

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AĞIR METALLERİN İNKLÜZYON KOMPLEKSLERİ  
ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE OLUŞAN  
YAPILARIN KARAKTERİZASYONU**

**FATMA GÜVEN**

**KOCAELİ 2025**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AĞIR METALLERİN İNKLÜZYON KOMPLEKSLERİ**  
**ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE OLUŞAN**  
**YAPILARIN KARAKTERİZASYONU**

**FATMA GÜVEN**

**Prof. Dr. Ümüt AY**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

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

.....

**Doç. Dr. Zehra BOZKURT**  
**Jüri Üyesi, Düzce Üniv.**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 29.01.2025**

## ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Fatma Güven

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dâhilinde bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "**Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Fatma Güven

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yapılan çalışmada floresans özellik gösteren antrasen ile hidrokispropil beta siklodekstrin bir inklüzyon kompleksi oluşturarak oluşan kompleksin karakterizasyonu yapılarak komplekse ağır metallerin sönümlenme etkisi incelenmiştir.

Yaptığım tez çalışmamda her zaman beni destekleyen, zaman ayıran ve yol gösteren sevgili danışmanım Prof. Dr. Ümüt Ay'a teşekkürü bir borç bilir ve saygılarımı sunarım.

Aynı zamanda, bu süreçte her zaman yanımda olan maddi ve manevi varlığını her an yanımda hissettiğim yol arkadaşım sevgili eşim Recep GÜVEN'e, varlığı ile bana güç veren birtanem Doruk Ege'ne ve eğitim hayatımda hep bir adım ilerde olmamı isteyen beni büyüten ve bu günlere gelmemde bana hep öncü olan canım annem Nurgül KARA'ya ve canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mart – 2025

Fatma GÜVEN

## İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ .....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Işık Nedir?.....	2
2.2. Elektromanyetik Spektrum .....	2
2.3. Lambert – Beer Yasası.....	3
2.4. Lüminenans Spektroskopisi .....	4
2.4.1. Floresansın Tarihçesi .....	5
2.4.2. Floresans Nedir? .....	6
2.5. Siklodekstrin ve Türleri .....	13
2.6. İnküzyon Kompleksleri .....	14
2.6.1. İnküzyon Kompleksinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	16
2.7. Poliaromatik Hidrokarbonlar .....	17
2.8. Ağır Metaller.....	18
2.8.1. Çinko.....	19
2.8.2. Mangan .....	19
2.9. Benesi Hildebrand Yöntemi.....	20
3. YÖNTEM VE MALZEME .....	21
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	21
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	21
3.2.1. Floresans Spektrofotometresi .....	21
3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) .....	21
3.2.3. Ultraviyole-Görünür Alan Spektrometresi (UV-Vis) .....	21
3.2.4. Floresans (Yaşam Ömrü).....	22
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	22
3.2.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD) .....	22
3.3. Yöntem.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi.....	31
4.2. Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi (UV-Vis) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi .....	32
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi .....	33
4.4. Floresans Life-time Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi .....	34

4.5. X Işıını Kırınımı Yöntemi (XRD) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi.....	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	37
KAYNAKLAR.....	38
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	42



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Elektromanyetik dalga .....	2
Şekil 2.2.	Elektromanyetik spektrum .....	3
Şekil 2.3.	Lambert-Beer yasası .....	3
Şekil 2.4.	Lignum nephriticum'un gün ışığı altındaki infüzyonunun floresans ve absorpsiyon renkleri .....	5
Şekil 2.5.	Perrin-Jablonski diyagramı .....	7
Şekil 2.6.	Stokes kayması .....	12
Şekil 2.7.	$\alpha$ , $\beta$ , ve $\gamma$ Siklodekstrinlerin molekül yapıları .....	13
Şekil 2.8.	Siklodekstrinin glikoz halka sayısına göre iç çapları.....	14
Şekil 2.9.	Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapıları .....	15
Şekil 2.10.	Konakçı (siklodekstrin) ve konak molekülün birleşmesinin şematik gösterimi .....	16
Şekil 2.11.	Antrasenin yapısı .....	18
Şekil 2.12.	Periyodik tablo .....	18
Şekil 4.1.	Floresans şiddetleri – Benesi-Hildebrand .....	24
Şekil 4.2.	$10^{-3}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Zn^{2+}$ .....	25
Şekil 4.3.	$10^{-4}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Zn^{2+}$ .....	26
Şekil 4.4.	$10^{-5}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Zn^{2+}$ .....	26
Şekil 4.5.	$10^{-3}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Mn^{2+}$ .....	27
Şekil 4.6.	$10^{-4}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Mn^{2+}$ .....	27
Şekil 4.7.	$10^{-5}$ A-HP- $\beta$ -CD ile $Mn^{2+}$ .....	28
Şekil 4.8.	Stern-Volmer Grafiği $Zn^{2+}$ .....	29
Şekil 4.9.	Stern-Volmer Grafiği $Mn^{2+}$ .....	30
Şekil 4.10.	Antrasen SEM görüntüsü .....	31
Şekil 4.11.	HP- $\beta$ -CD SEM görüntüsü .....	31
Şekil 4.12.	İnklüzyon kompleksi SEM görüntüsü .....	32
Şekil 4.13.	Antrasen ve İnklüzyon Kompleksine ait UV-Vis spektrumları .....	33
Şekil 4.14.	HP- $\beta$ -CD ve A-HP- $\beta$ -CD'ye ait FT-IR spektrumu .....	34
Şekil 4.15.	Statik sönümlemenin Stern-Volmer grafiği .....	34
Şekil 4.16.	Statik sönümlemenin Life-time grafiği .....	35
Şekil 4.17.	İnklüzyon Kompleksine Ait Life-time Grafiği .....	35
Şekil 4.18.	HP- $\beta$ -CD ve İnklüzyon kompleksine Ait XRD Difraksiyon Deseni .....	36

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Lüminesans Çeşitleri .....	4
Tablo 2.2.	Çözücüsüne göre bazı moleküllerin kuantum verimleri .....	10
Tablo 2.3.	Siklodekstrinlerin özellikleri .....	14
Tablo 4.1.	Mangan eklendiğinde Stern-Volmer ( $K_{sv}$ ), $R^2$ değerleri ve Kuantum verimi .....	28
Tablo 4.2.	Çinko eklendiğinde Stern -Volmer ( $K_{sv}$ ), $R^2$ değerleri ve Kuantum verimi .....	28



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta G^\circ$	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi
$\Phi$	: Kuantum Verimi
$K_{vs}$	: Stern-Volmer Sabiti
L	: Litre
M	: Molarite
mL	: Mililitre

### Kısaltmalar

A	: Antrasen
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HP- $\beta$ -CD	: Hidroksipropil Beta Siklodekstrin
nm	: Nanometre
PAH	: Poliaromatik hidrokarbon
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	: Ultraviolet-visible Spectroscopy (Ultraviyole-Görünür Işık Spektroskopisi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)

# AĞIR METALLERİN İNKLÜZYON KOMPLEKSLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE OLUŞAN YAPILARIN KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Bu çalışmada, Antrasen ve Hidroksipropil beta siklodekstrin (HP- $\beta$ -CD) kullanılarak sulu ortamda bir inklüzyon kompleksi oluşturulmuş ve bu kompleksin özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Antrasen'in floresans özelliklerinden yararlanılarak, farklı HP- $\beta$ -CD konsantrasyonlarına karşılık floresans şiddetindeki değişimler Benesi-Hildebrand yöntemiyle analiz edilmiş ve kompleksin stokiyometrisi belirlenmiştir. Oluşan kompleks üzerinde  $Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  geçiş metallerinin sönmüleme etkisi Stern-Volmer metodu kullanılarak değerlendirilmiş, bu metaller için Stern-Volmer sabitleri ve kuantum verimleri hesaplanmıştır. Ayrıca, sönmüleyicilerin varlığında ve yokluğunda yaşam ömrü ölçülerek kompleksin davranışına dair ek bilgiler elde edilmiştir. A-HP- $\beta$ -CD inklüzyon kompleksinin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), UV-Vis Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda, Antrasen ve HP- $\beta$ -CD arasındaki etkileşimler detaylı olarak değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Antrasen, Geçiş Metalleri, HP- $\beta$ -CD, Inklüzyon Kompleksi, Karakterizasyon.

# INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HEAVY METALS ON INCLUSION COMPLEXES AND CHARACTERIZATION OF THE FORMED STRUCTURES

## ABSTRACT

In this study, an inclusion complex was formed in an aqueous medium using Anthracene and Hydroxypropyl beta-cyclodextrin (HP- $\beta$ -CD), and the properties of the complex were investigated in detail. Changes in fluorescence intensity against varying HP- $\beta$ -CD concentrations were analyzed using the Benesi-Hildebrand method, and the stoichiometry complex stoichiometry was determined. Quenching effects of Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> transition metals on the formed complex were evaluated using the Stern-Volmer method, and Stern-Volmer constants as well as quantum yields were calculated. Furthermore, lifetime measurements were performed in the presence and absence of quenchers to gain additional insights into the behavior of the complex. The characterization of the A-HP- $\beta$ -CD inclusion complex was carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), UV-Vis Spectrophotometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. As a result of these analyses, the interactions between Anthracene and HP- $\beta$ -CD were examined in detail.

**Keywords:** Anthracene, Transition Metals, HP- $\beta$ -CD, Inclusion Complex, Characterization.

## 1. GİRİŞ

Özel kimyasal moleküler yapıları sayesinde siklodekstrinler, farklı tipteki katı, sıvı ve gaz molekülleriyle inklüzyon kompleksleri oluşturma yeteneğine sahiptirler (Akçakoca ve Atav, 2006). Enzimatik olarak parçalanmış nişastadan elde edilen siklodekstrinler ilaç, kozmetik gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Siklodekstrin halkalı bir yapıya sahiptir ve bu halkalı yapıdaki boşluk bir başka molekül tarafından doldurulduğunda ortaya inklüzyon kompleksleri çıkmaktadır. Yapısında bulunan hidroksil gruplarına farklı yapılar bağlanması sonucu çeşitli siklodekstrin türevleri oluşmaktadır. Bu çalışmada, kullanılan hidroksipropil beta siklodekstrin beta siklodekstrinden elde edilen beyaz renge ve kristal bir yapıya sahiptir. Beta siklodekstrinin ( $\beta$ -CD) hidroksil gruplarından bazılarında propil oksit bağlanmasıyla hidroksipropil beta siklodekstrin (HP- $\beta$ -CD) elde edilir. Ortaya çıkan bu yeni bileşik  $\beta$ -CD'ye göre çözünürlüğü daha fazladır bu nedenle daha fazla çözünürlüğe ihtiyaç duyulan alanlarda HP- $\beta$ -CD kullanılır.

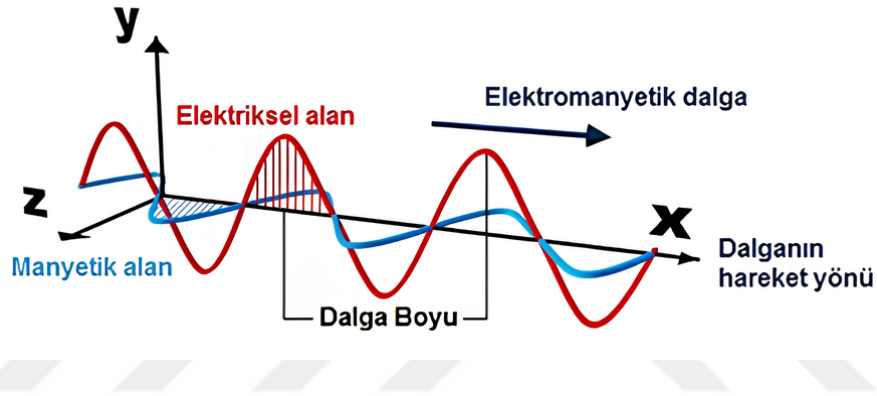
HP- $\beta$ -CD'nin kullanım alanları arasında ilaç ve gıda gibi endüstriyel alanlar yer almaktadır. Farmasötik alanda ilaçların ve gıda sektöründe ise yiyecek ve içeceklerin tatlarını bastırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca kolesterolle mücadele içinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, bir inklüzyon kompleksi hazırlanarak, ağır metal iyonlarıyla etkileşimi floresans kuantum verimi ve sönümlenme üzerinden incelenmiş ve molekülün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Işık Nedir?

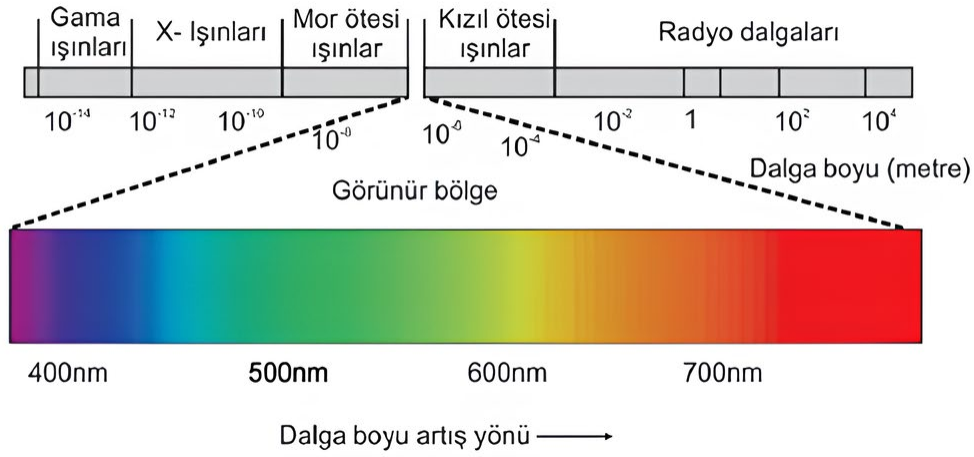
Işık bir kaynaktan yayılan ve yayılımı doğrusal dalgalar şeklinde olan, göz tarafından algılanabilmesi için dalga boyunun 380 nm ile 760 nm arasında olması gereken fotonlardan meydana gelmiş elektromanyetik bir dalgadır. Işık iki farklı temel özelliğe sahiptir. Bunlar dalga boyu ve frekanstır. Dalga boyu (Şekil 2.1) yan yana iki dalga boyu arasındaki mesafeyi tanımlarken frekans ise belirli bir noktadan belirli bir zaman aralığında geçen dalga sayısı ise frekans olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.1. Elektromanyetik Dalga

