



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

MUHAMMED YASİN EKİCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOMÜHENDİSLİK VE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

MUHAMMED YASİN EKİCİ

YÜKSEK LİSANS

Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Muhammed Yasin EKİCİ tarafından hazırlanan “**Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu tez, jürimiz tarafından 05/12/2019 tarihinde oy birliği ile Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (DANIŞMAN)

.....

Kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)

.....

Kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Süleyman KERLİ (ÜYE)

.....

Anabilim Dalı, İstiklal Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Muhammed Yasin EKİCİ

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No:.../..-... YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

MUHAMMED YASİN EKİCİ

ÖZET

Tez projesinde, üç adet azo-imin ligandı (HL^1 - HL^3) ve bu ligantların Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligantlar spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Geçiş metal kompleksleri elementel analiz, FTIR, UV-vis ve fotolüminesans yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir. Geçiş metal tuzları ve azo-imin ligantlarının sentezi için aynı yöntemler kullanılmasına rağmen bazı metal komplekslerinin oluşumunun farklı olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri 1.0×10^{-3} M DMF çözeltisinde ve 100-1000 mV/sn tarama hızı aralığında incelenmiştir. Metal komplekslerinin bazıları dönüşümlü redoks reaksiyonları gösterirken bazıları ise dönüşümsüz redoks tepkimeleri göstermiştir. Geçiş metal komplekslerinin termal kararlılıkları termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleriyle incelenmiştir. Termal analiz çalışmalarıyla komplekslerin hem adsorbe hem de koordinasyon suyu içerdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azo-imin, elektrokimya, termal, fotolüminesans, kompleks

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomühendislik ve Bilimleri Anabilim Dalı, 12 / 2019

Danışman: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Sayfa sayısı: 45

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME TRANSITIONAL METAL
COMPLEXES
(M.Sc. THESIS)**

MUHAMMED YASİN EKİCİ

ABSTRACT

In the thesis project, three azo-imine ligands (HL¹-HL³) and Co (II), Ni (II) and Ru (III) transition metal complexes of these ligands were synthesized. The ligands were characterized by spectroscopic and analytical methods. Transition metal complexes were characterized by elemental analysis, FTIR, UV-vis and photoluminescence methods. Although the same methods were used for the synthesis of transition metal complexes, the formation of some metal complexes was found to be different. The electrochemical properties of the complexes were investigated in 1.0x10⁻³ M DMF solution and scanning speed range of 100-1000 mV/sec. Some of the metal complexes exhibited cyclic redox reactions while others showed irreversible redox reactions. The thermal stability of the transition metal complexes were investigated by using TGA and DTA methods. Thermal analysis studies revealed that the complexes contain both adsorbed and coordination water.

Key Words: Azo-imine, electrochemistry, thermal, photoluminescence, complex

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Bioengineering and Sciences 12 / 2019

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Page number: 4

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisinden faydalandığım çalışmam boyunca her türlü desteğini, deneyimlerini ve fikirlerini esirgemeyen danışman hocam sayın **Prof.Dr. Mehmet TÜMER**'e,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran **K.S.Ü. Kimya Bölümü ve Biyomühendislik Bölümü Hocalarıma**,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarından yararlandığım **Seyit Ali GÜNGÖR**'e,

Tez çalışmasında **115Z065** nolu **TÜBİTAK** projesi kapsamında sentezlenip karakterize edilen azo-imin ligandlarını geçiş metal komplekslerinin sentezinde kullandığımız için **TÜBİTAK**'a

Attığım ilk adımdan itibaren her zaman yanımda olan **Aile**'me,

Sağlamış oldukları destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed Yasin EKİCİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜR	İİİ
İÇİNDEKİLER.....	İV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Dispers boyalar ve teknolojiye önemli katkıları	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1. Materyal	12
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	12
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	13
3.2. Metot	14
3.2.1. 2,2'-((4-((E)-(4-((E)-2-hidroksi-3- metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)	14
3.2.2. 2,2'-((4-((E)-(4-((E)-2-hidroksi-5- metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)	14
3.2.4. 2,2'-((4-((E)-(4-((E)-2-hidroksi-4- metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)	16
3.3. Azo-imin ligantlarının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerinin Sentezi	16
3.3.1. Azo-İmin Co(II) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri	17
3.3.2. Azo-İmin Ni(II) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri	18
3.3.3. Azo-İmin Ru(III) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri	19
3.3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
4.1. Geçiş Metal Komplekslerinin FTIR Özelliklerinin İncelenmesi	22
4.2. Geçiş Metal Komplekslerinin UV-vis Özelliklerinin İncelenmesi	24
4.3. Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	27
4.4. Geçiş Metal Komplekslerinin Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi	33
4.5. Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	39

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	45



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
v:	Frekans
g:	Gram
$\lambda_{\max}$:	Maksimum Dalga Boyu
% :	Yüzde
δ :	Kimyasal Kayma
mL:	Mililitre
mmol:	Milimol
M	Molar
cm:	Santimetre
nm:	Nanometre
EtOH:	Etil alkol
DCM:	Diklorometan
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
TGA:	Termogravimetrik Analiz
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz
DTG:	Diferansiyel Termogravimetri
FT-IR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis. :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
E.N. :	Erime noktası
M.A. :	Molekül ağırlığı
CDCl₃:	Dötero kloroform
¹H-NMR:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR:	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
CV:	Siklik Voltammogram

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Sübstitüe anilin ve hidroksi naftaldehitten elde edilmiş olan Schiff baz bileşiğinin genel elde ediliş tepkimesi.....	1
Şekil 2. Schiff bazlarının genel mekanizması	2
Şekil 3. En çok bilinen Dispers boyar maddelerin teklif edilen yapıları.....	3
Şekil 4. Dispers black 9 molekül şekli.	4
Şekil 5. Azo-imin ligandının ORTEP görüntüsü.	6
Şekil 6. Tereftaldialdehitten elde edilmiş olan Schiff baz ligantları.	7
Şekil 7. Azo-imin esaslı geçiş metal komplekslerinin eldesi.	7
Şekil 8. Sentezlenen Cu(II) kompleksinin ORTEP diyagramı.	8
Şekil 9. Özdemir ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olan azo-imin ligantlarının teklif edilen yapısı.	9
Şekil 10. Azolama tepkimesinin gösterimi.....	10
Şekil 11. Boya bileşiğine kenetlenme tepkimesi.	10
Şekil 12. 2,2'-((4-((E)-(4-(((E)-2-hidroksi-3-metoksibenzilidin) amino)fenil)diazenil)fenil) azanedil)bis(etan-1-ol) sentezi.....	14
Şekil 13. 2,2'-((4-((E)-(4-(((E)-2-hidroksi-5-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil) azanedil)bis(etan-1-ol) sentezi.....	15
Şekil 14. 2,2'-((4-((E)-(4-(((E)-2-hidroksi-4-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil) azanedil)bis(etan-1-ol) sentezi.....	16
Şekil 15. Azo-imin Co(II) geçiş metalinin sentez tepkimesi.....	17
Şekil 16. Azo-imin Ni(II) geçiş metalinin sentez tepkimesi	18
Şekil 17. Azo-imin Ru(III) geçiş metalinin sentez tepkimesi	19
Şekil 18. HL ² ve HL ³ ligantlarının metal ligant oranı 2:1 olan Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapılar.	22
Şekil 19a-c. Sentezlenen komplekslere ait FTIR spektrumları (KBr, 4000-400 cm ⁻¹).....	23
Şekil 20. Dispers black 9 bileşiğinde oluşması muhtemel rezonans gösterimi	25
Şekil 21. -: [Ru(L ¹)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O; -: [Ni(L ¹)Cl(H ₂ O)]3H ₂ O; -: [Co(L ¹)Cl(H ₂ O)]5H ₂ O komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.	26
Şekil 22.-: [Ru(L ²)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O; -: [Ni ₂ (L ²)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]; -: [Co(L ²)Cl(H ₂ O)]4H ₂ O komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.	26
Şekil 23. -: [Ru(L ³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O; -: [Ni ₂ (L ³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]; -: [Co ₂ (L ³)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.	27
Şekil 24 a-h. Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerinin termal özelliklerinin 30-800 °C sıcaklık aralığında incelenmesi sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler.	31
Şekil 25.a-c. Sentezlenen HL ¹ ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.	35
Şekil 26.a-c. Sentezlenen HL ² ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.	37
Şekil 27.a-c. Sentezlenen HL ³ ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.	38
Şekil 28. Azo-imin ligantlarının bazı geçiş metal komplekslerine ait 100-1000 mVsn ⁻¹ tarama hızı aralığındaki siklik voltammogramları.	40
Şekil 29. Binükleer yapıdaki Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin teklif edilen yapıları.	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

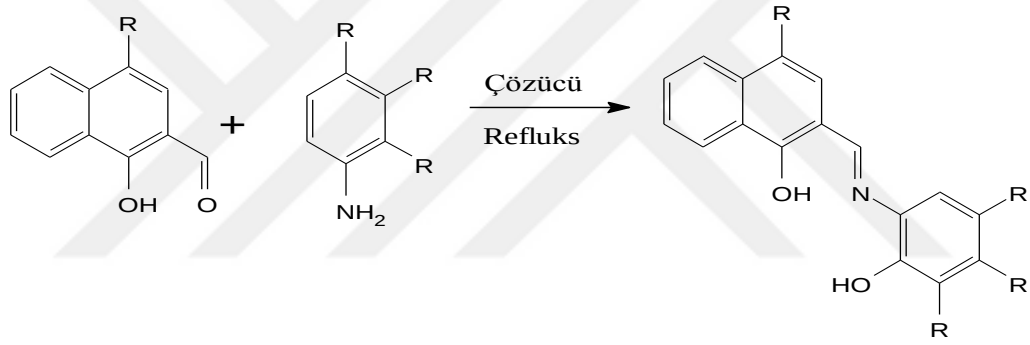
Çizelge 1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	12
--	----



1. GİRİŞ

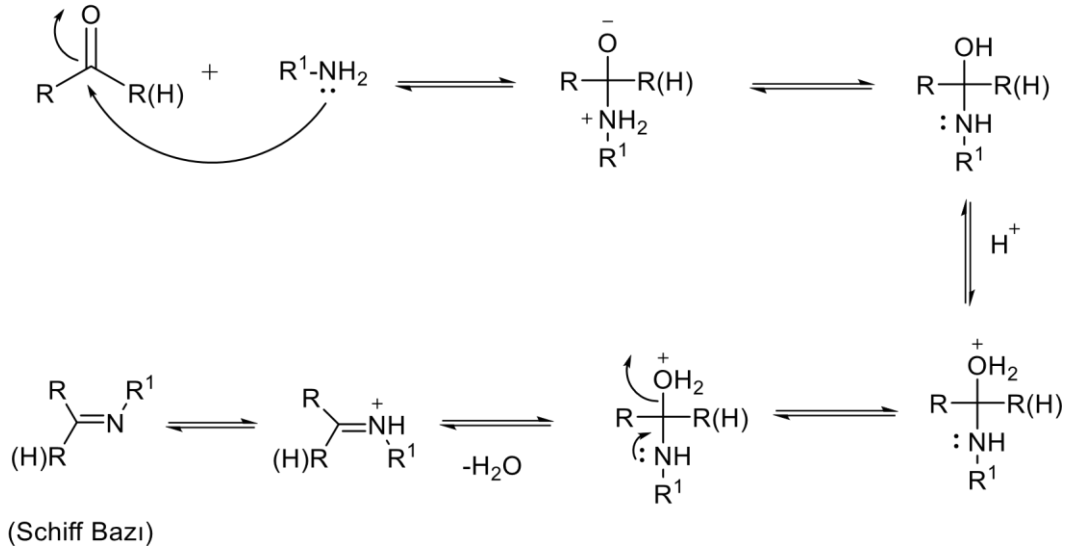
1.1. Schiff Bazları

İlk kez Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından 1864’de primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve C=N grubu içeren ligantlara Schiff bazları denir (Vorobeychik ve ark., 2016). Schiff bazı bileşiklerine; iminler, azometinler, aldiminler, ketiminler ve aniler adları da kullanılır. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülü ile gösterilebilir (Şekil 1). Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübstütie gruplarıdır (Özbülül, 2006). Primer amin bileşiğinin aldehit ile tepkimesi sonucu oluşan bağ azometin ya da aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesi sonucu oluşan bağ imin ya da ketimin olarak adlandırılır. Eğer iminler anilinden türüyorlarsa anilinler olarak adlandırılır (Duman, 2007).



Şekil 1. Sübstütie anilin ve hidroksi naftaldehitten elde edilmiş olan Schiff baz bileşiğinin genel elde ediliş tepkimesi.

Uzun yıllardan beri bilinen Schiff bazları ve onların metal kompleksleri sadece modern koordinasyon kimyasının gelişmesi için değil, çok farklı alanlar için de önemlidirler. Schiff bazları ve onların metal tuzları üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün daha da önem kazanarak artmaktadır (Şekil 2).

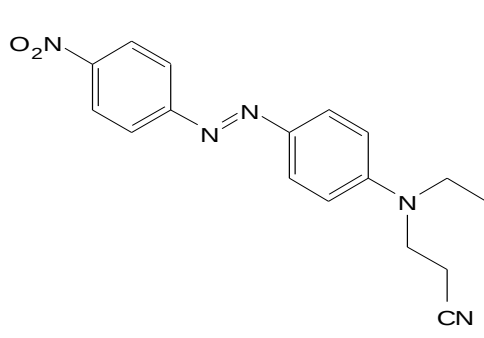


Şekil 2. Schiff bazlarının genel mekanizması

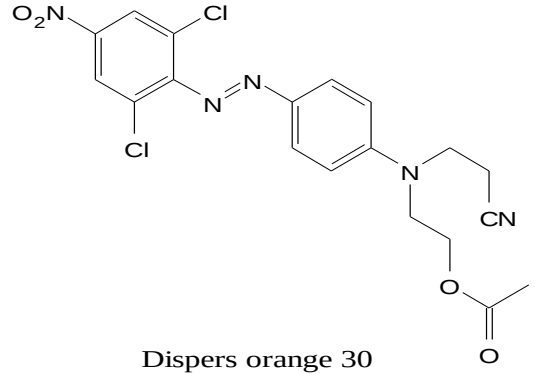
Schiff bazı ve metal komplekslerinin tercih edilme sebepleri; ucuz olması, kolayca sentezlenmesi ve kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasıdır. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları; elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetikte, analitik kimyada, fotoğraf kimyasalları olarak, tatlandırıcı ayıraçlar, kemoterapi alanında, boyarmadde endüstrisinde, polimer üretiminde kullanılmaktadır.

1.2. Dispers Boyalar ve Teknolojideki Önemleri

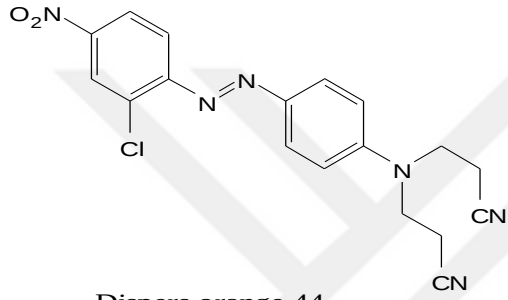
Dispers boyalar sentetik kumaşların boyanmasında kullanıldığı kadar selüloz asetat boyamada da en çok kullanılan boyalardandır. Bu tip ilk boya Fourness tarafından geliştirilmiştir (Tumer ve ark., 2018). Günümüzde yeni boyar madde geliştirmedeki en büyük çaba boyaların haslıgının artırılması ateşe karşı dayanıklılık kırışıklığa karşı önlem kumaşın boyutlarının küçülmesinin engellenmesi gibi alanlar üzerine yoğunlaşmıştır. Haslık; renk, yıkama, ter, çekme, ışık gibi özellikleri içermektedir. Azo boyalar en büyük boya sınıfı olan polyester elyaf boyama ve geniş bir renk spektrumu sağlamaktadır. Mono azo boyalar en iyi ve en ekonomik olarak aromatik aminlerin diazolanmasıyla elde edilmektedir. Bu sınıfta yer alan mono azo boyalara örnek olarak Disperse Orange 25, Disperse Orange 30, Disperse Orange 44, Disperse Red 73, Disperse Red 167 ve Disperse Blue 79'dur (Anitha, Sheela, Tharmaraj, & Sumathi, 2012; Shaygan, Pasdar, Foroughifar, Davallo, & Motiee, 2018).



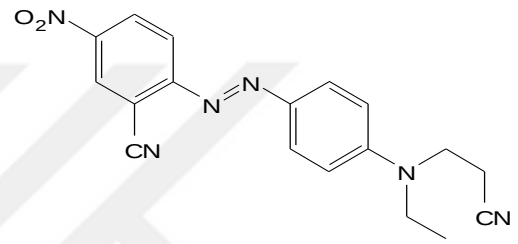
Dispers orange 25



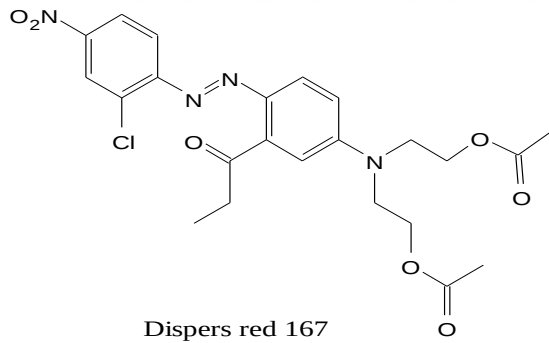
Dispers orange 30



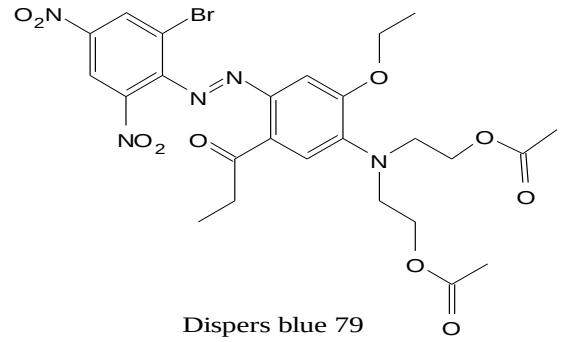
Dispers orange 44



Dispers red 73



Dispers red 167

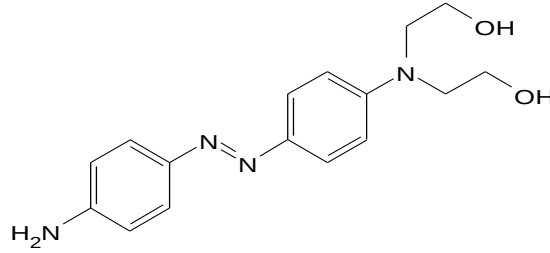


Dispers blue 79

Şekil 3. En çok bilinen Dispers boyar maddelerin teklif edilen yapıları.

Bu boyaların en büyük özelliği karboksil veya sülfonil gibi suda iyonlaşabilir gruplara sahip olmamaları ve suda çözünmemeleridir. Bu boyalar başlangıçta asetat boyalar olarak adlandırıldı. Çünkü bu boyaların geliştirilme amacı sentetik yapıdaki selüloz asetat elyaflarını boyamaktır. Bu boyaların en büyük özelliği suda çözünme yerine dispers olarak su içerisinde dağılmalarıdır. Ticari olarak kullanılan boyalar arasında azo, antrakinin, nitrodifenilamin, metin, kinaftalon, naftalimit, kumarin, azopiridin ve

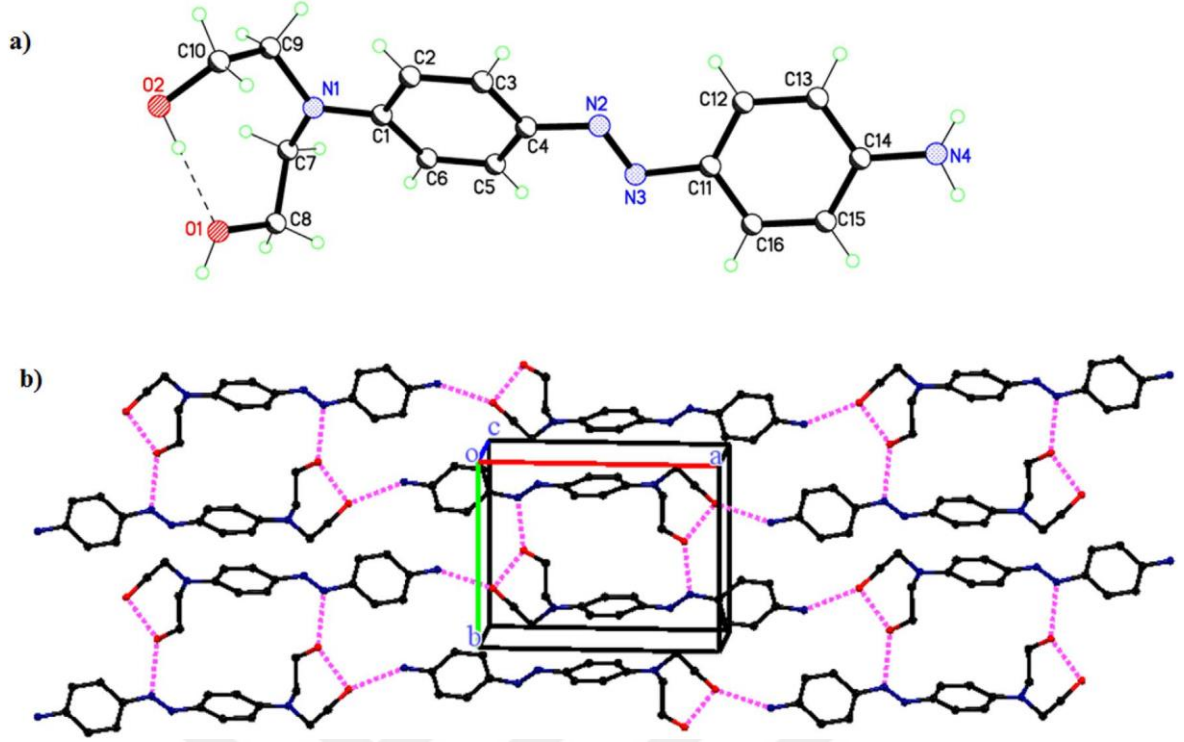
benzodifuranon bileşikleridir. Dispers Black 9 bileşiği de monoazo bir boyadır ve aşağıda teklif edilen molekül şekli verilmiştir (Tumer et al., 2018).



