

T.C.
ISPARTA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BODİPY TABANLI İKİ MOLEKÜLÜN SENTEZİ, Cu^{2+} İYONU
İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK VE ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

Pakize GÜL

Danışman
Prof. Dr. Zeynep EKMEKÇİ

II. Danışman
Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

ISPARTA - 2024

© 2024 [Pakize GÜL]

ETİK BEYANI

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak ve bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın hazırladığım bu tez çalışmasında;

Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

24/09/2024

Pakize GÜL

.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Spektrofotometrik Analiz Yöntemleri.....	2
2.1.1. Floresans sensörler	2
2.1.1.1. BODİPY tabanlı floresans sensörler	3
2.2. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri.....	5
2.2.1. Elektrokimyasal sensörler	5
2.2.1.1. BODİPY tabanlı elektrokimyasal sensörler	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. Materyal	10
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	10
3.1.2. Kullanılan analiz cihazları.....	11
3.1.3. Spektrofotometrik sensör çalışması	11
3.1.4. BODİPY-5'in sentezi	11
3.1.4.1. Molekül (3)'ün sentezi	12
3.1.4.2. BODİPY-5'in ikinci basamak sentezi	12
3.1.5. BODİPY-6'nın sentezi	13
3.2. Elektrokimyasal Sensör Çalışması.....	14
3.2.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler	14
3.2.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu	15
3.2.2.1. BODİPY-5 ve BODİPY-6 madde derişimi	15
3.2.2.2. Döngü sayısının belirlenmesi	15
3.2.2.3. Tarama hızının belirlenmesi.....	15
3.2.2.4. Optimum pH değerinin belirlenmesi.....	16
3.2.3. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması	16
3.2.4. Su numunelerinin hazırlanması.....	16
3.2.5. Elektrotların hazırlanması ve analizi.....	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. Spektrofotometrik Analiz.....	22
4.1.1. BODİPY-6'nın absorbands ve emisyon spektrumlarının incelenmesi	22
4.1.2. BODİPY-6'nın Cu ²⁺ iyonuna karşı spektrofotometrik sensör özelliğinin araştırılması	24
4.1.3. BODİPY-5'in floresans spektrumu.....	32
4.2. Elektrokimyasal Analiz.....	33
4.2.1. SEM analizi	33
4.2.2. SEM-EDS analizi	34
4.2.3. Elektrotların CV yöntemi ile hazırlanması	37
4.2.3.1. PPy/KGE elektrodun CV ölçümü	37
4.2.3.2. İmidazol türevi/PPy/KGE CV ölçümü.....	38
4.2.3.3. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE CV ölçümü	39

4.2.4. Modifiye elektrotların elektroaktivitelerinin azaltılması	41
4.2.5. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu	44
4.2.5.1. Optimum madde derişiminin belirlenmesi.....	44
4.2.5.1.1. BODİPY-6 derişimi	44
4.2.5.1.2. BODİPY-5 derişimi	44
4.2.5.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi	45
4.2.5.3. Optimum tarama hızının belirlenmesi.....	46
4.2.5.4. Optimum pH değerin belirlenmesi.....	48
4.2.6. Cu ²⁺ iyonunun analizi	49
4.2.7. Cu ²⁺ iyonuna girişim etkisinin incelenmesi	53
4.2.8. BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE kararlılık analizleri	56
4.2.9. Su numunelerinde Cu ²⁺ iyonunun tayini.....	59
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	64
EKLER.....	70
EK A. Madde (3)'ün Spektrumları.....	71
EK B. BODİPY-5'in Spektrumları	74
EK C. BODİPY-6'nın Spektrumları	77
ÖZGEÇMİŞ	80

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BODİPY TABANLI İKİ MOLEKÜLÜN SENTEZİ, Cu^{2+} İYONU İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK VE ELEKTROKİMYASAL SENSÖR OLARAK KULLANILABİLİRLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Pakize GÜL

Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeynep EKMEKÇİ

II. Danışman: Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Tez çalışmamız kapsamında BODİPY gövdesinin mezo pozisyonundan türevlendirilmesi ile yeni bir BODİPY türevi (BODİPY-6) elde edilip, Fe^{2+} için spektrofotometrik olarak, Cu^{2+} için de elektrokimyasal sensör olarak kullanılabiliirliği ortaya konulmuştur. Bu maddenin yanında literatüre Cu^{2+} iyonu için spektrofotometrik sensör olarak kullanılabileceğini gösterdiğimiz BODİPY gövdesinin 3 pozisyonundan imidazol yapısı ile türevlendirilmesiyle elde edilen monositril BODİPY-5 molekülünün de Cu^{2+} iyonu için elektrokimyasal sensör olarak kullanılabiliirliği gösterilmiştir.

BODİPY-6'nın iyonların varlığında floresans spektrumu incelendiğinde Cu^{2+} iyonuna göre en fazla Fe^{2+} olmak üzere Fe^{3+} e karşı seçici olarak bağlandığı ortaya konulmuştur. BODİPY-6'nın, Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} ile etkileşime girmesi sonucu oluşan komplekslerin kalibrasyon grafiklerinden BODİPY-6'nın Fe^{2+} için LOD 28.665 μM , LOQ 95.551 μM , RSD 0.009017 ve geri kazanım değeri %94.06 olarak Fe^{3+} için LOD 30.999 μM , LOQ 103.3312 μM ve RSD 0.0012113 olarak ve Cu^{2+} için LOD 26.216 μM , LOQ 87.386 μM ve RSD 0.000569 olarak hesaplanmıştır. BODİPY-5'in Cu^{2+} iyonu için LOD 1.79 μM , LOQ 5.967 μM , RSD 0.0639 ve geri kazanım %99.65 olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal sensör çalışmamızda BODİPY 5 ve 6 bileşikleri ile modifiye kalem grafit elektrotlar (BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE), CV yöntemi ile optimum şartlarda hazırlanmışlardır. Hazırlanan elektrotların Cu^{2+} iyonunun belirli konsantrasyonlarında elektrokimyasal cevapları DPV yöntemi ile incelenerek kalibrasyon grafikleri çizdirilmiştir ve BODİPY-5'in Cu^{2+} için LOD 0.046 ppm, LOQ 0.153 ppm olarak hesaplanırken BODİPY-6'da LOD 0.069 ppm, LOQ 0.231 ppm olarak hesaplanmıştır. Farklı su numunelerinde yapılan analizler sonucunda BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE geri kazanım değerleri sırasıyla %94.67 – 102.86 ve %94.86 – 102.66 aralığında hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: BODİPY türevi, İmidazol türevi, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Spektrofotometrik sensör, Elektrokimyasal sensör

2024, 80 sayfa

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS OF TWO BODIPY BASED MOLECULES AND INVESTIGATION OF THEIR USABILITY AS SPECTROPHOTOMETRIC AND ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR Cu²⁺ ION

Pakize GÜL

**Isparta University of Applied Sciences
The Institute of Graduate Education
Department of Biomedical Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Zeynep EKMEKÇİ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

During the thesis study, a new BODIPY derivative (BODIPY-6) was obtained by derivatizing the BODIPY body from the meso position and its usability as a spectrophotometric sensor for Fe²⁺ and as an electrochemical sensor for Cu²⁺ was demonstrated. Additionally, the monostyryl BODIPY-5, which is shown in the literature to be usable as a spectrophotometric sensor for Cu²⁺, was also shown to be usable as an electrochemical sensor for Cu²⁺.

When the fluorescence spectrum of BODIPY-6 was examined in the presence of ions, it observed that it selectively binds to Fe³⁺, mostly Fe²⁺, compared to Cu²⁺. From the calibration graphs of the complexes, While LOD, LOQ, RSD and recovery were calculated as 28.665 µM, 95.551 µM, 0.009017 and 94.06% for Fe²⁺, LOD, LOQ, RSD were found as 30.999 µM, 103.3312 µM, 0.0012113 for Fe³⁺, respectively. LOD, LOQ, RSD and recovery were calculated for Cu²⁺ ion of BODIPY-5 were calculated as 1.79 µM, 5.967 µM, 0.0639 as 99.65%, respectively. In the electrochemical sensor study, the modified pencil graphite electrodes (BODIPY-5/PPy/KGE and BODIPY-6/PPy/KGE) were prepared under optimum conditions by CV method. The electrochemical responses of the electrodes at certain concentrations of Cu²⁺ were examined by DPV method. While LOD and LOQ for Cu²⁺ were calculated as 0.046 ppm, 0.153 ppm by using BODIPY-5/PPy/KGE, the values were found as 0.069 ppm, 0.231 ppm by using BODIPY-6/PPy/KGE. As a result of the analyzes carried out on different water samples, the recovery values of BODIPY-6/PPy/KGE and BODIPY-5/PPy/KGE were calculated as 94.67 – 102.86% and 94.86 – 102.66%, respectively.

Key Words: BODIPY derivative, Imidazole derivative, Fe²⁺, Cu²⁺, Spectrophotometric sensor, Electrochemical sensor

2024, 80 pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesi süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve hoşgörüsünü benden hiçbir zaman esirgemeyen, çalışma anlayışını örnek aldığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Zeynep EKMEKÇİ'ye ve sayın hocam Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU'na çalışma süresince bana desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

123Z228 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteklerini hissettiğim, bugünlere gelmemi sağlayan, zor anlarımda beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Pakize GÜL
ISPARTA, 2024

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Molekül (3)'ün sentez şeması	12
Şekil 3.2. BODİPY-5'in ikinci basamak sentez şeması	13
Şekil 3.3. BODİPY-6'nın sentez şeması	14
Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan pH metre cihazının görünümü	17
Şekil 3.5. Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihaz	18
Şekil 3.6. CV analiz yönteminde kullanılan elektrotlar	18
Şekil 3.7. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ ACN çözeltisi içinde (a) BODİPY-6 (b) BODİPY-5	19
Şekil 3.8. DPV analiz yönteminde Cu ²⁺ iyonu tayini	20
Şekil 3.9. DPV analiz yönteminde kullanılan elektrotlar	20
Şekil 4.1. Farklı çözücülerde BODİPY-6'nın (5 µM) (a) emisyon spektrumu (b) absorbans spektrumu Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarı genişliği, PMT voltaj: 500 V	22
Şekil 4.2. %50 sulu MeOH (h/h) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde BODİPY-6 (5 µM), Fe ²⁺ iyonu (0-1100 µM) (a) absorbans spektrumu (b) emisyon spektrumu Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarı genişliği, PMT voltaj: 500 V	25
Şekil 4.3. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde metal iyonları (900 µM) ile BODİPY-6'nın (5 µM) (a) absorbans spektrumu (b) Floresans spektrumu. Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarı genişliği, PMT voltaj: 500 V	26
Şekil 4.4. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde BODİPY-6'nın (5 µM) farklı iyonların (900 µM) varlığında oransal emisyon şiddetleri	27
Şekil 4.5. a)UV ışık altında farklı metal iyonlarının (900 µM) varlığında BODİPY-6 (5 µM) için gözlemlenen görsel emisyon değişimleri ve b) gün ışığı altında BODİPY-6'nın gözlemlenen görsel değişimleri	27
Şekil 4.6. BODİPY-6-Fe ²⁺ kompleksinin Job's plot grafiği	28
Şekil 4.7. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) Eksitasyon (470 nm), PMT voltaj: 500 V içinde, (a) Cu ²⁺ iyonu (0-1100 µM) ile BODİPY-6 (5 µM). (b) Fe ³⁺ iyonu (0-1100 µM) ile BODİPY-6 (5 µM)	29
Şekil 4.8. Cu ²⁺ , Fe ³⁺ ve Fe ²⁺ kalibrasyon grafiği çözücü: %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) (a) [Cu ²⁺] için BODİPY-6 513nm'de (5 µM), y = 1 + 1.78518 10 ⁻⁴ x, r ² : 0.99921 (b) [Fe ³⁺] için BODİPY-6 513nm'de (5 µM), y = 1 + 5.00333 10 ⁻⁴ x, r ² : 0.99948 [Fe ²⁺] için BODİPY-6 513nm'de (5 µM), y = 1 + 0.00236x, r ² : 0.99902	29
Şekil 4.9. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içerisinde (a) BODİPY-6(5µM)'nın 600 µM Fe ²⁺ 'nin yokluğunda ve varlığındaki emisyon spektrumları (b) BODİPY-6 (5µM)'nın 600 µM Fe ²⁺ 'nin de bulunduğu kalibrasyon grafiği	31
Şekil 4.10. %50 sulu MeOH (v/v)(10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) (a) BODİPY-5 (13.3 µM)'nın 50 µM Cu ²⁺ 'nin yokluğunda ve varlığındaki emisyon spektrumları (b) BODİPY-5 (13.3 µM)'nın 50 µM Cu ²⁺ 'nin de bulunduğu kalibrasyon grafiği	32
Şekil 4.11. Optimum koşullarda hazırlanan elektrotların SEM görüntüleri (a) KGE, (b) PPy/KGE, (c) IMI/PPy/KGE (BODİPY-6 şartları), (d)	

IMI/PPy/KGE (BODİPY-5 şartları), (e) BODİPY-6/PPy/KGE, (f) BODİPY-5/PPy/KGE	33
Şekil 4.12. KGE SEM-EDS grafiği.....	34
Şekil 4.13. PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği.....	34
Şekil 4.14. İmidazol türevi/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği.....	35
Şekil 4.15. BODİPY-6/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği	36
Şekil 4.16. BODİPY-5/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği	37
Şekil 4.17. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ %30 ACN çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan PPy/KGE CV voltamogramı.....	38
Şekil 4.18. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ %30 ACN, 111.88 ppm imidazol türevi çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan imidazol türevi/PPy/KGE CV voltamogramı (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında)	39
Şekil 4.19. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ %56.25 ACN, 246 ppm imidazol türevi çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan imidazol türevi/PPy/KGE CV voltamogramı (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında)	39
Şekil 4.20. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ %56.25 ACN, 600 ppm BODİPY-6, çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-6/PPy/KGE CV voltamogramı	40
Şekil 4.21. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO ₄ %30 ACN, 100 ppm BODİPY-5 çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE CV voltamogramı	41
Şekil 4.22. 0.1 M LiClO ₄ pH 7 BR tampon çözeltisinde PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 4 DP voltamogramı	41
Şekil 4.23. 0.1 M LiClO ₄ , pH 7 BR tampon çözeltisinde IMI/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında).....	42
Şekil 4.24. 0.1 M LiClO ₄ , pH 7 BR tampon çözeltisinde IMI/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 3 DP voltamogramı (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında).....	42
Şekil 4.25. 0.1 M LiClO ₄ , pH 7 BR tampon çözeltisinde BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı.....	43
Şekil 4.26. 0.1 M LiClO ₄ , pH 7 BR tampon çözeltisinde BODİPY-5/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı.....	43
Şekil 4.27. (50 – 600 ppm) derişiminde BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlar için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki (8 döngü, 100 mV/s tarama hızı, elektrotların 10 ppm Cu ²⁺ iyonu).....	44
Şekil 4.28. (10 – 200 ppm) derişiminde BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki (8 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu ²⁺ iyonu).....	45
Şekil 4.29. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu ²⁺ iyonu)	46
Şekil 4.30. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu ²⁺ iyonu)	46
Şekil 4.31. 10 döngüde 20, 40, 60, 80, 100, 120 mV/s tarama hızında hazırlanan elektrotlar (a) BODİPY-6/PPy/KGE, (b) BODİPY-5/PPy/KGE	47

Şekil 4.32. Farklı tarama hızlarında hazırlanan BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 10 döngü, 10 ppm Cu^{2+} iyonu).....	47
Şekil 4.33. Farklı tarama hızlarında hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE elektrotların tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 10 döngü, 10 ppm Cu^{2+} iyonu).....	48
Şekil 4.34. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot için pH ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 10 döngü, 80 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)	49
Şekil 4.35. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot için pH ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 10 döngü, 80 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)	49
Şekil 4.36. pH 7 BR tampon çözeltisi, 0.1 M LiClO_4 , 0.1-2 ppm Cu^{2+} çözeltisi içinde BODİPY-5/PPy/KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	50
Şekil 4.37. BODİPY-5/PPy/KGE kalibrasyon grafiği	50
Şekil 4.38. pH 7 BR tampon çözeltisi, 0.1 M LiClO_4 , 0.3-2 ppm Cu^{2+} çözeltisi içinde BODİPY-6/PPy/KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları.....	51
Şekil 4.39. BODİPY 6/PPy/KGE kalibrasyon grafiği	51
Şekil 4.40. KGE, PPy/KGE, IMI/PPy/KGE (BODİPY-5 şartlarında), IMI/PPy/KGE (BODİPY-6 şartlarında), BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları ile 2 ppm Cu^{2+} iyon varlığındaki DPV sonuçlarının kıyaslanması.....	52
Şekil 4.41. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyon tayininde farklı metal iyonlarının girişim etkisi.....	56
Şekil 4.42. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyon tayininde farklı metal iyonlarının akım girişim etkisi.....	56
Şekil A.1. Madde (3)'ün ^1H -NMR spektrumu	71
Şekil A.2. Madde (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	72
Şekil A.3. Madde (3)'ün HRMS spektrumu	73
Şekil B.1. BODİPY-5'in ^1H -NMR spektrumu.....	74
Şekil B.2. BODİPY-5 in ^{13}C -NMR spektrumu.....	75
Şekil B.3. BODİPY-5'in HRMS spektrumu	76
Şekil C.1. BODİPY-6'nın ^1H -NMR Spektrumu	77
Şekil C.2. BODİPY-6'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	78
Şekil C.3. BODİPY-6'nın HRMS spektrumu	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin listesi	10
Çizelge 4.1. BODİPY-6'nın farklı çözücülerde ϵ , Q_F , λ_{abs} (nm), λ_{em} (nm) değerleri.....	23
Çizelge 4.2. KGE atom miktarları.....	34
Çizelge 4.3. PPy/KGE atom miktarları	34
Çizelge 4.4. imidazol türevi/PPy/KGE'nin atom miktarları	35
Çizelge 4.5. BODİPY-6/PPy/KGE'nin atom miktarları	36
Çizelge 4.6. BODİPY-5/PPy/KGE'nin atom miktarları	37
Çizelge 4.7. Çalışmada modifiye edilen elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri	53
Çizelge 4.8. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyonunun DPV cevabına girişim yapan türlerin etkisi	54
Çizelge 4.9. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyonunun DPV cevabına girişim yapan türlerin etkisi	54
Çizelge 4.10. Modifiye elektrotların aynı gün içindeki DPV analiz sonuçları	57
Çizelge 4.11. Modifiye elektrotların farklı günlerdeki DPV analiz sonuçları	57
Çizelge 4.12. Farklı su numunelerine ilave edilen ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile tayin edilen Cu^{2+} iyonu derişimi.....	59
Çizelge 4.13. Farklı su numunelerine ilave edilen ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile tayin edilen Cu^{2+} iyonu derişimi.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	Argon gazı
BDHQ	Benzodihidrokinolin
BF ₃ .OEt ₂	Bor triflorür eterat
BR	Britton robinson
BODİPY	Boradiazaindasen
CDCl ₃	Döteryumlu kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CH ₃ COOH	Asedikasit
CV	Dönüşümlü voltametri
DBAB	Üç yanıtı bir floresan schiff bazlı prob
d-DMSO	Döteryumlu dimetilsülfoksit
DDQ	Diklorodisiyanobenzokinon
DHQ	Dihidrokinolin
DMF	Dimetilformamid
DNA	Deoksiribonükleik asit
DPV	Diferansiyel puls voltametri
Et ₃ N	Trietilamin
FIM	Sabit girişim yöntemi
GCE	Camsı karbon elektrot
H ₃ BO ₃	Borik asit
HBTC	Heksa-borondipirrometen siklotrifosfazen
H ₃ PO ₄	Fosforikasit
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
IMI	İmidazol türevi
KGE	Kalem grafit elektrot
LiClO ₄	Lityumperklorat
LOD	Tayin limiti
LOQ	Kantitatif tayin limiti
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PBS	Fosfat tamponlu salin
PDT	Fotodinamik terapi
PPy	Polipirol
PS	Işığa duyarlaştırıcı
RNA	Ribonükleik asit
RC	Rodamin-dimetilimininosinnamil
RSD	Bağıl standart sapma
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
SWV	Kare dalga voltametrisi
TFA	Trifloroasetik asit
TBAP	Tetrabutilamonyum fosfat
TLC	İnce tabaka kromatografi
WHO	Dünya sağlık örgütü
Δ	Fark

1. GİRİŞ

İnsan vücudu için önemli geçiş metallerinden biri olan bakır iyonu kırmızı kan hücrelerinin üretilmesine yardımcı olur ve gen ekspresyonu, red-ox dengesi gibi farklı biyolojik olaylarda önemli rol oynar (Tapiero vd., 2003; Que vd., 2008; Festa vd., 2011; Gao vd., 2018). Normal bakır seviyeleri beynin ve sinir sisteminin korunması için önemli iken vücutta ağır metal iyonlarının birikimi, böbrek yetmezliği, akciğer fonksiyon bozukluğu, kemik lezyonları, hipertansiyon, mide ülseri gibi kalıcı hasarlara neden olur (Verma vd., 2015; Jiang vd., 2018; Mital vd., 2018). Ayrıca, aşırı bakır seviyeleri, Menkes hastalığı (Tümer vd., 2010), Wilson hastalığı (Madsen vd., 2007), Parkinson hastalığı (Lee vd., 2008), Alzheimer hastalığı (Hu vd., 2013), vb. gibi çeşitli nörodejeneratif bozukluklara neden olabilir. Demir iyonu ise elektron transferi, DNA, RNA (sentez ve onarım), O₂ alımı, O₂ metabolizması ve enzim katalizindeki önemli rolü nedeniyle yaşam sistemi için önemli metallerden biridir. Demir eksikliği; solunum sorunları, diyabet, anemi, böbrek, kalp ve karaciğer yetmezliğine neden olabilir (Tümay vd., 2020). Bu sebepler doğrultusunda, yüksek hassasiyet, seçicilik ve hızlı yanıt ile bakırı ve demiri seçici olarak tespit edebilen spektrofotometrik ve elektrokimyasal sensörler geliştirilmesi önemlidir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Spektrofotometrik Analiz Yöntemleri

Bakır ve demir iyonlarının tespiti için geleneksel analitik yöntemler arasında atomik absorpsiyon spektroskopisi, UV/vis spektrofotometrisi, X-ışını floresansı, endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi bilinmektedir. Ancak bu yöntemlerde pahalı ve karmaşık numune hazırlama süreçleri gereklidir. Son zamanlarda, ultraviyole-görünür absorpsiyon spektrumları gibi bazı optiksel yöntemler bakır ve demir iyonlarının tespiti için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin; maliyeti ucuz, kullanışlı, hassas, belirli malzemeler için yüksek seçiciliğe sahip, geniş analit kapsamına sahip ve kullanımı basittir (Wawrzyniak vd., 2013; Liu vd., 2016; Li vd., 2018).

2.1.1. Floresans sensörler

Floresans bazlı sensörler ilk olarak 1867'de F. Goppelsroder tarafından rapor edilmiştir. Floresans bazlı sensörler, metal iyonlarının bağlandığı bir bağlama parçasından (metal şelasyon bölgesi) ve florofordan oluşur. Florofor; sensör ünitesinin ışığı emen, yayan ve bir dönüştürücü görevi gören bileşenidir. Bu iki bileşen, floresans tabanlı bir algılama probunda birlikte çalışır (Sharma vd., 2021). Floresans tabanlı sensörlerin seçicilikleri, hızlı yanıtları, maliyet verimliliği ve kullanım kolaylığı olması tercih edilme sebepleri arasındadır (Sharma vd., 2021). Metal katyonlarının ise floresans yöntemlerle tespiti, duyarlılık, seçicilik, hızlı tepki süresi ve düşük tespit limitleri gibi önemli avantajlarından dolayı ilgi odağı olmuştur (Çetindere vd., 2016).

Zhu vd. (2019) tarafından Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının aynı anda tanınması için yeni ve üç yanıtı bir floresan schiff bazlı prob (DBAB) tasarlanmış ve geliştirilmiştir. Metal iyonlarının DBAB (1.7 μM) üzerindeki etkisini araştırmak için farklı metal iyonları, dimetilformamid (DMF) çözeltisine ilave edilmiştir ve 393 nm'de Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için emisyon ölçümleri yapılmıştır. Emisyon yoğunluklarında Fe^{3+} için %98, Fe^{2+} ve Cu^{2+} için %92 azalış gözlemlenmiştir. DBAB'ın Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile etkileşiminden dolayı bu iyonların konsantrasyonları sırasıyla 5.4 mM, 6 mM ve 2mM konsantrasyonlarda artırılarak titrasyon grafikleri elde edilmiştir. Elde

edilen titrasyon grafiklerindeki veriler kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizdirilmiştir. Çizdirilen kalibrasyon grafiklerinden Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için tayin limiti (LOD) değerleri hesaplanmıştır. LOD değerleri sırasıyla Fe^{3+} için $2,17 \cdot 10^{-6}$ M, Fe^{2+} için $2,06 \cdot 10^{-6}$ M ve Cu^{2+} için $2,48 \cdot 10^{-6}$ M bulunmuştur. Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını ayırt etmek için indirgeyici ajan olarak askorbik asit (AA) kullanılmıştır. DBAB- Fe^{3+} için azalan emisyon şiddeti tekrar kademeli olarak artmıştır. DBAB- Fe^{2+} için AA'nın çok az etkisi olmuştur. DBAB- Cu^{2+} için azalan emisyon şiddeti artmıştır ancak DBAB- Fe^{3+} deki kadar emisyon şiddetinde artış gözlemlenmemiştir.

Hassan vd. (2018) tarafından dihidrokinolin (DHQ) ve benzodihidrokinolin (BDHQ) türevleri (BDHQ[f] ve BDHQ[h]) sentezlenmiştir. DHQ, BDHQ[f] ve BDHQ[h]'nin sensör özellikleri, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} ve Pb^{2+} gibi çeşitli metal iyonları ($100 \mu\text{M}$) ile karşılaştırılmıştır. 510 nm 'de DHQ ($10 \mu\text{M}$) ve 553 nm 'de BDHQ [f]'nin ($10 \mu\text{M}$) Cu^{2+} iyonu ile seçici olarak reaksiyona girdiği ve floresans şiddetinde büyük ölçüde azalma gözlemlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme suyunda izin verilen maksimum Cu^{2+} sınırı $31,47 \mu\text{M}$ 'dır. Ölçümlerde Cu^{2+} için LOD değerleri DHQ $0,20 \mu\text{M}$ ve BDHQ [f] $0,80 \mu\text{M}$ bulunmuştur. LOD değerlerinin sonuçları hem DHQ hem de BDHQ [f]'nin Cu^{2+} iyonu için oldukça seçici ve hassas sensörler olduğunu göstermektedir.

2.1.1.1. BODİPY tabanlı floresans sensörler

Bor-dipirrometen (4,4,-difloro-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen; BODİPY) floresans boyalar; görünür bölgeye tekabül eden absorbans ve emisyon dalga boyları, daha kolay çözünebilirliği, yüksek floresans kuantum verimleri gibi özelliklere sahiptir. Avantajlı fotofiziksel özelliklerinden dolayı BODİPY türevleri; floresans sensörler (Ekmekçi, 2015), mantık kapıları (Ekmekci vd., 2016), ışığa duyarlılaştırıcılar (PS) (Singh ve Gayathri, 2014), fotodinamik terapi (PDT) (Kamkaew vd., 2013) olarak geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Osati vd., 2016).

Kurşunlu vd. tarafından Cu^{2+} iyonunu yüksek hassasiyetle seçici olarak saptayabilecek çift triazol ve BODİPY'den (d-BODİPY) oluşan Cu^{2+} tespiti için yeni bir floresans sensör tasarlanmıştır. d-BODİPY'nin metal iyonlarına Li^+ , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ag^+ , Cd^+ karşı duyarlılık yeteneği emisyon ölçümleriyle incelenmiştir. d-BODİPY'nin ($1\mu\text{M}$) Cu^{2+} (12nM) katyonu ile etkileşimi üzerine 548 nm 'de floresans şiddetinde etkili bir sönümlenme sağlanmış, diğer katyonlarda Cu^{2+} kadar etki göstermemiştir (Kurşunlu vd., 2019).

Baslak vd. (2018) tarafından bir naftalin konjuge BODİPY boyası (N-Bodipy) sentezlenmiştir. Sentezlenen N-Bodipy boyası Cu^{2+} iyonu ile kompleksleşmesi üzerine 538 nm 'de emisyon şiddetinde azalma gözlemlenmiştir. N-Bodipy'nin spektroskopik özellikleri başlangıçta Ag^+ , Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Vo^{2+} ve Zn^{2+} gibi bazı geçiş metali iyonlarına karşı araştırılmıştır. Cu^{2+} , N-Bodipy emisyonunda önemli bir farka neden olurken, incelenen metal katyonları için dikkate değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bakır iyonunun N-Bodipy ile etkileşimi ile emisyon bandı 538 nm 'de ortaya çıkmıştır. Bu gözlemler, N-Bodipy'nin ($5\mu\text{M}$) Cu^{2+} $250\mu\text{M}$ iyonu için oldukça seçici olduğunu göstermektedir.

Çetindere vd. (2016) tarafından triazol grupları aracılığıyla bağlanan hekza-borondipirrometen siklotrifosfazen platformuna (HBTC) dayanan yeni bir floresans sentezlenmiştir. Metal iyonlarının HBTC ($5\mu\text{M}$)'nin optik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için, farklı metal iyonları (0.1 M) (Fe^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cs^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} tetrahidrofuran çözeltisine ilave edilmiştir ve 513 nm 'deki emisyon yoğunluğu yalnızca Fe^{2+} iyonunun mevcudiyetinde önemli ölçüde azalmıştır. Floresans titrasyon eğrisine göre, 513 nm 'de HBTC'ye karşı Fe^{2+} (0 ila $50\mu\text{M}$) konsantrasyonu için kalibrasyon grafiği elde edilmiştir ve regresyon katsayısı $R^2 = 0.9918$ bulunmuştur. HBTC'nin tespit limiti, Fe^{2+} için $2.03\mu\text{M}$ bulunmuştur ve bağıl standart sapma (RSD) $\%1.18$ olarak hesaplanmıştır.

Nootem vd. (2021) tarafından Fe^{3+} iyon bağlama bölgesi olarak görev yapan piridilhidrazon kısmını içeren yeni bir BODİPY türevi (BODİPY-PH) sentezlenmiştir. BODİPY-PH'nin ($10 \mu\text{M}$) fotofiziksel özellikleri, sulu bir çözeltideki (asetonitril-su = 1:9 v/v) Fe^{3+} iyonuna karşı araştırılmıştır. BODİPY-PH'nin 1 M eşdeğerine Fe^{3+} iyonunun konsantrasyonu artırılarak ($10 \mu\text{M}$ ila $160 \mu\text{M}$) ilave edilmiştir ve absorbans ve emisyon ölçümleri yapılmıştır. BODİPY-PH'nin absorpsiyon spektrumundaki 500 nm'deki pik kademeli olarak artarken 543 nm'deki yoğunluklar aynı anda azalmıştır. BODİPY-PH'nin emisyon spektrumları Fe^{3+} iyonların eklenmesi üzerine yaklaşık 2,5 kat artış gözlemlenmektedir. Bu sonuçların, bu piridilhidrazon bağlı BODİPY'nin sulu ortamda Fe^{3+} için floresans açma kemosensörü olarak potansiyelini doğruladığı belirtilmektedir. BODİPY-PH'nin çeşitli metal katyonlarına karşı seçiciliği, çeşitli iyonlar Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} (10 eşdeğerlik) ile karşılaştırılmasıyla araştırılmıştır. Yalnızca Fe^{3+} varlığında BODİPY-PH için güçlü bir emisyon gözlemlenmiştir; bu da Fe^{3+} iyonlara karşı yüksek seçiciliğini ortaya koymaktadır.

