.R. Pramanik, P.C. Paul, S.T. Singh *J. Fluoresc.* **24** (2014) 1099–1106.
- [16] P.S. Hariharan, S.P. Anthony *Anal. Chim. Acta* **848** (2014) 74-79.
- [17] T.S. Singh, P.C. Paul, H.A.R. Pramanik *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc* **121** (2014) 520-526.
- [18] V.K. Gupta, A.K. Singh, L.K. Kumawat *Sensor Actuator B: Chemical* **204** (2014) 507-514.
- [19] C. Yuan, X. Liu, Y. Wu, L. Lu, M. Zhu *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc* **154** (2016) 215-219.
- [20] M. Hosseinia, Z. Vaezib, M.R. Ganjalic, F. Faridbodd, S.D. Abkenara, K. Alizadehe, M. Salavati-Niasarif *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc* **75**(3) (2010) 978–982.
- [21] B. Zeybek, B. Meltem Ates, F. Ercan, M. Levent Aksu, E. Kılıç, O. Atakol. *J. Therm. Anal. Calorim.* **98** (2009) 377-385.
- [22] B. Meltem Ateş, B. Zeybek, M. Aksu, Ü. Ergun, F. Ercan, M. Levent Aksu, O. Atakol. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636** (2010) 840-845.