

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SCHIFF BAZI TÜREVİ YENİ KROMOJENİK LİGANDLARIN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE METAL SENSÖR
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ISSOUFOU ABDOULAYE AMADOU

DENİZLİ, KASIM - 2024

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



SCHIFF BAZI TÜREVİ YENİ KROMOJENİK LİGANDLARIN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE METAL SENSÖR
UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ISSOUFOU ABDOULAYE AMADOU

DENİZLİ, KASIM - 2024



Bu tez çalışmasında proje desteği alınmamıştır.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ISSOUFOU ABDOULAYE AMADOU

ÖZET

**SCHIFF BAZI TÜREVİ YENİ KROMOJENİK LİGANDLARIN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE METAL SENSÖR UYGULAMALARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ISSOUFOU ABDOULAYE AMADOU
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ SEVİL SÖYLEYİCİ)

DENİZLİ, KASIM - 2024

Metal iyonları çok sayıda biyolojik sistemde, çevresel süreçte ve endüstriyel uygulamada önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, bazı metal iyonlarının yüksek seviyelerinin insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle metal iyonlarının varlığını tespit edebilmek ve izleyebilmek önemlidir. Kimyasal sensörler, metal iyonlarının tespitini kolaylaştırma potansiyeli ile hızla gelişen bir teknolojik alanı temsil etmektedir.

Bu çalışmada, kromojenik özellik taşıyan Schiff bazı türevi yeni bir ligand sentezlenmiş ve sentezlenen bileşik spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Daha sonra bileşiğin bazı metal katyonları ile olan kompleksleşme özellikleri incelenmiş ve hangi metale daha çok affinite gösterdiği, kolorimetrik olarak çıplak gözle (naked-eye) ve spektrofotometrik metotlarla incelenmiştir. Bileşiğin Fe^{3+} metaline hem kolorimetrik hem de spektrokimyasal seçimli olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Metal Kompleksi, Schiff Bazı, Kromojenik Metal Sensör

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SCHIFF BASE DERIVATIVE CHROMOGENIC LIGANDS AND APPLICATIONS AS COLORIMETRIC METAL SENSOR

MSC THESIS

ISSOUFOU ABDOULAYE AMADOU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: DR. ÖĞR. ÜYESİ SEVİL SÖYLEYİCİ)

DENİZLİ, JULY 2024

Metal ions play an important role in many biological systems, environmental processes and industrial applications. However, high levels of certain metal ions have been shown to have adverse effects on human health and the environment. Therefore, it is important to be able to detect and monitor the presence of metal ions. Chemical sensors represent a rapidly developing technological field with the potential to facilitate the detection of metal ions.

In this study, a new ligand derived from a Schiff base with chromogenic properties was synthesized and the synthesized compound was characterized by spectroscopic techniques. Then, the complexation properties of the compound with some metal cations were investigated and which metal it showed more affinity to was examined colorimetrically by naked-eye and spectrophotometric methods. It was determined that the compound was selective for Fe³⁺ metal both colorimetrically and spectrochemically.

KEYWORDS: Metal Complexes, Schiff Base, Chromogenic Metal Sensors

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Schiff Bazları	2
2.2 Schiff Bazı Ligandlarının Sınıflandırılması.....	3
2.2.1 Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi	5
2.3 Schiff Bazlarının Yapısal Özellikleri.....	6
2.3.1 Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumu	6
2.3.2 Schiff Bazlarının NMR Spektroskopisi	7
2.3.3 Schiff Bazlarının UV-Vis Spektroskopisi.....	8
2.4 Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulamaları	9
2.5 Sensörler.....	10
2.5.1 Kolorimetrik Kemosensörler.....	11
2.5.2 Florometrik Kemosensörler	12
2.5.3 Elektrokimyasal Kemosensörler	12
2.6 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları... ..	14
2.6.1 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları.....	14
3. MATERYAL VE METOD.....	19
3.1 Materyal	19
3.1.1 Kullanılan Malzemeler.....	19
3.2 Metod....	19
3.2.1 2-[3-(1,3-dioxo-1,3-dihidro-2H-isoindol-2-yl)propoksi]benzaldehit(N1) Bileşiğinin Sentezi.....	20
3.2.2 2-(3-{2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy}propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) Bileşiğinin Sentezi	21
4. BULGULAR	22
4.1 Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	22
4.2 2-[3-(1,3-dioxoindol-2-il) propoksi]benzaldehit (D1) Bileşiğinin Karakterizasyonu 2-(3-{2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy}propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	22
4.2.1 4.2.2-(3-{2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy}propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	25
4.3 V-Vis Metal Seçimlilik Deneyleleri....	28
4.3.1 D2 Ligandı-Fe ³⁺ Kompleks Stokiyometrisinin (Ligand/Metal Oranı) Tayini	29
4.3.2 Farklı pH'lardaki Çözeltilerin Absorbans Değerleri	30
4.3.3 Artan Metal Konsantrasyonunda Uv-Vis Absorbans Değişimi...31	

4.3.4 Diğer Metal İyonları Varlığında Absorbans Değişimi	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	32
6. KAYNAKLAR.....	35
7. SÖZGEÇMİŐ.....	39



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı.....	2
Şekil 2.2: Schiff bazı oluşumunun açıklaması.....	2
Şekil 2.3: Tek dişli Schiff bazı.....	3
Şekil 2.4: İki dişli Schiff bazı NN donörleri.....	3
Şekil 2.5: İki dişli Schiff bazı NO donörleri.....	4
Şekil 2.6: Üç dişli Schiff bazı ONO donörler.....	4
Şekil 2.7: Üç dişli Schiff bazı NON donörler.....	4
Şekil 2.8: Tetrudentat Schiff bazı NNOO donörler.....	5
Şekil 2.9: Tetrudentat Schiff bazı NNNO donörler.....	5
Şekil 2.10: Kimyasal sensör cihazının şematik diyagramı.....	11
Şekil 2.11: Wang ve arkadaşlarının sentezlediği Cu^{2+} seçimli bileşik.....	14
Şekil 2.12: Co^{2+} ve Cu^{2+} için seçimlilik gösterdiği belirlenen Ftalazin türevi bileşik ve renk değişimi.....	15
Şekil 2.13: Schiff bazı türevi Co^{2+} seçimli türev ve UV-Vis absorpsiyon grafiği.....	16
Şekil 2.14: Cu^{2+} iyonunu seçimli bileşik ve emisyon grafiği.....	16
Şekil 2.15: Fe^{3+} iyonuna seçici bir kinolin ve bir anisidin grubu taşıyan floresan sensör.....	17
Şekil 2.16: Ni^{2+} iyonuna karşı seçici Schiff bazı türevi ve emisyon grafiği.....	17
Şekil 2.17: Zn^{2+} için kinolin bazlı bir floresan sensörü ve emisyon grafiği.....	17
Şekil 2.18: Yadav ve diğ. Cu^{2+} için naftaldehit eklenmiş sensörün sentezi, spektroskopik ve DFT uygulama grafikleri.....	18
Şekil 2.19: H2L [6,6'-(1,10)-hidrazin-1,2-diilidenbis(metaniliden))bis(2-(6-metoksi))fenol] bileşiği ve sensör çalışmalarına ait sonuçlar.....	18
Şekil 3.1: Sentez şeması.....	20
Şekil 3.2: D1 bileşiği reaksiyon şeması.....	20
Şekil 3.3: D2 bileşiğinin reaksiyon şeması.....	21
Şekil 4.1: D1.....	22
Şekil 4.2: D1 bileşiği FT-IR spektrumu.....	23
Şekil 4.3: D1 bileşiği 1H -NMR spektrumu.....	23
Şekil 4.4: D1 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.5: D1 bileşiği kütle spektrumu.....	24
Şekil 4.6: D2 bileşiği.....	25
Şekil 4.7: D2 bileşiği FT-IR. spektrumu.....	26
Şekil 4.8: D2 bileşiği 1H -NMR. spektrumu.....	26
Şekil 4.9: D2 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.10: D2 D2 bileşiği kütle spektrumu.....	27
Şekil 4.11 :D2 bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumları.....	28
Şekil 4.12 D2 bileşiğinin farklı metal tuzu çözeltileri ile alınan UV-vis Spektrumları.....	29
Şekil 4.13: Job Grafiği (2:1 Ligand:Metal).....	30
Şekil 4.14 DMSO çözeltilisinde farklı pH değerlerinde D2 ve $D2-Fe^{3+}$ kompleksinin absorpsiyon değişim grafiği (483 nm).....	30

Şekil 4.15: Artan metal konsantrasyonuna bağlı bileşğin absorpsiyon grafiği...31
Şekil 4.16: Diğer Metal İyonları Varlığında Absorbans Değişimi.....31
Şekil 5.17: Muhtemel kompleks yapısı34



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1 Bileşiklere ait değerler ve renkleri.....	29
---	----



SEMBOL LİSTESİ

TLC: İnce Tabaka Kromatografisi

EtOH: Etanol

g : Gram

mL: Mililitre

MS: Kütle Spektroskopisi

R: Alkil

M: Metal Atomu

PET: foto-indüklenmiş elektron transferi

nm: nanometre

π : pi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Pamukkale Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Hazırlanan bu çalışmamın planlaması, yürütülmesinde ilgi, teşvik ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Dr. Öğr. Ü. Sevil SÖYLEYİCİ ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme, çalışma boyunca aydınlatıcı düşünceleri, titiz yaklaşımı ve profesyonel fikirleri için herkese Teşekkürler.



1. GİRİŞ

Anorganik kimya gelişimi en hızlı ve kimyanın birçok alanında ilerlemeye katkısı olmuş kimyanın alt dallarından biridir. Bu bilim dalı, ligand olarak bilinen, metal iyonları ve elektron çifti donör molekülleri tarafından oluşturulan komplekslerin özelliklerinin incelenmesiyle ilgilidir. Koordinasyon bileşikleri inorganik kimyada çok önemli bir konuma sahiptir ve renk, yapı, kimyasal reaktivite ve manyetik özellikler dahil olmak üzere çeşitli özelliklerinden dolayı geniş bir araştırma alanına sahiptirler.

Schiff bazları, koordinasyon kimyasında önemli ligands özellikler gösterir ve bu nedenle geniş çapta araştırılmıştır. Karbonil bileşenleri ve aminlerin çeşitliliği, Schiff bazlarının çeşitliliğini artıran başlıca nedenlerdir. Bu ligantlar, metal iyonlarına elektron çiftleri vererek kompleksler oluşturur (Kuru ve diğ. 2018). Schiff bazlarının kolay sentezi, geniş kompleksleşme kapasitesi ve yüksek termal stabilitesi, hem geçiş metallerinde hem de geçiş olmayan metallerdeki komplekslerde görülen özellikleridir. Ayrıca, süblimleşme ve floresans özellikleri de gösterirler. Schiff bazlarının çok yönlülüğü, organik, inorganik, koordinasyon, biyoorganik ve çevre kimyası alanlarında çeşitli uygulamalara yol açmıştır (Gondia ve diğ. 2018). Bu kompleksler, polimer teknolojisi, tarım ve boyar maddeler gibi birçok alanda kullanılmakta ve bazı türevleri anti-tümör ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle ilaç sanayinde de yer bulmaktadır (Kuru ve diğ. 2018).

Bu çalışmada, Schiff bazı ligandı sentezlenmiş ve bu ligandın metal sensör özellikleri incelenmiştir. Schiff bazı gruplarının biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında, elde edilen bileşiğin bu özelliklerinin incelenmesi de hedeflenmektedir.

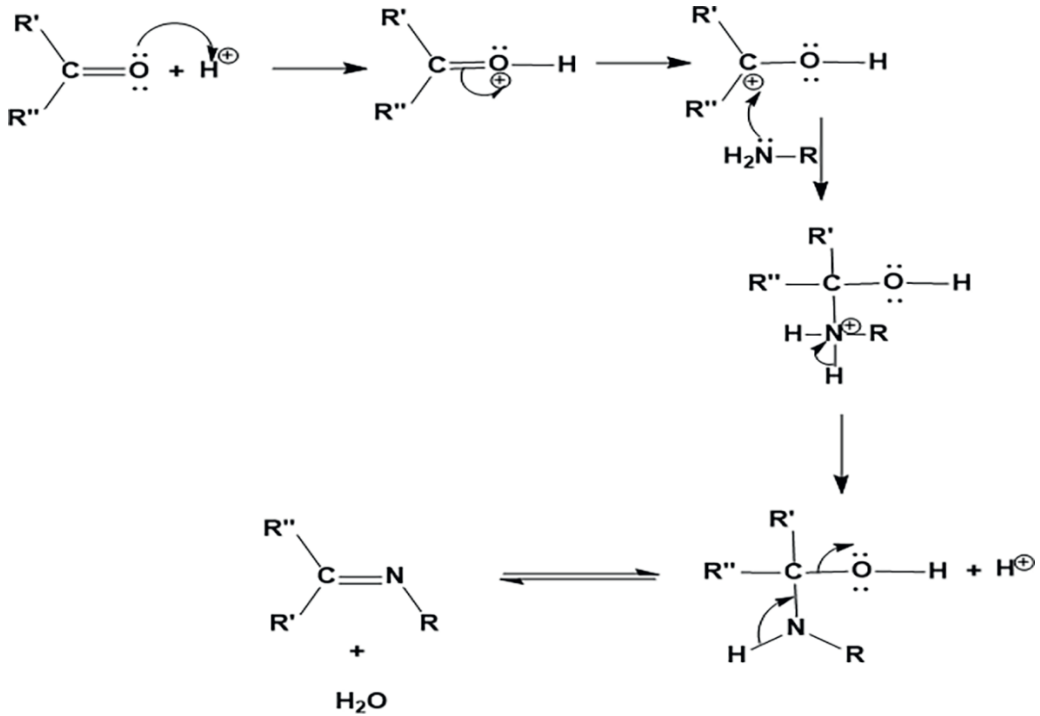
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Schiff Bazları

Schiff bazını ilk olarak 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff bildirdi. Schiff bazları, karbonil bileşikleri ve birincil aminler arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu sonucu oluşan organik moleküllerdir. Schiff bazları $R'-CR = N-R''$ genel formülüne sahip bileşiklerdir; burada R' bir alkil veya aril grubu olabilir. R aynı zamanda bir hidrojen atomu veya bir alkil ya da aril grubu olabilir. R'' ise alifatik seriden ya da aromatik. Karbonil grubu bir aldehit veya ketonun ($>C=O$) bir bileşeni olabilir. Schiff bazları azometin grubu ($>C=N-$) içerdiğinden azometin veya imin olarak da bilinirler.



