S. YILDIRIM, 2019

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

FLOROİYONOFOR GRUBU İÇEREN KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

SİNEM YILDIRIM

Ağustos 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

FLOROİYONOFOR GRUBU İÇEREN KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

SİNEM YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN

Ağustos 2019

Sinem YILDIRIM tarafından **Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN** danışmanlığında hazırlanan **"Floroiyonofor Grubu İçeren Komplekslerin Sentezi"** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ (Selçuk Üniversitesi)

Üye : Dr Öğr. Üyesi Ali İhsan PEKACAR (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

Üye : Dr Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

ONAY:

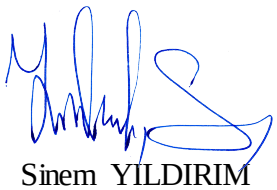
Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından …./…./20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun …./…./20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Sinem YILDIRIM

ÖZET

FLOROİYONOFOR GRUBU İÇEREN KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

YILDIRIM, Sinem
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN

Ağustos 2019, 75 sayfa

Bu çalışmada; 2,4-dihidroksibenzaldehit bileşiğinden çıkılarak N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2-diamin Schiff bazı sentezlendi. Schiff bazının 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit floroiyonofor grubu ile reaksiyonundan yeni bir ligand ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) kompleksleri sentezlendi.

Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, elementel analiz, ^{1}H-NMR, UV-Vis, SEM-EDX, ve TGA yöntemleri ile aydınlatıldı. Florometri ile ligand ve komplekslerin floresans davranışları incelendi. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin geometrik yapıları manyetik süssebtibilite ile belirlendi.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Floroiyonofor, Metal kompleksler, 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit

SUMMARY

SYNTHESIS OF COMPLEXES CONTAINING FLUOROIONOPHORE GROUP

YILDIRIM, Sinem

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN

August 2019, 75 pages

In this study; N,N'-Bis(2,4-dihydroxybenzylidene)phenylene-1,2-diamine Schiff base was synthesized from 2,4-dihydroxybenzaldehyde. A new ligand from the reaction of Schiff base with 2-chloro-N-(naphthalen-1-yl)acetamide fluoroionophore group and its ligand Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) complexes were synthesized.

The structures of the compounds obtained were elucidated by FT-IR, elemental analysis, ^{1}H-NMR, UV-Vis, SEM-EDX, and TGA methods. Fluorescence behavior of ligands and complexes was investigated by fluorometry. The geometric structures of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes were determined by magnetic susceptibility.

Keywords: Schiff base, Fluoroionophore, Metal complexes, 2-chloro-N-(naphthalene-1-il)acetamide

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı kapsamında hazırlanmıştır.

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında bilgi, hoşgörü ve tecrübeleri ile bana yol gösteren danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Selma YILDIRIM UÇAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden bilgi ve önerilerini esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mustafa UÇAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, bilgi ve tecrübeleri ile yetişmemde söz sahibi olan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamın analiz aşamasında gittiğim Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ziya Erdem Koç'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Florometrik ölçümlerde yardımcı olan Prof. Dr. Orhan GEZİCİ'ye, UV-Vis ölçümlerinde yardımcı olan Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan kıymetli arkadaşlarım Mehtap VURAL, Raziye CAN, Zeynep DÜZELTEN BALLI ve İdris GÜVEN'e teşekkürü borç bilirim.

Maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan dedem Turan YILDIRIM'a, aileme ve varlığını her daim hissettiğim annem Narin YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
SUMMARY v
ÖNSÖZ vi
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ x
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 1
1.1 Giriş 1
1.2 Önceki Çalışmalar 2
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER 11
2.1 Schiff Bazları 11
2.1.1 Schiff bazlarının sentezi 12
2.1.2 Schiff bazlarının oluşum mekanizması 13
2.1.3 Schiff bazlarının kompleks bileşiklerinin oluşumu 14
2.1.4 Schiff bazlarının kullanım alanları 15
2.1.5 Schiff bazlarının sınıflandırılması 17
2.2 Floroiyonoforlar 18
2.3 Analiz Yöntemleri 18
2.3.1 IR (Kırmızı ötesi) spektroskopisi 18
2.3.2 Manyetik süssebtibilite 20
2.3.3 Termogravimetri (TG) 22
2.3.4 Diferansiyel termal analiz (DTA) 24
2.3.5 Ultraviyole/visible (morötesi/görünür bölge) moleküler absorpsiyon spektrometresi 26
2.3.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu) 27
2.3.7 Florometri 28
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT 29
3.1 Materyal 29
3.1.1 Kullanılan cihazlar 29
3.1.2 Kullanılan kimyasallar 30

