

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ORGANİK BİLEŞİKLERLE OLUŞAN İNKLÜZYON
KOMPLEKSLER ÜZERİNE AĞIR METALLERİN ETKİSİNİN
FLORESANS TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ**

SİNEM EZGİ ŞARLI

KOCAELİ – 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

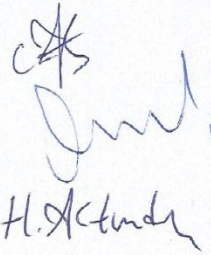
ORGANİK BİLEŞİKLERLE OLUŞAN İNKLÜZYON
KOMPLEKSLER ÜZERİNE AĞIR METALLERİN ETKİSİNİN
FLORESANS TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

SİNEM EZGİ ŞARLI

Doç. Dr. Ümit AY
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof. Dr. Deniz BİNGÖL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 22.01.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, florofor poliaromatik hidrokarbonlar ile florofor olmayan organik bir bileşik kullanılarak probe molekül hazırlanmış ve bu probe moleküle ağır metallerin sönmleme etkilerinin floresans tekniği kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmamda ve tezimin hazırlanmasında doğrudan katkısı bulunan, beni destekleyip yönlendiren, bilgi ve tecrübelerini paylaşan sevgili danışmanım değerli hocam Doç.Dr. Ümit AY'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili ailem; biricik annem Canan ŞARLI, canım ablalarım Özge Eylem ŞARLI, Simge ŞARLI, birtanem ağabeyim Özgür Evren ŞARLI ve aramızda olmasa da öğütleri ve öğretileriyle daima kalbimde yaşayan biricik babam Hikmet ŞARLI'ya sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak-2020

Sinem Ezgi ŞARLI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLolar DİZİNİ	iv
SİMGELEr DİZİNİ VE KISALTMALAR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİ.....	2
1.1. Floresansı Etkileyen Faktörler	9
1.1.1. Stokes Kayması	9
1.1.2. Absorpsiyon ve yayım şiddetleri	9
1.1.3. Kuantum verimi	10
1.1.4. Floresans yarı ömür	10
1.2. Beta Siklodekstrin (β-CD).....	12
1.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH).....	13
1.4. Ağır Metaller.....	15
1.4.1. Nikel (Ni ²⁺).....	17
1.4.2. Kobalt (Co ²⁺)	18
1.4.3. Mangan (Mn ²⁺)	19
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	21
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
2.2. Kullanılan Cihazlar	21
2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	21
2.2.2. Floresans spektrofotometrisi.....	21
2.2.3. Termal analiz cihazları (DSC, TGA).....	22
2.2.4. Floresans yarı ömür	22
2.2.5. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis).....	22
2.3. Yöntem.....	22
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
4.1. Enstrümental Karakterizasyon	39
4.1.1. FT-IR spektral analiz	39
4.1.2. ¹ H NMR spektral analizi.....	40
4.1.3. Floresans yarı ömür ölçümleri	41
4.1.4. UV-Vis spektral analiz	44
4.1.5. Termal analiz	44
4.2. Öneriler	46
KAYNAKLAR	48
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	52
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Florimetre cihazı basit şeması.....	3
Şekil 1.2.	Ksenon ark lambası ve kılıfı	5
Şekil 1.3.	Jablonski Diyagramı, temel halden ışıklı ve ışısız geçişler.....	8
Şekil 1.4.	Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren diyagram.....	9
Şekil 1.5.	β -Siklodekstrin.....	12
Şekil 2.1.	NAP-Me- β -CD kompleks oluşumu	23
Şekil 2.2.	A-Me- β -CD kompleks oluşumu	24
Şekil 3.1.	Benesi-Hildebrand yöntemi ile ölçülen floresans şiddetleri	26
Şekil 3.2.	a) 10^{-3} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+} b) 10^{-4} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+} c) 10^{-5} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+}	28
Şekil 3.3.	a) 10^{-3} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+} b) 10^{-4} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+} c) 10^{-5} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+}	29
Şekil 3.4.	Stern-Volmer grafiği Co^{2+}	30
Şekil 3.5.	Antrasen-Me- β -CD kompleksinin Benesi-Hildebrand yöntemi ile ölçülen floresans şiddetleri	32
Şekil 3.6.	Kompleksin stabilite ölçümleri.....	32
Şekil 3.7.	a) Kobaltın 10^{-3} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi b) Kobaltın 10^{-4} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi c) Kobaltın 10^{-5} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi	35
Şekil 3.8.	a) Nikelin 10^{-3} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi b) Nikelin 10^{-4} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi c) Nikelin 10^{-5} mol.L ⁻¹ antrasen üzerindeki sönümlleme etkisi	36
Şekil 3.9.	Ni^{2+} için Stern-Volmer grafiği.....	34
Şekil 3.10.	Inklüzyon kompleks ve Metal sönümleyicileri Tauc's çizimleri.....	38
Şekil 4.1.	Me- β -CD ve NAP-Me- β -CD komplekslerinin FT-IR Spektrumları	39
Şekil 4.2.	Me- β -CD ve A-Me- β -CD komplekslerinin FT-IR Spektrumları	40
Şekil 4.3.	Me- β -CD, Naftalin(NAP) ve NAP-Me- β -CD'nin ¹ H NMR spektrumları	40
Şekil 4.4.	Ağır metal varlığında NAP-Me- β -CD kompleksinin yarı ömür ölçümü	41
Şekil 4.5.	Ağır metal yokluğunda NAP-Me- β -CD kompleksinin yarı ömür ölçümü	42
Şekil 4.6.	A-Me- β -CD kompleksinin ağır metal varlığında ve yokluğunda yarı ömür ölçümü	43
Şekil 4.7.	Antrasen ve A-Me- β -CD komplekslerinin soğurma spektrumları	44
Şekil 4.8.	Me- β -CD, antrasen (A) ve inklüzyon kompleksin DSC termogramı	45
Şekil 4.9.	Me- β -CD, antrasen (A) ve inklüzyon kompleksi TGA bozulma eğrileri	45

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı poliaromatik hidrokarbonların çözeltilerindeki floresans dalgaboyları.....	11
Tablo 3.1. Sönümleyici reaktif varlığında ve yokluğunda Stern-Volmer sabitleri (K_{sv}), R^2 değerleri ve Kuantum verimi.....	33
Tablo 3.2. Bileşen atomların PAE değerleri ve band yapısı parametreleri.....	37



SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

g	:	Gram
mL	:	Mililitre
M	:	Molarite
s	:	Saniye
ϕ	:	Kuantum verimi
ΔG^0	:	Standart Gibbs Enerji Değişimi
K _q	:	Floresans Hız Sönümleme Sabiti
K _{sv}	:	Stern-Volmer Sönümleme Sabiti

Kısaltmalar

A	:	Antresen
CD	:	Siklodekstrin
DSC-TG	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri-Termogravimetri
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H NMR	:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
NAP	:	Naftalin

ORGANİK BİLEŞİKLERLE OLUŞAN İNKLÜZYON KOMPLEKSLER ÜZERİNE AĞIR METALLERİN ETKİSİNİN FLORESANS TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, floresans özellik gösteren naftalin suda metil-beta-siklodekstrin ile inklüzyon kompleks oluşumu sağlandı. Değişik miktarlardaki Co^{2+} ve Mn^{2+} tuzlarının sulu çözeltilerinin, naftalin-metil-beta-siklodekstrin (NAP-Me- β -CD) inklüzyon komplekslerine ilavesi yapıldı. Naftalin (NAP) bileşiğinin floresans özelliğinden faydalanılarak, floresans şiddetlerindeki değişmelere bakıldı. Stern – Volmer sönümlenme sabitleri ve floresans kuantum verimleri hesaplandı. Oluşan kompleksin FT-IR ve ^1H NMR tekniğiyle karakterizasyonu yapıldı. Sönümleyici reaktifin varlığında ve yokluğunda floresans yarı ömür ölçümleri yapıldı. Gibbs serbest enerji değişimi hesaplandı. Ayrıca poliaromatik bileşikler arasında floroforik özelliklere sahip antrasen ile sulu ortamda metil-beta-siklodekstrin (A-Me- β -CD) kompleks oluşumu sağlanmıştır. Kompleksin spektroskopik ve termal analizleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri-Termogravimetri (DSC-TG) ile yapıldı. Me- β -CD ve antrasenin etkileşimi de UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edildi. Kompleksin stokiometrisi Benesi-Hildebrand yöntemi ile belirlenmiştir. Gibbs serbest enerjisi ve uyarılmış tekli hal enerjisi hesaplandı. Co^{2+} ve Ni^{2+} metallerinin inklüzyon kompleksi üzerindeki sönümlenme etkisinin mekanizması incelenmiştir. Stern-Volmer sabiti, bimoleküler sönümlenme hızı sabiti, floresans ömrü ve yaklaşık aktivasyon enerji değerleri bulundu. Ek olarak, yapılan enerji bandı hesaplamaları ile Tauc eğrileri vasıtasıyla, su verme mekanizmasındaki karmaşık florofor grubundan Ni^{2+} ve Co^{2+} metallerine elektron transferinin yapıldığı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal İyonları, Floresans, Inklüzyon Kompleks, Metil- β -Siklodekstrin, Sönümlenme

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HEAVY METALS ON INCLUSION COMPLEXES FORMED WITH ORGANIC COMPOUNDS USING FLUORESCENCE TECHNIQUE

ABSTRACT

Inclusion complex of naphthalene with methyl-beta-cyclodextrin in water has been formed. The aqueous solutions of the various amounts of Co^{2+} ve Mn^{2+} salts have been added to naphthalene-methyl-beta-cyclodextrin (NAP-Me- β -CD) inclusion complexes. Fluorescence properties of the naphthalene (NAP) compound have been utilized to observe the changes in fluorescence intensities. Stern-Volmer quenching constants and fluorescence quantum yields were calculated. Characterization of the resulting complex by FT-IR and ^1H NMR technique has been determined. Fluorescence lifetime measurements have been made in the presence and absence of the quenching reagent and Gibbs free energy exchange has been calculated. Additionally, having fluorophoric characteristics among polyaromatic compounds, a complex formation of anthracene with methyl-beta-cyclodextrin (A-Me- β -CD) was obtained in aqueous medium. The spectroscopic and thermal analyses of the complex were performed by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) and Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetry (DSC-TG). The interaction of Me- β -CD and anthracene was also analyzed by means of spectrometry by UV-Vis spectrophotometer. The stoichiometry of the complex was determined by the Benesi-Hildebrand method. Gibbs free energy and excited singlet state energy were calculated. The mechanism of the quenching effect of Co and Ni metals on the inclusion complex was studied. Stern-Volmer constant, bimolecular quenching rate constant, lifetime and approximate activation energy values were found, and the quenching was found to be diffusion controlled dynamic one. In addition, with the energy band calculations made, it was shown by means of Tauc curves that electron transfer was made to Ni^{2+} and Co^{2+} metals from the complex fluorophore group in the quenching mechanism.

Keywords: Heavy Metal Ions, Fluorescence, Inclusion Complex, Methyl- β -Cyclodextrin , Quenching

GİRİŞ

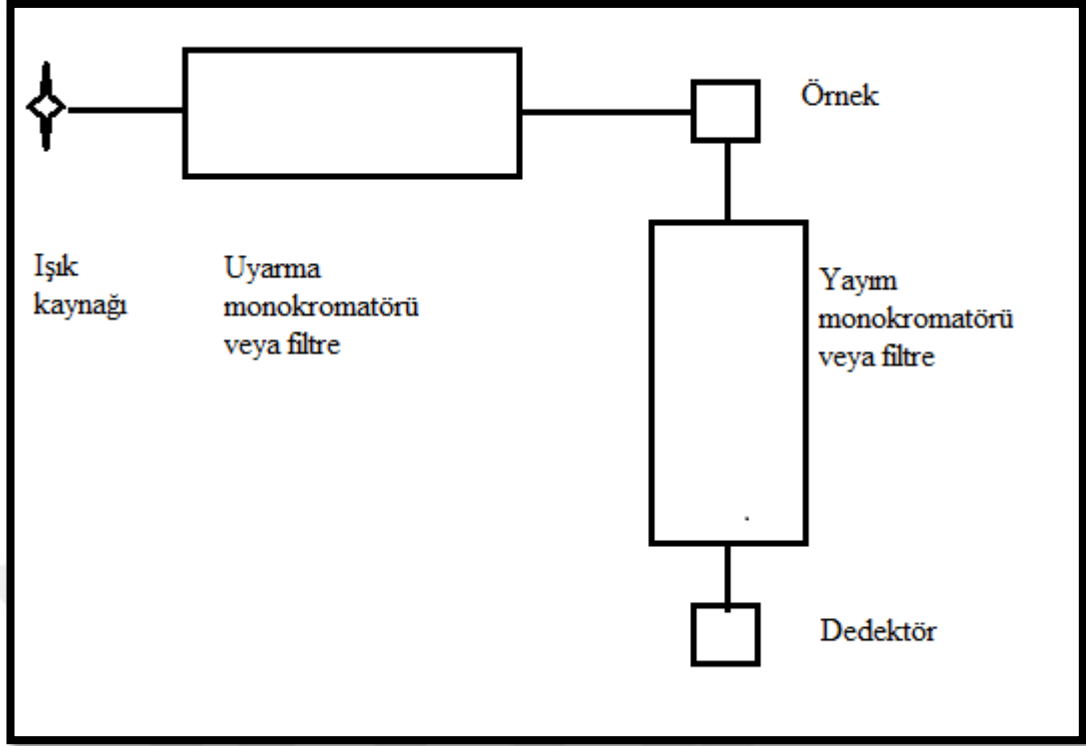
Supramoleküler nanoteknolojideki değişik etkileri ve yetenekli amfifilik çevresi ile siklodekstrin (CD), hidrofilik geniş yüzeyi ve hidrofobik iç oyuğu ile supramoleküler yapıların uygulamalarında ve dizaynında geniş yer tutmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2016). Siklodekstrin'ler (CD), D - (+) - glukopiranoz birimleri tarafından oluşturulan makrosiklik simit şekilli moleküllerdir. SD' ler düşük moleküler ağırlıklı bileşikler ve polimerlerle inklüzyon kompleks oluşturarak supramoleküler düzenekler oluşturmak için uygundur. Kompleksin oluşmasında misafir molekülün boyutu, şekli ve polaritesinin CD'lere göre düşük polar iç aktivitesi kompleksleşme için önemli parametrelerdir. β -CD'ler CD ailesi içinde küçük organik molekül olarak bilinen en iyi doğal konakçıdır. β -CD, 0,8 nm deriniğinde ve 0,7 nm çapındadır (Ay ve diğerleri, 2014). SD ile olan inklüzyon kompleks formu floresanttır ve genellikle yüksek floresans kuantum verimi sonuçları vermektedir. Van der Waals etkileşimleri ya da hidrofobik etkileşimler ile siklodekstrin boşluğu arasında ve konuk molekülün hidrofobik partikülleri arasındaki, siklodekstrin hidroksil grupları ve konuk molekülün polar fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağları, kompleks oluşum sürecinde boşluklardan salınan yüksek enerjili su molekülleri ve siklik siklodekstrin sisteminde aktive edilen gerilme enerjisi kompleks oluşumu ile ilgili kuvvet olarak kabul edilir (Ay ve Şarlı, 2018).

Organik ve inorganik su kirleticilerin çok düşük derişimleri bile insan sağlığını çok ciddi tehdit etmektedir. Birçok poliaromatik hidrokarbon bileşiği (PAH) kanseronjendir (Gao ve diğerleri, 1998). Bu sebeple çevrede varlıkları istenmez. İnorganik kirleticiler ise ağır metaller gibi insan vücudunda birikimiyle birlikte merkezi sinir sistemi için ölümcül etkilere sebebiyet verdiği kanıtlanmıştır (Brusseau ve diğerleri, 1994). Bu yüzden metal iyonlarının tanınması ve miktarı kimyasal, çevre veya biyolojik analizleri için oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, bir probe molekül hazırlanarak, ağır metal iyonları ile bu probe molekülün etkileşiminden, floresans kuantum verimi ile floresans sönümlenmesi araştırılarak, aynı zamanda bu probe molekülün karakterizasyonu yapılmıştır.

1. GENEL BİLGİ

Lüminesans, fotonların elektronik olarak uyarılmış durumlardan yayılmasıdır. Yani molekülün absorplamış olduğu ışını aynı dalga boyunda geri vermesine denir (Lakowicz, 1999). Lüminesans yerin niteliğine ve uyarılmış durumlara bağlı olarak floresans ve fosforesans olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Floresans, uyarılmış singlet hal enerji düzeyinden temel enerji düzeyine geçişteki ışımadır. Yarı ömrü $10^{-7} - 10^{-9}$ s aralığında sürmektedir. Fosforesans, uyarılmış triplet hal enerji düzeyinden temel hal enerji düzeyine geçiş anındaki ışımadır. Yarı ömrü $10^{-4} - 10^{-2}$ s aralığındadır. Floresansta uyarıcı ışın düşürdüğünde başlar ve kesildiğinde biter. Ancak fosforesansta ışın düşürülür düşürülmez başlar ve kesildikten sonra ışımaya devam eder. Reaktif floresans özelliğine dayanarak yapılan analiz yöntemine florimetri ya da floresans spektrometresi denir. Floresans spektroskopisi ile absorpsiyon spektroskopisi bazı yönleriyle birbirlerine benzeseler de floresans spektroskopisinin duyarlılığı çok daha üstündür. Floresans spektroskopisi ile milyonda bir hassasiyetle ölçüm yapılabilmektedir. Duyarlılığın yanı sıra bu yöntemin seçiciliği de yüksektir. Ancak yalnızca floresans özellik gösteren reaktifler için kullanılabilir olmasından dolayı absorpsiyon spektrometresi daha sık kullanılmaktadır. Floresans sinyallerin ölçümü, bir floroforun biyokimyasal ortamının incelenmesi için hassas bir yöntemdir. Aletler floresans yoğunluğunu, spektrumunu, ömrünü ve polarizasyonunu ölçmek için tasarlanmıştır. Tipik bir florimetre cihazı ışık kaynağı, bir numune odası, optik bileşenler ve yüksek hassasiyetli dedektörler içerir. Genel olarak ışık kaynağı olarak ksenon ark lambaları kullanılır. Bu lambaların yakın kızıl ötesi ile ultraviyole spektral aralığında nispeten düzgün bir şiddeti vardır. Uyarılmanın optik yolu ve dedektör ortogonal eksen boyuncadır. Ortogonal düzenleme dedektör tarafına asgari miktarda uyarıcı ışığının sızmasını sağlar. (So ve Dong, 2001). Basit filtre florimetrelerinde, uyarılmış ve yayılan ışığın dalga boyları, herhangi bir sabit dalga boyunda ölçüm yapılmasını sağlayan filtrelerle seçilir. Prensipte en büyük hassasiyet, örnek tarafından yayılan toplam dalga boyu aralığının mümkün olan en yüksek yoğunlukta kaynaktan filtreler kullanılarak mümkündür (PerkinElmer, 2000).



