

Yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevinin sentezi ve metal iyonlarına karşı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi

Sait MALKONDU^{1*}, Serkan ERDEMİR², Serkan EYMUR³, Seydahmet ÇAY⁴

Öz

Bu çalışmada, sinyal birimi olarak trifenilamin, metal iyon algılama birimi olarak tiyosemikarbazon birimleri içeren, “açık-kapalı” şeklinde çalışan, kromojenik ve fluorojenik algılayıcı olarak tasarlanan yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon (TFASC) türevi sentezlenmiştir. Hazırlanan algılayıcının metal iyonlarını tayin edebilme yeteneği absorpsiyon ve emisyon şiddetindeki değişimler aracılığıyla incelenmiştir. Algılayıcının asetonitril:su (9:1) ortamında 17 metal iyonu arasından, insan sağlığı ve çevreye oldukça zararlı olan Hg²⁺ iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Algılayıcı ve Hg²⁺ etkileştiğinde, Hg²⁺ iyonundan fluorofor birimine elektron aktarımı sonucunda, algılayıcının emisyon şiddetinde önemli bir düşüş olmuştur. Elde edilen sonuçlar sentezlenen algılayıcının Hg²⁺ iyonunun belirlenmesinde ve tayininde kromojenik ve fluorojenik bir algılayıcı molekül olarak kullanılabilceği göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Trifenilamin, Spektroskopisi, Fluorometri, Cıva, Tayin

Synthesis of a new triphenylamine dithiosemicarbazone derivative and investigation of its spectroscopic properties toward metal ions.

Abstract

In the present study, a new triphenylamine dithiosemicarbazone derivative (TFASC), which is designed as chromogenic and fluorogenic receptor, works in “on-off” system, and includes triphenylamine as signal unit and thiosemicarbazone groups as a metal ion probing unit has been synthesized. The ability of the prepared receptor to detect metal ions has been evaluated by the changes in its absorption and emission intensity. The receptor demonstrates high selectivity and sensitivity for Hg²⁺, which is highly harmful to the human health and the environment, among the seventeen metal ions in a mixture of acetonitrile:water (9:1). Electron transfer from Hg²⁺ ion to the fluorophore has been occurred upon the receptor and Hg²⁺ interacts under excitation, followed by decreasing the emission intensity of fluorophore significantly. The results show that the synthesized receptor can be used as chromogenic and fluorogenic sensory molecule for the determination and detection of Hg²⁺ ions.

Keywords: Triphenylamine, Spectroscopy, Fluorometry, Mercury, Detection

¹Giresun Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, sait.malkondu@giresun.edu.tr

²Selçuk Üniversitesi, Kimya Bölümü, Konya, Türkiye, serdemir82@selcuk.edu.tr

³Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, serkan.eymur@giresun.edu.tr

⁴Giresun Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, seydahmet.cay@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-6806-4188>

²<https://orcid.org/0000-0003-0790-0549>

³<https://orcid.org/0000-0003-3346-6010>

⁴<https://orcid.org/0000-0003-0045-8217>

1. Giriş

Metal iyonları, fizyolojik ve biyolojik işlevleri nedeniyle canlı sistemlerde ve çevresel süreçlerde birçok kritik role sahiptir (Duruibe ve ark., 2007). Bu iyonlar arasında cıva ve bileşikleri endüstride önemli roller oynamasına rağmen en yaygın ana kirletici ve tehlikeli maddeler arasında yer alır (H. Chen ve ark., 2015; Unterbrunner ve ark., 2007). Cıva insan vücudunda biriktiğinde beyne, sinir sistemine, endokrin sisteme girerek ciddi hasarlara yol açar (Carocci ve ark., 2014; Khaniki ve ark., 2005; Sarikaya ve ark., 2010). Biyo-moleküllerdeki tiyol gruplarına yüksek ilgisi nedeniyle hücre fonksiyon bozukluğuna ve sonrasında ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir (Johnson, 1982). Dolayısıyla, cıva iyon seviyesinin tayin edilmesi için seçici algılayıcı moleküllerin tasarımı önem kazanmıştır (Güney ve ark., 2010; Kim ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2008). Söz konusu algılayıcı moleküller birçok analitik aygıttaki ölçme sisteminin elzem bileşeni olarak görev yapan organik reaktiflerdir. Bu reaktifler optik, elektrokimyasal sensörlerde ve ayrıca hassas tayin yapılacak çeşitli kromatografik metotlarda kullanılırlar (Spichiger-Keller, 2008). Metal iyon seviyesini ölçmek için indüktif çiftleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (Becker ve ark., 2007), indüktif çiftleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (Liu ve ark., 2005) ve atomik absorpsiyon/emisyon spektroskopisi (Gonzales ve ark., 2009) gibi bazı metotlar kullanılmaktadır. Bu metotların üstün yönleri olmakla birlikte, büyük cihaz ve eğitimli uzman gereksinimi, arazide ölçüm yapamama, canlı hücre içerisinde görüntü alamama gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Bununla birlikte, floresans metodu anlık gözlem yapma, arazide tayin ve biyo-görüntüleme gibi avantajları sayesinde biyoloji, gıda ve çevresel kimya gibi birçok bilim alanında ön plana çıkmaktadır (Erdemir ve ark., 2015; Erdemir ve ark., 2016; Erdemir ve Malkondu, 2021; Erdemir ve ark., 2022; Erdemir, Oguz, ve ark., 2021; Malkondu ve ark., 2014, 2015).