2.2. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimyasal analiz, analizi istenen maddenin içinde bulunduğu çözelti, maddenin kimyasal değişime uğradığı elektrot sistemi ve bu sistemi birbirine entegre eden dış devrenin oluşturduğu kimyasal bir hücrede gerçekleşir (Asri, 2019). Dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kare dalga voltametrisi (SWV) elektrokimyasal yöntemlerden bazılarıdır (Eroğlu, 2017). Tez çalışmasında elektrotların hazırlanması aşaması CV yöntemi ile yapılırken, Cu^{2+} iyonunun analizleri DPV yöntemi ile yapılmıştır.

2.2.1. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici bir şekilde cevap veren ve konsantrasyona bağlı sinyaller oluşturan cihazlardır. Elektrokimyasal sensörler, yüksek seçicilik oranı, düşük maliyeti, basitliği ve güvenilirliği nedeniyle metal iyonlarının tespitinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang vd., 2017).

Yang vd. (2017) tarafından pikolinamid (Pi-A) ile dekore edilmiş grafen nanokompoziti hazırlanmıştır ve sudaki Cu^{2+} iyonunun oldukça hassas tespiti için pikolinamid indirgenmiş grafen oksit modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu (Pi-A/RGO/GCE) kullanarak elektrokimyasal sensör tasarlanmıştır. $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu^{2+} içeren 0.1 M NaAc-HAc (pH 5.0) çözeltisi içinde GCE, Pi-A/GCE, RGO/GCE ve Pi-A/RGO/GCE elektrotları kıyaslama yapmak amacıyla kare dalga voltametri analizi yapılmıştır. Kare dalga voltammogramı incelendiğinde GCE, Pi-A/GCE, RGO/GCE ve Pi-A/RGO/GCE elektrotların sırasıyla maksimum akım değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir ve bu sonuçlara göre Pi-A/RGO/GCE elektrotun Cu^{2+} tespiti için en yüksek hassasiyeti gösterdiği gözlemlenmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan elektrotun SWASV kullanılarak Cu^{2+} analizi gerçekleştirilmiştir ve Cu^{2+} iyonunun konsantrasyonunun ($5\text{-}300 \mu\text{g L}^{-1}$) artmasıyla birlikte kademeli olarak tepe akımında artış gözlemlenmiştir. Diğer iyonların Cu^{2+} iyonunun analizini etkileyip etkilemeyeceğini incelemek için, girişim çalışmaları yapılmıştır. $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu^{2+} iyonunun çeşitli katyon ve anyon konsantrasyonlarının yokluğunda ve varlığındaki tepe akımları, optimum koşullar altında ölçülmüştür. Yapılan girişim analizlerinde Cu^{2+} iyonuna bir girişim etkisi görülmemektedir. Farklı su numunelerinde Pi-A/RGO/GCE'nin potansiyel uygulamasını göstermek için Cu^{2+} iyonunun analizleri yapılmıştır. Musluk suyu, Xiang Jiang Nehri'nden su, Taozihu göl suyu ve dağ kaynağından su örnekleri Pi-A/RGO/GCE kullanarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, musluk suyu, Xiangjiang nehri suyu, Taozihu gölü suyu ve dağ kaynağındaki Cu^{2+} konsantrasyonunun sırasıyla 7.90, 75.25, 22.73 ve $8.69 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğunu ortaya koymuştur. Numunelere eklenen $20\text{-}40 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu için ortalama %96.44-102.05 geri kazanım elde edilmiştir.

Zhang vd. (2013) tarafından karbon nanoküreleri (CNS'ler) atmosfer basıncında hazırlanmıştır ve ksantat grubuyla işlevselleştirilmiştir. Kare dalga voltametrisi (SWSV) ölçümleri yapılmadan önce, ön çalışma olarak -0.3 ila 0.3 V potansiyel aralığında 20 mM Cu^{2+} , 0.01 M HNO_3 içeren bir çözeltide farklı karbon macun elektrotların döngüsel voltamogramları incelenmiştir. Sadece CPE'de belirgin bir pik olmadığı gözlemlenirken Hidroksil-CNS/CPE'de zayıf bir anodik pik gözlemlenmiştir. Ksantat-CNS/CPE'nin CV eğrisinde ise belirgin bir anodik tepe gözlemlenmiştir. Bu gözlemlere dayanarak, modifiye elektrodun yüzey özelliğinin önemli ölçüde değiştiği ve Cu^{2+} algılama için etkili bir katalitik performans sergilediği belirtilmektedir.

Ksantat-CNS/CPE'nin Cu^{2+} iyonu ile etkileşiminden dolayı artan Cu^{2+} konsantrasyonunda (0–5.6 μM) SWSV analizi yapılmıştır. SWSV akımlarından çizilen kalibrasyon grafiği incelendiğinde Cu^{2+} konsantrasyon eğrisine göre tepe akımı $8.0 \cdot 10^{-8}$ M ile $2.2 \cdot 10^{-6}$ M arasında doğrusal bir aralığa sahiptir ve Cu^{2+} için tespit sınırı $3.55 \cdot 10^{-8}$ M olarak hesaplanmıştır. Diğer iyonlarla Cu^{2+} iyonuna bir girişim etkisinin olup olmadığını incelemek için SWSV analizleri yapılmıştır. 20 μM çeşitli iyonların 2 μM Cu^{2+} iyonunun analizini etki edip etmediği incelendiğinde eklenen tüm iyonların neden olduğu girişimin önemsiz olduğu ve göreceli farkın 0.01 ile 0.04 arasında değiştiği belirtilmektedir (Zhang vd., 2013).

Kamal vd. (2014) tarafından rodamin-dimetiliminossinnamil (RC) iyonoforuna dayalı Fe^{2+} iyonu için yeni elektrokimyasal voltametrik sensör geliştirilmiştir. RC'nin (1.0×10^{-4} M) elektrokimyasal davranışı, 50 mV/s tarama hızıyla 0.01 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki platin elektrotta dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile ölçülmüştür. 1.5 V ile -0.8 V potansiyel aralığı arasında taranan RC'nin dönüşümlü voltammogramında 0.4 V ve 0.9 V potansiyellerinde iki anodik tepe gözlemlenmiştir. RC çözeltisine Fe^{2+} iyonunun (1.0×10^{-2} M) eklenmesi üzerine hem anodik tepe noktaları kaybolmuştur hem de -0.5 V negatif potansiyelde yeni bir katodik tepe gözlemlenmiştir. Hem anodik tepelerin kaybolması hem de daha negatif potansiyelde yeni katodik tepenin ortaya çıkması -0.5 V'ta daha da azalan Fe^{2+} -RC kompleksinin oluşumunu göstermektedir. Bu çalışmada, önerilen Fe^{2+} iyonunun logaritmik seçicilik katsayısı, $1.0 \cdot 10^{-2}$ M konsantrasyonda çeşitli iyonların, Nikolsky-Eiseman denklemine dayanan sabit girişim yöntemi (FIM) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm çeşitli iyonlar arasında Fe^{3+} iyonu en yüksek seçicilik katsayısına (-1.95) sahip olduğu ancak 1.0×10^{-2} M konsantrasyonuna kadar önerilen Fe^{2+} iyonuna bir girişim etkisinin olmadığı belirtilmektedir. Bu konsantrasyonun üzerinde Fe^{3+} iyonunun, Fe^{2+} iyonuna girişim gösterdiği belirtilmektedir. Elektrokimyasal tanıma olgusunu doğrulamak için RC'nin elektro-aktivitesi, içindeki Fe^{2+} katyonunun miktarı artırılarak ölçülmüştür. Çözeltide 0.5-3.0 eşdeğer Fe^{2+} elde etmek için RC çözeltisine Fe^{2+} iyonları art arda ilave edilmiştir. RC'de Fe^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, 0.4 V'daki ve 0.9 V'daki anodik tepe azalmıştır -0.5 V'da yeni katodik tepe gözlemlenmiştir ve -0.5 V'da Fe^{2+} konsantrasyonunun artmasıyla niceliksel olarak artmıştır. Fe^{2+} iyonunun doğrusal regresyon denklemi $I_p = 0.72 + 0.031 \mu\text{A} [\text{Fe}^{2+}]$, ($R^2 = 0.9894$), LOD değeri 1.6×10^{-6} M bulunmuştur.

2.2.1.1. BODİPY tabanlı elektrokimyasal sensörler

Yapılan literatür taramalarında elektrokimyasal olarak Cu^{2+} iyonunun tayininde BODİPY gövdesinin kullanıldığı çalışmalara rastlanmamış olup diğer iyonların tayininde de yapılan çalışmaların çok kısıtlı olduğu görülmüştür.

Kaur vd. (2016) tarafından bir ferrosen BODİPY sentezlenmiştir. Hg^{2+} iyonlarının elektrokimyasal tespitini araştırmak için elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için ferrosen BODİPY'nin elektrokimyasal davranışı, destekleyici elektrolit olarak 0.01 M TBAPF_6 içeren asetonitrilde dönüşümlü voltametri (CV) analizleriyle araştırılmıştır. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ çiftine atfedilen beklenen tek elektronlu tersinir oksidasyon zirvesi, yarı dalga potansiyelinde $E_{1/2} = 0.549$ V gözlemlenmiştir. Sadece ferrosen ($E_{1/2} = 0.368$ V) ile karşılaştırıldığında değerdeki bu artış, BODİPY çekirdeğinin elektron çekme etkisini yansıttığı belirtilmektedir. Hg^{2+} iyon çözeltisinin eklenmesi üzerine $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoks çifti daha fazla pozitif anodik kayma sergilemiştir ($E_{1/2} = 0.676$ V), bu kaymanın Ferrosen ünitesinin varlığında oksitlenmenin daha zor hale geldiği belirtilmektedir. Hg^{2+} iyonlarının kademeli olarak eklenmesi üzerine CV analizi yapılmıştır. Yapılan CV analizi Hg^{2+} iyonlarının Ferrosen BODİPY yapısıyla etkileşimini desteklemektedir. Fizyolojik uygulama açısından, Hg^{2+} iyonlarının tespitinde diğer metal iyonlarının varlığında girişim analizleri yapılmıştır. Girişim analizlerinin sonuçları, Ferrosen BODİPY'nin girişim yapan metal iyonundan kaynaklanan girişime karşı önemli bir direnç gösterdiği belirtilmektedir.

Madhu ve Ravikanth (2012) tarafından 3,5-pozisyonlarında dipirrometanil ikameleri içeren dört yeni bor-dipirometen (BODİPY), bis (3,5- dipirometanil) BODİPY 5-8, hafif asit katalizli reaksiyon koşulları altında karşılık gelen 3,5-diformil BODİPY 1-4 sentezlenmiştir. BODİPY 1-4, BODİPY 5-8 ve BODİPY 9 maddelerinin elektrokimyasal özellikleri diklorometan çözeltisi içinde döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile incelenmiştir. CV grafiği incelendiğinde BODİPY 9 bir oksidasyon ve iki indirgeme gösterirken BODİPY 1-4 BODİPY 9'a kıyasla çok daha düşük potansiyellerde olan yalnızca iki tersinmez indirgeme tepesi göstermiştir. 5-8 numaralı bileşikler de bir tersinmez ve bir yarı tersinmez indirgeme göstermiştir. 5-8 bileşiklerinin indirgeme potansiyelleri diformil BODİPY 1-4'e kıyasla daha negatife

doğru kaymıştır. BODİPY 5'in F^- iyonuyla spesifik bağlanması, döngüsel ve kare dalga voltametik teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. BODİPY 5'e F^- iyonunun artarak eklenmesi, potansiyelin 150 mV daha az negatife kaymasına neden olmuştur. Diğer anyonların eklenmesiyle BODİPY 5'in indirgenmesinde hiçbir değişiklik olmadığı belirtilmiştir fakat bununla ilgili ölçüm verileri makalede sunulmamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, BODİPY 5'in florür iyonları için spesifik elektrokimyasal sensör olarak da kullanılabileceği belirtilmiştir.

Lakshmi ve Ravikanth (2014) tarafından simetrik ve asimetrik fenilhidrazon ikameli bor-dipirometenler, 3,5-diformil bor-dipirometenin fenilhidrazin/2,4-dinitrofenilhidrazin sentezlenmiştir. BODİPY 2a'nın F^- iyonu ile bağlanması, kare dalga voltametrisi analizleriyle artan miktarda florür iyonunun eklenmesi ve BODİPY 2a'nın indirgenme dalgalarındaki değişiklikler incelenmiştir. BODİPY 2a'ya artan miktarda F^- iyonunun eklenmesiyle 0.48 V ve 0.82 V'da indirgenme dalgalarının yoğunluğu azalmıştır ve 0.66 V'da görülen indirgenme dalgasında kademeli bir artış gözlemlenmiştir. 0.48 V'da indirgenme dalgasının tamamen ortadan kalkması ve 0.66 V'da indirgenme dalgasının yoğunluğunun artması, F^- iyonunun BODİPY 2a ile etkileşiminin, hidrozon ünitesinin deprotonasyonu nedeniyle BODİPY 2a'nın bor-dipirometen ünitesini nispeten daha elektron zengini hale getirdiği belirtilmektedir. Yapılan elektrokimyasal çalışmanın emilim ve floresans spektroskopik çalışmalarla uyumlu ve BODİPY 2a'nın F^- iyonu için bir elektrokimyasal sensör olarak da kullanılabileceği belirtilmektedir.

BODİPY moleküllerinin elektrokimyasal sensör çalışmaları için yapılan literatür taramalarında BODİPY gövdesinin Cu^{2+} iyonunun seçici ve hassas bir şekilde elektrokimyasal olarak belirlenmesi konusunda çalışmaların yapılmadığı, BODİPY moleküllerinin farklı iyonlar ile oluşturdukları yapıların elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği görülmektedir. Bu çalışma ile literatürdeki bu boşluk kapatılmaya çalışılacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışmamız kapsamında BODİPY gövdesi 8 pozisyonundan 4-(1*H*-imidazol-1-il) benzaldehit yapısı ile türevlendirilerek mezo fonksiyonellendirmeli BODİPY-6 molekülü sentezlenmiştir. Daha sonra BODİPY gövdesi 3 pozisyonundan 4-(1*H*-imidazol-1-yl) benzaldehit ile türevlendirilerek BODİPY-5 molekülü sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin kolon kromatografisi metoduyla saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen her bir molekülün ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HRMS ölçüm sonuçları alınmıştır. Sentezlenen BODİPY-5 ve BODİPY-6 moleküllerinin spektrofotometrik ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik veya HPLC saflıktadır ve ticari olarak temin edilmiştir. Pirol belirli aralıklarla kullanılmadan önce distillenmiştir. Çalışmadaki bütün çözeltiler ultra-saf deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin listesi ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin listesi

2,4 dimetilpirol	glasial asetik asit	CH ₃ OH	Na ₂ SO ₄	MeOH
HEPES buferi	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)	DMSO	NH ₃	BF ₃ .OEt ₂
NaClO ₄ .H ₂ O	4-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)benzaldehit	Asetik asit	EtOH	MeCN
MgCl ₂ .4H ₂ O	LiClO ₄	HCl	CH ₂ Cl ₂	Ar gazı
Pirol	NaOH	DMF	Benzen	KOH
piperidin	Kloroform	EtOH	Et ₃ N	Hekzan
Silika jel	Orto-Fosforik asit	CdCl ₂ •H ₂ O	Pb(NO ₃) ₂	AlCl ₃
CoCl ₂ .6H ₂ O	Tetrabütilamonyum perklorat (TBAP)	FeCl ₃	ZnCl ₂	FeCl ₂ .4H ₂ O

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin listesi (Devam)

CdCl ₂ .H ₂ O	Trifloroasetik asit (TFA)	KClO ₄	HgCl ₂	NiCl ₂ .6H ₂ O
Borik asit	HgCl ₂	BaCl ₂	CuCl ₂	Pb(NO ₃) ₂
4-(Imidazol-1-yl)fenol	AgNO ₃	CoCl ₂	NaClO ₄	MnCl ₂

3.1.2. Kullanılan analiz cihazları

- NMR
- TOF-HRMS
- UV ve Floresans Spektrofotometreleri
- SEM cihazı
- Potentiostat/Galvanostat cihazı

3.1.3. Spektrofotometrik sensör çalışması

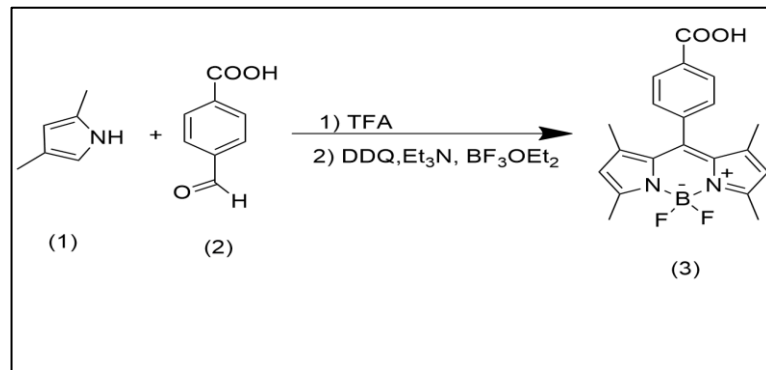
Tüm kimyasal bileşikler Sigma-Aldrich ve Alfa-Aesar'dan satın alınmıştır ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. NMR spektrumları ¹H için 400 MHz'de ve ¹³C NMR için 100 MHz'de bir Bruker cihazında kaydedilmiştir. NMR spektrumları BITAM'da ölçülmüştür. Kütle spektrumları Agilent Technologies 1200/6210 Accurate-Mass TOF LC/MS'de kaydedilmiştir. Kolon kromatografisi silika jel (200-400 mesh, GemChem) üzerinde gerçekleştirilmiştir. TLC, Merck 0.2 mm silika jel 60 F₂₅₄ analitik alüminyum plakalarda gerçekleştirilmiştir. Absorpsiyon spektrumları ve floresan ölçümleri sırasıyla Agilent Cary 60 ve Agilent Cary Eclipse spektrofotometrelerinde kaydedilmiştir.

3.1.4. BODİPY-5'in sentezi

BODİPY-5 molekülü iki aşamada sentezlenmiş olup ilk aşamada molekül (3) sentezlenmiştir. Sentezin ikinci aşamasında BODİPY gövdesi, 3 pozisyonundan 4-(1H-imidazol-1-il) benzaldehyt ile türevlendirilerek monositril BODİPY-5 molekülü elde edilmiştir.

3.1.4.1. Molekül (3)'ün sentezi

İçerisinden 15 dk Ar(g) geçirilmiş 330 ml CH₂Cl₂ içerisine; 4- formylbenzoikasıit (**2**) (1.016 g; 6.769 x 10⁻³, 2,4-dimetilpirol (**1**) (1,417 g; 0.0149 mol) bir damla TFA eklenmiştir ve oda sıcaklığında 24 sa. karıştırılmıştır. Bu noktadan sonra içerisinden 15 dakika Ar(g) geçirilmiş 140 ml CH₂Cl₂ içerisine DDQ (1.537 g; 6.769 x 10⁻³ mol) ilave edilmiş ve çözünme işlemi bitinceye kadar karıştırılmıştır. Bu işlem bitince elde edilen karışım ilk elde edilen reaksiyon ortamına eklenilmiş ve 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 7 ml Et₃N ve 7 ml BF₃OEt₂ sisteme ilave edilmiş ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda alınan reaksiyon (3 x 250 ml) H₂O ile yıkandıktan sonra elde edilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Süzme işlemi ile Na₂SO₄ ayrılmış ve düşük basınç altında solvent uzaklaştırılmıştır. Elde edilen madde EtOAc ile hazırlanmış ön kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. 0.1498 g kırmızı-turuncu renkte katı toz formda madde (**3**) elde edilmiştir (Şekil 3.1). **¹H NMR (400 MHz, d-DMSO):** δ 8.11 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *Ar-H*), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H, *Ar-H*), 6.20 (s, 2H, *Pyr-H*), 2.46 (s, 6H, -CH₃), 1.33 (s, 6H, -CH₃) ppm. (-COOH protonu ortamdaki su ile hızlı bir şekilde etkileşime girdiğinden net olarak belirlenememiştir.) **¹³C NMR (100 MHz, d-DMSO):** δ 177.4, 155.7, 143.1, 141.9, 130.7, 130.6, 128.8, 122.0, 14.7, 14.5 ppm. **HRMS:** C₂₀H₁₉BF₂N₂O₂ için hesaplanan [M+H]⁺ 368.16167; bulunan 368.16307, Δ=-3.8 ppm.

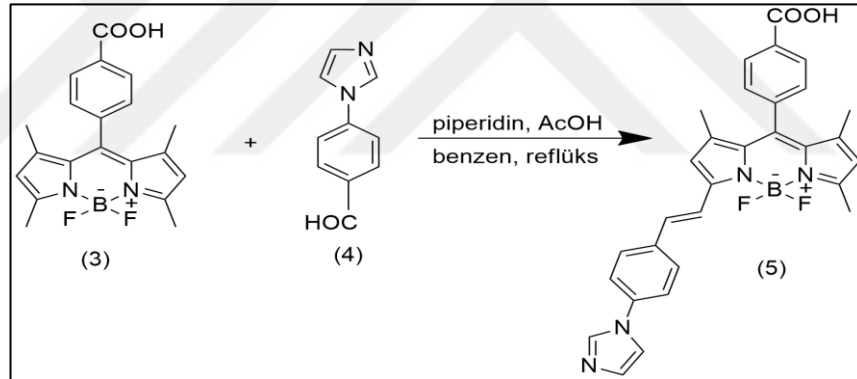


Şekil 3.1. Molekül (3)'ün sentez şeması

3.1.4.2. BODİPY-5'in ikinci basamak sentezi

30 ml benzen içerisine; 4-(1*H*-imidazol-*il*) benzaldehit (**4**) (0.070 g; 0.407 mmol) ve molekül (**3**) (0.1498 g; 0.408 mmol), 0.1 ml asetik asit ve 0.1 ml piperidin ilave

edilmiştir. Dean stark aparatı kullanılarak reaksiyon reflükse bırakılmıştır. 2 saat boyunca reaksiyon ederken TLC analizi sonucuna göre reaksiyon durdurulmuştur ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra düşük basınç altında çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen malzeme EtOAc ile hazırlanmış silika jel kolon kromatografisi ile temizlenmiştir. Hacimce %5 EtOAc-MeOH ile kırmızı renkte katı toz formda BODİPY-5 elde edilmiştir (Şekil 3.2). **¹H NMR (400 MHz, d-DMSO):** δ 13.3 (s, 1H, -COOH), 8.37 (s, 1H, -N-CH=N-), 8.13 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (s, 1H, Ar-H), 7.75 (AB system, $J = 8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.60-7.46 (m, 4H, Ar-H), 7.17 (s, 1H, =N-CH=CH-N-), 6.98 (s, 1H, pyr-H), 6.27 (s, 1H, Pyr-H), 3.53 (s, 3H, -CH₃), 1.41 (s, 3H, -CH₃), 1.37 (s, 3H, -CH₃) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, d-DMSO):** δ 167.3, 156.2, 152.4, 140.1, 138.9, 137.6, 136.3, 135.1, 132.2, 132.1, 130.6, 129.5, 129.1, 128.9, 128.4, 122.4, 121.2, 118.8, 118.7, 118.3, 19.2, 14.8, 14.6 ppm. **HRMS (EI):** C₃₀H₂₅BF₂N₄O₂ için hesaplanan [M-H]⁺ 523.21477; bulunan 522.21352 $\Delta = 2.4$ ppm.

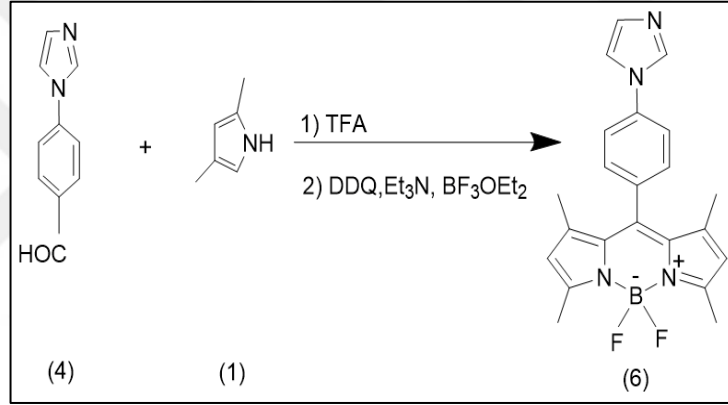


Şekil 3.2. BODİPY-5'in ikinci basamak sentez şeması

3.1.5. BODİPY-6'nın sentezi

İçerisinden 15 dk Ar(g) geçirilmiş 250 ml CH₂Cl₂ içerisine; 2,4 dimetilpirol (**2**) (1.224 g; 0.013 mol), 4-(1H-imidazol-1-il) benzaldehit (**1**) (1.0067 g; 5.85 mmol); bir damla TFA eklenmiştir ve oda sıcaklığında 6 saat karıştırılmıştır. Bu noktadan sonra içerisinden 15 dakika Ar(g) geçirilmiş 140 ml CH₂Cl₂ içerisine DDQ (1.33 g; 5.85 mol) ilave edilmiş ve çözünme işlemi bitinceye kadar karıştırılmıştır. Bu işlem bitince elde edilen karışım ilk elde edilen reaksiyon ortamına eklenilmiş ve 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 6 ml Et₃N ve 6 ml BF₃.OEt₂ sisteme ilave edilmiş ve 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 12 saat sonunda alınan reaksiyon (3 x

250 ml) H₂O ile yıkandıktan sonra elde edilen organik faz Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Süzme işlemi ile Na₂SO₄ ayrılmıştır ve düşük basınç altında çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen madde EtOAc; Hekzan (1:0.1 (h/h)) ile kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. Turuncu-kırmızı renkteki BODİPY-6 (532,4 mg) elde edilmiştir (Şekil 3.3). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ 8.04 (s, 1H, Ar-H), 7.50 AB sistem (dd, AB sistemin A kısmı, *J*₁ = 56 Hz, *J*₂ = 8Hz, 2H, Ar-H), 7.36 AB sistem (dd, AB sistemin B kısmı, *J*₁ = 56 Hz, *J*₂ = 8Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (t, *J* = 4 Hz, 1H), 7.22-7.19 (m, 1H), 5.94 (s, 2H, pirol-H), 2.49 (s, 6H, -CH₃), 1.36 (s, 6H, -CH₃) ppm. **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ 174.3, 155.1, 141.8, 138.7, 136.6, 134.5, 133.5, 130.3, 129.0, 128.8, 120.7, 120.6, 117.0, 20.1, 13.7, 13.6 ppm. **HRMS:** C₂₂H₂₁BF₂N₄ için hesaplanan [M+H]⁺ 390.19364; bulunan 390.19342, Δ=0.57 ppm.



Şekil 3.3. BODİPY-6'nın sentez şeması

3.2. Elektrokimyasal Sensör Çalışması

3.2.1. Elektrotların hazırlanmasında kullanılan çözeltiler

PPy/KGE elektrodun hazırlanmasında; 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.1 M (0.160 g) LiClO₄ destek elektrolit içeren %30 (h/h) asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

İmidazol türevi/PPy/KGE elektrotun hazırlanmasında 111.88 ppm imidazol türevi (4-(1H-imidazol-1-yl) benzoaldehit), 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit içeren %30 (h/h) asetonitril çözeltisi kullanılmıştır (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında).

İmidazol türevi/PPy/KGE elektrotun hazırlanmasında 246 ppm imidazol türevi (4-(1H-imidazol-1-yl) benzaldehit), 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit içeren %56.25 (h/h) asetonitril çözeltisi kullanılmıştır (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında).

BODİPY-6/PPy/KGE elektrotun hazırlanmasında 0.1 M (0.160 g) LiClO₄ destek elektrolit, 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 600 ppm BODİPY-6 ve %56.25 asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

BODİPY-5/PPy/KGE elektrotun hazırlanmasında 0.1 M (0.160 g) LiClO₄ destek elektrolit, 0.1 M (107 µL) pirol monomeri, 100 ppm BODİPY-5 ve %30 asetonitril çözeltisi kullanılmıştır.

3.2.2. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu

3.2.2.1. BODİPY-5 ve BODİPY-6 madde derişimi

BODİPY-5 ve BODİPY-6 elektrotların hazırlanmasında kullanılacak optimum madde miktarının tespiti için BODİPY-6, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm; BODİPY-5, 10 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm derişimlerinde maddeler ilave edilerek CV yöntemi ile farklı modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit ortamında 10 ppm Cu²⁺ iyonu için DPV analizleri yapılmıştır. Elde edilen maksimum akım değerlerin ortalamaları excel grafiklerine geçirilmiştir.

3.2.2.2. Döngü sayısının belirlenmesi

Optimum döngü sayısının belirlenmesi için 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12 döngü kullanılarak CV tekniği kullanılarak elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve farklı döngü sayılarında modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit ortamında 10 ppm Cu²⁺ iyonu için DPV analizleri yapılmıştır. Elde edilen maksimum akım değerlerin ortalamaları excel grafiklerine geçirilmiştir.

3.2.2.3. Tarama hızının belirlenmesi

Optimum tarama hızının belirlenmesi için 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mV/s' de CV tekniği kullanılarak elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve farklı tarama hızlarına sahip modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit ortamında 10 ppm Cu²⁺ iyonu için DPV analizleri yapılmıştır. Elde edilen maksimum akım değerlerin ortalamaları excel grafiklerine geçirilmiştir.

3.2.2.4. Optimum pH değerinin belirlenmesi

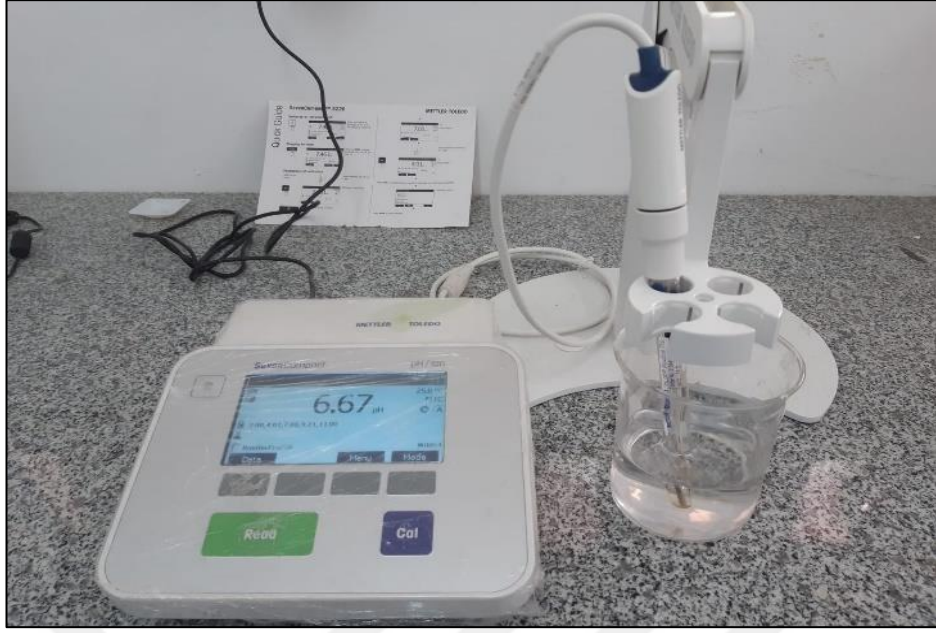
Modifiye elektrotlar için optimum derişim, döngü ve tarama hızı belirlendikten sonra optimum koşullarda elektrotlar hazırlanılmıştır. 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit ortamında farklı pH değerlerinde (pH 2-9 arasında) BR tampon çözeltileri hazırlanılarak 10 ppm Cu²⁺ iyonu için DPV analizleri yapılmıştır. Elde edilen maksimum akım değerlerin ortalamaları excel grafiklerine geçirilmiştir.

