



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Bis-N,N'(Salisiliden)-1,4-Bütandiaminin Çeşitli Metallere Karşı Gösterdiği Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Hanife SEZER^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: umitergun@duzce.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada bis-N,N'(salisiliden)-1,4-bütandiamin Schiff bazı sentezlenmiş ve etanol:su karışımında çeşitli metal iyonlarına karşı floresans duyarlılığı araştırılmıştır. Schiff bazı sensörü farklı uyarma ve emisyon dalga boylarında Zn²⁺ ve Al³⁺ iyonlarına karşı seçici floresans özelliği göstermiştir. Ligand+metal karışımları için benzer floresans davranışları UV lamba altında da gözlenmiştir. Buna ek olarak, çözücü etkisi, optimum ligand konsantrasyonu ve floresans cevap zamanları gibi parametreler de belirlenmiştir. Ligand+Zn ve ligand+Al karışımlarının floresans özellikleri üzerine diğer metal iyonlarının etkisi ile ilgili olan çalışmalar ile Al³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ ve Cr³⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyonunun; Hg²⁺, Fe³⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının ise Al³⁺ iyonunun belirlenmesinde girişim etkisi gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, floresans, kemosensör

Investigation of Fluorescence Properties of Bis-N,N'(Salicylidene)-1,4-Butanediamine Towards Various Metals

ABSTRACT

In this study, a Schiff base compound bis-N,N'(salicylidene)-1,4-butanediamine was synthesized and its fluorescence sensitivity to various metal ions in ethanol:water mixture was investigated. Schiff base sensor showed selective fluorescent enhancement towards Zn²⁺ and Al³⁺ ions at different excitation and emission wavelengths. The similar fluorescent emission behaviours for the ligand+metal mixtures have also been detected under the UV light. Additionally, the parameters such as solvent effect, optimum ligand concentration and fluorescence time of response have also been determined. The studies related to the effect of other metal ions on the fluorescence properties of ligand+Zn and ligand+Al mixtures demonstrated that Al³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ interfered with Zn²⁺ detection, whereas Hg²⁺, Fe³⁺ ve Cu²⁺ showed interference in the determination of Al³⁺ ions.

Keywords: Schiff base, Fluorescence, Chemosensor

I. GİRİŞ

Son yıllarda, gerek biyolojik sistemlerdeki gerek ise yaşadığımız çevredeki önemi nedeniyle alkali, toprak alkali ve geçiş metali iyonlarının varlığını seçici bir şekilde algılayabilen akıllı sensörler geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır [1-3]. Literatürde yer alan floresans kemosensörler arasında Schiff bazı türevleri kullanılarak geliştirilmiş olanlara, basit sentezleri, yüksek seçicilikleri ve düşük maliyetleri gibi avantajları nedeniyle oldukça fazla rastlanmaktadır [4-8]. Schiff bazları, primer aminlerin karbonil bileşikleri ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan bileşikler olup ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş, 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [9,10]. Schiff bazı bileşikleri, imin bağı adı verilen karbon-azot çifte bağı içerirler (C=N) ve bu sayede metallere elektron çifti veya çiftleri sunarak çeşitli kompleks yapılar oluştururlar. Bu özelliklerinden dolayı, Schiff bazları metaller için iyi bir ligand görevi gördüklerinden kemosensör araştırmalarında oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Alüminyumun vücuda girişi oral, parenteral (solunum, deri v.b.) yollarla olur. Bu durumda; mutfak kaplarından, içme suyundan, deodorantlardan, gıda katkı maddelerinden, aşı adjuvanlarından; oral antiasitler, bazı analjezikler, antidiyareikler, hemoroid preparatları ve bazı antiülser ilaçlar, efervesan tabletler gibi ilaçlardan; parenteral ve diyaliz solüsyonlarının hazırlanması için kullanılan su, hammadde ve ambalaj materyallerinden; alüminyum işleyen tesislerden alüminyum tozu solunarak alınabilir [11,12]. Alüminyum, temas ettiği besinlere de geçebilir. Bu özellik besinin nötr, alkali veya asit oluşuna göre değişir. Alüminyumu yüksek miktarda içeren besinler; işlenmiş peynirler, tahıl ürünleri ve tahıllardan yapılan tatlılardır. Bitkisel besinlerden çay da, yüksek asitli topraklarda yetişmekte ve alüminyum içermektedir. Bebekler için en büyük alüminyum kaynağı ise soya içeren mamalardır [13]. Toplam vücut alüminyum düzeyi 30-40 mg kadardır. Şehirde yaşayan ve ortalama 70 kg ağırlığında olan bir bireyde yiyeceklerle birlikte vücuda giren günlük alüminyum miktarı kg başına 0.01-1.4 mg'dır [13,14]. Günümüzde insan sağlığı ile ilişkisi gittikçe önem kazanan alüminyum genellikle zararsız bir bileşen olarak bilinmektedir; fakat yine de yüksek derişimlerine ya da düşük dozlarına uzun süreli maruz kalındığında sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu yüzden vücuda fazla alüminyum alınması sakıncalıdır. Yaşamın her safhasında ve birçok alanda karşılaşılabileceğimiz alüminyumun insan vücuduna etkisi; gastrointestinal, hematolojik, iskelet sistemine ve sinir sistemine etkiler şeklinde sıralanabilir [11,15].

Çinko insan vücudunda demirden sonra en çok bulunan ikinci iz elementtir ve vücutta 300'den fazla enzimin fonksiyonu için gereklidir. Protein ve nükleik asit sentezi, gen ekspresyonu, DNA sentezi, enzimatik kataliz, hormonların depolanması ve salınımı, nörotransmisyon, hafıza ve görme, büyüme ve gelişme, tat ve koku duyusu gibi pek çok metabolik olaya katılmaktadır. Esansiyel olmasının yanında fazla miktarda alındığında toksikolojik etki de gösterebilmektedir [16-21]. Bu nedenle alüminyum ve çinkonun kalitatif ve kantitatif tayini büyük önem taşımaktadır. Bazı Schiff bazı türevlerinin alüminyum ve çinkoyu koordine etmesi sonucunda floresans özellik kazandıkları ve bu sayede çok düşük konsantrasyonlardaki alüminyum ve çinkonun tayinine olanak sağladıkları çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [22-27].

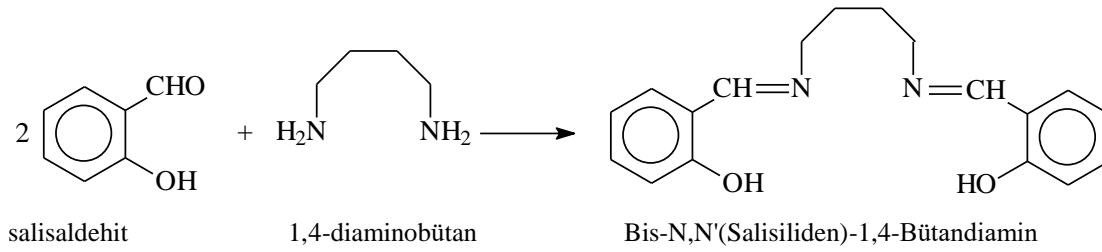
Bu deneysel çalışmada, bis-N,N'(salisiliden)-1,4-bütandiamin Schiff bazı sentezlenmiş ve bu molekülün çeşitli metal iyonları ile verdiği kompleks bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların ışığında bu moleküllerin alüminyum ve çinko tayininde kullanılabilirliği tartışılmıştır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. SCHIFF BAZI SENTEZİ

Bu çalışmada, Schiff bazlarının sentezinde kullanılan salisaldehit (%99), 1,4-diaminobütan, ve etanol Merck firmasından temin edilmiştir.

