

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KALKON TÜREVİ BİR SCHIFF BAZI İLE DEMİR (III) TAYİNİ İÇİN YENİ BİR  
SPEKTROFLORİMETRİK METOT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Nurhayat ÖZBEK**

**AĞUSTOS 2016**

**TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /**

**Tezin Savunma Tarihi : / /**

**Tez Danışmanı :**

**Trabzon**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Başkan :** .....

**Üye :** .....

**Üye :** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır.

Tez çalışmam süresince değerli zamanlarını bana ayıran, desteğini, emeğini, bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ümmühan OCAK'a sabrı, ilgisi ve emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretimin bir sevdâ, grup çalışmasının bir aile ortamı olduğunu kendilerinden öğrendiğim ve bilgilerinden fazlasıyla yararlandığım çok değerli Sayın Prof. Dr. Miraç OCAK ve Sayın Doç. Dr. Hakan ALP hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarında kullandığım ligandın sentezlenmesini ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Sayın Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya ve Arş. Gör. Gonca TOSUN ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen çalışma grubumuzdan yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım başta Tuğba AK olmak üzere Osman Can ÇAĞILCI'ya, , Elvan VANLI'ya, Abidin GÜMRÜKÇÜOĞLU'na ve Yeşim TOPALOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca sevgilerini, maddi ve manevi desteklerini ve kıymetli zamanlarını benim için harcayan canım aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nurhayat ÖZBEK

Trabzon 2016

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Kalkon Türevi bir Schiff Bazı ile Demir (III) Tayini için Yeni bir Spektroflorimetrik Metot” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümmühan OCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 02/08/2016

Nurhayat ÖZBEK

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Flavonoidler.....	1
1.1.1 Flavonoidlerin Yapı ve Oluşumları.....	1
1.1.2. Flavonoid Sınıfları.....	2
1.1.3. Kalkonlar.....	4
1.1.3.1. Basit Kalkonlar.....	4
1.1.3.2. Kinokalkonlar.....	4
1.2. Schiff Bazları.....	5
1.2.1. Schiff Bazı Kompleksleri.....	6
1.2.2. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	6
1.2.3. Schiff Bazı Şelatlarının Analitik Amaçlı Kullanımları.....	6
1.2.3.1. Fotometrik Metotlarda Schiff Bazları.....	7
1.2.3.2. Florimetric Schiff Bazları.....	8
1.3. Lüminesans Spektroskopisi.....	8
1.3.1. Sönüm Şekilleri.....	11
1.3.2. Floresansı Etkileyen Faktörler.....	11
1.3.2.1. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi.....	11
1.3.2.2. Floresansta Geçiş Tipleri.....	12
1.3.2.3. Yapının Etkisi.....	12
1.3.2.4. Sıcaklık ve Çözücü Etkisi.....	12

1.3.2.5.	pH'ın Etkisi.....	12
1.3.2.6.	Çözünmüş Oksijenin Etkisi.....	13
1.3.2.7.	Derişimin Etkisi.....	13
1.3.3.	Florimetre ve Spektroflorimetre.....	13
1.4.	Moleküler Sensörler.....	14
1.5.	Floroiyonoforlar.....	15
1.6.	Demirin İnsan Yaşamındaki Önemi.....	16
1.7.	Literatür Özeti.....	16
1.7.1.	Demir Tayini İçin Önerilen Floresent Sensörler.....	16
1.8.	Yapılan Çalışmanın Amacı.....	22
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	24
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	24
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
2.3.	Kullanılan Ligand.....	25
2.4.	Ligand Çözeltisinin Hazırlanması.....	26
2.5.	Kasyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	26
2.6.	Gıda Numunelerinin Temini.....	26
2.7.	Gıda Numunelerinin ve Standart Referans Materyalin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi.....	27
2.8.	Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	27
2.9.	Fe (III) Tayini İçin Yöntem Geliştirme.....	27
3.	BULGULAR.....	29
3.1.	Spektrofotometrik Ölçümler.....	29
3.1.1.	Ligandın Absorpsiyon Spektrumuna İyonların Etkisi.....	29
3.2.	Spektroflorimetrik Ölçümler.....	30
3.2.1.	Ligandın Floresans Spektrumuna İyonların Etkisi.....	30
3.2.2.	Kompleks Bileşiminin ve Kararlılık Sabitlerinin Tayini.....	32
3.2.3.	Fe <sup>3+</sup> Tayini İçin Önerilen Metot.....	34
4.	TARTIŞMA.....	39
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	41
6.	KAYNAKLAR.....	42

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

KALKON TÜREVİ BİR SCHİFF BAZI İLE DEMİR (III) TAYİNİ İÇİN YENİ BİR  
SPEKTROFLORİMETRİK METOT

Nurhayat ÖZBEK

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ümmühan OCAK  
2016, 48 Sayfa

Bu çalışmada, kalkon türevi olan yeni bir Schiff bazı bileşiği (2E)-3-(2,5-dimetoksifenil)-1-(4-[[[(1E)-(4hidroksifenil)metilen]amino}fenil]prop-2-en-1-on sentezlenerek karakterize edilmiş ve  $Fe^{3+}$  iyonunun spektrofotometrik tayininde seçimli ligand olarak kullanılmıştır. Ligandın 360 nm'de uyarıldığında 470 nm'de maksimum emisyon verdiği belirlenmiştir. Ligandın etanol:su (1:1) ortamında çeşitli katyonlarla etkileşimi spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Yapılan spektrofotometrik titrasyonlarda ligandın floresans şiddetinde artan  $Fe^{3+}$  iyonu konsantrasyonu ile 0,2 – 8,8 mg/L aralığında düzenli azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu gözleme dayanarak önerilen ligand  $Fe^{3+}$  iyonunun tayininde kullanılmıştır. Geliştirilen metotta modifiye bir standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,06 mg/L ve tayin sınırı 0,18 mg/L olarak hesaplanmıştır. Metodun doğruluğu toprak-kum sertifikalı referans materyalinin (CRM-SA-C Sandy Soil C) analizi ile belirlenmiştir. Önerilen yöntem ıspanak ve roka numunelerine de uygulanmıştır. Akredite olan Trabzon Gıda Kontrol Laboratuvarı'nda analizi yapılan bu ıspanak ve roka numunelerinin demir konsantrasyonları sonuçları ile önerilen metodun sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar arasında istatistiksel olarak fark olmadığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalkon, Spektrofotometrik titrasyon, Standart ekleme yöntemi, Demir tayini, Gıda



Master Thesis

SUMMARY

A SPECTROFLUORIMETRIC METHOD BASED ON A SCHIFF BASE DERIVED  
FROM CHALCONE TO DETERMINE IRON (III)

Nurhayat ÖZBEK

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Ümmühan OCAK  
2016, 48 Pages

A simple spectrofluorimetric method was developed using a new Schiff base derived from substituted chalcone to determine iron (III) ion. The method was validated by analyzing certified reference material (CRM-SA-C Sandy Soil C). Also, satisfactory accuracy was obtained for spinach and rocket samples. Nitric acid and hydrogen fluoride and only nitric acid were used for digestion of the certified reference material and food samples, respectively, in a closed microwave system. Measurements were carried out using a modified standard addition method. The standard addition graph was linear until 5,0 mg/L in determination of iron (III). Detection and quantification limits were 0,06 and 0,18 mg/L, respectively. The method is simple, time-saving, cost-effective and suitable for determination of iron content of soil and foods.

**Keywords:** Food; Soil; Iron determination; Spectrofluorimetric analysis; Chalcone; Schiff base

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Flavonoidlerin temel iskeletleri ve gösterimleri.....	2
Şekil 2.	Flavonoidlerin başlıca üyeleri.....	3
Şekil 3.	Kalkonun yapısı ve gösterimi.....	4
Şekil 4.	Pedisidin.....	5
Şekil 5.	Elektronik yapıların gösterimi.....	9
Şekil 6.	Perrin-Jablonski diyagramı.....	10
Şekil 7.	Spektroflorimetre cihazı.....	14
Şekil 8.	Bir moleküler sensörün konuk-konak etkileşimi ile gösterimi.....	15
Şekil 9.	Bazı floresent gruplar.....	15
Şekil 10.	Makrosiklik gruplar içeren bazı floroiyonofor bileşikler.....	16
Şekil 11.	Reseptörün Fe <sup>3+</sup> iyonunu bağlaması.....	17
Şekil 12.	Fe <sup>3+</sup> tayini için önerilen floresent bileşik.....	18
Şekil 13.	Üzüm kabuğunda bulunan antosiyanin bileşiği.....	18
Şekil 14.	4-hidroksikinolin 1- naftol-2 sulfonat'ın potasyum tuzu.....	19
Şekil 15.	Salisilik asit.....	19
Şekil 16.	2-hidroksi-1-naftaldehit ve 4-feniltiyosemikarbazit reaksiyonu ile oluşan bileşik.....	20
Şekil 17.	Fe <sup>3+</sup> tayini için önerilen bileşik.....	21
Şekil 18.	Kullanılan ligand (5)'in sentezlenme şeması.....	25
Şekil 19.	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , W <sup>6+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , B <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , As <sup>5+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Se <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> katyonlarının ligandın absorpsiyon spektrumuna etkisinin incelenmesi. [iyon]: 2,625x10 <sup>-4</sup> M, [Ligand]: 2,625x 10 <sup>-5</sup> M.....	29
Şekil 20.	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , W <sup>6+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , B <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , As <sup>5+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Se <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> katyonlarının ligandın floresans spektrumuna etkisinin incelenmesi. [iyon]: 2,625x10 <sup>-4</sup> M, [Ligand]: 2,625x 10 <sup>-5</sup> M.....	31

Şekil 21.	Kompleks bileşimi için Job metodu grafiği.....	32
Şekil 22.	Kararlılık sabitinin belirlenmesi için $[\text{Fe}^{3+}]^{-1/2}$ ,ye karşı $F_0/(F_0-F)$ grafiği	34
Şekil 23.	Sandy Soil C standart referans metaryalinde demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen standart ekleme yönteminin grafiği.....	35
Şekil 24.	Ispanakta demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen standart ekleme yönteminin grafiği.....	36
Şekil 25.	Rokada demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen standart ekleme yönteminin grafiği.....	36
Şekil 26.	$\text{Fe}^{3+}$ iyonu için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	37



## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Standart referans materyallerde demir tayini.....	37
Tablo 2. Sebze numunelerinde demir analizi sonuçları.....	38



## SEMBOLLER DİZİNİ

F	: Floresans Şiddeti
BSS	: Bağlı Standart Sapma
dak.	: Dakika
$F_0$	: Ligandın Floresans Şiddeti
g	: Gram
K	: Kompleks Kararlılık Sabiti
M	: Molar
nm	: Nanometre
pH	: $H^+$ İyonu Aktivitesinin Eksi Logaritması
$R^2$	: Korelasyon Katsayısı

## 1. GENEL BİLGİLER

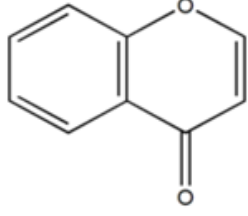
### 1.1. Flavonoidler

Flavonoidler bitkiler tarafından sentezlenirler ve düşük molekül ağırlığına sahip fenolik bileşiklerdir [1]. Bitkiler sekonder metabolit olarak çok sayıda fenolik madde oluştururlar. Flavonoidler bitkilerin tüm kısımlarında bulunurlar ve çiçeklerin renklerinden sorumludurlar. Aynı zamanda antioksidan, enzim inhibitörü ve ışıktan koruma gibi bazı özelliklere sahiptirler. Solunum ve fotosentez olaylarını düzenleme, enerji dönüşümü ve bulaşıcı hastalıklara karşı savunma gibi fonksiyonlara sahiptirler [2,3,4].

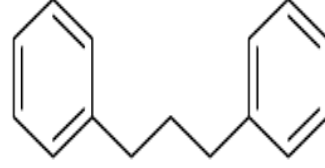
Flavonoidler insan sağlığı üzerine etki eden önemli bileşenlerdendir [5], tıpta iltihap önleyici, antialerjik, tümör oluşumunu önleyici, antiviral, şeker hastalığını önleyici, damar koruyucu, antioksidan [6], antimikrobiyal ve enzim inhibe edici [7] amaçlı kullanımlara sahiptirler. Flavonoidler, sebzelerde, kuruyemişlerde, meyvelerde, çay, kahve ve kırmızı şarap gibi içeceklerde ve tıbbi bitkilerde bulunurlar [8]. Flavonoidlerin sarı renge sahip olmaları nedeniyle Latince 'flavus' sözcüğünden türetilerek flavonoid adını almışlardır. Flavus 'sarı' anlamına gelmektedir [9]. Bazı fenolik bileşikler meyve ve sebzelerde buruk ve acı tadın oluşmasında da rol oynarlar. Gıda bileşeni olarak fenolik bileşikler; tat ve koku oluşumuna katkıları, renk oluşumuna ve değişimine katılmaları, değişik gıdalarda sağlık kontrol kriteri olmaları gibi birçok açıdan önem teşkil etmektedirler.

#### 1.1.1 Flavonoidlerin Yapı ve Oluşumları

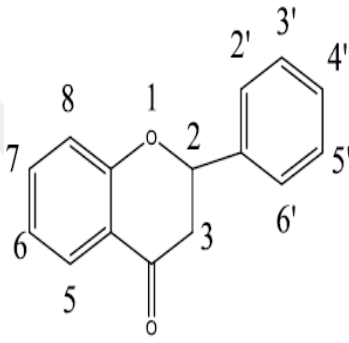
Flavonoidler 4 pozisyonunda bir karbonil (C=O) ve 5 (ya da 3 ) pozisyonunda bir hidroksil (OH) grubuna sahip olduklarından metallerle kompleks yapma özelliğine sahiptirler [10]. Flavonoidler kromon türevi maddelerdir ve kromon, benzo- $\gamma$ -pirondur (Şekil 1). Flavonoidlerin temel yapısında C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> konfigurasyonunda dizilmiş on beş C atomu vardır [11,12]. Meydana gelen yapıdaki grupların yerlerini belirtmek için fenil halkalar A ve B harfleri ile gösterilirken hetero halka ise C harfiyle gösterilir, karbon atomları oksijenden başlayarak numaralandırılır. B halkasındaki karbonlara üssü (‘) numaralar verilir [13].



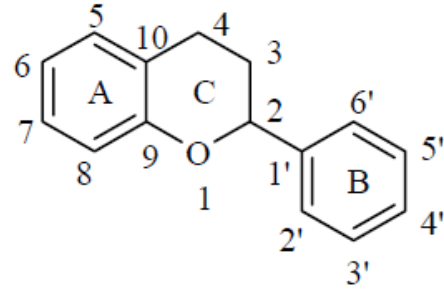
Kromon halkası



1,3-difenil propan iskeleti



Fenil benzopiron



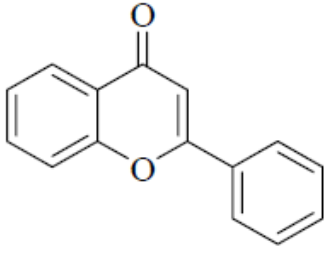
Flavonoid

Şekil 1. Flavonoidlerin temel iskeletleri ve gösterimleri

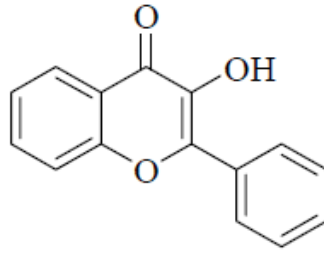
Şekil 1'de görülen fenil benzopiron yapısında numaralarla gösterilen yerlerdeki C atomlarına hidroksil (-OH) gruplarının bağlanması sonucu çok farklı flavonoidler oluşur [14].

### 1.1.1. Flavonoid Sınıfları

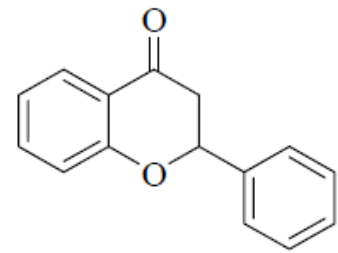
Flavonoid ailesinin üyeleri 1,3-difenil propan ve fenil benzopiron iskeletlerinin çeşitli şekillerde düzenlenmesi ve halkalara farklı grupların katılmasıyla meydana gelir. Flavonoid ailesinin üyeleri Şekil 2'de gösterilmiştir [15].