### 2.2. Elektromanyetik Spektrum

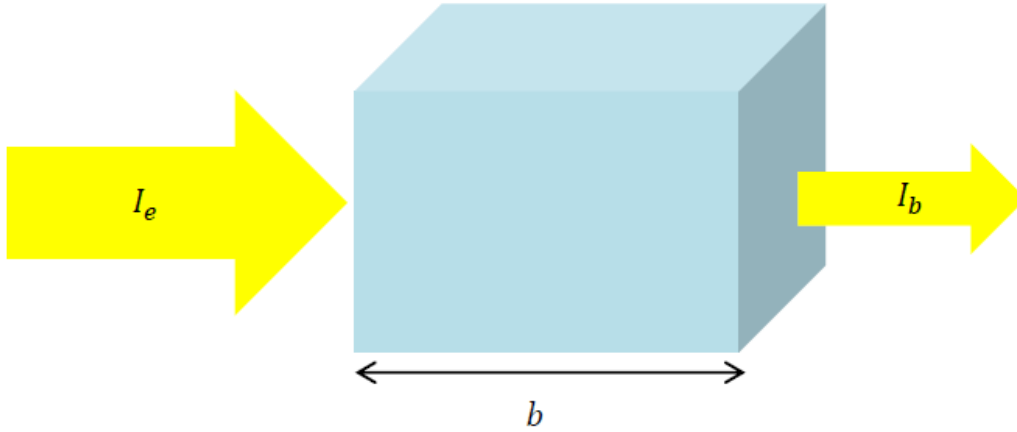
Elektromanyetik spektrum, bütün elektromanyetik radyasyon türlerinin aralığıdır. Radyasyon ise harekete geçtiği anda yayılan bir enerjidir. Işığa bakıldığında görülen veya radyo istasyonundan radyolara ulaşan dalgalar birer elektromanyetik radyasyon örneğidir. Elektromanyetik spektrumu oluşturan diğer elektromanyetik radyasyon türleri ise ultraviyole, X-ray, gama, kızılötesi ve mikrodalga ışınlarıdır (Şekil 2.2). Ayrıca, absorpsiyon ve ilgili süreçler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ile 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Pappas, 1992). Elektromanyetik radyasyon foton adı verilen kütleli partikül akımı olarak tanımlanabilir. Her bir foton belirli yoğunlukta enerji içermektedir. Farklı radyasyon türleri sahip olduğu fotondaki enerji miktarına göre tanımlanmaktadır. Örneğin radyo dalgaları düşük enerjili fotonlardan oluşurken gama ışınları içerisinde en yüksek miktarda enerji taşıyan fotonlar içerir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik Spektrum

### 2.3. Lambert – Beer Yasası

Lambert–Beer yasası çözelti içerisindeki herhangi bir maddenin konsantrasyonunu hesaplamak için kullanılır. Bu yasa bir ışık kaynağından çıkan ışığın çözülden geçirilerek ışığın bir kısmının absorbe edilmesi temeline dayanmaktadır. Çözelti ışığın belirli bir miktarını absorbe etmesinden dolayı, çözülden çıkan ışığın yoğunluğu giren ışığın yoğunluğuna göre daha azdır. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi  $I_e$  giren ışığın yoğunluğunu,  $I_b$  çıkan ışığın yoğunluğunu ve  $b$  ise ışın yolunu temsil etmektedir.



Şekil 2.3. Lambert – Beer yasası

Çözeltiye gönderilen ışığın yoğunluğunun ne kadarının absorbe edileceği üç temel faktöre bağlıdır.

Bu üç faktör Lambert-Beer yasasında kullanılan denklemde üç değişkenle ifade edilmektedir:

- 1) Çözeltinin molar konsantrasyonu ( $c$ )
- 2) Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ )
- 3) Işığın kat ettiği yolun uzunluğu ( $b$ )

Çözeltide absorbe edilen ışık doğrudan ölçülemez. Ancak giren ışığın yoğunluğu ile çıkan ışığın yoğunluğu arasındaki farka bakılarak bulunabilir. Beer-Lambert yasası; absorbans ve konsantrasyon, molar absorpsiyon katsayısı ve ışığın kat ettiği yolun uzunluğu arasındaki doğrusal ilişkiyi gösterir. Özetlemek gerekirse Beer-Lambert yasasının formülü aşağıdaki denklemdeki (Denklem 2.1) gibidir;

$$A = \epsilon \times b \times c \quad (2.1)$$

#### 2.4. Lüminesans Spektroskopisi

Lüminesans kelimesi Latince bir kelime olan lümen (ışık) kelimesinden türetilmiştir. İlk kez 1888 yılında bilim tarihçisi ve fizikçi Eilhardt Wiedemann tarafından “luminescenz” olarak tanımlanmıştır (Valeur ve Berberan-Santos, 2012).

Tablo 2.1. Lüminesans çeşitleri

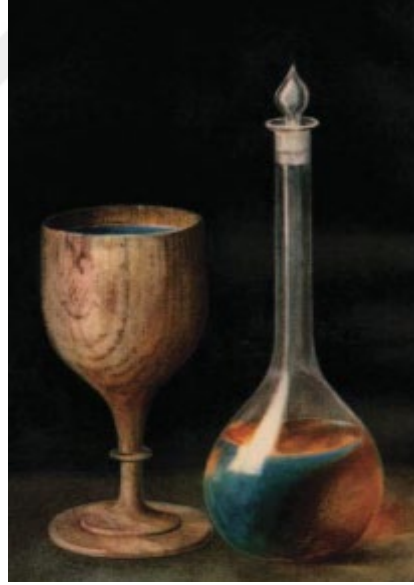
Lüminesans Türü	Uyarılma Modu
Fotolüminesans (floresans, fosforesans)	Işığın emilimi
Radyolüminesans	Radyasyonun İyonlaştırılması (X- ray, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
Katatlüminesans	Katot ışınları
Elektrolüminesans	Elektron türleri
Termolüminesans	Önceden depolanmış enerjinin ısıtılması
Kemilüminesans	Kimyasal reaksiyon
Biyolüminesans	Hücre için biyokimyasal reaksiyon
Tribolüminesans	Fraksiyonel ve elektrostatik kuvvetler
Sonolüminesans	Ultrason

Bir atom ya da molekülün dışarıdan verilen bir enerji ile uyarıldıktan sonra kendine özgü dalga boyunda ışın yayması lüminesans olarak tanımlanır. Lüminesans diğer elektromanyetik ışınımlardan farklıdır. Bu farklılık dışarıdan verilen enerji ile uyarılan

atom ya da molekülün ısısında herhangi bir değişim olmamasından kaynaklanır. Bu durum lüminesansın soğuk ışık olarak adlandırılmasını da sağlamıştır (O'Hara ve ark., 2005). Lüminesansı tam olarak tanımlamak gerekirse elektronik olarak uyarılmış ya da çevresi ile termal denge içerisinde olmayan titreşimsel olarak uyarılmış türlerin anlık radyasyon yayılımıdır (Braslavsky, 2007). Lüminesans çeşitleri Tablo 2.1'de yer almaktadır.

#### 2.4.1. Floresansın Tarihçesi

19. yy'da Cambridge Üniversitesinde fizik ve matematik alanlarında profesör ünvanına sahip olan Sir George Gabriel Stokes tarafından bulunan Floresans teriminin ilk gözlemi ise 1565 yılında bir doktor olan Nicolas Monardes tarafından yapılmıştır. Meksika'dan getirilen ve böbrek ve idrar hastalıklarını tedavi etmek için kullanılan bir odun infüzyonunun harika, tuhaf mavi rengini (belirli gözlem koşulları altında, Şekil 2.4) bildirmiştir (Valeur ve Berberan-Santos, 2012).



Şekil 2.4. Lignum nephriticum'un gün ışığı altındaki infüzyonunun floresans ve absorpsiyon renkleri (Safford, 1915)

Kendine has renge, diüretik özelliklere sahip ve aynı zamanda pahalı ve az bulunan bir ilaç olan bu odun Aztekler tarafından bilinmekteydi. Bu sebeple sahte odunların tespitinde kullanılmasında rol oynamıştır. Sahte nesnelere tanımlanmasında kullanılan

bu yöntem daha sonraki zamanlarda floresans adı verilecek olan bir oluşumun ilk uygulaması olarak kabul edilebilir.

1833 yılında David Brewster beyaz ışık huzmesinin yaprakların alkollü özütlerinden (klorofil) geçerken kırmızı renge dönüştüğünü keşfetmiştir. Fakat bu durumu bir floresans olayı olarak yorumlamamıştır. Aksine ışığın küçük parçacıklar halinde dağılması olarak yorumlamıştır.

1845 yılında ise John Herschel, kinin sülfat ve Lignum Nephriticum çözeltilerinin yüzeyinde oluşan mavi rengin durumunu iç kısmı renksiz yüzeyi renkli olan homojen sıvı oluşumu olarak açıklamıştır. Herschel tarafından gözlenen bu homojen sıvılar konsantre edilmiş böylece ışığın çoğunluğu absorbe edilmiş ve bütün mavi renk yüzeyde görünür gibi olmuştur. Herschel'in prizma kullanarak yaptığı spektral analiz mavi, yeşil ve az miktarda sarı ışığı ortaya çıkarmış fakat Herschel yüzeysel ışığın dalga boyunun kullanılan ışığın dalga boyundan daha uzun olduğunu fark edememiştir.

1852 yılında bu oluşumlar Stokes tarafından tekrar araştırılarak ünlü "Işığın kırılabilirliği üzerine" makalesinde yayınlanmıştır. Organik ve inorganik maddelerdeki ışığın absorpsiyonunu takip eden emisyonunu birkaç örnek üzerinden göstermiştir. Stokes bir deneyinde prizma kullanarak solar spektrum oluşturmuştur. Kinin sülfat dolu kabı spektrumun görünen kısmından hareket ettirdiğinde hiçbir şey olmadığını gözlemlemiş ve çözelti renksiz kalmıştır. Fakat spektrumun görünmez bölgede denilen mor ötesi radyasyonlarına geldiğinde çözelti mavi ışıkla parlamıştır. Bu deney ışığın absorpsiyonu sonrasında emisyonu da olduğu konusunda kanıtlar sunmuştur. Stokes dağılan ışığın dalga boyunun uyarıcı ışığın dalga boyundan daha uzun olduğunu belirtmiştir. Bu çıkarım daha sonra Stokes yasası haline gelmiştir.

#### **2.4.2. Floresans Nedir?**

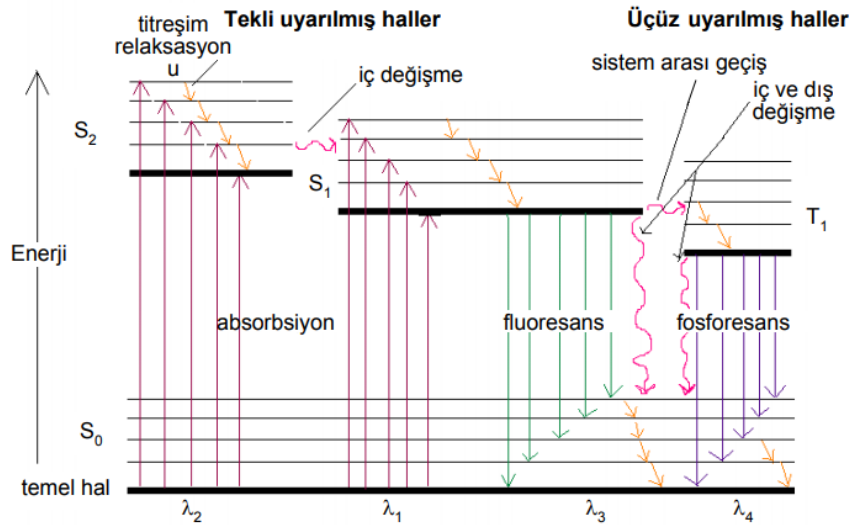
Floresans, elektronik olarak uyarılmış hale getirilen bir molekülden ışığın yayılmasıdır. Bu ışık yayılımı genellikle ultraviyole bölge ile görünür bölge arasında gerçekleşir (Guilbault, 1990). Floresans spektroskopisi ve görüntüleme tekniğinde florofor denilen bileşenler önemli rol oynar ve molekülün belirli bir dalga boyundaki enerjii absorbe ederek bu enerjii belirli dalga boyunda yaymasını sağlamaktadır. Floresans, moleküllerin yüksek uyarımlı tekli durumlarından daha düşük uyarılı durumlarına bir

ömür süresinde izin verilen geçişleri belirtir. Bu geçişler sırasında meydana gelen ışıma, uyarıcı tarafından bir uyarım olduğunda başlar ve uyarım sonlandığında ( $<10^{-6}$  s) sona erer. Birçok absorpsiyon yöntemine göre alt sınırı oldukça düşük olduğu için çoğu organik ve inorganik bileşiğin kantitatif tayininde kullanılır. Fakat florometrik özellik gösteren bileşik sayısı sınırlı olduğundan yöntem olarak seçiciliği yüksek olsa da çok yaygın kullanılamamaktadır.

Bu bölümde floresansın karakteristik özelliklerinden ve floresansı etkileyen faktörlerden bahsedilecektir.

#### 2.4.2.1. Floresans Emisyonunun Karakteristik Özellikleri

Perrin – Jablonski diyagramı (Şekil 2.5), foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmeli floresans ve üçlü-üçlü geçiş proseslerini basit bir şekilde görselleştirmek için uygundur.



Şekil 2.5. Perrin – Jablonski diyagramı

Perrin – Jablonski diyagramında (Şekil 2.5) görüldüğü gibi S<sub>0</sub> temel elektronik hali, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> ibareleri singlet durumları, T<sub>1</sub> ve T<sub>2</sub> ibareleri ise triplet halleri simgelemektedir. Titreşimsel seviyeler her elektronik hal ile ilişkilidir. Diyagramda görülen dikey oklar, moleküllerin çoğu S<sub>0</sub> seviyesinde oda sıcaklığında olduğundan absorpsiyon başlangıcını 0 olarak (en düşük titreşimsel seviye) göstermektedir. Neredeyse organik bileşiklerinin tamamının temel halleri çift spinli yapıdadır. Bir fotonun absorpsiyonu molekülü S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub>

gibi birden fazla titreşimsel seviyeye taşıyabilir. Temel halden başlayarak singletler artan enerji seviyelerine göre numaralandırılmıştır.  $T_1$  ve  $T_2$  ile gösterilen triplet halin enerjisi her zaman singlet halden daha düşüktür ve  $S_1$  ve  $S_2$  olarak ifade edilen singlet hallerin ışık yayma yoluyla temel hale dönmeleri mümkündür.

Özetlemek gerekirse; molekülün foton absorpsiyonu singlet uyarılmış hale geçişini sağlar ve bu uyarılmış moleküller absorpsiyon sonucunda ortaya çıkan enerjiyi iki farklı şekilde yayarlar. Bunlardan ilki enerjiyi floresans yoluyla yaymak ve diğeri de uyarılmış triplet hale geçmektir. Triplet haldeki moleküller biradikal durumdadır ve serbest radikal hale geçebilmeleri için bağı koparmaya yetecek enerjiye ihtiyaç vardır. Farklı elektronik hallerin temel hale geçiş durumları şunlardır (Schnabel, 2007):

1) Işımalı işlemler:

Absorpsiyon:  $S_0 + hv \rightarrow S_1$

Floresans:  $S_1 \rightarrow S_0 + hv'$

Fosforesans:  $T_1 \rightarrow S_0 + hv''$

Bu durumda;  $h$ : Planck sabiti;  $v$ ,  $v'$ ,  $v''$ : Absorbe edilen veya yayılan ışığın frekanslarıdır.