Şekil 1.1. Florimetre cihazı basit şeması

Her monokromatörün giriş ve çıkış yarıkları ışığın yoğunluğunu ve dalga boyu yayılımını (bant geçidi) kontrol eder. Xe-lambasından aydınlatma eliptik bir ayna tarafından toplanır ve uyarma monokromatörünün giriş yarığına doğru yönlendirilir. Uyarma monokromatörü seçici olarak numuneye çarpan dar bir dalga boyunda uyarım ışığı bandı verir. Gelen ışığın bir kısmı örnek tarafından emilir ve floresans örnek içindeki moleküllerin bir kısmı emilir. Yayılan ışık, dedektöre ulaşan ya da yansıyan uyarılma ışığının riskini en aza indirmek için, uyarma ışık yoluna göre 90° açıda konumlandırılan emisyon monokromatörüne girer (Adhikary, 2010).

Hiçbir monokromatör mükemmel değildir ve hedeflenenden başka dalga boyuna sahip olan bir miktar başıboş ışık yayar. Yayılan ışık belirtilen yayım dalga boyu etrafında merkezlenmiş dar bir aralıkta iletilir ve ayarlanabilir yarıklardan çıkar ve son olarak detektöre vurur. Sinyal yükseltilir ve ölçülen yayılan yoğunlukla orantılı olan bir voltaj üretir. Dik açılı geometri, numune saydam olduğunda kullanılır. Bu geometri, floresan toplamak için ön yüzü geometri olarak bilinir. Bu geometride, floresan, numunenin uyarma ışığıyla aydınlatıldığı aynı yüzeyden numuneden toplanır. Ön yüz geometrisi, öncelikle örnek opak veya katı olduğunda kullanılır. Yayım monokromatörün, uyarma ışığının (λ_{ex}) sabit bir dalga boyu için taranmasıyla

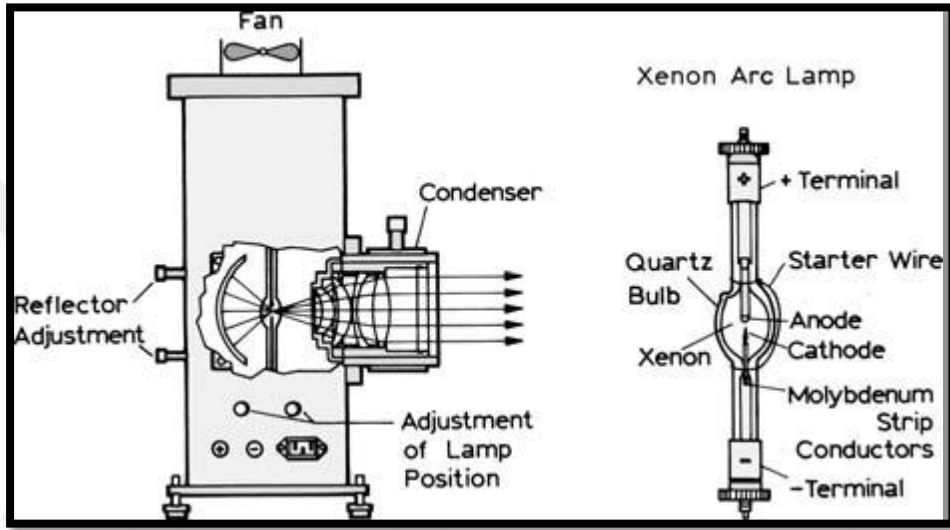
bir numunenin bir floresans spektrumu kaydedilir. Benzer şekilde uyarma spektrumu, uyarma monokromatörünün sabit bir dalga boyunda (λ_{em}) taranması ile elde edilir (Adhikary, 2010).

Florimetrelerin bileşenlerinden biri olan ışık kaynağından bahsedilecek olursa eğer öncelikli olarak hali hazırda en çok kullanılan ve bu çalışmadaki analizlerin yapıldığı cihazın da lamba türü olan yüksek basınçlı ksenon (Xe) ark lambasıdır. Bu lambalar 200 ila 700 nm arasında sürekli bir ışık çıkışı sağlar. Ksenon ark lambalar iyonlaştırılmış Xe atomları ile rekombinasyonunun bir sonucu olarak sürekli bir ışık yayar. Bu iyonlar, Xe atomlarının akan ark elektronları arasında çarpışmasıyla üretilir. Elektronların atomlardan tamamen ayrılması, sürekli yayım sağlar. Uyarılmış halde olan ancak iyonize edilmemiş Xe atomları geniş yayım bantlarından ziyade iyon verim hatlarına sahiptir. Ayrıca birçok Xe lambası ozon içermez ve bu da çalışmalarının sonucunda ozon üretmediği anlamına gelir. Bu tür ozon içermeyen lambalarda kullanılan kuvars zarf, 250 nm'den daha kısa dalga boyları ile ışığı iletmez ve bu tür lambaların çıkışı, dalga boyunun azalmasıyla hızla azalır. Xe lambalarının dalga boyuna bağlı çıkışı, bileşiklerin uyarma spektrumlarının bozulmasında görünür ve ultraviyole sönümlenmesi başlıca nedendir.

Ksenon lambalar genellikle özel olarak tasarlanmış kılıflarda muhafaza edilir. Ark lambası muhafazası birkaç önemli fonksiyona hizmet eder. Ksenon lambalardaki gaz yüksek basınç (yaklaşık 10 atmosfer) altındadır ve patlaması her zaman tehlike arz eder. Kılıf, kullanıcıyı hem lambadan hem de yoğun optik çıkıştan korur. Kılıf ayrıca lambanın üzerine hava yönlendirir ve aşırı sıcaklığı giderir. Açık olan bir ksenon lamba asla doğrudan gözlenmemelidir. Aşırı parlaklık retinaya zarar verir ve ultraviyole ışık korneaya zarar verebilir. Kılıfın bir diğer önemli rolü ise monokromatörün giriş yarığına odaklanan lamba çıkışını toplamak ve yön vermektir. Bazı lamba kılıflarında çıkıştaki ek enerjiyi yönlendirmek için lambanın arkasında aynalar bulunur. Işık çıkışının çoğu, elektrotlar arasındaki küçük merkezi bölgeden kaynaklanır ve bu noktanın, uyarma monokromatörünün optik giriş yarığına odaklanması gerekir.

Bir ksenon lambanın kullanım ömrü 2000 saattir. Kuvars zarfa dokunulmamalı ve dokunulursa etanol gibi bir çözücüyle temizlenmelidir. Temizlenmediği takdirde kirlilik kuvars zarf üzerinde sıcak noktalara ve olası lamba arızasına neden olur. Ark

lambalarının güç kaynakları aşırı derecede tehlikelidir ve tipik bir 450 watt lamba için 20 voltta 25 amper üretir. Lambalarının çalıştırılması 20 ila 40 kV arasında yüksek voltaj darbeleri gerektirir. Ksenon lambaların çalıştırılması yakındaki hassas elektronik cihazlara zarar verebilir. Yüksek voltaj atımının başlatılması hassas yükselticileri tahrip edebilir veya bilgisayarları şaşırtabilir. Mümkünse, önce bir lambayı başlatmak ve sonra diğer elektronik cihazları açmak tercih edilir (Lakowicz, 2006).



Şekil 1.2. Ksenon ark lambası ve kılıfı (Lakowicz, 2006)

Florimetrelerin bir diğer bileşeni olan monokromatörler polikromatik veya beyaz ışığı çeşitli renklere veya dalga boylarına dağıtmak için kullanılır. Bu dağılım prizmalar veya kırınım optik ağırları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Çoğu spektrofotometrelerdeki monokromatörlerde prizmalardan ziyade kırınım optik ağırları kullanılır. Bir monokromatörün performans özellikleri dağılma, verim ve kaçak ışık seviyelerini içerir. Dağılma genellikle nm/mm cinsinden verilir. Floresans spektroskopisi için bir monokromatör, dağınmık veya kaçak ışıktan kaynaklanan sorunları önlemek için düşük kaçak ışık seviyelerine sahip olmalıdır. Kaçak ışıkla, monokromatör tarafından seçilen dalgaboyu ve band geçidi dışındaki dalgaboylarında iletilen ışık kastedilmektedir. Ayrıca monokromatörlerin düşük ışık seviyelerinde maksimum tespit yeteneklerinden dolayı yüksek verimlilik elde edilir. Emisyon spektrumları nadiren 5 nm'den daha az çizgi genişliğide tepe noktalarına sahip olduğundan kararlılık genellikle ikincil öneme sahiptir. Tipik bir

monokromatörde hem giriş hem çıkış yarıkları mevcuttur. Bu yarıkların genişlikleri genellikle değişkendir.

Bir monokromatörden geçen ışık yoğunluğu yaklaşık olarak yarık genişliğinin karesi ile orantılıdır. Büyük yarık genişlikleri yüksek sinyal seviyeleri verir ve dolayısıyla daha yüksek sinyal-gürültü oranları sağlar. Küçük yarık genişlikleri ışık yoğunluğu pahasına da olsa daha yüksek kararlılık sağlar. Uyarma monokromatörün giriş yarığı, arkın odaklanan görüntüsünü kabul edecek kadar genişse yoğunluk daha geniş bir yarık genişliği ile önemli ölçüde arttırılmış olmaz (Lakowicz, 2006).

Çoğu florimetreler dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpleri (PMT) kullanır. Bir PMT en iyi ve güncel kaynak olarak kabul edilmektedir. Akım ışık yoğunluğuyla orantılıdır. Bir PMT tek fotonlara tepki verir ve darbeler ortalama bir sinyal olarak algılanabilir veya tek fotonlar olarak sayılabilir. Bir PMT vakum tüpü, bir fotokatot ve amplifikasyon aşamaları olan bir dizi diyottan oluşur. Fotokatot, pencerenin içinde ince metal bir filmidir. Gelen fotonlar elektronların bu yüzeyden atılmasına neden olur. Fotoelektronların üretim verimliliği gelen dalgaboyuna bağlıdır. (Lakowicz, 2006).

Fotokatot, tipik olarak -1000 ila -2000 volt arasında yüksek bir negatif potansiyelde tutulur. Diyotlar da negatif potansiyellerde tutulur ancak bu potansiyeller diyot zinciri boyunca sıfıra doğru düşer. Fotokatot ve birinci diyot arasındaki potansiyel fark, genellikle -50 ila -200 volt arasında değişen değerlerde, Zener diyot ile sabit bir voltajda tutulur. Bu potansiyel fark çıkarılan bir fotoelektronun ilk diyota doğru hızlanmasına neden olur. Fotoelektronun ilk diyotla çarpışmasıyla bu diyotun voltaj farkına bağlı olarak 5 ila 20 ek elektronun çıkarılmasına neden olur. Bu işlem, akım darbesi anoda ulaşana kadar diyot zincirinde devam eder. Bu darbenin boyutu PMT'ye uygulanan toplam gerilime bağlıdır. Daha yüksek voltajlar, her diyottan daha fazla sayıda elektron çıkmasına ve dolayısıyla daha yüksek amplifikasyona sebep olur. PMT'ler düşük gürültülü amplifikatörler olduklarından, düşük seviyeli ışık algılama için kullanışlıdır. Elektronlar PMT'den geçerken çok az ek gürültü oluşur. PMT dışındaki amplifikasyon genellikle sinyale daha fazla gürültü eklenmesini sağlar. Kantitatif ölçümler için anot akımı, ışık yoğunluğuyla orantılı olmalıdır. Doğrusal olmayan bir yanıt, fotokatottan aşırı akım çekilmesinden

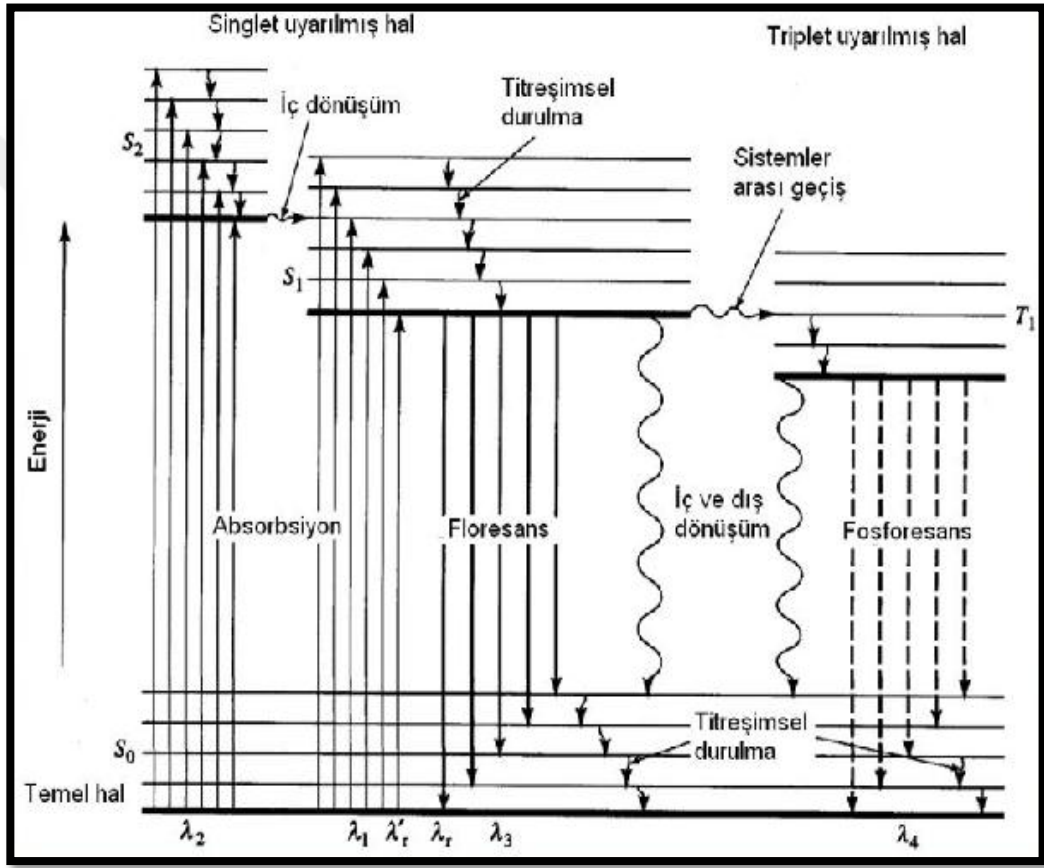
kaynaklanabilir. Yüksek yoğunluklu ışık altında, sınırlı akım taşıma kapasitesi nedeniyle fotokatotun elektriksel potansiyeli azaltılabilir. Bu fotokatot ve ilk diyot arasındaki voltaj farkını azaltır ve kazancı artırır. Aşırı fotoakımlar ışığa duyarlı fotokatotlara zarar verebilir ve bu da kazanç kaybı ve aşırı karanlık akımlarla sonuçlanabilir. Bir PMT'den gelen karanlık akım, yük ışığının olmadığı durumdaki akımdır. Bir PMT ile sabit amplifikasyon, yüksek voltajın dikkatlice kontrol edilmesini gerektirir. Tipik bir PMT kazançta her 100 volt için üç kat artış sağlayacaktır. Bu nedenle voltajdaki küçük bir değişiklik, sinyalde önemli bir değişikliğe neden olabilir. Oldukça çeşitli tiplerde PMT tüpler bulunmaktadır. Diyot zincirinin tasarımına, büyüklüğüne ve şekiline, spektral tepkiye veya zamansal tepkiye göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler (Lakowicz, 2006).

Florimetreler ayrıca floresans ömrünü ölçmek için tasarlanmıştır. Floroforların tipik ömürleri göz önüne alındığında, doğru yarı ömür ölçüm, nanosaniye çözünürlükte fotodetektörler ve sinyal işleme elektroniği gerektirir. Yüksek hassasiyetli florimetreler hem zaman hem de frekans alanlarında tasarlanmıştır. Zaman alanında, femtosaniye veya pikosaniye darbeleri lazerler genellikle uyarma ışık kaynakları olarak kullanılır. Zamanla ilişkilendirilmiş bir tek foton sayma yöntemi sıklıkla kullanılır; uyarma ışık atımı ve elde edilen floresans foton, yüksek hızlı elektroniklerle ölçülür. Frekansta etki alanında, örnek yüksek frekanslı içeriğe sahip bir ışık kaynağı tarafından uyarılır. Elde edilen floresan sinyali de aynı frekansta modüle ancak faz gecikmeli ve genlik demodüle edilir. Faz gecikmesi ve demodülasyonu floroforun yarı ömür bilgilerini içerir ve heterodin veya homodin saptama teknikleri kullanılarak ölçülebilir (So ve Dong, 2001).

Singlet ve triplet titreşimli elektronik hal enerji seviyelerinin dizilimi çoğu zaman şematik olarak Jablonski diyagramıyla gösterilmektedir (Şekil.1.3). Bir seviyeden diğerine yayılan geçişler düz oklarla ve ışığa olan geçişlerse dalgalı oklarla gösterilmektedir. Çoğu zaman seviyeler titreşimsel olarak gevşetilmiş elektronik durumlara, yani her bir bireysel durumun denge geometrisine karşılık gelir (Montalti ve diğerleri, 2006).

Jablonski diyagramından da anlaşılacağı üzere S_0 singlet temel haldeki bir molekülün enerji seviyesini ifade etmektedir. Molekülün singlet uyarılmış hali S_2 ve

S_1 ile gösterilmektedir. İç dönüşüm ile molekül ışın yaymadan $S_2 \rightarrow S_1$ geçişi gösterilmektedir. Moleküllerin uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale geçebilmesine sistemler arası geçiş denilmektedir. Diyagramdan da görüldüğü gibi $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi sistemler arası geçiş olarak tanımlanmaktadır. Burada, sistemler arası geçişten kaynaklı bir enerji kaybının yaşandığı görülmektedir. Triplet hale doğrudan uyarılma gerçekleşmez, çünkü multiplisitede bir değişim söz konusu olmaktadır ve bu yasaklanmış geçiş olarak adlandırılır.