Sentez için; 1,4-diaminobütan (0,02 mol, 2,01 mL) ve salisilaldehit (0,04 mol, 4,18 mL) etanol (20 mL) ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve çözünmeleri sağlandı. 1,4-diaminobütan üzerine salisilaldehit yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oluşan sarı renkli kristaller vakum altında süzüldükten sonra havada kurutuldu [28]. Bu ligandın sentezine ait reaksiyon Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Bis-N,N'(salisiliden)-1,4-bütandiamin sentezine ait reaksiyon.

B. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE FLORESANS ÖLÇÜMLERİ

Sentezlenen Schiff bazının etanol ile 3×10^{-3} M’lık stok çözeltileri hazırlandı. Floresans ölçümlerinde kullanılmak üzere stok çözeltilerden, etanol ile uygun seyreltmeler yapılarak, 3×10^{-4} ve 3×10^{-5} M’lık çözeltiler hazırlandı. Her bir metal tuzunun gerekli miktarda tartılması ve ayrı ayrı deiyonize su içinde çözülmesi ile 3×10^{-3} ve 3×10^{-4} M’lık çözeltiler elde edildi. Bu çalışmada kullanılan kurşun (II), krom (III), mangan (II), kobalt (II), nikel (II), bakır (II), demir (III), kadmiyum (II), cıva (II), magnezyum (II), kalsiyum (II), potasyum (I), sodyum (I), çinko (II) ve alüminyum (III) metallerinin nitrat tuzları Merck firmasından temin edildi.

Floresans ölçümü için her bir metalin 3×10^{-3} M’lık çözeltisi farklı kaplarda 3×10^{-5} M’lık Schiff bazı çözeltisi ile eşit hacimde karıştırıldı. Tanık deney çözeltisi olarak metal yerine ligand ile 1:1 oranında su karıştırıldı. Hazırlanan metal+ligand çözeltileri spektrofotometrenin kuartz küvetlerine aktarıldı. Spektrumlar ligand ve metal karıştırıldıktan 20 dakika sonra alındı. Ligand+metal kompleks moleküllerine ait uyarılma (Ex) ve emisyon (Em) dalgaboyları bilinmediğinden öncelikle bu dalgaboylarını tespit edebilmek için spektrofotometrede dalgaboyu taraması yapıldı. Bunun için her bir ligand+metal çözeltisine dalgaboyları 200-800 nm arasında bulunan UV ve görünür bölge ışınları gönderildi. Bu çalışmada gerçekleştirilen floresans ölçümleri Agilent Cary Eclipse floresans spektrofotometre cihazı ile yapıldı.

Ligandın yedi farklı çözücüde çözülmesiyle çözücü etkisi çalışmaları yapıldı. Bu çalışmada çözücü olarak sırasıyla etanol, metanol, 2-propanol, aseton, asetonitril, dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamit (DMF) kullanıldı. Bu çözeltiler (3×10^{-5} M) Zn ve Al’un 3×10^{-3} M’lık sulu çözeltileri

ile 1:1 oranında karıştırılarak Zn için 350 nm, Al için ise 383 nm'de floresans ölçümleri gerçekleştirildi.

Ligand konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde Zn ve Al çözeltilerinin konsantrasyonları 3×10^{-3} M olarak sabit tutuldu. Ligand çözeltileri ise 3×10^{-3} , 3×10^{-4} ve 3×10^{-5} M olacak şekilde hazırlandı. Ligand çözeltileri ile Zn ve Al çözeltileri 1:1 oranında karıştırıldı. Zn+ligand karışımlarının 350 nm, Al+ligand karışımlarının ise 383 nm uyarma dalga boylarında floresans şiddetleri ölçüldü.

Floresans cevap zamanı ve kararlılık çalışması için ligand konsantrasyonu 3×10^{-4} M ve Zn ile Al çözeltilerinin konsantrasyonları ise sırasıyla 3×10^{-4} M ve 3×10^{-3} M olarak alındı. Bu çözeltiler ligand çözeltisi ile 1:1 oranında karıştırıldıktan sonra belirli zaman aralıklarında Zn için 350 nm ve Al için 383 nm uyarma dalga boylarında floresans şiddetleri belirlenerek zamana karşı grafiği çizildi.

Girişim etkisi deneylerinde öncelikle eşdeğer konsantrasyonlarda Zn+çeşitli metal çözeltileri ve Al+çeşitli metal çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler 3×10^{-4} M'lık ligand çözeltisi ile 1:1 oranında karıştırıldı. Bu şekilde elde edilen her bir ligand+Zn+metal karışımının 350 nm, ligand+Al+metal karışımının ise 383 nm uyarma dalga boyunda floresans şiddetleri ölçüldü.

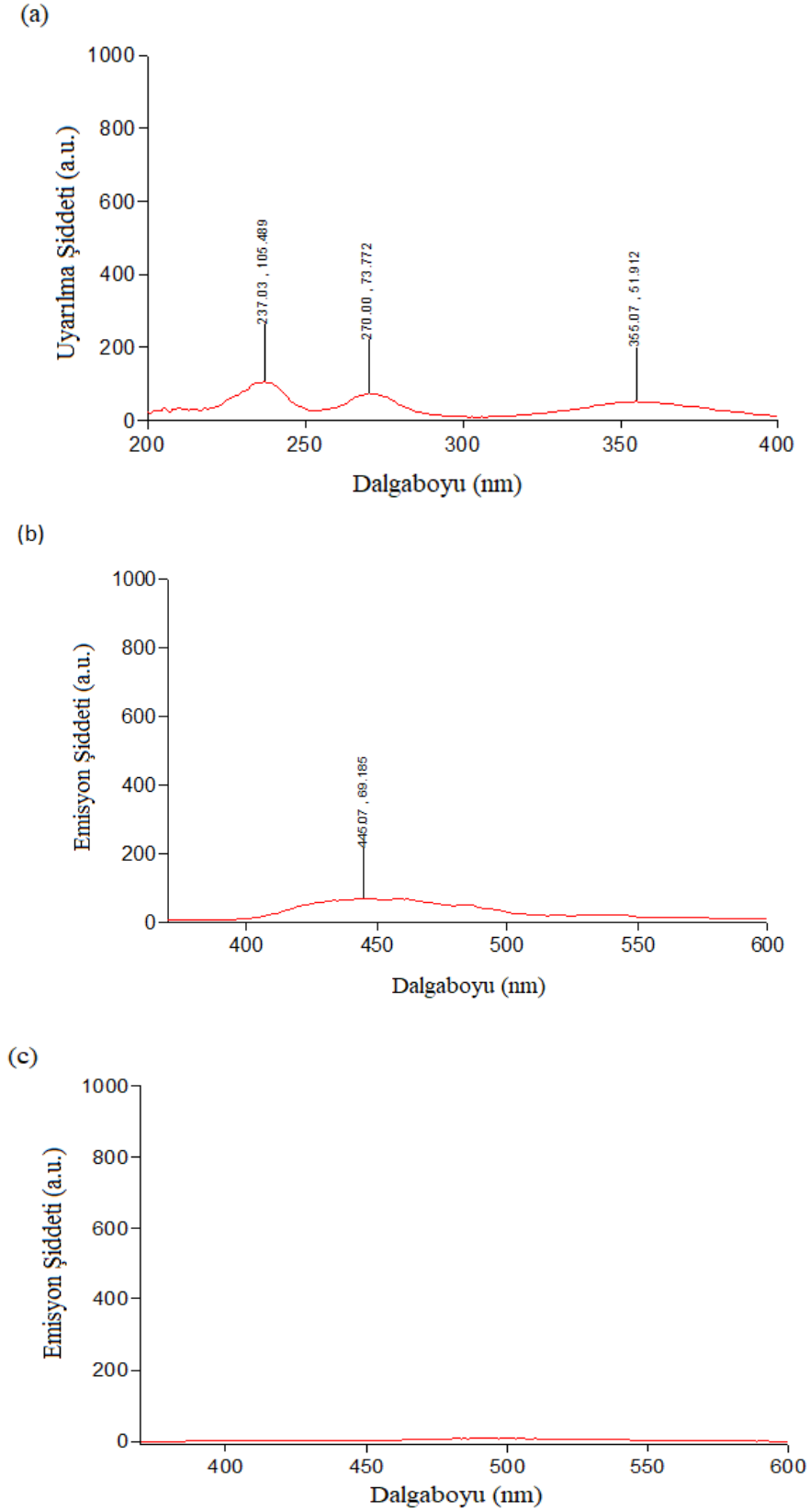
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. FLORESANS TARAMALARI