2) Işımasız işlemler:

İç dönüşüm:  $S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$

Sistemler arası geçiş:  $T_1 \rightarrow S_0$  veya  $S_1 \rightarrow T_1$

Molekülün ışımaya olmadan daha düşük enerji seviyelerine geçmesine *iç dönüşüm* adı verilir. Genellikle iki elektronik enerji seviyesinin titreşim seviyelerinin kesişecek kadar yakınlaşması halinde ortaya çıkmaktadır. Bu kesişen uyarılmış halin potansiyel enerjileri birbirine denktir ve bahsi geçen denklik durumu geçişin verimli olmasını sağlamaktadır. Bir molekül, birinci elektronik halin titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında titreşimsel gevşeme (ve iç dönüşüm singlet uyarılma hali  $S_1$ ' den yüksekse) uyarılmış molekülü  $10^{-13}$ - $10^{-11}$  saniye zaman ölçeğinde  $S_1$  singlet halin 0 titreşimsel seviyesine yöneltir.  $S_1$ 'den  $S_0$  'a iç dönüşüm mümkündür fakat daha az

etkilidir. Bunun sebebi  $S_1$  ve  $S_0$  arasındaki çok daha fazla enerji farkı olmasıdır (Valeur, 2002).

Floresans olayı  $S_1$ 'den  $S_0$  'a olan gevşemeyle birlikte gerçekleşen foton emisyonudur. Sayılı durumlar haricinde floresans emisyonu  $S_1$ 'de meydana gelir. Bu yüzden karakteristiği uyarılma dalga boyundan bağımsızdır. Temel haldeki geçişler floresans ve soğurma için genellikle benzerdir denilebilir. Fakat floresans spektrumu soğurma spektrumundan daha fazla dalga boylarında yer alır. Bunun nedeni titreşimsel gevşemeden ötürü ortaya çıkan uyarılmış haldeki enerji kaybıdır.

Uyarılmış halden temel hale geçişteki diğer bir izlenen yol ise *sistemler arası* geçiştir.  $S_1$ 'den  $T_1$ 'e doğru gerçekleşen ışımaz geçişler iki halin titreşim seviyelerinin birbiri üzerine örtüşmesi sonucu kolayca gerçekleşir. Bu geçişler genellikle ağır atomlarda ( $I_2$  ve  $Br_2$ ) görülür aynı zamanda solvent içerisinde paramanyetik moleküllerin bulunması sistemler arası geçişi artırarak floresans şiddetinin düşmesine neden olur.

#### 2.4.2.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir molekülün floresans durumuna o maddenin kimyasal çevresi, moleküler yapısı ve oluşan emisyonun şiddeti etki etmektedir. Bu bölümde de floresansı etkileyen bu değişkenlerin bir kısmı incelenecektir.

##### a. Kuantum Verimi

Kuantum verimi floresans sistemi için önemli bir özellik olup, floresans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılan molekül sayısına oranı olarak ifade edilmektedir. Başka bir deyişle, floresan kuantum verimi, yayılan fotonların sayısının (bozulmanın tüm süresi boyunca) soğurulan fotonların sayısına oranıdır (Valeur ve Berberan-Santos, 2012). Stokes yasası nedeniyle, enerji cinsinden ifade edilen bir floresans verimi her zaman 1'den daha düşüktür ve floresans özellik göstermeyen moleküller için ise bu değer 0'a yakındır (Gündüz, 2015). Kuantum verimi aşağıda verilen denklemler (Denklem 2.2 ve 2.3) üzerinden bulunmaktadır:

$$\Phi_F = \frac{n_E}{n_A} \quad (2.2)$$

$\Phi F$  : Kuantum verimi

$n_A$ : absorblanan fotonların sayısı

$n_E$ : floresans yapan fotonların sayısı

Bir diğer denklem ise:

$$\Phi F = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{fid} + k_{\delta a} + k_a} \quad (2.3)$$

$k_s$ : Sistemler arası geçiş bağıl hız sabiti

$k_{dd}$ : Dış dönüşüm bağıl hız sabiti

$k_{\delta d}$ : Ön ayrışma bağıl hız sabiti

$k_{id}$ : İç dönüşüm bağıl hız sabiti

$k_a$ : Ayrışma bağıl hız sabiti

$\phi F$  olarak ifade edilen kuantum verimi 1 olarak bulunduğunda molekül tarafından absorblanan fotonların tümünün geri verildiği, 0 olduğunda ise molekülün floresans özelliği göstermediği anlaşılabilir (Şarlı, 2020). Aşağıda bazı moleküllerin kuantum verimleri (Tablo 2.2) örnek olarak verilmiştir.

Tablo 2.2. Çözücüsüne göre bazı moleküllerin kuantum verimleri

Molekül	Çözücü	Kuantum Verimi
Antrasen	Hekzan	0,33
Floresin	0,1 N NaOH	0,92
Fenol	Su	0,22

#### b. Yaşam Ömrü (Life time)

Moleküller uyarıldıktan sonra, temel hale gelmeden önce kısa bir süre uyarılmış durumda kalırlar. Moleküllerin uyarılmış durumda kaldığı bu ortalama süre floresans ömrüne eşittir ve  $10^{-9}$  ile  $10^{-12}$  nano saniye aralığında değişmektedir (Valeur ve Berberan-Santos, 2012). İç dönüşüm, sistemler arası geçiş gibi izlenen yolların dayanıklılığına ve baskınlığına bağlı olan yaşam ömrü aşağıdaki denklemle (Denklem 2.4) hesaplanmaktadır:

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{nR}} \quad (2.4)$$

$k_R$ : radyoaktif geçiş

$\tau$ : yaşam ömrü

$k_{nR}$ : toplam geçişler

Bununla birlikte günümüzde çok daha kısa ömürlerin ölçülmesine izin veren teknikler artık mevcuttur. Bu tekniklerden özellikle iki tanesi yaşam ömrü belirlemede oldukça fayda sağlamıştır. Bunlar: faza duyarlı saptama ile birleştirilmiş uyarma kaynağının faz modülasyonu ve zamana bağlı tek foton sayma tekniğidir.

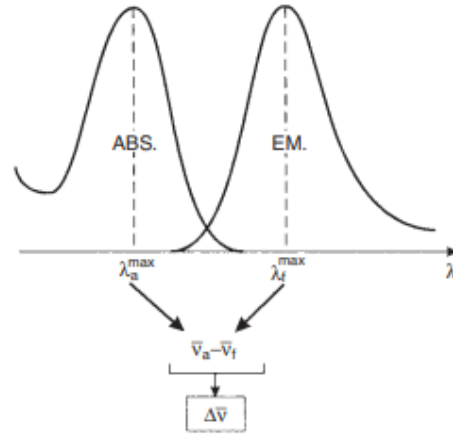
Faz Modülasyonu: Faz modülasyonu yüksek frekansta uyarıcı ışığın modülasyonunu içermektedir. Bu lüminesans fazı daha sonra uyarıcı ışık ile karşılaştırılır. T ömrü ile katlanarak azalan emisyon için ilgili uyarıcı ışığın p fazı aşağıdaki şekilde gösterilir:

“ $WT = \tan p$ ” bu durumda w modülasyon frekansıdır.

Zamana Bağlı Tek Foton Sayma Tekniği: Bu teknikte örnek ışık kaynağından çıkan atımlı ışık ile uyarılır. Işık kaynağı, dedektörler ve optikler buna göre ayarlanır ve bir örnek için birden fazla foton belirlenmez. Kaynaktan atım başladığında zamanlayıcı da başlatılır ve foton dedektöre ulaştığında süre hesaplanır. Deneyin gidişatı üzerine floresans azalma eğrisi foton etkinliklerini veya biriken sayı ya da süreyi hesaplayarak oluşturulur. (Badea ve Brand 1979). Flaş ya da atım örnekleme tekniğinde, örnek atımlı ışık kaynağı ile uyarılır. Floresans emisyonunun yoğunluğu ise çok dar bir zaman aralığında her bir atım üzerinde ölçülür ve bilgisayara kaydedilir. Bu zaman aralığı her bir atımdan sonra yer değiştirir. Uygun zaman aralığında veri örneklendiği zaman emisyonunun zamana karşı yoğunluk eğrisi oluşturulur.

### c. Stokes Kayması

Stokes kaymasının kökeni uyarılma-lüminesans döngüsündeki sistematik enerji kaybına dayanmaktadır. Stokes kayması ilk absorpsiyon bandının tepe noktası ile floresans spektrumunun tepe noktası arasındaki farkı ifade etmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Stokes kayması

Bu önemli parametre uyarılma durumlarıyla ilgili bilgi sağlayabilir. Örneğin floresan molekülünün dipol momenti uyarılmış haldeyken temel haline göre daha fazladır, Stokes kayması çözücü polaritesi ile artar buda bu parametrenin floresan polarite problemlerini kullanarak ön görülmesine olanak sağlar. Basit bir ifade ile floresans türlerinin belirlenmesi Stokes kayması fazla olduğunda daha kolaydır.

#### d. Sıcaklık ve Çözücü Etkisi

Sıcaklığın artışı genellikle floresansın kuantum verimini azaltıcı yönde etki gösterir. Bunun nedeni sıcaklık artışıyla birlikte çarpışma olasılığı artacağından deaktivasyon (aktifliğin bozulması) oluşma olasılığının artmasıdır. Bu durum çözücü viskozitesinin artması durumunda da geçerlidir. Aynı zamanda yapısında ağır atom içeren çözücülerin ortamda bulunması durumunda floresans şiddetinde azalma söz konusudur.

#### e. Konsantrasyonun Etkisi

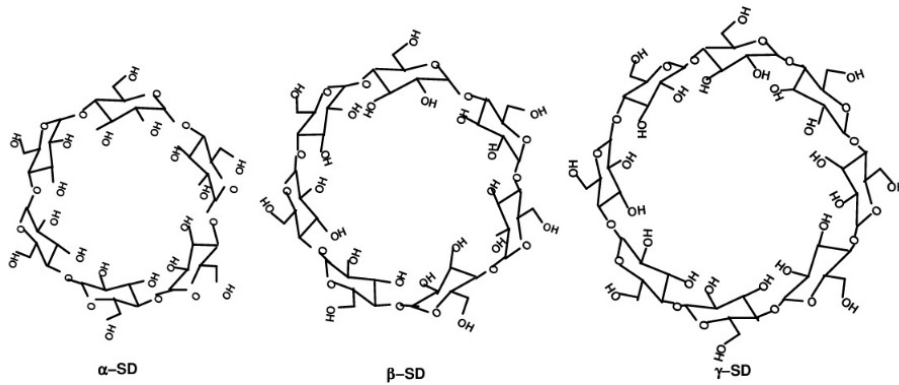
Floresans şiddetine karşı düşük konsantrasyonlarda çizilen eğrinin lineer bir doğru şeklinde olduğu görülürken yüksek konsantrasyonlarda sapmalar görülmektedir. Bu sapmaların nedeni 'kendini-zayıflatma' ve 'kendini-absorplama (öz soğurma)' olarak belirlenmiştir. Kendini zayıflatma olayında dış dönüşüm olayı yaşanarak moleküller arasındaki çarpışmalar sonucu ışımsız enerji aktarımı gerçekleşir. Kendini absorplama durumunda ise absorpsiyon dalga boyu ile emisyon dalga boyunun çakışması söz konusudur. Bu çakışma sonucunda absorplanan ışık örneğe doğru ilerlerken floresans şiddetinde azalma gözlemlenir.

## f. Moleküler Yapı

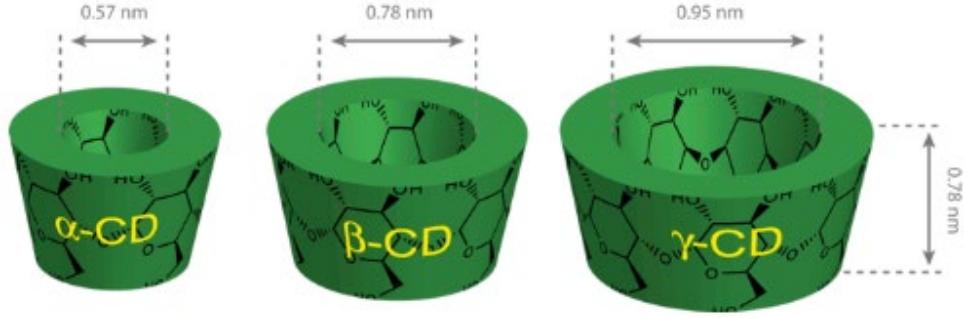
Yapısal olarak halka sayısı arttıkça kuantum verimi artar buda floresans şiddetini artırır. Aynı zamanda aromatik gruplar içeren bileşikler çok güçlü floresans şiddeti gösterir.

### 2.5. Siklodekstrin ve Türleri

Siklodekstrinler (CD), gıda, ilaç ve kimya endüstrileri, tarım ve çevre mühendisliği gibi geniş uygulama alanına sahip enzimatik olarak modifiye edilmiş nişastalardır (Biwer ve ark., 2002). Siklodekstrinlerin en küçük yapı taşı sakkaritlerdir ve bu sakkaritlerin birleşmesiyle de bir tür oligosakkarit olan siklodekstrinler oluşur. Yapısı halka şeklinde olan ve tepeden kesilmiş bir koniğe benzeyen siklodekstrinlerin yapısında bulunan hidroksil gruplarının rotasyon yeteneğinden dolayı da ortasında bulunan boşluk sonra doğru daralmaktadır. Yapıdaki C-H bağları nedeniyle de konik yapıdaki boşluk hidrofobik özelliğe sahiptir. Moleküldeki glikoz halkalarının miktarına göre  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ -CD şeklinde adlandırılmaktadırlar (Şekil 2.7). Yapısındaki glikopiranoz üniteleri sandalye formundadır ve bu formda olması nedeniyle OH grupları yapının dış yüzeyinde kalır. OH gruplarının dışarıda toplanması siklodekstrinlerin suda çözünürlüğünü artırırken iç kısımdaki glikozit oksijen köprüleri ve hidrojen atomları da bu kısmın (kavite) apolar özellikte olmasını sağlamıştır. Kavitenin polaritesinin, etanolün polaritesine yakın olduğu tespit edilmiştir (Magnusdottir ve ark., 2002 & Loftsson ve ark., 2005).