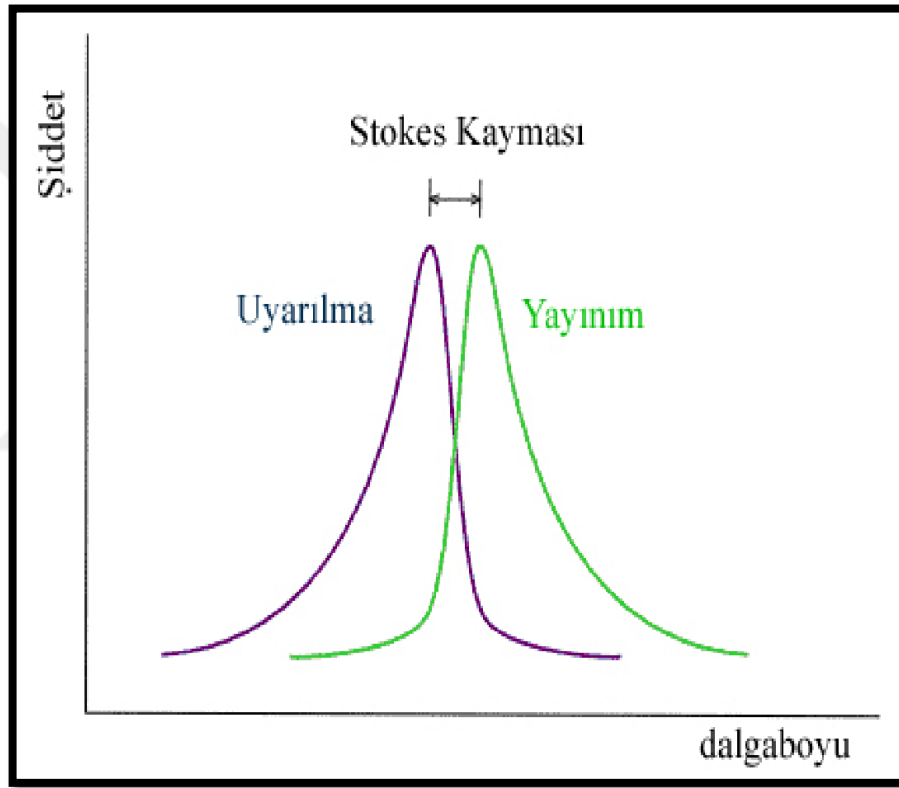
Şekil 1.3. Jablonski Diyagramı, temel halden ışıklı ve ışımsız geçişler (URL-1)

Floresans özellik gösteren organik moleküllerin çoğunda, uyarılmış haldeki moleküllerin enerjilerini titreşimler halinde kaybetmesini engelleyen bazı durumlar vardır. Bu kararlı yapıları oluşturan durumlardan bahsedilecek olursa; $\lambda_{\max \text{ abs}}$ ve $\lambda_{\max \text{ emis}}$, absorpsiyon ve yayım şiddetleri, Stokes kayması, kuantum verimi, floresans ömrü, floresans sönmeme hız sabiti (Kq).

1.1. Floresansı Etkileyen Faktörler

1.1.1. Stokes Kayması

Yayım enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha azdır. Bu yüzden floresans, daha düşük enerjide ya da daha yüksek dalga boyunda meydana gelir. Floresans moleküllerin çözeltilerde uyarılma ve yayım olayları sırasında enerji kaybı meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak yayım spektrumu daha yüksek dalga boyuna kayar. Bu farka Stokes kayması denir (Öztürk, 2008).



Şekil 1.4. Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren diyagram (URL-2)

1.1.2. Absorpsiyon ve yayım şiddetleri

Aynı floresans yayım spektrumu genel olarak uyarma dalga boyundan bağımsız olarak gözlenir. Daha yüksek elektronik ve titreşim seviyelerine uyarıldığında, aşırı enerji hızla yayılır ve florofor en düşük titreşim seviyesinde S_1 'de kalır. Bu gevşeme

yaklaşık 10-12 saniye içerisinde gerçekleşir. Bu hızlı gevşeme nedeniyle yayım spektrumları genellikle uyarma dalga boyundan bağımsızdır (Lakowicz, 1983).

1.1.3. Kuantum verimi

Floresans kuantum verimi ϕ_F molekül tarafından emilen ışığın yaydığı fotonların sayısıdır.

$$\Phi_F = \frac{\text{yayılan fotonlar}}{\text{absorbe fotonlar}} \quad (1.1)$$

$$\Phi_F = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{\ddot{o}a} + k_a} \quad (1.2)$$

k_f = floresans	bağlı hız sabiti
k_s = sistemler arası geçiş	“
k_{dd} = dış dönüşüm	“
k_{id} = iç dönüşüm	“
$k_{\ddot{o}a}$ = ön ayrışma	“
k_a = ayrışma	“

Bir molekülün floresans kuantum verimi, molekülün floresans yoğunluğunun bilinen bir referans molekülün kuantum verimi ile karşılaştırılması yoluyla elde edilir. Bu nedenle, florofor kuantum verimini belirlemek için, floroforun ve uyarma dalga boyunda referansın optik yoğunluklarını ölçmek ve her biri için floresans yayım spektrumları boyunca floresans yoğunluklarının toplamını hesaplamak gerekir (Albani, 2007). $\phi_F = 1$ ise molekülün absorpladığı fotonların tümünün geri verilmiş olduğu anlaşılır. Eğer $\phi_F = 0$ ise molekülün florofor bir özellik göstermediğinden kaynaklanır.

1.1.4. Floresans yarı ömür

Floresans yarı ömür, bir fotonun bir florofor tarafından absorpsiyonu ve daha sonra bir fotonun yayımı arasındaki zamanın bir ölçüsüdür. Tıpkı radyoaktif bozunumda olduğu gibi, uyarılmış haldeki bir floroforun ne zaman bir foton yayımlayacağı belirlenemez ancak büyük florofor popülasyonlarının uyarılmış bozunum parametreleri yüksek bir doğrulukla belirlenebilir (Jameson, 2014). Prensipte olarak

floresans yarı ömür tayini için iki popüler yöntem mevcuttur, darbe veya foton sayma ve faz modülasyon yöntemi. Faz modülasyon yönteminde, örneğin floresans ömründen büyük ölçüde daha kısa olması durumunda ışık darbeleriyle darbeli uyarı yerine, yoğunluğu sinüzoidal olarak modüle edilen ışıkla numune uyarılır. Floresans gücü numunenin doğrudan uyarı modülasyonunu takip eder. Sonlu floresans ömrü nedeniyle yayım modülasyonu uyarmaya göre bir açı ile fazda geciktirilir. Böylece floresans ömrü faz açısından elde edilebilir. Bununla birlikte faz modülasyon yöntemleri, tek molekül seviyesinde floresans ömrü ölçümleri için uygun olmadığından, darbe metodu esas olarak kullanılır.

Darbe yöntemi, yani zamana bağlı tek foton sayımı (TCSPC), yüksek hassasiyet ve tek molekül deneylerde ele alınacak tipik parametreler, yani ps bölgesine göre zaman çözünürlüğü ile düşük foton sayma hızlarıyla başa çıkabilme yeteneğidir. TCSPC, tek tek fotonları algılama ve sayma yeteneğine dayanmaktadır. Genellikle uyarım ışık atımı, numunenin uyarıldığı anda bir fotodiyotun tetikleneceği şekilde bölünür. İlk floresan foton bir fotomultiplier tüp (PMT), mikrokanal plaka fotomultiplier (MCP) veya bir çift fotodiyotu (APD) ile tespit edildiğinde kronometre durdurulur ve ölçülen gecikme süresi toplanır. Bu deney birkaç kez tekrarlanır ve başlama/durma gecikmeleri floresans bozunumunu grafiklemek için bir histogram olarak çizilir. TCSPC ölçümü, bir uyarıdan sonra tek bir fotonun salınması için olasılık dağılımının, uyarım sonucu yayılan tüm fotonların zaman dağılımına karşı gerçek yoğunluğunu sağladığı kavramına dayanır (Sauer, 2011).

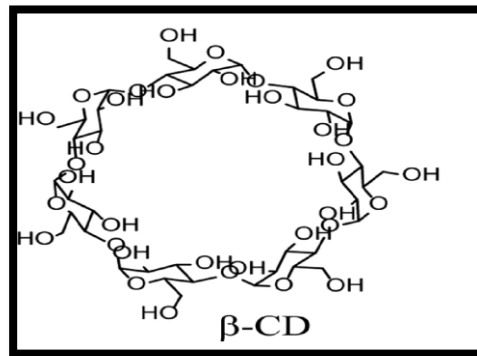
Tablo 1.1. Bazı poliaromatik hidrokarbonların çözelti içindeki floresans dalgaboyları

HİDROKARBON	FLORESANS DALGA BOYU (nm)
Antrasen	350-550 nm
Naftalin	258-500 nm

1.2. Beta Siklodekstrin (β -CD)

Siklodekstrinler (CD'ler), koni benzeri bir boşluk oluşturan α -1,4 bağlantılı glikoz birimlerinin farklı boyutlarda siklik amiloz türevli oligomerlerinde bulunan karbonhidratlardır. Bu toroidal şekil, dar uçtaki CD birincil hidroksil gruplarına ve geniş uçtaki ikincil hidroksil grubuna sahiptir (Greene ve diğerleri, 2016). Siklodekstrin'ler (CD), D - (+) - glukopiranoz birimleri tarafından oluşturulan makrosiklik simit şekilli moleküllerdir. CD'ler düşük moleküler ağırlıklı bileşikler ve polimerlerle inklüzyon kompleks oluşturarak supramoleküler düzenekler oluşturmak için uygundur. Kompleksin oluşmasında misafir molekülün boyutu, şekli ve polaritesinin CD'lere göre düşük polar iç aktivitesi kompleksleşme için önemli parametrelerdir. β -CD'ler CD ailesi içinde küçük organik molekül olarak bilinen en iyi doğal konakçısıdır. β -CD, 0.8 nm deriniğinde ve 0.7 nm çapındadır (Ay ve diğerleri, 2014).

CD ile olan inklüzyon kompleks formu floresanttır ve genellikle yüksek floresans kuantum verimi sonuçları vermektedir. Van der Waals etkileşimleri ya da hidrofobik etkileşimler ile siklodekstrin boşluğu arasında ve konuk molekülün hidrofobik partikülleri arasındaki, siklodekstrin hidroksil grupları ve konuk molekülün polar fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağları, kompleks oluşum sürecinde boşluklardan salınan yüksek enerjili su molekülleri ve siklik siklodekstrin sisteminde aktive edilen gerilme enerjisi kompleks oluşumu ile ilgili kuvvet olarak kabul edilir (Ay ve Şarlı, 2018).



Şekil 1.5. β -Siklodekstrin

CD'ler doğal formlarda α -CD, β -CD ve γ -CD şeklinde bulunur. α -CD ve γ -CD'ler çeşitli çözücülerde çözünürken, β -CD'ler nispeten yüksek konsantrasyonlarda

çözücülerde zayıf çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle β -CD'ler, bazı solventlerde çözünürlüğünü arttırmak için genellikle metil grupları gibi kısımlarla modifiye edilir. CD'ler potansiyel olarak etkileşim kurabilir ve organik, inorganik ve biyolojik moleküller konuk-konakçı kompleksleri oluşturabilir. CD'ler oldukça ucuzdur ve toksik olmayan, yaygın olarak kullanılan makromoleküllerdir. SD'lerin analitik kimyada çeşitli uygulamaları, çevre çalışmaları, biyomedikal araştırma, ilaç, ilaç dağıtımı ve ilaç formülasyonu, kromatografik ayırmalar ve spektroskopik analizlerdir (Greene ve diğerleri, 2016).

Padhan, Sethy ve Behera ofloksasin(OFX) ile β -siklodekstrin konuk-konakçı etkileşimini araştırmışlardır. Bu çalışmaya göre ofloksasinin β -CD boşluğu içerisine yerleştiği ve floresans şiddetini arttırdığı gözlemlenmiştir. Tüm moleküllerin boşluk içerisinde yer almasından sonra floresans şiddetinin değişmeden kaldığını gözlemlenmiştir. Ofloksasin ve β -CD nin Benesi-Hildebrand grafiğindeki lineerliğine göre OFX- β -CD kompleksi için 1:1 stokiyometri önerilmiştir. Stern-Volmer sönmeme sabiti (K_{sv}) ve bağlanma sabiti (K) nin sıcaklık artışı ile artışı, sönmemenin tamamen dinamik olduğunu ortaya koymuştur (Padhan ve diğerleri, 2017).

1.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki veya daha fazla kaynaşık aromatik halkadan, iki yüzden fazla bileşikten oluşan geniş bir gruptur. Organik malzemelerin eksik pirolizi sırasında oluşurlar ve dağılık çevre kirleticilerdir. Çevreye girerler veya yayılırlar ve kontamine olurlar ve besin zincirinin bir parçası olan bu tür bitki ve hayvanlarda birikir. Aslında, sigara içmeyenler için varsayımların ana yolu gıdadır, sigara içmenin katkısı önemlidir. Yiyecekler çevresel kaynaklardan veya pişirme biçiminden kirlenebilir. Çevre ve gıda örneklerinde PAH'ların belirlenmesi konusunda birçok çalışma bildirilmiştir. Gıda örnekleri arasında çay, kahve, meyveler, sebzeler, yağlar, süt, peynir, kavrulmuş et ve balık sayılabilir (Roda ve diğerleri, 2018).

1980'lerde, yılda 230.000 metrik ton PAH'ın dünya okyanuslarına ve yüzey sularına girdiği tahmin edilmektedir. Bu değer, küresel sanayileşmedeki üssel artış ve o zamandan beri enerji ve fosil yakıtlara olan yüksek talep nedeniyle önemli ölçüde

artması beklenmektedir. PAH'lar temel olarak mikrobiyal metabolik yollar yoluyla bozulur. Bununla birlikte, mikrobik PAH bozulması, ekosistemdeki PAH konsantrasyonlarının azaltılması üzerinde sadece küçük bir etkiye sahip olan nispeten yavaş bir işlemdir. Bu nedenle, PAH'lar ekosistemde yıllarca sürebilir ve insanın PAH zehirlenmesine maruz kalmasında ciddi bir endişe yaratır.

Bir kiral molekülün insanlarda etkileşimi, kullanımı, farmakolojik ve fizyolojik aktivitesi, ayrıca mevcut olan o molekülün enantiyomerik formuna da bağlıdır. 1950'lerde ve 1960'larda, hamilelik sırasında sabah rahatsızlığını hafifletmek için verilen bir ilaç olan talidomidin kullanımı, insanlık tarihinin en büyük kiral ilaç toksisitesi bölümünün merkezindeydi. Önceden tanımlanamayan teratojenik enantiomer, yaklaşık % 50 ölüm oranı ile ~ 10.000 doğum kusuruna neden olmuştur. Bu olaylar, kiraliliğin ilaç endüstrisi ve biyomedikal araştırma topluluğu için önemini vurgulamaktadır. Özellikle endişe verici olan, insanların potansiyel olarak sitotoksik ve kanserojen olan polisiklik aromatik hidrokarbonlara ve kiral polisiklik aromatik hidrokarbon türevlerine maruz bırakılmasıdır (Greene ve diğerleri, 2016).

PAH'lar C ve H içeren materyalleri içeren (örneğin kömür, yağ, benzin, odun) eksik yakma işleminin ürünüdür. Ortamdaki bazı PAH'lar doğal yanmadan kaynaklansa da, antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan emisyonlar baskındır. Sulu çözünürlükleri çok düşüktür ve bu, PAH ile kirlenmiş bölgelerin temizliğinde en önemli sınırlayıcı faktördür. Desorpsiyon verimlerinin topraklardan, hareketlilikten ve biyoyararlanımdan artırılması için, yardımcı maddeler ve yüzey aktif maddeler gibi çeşitli özütleme maddeleri kullanılmıştır, ancak bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar; insanlara toksik olmak, yerleşik mikrobiyal popülasyona zarar vermek veya yüksek viskoziteli emülsiyonlar oluşturmak suda çözünürlüğü düşük olduğundan dolayı giderimi zordur (Morillo ve diğerleri, 2012).

Bu çalışmada, Naftalin ve Antrasen PAH'ları ile Me- β -CD konuk-konakçı kompleksi suda oluşturulmuştur. Komplekse Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} tuzlarının sulu çözeltileri değişen hacimlerde eklenerek floresans özelliği ve yoğunluğundaki değişim gözlemlenmiştir. Stern-Volmer sönümlenme sabitleri ve floresan kuantum verimleri hesaplanmıştır. Kompleksin karakterizasyonu FT-IR ve 1H NMR tekniği ile tespit edilmiştir.

Sönümlenme reaktifinin varlığında ve yokluğunda floresan yarı ömür ölçülmüş ve Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanmıştır.

Antrasen, beyaz kristal yapılı üç benzen halkasından oluşan poliaromatik hidrokarbondur. Sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü düşüktür. Molekül formülü $C_{14}H_{10}$ ve moleküler ağırlığı 178,23 g/mol dır. Naftalin, beyaz kristal yapılı, uçucu ve iki benzen halkasından oluşan bir poliaromatik hidrokarbondur. Molekül formülü $C_{10}H_8$ ve moleküler ağırlığı 128,17 g/mol dır. Naftalin kömür katranı veya petrol damıtılmasından elde edilir.

1.4. Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm^3 'den fazla olan, atom numarası 20'den büyük olan, toksisite ve kirlilik yaratan metaller olarak tanımlanabilir (Apaydın, 2005). Ağır metaller doğada kolaylıkla bulunabilir ve parçalanabilir olmamalarından dolayı deniz suyunda, toprakta, temiz su kaynaklarında birikirler. Bu birikme sonucu çevresel ağır metal kirliliği ortaya çıkar ve ekolojik dengeye zarar verir. Demir, kobalt, çinko, bakır, mangan gibi ağır metaller düşük konsantrasyonlarda canlı yaşamı için gerekli elementlerdir. Ancak yüksek konsantrasyonları toksik etkilere yol açmaktadır. Kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, cıva gibi ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda dahi tehlikeli bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Güler ve Can, 2017).

Ağır metallerin başlıca kaynakları, mineral gübreler, bazı anataşlar, kanalizasyon atıkları, biyositler, atıksular, kentsel atıklar, motorlu araçların egzoz gazları ve madenciliktir (Önder, 2012). Ekolojik sisteme antropojenik kaynaklardan olan ağır metal girişi, doğal kaynaklardan olan girişin birkaç kat üzerindedir. Örneğin ağır metaller; sucul ortama, endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağı ve toprak bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metallerin bir kısmı seyrelir bir kısmı da karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturur ve su tabanına çökerek bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Kontrolsüz sanayileşme ile birlikte kapalı göllerde ve su havzalarında yeterli çevresel önlemlerin alınmaması, sucul ortamlarda ağır metal konsantrasyonlarının sürekli

olarak yükselmesine ve kirlilik olarak karşımıza çıkmasına neden olmaktadır. Ağır metallerin en önemli endüstri kaynakları çimento üretim tesisleri, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Güler ve Can, 2017).