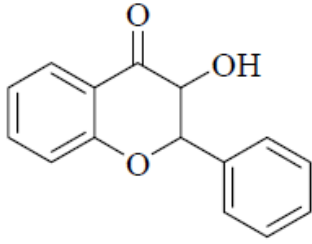
Flavon



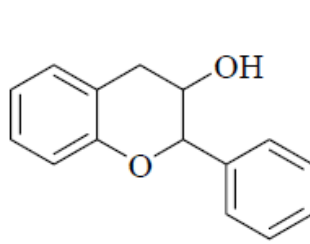
Flavonol



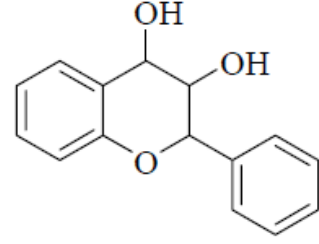
Flavonon



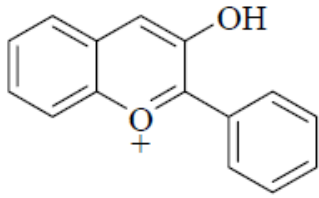
Flavononol



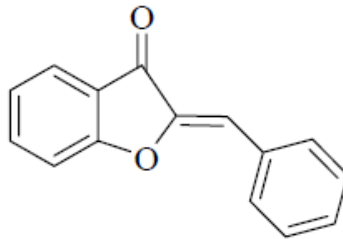
Katekin



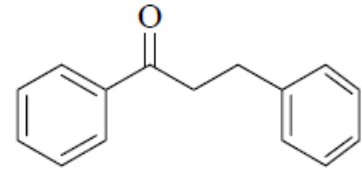
Leukosiyandin



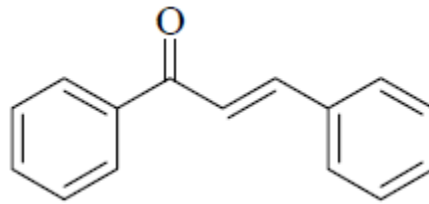
Antosiyandin



Auron



Dihidrokalikon



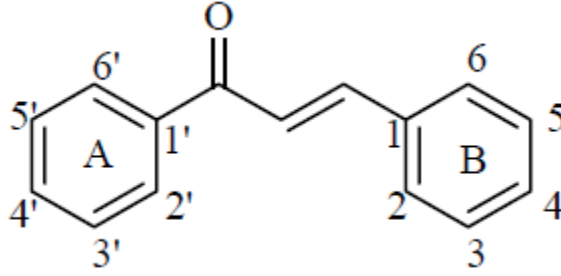
Kalikon

Şekil 2. Flavonoidlerin başlıca üyeleri



### 1.1.3. Kalkonlar

Kalkonlar 1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeletini içerir. Propan zincirinde olefinil bağ ve keto grubunun olması kalkonların en belirgin özelliğidir. Bir kalkonun yapısı Şekil 3'de gösterilmiştir. Flavonoidlerin heterosiklik C halkasına sahip olmayan sınıfı kalkonlar ve dihidrokalkonlardır [16].



Şekil 3. Kalkonun yapısı ve gösterimi

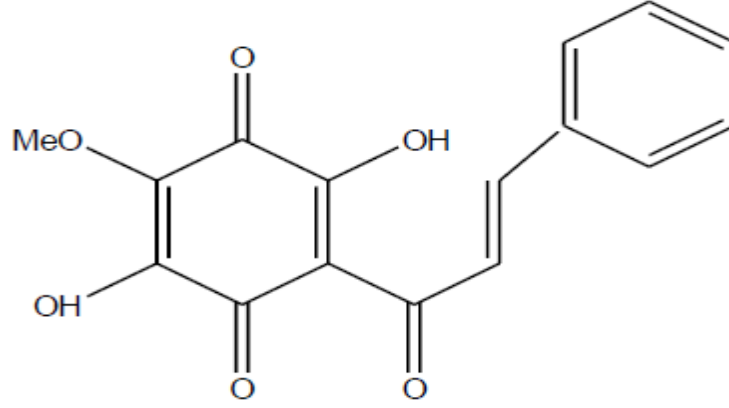
Kalkonlar 1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeletine çeşitli grupların bağlanmasıyla birkaç gruba ayrılırlar.

#### 1.1.3.1. Basit Kalkonlar

Bitkilerde bol miktarda bulunan basit kalkonlar 1,3-diarilprop-2-en-1-on iskeletini içeren kalkon türevlerindedir. Bu grup kalkonlar hidroksil ve metoksil gruplarının her ikisinin ya da sadece birinin A ve/veya B halkalarındaki pozisyonlarına bağlı olarak sınıflandırma yapmak mümkündür [17, 18, 19].

#### 1.1.3.2. Kinokalkonlar

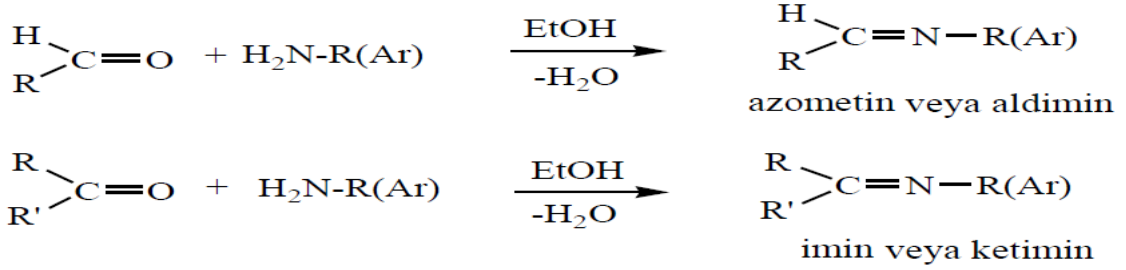
Temel kalkon iskeletinin A halkasında kinoid grubu içeren kalkonlardır ve A halkasındaki karbonil grupları kinoid karboniller olarak adlandırılır. Pedisidin kinokalkonlara örnek olarak verilebilir (Şekil 4) [18].



Şekil 4. Pedisidin

## 1.2. Schiff Bazları

Karbonil grubu içeren bileşiklerle primer aminlerin reaksiyonu sonucu oluşurlar. Karbon azot çifte bağı (C=N) oluşur ve bu bağı imin yada azometin bağı denir. Reaksiyona giren karbonil bileşiği bir aldehitse meydana gelen bağı azometin veya aldimin, bir keton ise imin veya ketimin diye adlandırılır [20, 21].



İlk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlendiklerinden isimleri bu bilim adamından gelmektedir. Günümüzde Schiff bazları ve çeşitli Schiff bazlarının ligand olarak kullanıldığı metal kompleksleri oldukça popülerdir. Schiff bazlarının da flavonoidler gibi mikroplara, mantarlara ve kansere karşı etkileri bulunmaktadır [22, 23].

### 1.2.1. Schiff Bazı Kompleksleri

Koordinasyon kimyasında Schiff bazlarının ligand olarak kullanımı 1993 yılında Pfeiffer ile başlamıştır. Pfeiffer Schiff bazı ligandları sentezlemiş ve bu ligandların metal iyonları ile etkileştirilmesi sonucu birçok geçiş metalinin Schiff bazı komplekslerini oluşturmuştur [24]. Schiff bazları imin bağındaki azot atomunun ortaklanmamış elektronları sayesinde kompleks oluştururlar [25].

### 1.2.2. Schiff Bazları ve Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazı ve komplekslerinin kimya alanında olduğu gibi endüstride de önemini arttırmaya devam etmektedir. Boya ve polimer teknolojisinde, eczacılıkta, tıp alanında, gaz algılayıcı ve sıvı kristal teknolojisinde kullanılan birçok Schiff bazı sentezlenmiştir [26, 27]. Floresent grup taşıyan Schiff bazları metal iyonları ile kompleksleştğinde metal konsantrasyonuna bağlı olarak floresans özelliği değişir. Böylece Schiff bazları analitik kimyada metallerin tanınmasında rol oynarlar [28, 29]. Schiff bazı komplekslerinin daha çok katalizör, boyar madde, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör, biyolojik oksidaz ve oksidasyon reaksiyonlarının izlenmesinde kullanıldığı bilinmektedir [30, 31, 32].

### 1.2.3. Schiff Bazı Şelatlarının Analitik Amaçlı Kullanımları

Jungreis ve Thabet Schiff bazlarının kalitatif ve kantitatif klasik analizlerde çeşitli uygulamalarını bildirmiştir. Schiff bazı şelatlaşma reaktiflerinin bir kısmı metal iyonlarının tespiti için kullanıldığı gibi kantitatif olarak belirlenmelerinde de kullanılabilir.

Potansiyometrik membran sensörleri farklı alanlarda geniş bir uygulanabilirliğe sahiptir. Moleküler tanıma üzerine tasarlanan potansiyometrik membran sensörler çeşitli moleküler etkileşimlerle seçici bir şekilde diğer hedef türleri tanıyan bir molekül içerir. Potansiyometrik sensörler olarak Schiff bazlarının kullanımı literatürde mevcuttur [32].

Çözücü ekstraksiyonu ile ayırma, karışmayan iki sıvı fazdaki bileşenlerin ve elementlerin çözünürlük farklarına dayanır. Schiff bazlarının çözücü ekstraksiyonunda kullanımına literatürde rastlanmaktadır [32].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matris yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanır. Schiff bazlarının katı faz ekstraksiyon yönteminde kullanımı literatürde mevcuttur [32].

Kromatografik yöntemler, ekstrakte edilebilen metal şelatların ayrılması ve tayini için çok uygundur. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde Schiff bazları kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur [32].

### 1.2.3.1. Fotometrik Metotlarda Schiff Bazları

Fotometrik metotlardaki gelişmeler özellikle eser miktardaki metallerin tayininde yaygındır. Bu gelişmelerin bir kısmı Schiff bazı ve metal iyonu arasındaki reaksiyondan ortaya çıkan renk oluşumuna dayanır.

N,N'-Bis(salisiliden)etilendiamin Fe(III) iyonu ile maksimum dalga boyu 495 nm'de pH 5'den düşük olduğunda kırmızı-mor, maksimum dalga boyu 470 nm'de pH 6'dan büyük olduğunda sarı renkli olan bir kompleks oluşturur [32].

G. Tantarü ve diğerleri etilendiamin ile etil-o-hidroksifenil keton kondenzasyonu sonucu 1-etil-salisiliden-bis-etilendiamin Schiff bazını hazırlamıştır. Bu Schiff bazı Mn(II) katyonu ile kahverengi bir kompleks oluşturmuş ve 460 nm'de maksimum absorptivite göstermiştir. Kompleks pH 6'da maksimum kararlılık göstermiştir. Bu Schiff bazını kullanarak Mn(II) iyonunu içeren farmasötik ürünlerde Mn(II) iyonunun spektrofotometrik tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir [32].

N,N'-bis(3-metilsalisiliden)-orto-fenilen diimin (MSOPD) sentezlenmiş ve nikelin spektrofotometrik tayininde kullanılmıştır. MSOPD oda sıcaklığında pH 8'de nikel iyonu ile 1:1 kompleksi oluşturmuştur. Molar absorptivitesi 430 nm'de  $9,5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ve gözlenebilirlik sınırı ise  $1,36 \times 10^{-8} \text{ M}$  olarak belirlenmiştir. Bazı doğal gıda örneklerinde nikel tayini yapılmıştır [32].

### 1.2.3.2. Florimetric Schiff Bazları

Florimetrik yöntemler genellikle inorganik iyonların belirlenmesi ve tayini için çeşitli yollar sağlar. Floresans oluşturmak için kullanılan reaktifler genellikle önemli ölçüde seçici ve çok hassastırlar.

Holzbecher salisilaldehit ve anilinden alkali ortamda floresan Schiff bazı elde etmiş ve bu Schiff bazını asit-baz titrasyonlarında kullanmıştır. Ayrıca Holzbecher, alüminyumun kantitatif tayini için de O-[N-(O-hidroksifenil)formimidoil]fenol bileşiğini önermiştir [32].

Sabry 2-asetilbutirolakton'dan türeyen Schiff bazlarının floresans özelliklerini ve primer amin içeren bileşiklerin spektrofotometrik tayini üzerinde çalışmıştır. 2-Asetilbutirolakton (ABL) primer aminlerin spektrofotometrik tayini için floresan bir reaktif olarak kullanılması için sentezlenmiştir. Reaktif, asit katalizli sulu çözeltilerde ya da DMF içinde primer aminler ile reaksiyonu sonucunda güçlü floresan Schiff bazları oluşturur [32].

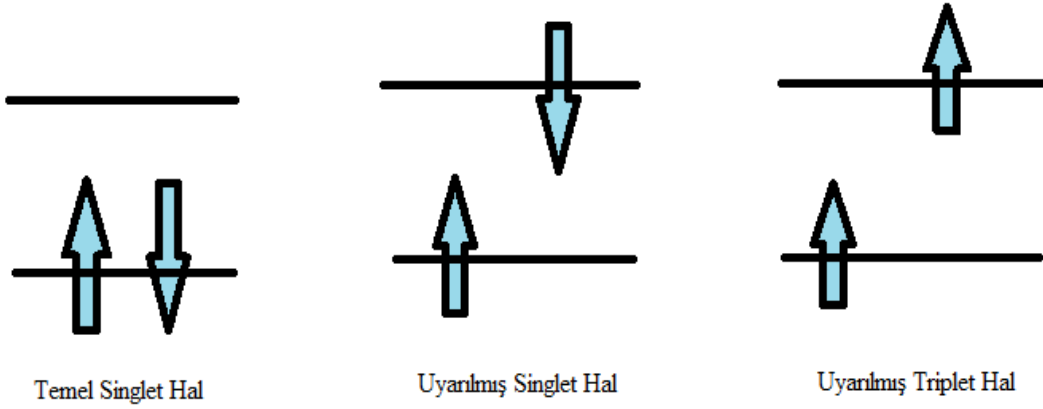
Dong Gai tarafından gliksal-bis-(2-hidroksianil) (GBHA) ile eser miktarda kadmiyum tayini geliştirilmiştir. Kadmiyum iyonu GBHA ile kararlı bir şelat oluşturur, bu şelat pH=12-13 arasında maksimum uyarma dalga boyu 227,4 nm, maksimum emisyon dalga boyu 320 nm ve kompleks bileşimi 1:3 oranına sahiptir. Kadmiyumun doğrusal konsantrasyon aralığı 1-10 ng.mL<sup>-1</sup> ve gözlenebilirlik sınırı 0,65 ng.mL<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [32].

### 1.3. Lüminesans Spektroskopisi

Uyarılmış enerji düzeyindeki bir atom veya molekülün temel enerji düzeyine dönerken enerjisinin bir kısmını ya da tamamını ışınım enerjisi halinde geri vermesine emisyon ya da lüminesans denir. Atom veya molekül uyarılma esnasında aldığı enerjiyi kimyasal bir tepkimeden sağladığında kemilüminesans, foton absorplanmasından aldığı enerjiyi fotolüminesans olarak adlandırılır. Biyolojik sistemlerde gözlenen lüminesans ise biyolüminesans olarak adlandırılır [33].

Bir maddenin absorpladığı bir ışınmayı aynı veya daha uzun dalga boyunda bir ışınım olarak geri vermesine fotoluminesans denir. Floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılır. Bir maddenin üzerine uygun dalga boyunda ışın gönderilir gönderilmez floresans özelliği başlar ve gönderilen ışın kesilir kesilmez kaybolur. Fosforesans özelliği ise madde üzerine uygun dalga boyunda ışın gönderilir gönderilmez başlar ve gönderilen ışın kesildikten sonra bir süre devam eder [33].