Şekil 2.7.  $\alpha$ ,  $\beta$ , ve  $\gamma$  Siklodekstrinlerin molekül yapıları (Szejtli, 2004)



Şekil 2.8. Siklodekstrinin glikoz halka sayısına göre iç çapları (Crini, 2014)

Siklodekstrin boşluklarının farklı boyutlarda olması inklüzyon kompleksi oluşturabilme yeteneğini artırarak birden fazla kompleks oluşturmasını sağlayabilmektedir (Şekil 2.8). Örneğin; kristal violet ve metilen mavisi  $\beta$ -siklodekstrinle 1:1 inklüzyon kompleksi oluştururken,  $\gamma$ -siklodekstrinle 2:1 inklüzyon kompleksi oluşturmaktadır (Akçakoca ve Atav, 2005). Siklodekstrilerin detaylı özellikleri aşağıdaki tabloda (Tablo 2.3) gösterilmiştir.

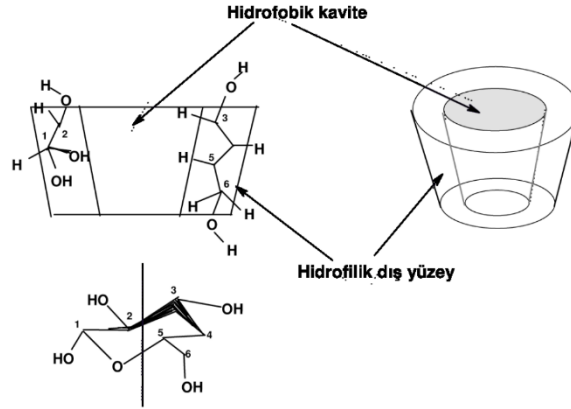
Tablo 2.3. Siklodekstrinlerin özellikleri (Zangh ve Rees, 1999 & Del Valle, 2004)

Özellik	$\alpha$ -Siklodekstrin	$\beta$ -Siklodekstrin	$\gamma$ -Siklodekstrin
Glikoz ünitesi sayısı	6	7	8
Molekül ağırlığı	972	1135	1297
25°C'de suda çözünürlük(%ağ/h)	14,5	1,85	23,2
Dış çap (Å)	14,6	15,4	17,5
Kavite çapı (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Yüksekliği	7,9	7,9	7,9
Kavite hacmi	174	262	427

## 2.6. Inklüzyon Kompleksleri

Farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla molekülün ve koordinasyon bileşiğinin bir araya gelmesi sonucu supramolekül denilen kompleksler oluşmaktadır. Bu oluşum sırasında meydana gelen etkileşim konak ve konakçı türündedir. Konakçı türlerinden en önemlilerinden biride nişastanın enzimatik yollarla parçalanması sonucu oluşan

siklodekstrinlerdir. Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksi oluşturabilme yetenekleri 1948’de belirlenmiş ve 1970’ler de de endüstriyel olarak Japonya ve Macaristan’da üretilmeye başlanmıştır (Del Valle, 2004).



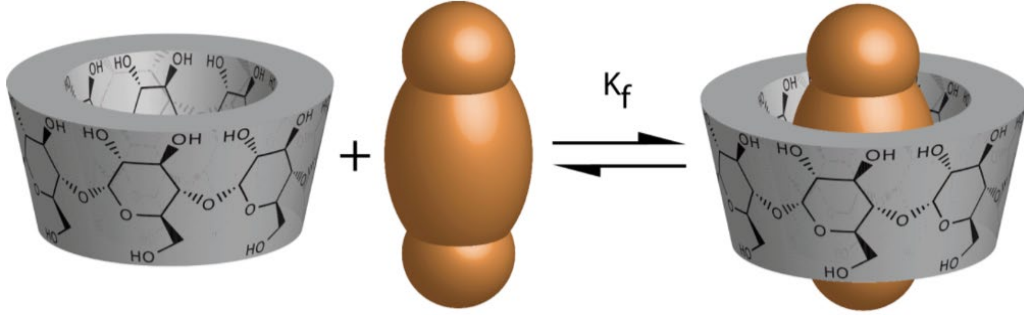
Şekil 2.9. Siklodekstrinlerin 3 boyutlu yapıları (Zang ve Rees,1999)

Siklodekstrinler yukarıdaki şekilde de (Şekil 2.9) görüldüğü gibi kavite denen hidrofobik bir iç yüzeye ve hidrofolik bir dış yüzeye sahip olması nedeniyle birçok katı, sıvı ve gaz formunda madde ile kristal inklüzyon bileşiği oluşturabilme yeteneğine sahiptir. Siklodekstrinler oluşturdukları bu inklüzyon kompleksleri ile konak molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirebilmektedir. Aynı zamanda konak molekülün birçok fotokimyasal reaksiyona karşı olan dayanımını atırmakta ve uçucu maddelerin uçuculuğu azaltarak kontrollü bir şekilde buharlaşmasını sağlamaktadır.

Siklodekstrinlerin oluşturduğu inklüzyon komplekslerindeki bağlanma kalıcı bir bağlanma değildir. Konak molekül ile arasındaki etkileşimler kovalent olmayan fiziksel etkileşimlerdir yani kompleks oluşurken hidrojen bağı, van der waals bağı vb. bağlar meydana gelmez sadece çözelti içerisinde bir denge söz konusudur (Şekil 2.10). Aynı zamanda kompleks oluşturacak kimyasal maddenin boyutu ve konak moleküldeki fonksiyonel gruplar siklodekstrinin oluşturduğu inklüzyon komplekslerinde önemlidir. Bununla birlikte konak molekülün siklodekstrinin kavite denilen iç boşluğunda doldurması ve bu boşluğun çeperleriyle temas halinde olması önemlidir. Aynı zamanda konak molekül ne kadar hidrofobikse kompleks o kadar kararlı olur.

Sulu bir çözelti içinde siklodekstrinin kavite boşluğu su tarafından işgal edilir ve apolar-polar bir etkileşim söz konusudur. Bu arada çözünmüş siklodekstrin “konak” moleküldür

ve kompleks oluşumunun “itici gücünün” bir kısmı, yüksek entalpili su moleküllerinin uygun bir “misafir” molekül ile yer değiştirmesidir.



Şekil 2.10. Konakçı (siklodekstrin) ve konuk molekülün birleşmesinin şematik gösterimi (Crini, 2014)

### 2.6.1. İnküzyon Kompleksinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler

İnküzyon kompleksinin oluşumunu etkileyen faktörler üç farklı grupta incelenebilir. Bunlardan ilki olan çözücü etkisi, İnküzyon komplekslerinin oluşum reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan çözücü sudur. Bunun nedeni suyun konak molekülle kolay yer değiştirebilmesidir. Siklodekstrin çözücü içinde ne kadar kolay çözünürse kompleks reaksiyonu içinde o kadar siklodekstrin uygun hale gelir. Fakat konak moleküllerin hepsi su içinde çözünmeyebilir. Bu durum kompleks oluşumunu yavaşlatır böyle bir durumda konak moleküller için uygun çözücü seçmek gerekir. Seçilen çözücü siklodekstrin ile reaksiyon vermemeli ve buharlaşma yoluyla kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Diğer bir etken ise sıcaklığın etkisi, siklodekstrin komplekslerinde sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklığın çözünürlüğü artırdığı fakat kompleksin stabilitesini azalttığı görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık iyi dengelenmelidir. Özellikle konak molekülün kuvvetli bağlarla tutunduğu ve düşük çözünürlükteki kompleksler daha yüksek sıcaklıklara dayanabilirken siklodekstrin komplekslerinin birçoğu 50-60°C’de parçalanmaya başlar.

Sonuncu etken ise su etkisi, kompleks oluşumu sırasında kullanılan suyun miktarı önemlidir çünkü kullanılan suyun hacmi arttıkça CD ve konak molekül çözünürlüğü artacağı için kompleks kolaylıkla oluşur. Fakat burada suyun miktarına dikkat

edilmelidir. Kullanılan suyun miktarı fazla olduğunda konak molekül ile siklodekstrin kolayca temas edemeyeceğinden etkileşim zorlaşır bu durumda kompleks oluşumunu zor hale getirir.

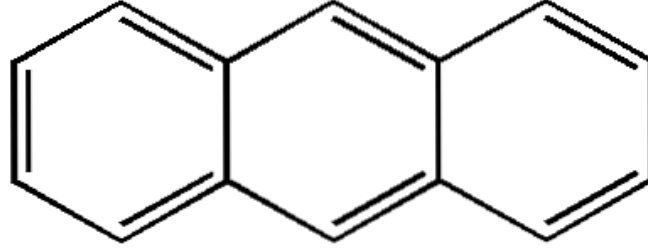
## 2.7. Poliaromatik Hidrokarbonlar

Aromatik bileşiklerin en basit üyesi olan benzen halkasının birbirlerine farklı şekillerde bağlanması ile oluşan organik yapılara poliaromatik hidrokarbonlar denir. PAH'lar ilk olarak 19. yüzyılda kömür katranında keşfedilmiş olup ve son yıllarda tıbbi bilimler, biyoloji ve organik kimyada yaygın olarak araştırılan bileşiklerden biri haline gelmiştir.

Poliaromatik hidrokarbonlar saf halde genellikle renksiz ya da beyaz renktedir. PAH'ların sudaki çözünürlüğü halka sistemi arttıkça için azalır. Bu nedenle, PAH'ların sudaki çözünürlüğü genellikle moleküler ağırlık arttıkça azalırken kaynama ve erime noktaları moleküler ağırlığındaki artışla artar. Lipofilik özelliklerinden dolayı organik çözücülerde daha iyi çözünür.

Poliaromatik hidrokarbonlar arasında naftalin, antrasen, fenantren, asenaftilen, piren, benz[a]antrasen, krizen, benzo[b]fluoranten vb. bulunur. PAH'ların adlandırılması, numaralandırılması için IUPAC'ın belirlemiş olduğu kurallar çerçevesindedir. Halka sistemindeki numaralandırma halka füzyonunda yer almayan karbonla başlayarak saat yönünde ilerler. Yapısında dört ya da daha az benzen halkası bulunan PAH'lar hafif poliaromatik hidrokarbon, dörtten fazla benzen halkası içeren PAH'lar ise ağır poliaromatik hidrokarbon olarak tanımlanır.

Çalışmamızda kullandığımız PAH antrasendir (Şekil 2.11). Antrasen moleküler formülü  $C_{14}H_{10}$  ve erime noktası  $218^{\circ}C$  olan katı bir poliaromatik hidrokarbondur ve 3 benzen halkasının bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Geniş bir  $\pi$ -konjuge sisteminin olması ve üç tane aromatik halka içermesi nedeniyle birçok bilimsel çalışmada ilgi çekici olmuştur. Aynı zamanda konjuge yapısından dolayı elektron hareketliliğinin de kolay olması çalışmalarda kolaylık sağlamıştır. Hafif aromatik bir kokuya sahip antrasen renksiz bir katı haldedir ve suda çözünmezken organik çözücülerde özellikle karbondisülfürde kolayca çözünür.



Şekil 2.11. Antrasenin yapısı

## 2.8. Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunluğu  $5\text{g/cm}^3$  ve periyodik tabloda (Şekil 2.12) da görüldüğü üzere atom numarası 20'nin üzerinde olan ve toksik etkilerle kirliliğe sebep olan moleküller olarak tanımlanabilir (Apaydın, 2005). Bahsi geçen metaller birçok kaynaktan bulunmaktadır ve çevresel koşullara dirençli olmaları, biyolojik sistemler üzerindeki etkileri ve canlılar üzerindeki yoğun etkileri nedeniyle büyük bir öneme sahiptir.

Ağır metaller, dünya kabuğunun doğal bir bileşeni olduğu gibi parçalanamaz veya yok edilemezler. İnsan vücuduna yiyecek, içecek ve hava yoluyla girerler. İz elementler olarak da bakır, selenyum, çinko ve demir gibi bazı ağır metaller insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Ancak artan nüfusun ve sanayileşmenin etkisiyle ağır metaller tehlikeli hale gelmiştir.

Hydrojen 1 1.00794																	Helium 2 4.002602																		
Lithium 3 6.941	Beryllium 4 9.0122											Bor 5 10.811	Carbon 6 12.011	Nitrogen 7 14.007	Oxygen 8 15.999	Fluorine 9 18.998	Neon 10 20.180																		
Sodium 11 22.990	Magnesium 12 24.305											Aluminum 13 26.982	Silicon 14 28.086	Phosphorus 15 30.974	Sulfur 16 32.065	Chlorine 17 35.453	Argon 18 39.948																		
Potassium 19 39.098	Calcium 20 40.078	Scandium 21 44.956	Titanium 22 47.887	Vanadium 23 50.942	Chromium 24 51.996	Manganese 25 54.938	Iron 26 55.845	Cobalt 27 58.933	Nickel 28 58.693	Copper 29 63.546	Zinc 30 65.38	Gallium 31 69.723	Germanium 32 72.64	Arsenic 33 74.922	Selenium 34 78.96	Bromine 35 79.904	Krypton 36 83.798																		
Rubidium 37 85.468	Sr 38 87.62	Yttrium 39 88.906	Zirconium 40 91.224	Niobium 41 92.906	Molybdenum 42 95.94	Technetium 43 98	Ruthenium 44 101.07	Rhodium 45 102.91	Palladium 46 106.36	Silver 47 107.87	Cadmium 48 112.41	Indium 49 114.82	Tin 50 118.71	Antimony 51 121.76	Tellurium 52 127.60	Iodine 53 126.905	Xenon 54 131.29																		
Cesium 55 132.91	Barium 56 137.33											Hafnium 72 178.49	Tantalum 73 180.95	Tungsten 74 183.84	Rhenium 75 186.21	Osmium 76 190.23	Iridium 77 192.22	Platinum 78 195.08	Gold 79 196.97	Mercury 80 200.59	Thallium 81 204.38	Lead 82 207.2	Bismuth 83 208.98	Po 84 [209]	Astatine 85 [210]	Rn 86 [222]									
Francium 87 [223]	Radium 88 [226]											Rf 104 [261]	Db 105 [262]	Sg 106 [263]	Bh 107 [264]	Hs 108 [265]	Mt 109 [266]	Ds 110 [271]	Rg 111 [272]																
																		La 57 138.91	Ce 58 140.12	Pr 59 140.91	Nd 60 144.24	Pm 61 [145]	Sm 62 150.36	Eu 63 151.96	Gd 64 157.25	Tb 65 158.93	Dy 66 162.50	Ho 67 164.93	Er 68 167.26	Tm 69 168.93	Yb 70 173.05	Lu 71 174.967			
																		Ac 89 [227]	Th 90 232.04	Pa 91 231.04	U 92 238.03	Np 93 [237]	Pu 94 [244]	Am 95 [243]	Cm 96 [247]	Bk 97 [247]	Cf 98 [251]	Es 99 [252]	Fm 100 [257]	Md 101 [288]	No 102 [289]	Lr 103 [260]			

Şekil 2.12. Periyodik tablo

Çünkü ağır metaller, biyolojik olarak birikim eğilimi gösterirler. Biyobirikim, bir kimyasalın canlı organizmasındaki konsantrasyonunun, çevredeki konsantrasyonuna kıyasla zamanla artması anlamına gelir. Bileşikler, parçalanmalarından (metabolize edilmelerinden) veya atılmalarından daha hızlı alınıp depolandıkları her an canlılarda birikir.