Şekil 2.1: Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazı



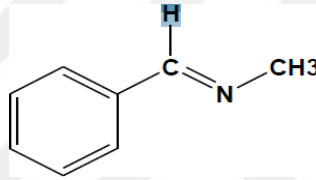
Şekil 2.2: Schiff bazı oluşumunun açıklaması.

2.2 Schiff bazı ligandlarının sınıflandırılması

Schiff bazları iki temel kritere göre sınıflandırılır: donör atomların yoğunluğu ve doğası. Ligand koordinasyon kimyasında oksijen, nitrojen, kükürt ve fosfor en sık karşılaşılan donör atomlardır. Aşağıdaki şekildeki örneklerde gösterildiği gibi Schiff bazları mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- veya çok dişli olabilir.

- **Tek dişli Schiff bazı**

Metal atomuna tek bir bağlanma bölgesi olan bir moleküldür ve merkezi metale bağ yapmayan bir çift verir ve bağ oluşturur. Bu temel, aşağıdaki örnekle, yani metilaminin benzaldehit ile reaksiyonu ve ardından dehidrasyon ile gösterilmektedir.

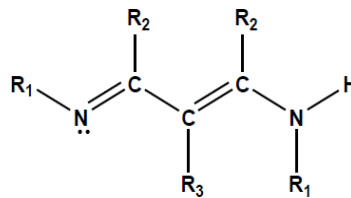


Şekil 2.3: Tek dişli Schiff bazı

- **İki dişli Schiff bazı**

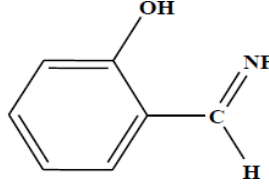
Çeşitli Schiff bazı türleri vardır:

a) NN tipi donörler:



Şekil 2.4: İki dişli Schiff bazı NN donörleri.

b) Tip NO donörler:

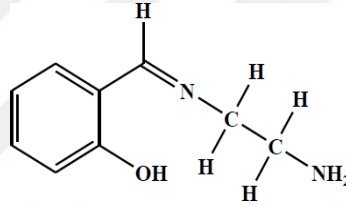


Şekil 2.5: İki dişli Schiff bazı NO donörleri (Mokhnache ve diğ. 2020).

- **Üç dişli Schiff bazı**

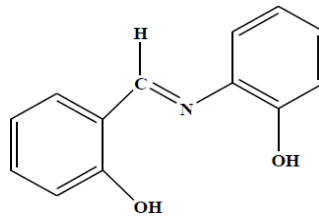
Koordinasyon kimyasında tridentat ligandların kullanımı, şelat etkisinden yararlanan geçiş metallerini ve donör elementleri stabilize etmek için kolay bir yol sağlar etkisi.

a) **Tip ONO donörler:**



Şekil 2.6: Üç dişli Schiff bazı ONO donörler.

b) **Tip NON donörler:**

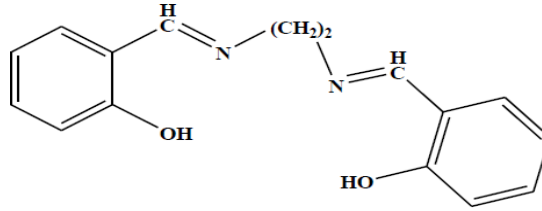


Şekil 2.7: Üç dişli Schiff bazı NON donörler

- **Tetradentat Schiff bazı**

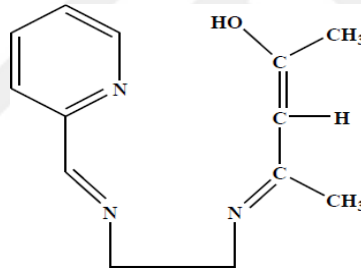
Tetradentat Schiff bazları kompleks elde etmek için en çok çalışılanlardır çünkü metal iyonlarını şelatlamak için büyük bir yeteneğe sahiptirler ve oluşan kompleksler göreceli yapıları tarafından stabilize edilirler

Tip NNOO donörler:



Şekil 2.8: Tetradentat Schiff bazı NNOO donörler.

a) Tip NNNO donörler:



Şekil 2.9: Tetradentat Schiff bazı NNNO donörler.

2.2.1 Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

Schiff bazları organik kimya alanında geniş bir sentetik uygulama alanına sahiptir. Schiff bazlarının asit anhidritler, asit klorürler ve siyanürler tarafından oksidasyonu, nitrojen atomuna bir saldırı ile sonuçlanır ve bu da, açıl ajanının karbon-nitrojen çift bağına net bir şekilde eklenmesine yol açar. Bu tip reaksiyonlar doğal ürünlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Desai ve diğ. 2003). Schiff bazlarının, enzimin substratta bulunan bir amino veya karbonil grubu ile etkileşime girdiği çok sayıda enzimatik reaksiyonda önemli bir rol oynadığına inanılmaktadır. En önemli katalitik mekanizmalardan biri, enzimdeki birincil aminin, tipik olarak bir lizin

kalıntısının, bir imino veya Schiff bazı oluşturmak üzere substratın karbonil grubu ile yoğunlaşmasını içeren biyokimyasal işlemdir.

2.3 Schiff bazlarının yapısal özellikleri

2.3.1 Schiff bazlarının FT-IR spektrumu

Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimi, kızılötesi spektrumda en belirgin tepe noktasıdır. Ayrıca, O-H ve C-H gerilme titreşimleri de görülür. C=N zirvesi genellikle 1650-1615 cm^{-1} aralığında orta veya güçlü bir absorpsiyon bantı oluşturur (Jeong ve diğ. 1996). Aromatik C-H titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} , alifatik C-H grupları ise 3000-2800 cm^{-1} aralığında bulunur. O-H fonksiyonel grupları 3428-3325 cm^{-1} bandlarında gözlemlenir; bu bölgelerde hidrojen bağları varlığı genellikle bantların bozulmasına neden olur (Kogan ve diğ. 1934). Aromatik halkaların karakteristik titreşimleri 1500-1400 cm^{-1} , 1100-1050 cm^{-1} ve 900-700 cm^{-1} aralığındadır. C=O grubuna ait gerilme titreşim frekansları 1700-1740 cm^{-1} aralığında, aromatik C=C grubuna ait gerilme titreşimleri 1600-1565 cm^{-1} ve C-C gerilme titreşimleri 1510-1400 cm^{-1} bölgelerinde gözlemlenir. Schiff bazlarının oluşumu, karakteristik N-H bantlarının yokluğunda gerçekleşir (Aranha ve diğ. 2018).

Schiff bazı ligandlarının bazı IR spektrumlarında karakteristik piklerin ya kaybolduğu ya da yer değiştirdiği gözlemlendi. Açıklamak gerekirse, C=N titreşim zirveleri, özellikle kompleksin oluşumunun ardından dalga sayısına göre 10 ila 25 cm^{-1} arasında değişme kapasitesini gösterdi. Bu fenomen, azometin grubu ile metal merkezi arasındaki çift bağla ilişkili elektron yoğunluğundaki azalmaya atfedilebilir. Eş zamanlı olarak kompleksin oluşumu, ligandın kızılötesi spektrumunda başlangıçta tespit edilemeyen tepe noktalarının ortaya çıkmasına yol açtı. Bu zirvelerin, azometin grubundaki metal ve nitrojen arasındaki bağın titreşimini temsil ettiği varsayılmaktadır.

Çalışmalarda sentezlenen Cu(II) kompleksinin IR spektrumları incelendiğinde, ligandın C=N titreşim zirvesinin 1632 cm^{-1} olduğu ve metal kompleksinde bu zirvenin 1625 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu kayma, metal iyonu ile ligandın elektron

veren N atomları arasındaki güçlü bağı bir sonucu olarak ortaya çıkar ve kompleksin oluşumunu gösterir (Kogan ve diğ.1934).

2.3.2 Schiff bazlarının Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi

Schiff bazları, spektroskopik özellikleri, biyokimyasal özellikleri ve analitik uygulamalardaki önemleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Aranha ve diğ. 2018). Schiff bazlarının ^1H NMR spektrumlarında, azometin grubunu içeren Schiff bazlarında R-CH=N şeklinde belirgin bir pik gözlemlenir. Aromatik azometinlerin NMR analizlerinde, azot ve hidroksi grupları arasındaki hidrojen bağı önemli bir rol oynar.

Nükleer manyetik rezonans spektrumları, azometinlerin aromatik aldehit halkasında para bulunduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerin süstitüsüyonu nedeniyle azometin protonunun kimyasal kaymasını değiştirir (Kurşunlu ve diğ. 2008).

$^1\text{H-NMR}$ ile iminlerin ve türevlerinin oluşumunda bunlara bağlanmış olan grupların kimyasal kayma değerleri bulunabilir. İmin protonunun piki, alt alanda bir tek parça olarak ayrılır. İmin protonunun kimyasal kayma değeri bileşiğe bağlı aromatik gruplara göre daha yüksektir (Jeong ve diğ. 1996).

Schiff bazı sentezinin uygulanması, çeşitli fonksiyonel grupların manyetik alan yoğunluklarında değişikliklere neden olacak ve bunlar daha sonra farklı manyetik alan yoğunluklarında rezonansa girecektir. Genel olarak imin grubu ile proton bağlanması 7 ila 8 ppm arasında bir rezonans sergiler. Bir birincil aminin aldehit ile yoğunlaşmasında, Aldehit grubuna ait protonun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değeri imin protonundan farklıdır. Aromatik aldehit protonları 9 ila 10 ppm'de pik değeri göstermektedir. Azometin protonları ise 7-8 ppm'de rezonans piki vermektedir. Bazı durumlarda, metal içeren kompleksler oksijen atomu aracılığıyla birleşir ve hidrojen atomunun hidroksil grubundan kopar. Kompleksin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Schiff bazıyla ilişkili ayırt edici tepe görünmeyecektir. Bir metal kompleksinin oluşumu, tipik olarak $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $-\text{OH}$ ve $-\text{SH}$ gibi elektron veren gruplara karşılık gelen tepe noktalarının yokluğuyla gösterilir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinde kimyasal kayma, karbon atomunun hibritleşme türüne ve indüktif,

mezomerik ve rezonans etki gibi elektronik etkilere bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal kayma değerleri (sp^2 , sp veya sp^3) hibridizasyon türüne göre iki ana faktör tarafından belirlenir. Sp hibrit karbon atomları genellikle 70 ila 90 ppm'de rezonansa girer, ancak sp^2 karbon atomları -10 ila 90 ppm'de rezonansa girer. Sp^3 hibrit tipine ait karbonların (karbonil, imin ve karbonil) kimyasal kayma değerleri açıktır. Olefin grubu karbonlar 110-150 ppm'de, aldehit grubu karbonlar 220 ppm'de ve imin karbonları 150-180 ppm'de rezonansa girer (Kogan ve diğ. 1934).

2.3.3 Schiff bazlarının UV-Vis spektroskopisi

Schiff bazlarının yapısal özellikleri, UV-Vis spektroskopi ile analiz edilir. Organik bileşikler, görünür ışık spektrumunda 400-780 nm ve ultraviyole ışık spektrumunda 160-400 nm aralığında absorpsiyon gösterirler (Bal ve diğ. 2010). Çözeltinin absorpsansı (A) veya geçirgenliği (T), bu dalga boyları aralığında moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak belirlenir. Bu ölçümler, moleküllerin bağ elektronlarının uyarılmasını, fonksiyonel grupların tespitini ve bileşiklerin kantitatif analizini sağlar.

Organik moleküller, dört tür elektronik geçiş içerir: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, ve $n \rightarrow \pi^*$. Schiff bazlarında, özellikle C=N grubu zayıf bir kromofor olduğundan, bu geçişler genellikle ultraviyole bölgede gözlemlenir. Özellikle:

- $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri 260-400 nm aralığında,
- $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 200-280 nm aralığında,
- Karakteristik hidrojen bağları 400 nm civarında gözlemlenir.

2.4 Schiff bazları ve metal komplekslerinin uygulamaları

Son yıllarda araştırmacılar, Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin kimya alanındaki geniş uygulama potansiyeli nedeniyle sentezi ve karakterizasyonuna büyük önem vermektedir. Bu bileşikler analitik kimya, homojen ve heterojen kataliz, ilaç kimyası, tıp ve biyoteknoloji gibi farklı disiplinlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Schiff bazları, özellikle metal iyonlarına karşı duyarlılıkları

nedeniyle analitik sensörlerde, biyosensörlerde ve katalizör olarak önemli bir yere sahiptir. Bu uygulamalar sadece laboratuvar ölçeğinde sınırlı kalmayıp, endüstriyel süreçlere de entegre edilmiştir. Böylece, Schiff bazları ve metal kompleksleri, araştırma dünyasında sıklıkla tercih edilen, yenilikçi ve çok yönlü sistemler arasında yerini almıştır.

- **Kimyasal sentez**

Schiff bazları sıklıkla reaksiyon ara ürünleri olarak kullanılır ve metal kompleksleri oksidasyon, indirgeme, epoksidasyon, hidroliz ve spesifik ayrışma veya bozunma reaksiyonları dahil olmak üzere çok sayıda reaksiyonda katalizör görevi görür

- **Analitik Kimya**

Schiff bazları, bir karışımda bulunan belirli metal iyonlarının ayrılmasını kolaylaştırmak için titrasyonlarda ve çöktürmelerde kullanılır. Bu teknik metalurji alanında da kullanılmaktadır.

- **Teknoloji alanları (farmakoloji, tıp ve biyoloji)**

Schiff bazları antibakteriyel, antifungal ve tümör önleyici özelliklere sahiptir. Gerçekten de, Schiff bazları ve kobalt ve demir kompleksleri, amino asitlerden elde edildiğinde *S. aureus*, *B. subtilis* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyel özellikler göstermiştir. Bununla birlikte, furfural ve semikarbazit bazlarından elde edilen Schiff bazlarından bazı Zn(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri, çeşitli patojen bakterilere karşı antibakteriyel özellikler göstermiştir.