Şekil 2 (a) ve (b)'de ligandın etanolde hazırlanmış 3×10^{-5} M'lık çözeltisinin uyarılma ve emisyon spektrumları görülmektedir. Uyarılma spektrumunda üç adet band gözlenmektedir. Bilindiği üzere izole edilmiş benzen halkasının uyarılma spektrumunda $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait üç adet karakteristik band bulunmaktadır. Bu bandlar 184 nm (E1) ve 202 nm (E2) de görülen iki adet primer, yaklaşık 255 nm (B) de ortaya çıkan bir adet sekonder banddır. Substitusyon, benzende bu bandların kırmızıya kaymasına neden olur [29,30]. Bu nedenle, Şekil 2 (a)'da 237 nm ve 270 nm'de görülen iki band, molekülde bulunan aromatik yapıların E2 ve B olarak adlandırılan $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. E1 bandı, muhtemelen, 200 nm'den daha kısa bir dalgaboyuna kaydığı için spektrumda görülmemektedir. Uyarılma spektrumunda 355 nm'de ortaya çıkan band ise azometin olarak adlandırılan C=N grubunun $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Bunun yanında, Şekil 2 (b)'de yer alan ligandın emisyon spektrumunda sadece 445 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. Şekil 2 (b)'de gözlenen bu bandın bu derecede zayıf olması ligandın floresans veriminin çok küçük olması anlamına gelmektedir. Şekil 2 (c)'de ise ligandın etanolde hazırlanmış çözeltisine 1:1 oranında deiyonize su ilave edilmesi ile hazırlanan karışımın emisyon spektrumu verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ligandın etanollü çözeltisi için 445 nm'de gözlenen zayıf emisyon şiddeti neredeyse tamamen sönümlenmiştir. Metaller için yapılacak spektrum taramalarında ligand çözeltisinin metallerin sulu çözeltileri ile karıştırılacağı düşünüldüğünde ligandın taramalarda herhangi bir girişim yapmayacağı anlaşılmaktadır. Bu durum Şekil 3'te de görülmektedir.

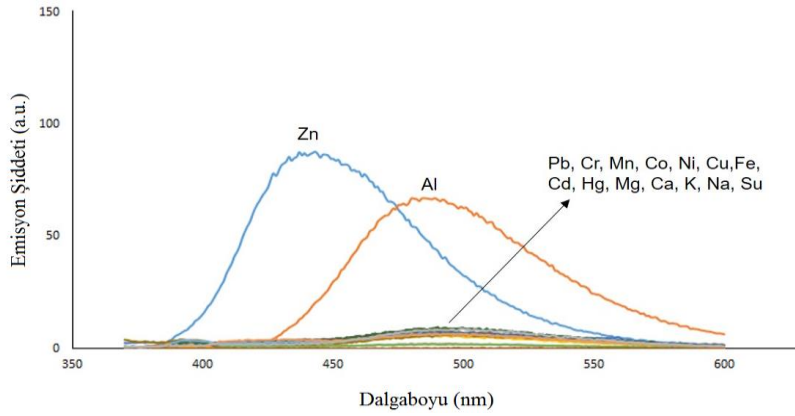
Ligand ile şelat oluşturabilecek metallerin floresans verimini artırması beklendiği için ligand çözeltileri (3×10^{-5} M) çeşitli sulu metal çözeltileri (3×10^{-3} M) ile ayrı ayrı 1:1 oranında karıştırılmış ve emisyon taramaları yapılmıştır. Şekil 3'te Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ve Na^+ ile hazırlanmış kompleks çözeltilerinde emisyon şiddetlerinin çok düşük olduğu hatta

bazı metaller için neredeyse sıfır olduğu gözlenmektedir. Buna karşılık Zn^{2+} ve Al^{3+} çözeltileri ile ligand çözeltisi karışımlarının farklı dalga boylarında emisyon yaptıkları görülmektedir. Şekil 3'ten anlaşılacağı üzere ligand sadece bu iki metale karşı floresans duyarlılığı göstermektedir.



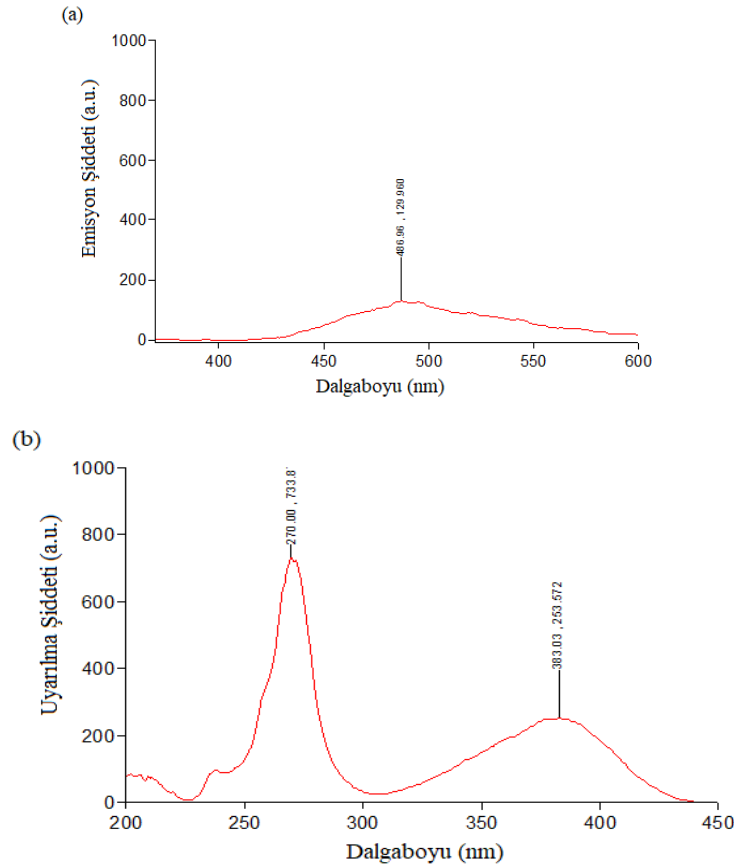
Şekil 2. (a) Ligand uyarılma (b) Ligand- floresans (c) Ligand+Su floresans spektrumları.