Ağır metaller bitkilerde ve diğer canlıların yapısında doğal olarak belirli limit değerlerde bulunan ve yapısal olarak metabolizmada çeşitli görevler üstlenen elementlerdir. Bu yüzden de eksikliğinde birtakım fizyolojik sorunlar ve yapısal bozukluklar gelişebilmektedir. Aksine ağır metaller çok yüksek dozlarda alındığındaysa toksik özellikler göstermektedirler. Ağır metaller belirli limit değerlerde toprakta tolere edilebilen ve bitkiler için gerekli olan elementlerdir. Ancak bu değerlerin üzerinde olduklarında ise canlılar açısından bir tehdit oluşturmaya başlamaktadırlar. Ekolojik bakımdan önemli 20 tane element vardır. Fe, Mn, Zn, Cu, V, Mo, Co, Ni, Cr, Pb, Be, Cd, Tl, Sb, Se, Sn, Ag, As, Hg, Al. Bunların bir kısmı, bitki ve hayvanlar için mikro besin (Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Ni) maddesi olabilmekte, makul dozlarda toksik olmamaktadırlar. Bitki gelişimi için mutlak gerekli olanlar: Fe, Cu, Zn, Mn ve Mo. Bitki gelişimini teşvik edici olanlar: V, Co ve Ni. Bitkiye direkt toksik etki yapanlar: As, Pb, Cd, Cr ve Hg (Kafadar ve Saygıdeğer, 2010).

Çevresel kirlilik oluşturan ağır metallerin toprak, yeraltı ve yeryüzü sularında birikerek besin zinciriyle insan sağlığını dolaylı olarak tehdit etmektedir. Ağır metaller DNA'ya bağlanabilir. Bu durum hasarlı protein ve enzim üretimine neden olmaktadır. Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturduğu etki ve etkin olduğu aşamaları özetleyecek olursak; kimyasal reaksiyonlara etki edenler, fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler, kanserojen mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler, alerjen olarak etki edenler ve spesifik etki edenler olarak gruplamak mümkündür (Güler ve Can, 2017).

Ağır metaller organizmaya; ağız, solunum ve deri yolu ile alınabilmektedir. Organizmada eser miktarlarda olsalar bile metabolizmadan dışarı çok yavaş atılmalarından dolayı zamanla birikerek tehlikeli doza ulaşırlar. Alındıkları yol, birikim yaptıkları dokunun türünü etkilemekle beraber toksik etkileri de yönlendirmektedir (Farooq ve diğerleri, 2008). Ağır metallerin vücutta oluşturacağı

etkiler, ağır metalin derişimine bağlı olmanın yanısıra metal iyonunun yapısına, çözünlük değerine, kimyasal yapısına, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekline ve çevrede bulunma sıklığına bağlıdır. Vücutta oluşturdıkları toksik etkinin temel nedeni, hücre içi metabolik süreçlerde oluşturdıkları bozukluklardır. Söz konusu bu bozukluklar; DNA hasarı, oksidatif stresin artışına bağlı olarak oksidatif protein yıkımı, mitokondri hasarı ve apoptozisin indüklenmesi, otoimmün hastalıklar (ülseratif kolit, crohn hastalığı, romatizma vb.) organik hastalıklar (böbrek hastalığı, alerji, egzama, astım, vb) ve nörolojik bozuklukları sayabiliriz (depresyon, migren, Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı). Ağır metallerin yarattığı bu sağlık problemlerinin çoğu ileri derecede tanı ve tedavi olanakları gerektiren kronik hastalıklar ya da kanserlerdir. Çoğunda da tedavi imkânları kısıtlı olup sıklıkla ölüm gözlenebilmektedir. En fazla toksik etki gösteren ağır metallerin başında civa, kurşun, kadmiyum ve bakır gelmektedir (Bakar ve Baba, 2009).

Bu çalışmada kullanılan ağır metaller Nikel (Ni), Kobalt (Co) ve Mangan (Mn) elementlerinin nitrat tuzlarıdır. Nitrat tuzlarının kullanılmasının sebebi ise suda çözünlükleri az olan veya olmayan bu elementlerin sulu ortamdaki çözünlüklerini arttırmak amaçlıdır.

1.4.1. Nikel (Ni²⁺)

Nikel, doğada çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Parlak, gümüşümsü, sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken, seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünememektedir.

Nikel'in kullanım alanları; korozyona dayanıklı alaşım üretimleri, metallerin elektrolitik kaplamalarında katalizör olarak, mıknatıslarda, tıbbi protezlerde, pil üretiminde kullanılmaktadır. Doğada doğal olarak bulunuyor olması dışında sanayileşmenin getirdiğı kirlilik, madencilik, kentsel atıkların yakılması ile de atmosferde bulunmaktadır. Bu şekilde besin döngüsüyle topraktan bitkilere ve diğer canlılara doğru bir akış oluşturmaktadır.

İnsan sağlığı açısından tehlikesi solunum sisteminde oluşabilecek bazı komplikasyonlardır. Nikel'le çalışan kişilerde gözlemlenen astım ve kanser çeşitleri

bu komplikasyonlardır. Deri ile temasında ise bazı alerjik reaksiyonlara sebebiyet verebilmektedir (Seven ve diğeri, 2018).

1.4.2. Kobalt (Co²⁺)

Kobalt, sert, parlak gümüş renginde ve kırılmalı bir yapıya sahiptir. Nikel ile davranış bakımından benzerlik gösteren ferromanyetik bir metaldir. Saf kobalt, oluşturduğu bileşiklerin alüminyum, karbon veya hidrojenle indirgenmesi sonucu elde edilir ve saf haldeyken bilinen en yüksek Curie sıcaklığına sahiptir (1121°C). Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğe gerek duyulan malzemelerin yapısında kullanılır.

Doğada yaygın halde bulunmakla birlikte yer kabuğunun sadece %0,001'ini oluşturmaktadır. Kayalarda, toprakta, bitkilerde, hayvanlarda ve okyanus diplerindeki yumrulara az miktarlarda rastlanır. Metamorfik kayaların oluşumu, kobalt konsantrasyonuna dayanmaktadır. Bu yüzden metamorfik kayalarda bulunan kobalt seviyesi esas olarak volkanik veya tortul kayaç kaynağındaki elementin miktarına dayanmaktadır. Kobalt özellikle bakır, nikel, gümüş ve bunun yanı sıra altın, kurşun ve çinko cevherlerinden madencilik yöntemleriyle yan ürün olarak elde edilmektedir. Kobalt dünyadaki en gerekli elementlerden bir tanesidir. Saf halde kobalt çok az miktarda uygulama alanına sahiptir fakat alaşım elementi olarak ve kimyasalların kaynağı olarak kullanılması, kobaltı stratejik olarak önemli kılmaktadır (Seven ve diğeri, 2018).

Endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt en çok süper alaşımlarda ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde ayrıca mobil telefon, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında kullanılmaktadır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır (Okudan, 2009).

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması sonucunda kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olur. Kobalt içeren implant

takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg' dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır (Kartal ve diğerleri, 2004).

1.4.3. Mangan (Mn²⁺)

Mangan, periyodik cetvelin 7. grubunda yer almaktadır. Yerkabuğunda 12. en çok bulunan ve oran olarak %0,1 oranında bulunan mangan günümüzde vazgeçilmez bir hammadde olarak kullanılmakta olup demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. Mangan geniş olarak oksit olarak depolanmış kristalin kayaçların içerisinde oluşmaktadır. Doğada üçyüzden fazla çeşit mangan minerali bilinmektedir bunların çoğu oksit, hidrat, dehidrat, karbonat ve silikat formda bulunmaktadır. İki değerlikli manganın, klorürleri, nitratları ve sülfatları suda çözünmekle birlikte karbonat, hidroksit ve oksitleri suda nadiren çözünürler. Mangan nitrat, MnO₂ veya MnCO₃'ün seyreltik nitrik asitle reaksiyonu sonucu elde edilir. Mn(NO₃)₂ anhidrid tuz halinde bulunur. Monohidrat ve trihidratının ergime noktası 35,5°C, tetrahidratın ve heksahidratın ise 25,8°C'dir. Mn(NO₃)₂, suda çok kolay çözünür ve 180°C'de mangan dioksit, oksit ve nitrojen olarak dekompoze olur.

Kimyasal bileşen olarak kullanılan ürünler ve kuru pillerin yapımında kullanılan mangan genel olarak en çok demir çelik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten gübre üretiminde, kaynak bölgelerinde, elektronik parçaların üretiminde, cam yapımında, renkli çinilerin üretiminde kullanılmaktadır ayrıca tıpta kullanılan birçok kimyasalın üretiminde de mangan geniş olarak kullanım alanına sahiptir (Kılıçaslan, 2013).

Mangan bitkiler ve hayvanlar için özel bir elementtir. Besinsel zararları insan sağlığı açısından tam olarak değerlendirilmemiştir. Dünya Sağlık Teşkilatı günlük ortalama psikolojik gerekliliğinin 3-5 mg olduğunu tahmin etmektedir. Çok fazla mangan kül ve tozunu solumak akciğerlerde tahrişe, Parkinson'a, uykusuzluğa, zihinsel karışıklığa, zayıflığa, spastik hareketlere, felce, boğaz kuruluşuna, öksürüğe, göğüs

sıkışmasına, gribe, hafif sırt ağrularına, kusmaya ve bitkinliğe neden olmaktadır. Manganın bazı semptomları medikal tedaviyle azaltılabilir ama beyine zararı sürekli dir (Ustaoğlu, 2003).



2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Me- β -CD (ortalama molekül ağırlığı = 1310 g/mol⁻¹, Aldrich, Steinheim, Germany), naftalin(NAP) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Germany), antrasen (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Germany), 9,10-Difenil antrasen (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Germany), etanol (EtOH) (Merck, Darmstad, Germany) ve floresans yarı ömür ölçümlerinde karşılaştırma çözeltisi olarak (prompt) Ludox-AS-30 kolloidal silika (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) kimyasalları kullanılmıştır. Metal iyonlarını içeren tüm çözeltiler metal iyonlarının nitrat tuzları ile ultra saf suda hazırlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, saflandırma gibi ilave işlemlere gerek duyulmadan kullanılabilir.

10⁻³M Me- β -CD ile 10⁻³M'dan 10⁻⁵M'a kadar değişen Naftalin konsantrasyonları 100 mL saf suda çözülerek konuk-konakçı inklüzyon kompleksleri hazırlanmıştır. Aynı şekilde 10⁻³M Me- β -CD ile 10⁻³M'dan 10⁻⁵M'a kadar değişen Antrasen konsantrasyonları 100 mL saf suda çözülerek konuk-konakçı inklüzyon kompleksleri hazırlanmıştır. Çözeltiler 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son olarak da volumetrik kaplara aktarılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

FTIR spektrumlarının ölçümü Bruker Alpha II spektrometresi (Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi) ile 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde gerçekleştirildi.

2.2.2. Floresans spektrofotometrisi

Floresans spektrumlarının ölçümü Varian Agilent Cary Eclipse (Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi) cihazı kullanılmıştır.

2.2.3. Termal analiz cihazları (DSC, TGA)

Isı analizleri diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC, Perkin Elmer DSC 4000) ve termogravimetri (TG, Perkin Elmer TGA 4000) sırasıyla 25 ila 350 ila 40-900 ° C, 10 ° C / dak. Isıtma oranıyla (atmosfer N₂; 20 mL / dak akış) şeklinde gerçekleştirildi (Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi).

2.2.4. Floresans lifetime

Floresans lifetime için Horiba-Jobin-Yvon-SPEX Fluorog 3-2iHR cihazı ile Fluoro Hub-B single Photon Counting Controller 470 nm dalgaboyunda uyarıldı. Sinyal edinimi bir TSPC modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (NanoLED-390 emitting 390 nm). (Gebze Teknik Üniversitesi)

2.2.5. Ultraviyole-Görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis)

Absorpsiyon spektrumlarının ölçümü için PG cihazı T70+ model spektrofotometresi kullanılmıştır (Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi)

2.3. Yöntem

Bu çalışmanın amacı bir prob molekül hazırlamak ve ağır metal iyonları ile prob molekülün etkileşiminden, floresans kuantum verimini ve floresans sönümlemesini araştırmaktır. Çünkü birçok ağır metal floresans özellik göstermemektedir. Bu sebepten dolayı prob olarak floresans özellik gösteren poliaromatik hidrokarbon olan naftalin seçilmiştir. Naftalin CD:PAH çalışmaları için oldukça uygun bir florofordur (Evans ve diğerleri, 2000). Me- β -CD ve değişik derişimlerdeki naftalin ile inklüzyon kompleksleri hazırlanmıştır. Oluşan konuk-konakçı komplekslerin stokiyometrisi hakkında bilgi edinmek için Benesi-Hildebrand metodu kullanılmıştır (Abdel-Shafi, 2007). FT-IR tekniği naftalin (NAP) ve Me- β -CD arasındaki inklüzyon kompleks oluşumunu doğrulamak için oldukça önemli ve güçlü tekniklerden biridir. Stanculescu ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada sulu ortamda β -CD'nin poliklorofenol bileşikleriyle etkileşimini FT-IR ve moleküler modelleme tekniğini kullanmışlardır. Bu çalışmada da Me- β -CD ile naftalin ve antrasenin etkileşimi FT-IR tekniği ile gösterildi.

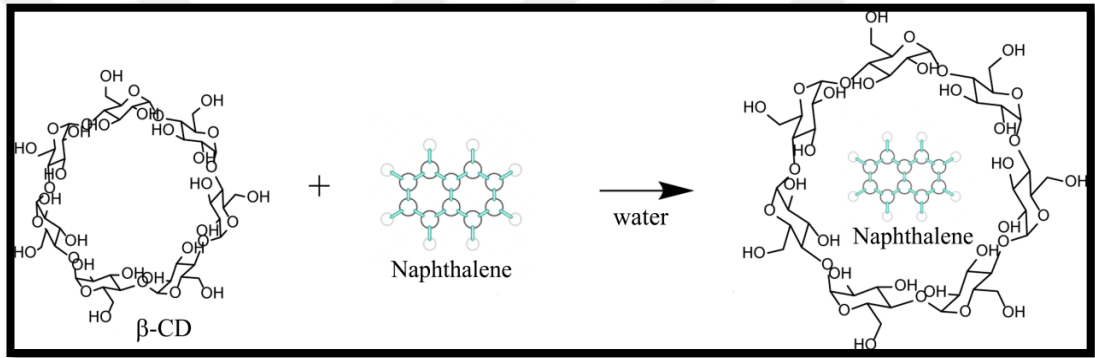
Naftalin ile Me-β-CD çözeltisinin kompleks oluşumu dinamik bir denge işlemidir. Aşağıdaki 2.1 numaralı eşitlikte reaksiyon gösterilmiştir.



İnklüzyon kompleksin kararlılığı oluşum sabiti (K_f) veya ayrışma sabiti (K_d) açısından eşitlik 2.2 ve 2.3'te tanımlanmıştır. İnküzyon kompleks oluşumu Şekil.2.1'de gösterilmiştir.

$$K_f = [\text{Me-}\beta\text{-CD:NAP}] / ([\text{Me-}\beta\text{-CD}][\text{NAP}]) \quad (2.2)$$

$$K_d = 1 / K_f = ([\text{Me-}\beta\text{-CD}][\text{NAP}]) / [\text{Me-}\beta\text{-CD:NAP}] \quad (2.3)$$

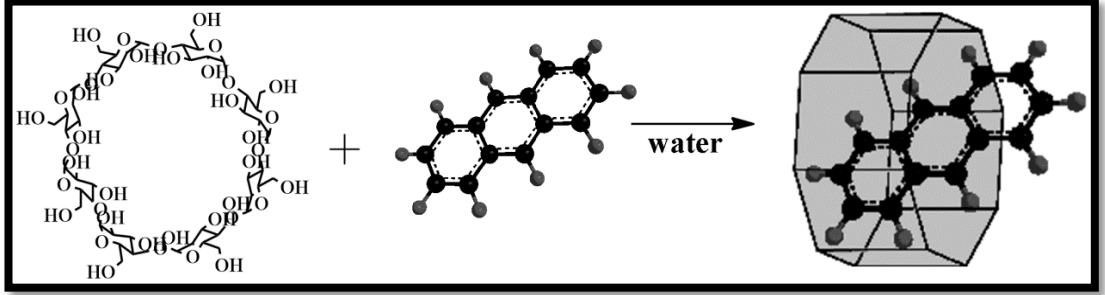


Şekil 2.1.NAP-Me-β-CD kompleks oluşumu

Antrasen ile Me-β-CD kompleksi oluşumunda karışım süresinin dahil etme kompleksi oluşumu üzerindeki etkisi, antrasen ile yapılan önceki çalışmalarımızda açıkça görülmüştür (Ay ve diğerleri,2014) . 24 saatten az olan karıştırma süresinde kuantum verimini ve kompleks oluşum sabitini etkiler. 24 saatten fazla karıştırma süresinde bir etki gözlenmedi. Bu nedenle, bu çalışmada antrasenin kompleks oluşumu için 24 saat seçilmiştir. Elde edilen dahil etme kompleksleri, farklı fiziksel ve spektroskopik yöntemler ile tanımlandı. Tüm gerekli hesaplamalarda, kompleksin yeniden sentezi ile elde edilen kompleks oluşum sabiti ve kuantum verim değerleri kullanılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi, deney koşullarındaki değişiklik bu iki değeri etkilemiştir. Oluşan kompleks Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

İlk olarak hazırlanmış inklüzyon komplekslerin 1,0 x 1,0 cm² boyuttaki kuartz hücrede floresans ölçümleri yapılmıştır. Floresans spektrumları üzerine metal iyonlarının etkisi, bilinen hacimdeki (1,5 mL) inclusion kompleksler üzerine direk

metal iyonlarının stok çözeltilerinden mikro pipet yardımıyla μL düzeyinde ilaveleri yapılarak incelenmiştir. Yayım spektrumları naftalin kompleksi için 258 nm, antrasen kompleksi için 360 nm uyarılma dalga boyunda kaydedilmiştir.



Şekil 2.2. A-Me- β -CD kompleksi oluşumu

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın ilk kısmında florofor grup olarak naftalin kullanılmış olup toplam naftalin derişimi sabit iken konakçı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak, floresans şiddetindeki artış ölçülmüştür. Me-β-CD derişimindeki artış ile naftalinin floresans şiddetindeki artışın polar olmayan oyuk içerisine naftalinin katılmasına dayanması oldukça ilginçtir. Me-β-CD nin belirli derişimlerinde floresans şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Şekil 3.1'deki veri Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak elde edilmiştir. (1:1) ve (1:2) olmak üzere iki tür bağlanma modeli vardır. Bu modele ilişkin eşitlik (3.1 -3.2) aşağıda verilmiştir.