- **Kantitatif Analiz/spektrofotometri**

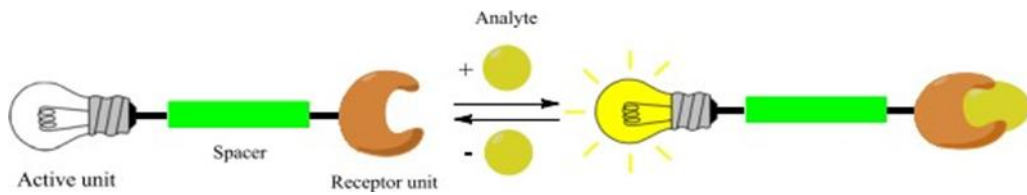
Metal iyonlarının kalitatif ve kantitatif tespiti için bir dizi Schiff baz ligandı kullanılmaktadır. Schiff bazlı ligandlar (spektrofotometri, florometri, potansiyometri, çözücü ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, yüksek performanslı sıvı kromatografisi) kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının tespit edilmesiyle ilgili tüm

işlemlerde kompleksleşme, pH, katyon boyutu, ligand yapısı ve sıcaklığa bağlı olan gerekli bir adımdır.

2.5 Sensörler

Günümüzde sensörler, günlük yaşamın birçok alanında vazgeçilmez araçlardır. Sensör, çevredeki fiziksel bir etkileşimi veya değişimi algılayarak bu bilgiyi elektriksel ya da optik bir sinyale dönüştüren bir ayardır. Örneğin, termetreler sıcaklık değişimlerini, duman alarmları yanıcı gazları ve pH metreler ise çözeltinin asidik veya bazik yapısını ölçer. Kimyasal sensörler ise özellikle kimyasal analizlerde önemlidir. Bu cihazlar, bir numunedeki belirli bir bileşimin konsantrasyonunu veya numunenin toplam bileşimini algılayarak bu veriyi bir sinyale dönüştürür. Böylece kimyasal sensörler, örneğin bir reaksiyon ortamındaki iyon yoğunluğunu ya da gaz konsantrasyonunu analiz etmemizi sağlar (Hulanicki ve diğ. 1991).

Temel olarak, bir sensörü oluşturan üç bileşen vardır: Bir reseptör, bir ara parça ve bir aktif birim (Şekil 2.10). Seçici analit bağlanmasından bir reseptör sorumludur. Başka bir deyişle, seçici reseptör ilgilenilen analiti tanımlama yeteneğine sahiptir. Ara parça, tanıma elemanı hakkında kimyasal bilgi taşıyan enerjiyi ölçülebilir bir sinyale dönüştürebilen bir cihazdır. Aktif birime gelince, özellikleri analit bağlandığında değişmeli ve tanıma olayını bildirmekten sorumlu olmalıdır (Martinez-Máñez ve diğ. 2003).



Şekil 2.10: Kimyasal sensör cihazının şematik diyagramı.

Genel olarak kemosensörler üç türe ayrılabilir:

- Kolorimetrik kemosensörler
- Florometrik kemosensörler
- Elektrokimyasal kemosensörler

Kolorimetrik kemosensörler, analit ile sensör arasındaki etkileşim sonucu oluşan renk değişikliğine dayanan bir analiz yöntemidir. Örneğin, H⁺ iyonları ile renk değiştiren turnusol kağıdı buna klasik bir örnektir. Floresan kemosensörler ise analitin sensör molekülüne bağlanması sonucu emisyon yoğunluğunda meydana gelen değişiklikleri kullanarak analiz sağlar. Elektrokimyasal kemosensörlerde ise analit sensör ünitesine bağlandığında oksidasyon veya redüksiyon potansiyelinde bir değişiklik meydana gelir. Bu çalışmada, özellikle katyon ve anyonların tespiti için kolorimetrik ve florometrik kemosensörlere odaklanılacaktır. Bu sensörler, iyonların seçici ve hassas bir şekilde tespit edilmesi için etkili araçlardır.

2.5.1 Kolorimetrik Sensör

Kolorimetrik kemosensörler, sensör ile belirli bir hedef analit arasındaki spesifik etkileşim sonucu oluşan absorbans değişimiyle renk değişikliği gösteren bir analiz yöntemidir. Bu renk değişikliği, analitin varlığına ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak seçici bir şekilde gerçekleşir. Örneğin, H⁺ iyonlarının varlığında renk değiştiren turnusol kağıdı klasik bir kolorimetrik sensör örneğidir. Benzer şekilde, asidik ortamda renksiz olan ancak bazik çözeltide eflatun rengine dönüşen fenolftalein, bir asit-baz indikatörü olarak görev yaparak ortamın pH derecesine duyarlı bir renk değişimi sergiler. Bu tür kemosensörler, özellikle belirli iyonların veya moleküllerin hızlı ve görsel tespiti için oldukça kullanışlıdır.

Supramoleküler yaklaşımlara dayalı olarak hem katyonların hem de anyonların kolorimetrik tayini uzun yıllar önce popüler hale gelmiştir. İyonların tespiti için mevcut yöntemler arasında, kolorimetrik yöntem en kolay kullanılan, hem kalitatif hem de kantitatif bilgi sunmanın en ekonomik yoludur. Cheng ve çalışma arkadaşları, İç Yük Transferi (ICT) mekanizmasına dayalı olarak Hg²⁺ iyonlarının açık sarıdan koyu kırmızıya tanınması için azobenzen parçalı bir reseptör tasarlamışlardır (Cheng ve diğ. 2006). Narayanaswamy ve arkadaşları ise Cu²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarını soluk sarıdan mora kadar tespit etmek için aldazin bazlı bir kolorimetrik kemosensör geliştirmiştir (Narayanaswamy ve diğ. 2012). Çıplak gözle gözlemlenebilen bu renk değişimi, herhangi bir spektroskopik cihaz gerektirmeksizin belirli bir analitin varlığının anında anlaşılmasını sağlar.

2.5.2 Florometrik Kemosensör

Belirli moleküllerin ve iyonların floresan tespiti, ucuz, son derece hassas, kullanımını kolay olması ve ayrıca tıp, analitik, endüstriyel ve çevre kimyası alanındaki önemi nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

Bir floresan algılama yaklaşımında, genellikle bir florofor floresan değildir ve analit molekülü kendisine bağlandığında bilgiyi optik sinyale dönüştüren bir sinyal dönüştürücü görevi görür. Tanıma parçası veya iyonofor için, hidrojen bağı, metal kompleksleşmesi, π - π istiflenmesi, hidrofobik kuvvetler ve elektrostatik etkileşimler gibi kovalent olmayan bağlara dayalı olarak analitlerle etkileşim seçiciliğini ve hassasiyetini belirler. Çok sayıda kimyasal ve biyokimyasal analit floresan yöntemleriyle tespit edilebilir: katyonlar, anyonlar, nötr moleküller ve gazlar.

2.5.3 Elektrokimyasal Sensörler

Wilson ve Janata, elektrokimyasal sensörler için Potansiyometrik (voltaj), amperometrik (akım) ve kondüktometrik sensörler şeklinde üç grup oluşturdu. Bu sensörler, gaz ve buhar formundaki analitlerin saptanmasına olanak tanımaktadır. (Wilson ve diğ. 1995, Janata ve diğ. 1992). Kondüktometrik Sensörler, üç farklı sensör türünü ele alır. İlk tür, kondüktif polimer elektrodu, kimyasallara maruz kaldığında direncini değiştirebilen polimer absorpsiyon sensörleridir. İkinci tip ise katalitik damla sensörlerdir. Bu sensörler, hidrokarbon buharlarının kolayca tutuşabilmesi için daha yüksek sıcaklıklar gerektirir ve aktif maddenin direncini değiştirir. Son olarak da metal oksit yarı-iletken sensörler üçüncü tiptir. Bu tür sensörler, oksijenin kısmi basıncında meydana gelen değişiklikleri izlemek için yüksek sıcaklıklar ister. Bunun nedeni, yarı iletkenin direncini değiştiren kolay tutuşabilen kimyasal buharlarıdır (Clifford ve diğ. 2001). Kimyasalların buhar formunda tespit edilmesi amacıyla polimerik absorpsiyon kullanımını son yıllarda ortaya çıkmıştır. Bu tür polimer absorpsiyon sensörleri veya kemirezistörler, katı elektrot olarak davranırlar ve kimyasal olarak absorbanlara bağlıdır. Kimyasal buharlar absorbanla etkileşime girdiğinde, absorban polimer içine hapsedilir ve şişmeye sebep olur. Ölçülebilir ve kaydedilebilir veriler, polimerin şişmesi ve elektrotun direncinde meydana gelen değişikliklerdir. Şişme büyüklüğü, absorban ile etkileşime giren buhar derişimine derişimine bağlıdır. Yüksek

derişimlerde bazı gecikmeler görülebilir, ancak işlem iki yönlüdür (Clifford ve diğ. 2001). Katalitik damla sensörleri, havada bulunan metan gibi gazları bulmak için kullanılmıştır. Katalitik damla sensörler, hem aktif hem de pasif bileşenlerden oluşur. Aktif bileşen platin gibi bir katalizör, pasif bileşen ise inert bir cam ile kaplanmıştır. Her iki parça da 300 °C'den 800 °C'ye kadar ısıtılır ve kolayca tutuşabilen metan gibi gazlar temas ettiğinde aktif maddenin sıcaklığı artar ve buhar yanmaya başlar. Bu nedenle platin bobinin direnci değişir. İki elementin direncini belirlemek için kullanılan wheatstone köprüsüne bağlıdır. Bu nedenle, voltajdaki değişimi ölçerek direnç değişimini hesaplar (Clifford ve diğ. 2001). Metal-oksit yarı iletken (MOS) sensörlerde, kalay oksit, ısı ve basınç yoluyla küçük bir seramik tüpte sinterlenir. Sensörün çalışma sıcaklığı ve metal oksit türevinin bileşiminin çeşitliliği, farklı yanıcı gazların varlığını göstermektedir (Clifford ve ark, 2001).

Potansiyometrik ve amperometrik sensörlerde, kaplama olarak kimyasal...reaktanlar içeren elektrokimyasal hücrelerden yararlanır. Reaktanlar anot ve katotla etkileşir. Anotta oksidasyon katotta redüksiyon olur. Negatif iyonlar anoda, pozitif iyonlar katoda hareket eder. Katotta redüklenebilen gazlar toplanır. Potansiyometrik hesaplamalar sıfıra yakın akımlarda gerçekleştirilir. Amperometrik sensörler, sıfır oksijen derişiminde katot yüzeyinde dışarıdan bir hücre voltaj ayarlayıcısı kullanılarak çalışır (Clifford ve diğ. 2001).

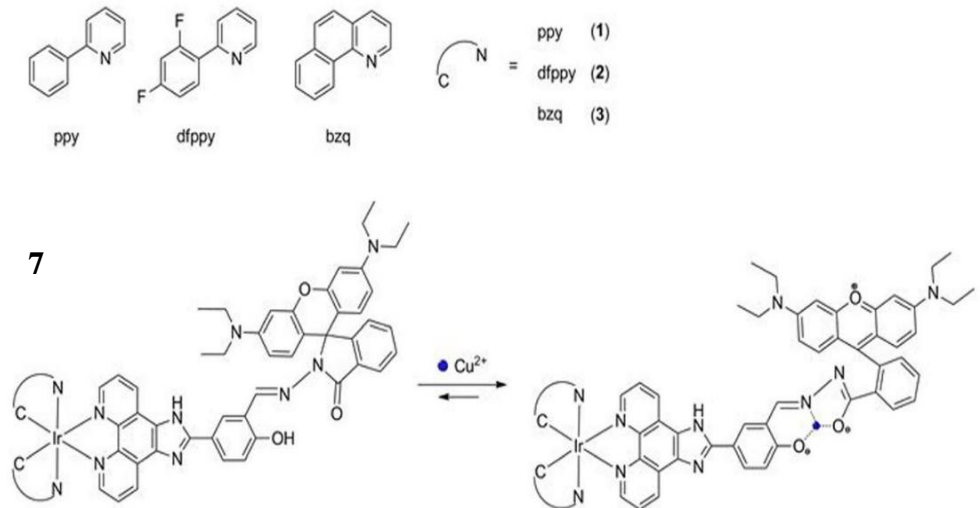
2.6 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları

2.6.1 Uygulama Alanları ve Literatür Çalışmaları

Schiff bazları, metal sensör uygulamalarında oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Bu tür ligandlar, çeşitli metal iyonlarını tespit etmek için kullanılır ve çevresel, endüstriyel ve biyolojik sistemlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Schiff bazları, metal iyonları ile spesifik etkileşimler sonucu renk değişiklikleri veya floresans özellikleri sergileyerek, ağır metaller gibi kirleticilerin hızlı ve hassas bir şekilde tespit edilmesini sağlar. Bu özellikleri, analitik kimya alanında geniş çapta uygulamalara olanak tanır.

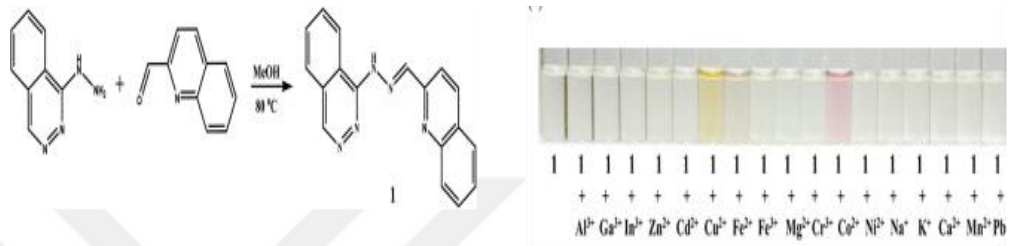
Sensörler, bir nesne veya enerji ile etkileşime girip ölçülebilir bir sinyal üreten cihazlardır. Son yıllarda, çevresel değişikliklere yanıt verebilen akıllı materyallere olan ilgi artmıştır. Bu materyaller mühendislik, biyoteknoloji, ilaç taşınımı gibi alanlarda kullanılır. Nano ölçekte, supramoleküller ve küçük moleküller sensör olarak işlev görebilir (Şaki, 2004). Optik kemosensörler, genellikle üç bileşenden oluşur: algılayıcı grup (reseptör), sinyal grubu (kromojenik veya florojenik) ve bu grupları bağlayan bir yapı. Kolorimetrik sensörler, pahalı ekipman gerektirmeden çıplak gözle analiz yapma imkânı sunar ve bu nedenle metal iyonlarının tespiti için tercih edilir (Bashandy ve diğ. 2016).