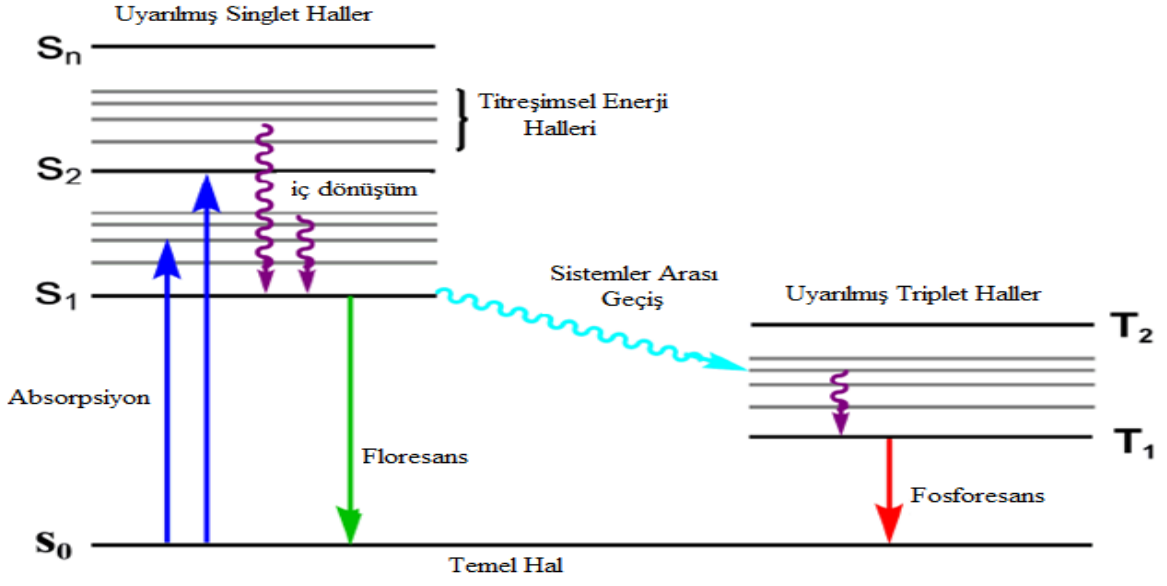
Bir molekül ultraviyole veya görünür bölge ışınını absorpladığında düşük enerjili orbitaldeki elektron daha yüksek enerjili boş bir orbitale geçerek uyarılmış olur [34]. Uyarılmış hal kararsız bir hal olduğundan molekül temel hale dönmek ister. Temel hale dönerken olası iki yol vardır. Bunlardan biri sistemin aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verdiği ışınmasız geçiş, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışınmalı geçişlerdir [35].



Şekil 5. Elektronik yapıların gösterimi

Floresans singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçişi ifade ederken, fosforesans triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçişi ifade eder (Şekil 5). Elektron spinleri singlet uyarılmış halde zıt yönlü iken, triplet uyarılmış halde iken paralel yöndedir [34].

Foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası dönüşüm, fosforesans, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişleri için Perin-Jablonski diyagramı (Şekil 6) incelenebilir. Singlet elektronik haller  $S_0$  (temel elektronik hal),  $S_1$ ,  $S_2$  olarak, triplet haller  $T_1$ ,  $T_2$  olarak ifade edilirler. Titreşimsel seviyeler her bir elektronik hal ile ilişkilidirler. Absorpsiyon diğer proseslere göre çok daha hızlı gerçekleşir (yaklaşık  $10^{-15}$  s) [3



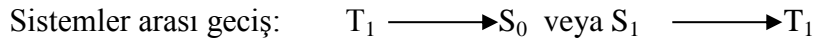
Şekil 6. Perrin-Jablonski diyagramı

## Işımalı işlemler



Burada;  $h$ : Planck sabiti ;  $\nu$ ,  $\nu'$ ,  $\nu''$  : Absorbe edilen veya yayılan ışının frekanslarıdır.

## Işımasız işlemler



### 1.3.1. Sönüm Şekilleri

- Titreşimsel durulma: Bir molekül elektronik uyarılma esnasında birçok titreşim düzeylerinden birine uyarılabilir. Uyarılmış türlerin birbiriyle ve çözücü molekülleri ile çarpışmasıyla titreşim enerjisi kaybedilir. Böylece uyarılmış halin elektronik enerji seviyesine iner. Buradan elektron temel halin titreşim düzeylerinden birine dönebileceğinden birbirine yakın çok pik oluşur. Sonra elektron tekrar titreşimsel durulma ile temel halin en düşük enerjili elektronik enerji seviyesine iner.
- İç dönüşüm: Bir molekül ışığa yapmadan daha düşük enerjili elektronik enerji düzeyine inmesini ifade eder. Molekül içi bir olaydır. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri ile titreşim enerji düzeyleri üst üste çakışacak kadar yakınsa Şekil 6'da görüldüğü gibi  $S_2$ 'den  $S_1$ 'e iç dönüşüm gerçekleşir.
- Dış dönüşüm: Uyarılmış bir molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılması olaylarına dış dönüşüm denir.
- Sistemler arası geçiş: Uyarılmış bir elektronun spininin ters dönmesi sonucu gerçekleşir. Singlet/triplet geçişidir. İyot, brom gibi ağır atomlar ve oksijen gibi paramanyetik türlerin etkisiyle sistemler arası geçiş artar [37].

### 1.3.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

Moleküler yapı ve kimyasal çevre, lüminesansın gerçekleşip gerçekleşmemesine etki ettiği gibi şiddetine de etki eder.

#### 1.3.2.1. Floresans Ömrü ve Kuantum Verimi

Bir floroforun en önemli özelliklerindedir. Birim zamanda, sistemde yayınlanan foton sayısının, absorplanan foton sayısına oranına kuantum verimi denir. Yani, çözeltideki floresans ışınması gösteren moleküllerin sayısının, toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Yüksek kuantum verimine sahip bir madde yüksek bir floresans şiddeti gösterebilir. Kuvvetli bir floresentin kuantum verimi 1'e çok yakındır. Floresent olmayan bir maddenin kuantum verimi ise sıfırdır [38].



Floresant bir maddenin uyarılmış halde kalma süresine floresans ömrü denir. Emisyonun yüksek hızla gerçekleştiği floresans ömrü  $10^{-8}$  s kadardır [39].

### 1.3.2.2. Floresansta Geçiş Tipleri

Bir molekülün molar absorbtivite katsayısı ne kadar yüksek olursa floresans ışınması da o kadar yüksek olur. Molar absorbtivite katsayısı yaklaşık 10000 olan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin gözlemlendiği moleküllerde  $\pi^* \rightarrow \pi$  floresansı oldukça şiddetlidir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin gözlemlendiği heteroatom içeren bileşiklerde ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin molar absorbtivite katsayısı yaklaşık 1000 olduğundan bu moleküllerin yaptığı floresans daha düşük şiddetlidir [37].

### 1.3.2.3. Yapının Etkisi

Halka sayısının artması, düzlemsellik, konjugasyon ve dönmenin engellenmiş olması genellikle moleküllerde floresans verimini artırır. Halkada elektron yoğunluğunu arttıran substitüentler de floresans veriminin artmasına neden olur. Yapıya halojenlerin substitüsyonu sistemler arası geçişin artmasına neden olduğu için floresansı düşürür.

### 1.3.2.4. Sıcaklık ve Çözücü Etkisi

Eğer sıcaklık arttırılırsa uyarılmış atomların da çarpışma olasılığı artacağından iç dönüşüm artar. İç dönüşümün artması floresansı azaltır. Floresans verimi çözücü viskozitesinin artması ile artar, ağır atomların bulunduğu çözücü sistemlerinde ise azalır.

### 1.3.2.5. pH'ın Etkisi

Bileşiğin pH'a bağlı olarak iyonlaşmış veya iyonlaşmamış halde olması floresansı etkiler. Bu tip bileşiklerin emisyonundaki değişimler, rezonansın değişiminden kaynaklanır.

### 1.3.2.6. Çözünmüş Oksijenin Etkisi

Bir çözeltilerde oksijen bulunması genellikle floresans verimini düşmesine neden olur. Oksijenin paramanyetik özelliğinden dolayı sistemler arası geçiş ve triplet hal oluşumu artar.

### 1.3.2.7. Derişimin Etkisi

Floresans olayında, absorplanan ve yayılan ışının şiddetleri arasında

$$I_L = \phi(I_0 - I_L)$$

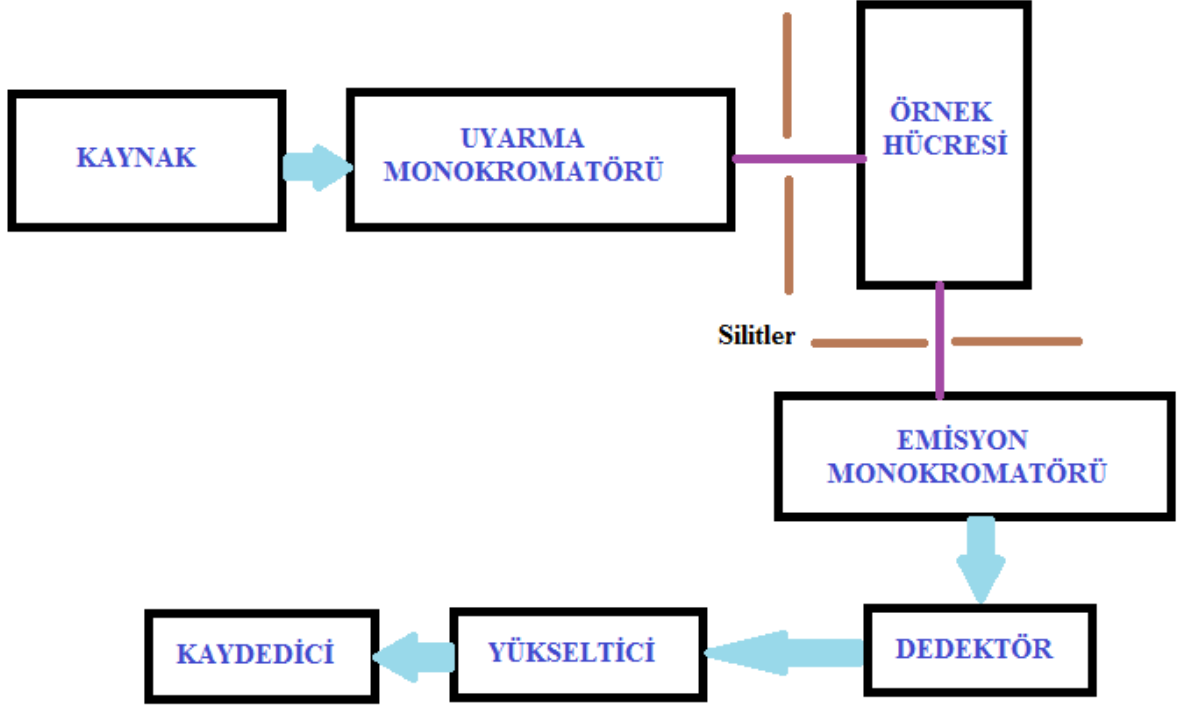
İlişkisi vardır. Eşitlikte  $I_L$ , floresans şiddeti,  $I_0$  kaynaktan gelen ışının şiddetidir. Bu eşitlik Beer yasasından ( $I = abc$ ) çıkarılarak

$$I_L = \phi I_0 (1 - e^{-2.303abc})$$

şeklinde yazılabilir.  $abc < 0,05$  olmak şartıyla seyreltik çözeltiler için bu eşitlik sabit ışık şiddetinde  $I_L = K c$  şeklindedir [40, 41, 42].

### 1.3.3. Florimetre ve Spektroflorimetre

Floresans ışının şiddetini ölçmek için kullanılan aletin başlıca kısımları ışık kaynağı, örnek küveti, uyarma ve emisyon dalga boylarını seçecek bir çift filtre veya monokromatör ve floresansı ölçecek dedektördür (Şekil 7).



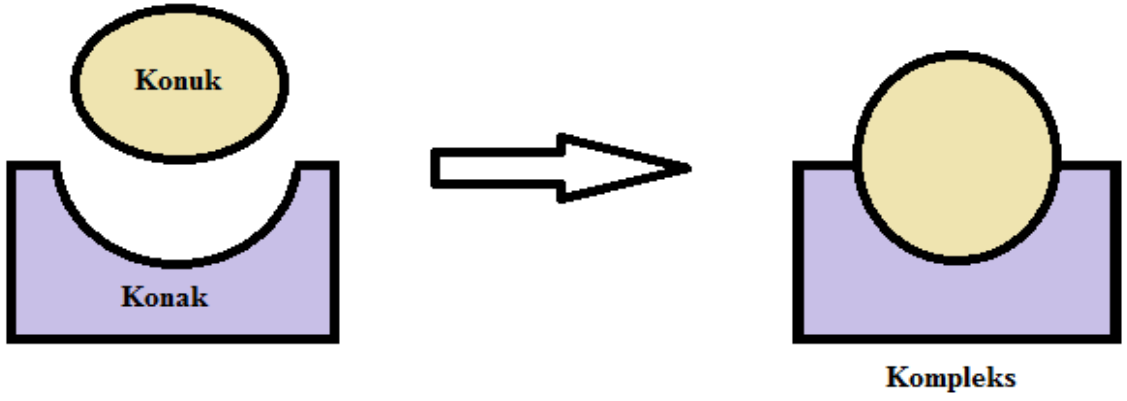
Şekil 7. Spektroflorimetre cihazı

Işık kaynağından ışın önce bir yarık ve sonra monokromatörden geçirilir. Örnek çözeltilisinden her yöne dağılan floresans ışın belli bir açıdan, önce bir yarıktan ve sonra emisyon filtresi veya monokromatöründen geçirildikten sonra fototüpe gelir. Yükselticiden geçirildikten sonra floresans ışının şiddeti kaydedilir [43].

#### 1.4. Moleküler Sensörler

Analit ile etkileşen ve bu etkileşim sonucunda yapılarında tespit edilebilen değişimler gösteren moleküllere moleküler sensörler ya da kemosensörler denir. Moleküler sensörlerin araştırma alanı supramoleküler analitik kimyadır [44, 45].

Analit ve sensör arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen değişimler spektroskopik olarak incelenebilir. Yani analit moleküler sensörün floresans özelliğini artırabilir, azaltabilir ya da yok edebilir. Değişimin gözlemlendiği bu özelliklerden analitin tayini yapılabilir. Analit-sensör etkileşimi Şekil 8’de gösterilmektedir.

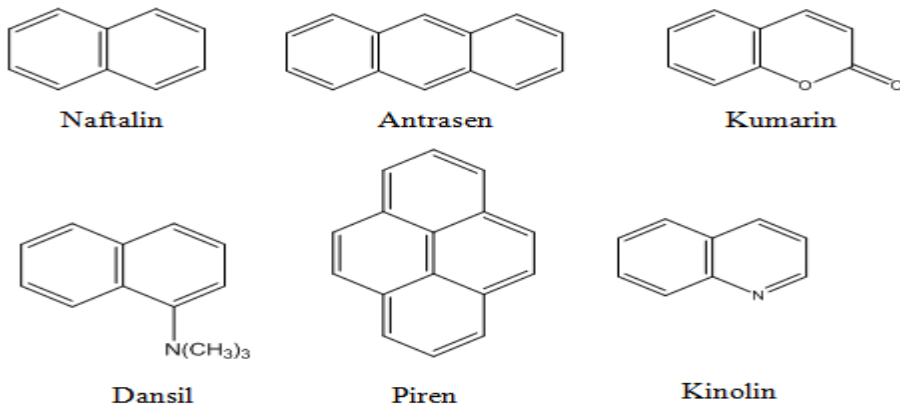


Şekil 8. Bir moleküler sensörün konuk-konak etkileşimi ile gösterimi

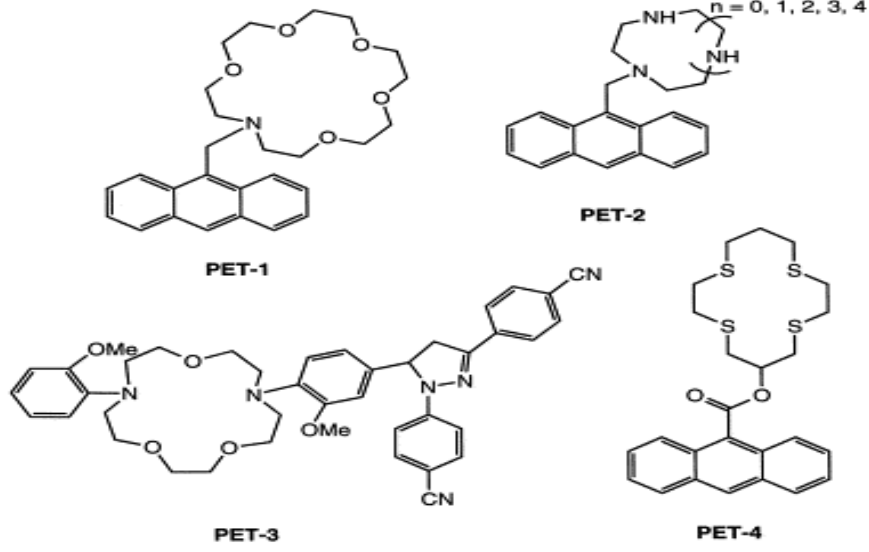
İdeal bir sensör konuk için seçici olmalı ve konuk molekülünün varlığını bildirmenin yanında konsantrasyonunun takip edilmesine de izin vermelidir. Konuk molekülünün konsantrasyonunun izlenmesi tıbbi ve çevresel analizlerde oldukça önemlidir [46].