Ağır metaller, endüstri ve tüketici atıklarıyla akarsulara, göllere, nehirlere ve yeraltı sularına karışarak ve hatta asit yağmurlarının toprağı parçalaması sonucu toprakta açığa çıkarak çevresel bir tehlike oluşturarak insan sağlığını tehdit eder bir hale gelebilir. Ağır metallerin neden olduğu kirlilik, bir ekosistemden diğerine besin zinciri aracılığıyla kolayca yayılmaktadır. Ekosistem zincirinde biriken kirlilik, canlılar tarafından vücuda alınarak ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır (Vareda ve ark., 2016). Son yıllarda, gıdalardan kaynaklanan ağır metal bulaşı hızla artarak gıdalarda tespit edilen ağır metal kirliliği de tehlikeli seviyelere ulaşmış durumdadır. Bu çalışmada, ağır metal olarak Çinko (Zn) ve Mangan (Mn) ağır metallerinin nitrat tuzları kullanılmıştır.

### **2.8.1. Çinko**

Çinko atom numarası 30, sembolü Zn ve periyodik tabloda (Şekil 2.12) IIB grubunun ilk metali olan oda sıcaklığında hafif kırılğan yapıda bir metaldir. Düşük kaynama sıcaklığına ve beş tane kararlı izotopa sahiptir. Metalik çinkonun keşfi 1746 yılında Alman kimyager Andreas Sigismund Marggraf tarafından yapılmıştır. Çelik, alüminyum ve bakırdan sonra en fazla tüketimi olan metal çinkodur ve kimyasal yönden aktifliği ve alaşım yapabilme yeteneğinden dolayı endüstride de kullanımını oldukça yaygındır.

### **2.8.2. Mangan**

Mangan atom numarası 25, sembolü Mn olan sert ve kırılğan yapıya sahip gümüş-gri renkli bir geçiş metalidir ve doğada serbest halde bulunmazlar. Mangan dioksitten karbonun indirgenmesi sonucu 1774 yılında elde edilmiştir. Periyodik tabloda 7B grubundadır ve paramanyetik özellik gösterir. Kimyasal özellikleri bakımından demire benzeyen mangan da demir gibi nemli ortamlarda oksitlenir ve yüksek ısıya maruz kaldığında oksijen ile yanar. Aynı zamanda çeliğin sertleşmesini sağlayan bir alaşım

metali olan mangan endüstride cam sanayiinde, gübre yapımında ve kauçuk yapımı gibi farklı sektörlerde de oldukça yaygın kullanılmaktadır.

## 2.9. Benesi Hildebrand Yöntemi

Benesi Hildebrand yöntemi konak-konakçı kompleksleri meydana getiren reaksiyonların dengelerini incelemek için kullanılan matematiksel bir yaklaşımdır. Bağ yapmayan etkileşimlerin stokiyometrisinin ve denge sabiti (K)'nin belirlenmesi amacıyla kullanılır. 1949 yılında Benesi Hildebrand tarafından bu yöntem birçok spektroskopik yöntemden toplanan verilerin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmadaki hesaplamanın genel stratejisi şu şekildedir. Aşağıdaki denklem (Denklem 2.5) biçimindeki 1:1 bağlanma etkileşimleri için, sistemdeki tüm türlerin kesin denge konsantrasyonları, denge sabiti K'nin atanan değerlerine ve reaktanlar B ve P'nin başlangıç konsantrasyonlarına dayanarak hesaplanabilir (Wang ve Yu, 2007):



Daha sonra Benesi Hildebrand yöntemi, denge sabiti K B-H'yi değerlendirmek ve 1:1 bağlanma etkileşiminin stokiyometrisini belirlemek için kullanılabilir. Benzer çalışmalar 1:2 bağlanmaları içeren etkileşimler için de gerçekleştirilebilir.

### **3. YÖNTEM VE MALZEME**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasallar**

Çalışmada, HP-β-CD (Sigma-Aldrich), antrasen (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Almanya), 9,10-Difenil antrasen (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Almanya), etanol (EtOH) (Merck, Darmstad, Germany) kimyasalları kullanılmıştır. Metal çözeltileri hazırlanırken metallerin nitrat tuzları kullanılmıştır ve hazırlanan tüm çözeltilerde saf kullanılmıştır. Çinko çözeltileri için çinko nitrat hegzahidrat (Sigma-Aldrich), mangan çözeltileri için de Mangan nitrat tetrahidrat (Merck) kimyasalları kullanılmıştır.

$10^{-3}$  M,  $10^{-4}$  M ve  $10^{-5}$  M Antrasen/ HP-β-CD inklüzyon kompleksleri 100 ml saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Çözeltiler 24 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 2 saat ultrasonik banyoda tutulup kompleks oluşumu sağlanmıştır.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

##### **3.2.1. Floresans Spektrofotometrisi**

Floresans spektrumlarının ölçümleri, Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Varian Agilent Cary Eclipse cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

##### **3.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)**

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre (FT-IR) ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi bünyesindeki Merkez Laboratuvarda Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

##### **3.2.3. Ultraviyole-Görünür Alan Spektrometresi (UV-Vis)**

UV-Vis ölçümleri için Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan PG T70+ model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

### **3.2.4. Floresans (Yaşam Ömrü)**

Floresans ömür ölçümleri, Gebze Teknik Üniversitesi'nde bulunan Horiba-Jobin-Yvon-SPEX Fluorog 3-2iHR cihazı ve Fluoro Hub-B Single Photon Counting Controller ile yapılmıştır. Sinyal edinimi, 390 nm dalga boyunda ışık yayan NanoLED-390 ile bir TSPC modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi bünyesindeki Merkez Laboratuvarında FEI (PHILIPS) XL30 SFEG SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### **3.2.6. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)**

Bu çalışmada, kristal yapıları ve kompleks özelliklerini incelemek amacıyla Gebze Teknik Üniversitesi'nde bulunan Bruker-D8 Advance Bruker AXS X-Işını kırınımı cihazı kullanılmıştır. Cihaz, yüksek çözünürlükte difraksiyon desenleri elde etmemize olanak sağlayarak, örneklerin yapısal analizini yapmak için tercih edilmiştir. Analizler, materyal yüzeyindeki düzenlilik, faz bileşimi ve kristal yapılar hakkında detaylı bilgi edinilmesini sağlamıştır.

## **3.3. Yöntem**

Bu çalışmadaki amaç, su içerisinde HP- $\beta$ -CD/Antrasen inklüzyon kompleksi oluşturmak ve oluşan inklüzyon kompleksinin oluşumunu çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize ederek kompleksin floresans emisyon yoğunluğuna Mn ve Zn metallerinin etkisini gözlemlemektir. Inklüzyon kompleksi oluşturmak için iyi bir konakçı olan HP- $\beta$ -CD kullanılırken konak molekül olarak antrasen kullanılmıştır. Kompleks oluştururken antrasen konsantrasyonu sabit tutulup, farklı derişimlerde HP- $\beta$ -CD konsantrasyona karşı floresans şiddetindeki değişim ölçülmüş ve aynı zamanda Benesi-Hildebrand yöntemi kullanılarak kompleksin stokiyometrisi hakkında değerlendirme yapılmıştır. Oluşan inklüzyon kompleksi için karıştırma süresi 24 saat seçilmiştir. Bunun nedeni 24 ve daha az saat karıştırma süresi kuantum verimini ve kompleks oluşum sabitini etkilemektedir (Şarlı, 2020). Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan inklüzyon komplekslerinin floresans

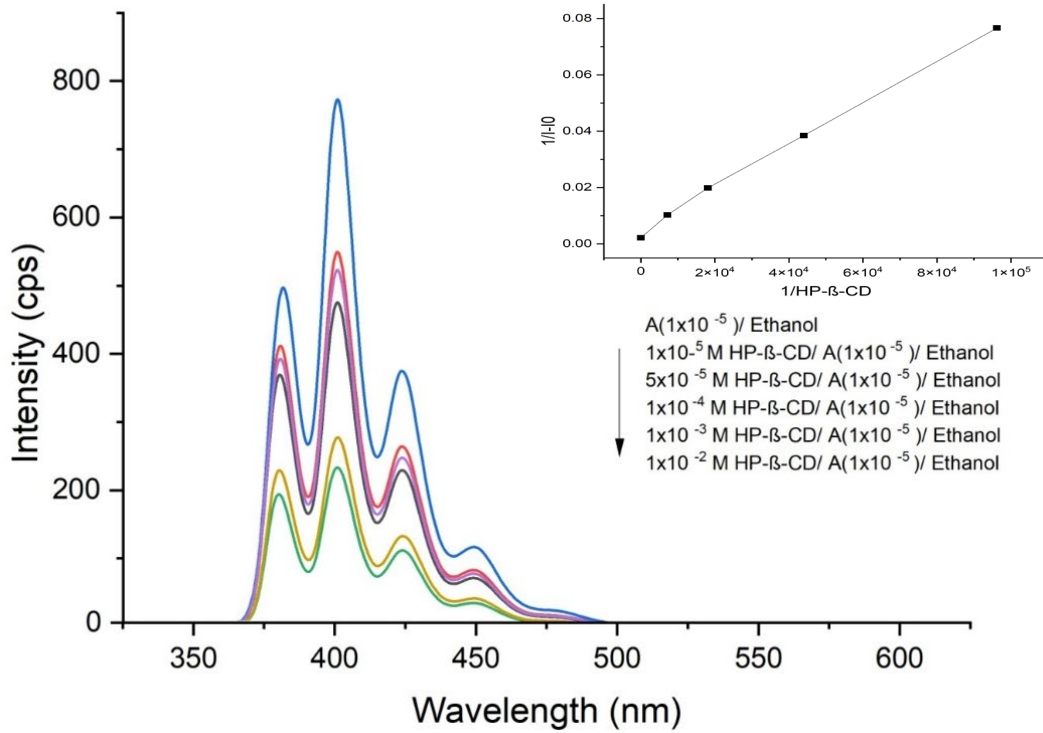
ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra çalışma için seçilen ağır metallerin ( $Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$ ) inklüzyon komplekslerinin floresans spektrumları üzerine etkisini görmek için bilinen hacimde 1,5 ml inklüzyon kompleksi alınarak üzerlerine hazırlanan stok metal çözeltilerinden belirli hacimlerde eklenmiştir.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmanın ilk aşamasında, inklüzyon kompleksi oluşturmak için konak molekül olarak antrasen kullanılmış olup konakçı olarak HP- $\beta$ -CD kullanılmıştır. Kompleks oluştururken antrasen konsantrasyonu sabit tutulup, farklı derişimlerde HP- $\beta$ -CD konsantrasyonuna karşı floresans şiddetindeki değişim ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda ise değişen HP- $\beta$ -CD derişimlerine karşı floresans şiddetinde artış görülmüştür (Şekil 4.1). Buna bağlı olarak aşağıda verilen Benesi-Hildebrand eşitliğine dayanarak  $I/I_0$  a karşı  $1/HP-\beta-CD$  grafiği çizilerek doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen eğrinin eğiminden yararlanılarak K değeri belirlendikten sonra Gibbs enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) -33,28 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Denklem 4.3). R gaz sabiti ve T sıcaklık (K)'tır. Aynı zamanda bulunan (-) değer kompleks oluşurken gerçekleşen tepkimenin istemli bir tepkime olduğunu göstermektedir.

$I/I_0$  a karşı çizilen  $1/HP-\beta-CD$  grafiğinin  $R^2$  değeri 0,9722 olarak bulunmuştur. İki denkleme (Denklem 4.1 ve 4.2) dayanarak elde edilen eğrinin doğrusallığı oluşan kompleksin stokiyometrisin 1:1 oranında olduğunu göstermektedir.



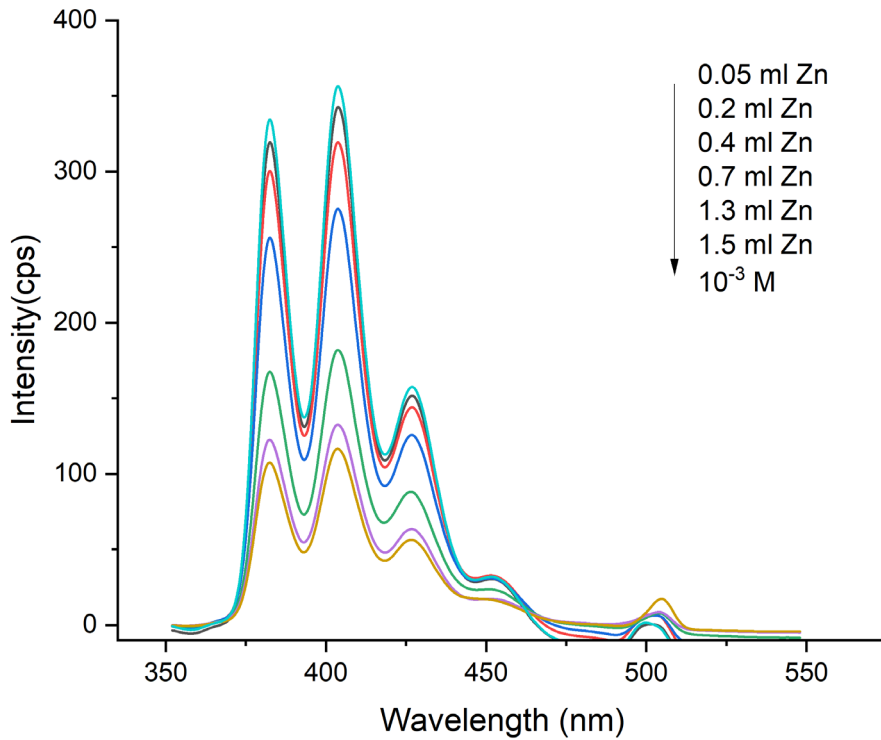
Şekil 4.1. Floresans şiddetleri Benesi-Hildebrand

$$\frac{1}{I-I_0} = \frac{1}{I-I_0} + \frac{1}{(I_1-I_0)K[\beta-CD]} \quad (4.1)$$