3.2 Metot 30
3.2.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in ($C_{20}H_{16}N_2O_4$) sentezi 31
3.2.2 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in ($C_{12}H_{10}NOCl$) sentezi 31
3.2.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ($C_{44}H_{34}N_4O_6$) sentezi 32
3.2.4 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının metal komplekslerinin sentezi 33
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1 Erime Noktası, Renk ve Verim Bulguların Değerlendirilmesi 35
4.2 Elementel Analiz Bulguların Değerlendirilmesi 35
4.3 IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi 36
4.4 UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 38
4.5 Manyetik Süssebtibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi 39
4.6 Florimetrik Ölçümlerin Değerlendirilmesi 40
4.7 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi 41
4.8 Termogravimetrik (TGA-DTA) Analizlerinin Değerlendirilmesi 44
4.9 SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu) Bulgularının Değerlendirilmesi 46
4.10 Bileşikler İçin Önerilen Yapılar 48
4.10.1 Ligandın yapısı 48
4.10.2 Komplekslerin yapıları 48
BÖLÜM V SONUÇLAR 50
BÖLÜM VI ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 53
EKLER 63
ÖZ GEÇMİŞ 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. IR spektral bölgeleri 19
Çizelge 4.1. Ligandın ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları 36
Çizelge 4.2. Ligandın ve komplekslerin karakteristik FT-IR bandları 38
Çizelge 4.3. Ligandın ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları 38
Çizelge 4.4. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin manyetik süssebtibilite (BM) değerleri 39
Çizelge 4.5. Ligand ve komplekslerin uyarma ve emisyon dalga boyları 40
Çizelge 4.6. Bileşiklerin DMSO-d_6 daki ^{1}H-NMR spekturumları δ (ppm) 44
Çizelge 4.7. Metal komplekslerinin termal analizleri 46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metiliminoisonitroso-2-asetilnaftalen (HL^1) ve benziliminoisonitroso-2-asetilafetilen (HL^2) ligandları 2
Şekil 1.2. Floroiyonofor gruplar içeren tetrahomodioksakaliks[4]aren 3
Şekil 1.3. Kalay komplekslerinin sentezi 4
Şekil 1.4. Benzimidazolium merkezli reseptörler 4
Şekil 1.5. Dihidroksibenzenin (o-, m-, p- izomerleri) ve iki karboksamidokinolinden sentezlenen floresan sensörler 5
Şekil 1.6. N-N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin'in indirgenmiş türevi 5
Şekil 1.7. 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-di(2-amido(1-naftilen)etil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ligandı 6
Şekil 1.8. 2-hidroksi-1-naftaldehitin aminofenol, o-fenilendiamin ve dietilentriamin grupları ile oluşturduğu Schiff bazları 7
Şekil 1.9. N,N′-Bis(4-hidroksisalisiliden)-1,4-fenilendiamin ligandı binükleer kompleksi 7
Şekil 1.10. 1-(antrasen-2-iliminometil)-naftalen-2-ol sentezi 8
Şekil 1.11. Naftalen ve kinolin içeren imin bileşiği 9
Şekil 1.12. Schiff bazı komplekslerinin sentezi 9
Şekil 1.13. AMQD Schiff bazının Cd kompleksi 10
Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonları (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril veya hidroksil) 11
Şekil 2.2. Pfeiffer tarafından sentezlenen komplekslerin genel gösterimi 12
Şekil 2.3. Schiff bazlarının oluşum mekanizması 14
Şekil 2.4. N-alkil salisilaldiminlerin metal komplekslerinin oluşum reaksiyonu 15
Şekil 2.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması 17
Şekil 2.6. Manyetik süssebtibilite cihazı 22
Şekil 2.7. Termogravimetrik analiz sistemi 22
Şekil 2.8. $MX_2.6H_2O$ bileşiğinin bozunma termogramı 23
Şekil 2.9. DTA grafiğinde görülen pikler 25
Şekil 2.10. UV spektrofotometresi 26
Şekil 2.11. Taramalı elektron mikroskobunun şeması 27

Şekil 2.12. Florimetri cihazının şematik gösterimi 28
Şekil 4.1. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ve metal komplekslerinin çakıştırılmış FT-IR spekturumları 37
Şekil 4.2. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ve metal komplekslerinin çakıştırılmış UV-Vis spektrumları 39
Şekil 4.3. Ligand ve metal komplekslerinin emisyon spektrum grafikleri 41
Şekil 4.4. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in yapısı 42
Şekil 4.5. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının yapısı 42
Şekil 4.6. Ligand ve Zn(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumları 43
Şekil 4.7. Metal komplekslerinin TGA termogramı 45
Şekil 4.8. Bileşiklerin SEM-EDX görüntüleri 47
Şekil 4.9. N.N'-Bis(2.4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandı 48
Şekil 4.10. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı 49
Şekil 4.11. Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı 49

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	**Açıklama**
°C	Derece Santigrat
M_A	Molekül Ağırlığı
g	Gram
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
KI	Potasyum İyodür
K_2CO_3	Potasyum Karbonat
λ	Dalga Boyu
Å	Angström

Kısaltmalar	**Açıklama**
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
DCM	Diklorometan
THF	Tetrahidrofuran
TEA	Trietilamin
Ar	Aromatik
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Morötesi ve Görünür Bölge Spektroskopisi
mmol	Milimol
B.M.	Bohr Magnetonu
mL	Mililitre
E.N.	Erime Noktası
B.N.	Bozunma Noktası
nm	Nanometre
dk	Dakika

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

Azot ve oksijen gibi donör gruplara sahip ligandların 3d metalleri ile oluşturduğu komplekslerin birçok biyolojik mekanizma üzerinde önemli rolleri vardır. Çinko iyonu nörolojik mekanizmalardaki etkinliği, kadmiyum ve civa iyonlarının ise insan metabolizması için toksik etkisi iyi bilinmektedir. Bu nedenle metal katyonlarının tespiti birçok hastalığı teşhis etmek, canlı metabolizmalarında gerçekleşen bazı süreçleri ve çevresel olayları açıklamak için önemlidir (Dorne vd., 2011).

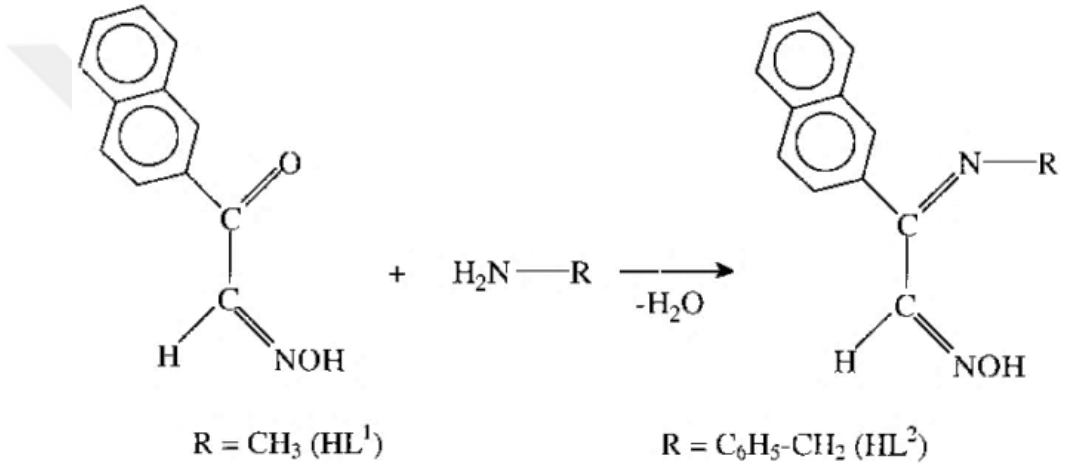
Son yıllarda yüksek seçiciliğe sahip, hassas ve ön hazırlık gerektirmeyen metal algılama yöntemlerinin geliştirilmesi klinik kimya, biyokimya, çevre kimyası ve analitik kimya alanlarında yapılan araştırmalar için önemli bir konudur. Floroiyonoforlar, bu yöntemlerin geliştirilmesinde floresan kemosensörleri olarak kullanılır. İyonofor kısım, istenen iyon ile seçici biçimde kompleks oluşturur. Florofor kısım ise, floresan sinyali oluşturarak yöntemi etkin kılar. Floroiyonofor grubunun floresans özelliği hedef iyonun seçici olarak belirlenmesini ve analitik yöntemin yüksek hassasiyetini sağlar.