### 1.5. Floroionoforlar

İyonofor maddeler iyon bağlama özelliğine sahiptirler. Bir iyonofora floresent grup bağlanırsa floroionoforlar meydana gelir. Bazı floresent gruplar Şekil 9’da görülmektedir. Floroionoforlar iyon tayininde kullanılan moleküler sensörler olarak düşünülebilir. İyon bağlayıcı kısımlarını makrosiklik bileşikler veya şelatlaştırıcı bileşikler meydana getirir [47].



Şekil 9. Bazı floresent gruplar



Şekil 10. Makrosiklik gruplar içeren bazı floroionofor bileşikler

## 1.6. Demirin İnsan Yaşamındaki Önemi

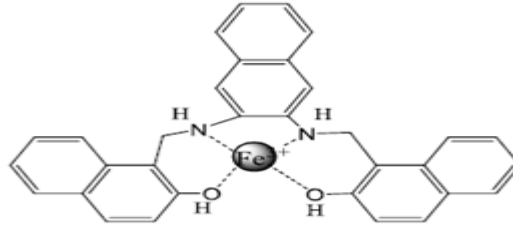
Demir dünya üzerinde bulunan en yaygın üçüncü elementtir ve yerkabuğunun yüzde beşini oluşturur. İnsanın az miktarda ihtiyaç duyduğu ama mutlaka vücudun dışarıdan alması gerektiği bir elementtir. İnsanın günde en az 1,0 mg demir alması gerekir. İnsan vücudunda hemoglobinde, iskelet ve kalp kasında miyoglobulin kısmında demir bulunur. Demir transferin proteinine bağlanarak plazmada taşınır. Ferritin ya da hemosiderin depolanmış haldeki demire verilen isimdir. Ferritin suda çözünabilirken, hemosiderin ferritinin suda çözünemez [48].

## 1.7. Literatür Özeti

### 1.7.1. Demir Tayini İçin Önerilen Floresent Sensörler

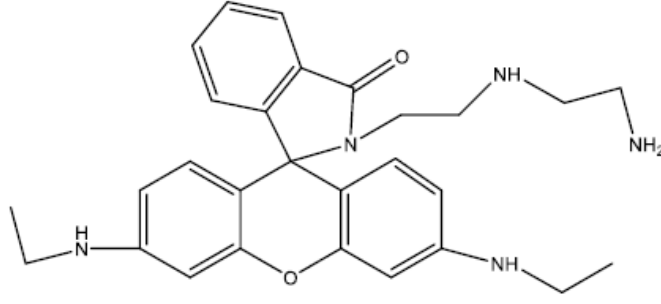
Demir tayini için literatürde önerilen floresent sensörler sınırlı sayıdadır. Bu konuda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Jung vd., 2010 yılında yeni bir floresent reseptör (Şekil 11) sentezlemiştir. Bu reseptörün  $Fe^{3+}$  iyonunu selektif olarak bağlaması emisyon spektrumundaki değişmelerle incelenmiştir. Maksimum floresansın gerçekleştiği dalga boyu 438 nm'dir. Florimetrik çalışmalarda, THF/H<sub>2</sub>O (1:99,v/v) çözücü sisteminde HEPES ile tamponlandığında  $Fe^{3+}$  için yüksek seçicilik gösterdiği görülmüştür. Reseptör ile  $Fe^{3+}$  arasındaki kompleks stokiyometrisi Stern-Volmer eğrisi ve Job eğrisi metotlarıyla 1:1 olarak belirlenmiştir.  $Fe^{3+}$  için minimum gözlenebilme sınırı  $3,53 \times 10^{-5}$  M'dir.  $Fe^{3+}$  için doğrusal çalışma aralığı 5 - 20  $\mu$ M olarak bulunmuştur [49].



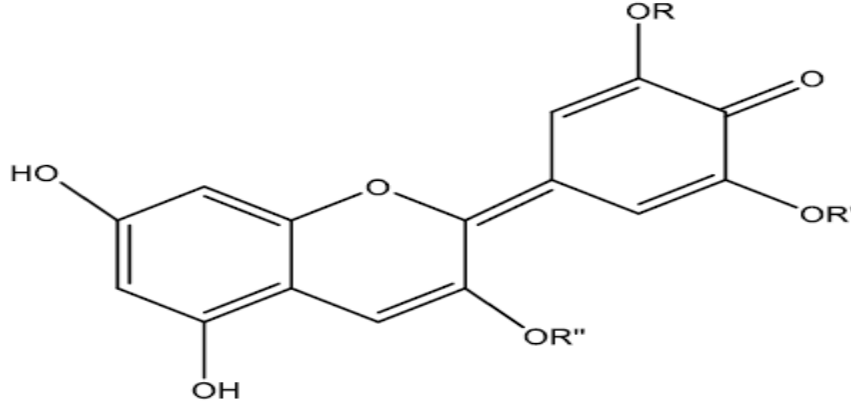
Şekil 11. Reseptörün  $Fe^{3+}$  iyonunu bağlaması

Mao vd., 2010 yılında  $Fe^{3+}$  iyonunun seçimli tayini için floresent bir bileşik (Şekil 12) önermiştir. En uygun pH'ı ayarlamak için HEPES tampon çözeltisi kullanılmıştır. Uyarma dalga boyu 500 nm'dir. 522 nm'deki floresans şiddetleri ölçülmüştür. Önerilen metot musluk suyu ve atık sularda demir tayininde kullanılmıştır. Musluk suyu numunesinde  $Fe^{3+}$  miktarı ICP-AES metodu ile 78,5 mol/L bulunurken, Mao vd., tarafından önerilen metotla 75,4 mol/L bulunmuştur. Atık su numunesinde  $Fe^{3+}$  miktarı ICP-AES metodu ile 189,3 mol/L bulunurken, Mao vd., tarafından önerilen metotla 187,3 mol/L olarak bulunmuştur. Önerilen metodun tayin aralığı 3,4  $\mu$ g/L-0,4 mg/L olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı ise 0,8  $\mu$ g/L'dir [50].



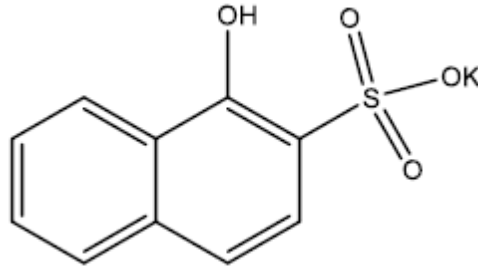
Şekil 12.  $Fe^{3+}$  tayini için önerilen floresent bileşik

Zhang vd., 2010 yılında doğal floresent bir madde olan üzüm kabuğunu  $Fe^{3+}$  tayini için kullanılmıştır. Üzüm kabuğunda bulunan antosiyanin bileşiği floresans özelliğe sahiptir. Antosiyanin bileşiği Şekil 13'te gösterilmiştir. Antosiyanin bileşiğinin floresans şiddeti  $Fe^{3+}$  iyonu ile azalmaktadır. pH 5'te  $Fe^{3+}$  iyonunu tayin edebilen florimetrik bir metot geliştirilmiştir. Bu sensör  $1,0 \times 10^{-8}$  M ile  $1,0 \times 10^{-5}$  M ( $R^2=0,9888$ ) ve  $3,2 \times 10^{-5}$  M ile  $3,2 \times 10^{-4}$  M ( $R^2=0,9856$ ) olmak üzere iki farklı konsantrasyon aralığında  $Fe^{3+}$  için kalibrasyon grafiği oluşturmuştur. Gözlenebilme sınırı  $0,419 \mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur [51].



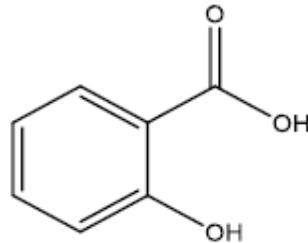
Şekil 13. Üzüm kabuğunda bulunan antosiyanin bileşiği

Sayour vd., 2011 yılında 1-naftol-2-sülfonatın potasyum tuzunu kullanarak  $Fe^{3+}$  akışkan enjeksiyonlu analizi için florimetrik bir metot geliştirmiştir. Uyarma dalga boyu 283 nm'dir. 1-naftol-2-sülfonatın potasyum tuzu Şekil 14'te gösterilmiştir.  $Fe^{3+}$  iyonu 1-naftol-2-sülfonatın potasyum tuzunun floresans şiddetinin düzenli olarak azalmasına neden olmaktadır. Düzenli azalmanın olduğu bu aralık 0,1-18 $\mu$ g/mL'dir. Gözlenebilme sınırı 3,4 ng/mL olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu metot kullanılarak endüstriyel atık numunelerinde ve şehir kanalizasyon numunelerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 0,6 - 1,6 % BSS aralığında bulunmuştur [52].



Şekil 14. 4-hidroksikinolin 1- naftol-2 sülfonat'ın potasyum tuzu

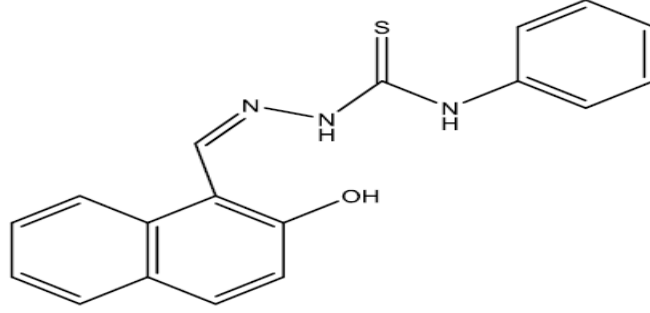
Cha vd., 1998 yılında  $Fe^{3+}$  iyonu ile etkileşmesi sonucu floresans şiddetinde azalma meydana gelen salisilik asidi kullanarak  $Fe^{3+}$ 'ün tayini için spektroflorimetrik bir yöntem geliştirmiştir. Salisilik asit Şekil 15'te gösterilmiştir. Salisilik asidin uyarma dalga boyu 299 nm'dir. Artan  $Fe^{3+}$  miktarıyla salisilik asidin floresans şiddetinde 409 nm'de düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Elde edilen doğrusal aralık  $1 \times 10^{-6} - 10 \times 10^{-6}$  M'dir. Gözlenebilme sınırı  $5 \times 10^{-8}$  M'dir. Ölçümler pH 8'e ayarlanarak yapılmıştır. Metot musluk suyu ve doğal su numunelerinde uygulanmıştır [53].



Şekil 15. Salisilik asit

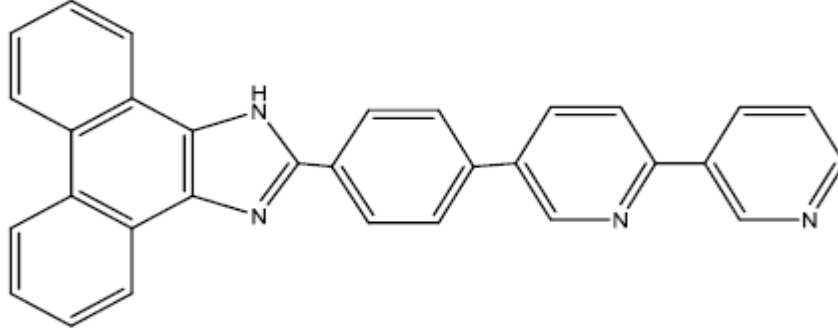


Casanueva-Marengo vd., 2012 yılında 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 4-feniltiyosemikarbaziti reaksiyona sokarak oluşan bileşiği kullanarak  $Fe^{3+}$  iyonunun tayini için yeni bir floresent sensör sentezlemiştir. Sentezlenen madde Şekil 16'da gösterilmiştir. Sentezlenen bileşik  $1 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde THF:su (9:1) çözücü sisteminde hazırlanmıştır. Bileşiğin pH 7,4'te 1,0-2,1 mg/L aralığında  $Fe^{3+}$  iyonunun tayinini için kullanılabileceğini göstermiştir. Gerçek numunelerle çalışma yapılmamıştır [54].



Şekil 16. 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 4-feniltiyosemikarbazit reaksiyonu ile oluşan bileşik

Lin vd., 2009 yılında Şekil 17'de gösterilen bileşiği kullanarak  $Fe^{3+}$  iyonlarının tayinini amaçlamıştır. Bileşik %50 sulu metanol'de 5  $\mu$ M olacak şekilde hazırlanmıştır. pH'nın 5-10 arasında tutulması uygun bulunmuştur. Bileşik  $Fe^{3+}$  ile etkileştiğinde floresans şiddetinde artma görülmüştür. Geliştirilen yöntemin tayin aralığı  $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,5 \times 10^{-4}$  M'dır. Gözlenebilme sınırı  $5,26 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiştir. Bu yöntem musluk sularına, Xiang nehir sularına ve Yuelu kaynak sularına uygulanmıştır. Su numunelerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.  $1 \times 10^{-5}$  M Yuelu kaynak suyunda 99,4 % geri kazanım ve  $0,03 \times 10^{-5}$  bağıl standart sapma ile bulunmuştur.  $5 \times 10^{-4}$  M Yuelu kaynak suyunda ise 98,0 % geri kazanım ve  $0,05 \times 10^{-4}$  bağıl standart sapma ile  $Fe^{3+}$  miktarı bulunmuştur [55].



Şekil 17. Fe<sup>3+</sup> tayini için önerilen bileşik

Huang vd., 2013 yılında sitozan polimerini kullanarak Fe<sup>3+</sup> iyonunun direkt tayinini gerçekleştirmiştir. Sitozanın floresans şiddetini arttırmak için 95 °C'de 9 saat ısıtılmıştır. pH tampon kullanılarak 6,0'a getirilmiştir. Konsantrasyonu 3 mg/mL ve ısıtma işleminden sonra uyarma dalga boyu 335 nm olarak belirlenmiştir. Isıtma işleminden önce uyarma dalda boyu 325 nm olarak belirlenmişti. Floresans şiddetleri 432 nm'de ölçülmüştür. Geliştirilen yöntemin doğrusal aralığı  $1,96 \times 10^{-8}$  -  $2,0 \times 10^{-5}$  M olarak belirlenmiştir. Yüzde bağıl standart sapması ise 6,8 olarak hesaplanmıştır [56].

Ghimati ve Boroujerdi, 2015 yılında oda sıcaklığında tek adımda yeni bir Cd-Sistein kompleks nanorodlar sentezlemiştir. Nanorodların morfolojisi, yapısı ve spektral özellikleri elektron mikroskopu (EA), X-Ray difraksiyon (XRD), IR spektroskopisi ve spektroflorimetri ile karakterize edilmiştir. Geliştirilen yöntem Cd-Cys nanorodlar farklı sulu matrislerde Fe<sup>3+</sup> iyonunun tayini için floresent bir sensör olarak kullanılmıştır. Fe<sup>3+</sup> iyonunun varlığında floresans sönümüne bağlı sentezlenen nano sensörün seçiciliği ve hassasiyeti Stern-Volmer eşitliğine göre incelenmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı  $\mu\text{M/L}$  seviyesindedir. Cd-Cys nanorodların cevabı biberiye yapraklarında test edilmiştir. Ayrıca antikoagulan ölçümleri kan biyoyumluluklarını değerlendirmek için yapılmıştır [57].