3.2.3. Girişim yapan türlerin stok çözeltilerinin hazırlanması

Çeşitli iyonlardan (Hg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn³⁺, Cd²⁺, Al³⁺, Ba²⁺, K⁺, Na⁺) gerekli miktarlarda alınarak 1000 ppm'lik 50 mL'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır ve girişim yapan iyonların belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.2.4. Su numunelerinin hazırlanması

Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar kullanılarak su numunelerinde (saf su, içme suyu, maden suyu) bakırın tayini yapılmıştır. Britton Robinson tampon çözeltisinin pH'sı 7'ye ayarlanırken Mettler Toledo Seven Multi Ion model pH metre cihazı ve Mettler Toledo InLab 416 Ag/AgCl kombine cam elektrodu kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan pH metrenin genel görünümü Şekil 3.4'te görülmektedir. Analizler, Britton Robinson (BR) tampon çözeltisinde yapılmıştır. pH ayarlamalarında uygun derişimlerde fosforik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan pH metre cihazının görünümü

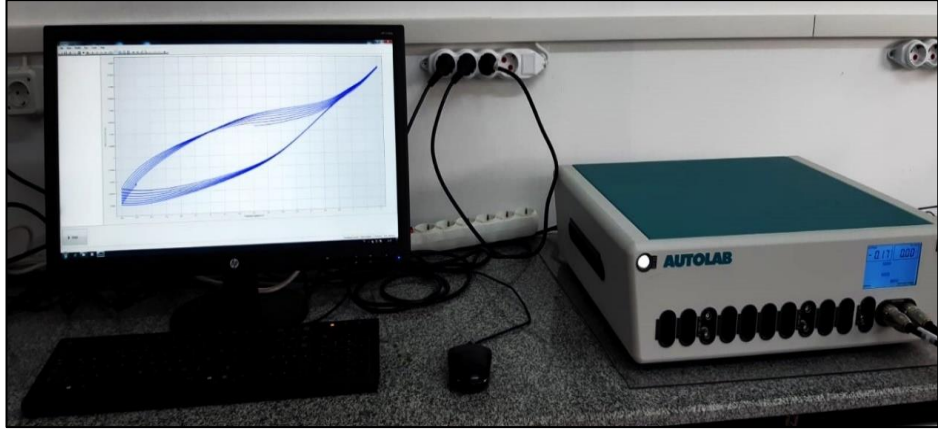
Saf su stok çözeltisi hazırlamak için 0.245 g H_3BO_3 tartılmıştır. Saf su ile borik asit çözdürülmüştür. Daha sonra 2.3 mL CH_3COOH ve 2.7 mL H_3PO_4 ilave edilmiştir ve 100 mL'ye tamamlayacak şekilde üzerine saf su ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan stok çözelti pH 7'ye ayarlanarak analizlerde kullanılmıştır.

İçme suyu stok çözeltisi hazırlamak için 0.245 g H_3BO_3 tartılmıştır. İçme suyu ile borik asit çözdürülmüştür. Daha sonra 2.3 mL CH_3COOH ve 2.7 mL H_3PO_4 ilave edilmiştir ve 100 mL'ye tamamlayacak şekilde üzerine içme suyu ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan stok çözelti pH 7'ye ayarlanarak analizlerde kullanılmıştır.

Maden suyu stok çözelti hazırlamak için 0.245 g H_3BO_3 tartılmıştır. Maden suyu ile borik asit çözdürülmüştür. Daha sonra 2.3 mL CH_3COOH ve 2.7 mL H_3PO_4 ilave edilmiştir ve 100 mL'ye tamamlayacak şekilde üzerine maden suyu ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan stok çözelti pH 7'ye ayarlanarak analizlerde kullanılmıştır.

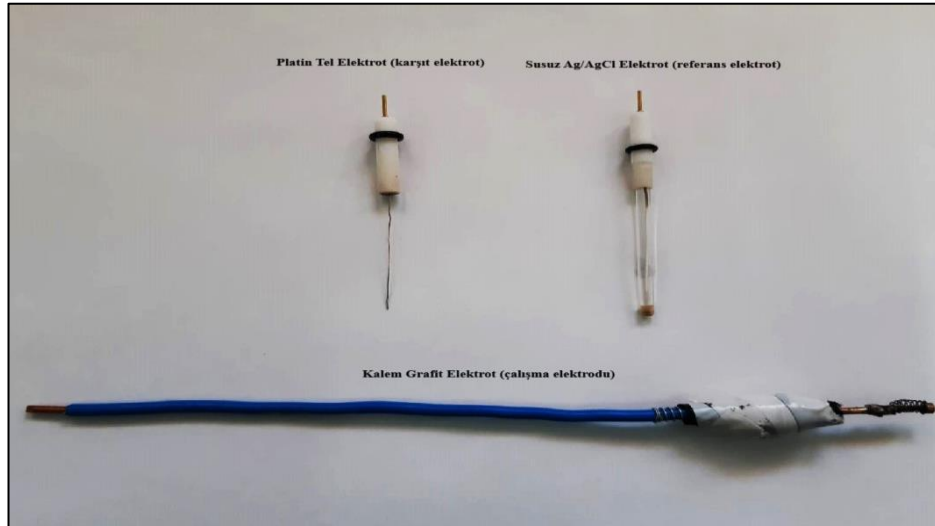
3.2.5. Elektrotların hazırlanması ve analizi

Modifiye elektrotlar, NOVA 1.11 versiyon yazılım programlı Şekil 3.5'te gösterilen Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihazı kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile hazırlanılmıştır ve hazırlanan elektrotların diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile analizleri yapılmıştır.

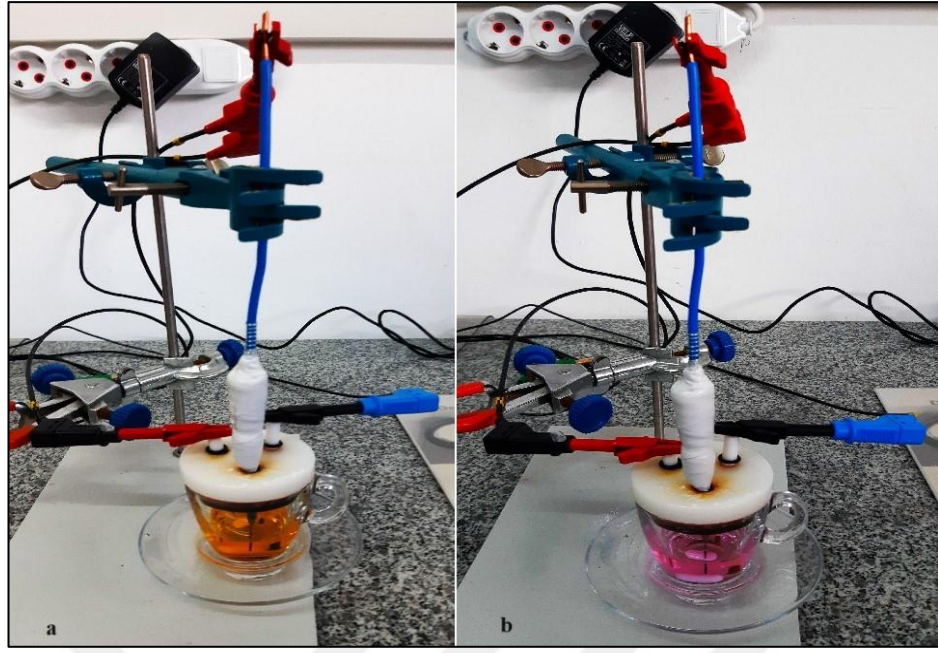


Şekil 3.5. Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT-302N cihaz

Elektrokimyasal analizler üç elektrot girişi olan contalı teflon kapağın sıkıca kapatıldığı cam hücrelerde yapılmıştır. Kapak üzerindeki girişlerden birine çalışma elektrodu, birine referans elektrot diğerine de karşıt elektrot yerleştirilmiştir (Şekil 3.7). CV analizinde kullanılan referans elektrot için susuz Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot için Pt tel elektrot ve çalışma elektrotu için kalem grafit elektrot (0.7 mm 2B Faber-Castell kurşun kalem ucu) kullanılmıştır (Şekil 3.6). CV analizinde ortamda organik çözücü bulunduğu için referans elektrot olarak susuz Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar ölçüm yapılacak hücreye daldırılarak (-0.6)- (1.2) V gerilim aralığında, 10 döngü, 80 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.7).

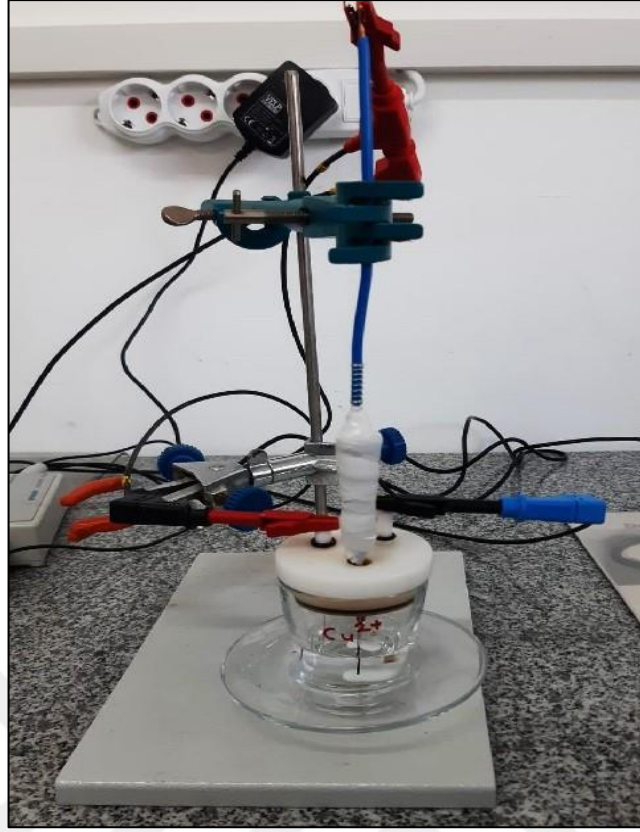


Şekil 3.6. CV analiz yönteminde kullanılan elektrotlar



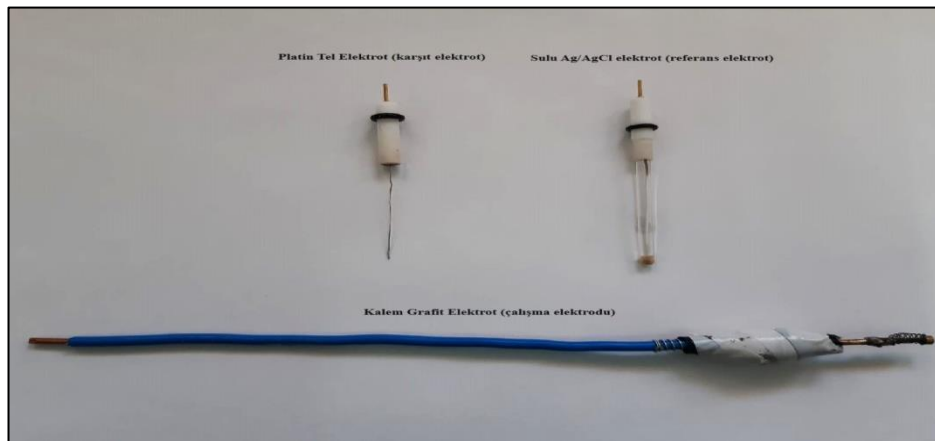
Şekil 3.7. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO₄ ACN çözeltisi içinde (a) BODİPY-6 (b) BODİPY-5

Kaplanan elektrotların diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile analizleri yapılmıştır (Şekil 3.8). DPV analizleri 0.1 M (0.160 g) LiClO₄ destek elektrolit içeren 15 ml Britton Robinson tampon çözeltisinde önce elektrotların elektroaktivitesi azaltılmış daha sonra çözeltiye 10 ppm Cu²⁺ iyonu ilave edilerek DPV analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.8. DPV analiz yönteminde Cu^{2+} iyonu tayini

Diferansiyel puls voltametri analizlerinde referans elektrot sulu Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt tel elektrot ve çalışma elektrot kalem grafit elektrot (0.7 mm 2B Faber-Castell kurşun kalem ucu) kullanılmıştır (Şekil 3.9). DPV analizleri sulu ortamda yapılmasından dolayı referans elektrot olarak sulu Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.9. DPV analiz yöntemimde kullanılan elektrotlar

Geliştirilen elektrotların yüzey karakterizasyonu SEM cihazı ile incelenmiştir. Elektrot yüzeylerinin elementel analizleri ise SEM EDAX/EDS yöntemiyle yapılmıştır.

Çalışmamızda FEI Qunta FEG 250 marka SEM cihazı kullanılmış olup, analizler SDÜ Yenilikçi Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde hizmet alımı karşılığında yapılmıştır.



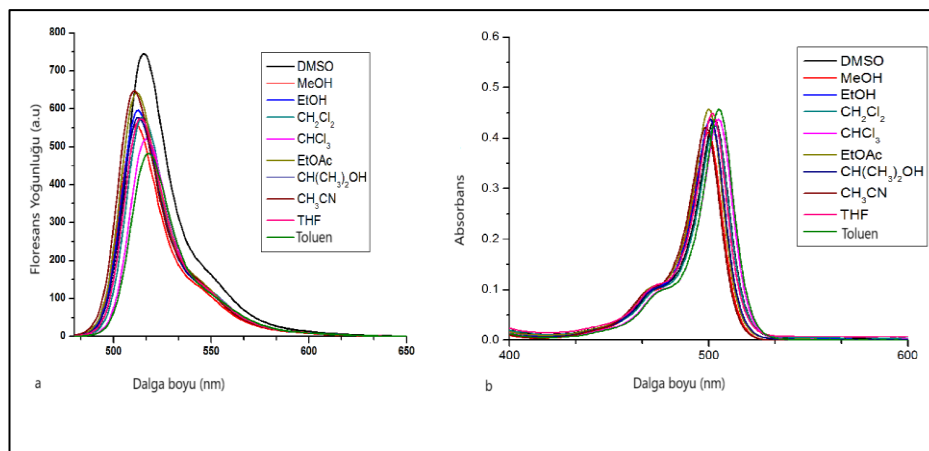
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda sentezlenen mezo fonksiyonellendirmeli BODİPY-6 ve monostril BODİPY-5 molekülünün spektrofotometrik ve elektrokimyasal analizleri incelenecektir.

4.1. Spektrofotometrik Analiz

4.1.1. BODİPY-6'nın absorbens ve emisyon spektrumlarının incelenmesi

BODİPY-6'nın polariteleri farklı çözücülerde absorbens ve emisyon ölçümleri yapılmış ve kuantum verimleri hesaplanmıştır. BODİPY-6'nın hem sensör çalışmalarını yapabileceğimiz hem de polariteleri farklı çözücülerde absorbens ve emisyon ölçümlerini alabileceğimiz uygun konsantrasyon değeri 5 μ M olarak hesaplanmıştır. BODİPY-6'nın absorbens ve emisyon ölçümlerinde ölçüm kuvetine BODİPY-6 stok çözeltisinden 5 μ M BODİPY-6 (15 μ L) elkenmiş üzerine ölçüm kuvetinin hacminin 3500 μ L olmasından dolayı 3485 μ L ilgili çözücü (kloroform, diklorometan, etil asetat, asetonitril, tolüen, metanol, etanol, dimetilsülfoksit, isopropilalkol ve tetrahedrofur) ilave edilmiştir ve mikropipet yardımı ile karıştırılarak absorbens ve emisyon ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.1). BODİPY-6'nın en yüksek absorpsiyon değeri 500 nm'de EtOAc ve 505 nm'de tolüen'de ölçülürken en yüksek emisyon değeri 516 nm'de DMSO'da ölçülmüştür.



Şekil 4.1. Farklı çözücülerde BODİPY-6'nın (5 μ M) (a) emisyon spektrumu (b) absorbens spektrumu Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarı genişliği, PMT voltaj: 500 V

Kuantum verimi hesaplamaları için BODİPY-6'nın kendi kendini sönmülendirmesini önlemek için absorbans değerinin 0.1'in altında olması gerektiğinden uygun konsantrasyon belirleme çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanılan stok çözeltiden 5 µM BODİPY-6 (175 µL) ölçüm küvetine eklenmiştir, üzerine 3325 µL ilgili çözücü (kloroform, diklorometan, etil asetat, asetonitril, tolüen, metanol, etanol, dimetilsülfoksit, isopropilalkol, tetrahydrofuran ve %50 sulu MeOH) ilave edilip mikropipet yardımı ile karıştırılıp absorbans ve emisyon ölçümleri kuantum verimini hesaplayabilmek için tekrar alınmıştır. Her bir çözücüdeki Q_F değerinin hesaplanabilmesi için öncelikle o çözücüdeki emisyon grafiğinin altındaki alanın hesabı ve absorbans değeri belirlenmiştir. Quantum veriminin hesabında aşağıdaki Denklem (4.1)'de kullanılmıştır.

$$Q_F = Q_R (a/a_R) * (A_R/A) * (n_D/n_{D,R})^2 \quad (4.1)$$

Burada Q_F belirlenecek olan maddenin quantum verimini, a spesifik dalga boyundaki emisyon spektrumunun altında kalan alanını simgelemektedir. A absorbansı, n_D ise çözücünün kırılma indisini simgelemektedir (Brouwer, 2011). Florescein referans madde olarak belirlenerek karşılaştırmalı metot ile BODİPY-6'nın floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır (Brouwer, 2011). En yüksek Q_F 0.26 olarak 516 nm'de DMSO ve 513 nm'de %50 MeOH-H₂O içerisinde hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. BODİPY-6'nın farklı çözücülerde ϵ , Q_F , λ_{abs} (nm), λ_{em} (nm) değerleri

Çözücü	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Q_F	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
DMSO	3.08 10 ³	0.26	503	516
EtOH	2.32 10 ³	0.19	501	513
MeOH	2.21 10 ³	0.18	500	512
CH ₂ Cl ₂	2.48 10 ³	0.21	503	515
CHCl ₃	2.06 10 ³	0.2	505	517
CH ₃ CN	2.73 10 ³	0.21	499	511
EtOAc	2.67 10 ³	0.2	500	512
Isopropil alkol	2.53 10 ³	0.19	501	513
THF	2.37 10 ³	0.18	502	514
Toluen	2.19 10 ³	0.19	505	518
%50 MeOH – H ₂ O	3.04 10 ³	0.26	500	513

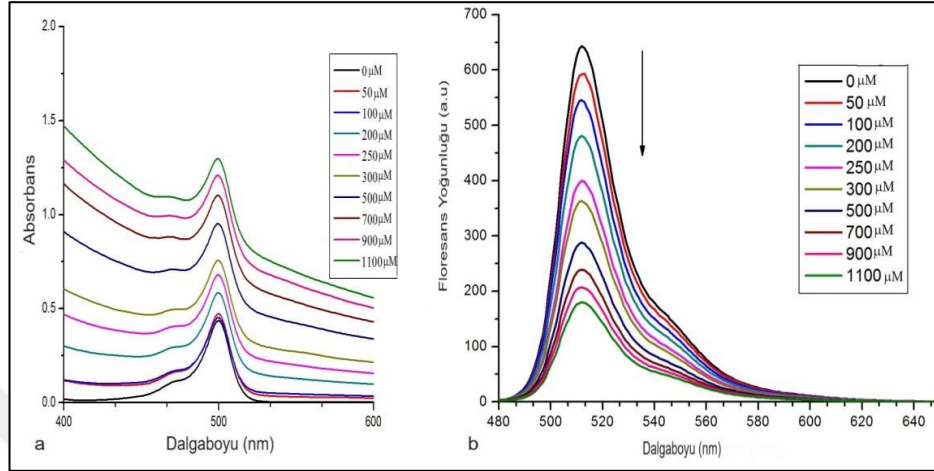
4.1.2. BODİPY-6'nın Cu^{2+} iyonuna karşı spektrofotometrik sensör özelliğinin araştırılması

BODİPY gövdesini yalnız 3 ve 3 ile birlikte 5 pozisyonundan türevlendirilerek monostiril ve distiril BODİPY türevleri sentezlenmiş olup spektrofotometrik bakır sensörleri olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Ekmekci, 2015). Tez çalışmamız kapsamında mezo pozisyonundan BODİPY gövdesi 4-(1*H*-imidazol-1-il) benzaldehit ile türevlendirilerek yeni BODİPY molekülü (BODİPY-6) elde edilmiştir. Tez çalışmamız kapsamında elde edilecek sonuçları sentezlenen monostiril ve distiril BODİPY türevleri ile kıyaslayabilmek için ölçüm sırasında voltajı, slit aralığı ve ölçümlerin yapıldığı çözücü ortamının aynı tutulması sağlanmıştır. Bundan dolayı ölçümler %50 sulu MeOH ortamında yapılmıştır.

BODİPY-6'nın Cu^{2+} iyonunun titrasyon analizi için BODİPY-6 stok çözeltisinden 5 μM BODİPY-6 (15 μL) ölçüm yapılacak küvete eklenmiştir, üzerine her bir ayrı ölçüm için Cu^{2+} iyonunun konsantrasyonu kademeli olarak artırılarak eklenmiş ve üzerine 3500 μL yi tamamlayacak şekilde %50 sulu MeOH ilave edilip mikropipet yardımı ile karıştırıldıktan sonra 2 dakika beklenerek absorbans ve emisyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler de Cu^{2+} iyonunun varlığında BODİPY-6'nın floresans şiddetinde beklenen bir azalma gözlemlenmemiştir. Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının genellikle birbirleri ile yarıştığı bilinmektedir (Ekmekçi, 2015). Cu^{2+} iyonunun titrasyonunda beklenen azalma gözlemlenmediği için Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyonlarının belirli konsantrasyonlarda emisyon ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde Fe^{2+} iyonunun varlığında BODİPY-6'nın floresans şiddetinde önemli ölçüde bir azalma gözlemlenmiştir. Cu^{2+} için hassas ve seçici spektrofotometrik sensör özelliği gösteren monostiril BODİPY'nin (Ekmekçi, 2015) aksine prob özelliği gösteren imidazol yapısı BODİPY gövdesinin mezo pozisyonuna eklendiğinde Fe^{2+} iyonuna karşı daha çok cevap verdiği gözlemlenmiştir. Bunun üzerine, BODİPY-6'nın sensör özelliği Fe^{2+} için araştırılmaya yönlendirilmiştir.

BODİPY-6'nın Fe^{2+} iyonu ile etkin bir şekilde etkileşime girmesinden dolayı Fe^{2+} iyonunun titrasyon analizi yapılmıştır. Fe^{2+} iyonu titrasyon analizi için BODİPY-6 stok çözeltisinden 5 μM BODİPY-6 (15 μL) ölçüm yapılacak küvete eklenmiştir, üzerine her bir ayrı ölçüm için Fe^{2+} iyonunun konsantrasyonu (0 ila 1100 μM)

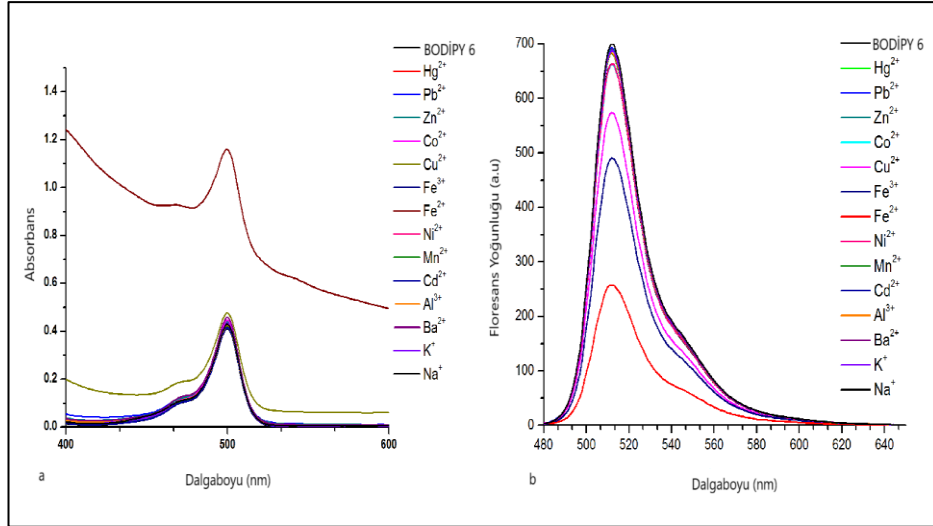
kademeli olarak artırılarak eklenmiş ve üzerine 3500 μL yi tamamlayacak şekilde %50 sulu MeOH ilave edilip mikropipet yardımı ile karıştırılmıştır. Her bir farklı konsantrasyonda Fe^{2+} iyonu eklendikten sonra iki dakika beklenilmiş ve daha sonra absorbans ve emisyon ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. %50 sulu MeOH (h/h) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde BODİPY-6 (5 μM), Fe^{2+} iyonu (0-1100 μM) (a) absorbans spektrumu (b) emisyon spektrumu Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarı genişliği, PMT voltaj: 500 V

Şekil 4.2a'da absorbans spektrumunda Fe^{2+} iyonunun konsantrasyonu arttıkça BODIPY-6 ile Fe^{2+} iyonunun etkileşimi sonucu oluşan kompleksin çökmesi gerçekleşmektedir ve bu da absorbans spektrumundaki değişikliğe neden olmaktadır. Şekil 4.2b'deki floresans spektrumunda Fe^{2+} iyonunun konsantrasyonu (0 ile 1100 μM) kademeli olarak artırılarak ölçüldüğünde floresans şiddetinde azalma gözlemlenmektedir.

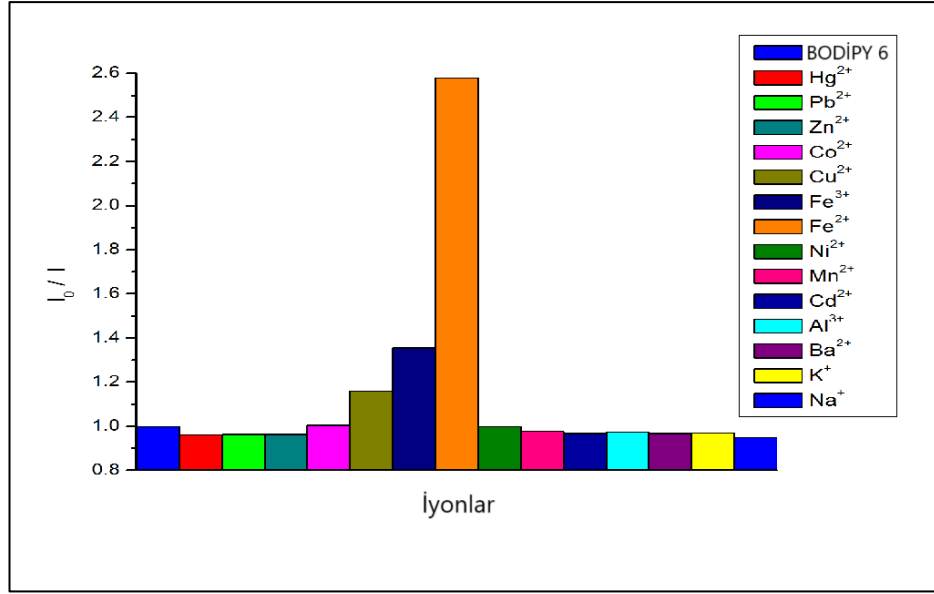
BODİPY-6'nın, çeşitli metal iyonlarına (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , K^{+} , Na^{+}) karşı floresans seçiciliğini belirlemek için BODİPY-6 5 μM konsantrasyonda iyonların ise ayrı ayrı 900 μM konsantrasyonda olduğu çözeltilerin absorbans ve emisyon ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.3). Ölçümler de ölçüm küvetine 5 μM BODİPY-6 (15 μL) eklendikten sonra üzerine 3125 μL %50 sulu MeOH ilave edilmiştir. Daha sonra 360 μL iyon eklendikten sonra mikropipet yardımı ile karıştırılmıştır. Her bir iyon eklendikten sonra iki dakika beklenilmiş ve daha sonra absorbans ve emisyon ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.3. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde metal iyonları (900 μ M) ile BODİPY-6'nın (5 μ M) (a) absorbans spektrumu (b) Floresans spektrumu. Eksitasyon (470 nm), 5 nm yarık genişliği, PMT voltaj: 500 V

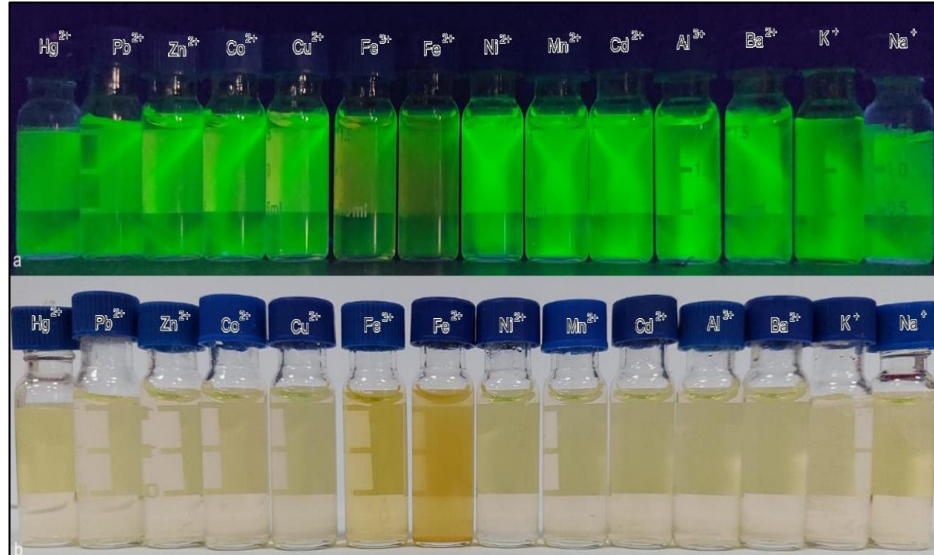
Şekil 4.3a'daki absorbans spektrumunda diğer iyonların varlığında belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir. Şekil 4.3b'deki emisyon spektrumunda görüldüğü gibi Cu^{2+} iyonuna göre Fe^{3+} iyonunun varlığında floresans şiddetinde bir azalma gözlemlenmekte olup Fe^{2+} iyonunun varlığında ise %78 oranında floresans şiddetinde bir azalma gözlemlenmektedir.

Şekil 4.4'de, çeşitli metal iyonlarının mevcudiyetinde BODİPY-6'nın bar grafiği verilmektedir. Şekil 4.4'deki bar grafiği şekil 4.3b'deki veriler kullanılarak çizdirilmiştir. BODİPY-6'nın floresans şiddetinin (I_0) iyonun varlığındaki floresans şiddetine (I) oranına (I_0/I) karşılık çeşitli metal iyonlarına bakıldığında Fe^{2+} iyonu için floresans seçiciliğinin daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir.