Floroiyonofor gruplar ve bu grupları taşıyan ligandlar; sularda katyon tayininde, hücrelerde amino asit belirlenmesinde kullanılmakta ve antitümör aktivitesi sayesinde kanser reaktifi olarak araştırılmaktadır (Downs ve Wilfinger, 1983).

Schiff bazı ligandlarının floresans özellik göstermesi ve metal ile koordine olduğunda floresans şiddetinin değişmesi, bu ligandların metal tayinlerinde kemosensör olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Raman vd., 2005; Yang vd., 2013). Schiff bazlarındaki floroforlar, etkili floresan yapılar olarak bilinen antrasen, naftalin, fenantren ve piren gruplarıdır. Schiff bazları, donör atomları sayesinde geçiş metal iyonları ile kompleks oluştururken, ligandın floresans duyarlılığında metal iyonuna karşı seçici değişiklikler meydana gelir. Böylelikle analitlerdeki metal iyonları, düşük konsantrasyonlarda, yüksek hassasiyet ve seçicilikle tespit edilebilir. Son yıllarda, floroiyonofor grup içeren ligandlar ile ilgili yapılan çalışmalar giderek artmaktadır.

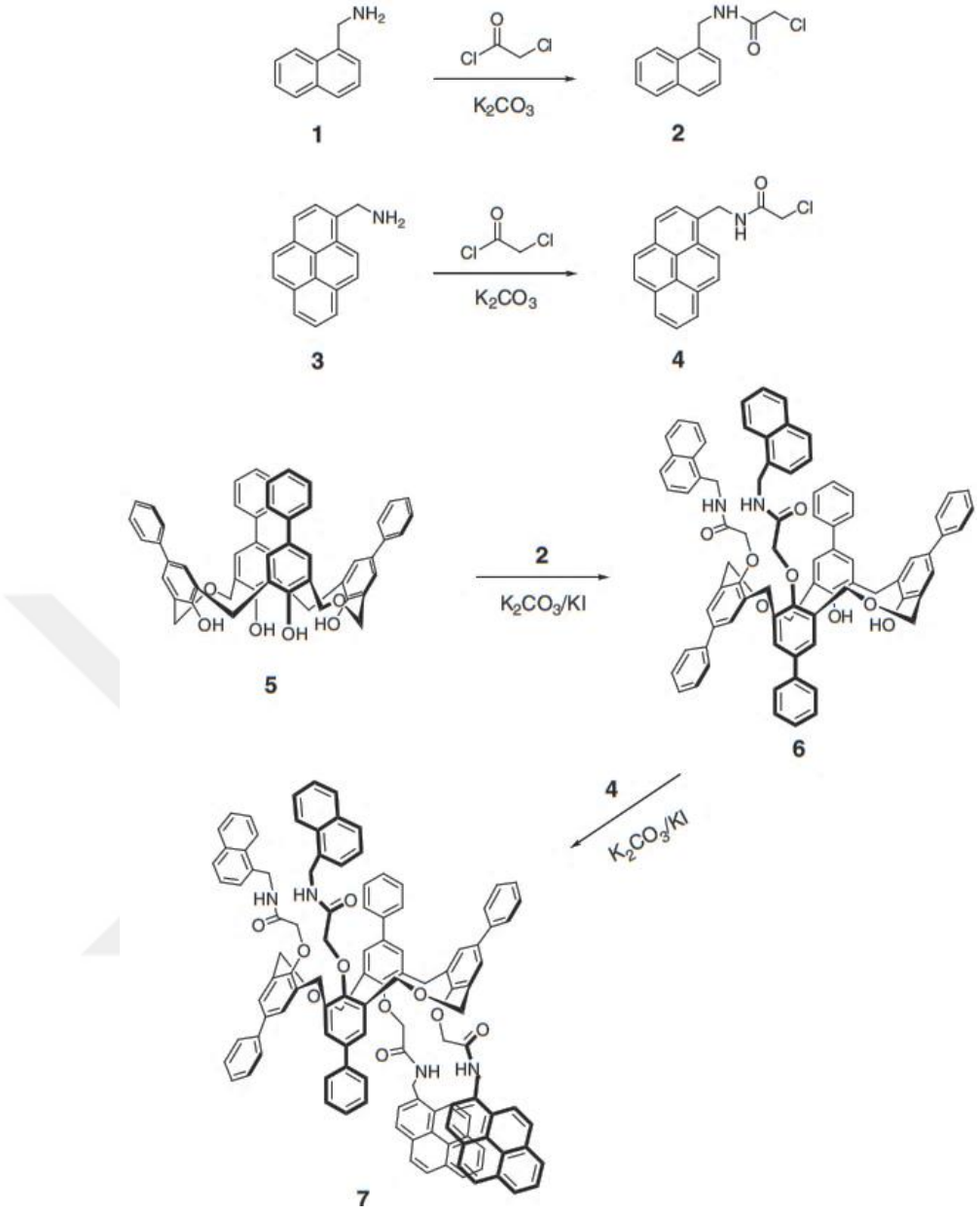
1.2 Önceki Çalışmalar

Uçan vd. (2005), yaptıkları çalışmada; iki dişli metiliminoisonitroso-2-asetilnaftalen (HL^1) ve benziliminoisonitroso-2-asetilafetilen (HL^2) ligandlarını ve bunların nikel, bakır, kobalt, çinko, kadmiyum, cıva komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.1.). Zn(II), Hg(II), Ni(II), ve Cd(II) komplekslerinin tetrahedral; Cu(II) komplekslerinin ise kare düzlem geometride olduğunu bildirmişlerdir. Bileşiklerin yapılarını; elementel analiz, manyetik duyarlılık, kütle, IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi ile aydınlatmışlardır (Uçan vd., 2005).