Şekil 4. Dispers black 9 molekül şekli.

Dispers black 9 IUPAC adlandırması ise 2,2'-[[4-[(4-aminofenil)azo]fenil]imino]bisethanol'dür. Dispers black 9 aromatik hidrokarbonlarda çözünen fakat suda hemen hemen hiç çözünmeyen turuncu renkli bir tozdur. Yapısal olarak non-iyonik olup kolayca süblimleşebilmektedir. Bu boya endüstriyel olarak *N*-fenil dietanol amin çözeltisine *p*-nitro anilin bileşiğinin diazolanmış tuzunun eklenmesiyle elde edilmektedir. Dispers black 9 boya bileşiği ağırlıkça %0,4'ü geçmeyecek şekilde saç boyalarının hazırlanmasında kullanılır ve bu boya kısmen saçlarda kalıcı özelliğe sahiptir. Ayrıca, Dispers black 9 kömür siyahı saç boyası olarak da bilinmektedir. Bu boya bileşiği saç boyama işleminde tek başına kullanıldığında deride tahrişe yol açmaktadır. Saç boyama sırasında gözle teması engellenmelidir. Diğer taraftan Dispers black 9 tekstilde endüstriyel olarak asetat, naylon ve diğer sentetik kumaşların boyanmasında da kullanılmaktadır.

Diğer taraftan Dispers black 9 bileşiğinin moleküler yapısı X-ışını kırınımı metodu ile yapılmıştır (Şekil 5) (Tumer ve ark., 2018). Dispers boyaların katı halde moleküler konformasyonu ile molekül içi ve moleküller arası etkileşimler açısından boya bileşiğinin molekül yapısının aydınlatılması son derece önemlidir. Ayrıca, yapısal bilgi boyalar hakkında bazı bilgilerin alınması ve onların teknik performanslarının anlaşılması noktasında da son derece önemlidir (Singh, Mahajan, & Robinson, 2007). Dispers black 9 bileşiği $P2_1/n$ uzay grubuna sahip ve monoklinik birim hücrelerine sahiptir. Bileşiğin moleküler yapısında, *p*-aminofenil halkası diazo (-N=N-) üzerinden 2,2'-(fenilimino)dietanole bağlanmaktadır. Fenil halkaları (C1/C6 ve C11/C16) azo çift bağı (-N=N-) hariç birbirine göre trans konumunda bulunmaktadır.

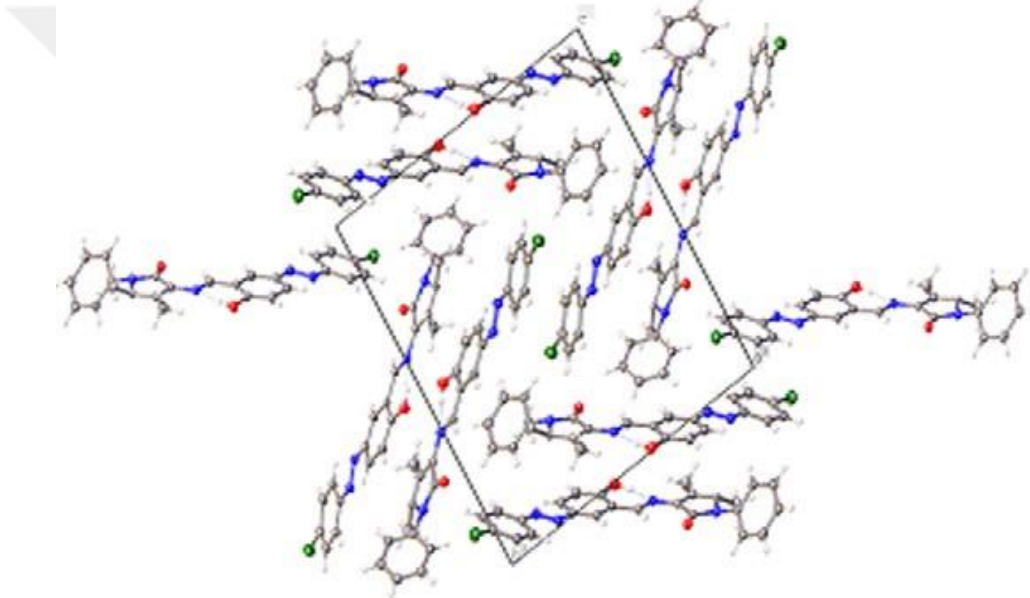


Şekil 5. a) Atomların numaralandırılmış şekliyle Dispers black 9 bileşiğinin moleküler yapısı, hidrojen bağı çizgi ile gösterilmiştir. **b)** Dispers black 9 bileşiğinin paketlenmiş diyagramı görülmektedir.

Dispers black 9 molekülü; yapıyı kararlı kılan iki etanol kolları arasında molekül içi hidrojen bağına sahiptir. Diğer taraftan boya bileşiğinin yapısında bulunan etanol kolları amin ($-NH_2$) ve diazo gruplarıyla ($N=N$) moleküller arası hidrojen bağları da yapmaktadır.

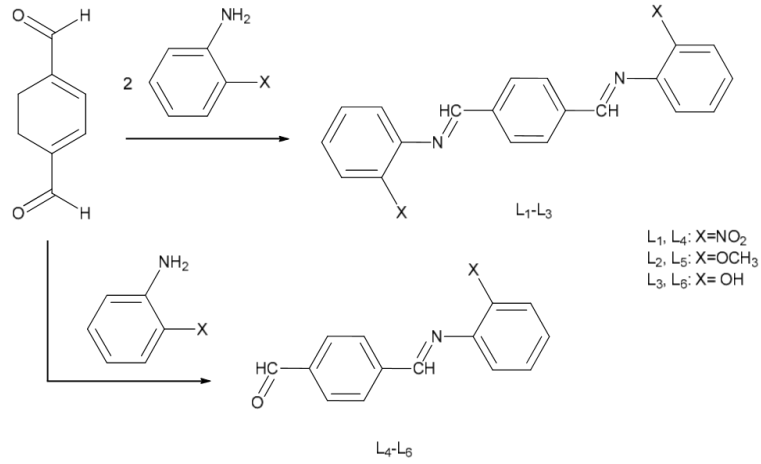
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sumathi ve arkadaşları, azo-imin ligandı sentezleyerek bu ligandın çeşitli geçiş metal kompleksinin sentezlemişler ve elementel analiz, spektroskopik yöntemler, magnetik moment ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ve x-ışını kırınımı yöntemiyle karakterize etmişlerdir. Bileşiklerin DNA bağlama ve kırma özelliklerini ve foto fiziksel davranışlarını incelemişlerdir. Ayrıca ligant ve metal komplekslerinin redoks özellikleri siklik voltometri metoduyla incelenmiş Cu(II) ve Vo(II) komplekslerinin ilginç elektrokimyasal özellik gösterdiği incelenmiştir. Ayrıca bileşiklerin mikrobiyolojik özelliklerini incelemişler özellikle ligandın bakterilerle mantarlara karşı iyi bir aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir (Anitha ve ark., 2012).



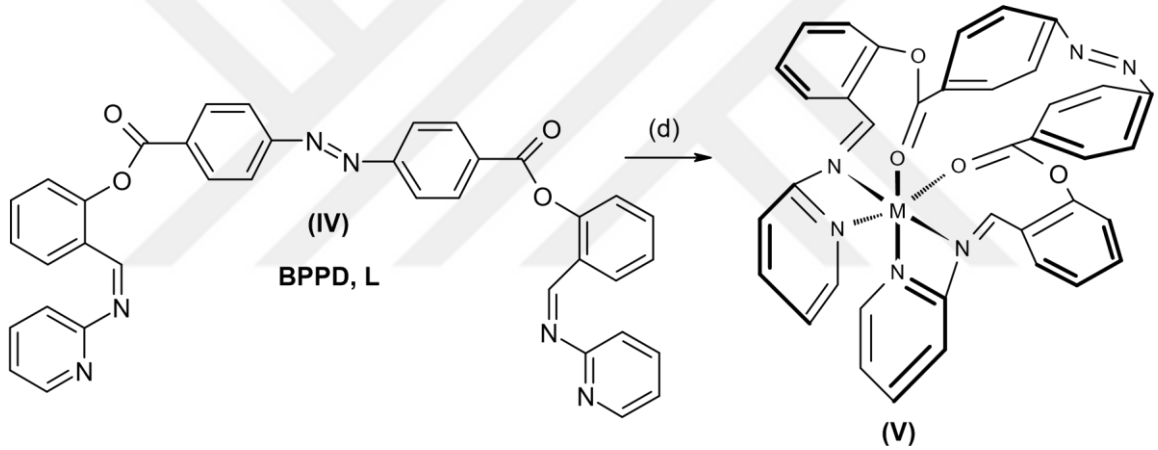
Şekil 5. Azo-imin ligandının ORTEP görüntüsü.

Pasdar ve arkadaşları, tereftaldialdehit ile çeşitli orta süstitüe anilinlerin tepkimesinden bir seri Schiff baz ligandı sentezlemişler ve bu ligandların Co(II) geçiş metal komplekslerini elde ederek biyolojik aktivite çalışmalarını yapmışlardır. Ligantların sentezi sırasında N-propil-benzoguanamin-SO₃H magnetik nano partiküllerini katalizör olarak kullanmışlardır. Ligantlar ve metal komplekslerinin anti bakteriyel aktivite çalışmaları sırasında *Escherichia coli*, *Serratia marcescens*, *Pseudomonas aeruginosa* (gram negative bacteria), *Bacillus Subtilis* and *Staphylococcus aureus* (gram positive bacteria) bakterilerine karşı incelenmiştir. Hidroksi grubu içeren ligantlar ve metal komplekslerinin nitro ve metoksi gruplarını içeren bileşiklere göre daha yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Shaygan ve ark., 2018).



Şekil 6. Tereftaldialdehitten elde edilmiş olan Schiff baz ligantları.

Kumar ve arkadaşları, yeni bir azo esaslı halkalı yapıda schiff baz ligantı ve bu ligandın Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Zn(II) geçiş metal komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir.

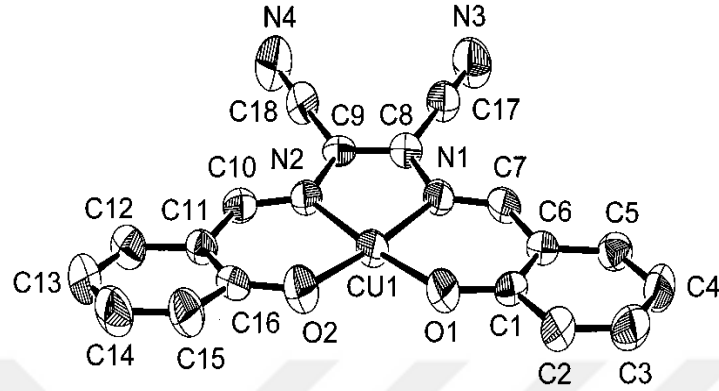


Şekil 7. Azo-imin esaslı geçiş metal komplekslerinin eldesi.

Bileşiklerin karakterize edilmeleri sırasında FTIR, NMR ve elementel analiz metodlarını kullanmışlardır. Ligant ve komplekslerinin *Staphylococcus aureus* (gram pozitif) ve *Escherichia coli* (gram negatif) bakterileri ile *Aspergillus niger* ve *Candida albicans* mantarlarına karşı mikrobiyolojik özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan metal komplekslerinin ligandan daha büyük mikrobiyolojik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Kumar & Chaudhary, 2010).

Thompson ve arkadaşları, diamino mano nitril bileşiğinden mononükleer, dinükleer ve makrosiklik Schiff baz ligandı sentezleyerek bu ligantları analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize etmişlerdir. Ligantların karakterizasyonu yapıldıktan sonra Cu(II) ve

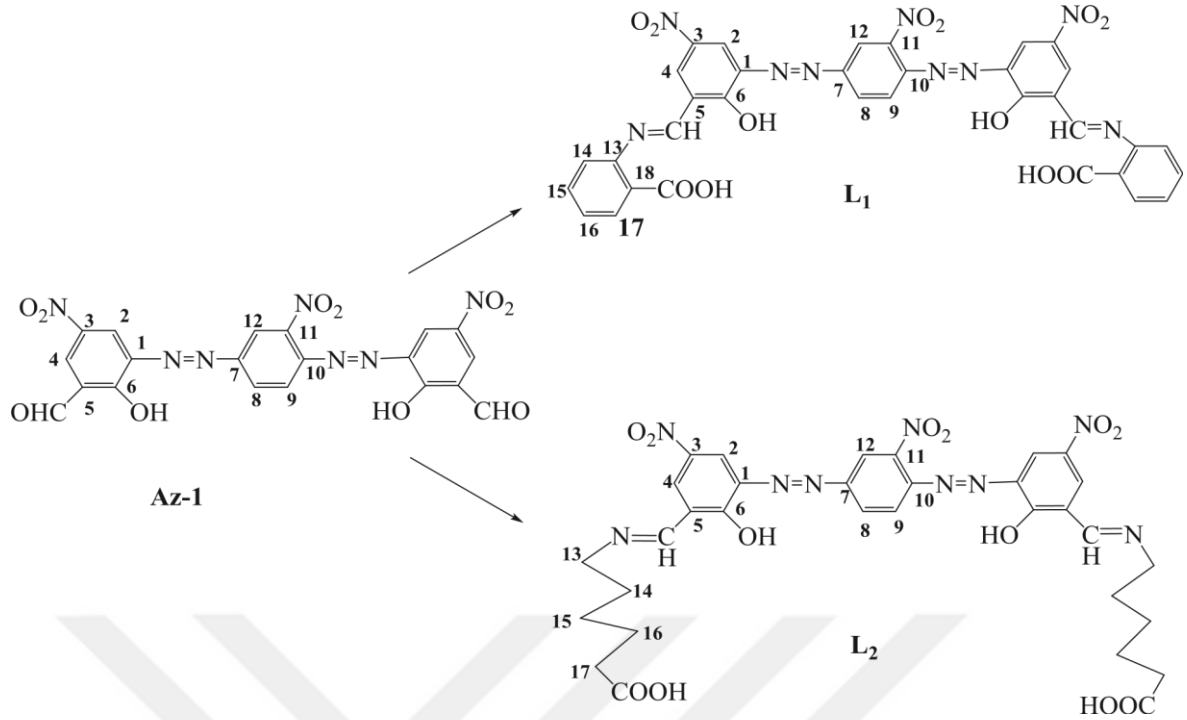
VO(IV) geçiş metal komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bazı geçiş metal komplekslerinin tek kristallerini elde etmişler ve X-ışını kırınımı yöntemini kullanarak bileşiklerin yapısal karakterizasyonlarını yapmışlardır (Mononuclear, Derivatives, Maclachlan, Park, & Thompson, 1996).



Şekil 8. Sentezlenen Cu(II) kompleksinin ORTEP diyagramı.

Sentezlenen komplekslerden bazılarının tek kristalleri elde edilerek moleküler yapıları X-ışını kırınımı yönetimiyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan makrosiklik yapıdaki Cu-OPh-Cu köprü bağ açılarının ($92.0, 92.8^\circ$) oldukça küçük olduğu hatta bu değerlerin antiferro magnetik davranış için beklenen alt sınıra yakın olduğu bulunmuştur. Bu davranış muhtemelen makrosiklik ligantın konjuge bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

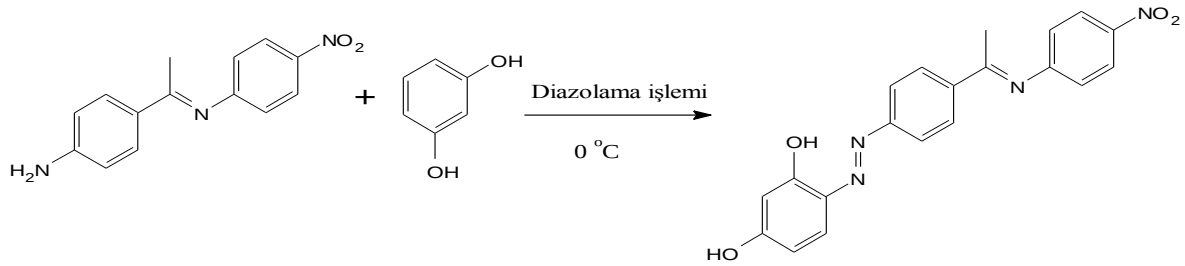
Özdemir, azo ve azometin grupları içeren konjuge yapıda iki yeni azo schiff baz reseptörleri sentezleyerek analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmiştir. Reseptörlerin Azo-hidrazone/fenol-keto tautomerik davranışı ve solvatokromizm özelliklerini incelemiştir.



Şekil 9. Özdemir ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olan azo-imin ligantlarının teklif edilen yapısı.

Reseptörlerin Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Al^{3+} kationlarına karşı sensör özelliklerini çıplak gözle ve UV-vis spektroskopisi yardımıyla DMF- H_2O karışımında incelemiş ve her iki reseptöründe Fe^{3+} iyonuna karşı daha yüksek hassaslık ve seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Reseptörlerin metal içeren çözeltilerinin rengi sarı renkten koyu ve parlak turuncu dönüştüğü belirlenmiştir. Reseptörlerin aynı zamanda anyonlara karşıda seçiciliği incelenmiş ve kullanılan anyonların $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ seçici olarak belirlenmiştir (Özdemir, 2019).

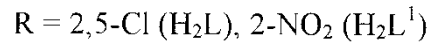
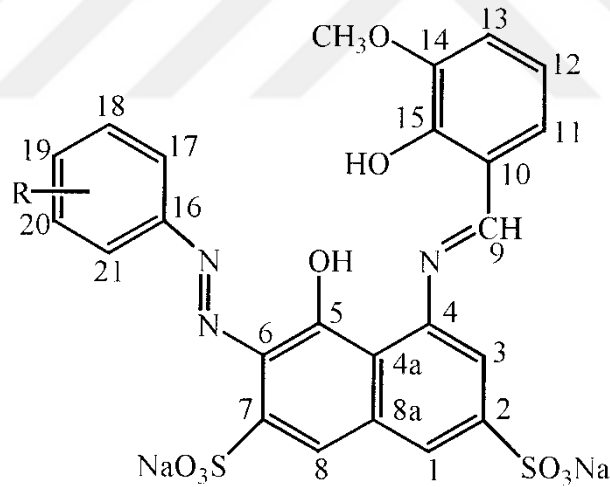
Mahdi ve İsmail, bazık ortamda Rezorsinol ile Schiff bazının diazonyum tuzunu etkileştirerek yeni azo-Schiff bazı ligandı sentezlemiştir. Diazolama sırasında amin bileşiğiyle birlikte NaNO_2 ve HCl bileşikler karıştırılarak $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de diazonyum tuzu hazırlanmış ve rezorsinol bileşiğine kenetlenmiştir.



Şekil 10. Azolama tepkimesinin gösterimi.

Sentezlenen bileşikler analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edildikten sonra ligantların Co(II), Ni(II), Cu(II) geçiş komplekslerini sentezlemiştir. Katı kompleksler hazırlandıktan sonra benzer metotlarla karakterize edilerek elektriksel iletkenlikleri ve magnetik süsseptibiliteleri incelenmiştir. Elde edilen magnetik moment değerlerinden komplekslerin tetrahedral kare düzlem veya oktahedral yapıda oldukları belirlenmiştir (Mahdi & Ismail, 2018).

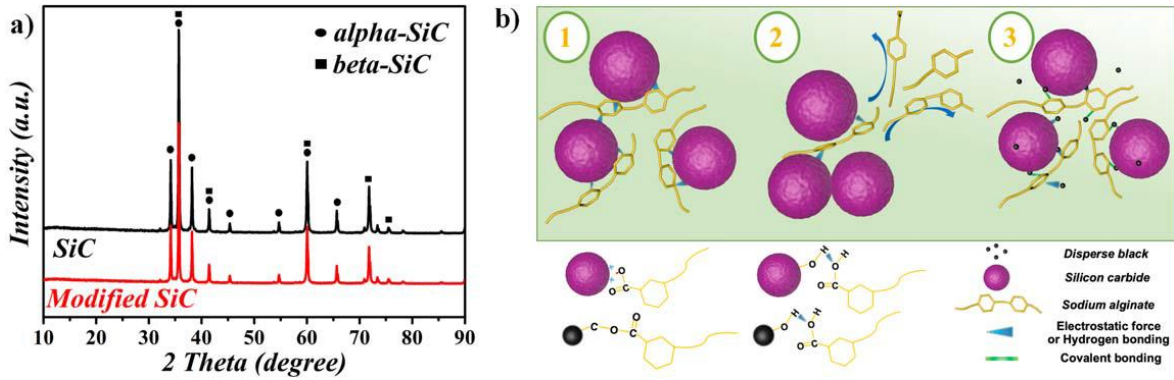
Serin ve arkadaşı, 4-amino-5-hidroksi-6-(2,5 diklorofenilazo)-2.7 naftelen disülfonik asit disodyum tuzu ile vanilinin kondenzasyon tepkimesiyle imin ligantları elde edilmiştir.



Şekil 11. Boya bileşiğine kenetlenme tepkimesi.

Elde edilen ligantların karakterizasyonları yapıldıktan sonra Cu(II), Ni(II) ve Co(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin ısıya karşı kararlılıklarını incelemek için termogravimetrik metotlar kullanılmıştır. Ligantların tautomerik özelliklerini incelemek için farklı çözücüler kullanılmış ve ligantların oldukça yüksek oranda hidrazon formunu tercih ettiği belirlenmiştir (Tunçel & Serin, 2005).