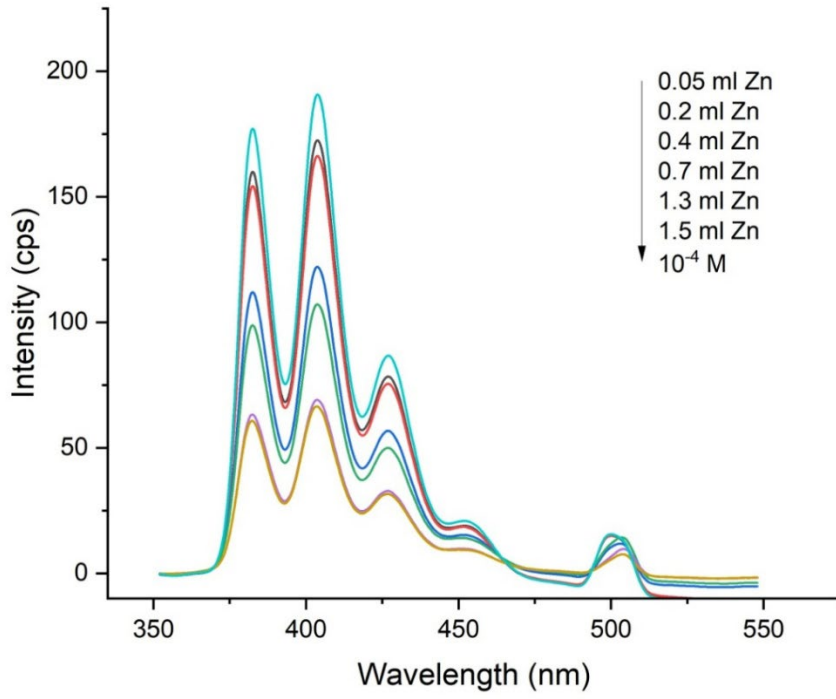
$$\frac{1}{I-I_0} = \frac{1}{I-I_0} + \frac{1}{(I_1-I_0)K[\beta-CD]^2} \quad (4.2)$$

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log_{10} K \quad (4.3)$$

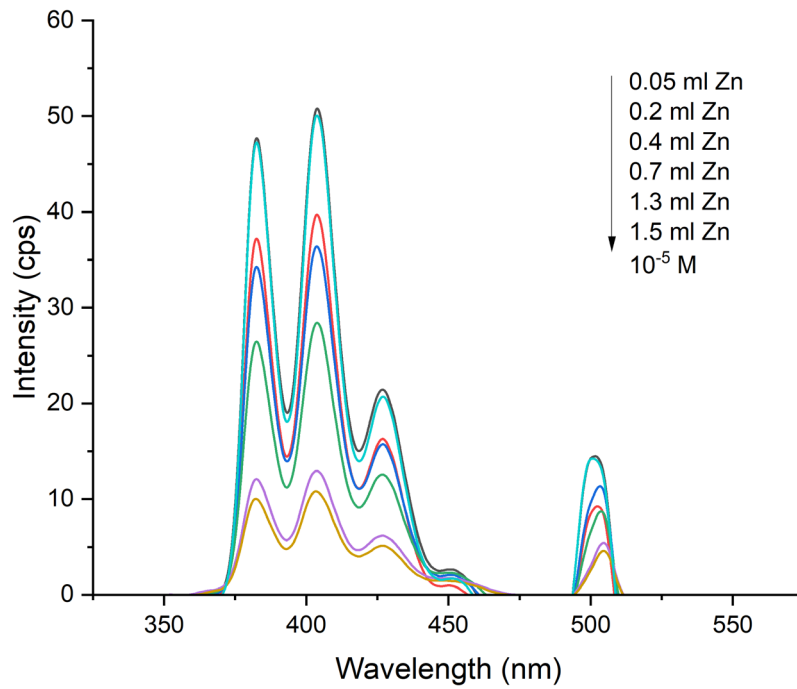
Oluşan inklüzyon kompleksine ağır metal etkisini görmek için farklı kompleks konsantrasyonlarında ve iki farklı metal ile çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, komplekse eklenen  $Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  metal çözeltilerinin kompleksin floresans şiddetini sönümlendiği görülmüştür. Aynı zamanda aşağıdaki şekillerde de (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7) görüldüğü üzere  $Mn^{+2}$ 'nin sönümleme etkisi  $Zn^{+2}$ 'ye göre daha fazladır. Çalışmalara ait sonuçlar aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7) yer almaktadır.



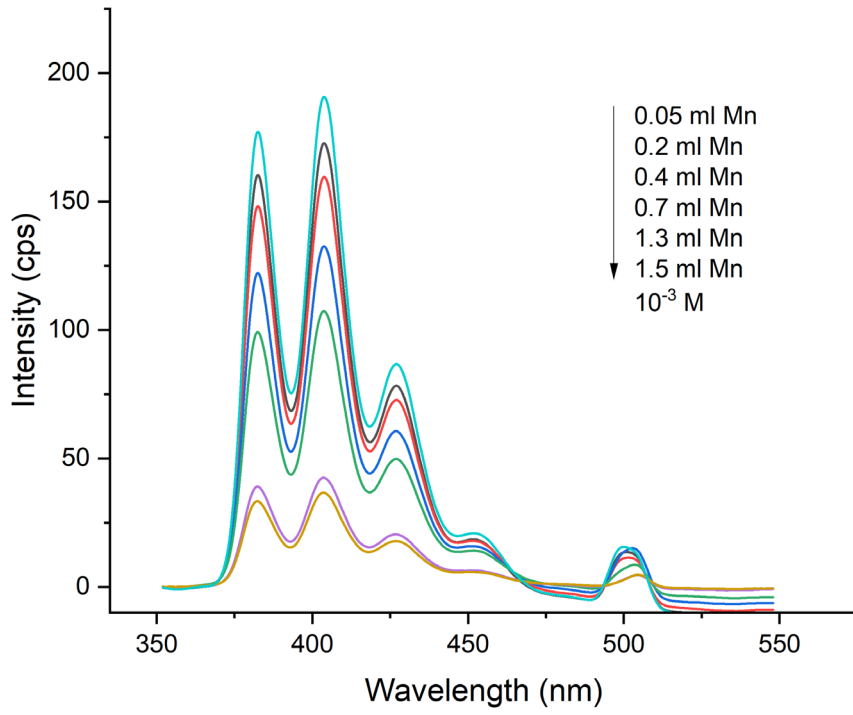
Şekil 4.2.  $10^{-3}$ A-HP- $\beta$ -CD ile  $Zn^{2+}$



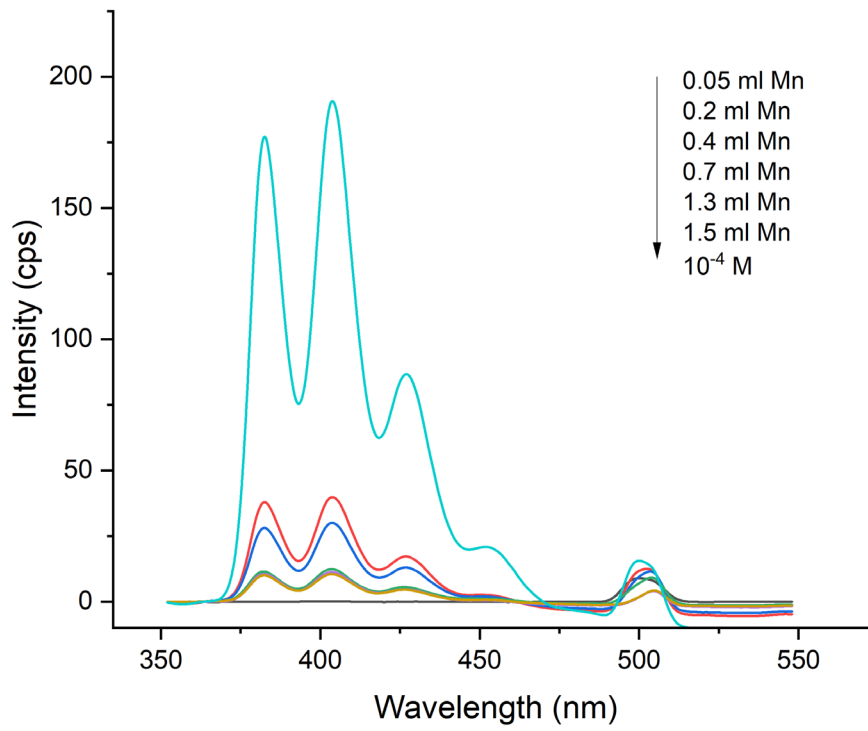
Şekil 4.3. 10<sup>-4</sup>A-HP-β-CD ile Zn<sup>2+</sup>



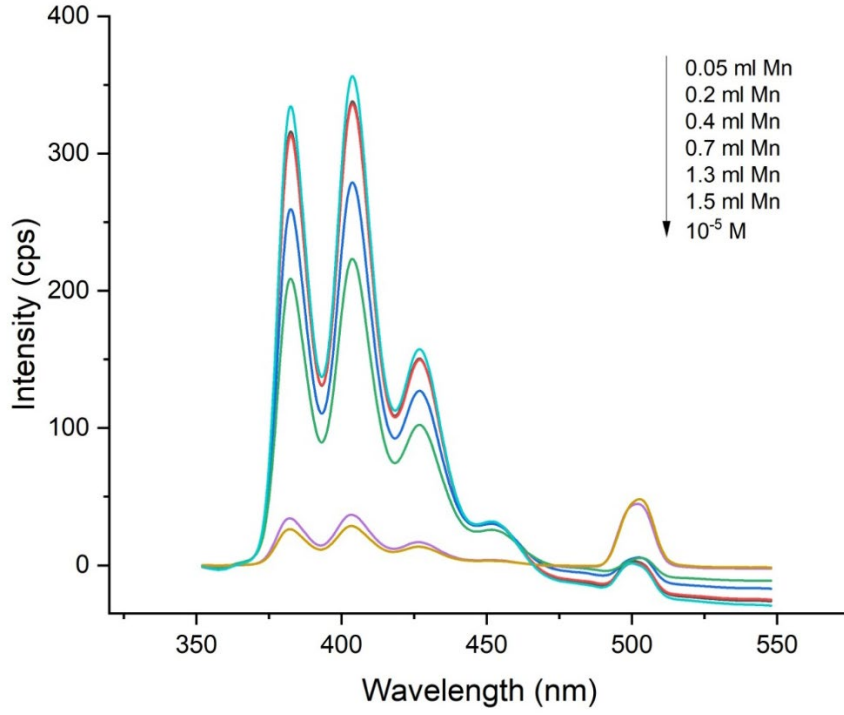
Şekil 4.4. 10<sup>-5</sup>A-HP-β-CD ile Zn<sup>2+</sup>



Şekil 4.5.  $10^{-3}$ A-HP- $\beta$ -CD ile  $Mn^{2+}$



Şekil 4.6.  $10^{-4}$ A-HP- $\beta$ -CD ile  $Mn^{2+}$



Şekil 4.7.  $10^{-5}$  A-HP- $\beta$ -CD ile  $Mn^{2+}$

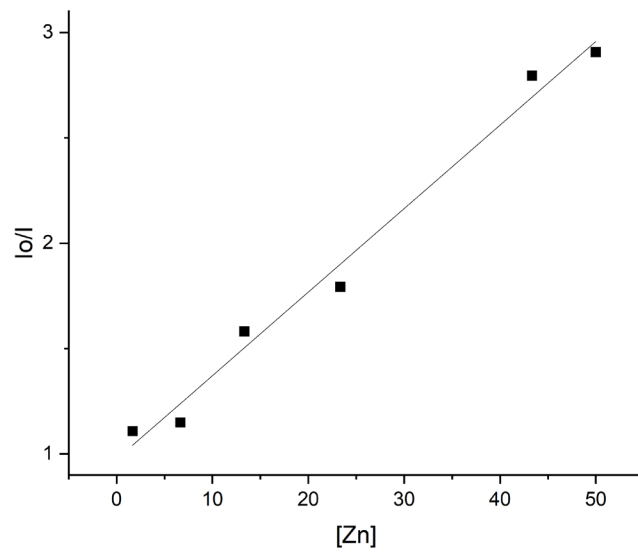
Yukarıda verilen şekillerde de (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7) görüldüğü gibi inklüzyon kompleksine eklenen ağır metaller kompleksin floresans şiddetini oldukça etkili bir şekilde söndürmektedir. Gerçekleşen söndürmenin statik bir söndürme olduğu düşünülmektedir. Statik söndürme, bir florofor (F) ile bir söndürücü (Q) arasında meydana gelen bir mekanizma sonucu oluşur ve oluşan bağ güçlü bir bağdır. Statik söndürmede, çok az miktarda söndürme söz konusudur ve florofor artık kendi başına değil bir kompleks gibi davranır (Genovese ve ark., 2021). Aynı zamanda söndürücü reaktif eklendiğinde yaşam ömrü (life time) üzerinde bir etki görülmez. Stern-Volmer metodu kullanılarak her bir metal konsantrasyonu için çizilen grafiğin (Şekil 4.8, 4.9) eğiminden Stern-Volmer sabitleri ( $K_{sv}$ ) bulunmuştur. Yüksek bir Stern-Volmer sabiti, etkili söndürmeyi gösterir, yani bir söndürücünün varlığı floresan yoğunluğunu önemli ölçüde azaltır. Hesaplanan değerler aşağıdaki tabloda (Tablo 4.1, 4.2) verilmiştir ve en yüksek  $K_{sv}$  değeri  $10^{-4}$  M  $Mn^{2+}$  ve  $10^{-5}$  M  $Mn^{2+}$  konsantrasyonlarında görülmüştür.