Bu çalışmada, diazo ve Schiff bazları içeren ligandların sentezi ve metal sensör özellikleri incelenecektir. Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri de değerlendirilecektir. Çevresel ve biyolojik önemli iyonların algılanması için yapay alıcılar geliştirilmektedir ve kolorimetrik sensörler bu alanda önemli bir rol oynamaktadır (Kaur & Kumar, 2010). Kolorimetrik sensörlerde renk değişimleri, metal iyonlarının etkisiyle gerçekleşir (Kaur & Kumar, 2011). Wang ve arkadaşları, Cu^{2+} iyonlarını tespit etmek için yüksek hassasiyetli yeni bir iridyum(III) kompleksi sentezlemişlerdir (Wang et diğ. 2014).



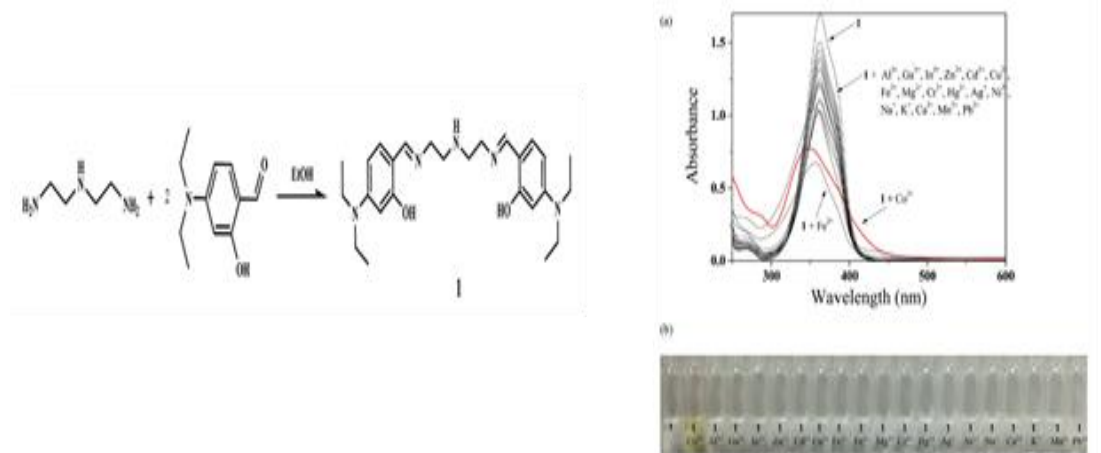
Şekil 2.11: Wang ve arkadaşlarının sentezlediği Cu^{2+} seçimli bileşik.

Lee ve ekibi, Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını tespit edebilen ftalazin yapı içeren bir kemosensör geliştirmiştir. Sensör, sulu çözeltide rengini soluk sarıdan pembeye ve turuncuya değiştirir. Kompleksleşme oranı 2:1 olarak belirlenmiştir (Lee ve diğ. 2015).



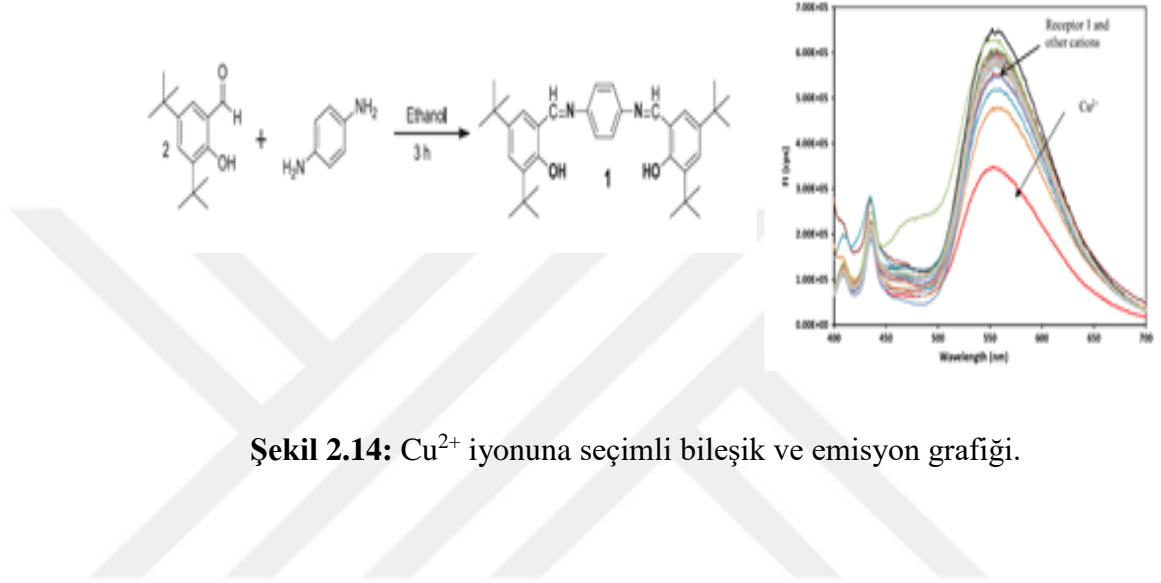
Şekil 2.12: Co^{2+} ve Cu^{2+} için seçimlilik gösterdiği belirlenen Ftalazin türevi bileşik ve renk değişimi.

Lee ve ekibi, 1,4-dietilaminosalisilaldehit ve dietilentriamin ile basit bir kolorimetrik kemosensör geliştirmiştir. Bu sensör, Co^{2+} varlığında renksizden sarıya değişir ve 1:1 stokiyometrik bir sistemle çalışır (Lee ve diğ. 2016).



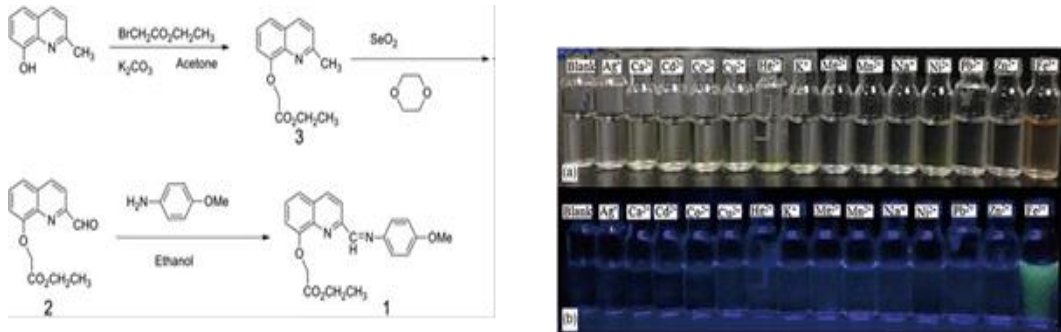
Şekil 2.13: Schiff bazı türevi Co^{2+} seçimli türev ve UV-Vis absorpsiyon grafiği

Torawane ve ekibi, yeni bir Schiff bazı reseptörü sentezlemiş ve bu reseptörün floresan söndürme yoluyla Cu^{2+} iyonunu seçici olarak tespit ettiğini, diğer metal iyonlarının algılamayı engellemediğini göstermiştir (Torawane ve diğ. 2017).



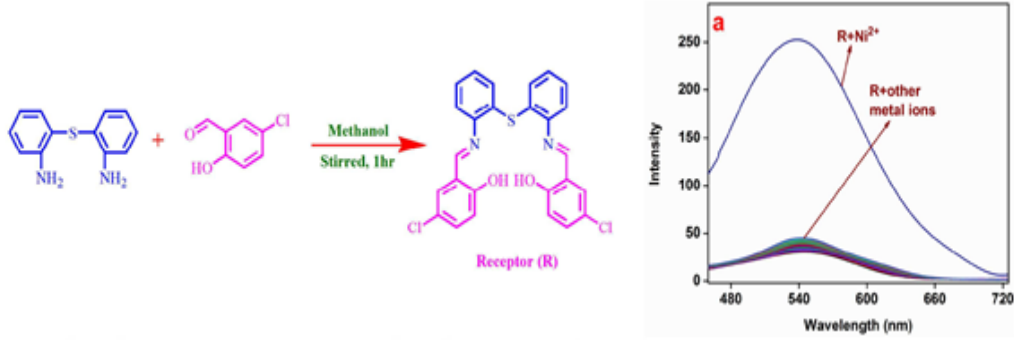
Şekil 2.14: Cu^{2+} iyonuna seçimli bileşik ve emisyon grafiği.

Fe^{3+} iyonuna seçici bir floresan sensör geliştirilmiş ve bu sensör, PET davranışı gösterir. Kinolin ve anisidin grupları taşıyan sensör, karmaşık numunelerde yüksek seçicilik sağlar (Li ve diğ. 2017).



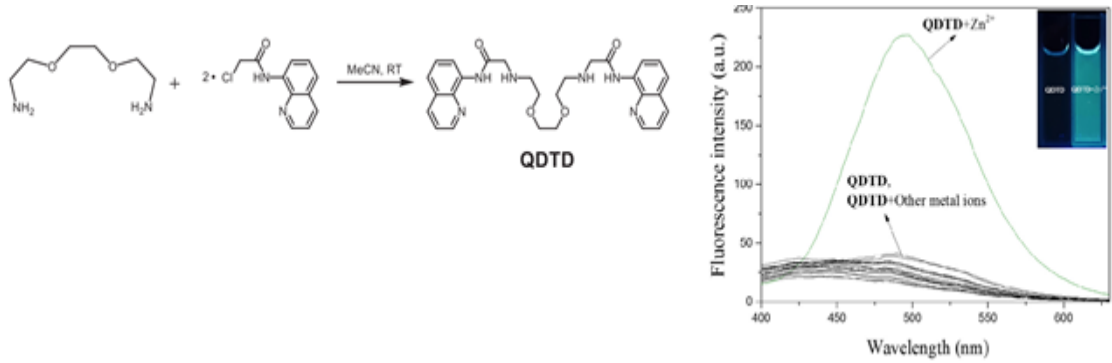
Şekil 2.15: Fe^{3+} iyonuna seçici bir kinolin ve bir anisidin grubu taşıyan floresan sensör.

Yeni bir "off-on-off" kolorimetrik ve floresan reseptör, Ni^{2+} iyonunu seçici olarak algılayacak şekilde sentezlenmiş ve 1H NMR, ^{13}C NMR ve ESI-MS ile karakterize edilmiştir. HeLa hücrelerinde etkinliği test edilmiştir (Vinoth Kumar ve diğ. 2018).



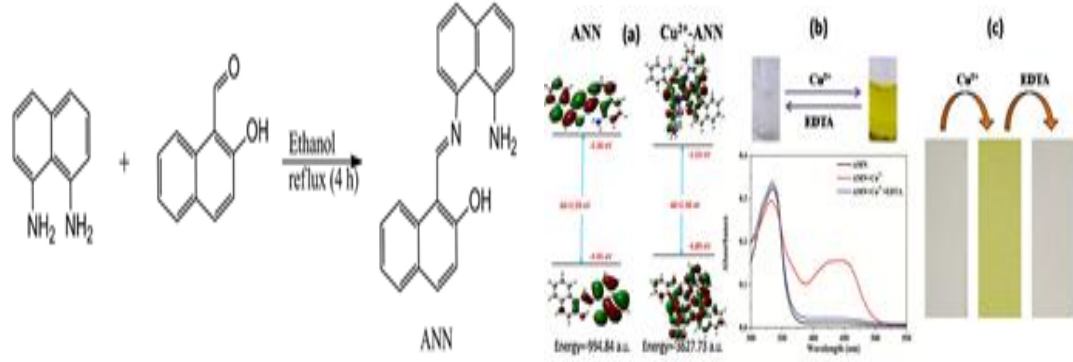
Şekil 2.16: Ni^{2+} iyonuna karşı seçici Schiff bazı türevi ve emisyon grafiği.

Chae ve ekibi, Zn^{2+} için kinolin bazlı bir floresan sensör olan QDTD'yi geliştirmiştir. Ayrıca, QDTD'nin Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları üzerindeki hücre geçirgenliği, HeLa hücreleri ve zebra balıkları kullanılarak incelenmiştir (Chae ve diğ. 2019).



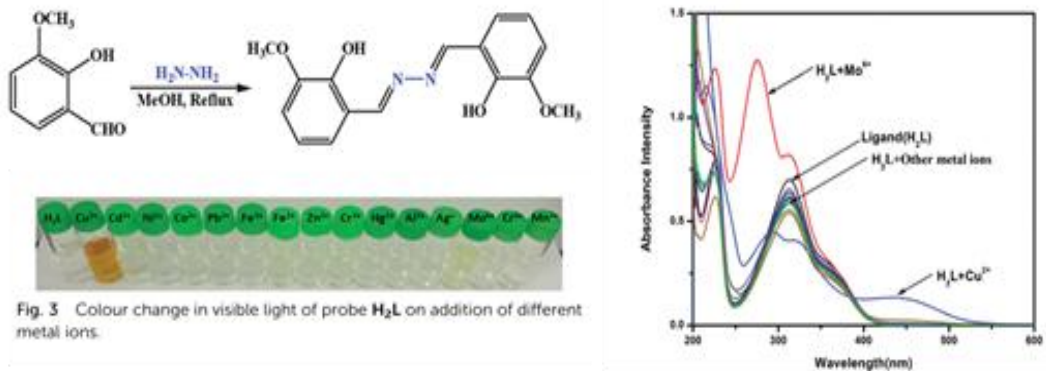
Şekil 2.17: Zn^{2+} için kinolin bazlı bir floresan sensörü ve emisyon grafiği

Bir çalışmada, naftaldehit eklenmiş bir sensör sentezlenmiş ve spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Sensör, sulu etanol çözeltisinde Cu^{2+} iyonuna karşı kromojenik seçicilik göstermiş ve Cu^{2+} ile 1:2 (M) stokiyometrik etkileşimde bulunmuştur (Yadav ve diğ. 2021).



Şekil 2.18: Yadav ve diğ.(2021) Cu^{2+} için naftaldehit eklenmiş sensörün sentezi, spektroskopik ve DFT uygulama grafikleri.

H2L bileşiği (6,6'-((1,10)-hidrazin-1,2-diilidenbis(metaniliden))bis(2-(6-metoksi))fenol)), sulu çözeltide Cu^{2+} iyonuna karşı seçicilik göstermiştir. Sentez yöntemi basit ve çevre dostudur. Bileşiğin yapısı XRD, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve ESI-MS ile karakterize edilmiştir. H2L, Cu^{2+} ile renksizden yoğun sarıya renk değişimi sergilemiştir ve etkileşimler çeşitli tekniklerle incelenmiştir (Sahu ve diğ. 2022).



Şekil 2.19: H2L [6,6'-((1,10)-hidrazin-1,2-diilidenbis(metaniliden))bis(2-(6-metoksi))fenol] bileşiği ve sensör çalışmalarına ait sonuçlar.