Liu ve arkadaşları, mükemmel dağılılabirliğe sahip modifiye edilmiş süper ince SiC tozunu, (derz değiştirici olarak) Dispers black (DBBL) ve sodyum aljinat (SA) ile karıştırılarak elde etmişlerdir (Şekil 12). Modifiye edilmiş SiC tozu ile yüksek yoğunluklu yeşil görünüme sahip bir karışım elde edilmiştir. Homojen olarak dağılmış SiC tozu, 2 saat karıştırıldıktan sonra bu homojen madde üzerine 90 °C'de ağırlıkça %1.2 DBBL ve ağırlıkça %0.05 SA ilave edilmiştir. Ayrıca, modifiye edilmiş SiC bulamacının, hacimce %50 içeriğe sahiptir ve 0.17 Pacenterdots viskozite göstermektedir. Diğer taraftan, yeşil bir görünüme sahip SiC 2.62 g cm³ yoğunluğuna sahip olup kaymalı döküm metodu kullanılarak hazırlanmıştır. SiC tozu üzerine adsorpsiyonu doğrulamak için elektron mikroskobu ve termogravimetri metotları kullanılmıştır. İlginç bir şekilde dispersiyon mekanizması, modifiye edilmiş SiC tozlarının FTIR metodu ile elde edilen spektrumları kullanılarak iyi bir dağılılabirlik gösterdiğini açıklamak için önerilmiştir. Modifiye edilmiş SiC tozunun yüksek dağılılabirliği, SiC tozu, DBBL ve SA arasındaki etkileşimler yoluyla elde edilmiştir. DBBL SiC tozunu sterik engellerle yayarken, SA elektrostatik itme ile tozu yaydığı teklif edilmiştir. Ek olarak, DBBL, modifiye edilmiş SiC'nin dağılımını daha da geliştirmek için hidrojen bağı ve kimyasal bağı ile SA'nın hariç tutulmasını engellemek için bağlantı noktası olarak davrandığı teklif edilmiştir (Sun, Zhang, & Liu, 2019).



Şekil 12. (a) SiC tozu ve modifiye edilmiş SiC tozunun XRD desenleri. (b) DBBL ve SA ile modifiye edilmiş SiC tozunun mekanizması.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Molekül Formülü	Markası
2-Hidroksi-3-Metoksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O ₃	Aldrich
2-Hidroksi-5-Metoksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O ₃	Aldrich
2-Hidroksi-4-Metoksibenzaldehit	C ₇ H ₆ O ₃	Aldrich
Disperse Black 9	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₂	Aldrich
Rutenyum (III) klorür hekzahidrat	RuCl ₃ .6H ₂ O	Merck
Kobalt (II) klorür hekzahidrat	CoCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Nikel (II) klorür hekzahidrat	NiCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Moleküler siev(0.3 nm)		Merck
Silika jel	SiO ₂	Merck
Metanol	CH ₃ OH	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Aldrich
Dietil Eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	Aldrich
Aseton	C ₃ H ₆ O	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Aldrich
Dimetilformamid	C ₃ H ₇ NO	Aldrich
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Hekzan	C ₆ H ₁₄	Merck

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

UV-Vis Spektrofotometresi: UV-160A UV–Vis. Spektrophotometer Shimadzu (Japon) K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

UV-Vis Spektrofotometresi: U-3900 Spectrophotometer Hitachi, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

^1H - ^{13}C Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi: Bruker Ultrashield Plus Biospin GmbH 400 MHz spectrometer. Mersin Üniversitesi.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

Cyclic Voltammetry (CV): Ivium Stat Elektrokimya Cihazı, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

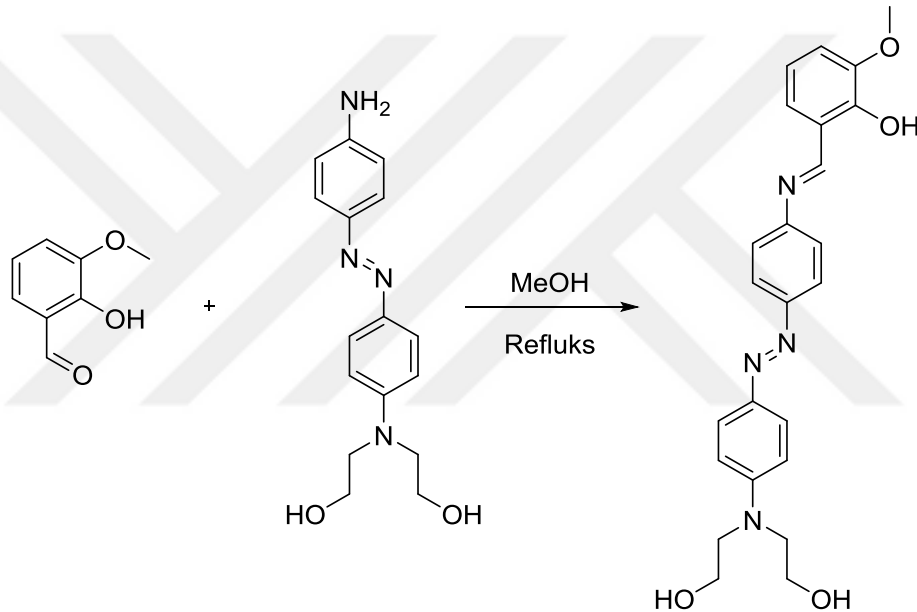
TG/DTA Termogravimetrik Analiz: Perkin Elmer, DSC 6000, STA 4000, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

Fotoluminesans: Perkin Elmer, LS55, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

3.2. Metot

Tez çalışmasında ligand olarak kullanılan Disperse black 9 esaslı azo-imin bileşikleri HL¹-HL³ bilinen literatür yöntemine göre sentezlenerek karakterize edilmiştir (Tumer ve ark., 2018). Tüm karakterizasyon işlemlerinden sonra bileşiklere ait analitik ve spektroskopik değerler ile bileşikler için teklif edilen moleküler yapılar aşağıda verilmiştir. Azo-imin ligantlarına ait FTIR, UV-vis, kütle spektrumları ile siklik voltamogramlar ve termogravimetrik eğriler Bulgular ve Tartışma kısmında verilmiştir.

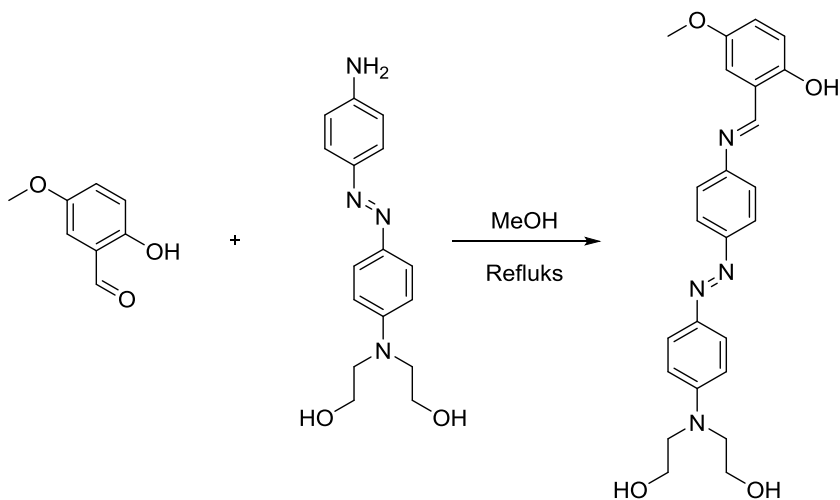
3.2.1. 2,2'-((4-((E)-4-(((E)-2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)azanedil)bis(etan-1-ol)



Şekil 12. 2,2'-((4-((E)-4-(((E)-2-hidroksi-3-metoksibenzilidin) amino)fenil)diazenil)fenil)azanedil)bis(etan-1-ol) sentezi

HL¹ : (C₂₄H₂₃N₄O₄) Verim: 80%, renk: açık vişne çürüğü, erime noktası: 217 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 66.37 (66.34); H, 6.05 (6.03); N, 12.92 (12.89). ¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm)): 13.70 (s, 1H, Ph-OH), 8.74 (s, 1H, CH=N), 7.94–6.80 (m, 11H, Ar-H), 3.73 (s, 3H, -OCH₃), 3.99 (m, 7H, -OCH₃ve 2xCH₂-O-), 3.30 (t, 4H, 2x N-CH₂-). Kütle spektrumu (LC-ESI/MS, m/z): hesaplanan: 434.48, bulunan: 435.20 [M]⁺; hesaplanan: 435.49, bulunan: 436.60 [M+1]⁺. FT-IR: (sKBr, cm⁻¹): 3413 ν(-O-H), 2934 ν(-C-H)_{alph}, 1613 ν(-CH=N-), 1509 ν(-N=N-), 1461 ν(-C-OH)

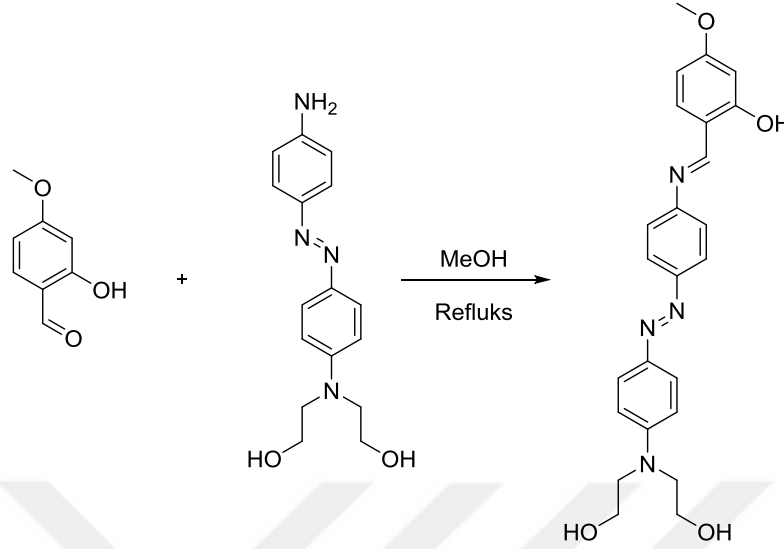
3.2.2. 2,2'-((4-((E)-4-(((E)-2-hidroksi-5-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)azanedil)bis(etan-1-ol)



Şekil 13. 2,2'-((4-((E)-4-(((E)-2-hidroksi-5-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil) azanedil)bis(etan-1-ol) sentezi

HL² : (C₂₄H₂₃N₄O₄). Verim: 85%, renk: parlak tuğla kırmızısı, erime noktası:160 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan%): C, 66.30 (66.34); H, 6.06 (6.03); N, 12.86 (12.89). ¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm)): 12.78 (s, 1H, Ph-OH), 8.69 (s, 1H, CH=N), 7.95–6.82 (m, 11H, Ar-H), 4.00 (t, 2H, 2xO-CH₂-CH₂-), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (t, 2H, 2x N-CH₂-CH₂-). Kütle spektrumu (LC-ESI/MS, m/z): hesaplanan: 434.48, bulunan: 435.21 [M]⁺; hesaplanan: 435.49, bulunan: 436.15 [M+1]⁺. FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3355 ν(-O-H), 2949 ν(-C-H)_{alph}, 1599 ν(-CH=N-), 1513 ν(-N=N-), 1387 ν(-C-OH).

3.2.4. 2,2'-((4-((E)-(4-(((E)-2-hidroksi-4-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)azaneditil)bis(etan-1-ol)



Şekil 14. 2,2'-((4-((E)-(4-(((E)-2-hidroksi-4-metoksibenzilidin)amino)fenil)diazenil)fenil)azaneditil)bis(etan-1-ol) sentezi

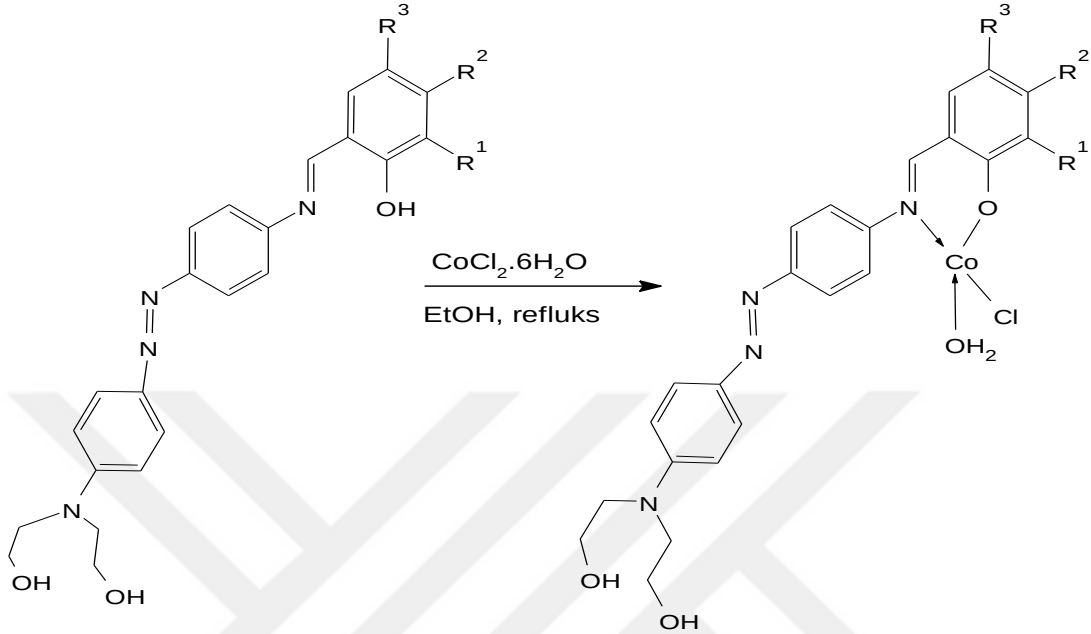
HL³ : (C₂₄H₂₃N₄O₄) Verim: 87%, renk: turuncu, erime noktası: 166 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 66.36 (66.34); H, 6.01 (6.03); N, 12.93 (12.89). ¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm)): 13.95 (s, 1H, Ph-OH), 8.64 ((s, 1H, CH=N), 7.93–6.55 (m, 11H, Ar-H), 3.99 (t, 2H, 2xO-CH₂-CH₂-), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (t, 2H, 2x N-CH₂-CH₂-).s Kütle spektrumu (LC-ESI/MS, m/z): hesaplanan: 434.48, bulunan: 435.20 [M]⁺; hesaplanan: 435.49, bulunan: 436.75 [M+1]⁺. FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3332 ν(-O-H), 2933 ν(-C-H)_{alph}, 1612 ν(-CH=N-), 1510 ν(-N=N-), 1390 ν(-C-OH).

3.3. Azo-İmin Ligantlarının Co(II), Ni(II) Ve Ru(III) Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

Tüm geçiş metal kompleksleri bilinen literatür metoduna göre sentezlenmiştir. Bu metoda göre Azo-imin ligantlarından 1 mmol alınarak Etil alkol(20 ml) içerisinde çözünmüş ve ligantlar üzerine geçiş metan tuzlarından 1'er mmol alınıp 15 ml etil alkolde çözüldükten sonra magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ligant çözeltileri eklenmiştir. Metal tuzlarının eklenmesiyle oluşan karışım geri soğutucu altında döndürüldüğü sıra çözeltinin rengi farklı renklere dönüştüğü gözlenmiştir. Oluşan karışımlar bir gece boyunca reflüks edildikten sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakılmış ve çöken kompleksler süzülerek çözelti

ortamından alınmıştır. Kompleksler soğuk etanol ile yıkanmış ve oda şartlarında kurutulmuştur.

3.3.1. Azo-İmin Co(II) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri



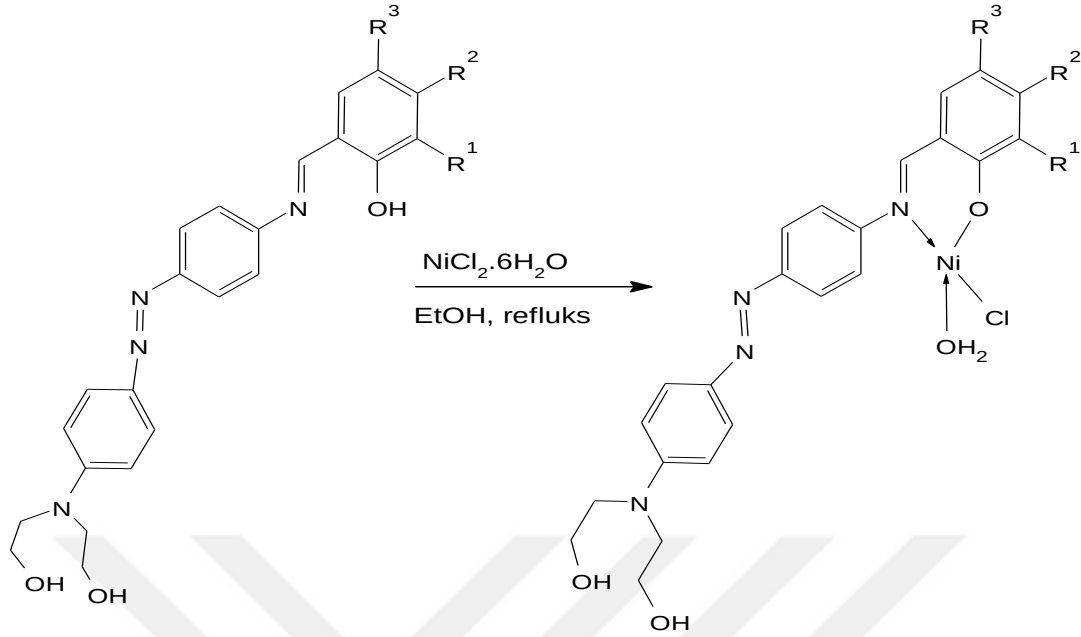
Şekil 15. Azo-imin Co(II) geçiş metalinin sentez tepkimesi

[Co(L¹)Cl(H₂O)]5H₂O: Verim: 82%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 45.62 (45.33); H, 5.30 (5.86); N, 8.85 (8.81). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3391 ν (-CH₂-OH), 2918 ν (-C-H)_{alph}, 1592 ν (-CH=N-), 1509 ν (-N=N-), 1386 ν (-C-OH).

[Co(L²)Cl(H₂O)]4H₂O: Verim: 84%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 47.38 (46.65); H, 5.28 (5.71); N, 9.21 (9.07). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3383 ν (-CH₂-OH), 2923 ν (-C-H)_{alph}, 1593 ν (-CH=N-), 1509 ν (-N=N-), 1381 ν (-C-OH).

[Co₂(L³)Cl₂(H₂O)₂]2H₂O: Verim: 73%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 41.20 (41.58); H, 4.86 (4.65); N, 7.87 (8.08). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3367 ν (-CH₂-OH), 2927 ν (-C-H)_{alph}, 1591 ν (-CH=N-), 1509 ν (-N=N-), 1386 ν (-C-OH).

3.3.2. Azo-İmin Ni(II) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri



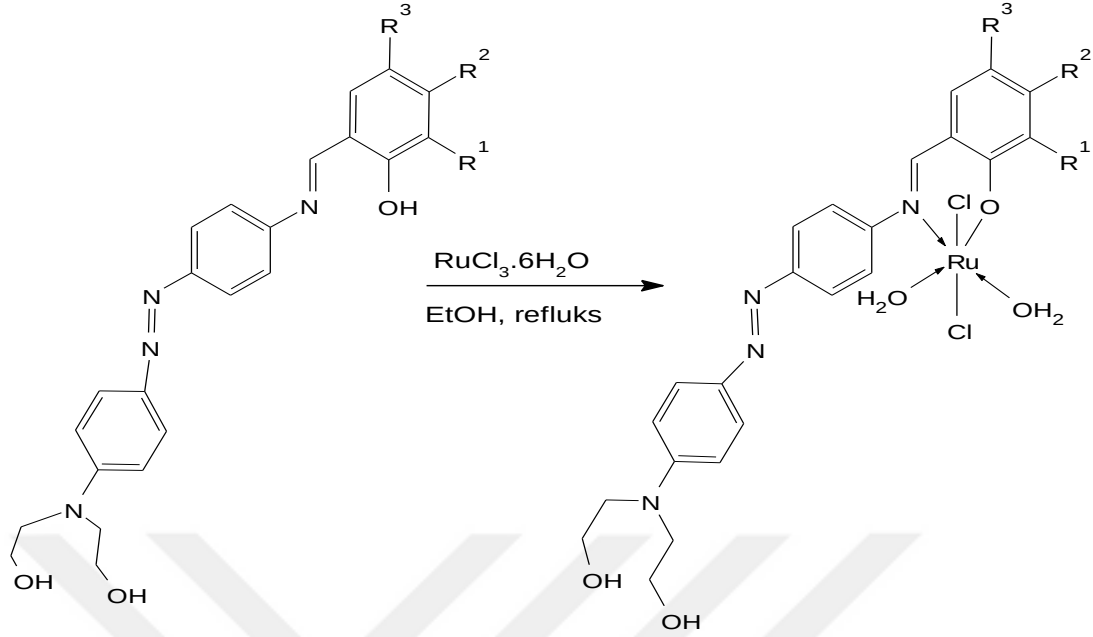
Şekil 16. Azo-imin Ni(II) geçiş metalinin sentez tepkimesi

[Ni(L¹)Cl(H₂O)]3H₂O: Verim: 86%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 48.57 (48.07); H, 5.36 (5.55); N, 9.50 (9.34). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3415 ν(-CH₂-OH), 2931 ν(-C-H)_{alph}, 1594 ν(-CH=N-), 1511 ν(-N=N-), 1349 ν(-C-OH).

[Ni₂(L²)Cl₂(H₂O)₂]: Verim: 79%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 43.88 (43.89); H, 5.03 (4.30); N, 8.52 (8.53). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3389 ν(-CH₂-OH), 2927 ν(-C-H)_{alph}, 1593 ν(-CH=N-), 1509 ν(-N=N-), 1346 ν(-C-OH).