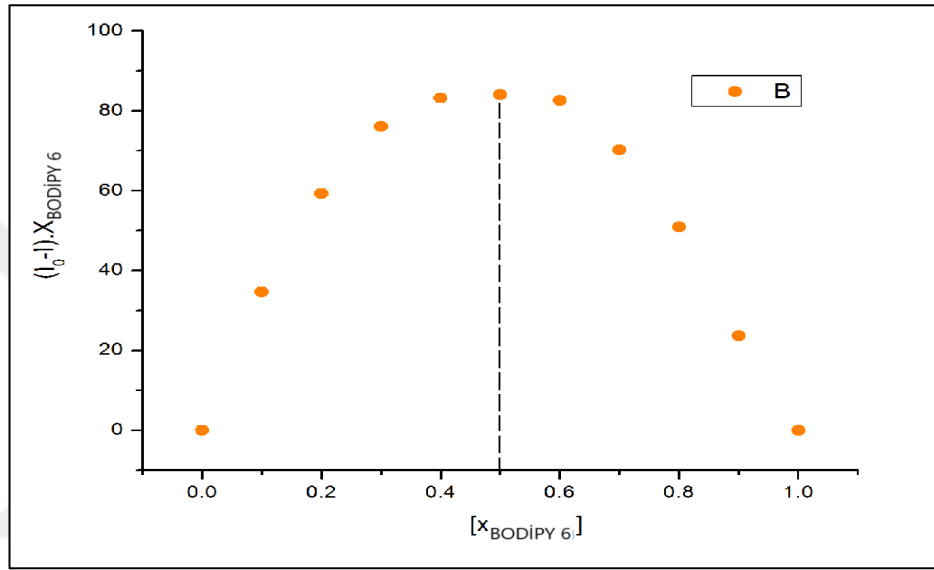
Şekil 4.4. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içinde BODİPY-6'nın (5 μ M) farklı iyonların (900 μ M) varlığında oransal emisyon şiddetleri

Şekil 4.5'te çeşitli metal iyonlarının mevcudiyetinde BODİPY-6'nın UV ışık altında ve gün ışığında dijital fotoğrafı verilmektedir. BODİPY-6'nın Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları ile etkileşiminden dolayı çözeltinin emisyon renginde daha koyu bir yeşil emisyon gözlemlenirken gün ışığındaki çözeltilerin renkleri açık sarıdan koyu sarıya geçişi gözlemlenmiştir.



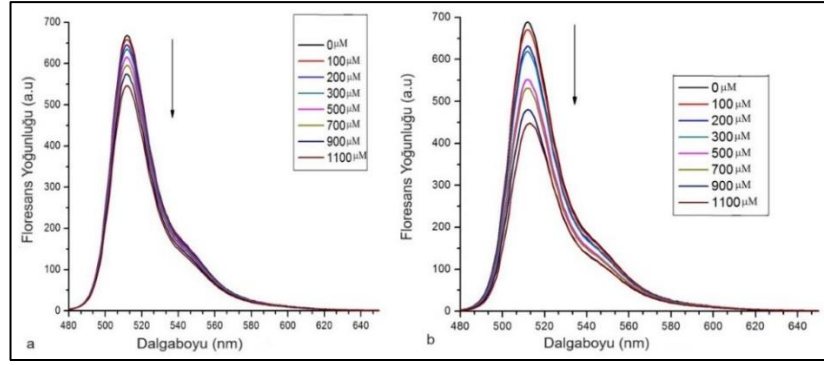
Şekil 4.5. a)UV ışık altında farklı metal iyonlarının (900 μ M) varlığında BODİPY-6 (5 μ M) için gözlemlenen görsel emisyon değişimleri ve b) gün ışığı altında BODİPY-6'nın gözlemlenen görsel değişimleri

BODİPY-6'nın Fe^{2+} iyonu ile bağlanma oranı Job's plot ile elde edilmiştir. Job's plot, $\Delta I \cdot X_{\text{BODİPY-6}}$ ya karşılık $X_{\text{BODİPY-6}}$ verilerinin çizilmesi ile elde edilmiştir. Burada ΔI ($I - I_0$), floresans spektrumundaki BODİPY-6'nın titrasyon süresince değişen şiddeti; $X_{\text{BODİPY-6}}$, kısmi mol kesrini temsil etmektedir (Şekil 4.6). BODİPY-6 ve Fe^{2+} iyonunun toplam konantrasyonu $100 \mu\text{M}$ olacak şekilde çözeltiler hazırlayıp ölçümleri yapılmıştır. Bu grafiğe göre BODİPY-6 - Fe^{2+} kompleksi için bağlanma oranı 1:1 olarak bulunmuştur.



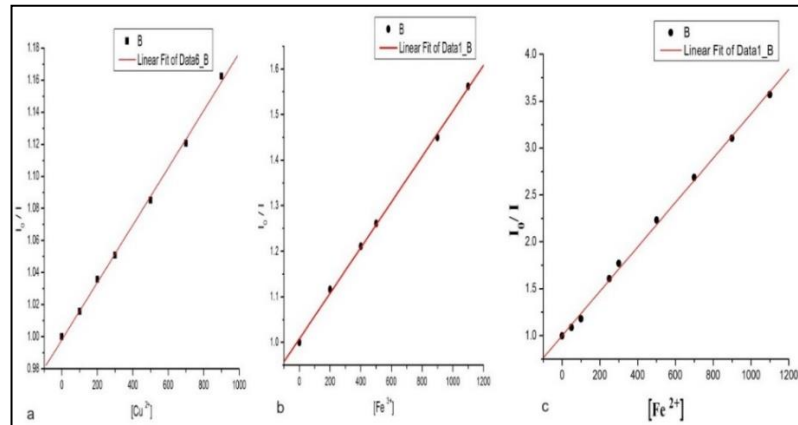
Şekil 4.6. BODİPY-6- Fe^{2+} kompleksinin Job's plot grafiği

Şekil 4.3b'deki floresans spektrumunda gözlemlenen BODİPY-6'nın Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarıyla etkileşime girmesinden dolayı Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonların varlığında BODİPY-6'nın ayrı ayrı titrasyonları yapıp kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve LOD, LOQ, RSD değerleri hesaplanmıştır. BODİPY-6'nın Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile titrasyonunda stok çözeltilerden $5 \mu\text{M}$ BODİPY-6 ($15 \mu\text{L}$) ölçüm küvetine eklenmiştir ve üzerine her bir titrasyon ölçümü için Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarından her bir iyonun konsantrasyonu (0 ila $1100 \mu\text{M}$) kademeli olarak artırılarak ilave edilmiştir. Üzerine $3500 \mu\text{L}$ 'yi tamamlayacak şekilde %50 sulu MeOH ilave edilip mikropipet yardımı ile karıştırılmıştır. Her bir iyon eklenildikten iki dakika sonra emisyon ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.7'de titrasyon eğrisinde Cu^{2+} iyonuna göre Fe^{3+} iyonunun varlığında floresans şiddetinde daha fazla azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) Eksitasyon (470 nm), PMT voltaj: 500 V içinde, (a) Cu^{2+} iyonu (0-1100 μM) ile BODİPY-6 (5 μM). (b) Fe^{3+} iyonu (0-1100 μM) ile BODİPY-6 (5 μM)

BODİPY-6'nın Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının varlığında kalibrasyon grafikleri Şekil 4.7'deki ilgili ölçüm verileri kullanılarak, Fe^{2+} iyonlarının varlığındaki kalibrasyon grafiği de Şekil 4.2b'deki veriler kullanılarak elde edilmiştir. Grafikler, BODİPY-6'nın floresans şiddetinin (I_0) iyonun varlığındaki floresans şiddetine (I) oranı (I_0/I) çizilerek elde edilmiştir (Şekil 4.8). Grafikler çizildiğinde, değerler arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenmiştir. BODİPY-6 molekülü için tayin limiti (LOD) değeri 3s/m formülü ile kantitatif tayin limiti (LOQ) değeri 10s/m formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Buradaki s, standart sapmayı m'de grafiğin eğimini vermektedir. Sensörün kesinliği için % bağıl standart sapma değeri (RSD) hesaplanılmıştır. RSD değeri de $(\text{SD}/[\text{X}]_{\text{ort}}) \cdot 100$ formülü ile hesaplanmıştır. SD; standart sapma, $[\text{X}]_{\text{ort}}$ ise ölçümler sonucunda grafikten karşılık gelen iyonların konsantrasyonunun ortalamasıdır.



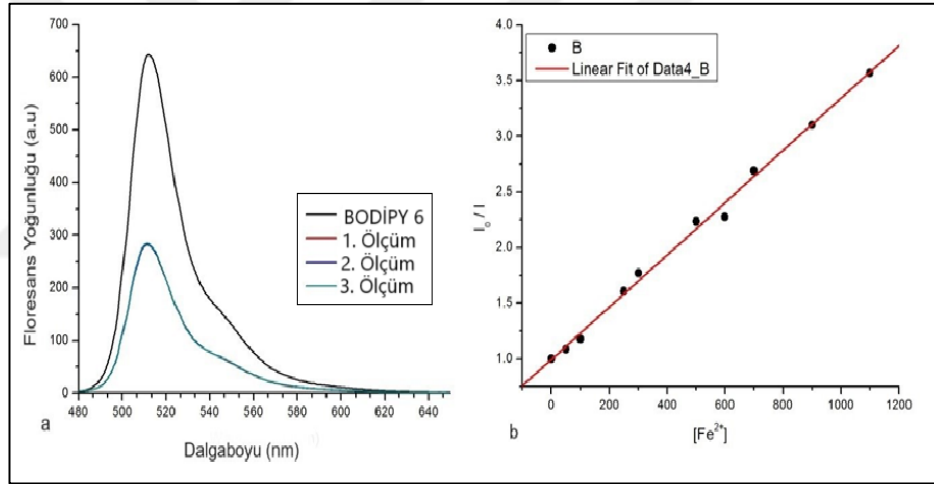
Şekil 4.8. Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Fe^{2+} kalibrasyon grafiği çözücü: %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) (a) $[\text{Cu}^{2+}]$ için BODİPY-6 513nm'de (5 μM), $y = 1 + 1.78518 \cdot 10^{-4} x$, $r^2: 0.99921$ (b) $[\text{Fe}^{3+}]$ için BODİP- 6 513nm'de (5 μM), $y = 1 + 5.00333 \cdot 10^{-4} x$, $r^2: 0.99948$ $[\text{Fe}^{2+}]$ için BODİPY-6 513nm'de (5 μM), $y = 1 + 0.00236x$, $r^2: 0.99902$

Şekil 4.8'deki Cu^{2+} kalibrasyon grafiğinde $r^2=0.99921$ ve $y = 1 + 1.78518 \cdot 10^{-4} x$ bulunmuştur. LOD değeri $26.216 \mu\text{M}$, LOQ değeri $87.386 \mu\text{M}$ ve RSD değeri 0.000569 bulunmuştur. Fe^{3+} kalibrasyon grafiğinde $R^2=0.99948$ ve $y = 1 + 5.00333 \cdot 10^{-4} x$ bulunmuştur. LOD değeri $30,999 \mu\text{M}$, LOQ değeri $103,3312 \mu\text{M}$ ve RSD değeri 0.0012113 bulunmuştur. Fe^{2+} kalibrasyon grafiğinde $r^2=0.99902$ ve $y = 1 + 0.00236x$ bulunmuştur. LOD değeri $28.665 \mu\text{M}$, LOQ değeri $95.551 \mu\text{M}$ ve RSD değeri 0.009017 olarak bulunmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Cu^{2+} iyonu için, içme suyunda $31.47 \mu\text{M}$ olarak güvenli bir üst sınır belirlenmiştir (Sharma vd., 2021). Bu sonuçlara göre BODİPY-6'nın tayin limitleri açısından iyi bir spektrofotometrik sensör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çalışmamızda BODİPY-6'nın sonuçlarına baktığımızda literatürdeki bazı Cu^{2+} (Yu vd., 2013; Rathnayake vd., 2021; Barzegarzadeh vd., 2022), Fe^{2+} (Das vd., 2022; Asiwal vd., 2022) ve Fe^{3+} (Zhao vd., 2016; Chen vd., 2017; Prasad vd., 2024) iyon çalışmaları ile uyumlu olduğu ve bazılarında da daha iyi LOD değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Barzegarzadeh vd. (2022) tarafından GO-LP/PMAM-hidrojel, flüoresansın yoğunluğunun söndürülmesi yoluyla sulu ortamda ağır metal iyonlarının tespiti için bir nanosensör tasarlanmıştır. GO-LP/PMAM'ın Cu^{2+} 'ye duyarlılığı, GO-LP/PMAM çözeltisinin çeşitli miktarlarda Cu^{2+} yonunun varlığında titrasyon ile elde edilip kalibrasyon grafiği çizilip LOD ve LOQ değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Nanosensörlerin Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlı emisyonları, Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun (0.25 'ten 2 mM 'a) artmasıyla kademeli olarak azalmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.19 ve 0.58 mM olarak hesaplanmıştır. Asiwal vd. (2022) tarafından etal organik çerçeve (MOF), bis(trimellitimide) hazırlanmıştır ve yeni bir nikel bazlı lüminesans MOF sentezlemek için kullanılmıştır. Sentezlenen Ni-MOF'un lüminesans özellikleri, floresans söndürme yoluyla Fe^{2+} ve Fe^{3+} ün seçici tespiti için incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu LOD değerleri Fe^{2+} ve Fe^{3+} için sırasıyla $25.03 \mu\text{M}$ ve $15,44 \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur. Prasad vd. (2024) tarafından yeni bir di (tiyofen-2-il) ve piren-piridin floresan moleküler hibriti sentezlenmiştir. Sentezlenen madde, diğer metal iyonları (Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} ve Zn^{2+} ile karşılaştırıldığında Fe^{3+} iyonlarına karşı seçici floresan algılama özellikleri göstermiştir. Elde edilen maddenin Fe^{3+} iyonu ile etkileşiminden dolayı titrasyon analizi yapıp kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Fe^{3+} iyonu için elde edilen

kalibrasyon grafiğinden LOD değeri 58.4 μM olarak hesaplanmıştır. Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonları için elde edilen LOD değerinden çalışmamızda elde edilen BODİPY-6'nın LOD değerlerinin (26.216 μM , 30.399 μM) çok daha iyi LOD değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

Geri kazanımı belirlemede, kalibrasyon grafiğindeki lineer ilişkinin olduğu konsantrasyon aralığında olan 600 μM olarak Fe^{2+} iyonunun konsantrasyonu seçilmiştir. İlk önce, %50 sulu MeOH çözeltisinde 5 μM BODİPY-6'nın floresans şiddeti ölçülmüştür. Daha sonra ölçüm kabında 5 μM BODİPY-6 ve 600 μM Fe^{2+} iyonu olacak şekilde çözelti hazırlanıp, mikropipet ile karıştırıp 2 dakika bekledikten sonra BODİPY-6'nın floresans şiddeti ölçülmüştür. Bu işlem 3 kez tekrar edilmiştir. (Şekil 4.9).



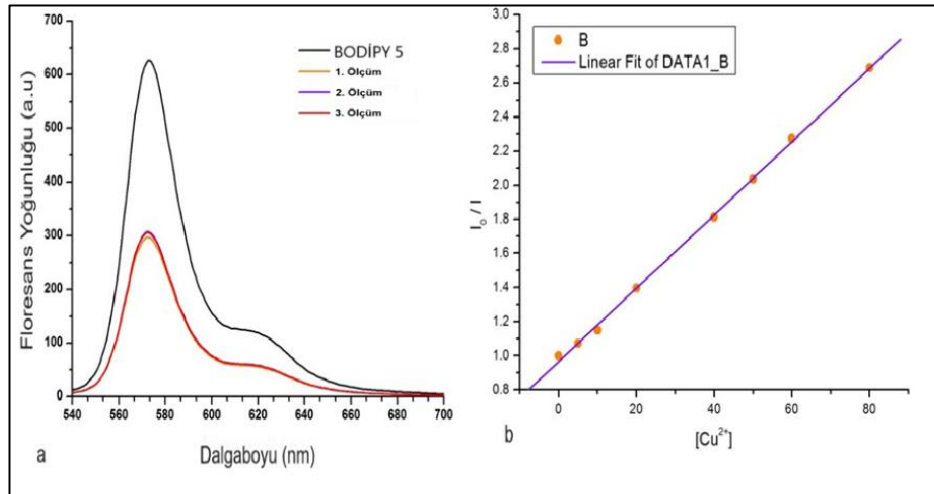
Şekil 4.9. %50 sulu MeOH (v/v) (10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) içerisinde (a) BODİPY-6(5 μM)'nın 600 μM Fe^{2+} 'nin yokluğunda ve varlığındaki emisyon spektrumları (b) BODİPY-6 (5 μM)'nın 600 μM Fe^{2+} 'nin bulunduğu kalibrasyon grafiği

İyon varlığında elde edilen floresans şiddetlerinin ortalamasından gerçek değer (2.274189) ile Şekil 4.8c'deki grafiğin formülünden teorik değer (2.4178) hesaplanmıştır. Geri kazanım değeri, gerçek değerın teorik değere oranına göre %94.06 bulunmuştur (Şekil 4.9).

4.1.3. BODİPY-5'in floresans spektrumu

BODİPY-5 molekülü literatüre Ekmekci tarafından kazandırılmış olup, Cu^{2+} iyonu için seçici ve hassas spektrofotometrik sensör olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur. Bu tez kapsamında da sentezlenen BODİPY-5'in kalibrasyon grafiğinden yararlanarak LOD, LOQ ve RSD değerleri BODİPY-6'daki yöntemler kullanılmış ve LOD değeri $1.79 \mu\text{M}$, LOQ değeri $5.967 \mu\text{M}$ ve RSD değeri 0.0639 olarak bulunmuştur (Şekil 4.10). Çalışmamızda BODİPY-5'in sonuçlarına baktığımızda literatürdeki Cu^{2+} iyon çalışmaları ile uyumlu olduğu ve bazılarında da çok daha iyi LOD değerine sahip olduğu görülmektedir (Lin vd., 2021; Ren vd., 2022; Bilgiç vd., 2024; Hassani vd., 2024).

BODİPY-5 molekülünün geri kazanımı için kalibrasyon grafiği aralığında bulunan $50 \mu\text{M}$ derişiminde çalışılmaya karar verilmiştir. BODİPY-6'daki geri kazanım için izlenen yol BODİPY-5 için de izelenmiş olup, ölçülen floresans şidetlerinin ortalaması 2.034403 olarak bulunurken, gerçek değer 2.04154 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler geri kazanım formülünde yerine konulduğunda %99.65 olarak hesaplanmıştır. BODİPY-5 için geri kazanım oranının belirlenmesinde kullanılan floresans spektrum ve kalibrasyon grafiği Şekil 4.10'da verilmektedir.

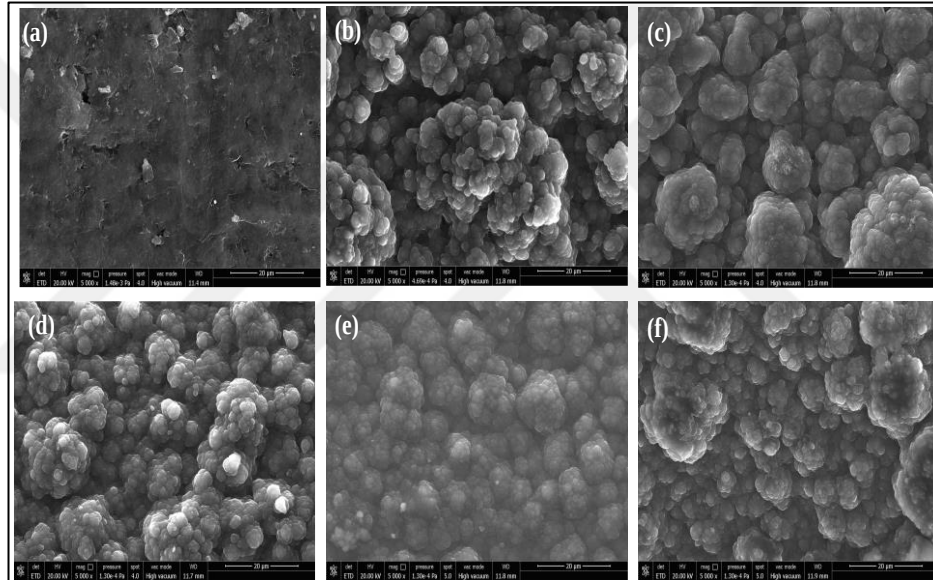


Şekil 4.10. %50 sulu MeOH (v/v)(10 mM HEPES tamponu, pH = 7.4) (a) BODİPY-5 ($13.3 \mu\text{M}$)'nın $50 \mu\text{M}$ Cu^{2+} 'nin yokluğunda ve varlığındaki emisyon spektrumları (b) BODİPY-5 ($13.3 \mu\text{M}$)'nin $50 \mu\text{M}$ Cu^{2+} 'nin de bulunduğu kalibrasyon grafiği

4.2. Elektrokimyasal Analiz

4.2.1. SEM analizi

Yalın kalem grafit elektrot (KGE) ve optimum koşullarda hazırlanan polipirol kalem grafit elektrot (PPy/KGE), imidazol türevi polipirol kalem grafit elektrot (imidazol türevi /PPy/KGE), BODİPY-6 polipirol kalem grafit elektrot (BODİPY-6/PPy/KGE) ve BODİPY-5 polipirol kalem grafit elektrotların (BODİPY-5/PPy/KGE) yüzey karakteristiklerinin belirlenebilmesi için SEM görüntüleri alınarak yüzeyleri hakkında bilgi edinilmiştir (Şekil 4.11).

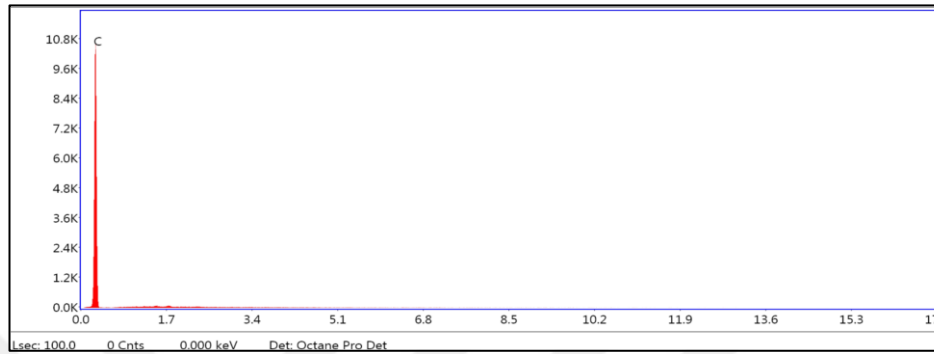


Şekil 4.11. Optimum koşullarda hazırlanan elektrotların SEM görüntüleri (a) KGE, (b) PPy/KGE, (c) IMI/PPy/KGE (BODİPY-6 şartları), (d) IMI/PPy/KGE (BODİPY-5 şartları), (e) BODİPY-6/PPy/KGE, (f) BODİPY-5/PPy/KGE

SEM ile elde edilen görüntüler incelendiğinde her bir elektrodun SEM görüntülerinin farklı olduğu gözlemlenmektedir. Polipirol içeren elektrotların yalın KGE elektrottan yapı olarak çok farklı olduğu görülmektedir. PPy/KGE elektrotta görülen boşlukların IMI/PPy/KGE elektrotlarda bir miktar kapandığı, BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotların yüzey yapısında ise boşlukların çok daha fazla kapandığı ve daha sıkı bir yapının olduğu görülmektedir. Şekil 4.11’de görülen yüzey farklılıkları BODİPY-6 ve BODİPY-5 bileşiklerinin polimerizasyon boyunca yapı içine girdiğini ve yapı ile bütünleştiğini göstermektedir (Şekil 4.11). SEM analizi sonucunda elde edilen görüntüler ile modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

4.2.2. SEM-EDS analizi

SEM-EDS analizi, hazırlanan elektrotların temel bileşimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Şekil 4.12’de KGE’nin SEM-EDS grafiği ve Çizelge 4.2’de elektrotun atom miktarı verilmektedir.

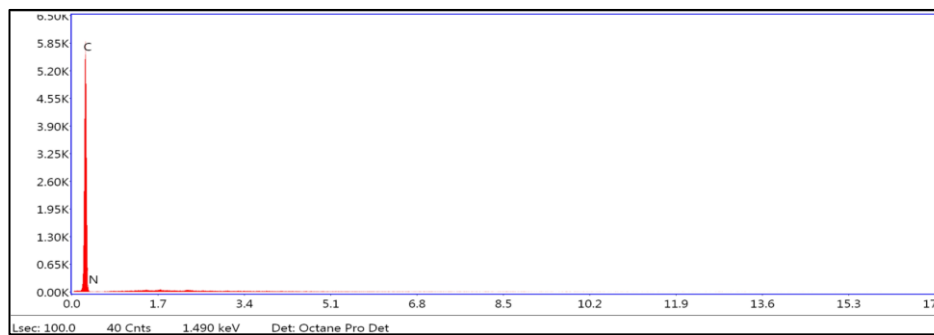


Şekil 4.12. KGE SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.2. KGE atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	100	100

Şekil 4.13’te PPy/KGE’nin SEM-EDS grafiği verilmektedir. Polipirol yapısında C,H,N atomları bulunmaktadır. Çizelge 4.3’de elektrotun atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır.

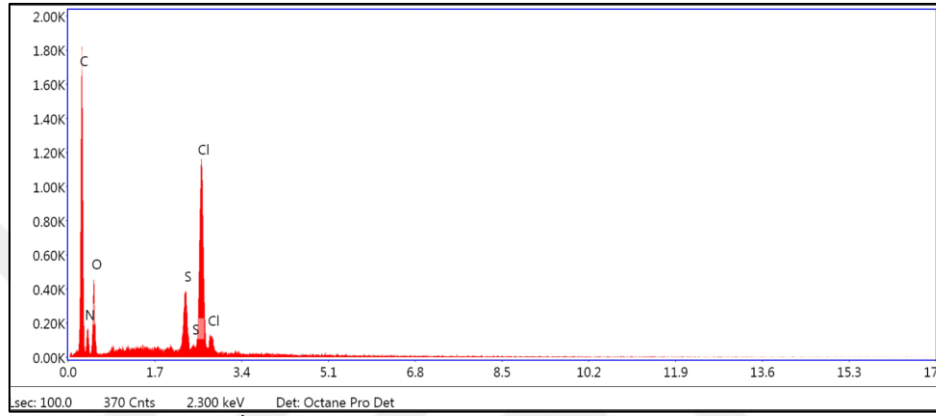


Şekil 4.13. PPy/KGE’nin SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.3. PPy/KGE atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	91.86	92.94
N	8.14	7.06

Şekil 4.14'te imidazol türevi/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği verilmektedir. 4-(İmidazol-1-yl) fenol yapısında C,H,N atomları bulunmaktadır. 4-(İmidazol-1-yl) fenol stok çözelti hazırlanırken madde dimetil sülfoksit (DMSO) ile çözdürülmüştür. SEM-EDS grafiğinde gözlemlenen S atomu DMSO'dan kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektrot hazırlanırken destek elektrolit olarak LiClO₄ kullanılmaktadır. Grafikteki Cl ve O atomları LiClO₄'den kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.4'de elektrotun atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır.

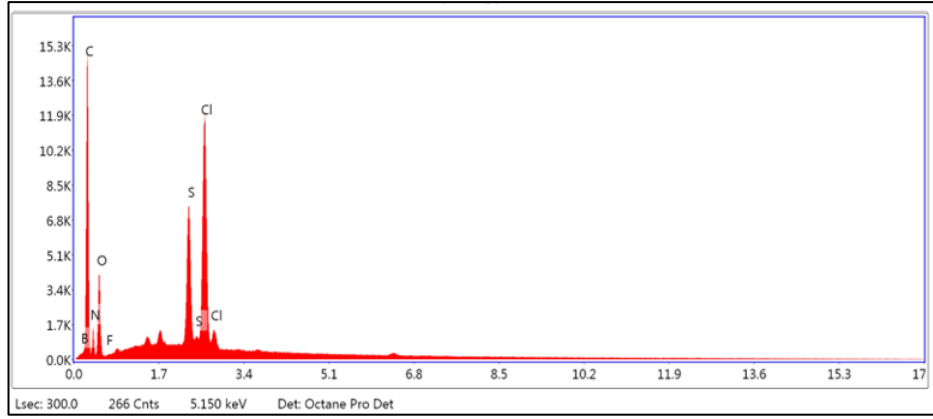


Şekil 4.14. İmidazol türevi/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.4. imidazol türevi/PPy/KGE'nin atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	54.57	62.78
N	19.22	18.96
O	16.80	14.51
S	2.02	0.87
Cl	7.40	2.88

Şekil 4.15'te BODİPY-6/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği verilmektedir. BODİPY-6 yapısında C,N,H,B,F atomları bulunmaktadır. Elektrot hazırlanırken destek elektrolit olarak LiClO₄ kullanılmaktadır. SEM-EDS grafiğinde gözlemlenen Cl ve O atomlarının LiClO₄'tan kaynaklandığı düşünülmektedir. BODİPY-6 sentez aşamaları ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrot hazırlanma aşamaları düşünüldüğünde hiçbir aşamada S atomu bulunmadığı için SEM-EDS analiz sonucunda görülen S atomunun bir safsızlık kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



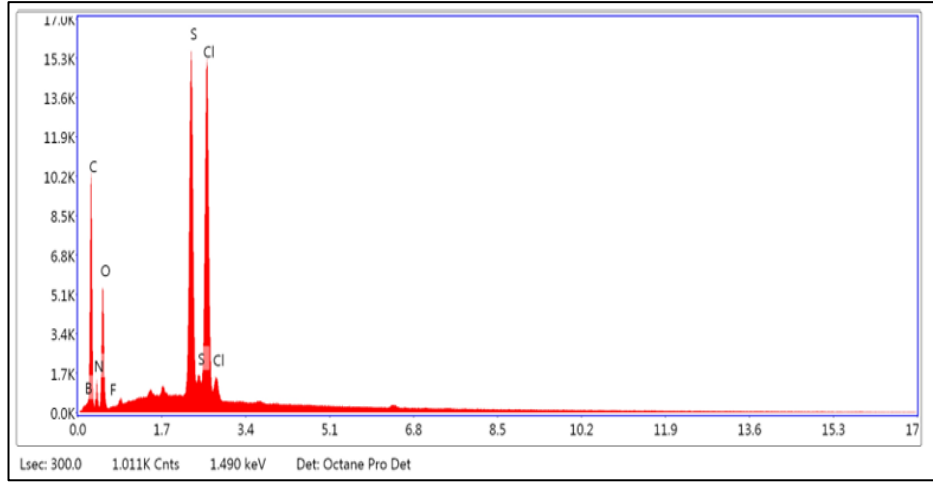
Şekil 4.15. BODİPY-6/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.5'te elektrotun atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır.

Çizelge 4.5. BODİPY-6/PPy/KGE'nin atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
B	2.23	2.79
C	53.10	59.95
N	18.75	18.15
O	19.15	16.23
F	0.63	0.45
S	2.11	0.89
Cl	4.04	1.55

Şekil 4.16'da BODİPY-5/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği verilmektedir. BODİPY-5 yapısında, C, N, H, O, B, F atomları bulunmaktadır. BODİPY-5 stok çözelti hazırlanırken madde DMSO ile çözülmüştür. SEM-EDS grafiğinde gözlemlenen S atomunun DMSO çözücüsünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca elektrot hazırlanırken destek elektrolit olarak LiClO_4 kullanılmaktadır. SEM-EDS grafiğinde gözlemlenen Cl atomlarının LiClO_4 'tan kaynaklandığı düşünülmektedir



Şekil 4.16. BODİPY-5/PPy/KGE'nin SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.6'da elektrotun atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır.