Ayrıca Zn^{2+} ve Al^{3+} için farklı dalga boylarında emisyon şiddeti gözlenmesi bu iki metalin aynı ortamda girişimsiz olarak ayrı ayrı spektrofotometrik olarak tayin edilebileceğini düşündürmektedir.

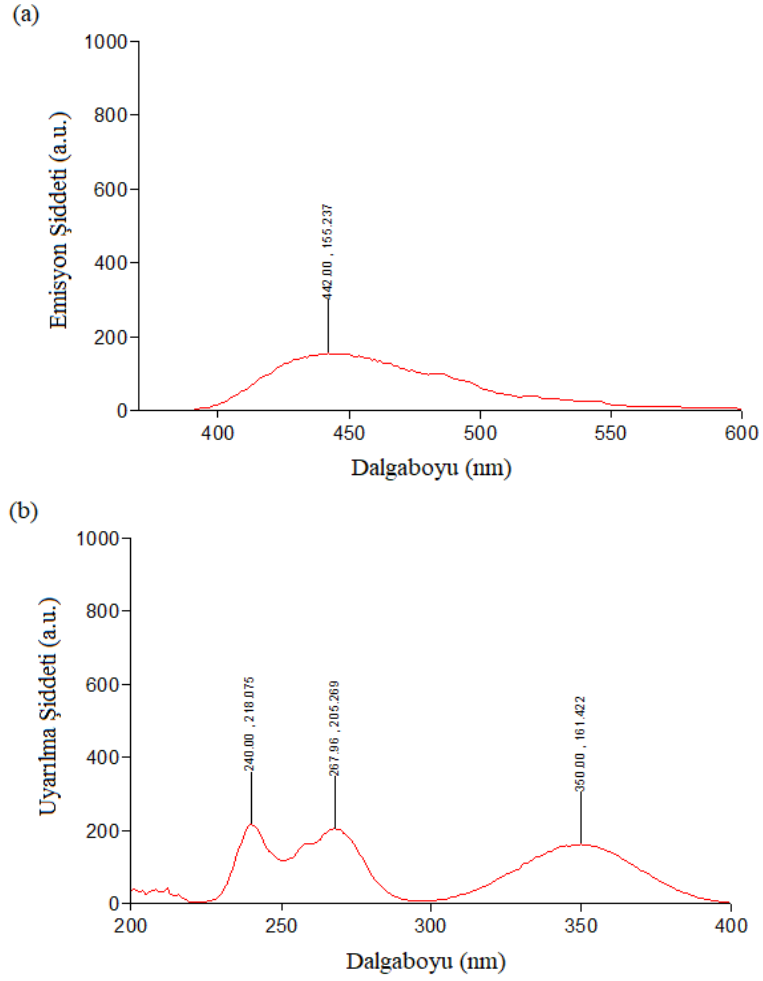


Şekil 3. Ligand ve çeşitli metal çözeltilerinin karışımları için elde edilen floresans spektrumları.

Şekil 4'te Al^{3+} , Şekil 5'te ise Zn^{2+} ile ligand karışımlarının floresans ve uyarılma spektrumları verilmiştir. Ligand+Al karışımının 487 nm'de yaklaşık 130 birimlik, ligand+Zn karışımının ise 442 nm'de 155 birimlik emisyon şiddeti verdiği gözlenmektedir. Bununla birlikte, ligand+Al karışımı için uyarılma spektrumunda 270 ve 383 nm'de iki band, ligand+Zn karışımının uyarılma spektrumunda ise 240, 268 ve 350 nm'de üç band bulunmaktadır. Al ve Zn için sırasıyla 383 nm ve 350 nm uyarılma dalga boyu kullanılırsa ligandın florimetrik olarak Al ve Zn'ya seçiciliğinin artacağı söylenebilir.



Şekil 4. (a) Ligand+Al floresans (b) Ligand+Al uyarılma spektrumları.



Şekil 5. (a) Ligand+Zn floresans (b)Ligand+Zn uyarılma spektrumları.

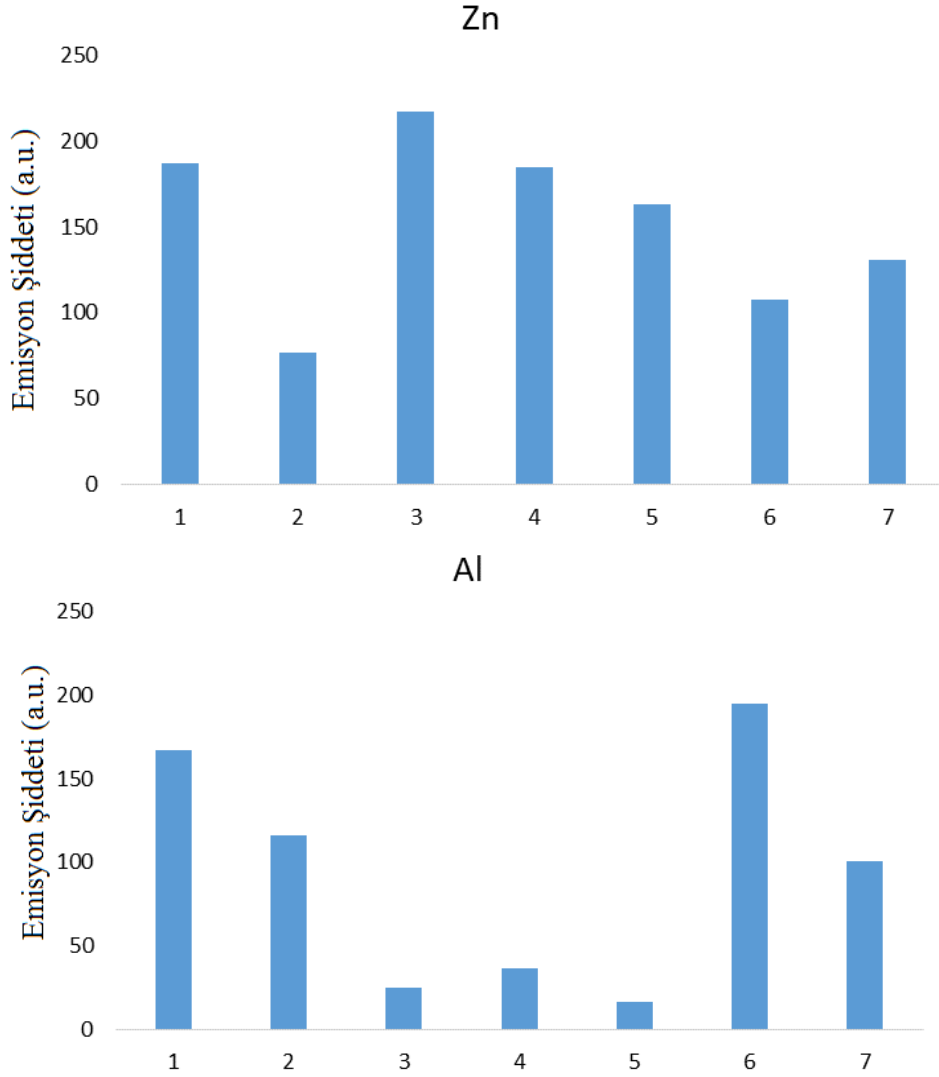
Spektroflorimetrik olarak bulunan bu sonuçlar Şekil 6'da UV lamba altında 365 nm'de alınan görüntüler ile de desteklenmektedir. Şekilden görüleceği üzere UV lamba altında sadece ligand+Zn ve ligand+Al karışımlarında floresans ışması gözlenmektedir.