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, dikarboksilli asitlerin tanınmasında trifenilamin temelli algılayıcılar ilk kez kullanmıştır (Ghosh ve ark., 2006). Bu algılayıcı moleküllerin dikarboksilli asitlerin zincir uzunluğuna göre seçimli davranış sergilediği tespit edilmiştir. Diğer bir çalışmada, siyanür anyonunu tespit etmek için trifenilamin disiyano vinil temelli yeni bir algılayıcı sentezlenmiş ve nanomolar seviyedeki siyanür anyonunu tespit edebilme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir (Qu ve ark., 2013). Önceki çalışmamızda ise birçok metal iyonu yanında Hg^{2+} iyonuna karşı seçimli kolorimetrik özellik gösteren trifenilamin-kaliks[4]aren temelli yeni bir algılayıcı molekülün sentezi ve spektrofotometrik özellikleri rapor edilmiştir (Erdemir ve ark., 2013). Diğer bir çalışmamızda, mevcut algılayıcının semikarbazit türevinin Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı reaksiyon tabanlı bir algılama davranışı sergilediği belirlenmiştir (Malkondu ve ark., 2014). Yapılan çalışmalar incelendiğinde, mevcut algılayıcı bileşiklerin farklı performanslar gösterdiği görülmekle birlikte, seçicilik ve hassasiyet yönünden geliştirilmesi gereken yönlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır.

Dolayısıyla, bu çalışmada metal iyonlarının seçici ve hassas olarak tayininde kolorimetrik ve floresans algılayıcı olarak kullanılabilen ekonomik ve kısa sentez basamaklarından elde edilen yeni bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türeği tasarlanmıştır. Sentezlenen algılayıcı molekül, liganttan metale yük transferi (LCMT) sistemine dayalı olarak çalışmaktadır. Elde edilen sonuçlar, yeni algılayıcı molekülün Hg^{2+} iyonunu kolorimetrik ve/veya fluorimetrik olarak çözelti ortamında tayin edebilme potansiyelinin olduğuna işaret etmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasal Materyaller ve Enstrümental Teknikler

Sentez ve ölçüm işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka şirketlerinden temin edildi. Ticari olan kimyasal maddeler ön saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Reaksiyonlar, ince tabaka kromatografisi (Merck 60 Kieselgel F 254) ile UV lambası altında izlendi.

Sentezlenen bileşiklerin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Varian 400 MHz spektrometresinde $CDCl_3$ veya $DMSO-d_6$ çözücülerini kullanılarak alındı. Kimyasal kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirtilmiştir. Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 spektrofotometresinde alındı. UV-vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometresinde alındı. Floresans spektrumları Perkin Elmer LS 55 floresans spektrofotometresinde alındı.

Algılayıcı, $Hg(ClO)_4$ ve diğer bazı metal iyonların perklorat tuzlarının 10.0 mM konsantrasyonda stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltilerden uygun oranlarda seyreltilerek, algılayıcı bileşiğin metal iyonlarına karşı verdiği tepkiler UV-Vis ve floresans spektrofotometresinde incelendi.

2.2. Sentezler

2.2.1. 4,4'-Diformil trifenilamin (2)

Bu bileşik literatürde belirtilen metoda göre sentezlendi (Lai ve ark., 1997). Verim: 4.80 g (%79). E.n.: 140-142 °C. FT-IR (katı, ATR) ν_{max} 3066, 3037 (C-H, arom.), 2803, 2733 (C-H, alif.), 1686 (C=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 9.89 (s, 2H, CHO), 7.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.39 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.20-7.15 (m, 6H, ArH).

2.2.2. 4,4'-bis((2-tiyokarbamoilhidraziniliden)-metil)trifenilamin (TFASC)

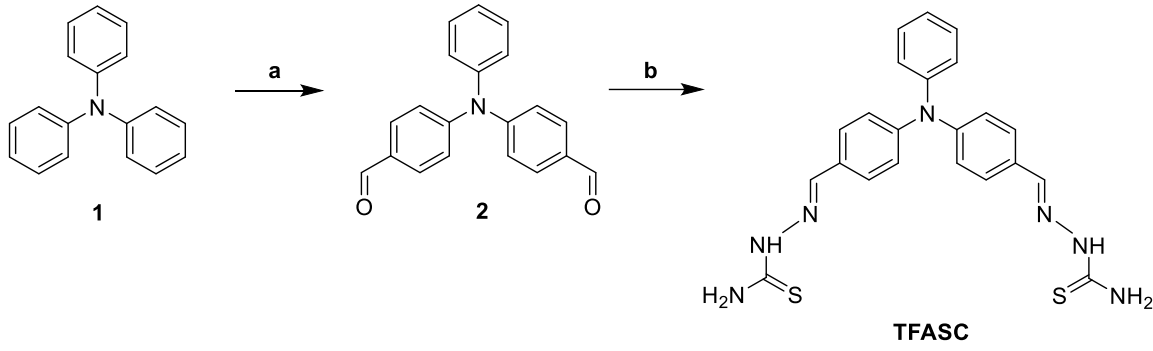
Bu bileşik orijinal olup, literatürde benzer bileşikler için belirtilen metotlara uygun olarak sentezlendi. 4,4'-Diformil trifenilamin (**2**) (0.60 g, 2.0 mmol) ve tiyosemikarbazitin (0.46 g, 5.00 mmol) etanol (20 mL) içerisindeki karışımı 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun gelişimi ince tabaka kromatografisi ile gözlemlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, meydana gelen karışım süzüldü, katı kısım su ile yıkandı ve sonrasında metil alkolden kristallendirildi. Açık kahverengi kristaller elde edildi. Verim: (0.70 g, 78%). E.n.: 240 °C (bozunarak). Elementel Analiz: Teorik C₂₂H₂₁N₇S₂: C, 59.04; H, 4.73; N, 21.91; S, 14.33, Bulunan: C, 58.91; H, 4.96; N, 22.02; S, 14.25. IR (ATR-katı, ν_{\max} cm⁻¹) 3462, 3311, 3152 (N-H); 3012, 2979 (C-H); 1592 (C=N), 1581 (C=C), 1366 (C=S). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 11.38 (s, 2H, NH, D₂O ile değişebilen), 8.16 (s, 2H, CONH- β , D₂O ile değişebilen), 8.00 (s, 2H, CH=N), 7.90 (s, 2H, CONH- α , D₂O ile değişebilen), 7.71 (d, J = 8.75 Hz, 4H, ArH), 7.38 (t, J = 7.90 Hz, 2H, ArH), 7.17 (t, J = 7.40 Hz, 1H, ArH), 7.11 (d, J = 7.44, 2H, ArH), 6.99 (d, J = 8.75 Hz, 4H, ArH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 182.77, 153.20, 151.29, 147.06, 146.98, 135.07, 133.79, 130.64, 129.78, 128.08.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentez ve karakterizasyon