Çizelge 4.6. BODİPY-5/PPy/KGE'nin atom miktarları

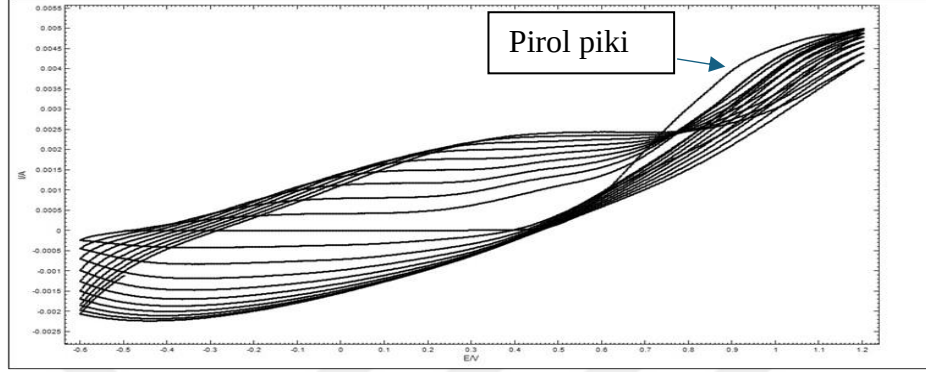
Element	% Ağırlık	% Atomik
B	4.32	5.56
C	47.77	55.36
N	15.45	15.35
O	22.18	19.30
F	0.59	0.43
S	4.47	1.94
Cl	5.23	2.05

4.2.3. Elektrotların CV yöntemi ile hazırlanması

4.2.3.1. PPy/KGE elektrodun CV ölçümü

PPy/KGE elektrot ile, 0.1 M pirol ve 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu %30 asetonitril çözeltisinde (-0.6) V ile (+1.2) V arasında 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında CV yönteminde hazırlanılmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlemlenmiştir. CV yöntemi ile elektrot hazırlanırken voltamogramda pirol monomerinin yükseltgenme piki kaybolurken, polipirolün piklerinde film tabakasının kalınlaşması sonucu artış tespit edilmiştir. Kalem grafit elektrot yüzeyinde polipirol iletken film tabakasının polimerizasyon işlemi sonucunda oluştuğu voltamogramda her döngüye ait pik akım değerinin artması ve elektrottaki renk

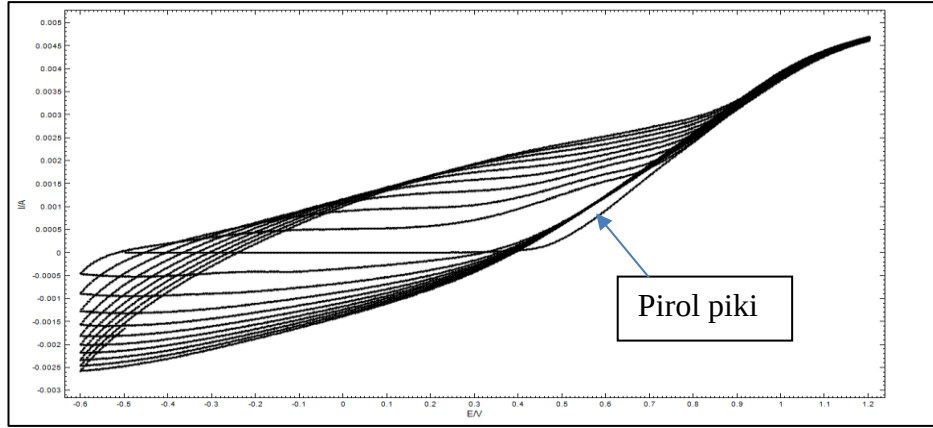
değişimi ile gözlenmiştir. Polipirolün oluşum ve büyüme voltamogramları incelendiğinde, (+0.48) V civarında geniş bir yükseltgenme piki ile (-0.20) V civarında geniş bir indirgenme piki gözlenmektedir. Şekil 4.17’de elde edilen çok döngülü voltamogram verilmektedir.



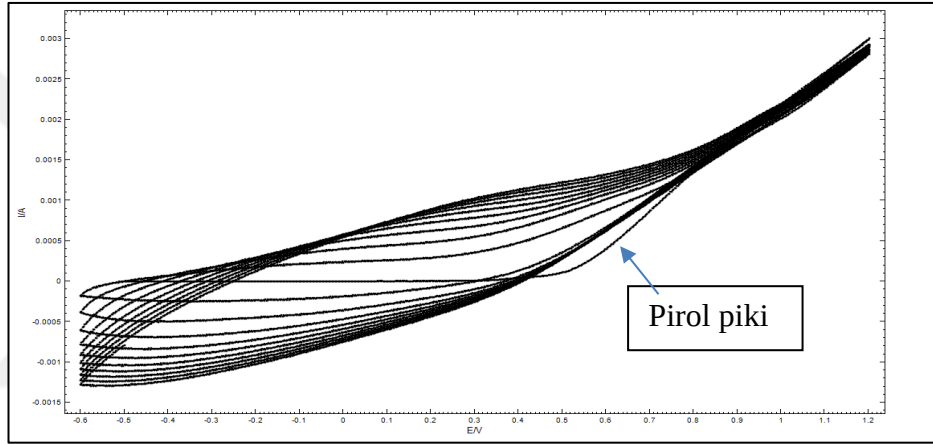
Şekil 4.17. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO₄ %30 ACN çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan PPY/KGE CV voltamogramı

4.2.3.2. İmidazol türevi/PPY/KGE CV ölçümü

İmidazol türevi/PPY/KGE elektrot, BODİPY-5 ve BODİPY-6 elektrotlarını kıyaslama yapmak amacıyla BODİPY-5 ve BODİPY-6 elektrotlarının hazırlandığı ortamlarda hazırlanılmıştır. 0.1 M pirol, 0.1 M LiClO₄, 111.88 ppm imidazol ve %30 asetonitril çözeltisinde (BODİPY-5 şartlarında); 0.1 M pirol, 0.1 M LiClO₄, 246.358 ppm imidazol ve %56.25 asetonitril çözeltisinde (BODİPY-6 şartlarında) (-0.6) V ile (+1.2) V arasında 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında CV yöntemi ile hazırlanılmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da elde edilen çok döngülü voltamogram verilmektedir.



Şekil 4.18. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO₄ %30 ACN, 111.88 ppm imidazol türevi çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan imidazol türevi/PPy/KGE CV voltamogramı (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında)



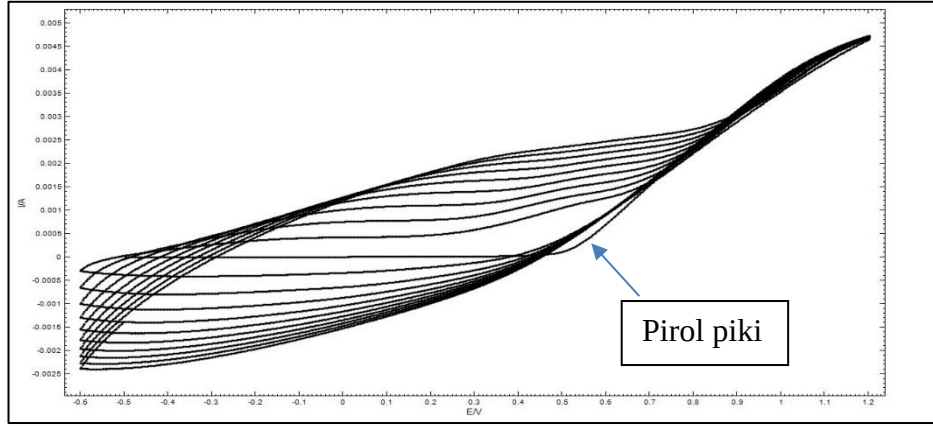
Şekil 4.19. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO₄ %56.25 ACN, 246 ppm imidazol türevi çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan imidazol türevi/PPy/KGE CV voltamogramı (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında)

4.2.3.3. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE CV ölçümü

BODİPY-6/PPy/KGE elektrot, 600 ppm BODİPY-6 0.1 M pirol ve 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu %56.25 asetonitril çözeltisinde (-0.6) V ile (+1.2) V arasında 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında CV yöntemi ile hazırlanılmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.20’de elde edilen çok döngülü voltamogram verilmektedir.

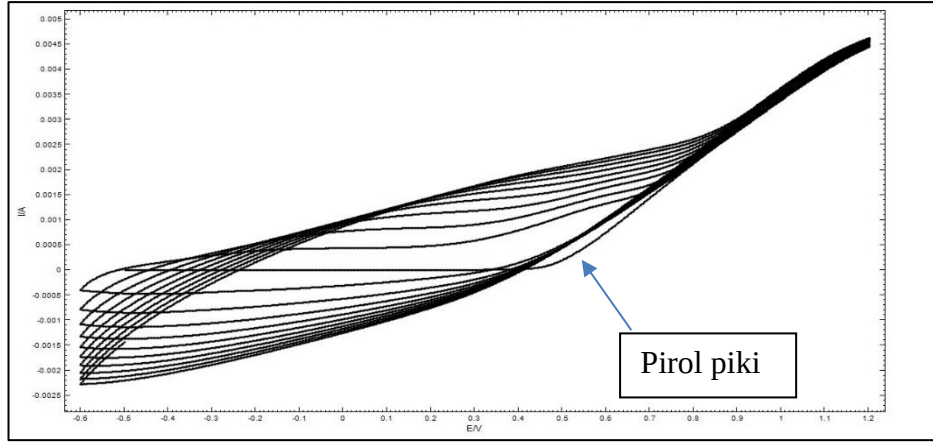
Polimerizasyon çözeltisine BODİPY-6 ilavesiyle polipirolün yükseltgenme pik gerilimi (+0.35) V daha anodik bölgeye, indirgenme pik gerilimi de (-0.15) V daha katodik bölgeye kaymıştır. Gerilimlerdeki bu değişimler polimer zincirleri arasında

elektron transferinin zorlaştığını ve bu da polimer yapısına BODİPY-6 bileşiğinin immobilize olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. 0.1 M pirol 0.1 M LiClO₄ %56.25 ACN, 600 ppm BODİPY-6, çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-6/PPy/KGE CV voltamogramı

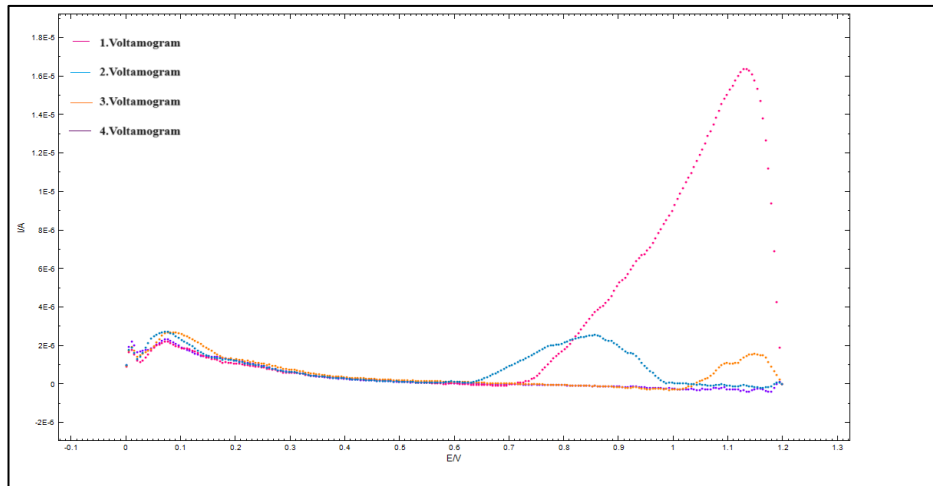
BODİPY-5/PPy/KGE ile, 100 ppm BODİPY-5, 0.1 M pirol ve 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu %30 asetonitril çözeltisinde (-0.6) V ile (+1.2) V arasında 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında CV yöntemi ile hazırlanılmıştır. Bu uygulamadan sonra kalem grafit elektrot yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmiştir. Polipirole ait pik akımlarının ise giderek arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.21’de elde edilen çok döngülü voltamogram verilmektedir. Polimerizasyon çözeltisine BODİPY-5 ilavesiyle polipirolün yükseltgenme pik gerilimi (+0.42) V daha anodik bölgeye, indirgenme pik gerilimi de (-0.15) V daha katodik bölgeye kaymıştır. Gerilimlerdeki bu değişimler polimer zincirleri arasında elektron transferinin zorlaştığını ve bu da polimer yapısına BODİPY-5 bileşiğinin immobilize olduğunu göstermektedir. BODİPY-6 ve BODİPY-5 bileşikleriyle elektrotların hazırlanmalarına ait CV voltamogramları incelendiğinde yükseltgenme piklerinin gerçekleştiği potansiyel değerleri ve akım değerlerinin farklı olması ile her iki elektrodun da farklılığı elektrokimyasal olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.21. 0.1 M piról 0.1 M LiClO₄ %30 ACN, 100 ppm BODİPY-5 çözeltisinde 10 döngüde 80 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE CV voltamogramı

4.2.4. Modifiye elektrotların elektroaktivitelerinin azaltılması

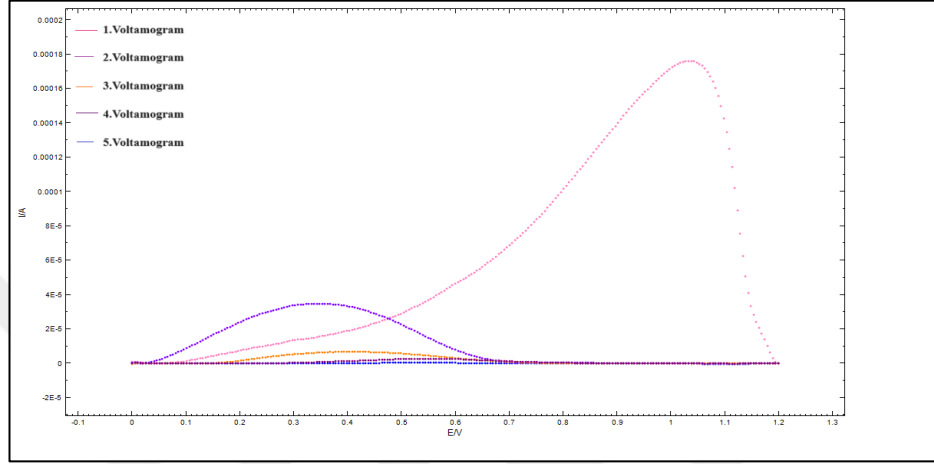
PPy/KGE yüzeyinde polipiról film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipiról filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu pH 7 BR tampon çözeltisi içerisine iyonlar ilave edilmeden önce 0 V ile 1.2 V arasında 4 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır ve polipiróle ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Polipiról filmi için 4 kez art arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.22’de verilmektedir.



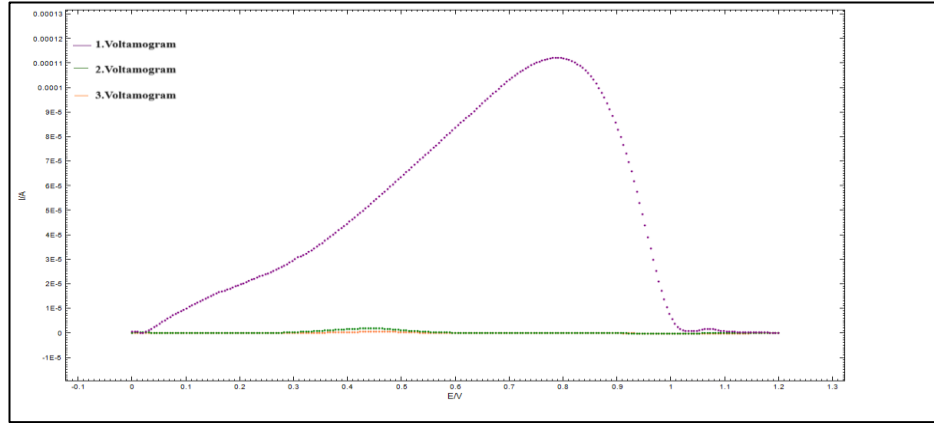
Şekil 4.22. 0.1 M LiClO₄ pH 7 BR tampon çözeltisinde PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 4 DP voltamogramı

İmidazoltürevi/PPy/KGE yüzeyinde polipiról film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipiról filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ destek

elektrolitin bulunduğu pH 7 BR tampon çözeltisi içerisine iyonlar ilave edilmeden önce 0 V ile 1.2 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır ve polipirole ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Polipirrol filmi için 5 kez art arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.23 (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında) ve Şekil 4.24'te (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında) verilmektedir.



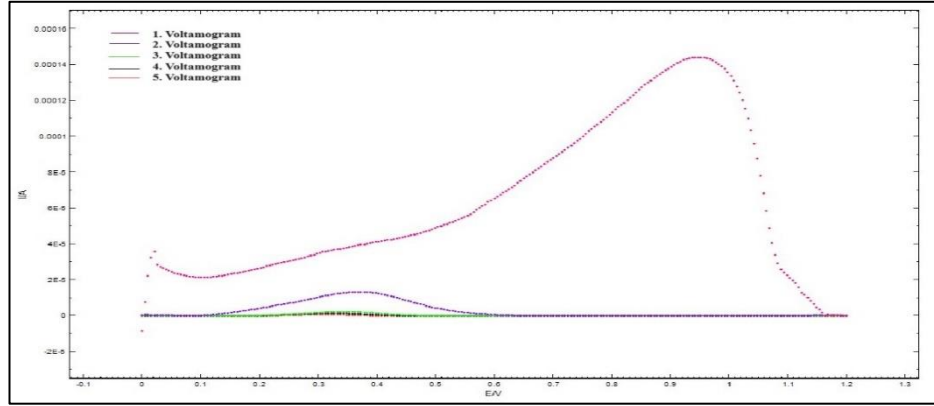
Şekil 4.23. 0.1 M LiClO₄, pH 7 BR tampon çözeltisinde IMI/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı (BODİPY-5/PPy/KGE şartlarında)



Şekil 4.24. 0.1 M LiClO₄, pH 7 BR tampon çözeltisinde IMI/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 3 DP voltamogramı (BODİPY-6/PPy/KGE şartlarında)

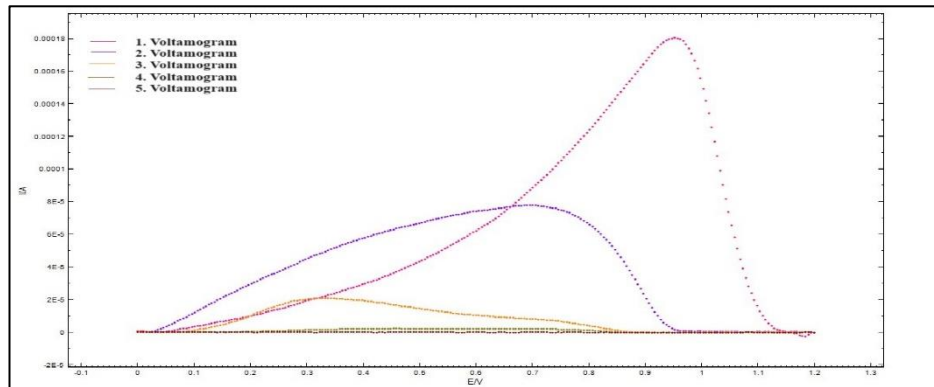
BODİPY-6/PPy/KGE yüzeyinde polipirrol film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipirrol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu pH 7 BR tampon çözeltisi içerisine iyonlar ilave edilmeden önce 0 V ile 1.2 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır ve

polipirole ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Polipirol filmi için 5 kez art arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.25'te verilmektedir.



Şekil 4.25. 0.1 M LiClO₄, pH 7 BR tampon çözeltisinde BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı

BODİPY-5/PPy/KGE yüzeyinde polipirol film tabakası oluşturulduktan sonra oluşan polipirol filmlerinin elektroaktivitesini azaltmak amacıyla 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltisi içerisine iyonlar ilave edilmeden önce 0 V ile 1.2 V arasında 5 kez diferansiyel puls voltamogramı alınmıştır ve polipirole ait yükseltgenme pikinin giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Polipirol filmi için 5 kez art arda alınan diferansiyel puls voltamogramları Şekil 4.26'da verilmektedir.



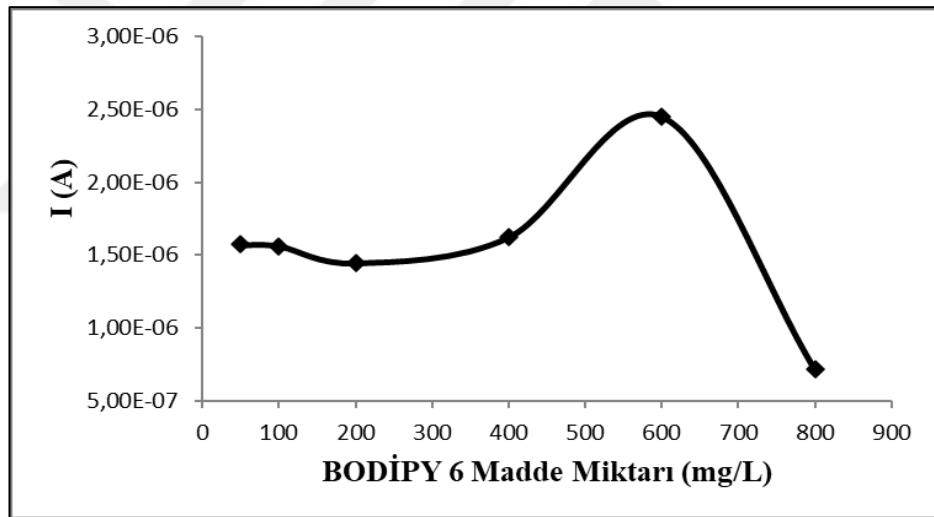
Şekil 4.26. 0.1 M LiClO₄, pH 7 BR tampon çözeltisinde BODİPY-5/PPy/KGE elektrodun boş çözeltide art arda alınan 5 DP voltamogramı

4.2.5. Elektrot hazırlama parametrelerinin optimizasyonu

4.2.5.1. Optimum madde derişiminin belirlenmesi

4.2.5.1.1. BODİPY-6 derişimi

BODİPY-6'nın optimum madde derişimini belirlemek için farklı madde derişimlerinde (50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm), henüz optimum değerler belirlenmediği için 8 döngüde, 100 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlar 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltisi içerisinde 10 ppm Cu²⁺ iyonu ilave edilerek DPV yöntemi ile analizleri alınmıştır. BODİPY-6/PPy/KGE elektrotun analizleri sonucunda 600 ppm derişiminde maksimum akım değeri elde edilmiştir (Şekil 4.27).

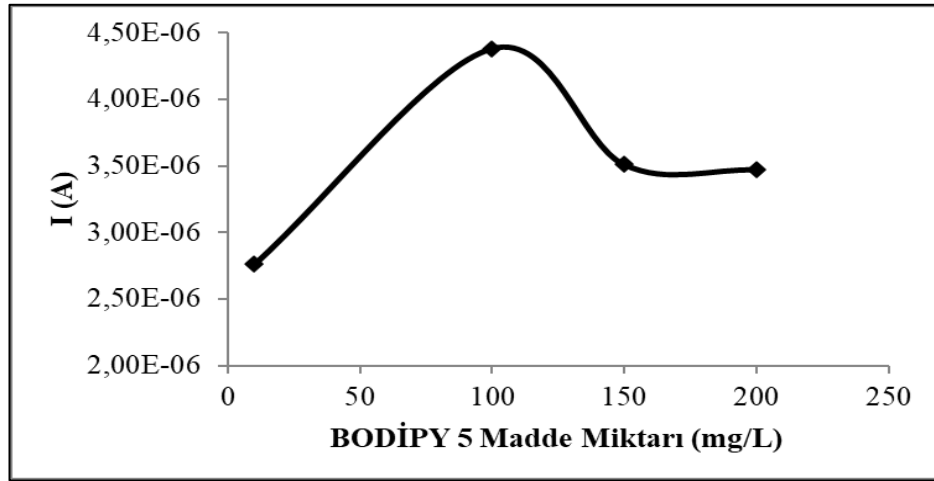


Şekil 4.27. (50 – 600 ppm) derişiminde BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlar için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki (8 döngü, 100 mV/s tarama hızı, elektrotların 10 ppm Cu²⁺ iyonu)

4.2.5.1.2. BODİPY-5 derişimi

BODİPY-5'in optimum madde derişimini belirlemek için farklı madde derişimlerinde (10 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm), henüz optimum değerler belirlenmediği için 8 döngüde, 100 mV/s tarama hızında hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlar 0.1 M LiClO₄ destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltisi içerisinde 10 ppm Cu²⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları ilave edilerek DPV yöntemi ile analizleri alınmıştır. BODİPY-

5/PPy/KGE elektrotun analizleri sonucunda 100 ppm derişiminde maksimum akım değeri elde edilmiştir (Şekil 4.28).



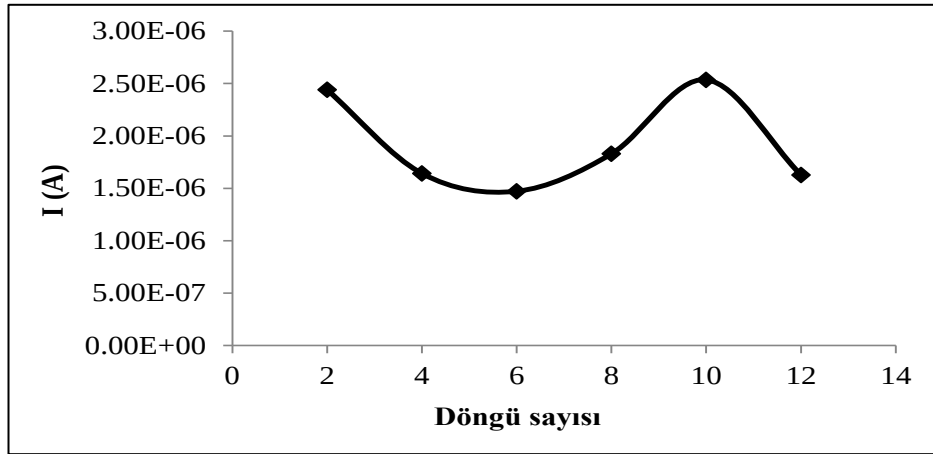
Şekil 4.28. (10 – 200 ppm) derişiminde BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları için madde miktarı ile akım değerleri arasındaki ilişki (8 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

4.2.5.2. Optimum döngü sayısının belirlenmesi

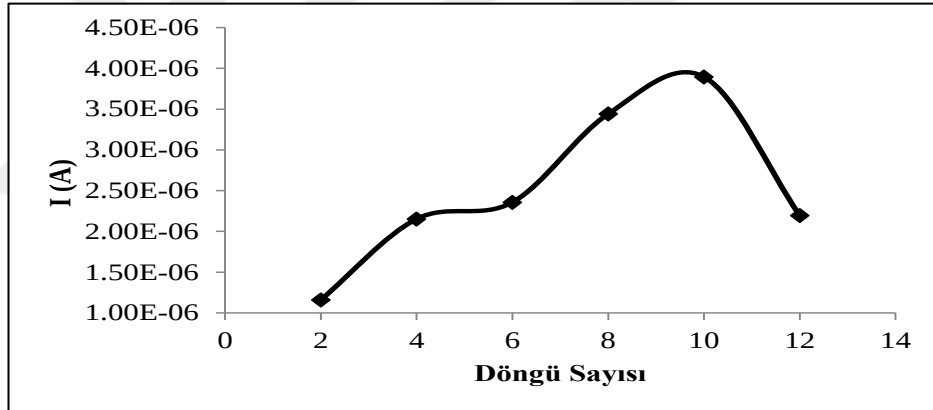
Optimum döngü sayısının miktarı, polimerik tabakanın etkinliğini oldukça etkilemektedir. Bu polimerik tabaka elektrodun “algılama, tanıma” özelliğinden sorumludur. Elektropolimerizasyon sırasında uygulanan döngü sayısının, elektrodun hassasiyetini ve doğrusallığını etkilediği bilinmektedir (Özkorucuklu vd., 2008).

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak hazırlanan modifiye elektrotların optimum döngü sayısının belirlenmesi için farklı döngü sayılarında (2, 4, 6, 8, 10, 12), 100 mV/s tarama hızında BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlar hazırlanmıştır ve 0.1 M LiClO_4 destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltisi içerisine 10 ppm Cu^{2+} iyonu ilave edilerek DPV yöntemi ile analizleri alınmıştır. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları için excel grafikleri sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmektedir. Excel grafikleri incelendiğine 2 döngü sayısına sahip elektrodun akım değeri yüksek olsa da kaplama olarak yetersiz olduğundan tercih edilmemiştir. 4, 6, 8, 10 döngülerde hazırlanan elektrotların analitin pik akımına elektrokatalitik etkisi kademeli olarak artarken, 10 döngüden sonra bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek sayıda döngü sayısının bulunması, elektrot

yüzeyinde kalın film tabakası oluşturduğundan 10 döngüden sonraki döngüde düşüş görülmüştür ve bu sebeple optimum döngü sayısı 10 döngü olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

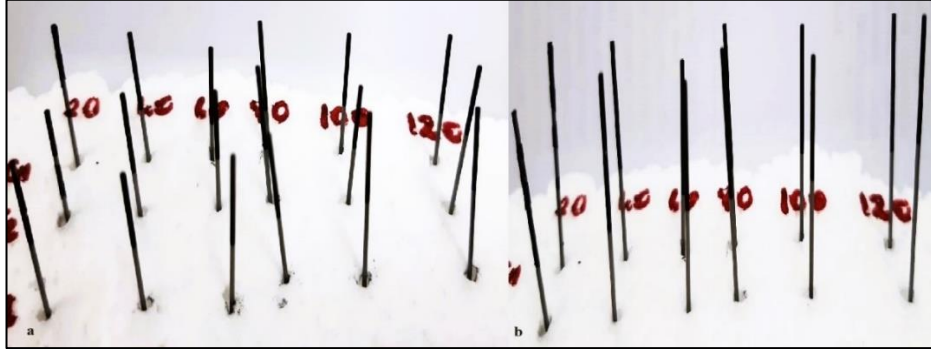


Şekil 4.30. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot için döngü sayısı ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 100 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

4.2.5.3. Optimum tarama hızının belirlenmesi

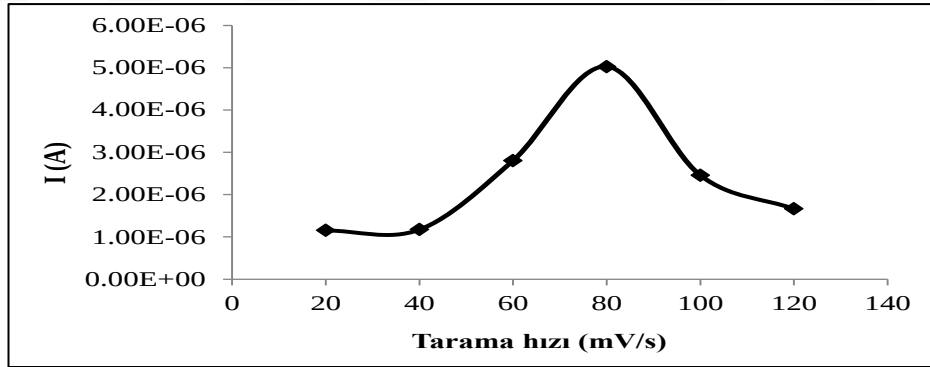
Tarama hızının optimizasyonu için 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mV/s aralığında optimum madde miktarında ve optimum döngü sayısında modifiye elektrotlar hazırlanmıştır ve 0.1 M LiClO_4 destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltisi içerisine 10 ppm Cu^{2+} iyonu ilave edilerek DPV yöntemi ile analizleri alınmıştır. Modifiye elektrotlar hazırlanırken BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları için 20 mV/s tarama hızı yetersiz geldiği için hazırlanan elektrotlarda

kaplamada çatlamlar gözlemlenmiştir. Kaplanan elektrotların görüntüsü Şekil 4.31’de gösterilmektedir.