### 1.8. Yapılan Çalışmanın Amacı

Asırlardır insanlar ağır metalleri takı, silah, su borusu gibi çeşitli amaçlar için kullanmıştır. Sanayileşme ile birlikte endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır. Ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmelerin ilk örnekleri Japonya’da görülmüştür [58]. Aslında yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ ’den büyük olan metaller ağır metaller olarak tanımlanır. Ağır metaller grubunda yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal, yerkürede çoğunlukla karbonat, oksit, silikat ve sülfür şeklinde kararlı bileşikleri halinde veya silikatlarla birlikte bulunurlar [59]. Ağır metaller zehirli ve tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanır ve çevresel önemleri açısından pestisitlerden sonra ikinci sırayı alırlar. Diğer toksik kirleticilerden farklı olarak bozulmaya uğramamaları en büyük özellikleridir [60, 61]. Analitik kimyanın amaçlarından biri çevresel numunelerde bulunan bu ağır metallerin cinslerinin ve konsantrasyonlarının belirlenmesi için hızlı ve güvenilir metotlar geliştirmektir.

Floresans spektroskopisi; çevre kimyası, klinik kimya, ilaç analizi, genetik analiz, biyomoleküler çalışmalar gibi birçok alanda kullanılan doğru, hassas, hızlı, güvenilir sonuçlara ve yorumlara ulaşılmasını sağlayan optik yöntemlerdir. Floresans özelliğe sahip bir analitin direkt spektrofotometrik tayinini yapmak mümkündür. Gerçekleştirilen direkt tayinlerle yağlar, besinler, ilaçlar ve hava-su kirleticilerin analizi gibi çalışmalar bildirilmiştir. Ama birçok iyon ve molekül floresans özelliğe sahip olmadığından dolayı metotlar kullanılır. Türevlendirme, floresent kompleks oluşumu ve floresans sönümü kullanılan dolaylı metotlara örnek verilebilir [62].

Demir insanlar için esansiyel bir elementtir. Vücutta bulunan demirin yaklaşık %65’i hemoglobinlerde, %10’u kas liflerinde, enzimler ve stokromlarda bulunur. Geriye kalan demir ise karaciğerde retikuloendotelial sistem makrofajında ve kemik iliğindedir [63]. Demirin vücuttaki başlıca depo yerleri karaciğer, dalak ve bağırsak mukozasıdır [64]. Demir eksikliği anemiye, düşük kan basıncına ve zayıf bir bağışıklık sistemine neden olur [65].

Canlı hücrelerde demirin aşırı miktarda birikmesi reaktif oksijenin oluşmasına neden olup lipidlerin, nükleik asitlerin ve proteinlerin zarar görmesine sebebiyet verir. Hücrelerde biriken aşırı demir toksik etkiye neden olarak Alzaymır ve Parkinson gibi hastalıklara neden olur [66, 67, 68]. Aynı zamanda kan plazmasının demir bağlama kapasitesini aşacak kadar demir alındığı zaman akut demir zehirlenmesi meydana gelir. Bulantı, kusma ve kramplı ağır hallerde ölüm görülür [64].

Numunelerdeki ağır metallerin analizinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), indüklenmiş eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) en çok kullanılan yöntemlerden bazılarıdır [69, 70, 71]. Ancak bu yöntemler pahalı cihazlar ve donanımlı laboratuvarlar gerektirmektedir. Ayrıca örneklerin analize hazır hale getirilmesi ve ön işlemlerden geçirilmesi zaman kaybına neden olmaktadır.

Yapılan çalışmanın amacı, gerçek numunelerde demir tayini için daha avantajlı, kolay ve ucuz yeni bir spektrofotometrik tayin yöntemi geliştirmektir. Bu yöntem (2E)-3-(2,5-dimetoksifenil)-1-(4-{{(1E)-(4hidroksifenil)metilen}amino}fenil)prop-2-en-1-on bileşiğinin seçimli floroyonofor olarak kullanılmasına dayandırılmıştır. Bahsedilen bileşik kullanılarak çeşitli sebze numunelerinde toplam demirin  $Fe^{3+}$  iyonu halinde tayin çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aynı numunelerde demir tayini Trabzon Gıda Kontrol Laboratuvarı'nda standart AAS yöntemi kullanılarak NMKL 161 metoduyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır. Geliştirilen metot ile toprak-kum standart referans materyalinde de demir tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçların istatistiksel olarak farklı olmadığı belirlenmiştir. Böylece metodun doğruluğu gösterilmiştir.

Geliştirilen yöntemin numunelerin çözünürleştirilmesinden başka analiz öncesinde herhangi bir ön işlem gerektirmemesi ve demirin kolayca tayinini sağlaması literatürde belirtilen pahalı ve ön deriştirme gerektiren yöntemlere oranla daha avantajlıdır. Ayrıca uygulanması kolay ve daha az zaman alıcıdır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

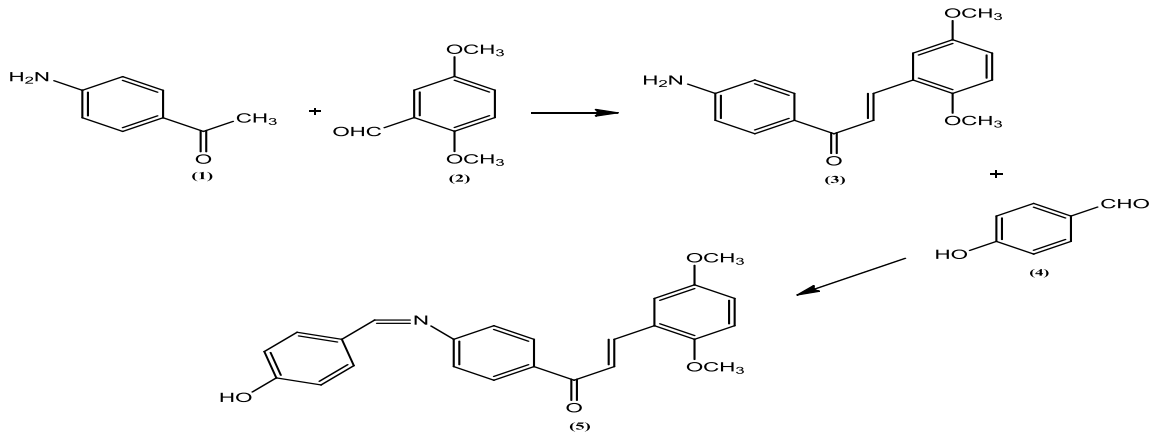
Spektroflorimetre	: QM-4-2006 A Photon Technologies International Quanta Master Spectrofluorimeter (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Analitik terazi	: Sartorius Ed224s (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Spektrofotometre	: Analytik Jena Specord 210 spectrophotometer (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Vortex çalkalayıcı	: Labnet Model No 50100-320 V (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Mikrodalga çözünürleştirme sistemi	: CEM Mars 6 (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Destile / deiyonize su cihazı	: Merck Milipore Direct-Q 8 UV System (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler: Spektroskopik saflıkta etanol,  $H(AuCl_4)$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Bi(NO_3)_3$ ,  $NaBr$ ,  $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $NaCl$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $NaF$ ,  $KNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $LiNO_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Pd(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaNO_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $TiNO_3$ ,  $SeO_2$ ,  $(NH_4)_2WO_4$ ,  $NH_4VO_3$ ,  $(NH_4)_2TiF_6$ ,  $Y(NO_3)_3$ ,  $Zn(NO_3)_2$ 'nin 1000 mg/L'lik standart sulu çözeltileri Merck firmasından temin edilmiş olup, tüm bu kimyasallar analitik saflıktadır. Sulu çözeltilerin gerekli seyreltme işlemleri için deiyonize su kullanıldı. Toprak-kum standart referans metaryali (CRM-SA-C Sandy soil C) High Purity Standard Inc. firmasından temin edildi.

### 2.3. Kullanılan Ligand

$Fe^{3+}$  iyonunun spektrofotometrik tayininde kullanılan ligand Karadeniz Teknik Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde Prof. Dr. Nurettin YAYLI'nın laboratuvarında Arş. Gör. Gonca TOSUN ÇELİK tarafından sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış olan (2E)-3-(2,5-dimetoksifenil)-1-(4-[[[(1E)-(4hidroksifenil)metilen]amino]fenil]prop-2-en-1-on (5) bileşiğidir. Ligandın sentezlenme aşamasında izlenen yol Şekil 18'de özetlenmektedir. 10 mmol 4-aminoasetofenon (1) 25 mL etanolde çözüldü ve bu çözeltiliye % 20'lik 15 mL NaOH sulu çözeltisinden damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 30 dak. oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra, reaksiyon karışımına 10 mmol 2,5-diamino-metoksibenzaldehyt (2) ilave edildi. Oluşan katı süzülde ve vakum altında kurutuldu. Sarı renkli katı ürün % 80 verimle elde edildi. Nihai bileşiği (5) elde etmek için, 10 mmol 4-hidroksi-benzaldehyt bileşik (3)'ün 25 mL'deki etanoldeki çözeltisine eklendi ve reaksiyon karışımı 12 saat  $80^{\circ}C$ 'de reflaks edildi. Oluşan sarı katı süzülde ve vakum altında kurutuldu. Verim % 70.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , TMS, 400 MHz,  $\delta$  ppm):10.62 (1H, bs, Ar-OH), 8.52 (1H, s, -CH=N-), 8.21 (2H, d, Ar-H,  $J=8$ ), 8.05 (1H, d, =CH,  $J=16$ ), 7.96 (1H, d, =CH,  $J=16$ ), 7.81 (2H, d, Ar-H,  $J=8$ ), 7.34 (2H, d, Ar-H,  $J=8$ ), 7.04 (3H, bs, Ar-H), 6.91 (2H, d, Ar-H,  $J=8$ ), 3.76 (3H, t, -OCH<sub>3</sub>,  $J=8$ ), 3.70 (3H, t, -OCH<sub>3</sub>,  $J=8$ ).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , TMS, 100 MHz,  $\delta$  ppm): 188.5 , 162.1, 161.2, 156.6, 153.7, 153.1, 138.3, 134.9, 131.6, 130.4, 127.6, 124.0, 121.6, 118.5, 116.3, 116.2, 113.4, 113.1, 56.5, 56.1.



Şekil 18. Kullanılan ligand (5)'in sentezlenme şeması

#### **2.4. Ligand Çözeltisinin Hazırlanması**

Ligandın konsantrasyonu  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde etanolde stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden gerektiğinde seyreltmeler yapılarak  $5,25 \times 10^{-5}$  M'lık çözeltileri hazırlandı. Bu çözelti hem absorbans hem de floresans şiddeti ölçümlerinde kullanıldı.

#### **2.5. Katyon Çözeltilerinin Hazırlanması**

Katyonların standart sulu çözeltilerinden  $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonundaki deiyonize sudaki stok çözeltileri hazırlandı ve istenen konsantrasyona seyreltilerek kullanıldı. Hazırlanan bütün çözeltiler polietilen şişelerde  $4^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında muhafaza edildi.

#### **2.6. Gıda Numunelerinin Temini**

Ispanak ve roka numuneleri Trabzon'da yerel marketlerden satın alındı. Sebze numuneleri önce musluk suyuyla daha sonra deiyonize saf suyla iyice yıkandı. Daha sonra oda sıcaklığında süzgeç kâğıdı üzerinde kurutuldu. Bu ön kurutma işleminden sonra sebze numuneleri  $105^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat süreyle bitki etüvünde kurutuldu. Plastik poşetlerde saklandı. Sabit tartıma getirilen sebze numuneleri öğütüldü.

## 2.7. Gıda Numunelerinin ve Standart Referans Materyalin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi

Katı gıda numuneleri (ıspanak ve roka) ve sertifikalı standart, kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirildi. 0,5 g CRM-SA-C Sandy Soil C cihazın teflon kabına konulduktan sonra çözünürleştirme reaktifi olarak 2,0 mL HCl, 3,0 mL HNO<sub>3</sub> ve 5,0 mL HF kullanıldı. Ispanak ve roka örneğinin çözünürleştirilmesi için ise 10,0 mL HNO<sub>3</sub> kullanıldı. Daha sonra numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sisteminde 400-1800 W, 800 atm ve 200°C olan program izlenerek çözünürleştirildi. Numunelerin çözelti karışımları kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonrasında bu kalıntılar belirlenen hacme deiyonize saf su ilavesiyle seyreltildi. İçinde kalabilecek kalıntılar dolayısıyla 0,45 µm'lık gözenek boyutuna sahip membrandan süzüldü.

## 2.8. Uyarıcı Dalga Boyunun Belirlenmesi

Maksimum emisyonun olduğu dalga boyunun belirlenmesi için 400-300 nm arasında değişen uyarıcı dalga boyları kullanıldı. Böylece en yüksek floresans şiddetinin elde edildiği uyarıcı dalga boyu 360 nm ve maksimum emisyonun elde edildiği dalga boyu ise 470 nm olarak belirlendi.

## 2.9. Fe (III) Tayini İçin Yöntem Geliştirme

Ligandın Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, B<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Tl<sup>+</sup>, As<sup>5+</sup>, Se<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kationuyla etkileşimleri spektrofotometrik ve spektroflorimetrik olarak incelendi.



Artan konsantrasyonda  $Fe^{3+}$  iyonu ile yapılan spektrofotometrik titrasyonda ligandın floresans şiddetinde düzenli bir azalma olduğu gözlemlendi. Bu değişimden faydalanarak demir tayini için bir metot geliştirildi. Yöntemin toprak-kum standart referans materyaline uygulanmasıyla doğruluğu gösterildi.  $Fe^{3+}$  için çalışma aralığının 0,2 mg/L ile 8,8 mg/L arasında olduğu belirlendi. Gözlenebilirlik sınırı 0,06 mg/L olarak tespit edildi. Tayin sınırı ise 0,18 mg/L olarak belirlendi. Yöntem doğrulandıktan sonra ıspanak ve roka gibi sebze numunelerine de uygulandı ve sonuçlar akredite laboratuardan (Trabzon Gıda Kontrol Laboratuvarı) alınan analiz sonuçlarıyla kıyaslandı.

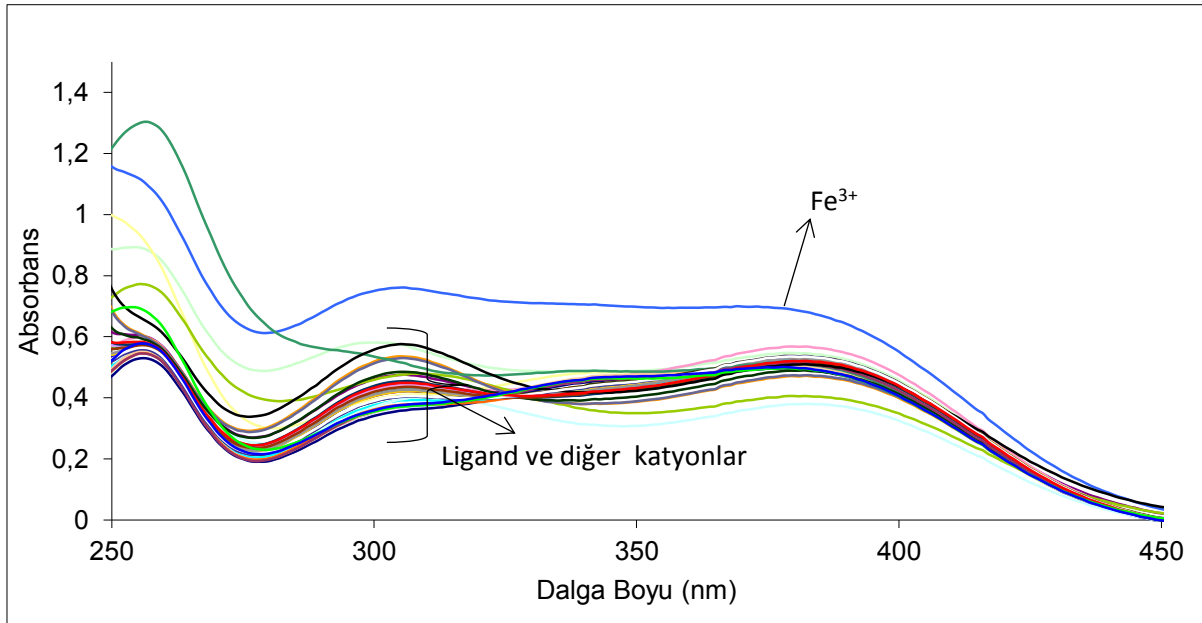


### 3. BULGULAR

#### 3.1. Spektrofotometrik Ölçümler

##### 3.1.1. Ligandın Absorpsiyon Spektrumuna İyonların Etkisi

Sabit konsantrasyondaki ligand çözeltisinin absorbansına aşırı miktardaki (10 kat) iyon konsantrasyonunun etkisini incelemek için şu şekilde bir çalışma yapıldı: 2,0 mL  $5,25 \times 10^{-5}$  M ligandın etanoldeki çözeltilerine 2,0 mL  $5,25 \times 10^{-4}$  M'lık kation ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) çözeltisi eklendi ve vorteks çalkalayıcıyla çalkalandı. Sonrasında UV-vis spektrofotometresinde absorpsiyon spektrumları kaydedildi (Şekil 19). İyonların ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini karşılaştırmak amacıyla sadece ligandı içerip iyonu içermeyen aynı şartlarda hazırlanmış çözeltinin de absorpsiyon spektrumu alındı.