Şekil 6. Ligand çözeltisi ile elde edilen farklı metal karışımların UV lamba (365 nm) altındaki görüntüleri.

B. ÇÖZÜCÜ ETKİSİ

Şekil 7'de ligandın farklı çözücülerde çözünmesiyle elde edilen 3×10^{-5} M'lık çözeltilerin Zn ve Al'un sulu çözeltileri (3×10^{-3} M) 1:1 oranda karıştırılması sonucu elde edilen floresans şiddetleri verilmiştir. Ligand+Zn karışımı için en yüksek floresans şiddetleri etanol, 2-propanol ve aseton; ligand+Al karışımı için ise en yüksek floresans şiddeti etanol ve DMSO çözücü ortamlarında gözlenmiştir ancak bu çözücülerde tespit edilen floresans şiddetleri arasında çok büyük fark bulunmamaktadır. Dolayısıyla çevre dostu, ucuz ve kolay bulunabilir olduğu için bundan sonraki deneylerde ligand çözücüsü olarak etanol kullanılmıştır.

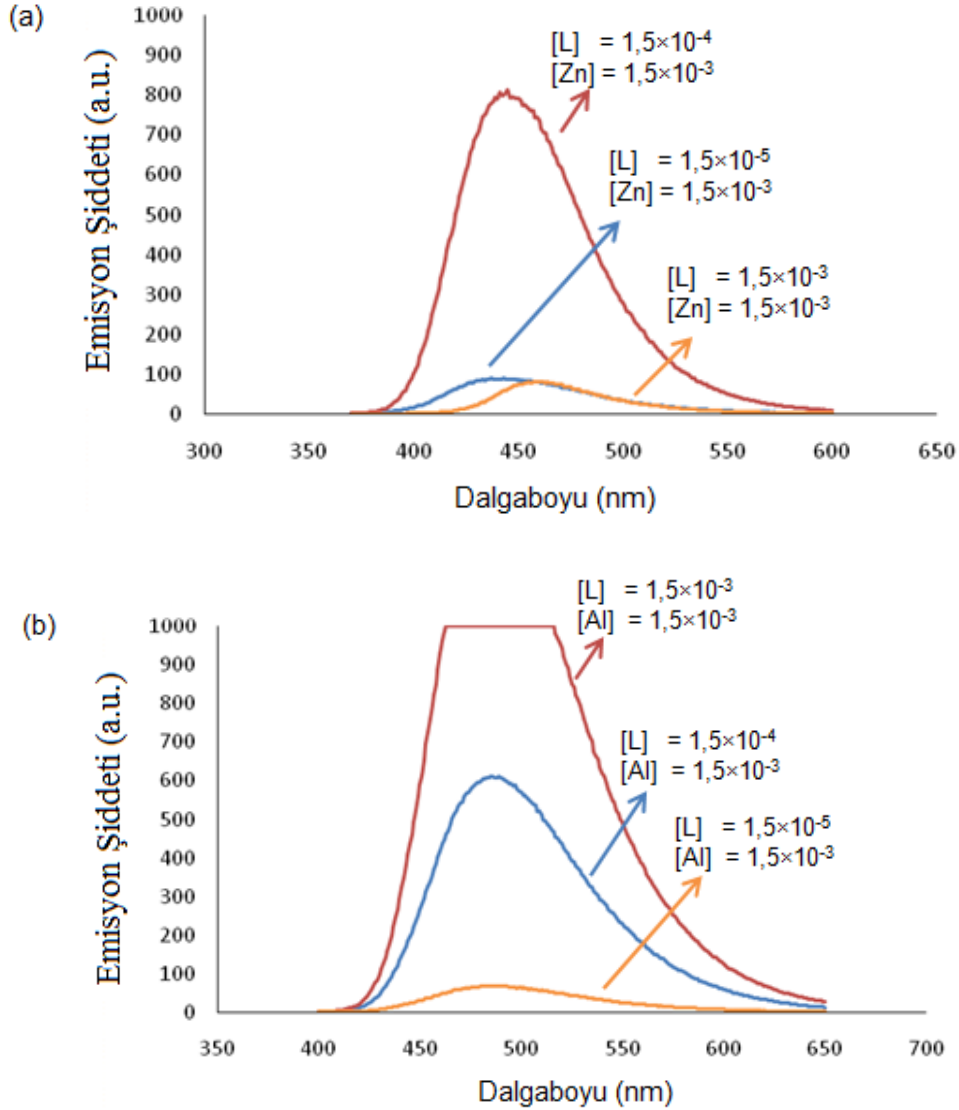


Şekil 7. Farklı çözücülerin floresans şiddetine etkisi (1) Etanol (2) Metanol (3) 2 Propanol (4) Aseton (5) Asetonitril (6) DMSO (7) DMF.

C. LİGAND KONSANTRASYONU ETKİSİ

Ligand konsantrasyonunun etkisini tespit edebilmek için ligand+metal karışımlarında Zn ve Al çözeltilerinin konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-3}$ M'da sabit tutularak farklı ligand konsantrasyonları

denenmiştir. Şekil 8 (a)'da görüldüğü üzere en yüksek floresans şiddeti $1,5 \times 10^{-4}$ M ligand ile $1,5 \times 10^{-3}$ M Zn^{2+} çözeltilerinin karışımından elde edilmiştir. Ligand konsantrasyonu $1,5 \times 10^{-5}$ ve $1,5 \times 10^{-3}$ M olduğunda floresans şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. $1,5 \times 10^{-5}$ M ligand içeren karışımda, ligand konsantrasyonu düşük olduğu için yeteri kadar kompleks oluşmadığından dolayı meydana gelen az miktarda kompleksin floresans şiddetinin düşük olacağı açıktır. $1,5 \times 10^{-3}$ M gibi yüksek konsantrasyondaki ligand+Zn karışımlarında dimerik, oligomerik ve hatta polimerik yapıların oluştuğu [31] ve bu yüzden floresans sönümlenmesi meydana geldiği düşünülmektedir. Şekil 8 (a)'da bu konsantrasyon için gözlenen dalga boyundaki kırmızıya kayma da bu tarz bir yapı oluşturduğuna dair fikrimizi desteklemektedir. Bu yapıların aydınlatılması için çalışmalarımız devam etmektedir.