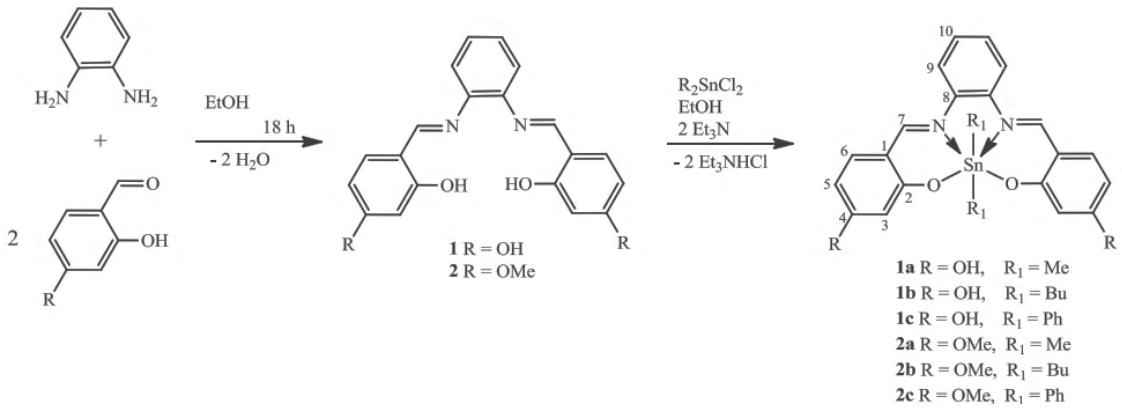
Şekil 1.1. Metiliminoisonitroso-2-asetilnaftalen (HL^1) ve benziliminoisonitroso-2-asetilafetilen (HL^2) ligandları

Jung vd. (2009), yaptıkları çalışmada; florometrik sensör olarak, naftil amid ve pirenil amid floroiyonofor gruplarını içeren yeni bir tetrahomodioksakaliks[4]aren sentezlemişlerdir (Şekil 1.2.). Rb^+, Cs^+, Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+} ve Al^{3+} metal iyonlarına kıyasla Cu^{2+} iyonunun daha iyi seçicilik sağladığını bildirmişlerdir. Ligand ve kompleks yapılarını ^{13}C-NMR, UV-Vis ve florometri ile aydınlatmışlardır (Jung vd., 2009).



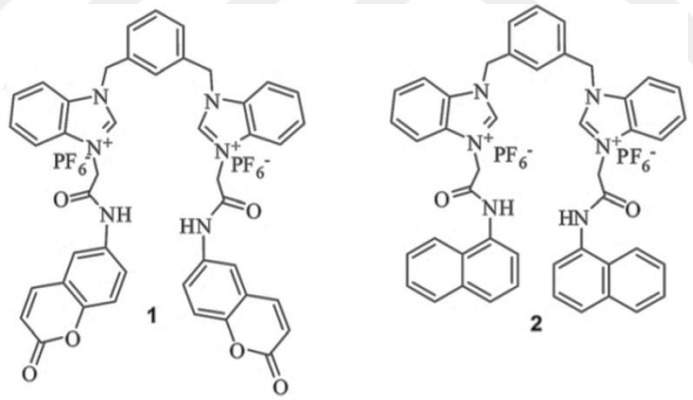
Şekil 1.2. Floroiyonofor gruplar içeren tetrahomodioksakaliks[4]aren

Muñoz-Flores vd. (2014), yaptıkları çalışmada; N,N'-Bis(2-hidroksi-4-R-benziliden)-1,2-fenilimin ile R'SnO bileşiklerinin reaksiyonundan [N,N'-Bis(3-hidroksisalisilasilid)-1,2-fenilendiiminato]kalay(IV) ve [N,N'-Bis(3-metoksisalisilaldehit)-1,2-fenilendiiminato]kalay(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.3.). Yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{119}Sn-NMR, elementel analiz, UV, IR ve kütle spektrometrisi yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Ayrıca, komplekslerin oktahedral geometriye sahip olduğunu bildirmişlerdir (Muñoz-Flores vd., 2014).



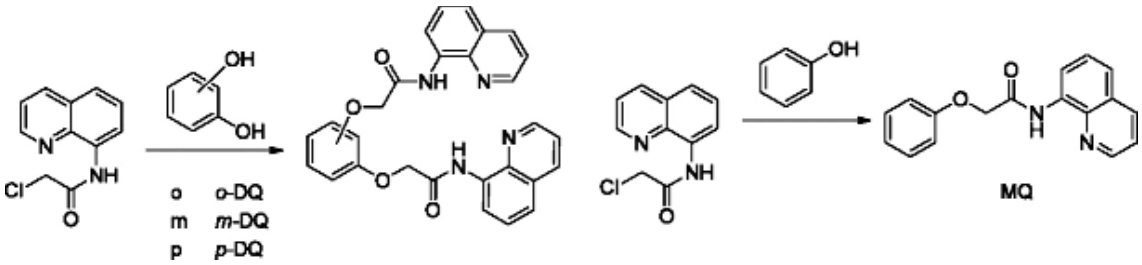
Şekil 1.3. Kalay komplekslerinin sentezi

Ghosh vd. (2015), yaptıkları çalışmada; benzimidazolium merkezli iki ayrı reseptör sentezlenmişlerdir (Şekil 1.4.). Aynı bağlama bölgelerine sahip reseptörlerin aynı koşullarda, farklı fosfat anyonlarına karşı floresans seçicilik gösterdiğini saptamışlardır. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını; floresans, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{31}P-NMR spektroskopik tekniklerini kullanılarak aydınlatmışlardır (Ghosh vd., 2015).