Şekil 19.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  kationlarının ligandın absorpsiyon spektrumuna etkisinin incelenmesi. [iyon]:  $2,625 \times 10^{-4}$  M, [Ligand]:  $2,625 \times 10^{-5}$  M

Şekil 19’da verilen spektrumda görüldüğü gibi ligandın  $Fe^{3+}$  dışında hiçbir katyona karşı spesifik bir davranış göstermediği gözlemlendi. Diğer iyonlar için ligandın maksimum absorbanstaki dalga boyları olan 253 nm, 296 nm ve 369 nm’de absorbanstaki belirgin bir değişim olmadığı görüldü.

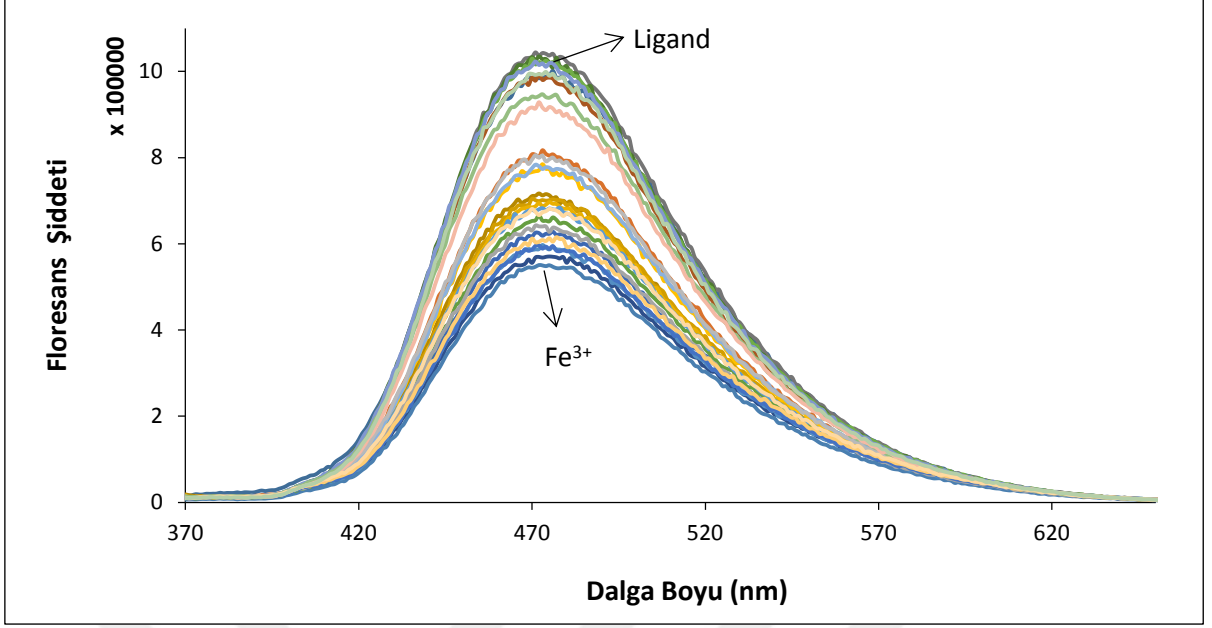
$Fe^{3+}$  iyonları ile spektrofotometrik titrasyonlar gerçekleştirildi. Bunun için bu iyonların değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi incelendi. Bu iyonların artan konsantrasyonu ile ligandın 253 nm, 296 nm ve 369 nm’deki absorbanstalarının arttığı görüldü.

Ligandın yokluğundaki çalışmalarda da  $Fe^{3+}$  iyonları ile absorbanstada aynı artışlar görüldüğünden bu artışların ligandla ilgili olmadığına karar verildi. Bu nedenle spektrofotometrik ölçümlerle ligandın demir (III) katyonunun tayininde kullanılmayacağına karar verilerek spektrofotometrik ölçümlerle çalışmalara devam edildi.

## 3.2. Spektrofotometrik Ölçümler

### 3.2.1. Ligandın Floresans Spektrumu Üzerine İyonların etkisi

Spektrofotometrik çalışmalarda sabit konsantrasyondaki ligand çözeltisinin floresans spektrumuna aşırı miktardaki (10 kat) iyon konsantrasyonunun etkisini incelemek için şu şekilde bir çalışma yapılmıştır: 2 mL  $5,25 \times 10^{-5}$  M ligand çözeltisine 2 mL  $5,25 \times 10^{-4}$  M katyon ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Se^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ) çözeltisi eklendi, daha sonra oda sıcaklığında yaklaşık 1 dak. kadar vorteks çalkalayıcı ile çalkalandı. Sonra spektrofotometre ile floresans spektrumları kaydedildi (Şekil 20). Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda ayrıca sadece ligand içerip katyon içermeyen çözeltinin de floresans spektrumu alındı.



Şekil 20.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  katyonlarının ligandın floresans spektrumuna etkisinin incelenmesi. [iyon]:  $2,625 \times 10^{-4} \text{ M}$ , [ligand]:  $2,625 \times 10^{-5} \text{ M}$

Şekil 20'deki spektrumlar incelendiğinde on kat konsantrasyondaki hemen hemen tüm katyonların etkisiyle ligandın floresans spektrumunda önemli bir değişim gözlemlendi. Bu değişimin floresans kuençingi şeklinde olduğu Şekil 20'den görülmektedir. Floresans şiddetindeki azalma  $\text{Fe}^{3+}$  katyonları etkisiyle en fazladır. Bu katyonun değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligandın floresans spektrumu üzerine etkisi incelendi. Artan  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu konsantrasyonu ile ligandın 470 nm'deki floresans şiddetinin düzenli bir şekilde azaldığı saptandı. Böylece spektrofotometrik titrasyon verilerinden demir (III) kompleksinin kararlılık sabiti hesaplandı. Ayrıca Job metodu ile ligandın  $\text{Fe}^{3+}$  katyonları ile 2:1 (L:M) bileşiminde kompleks oluşturduğu belirlendi.

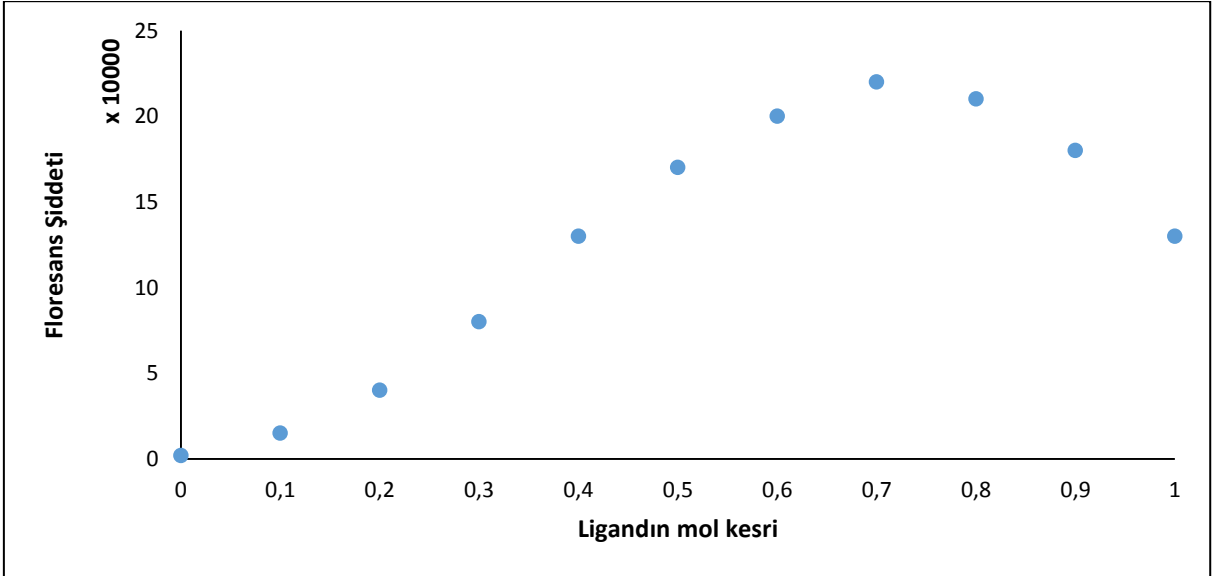
$\text{Fe}^{3+}$  iyonunun ligandla etkileşimine dayalı kalibrasyon grafiği kullanılarak yeni bir demir tayini metodunun geliştirilmesine karar verildi.

### 3.2.2. Kompleks Bileşiminin ve Kararlılık Sabitlerinin Tayini

Kompleks bileşiminin araştırılması için kullanılan en yaygın üç yöntem şunlardır;

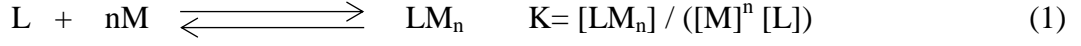
- 1- Sürekli değiştirme yöntemi (Job metodu)
- 2- Molar oranlar yöntemi
- 3- Eğim oranı yöntemi

Kompleks bileşimi tayini için en çok kullanılan yöntemler molar oranlar yöntemi [72] ve Job metodudur [73]. Bu çalışmada Job metodu kullanıldı. Job metodu uygulanırken ligand derişimi ve katyon derişimleri aynı ( $5,25 \times 10^{-5}$  M) olmak üzere iki çözelti hazırlandı. Sonra bu çözeltilerden uygun hacimler alınarak ligandın mol kesrinin sürekli değiştigi bir seri çözelti hazırlandı. Tüm çözeltilerin floresans şiddetleri ölçüldü. Okunan floresans şiddetleri ligandın mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. Grafięin iki farklı eğime sahip kısımlarının ekstrapolasyonunun kesim noktasından x eksenine dikme inildi. Elde edilen grafikten (Şekil 21) maksimum floresans şiddetine karşılık gelen ligandın mol kesri 0,66 olduğu görüldü. Metalin mol kesri ise 0,33'tür. Bu sonuçlara göre, ligandın  $Fe^{3+}$  iyonlarıyla oluşturduğu kompleksin bileşimi 2:1 (L:M) olduğu belirlendi.



Şekil 21. Kompleks bileşimi için Job metodu grafiği

Kompleks kararlılık sabitlerinin tayini için spektrofotometrik yöntem kullanıldı [74]. Serbest (L) ve metal (M) içeren kompleks (ML) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K), belirlenen uygun dalga boyundaki absorpsiyon veya floresans değişiminden tayin edilebilir [74]. Genel olarak kompleksleşme dengesi için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.



Floresans şiddetinin değişimi incelendiğinde; serbest ligandın floresans şiddeti ( $F_0$ ) ve metal katyonunu içeren çözeltinin floresans şiddetinin (F) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$1/K[M]^n = [L] / [LM_n] \quad (2)$$

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{\varepsilon_L C_0}{\varepsilon_L C_0 - (\varepsilon_L [L] + \varepsilon_{LM_n} [LM_n])} \quad (3)$$

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{\varepsilon_L ([L] + [LM_n])}{(\varepsilon_L - \varepsilon_{LM_n}) [LM_n]} \quad (4)$$

$\varepsilon_L / (\varepsilon_L - \varepsilon_{LM_n}) = b$  dersek ve (4)'te (2)'yi yerine koyarsak

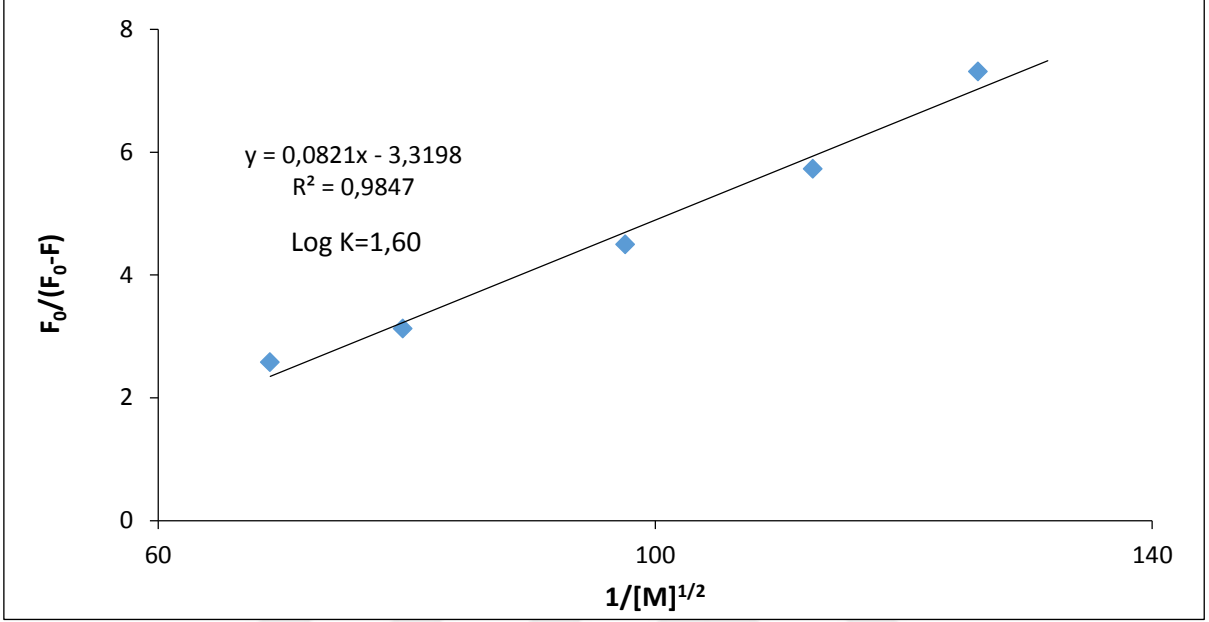
$$F_0 / (F_0 - F) = b \{ 1 / (K [M]^n) + 1 \} \quad (5)$$

$$F_0 / (F_0 - F) = bK^{-1} [M]^{-n} + b \quad (6)$$

$bK^{-1} = m$  dersek

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = m [M]^{-n} + b \quad (7)$$

$L_2M$  kompleksi için yani  $n=1/2$  ise  $[M]^{-1/2}$ 'e karşı  $F_0/F_0-F$  grafiği çizildiğinde  $y=mx+b$  denklemi elde edilir. Kesim noktasının eğime oranı ( $b/m$ ) kararlılık sabitini verir [74]. Kompleksin kararlılık sabiti bu yöntemle hesaplandı (Şekil 22).