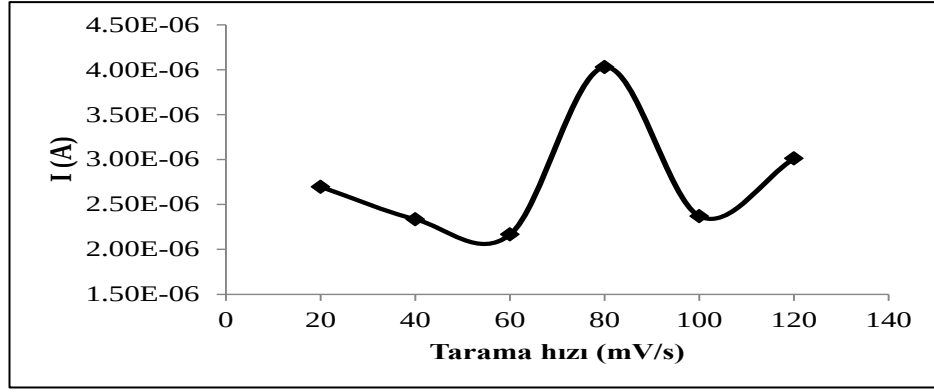


Şekil 4.31. 10 döngüde 20, 40, 60, 80, 100, 120 mV/s tarama hızında hazırlanan elektrotlar (a) BODİPY-6/PPy/KGE, (b) BODİPY-5/PPy/KGE

BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotların DPV analizleri sonucunda elde edilen grafiklere göre 80 mV/s tarama hızında BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE için maksimum akım değerleri elde edilmiştir. DPV analizleri sonucunda elde edilen excel grafikleri sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmektedir.



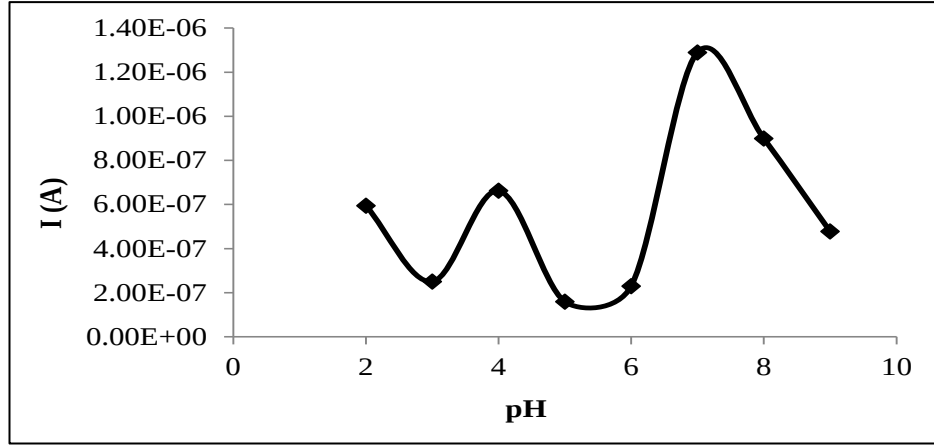
Şekil 4.32. Farklı tarama hızlarında hazırlanan BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 10 döngü, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)



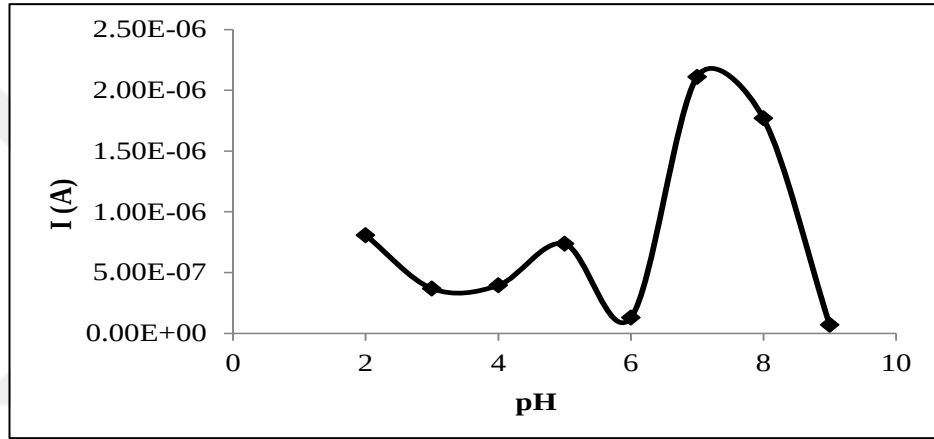
Şekil 4.33. Farklı tarama hızlarında hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE elektrotların tarama hızı ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 10 döngü, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

4.2.5.4. Optimum pH değerinin belirlenmesi

Modifiye elektrotlar için optimum derişim, döngü ve tarama hızı belirlendikten sonra optimum koşullarda elektrotlar hazırlanılmıştır. 0.1 M LiClO_4 destek elektrolit ortamında farklı pH değerlerinde (pH 2-9 arasında) çözeltiler hazırlanılarak 10 ppm Cu^{2+} iyonu için analizler yapılmıştır ve elde edilen maksimum akım değerleri incelenmiştir. Ölçümler sırasında pH 2 ile pH 7 arasında BR tampon çözeltilerinde hazırlanan elektrotların elektroaktivitesini azaltmak için 5 ölçüm alınabiliyorken pH 8 ve pH 9’da elektrotların elektroaktivitesini azaltmak için 8 ölçüm alınmıştır. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlar hazırlanmıştır ve 0.1 M LiClO_4 destek elektrolitin bulunduğu BR tampon çözeltileri (pH 2 ile pH 9) içerisine 10 ppm Cu^{2+} iyonu ilave edilerek DPV yöntemi ile analizleri alınmıştır. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları için excel grafikleri sırasıyla Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’te verilmektedir. Excel grafikleri incelendiğine BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlar için pH 7’de maksimum akım değerleri elde edilmiştir. Elde edilen pH değeri literatürdeki Cu^{2+} iyonu çalışmaları ile uyumludur (Zhang vd., 2016; Topcu vd., 2018; Özbek vd., 2023).



Şekil 4.34. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot için pH ile akım değerleri arasındaki ilişki (600 ppm BODİPY-6, 10 döngü, 80 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

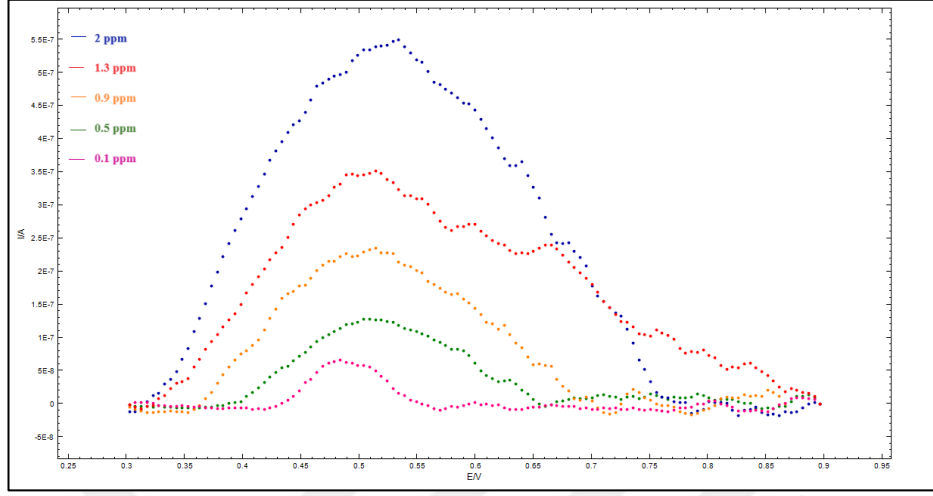


Şekil 4.35. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot için pH ile akım değerleri arasındaki ilişki (100 ppm BODİPY-5, 10 döngü, 80 mV/s tarama hızı, 10 ppm Cu^{2+} iyonu)

4.2.6. Cu^{2+} iyonunun analizi

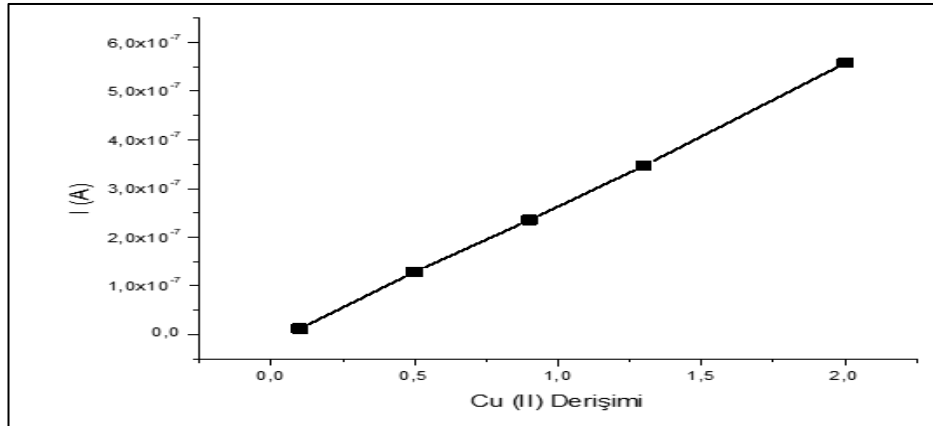
Optimum koşullarda modifiye elektrotlar CV yöntemiyle hazırlanmıştır. Cu^{2+} iyonunun farklı derişimlerinde BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE modifiye elektrotları için 0.1 M LiClO_4 içeren BR tamponunda (pH 7) DPV analizleri yapılmıştır. Her bir derişim için en az üçer kez ölçüm alınmıştır. BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlar ile alınan DP voltamogramları Şekil 4.36 ve Şekil 4.38’de verilmiştir. Daha sonra ortalama akım değerleri ile derişim miktarı değerleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizdirilmiştir (Şekil 4.37 ve Şekil 4.39). Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde BODİPY-5/PPy/KGE elektrot için 0.1 ppm ile 2 ppm Cu^{2+} iyon derişimleri arasında akım değerinde lineer bir artışın olduğu ($r^2=0.9997$) gözlenmiştir (Şekil 4.37). Benzer şekilde BODİPY-6/PPy/KGE elektrot

için 0.3 ppm ile 2 ppm Cu^{2+} iyon derişimleri arasında akım değerinde lineer bir artışın olduğu ($r^2=0.9992$) gözlemlenmiştir (Şekil 4.39).



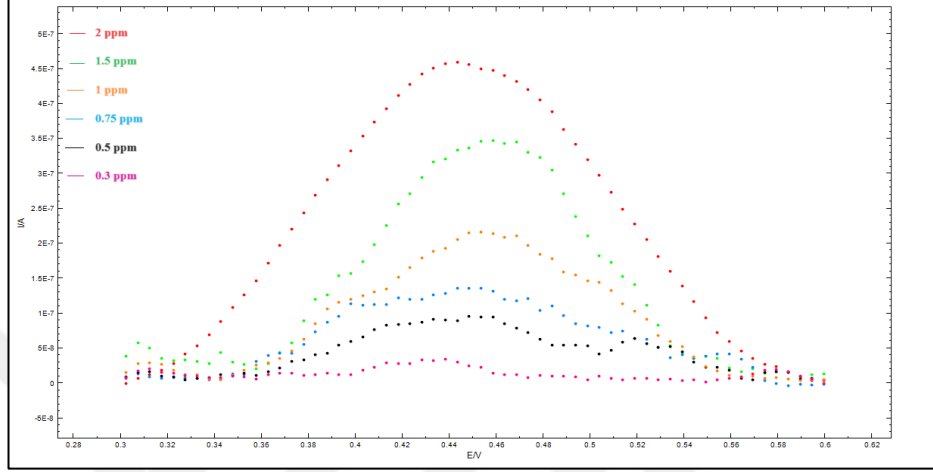
Şekil 4.36. pH 7 BR tampon çözeltisi, 0.1 M LiClO_4 , 0.1-2 ppm Cu^{2+} çözeltisi içinde BODİPY-5/PPy/KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları

Şekil 4.36’da BODİPY-5/PPy/KGE ile 0.1 ile 2 ppm aralığındaki Cu^{2+} iyonu derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı ortalama akım değerleri ile kalibrasyon grafiğı elde edilmiştir. Şekil 4.36’dan da görüldüğü üzere derişimlerin artması ile akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum hazırladığımız modifiye elektrotların Cu^{2+} iyon analizinde derişimin artması ile doğrusal bir cevap verdiğini göstermektedir. Şekil 4.37’de görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($R^2=0.9997$). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) 0.046 ppm ve kantitatif tayin limiti (LOQ) 0.153 ppm olarak hesaplanmıştır.



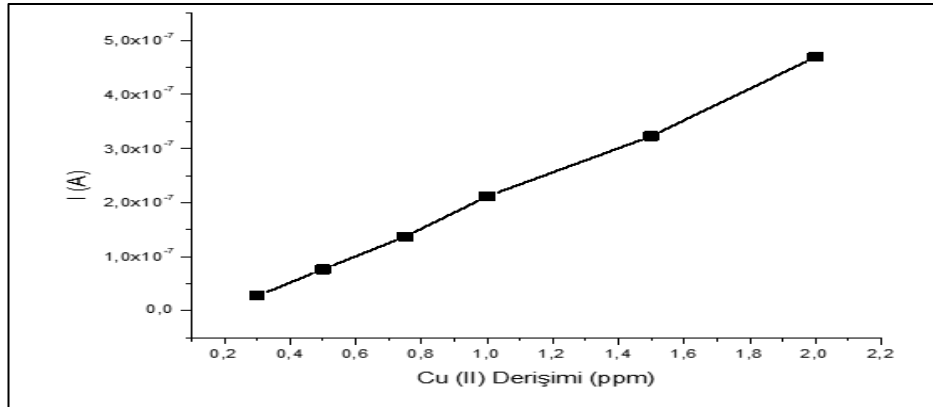
Şekil 4.37. BODİPY-5/PPy/KGE kalibrasyon grafiğı

BODİPY-6/PPy/KGE elektrotu ile 0.3 ppm ile 2 ppm Cu^{2+} iyonunun varlığında DPV analizleri yapılmıştır (Şekil 4.38). Şekil 4.38’den de görüldüğü üzere derişimlerin artması ile akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum hazırladığımız modifiye elektrotların Cu^{2+} iyon analizinde derişimin artması ile doğrusal bir cevap verdiğini göstermektedir.



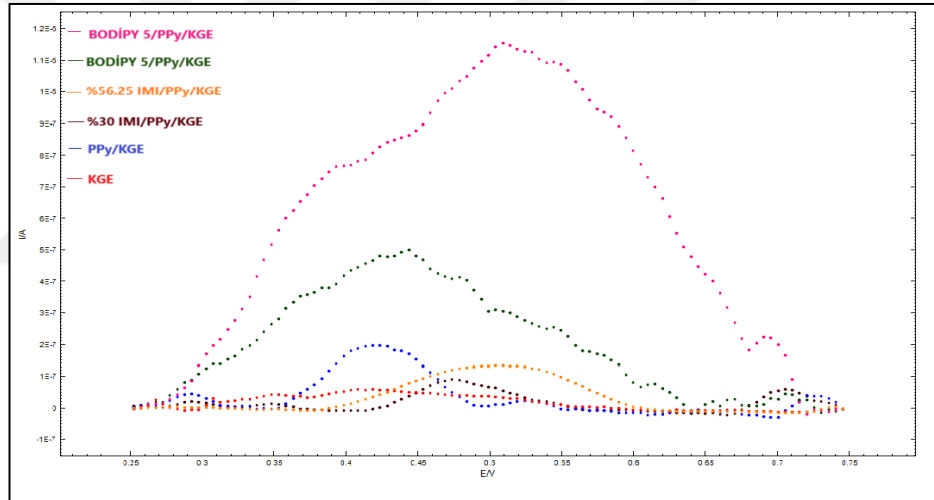
Şekil 4.38. pH 7 BR tampon çözeltisi, 0.1 M LiClO_4 , 0.3-2 ppm Cu^{2+} çözeltisi içinde BODİPY-6/PPy/KGE için alınan diferansiyel puls voltamogramları

BODİPY-6/PPy/KGE elektrotu ile 0.3 ile 2 ppm aralığındaki Cu^{2+} iyonu derişimleri için diferansiyel puls voltamogramları alınarak derişime karşı ortalama akım değerleri ile kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.39’da görüldüğü gibi derişimler ile akım değerleri arasında lineer bir ilişkinin olduğu saptanmıştır ($R^2=0.9992$). Bu doğrusal ilişkiden tayin limiti (LOD) 0.069 ppm ve kantitatif tayin limiti (LOQ) 0.231 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.39. BODİPY 6/PPy/KGE kalibrasyon grafiği

Elektrotları kıyaslamak amacıyla 0.1 M LiClO₄ destek elektrot içeren pH 7 BR tampon çözeltisine 2 ppm Cu²⁺ iyonu ilave edilip; KGE, PPy/KGE, IMI/PPy/KGE (BODİPY-6 şartlarında), IMI/PPy/KGE (BODİPY-5 şartlarında), BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları ile DPV analizleri alınmış ve elde edilen voltamogramlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.40). Aynı derişimde ve aynı şartlarda, bütün elektrotlar için elde edilen DP voltamogramlarına bakıldığında çalışmamızın temel amacı olarak geliştirilen BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlarının akım cevaplarının, KGE, PPy/KGE ve IMI/PPy/KGE elektrotlar ile elde edilen akım cevaplarına kıyasla oldukça yüksek olduğu Şekil 4.40'da gösterilmektedir. Bu sonuçlar, BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlarının, Cu²⁺ iyonuna karşı KGE, PPy/KGE ve IMI/PPy/KGE elektrotlardan daha hassas ve seçici olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.40. KGE, PPy/KGE, IMI/PPy/KGE (BODİPY-5 şartlarında), IMI/PPy/KGE (BODİPY-6 şartlarında), BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları ile 2 ppm Cu²⁺ iyon varlığındaki DPV sonuçlarının kıyaslanması

Elektrotların kalibrasyon doğrularına ait bazı değerler ve metodun duyarlılığını gösteren LOD ve LOQ değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Çalışmada modifiye edilen elektrotlar ve analizler sonucu elde edilen parametre değerleri

Parametre	BODİPY-6/ PPy/ KGE	BODİPY-5/ PPy/ KGE
Döngü sayısı	10	10
Tarama hızı (mV/s)	80	80
BODİPY derişimi (ppm)	600	100
pH	7.0	7.0
Doğrusal çalışma aralığı (ppm)	0.3-2.0	0.1-2.0
Eğim	2.57521×10^{-7}	2.85534×10^{-7}
Kesim	-5.23502×10^{-8}	-1.79171×10^{-8}
Korelasyon katsayısı (r^2)	0.9992	0.9997
LOD (ppm)	0.069	0.046
LOQ (ppm)	0.231	0.153

Çalışmamızda hazırlanan elektrotların sonuçlarına baktığımızda literatürdeki bazı Cu^{2+} iyon çalışmaları ile uyumlu olduğu hatta bazılarında da daha iyi LOD değerine sahip olduğu görülmüştür (Jiang vd., 2006; Niu vd., 2007; Wu vd., 2017; Paul vd., 2018; Song vd., 2023).

4.2.7. Cu^{2+} iyonuna girişim etkisinin incelenmesi

Elektroanalitik yöntemlerde, analiz ortamında başka elektroaktif türlerin bulunması analitin elektrokimyasal cevabını etkileyebilir. Girişime neden olacak elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin yokluğunda ve varlığında gerçekleştirilen ölçümler ile değerlendirilmektedir. Bu amaçla, bu tez çalışmasında kullanılan analit malzemelerine sıklıkla girişim etkisi gösterebilecek iyonların (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^+) etkileri araştırılmıştır. Girişim analizlerinde girişim etkisi incelenecek her bir iyon için optimum koşullarda elektrotlar hazırlanmıştır. BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlar ile 2 ppm Cu^{2+} iyonu içeren 0.1 M LiClO_4 , pH 7 BR tampon çözeltisinde DPV analizleri alındıktan sonra 4 ppm çeşitli iyonlar ilave edilerek DPV analizleri alınmıştır. Sadece Cu^{2+} iyonu varken elde edilen ortalama akım değeri ile (Cu^{2+} + girişimci iyon) varken elde edilen ortalama akım değeri arasındaki değişim incelenerek bir yüzde değişim oranı hesaplanmıştır. Bu iyonların, BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların Cu^{2+} iyonuna verdiği cevap üzerindeki etkileri sırasıyla Çizelge 4.8 ve

Çizelge 4.9’da verilmektedir. Tabloda verilen pik akım değerindeki yüzde değişim değerleri aşağıdaki Denkleme (4.2)’ye göre yapılmıştır.

$$\frac{\text{İyon ilavesi ile elde edilen akım değeri} - \text{Sadece Cu(II) iyonu varlığındaki akım değeri}}{\text{Sadece Cu(II) iyonu varlığındaki akım değeri}} \times 100 \quad (4.2)$$

Çizelge 4.8. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu²⁺ iyonunun DPV cevabına girişim yapan türlerin etkisi

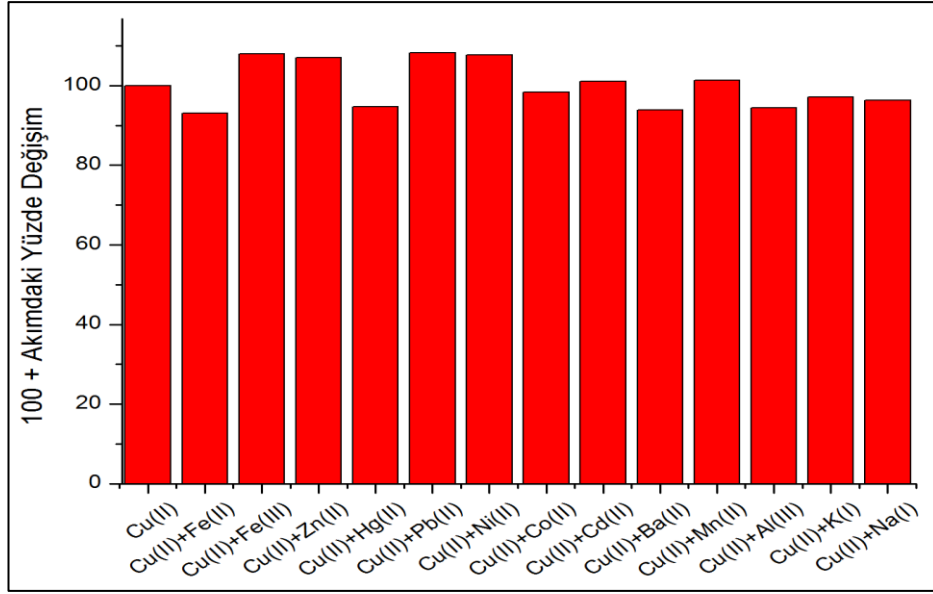
	Derişim (ppm)	Cu (II)+İyon Varlığında Ortalama Akım Değeri (µA)	Sadece Cu (II) Varlığında Ortalama Akım Değeri (µA)	Pik Akımdaki Yüzde Değişim (%)
Cu²⁺	2			
Fe²⁺	4	0.2174	0.2337	-6.90
Fe³⁺	4	0.2314	0.2142	8.00
Zn²⁺	4	0.2202	0.2056	7.10
Hg²⁺	4	0.1750	0.1849	-5.30
Pb²⁺	4	0.1430	0.1321	8.20
Ni²⁺	4	0.4597	0.4269	7.70
Co²⁺	4	0.1415	0.1438	-1.60
Cd²⁺	4	0.1132	0.1120	1.10
Ba²⁺	4	0.1437	0.1531	-6.10
Mn²⁺	4	0.1298	0.1280	1.40
Al³⁺	4	0.1371	0.1453	-5.60
K⁺	4	0.1619	0.1667	-2.90
Na⁺	4	0.1390	0.1442	-3.60

Çizelge 4.9. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu²⁺ iyonunun DPV cevabına girişim yapan türlerin etkisi

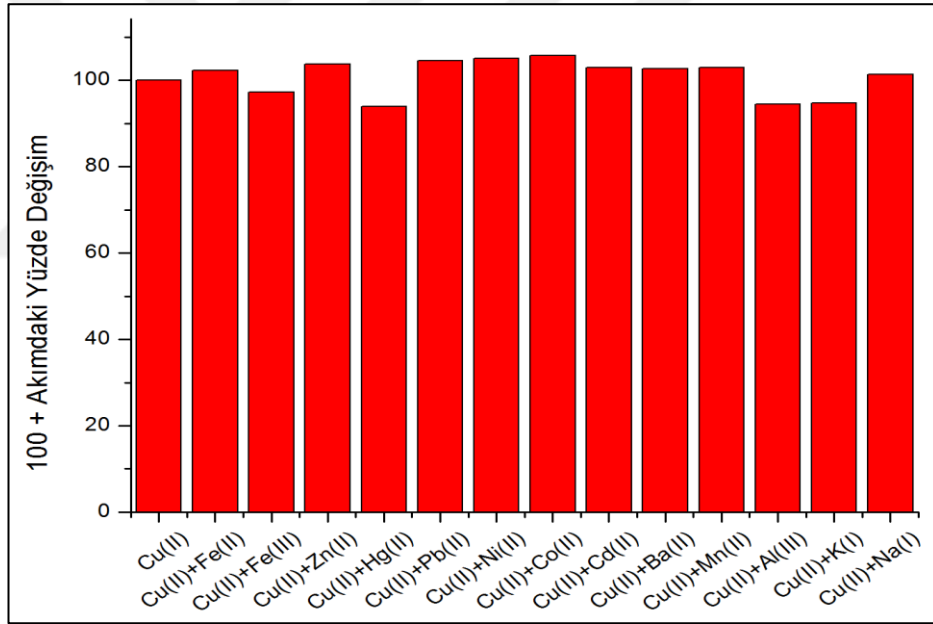
	Derişim (ppm)	Cu(II)+İyon Varlığında Ortalama Akım Değeri (µA)	Sadece Cu (II) Varlığında Ortalama Akım Değeri (µA)	Pik Akımdaki Yüzde Değişim (%)
Cu²⁺	2			
Fe²⁺	4	0.1348	0.1311	2.30
Fe³⁺	4	0.1299	0.1335	-2.70
Zn²⁺	4	0.1456	0.1402	3.80
Hg²⁺	4	0.1765	0.1878	-6.02
Pb²⁺	4	0.1048	0.1002	4.60
Ni²⁺	4	0.2338	0.2224	5.10
Co²⁺	4	0.1112	0.1052	5.70
Cd²⁺	4	0.1180	0.1146	2.90
Ba²⁺	4	0.1079	0.1051	2.70
Mn²⁺	4	0.1363	0.1325	2.90
Al³⁺	4	0.1539	0.1628	-5.50
K⁺	4	0.1378	0.1455	-5.30
Na⁺	4	0.1422	0.1404	1.30

BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile yapılan girişim analizlerinde (Çizelge 4.8) %-6.9 ile %8.2 arasında değişim oranı gözlemlenirken BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile yapılan girişim analizlerinde (Çizelge 4.9) %-6.02 ile %5.2 arasında değişim oranı gözlemlenmiştir. Bu değişim oranlarına bakıldığında BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile yapılan Cu^{2+} iyon analizlerinin BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile yapılan analizlere göre daha az girişimci iyon etkisinden etkilendiği görülmektedir. Literatürde yapılan Cu^{2+} iyon analizine yönelik girişim etkisi sonuçları kıyaslandığında çalışmamızda elde edilen sonuçların çok daha iyi olduğu görülmektedir (Ait sidi mou vd., 2013; Dedelaite vd., 2015). Ait sidi mou vd. tarafından yapılan çalışmada sadece 4 metal iyonunun girişim etkisi incelenmiştir. Cu^{2+} iyonun derişimine eşit derişimde Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Fe^{2+} ilavesi ile akım değerlerindeki değişime bakılmıştır ve elde edilen sonuçların %24-36 arasında olduğu görülmektedir (Ait sidi mou vd., 2013). Dedelaite vd. tarafından yapılan çalışmada ise sadece 6 metal iyonunun girişim etkisi incelenmiştir. Cu^{2+} iyonun derişimine eşit derişimde Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{3+} ilavesi ile akım değerlerindeki değişime bakılmıştır ve elde edilen sonuçların %14-40 arasında olduğu görülmektedir (Dedelaite vd., 2015). Çalışmamızda hem daha fazla metal iyonu çalışılmış hem de Cu^{2+} iyon derişiminin iki katı oranında çalışılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, geliştirilen modifiye elektrotların girişim yapabilecek elektroaktif iyonların varlığında bile Cu^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği sonucuna varılmıştır.

BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların sırasıyla Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'daki % değişim oranları bar grafiklerine geçirilmiştir ve sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmektedir.



Şekil 4.41. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyon tayininde farklı metal iyonlarının girişim etkisi



Şekil 4.42. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile 2 ppm Cu^{2+} iyon tayininde farklı metal iyonlarının akım girişim etkisi

4.2.8. BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE kararlılık analizleri

BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotları ile aynı gün içinde ve farklı günlerde kararlılık analizleri yapılarak elektrotların kısa süreli ve uzun süreli kullanım ömrü hakkında inceleme yapılmıştır. Elektrotların, kısa süreli kararlılığı ve kullanım ömrü aynı gün içinde tekrar analizleri yapılarak ortaya konulmuştur. Aynı gün içinde BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrotları ile 10 kez arka

arkaya alınan analiz sonuçları istatistik olarak yorumlanmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotları ile 2 ppm Cu²⁺ iyonunun aynı gün içinde DPV analizi sonucunda elde edilen 10 analizin maksimum akım değerleri, ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde standart sapma değerinin kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10. Modifiye elektrotların aynı gün içindeki DPV analiz sonuçları

Analiz sayısı	Akım Değeri (µA)										Ortalama (±SD)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
BODİPY-5 /PPy/KGE	0.5114	0.4977	0.2473	0.1585	0.1080	0.0859	0.0747	0.0738	0.0311	0.0237	0.1812 (±0.18)
BODİPY-6 /PPy/KGE	3.7234	0.7079	0.3573	0.2526	0.2316	0.1660	0.1597	0.0712	0.0907	0.0259	0.5786 (±1.12)

Uzun süreli kararlılığı ve kullanım ömrü içinde, optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar ile 1. gün, 5. gün, 9. gün ve 12. günlerde 2 ppm Cu²⁺ iyonu içeren 0.1 M LiClO₄, pH 7 BR tampon çözeltisinde DPV analizleri yapılmış olup ortalama akım değerleri ile sonuçlar istatistik olarak yorumlanarak ortaya konulmuştur (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Modifiye elektrotların farklı günlerdeki DPV analiz sonuçları

Gün	BODİPY-5/PPy/KGE	Gün	BODİPY-6/PPy/KGE
1.	0.2975 µA	1.	0.2559 µA
5.	0.1665 µA	5.	0.2104 µA
9.	0.1479 µA	9.	0.1148 µA
12.	0.1269 µA	12.	0.1061 µA
Ortalama (±SD)	0.1847 (±0.08)	Ortalama (±SD)	0.1718 (±0.07)

BODİPY-5/PPy/KGE kararlılık analizlerinde ortalama akım değeri 1. gün 0.2975 μA olarak cevap alınırken 5. gün 0.1665 μA olarak cevap alınmıştır. Elektrotun 1. gün ile 5. gün cevabı kıyaslandığında %44'lük bir düşüş oranı mevcuttur. Elektrotun 1. gün cevabı ile 9. gün cevabı kıyaslandığında 1. güne kıyasla cevabında %50'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Elektrotun 1. gün cevabı ile 12. gün cevabı kıyaslandığında ise %57'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile en fazla akım değerindeki değişimin 5. gün sonunda olduğu daha sonraki ölçümlerde ise düşüşün daha az olduğu görülmektedir. Bu durumun 5. güne kadar elektrot yüzeyinde bir tıkanma gerçekleşmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonrasında ise daha büyük bir ek yüzeysel değişimin olmadığı söylenebilir. BODİPY-6/PPy/KGE kararlılık analizlerinde ortalama akım değeri 1. gün 0.2559 μA olarak cevap alınırken 5. gün 0.2104 μA olarak cevap alınmıştır. Elektrotun 1. gün ile 5. gün cevabı kıyaslandığında %17.8'lik bir düşüş oranı mevcuttur. Elektrotun 1. gün cevabı ile 9. gün cevabı kıyaslandığında 1. güne kıyasla cevabında %55.1'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Elektrotun 1. gün cevabı ile 12. gün cevabı kıyaslandığında ise %58.5'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile en fazla akım değerindeki değişimin 9. gün sonunda olduğu daha sonraki ölçümlerde ise düşüşün daha az olduğu görülmektedir. Bu durumun 9. Güne kadar elektrot yüzeyinde bir tıkanma gerçekleşmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonrasında ise daha büyük bir ek yüzeysel değişimin olmadığı söylenebilir. Her iki elektrot kıyaslandığında BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun daha uzun süre (9 gün) kararlı kaldığı söylenebilir. Elektrotların 5. gün değişim değerleri kıyaslandığında BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun daha kararlı olduğu görülmektedir. BODİPY-5/PPy/KGE elektrodun cevabındaki büyük değişim 5. günde başlamışken, BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun cevabındaki büyük değişim ise 9. günde başlamıştır. Literatürde yapılan Cu^{2+} iyon analizine yönelik kararlılık analizi sonuçları kıyaslandığında çalışmamızda elde edilen sonuçların çok daha iyi olduğu görülmektedir (Dedelaite vd., 2015).