Tablo 4.1. Mangane eklendiğinde Stern – Volmer ( $K_{sv}$ ),  $R^2$  değerleri ve Kuantum verimi

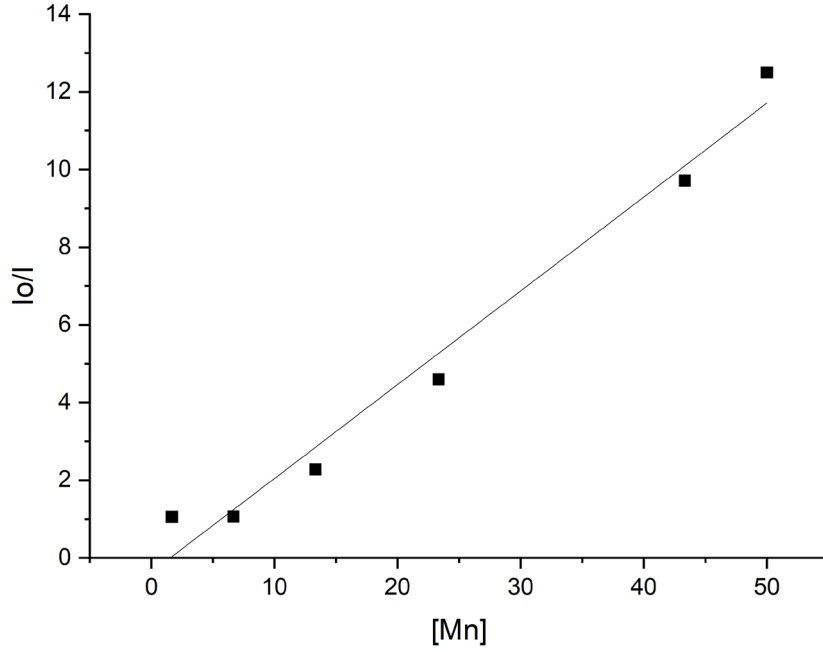
Sönümleyici ( $Mn^{+2}$ )	$10^{-3}$ (mol.L $^{-1}$ )	$10^{-4}$ (mol.L $^{-1}$ )	$10^{-5}$ (mol.L $^{-1}$ )
$K_{sv}$	90,867	370,67	241,53
$R^2$	0,9775	0,8981	0,93893
$\Phi_{FQ} - \Phi_F$	0,0409-0,053	0,0048-0,23	0,292-0,970

Tablo 4.2. Çinko eklendiğinde Stern – Volmer ( $K_{sv}$ ),  $R^2$  değerleri ve Kuantum verimi

Sönümleyici ( $Zn^{+2}$ )	$10^{-3}$ (mol.L $^{-1}$ )	$10^{-4}$ (mol.L $^{-1}$ )	$10^{-5}$ (mol.L $^{-1}$ )
$K_{sv}$	44	39,63	76,421
$R^2$	0,9868	0,9861	0,9512
$\Phi_{FQ} - \Phi_F$	0,00943-0,15	0,1455-0,27775	0,0379-0,1016



Şekil 4.8. Stern-Volmer grafiği [ $Zn^{2+}$ ]  $\times 10^{-3}$



Şekil 4.9. Stern-Volmer grafiği  $[Mn^{2+}] \times 10^{-3}$

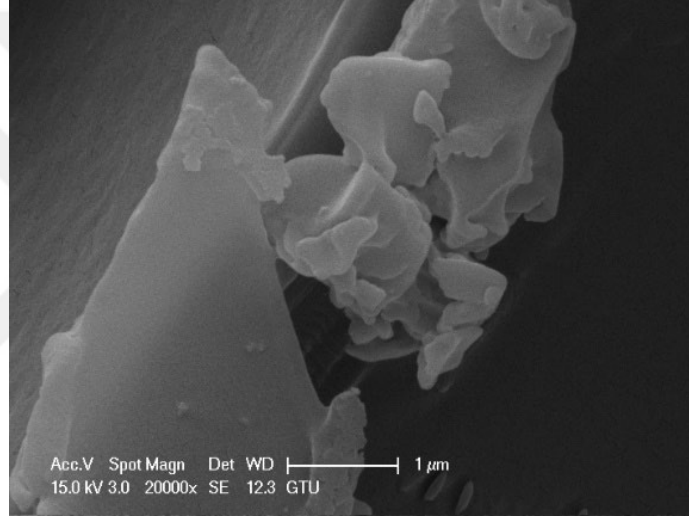
Sönümleyici olarak eklenen  $Mn^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  reaktiflerinin inklüzyon kompleksinin floresan yayım spektrumu üzerindeki etkilerini görmek için kuantum verimi hesaplanmıştır. Kuantum verimi aşağıda verilen denklemden (Denklem 4.4) hesaplanmıştır.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{örnek alanı}}{\text{standart alanı}} \quad (4.4)$$

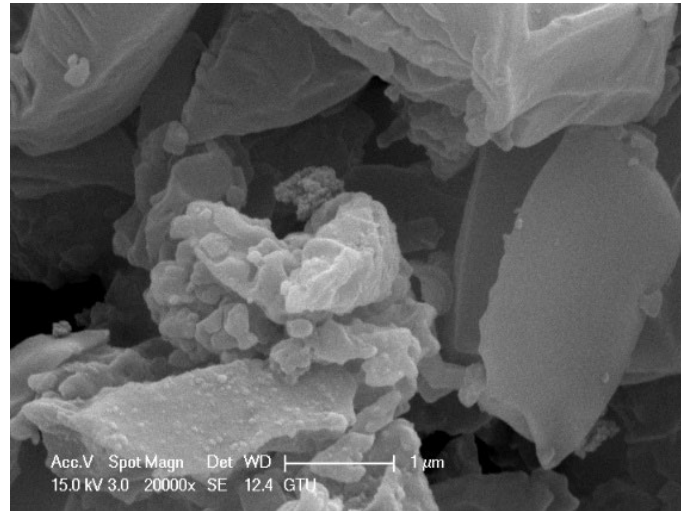
$\Phi_{f(\text{örnek})}$  kuantum verimi hesaplamaları için  $\Phi_{f(\text{standart})}$  olarak 9,10 difenil antrasen kullanılmıştır. Ayrıca değer 0,95 olarak alınmıştır. Örnek alan ve standart alan olarak ise floresans yayım piklerinin altında kalan alan kullanılmıştır. Her bir sönümleyici konsantrasyonlarına ait kuantum verimleri yukarıdaki tabloda verilmiştir. Tablo 4.1 ve 4.2 incelendiğinde metal reaktifleri varlığında kuantum verimlerinde gözle görülür bir azalma olduğu ve sönümleyici eklendikten sonra kuantum verimlerinin 0'a yaklaştığı görülmektedir. Bu etki  $Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$ 'nin inklüzyon kompleksinin floresans özelliğini zayıflattığının bir kanıtıdır. Bunun nedeni, kuantum veriminin alabileceği en yüksek değer 1 olması ve bu değer 1'e doğru yaklaşması floresans karakterinin zayıfladığını gösterirken, 1'e doğru yaklaşması da floresans karakterinin baskın olduğunu göstermektedir (Valeur, 2002).

$Zn^{+2}$  ve  $Mn^{+2}$  metallerin sönümleme etkileri karşılaştırıldığında,  $Mn^{+2}$ 'nin sönümleyici özelliğinin  $Zn^{+2}$ 'den daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun nedenini, elektrokonfigurasyona bağlı olarak paramanyetik ve diyamanyetik özelliklerle açıklamak mümkündür.  $Zn^{+2}$ 'nin elektrokonfigurasyonu incelendiğinde,  $_{30}Zn^{2+} [Ar] 3d^{10}4s^2$  son yörüngesindeki orbitallerin tam dolu olması  $Zn^{+2}$ 'ye diyamanyetik özellik kazandırırken  $Mn^{+2}$ 'nin elektrokonfigurasyonu incelendiğinde,  $[Ar] 3d^5 4s^2$  d orbitallerinde küresel simetri özelliği görülmektedir. Bu durum  $Mn^{+2}$ 'yi  $Zn^{+2}$  karşısında daha etkin bir sönümleyici haline getirmiştir.

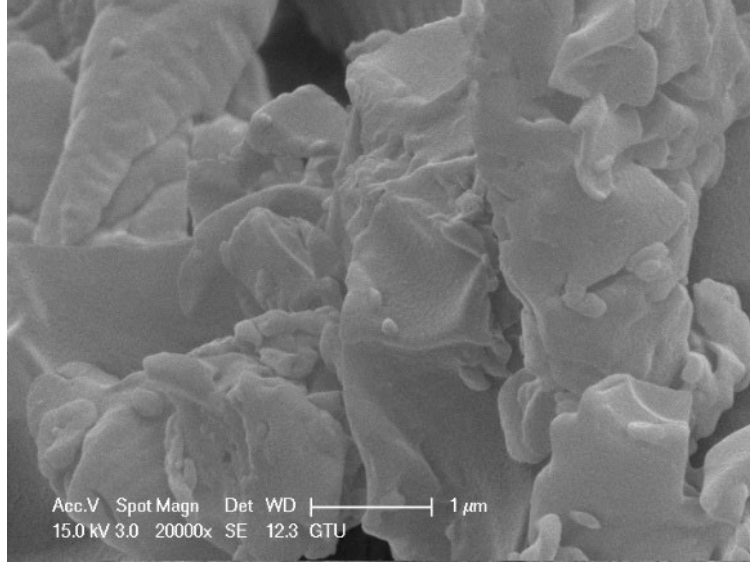
#### 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi



Şekil 4.10. Antrasen SEM görüntüsü



Şekil 4.11. HP-β-CD SEM görüntüsü

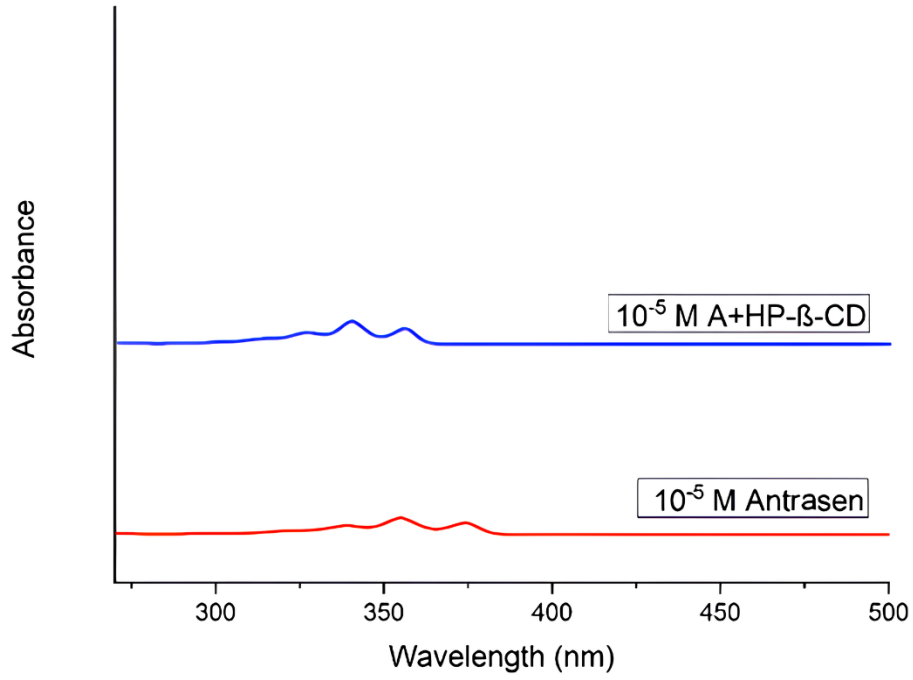


Şekil 4.12. İnküzyon kompleksi SEM görüntüsü

Antrasen, HP- $\beta$ -CD, hazırlanan inküzyon kompleksini gösteren mikrograflar yukarıda verilmiştir (Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12). Elde edilen mikrograflara göre HP- $\beta$ -CD'in amorf, kaviteli küresel yapıları belirgin şekilde gözlenirken oluşan inküzyon kompleksinde parçacıkların düzensiz şekilli amorf partiküller halinde biriktiği ve aynı zamanda kompleksi oluşturan konak ve konakçının da yapılarının bozulduğu gözlemlenmiştir.

#### 4.2. Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi (UV-Vis) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi

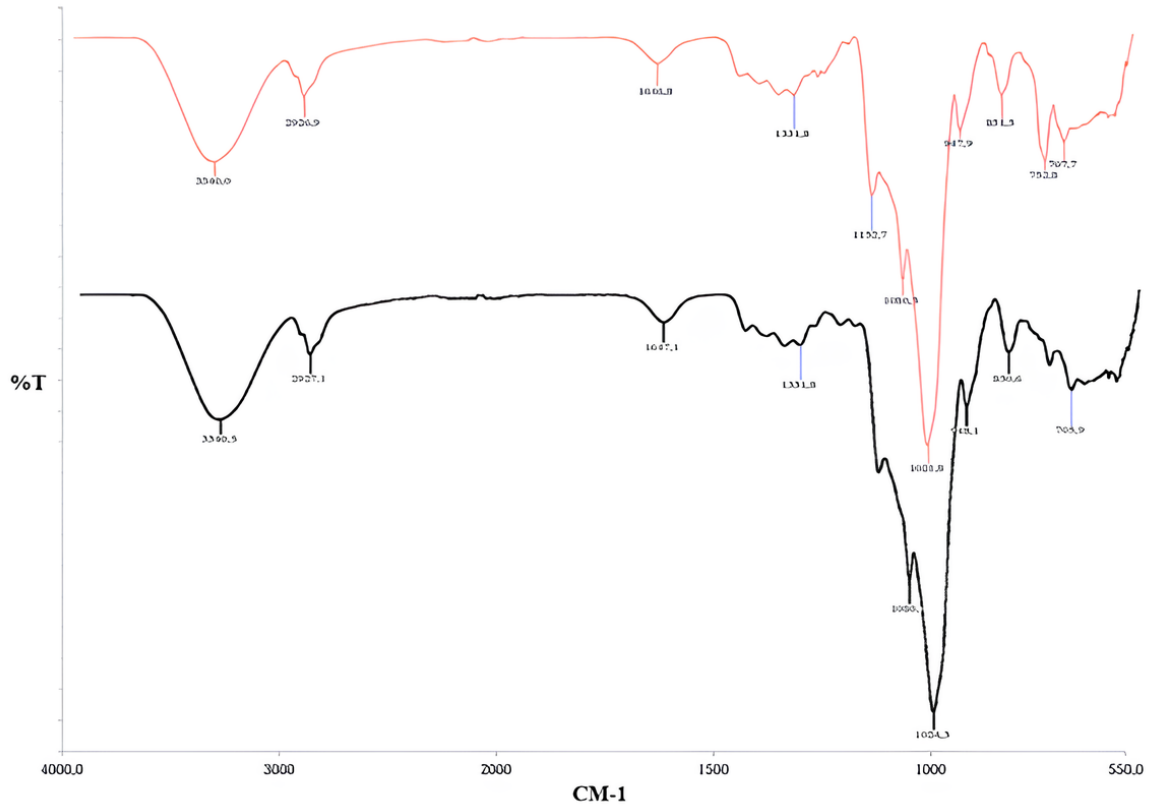
Çözeltide inküzyon kompleks oluşumunun karakterizasyonu için kullanılan spektroskopik metodlar arasında UV-VIS görünür alan spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yer almaktadır (Bekers ve ark., 1991). Aşağıdaki UV analizine (Şekil 4.13) ait spektrumda, antrasenin UV spektrumu ve inküzyon kompleksinin oluşumu sonucu antrasenin dalga boyundaki değişiklikler gözlemlenmektedir. Bir maddenin siklodekstrin ile etkileşimi, UV-VIS görünür bölge spektrumlarına bakıldığında spektrumdaki piklerde meydana gelen kaymalar incelenerek tayin edilebilir. Spektrumda kompleks oluşumu sonrası Antrasene ait dalga boyundaki kaymalar inküzyon kompleksinin oluştuğunun kanıtıdır.