Algılayıcı bileşiğin hazırlanmasındaki aşamalar sırasıyla, başlangıç maddesi trifenilamin (**1**) bileşiğinin trifenilamin dialdehit türevine (**2**) ve sonrasında tiyosemikarbazit ile ditiyosemikarbazon türevine (TFASC) dönüştürülmesidir (Şekil 1).

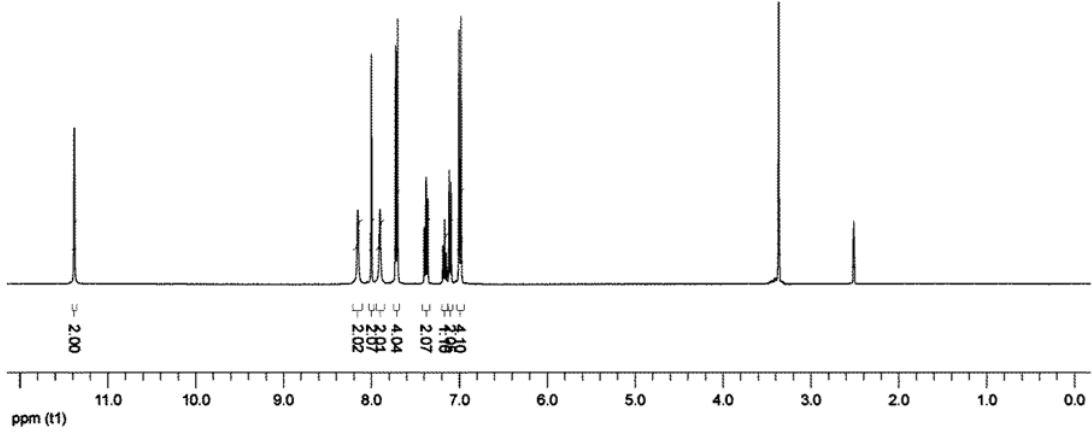
İlk basamakta trifenilamin bileşiğinden yola çıkılarak Vilsmeier–Haack formilasyonu aracılığıyla %79 verimle trifenilamin dialdehit türevi (**2**) elde edilmiştir. İkinci basamakta dialdehit türevinin tiyosemirkarbazit ile kondensasyon reaksiyonundan %84 verimle trifenilamin ditiyosemikarbazon türevi (**3**) elde edilmiştir.



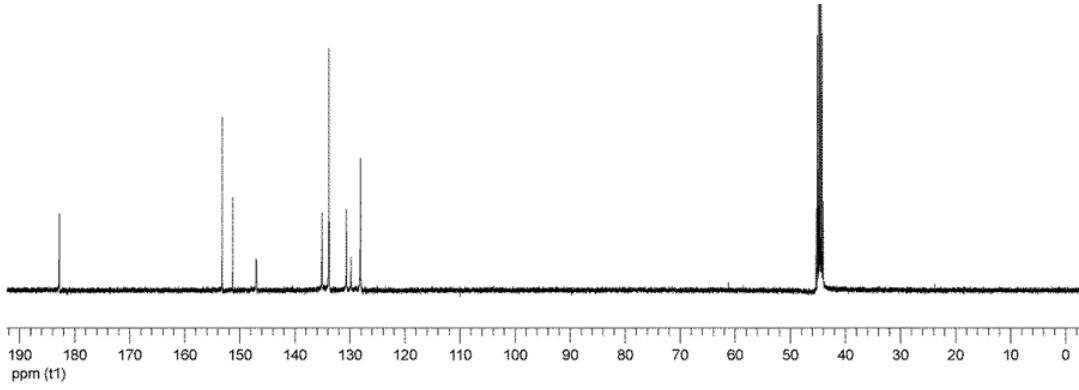
Şekil 1. Algılayıcı bileşiğin sentezi, a) POCl₃, DMF; b) tiyosemikarbazit, ısı

Bileşiklerin yapıları ¹H, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları aracılığıyla aydınlatıldı. Çıkış bileşiği, trifenilaminin (1) 4,4'-diformil trifenilamine (2) dönüşümü ¹H NMR spektrumunda aldehit fonksiyonuna ait (-CHO) sinyalin δ 9.89 ppm de gözlenmesi ile doğrulandı. Aromatik protonlara ait sinyaller ise δ 7.77-7.15 ppm aralığında dublet, triplet ve multipler olarak gözlemlendi. İnfrared spektrumunda aldehit fonksiyonuna ait gerilme titreşim bandının 1686 cm⁻¹'de gözlenmesi bu dönüşümün gerçekleştiğini desteklemiştir.