3. METARYAL VE METOD

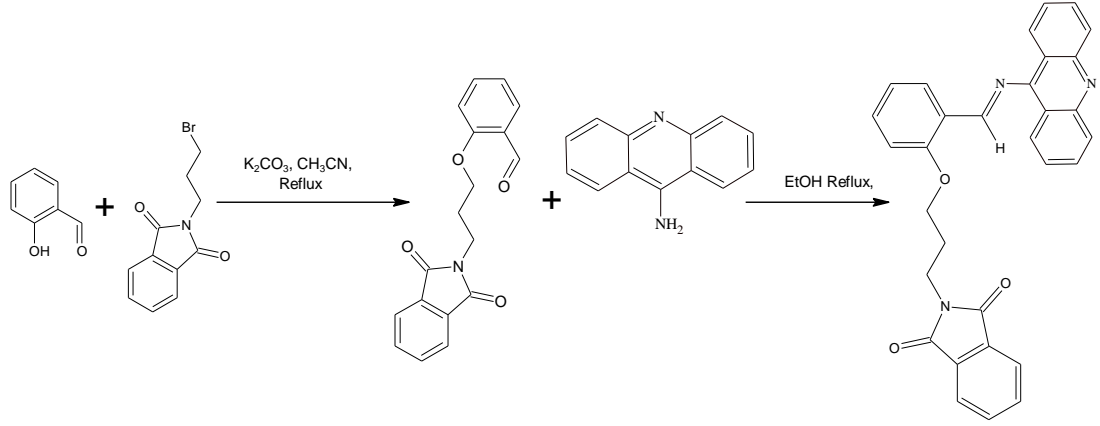
3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Malzemeler

Kimyasallar, yurt dışı ve yerli firmalardan temin edilmiştir. Deneyler, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. NMR ve kütle spektrometrisi gibi analizler için dışarıdan hizmet alımı yapılmıştır. Diğer spektroskopik ölçümler ise PAÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer UA-TR Two-Spectrometer IR Spektrometresi, Shimadzu-1601 UV-Vis Spektrofotometresi ve erime noktası tayini için Stuart melting point (SMP30) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2 Metot

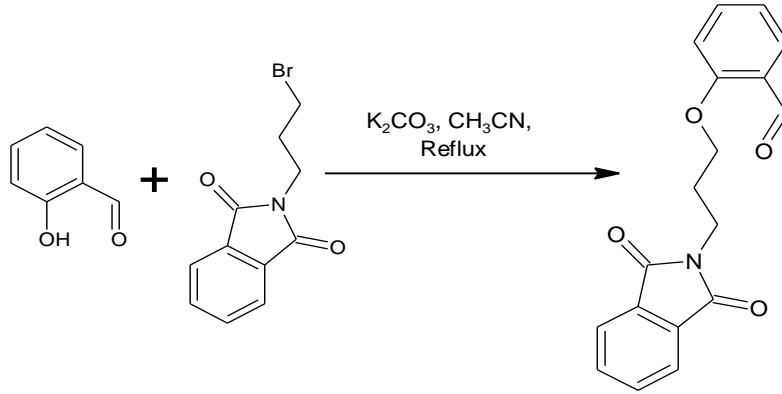
Çalışmada kromojenik özellik taşıyan Schiff bazı türevi yeni ligandın sentezi karakterizasyonu ve bileşiğin metal katyonları ile olan kompleksleşme özellikleri incelenerek bazı alkali, toprak alkali ve geçiş metallerine karşı gösterdikleri seçici algılamalarıyla kemosensörlerde kullanım özellikleri incelenmiştir. İlk olarak salisilaldehit N-(3-bromopropil)ftalimit ile türevlendirilmiş ve 2-[3-(1,3-dioksoizoindol-2-il)propoksi]benzaldehit (D1) elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin 9-amino akridin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı ligandı 2-(3-{2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy}propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) sentezlenmiştir. Bileşiğin sentez basamakları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Sentez şeması

3.2.1 2-[3-(1,3-dioksizoindol-2-il)propoksi]benzaldehit (D1) Bileşiğinin Sentezi

D1 bileşiği daha önce literatürde yer alan yöntemle sentezlenmiştir ve reaksiyon şekil 3.2’de gösterilmiştir.

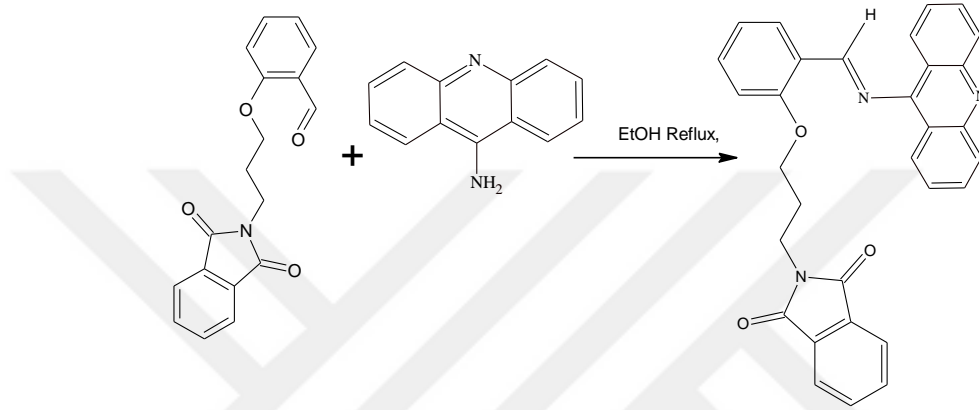


Şekil 3.2 D1 bileşiği reaksiyon şeması

İki boyunlu ve yuvarlak dipli 250 mL’lik balonda 0,2 gr (0,74 mmol) N-(3-bromopropil)ftalimit bileşiği 50 ml asetonitrilde çözüldü. Çözeltiyeye önce 0,11 gr (0,79 mmol) potasyum karbonat eklendi ve çözelti ısıtılmaya başlandı. Isınan karışıma 0,08 ml (0,74 mmol) salisilaldehit eklendi ve beyaz bulanma gözlemlendi. Reaksiyon 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak devam ettirildi ve ince tabaka kromatografisi (2:1 diklorometan:hekzan) ile takip edildi. Süre sonunda çözücü evapore edildi. Elde edilen

krem renkli kalıntı üzerine 25 ml diklorometan ilave edilerek elde edilen çözelti 2x25 ml saf su ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ ile kurutuldu. Karışım süzöldü ve organik faz kristallenmeye bırakıldı. 24 saat sonunda parlak krem rengi kristaller elde edildi.

3.2.2 2-(3-{2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy}propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) Bileşiminin Sentezi



Şekil 3.3 D2 bileşiminin reaksiyon şeması

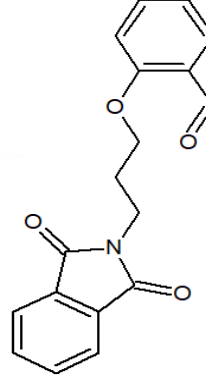
0,1 gr (0,32 mmol) D1 tek boyunlu ve yuvarlak dipli 50 ml lik balona kondu ve 20 mL etanolde çözüldü. Isıtılmaya başlanan çözeltiliye 0,062 gr (0,32 mmol) 9-amino akridin ve 2 damla asetik asit eklendi. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılan karışım ince tabaka kromatografisi (kloroform) ile takip edildi. Süre sonunda sarı renkli çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Çöken sarı renkli kristaller süzöldü, soğuk etanolde yıkandı ve kurutuldu.

4. BULGULAR

Çalışmada yeni bir ligand sentezlendi ve sentezlenen bileşiğin yapısı spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon bilgileri aşağıda verilmiştir.

4.1 Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.2 2-[3-(1,3-dioxiindol-2-il)propoksi]benzaldehit (D1) Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 4.1 D1

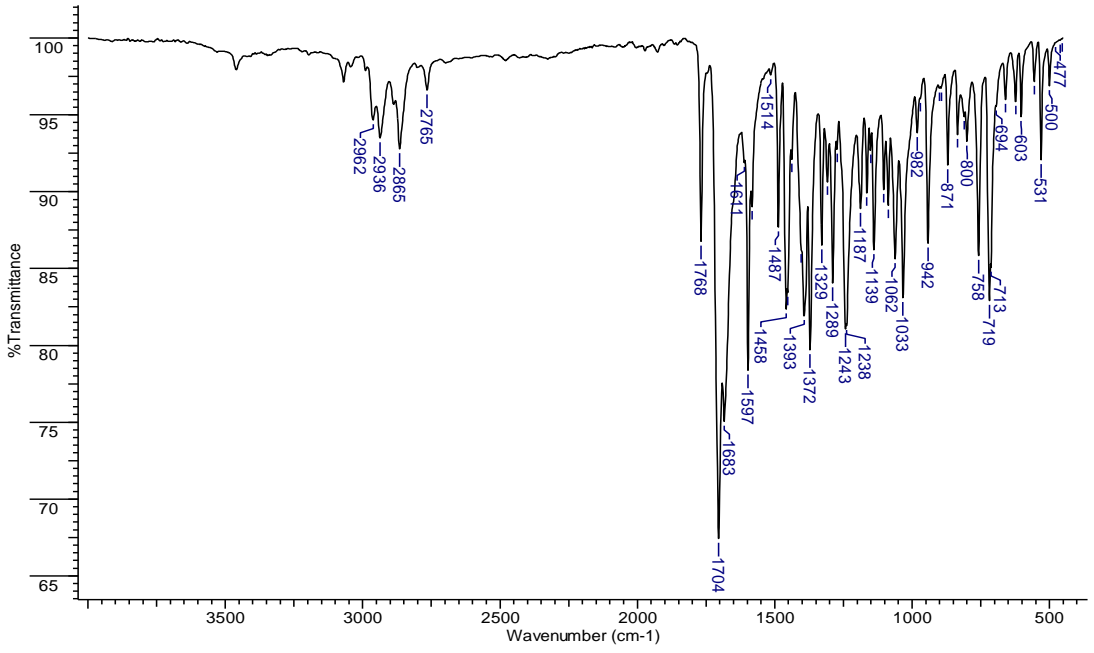
Krem renkli kristal kati, $C_{18}H_{15}NO_4$: 309,31 g/mol, Verim: (0.20 gr) % 86, e.n: 143-145 °C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 10,27 (s, H, HC=O), 7,84 -6,99 (m, 8H, Ar-H), 4,15(d, 2H, -OCH₂), 3,78 (d, 2H, -NCH₂), 2,11 (q, 2H, -CH₂-)

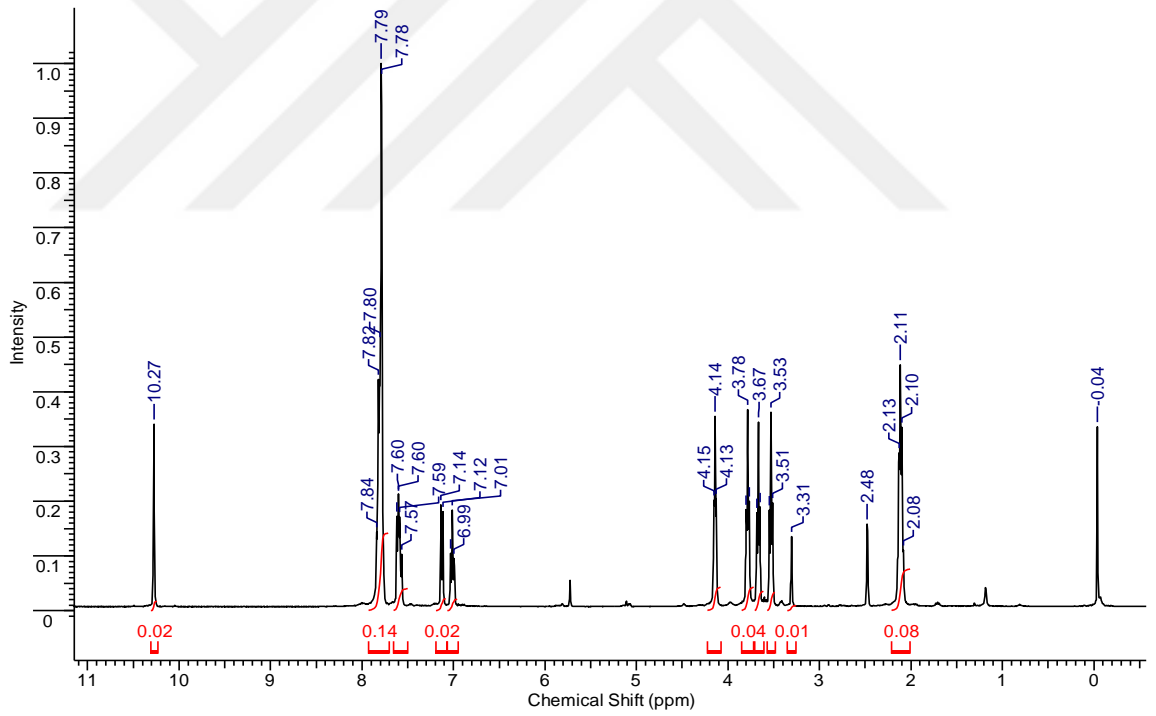
^{13}C -NMR (100.58 MHz, DMSO -d₆, δ ppm): 189,20 (-HC=O), 168,40 (C=O), 161,30 (ArCO-), 136,80 -134,72 -132,07 -127,82-124,54-123,38 -121,04-113,85 (Ar-C), 66,51 (-O-CH₂), 35,23(-CH₂-N), 27,94(-CH₂-)

FT-IR(cm^{-1}): 2962 (C-H)_{Ar}, 2765(C-H)_{Ald}, 1704 (C=O)_{ftalimid}, 1597(C=C)_{Ar}, 1033 (C-O).