Şekil 8. Farklı konsantrasyonlardaki ligandın (a) Zn (b) Al ile oluşturduğu karışımların floresans şiddetleri.

Şekil 8 (b)'de ise farklı ligand konsantrasyonları ile $1,5 \times 10^{-3}$ M Al karışımlarına ait floresans şiddetleri görülmektedir. Şekil 8 (b)'den de görüldüğü üzere ligand konsantrasyonu arttıkça floresans şiddeti de artmaktadır. En yüksek floresans şiddeti Zn'dan farklı olarak $1,5 \times 10^{-3}$ M ligand ile $1,5 \times 10^{-3}$ M Al karışımından elde edilmiştir, hatta floresans şiddeti cihazın üst tayin sınırı olan 1000 a.u. değerinin bile üzerine çıkmıştır. Bu durum ligand ile Al'un farklı stokiometri ile bağlandığı ile açıklanabilir. Stokiometri ile ilgili çalışmalarımız devam etmektedir. Karşılaşılan bu durumdan dolayı pik şiddeti

doğru bir şekilde belirlenemediğinden Al'un kantitatif tayininde $1,5 \times 10^{-3}$ M ligand konsantrasyonu kullanmak uygun değildir. $1,5 \times 10^{-5}$ M ligand konsantrasyonunda en dűşük floresans Őiddeti gözleendiği için çalışmanın devamında en uygun ligand konsantrasyonu olarak $1,5 \times 10^{-4}$ M alınmıştır.

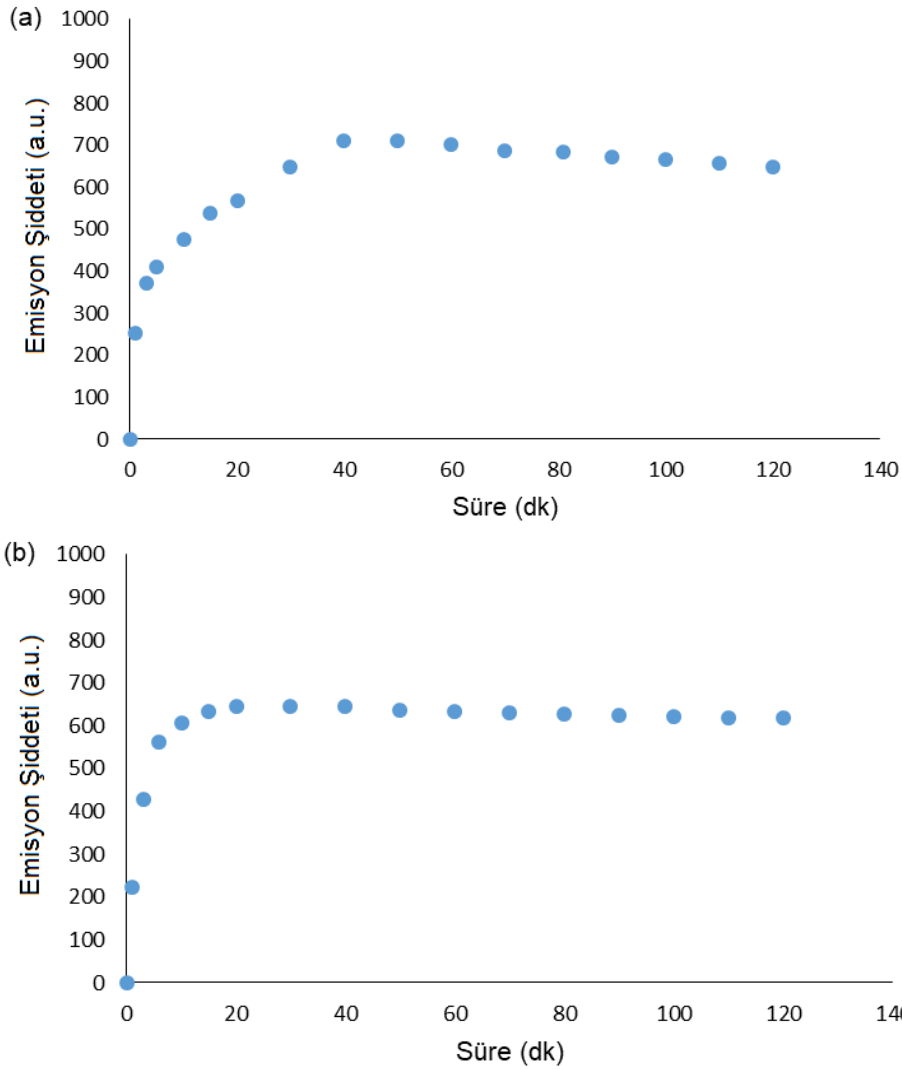
Ligand konsantrasyonu etkisinin cihaz ile belirlenen bu bulguları aynı zamanda 365 nm'lik UV lamba altında alınan görüntüler (Şekil 9) ile de desteklenmektedir.



Şekil 9. Farklı konsantrasyonlardaki ligand çözeltileri ile sabit konsantrasyondaki Al ve Zn karışımlarının UV lamba (365 nm) altındaki görüntüleri.

D. FLORESANS CEVAP ZAMANI ve KARARLILIK

Bu çalışmada floresans cevap zamanı, ligand çözeltileri ile metal çözeltilerinin karıştırıldıktan sonra floresans Őiddetlerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı süreyi tanımlamak için kullanılmıştır. Bu süre aynı zamanda ligand ile metal iyonları arasında meydana gelen reaksiyonların dengeye ulaştığı noktadır. Kararlılık ise belirlenen bu noktadan sonra oluşan yapının bozulmadan ve floresans Őiddeti değişmeden ne kadar süre geçtiği ile belirlenmiştir. Őekil 10 (a)'da görűldüđü üzere ligand+Zn karışımı için en yüksek floresans Őiddetine 40. dakikada ulaşılmış ve gözlenen bu Őiddette 120. dakikaya kadar kayda değer bir değişim olmamıştır. Őekil 10 (b)'de görűlen ligand+Al karışımının grafiğinde ise en yüksek floresans Őiddeti 20. dakikada gözlenmiştir ve 120. dakikaya kadar floresans Őiddeti yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Elde edilen bu verilere göre ligandın Al ile verdiği reaksiyonun Zn'ya göre daha hızlı dengeye ulaştığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, çalışmanın devamında ligand+Zn karışımı oluşturulduktan 40 dakika, ligand+Al karışımı için ise 20 dakika sonra floresans ölçümleri alınmıştır.



Şekil 10. (a) Ligand+Zn (b) Ligand+Al için floresans cevap zamanı grafikleri.