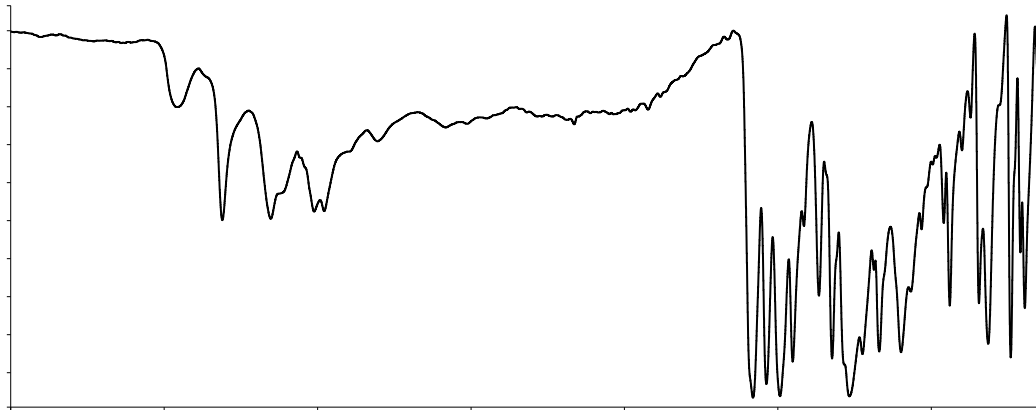
Bu aşamadan sonra 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiği tiyosemikarbazit ile etkileştirilerek 4,4'-bis((2-tiyokarbamoilhidraziniliden)-metil)trifenilamin (3) elde edildi. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiğinin spektrumunda δ 9.89 ppm de gözlenen aldehit fonksiyonuna ait (-CHO) sinyalin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 2). Bununla beraber, amit grubuna ait proton (-NH-) sinyali δ 11.38 ppm de gözlenmiştir. Diğer amit grubunun alfa ve beta protonlarına ait sinyaller ise sırasıyla δ 7.90 ve 8.16 ppm de gözlenmiştir. İmin bağının varlığına işaret eden proton (-CH=N-) sinyalinin δ 8.00 ppm de gözlenmesi bu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Aromatik protonlara ait sinyaller ise δ 7.71-6.99 ppm aralığında dublet ve triplet olarak gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde bileşiğin yapısına göre beklenen on farklı karbon atomuna ait on adet sinyal gözlenmesi ile bileşiğin yapısı desteklenmiştir (Şekil 3). İnfrared spektrumunda 3462, 3311 ve 3152 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen bantlar N-H titreşim frekanslarına aittir (Şekil 4). Aromatik halkalara ait C-H titreşimleri 3012 ve 2979 cm⁻¹ bölgesinde görülmüştür. İmin grubuna ait C=N titreşim bandının 1592 cm⁻¹'de gözlenmesi bileşiğin yapısını desteklemiştir. Ayrıca, 4,4'-diformil trifenilamin (2) bileşiğinin spektrumunda 1686 cm⁻¹'de gözlenen aldehit fonksiyonuna ait gerilme titreşim bandının tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bu değerlendirmeler doğrultusunda, bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 2. Algılayıcı (TFASC) molekülün ^1H NMR spektrumu, ($\text{DMSO-}d_6$)



Şekil 3. Algılayıcı (TFASC) molekülün ^{13}C NMR spektrumu, ($\text{DMSO-}d_6$)

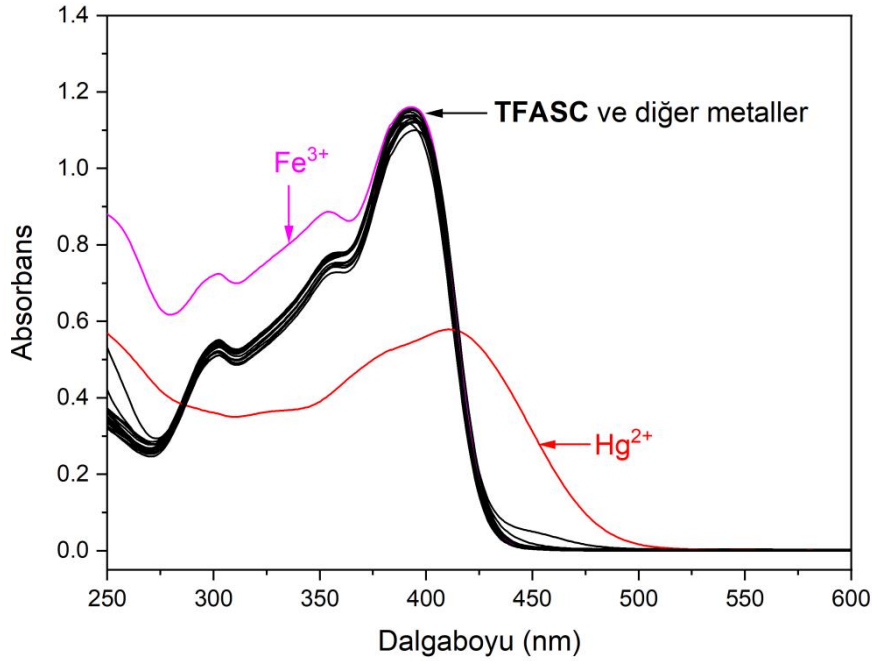


Şekil 4. Algılayıcı (TFASC) molekülün FT-IR spektrumu, (ATR, katı)

3.2. Spektrofotometrik Analizler

Bir molekülün bir analit ile etkileşmesi sonucunda molekülün fotofiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler tanıma proseslerinde oldukça ilgi çekmektedir (De silva ve ark.,1997; Prodi ve ark.,2000). Dolayısıyla bu çalışmada, trifenilamin bileşiğinin üstün fotofiziksel özellikleri göz önüne alınarak, belirli bir metal iyonu ile etkileşme yeteneğine sahip, oldukça basit fakat etkili bir trifenilamin ditiyosemikarbazon türevi (**TFASC**) tasarlanmıştır.