Şekil 4.13. Antrasen ve İnküzyon Kompleksine ait UV-Vis Spektrumları

#### 4.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi

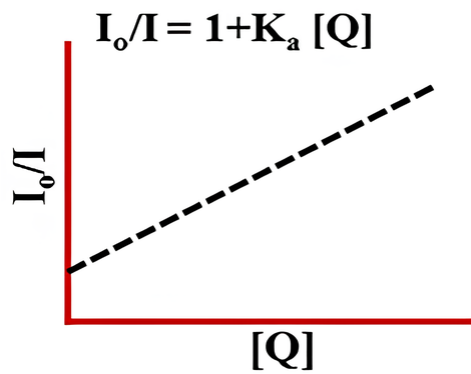
FT-IR spektroskopisi, bileşenlerde bulunan fonksiyonel gruplarla ilgili bilgi almak için kullanılan faydalı bir yöntemdir. HP-β-CD ve inklüzyon kompleksine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.14'de görülmektedir. Spektruma (Şekil 4.14) bakıldığında HP-β-CD'nin FT-IR spektrumunda  $3340,5 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen O-H gerilme titreşimleri ve  $2927,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-H gerilme titreşimi nedeniyle geniş bir bant gözlemlenirken  $1647 \text{ cm}^{-1}$  (H-O-H bükülmesi),  $1024,3 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bağının titreşimi tarafından üretilen başka bir güçlü bant gözlemlenmiştir (Hani ve ark., 2015). O-H gerilme bantları CD'ler için tipiktir, ancak bu bantlardaki herhangi bir kayma, Antrasen ile HP-β-CD arasında hidrojen bağlarının oluşumunu gösterebilir. A-HP-β-CD inklüzyon kompleksinin oluşmasıyla elde edilen FT-IR spektrumu incelendiğinde,  $1024,3 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme bandının  $1021,8 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayması aynı zamanda  $3340,5 \text{ cm}^{-1}$  bandında ve  $2926,3 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen kaymalar da inklüzyon kompleksinin oluşumunu göstermektedir.



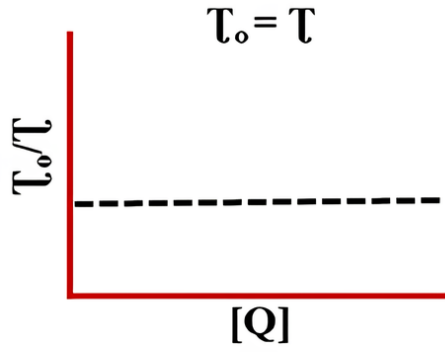
Şekil 4.14. HP-β-CD ve A-HP-β-CD'ye ait FT-IR spektrumu

#### 4.4. Floresans Life-time Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi

Çalışmada, elde edilen A-HP-β-CD kompleksinin ağır metal varlığında ve yokluğunda life time ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde life time değerinin değişmemesi sönümleme mekanizmasının statik sönümleme olduğunu göstermektedir (Genovese ve ark., 2021).

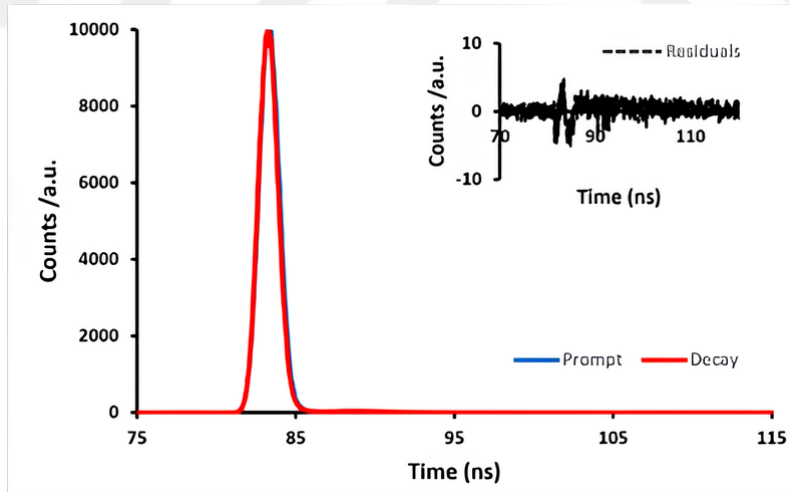


Şekil 4.15. Statik Sönümlemenin Stern-Volmer Grafiği



Şekil 4.16. Statik Sönümlenmenin Life-Time Grafiği

Eğer eklenen reaktiflerle birlikte life time değerinde değişim meydana gelseydi sönümlenmenin dinamik olduğu düşünülebilirdi. Her iki sönümleme olayında da ortak nokta elde edilen Stern-Volmer grafiğinin doğrusal olmasıdır. Çalışmamızda elde edilen Stern-Volmer grafiğinin doğrusallığı ve sönümleyici metal reaktifleri sonrası life time değerinin değişmemesi (Şekil 4.17), statik sönümlenmenin (Şekil 4.15 ve 4.16) varlığını kanıtlamaktadır.

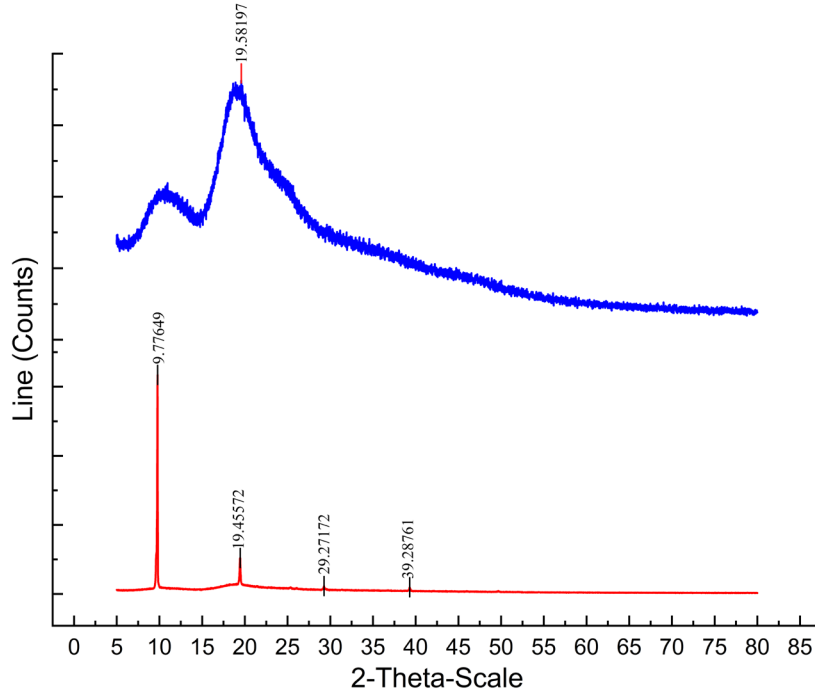


Şekil 4.17. İnküzyon Kompleksine ait Life-Time grafiği

#### 4.5. X Işını Kırınımı Yöntemi (XRD) Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi

Şekil 4.18'de, HP- $\beta$ -CD ve A-HP- $\beta$ -CD kompleksine ait XRD difraksiyon desenleri sunulmuştur. HP- $\beta$ -CD XRD deseni incelendiğinde amorf yapıyla tutarlı olarak sadece

19,5°de (-2 $\theta$ ) merkeze alınmış geniş bir tepe gözlemlenmiştir (DeHaven ve ark., 2014). İnküzyon kompleksi A-HP- $\beta$ -CD tozunun X-ışını difraktogramı incelendiğinde ise antrasenin difraksiyon tepelerinde belirgin genişlemeler ve kayboluşlar gözlemlenmiştir. Bu bulgular eşliğinde kompleksin XRD desenindeki değişimlerin, konakçı HP- $\beta$ -CD ile konak Antrasen arasındaki moleküler etkileşimden kaynaklanabileceği söylenebilir. Kompleksin XRD deseninde, antrasene ait belirgin tepeler görülmüştür (Şekil 4.18) ve buna bağlı olarak HP- $\beta$ -CD: Antrasen inküzyon kompleksinin XRD difraksiyon deseni antrasenin HP- $\beta$ -CD boşluğuna tamamen dahil olabileceğini gösteren amorf yapısı için tipik desenler sergilemiştir.



Şekil 4.18. HP- $\beta$ -CD ve İnküzyon Kompleksine ait difraksiyon deseni

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmanın amacı, A-HP-β-CD inklüzyon kompleksini başarılı bir şekilde elde ederek oluşan kompleksin spektrofotometrik yöntemlerle karakterizasyonu yapmak ve komplekse eklenen  $Mn^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  geçiş metallerinin sönümlene etkilerini incelemektir. Bu amaca bağlı olarak yapılan çalışmanın ilk aşamasında, inklüzyon kompleksi elde edilmiş olup Benesi-Hildebrand yöntemi kullanılarak elde edilen eğrinin doğrusallığı oluşan kompleksin 1:1 oranında olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda kompleksin karakterizasyonu için yapılan SEM, XRD, FT-IR, UV-VIS analizlerinde de görüldüğü gibi konak-konakçı yapısındaki değişimler inklüzyon kompleksinin oluşumunu ve antrasenin HP-β-CD'nin oyuğuna başarılı bir şekilde yerleştiği göstermektedir.

Elde edilen A-HP-β-CD inklüzyon kompleksine geçiş metallerinin eklenmesi sonucu komplekste sönümlene meydana gelmiştir ve oluşan sönümlenin statik sönümlene olduğu life time süresinin değişmemesiyle kanıtlanmıştır. Sönümlene miktarları her bir metal konsantrasyonu için kuantum verimleri hesaplanarak bulunmuş ve elde edilen veriler incelendiğinde  $Mn^{+2}$ 'nin  $Zn^{+2}$ 'ye göre daha fazla sönümlene etkisi gösterdiği görülmüştür. Bu durumun nedeni,  $Mn^{+2}$ 'nin  $Zn^{+2}$ 'ye göre paramanyetik oluşu ile açıklanabilir.

Yapılan çalışmada da görüldüğü gibi HP-β-CD iyi bir konakçı moleküldür. Bu durumdan yararlanılarak sonraki çalışmalarda farklı konakların kullanılmasıyla elde edilen inklüzyon kompleksinin karakterizasyonu yapılabilir. Ayrıca, farklı metallerin kompleks üzerinde meydana getirdiği sönümlene etkileri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- Akçakoca, E. P., & Atav, R. (2006). Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16(2), 94–99.
- Apaydın, A. (2005). Sanayiden kaynaklanan toprak kirliliğinin araştırılması: Samsun-Tekkeköy bölgesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 197128.
- Badea, M. G., & Brand, L. (1979). [17] Time-resolved fluorescence measurements. In *Methods in enzymology* (Vol. 61, pp. 378-425). Academic Press.
- Biwer, A., Antranikian, G., & Heinzle, E. (2002). Enzymatic production of cyclodextrins. *Applied microbiology and biotechnology*, 59, 609-617.
- Brewster, D. (1833). Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 12, 538–545.
- Bekers, O., Beijnen, J. H., Vis, B. J., Suenaga, A., Otagiri, M., Bult, A., & Underberg, W. J. M. (1991). Effect of cyclodextrin complexation on the chemical stability of doxorubicin and daunorubicin in aqueous solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 72(2), 123–130.
- Braslavsky, S., ve diğ. (2007). Glossary of terms used in photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 79(2), 293–465. <https://doi.org/10.1351/pac200779020293>
- Crini, G. (2014). A history of cyclodextrins. *Chemical reviews*, 114(21), 10940-10975.
- DeHaven, S., Wincheski, R., & Albin, S. (2014). Anthracene fibers grown in a microstructured optical fiber for X-ray detection. *Materials*, 7(9), 6291–6303.
- Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses. *Process Biochemistry*, 39, 1033–1046.
- Genovese, D., Cingolani, M., Rampazzo, E., Prodi, L., & Zaccheroni, N. (2021). Static quenching upon adduct formation: A treatment without shortcuts and approximations. *Chemical Society Reviews*, 50(15), 8414–8427.
- Gündüz, E. E. (2015). İzopropil Fenoksi Türevi Alfa-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 394347.
- Guilbault, G. G. (Ed.). (1990). *Practical fluorescence* (Vol. 3). CRC Press.
- Hani, U., Shivakumar, H. G., Srivastava, A., Mahammed, N., Thirumaleshwar, S., Kumar Varma, N. S., ... & Gowray, M. P. (2015). Design and optimization of curcumin–HPβCD bioadhesive vaginal tablets by 2 3 factorial design: In vitro and in vivo evaluation. *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 10, 21–35.

- Herschel, J. F. W. (1945). *Philosophical Transactions*, 143–145, 147–153.
- IUPAC. (1997). *Compendium of chemical terminology* (2nd ed.; the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications.
- Loftsson, T., Jarho, P., Másson, M., & Järvinen, T. (2005). Cyclodextrins in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2(2), 335–351. <https://doi.org/10.1517/17425247.2.2.335>
- Malik, A. H., Habib, F., Qazi, M. J., Ganayee, M. A., Ahmad, Z., & Yattoo, M. A. (2023). A short review article on conjugated polymers. *Journal of Polymer Research*, 30(3), 115.
- O'Hara, P. B., St. Peter, W., & Engelson, C. (2005). Turning on the light: Lessons from luminescence. *Journal of Chemical Education*, 82(1), 49. <https://doi.org/10.1021/ed082p49>
- Pappas, S. P. (1992). *Radiation curing science and technology*. Plenum Press.
- Safford, W. E. (1915). Eysenhardtia polystachya, the source of the true *Lignum nephriticum mexicanum*. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 5(14), 503–517.
- Şarlı, E. (2020). Organik Bileşiklerle Oluşan İnküzyon Kompleksler Üzerine Ağır Metallerin Etkisinin Floresans Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 619140.
- Schnabel, W. (2007). *Polymers and light: Fundamentals and technical applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Szejtli J. 2004. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Valeur, B. (2002). Principles of fluorescent probe design for ion recognition. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy: Probe Design and Chemical Sensing* (pp. 21–48). Boston, MA: Springer US.
- Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). *Molecular fluorescence: Principles and applications* (p. 64). John Wiley & Sons.
- Varela, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2016). Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Advances in Colloid and Interface Science*, 237, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.005>
- Wang, R., & Yu, Z. (2007). Validity and reliability of Benesi-Hildebrand method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(9), 1353-1359.

Zhang, M. Q., & Rees, D. (1999). A review of recent applications of cyclodextrins for drug discovery. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 9(2), 1697–1717.



## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Güven, F. & Ay Ü.** (2024). Ağır Metallerin İnküzyon Komplekslerine Olan Etkisinin İncelenmesi ve Oluşan İnküzyon Kompleksinin Karakterizasyonun Yapılması, *Ulusal Ege Uygulamalı Bilimler Kongresi*, İzmir, 26-30 Aralık 2024.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’nde tamamladı. 2009 yılında girdiği Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Kimya Bölümü’nden 2013 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Mezun olduğu yıldan itibaren çeşitli Kimya sektörlerinde kimyager olarak görev aldı.