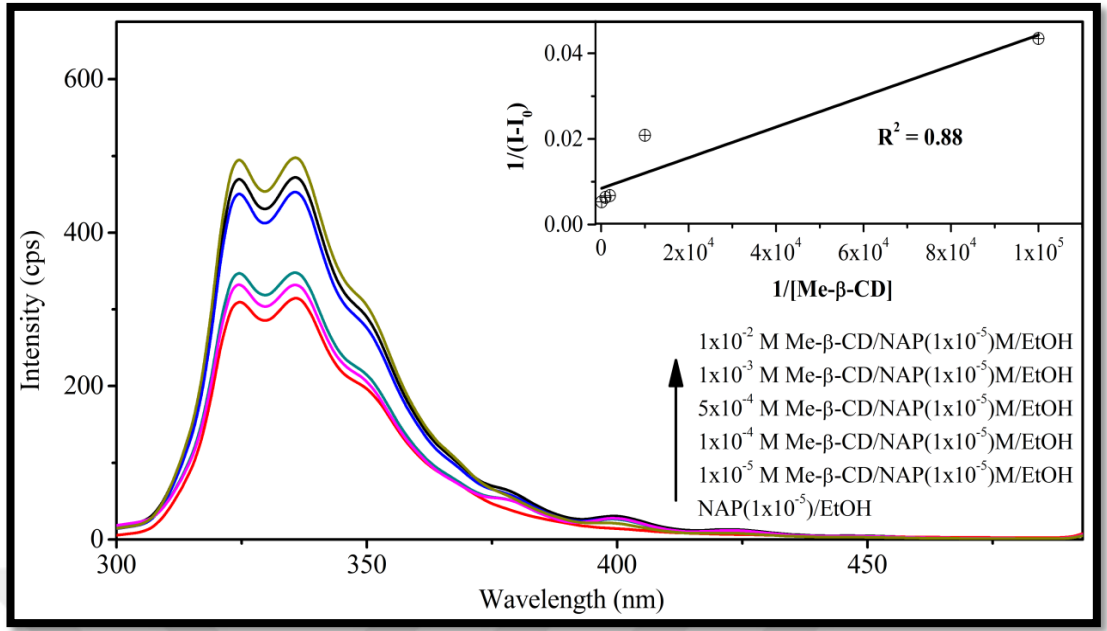
$$\frac{1}{I - I_0} = \frac{1}{I - I_0} + \frac{1}{(I_1 - I_0)K[\beta - CD]} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{I - I_0} = \frac{1}{I - I_0} + \frac{1}{(I_1 - I_0)K[\beta - CD]^2} \quad (3.2)$$

Buradaki I ve I₀ etanol de çözülmüş, Me-β-CD nin varlığında ve yokluğundaki, naftalinin başlangıç floresans şiddetlerini göstermektedir. Çünkü naftalin suda çözünmemektedir. I₁ ise tüm konuk moleküllerin kompleksin içinde yer aldığı andaki tahmini floresans şiddetidir. Tüm konuk moleküller kompleks içine girdikleri zaman Eşitlik 3.1'e göre 1/I-I₀ karşı 1/[Me-β-CD] grafiğinde en güzel doğrusal hat elde edilmiştir Şekil 3.1.

K değeri hesaplanmıştır (11 x 10⁴M⁻¹). Bu değerin büyüklüğü inklüzyon kompleks oluşumunun kuvvetli olduğunu göstermektedir. Bu değer kullanılarak, 298 K'de standart Gibbs enerji değışimi (ΔG°) 3.3. nolu eşitlik kullanılarak hesaplandığında -28,8 kJ/mol değeri bulunmuştur.

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log_{10} K \quad (3.3)$$



Şekil 3.1. Benesi-Hildebrand yöntemi ile ölçülen floresans şiddetleri

Burada, R gaz sabiti, T sıcaklık ve K da bağlanma sabitidir. K, Me-β-CD ile naftalinin floresans şiddetlerindeki değişiminden elde edilmiştir. Şekil 3.1’de elde edilen grafiğin doğrusallığı ($R^2 = 0,88$) Me-β-CD ile naftalin arasında oluşan kompleksin 1:1 olduğunu yansıtmaktadır. Eşitlik 3.2’den elde edilen grafiğin doğrusallığı yeterli değildir. Bu yüzden de 2:1 kompleks oluşumunun mümkün olmadığı gözlenmiştir.

NAP-Me-β-CD inklüzyon kompleks oluşumu üzerine ağır metal etkisini görebilmek için değişik naftalin derişimlerinde çalışılmıştır. Naftalinin uyarılma ve yayım spektrumlarının çakıştığı noktadaki dalga boyundan, uyarılmış singlet hal enerjisi 378,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer genellikle 200 ila 600 kJ/mol aralığında değişmektedir. Ağır metal çözeltilerinin ilave edilmesiyle NAP-Me-β-CD inklüzyon kompleksinin floresans şiddetinde azalmalar gözlenmiştir.

Her bir deneyin sonuçları Şekil 3.2, ve Şekil 3.3’de gösterilmiştir. 10^{-4} ve 10^{-5} M Naftalin içeren Co^{2+} ve Mn^{2+} ’a ait grafiklerde benzer sönümleme etkisi görülmekle beraber, yayım şiddeti sıfıra kadar inmektedir. Ayrıca bu derişimlerde Mn^{2+} ’nın grafiğinde naftaline ait karakteristik yayım spektrumunda da bozulma gözlenmiştir. Bu nedenle bu derişimler için istatistiksel anlamda geçerli bir K_{sv} değeri hesaplamak zor

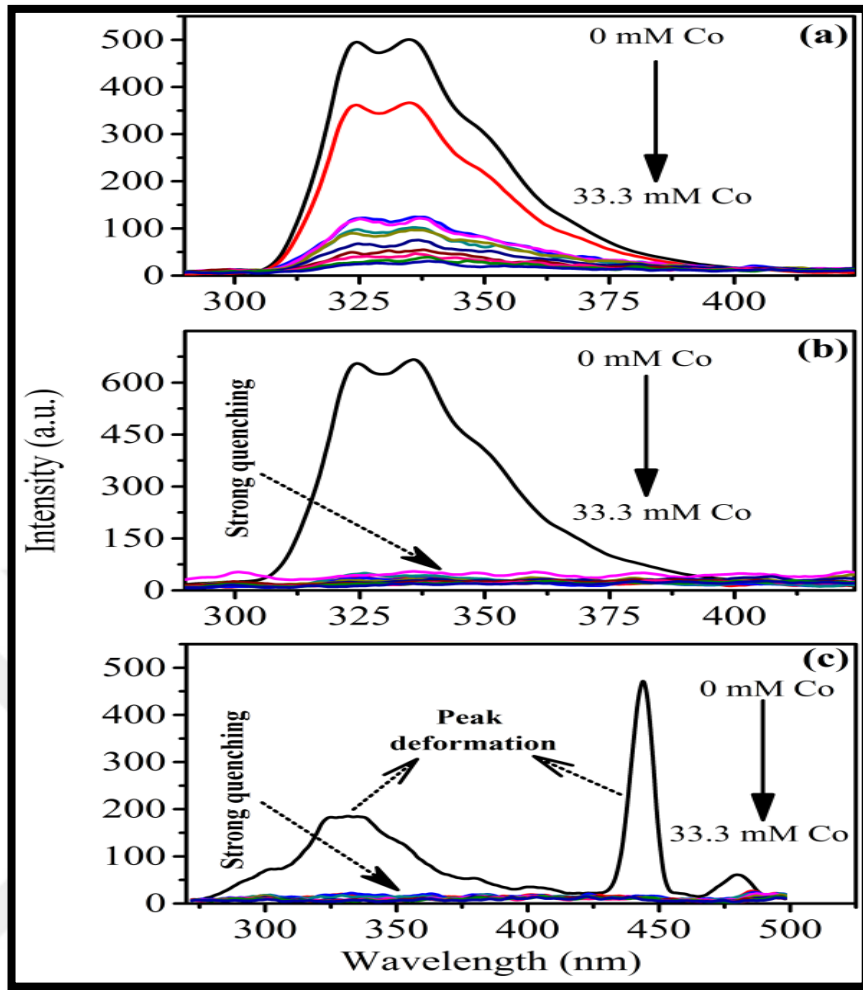
gözükmektedir. Çünkü elde edilen grafikler lineerlikten uzaklaşmaktadır (R^2 değerleri 0,50 ile 0,57 arasında değişmektedir).

Ağır metal iyonlarının, oluşan inklüzyon kompleksin floresans yayımını etkili bir şekilde sönmülendirdiği, tüm şekillerde (3.2-3.3) görülmektedir. Buradaki sönmüleme olayının dinamik sönmüleme olduğu düşünülmektedir. Stern-Volmer sönmüleme sabitleri, K_{sv} değerleri I_0/I 'nin $[Q]$ karşı çizilen Stern-Volmer grafiklerinin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil.3.1'de görüldüğü gibi en uygun doğrusal grafik $10^{-3}M$ Co^{2+} ve Mn^{2+} için elde edilmiştir. R^2 değerleri sırasıyla, 0,96 ve 0,97'dir. Bu değerlere karşın gelen K_{sv} değerleri ise sırasıyla, 5520 ve 612 dir. Yukarıda da belirtildiği gibi $10^{-3}M$ 'dan daha seyreltik çözeltilerde çalışmak zordur. Şekil.3.4.'deki grafiğin doğrusal olması dinamik ve statik sönmülemenin aynı anda olmadığını düşündürmektedir. Aksi takdirde yani dinamik ve statik sönmüleme aynı anda olsaydı, doğrusal olmayan grafikler elde edilecekti. Eğer uyarılmış düzeydeki maddenin floresans yarı ömür değeri sönmüleyici reaktif varlığında değişmiyorsa, o zaman statik sönmüleme söz konusu olacaktı ($\tau_0 / \tau = 1$) (Yang ve diğerleri, 2018). Burada tam tersi söz konusu, o yüzden de sönmüleyici reaktif varlığında daha kısa floresans yarı ömür değeri gözlenmektedir.

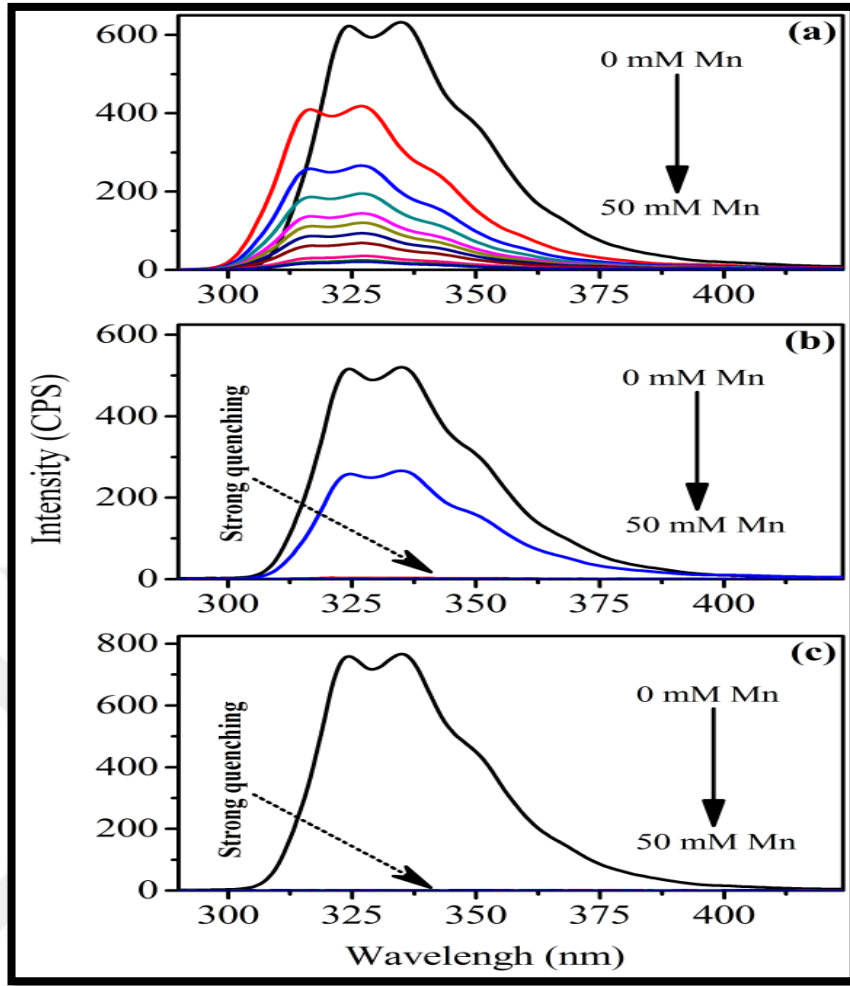
Her bir sönmüleyici reaktifin ilave edilmesinden sonra yayım spektrumundaki değişikliklerin sonucu olarak NAP-Me- β -CD komplekslerinin floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır. Aşağıda verilen 3.4 no'lu eşitliğe göre floresans kuantum verimini (Φ_f) hesaplamak için 9,10-Difenil antrasen ($\Phi_f = 0,95$) standart olarak kullanılmıştır.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{örnek alanı}}{\text{standart alanı}} \quad (3.4)$$

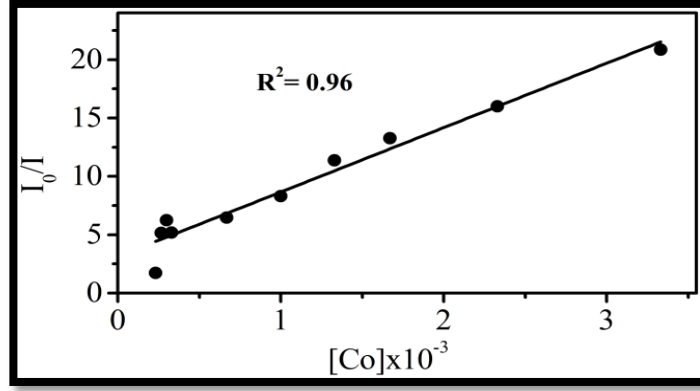
Burada, örnek alanı ve standart alanı, standart ve örneklerin floresans yayım spektrumlarının altında kalan alanlardır. Bulunan kuantum verimi değerlerinin bir değerinden küçük olması diğer reaksiyonların da ana reaksiyon ile yarış halinde olduğunu göstermektedir. Örnekler ve standardın her ikisi de aynı dalga boyunda uyarılmışlardır.



Şekil 3.1. a) 10^{-3} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+}
 b) 10^{-4} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+}
 c) 10^{-5} M NAP-Me- β -CD ile Co^{2+}



Şekil 3.2. a) 10^{-3} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+}
 b) 10^{-4} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+}
 c) 10^{-5} M NAP-Me- β -CD ile Mn^{2+}



Şekil 3.3. Stern-Volmer grafiği Co²⁺

Ağır metallerin floresansı sönmülendirmesinde, floresant ligantın (L) metale (M) bağlanmasında iki etki düşünülebilir. Metal kısmen veya tamamen ligantın floresansını bastırabilir veya yeni tür (ML) ün kendisi floresans özellik gösterebilir. Diyamanyetik ve paramanyetik türler de floresansı sönmülendirmektedir. Floresans sönmülmesi gözlemlendiğinde, metal iyonu floresans yayımına sebep olan ışımali geçişi inhibe etmekte yani sonlandırmaktadır. Bu yüzden de ilk spektrumdaki şiddette azalmalar görülmektedir (Jenne, 1998). Sistemler arası geçişin büyüklüğü, metal şelat bileşiğinin floresans ve fosforesans yayımının tayin edilmesinde en önemli faktördür. Uyarılmış türler paramanyetik iyon içeriyorsa eğer, paramanyetik türlerde sistemler arası geçiş hızının artmasından dolayı floresans oluşmayabilir.

Bir florofor çözeltide, yabancı paramanyetik iyonun varlığı da aynı etkiyi yapabilir. Me-β-CD'nin floresans şiddeti üzerine ağır metallerin sönmüleme etkisi bu şekilde açıklanabilir. Kısmen dolu d orbitalleri içeren birçok geçiş metal iyonu kompleksleri akışkan çözeltide floresans özellik gösterir.

Birçok koordine olmuş geçiş metal iyonu paramanyetik'dir. NAP-Me-β-CD'nin kuantum verimi (ϕ_F) ağır metal, Co²⁺ ve Mn²⁺ iyonlarının yokluğunda 0,7612 olarak hesaplanmıştır.

Ağır metal tuzlarının değişik miktarlarda katılmasıyla yani sönümleyici miktarının değişmesiyle rakam 0,7612 ila 0,0012 arasında değişim göstermiştir. Düşük floresans kuantum verimi, CD oyuğu içersinde konuk molekülün triplet haline sistemler arası geçişine sebep olmaktadır. Triplet kuantum verimi de Eşitlik 3.5. kullanılarak hesaplanabilmektedir. Biz biliyoruz ki ağır metal iyonları sistemler arası geçişi artırarak oluşan inclusion kompleksin floresans yayımını azaltmaktadır.