[Ni₂(L³)Cl₂(H₂O)₂]: Verim: 79%, renk: siyah, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 43.40 (43.89); H, 4.81 (4.30); N, 8.14 (8.53). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3395 ν(-CH₂-OH), 2917 ν(-C-H)_{alph}, 1583 ν(-CH=N-), 1513 ν(-N=N-), 1338 ν(-C-OH).

3.3.3. Azo-İmin Ru(III) geçiş metal komplekslerinin spektral verileri



Şekil 17. Azo-imin Ru(III) geçiş metalinin sentez tepkimesi

[Ru(L¹)Cl₂(H₂O)₂]3H₂O: Verim: 74%, renk: koyu kahverengi, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 41.75 (41.44); H, 3.99 (5.07); N, 7.47 (8.06). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3215 ν(-CH₂-OH), 2918 ν(-C-H)_{alph}, 1587 ν(-CH=N-), 1533 ν(-N=N-), 1372 ν(-C-OH).

[Ru(L²)Cl₂(H₂O)₂]3H₂O: Verim: 74%, renk: koyu kahverengi, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 41.96 (41.44); H, 4.33 (5.07); N, 8.55 (8.06). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3313 ν(-CH₂-OH), 2923 ν(-C-H)_{alph}, 1585 ν(-CH=N-), 1515 ν(-N=N-), 1370 ν(-C-OH).

[Ru(L³)Cl₂(H₂O)₂]3H₂O: Verim: 74%, renk: koyu kahverengi, erime noktası: >250 °C. Elementel analiz, bulunan (hesaplanan %): C, 442.78 (41.44); H, 4.36 (5.07); N, 8.41 (8.06). FT-IR: (KBr, cm⁻¹): 3182 ν(-CH₂-OH), 2927 ν(-C-H)_{alph}, 1592 ν(-CH=N-), 1509 ν(-N=N-), 1381 ν(-C-OH).

3.3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

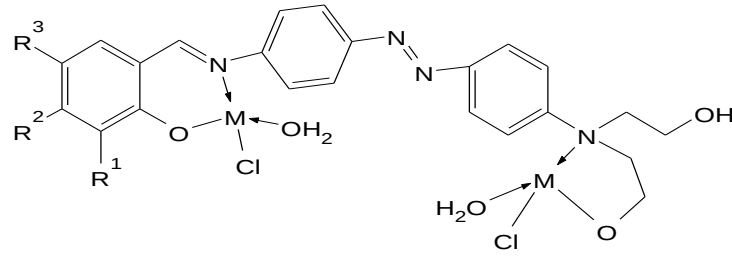
Azo-İmin bileşikler ligantları ve geçiş komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri 1x10⁻⁵ M DMF çözeltisi kullanılarak 1000-100 mVs⁻¹ tarama hızı aralığında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal çalışmalar sırasında çalışma elektrodu olarak camısı

(glassy) Karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag^+/AgCl ve karşıt elektrot olarak ise Platin tel kullanılmıştır. Çözelti ortamında elektrolit olarak tetrabutyl amonyum tetrafloroborat bileşiğinin 0.1 M'lık DMF çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır. Hazırlanan çözeltiler elektrokimyasal hücrelere konulduktan sonra ölçüm yapılmadan önce çözelti içerisinden 15 dakika boyunca kuru Azot geirilmıştır. Her bir elektrokimyasal ölçümden sonra elektrotlar Polish Pad ile ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ çözeltisi damlatılarak elektrot uçları iyice parlatılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmamızda kullanmış olduğumuz Azo-imin ligantları daha önceden 165Z065 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ligantların hem spektroskopik hem de tek kristalleri elde edilerek X-ışını kırınımı metoduyla yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Buna ilave olarak ligantların farklı tarama hızlarında elektrokimyasal ve termal özellikleri incelenmiş ve ilginç elektrokimyasal ve termal davranışlar gösterdiği belirlenmiştir. Proje kapsamında bu ligantların Cu(II) ve Pt(II) geçiş metal kompleksleri de sentezlenerek karakterize edilmiştir. Hem ligantların hem de geçiş metal komplekslerinin mikrobiyolojik ve anti kanser aktivite özellikleri incelenmiştir. Hazırlamış olduğumuz bu tez çalışması kapsamında ise daha önceden sentezlenip karakterize edilen (Tumer ve ark., 2018) bu ligantların Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenerek analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Geçiş metal komplekslerinin karakterize edilmesinde kullanılan spektroskopik yöntemler FTIR, UV-Vis, emisyon ve eksitasyon yöntemleri kullanmıştır. Analitik yöntem olarak ise elementel analiz cihazı kullanılarak element bileşenleri belirlenmiştir. Sentezlenen geçiş metal komplekslerinin polar organik çözücülerde çözünürlükleri yüksek iken apolar organik çözücülerde kısmen çözünmektedirler. En iyi çözüldükleri polar organik çözücü DMF olduğundan bileşiklerin spektroskopik özellikleri DMF çözeltisinde incelenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal davranışları ve termal özellikleri de incelenmiştir. Daha önceden HL^2 ligantı kullanılarak sentezlenmiş olan Cu(II) kompleksinin tek kristali elde edilerek moleküler yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldığında metal ligand oranının 1:2 olduğu belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında elde etmiş olduğumuz geçiş metal komplekslerinin tek kristalleri elde edilememiştir. Azo-İmin ligantları ile $RuCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzunun etkileştirilmesi ile elde edilen komplekslerin metal ligant bileşimi yapılan elementel analiz çalışmaları sonucunda metal ligand oranının 1:1 bileşimine sahip olduğu görülmüştür. Fakat HL^2 ve HL^3 ligantlarının Nikel kompleksleriyle HL^3 ligandının Kobalt komplekslerinde Metal ligant oranının 2:1 olduğu belirlenmiştir. Diğer komplekslerde ise metal ligant oranı 1:1 şeklindedir. Metal ligant oranının 2:1 şeklinde olduğunu gösteren komplekslere ait molekül şekilleri (Şekil 18) gösterilmiştir.

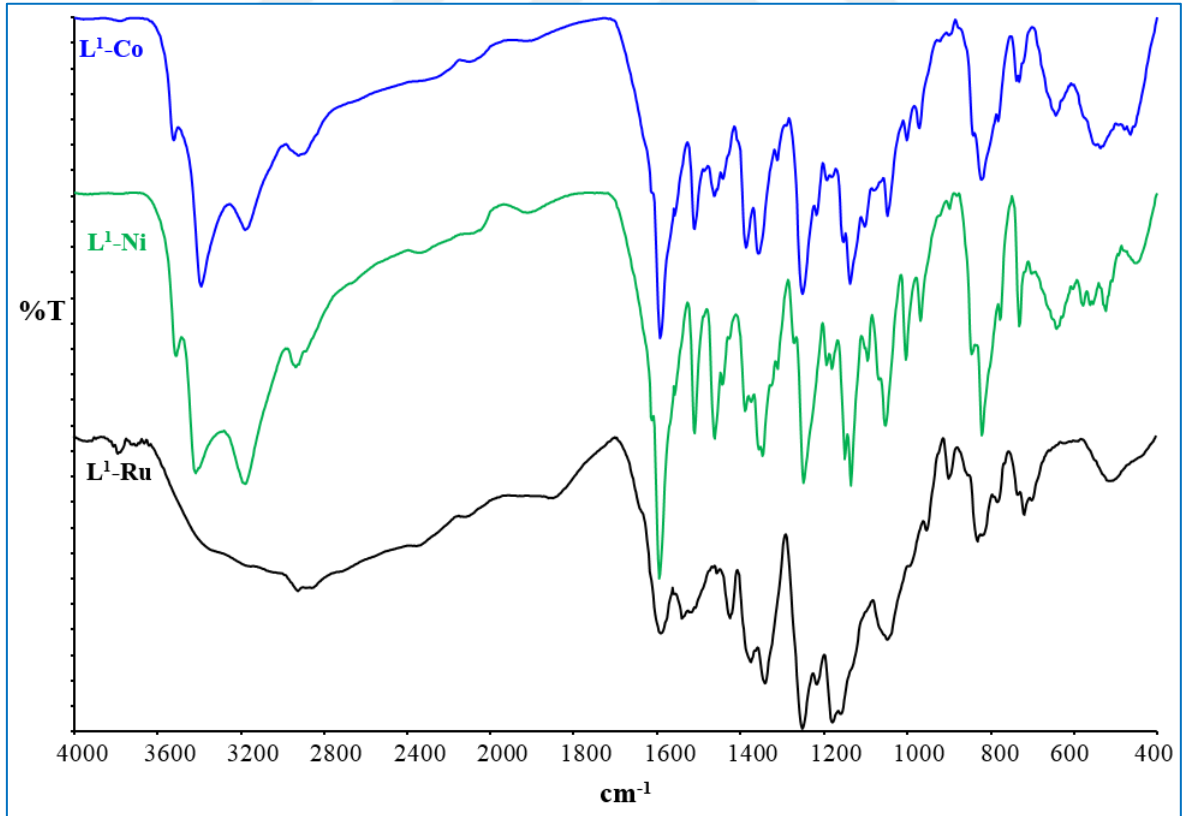


M: Co(II) veya Ni(II)

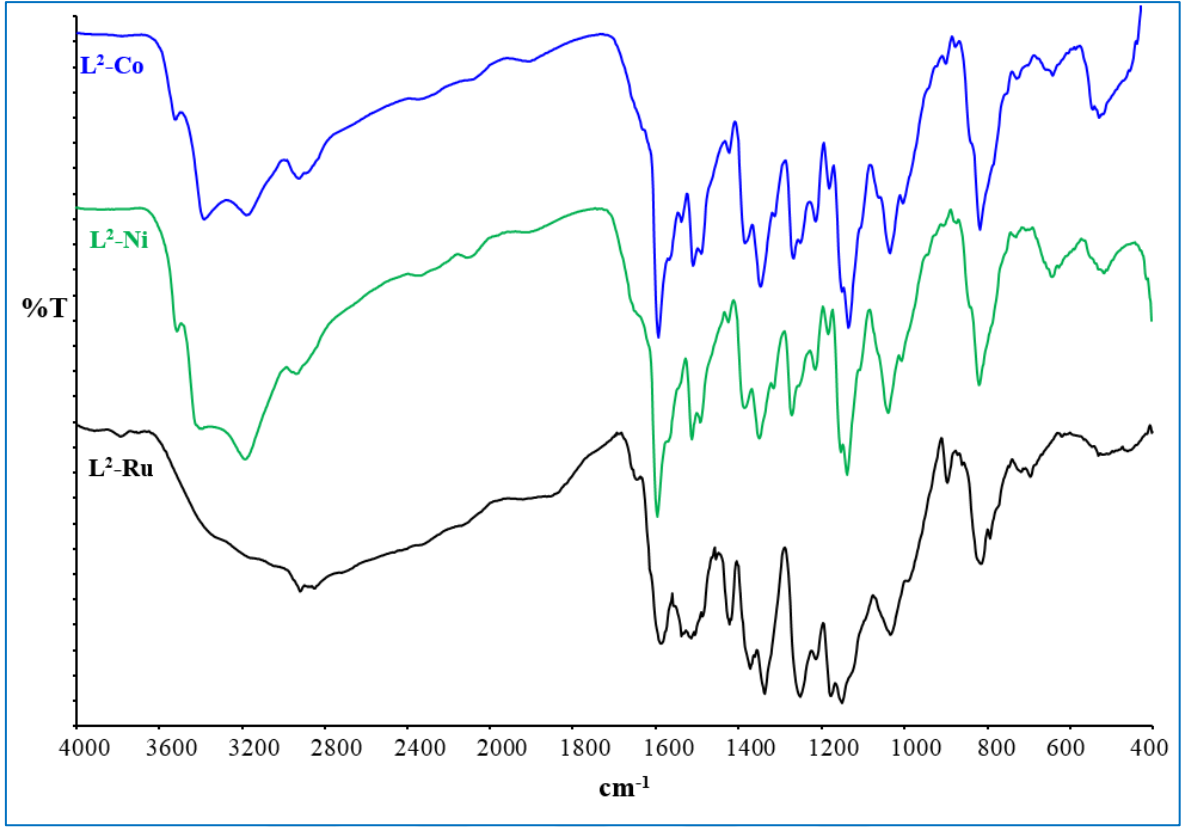
Şekil 18. HL² ve HL³ ligantlarının metal ligant oranı 2:1 olan Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için önerilen yapılar.

4.1. Geçiş Metal Komplekslerinin FTIR Özelliklerinin İncelenmesi

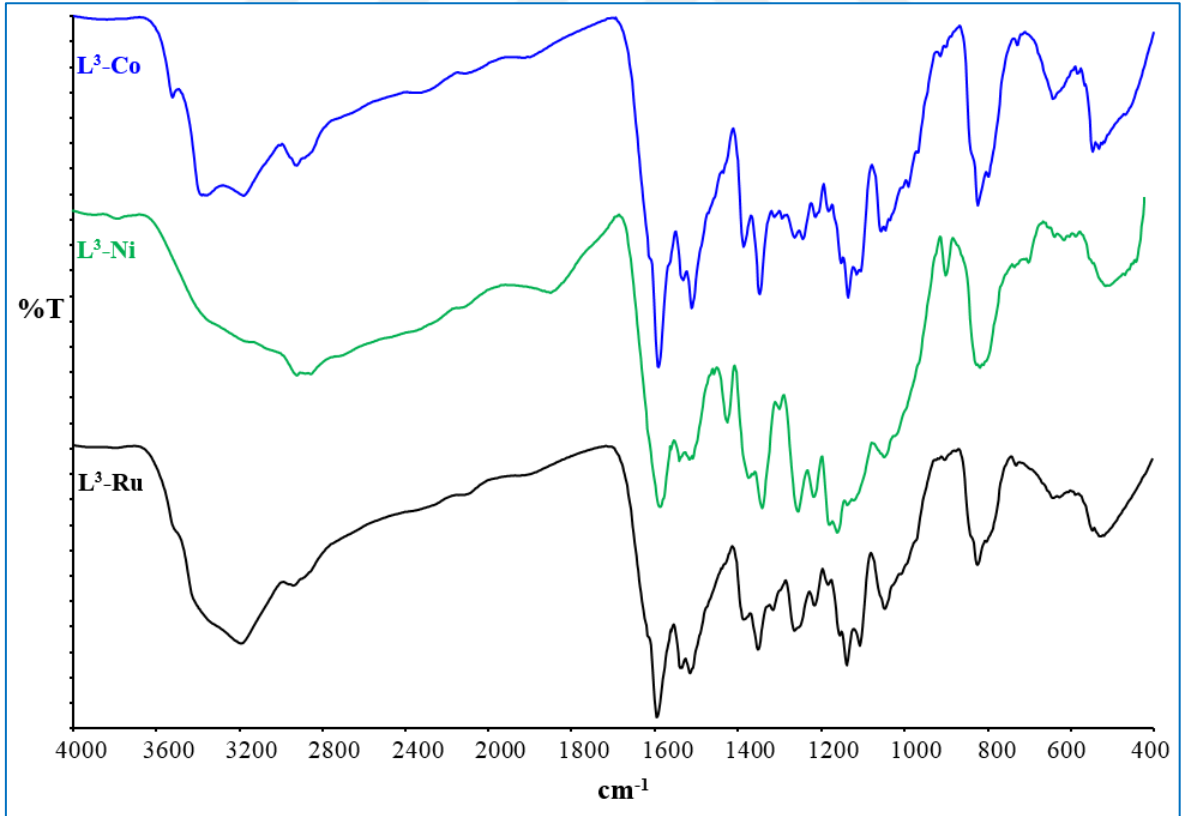
Komplekslerin hazırlanmasında kullanılan azo-imin ligantları daha önce yapmış olduğumuz çalışmada (Tumer ve ark., 2018) detaylı olarak karakterize edilmiştir. Metal komplekslerine ait FTIR spektrumları Şekil-19'da verilmiştir. Spektrumlar KBr standardı kullanılarak alınmıştır.



a)



b)



c)

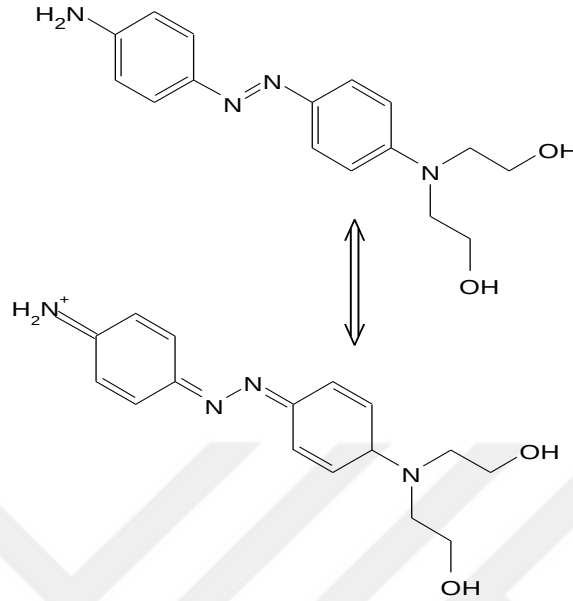
Şekil 19a-c. Sentezlenen komplekslere ait FTIR spektrumları (KBr, 4000-400 cm^{-1})

Şekil 19'daki spektrumlardan da görüldüğü gibi ligant çok sayıda donör atoma sahip olduğundan hidrofilik özelliği yüksektir. Yani metal kompleksleri çok fazla sayıda H₂O molekülü adsorbe etmektedir. Diğer taraftan komplekslerin element bileşimlerinden de belirlendiği üzere metal iyonlarına koordine olmuş H₂O molekülleri de vardır. FTIR spektrumlarının 3600-3200 cm⁻¹ aralığı incelendiğinde (özellikle Ru(III) geçiş metal komplekslerin spektrumlarında) bu bölgenin yayvan olduğu gözlenmektedir. Bu aralıkta yayvan şekilde gözlenen FTIR bantları metal iyonlarına koordine olmuş veya adsorbe olmuş $\nu(\text{H}_2\text{O})$ moleküllerinden kaynaklandığı söylenebilir. Diğer taraftan H₂L¹-H₂L³ ligandlarının Co(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin FTIR spektrumlarında 3600-3200 cm⁻¹ aralığında keskin bant olarak gözlenen titreşim bantları komplekslerin azo kısmında yer alan alifatik özelliğe sahip etilen hidroksi (-CH₂-CH₂OH) uçlarından kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ titreşimlerine aittir. Ligantlarda mevcut olan karakteristik azometin $\nu(\text{CH=N})$ bantları ligantların Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal kompleksleri elde edildikten sonra azo ve metal atomu arasındaki bağlanmanın bir sonucu olarak (M-N=CH) 1594-1583 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. Azo grubuna ait titreşim bantlarına ait $\nu(\text{-N=N-})$ 1533-1509 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Aromatik halkalara bağlı hidroksi gruplarından kaynaklanan fenolik $\nu(\text{C-O})$ titreşim bantları 1429-1370 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Ligantlarda gözlenmeyen fakat geçiş metal komplekslerinin spektrumlarında 643-507 cm⁻¹ aralığında gözlenen yeni titreşim bantları $\nu(\text{M-O})$ ve $\nu(\text{M-N})$ 'a aittir.

4.2. Geçiş Metal Komplekslerinin UV-vis Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenmiş olan azo-imin ligantları (HL¹-HL³) ve bu ligantların Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerinin 1.0x10⁻³ M DMF çözelti ortamında incelenmiş ve geçiş metal komplekslerine ait spektrumlar elde edilmiştir. Ligantların sentezinde kullanılan Dispers black 9 {[2,2'-((4-((4-aminofenil)azo)fenil)imino) bis(etanol))]} bileşiğinin elektronik özellikleri de aynı çözücü ortamında ve aynı derişimde incelenmiştir. Çıkış bileşiğinin elektronik spektrumunda şiddetli absorpsiyon değerlerine sahip 446 ve 300 nm'lerde iki önemli band gözlenmiştir. Uzun dalga boyunda gözlenen 446 nm'deki band Disperse black 9 bileşiğinin yapısında gözlenen azo (-N=N-) grubunun n- π^* geçişinden ileri geldiği ifade edilebilir (Shahab ve ark., 2016). Diğer taraftan çıkış bileşiğinin yapısını oluşturan benzenoid halkaları kromofor özellikte olup konjüge bir yapıya sahiptir. Benzen halkaları arasında rezonans meydana geldiğinden halkaya bağlı primer -NH₂ grubu

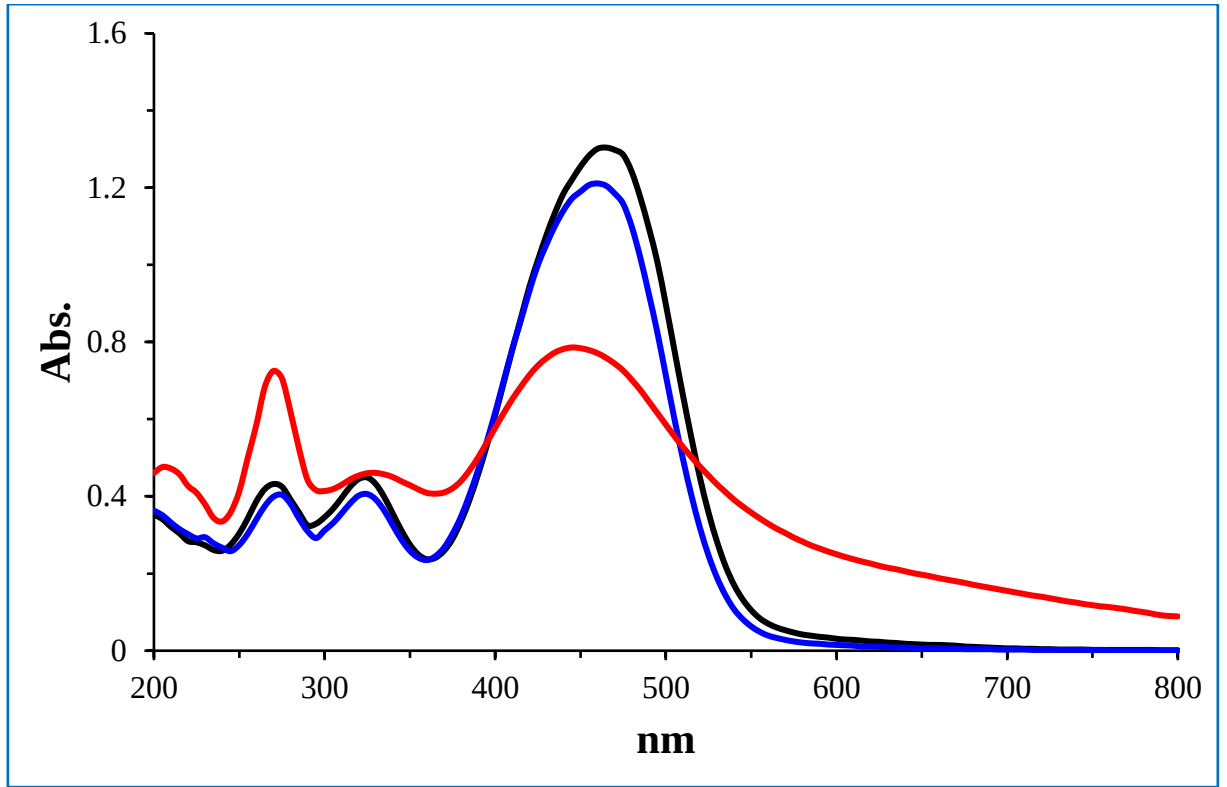
üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftini halkaya vererek molekülün kararlılığını artırır (Şekil 20).