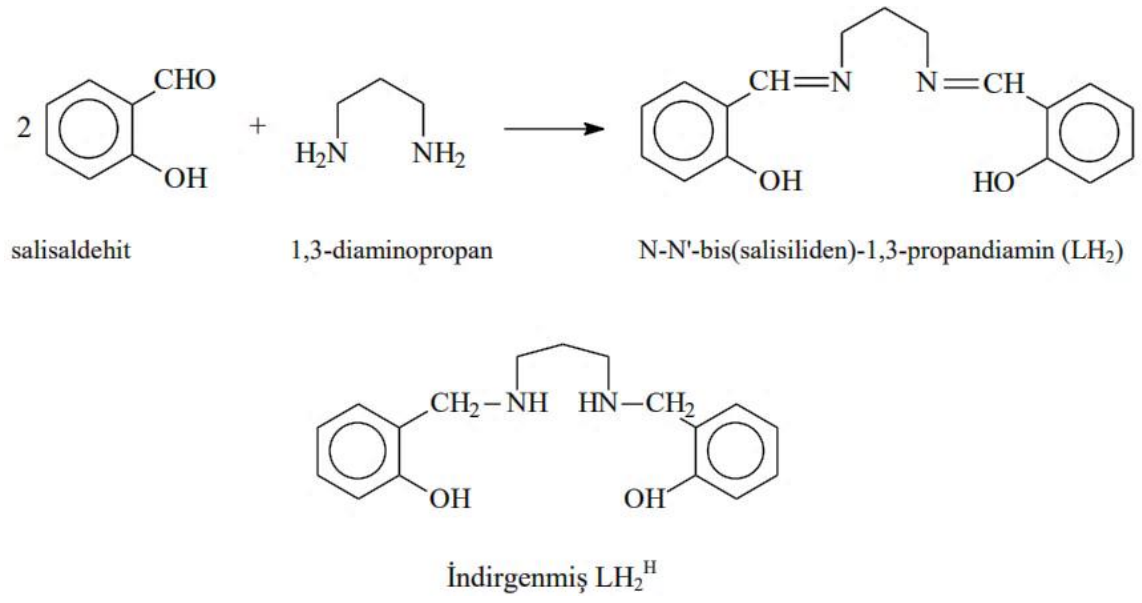
Şekil 1.4. Benzimidazolium merkezli reseptörler

Tian vd. (2015), yaptıkları çalışmada; dihidroksibenzenin (o-, m-, p-izomerleri) ve iki karboksamidokinolinden oluşan üç floresan sensör sentezlemişlerdir (Şekil 1.5.). Yapıları NMR (^{1}H ve ^{13}C), UV-Vis ve florimetri yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Üç sensörün Zn^{2+} iyonunu algılama özelliklerini incelemişler ve bu iyona bağlanan orto izomerik sensörün, floresans yoğunluğunu 23 kat, meta sensörün 15 kat, para sensörün ise 8 kat arttırdığını rapor etmişlerdir. İki karboksamidokinolin arasındaki mesafe uzadıkça, floresans artışının azaldığını ve sensörlerin seçiciliğinin zayıfladığını bildirmişlerdir (Tian vd., 2015).



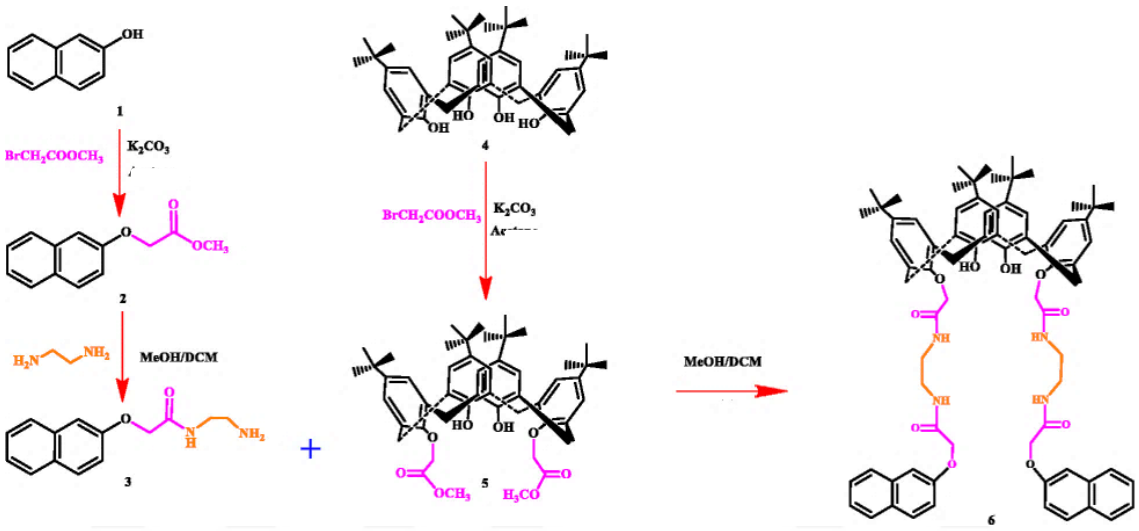
Şekil 1.5. Dihidroksibenzenin (o-, m-, p- izomerleri) ve iki karboksamidokinolinden sentezlenen floresan sensörler

Küçükmüzevir vd. (2016), yaptıkları çalışmada; salisilaldehit ve 1,3-diaminopropandan ONNO tipi simetrik N-N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ligandını ve indirgenmiş türevini sentezlenmişlerdir (Şekil 1.6.). Elde ettikleri Schiff bazının etanol: su karışımında Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} ve Al^{3+} metallerine karşı florimetrik seçiciliğini incelemişlerdir. Al^{3+} iyonunda en düşük floresans seçiciliği gösteren Schiff bazının çinko iyonlarına karşı değişik uyarma ve emisyon dalga boylarında yüksek seçicilik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Buna karşın Schiff bazı ligandının indirgenmiş halinin metal iyonlarına karşı hiçbir floresans duyarlılık göstermediğini bildirmişlerdir. Schiff bazının çeşitli numunelerdeki çinko iyonunun tayin edilmesi ve kantitatif analizlerde kemosensör olarak kullanılabileceği önerisinde bulunmuşlardır (Küçükmüzevir vd., 2016).