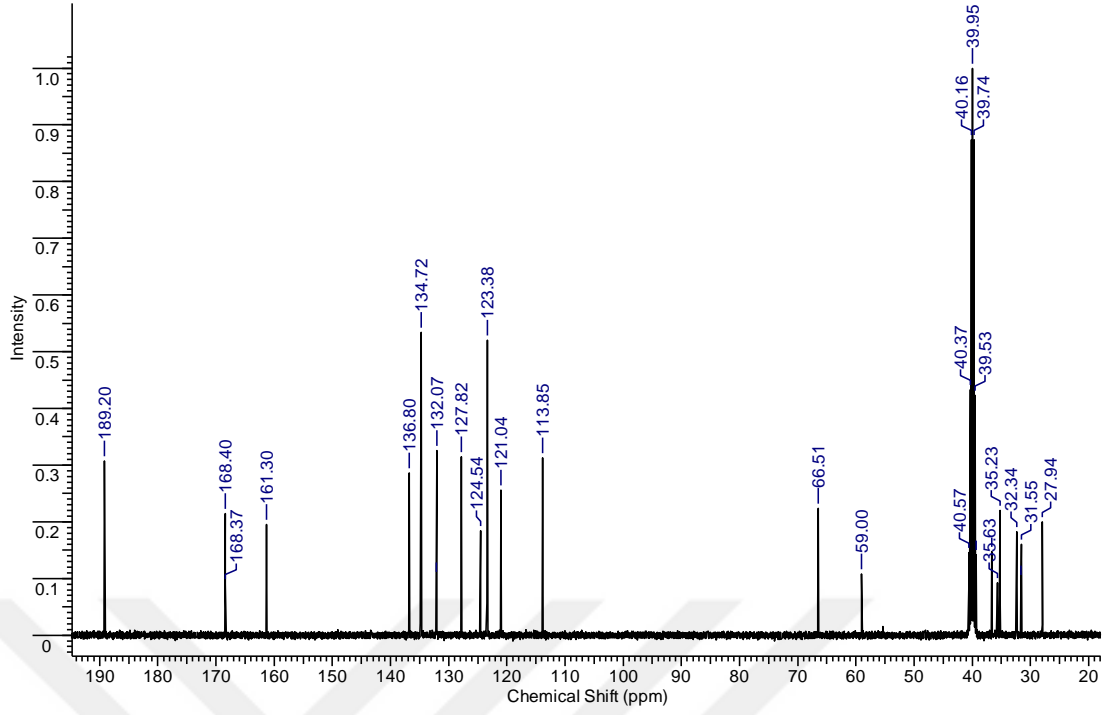
UV-Vis (nm): 310, 321 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) MS (m/z): 310,09 [M+H]⁺



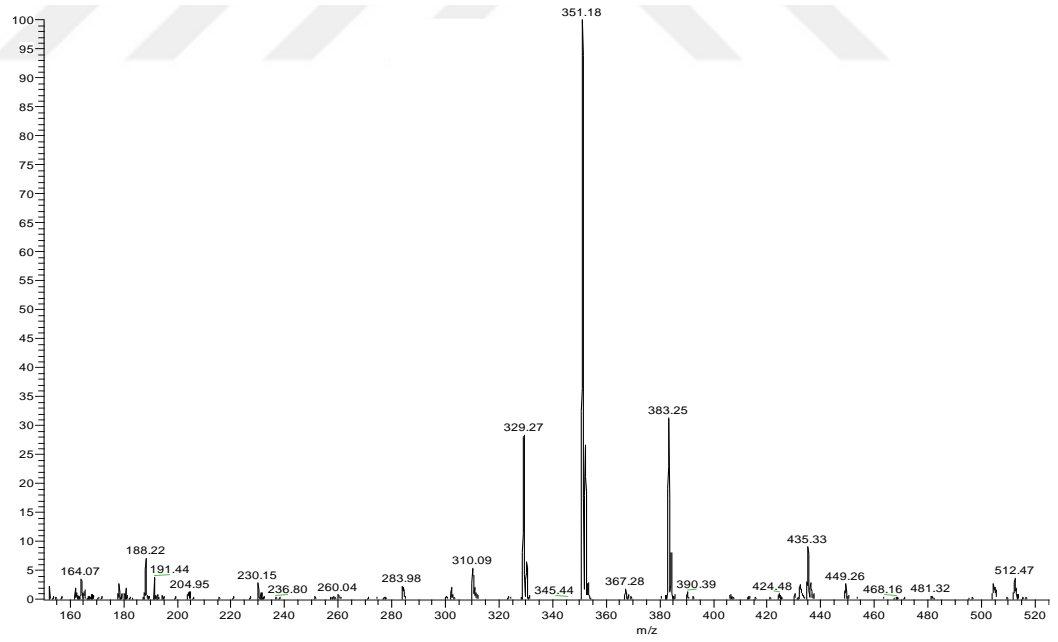
Şekil 4.2 D1 bileşiği FT-IR spektrumu



Şekil 4.3 D1 bileşiği ¹H-NMR spektrumu

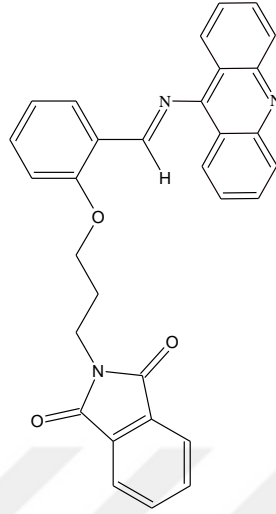


Şekil 4.4 D1 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.5 D1 bileşiği kütle spektrumu

4.2.1 2-(3-(2-[(E)-(acridin-9-ylimino)methyl]phenoxy)propyl)-1H-isoindole-1,3(2H)-dione (D2) Bileşığının Karakterizasyonu



Şekil 4.6 D2 bileşığı

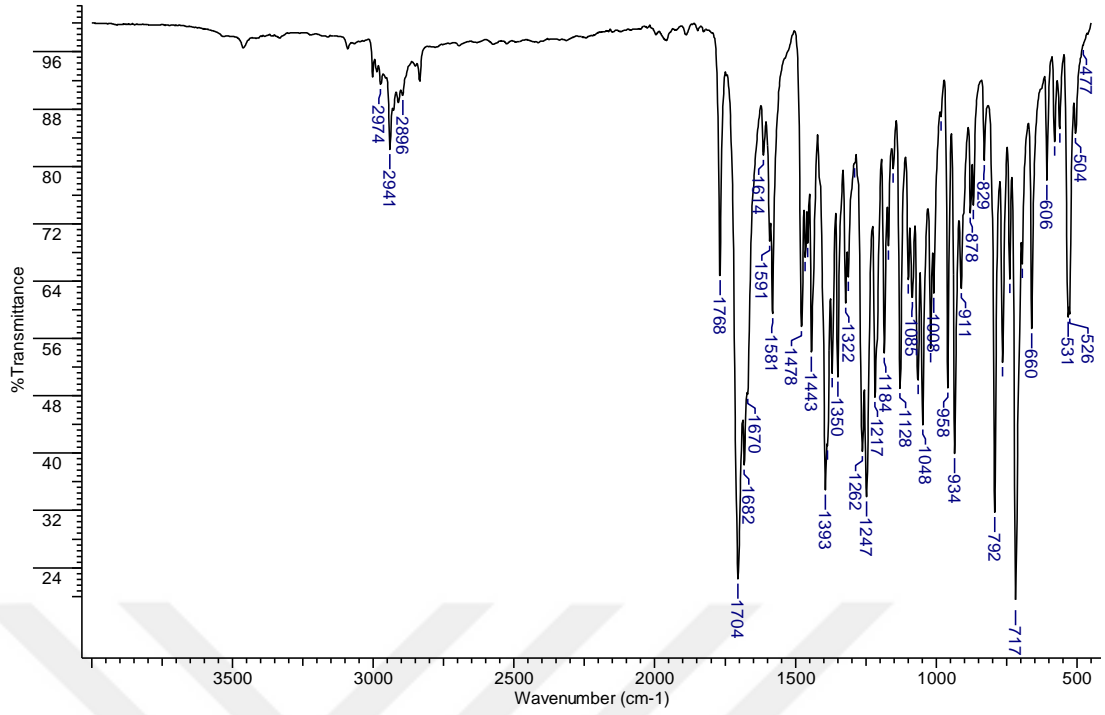
Sarı renkli kristal, $C_{31}H_{23}N_3O_3$: 485,53 gr/mol, Verim: (0.1 gr) %92, b.n:210°C

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 13,86 (NH), 8,70 (s, CH=N), 8,3-7,01 (m, Ar-H), 4,15 (t, 4H, -OCH₂), 3,33 (m, -CH₂-) 3,79 (t, -NCH₂).

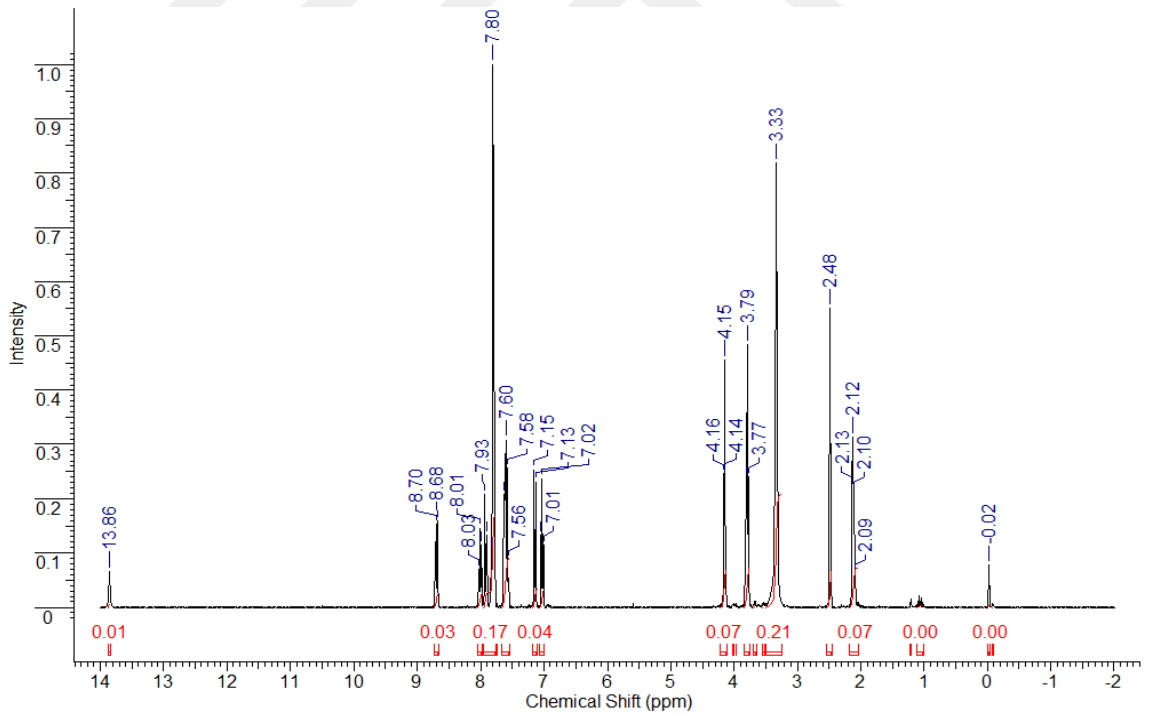
^{13}C -NMR (100.58 MHz, $DMSO_6$ δ ppm): 168,40 (C=O)_{ftalimid}, 161,30 (C=O)_{ftalimid}, 136,80-113,85 (Ar-C), 66,54 (-OCH₂), 59,00 (-CH₂-N), 27,94(-CH₂-)

FT-IR (cm^{-1}): (C-H)_{Ar}:2941, 1704 (C=O)_{ftalimid}, (C=N):1670, (C=C)_{Ar}:1581, (C=C):1393 cm^{-1}

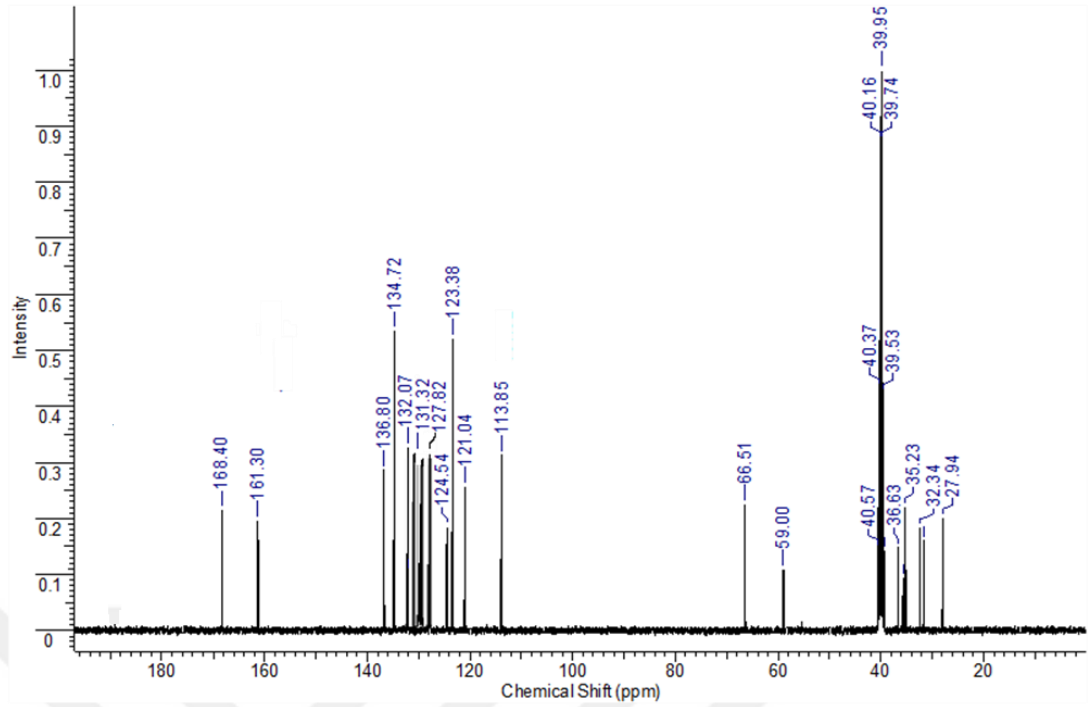
UV-Vis (nm): 338, 358 , 377 , 395 ($\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$) MS (m/z): 486,77 [M+H]⁺