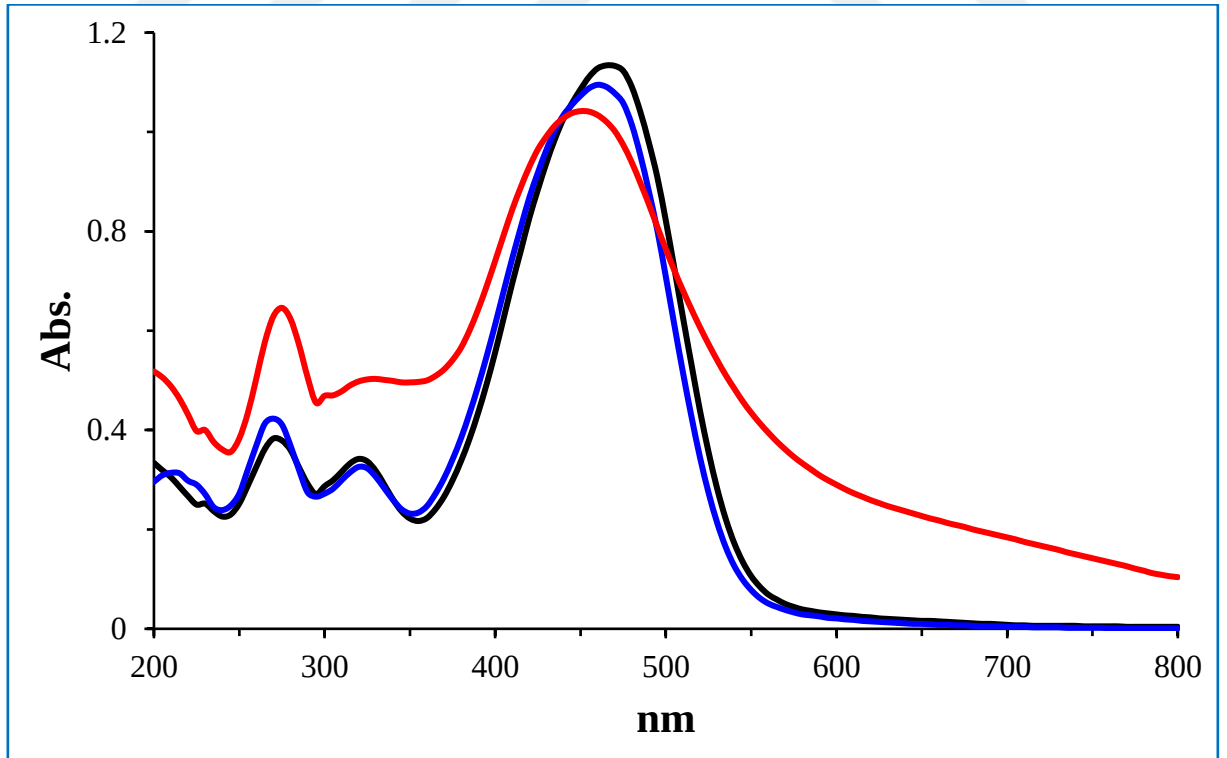
Şekil 20. Dispers black 9 bileşiğinde oluşması muhtemel rezonans gösterimi.

Dispers black 9'un UV-vis spektrumunda 300 nm dalga boyunda gözlenen absorpsiyon bandı bileşiğin yapısında bulunan iki adet benzenoid halkasından kaynaklanan π - π^* geçişlerinden (Thulstrup, 1969) kaynaklanmaktadır. Dispers black 9 ve metoksi (3-, 4- ve 5-metoksi) salisilaldehit türevlerinin tepkimesinden elde edilen azo-imin ligantları (HL¹-HL³) elektronik olarak hiperkonjugatif bir özelliğe sahiptir. Salisiliden halkası üzerindeki süstitüe gruplardan (-OH ve -OCH₃ gibi) aromatik halkaya elektron aktarımı sonucunda geniş bir alan üzerinde π -elektronu delokalizasyonu gerçekleşmektedir. Ligantların spektrumlarında 304-270 nm dalga boyu aralığında gözlenen bandlar π - π^* geçişlerinden ileri gelmektedir. Daha uzun dalga boyu aralığındaki (468–420 nm) bandlar ise n- π^* geçişlerine aittir.

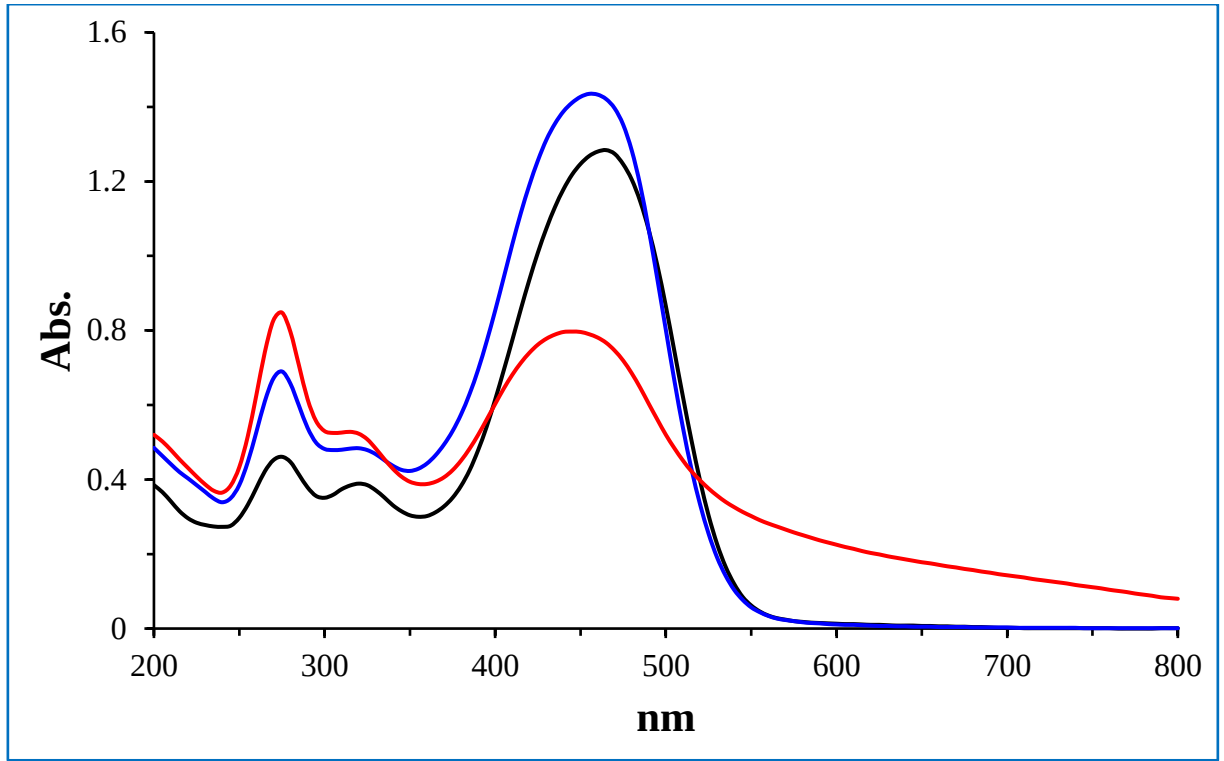
Azo-imin ligantları ile Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal tuzlarının tepkimesinden elde edilmiş olan metal komplekslerinin UV-vis spektrumları (Şekil 21-Şekil 23) verilmiştir.



Şekil 21. –: $[\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$; –: $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$; –: $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]5\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.



Şekil 22. –: $[\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$; –: $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; –: $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]4\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.

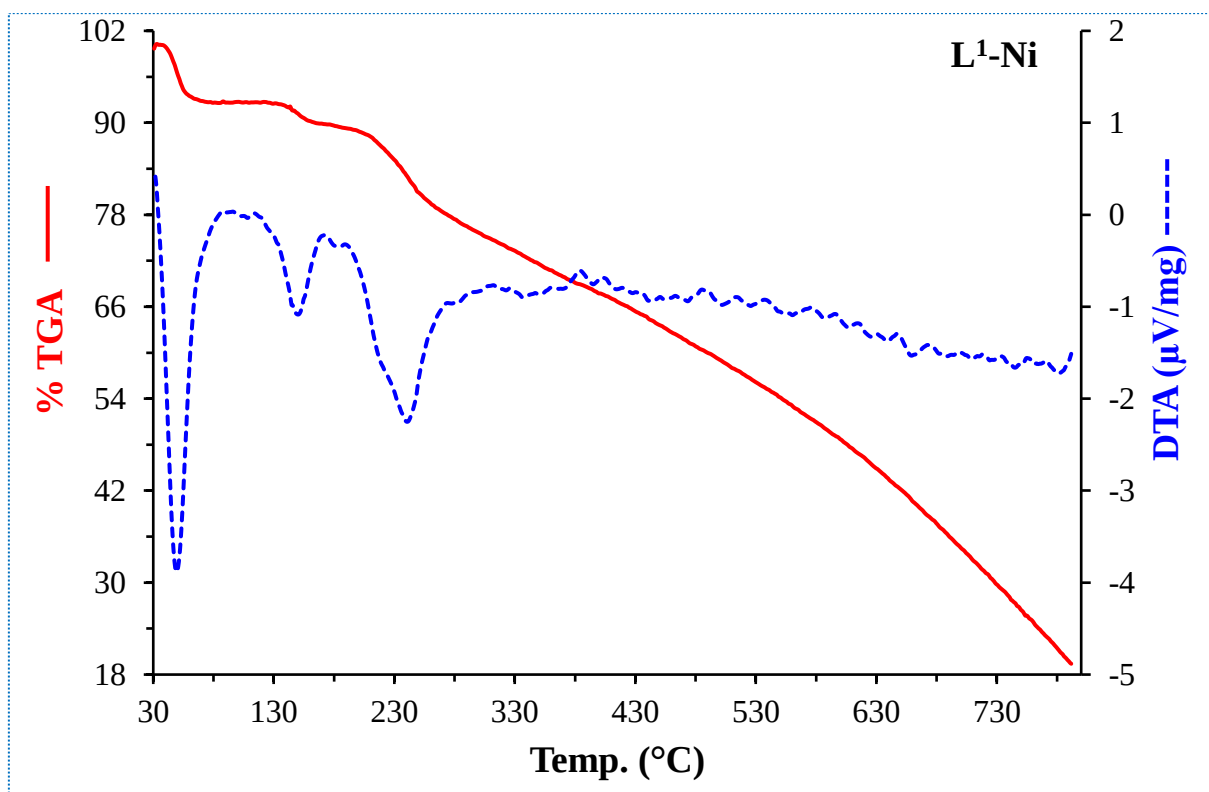


Şekil 23. –: $[\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; –: $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; –: $[\text{Co}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin DMF çözeltisindeki UV-vis spektrumları.

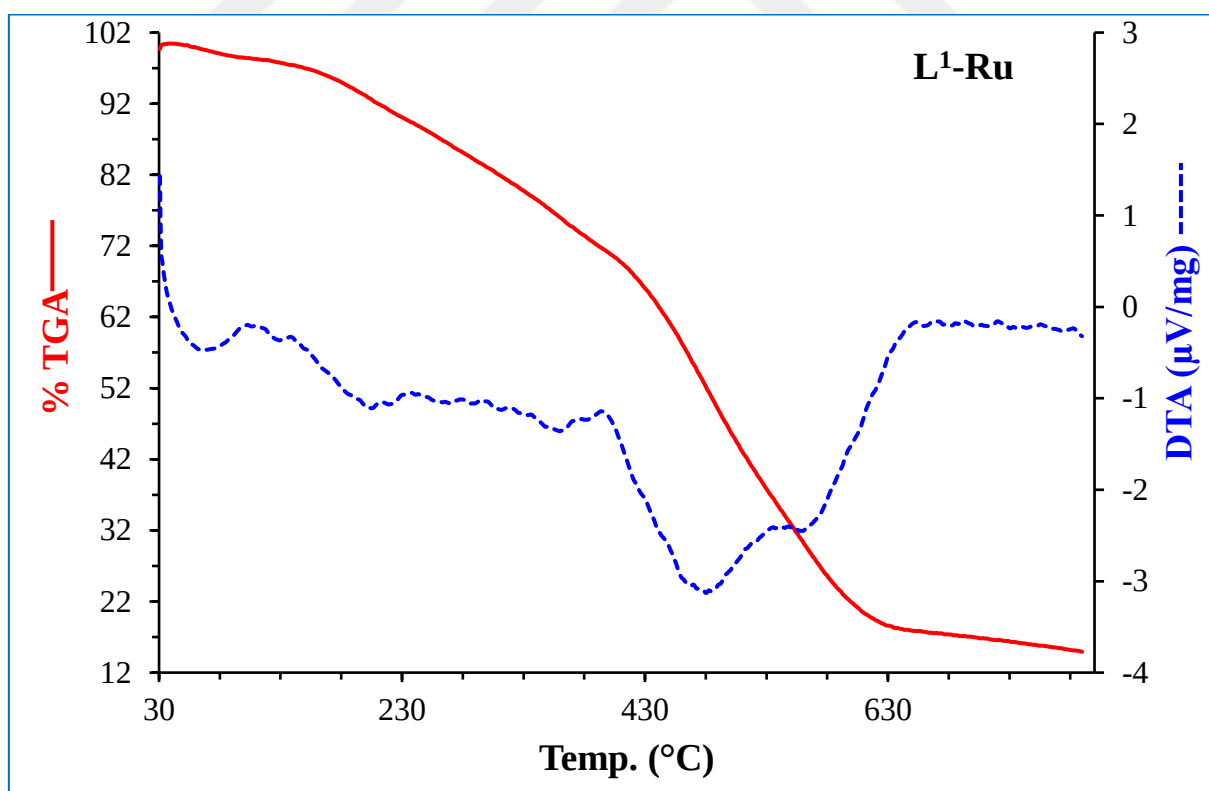
Azo-imin ligantlarının ($\text{HL}^1\text{-HL}^3$) Co(II) komplekslerinin UV-vis spektrumlarında 475-470 nm aralığında gözlenen şiddetli absorpsiyon bantları $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ligantların spektrumlarında gözlenen $n\text{-}\pi^*$ geçişleri Co-ligand etkileşmesinin sonucunda komplekslerde daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Azo-imin ligantlarının Co(II) komplekslerinin elektronik absorpsiyon bantları Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerinin bantlarına göre daha uzun dalga boylarına kaymıştır. Diğer taraftan Ru(III) komplekslerinde ise $n\text{-}\pi^*$ geçişleri 455-445 nm aralığında gözlenmiş ve diğer komplekslere oranla daha kısa dalga boylarına kaymıştır.

4.3. Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

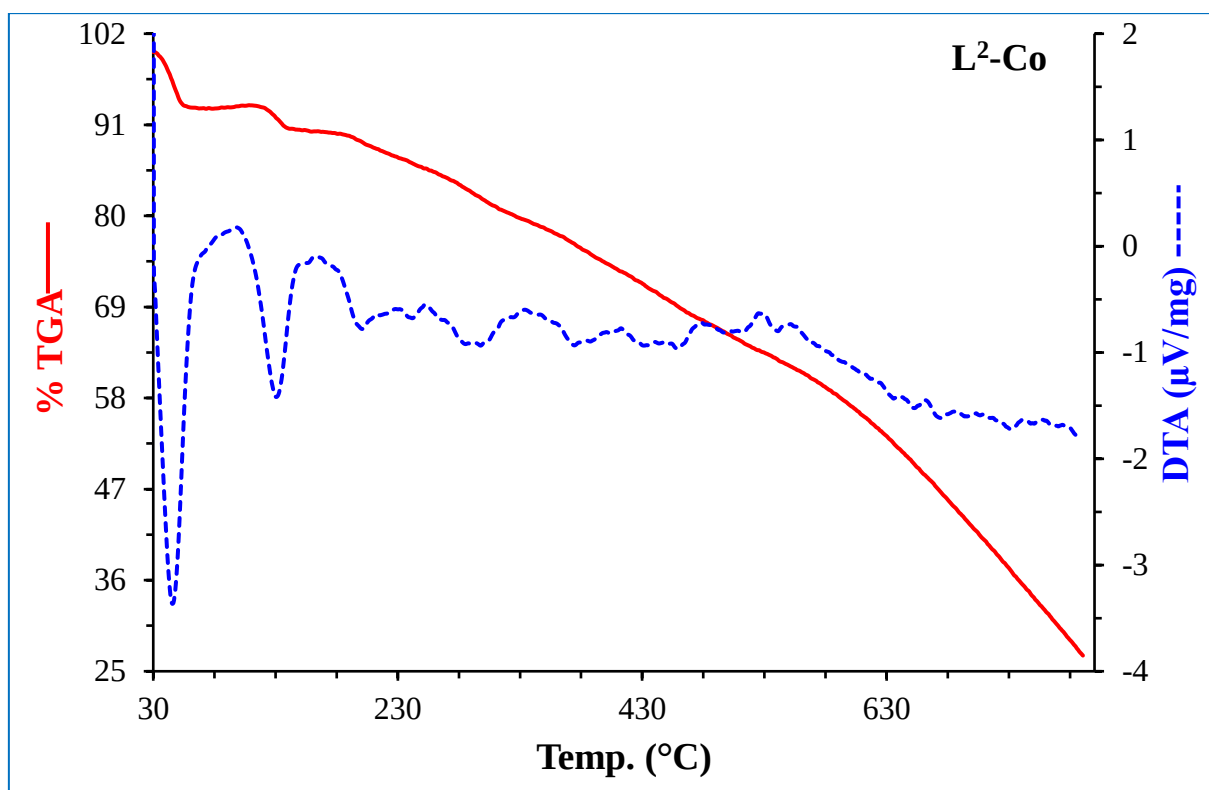
Geçiş metal komplekslerinin termal özellikleri 30-800 °C aralığında N_2 atmosferinde ve 10 °C/dakika ısıtma hızında incelenmiştir. Komplekslerin ısıyla bozunma işlemleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleriyle incelenmiştir. Geçiş metal komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi sonucunda elde edilen termogravimetrik eğriler (Şekil 24a-h) verilmiştir.