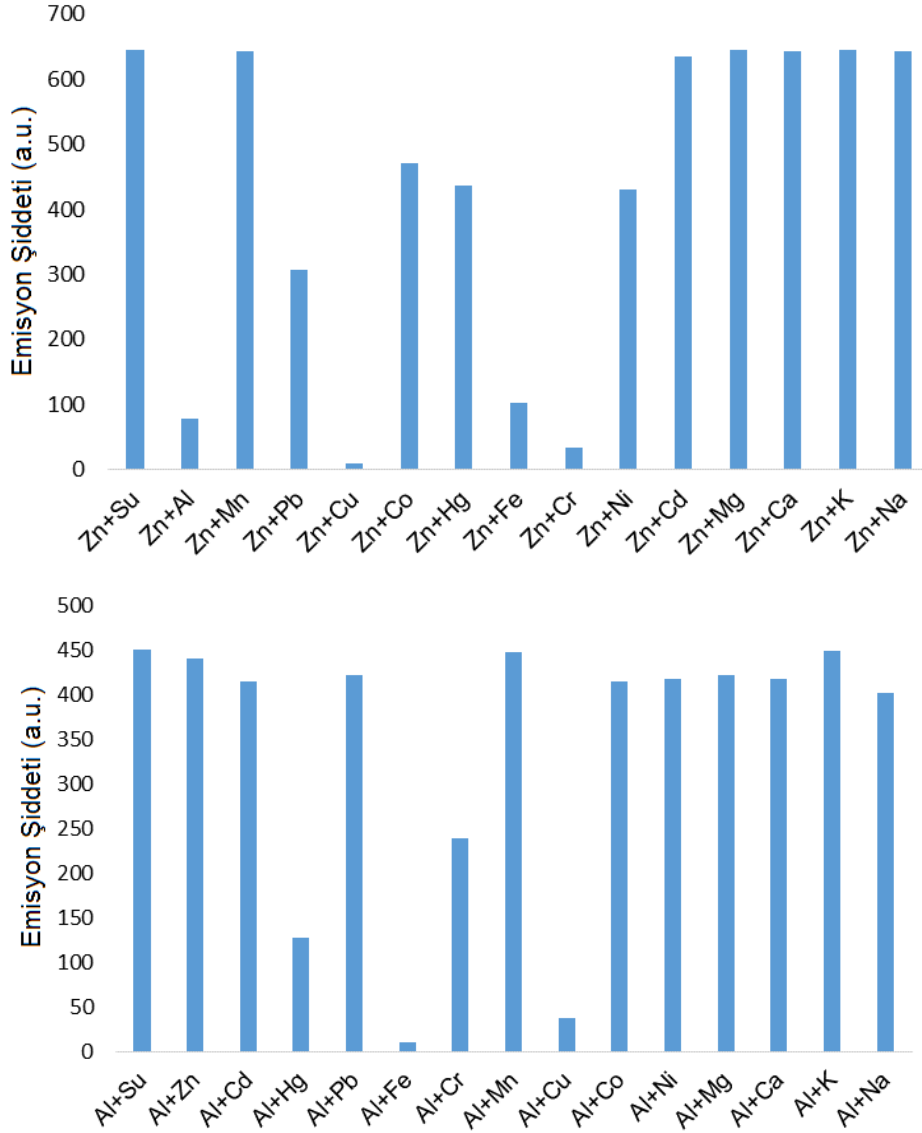
E. GİRİŞİM ETKİSİ

Bu çalışmada kullandığımız ligandın diğer metal iyonları yanında Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarına duyarlılığının ne oranda değiştiğinin belirlenmesi amacıyla girişim etkisi deneyleri yapılmıştır. Şekil 11 (a)'dan da anlaşılacağı üzere Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının varlığında ligand+Zn karışımının floresans şiddetinin oldukça düştüğü görülmektedir. Bunun yanında Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının da floresans şiddetini negatif yönde bir miktar etkilediği tespit edilmiştir.

Şekil 11 (b) ligand+Al karışımının floresans şiddetine Hg^{2+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının ciddi bir negatif etkisi olduğunu göstermektedir, ayrıca Cr^{3+} iyonunun da az miktarda bir negatif etkisi bulunmaktadır. Bununla birlikte diğer metal iyonlarının ise girişim etkisi göstermediği açıkça görülmektedir.

Girişim yapan Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} iyonlarının ligand+Zn ve ligand+Al karışımlarında floresans şiddetlerini düşürmesi, bu iyonların Zn ve Al iyonlarına göre liganda karşı ilgilerinin daha fazla olması ve meydana gelen yapının uyarılması sonucu ışımaz durulmayı tercih etmeleri ile açıklanabilir. Şekil 3'te de görüldüğü üzere bu metallerin ligand ile oluşturduğu yapıların floresans şiddetleri çok

düşüktür, bunun nedeni de kısmen dolu d orbitalleridir [32-34]. Bu iyonlar, ligand ile reaksiyon vermeleri bakımından Zn^{2+} ve Al^{3+} ile yarıştığından dolayı floresans şiddetlerinde düşüş gözlenmektedir. Atom ağırlığı yüksek olan Hg^{2+} ve Pb^{2+} gibi ağır metal iyonlarının floresans sönümlenme etkisi bu iyonların spin orbital eşleşme sabitinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek spin orbital eşleşme sabitinin triplet hali stabilize etmesiyle uyarılmış halin daha uzun ömürlü olduğu ve dolayısıyla da temel hale dönüşün ışımsız olarak gerçekleştiği ileri sürülmüştür [35].



Şekil 11. (a) Ligand+Zn (b) Ligand+Al karışımlarının floresans şiddetleri üzerine çeşitli metallerin etkisi.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, bis-N,N'(salisiliden)-1,4-bütandiamin olarak adlandırılan Schiff bazının çeşitli metal iyonlarına karşı floresans özellikleri incelenmiştir. Bu ligandın sadece Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarına karşı floresans duyarlılığı gösterdiği tespit edilmiştir. Bu duyarlılığı ve seçiciliği artırmak amacıyla çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. En uygun çözücü, ligand konsantrasyonu ve ölçüm zamanı belirlenmiştir. Buna karşılık girişim etkisi çalışmasında, ligandın Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarına karşı

gösterdiği floresans duyarlılığına bazı metal iyonlarının ciddi girişim etkileri gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, doğal numunelerde Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının bu ligand kullanılarak florimetrik olarak tayininin gerçekleştirilebilmesi için girişim yapan bu metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması gereği ortaya çıkmaktadır, bu yönde çalışmalarımız devam etmektedir. Ayrıca ligand ile Zn^{2+} ve Al^{3+} iyonları arasında meydana gelen reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sürdürülmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] Y. Yang, Q. Zhao, W. Feng and F. Li, "Luminescent Chemodosimeters for Bioimaging," *Chem Rev.* c. 113, s. 1, ss. 192-270, 2013.
- [2] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. V. Duyne and J.T. Hupp, "Metal-organic Framework Materials as Chemical Sensors," *Chem Rev.* c. 112, s. 2, ss. 1105-1125, 2012.
- [3] X. Chen, T. Pradhan, F. Wang, J.S. Kim, and J. Yoon, "Fluorescent Chemosensors Based on Spiroring-Opening of Xanthenes and Related Derivatives," *Chem Rev.* c. 112, ss. 1910–1956, 2012.
- [4] H. Peng, K. Shen, S. Mao, X. Shi, Y. Xu, S.O. Aderinto and H. Wu, "A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Turn-on Probe for Al^{3+} Based on Naphthalimide Schiff Base," *J Fluoresc.* c. 27, s. 3, ss. 1191-1200, 2017.
- [5] N. Roy, H.A.R. Pramanik, P.C. Paul and T.S. Singh, "A highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for detection of Zn^{2+} based on a Schiff base," *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 140, ss. 150-155, 2015.
- [6] B. Liu, P.F. Wang, J. Chai, X.Q. Hu, T. Gao, J.B. Chao, T.G. Chen and B.S. Yang, "Naphthol-based Fluorescent Sensors for Aluminium Ion and Application to Bioimaging," *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 168, ss. 98-103, 2016.
- [7] L. Yang, W. Zhu, M. Fang, Q. Zhang and C. Li, "A new carbazole-based Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Fe^{3+} and Cu^{2+} ," *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 109, ss. 186-192, 2013.
- [8] M.F. Küçük müzevir, Ö. İleri, E. Ergun ve Ü. Ergun, "ONNO tipi bir Schiff bazı ve İndirgenmiş Türevinin Çeşitli Metallerle Yaptığı Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 4, ss. 862-872, 2016.
- [9] A.E. Martell, and M. Calvin, Die Chemie der Metallchelate Verbindungen. Verlag Chemie., Weinheim, Germany, GMBH, 1958, ss. 576.
- [10] A. Pfeiffer, Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalevzringe. Liebigs Annalen der Chemie., 1932, böl. 492, ss. 81-127.