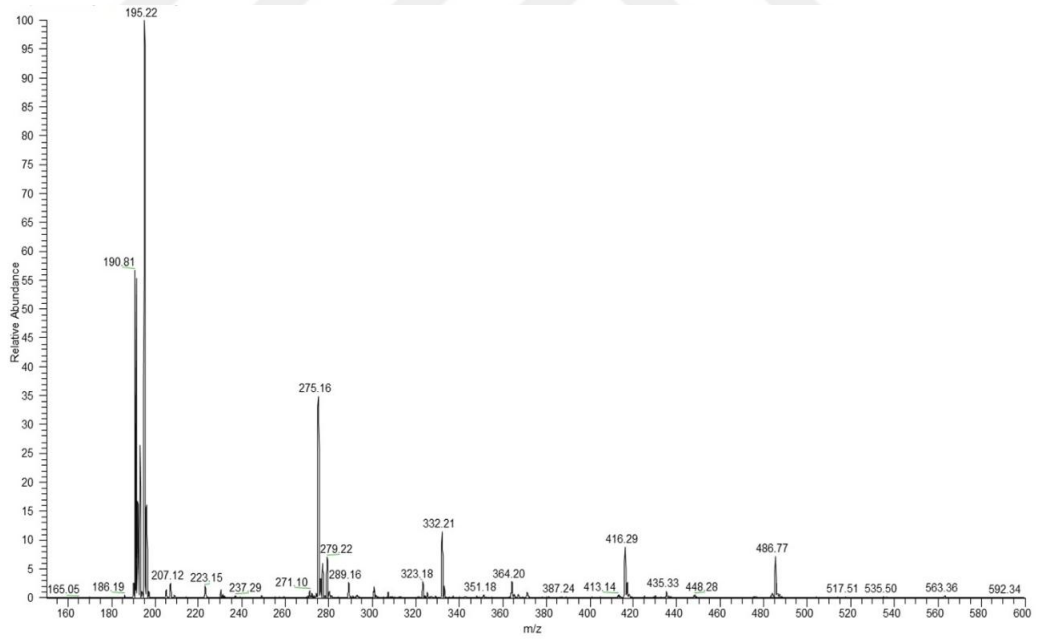
Şekil 4.7 D2 bileşiği FT-IR spektrumu



Şekil 4.8 D2 bileşiği ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.9 D2 bileşiği ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.10 D2 bileşiği kütle spektrumu

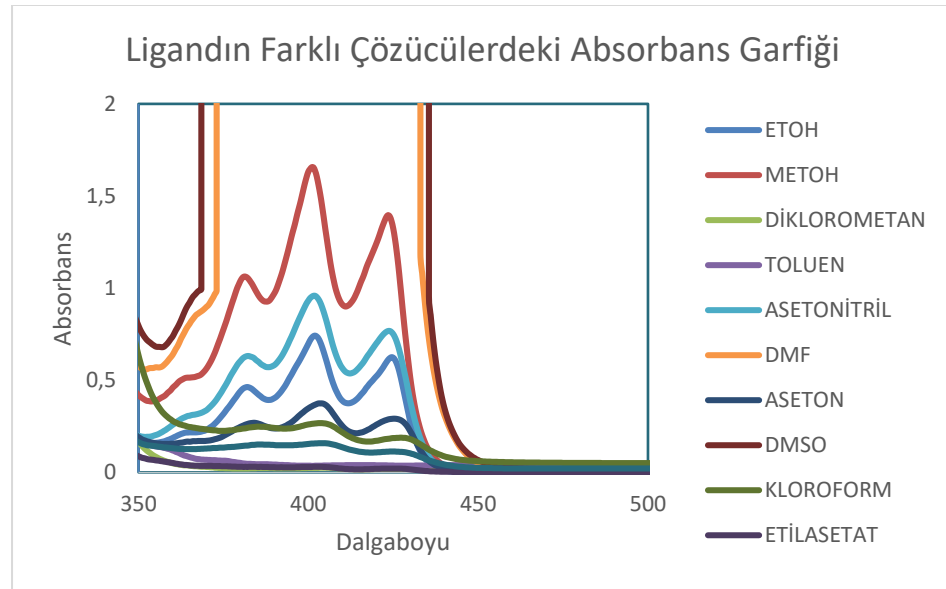
Sentezlenen bileşiğin molekül formülü, molekül ağırlığı, verim, erime sıcaklığı ve renk bilgileri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Bileşiklere ait değerler ve renkleri

Bileşikler	Formül	Verim(%)	Molekül Ağırlığı (gr/mol)		Erime Sıcaklığı (°C)	Renk
			Hesaplanan	Deneysel		
D1	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	86	309,31	310,23	143	Krem
D2	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃	92	485,53	486	210	Sarı

4.3 V-Vis Metal Seçimlilik Deneyleri

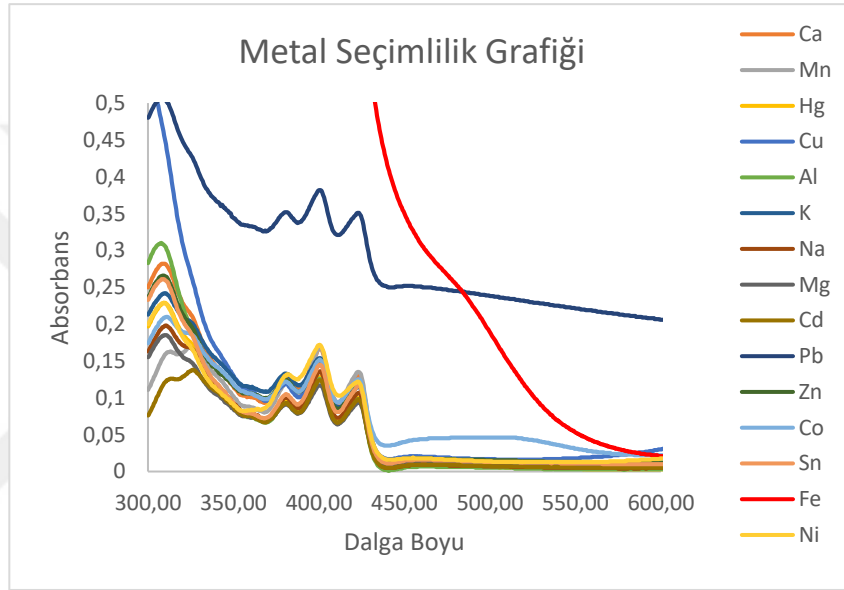
İlk olarak bileşiğin 10⁻⁵ M derişimde aşağıda grafikte belirtilen çözücüler içerisinde absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Bileşiğin en iyi DMSO ve DMF çözücülerinde çözüldüğü belirlenmiştir. Absorpsiyon spektrumu Şekil 4.11’de verilmiştir. Çalışmalar bileşiğin en iyi çözücü olan DMSO içerisinde yapılmıştır.



Şekil 4.11 D2 bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-vis spektrumları

Seçimlilik çalışması için 0,003 mmol ligand 10 mL DMSO’da çözüldükten sonra 10⁻² M Tris-HCl (pH 7,2) tamponu ile seyreltilerek son derişim 30µM olarak

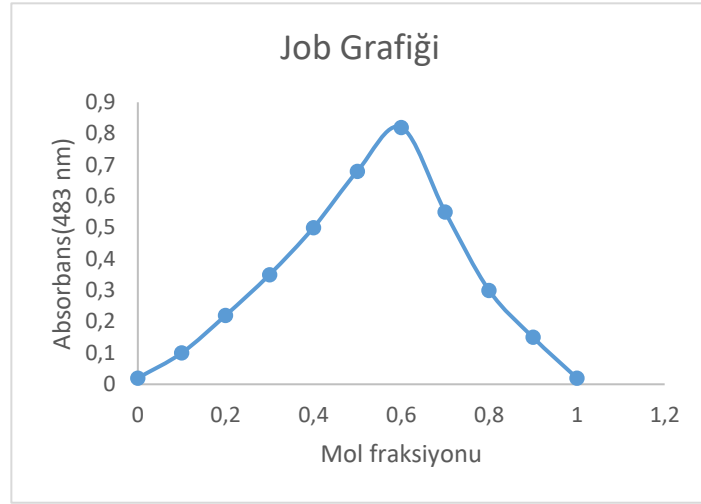
elde edildi. 1 mmol metal nitrat tuzları 10 mL DMSO:Tris-HCl (1:9) çözeltisinde çözülerek metal tuzu çözeltileri hazırlandı. 0,3 mL metal nitrat çözeltisi ve 9,7 mL ligand çözeltisi karıştırılarak elde edilen çözeltilerin UV-Vis taramaları yapılmıştır. Elde edilen absorbands grafiği şekil 4.12 de verilmiştir. Ligandın hem spektroskopik hem de çıplak gözle belirgin bir şekilde Fe^{3+} katyonuna seçimlilik gösterdiği görülmüştür. Bunun yanında spektroskopik olarak kısmen de kobalt iyonuna seçimlilik gösterdiği görülmüş ancak çalışmalar Fe^{3+} katyonu üzerinden yürütülmüştür.



Şekil 4.12 D2 bileşiğinin farklı metal tuzu çözeltileri ile alınan UV-vis spektrumları

4.3.1 D2 Ligandı- Fe^{3+} Kompleks Stokiyometrisinin (Ligand/Metal Oranı) Tayini

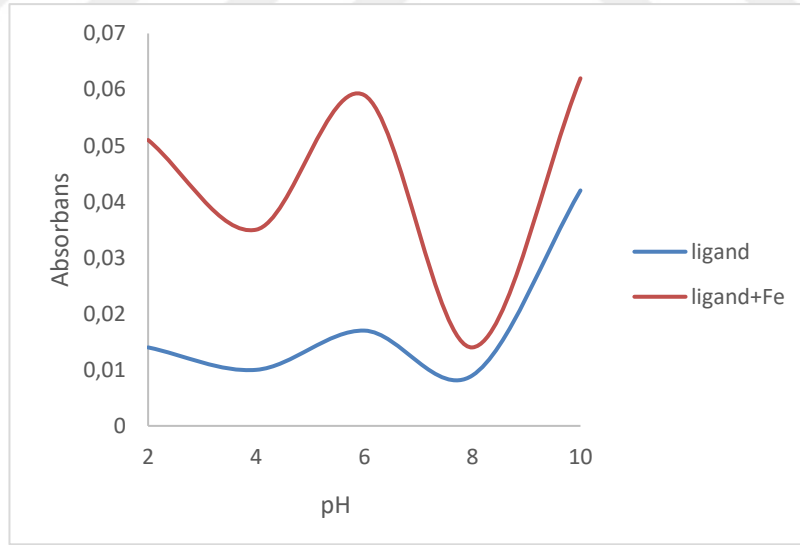
Fe^{3+} katyonuna seçici olduğu tespit edilen bileşiğin bu metal ile oluşturduğu kompleksin ligand oranını belirlemek için Job metodu uygulanmıştır. Bu amaçla, öncelikle ligand ve metalin nitrat tuzundan ayrı ayrı hazırlanan 10^{-3} M çözeltileri toplam hacim 10 mL olacak şekilde oranlarda karıştırılmıştır. D2- Fe^{3+} kompleksi üzerine yapılan çalışmada, hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrofotometresinde absorbands değerleri okunarak grafik oluşturulmuştur. Elde edilen grafikte, ligand-metal oranı 2:1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13: Job Grafiği (2:1 Ligand:Metal)

4.3.2 Farklı pH'lardaki Çözeltilerin Absorbans Değerleri

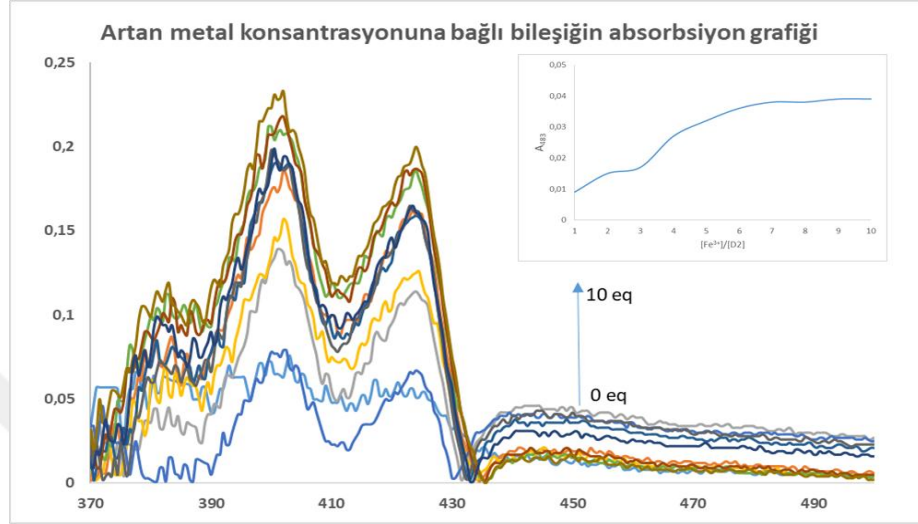
Yukarıdaki verilere göre hazırlanmış olan ligand ve kompleks çözeltilerinin NaOH ve HCl çözeltileri ile pH ayarlamayı yapılmış ve aşağıdaki grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.14 DMSO çözeltisinde farklı pH değerlerinde D2 ve D2-Fe³⁺ kompleksinin absorbans değişim grafiği (483 nm).

4.3.3 Artan Metal Konsantrasyonunda Uv-Vis Absorbans Değişimi

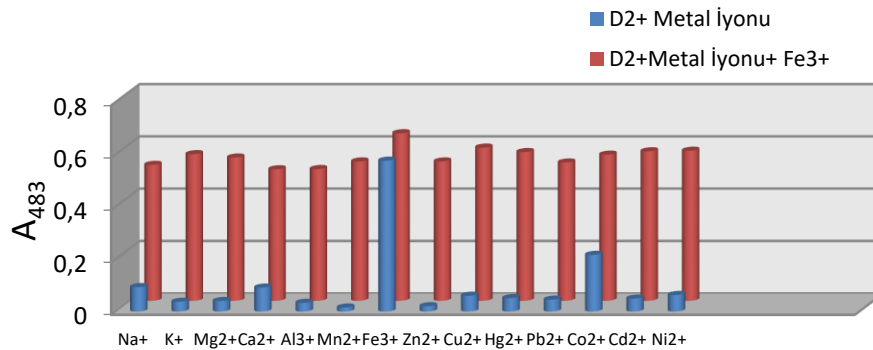
Ligand çözelti hacmi sabit tutularak, 30 μ M'lık Fe³⁺ metal nitrat tuzu çözeltisinden 1-10 equivalent miktarlarında eklenerek ölçümler yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.15 Artan metal konsantrasyonuna bağlı bileşiğin absorpsiyon grafiği

4.3.4 Diğer Metal İyonları Varlığında Absorbans Değişimi

Bu kısımda çalışmanın başında hazırlanan metal nitrat tuzu çözeltileri kullanılmıştır. 1,2 mL metal tuzu çözeltisi 8,5 mL 30 μ M'lık ligand çözeltisinden alınarak karıştırılmıştır. 10 mM Fe³⁺ çözeltisinden 0,3 mL alınarak bu hazırlanan çözeltileri ayrı ayrı ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin 483 nm de absorbansları ölçülerek aşağıdaki grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.16 Diğer Metal İyonları Varlığında Absorbans Değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Schiff bazları, karbon-azot (C=N) çift bağı içeren imine grupları ile karakterize edilen organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, genellikle aldehit veya ketonlarla bir amin arasında oluşan kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilir. Schiff bazı içeren metal sensörler, bu imin grupları ve yan zincirlerinde yer alan bağlanma bölgeleri sayesinde metal iyonlarıyla güçlü ve seçici kompleksler oluşturabilir. Schiff bazları, imin grubu, fenolik gruplar, azot ve oksijen atomları gibi ligand bölgeleriyle metal iyonlarına bağlanır. Bu, özellikle geçiş metallerine karşı seçicilik sağlar. Metal bağlanması, Schiff bazının elektronik yapısını değiştirerek floresans, absorbans veya renk değişimi gibi optik sinyaller üretebilir. Bu, sensör olarak kullanılmalarını mümkün kılar. Schiff bazları hem nötr hem de yüklü metal iyonlarını algılayabilir. Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ gibi biyolojik öneme sahip metallerin yanı sıra çevresel kirleticiler olan Pb²⁺, Hg²⁺ gibi ağır metaller için de kullanılabilir. Schiff bazı içeren metal sensörler, düşük maliyetli, yüksek duyarlılık ve kolay sentez özellikleriyle hem akademik araştırmalarda hem de pratik uygulamalarda önem kazanmaktadır.