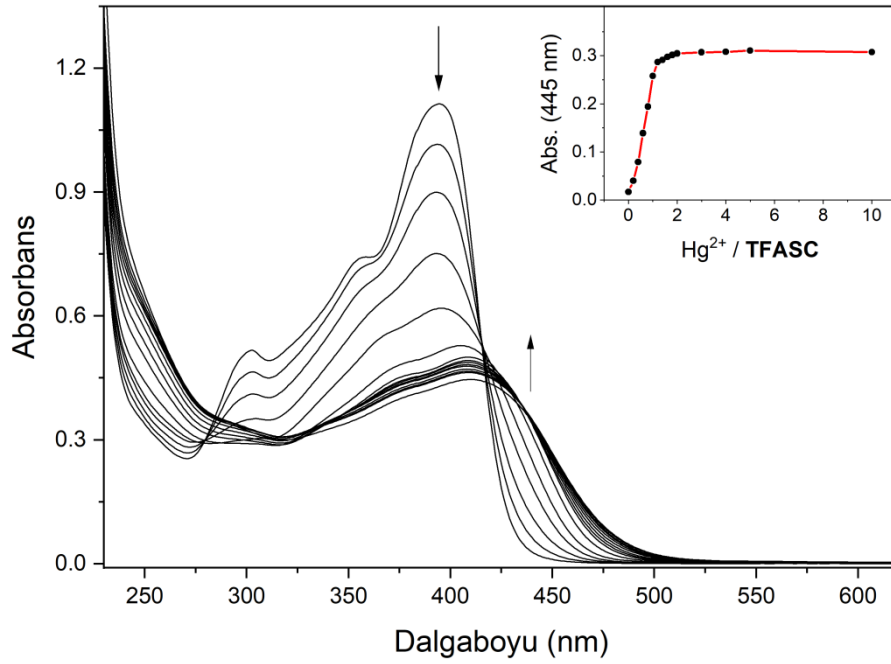
Algılayıcının metal iyon tayin yeteneği, bir dizi metal iyonuna (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} ve Pb^{2+}) karşı UV-vis spektrofotometresi aracılığıyla asetonitril/su (9/1) ortamında incelenmiştir (Şekil 5). Test edilen metal iyonları (5.0 ekivalent) algılayıcı çözeltisine ilave edilmesiyle birlikte spektral değişimler incelenmiş, Hg^{2+} iyonu haricindeki metal iyonlarının dikkate değer bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte Fe^{3+} iyonlarının az derecede girişim yaptığı görülmüştür. Dolayısıyla hazırlanan algılayıcı bileşiğin (**TFASC**) Hg^{2+} iyonu için kolorimetrik bir algılayıcı olarak kullanılabilirliği görülmektedir.



Şekil 5. Algılayıcı **TFASC** (20.0 µM) bileşiğinin oda sıcaklığında MeCN/H₂O (9/1) içerisinde 5.0 ekivalent çeşitli metal iyonlarının ilave edilmesiyle ortaya çıkan UV-vis spektrumları.

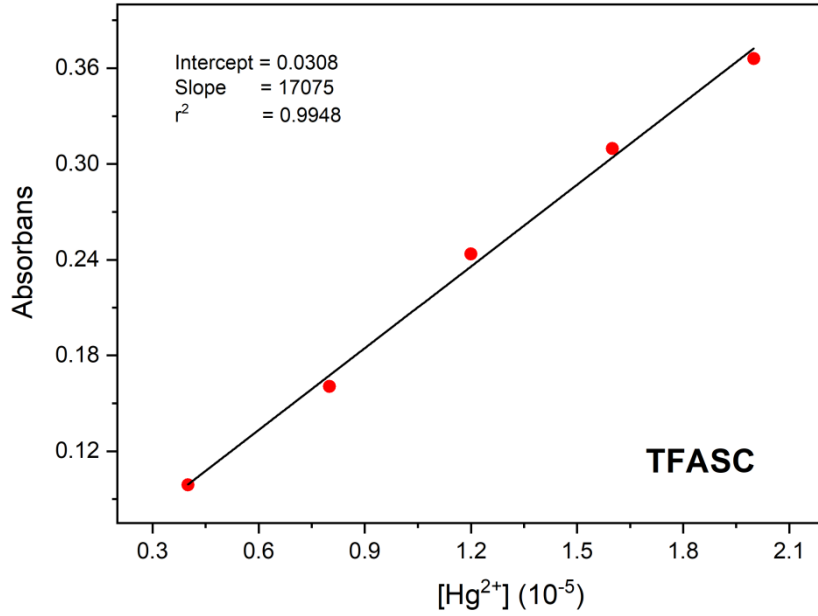
Algılayıcı **TFASC** ile Hg^{2+} arasındaki bağlanma stokiyometrisini belirlemek için, mol-oran metodu kullanıldı. Titrasyon profili **TFASC**- Hg^{2+} kompleksi için 1:1 stokiyometrik oranına işaret etmektedir (Şekil 6). Algılayıcının logaritmik kararlılık sabiti ($\log K_s$) titrasyon verilerinden faydalanılarak Harvey ve Manning metodu aracılığıyla 6.21 M^{-1} olarak hesaplanmıştır (Harvey ve

ark., 1950). Sonuçlar, diğer metal iyonlarına nazaran gözlenen seçicilik ve hassasiyetin kükürt ve cıva atomları arasındaki yumuşak-yumuşak asit-baz uyumluluğundan kaynakladığına işaret etmektedir. Pearson'nun sert-yumuşak asit-baz teorisine göre yumuşak kükürt ve azot merkezleri yumuşak bir ağır metal olan Hg^{2+} iyonunun seçimli algılanmasında en uygun seçenektir (Pearson, 1963).