Dedelaite vd. (2015) tarafından yapılan kararlılık analiz sonuçları incelendiğinde 1. 5. ve 14. günde yapılan kararlılık analizlerinde elektrodun cevabının kademeli olarak azaldığı ve 5. günkü cevabında %50'lik bir düşüşün olduğu ve daha kararlı hale geldiği belirtilmektedir. Sonuçlar kıyaslandığında çalışmamızda hazırlanan BODİPY modifiyeli polipirol elektrotların 9. günkü cevabında %50'lik bir düşüşün olduğu ve daha kararlı hale geldiği görülmektedir. Sonuçlar kıyaslandığında çalışmamızda

hazırlanan BODİPY modifiyeli polipirol elektrotların daha uzun süre (9 gün) kararlı kaldığı söylenebilir.

4.2.9. Su numunelerinde Cu^{2+} iyonunun tayini

Optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar kullanılarak su örneklerindeki (saf su, içme suyu, maden suyu) Cu^{2+} iyonunun tayini yapılmıştır. Bu analizler için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Su numunelerine kalibrasyon doğrusu aralığına giren derişimlerde Cu^{2+} iyonu ilave edilerek DPV analizleri alınmıştır. Elde edilen ortalama akım değerlerinden kalibrasyon denklemi kullanılarak derişim değerine geçilmiş ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların su numunelerine kalibrasyon doğrusu aralığına giren derişimlerde (0.75 ppm ve 1.75 ppm) Cu^{2+} ilave edilerek DPV analizleri alınmıştır. BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotların su numunelerine ilave edilen ve voltametrik olarak tayin edilen Cu^{2+} iyonu miktarları ve geri kazanım değerleri sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı su numunelerine ilave edilen ve BODİPY-5/PPy/KGE elektrot ile tayin edilen Cu^{2+} iyonu derişimi

	Saf su		İçme suyu		Maden suyu	
İlave edilen Cu^{2+} derişimi (ppm)	0.75	1.75	0.75	1.75	0.75	1.75
Tayin edilen Cu^{2+} derişimi (ppm)	0.73	1.71	0.77	1.66	0.72	1.77
% RSD	0.798	0.651	1.474	1.124	1.369	1.427
% Geri kazanım	97.33	97.71	102.66	94.86	96.00	101.14

Farklı su numunelerinde yapmış olduğumuz analizler sonucunda BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlarının geri kazanım değerleri %94.86 – 102.66 aralığında hesaplanırken RSD değerleri %0.651 – 1.474 aralığında hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13. Farklı su numunelerine ilave edilen ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrot ile tayin edilen Cu^{2+} iyonu derişimi

	Saf su		İçme suyu		Maden suyu	
İlave edilen Cu^{2+} derişimi (ppm)	0.75	1.75	0.75	1.75	0.75	1.75
Tayin edilen Cu^{2+} derişimi (ppm)	0.77	1.78	0.71	1.80	0.77	1.74
% RSD	0.924	0.866	1.389	1.419	1.526	1.749
% Geri kazanım	102.67	101.71	94.67	102.86	102.66	99.43

Farklı su numunelerinde yapmış olduğumuz analizler sonucunda BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlarının geri kazanım değerleri %94.67 – 102.86 aralığında hesaplanırken RSD değerleri 0.866 – 1.749 aralığında hesaplanmıştır. Her üç numunede elde edilen sonuçlar incelendiğinde bütün elektrotlar için elde edilen geri kazanım değerlerinin kabul edilir aralıkta olduğu söylenebilir.

Literatürde yapılan Cu^{2+} iyon analizine yönelik farklı su numuneleri sonuçları kıyaslandığında çalışmamızda elde edilen sonuçların çok daha iyi olduğu görülmektedir (Jin vd., 2016; Zhang vd., 2016; Mei vd., 2021). Zhang vd. tarafından farklı su numunelerinde Cu^{2+} iyonunun analiz sonuçları incelendiğinde %102 ile %130 arasında değişen geri kazanım değerleri elde ettikleri görülmektedir (Zhang vd., 2016). Mei vd. tarafından farklı su numunelerinde Cu^{2+} iyonunun analiz sonuçları incelendiğinde 1 ppm’de %99 ile %108 arasında değişen geri kazanım değerleri elde ettikleri görülmektedir (Mei vd., 2021). Sonuçlar kıyaslandığında, çalışmamızda hazırlanan BODİPY modifiyeli polipirol elektrotların daha düşük ppmde %94.67 ile %102.86 arasında değişen geri kazanım değeri elde edildiği ve sonuçların çok daha iyi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda hazırlanan BODİPY modifiyeli polipirol elektrotların ve yöntemin gerçek numunelerde doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmamız kapsamında BODİPY gövdesinin mezo pozisyonundan 4-(1H-imidazol-1-il) benzaldehit ile türevlendirilmesi sonucu yeni bir BODİPY türevi (BODİPY-6) elde edilip, hem fotofiziksel özellikleri incelenmiş hem de spektrofotometrik ve elektrokimyasal sensör olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur. Bu maddenin yanında BODİPY gövdesinin 3 pozisyonundan 4-(1H-imidazol-1-il) benzaldehit ile türevlendirilmesi sonucu elde edilen monositril BODİPY-5 molekülünün de Cu^{2+} için elektrokimyasal sensör olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Spektrofotometrik sensör çalışmamızda BODİPY-5 ve BODİPY-6 sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve BODİPY-6'nın fotofiziksel özellikleri incenmiştir. BODİPY-6'nın iyonların varlığında floresans ve absorbans spektrumları incelendiğinde Cu^{2+} iyonuna göre Fe^{2+} iyonuna seçici olarak bağlandığı ortaya konulmuştur. BODİPY-6'nın, Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile etkileşime girmesi sonucu oluşan komplekslerin ve BODİPY-5'in Cu^{2+} ile etkileşime girmesi sonucu oluşan kompleksin kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği kullanılarak iyonlar için tayin limiti (LOD), kantitatif tayin limiti (LOQ), sensörlerin doğruluğu için %geri kazanım değeri ve kesinliği için % bağıl standart sapma değeri (RSD) hesaplanmıştır. BODİPY-5 için LOD değeri 1.79 μM , LOQ değeri 5.967 μM , RSD değeri 0.0639 ve geri kazanım değeri %99.65 olarak hesaplanmıştır. BODİPY-6'nın Fe^{2+} iyonu için 28.665 μM , LOQ değeri 95.551 μM , RSD değeri 0.009017 ve geri kazanım değeri %94.06 olarak hesaplanırken Fe^{3+} iyonu için LOD değeri 30.999 μM , LOQ değeri 103.3312 μM ve RSD değeri 0.0012113 olarak hesaplanmıştır. Cu^{2+} iyonu için ise LOD 26.216 μM , LOQ 87.386 μM ve RSD değeri 0.000569 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında BODİPY gövdesinin imidazol türevi ile mezo pozisyonundan türevlendirilmesi ile elde edilen yeni floresans maddenin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve HRMS ile yapısı kanıtlanmış olup, spektrofotometrik sensör olarak Fe^{2+} iyonu için hassas ve seçici olarak kullanılabilirliği gerekli ölçümler yapılarak başarılı bir şekilde ortaya konulmuştur.

Elektrokimyasal sensör çalışmamızda öncelikli olarak BODİPY-5 ve 6 bileşikleri ile modifiye kalem grafit elektrotlar, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile (BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE) hazırlanmıştır. Her bir elektrot için optimum tarama hızı, döngü sayısı, pH, madde miktarının belirlenmesi yapılmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan çalışma elektrotların (BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE) SEM ve SEM-eds analizleri yapılmıştır. SEM analizleri sonucunda BODİPY-6 ve BODİPY-5 bileşiklerinin polimerizasyon boyunca yapı içine girdiği ve yapı ile bütünleştiği gösterilmektedir. Optimum şartlarda hazırlanan çalışma elektrotlarının Cu^{2+} iyonunun belirli konsantrasyonlarda elektrokimyasal cevapları diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile incelenerek kalibrasyon grafiği çizdirilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinden BODİPY-5 için LOD değeri 0.046 ppm, LOQ değeri 0.153 ppm olarak, BODİPY-6 için LOD değeri 0.069 ppm, LOQ değeri 0.231 ppm olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon grafiğinde cevabın yüksek olduğu konsantrasyon her iki elektrot için de 2 ppm olarak belirlenmiştir.

Elektrotları kıyaslamak için yapılan analizler sonucunda BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlarının akım cevaplarının, KGE, PPy/KGE ve IMI/PPy/KGE elektrotlar ile elde edilen akım cevaplarına kıyasla oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, BODİPY-6/PPy/KGE, BODİPY-5/PPy/KGE elektrotlarının, Cu^{2+} iyonuna karşı KGE, PPy/KGE ve IMI/PPy/KGE elektrotlardan daha hassas ve seçici olduğunu göstermektedir.

Cu^{2+} (2 ppm) iyonuna girişim etkisi gösterebilecek iyonların (4 ppm) (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , K^{+} , Na^{+}) etkileri için yapılan DPV analizler sonucunda BODİPY-5/PPy/KGE elektrotunun varlığında girişimler %-6.90 ile %8.20 arasında değişim gözlemlenirken BODİPY-6/PPy/KGE elektrotunun varlığında %-6.02 ile %5.20 arasında değişim gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, geliştirilen modifiye elektrotların girişim yapabilecek elektroaktif iyonların varlığında bile Cu^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyet gösterdiği sonucuna varılmıştır. Elektrotların kararlılık analizleri, aynı gün içinde tekrar ölçümler ve farklı günlerde tekrar ölçümler yapılarak incelenmiştir. Optimum şartlarda hazırlanan BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotları ile aynı gün içinde DPV analizi sonucunda elde edilen 10 analizin maksimum akım değerleri, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler

incelendiğinde standart sapma değerinin kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir. Uzun süreli kararlılığı ve kullanım ömrü için de, optimum koşullarda hazırlanan elektrotlar ile 1. gün, 5. gün, 9. gün ve 12. gün sonra analizler alınıp, sonuçlar istatistik olarak yorumlanarak ortaya konulmuştur. Her iki elektrot kıyaslandığında BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun daha uzun süre (9 gün) kararlı kaldığı söylenebilir. Elektrotların 5. gün değişim değerleri kıyaslandığında BODİPY-6/PPy/KGE elektrodun daha kararlı olduğu görülmektedir. Farklı su numunelerinde BODİPY-5/PPy/KGE ve BODİPY-6/PPy/KGE elektrotlarının kalibrasyon doğrusu aralığına giren derişimlerde (0.75 ppm ve 1.75 ppm) Cu^{2+} ilave edilerek DPV analizleri alınmıştır ve geri kazanım hesaplamaları yapılarak % geri kazanımları hesaplanmıştır. Farklı su örneklerinde yapılan analizler sonucunda çalışma elektrotlarının (BODİPY-6/PPy/KGE ve BODİPY-5/PPy/KGE) geri kazanım değerleri sırasıyla %94.67 – 102.86 ve %94.86 – 102.66 aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlar; Cu^{2+} iyon tayininde diğer analitik yöntemlere alternatif olarak BODİPY modifiyeli polipirol elektrotların kullanıldığı hızlı, uygulanması kolay, herhangi bir ön numune işlemine gerek duyulmayan, hassas ve seçici bu elektroanalitik yöntemin geliştirildiğini ve bunun başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Ait Sidi Mou, A., Datche, T., Ouarzane, A., & El Rhazi, M. (2013). Study of Carbon Paste Electrode modified with Takawt plant for determination of Cu (II) by differential pulse voltammetry. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 4(4), 460-465.
- Asiwal, E. P., Shelar, D. S., Gujja, C. S., Manjare, S. T., & Pawar, S. D. (2022). A Ni-MOF based luminescent sensor for selective and rapid sensing of Fe (ii) and Fe (iii) ions. *New Journal of Chemistry*, 46(26), 12679-12685.
- Asri, H. (2019). *Nikel (II) İyonu Tayini İçin Furfurilamin Bağlı Keto-Oksim Modifiye Elektrot Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü)
- Barzegarzadeh, M., Amini-Fazl, M. S., & Yazdi-Amirkhiz, S. Y. (2022). Polymethacrylamide-functionalized graphene oxide via the RAFT method: An efficient fluorescent nanosensor for heavy metals detection in aqueous media. *Chemical Papers*, 76(7), 4523-4530. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02161-9>
- Baslak, C., & Kursunlu, A. N. (2018). A naked-eye fluorescent sensor for copper (II) ions based on a naphthalene conjugate Bodipy dye. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17(8), 1091-1097.
- Bilgic, A., Cimen, A., Bayrak, M., & Kursunlu, A. N. (2024). A new eco-friendly fluorescent microcapsules for effective and selective detection of Hg (II) & Cu (II). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115346. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115346>
- Brouwer, A. M. (2011). Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(12), 2213-2228. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>
- Chen, M., Xu, W.-M., Tian, J.-Y., Cui, H., Zhang, J.-X., Liu, C.-S., & Du, M. (2017). A terbium(iii) lanthanide-organic framework as a platform for recyclable ultrasensitive luminescent sensor. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(8), 2015-2021. <https://doi.org/10.1039/C6TC05615F>
- Çetindere, S., Tümay, S. O., Kılıç, A., Durmuş, M., & Yeşilot, S. (2016). Hexa-BODIPY linked-triazole based on a cyclotriphosphazene core as a highly selective and sensitive fluorescent sensor for Fe 2+ ions. *Journal of Fluorescence*, 26, 1173-1181.
- Das, M., Madduluri, V. K., Jaswal, V., & Sarkar, M. (2022). Bis (2-pyridyl) diimine as a naked eye colorimetric fluorescence turn off probe selectively for Fe (II) ions as a consequence of energy changes in the electronic states upon complexation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 429, 113896. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113896>

- Dedelaite, L., Kizilkaya, S., Incebay, H., Ciftci, H., Ersoz, M., Yazicigil, Z., & Ramanavicius, A. (2015). Electrochemical determination of Cu (II) ions using glassy carbon electrode modified by some nanomaterials and 3-nitroaniline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483, 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.054>
- Ekmekci, Z. (2015). Highly selective fluorescence ‘turn-off’ sensors for Cu²⁺ in aqueous environments. *Tetrahedron Letters*, 56(14), 1878-1881. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.02.099>
- Ekmekci, Z., Ulu, B., & Ekmekci, E. (2016). A new molecular logic circuit with 4 bit input. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 655-658. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.039>
- Eroğlu, M. E. (2017). *Meloksikamın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Tayini İçin Voltametrik Anodik Adsorptif Sıyırma Yöntemlerinin Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Festa, R. A., & Thiele, D. J. (2011). Copper: an essential metal in biology. *Current Biology*, 21(21), 877-883.
- Gao, J., Yin, J., Tao, Z., Liu, Y., Lin, X., Deng, J., & Wang, S. (2018). An ultrasensitive fluorescence sensor with simple operation for Cu²⁺ specific detection in drinking water. *ACS Omega*, 3(3), 3045-3050. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01497>
- Hassan, K., Jonsai, L., Sittapiroj, P., Ajavakom, V., Sukwattanasinitt, M., & Ajavakom, A. (2018). An efficient one-step synthesis of dihydroquinoline and its application as a fluorescence sensor for selective detection of copper (II). *Synthesis*, 50(19), 3886-3890. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1609577>
- Hasani, R., Ehsani, A., Hassanzadazar, H., Aminzare, M., & Khezerlou, A. (2024). Copper metal-organic framework for selective detection of florfenicol based on fluorescence sensing in chicken meat. *Food Chemistry: X*, 23, 101598. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101598>
- Hu, N., Yu, J. T., Tan, L., Wang, Y. L., Sun, L., & Tan, L. (2013). Nutrition and the Risk of Alzheimer' s Disease. *BioMed Research International*, 2013(1), 524820. <https://doi.org/10.1155/2013/524820>
- Jiang, Y., Chen, X., Lan, L., Pan, Y., Zhu, G., & Miao, P. (2018). Gly–Gly–His tripeptide-and silver nanoparticle-assisted electrochemical evaluation of copper (II) ions in aqueous environment. *New Journal of Chemistry*, 42(18), 14733-14737. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03625J>
- Jiang, Y. N., Lui, H. Q., & Li, N. B. (2006). Determination of copper(II) by anodic stripping voltammetry at a 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol self-assembled monolayer-based gold electrode. *Analytical Sciences*, 22, 1079-1083.

- Jin, J. C., Wu, J., Yang, G. P., Wu, Y. L., & Wang, Y. Y. (2016). A microporous anionic metal–organic framework for a highly selective and sensitive electrochemical sensor of Cu²⁺ ions. *Chemical Communications*, 52(54), 8475-8478. <https://doi.org/10.1039/C6CC03063G>
- Kamal, A., Kumar, N., Bhalla, V., Kumar, M., & Mahajan, R. K. (2014). Rhodamine-dimethyliminocinnamyl based electrochemical sensors for selective detection of iron (II). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 127-133.
- Kamkaew, A., Lim, S. H., Lee, H. B., Kiew, L. V., Chung, L. Y., & Burgess, K. (2013). BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 42(1), 77-88. <https://doi.org/10.1039/C2CS35216H>
- Kaur, N., Kaur, P., & Singh, K. (2016). Ferrocene-BODIPY Push–Pull dyad: A common platform for the sensing of Hg²⁺ and Cr³⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 499-505. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.134>
- Kursunlu, A. N., Ozmen, M., & Güler, E. (2019). A novel fluorescent Chemosensor for cu (II) ion: click synthesis of dual-Bodipy including the Triazole groups and bioimaging of yeast cells. *Journal of Fluorescence*, 29(6), 1321-1329.
- Lakshmi, V., & Ravikanth, M. (2014). Boron-dipyrromethene based multi-anionic sensor and a specific cationic sensor for Fe³⁺. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(28), 5576-5586. <https://doi.org/10.1039/C4TC00317A>
- Lee, J. C., Gray, H. B., & Winkler, J. R. (2008). Copper (II) binding to α -synuclein, the Parkinson's protein. *Journal of the American Chemical Society*, 130(22), 6898-6899. <https://doi.org/10.1021/ja711415b>
- Li, J., Yuan, X., Wu, Y. N., Ma, X., Li, F., Zhang, B., & Zhang, Z. (2018). From powder to cloth: facile fabrication of dense MOF-76 (Tb) coating onto natural silk fiber for feasible detection of copper ions. *Chemical Engineering Journal*, 350, 637-644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.144>
- Lin, S., Liu, S., Dai, G., Zhang, X., Xia, F., & Dai, Y. (2021). A click-induced fluorescence-quenching sensor based on gold nanoparticles for detection of copper (II) ion and ascorbic acid. *Dyes and Pigments*, 195, 109726.
- Liu, T., Luo, Y., Kong, L., Zhu, J., Wang, W., & Tan, L. (2016). Voltammetric detection of Cu²⁺ using poly (azure A) modified glassy carbon electrode based on mimic peroxidase behavior of copper. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 235, 568-574. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.116>
- Madhu, S., & Ravikanth, M. (2012). Synthesis, spectral, electrochemical, and anion binding properties of 3, 5-bis (dipyrromethanyl) boron-dipyrromethenes. *Inorganic Chemistry*, 51(7), 4285-429.
- Madsen, E., & Gitlin, J. D. (2007). Copper and iron disorders of the brain. *Annual Review of Neuroscience*, 30(1), 317-337. <https://doi.org/10.1146/annurev.neuro.30.051606.094232>

- Mei, C. J., Yusof, N. A., & Alang Ahmad, S. A. (2021). Electrochemical determination of lead & copper ions using thiolated calix [4] arene-modified screen-printed carbon electrode. *Chemosensors*, 9(7), 157.
- Mital, M., Bal, W., Fraczyk, T., & Drew, S. C. (2018). Interplay between copper, neprilysin, and N-truncation of β -amyloid. *Inorganic Chemistry*, 57(11), 6193-6197. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00391>
- Niu, L. M., Luo, H. Q., Li, N. B., & Song, L. (2007). Electrochemical detection of copper(II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of penicillamine. *Journal of Analytical Chemistry*, 62(5), 470-474. <https://doi.org/10.1134/S1061934807050140>
- Nootem, J., Sattayanon, C., Daengngern, R., Kamkaew, A., Wattanathana, W., Wannapaiboon, S., & Chansaenpak, K. (2021). BODIPY-pyridylhydrazone probe for fluorescence turn-on detection of Fe³⁺ and its bioimaging application. *Chemosensors*, 9(7), 165.
- Osati, S., Ali, H., & van Lier, J. E. (2016). BODIPY–steroid conjugates: Syntheses and biological applications. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 20(01n04), 61-75. <https://doi.org/10.1142/S1088424616300019>
- Özbek, O., Gürdere, M. B., Berkel, C., & Isildak, Ö. (2023). Electroanalytical determination of copper (II) ions using a polymer membrane sensor. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 14(1), 66-74. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00661>
- Özkorucuklu, P. S, Şahin, Y., & Alsancak, G. (2008). Voltammetric behaviour of sulfamethoxazole on electropolymerized-molecularly imprinted overoxidized polypyrrole. *Sensors*, 8, 8463-8478.
- Paul, A., Nair, R. R., Chatterjee, P. B., & Srivastava, D. N. (2018). Fabrication of a Cu (II)-Selective electrode in the polyvinyl chloride matrix utilizing mechanochemically synthesized rhodamine 6g as an ionophore. *ACS Omega*, 3(11), 16230-16237.
- Prasad, G. D., Niranjana, R., Arockiaraj, M., Rajeshkumar, V., & Mahadevegowda, S. H. (2024). Synthesis of di (thiophen-2-yl) substituted pyrene-pyridine conjugated scaffold and DFT insights: a selective and sensitive colorimetric, and ratiometric fluorescent sensor for Fe (III) ions. *Journal of Fluorescence*, 1, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03554-z>
- Rathnayake, I. V. N., Megharaj, M., & Naidu, R. (2021). Green fluorescent protein based whole cell bacterial biosensor for the detection of bioavailable heavy metals in soil environment. *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101785.
- Ren, S., Di, L., Ji, C. A., Gai, L., & Lu, H. (2022). A colorimetric and fluorescence probe for highly specific Cu²⁺ and its application in live cell imaging. *Journal of Fluorescence*, 32(6), 2015-2021.

- Que, E. L., Domaille, D. W., & Chang, C. J. (2008). Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging. *Chemical Reviews*, 108(5), 1517-1549. <https://doi.org/10.1021/cr078203u>
- Sharma, S., & Ghosh, K. S. (2021). Recent advances (2017–20) in the detection of copper ion by using fluorescence sensors working through transfer of photo-induced electron (PET), excited-state intramolecular proton (ESIPT) and Förster resonance energy (FRET). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 254, 119610.
- Singh, S. P., & Gayathri, T. (2014). Evolution of BODIPY dyes as potential sensitizers for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014(22), 4689-4707. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201400093>
- Song, X. X., Zhong, H., Li, X. R., Yu, R. C., Chen, M. J., Liu, J. L., ... & Qian, H. Y. (2023). Noncovalent assembly of non-metallic porphyrin on graphene oxide nanosheets and its application for simultaneous determination of Cu²⁺ and Pb²⁺ in real water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 946, 117748.
- Tapiero, H., Townsend, D. Á., & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology. Copper. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57(9), 386-398. [https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00012-X)
- Topcu, C., Lacin, G., Yilmaz, V., Coldur, F., Caglar, B., Cubuk, O., & Isildak, I. (2018). Electrochemical determination of copper(II) in water samples using a novel ion-selective electrode based on a graphite oxide-imprinted polymer composite. *Analytical Letters*, 51(12), 1890-1910.
- Tümay, S. O., Irani-nezhad, M. H., & Khataee, A. (2020). Design of novel anthracene-based fluorescence sensor for sensitive and selective determination of iron in real samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 402, 112819. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112819>
- Tümer, Z., & Møller, L. B. (2010). Menkes disease. *European Journal of Human Genetics*, 18(5), 511-518.
- Verma, R., & Gupta, B. D. (2015). Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan. *Food Chemistry*, 166, 568-575.
- Wawrzyniak, U. E., Ciosek, P., Zaborowski, M., Liu, G., & Gooding, J. J. (2013). Gly-Gly-his immobilized on monolayer modified back-side contact miniaturized sensors for complexation of copper ions. *Electroanalysis*, 25(6), 1461-1471. <https://doi.org/10.1002/elan.201200667>
- Wu, K. H., Lo, H. M., Wang, J. C., Yu, S. Y., & Yan, B. D. (2017). Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. *Materials Express*, 7(1), 15-24.

- Yang, L., Huang, N., Huang, L., Liu, M., Li, H., Zhang, Y., & Yao, S. (2017). An electrochemical sensor for highly sensitive detection of copper ions based on a new molecular probe Pi-A decorated on graphene. *Analytical Methods*, 9(4), 618-624. <https://doi.org/10.1039/C6AY03006H>
- Yu, M., Yuan, R., Shi, C., Zhou, W., Wei, L., & Li, Z. (2013). 1, 8-Naphthyridine and 8-hydroxyquinoline modified Rhodamine B derivatives: "Turn-on" fluorescent and colorimetric sensors for Al³⁺ and Cu²⁺. *Dyes and Pigments*, 99(3), 887-894. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.07.030>
- Zhang, J., Cheng, C., Huang, Y., Qian, L., Zheng, B., Yuan, H., & Xiao, D. (2013). Facile synthesis of functionalized carbon nanospheres for determination of Cu²⁺. *Analyst*, 138(7), 2073-2079.
- Zhang, Z., Ji, H., Zhang, S., Peng, D., Fu, Q., Wang, M., & Yue, L. (2016). Plasma polyacrylic acid and hollow TiO₂ spheres modified with rhodamine B for sensitive electrochemical sensing Cu (ii). *New Journal of Chemistry*, 40(1), 755-763. <https://doi.org/10.1039/c5nj02483h>
- Zhao, X.-L., Tian, D., Gao, Q., Sun, H.-W., Xu, J., & Bu, X.-H. (2016). A chiral lanthanide metal-organic framework for selective sensing of Fe(III) ions. *Dalton Transactions*, 45(3), 1040-1046.
- Zhu, X., Duan, Y., Li, P., Fan, H., Han, T., & Huang, X. (2019). A highly selective and instantaneously responsive Schiff base fluorescent sensor for the "turn-off" detection of iron (III), iron (II), and copper (II) ions. *Analytical Methods*, 11(5), 642-646. <https://doi.org/10.1039/C8AY02526F>