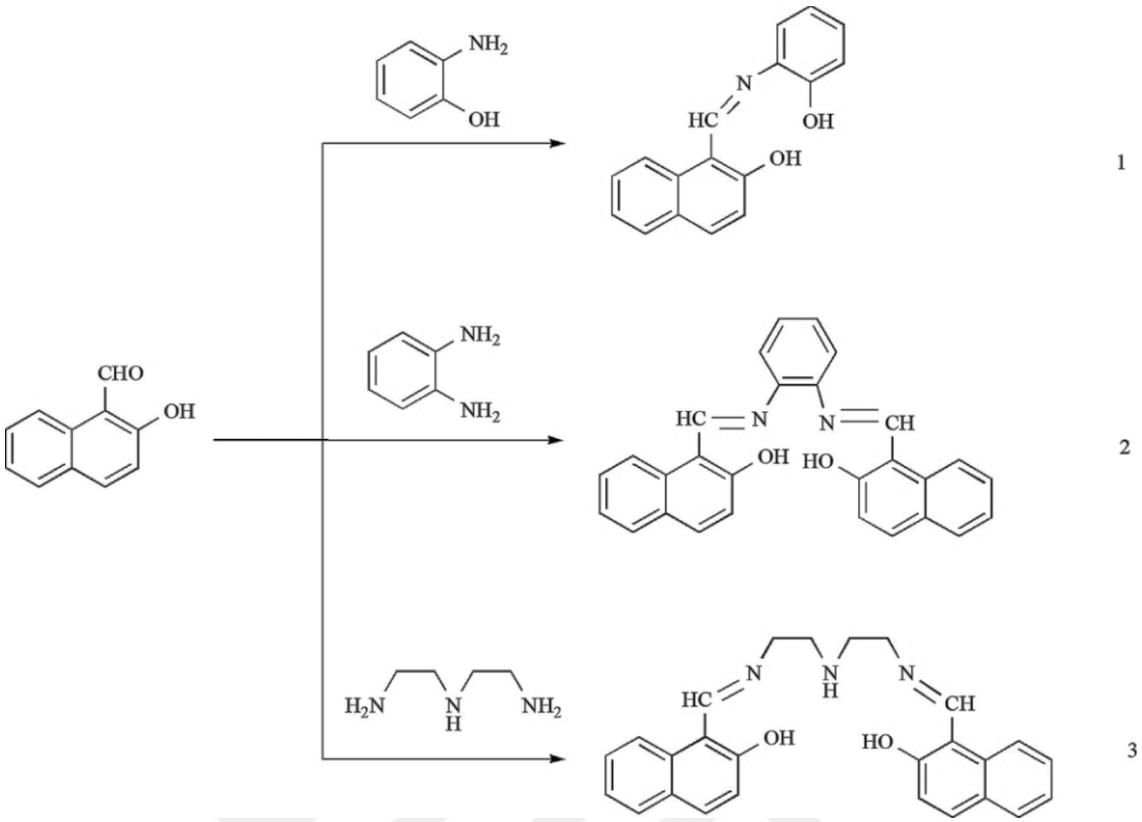
Şekil 1.6. N-N'-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin'in indirgenmiş türevi

Bhatti vd. (2017), yaptıkları çalışmada; N-(2-aminoetil)-2-(naftalen-2-iloksi)asetamit ve 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-metoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-di(2-amido(1-naftilen)etil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ligandını sentezlemişler ve yapısını ^{1}HNMR, UV-Vis ve FT-IR yöntemleri ile aydınlatmışlardır (Şekil 1.7.). Ligandın anyon ve katyonlara karşı floresans davranışını incelemişler ve Cu^{2+} ve I^{-} iyonları için seçici floroiyonofor olduğunu bildirmişlerdir (Bhatti vd., 2017).



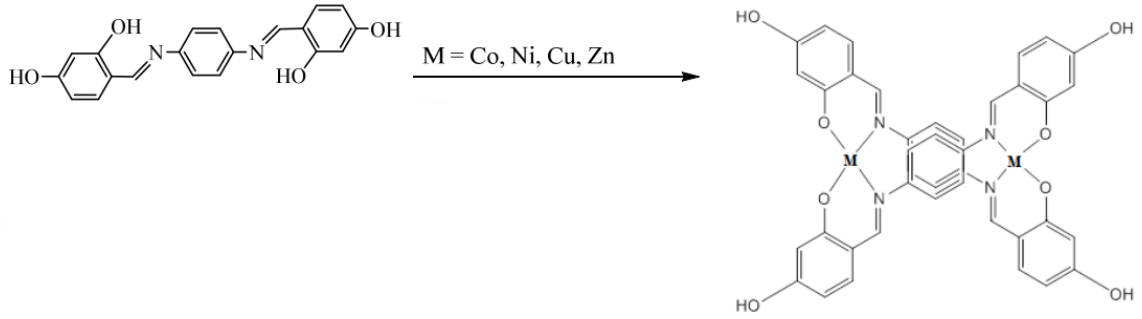
Şekil 1.7. 5,11,17,23-tetra-tert-bütil-25,27-di(2-amido(1-naftilen)etil)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren ligandı

Shang vd. (2018), yaptıkları çalışmada; 2-hidroksi-1-naftaldehit ile aminofenol, o-fenilendiamin ve dietilentriamin gruplarını kullanarak floresans gruplar içeren üç farklı Schiff bazı sentezlemişlerdir (Şekil 1.8.). Elde ettikleri yapıların, aminoasitlerin tespiti için biyolojik açıdan önemli olduğunu bildirmişlerdir. UV-Vis ve floresan verilerine göre, üç naftalen bazlı türevin doğal amino asitler arasında arginine (Arg) yüksek seçicilik ve duyarlılık gösterdiğini saptamışlardır. 2-hidroksi-1-naftaldehit ve o-fenilendiamin reaksiyonundan elde ettikleri bileşiğin Arg için en güçlü bağlanma kapasitesini ve MCF-7 kanser hücrelerine karşı düşük sitotoksisiteyi gösterdiğini, bu nedenle in vivo olarak Arg'nin saptanması için kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Shang vd., 2018).