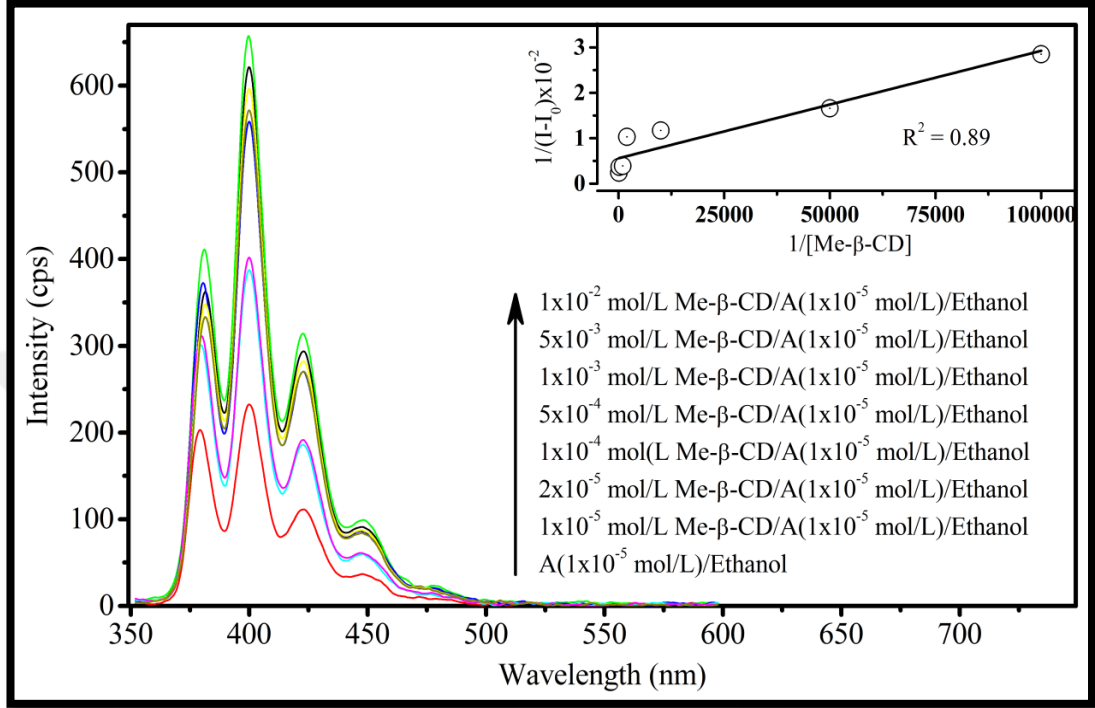
$$\Phi_T = (1 - \Phi_f) \quad (3.5)$$

Burada, Φ_T , triplet kuantum verimini, Φ_f ise floresans kuantum verimini göstermektedir. Singlet halin sönümlenmesinden sonra naftalinin çok fazla tripletlerini almaktayız. Ağır metal tuzları benzer şekilde inclusion kompleksi sönümlendirmektedir. Ağır metallerle inclusion kompleksin floresansının sönümlendirilmesi belki de elektronca zengin aromatik halkaya sahip naftalin ile ağır metal arasındaki π etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Naftalin-Me- β -CD inklüzyon kompleksinin sönümlenmesi florofor gruptan sönümleyiciye bir elektron verilmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu iki iyondan hangisinin daha fazla sönümleyici etkiye sahip oldukları onların elektronegatiflik değerlerine veya paramanyetik ya da diamanyetik olmalarına bağlı olarak belki değişmektedir. Burada paramagnetik metal katyonları olan $Mn^{2+}(d^5)$ ve $Co^{2+}(d^7)$ den, Mn^{2+} 'nin yarı dolu kabuğa sahip olmasıyla oluşan kararlılıktan dolayı, Co^{2+} ye göre daha zayıf sönümleyici olduğu görölmektedir. Ayrıca ağır metallerin elektronegatiflik değerlerine bakarak, elektronegatiflik değeri yüksek olan ağır metalin floresansı daha fazla sönümlendirdiğini de söylemek mümkün olabilir.

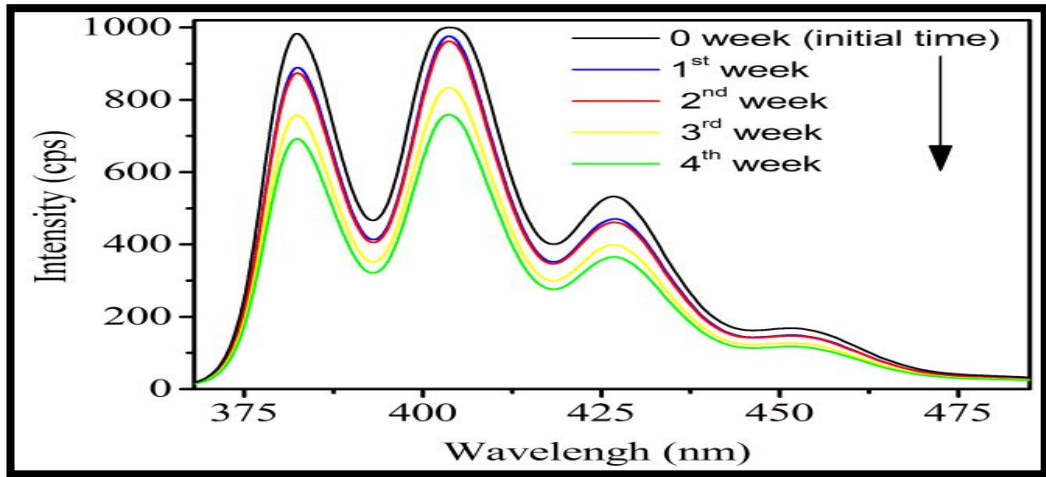
Antrasen-Me- β -CD probe molekülü hazırlanarak bu komplekse Co^{2+} ve Ni^{2+} metallerinin sönümlenme etkisi incelendi. Kompleks ve metallerin uyarılmış düzeydeki fotofiziksel özellikleri izlendi. Benesi-Hildebrand metodu ile kompleksin stokiyometrisi 1:1 oranında bulundu (Şarlı ve Ay, 2019).

K_b bağlanma sabiti aşağıdaki grafiğin eğiminden $(42 \pm 3) \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$ olarak bulundu Şekil.3.4. Bu değer büyük bir inklüzyon kompleks oluşumu gösterir.



Şekil 3.4. Antrasen-Me-β-CD kompleksinin Benesi-Hildebrand yöntemi ile ölçülen floresans şiddetleri

Ayrıca kompleksin stabilitesi 4 hafta boyunca test edildi. Bu sürenin sonunda yayımın şiddeti %22 oranında azalmıştır. Bu verilere dayanarak kompleksin uzun süre sabit kaldığı söylenebilir. Şekil 3.5.'de veriler gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Kompleksin stabilite ölçümleri

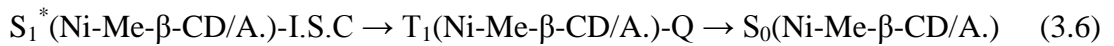
Aşağıda verilen Şekil 3.6 ve 3.7’de Co^{2+} ve Ni^{2+} metallerinin floresans şiddetini nasıl değiştirdiğini göstermektedir. Bu iki metalle ilgili tüm sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Sönümleyici reaktif varlığında ve yokluğunda Stern-Volmer sabitleri (K_{sv}), R^2 değerleri ve Kuantum verimi

Ağır Metal	Elektronik Konfigürasyon	Konsantrasyon (mol.L^{-1})	K_{sv} (L.mol^{-1})	R^2	$\Phi_{FQ} - \Phi_F$
Co^{2+}	$4s^23d^7$	10^{-3}	31 ± 2	0,98	0,07-0,24
		10^{-4}	26 ± 2	0,93	
		10^{-5}	17 ± 1	0,94	
Ni^{2+}	$4s^23d^8$	10^{-3}	55 ± 5	0,93	0,06-0,34
		10^{-4}	47 ± 4	0,95	
		10^{-5}	72 ± 7	0,92	

Kuantum verimi hesaplamaları için referans materyali olarak, naftalin kompleksi için de kullanılan 9,10-Difenil antrasen kullanıldı (Morris ve diğerleri, 1976). Birçok geçiş metali iyonu yarı dolu d orbitali içerir. Bu durum çözelti ortamındaki floresans şiddetini düşürerek sönümleme etkisi yaratır.

Birçok koordine geçiş metal iyonu paramanyatiktir. Böyle bir sistem için aşağıdaki denklem yazılabilir (3.6).



Buradaki uyarılma ilk singlet durumdan (S_1^*) triplet duruma (T_1) ve sonra tekrar singlet durumuna (S_0) geçiş olabilir.

A-Me- β -CD kompleksinin kuantum verimi (Φ_F) ağır metal iyonlarının (Ni^{2+} ve Co^{2+}) yokluğunda 0.3444 olarak hesaplandı. Kobalt ve Nikel tuzlarının eklenmesiyle yani sönmüleyici etkisi 0.3444'ten 0.0591'e kadar düşürdü. A-Me- β -CD kompleksinin sönmülenmesi florofor grubundan sönmüleyiciye elektron verilmesine sebep olur. Bu ön görülen elektron transferi, aşağıda verilen enerji bandı değerlerinin sonuçları ile oldukça uyumludur.

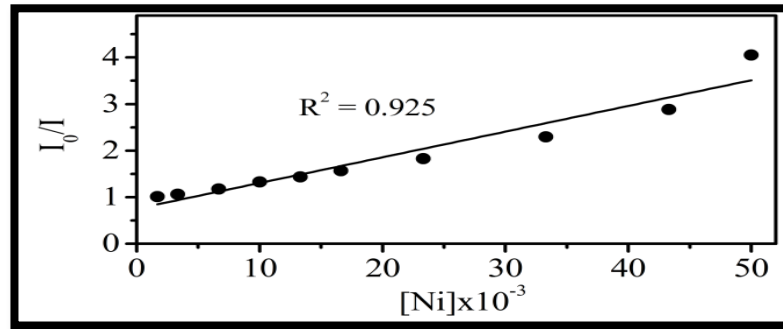
A-Me- β -CD, A-Me- β -CD- Co^{2+} ve A-Me- β -CD- Ni^{2+} 'in enerji bandı aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir.

$$E_{VB} = X - E^e + 0,5E_g \quad (3.7)$$

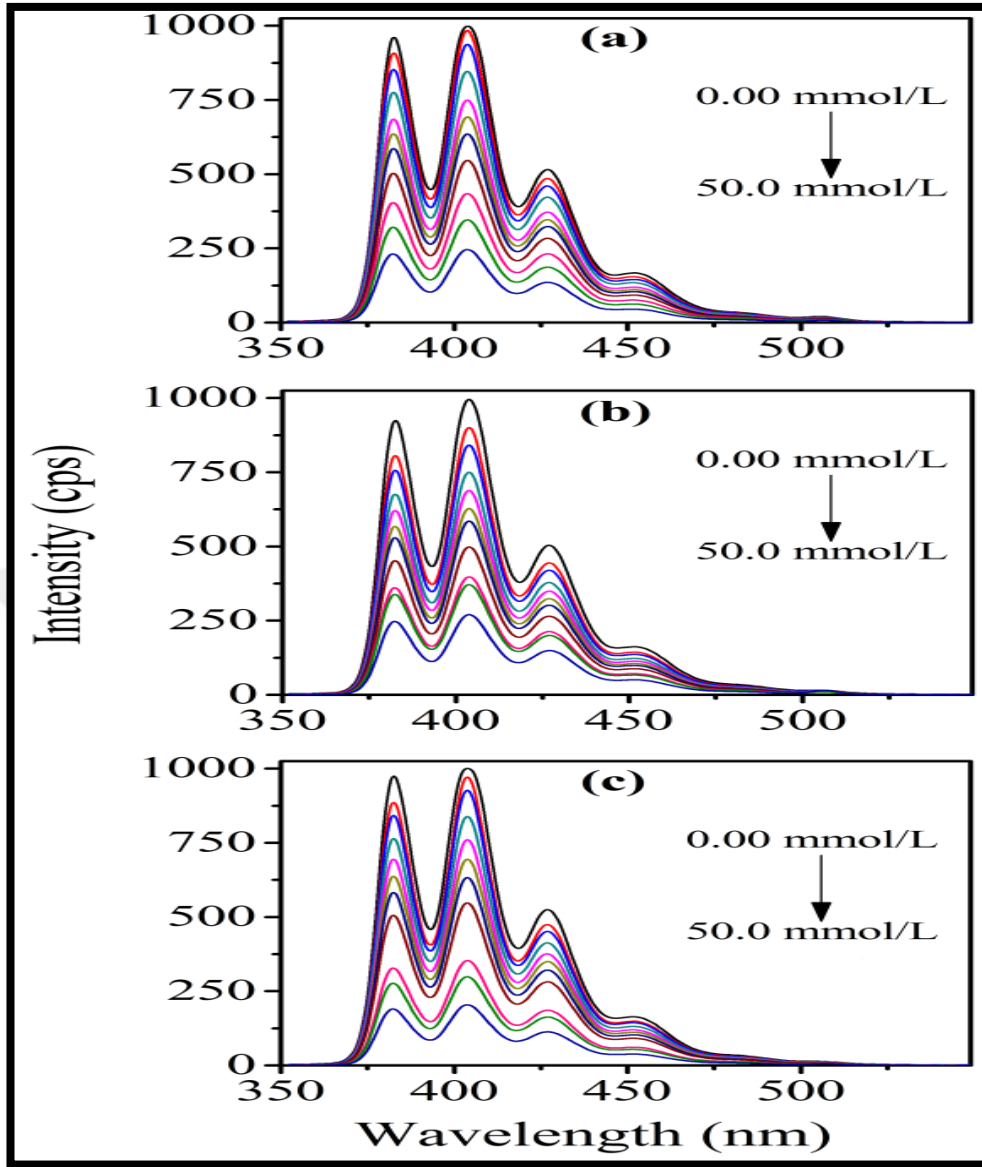
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3.8)$$

Buradaki E_{VB} ve E_{CB} sırasıyla değerlik ve iletim bandlarının band eşiği potansiyelleridir. X, bileşenin mutlak elektronegatifliğinin geometrik anlamıdır.

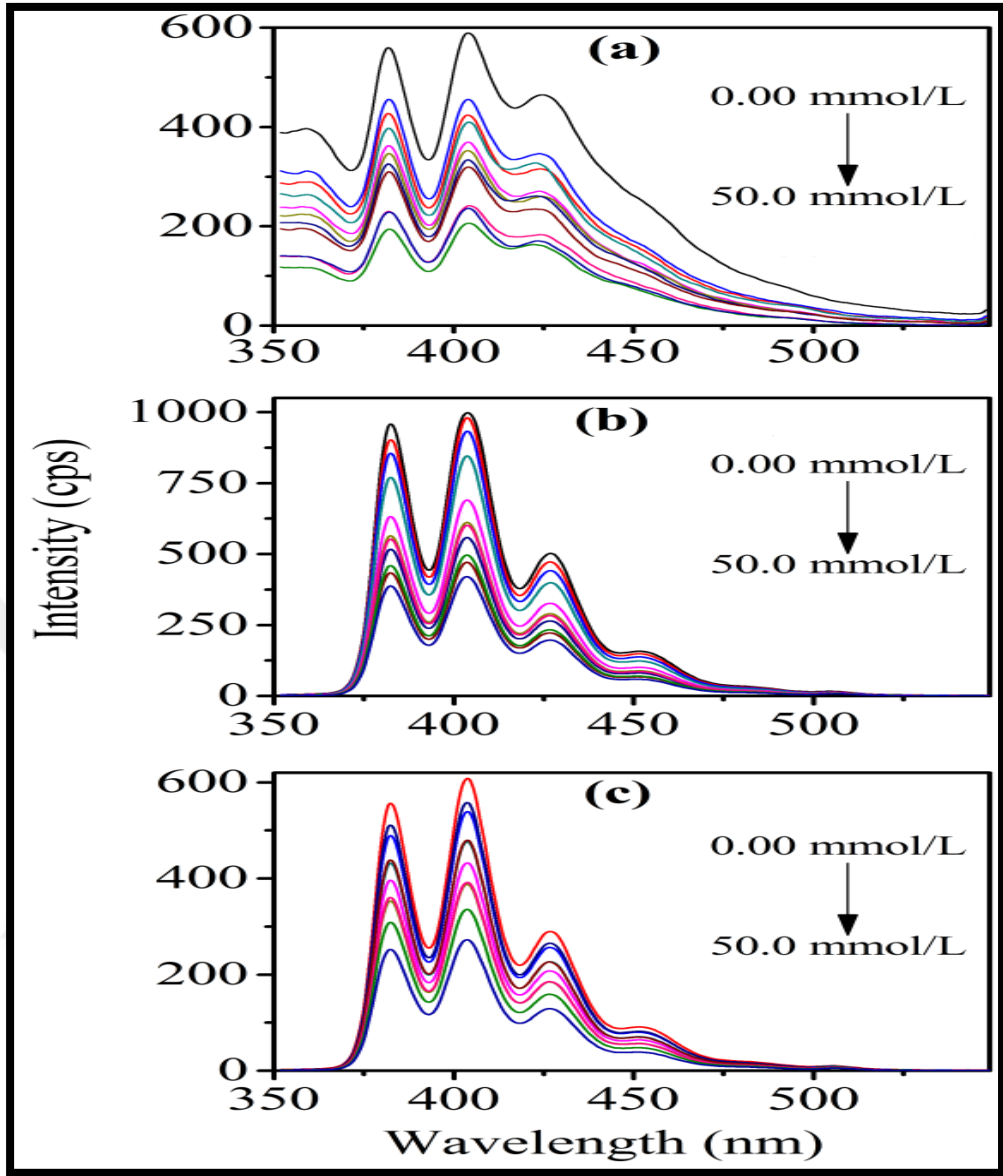
Şekil 3.6'da, K_{sv} değeri Stern-Volmer grafiğinden hesaplanmıştır (I_0 / I ve $[Q]$). Bu grafiğin doğrusallığı, buradaki sönmüleme olayının dinamik olduğunu göstermektedir. Yarı ömür ölçümlerinden sonra, sönmüleme mekanizmasının doğası hakkında daha net bir cevap vermek mümkün olacaktır.



Şekil 3.6. Ni^{2+} için Stern-Volmer grafiği



Şekil 3.7.a) Kobaltın $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ antrasen üzerindeki sönmüleme etkisi
 b) Kobaltın $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ antrasen üzerindeki sönmüleme etkisi
 c) Kobaltın $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ antrasen üzerindeki sönmüleme etkisi,
 $\text{Co}^{2+} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)



Şekil 3.8.a) Nikelin $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ antrazen üzerindeki sönmüleme etkisi
 b) Nikelin $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ antrazen üzerindeki sönmüleme etkisi
 c) Nikelin $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ antrazen üzerindeki sönmüleme etkisi,
 $\text{Ni}^{2+} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$)

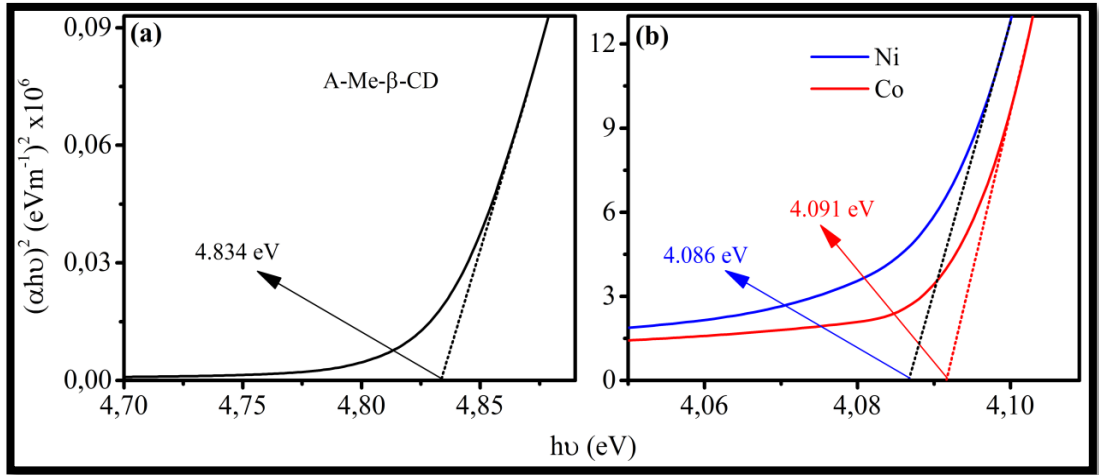
Tablo 3.2. Bileşen atomların PAE değerleri ve band yapısı parametreleri

	C	H	O	N	Fe	Mn
PAE (eV)	6,27	7,18	7,54	7,30	4,06	3,72
			E_{CB} (eV)	E_{VB} (eV)	X (eV)	E_g (eV)
Örnekler	A-Me- β -CD		0,07	4,91	6,99	4,834
	A-Me- β -CD-Co ²⁺		0,43	4,53	6,98	4,091
	A-Me- β -CD-Ni ²⁺		0,44	4,52	6,98	4,086

İnklüzyon kompleks için E_{CB} değeri 0,073 eV olarak bulunurken, sönümleyici olan Ni²⁺ varlığında 0,44 eV'dir. Bu sonuca bakılarak Kumar ve ark.(2018)'nın belirttiği gibi E_{CB} değeri düşük bileşenlerden E_{CB} değeri yüksek bileşenlere elektron transferi olabileceği anlamı çıkarılabilir. İnklüzyon kompleksi için hesaplanan E_{CB} değeri olan 0,073 eV, Ni²⁺ (0,44 eV) ve Co²⁺ (0,43 eV)'dan çok daha düşük değerdedir. Buradan inklüzyon kompleksten Co²⁺ ve Ni²⁺ e elektron transferi olabileceğini göstermektedir.