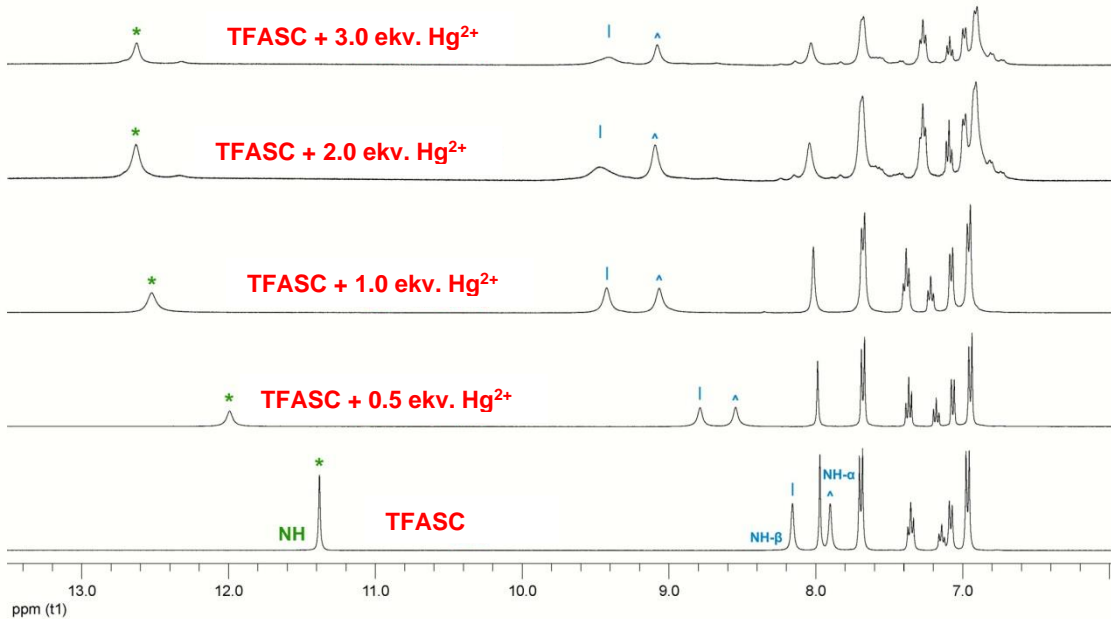
Şekil 6. Algılayıcı TFASC (20.0 μM) ile artan konsantasyonlarda Hg^{2+} (10.0 mM) iyonunun MeCN/H₂O (9/1) içerisinde UV-vis titrasyon grafiği. İç grafik: 445 nm'deki mol-oran grafiği.

Algılayıcının dedeksiyon limiti titrasyon verilerinden yararlanılarak UV-vis metot için 1.44 μM ve floresans metot için 0.24 μM olarak hesaplanmıştır (Şekil 7). Ayrıca, Hg^{2+} iyon konsantrasyonu ve absorbans arasında lineer bir değişim olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla bu sonuçlar Hg^{2+} iyonunun tanınmasında mevcut algılayıcının oldukça hassas olduğunu göstermektedir.



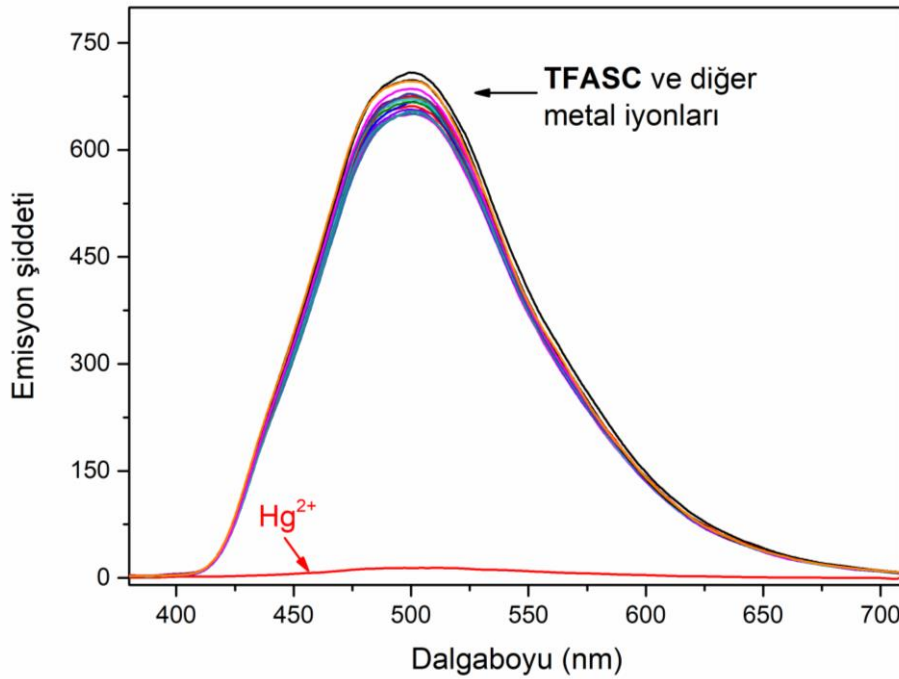
Şekil 7. Algılayıcı TFASC bileşiğinin absorbansı ile Hg^{2+} iyon konsantrasyonu arasındaki değişim.

Algılayıcı ile Hg^{2+} iyonu arasında gerçekleşen etkileşimin detaylarını öğrenebilmek amacıyla ^1H NMR titrasyon deneyleri gerçekleştirildi (Şekil 8). Artan Hg^{2+} konsantrasyonlarında tiyüüre ve imin grubuna ait proton sinyallerinde aşağı alana doğru kaymalar gözlenmiştir. Bununla birlikte, diğer sinyallerde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum Hg^{2+} iyonunun imin grubu azot atomu ve tiyosemikarbazon birimi kükürt atomu ile koordine olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 8. Algılayıcı TFASC (0.083 M, $\text{DMSO}-d_6$) çözeltisi üzerine artan oranlarda Hg^{2+} iyonu (0.83 M) ilave edildiğinde ortaya çıkan ^1H NMR spektrum değişimi.