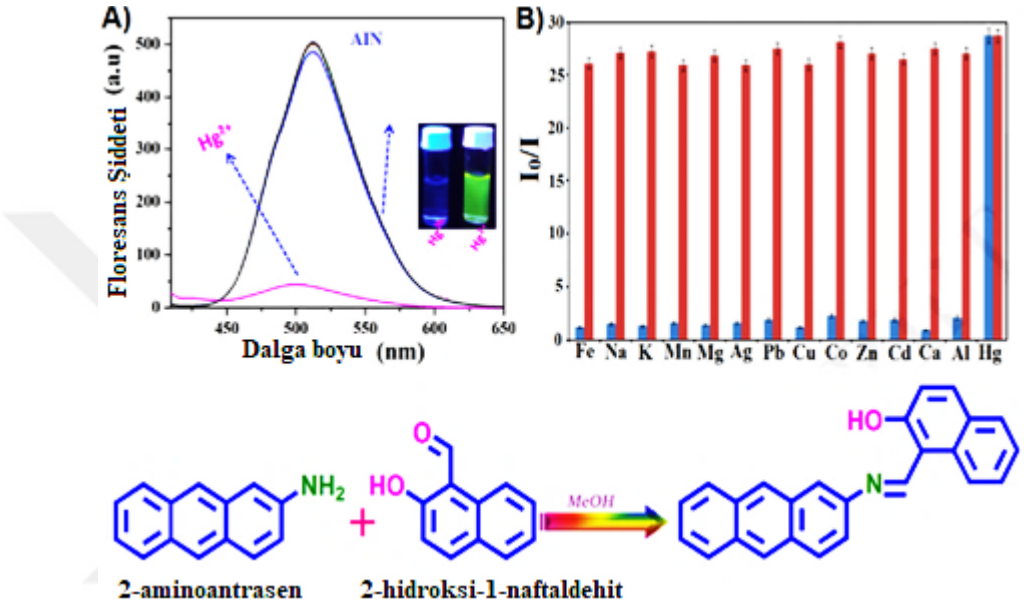
Şekil 1.8. 2-hidroksi-1-naftaldehitin aminofenol, o-fenilendiamin ve dietilentriamin grupları ile oluşturduğu Schiff bazları

Rajaei ve Mirsattari (2018), yaptıkları çalışmada; 2,4-dihidroksibenzaldehit ve 1,4-fenilendiaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu simetrik bir Schiff bazı olan N,N′-Bis(4-hidroksisalisiliden)-1,4-fenilendiamin'i (BHSP) ve bu ligandın binükleer Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.9.). Ligandın ve komplekslerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-Vis metotları ile aydınlatılmıştır (Rajaei ve Mirsattari, 2018).



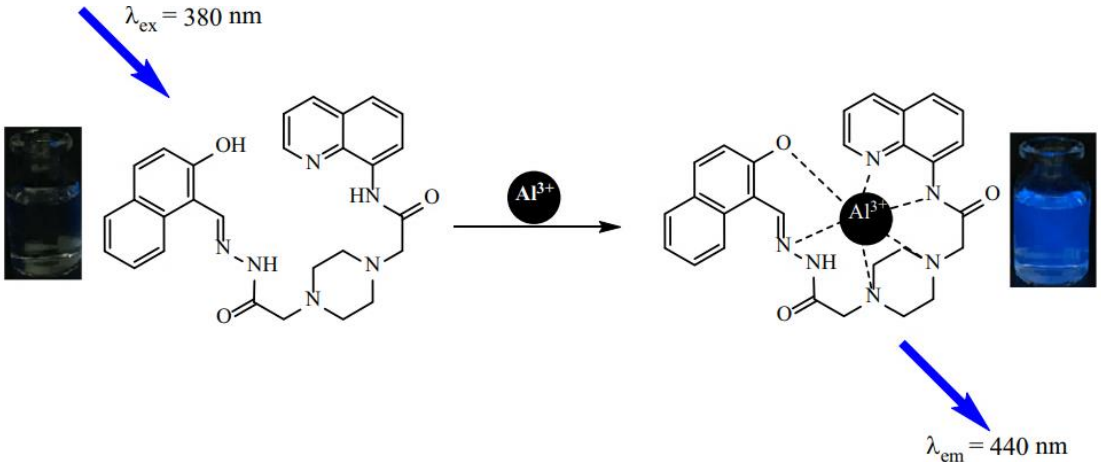
Şekil 1.9. N,N′-Bis(4-hidroksisalisiliden)-1,4-fenilendiamin ligandı binükleer kompleksi

Shyamal vd. (2018), yaptıkları çalışmada; 2-aminoantrasen ve 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşiklerinin reaksiyonundan C=N grubu içeren bir ligand (AIN) sentezlemişlerdir (Şekil 1.10.). Diğer metal iyonlarına kıyasla Hg^{2+} iyonunun varlığında ligandın floresans şiddetinde düşüş meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Bu özellikten yararlanarak musluk suyunda, nehir suyunda ve endüstriyel su örneklerinde Hg^{2+} konsantrasyonunu belirlemek için AIN ligandını kullanmışlardır (Shyamal vd., 2018).