Ağır metallerin sönümleyici etkilerinin güçlü olması elektronegatifliğine, paramanyetik/diamanyetik olmalarına bağlıdır. Nikel, Kobalta kıyasla yüksek elektronegativitesi olduğundan daha güçlü bir sönümlenme etkisi gösterebilir.

A-Me- β -CD, A-Me- β -CD-Co ve A-Me- β -CD-Ni inklüzyon komplekslerinin bileşen atomlarının PAE değerleri ve band yapısı parametreleri Eşitlik 3.7 ve Eşitlik 3.8'de verilen denklemler kullanılarak hesaplanmıştır ve Tablo 3.2'de listelenmiştir.



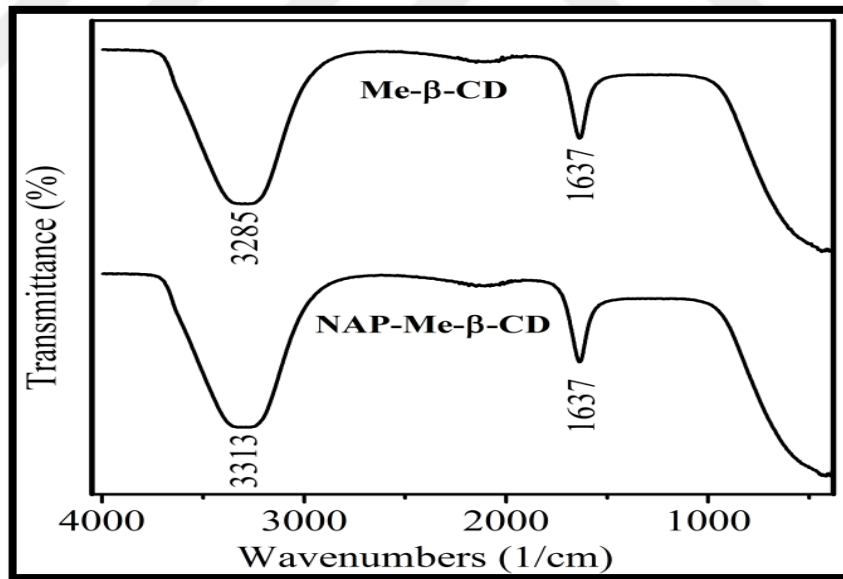
Şekil 3.9. İnküzyon kompleks ve metal sönümleyicileri Tauc's çizimleri

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1. Enstrümental Karakterizasyon

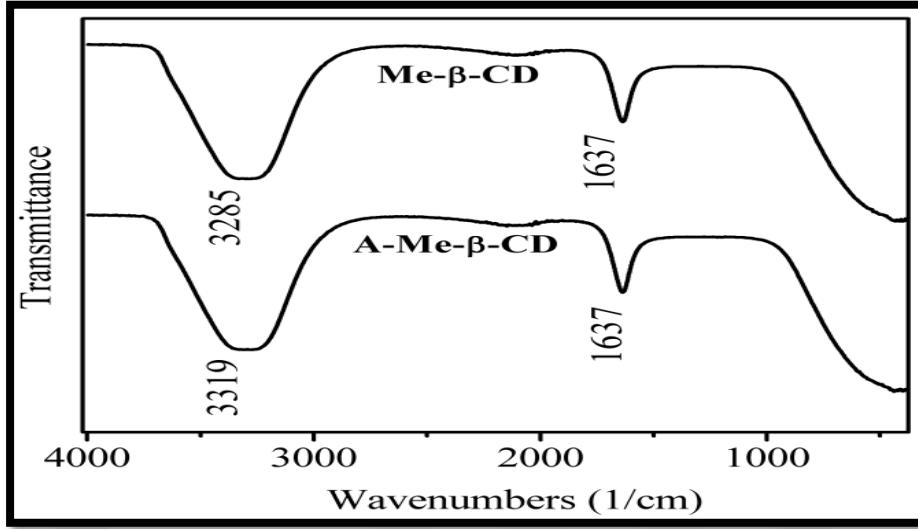
4.1.1. FT-IR spektral analiz

Bu çalışmada Me- β -CD ile naftalinin ve antrasenin etkileşimini FT-IR tekniği ile gösterdik. İlk olarak, 10^{-3} M Me- β -CD ve 10^{-3} M NAP-Me- β -CD inklüzyon kompleksinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Sulu çözeltide, suyun 3300 cm^{-1} deki kuvvetli O-H gerilme bandının 3150 ve 2900 cm^{-1} arasındaki aromatik C-H gerilme bantlarının spektral kontrastını azalttığı literatürde rapor edilmiştir. Bu çalışmada, O-H bandının etkisine rağmen, C-H gerilme titreşiminde görülen yaklaşık 30 cm^{-1} lik belirgin (ciddi) yada önemli kayma, inklüzyon kompleks oluşumunu doğrular niteliktedir.



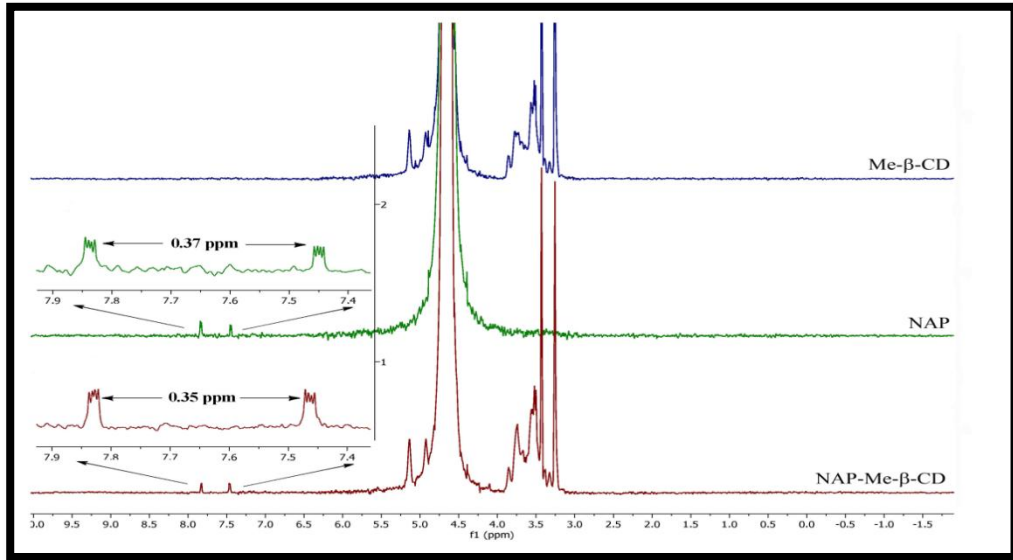
Şekil 4.1. Me- β -CD ve NAP-Me- β -CD komplekslerinin FT-IR Spektrumları

İkinci olarak, 10^{-3} M Me- β -CD ve 10^{-3} M A-Me- β -CD inklüzyon kompleksinin FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Burada O-H bandının etkisine rağmen, C-H gerilme titreşiminde görülen yaklaşık 34 cm^{-1} lik belirgin kayma, inklüzyon kompleks oluşumunu doğrular niteliktedir.



Şekil 4.2. Me-β-CD ve A-Me-β-CD komplekslerinin FT-IR Spektrumları

4.1.2. ¹H NMR spektral analizi



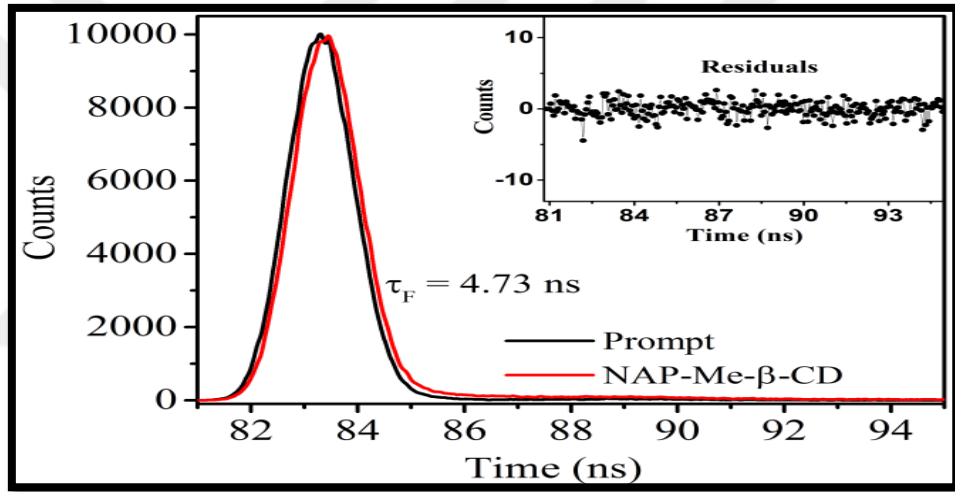
Şekil 4.3. Me-β-CD, Naftalin(NAP) ve NAP-Me-β-CD'nin ¹H NMR spektrumları

Naftalin ve Me-β-CD arasında inklüzyon kompleks oluşumuna ilave kanıt olarak Me-β-CD, Naftalin(NAP) ve NAP-Me-β-CD'nin ¹H NMR spektrumları çekildi Şekil(4.3). Spektruma bakıldığında, Me-β-CD'ne naftaline ve inklüzyon komplekse ait spektrumlar gözükmemektedir. Görüldüğü gibi inklüzyon kompleks oluşumu ile spektrumda naftalinin kimyasal kayma değeri değişiyor. Bunu naftalinin kimyasal çevresinin değiştiğine ve Me-β-CD içine girdiğine bir kanıt olarak düşünebiliriz.

Burada konuk molekülün protonlarının indüklenmiş kimyasal kaymaları, CD boşluğuna proton parçasının dahil edildiğini göstermektedir. Aynı zamanda da moleküler yapıyı açığa çıkarmaktadır.

4.1.3. Floresans yarı ömür ölçümleri

Burada, NAP-Me-β-CD kompleksinin sönmüleyici varlığında yani ağır metal varlığında Şekil 4.4. ve yokluğunda Şekil 4.5. yarı ömür değerleri okundu. Sönmüleyicinin yani ağır metallerin varlığında daha kısa yarı ömür değeri gözlemlendi. Bu da daha önce belirtildiği gibi buradaki olayın dinamik sönmüleme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Ağır metal varlığında NAP-Me- β-CD kompleksinin yarı ömür ölçümü

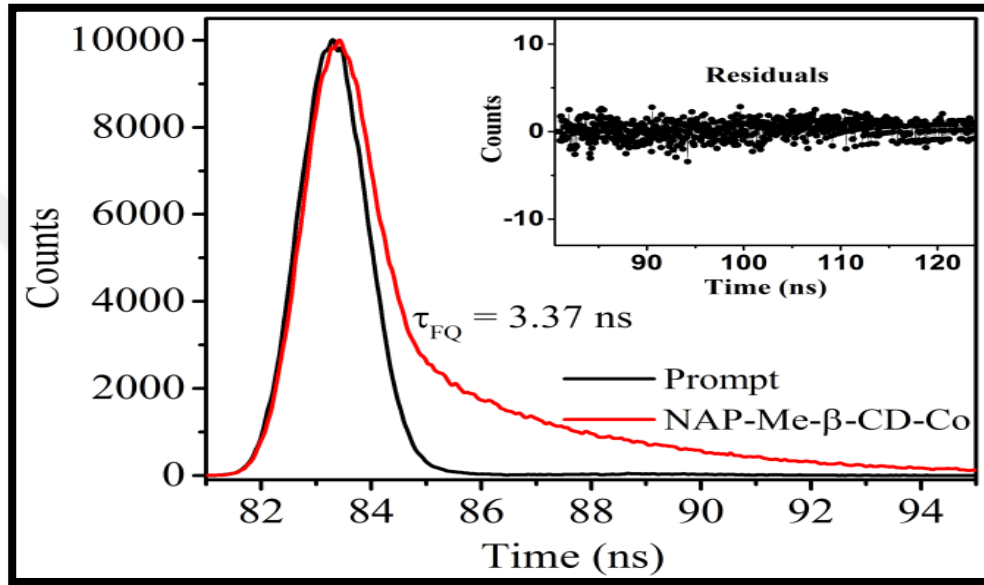
Bu çalışmadaki olayın difüzyon kontrollü olduğu varsayılarak, teorik olarak bimoleküler sönmüleme hız sabiti hesaplanabilir Eşitlik (4.1).

$$k_{\text{dif}} = \frac{8RT}{3\eta} = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (4.1)$$

Bu formülde R= 8,314 J/K.mol, T kelvin cinsinden sıcaklık, η ise kg/m.s olarak viskoziteyi temsil etmektedir. Sönmüleme difüzyon kontrollü olduğu zaman, bimoleküler sönmüleme hız sabitinin, difüzyon hız sabitine yaklaşık eşit olabileceği ($k_q \approx k_{\text{diff}}$) ve çözeltinin viskozitesi ile ters orantılı olabileceği düşünülebilir. Bulunan bu değer Stern-Volmer grafiklerinden elde edilen, Stern-Volmer değerine (K_{sv})

oranlanarak aynı zamanda floresans yarı ömür değeri de teorik olarak hesaplanmış olabilir Eşitlik 4.2 (Drössler ve diğerleri, 2003).

$$\frac{\tau_{FQ}}{\tau_F} = 1 + K_{sv}[Q] = 1 + k_q\tau_{FQ}[Q] \quad (4.2)$$



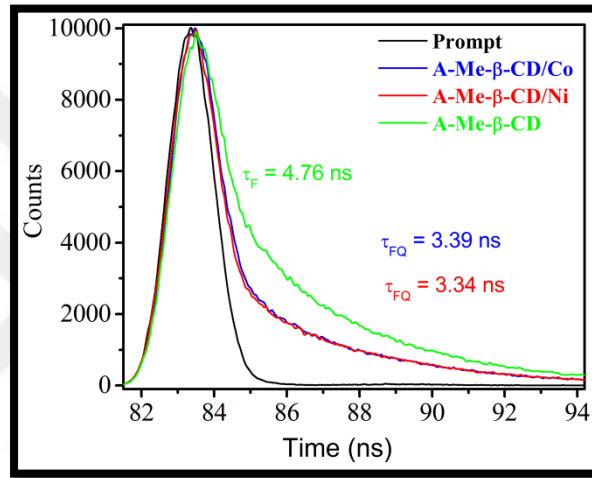
Şekil 4.5. Ağır metal yokluğunda NAP- Me-β-CD kompleksinin yarı ömür ölçümü

Aynı zamanda ölçümle bulunan floresans yarı ömür değeri kullanılarak, bimoleküler sönmleme hız sabiti de bulunabilir. Sönmleyici reaktifin yokluğunda ölçülen floresans yarı ömür değeri kullanılarak, Co^{2+} ve Mn^{2+} için bimoleküler sönmleme hız sabitleri yani k_q değerleri sırasıyla, $11,69 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ ve $1,30 \times 10^{11} M^{-1}s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler difüzyon hız sabiti değerinden büyüktür. Değerlerin büyük olması, buradaki sönmleme olayının mekanizmasının sadece moleküler dinamik difüzyona bağlı olmadığını göstermektedir. Literatüre göre bir organik molekölün singlet hali ya da durumuyla ilişkili bimoleküler sönmleme olayı daha çok uzun aralıklı Förster enerji transferine veya elektron transferine dayanmaktadır (Wu ve diğerleri, 2003). Eşitlik 4.3 ifadesi kullanılarak yaklaşık sönmleme aktivasyon enerjisi de hesaplanabilir (Baggott ve Pilling, 1980).

$$k_q = Z_{12} \left(\frac{-\Delta E}{RT} \right) \quad (4.3)$$

Buradaki k_q bimoleküler sönmleme hız sabitini, Z_{12} bir çözelti için yaklaşık $10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ olan çarpışma sayısını, $R= 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ve T kelvin cinsinden sıcaklık değerini ifade etmektedir.

A-Me- β -CD kompleksinin sönmleyici varlığında (ağır metal) ve yokluğunda yarı ömür değerleri okundu Şekil 4.6.

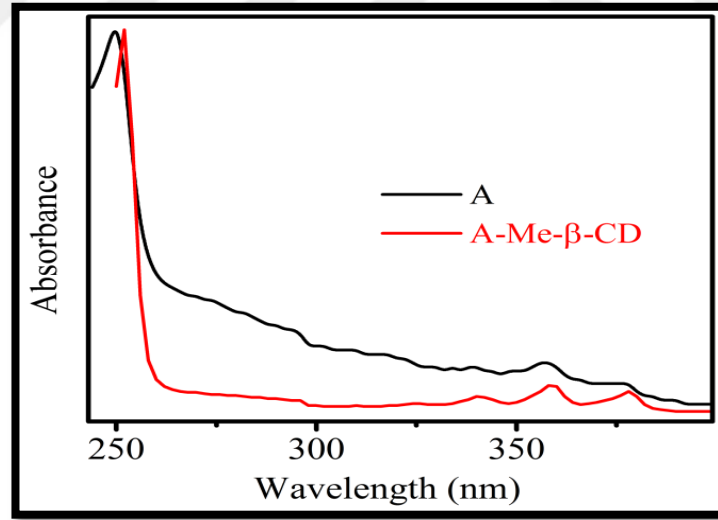


Şekil 4.6. A-Me- β -CD kompleksinin ağır metal varlığında ve yokluğunda yarı ömür ölçümü

Sönmleyicinin yokluğunda ölçülen yarı ömür değeri kullanılarak Co^{2+} ve Ni^{2+} için bimoleküler sönmleme hızı sabitleri yani, k_q değerleri $(6,6 \pm 0,3) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ve $(12 \pm 1) \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, hesaplanmıştır. Bu değerler difüzyon hızı sabiti değerinden daha büyük değildir. Sönmleme mekanizması moleküler dinamik difüzyona bağlıdır. Hesaplanan bimoleküler sönmleme hızı sabiti değeri yaklaşık olarak $6,6 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ eşit olduğunda olayın difüzyon kontrollü gerçekleştiği söylenebilir. Burada, bu değerlerin her iki metal için de yaklaşık olarak eşit olduğu görülmektedir. Sönmleme aktivasyon enerji değerleri yaklaşık olarak Co^{2+} için $6,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Ni^{2+} için de $5,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Baggott ve Pilling, 1980) .