Tez çalışmasında ligand sentezinde kullandığımız başlangıç maddesi D1. Bileşiklere ait ¹H-NMR D1 spektrumunda (Şekil 3.2), aldehit grubuna ait -HC=O pikinin 10.27 ppm'de singlet pik olarak gözlemlendiği görülmektedir. Aromatik halka protonlarına (Ar-H) ait pikler ise 6.99-7.84 ppm aralığında multipl olarak yer almaktadır. Oksijen ve azota bağlı CH₂ grupları sırasıyla 4.15 ppm'de ve 3.78 ppm'de dublet pikler olarak gözlenmiştir. Diğer metilen grubu (-CH₂-) ise 2.11 ppm'de quartet pik olarak belirlenmiştir.

¹³C-NMR D1 spektrumunda, aldehit grubundaki karbon (-HC=O) 189.20 ppm'de gözlemlenmektedir. Karbonil grubuna (C=O) ait pik ise 168.40 ppm'de, aromatik karbonlar (ArCO-) ise 161.30 ppm'de gözlemlenmiştir. Aromatik halkaya ait karbonlar 136.80-113.85 ppm aralığında geniş bir dağılımla gözlenmiştir. Eterik gruba bağlı metilen karbonu (-O-CH₂) 66.51 ppm'de, azota bağlı metilen karbonu (-CH₂-N) ise 35.23 ppm'de ve diğer metilen grubu (-CH₂-) 27.94 ppm'de gözlemlenmiştir.

FT-IR spektrumunun, 2962 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimini gösterirken, 2765 cm⁻¹'deki bant aldehit grubuna ait C-H gerilme bandını temsil etmektedir. 1704 cm⁻¹'deki pik ise ftalimid grubunun karbonil (C=O) gerilme

titreşimini işaret eder. Ayrıca, 1597 cm^{-1} 'de aromatik C=C bağının gerilme titreşimi, 1033 cm^{-1} 'de ise C-O bağının gerilmesi gözlemlenmektedir. Bu veriler, bileşiğin yapısında yer alan aromatik halkalar ve karbonil grubu gibi önemli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, spektrumda yer alan karakteristik pikler, bileşiğin kimyasal yapısına dair önemli bilgiler sunmaktadır.

Bileşiğin UV-Vis spektrumunda, 310 ve 321 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlenmiştir. Bu geçişler, bileşiğin konjuge yapı özellikleri nedeniyle ışığın absorpsiyonu katkı sağlamakta ve aynı zamanda bileşiğin karakteristik renk tonunu ortaya koymaktadır. Özellikle, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, bileşiğin elektron yapısındaki serbest elektronların yüksek enerjili uyarılma süreçlerini yansıtarak, bileşiğin kimyasal yapısına dair önemli bilgiler sunmaktadır. Bu veriler, bileşiğin optik özelliklerinin ve renk davranışlarının anlaşılmasına yardımcı olur.

D2 bileşiğinin NMR spektrumu (Şekil 4.8) incelendiğinde, aldehit grubuna ait HC=O pikinin spektrumda yer almadığı gözlemlenmiştir. Aromatik yapılara özgü ArC-H protonlarının 7,00-8,84 ppm aralığında multipler olarak bulunduğu, CH₂ protonlarının ise oksijen ve azota bağlı olan gruplarda sırasıyla 4,33-3,90 ppm arasında multipler olarak gözlemlendiği ve diğer CH₂ pikinin ise 2,43-2,47 ppm aralığında triplet olarak yer aldığı belirlenmiştir. Bu veriler, D2 bileşiğinin yapısını ve bağlı gruplarını doğrulamaktadır.

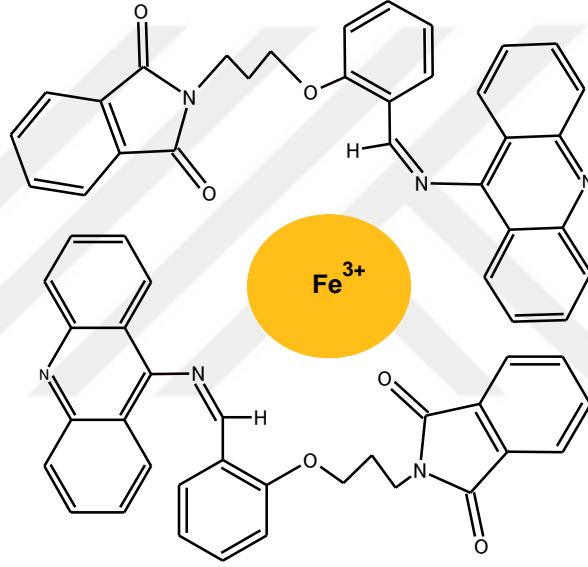
D2 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrum verilerine göre; 13.86 ppm'de NH grubuna, 8.70 ppm'de CH=N grubuna ait singlet pik, 8.3-7.01 ppm aralığında aromatik halka protonlarına ait multipler pikler gözlemlenmiştir. Oksijene bağlı -OCH₂ grubu 4.15 ppm'de triplet olarak, azota bağlı -CH₂ grubu 3.79 ppm'de triplet olarak ve -CH₂ grubu ise 3.33 ppm'de multipler olarak gözlemlenmiştir.

D2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda ise 168.40 ppm ve 161.30 ppm'de ftalimid grubuna ait C=O karbonları, 136.80-113.85 ppm aralığında aromatik halka karbonları, 66.54 ppm'de -OCH₂ grubu karbonu, 59.00 ppm'de -CH₂-N grubu karbonu ve 27.94 ppm'de -CH₂ karbonu belirlenmiştir.

Bileşiğin FT-IR spektrumunda 2941 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1704 cm^{-1} 'de ftalimid grubuna ait karbonil C=O titreşimi, 1670 cm^{-1} 'de

imin C=N bağının gerilme titreşimi, 1581 cm^{-1} 'de aromatik C=C bağlarının gerilme titreşimi ve 1393 cm^{-1} 'de ise C=C gerilme bantları gözlemlenmiştir. Bu veriler, bileşiğin yapılarına özgü karakteristik titreşimleri göstererek bileşiğin kimyasal yapısını ve fonksiyonel gruplarını doğrulamaktadır.

Bileşiklerin UV-Vis spektrum verilerinde 338, 358, 377 ve 395 nm dalga boylarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlenmiş olup, bu geçişler bileşiğin aromatik ve konjuge yapı özelliklerini desteklemektedir. Bu geçişler, bileşiğin elektronik yapısının π -elektronlarının serbest hareketi ve n-elektronlarının π^* orbitaline geçişini yansıtarak, bileşiğin karakteristik ışık absorpsiyon özelliklerini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.17 Muhtemel kompleks yapısı.

6. KAYNAKLAR

Aranha E. P., Santos, P. M., Romera, S., Dockal, R. E., “Synthesis characterization and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes”. *Polyhedron*, 26(7), 1373–1382, (2007).

Bashandy, M. S., Mohamed, F. A., El-Molla, M. M., Sheier, M. B., & Bedair, A. H. “Synthesis of Novel Acid Dyes with Coumarin Moiety and Their Utilization for Dyeing Wool and Silk Fabrics”. *Open Journal of Medicinal Chemistry*, 06(01), 18–35. <https://doi.org/10.4236/ojmc.2016.61002>.

Bal, M., “Yeni azo Schiff bazı türü ligand ve metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve genotoksik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).

Chae, J. B., Yun, D., Kim, S., Lee, H., Kim, M., Lim, M. H., Kim, C. “Fluorescent determination of zinc by a quinoline-based chemosensor in aqueous media and zebrafish” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 219, 74–82. (2019).

Cheng, X., Zhu, W., Xu, Y., Qian, X., & Cui, Y. “A Highly Selective Hg²⁺ Sensor Based on an Azobenzene Derivative via an Intramolecular Charge Transfer Mechanism” *Organic Letters*, 8(13), 2551–2554, (2006).

Clifford k. Ho., Michael T. I., Michael., Robert C. Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants, California, (2001). DOI:<https://doi.org/10.2172/780299>

Desai K.R, Patel R.B, Desai P.S.And Chikhali K.H, “Synthesis and biological activity of some 2, 4, 6-trisubstituted 1, 3, 5-s-Triazine”, *J Indian Chem Soc*, 80, 138(2003).

Gondia, N. K., & Sharma, S. K. “Spectroscopic characterization and photophysical properties of schiff base metal complex”, *Journal of Molecular Structure*, 1171, 619–625, (2018).

Hulanicki A., Glab S., Ingman F., “Chemical sensor definition and classification”, *Pure and Applied Chemistry*, 63(9):1247-1250, (1991).

Janata, J., “Chemical Sensors”, *Analytical Chemistry*, 64, 196-219, (1992).

Jeong B.G., Rim C.-P., Chae H.-N., Chio K.-H., Nam K.-C., Cho Y.-K., “Synthesis and Characterization of schiff Base-Cu(II) Complexes Derived from 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Aliphatic Diamines”, *Bull. Korean. Chem. Soc*, 17: 688-689 (1996).

Kaur, K., & Kumar, S. “1-Aminoanthracene-9,10-dione based chromogenic molecular sensors: Effect of nature and number of nitrogen atoms on metal ion sensing behavior” *Tetrahedron*, 66(34), 6990–7000, (2010).

Kaur, N., & Kumar, S. “Colorimetric metal ion sensors”, *Tetrahedron*, 67(48), 9233–9264, (2011).

Kogan, V.A., Lukov, V.V., Popov, L.D., Tupolova, Yu.P., Kamakan, E.B., Knyazeva, T.V., Maevskiy, O.V., “Transition Metal Complexes Based on 2,4-Dihydroxyisophthalic Anhydride and Its Functionalized Derivative”, *Russian Journal of General Chemistry* 2008-2009; 78(10), (1934).

Kuru, Ü. A., & Serin, S. “Schiff Bazı Ve Metal Kompleksleri”, *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 36–9, 121, (2018).

Kurşunlu, A. N., “Bazı klorlu Schiff bazlarının sentezi ve immobilizasyon uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 4, 17, (2008)ç

Lee, J. J., Choi, Y. W., You, G. R., Lee, S. Y., & Kim, C. “A phthalazine-based two-in-one chromogenic receptor for detecting Co²⁺ and Cu²⁺ in an aqueous environment”, *Dalton Transactions*, 44(29), 13305–13314, (2015).

Lee, S. Y., Lee, J. J., Bok, K. H., Kim, S. Y., & Kim, C. “Highly selective and sensitive colorimetric chemosensor for detection of Co²⁺ in a near-perfect aqueous solution”, *RSC Advances*, 6(33), 28081–28088, (2016).

Li, B., Tian, J., Zhang, D., & Tian, F. “A novel colorimetric fluorescence sensor for Fe³⁺ based on quinoline Schiff base. Luminescence”, 32(8), 1567–1573, (2017).

Martínez-Máñez R, Sancenón F. “Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions”, *Chemical Reviews*, 103(11): 4419-4476, (2003).

Mokhnache K., Karbab, a., Charef, N. “Schiff Bases: Classification and application”, *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, 19(4), 6-22, (2020).

Narayanaswamy, N. & Govindaraju, T. “Aldazine-based colorimetric sensors for Cu²⁺ and Fe³⁺” *Sens. Actuators B Chem.*, 161, 304–310, (2012).

Sahu, M., Manna, A. K., & Patra, G. K. “A fluorescent colorimetric vanillin di-Schiff base chemosensor for detection of Cu(ii) and isolation of trinuclear Cu(ii)–dihydrazide”, *Materials Advances*, 3(5), 2495–2504. (2022).

Şaki, N. “Xanthene-based artificial enzymes and a dimeric calixpyrrole as a chromogenic chemosensor”, *Atmospheric Environment*, 38(5), 3395–3404. (2004).

Torawane, P., Sahoo, S. K., Borse, A., & Kuwar, A. “A new Schiff base as a turn-off fluorescent sensor for Cu²⁺ and its photophysical properties”, *Luminescence*, 32(8), 1426–1430, (2017).

Vinoth Kumar, G. G., Kesavan, M. P., Sankarganesh, M., Sakthipandi, K., Rajesh, J., & Sivaraman, G. “A Schiff base receptor as a fluorescence turn-on sensor for Ni²⁺ ions in living cells and logic gate application”, *New Journal of Chemistry*, 42(4), 2865–2873, (2018).

Wang M.; Leung K. H.; Lin S.; Chan D. S. H.; Kwong D. W. J.; Leung C. H.; Ma D. L. “A colorimetric chemosensor for Cu²⁺ ion detection based on an iridium(III) complex” *Sci. Rep.*, 4, 6794 (2014).

Wilson, I. G., Everett, I. G., Cullen s. J., (eds.), *Handbook of Vadose Zone Characterization & Monitoring*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).

Yadav, P., Gond, S., Singh, A., & Singh, V. P. (2021). Development of a reversible chromogenic sensor for Cu²⁺ in aqueous ethanol. *Materials Letters*, 295, 129869, (2021).