- [11] E.Onur, "Alüminyum Toksikitesinin Kalite Kontrol Açısından Değerlendirilmesi," *Türk Nefroloji Diyaliz ve Transplantasyon Dergisi*, c. 1, s. 2, ss. 74-79, 1997.
- [12] A.R. Yokel, L.C. Hicks and L.R. Florence, "Aluminum Bioavailability From Basic Sodium Aluminum Phosphate, an Approved Food Additive Emulsifying Agent, Incorporated in Cheese," *Food Chem. Toxicol.*, c. 46, s. 6, ss. 2261-2266, 2008.
- [13] M.Tayfur, İ.Ünlüoğlu ve Ö. Bener, "Alüminyum ve Sağlık," *Gıda Dergisi* c. 27, s. 4, ss. 305-309, 2002.
- [14] C. Bakar ve A. Baba, "Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu," 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir, 2009.
- [15] K.Yurdakök ve T. İnce, "Aşı Adjuvanları," *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, c. 51, ss. 225-239, 2008.
- [16] T. Belgemen ve N. Akar, "Çinkonun Yaşamsal Fonksiyonları ve Çinko Metabolizması ile İlişkili Genler," *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*, c. 57, s. 3, ss. 161-166, 2004.
- [17] M. Hambidge, "Zinc and Health: Current Status and Future Directions," *The Journal of Nutrition*, c. 130, ss. 1344-1349, 2000.
- [18] D. Mendil, "Mineral and Trace Metal Levels in Some Cheese Collected From Turkey," *Food Chemistry*, c. 96, ss. 532-537, 2006.
- [19] F. Önder ve S. Yıldız, "Çinko ve Bakır Yetersizliğinin Bağışıklık Sistemine Etkileri," *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, c. 8, s. 2, ss. 183-187, 2002.
- [20] H. Ülger ve A. Coşkun, "Çinko: Temel Fonksiyonları ve Metabolizması," *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi*, c. 5, s. 2, ss. 38-44, 2003.
- [21] V. Akdeniz, Ö. Kınık, O. Yerlikaya ve E. Akan, "İnsan Sağlığı ve Beslenme Fizyolojisi Açısından Çinkonun Önemi," *Akademik Gıda*, c. 14, s. 3, ss. 307-304, 2016.
- [22] V. K. Gupta, A. K. Singh, and L.K. Kumuat, "Thiazole Schiff Base 'Turn-on' Fluorescent Chemosensor for Al³⁺ Ion," *Sensors and Actuators B: Chemical*, c. 195, ss. 98-108, 2014.
- [23] X. J. Jiang, H. Tang, X. Y. Li, S. Q. Zang, H. W. Hou and T.C. Mak, "Two New Isomeric Fluorescent Chemosensors for Al³⁺ Based on Photoinduced Electron Transfer," *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, c. 115, ss. 26-32, 2013.
- [24] W. Li, X. Tian, B. Huang, H. Li, X. Zhao, S. Gao, J. Zheng, X. Zhang, H. Zhou, Y Tian and J Wu, "Triphenylamine-based Schiff Bases as the High Sensitive Al(+3) or Zn(+2) Fluorescence Turn-on Probe: Mechanism and Application in Vitro and in Vivo," *Biosensors and Bioelectronics*, c. 77, ss. 530-536, 2016.

- [25] C. Yuan, X. Liu, Y. Wu, L. Lu and M. Zhu, "A Triazole Schiff Base-based Selective and Sensitive Fluorescent Probe for Zn²⁺: A Combined Experimental and Theoretical Study," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectros.* c. 154, ss. 215-219, 2016.
- [26] V.K. Gupta, A.K. Singh and L.K. Kumawat, "A Turn-on Fluorescent Chemosensor for Zn²⁺ Ions Based on Antipyrine Schiff Base," *Sensor Actuator B: Chemical*, c. 204, ss. 507-514, 2014.
- [27] P.S. Hariharan and S.P. Anthony, "Selective Turn-on Fluorescence for Zn(2+) and Zn(2+)+Cd(2+) Metal Ions by Single Schiff Base Chemosensor," *Anal. Chim. Acta*, c. 848, ss. 74-79, 2014.
- [28] J. Reglinski, S. Morris and D.E. Stevenson, "Supporting Conformational Change at Metal Centres. Part 2: Four and Five Coordinate Geometry," *Polyhedron*, c. 21, ss. 2175-2182, 2002.
- [29] E. Erdik, "Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi," *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 1. Baskı, Ankara, Türkiye, Gazi Büro Kitapevi, 1993, böl. 2, ss. 35-36.
- [30] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz and J.A. Vyvyan, "Ultraviolet Spectroscopy," *Introduction to Spectroscopy*, 5th edition, USA, Cengage Learning, 2014, böl 10, ss. 602.
- [31] A. Erxleben, "Structures and Properties of Zn(II) Coordination Polymers," *Coord. Chem. Rev.* c. 246, ss. 203-228, 2003.
- [32] L. Wang, H. Li and D. Cao, "A New Photoresponsive Coumarin-derived Schiff Base: Chemosensor Selectively for Al³⁺ and Fe³⁺ and Fluorescence 'Turn-on' Under Room Light," *Sensor Actuator B: Chemical*, c. 181, ss. 749-755, 2013.
- [33] D. Sarkar, A.K. Pramanik and T.K. Mondal, "Coumarin Based Fluorescent 'Turn-on' Chemosensor for Zn²⁺: An Experimental and Theoretical Study," *J. Lumin.*, c. 146, ss. 480-485, 2014.
- [34] J. Wu, W. Liu, X. Zhuang, F. Wang, P. Wang, S. Tao, X. Zhang, S. Wu and S. Lee, "Fluorescence Turn On of Coumarin Derivatives by Metal Cations: A New Signaling Mechanism Based on C=N Isomerization," *Org. Lett.*, c. 9, ss. 33-36, 2007.
- [35] H. Lee, H.S. Lee, J.H. Reibenspies and R.D. Hancock, "Mechanism of "Turn-on" Fluorescent Sensors for Mercury(II) in Solution and Its Implications for Ligand Design," *Inorg. Chem. C.* 51, ss. 10904-10915, 2012.