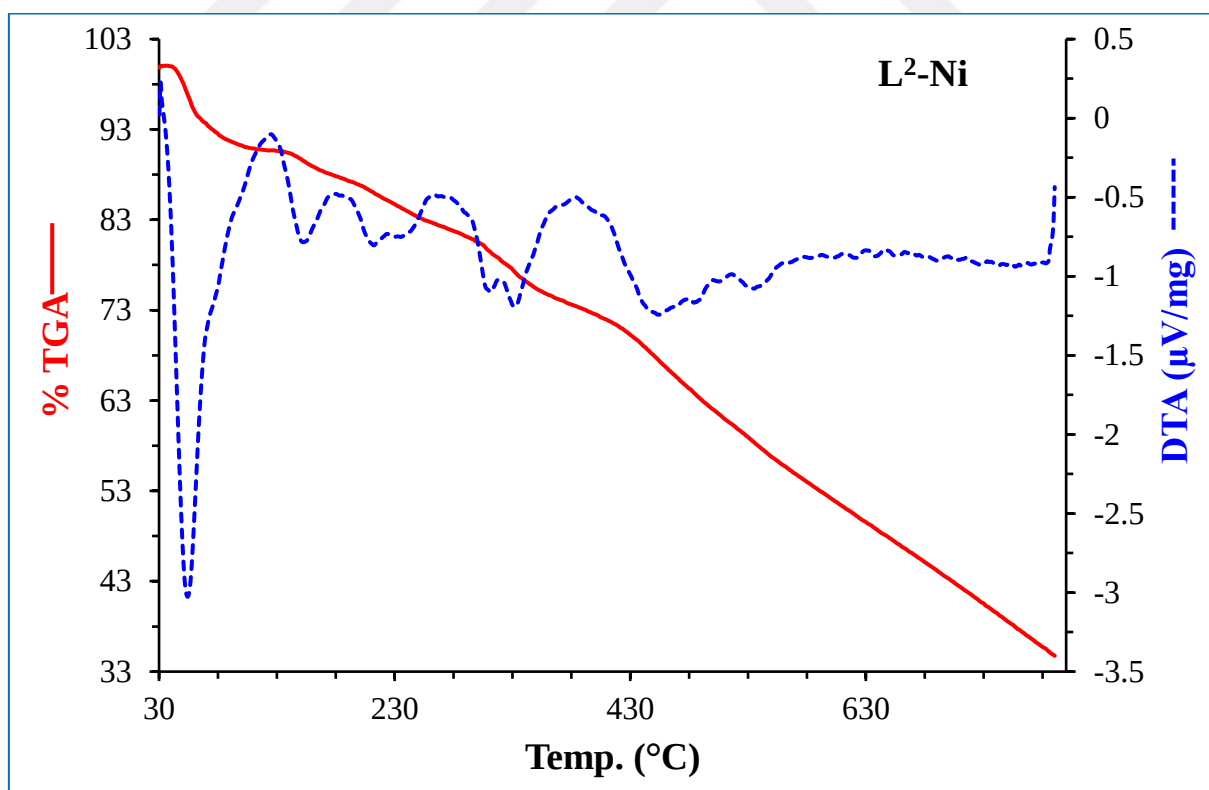
a)



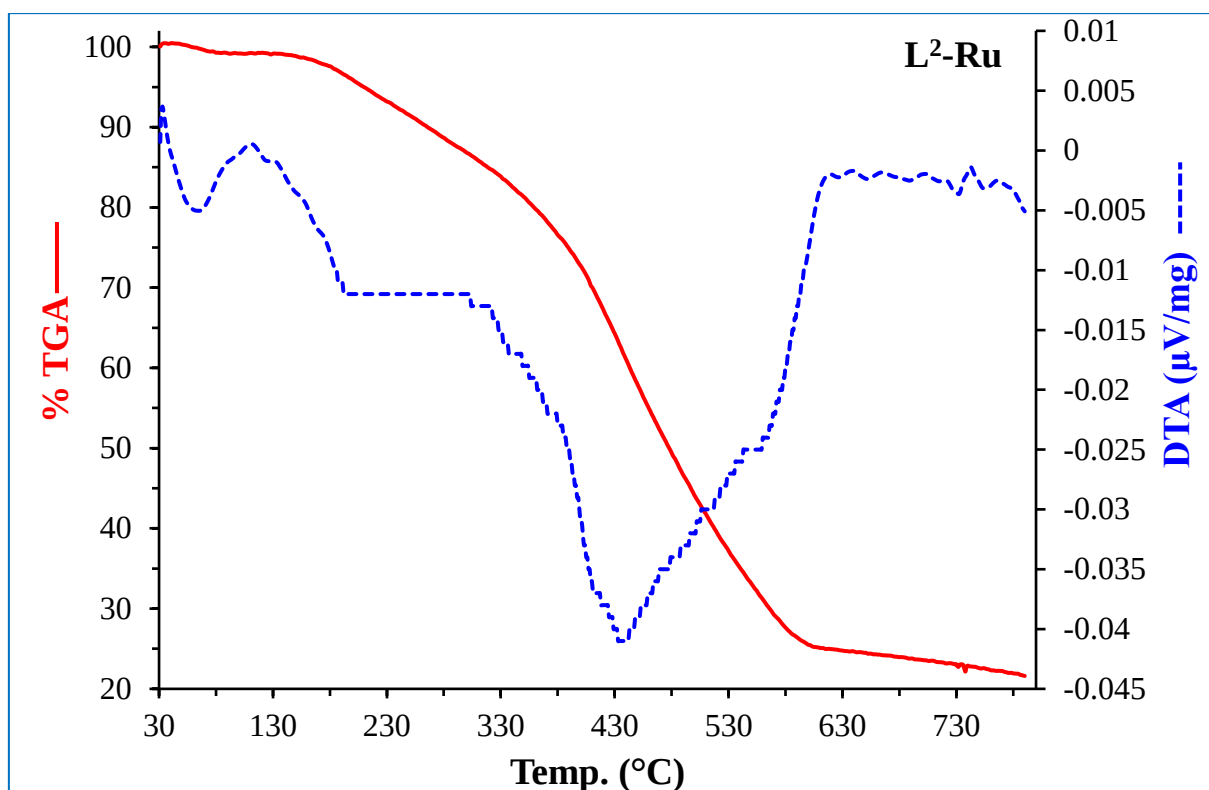
b)



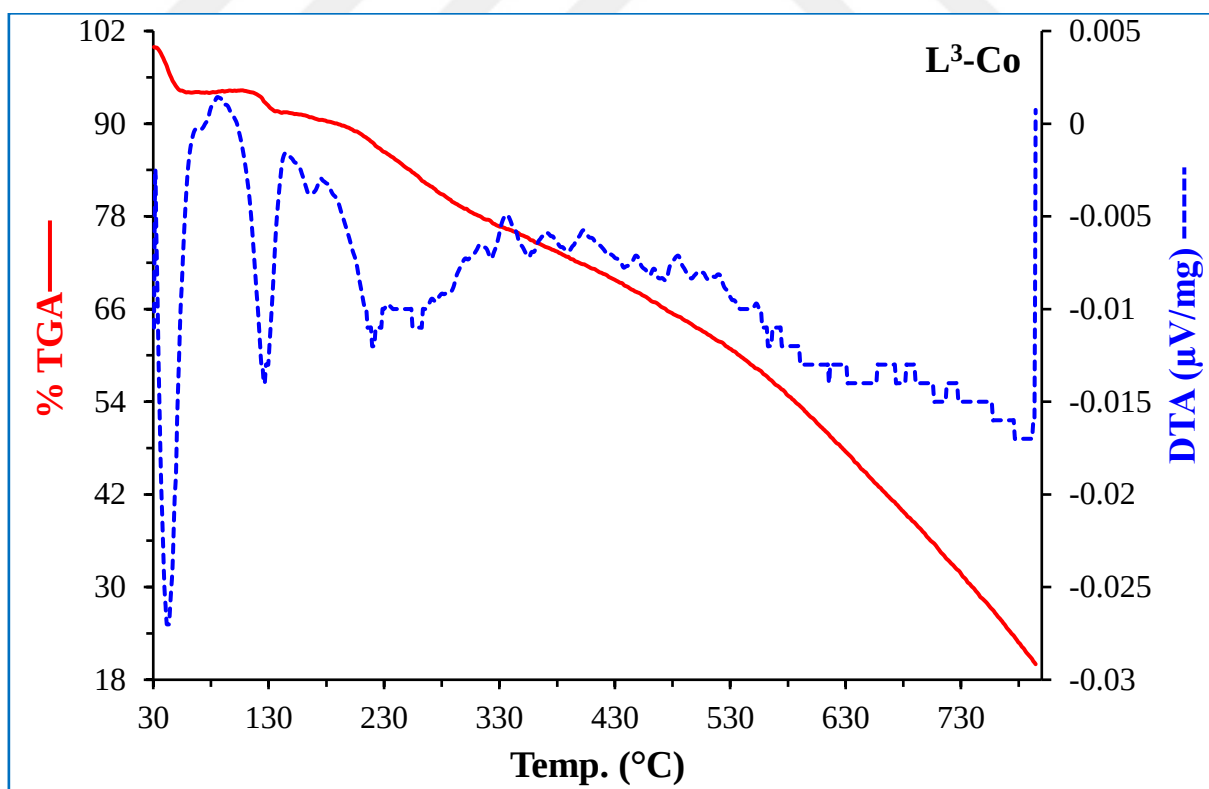
c)



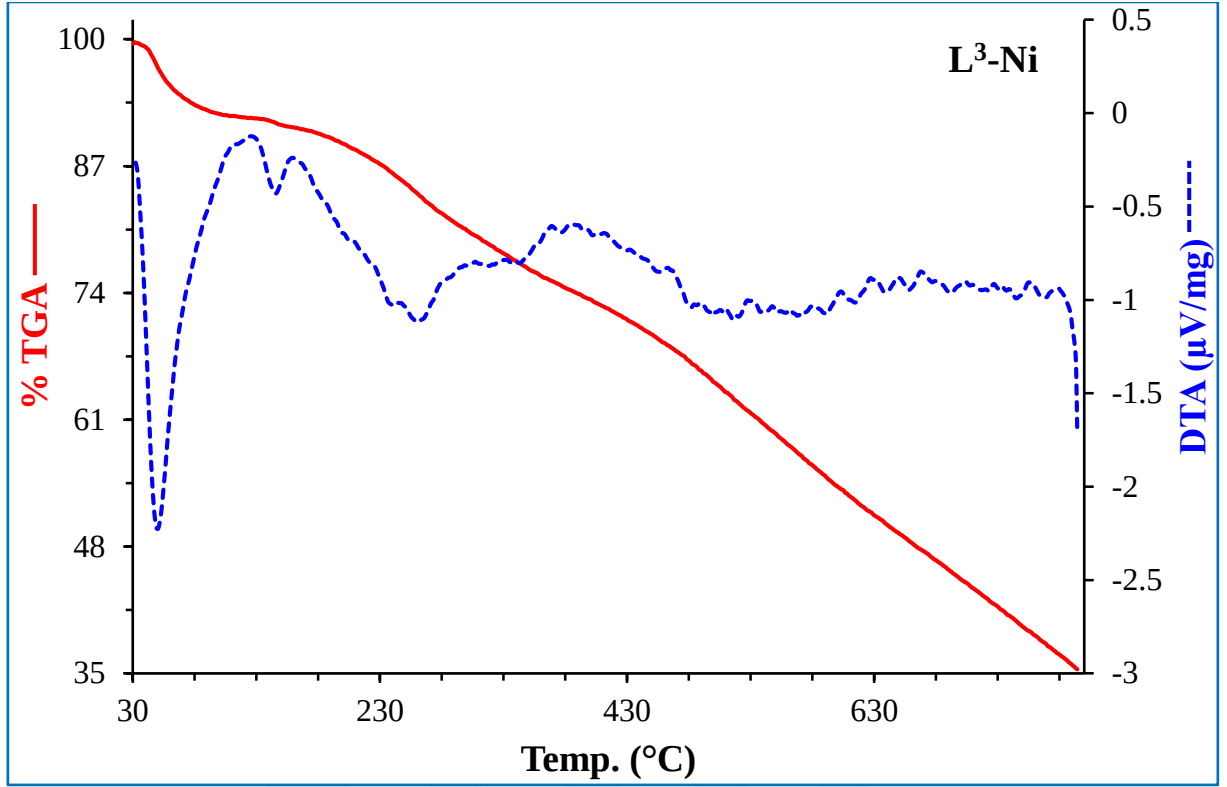
d)



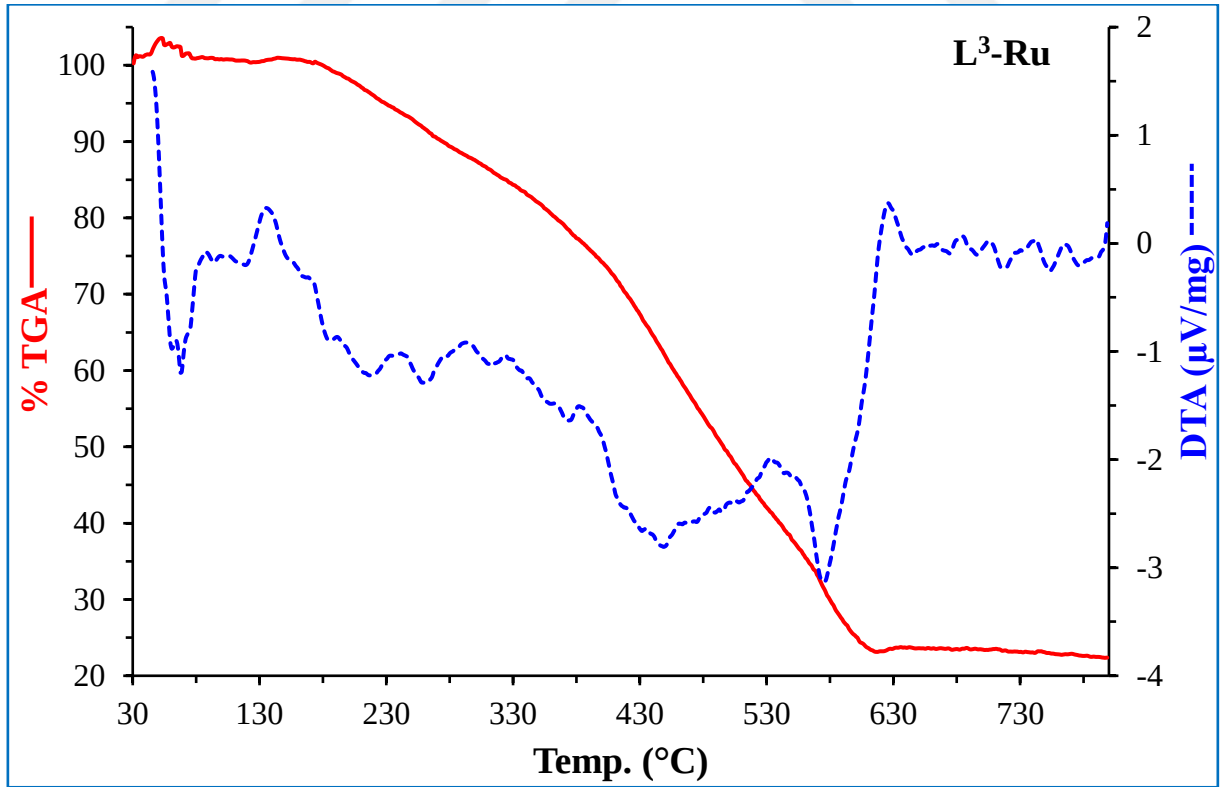
e)



f)



g)



Şekil 24 a-h. Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal komplekslerinin termal özelliklerinin 30-800 °C sıcaklık aralığında incelenmesi sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler.

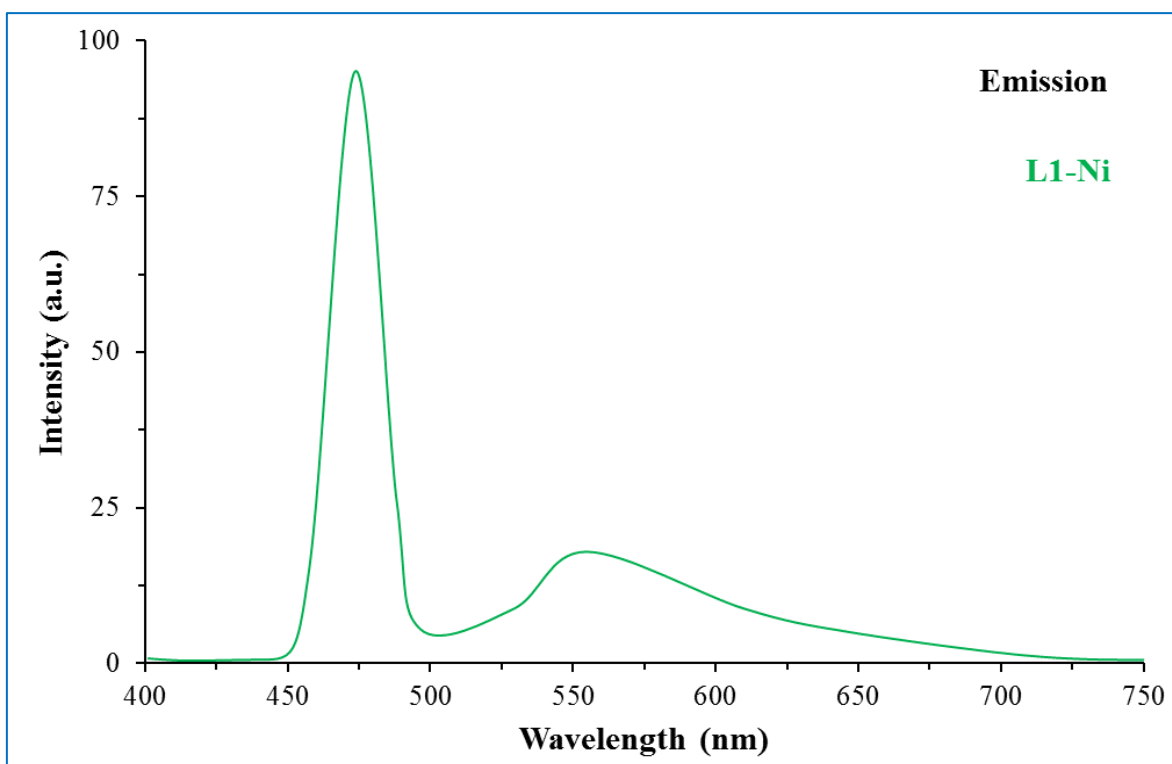
$[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]4\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ geçiş metal komplekslerinin termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri incelendiğinde bozunma işlemlerinin birkaç adımda gerçekleştiği görülmektedir. TGA eğrilerinde birinci ktle kaybı 37-40 °C sıcaklık aralığında adsorbe H_2O moleküllerinin uzaklaşmasıyla gerçekleşmektedir. Adsorbe H_2O moleküllerinin uzaklaşması aynı sıcaklık aralığında DTA eğrilerinde gl bir endotermik pik olarak gözlenmektedir. Komplekslerdeki ikinci ktle kayıpları 118-120 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmekte ve bu aralıktaki ktle kaybı ise komplekslerde $\text{Co}(\text{II})$ iyonlarına koordine olmuş H_2O moleküllerini göstermektedir (Delignl, Tümer, & Serin, 2006). Bu ktle kaybı da DTA eğrisinde endotermik piklere karşılık gelmektedir. TGA eğrisinde nc ktle kayıpları 190-198 °C sıcaklık aralığında gözlenmiş ve bu ktle kaybı ise metal iyonlarına koordine olmuş klorür (Cl^-) iyonlarının kompleksten ayrıldığını göstermektedir. Kompleks bileşiklerinde metal iyonuna (Co^{2+}) koordine olmuş H_2O molekülü ve klorür (Cl^-) iyonu uzaklaştıktan sonra komplekslerden geriye kalan kısım yaklaşık 300 °C sıcaklığa kadar kararlıdırlar ve bileşikler daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunmağa başlamaktalar ve bozunma işlemi 600 °C sıcaklık civarına kadar devam etmektedir. Bozunma işleminin son aşamasında komplekslerdeki organik kısım tamamen bozunarak CO_2 ve H_2O şeklinde uzaklaşmaktadır. Co^{2+} kompleksleri yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında Co_3O_4 şeklinde karışık oksit bileşiğine dönüştüğü literatürlerden bilinmektedir (Delignl ve ark., 2006). Nikel (II) geçiş metal kompleksleri $\text{Co}(\text{II})$ komplekslerine benzer termal davranışlar göstermişlerdir. Komplekslerin termogravimetrik eğrileri incelendiğinde beş basamakta bozundukları gözlenmektedir. Birinci bozunma işleminde adsorbe haldeki H_2O moleküllerinin 35-50 °C sıcaklık aralığında uzaklaştıkları ve bu moleküllere ait DTA eğrilerinin ise şiddetli bir endotermik pike karşılık geldiği gözlenmektedir. İkinici ktle kaybı ise nikel(II) iyonlarına koordine olmuş H_2O moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Koordine H_2O molekülleri 131-144 °C sıcaklık aralığında Ni^{+2} iyonundan uzaklaşmaktadır. DTA eğrisinde ise 141-148 °C sıcaklık aralığında endotermik pikler gözlenmektedir.

$[\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ geçiş metal komplekslerinin termogravimetrik davranışları diğer komplekslere benzer şekilde gözlenmiştir. Fakat komplekslerdeki $\text{Ru}(\text{III})$ iyonlarının koordinasyon sayısı altı olduğundan termal kararlılıkları diğer komplekslerin kararlılığına oranla daha düşüktür. Diğer taraftan metal komplekslerinin içermiş olduğu adsorbe haldeki H_2O moleküllerinin

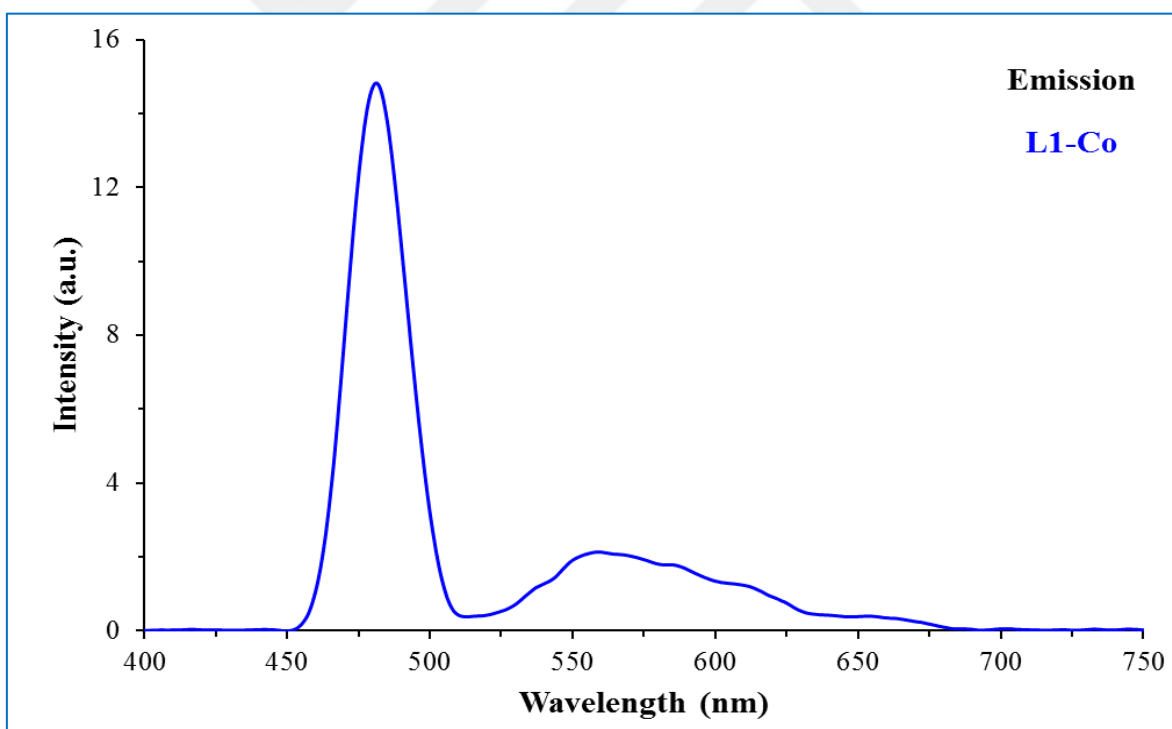
uzaklaşması ortalama 46 °C civarında gerçekleşmekte ve bu durum diğer komplekslere oranla daha yüksek sıcaklıkta olmaktadır. Yani termal bozunma işlemi Ru(III) komplekslerinde birbirine benzer şekilde daha düşük sıcaklıklarda başlayıp yaklaşık 630 °C civarında sona ermektedir. Geçiş metal kompleksleri arasında termal kararlılıkları yönüyle karşılaştırma yapıldığında en kararlı komplekslerin Co(II) en kararsız komplekslerin ise Ru(III) olduğu belirlenmiştir.