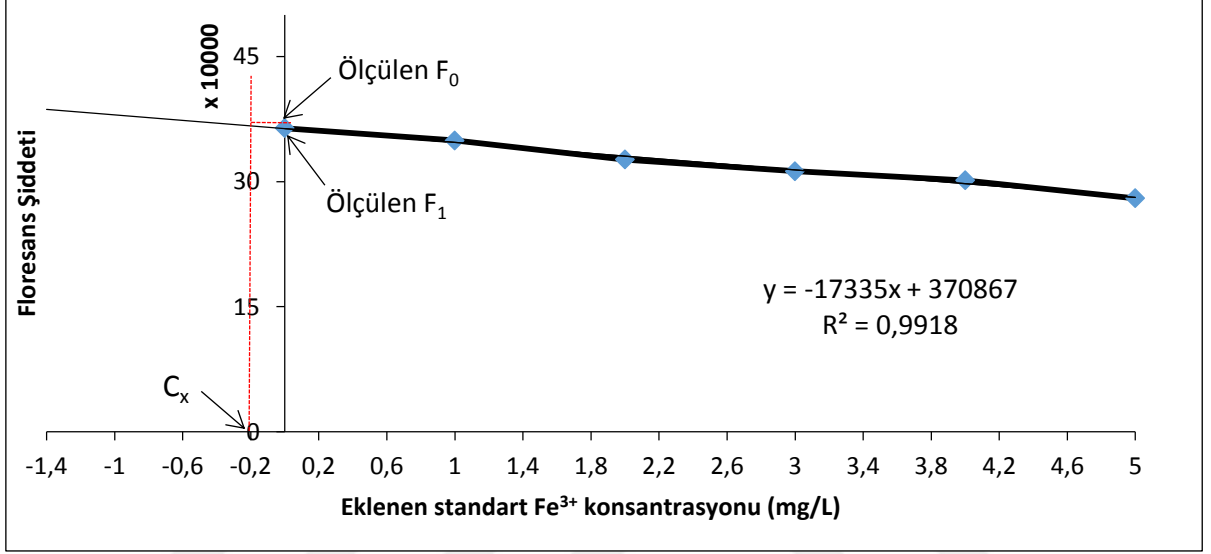
Şekil 22. Kararlılık sabitinin belirlenmesi için  $[Fe^{3+}]^{-1/2}$ 'ye karşı  $F_0/(F_0-F)$  grafiği

### 3.2.3. $Fe^{3+}$ Tayini İçin Önerilen Metot

Önerilen metot ligandın  $Fe^{3+}$  iyonu ile birlikte 470 nm'deki sönümü üzerine kurulmuştur. Metodun doğruluğunu göstermek için son zamanlarda Prof. Dr. Miraç OCAK ve laboratuvar çalışma grubumuz tarafından literatüre kazandırılan modifiye bir standart ekleme yöntemi kullanıldı [75]. Bunun için tüm tüplere 2 mL ( $5,25 \times 10^{-5}$  M) ligand ve sabit konsantrasyonda  $Fe^{3+}$  çözeltisi (0,5 mg/L) eklendi. Sonra eşit miktarda Sandy Soil C örnek çözeltisinden birinci tüp hariç tüm tüplere eklendi. Artan konsantrasyonda olacak şekilde standart  $Fe^{3+}$  çözeltisinden üçüncü tüp ve sonraki tüplere ilave edildi. Tüpler saf suyla 4 mL'ye tamamlandı. Bütün tüplerin floresans şiddeti 470 nm'de ölçüldü (Şekil 23). İspanak ve roka numunelerinde ise tek fark sabit standart olarak eklenen  $Fe^{3+}$  miktarının değişmesidir. İspanakta 2 mg/L, rokada ise 1,5 mg/L  $Fe^{3+}$  çözeltisi kullanıldı. Şekil 24 ıspanak ve Şekil 25 ise roka örneklerinin standart ekleme yöntemine ait grafiklerdir.  $Fe^{3+}$  konsantrasyonu Eşitlik 8 kullanılarak hesaplandı.

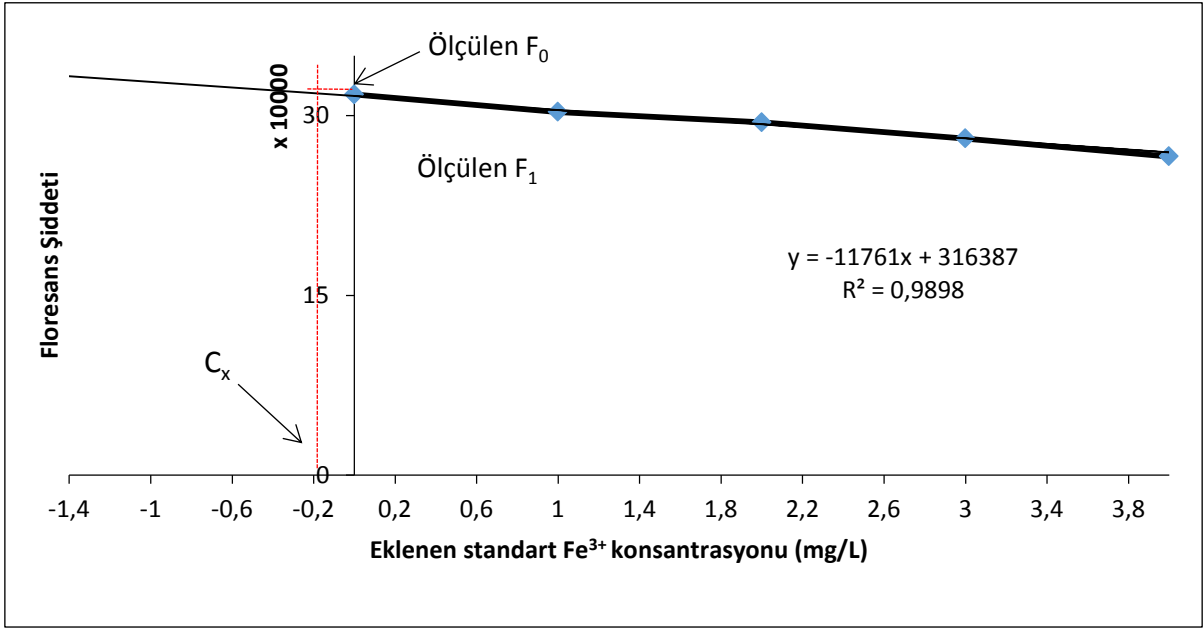
$$C_x = (F_1 - F_0) / m \quad (8)$$

Burada  $C_x$ , tüp içindeki örnekteki  $Fe^{3+}$  konsantrasyonudur.  $F_0$  ve  $F_1$  sırasıyla birinci ve ikinci tüplerin floresans şiddetleridir,  $m$  ise standart ekleme grafiğinin eğimidir. Bu standart ekleme yöntemine göre,  $F_0$  ve  $F_1$  arasındaki fark tüp içindeki örneğin  $Fe^{3+}$  konsantrasyonu ile ilişkilidir.

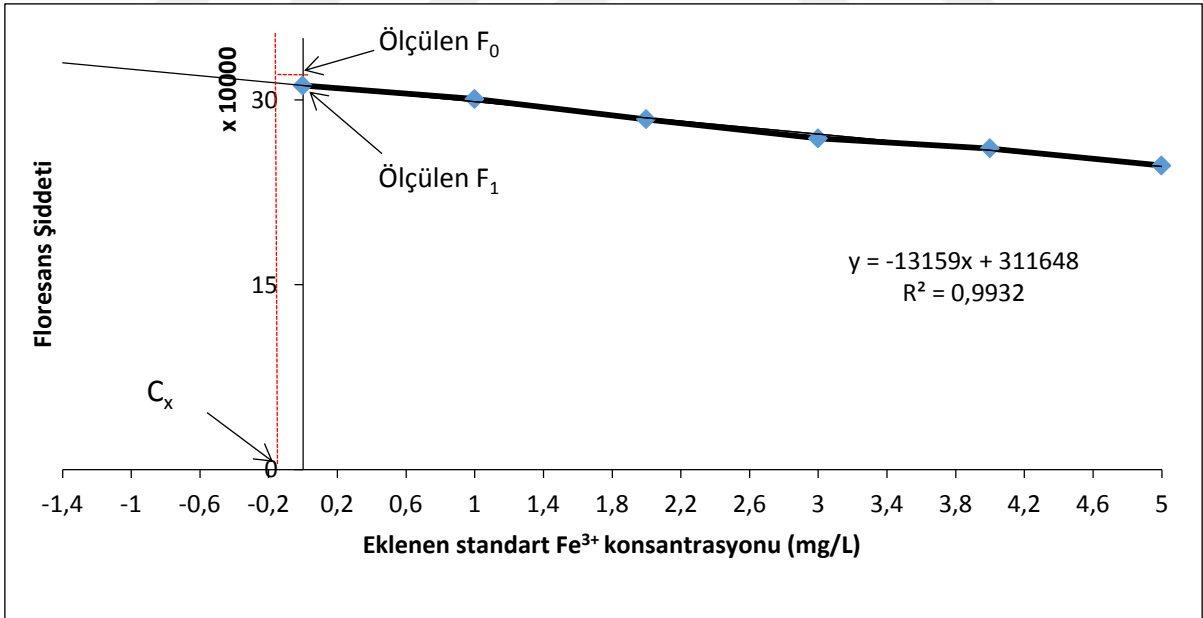


Şekil 23. Sandy Soil C standart referans metaryalinde demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen standart ekleme yönteminin grafiği

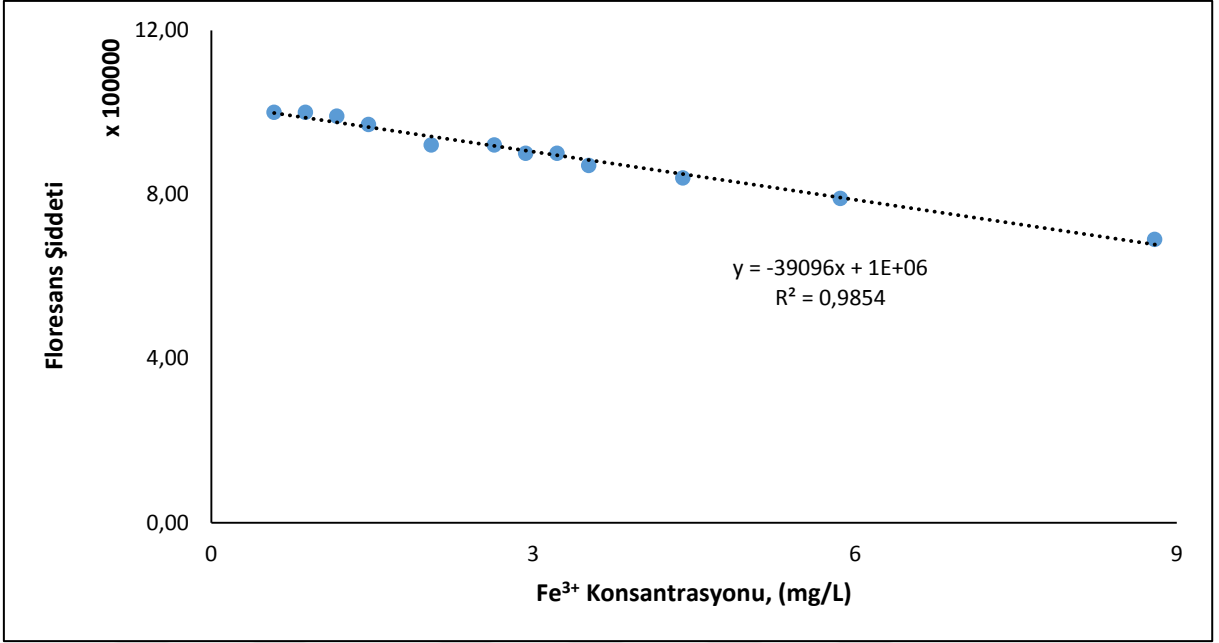




Şekil 24. Ispanakta demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen standart ekleme yönteminin grafiği



Şekil 25. Rokada demir (0,2 mg/L) tayini için çizilen modifiye standart ekleme yönteminin grafiği



Şekil 26. Fe<sup>3+</sup> iyonu için elde edilen kalibrasyon grafiği

Tablo 1. Standart referans materyallerde demir tayini

Numune	Demir miktarı (mg/g) ± % BSS	
	Bulunan Değer	Sertifikalı Değer
Toprak-kum standart referans materyali	16,5 ± 1,1	15,8 ± 1,2

\* % BSS değeri belirtilmemiştir.

Tablo 2. Sebze numunelerinde demir analizi sonuçları

Numuneler	Demir içeriği (g/kg)	
	Bulunan Değer	Akredite Laboratuardan Alınan Değer
Ispanak	230,1 ± 1,4 <sup>a</sup>	219,17 ± 17,75 <sup>b</sup>
Roka	600,9 ± 1,6 <sup>a</sup>	606,97 ± 49,16 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Önerilen metodun %BSS değeri; <sup>b</sup> Trabzon Gıda Kontrol Laboratuvarının uyguladığı metodun ölçüm belirsizliği

#### 4. TARTIŞMA

Doğanın dengesini bozacak konsantrasyonlarda, canlılar için tehlike oluşturacak her türlü katı, sıvı ve gaz halindeki maddelere kirletici denir [76]. Ağır metaller bu kirleticiler arasında önemli yer tutar. Demir biyolojik ve fizyolojik işlemlerde rol oynar ve ihtiyacın altında alınması eser metal eksikliğine neden olurken, ihtiyaçtan fazla alınması da zehirli etki yaratır [77]. Bu nedenle çevresel numunelerde ve gıdalarda demir miktarının belirlenmesi önemlidir.

Spektroflorimetrik yöntemler ucuz, hassas ve seçici olarak hızlı bir şekilde numuneye zarar vermeden kullanılabilme özelliğine sahiptir. Belirtilen bu avantajları nedeniyle bu çalışmada kalkon türevi olan bir Schiff bazının metal katyonları ile etkileşimi spektrofotometrik ve spektroflorimetrik metotlarla incelenmiştir. Kullanılan ligand Karadeniz Teknik Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde Prof. Dr. Nurettin YAYLI'nın laboratuvarında Arş. Gör. Gonca TOSUN ÇELİK tarafından sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmış olan (2E)-3-(2,5-dimetoksifenil)-1-(4-[[[(1E)-(4hidroksifenil)metilen]amino}fenil]prop-2-en-1-on bileşiğidir ve açık yapısı Şekil 18'deki (5) nolu bileşiktir.

Kalkon flavonoid sınıfındandır. Flavonoidler bitkilerde doğal olarak bulunan ve antioksidan özelliğe sahip olan çok önemli metabolitlerdir. Kullanılan bileşik de sentetik bir flavonoid bileşiğidir.

Yöntemde kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilen ıspanak ve roka gibi sebze numunelerinde demir tayini etanol:su (1:1) ortamında hızlı ve basit bir spektroflorimetrik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Ligandın absorpsiyon spektrumu alındığında maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 357 nm olarak belirlenmiştir. 360 nm'de uyarılarak ligandın floresans spektrumu alındığında emisyon dalga boyu 470 nm olarak bulunmuştur. Daha sonra bir seri katyonun söz konusu bileşikle etkileşimi etanol-su ortamında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümlerle incelenmiştir. Bu iyonlardan özellikle  $Fe^{3+}$  iyonlarının ligandın absorbans şiddetinde önemli bir artışa sebep olduğu görülmüştür (Şekil 19). Ancak absorbanstaki bu değişimin sebebinin ligand ile etkileşimleri değil bu iyonların kendilerinin olduğu ligandsız yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır. Bu yüzden çalışmaların devamında absorbans ölçümlerine yer verilmemiştir.

Spektroflorimetrik çalışmalarda ise özellikle geçiş metali iyonları etkisiyle ligandın floresans şiddetinde belirgin bir düşüş olduğu belirlendi (Şekil 20). Bu iyonlarla yapılan spektroflorimetrik titrasyonlarda  $Fe^{3+}$  iyonlarının konsantrasyonu arttıkça ligandın floresans şiddetinin düzenli olarak azaldığı belirlenmiştir. Spektroflorimetrik titrasyon verilerinden artan metal iyonu konsantrasyonu için düzenli floresans cevabının alındığı durumların bir kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermek için molar oranlar grafikleri çizildi. Bunun için  $[M]/[L]$  oranına karşı floresans şiddetinin değişimi ilgili emisyon dalga boyu için çizildi. Çizilen grafiklerde iki farklı eğime sahip kısımların ekstrapolasyonunun kesim noktasının x eksenini üzerindeki iz düşümleri doğrudan kompleks bileşimini (M:L oranını) vermektedir [78]. Demir (III) iyonu için çizilen bu grafikten kompleks bileşimi belirlenemedi. Bu nedenle Job metodu uygulandı. Job metodu ile demir (III) iyonunun ligandla oluşturduğu kompleksin 2:1 (L:M) bileşimine sahip olduğu belirlendi.