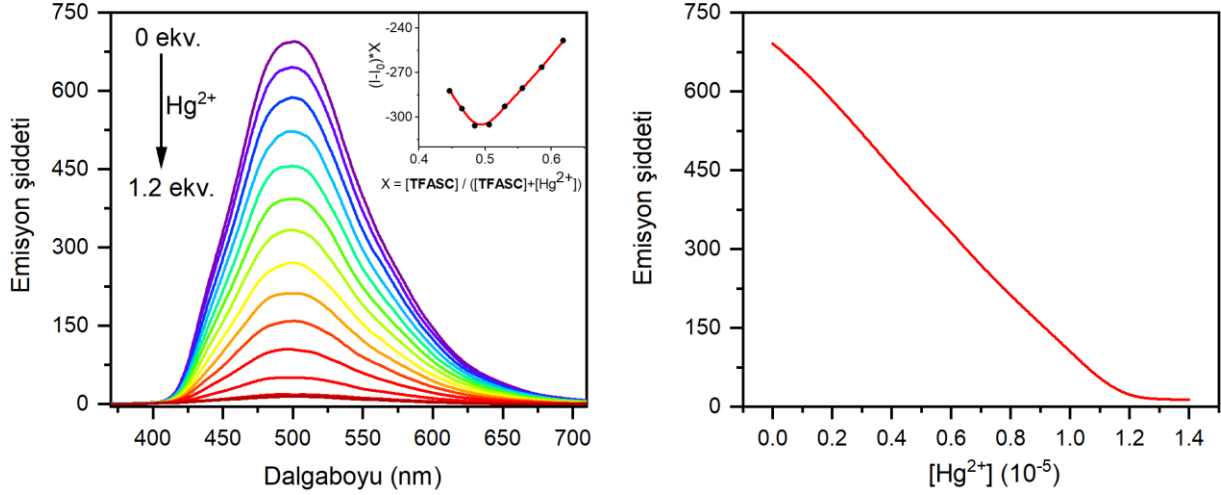
TFASC algılayıcısının çok sayıda metal iyonuna (Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} ve Fe^{3+}) karşı algılama yeteneği oda sıcaklığında MeCN/H₂O (9/1) karışımı içerisinde floresans spektroskopisi ($\lambda_{ex} = 354 \text{ nm}$) ile araştırılmıştır (Şekil 9). **TFASC** 500 nm’de şiddetli bir emisyon sergilemektedir. Bununla birlikte **TFASC** çözeltisi üzerine on yedi metal iyonu ayrı ayrı ilave edildiğinde, sadece Hg^{2+} iyonunun önemli derecede spektral değişikliğe neden olduğu gözlenmiştir. Hg^{2+} iyonu tam bir emisyon söndürücü olarak görev yapmıştır. Bu sönümlenmenin sebebi, uyarılmış durumda algılayıcının elektron verici grupları tarafından metal iyon merkezine hızlı ve etkin ışımaz bir elektron transferinin gerçekleşmesidir.



Şekil 9. Algılayıcı **TFASC** (10.0 μM) ile çeşitli metal iyonları (5.0 ekivalent) MeCN/H₂O (9/1) içerisinde etkileştiğinde ortaya çıkan emisyon değişimleri.

Hg^{2+} iyonunun (1.2 ekivalent) ilavesi, 500 nm’de gözlenen şiddetli emisyonun sönümlenmesine neden olmuştur (Şekil 10a). Bu durum Hg^{2+} iyonlarının **TFASC** ile kararlı bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Bununla birlikte test edilen diğer metal iyonları **TFASC** emisyonu üzerine kayda değer bir etki yapmamıştır. Metal iyonu ile algılayıcı bileşik ile birbirine bağlandığında spin-orbital etkileşmesi veya enerji/elektron transferi aracılığıyla floresans söndürücü olarak görev yapmaktadır (H.-Q. Chen ve ark., 2009; Khatua ve ark., 2009; Turel ve ark., 2009; Varnes ve ark., 1972). Job eğrisi **TFASC** ve Hg^{2+} iyonları arasında oluşan kompleks stokiyometrisinin 1:1 oranında olduğunu desteklemiştir. Algılayıcının Hg^{2+} iyonlarını algılama indeksi (I_0/I) 22.5 iken diğer metal iyonları için bu değer 1.3’den daha az bulunmuştur. Emisyon şiddeti ile Hg^{2+} iyonu konsantrasyonu

arasındaki değişimin lineer olması da tayin açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır (Şekil 10b). Dolayısıyla elde edilen sonuçlardan **TFASC** bileşiğinin diğer metal iyonlarıyla kıyaslandığında Hg^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği görülmektedir.