4.4. Geçiş Metal Komplekslerinin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

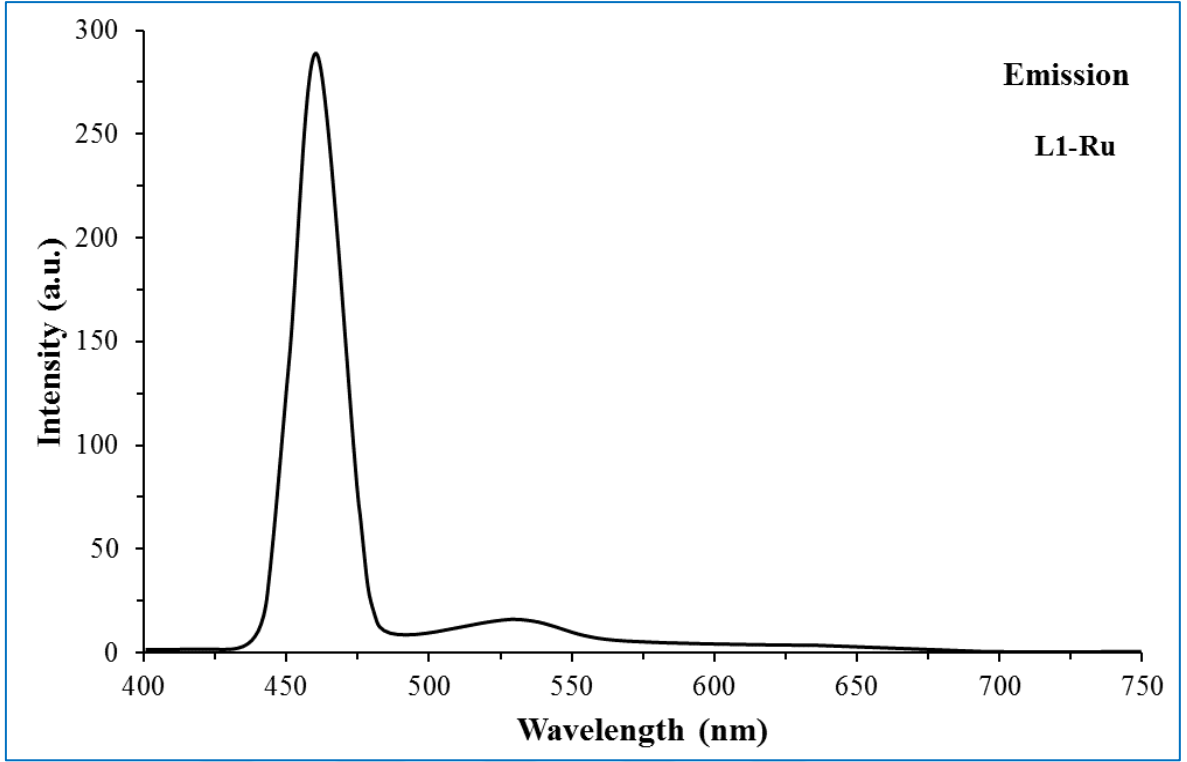
Geçiş metal komplekslerinin özellikleri oda sıcaklığında, 1.0×10^{-3} M DMF çözeltisinde incelenmiş ve komplekslere ait olan emisyon spektrumları Şekil 25, Şekil 26 ve Şekil 27’de verilmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlemiş olduğumuz metal komplekslerinde kullanılan metal iyonları d^5 (Ru^{3+}), d^7 (Co^{2+}) ve d^8 (Ni^{2+}) elektronik yapılarına sahiptirler. HL¹ ligandının geçiş metal komplekslerine ait emisyon spektrumları incelendiğinde biri zayıf diğeri ise şiddetli iki adet emisyon bandının olduğu gözlenmektedir. Komplekslerin şiddetli emisyon bantları 483, 475 ve 460 nm’lerde gözlenirken zayıf şiddette gözlenen bantlar ise 560, 558 ve 527 nm civarında gözlenmiştir. Bu komplekslerin emisyon bantları kırmızı bölgeye doğru kaymıştır. Komplekslerin sentezinde kullanılan azo-imin ligandının salisiliden halkası üzerinde bulunan süstitüe metoksi grubu *meta*-pozisyonunda yer almaktadır. Ru(III) kompleksinin emisyon bantları diğer iki komplekse oranla daha kısa dalga boyuna kaymıştır.



a)



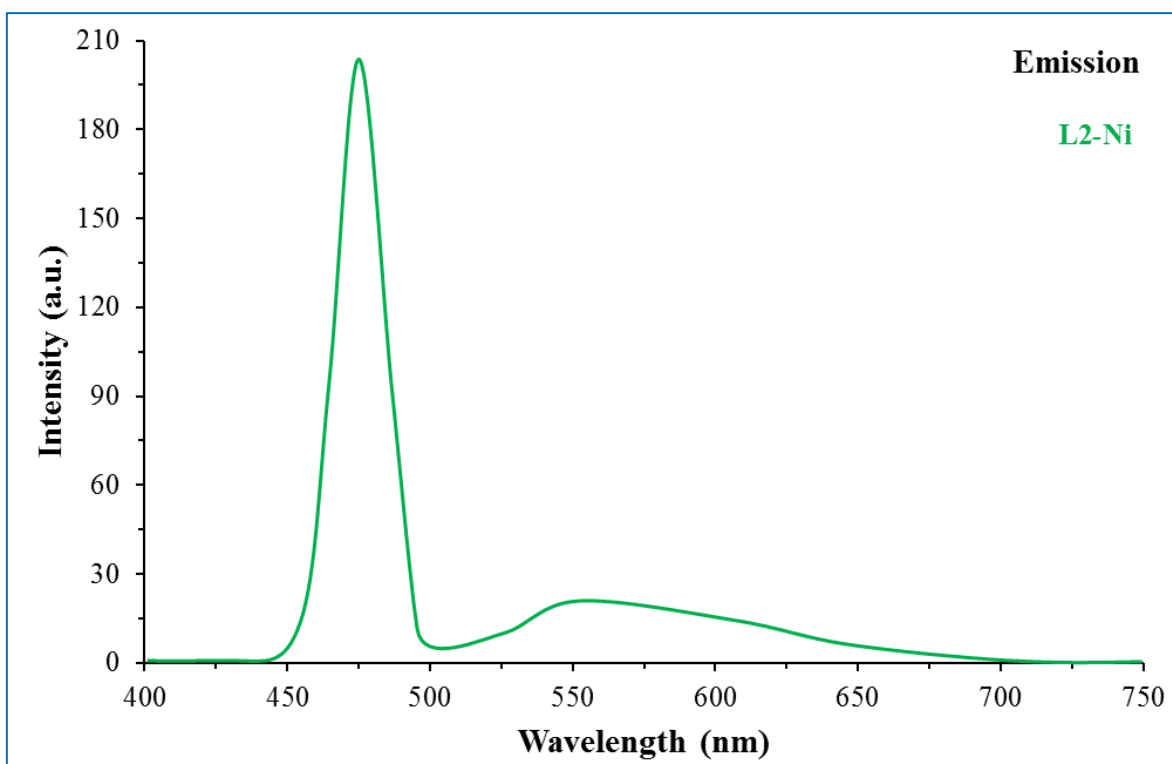
b)



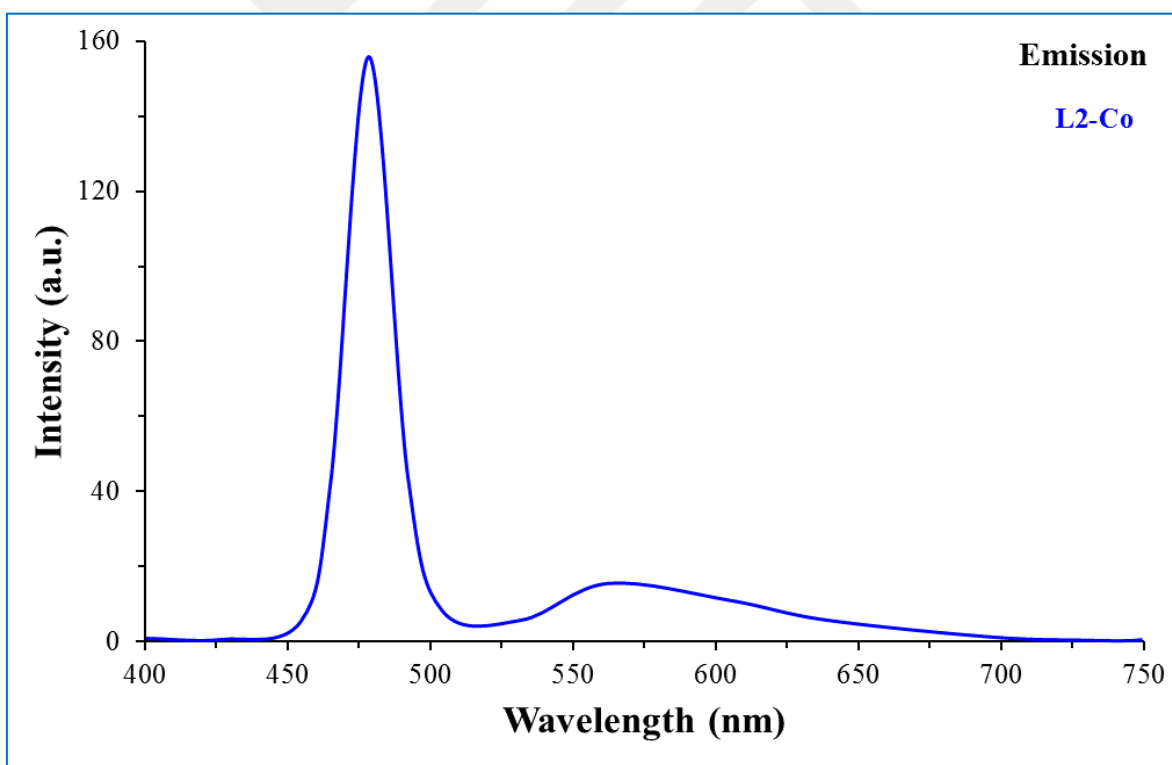
c)

Şekil 25.a-c. Sentezlenen HL^1 ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.

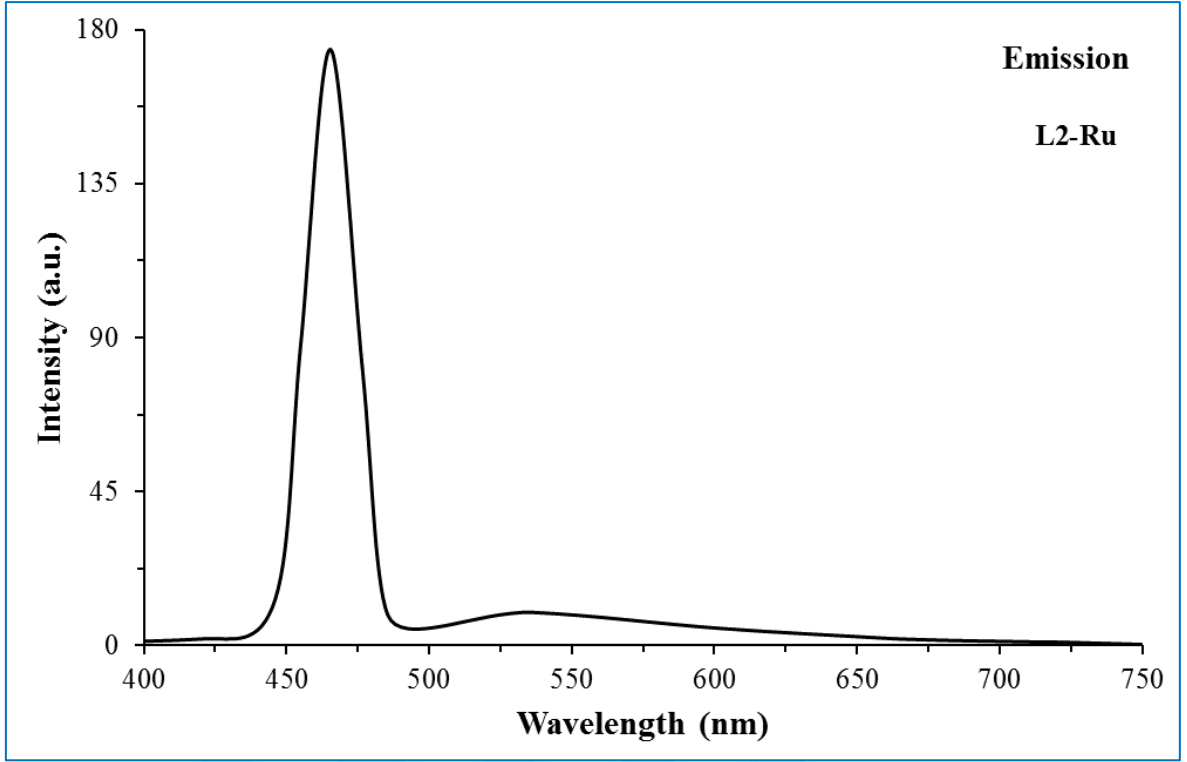
HL^2 ligandının $[Co(L^2)Cl(H_2O)]4H_2O$, $[Ni_2(L^2)Cl_2(H_2O)_2]$ ve $[Ru(L^2)Cl_2(H_2O)_2]3H_2O$ geçiş metal kompleksleri de fotolüminesans özellikleri HL^1 ligandının kompleksleri gibi aynı şartlarda incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu komplekslerin de 480-465 nm aralığında şiddetli ve 573-537 nm aralığında ise zayıf olmak üzere iki emisyon bandına sahip olduğu belirlenmiştir. $[Ru(L^2)Cl_2(H_2O)_2]3H_2O$ geçiş metal kompleksinin zayıf ve şiddetli emisyon bantlarının her ikisi de diğer komplekslere oranla daha kısa dalga boylarında gözlenmiştir.



a)

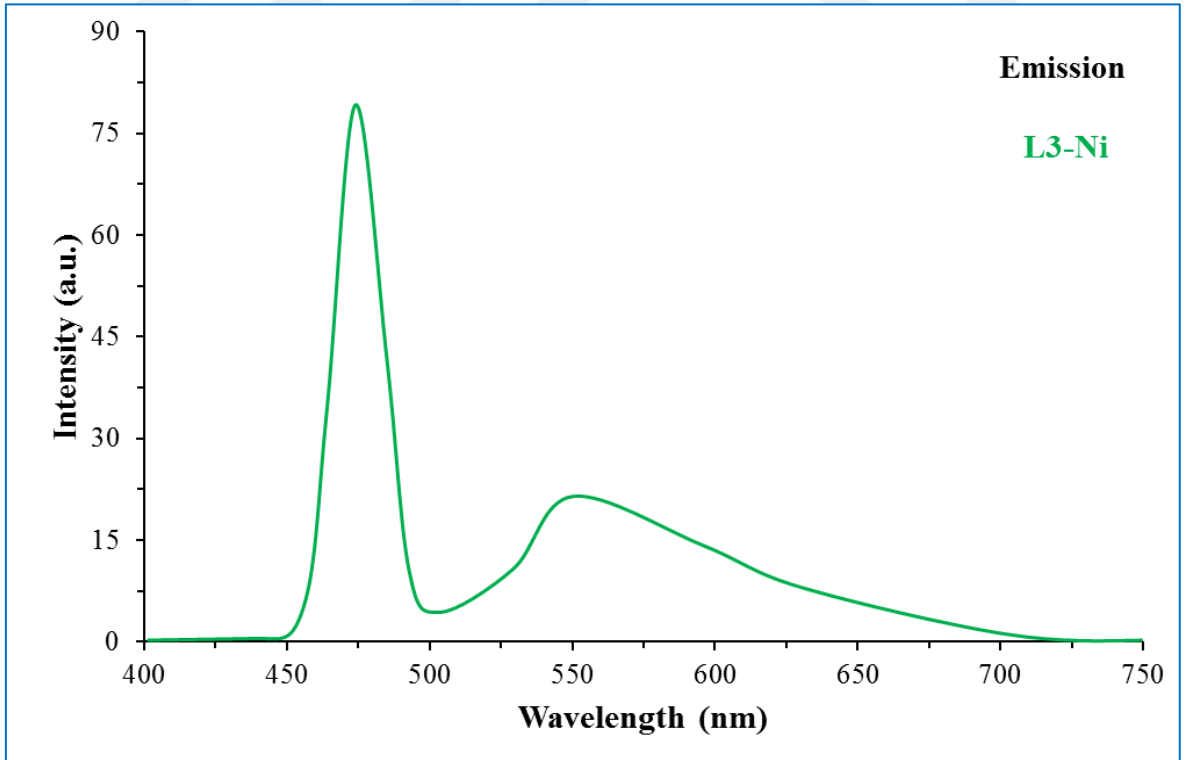


b)

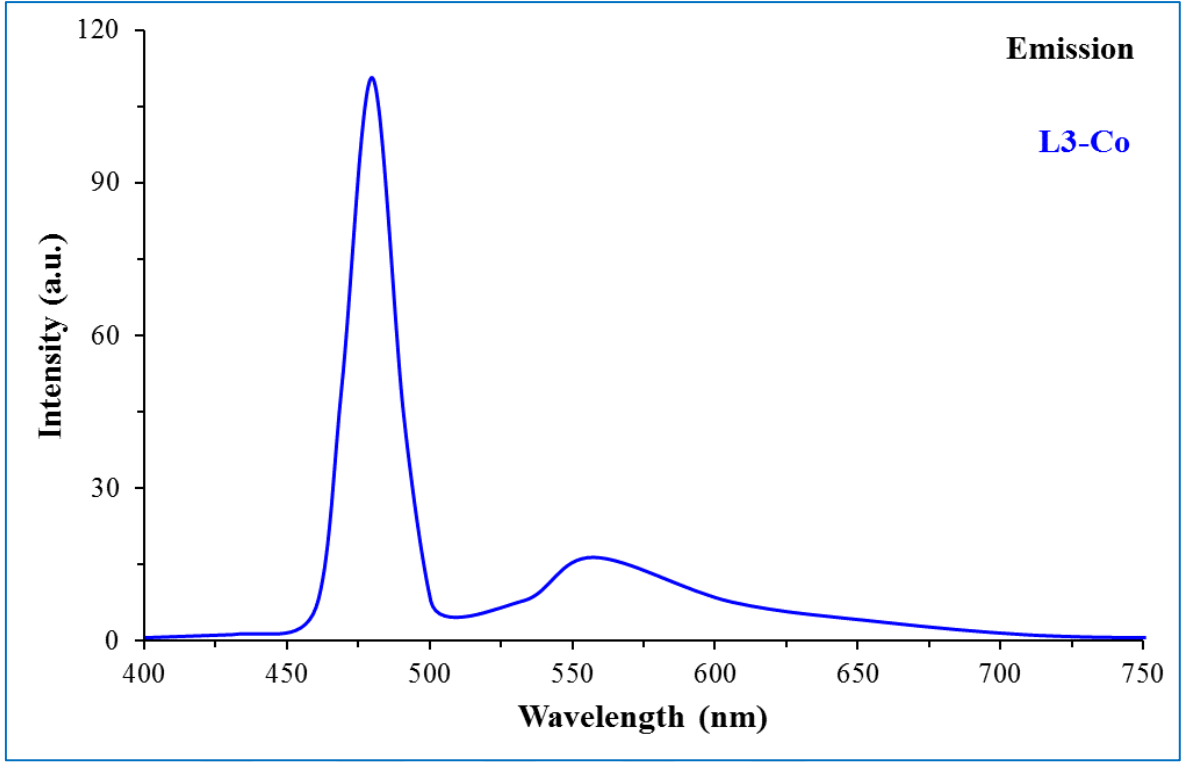


c)