4.1.4. UV-Vis spektral analiz

Kompleks oluşumu konuk molekülün absorpsiyon spektrumunda bir değişikliğe yol açar (Marzouqi ve diğerleri, 2006). Spektral değişiklikler sırasında konuk molekülün kromoforu sulu ortamdan polar olmayan siklodekstrine aktarılır. Konuğun elektronik enerji seviyelerinin düşmesi siklodekstrin ile doğrudan etkileşimden ya da çözünen moleküllerin dışlanması veya ikisinden de kaynaklanabilir (Uekama ve diğerleri, 1982). Dahil olan konukların UV spektrumunda küçük değişimler gözlemlenir, bu yöntem genellikle dahil olma komplikasyonlarını yani inklüzyon kompleksleri tespit etmek için kullanılır (Singh ve diğerleri, 2010). Hipsokromik ya da batokromik kaymaları veya λ_{max} değişiklik olmadan absorpsiyondaki artışlar kompleksin oluşumunda siklodekstrin ile antrasen arasındaki etkileşimin kanıtı olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.7’de antrasenin ve inklüzyon kompleksin absorpsiyon spektrumu gösterilmiştir. Açıklandığı gibi UV spektrumundaki en küçük kayma bile inklüzyon kompleks oluşumunu gösterir.

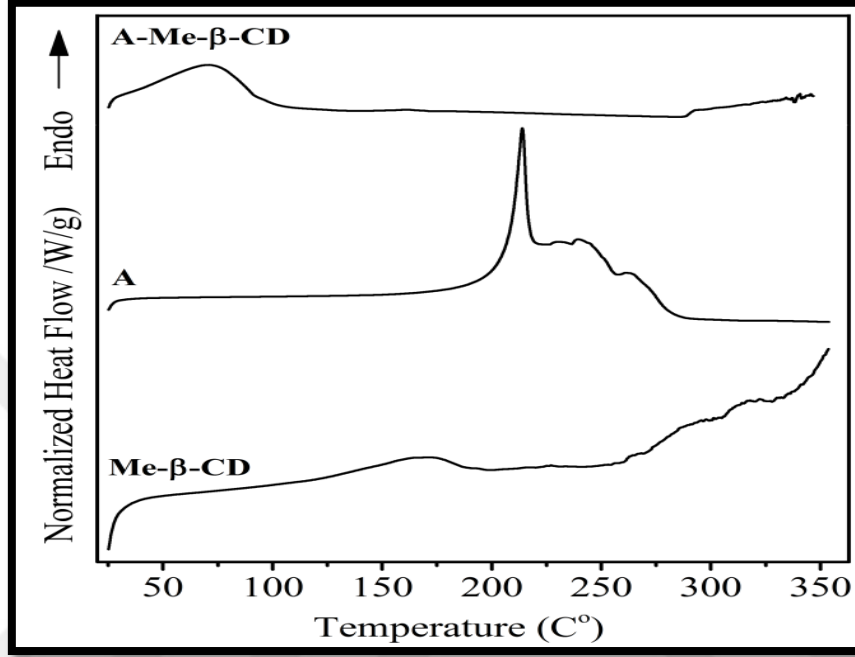


Şekil 4.7. Antrasen ve A-Me- β -CD komplekslerinin soğurma spektrumları

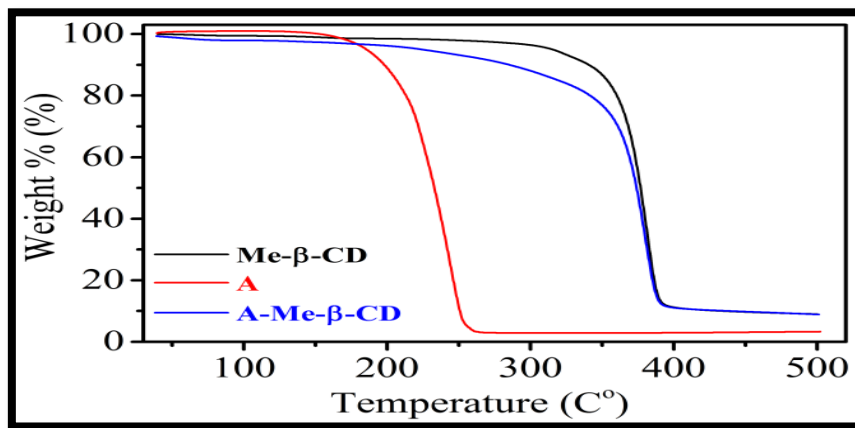
4.1.5. Termal analiz

Numunelerin DSC termogramları aşağıda Şekil 4.8’de gösterildiği gibidir. DSC termogramında antrasenin karakteristik endotermik piki, Li ve diğerleri tarafından belirtildiği gibi 215°C’dir. DSC termogramlarının en çarpıcı özelliği antrasen için yaklaşık 215°C’de gözlemlenen erime pikinin inklüzyon kompleks olan A-Me- β -

CD'nin termogramında gözlemlenmedi. Bu erime pikinin ortadan kaybolması büyük ölçüde inklüzyon kompleksin amorf yapıda olmasıyla ilişkilendirilebilir. Buna kanıt olarak hem DSC hem de TG eğrilerinde kompleksin 300°C'de bozulmaya başlaması ve kütle kaybı olması gösterilebilir.



Şekil 4.8. Me-β-CD, antrasen (A) ve inklüzyon kompleksin DSC termogramı (DSC,sıcaklık doğruluk: ± 0,1°C)



Şekil 4.9. Me-β-CD, antrasen (A) ve inklüzyon kompleksi TGA bozulma eğrileri(sıcaklık doğruluk: ± 1°C ve denge doğruluk: ±% 0,02)

Yukarıda gösterilen TG eğrilerinden görüldüğü gibi Şekil 4.9, kompleksin termal kararlılığı Me- β -CD'den daha düşüktür. Bu, bir inklüzyon kompleks yerine Me- β -CD'nin varlığına bağlı olabilir. Ayrıca ilk başlangıç kompleksin bozunması için sıcaklık büyük ölçüde yaklaşık 150°C kadar arttırıldı. Bu, antresen ve Me- β -CD kompleks oluşumunu teşvik eder.

4.2. Öneriler

Çalışmanın ilk kısmı olan NAP-Me- β -CD inklüzyon kompleksi başarılı bir şekilde oluşturuldu ve karakterizasyonu yapıldı. Inklüzyon komplekslere katılan ağır metallerin sönmleme etkisi floresans spektroskopisi ile incelendi. Co^{2+} , Mn^{2+} a göre daha fazla sönmleme etkisi gösterdi. Birçok geçiş metal iyonu floresans özellik göstermemektedir. Ancak bu çalışmada hazırlanan prob molekül sayesinde, uyarılmış düzeyde metal ve prob molekül arasındaki fotofiziksel özellikler kolayca izlenebilmiştir. Sönmleyicinin varlığında ve yokluğunda inklüzyon komplekse ait floresans yarı ömür değerlerinin dinamik sönmlemeye işaret etmesine rağmen, bimoleküler sönmleme ve difüzyon hız sabitlerine bakıldığında, sönmlemede tek başına moleküler dinamik difüzyonun etkin olmadığını, Förster enerji transferi veya elektron transferinin de etkin olabileceği belirlenmiştir.

İkinci kısım olarak daha önceden referans alınan bir çalışma olan antrasen inklüzyon kompleksin kurşun ve kadmiyum metallerinin sönmleyici etkisi araştırılmıştı. Elektronegativite farkına göre iki metal arasında sönmleme etkisi artmıştır. Bu çalışmada kullanılan Nikel ve Kobalt metallerinin elektronegativiteleri sırasıyla 1,99 ve 1,88'dir. Görüldüğü gibi bu değerler birbirlerine oldukça yakındır. Dolayısıyla sadece bu iki metalin sönmleme etkisinin yalnızca elektronegativitelerinden değil başka bir mekanizma etkisinin olup olmadığını gözlemlemek amacıyla inklüzyon kompleks yeniden sentezlendi. Kompleksin termal ve spektroskopik karakterizasyonu DSC-TGA, FT-IR ve UV-Visible spektroskopisi ile yapıldı. Prob molekülü sayesinde, Co^{2+} ve Ni^{2+} nın söndürme etkisi araştırılmıştır. Stern-Volmer ve bimoleküler hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca sönmleyici reaktifin varlığında ve yokluğunda yarı ömür değerleri ölçüldü. Tüm bu ölçümler ve hesaplamalar sonucunda buradaki sönmleme olayının difüzyon kontrollü dinamik sönmleme

olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda Tauc grafiğinde elektronların inklüzyon kompleksi içindeki florofor grubundan metale geğtiği gösterildi.



KAYNAKLAR

Abdel-Shafi, A.A. *Spectrochim, Acta A.* 2007, **66**, 732-738.

Adhikary R., Application of fluorescence spectroscopy: excitedstate dynamics, food-safety, and disease diagnosis, Yüksek Lisans Tezi, Iowa State University, Ames, 2011, **37-38**.

Albani J.R., Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, 1st Blackwell Publishing, United Kingdom, 2007.

Apaydın A., Sanayiden Kaynaklanan Toprak Kirliliğinin Araştırılması: Samsun - Tekkeköy Bölgesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, **4-6**.

Ay U., Şarlı S.E. , Investigation by Fluorescence Technique of the Quenching Effect of Co⁺² and Mn⁺² Transition Metals on Naphthalene-Methyl-Beta-Cyclodextrin Host-Guest Inclusion Complex , *Journal of Fluorescence*, 2018, **28**:1371-1378.

Baggott J.E., Pilling M.J.: Temperature dependence of excited-state electron-transfer reactions quenching of RuL₃²⁺ emission by copper(II) and europium(III) in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 3012–3019.

Bakar C, Baba A. Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu. 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı. 2009,162-85.

Brusseau M.L., Wang X.J., Hu Q., *Int. J. Environ. Sci. Te.*, 1994, **28**, 952-956.

Drössler P., Holzer W., Penzkofer A., Hegemannb P. *Chemical Physics* 286, 2003, 409–420.

Evans C.H., Partyka M., Van Stam, J., Naphthlene complexation by β -Cyclodextrin: Influence of Added Short Chain Branched and Linear Alcohols, *J. Incl. Phenom. Macro.*, 2000, **38**, 381-396.

Heavy metal toxicity symptoms. [http://www.voltahealth.com/Heavy-Metal-Test-Kit-by-Nissen-Medica-\(2-tests\)](http://www.voltahealth.com/Heavy-Metal-Test-Kit-by-Nissen-Medica-(2-tests)). (Ziyaret tarihi: 14.01.2017).

Farooq M, Anwar F, Rashid U, Appraisal of heavy metal contents in different vegetables grown in the vicinity of an industrial area, *Pak J Bot.* 2008, 40:2099-106.

Gao S.X., Wang L.S., Huang Q.G., Han S.K., *Chemosphere*, 1998, 37, 1299-1305.

Greene L, Elzey B, Franklin M, Fakayode S.O., Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and chiral-PAH analogues-methyl- β -cyclodextrin guest-host inclusion complexes by fluorescence spectrophotometry and multivariate regression analysis, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 174:316-325.

Güler Ü.A., Can Ö.P., Kimyasal Kontaminantların Çevre Sağlığı ve Gıda Güvenliği Üzerine Etkileri, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2017, 2536-4383.

Jadhav G.S., Vavia P.R., Physicochemical, in silico and in vivo evaluation of a Danazol- β -cyclodextrin complex. *Int. J. Pharm.* 2008, **352**, 5–16.

Jameson D.M., Introduction to Fluorescence, CRC Press, New York, 2014.

Jenne E.A. Adsorption of metals by geomeia variables, mechanisms, and model applications, Academic Press, 1998. ([http:// www.apnet.com](http://www.apnet.com)).

Kafadar F., Saygıdeğer S. Gaziantep İlinde Organize Sanayi Bölgesi Atık Suları İle Sulanan Bazı Tarım Bitkilerinde Kurşun (Pb) Miktarlarının Belirlenmesi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 2010, 27310. *Ekoloji* 19, 75, 41-48, Gaziantep.

Kartal G., Güven A., Kahvecioğlu Ö., Timur S., Metallerin Çevresel Etkileri –II, İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2004.

Kılıçaslan E., Elektrolitik Mangan Üretiminde Kullanılan Mangan Sülfat Çözeltisinin Yüksek Karbonlu Ferromanganın Liçi Yoluyla Eldesi ve Proses Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 5-19.

Kumar A., Kumar A., Sharma. G., Al-Muhtaseb A.H., Nausha, Mu., Ghfar A.A., Stadler F.J., Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment. *Chem. Eng. J.* 2018, **334**, 462-478.

Lakowicz, J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edn. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2006.

Lakowicz, J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd edn. Plenum Press, New York, 1999.

Lakowicz J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1983.

Marzouqi A.H.A., Shehatta I., Jobe B., Dowaida, A., Phase solubility and inclusion complex of Itraconazole with β -cyclodextrin using supercritical carbon dioxide. *J. Pharm. Sci.* 2006, 95, 292–304.

Montalti M., Credi A., Prodi L., Gandolfi M.T., Handbook of Photochemistry, 3rd ed., CRC Press, New York, 2006.

Morillo E., Sanchez-Trujillo M.A., Moyano J.R., Villaverde J., Gomez-Pantoja M.E., Perez-Martinez J.I, Enhanced Solubilisation of Six PAHs by Three Synthetic Cyclodextrins for Remediation Applications: Molecular Modelling of the Inclusion Complexes, Plos one, 7(9): e44137. doi:10.1371/journal.pone.0044137.

Okudan M., Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizör Atıklarına Asidik Ve Alkali Liç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2009, 6-9-13.

Önder S., Atıksular İle Sulanan Zirai Alanlardaki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2012, 3-4-11-17-24-25.

Öztürk G., Bazı Yeni Floresant İndikatörlerin Sentezi ve Spektroskopik Uygulamaları, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2008, İzmir.

PerkinElmer, An Introduction to Fluorescence Spectroscopy, PerkinElmer Inc., United Kingdom, 2000.

Padhan P., Sethy A., Behera P.K., Host-guest interaction between Ofloxacin- β -Cyclodextrin complexes in acidic and neutral pH: A fluorescence quenching study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 337 :165-171.

Rajagopalan N., Chen S.C., Chow W.S.: A study of the inclusion complex of Amphotericin-B with γ -cyclodextrin. *Int. J. Pharm.*, 1986, **29**, 161–168.

Roda G., Arnoldi S., Casagni E., Cas D.E., Silva L., Carini M., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lipstick by gas-chromatography coupled to mass spectrometry: A case history, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 165:386-392.

Sauer M., Hofkens J., Enderlein J., Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles, 1st ed., 2011, DOI:10.1002/9783527633500.

Seven, T., Can, B., Darendel, B.N., Ocak, S., Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2018, Sayı 1(2): 91-103.

Singh R., Bharti N., Madan J., Hiremath S.N., Characterization of cyclodextrin inclusion complexes: a review, *J. Pharm. Sci. Technol.*, 2010, **2**, 171–183.

So P.T.C., Dong C.Y., Fluorescence Spectrophotometry, Encyclopedia of Life Sciences, Nature Publishing Group, United Kingdom., 2001.

Stanculescu I., Dobrica I., Mandravel C., Mindrila G., Analele Universității din București – Chimie (serie nouă), 2010, **19**, 47 – 52.

Şarlı S.E. , Ay U , An Experimental Study to Synthesize and Characterize Host–Guest Encapsulation of Anthracene, and the Quenching Effects of Co and Ni, *Journal of Solution Chemistry*, 2019, **48**:1535–1546.

Uekama K., Fujinaga T., Otagiri M., Hirayama F., Yamasaki M., Inclusion complexations of steroid hormones with cyclodextrins in water and in solid phase. *Int. J. Pharm.*, 1982, **10**, 1–15.

URL-1: <https://slideplayer.biz.tr/slide/9177965/> (Ziyaret tarihi: 12 Aralık 2018).

URL-2: <https://images.app.goo.gl/QsvZXgKSaZKSFjaDA> (Ziyaret tarihi: 15 Aralık 2018).

URL-3:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/931> (Ziyaret tarihi: 8 Kasım 2019).

URL-4: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (Ziyaret tarihi: 8 Kasım 2019).

URL-5: <http://www.astrochem.org/data/napH2O.php> (Ziyaret tarihi: 10 Eylül 2018).

URL-6:<https://www.chem.uzh.ch/de/study/download/year2/che211.html> (Ziyaret tarihi: 22 Ağustos 2018).

Ustaoğlu A., Ön Ozonlamamanın Mn(II) Konsantrasyonunun Verimi Üzerindeki Etkinliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003, İstanbul, **25**.

Wu A., Shen X., Gao H., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 2007, **185**, 144-149.

Yang H., Ra G., Yan J., Zhang H., Hu X., *Journal of Luminescence*, 2018, **33**, 349-355.

Ye C.P., Ding X.X., Li W.Y., Mu H., Wang W., Feng J., Determination of crystalline thermodynamics and behavior of anthracene in different solvents. *AIChE J.*, 2018, **64**, 2160–2167.

Zhang Y., Xu H., Ma X., Shi Z., Yin J., Jiang X., *Macromol. Rapid Commun.* 2016, **37**, 998-1004.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

Ay U., Şarlı S.E., Investigation by Fluorescence Technique of the Quenching Effect of Co⁺² and Mn⁺² Transition Metals on Naphthalene-Methyl-Beta-Cyclodextrin Host-Guest Inclusion Complex , Journal of Fluorescence, 2018, **28**:1371-1378.

Şarlı S.E. , Ay U , An Experimental Study to Synthesize and Characterize Host-Guest Encapsulation of Anthracene, and the Quenching Effects of Co and Ni, Journal of Solution Chemistry, 2019, **48**:1535–1546.



ÖZGEÇMİŞ

Sinem Ezgi Şarlı, 1992 yılında Kocaeli İzmit'te doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2012 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2016 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