Şekil 10. **TFASC** ($10.0 \mu\text{M}$) üzerine artan konsantrasyonlarında Hg^{2+} iyonu (1.0 mM) ilave edilmesiyle $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ ($9/1$) içerisinde elde edilen floresans titrasyon grafiği (a) ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 498 \text{ nm}$). İç grafik: 498 nm 'de **TFASC** ile Hg^{2+} arasındaki Job eğrisi. Emisyon şiddetinin Hg^{2+} konsantrasyonuna göre değişimi (b).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yeni sentezlenen tiyosemirkarbazon grubu içeren algılayıcı molekül Hg^{2+} iyonu için seçimli ve uygun bir kompleksleşme yapısı sergilemiştir. Algılayıcının kimyasal yapısı ve Hg^{2+} iyonu ile etkileşimi spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Dedeksiyon limiti hesaplamaları UV-vis metot ile $1.44 \mu\text{M}$ ve floresans metot için $0.24 \mu\text{M}$ seviyesine kadar Hg^{2+} iyonunun tayin edilebileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, algılayıcının Hg^{2+} iyonunu tayin etmede kayda değer bir potansiyelinin olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu yapılardan yola çıkılarak farklı uygulamalar için yeni algılayıcı moleküller elde edilebilir. Fotofiziksel özelliklerde meydana gelen değişiklikler, yeni tanıma proseslerinin tesis edilmesine ışık tutacaktır. Ligand ve metal iyon etkileşiminin gerçekleşmesi sonucunda ligandın fotofiziksel özelliklerinde ciddi değişimler olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla bu etkilerin tasarım aşamasında dikkate alınması oldukça önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışmaya (FEN-BAP-A-170417-121) maddi destek veren Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Becker, J. S., Matusch, A., Depboylu, C., Dobrowolska, J., ve Zoriy, M. (2007). Quantitative imaging of selenium, copper, and zinc in thin sections of biological tissues (Slugs– Genus Arion) measured by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 79(16), 6074-6080.
- Carocci, A., Rovito, N., Sinicropi, M. S., ve Genchi, G. (2014). Mercury toxicity and neurodegenerative effects. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 1-18): Springer.
- Chen, H.-Q., Liang, A.-N., Wang, L., Liu, Y., ve Qian, B.-B. (2009). Ultrasensitive determination of Cu 2+ by synchronous fluorescence spectroscopy with functional nanoparticles. *Microchimica Acta*, 164(3-4), 453-458.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., ve Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 512, 143-153.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M., ve Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of physical sciences*, 2(5), 112-118.
- Erdemir, S., Kocyigit, O., ve Malkondu, S. (2015). Detection of Hg²⁺ ion in aqueous media by new fluorometric and colorimetric sensor based on triazole–rhodamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 309, 15-21.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2016). Design of Luminescent Materials with “turn-on/off” response for anions and cations. *Adv Magnetic Opt Mater*, 279-308.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2021). Dual-channel responsive fluorescent sensor for the logic-controlled detection and bioimaging of Zn²⁺ and Hg²⁺. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115279.
- Erdemir, S., ve Malkondu, S. (2022). A switch-on xanthene-triphenylamine based fluorescent and colorimetric sensor for the detection of ultra-trace Hg²⁺ in food samples and living cells. *Food chemistry*, 376, 131951.
- Erdemir, S., Malkondu, S., Kocyigit, O., ve Alici, O. (2013). A novel colorimetric and fluorescent sensor based on calix [4] arene possessing triphenylamine units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 190-196.

- Erdemir, S., Oguz, M., ve Malkondu, S. (2021). A NIR fluorescent sensor based on thiazoline-isophorone with low cytotoxicity in living cells for Hg²⁺ detection through ICT associated hydrogen bonding effect. *Analytica chimica acta*, 339353.
- Ghosh, K., ve Masanta, G. (2006). Triphenylamine-based novel PET sensors in selective recognition of dicarboxylic acids. *Tetrahedron Letters*, 47(14), 2365-2369.
- Gonzales, A., Firmino, M., Nomura, C., Rocha, F., Oliveira, P., ve Gaubeur, I. (2009). Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Analytica chimica acta*, 636(2), 198-204.
- Güney, O., ve Cebeci, F. Ç. (2010). Molecularly imprinted fluorescent polymers as chemosensors for the detection of mercury ions in aqueous media. *Journal of applied polymer science*, 117(4), 2373-2379.
- Harvey, A. E., ve Manning, D. L. (1950). Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 72(10), 4488-4493.
- Johnson, D. (1982). Role of renal cortical sulfhydryl groups in development of mercury-induced renal toxicity. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 9(1), 119-126.
- Khaniki, G. R., Alli, I., Nowroozi, E., ve Nabizadeh, R. (2005). Mercury contamination in fish and public health aspects: a review. *Pak J Nutr*, 4(5), 276-281.
- Khatua, S., Choi, S. H., Lee, J., Huh, J. O., Do, Y., ve Churchill, D. G. (2009). Highly selective fluorescence detection of Cu²⁺ in water by chiral dimeric Zn²⁺ complexes through direct displacement. *Inorganic chemistry*, 48(5), 1799-1801.
- Kim, H. N., Ren, W. X., Kim, J. S., ve Yoon, J. (2012). Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chemical Society Reviews*, 41(8), 3210-3244.
- Lai, G., Bu, X. R., Santos, J., ve Mintz, E. A. (1997). Reinvestigation of the Vilsmeier-Haack formylation of triphenylamine. *Synlett*, 1997(11), 1275-1276.
- Liu, Y., Liang, P., ve Guo, L. (2005). Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 68(1), 25-30.
- Malkondu, S., ve Erdemir, S. (2014). A triphenylamine based multi-analyte chemosensor for Hg²⁺ and Cu²⁺ ions in MeCN/H₂O. *Tetrahedron*, 70(35), 5494-5498.
- Malkondu, S., ve Erdemir, S. (2015). A novel perylene-bisimide dye as “turn on” fluorescent sensor for Hg²⁺ ion found in DMF/H₂O. *Dyes and Pigments*, 113, 763-769.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Qu, Y., Jin, B., Liu, Y., Wu, Y., Yang, L., Wu, J., ve Hua, J. (2013). A new triphenylamine fluorescent dye for sensing of cyanide anion in living cell. *Tetrahedron Letters*, 54(36), 4942-4944.
- Sarikaya, S., Karcioğlu, O., Ay, D., Cetin, A., Aktas, C., ve Serinken, M. (2010). Acute mercury poisoning: a case report. *BMC emergency medicine*, 10(1), 7.
- Spichiger-Keller, U. E. (2008). *Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications*: John Wiley & Sons.
- Turel, M., Duerkop, A., Yegorova, A., Scripinets, Y., Lobnik, A., ve Samec, N. (2009). Detection of nanomolar concentrations of copper (II) with a Tb-quinoline-2-one probe using luminescence quenching or luminescence decay time. *Analytica chimica acta*, 644(1-2), 53-60.
- Unterbrunner, R., Puschenreiter, M., Sommer, P., Wieshammer, G., Tlustoš, P., Zupan, M., ve Wenzel, W. (2007). Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*, 148(1), 107-114.
- Varnes, A. W., Dodson, R. B., ve Wehry, E. (1972). Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies. *Journal of the American Chemical Society*, 94(3), 946-950.
- Zhu, M., Yuan, M., Liu, X., Xu, J., Lv, J., Huang, C., . . . Zhu, D. (2008). Visible near-infrared chemosensor for mercury ion. *Organic letters*, 10(7), 1481-1484.