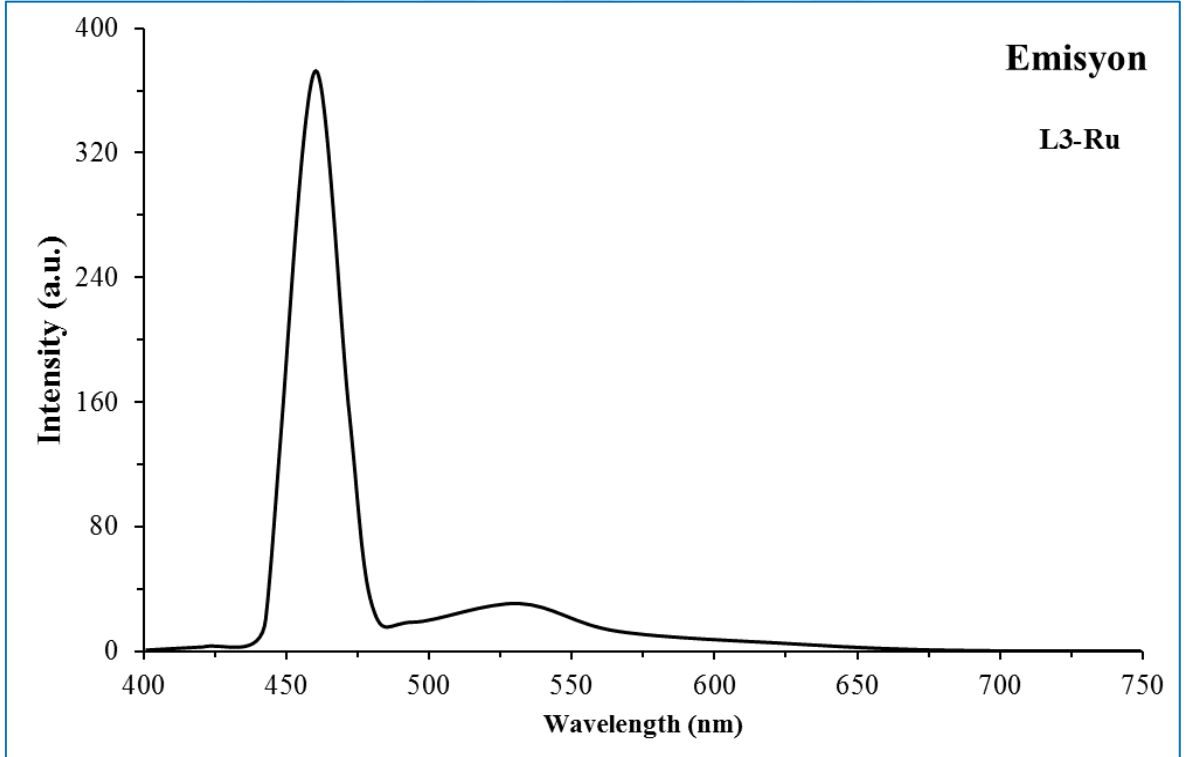
Şekil 26.a-c. Sentezlenen HL^2 ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.



a)



b)



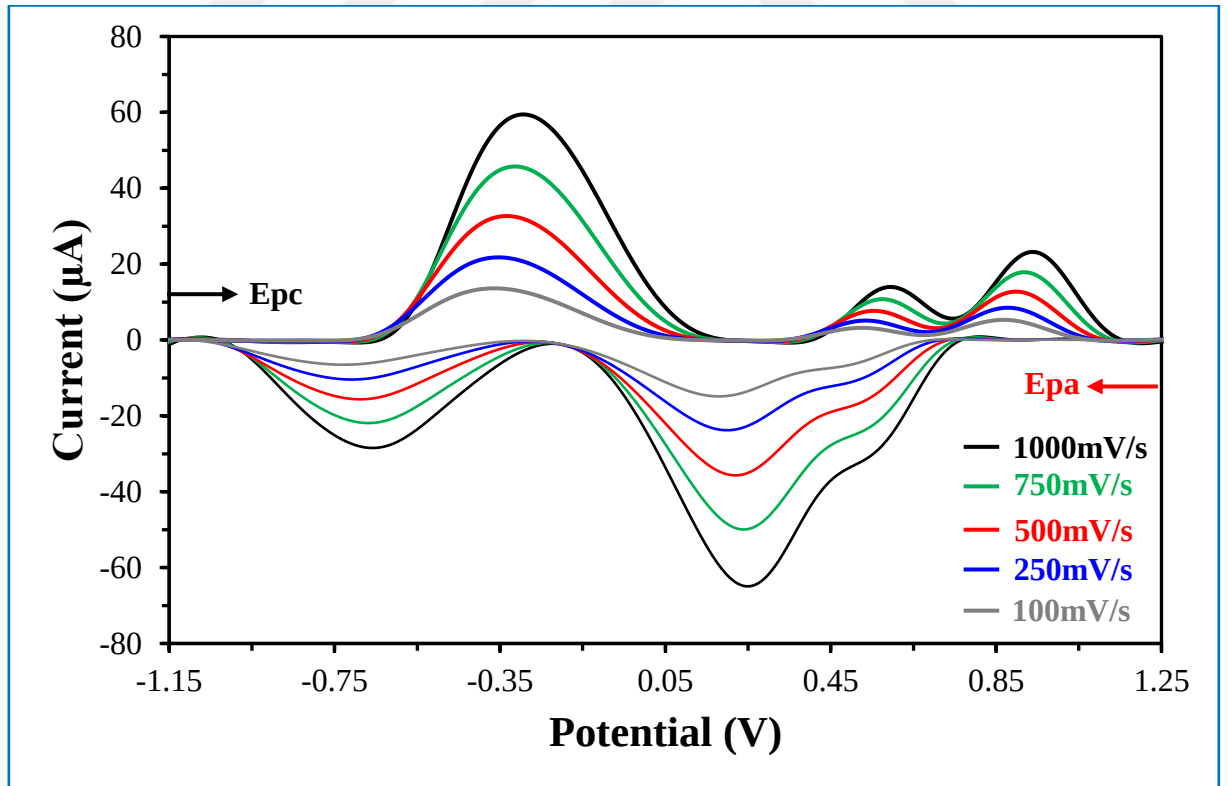
c)

Şekil 27.a-c. Sentezlenen HL^3 ligandının Co(II), Ni(II) ve Ru(III) komplekslerine ait emisyon spektrumları.

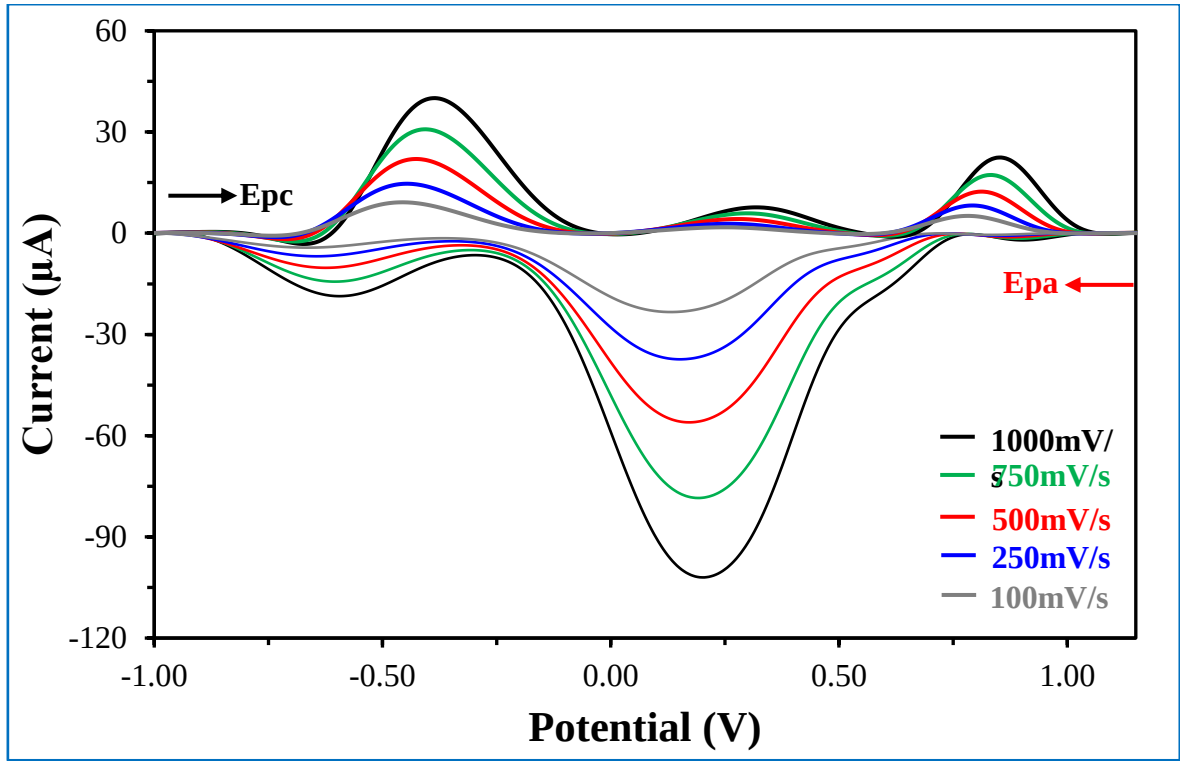
HL³ ligandının geçiş metal komplekslerinin emisyon spektrumları da diğerkompleksler gibi benzer davranışlar göstermiştir. Ligantların salisiliden halkaları üzerinde bulunan metoksi gruplarının aromatik halkaya elektron verme özelliğivardır ve bu grupların halka üzerindeki pozisyonlarının komplekslerin emisyon spektrumları üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Diğertaraftan komplekslerde bulunan geçiş metal iyonlarının emisyon bandları üzerine etkisi gözlenmiştir. Ru(III) geçiş metal komplekslerinin emisyon bantları diğerkomplekslerin emisyon değerklerine oranla daha kısa dalga boylarına kayarken Co(II) komplekslerinin emisyon spektral değerkleri ise en uzun dalga boyuna kaymıştır.

4.5. Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

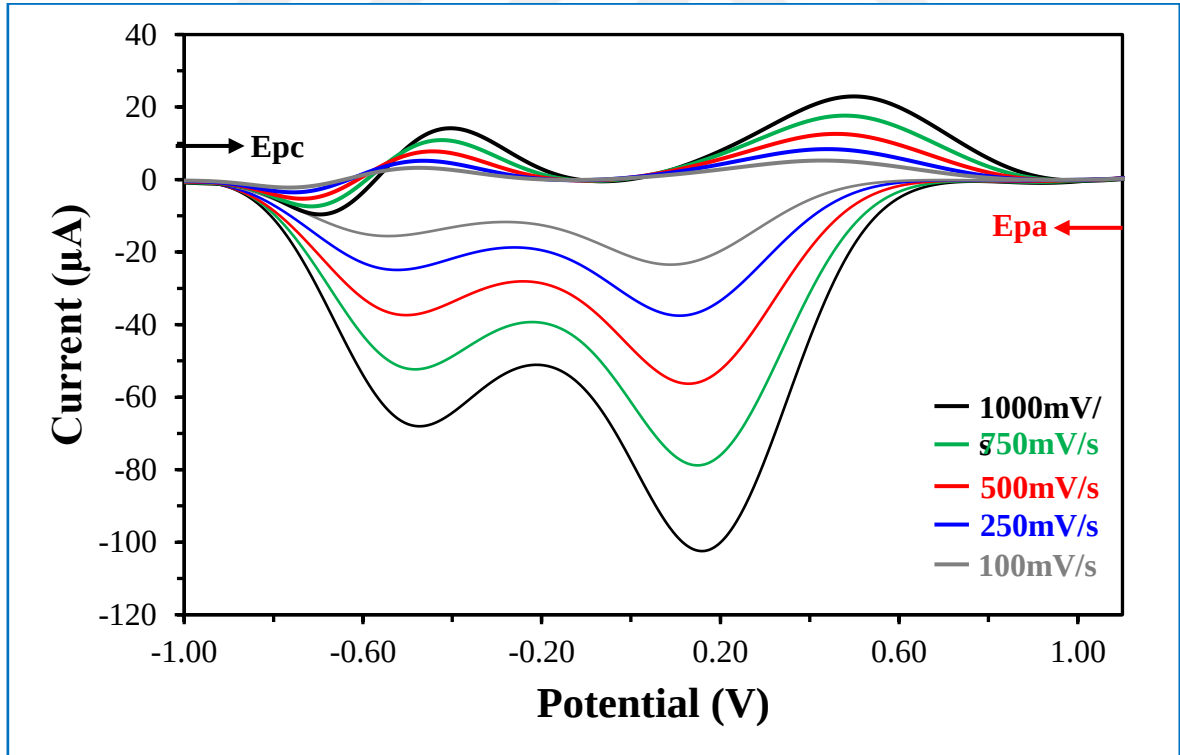
Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında geçiş metal komplekslerinin 1.0x10⁻³ M DMF çözeltisi hazırlanarak ve 0.1 M Bu₄NBF₄ destek elektroliti kullanılarak yapılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler 100–1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığında yapılmıştır. [Ni(L¹)Cl(H₂O)]3H₂O, [Co(L²)Cl(H₂O)]4H₂O ve [Ru(L³)Cl₂(H₂O)₂]3H₂O komplekslerinin siklik voltammogramları Şekil 28’de verilmiştir.



a) [Ni(L¹)Cl(H₂O)]3H₂O



b) $[\text{Co}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]4\text{H}_2\text{O}$



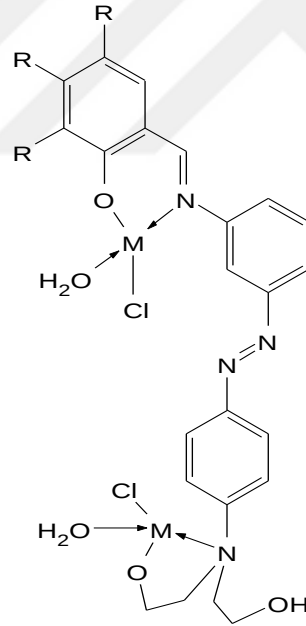
c) $[\text{Ru}(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$

Şekil 28. Azo-imin ligantlarının bazı geçiş metal komplekslerine ait 100-1000 mVsn^{-1} tarama hızı aralığındaki siklik voltammogramları.

Azo-imin ligantlarının elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde -0.59-1.10 V aralığında üç adet anodik ve -0.08-0.34 V aralığında ise yine üç adet katodik pik potansiyeline sahiptirler. Ligantların yükseltgenme ve indirgenme işlemleri salisiliden halkası üzerinde bulunan hidroksi ve metoksi süstitüe gruplarından kaynaklanmaktadır. Çünkü bu gruplar indüktüf olarak halkadan δ -elektronları yardımıyla elektron çekmesine rağmen π -elektronlarıyla ise (mezomerik etki) halkaya elektron sağlamaktadırlar. Azo-imin ligantlarının redoks işlemleri sırasında keto-amin formları da oluşmaktadır (Onur ve ark., 2020; Tümer ve ark., 2019). HL^1 ligandının tüm tarama hızlarında elde edilen redoks potansiyel değerlerinden dönüşümsüz olarak redoks davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Diğer taraftan, HL^2 ligandı 0.31, 0.32 ve 0.33 V değerlerinde dönüşümlü redoks reaksiyonları göstermektedir. HL^3 ligandı ise HL^1 ligandı gibi tüm potansiyelerde dönüşümsüz olarak elektrokimyasal bir davranış göstermektedir. Salisiliden halkaları üzerinde bulunan hidroksi ve metoksi süstitüe grupları halkaya mezomerik olarak elektron sağlama özelliklerine sahip olduklarından halka elektron yoğunlukları artmakta ve bileşiklerin redoks işlemleri kolaylaşmaktadır. Yukarıda dönüşümlü voltammogramları verilmiş olan metal komplekslerinden $[Ni(L^1)Cl(H_2O)]3H_2O$ mononükleer yapıda olup tüm tarama hızlarında dönüşümlü redoks davranışı göstermiştir. Bu kompleks katodik ve anodik bölgelerde üçer adet pik potansiyeline sahiptir. Katodik pik potansiyel değerleri -0.32-0.95 V aralığında iken anodik pik potansiyel değerleri ise -0.68-0.56 V aralığındadır. Tarama hızının artmasına bağlı olarak indirgenme potansiyelleri artarken yükseltgenme potansiyelleri ise azalmaktadır. $[Co(L^2)Cl(H_2O)]4H_2O$ kompleksinin siklik voltammogramı incelendiğinde aynı tarama hızı aralığında üçer adet anodik ve katodik pik potansiyelleri göstermiştir. $[Ni(L^1)Cl(H_2O)]3H_2O$ kompleksinin katodik pik potansiyelleri ile karşılaştırıldığında $[Co(L^2)Cl(H_2O)]4H_2O$ kompleksinin değerlerinin hafif şekilde daha negatif bölgeye kayarken anodik pik potansiyel değerlerinde de küçük de olsa daha pozitif bölgeye kaymalar olmuştur. Diğer taraftan tüm tarama hızlarındaki redoks işlemleri dönüşümsüz olarak gerçekleşmiştir. $[Ru(L^3)Cl_2(H_2O)_2]3H_2O$ kompleksi de aynı tarama hızı aralığında incelenmiş ve ikişer adet anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Tarama hızının artmasına bağlı olarak katodik ve anodik pik potansiyel değerleri daha pozitif bölgelere doğru kaymaktadır. Diğer metal komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde benzer redoks davranışları gösterdiği belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ticari adı Dispers black 9 olarak bilinen 2,2'-((4-((4-aminofenil)azo)fenil)imino)bis etanol} amin bileşiği ile çeşitli sübstitüe metoksi salisilaldehit türevlerinin tepkimesinden üç adet azo-imin ligandı sentezlenerek spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Her üç ligandın da metanol ortamından tek kristalleri elde edilerek X-ışını kırınımı metodu ile yapısal karakterizasyonları yapılmış ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır (TÜBİTAK projesi, proje no: 115Z065). Yapısal karakterizasyonları yapılmış olan ligantların Co(II), Ni(II) ve Ru(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenerek spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Komplekslerin sentezi için aynı stokiyometrik oranlar ve yöntem kullanılmasına rağmen komplekslerden bazıları binükleer yapıda oluşurken büyük çoğunluğunun ise mononükleer yapıda olduğu belirlenmiştir. Binükleer yapıya sahip geçiş metal kompleksleri $[Co_2(L^3)Cl_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Ni_2(L^2)Cl_2(H_2O)_2]$ ve $[Ni_2(L^3)Cl_2(H_2O)_2]$ 'dir. Binükleer yapıdaki kompleksler için teklif edilen yapı aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 29. Binükleer yapıdaki Co(II) ve Ni(II) geçiş metal komplekslerinin teklif edilen yapıları.

Komplekslerin emisyon spektrumları incelendiğinde kırmızı bölgede biri şiddetli diğeri ise zayıf iki adet emisyon bandlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Emisyon spektral bant değerlerinin Ru(III) komplekslerinde en kısa dalga boyuna kaydığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Anitha, C., Sheela, C. D., Tharmaraj, P., & Sumathi, S. (2012). Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of azo Schiff-base ligand derived from (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazol-5-one) and 5-((4-chlorophenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 493–500.
- Deligönlü, N., Tümer, M., & Serin, S. (2006). Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes. *Transition Metal Chemistry*, 31(7), 920–929.
- Kumar, H., & Chaudhary, R. P. (2010). Biological studies of a novel azo based Heterocyclic Schiff base and its transition metal complexes. *Der Chemica Sinica*, 1(2), 55–61.
- Mahdi, S. M., & Ismail, A. K. (2018). Preparation and identification of new azo-schiff base ligand (NASAR) and its divalent transition metal complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2175–2178.
- Mononuclear, D. M. N., Derivatives, M., MacLachlan, M. J., Park, M. K., & Thompson, L. K. (1996). *Coordination Compounds of Schiff-Base Ligands Derived from Diaminomaleonitrile*. 1669(9), 5492–5499.
- Onur, S., Güngör, S. A., Tümer, F., & Tümer, M. (2020). The color, photophysical and electrochemical properties of azo-imine ligands and their copper(II) and platinum(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1200.
- Özdemir, Ö. (2019). Synthesis of novel azo linkage-based Schiff bases including anthranilic acid and hexanoic acid moieties: Investigation of azo-hydrazone and phenol-keto tautomerism, solvatochromism, and ionochromism. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(1), 266–285.
- Shahab, S., Hajikolaee, F. H., Filippovich, L., Darroudi, M., Loiko, V. A., Kumar, R., & Borzehandani, M. Y. (2016). Molecular structure and UV–Vis spectral analysis of new synthesized azo dyes for application in polarizing films. *Dyes and Pigments*, 129, 9–17.
- Shaygan, S., Pasdar, H., Foroughifar, N., Davallo, M., & Motiee, F. (2018). Cobalt (II) complexes with Schiffbase ligands derived from terephthalaldehyde and ortho-substituted anilines: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(3).

- Singh, K., Mahajan, A., & Robinson, W. T. (2007). Single crystal X-ray structure analysis of some heterocyclic monoazo disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 74(1), 95–102.
- Sun, S., Zhang, W., & Liu, J. (2019). A novel strategy to obtain superfine modified SiC powder with binary modifier-disperse black/sodium alginate and its mechanism study. *Materials Research Express*, 6(11).
- Thulstrup, E. W. (1969). Assignment of the lowest electronic transitions in benzene. *International Journal of Quantum Chemistry*, 4(S3B), 641–649.
- Tumer, M., Tumer, F., Kose, M., Gungor, S. A., Akar, S., Demirtas, İ., & Ceyhan, G. (2018). Structural characterizations, photophysical and biological properties of Disperse black 9 dye and π -extended imine derivatives. *Dyes and Pigments*, 154(March), 62–74.
- Tunçel, M., & Serin, S. (2005). Synthesis and characterization of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes with azo-linked Schiff base ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35(3), 203–212.
- Tümer, F., Köse, M., Tümer, M., Güngör, S. A., & Şahin, S. (2019). Absorption, redox and aggregation properties of new α,α -diamino-porphyrin based ligands and their Cu(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1190, 148–159.
- Vorobeychik, Y., Sharma, A., Smith, C. C., Miller, D. C., Stojanovic, M. P., Lobel, S. M., ... Landers, M. (2016). The effectiveness and risks of non-image-guided lumbar interlaminar epidural steroid injections: A systematic review with comprehensive analysis of the published data. *Pain Medicine (United States)*, 17(12), 2185–2202.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Muhammed Yasin EKİCİ
Doğum tarihi ve yeri : 03.09.1990 Kahramanmaraş
Medeni hali : Evli
Tel : 05542676009
E-posta : mu_ya_ek_99@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lise	Kadriye Çalık Lisesi	2008
Lisans	Cumhuriyet Üniveristesi / Kimya Müh. Bölümü	2014
Yüksek lisans	KSÜ / Biyomühendislik Bölümü	2019

İş Denevimi

Yıl: 2018

Yer: 9.Ana Jet Üs K.lığı/Balıkesir

Görev: HvKK Subayı

Yabancı Dil

İngilizce-Almanca