Kompleks kararlılık sabitinin hesaplanmasında 2:1 (L:M) kompleksi için  $1/[M]^{1/2}$ 'ye karşı  $F_0/(F_0-F)$ 'nin değişimi çizilerek grafik oluşturulmuştur (Şekil 22). Elde edilen doğru denklemlerinin eğimlerinin kesim noktalarına oranı kompleks kararlılık sabitlerini vermiştir. Demir (III) kompleksi için kararlılık sabitinin log K değeri 1,06 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 26'dan  $Fe^{3+}$  metal iyonunun konsantrasyonu arttıkça ligandın floresans şiddetinin düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Bu düzenlilikten  $R^2=0,9845$  değerine sahip kalibrasyon grafiği elde edildi. Bu kalibrasyon grafiği kullanılarak yapılan gerçek numunelerde demir tayininde beklenen doğruluk değerlerine ulaşılamadığından daha önce literatürde uygulanan modifiye standart katma metodu uygulandı. Bu yöntemde kullanılan sabit demir(III) iyonu konsantrasyonu her bir numune matrisi için optimize edildi. Toprak-kum standart referans materyali için optimum sabit demir(III) iyonu konsantrasyonu  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , roka için  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  ve ıspanak için  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  olarak belirlendi.

Toprak-kum standart referans materyalinin ve sebze numunelerinin demir tayin sonuçları sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 1 ve Tablo 2'deki verilerden elde edilen sonuçlar arasındaki farkın %5'ten az olduğu görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Trabzon Gıda Kontrol Laboratuar'ında analizi gerçekleştirilen numunelerin analiz sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmektedir. Laboratuarlar arası karşılaştırmalar sonucunda önerdiğimiz metotla akredite laboratuvardan alınan analiz sonuçları arasındaki fark %5'ten azdır.

Sonuç olarak önerilen metot toprak-kum numunelerine ve ıspanak ve roka gibi gıda numunelerinde demir tayini için uygulanabilecek olan basit, ucuz ve zaman almayan bir metottur. Literatürdeki pahalı atomik metotlara dayanan demir tayini metotlarına göre avantajlı bir metottur.

## 6.KAYNAKLAR

- [1] Jaakola, L., Flavonoid Biosynthesis in Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.). Academic Dissertation, the Faculty of Science, University of Oulu, Oulu, Finland, 2003, s. 14.
- [2] Ikan R., Natural Products a Laboratory Guide, Academic Press Inc. LTD, London, 1991.
- [3] Harborne, J. B., Marby, T. J. ve Marby, H., The Flavonoids, Chapman and Hall, London, 1975.
- [4] Harborne, J. B. ve Marby, T. J., The Flavonoids: Advances in Research, Chapman and Hall, London, 1982.
- [5] Kumar, J.K. ve Sinha, A.K., Resurgence of natural colourants: A holistic view, Natural Product Letters, 18(1) (2004) 59-84.
- [6] Forgacs, E. ve Cserhati, T., Thin-layer chromatography of natural pigments: new advances. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 25(10&11) (2002) 1521-1541.
- [7] Hurst, W. J., Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals, CRC Press., U.S.A., 2002.
- [8] Moon, YJ., Wang, X. ve Morris, M.E., Dietary flavonoids: Effects on xenobiotic and carcinogen metabolism, *Toxicology in Vitro*, 20 (2006) 187-210.
- [9] Bors, W., Heller, W., Micheal, C. ve Saran, M., Flavonoid as antioxidants: Determination of radical-scavenging efficiencies *Methods in Enzimology*, 186 (1990) 343-355.
- [10] Watson, R. R. ve Preedy, V. R., Nutrition and heart disease causation and prevention, CRC Press., U.S.A., 2004.
- [11] Benaiges, A., Guillen, P., Analysis of Cosmetic Products, In:*Botanical Extracts*, Eds: Amparo S, Alberto C, Elsevier, Italy, (2007) 354-358.
- [12] Tanker, M. ve Tanker, N., Farmakognozi, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, 180-199, 1991.
- [13] Bilaloğlu, G. V. ve Harmandar M., Flavonoidler, Aktif Yayınevi, 6-10, İstanbul, 1999.
- [14] Başoğlu, A., Azaflavanon-3-ol Bileşiği ile Yeni Bir Spektroflorimetrik Demir Tayini Metodunun Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
- [15] Gezegen, H., Bazı Kalkon Türevlerinin Sentezi ve Reaksiyonlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2006.
- [16] Tomimori, T., Miyaichi, Y., Imoto, Y., Kizu, H. and Namba, T., Inhibition of Adenosine 3', 5'-Cyclic Monophosphate Phosphodiesterase by Flavonoids, *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3654, 1988.

- [17] Klymchenko, A.S., Pivovarenko, V.G., Ozturk, T. ve Demehenko, A.P., Modulation of the solvent-dependent dual emission in 3-hydroxyehromones by substituents, New J. Clzem., 27(2003) 1336-1343.
- [18] Öksüz, S., İstanbul Üniversitesi, Smyrnum olusatrum ile Fitokimyasal Çalışmalar, Eczacılık Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul, 1976.
- [19] Klymehenko, A. S., Pivovarenko, V. G. ve Demehenko, A.P., Spectrochim Acta, Part A, in pres, 2003.
- [20] Dube, C. E., Workie, B., Kounaves, S. P., Robbat Jr. A. ve Aksu, M. L., Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide films using a singleprecursor tetranuclear copper-nickel complex. J. Electrochemical Soc., 142 (1995) 3357-3365.
- [21] Atakol, O., o, o'-dihidroksi Schiff Bazlarının Geçiş Elementleri Katyonlarıyla verdiği Komplekslerin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 9-12, Ankara, 1986.
- [22] Chen, A., Taguchi, T., Aoyama, S., Sugiura, M., Haruna, M., Wang, M. ve Ichitomo, M., Antioxidant activity of a schiff base of pyridoxal and aminoguanidine, Free Radical Biology & Medicine, 35 (2003) 11, 1392.
- [23] Panneerselvam, P., Nair, RR., Vijayalakshmi, G., Subramanian, EH. ve Sridhar, SK., Synthesis of Schiff bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholineas potential antimicrobial agents, European Journal of Medicinal Chemistry, 40 (2005) 225.
- [24] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., "Tricyclische Ortokondesierte Nebenvalenzringe," Ann Chem., 503 (1932) 84-130.
- [25] Karpuz, E., Bazı 2-Hidroksi Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2013.
- [26] Zhou, Y., Zhang, L., Zeng, X., Vital, J. J. ve You, X., A New Structurally CharacterizedOrganotin/Schiff Base Complex with Approximately Rectangular Molecular BoxesFormed Through Hydrogen Bonds. J. Mol. Struct., 553 (1-3) 2000, 25-30.
- [27] Khuhawar, M. Y., Mughal, M. A. ve Channar, A. H., "Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers," Eur. Polym. J. 40 (2004) 805-809.
- [28] Raman, N. ve Thangaraja, C., Synthesis, Structural Characterization, Cyclic Voltametric and Antibacterial Studies of tetraaza 13-membered Macrocyclic Copper(II),Nickel(II), Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes Derived from the Schiff base 3-salicylidene-2,4-di(imino-4'-antipyrynyl)pentane and o-phenylenediamine Polish J.Chem., 79 (7), 2005, 1123– 1134.
- [29] Yang, D. L., Fokas, D., Li, J. Z., Yu, L. ve Baldino, C. M. A., Versatile Method for the Synthesis of Benzimidazoles From o-nitroanilines and Aldehydes in One Step Via a Reductive. Synthesis, 1 (2005) 47-56.



- [30] Moskowitz, M. ve Calvin, M., On the Components and Structure of the Human Red Cell Membrane. *Experimental Cell Research*, (1), 1952, 33-46.
- [31] Clarke, E. G. C., Isolation and Identification of Drugs in Pharmaceuticals, Body Fluids and Post Modern Material. *The Pharmaceutical Press*, London, 1974, s. 452.
- [32] Bader, N. R., Applications of Schiff's Bases Chelates in Quantitive Analysis: A Review, *Rasayan Journal Chem.*, Vol. 3, No. 4, 2010, 660-670.
- [33] Baki, S., Spektroflorimetrik Analiz Yöntemlerinin Toplam Antioksidan Kapasite Tayinlerine Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [34] Turro, N. J., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings Publishing Company, New York, 1978, s. 286.
- [35] Gündüz, T., İnrümental Analiz, 6. Baskı, s. 1357, Gazi Kitap Evi Tic. Ltd. Şti, Ankara, 2002.
- [36] Kahraman, U., Geçiş Metal İyonlarının Seçici Belirlenmesi için Yeni Floresans Molekül Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
- [37] Koçdan, D., Spektroflorimetrik Yöntemle Farmasötik Formülasyonlardan Somon Kalsitonin Miktar Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [38] Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spektroscopy, *Springer Science+Business Media*, 2007, s. 980.
- [39] Başoğlu, A., Azaflavanon-3-ol Bileşiği ile Yeni Bir Spektroflorimetrik Demir Tayini Metodunun Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
- [40] Skoog, A. D., Holler, F. J. ve Nieman, T. A., Enstrümantal Analiz İlkeleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
- [41] Valeur, B. ve Berberan-Santos, M. N., Molecular Fluorescence Principles and Applications, 2. Baskı, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2012.
- [42] Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
- [43] Rendell, D., Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, s. 419, London, 1987.
- [44] Rogers, C. W. Ve Wolf, M. O., Luminescent Molecular Sensors Based on Analyte Ccoordination to Transition Metal Complexes, *Coordination Chemistry Rewiews*, 2002, 233-24, 341-350.

- [45] Anslyn, E. V., *Supramolecular Analytical Chemistry*, J. Org. Chem., 72(3) (2007) 687-699.
- [46] De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A. J. M., Rademacher, J. T. ve Rice, T. E., *Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, Kluwer Academic Publishers, New York, 1997, s. 147.
- [47] Beer, P. D., Gale, P. A. ve Smith, D. K., *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1999, s. 92.
- [48] Yılmaz, B., *Hormonlar ve Üreme Fizyolojisi*, Özel basım, Ankara, 1999, s. 562.
- [49] Jung, H. J., Singh, N., Lee, D. Y. ve Jang, D. O., Single Sensor For Multiple Analytes: Chromogenic Detection of I<sup>-</sup> and Fluorescent Detection of Fe<sup>3+</sup>, Tetrahedron Letters, 51(2010), 3962–3965.
- [50] Mao, J., He, Q. ve Liu, W., An Rhodamine-Based Fluorescence Probe for Iron (III) Ion Determination in Aqueous Solution, Talanta, 80 (2010) 2093–2098.
- [51] Zhang, M., Zheng, B., Yuan H. ve Xiao D., A Spectrofluorimetric Sensor Based on Grape Skin Tissue for Determination of Iron (III), Bull. Chem. Soc. Ethiop, 24 (2010) 31-37.
- [52] Sayour, H. E. M., Razek, T. M. A. ve Fadel K. F., Flow Injection Spectrofluorimetric Determination of Iron Industrial Effluents Based on Fluorescence Quenching of 1-Naphthol-2-Sulfonate, Journal of Fluorescence, 21(2011), 1385-1391.
- [53] Cha, K. W. ve Park, K. W., Determination of Iron (III) with Salicylic Acid by the Fluorescence Quenching Method, Talanta, 46 (1998) 1567-1571.
- [54] Casanueva-Marengo M. J., Fowley, C., Hyland, B. W., Hamilton, G. R. C., Galindo-Riano, D. ve Callan, J. F., A New Use for an Old Molecule: N-Phenyl-2-(2-Hydroxynaphthalenylmethylene) Hydrazinecarbothioamide as a Ratiometric 'Off-On' Fluorescent Probe for Iron, Tetrahedron Lett., 53 (2012) 670–673.
- [55] Lin, W., Long, L., Yuan L., Cao, Z. ve Feng, J., A Novel Ratiometric Fluorescent Fe<sup>3+</sup> Sensor Based on a Phenanthroimidazole Chromophore, Anal. Chim. Acta, 634(2009), 262–266.
- [56] Huang, H., Liu, F., Chen, S., Zhao, Q., Liao, B., Long, Y., Zheng, Y. ve Xia, X., Enhanced Fluorescence of Chitosan Based on Size Change of Micelles and Application to Directly Selective Detection Fe<sup>3+</sup> in Human Serum, Biosensors and Bioelectronics, 42 (2013) 539-544.
- [57] Ghiamati, E. ve Boroujerdi, R., Cd-Cysteine Nanorods as a Fluorescence Sensor for Determination of Fe(III) in Real Samples, Journal of Fluorescence, 26 (2015) 135-147.
- [58] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., *Metallerin Çevresel Etkileri I-II*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Seminer çalışması, 2004, s. 24.

- [59] Mary, T., (2002), Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions, Doktora Tezi, Kimya ve Eczacılık Fakültesi, Regensburg Üniversitesi, Germany, 2002.
- [60] Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., Handbook on the Toxicity of Metals, Elsevier, New York, 1979.
- [61] Stoepler, M., Hazardous Metals in the Environment, Elsevier, New York, 1992.
- [62] Valeur, B., Molecular Fluorescence Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [63] Gürsel, O., Eker, İ. ve Kürekçi, E. A., Demir Metabolizması ve Bozuklukları, *Türkiye Çocuk Hastalıkları Dergisi*, Ankara, 2014.
- [64] Bayşu Sözbilir, N. ve Bayşu, N., Biyokimya, Güneş Tıp Kitabevleri, Ankara, 2008
- [65] Haas, J. D. ve Brownlie, T., Iron Deficiency and Reduced Work Capacity: a Critical Review of the Research to Determine a Causal Relationship, *J. Nutr.*, 131 (2001) 676–688.
- [66] Burdo, J. R. ve Connor, J. R., Brain Iron Uptake and Homeostatic Mechanisms: An Overview, *BioMetals*, 16 (2003) 63–75.
- [67] Bonda, D. J., Lee, H., Blair, J. A., Zhu, X., Perryab, G. ve Smith, M. A., Role of Metal Dyshomeostasis in Alzheimer's Disease, *Metallomics*, 3 (2011) 267–270.
- [68] Pithadia, A. S. ve Lee, M. H., Metal-Associated Amyloid Species in Alzheimer's Disease, *Current Opinion in Chemical Biology*, 16 (2012) 67–73.
- [69] Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
- [70] Yiğenoğlu, A., Eser Element Tayini ile Ban otu Bitkisinin Yetiştigi Bölgenin Tahmini, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [71] Kandemir, E., İndüktif Eşleşmiş Plazma ve Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Semineri, 2013.
- [72] Budesinsky, B.W., Limits of the Molar-Ratio Method, *Talanta*, 21 (1974) 323-326.
- [73] Job, P., Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution, *Annali di Chimica Applicata*, 9 (1928) 113-203.
- [74] Bourson, J. ve Valeur, B., Ion-Responsive Fluorescent Compounds. Cation-Steered Intramolecular Charge Transfer In A Crowned Merocyanine, *J Phys Chem*, 93 (1989) 3871-3876.
- [75] A. Başoğlu, G. Tosun, M. Ocak, H. Alp, N. Yaylı ve Ü. Ocak, Simple time-saving method for iron determination based on fluorescence quenching of an azaflavanon-3-ol compound, *J Agric Food Chem*, 63 (2015) 2654-2659.

- [76] ANONiM, Ansiklopedik Çevre Sözlüğü, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara, s. 407.
- [78] Şar, E., 2-Aminotiyazol ile Fonksiyonlandırılmış Poli(glisidilmetakrilat-divinilbenzen-metilmetakrilat) Mikrokürelü Karbon Pasta Elektrot ile Bazı Ağır Metallerin Eser Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, s. 43.
- [79] Budesinsky, B.W., Limits of the Molar-Ratio Method, Talanta, 21 (1974) 323-326.



## ÖZGEÇMİŞ

08.04.1991 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Atatürk İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Araklı Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2014 yılında bu bölümden kimyager unvanı alarak mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü. Kimya Bölümü Analitik Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir. Futbola karşı özel bir ilgisi vardır.