EKLER

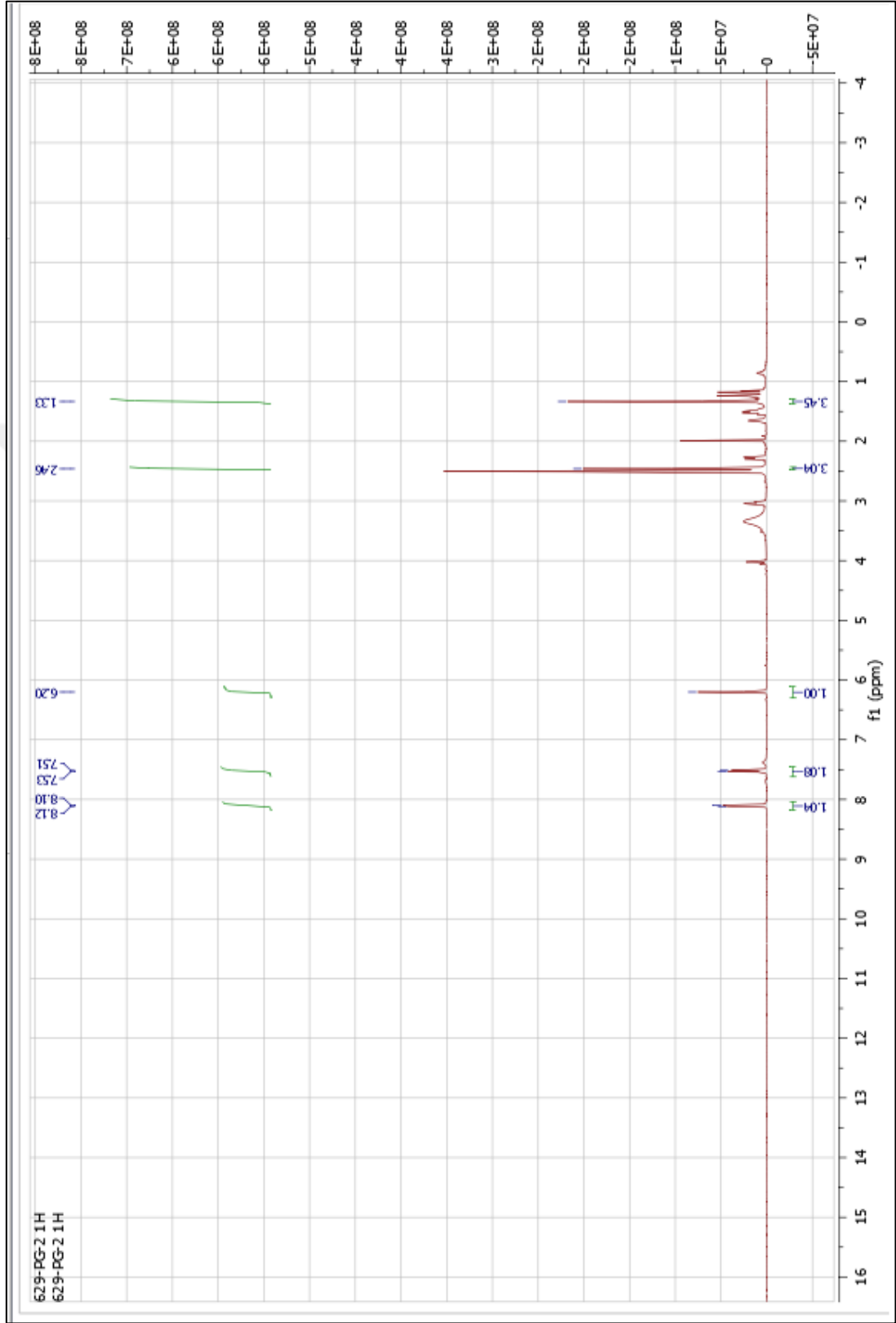
EK A. Madde (3)'ün Spektrumları

EK B. BODIPY 5'in Spektrumları

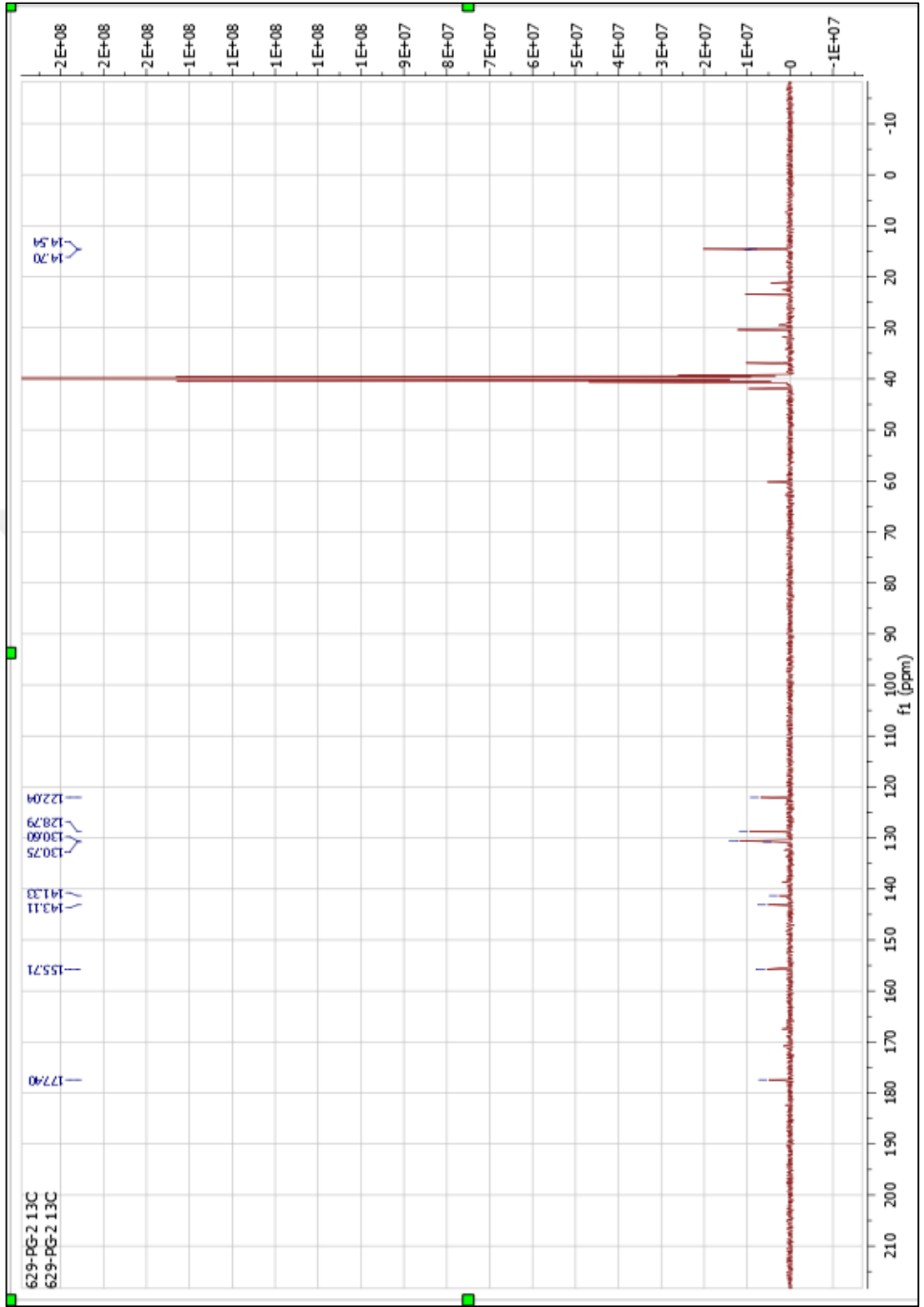
EK C. BODIPY 6'nın Spektrumları



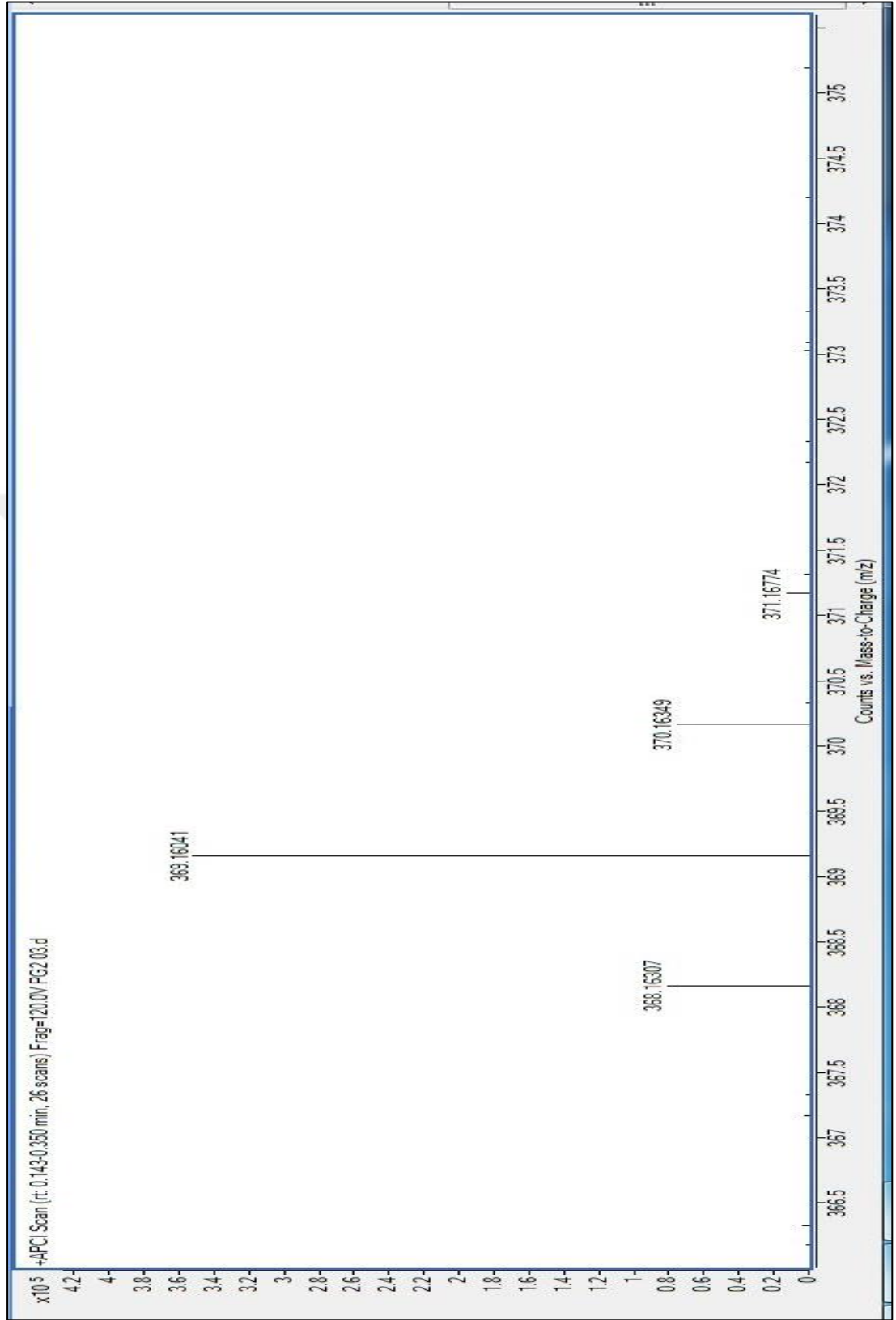
EK A. Madde (3)'ün Spektrumları



Şekil A.1. Madde (3)'ün ^1H -NMR spektrumu

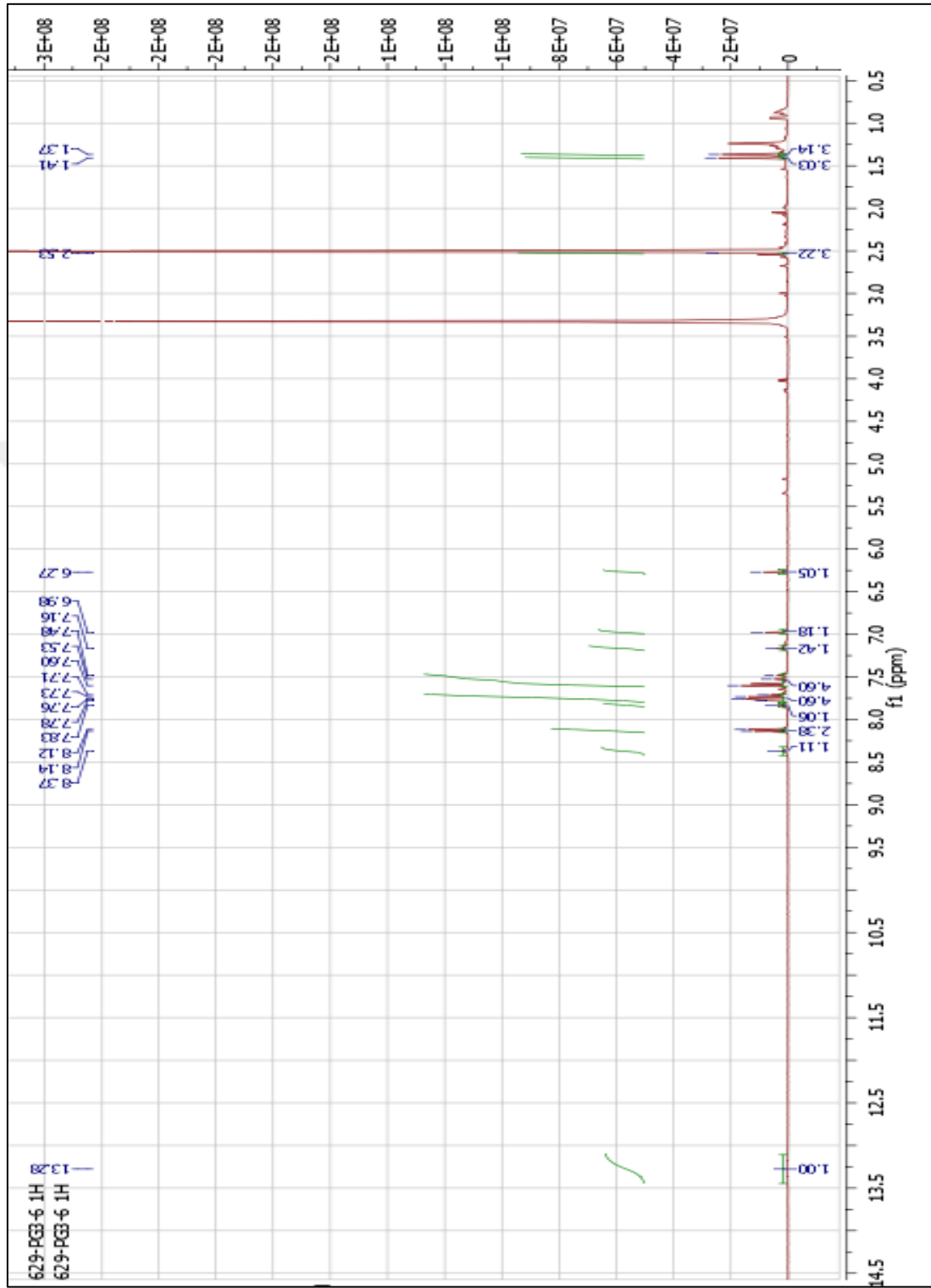


Şekil A.2. Madde (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu

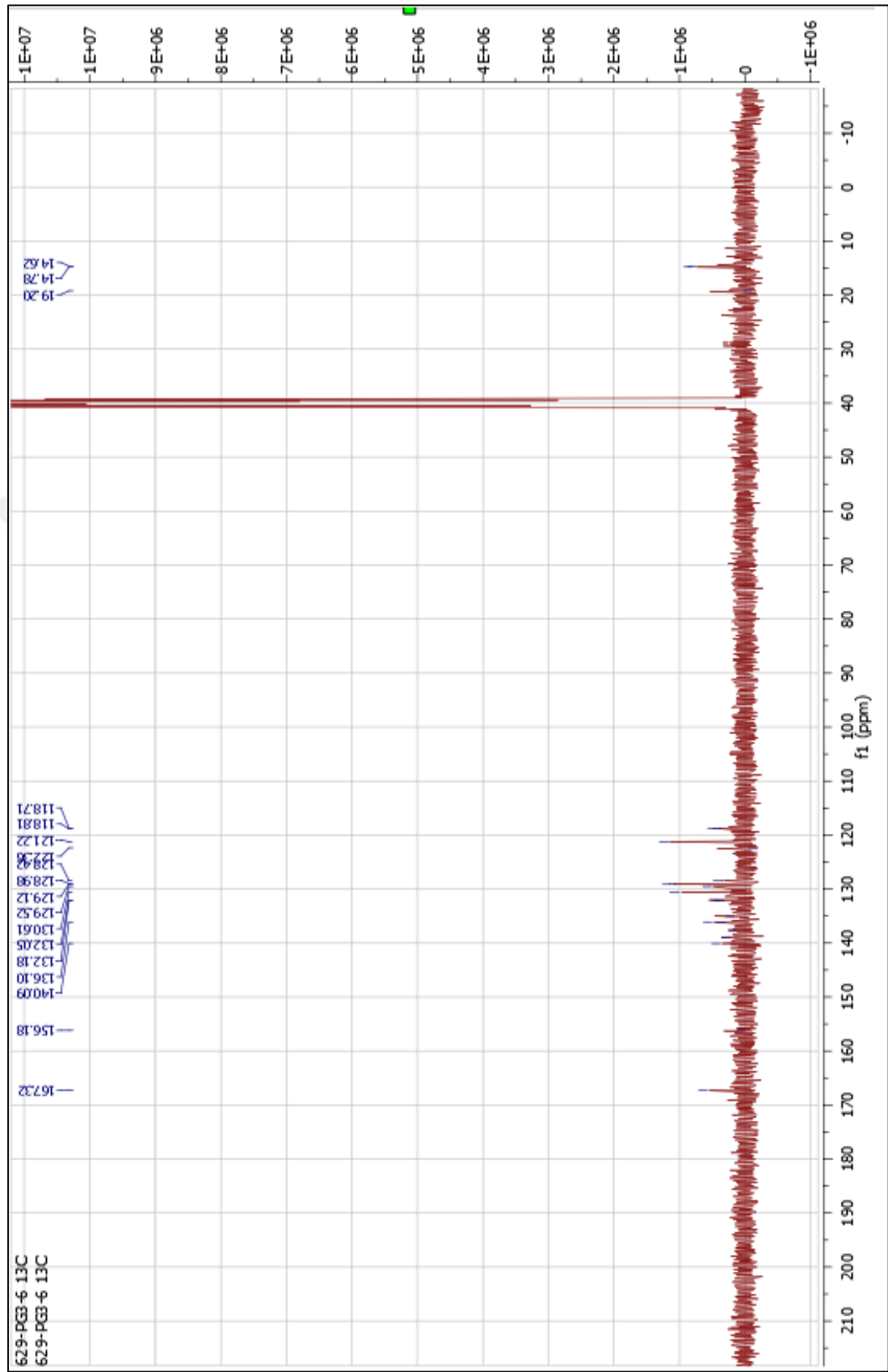


Şekil A.3. Madde (3)'ün HRMS spektrumu

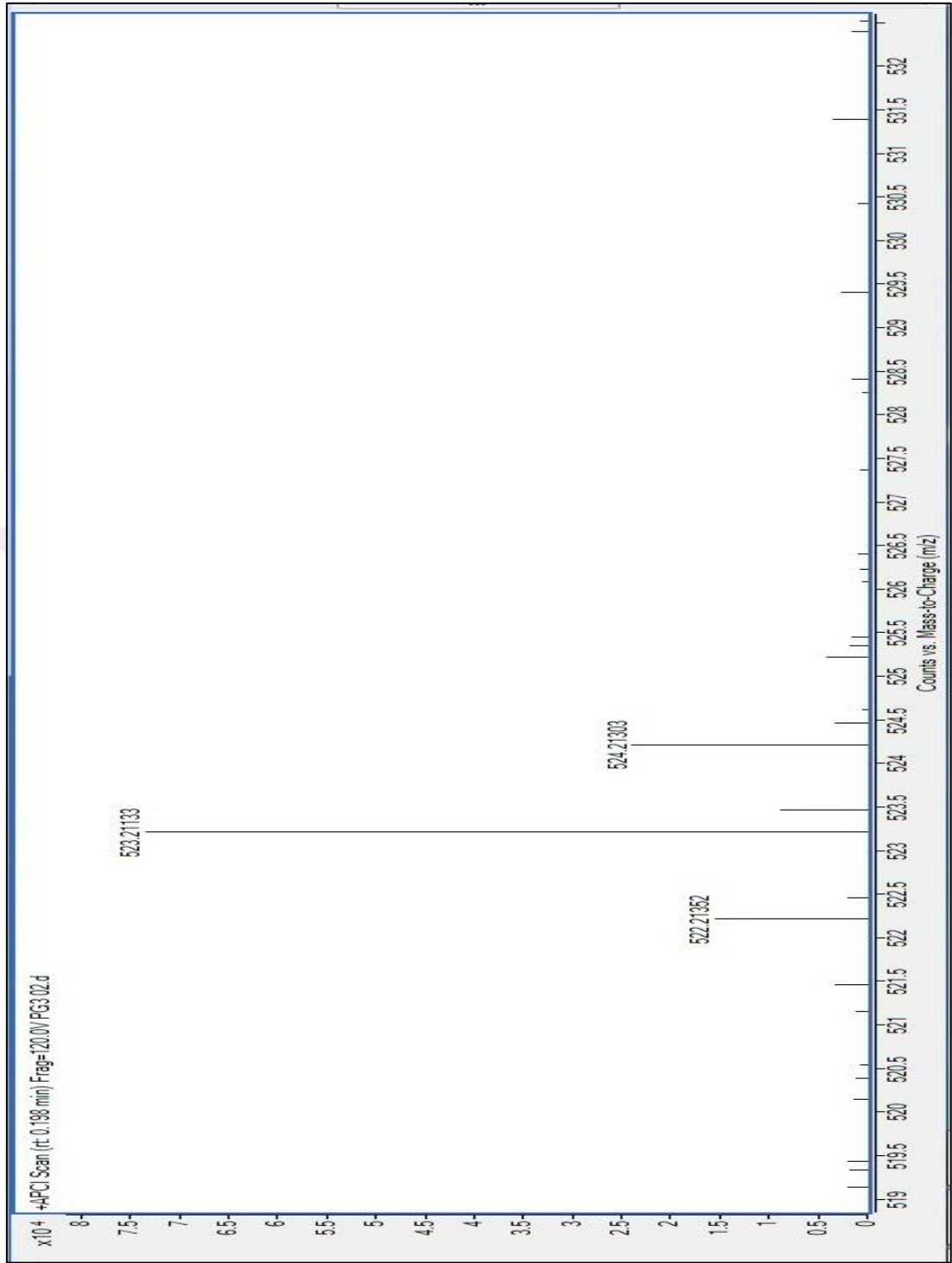
EK B. BODİPY-5'in Spektrumları



Şekil B.1. BODİPY-5'in ^1H -NMR spektrumu

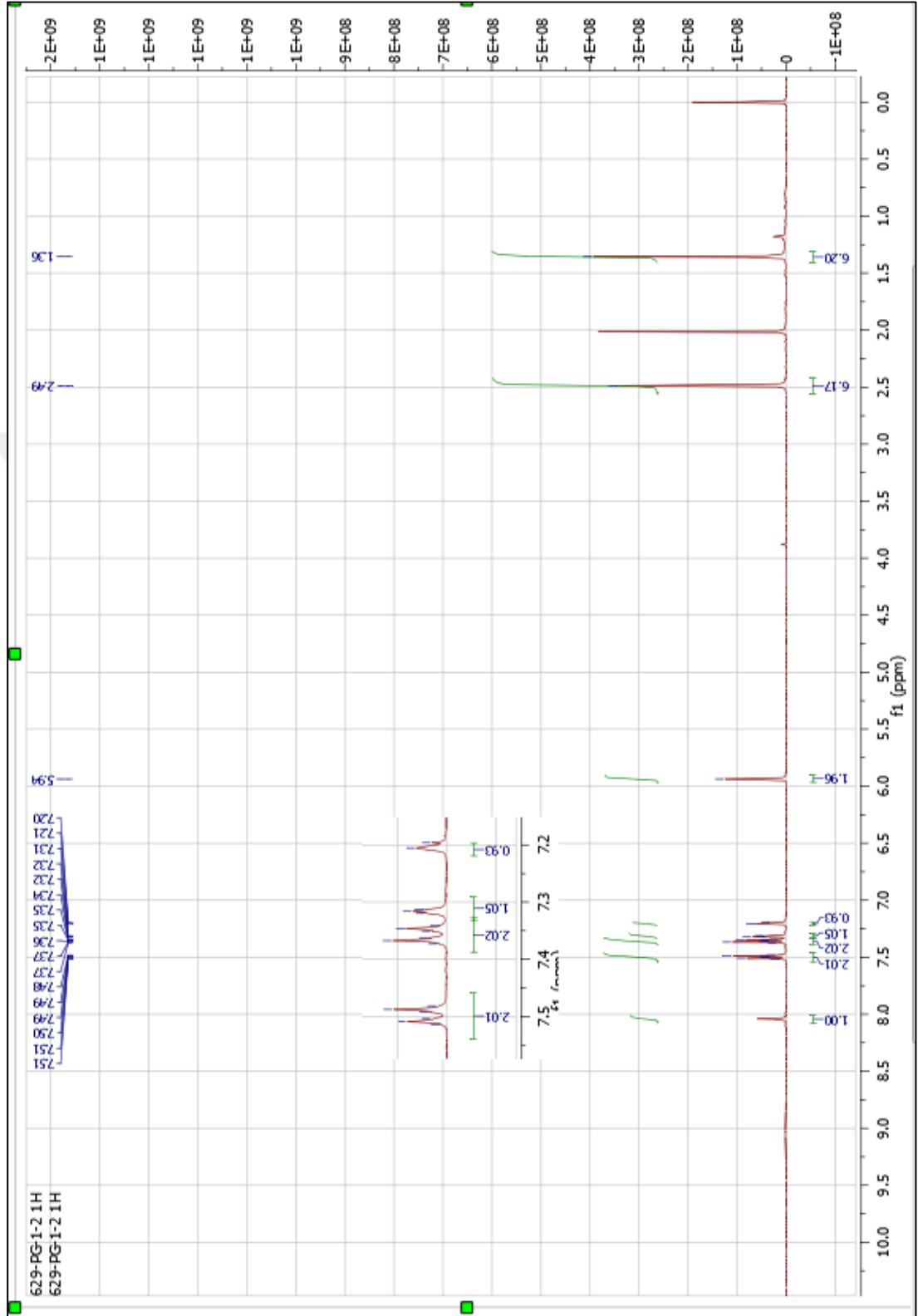


Şekil B.2. BODİPY-5 in ^{13}C -NMR spektrumu

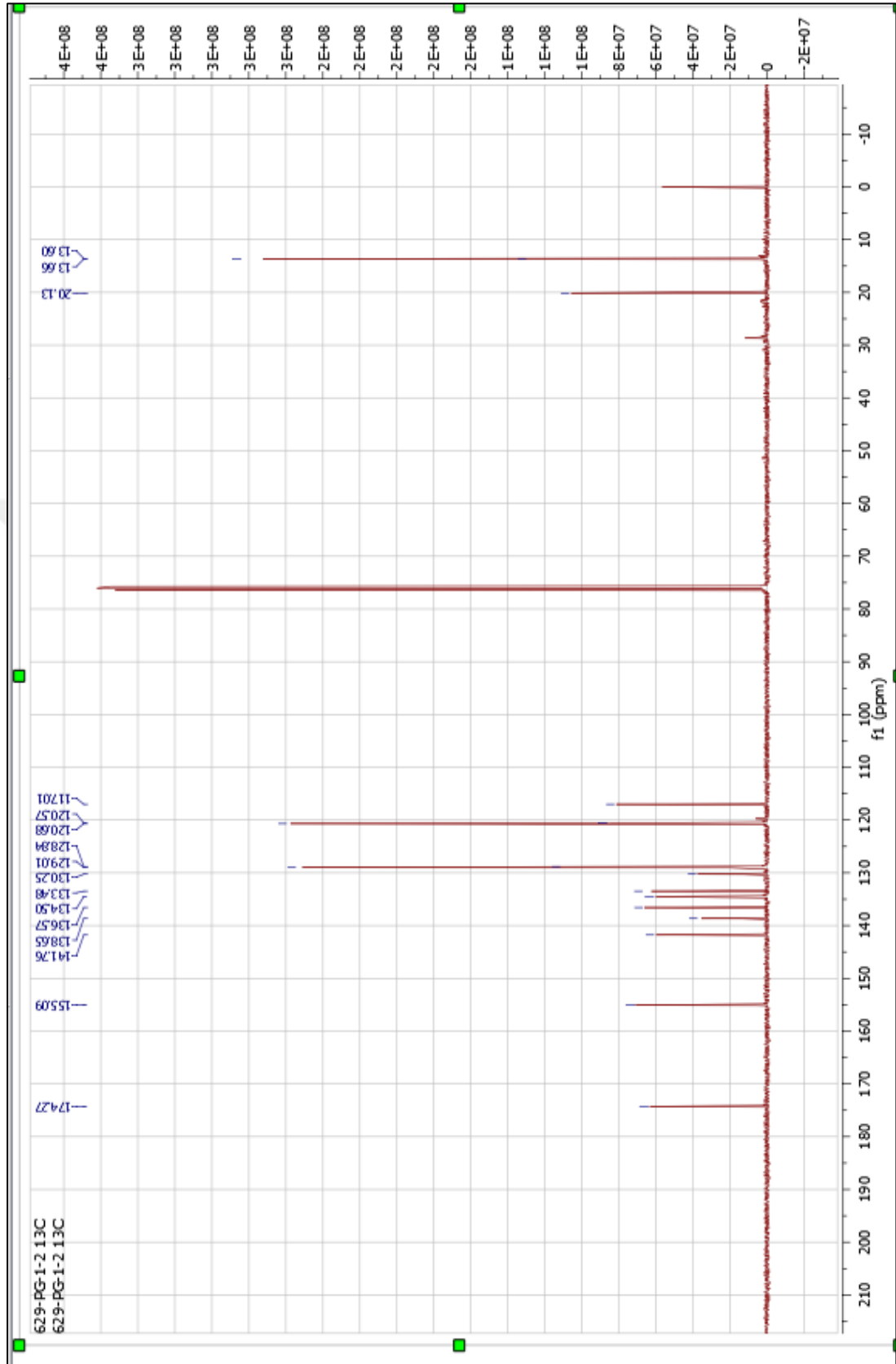


Şekil B.3. BODİPY-5'in HRMS spektrumu

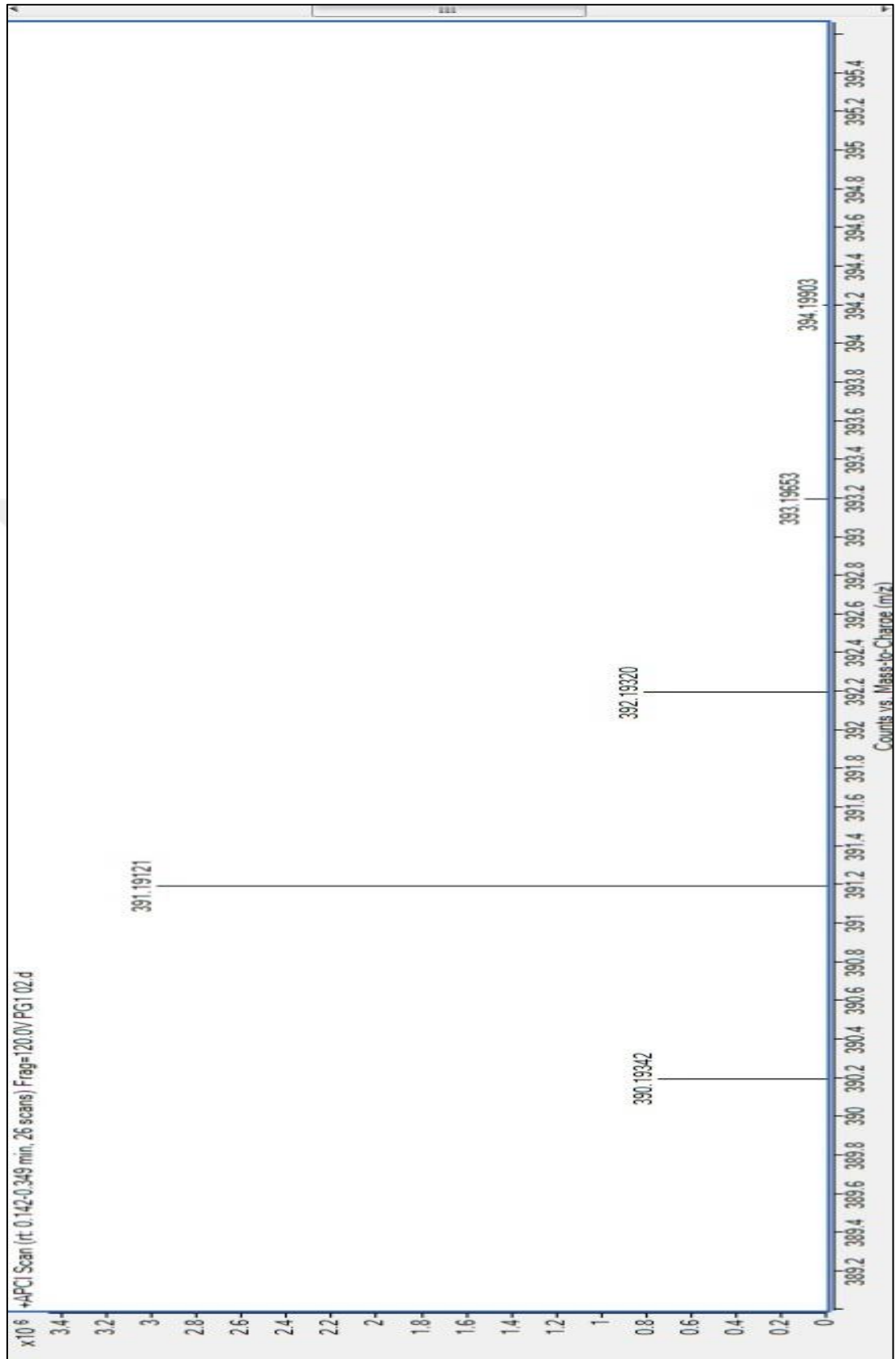
EK C. BODİPY-6'nın Spektrumları



Şekil C.1. BODİPY-6'nın ^1H -NMR Spektrumu



Şekil C.2. BODİPY-6'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil C.3. BOIIPY-6'nın HRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