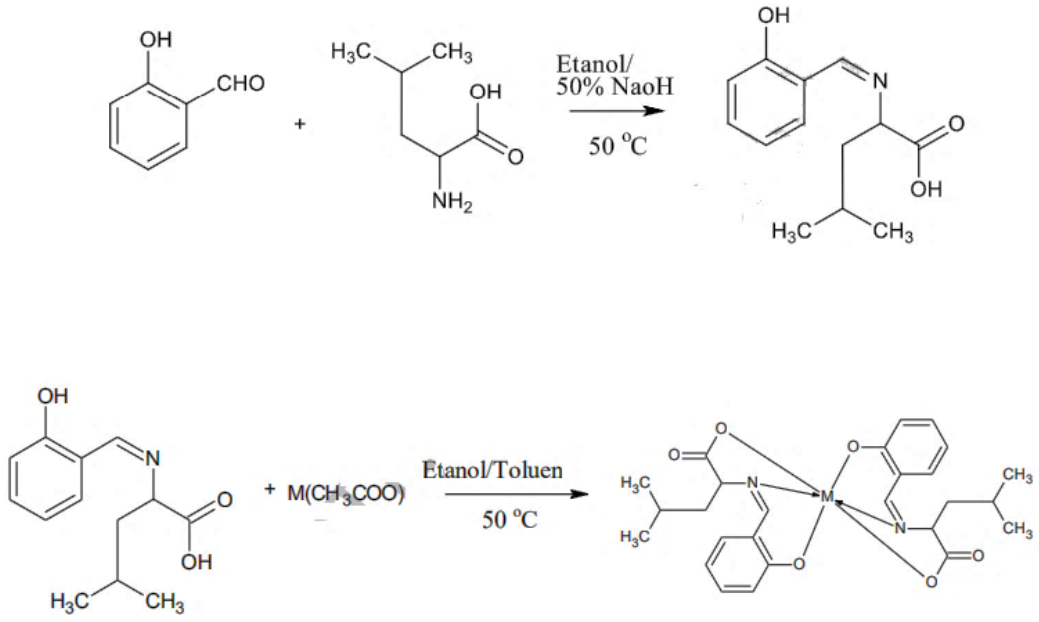
Şekil 1.10. 1-(antrasen-2-iliminometil)-naftalen-2-ol sentezi

Zeng vd. (2018), yaptıkları çalışmada; naftalen ve kinolin floroiyonofor gruplarını içeren yeni bir imin bileşiği sentezlemişler ve Na^{+}, K^{+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+} iyonlarına karşı floresans davranışlarını incelemişlerdir (Şekil 1.11.). Al^{3+} iyonuna karşı yüksek oranda seçicilik gösteren ligandın, canlı hematopoetik kök hücrelerde düşük toksik etkiye ve iyi görüntüleme özelliklerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Sentezledikleri ligandı hematopoetik kök hücrelerde (HSC) Al tespiti için başarıyla uygulamışlardır (Zeng vd., 2018).



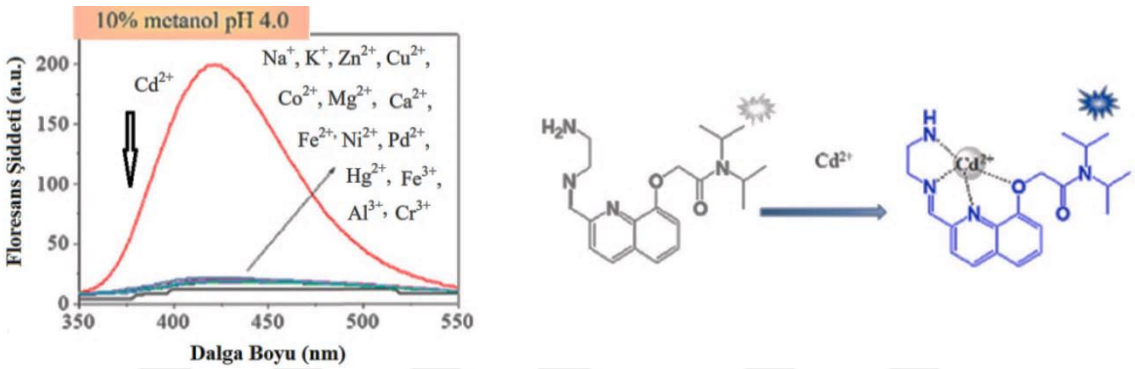
Şekil 1.11. Naftalen ve kinolin içeren imin bileşiği

Pervaiz vd. (2019), yaptıkları çalışmada; lösin ve salisildehitin bazik ortamda reaksiyonu ile yeni bir Schiff bazının Co(II), Mn(II), Cu(II) ve Cd(II) metalleri ile kararlı komplekslerini sentezlemişlerdiler (Şekil 1.12.). Ligand ve metal komplekslerin yapılarını; FT-IR, Kütle spektrometresi ve ^{1}H-NMR ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatmışlardır. Tüm bileşiklerin, farklı bakteri (Escheria coli, Staphylococcus aureus, Bacillus subbtilis) ve mantarlara (Alternariaalternate, Aspergillus flavusand, Aspergillus niger) karşı intibitör etkisini incelemişler ve metal komplekslerinin liganddan daha fazla antimikrobiyal ve antifungal aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir (Pervaiz vd., 2019).



Şekil 1.12. Schiff bazı komplekslerinin sentezi

Wan vd. (2019), yaptıkları çalışmada, floroiyonofor grup olarak kinolin içeren bir Schiff bazı (AMQD) sentezlemişlerdir (Şekil 1.13.). Elde yapının, nötr ortamdakilere kıyasla asidik %10 metanollü sulu çözeltide (Ph=4) Cd^{2+} iyonuna karşı çok daha iyi floresans saptama duyarlılığı ve seçiciliği sergilemiştir. İlk olarak; AMQD' nin floresans emisyonu metal iyonlarının yokluğunda çok düşükken, Cd^{2+} ilavesiyle önemli bir floresans emisyonu (~ 425 nm) gözlendiğini belirtmişlerdir. AMQD'nin başka herhangi bir metal katyonun etkileşimi olmadan Cd^{2+} için mükemmel seçiciliğe sahip olduğunu bildirmiş ve floresan sensörü AMQD ve Cd^{2+} arasındaki tanıma oranının 1:1, tespit limitinin ise 2,4 nm olduğunu hesaplamışlardır (Wan vd., 2019).



Şekil 1.13. AMQD Schiff bazının Cd kompleksi

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Schiff Bazları

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit veya ketonlar ile uygun koşullarda verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Schiff bazı 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir ve yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunduran bu yapılar azometin (veya imin) bileşikleri olarak da adlandırılmaktadır (Schiff, 1869).

Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonları (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril veya hidroksil)

Schiff bazı oluşum reaksiyonları (Şekil 2.1.) çift yönlü ve hızlı gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron çifti içeren amin bileşikleri (hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazin vb.) ile gerçekleştirildiğinde tamamlanır ve bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığı için yüksek bir verimle saf halde elde edilebilir (Uçan, 2002; Hasanoğlu, 2009). Ayrıca Schiff bazları hidrolize yatkın bileşiklerdir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan 1 mol su, tepkimeyi girenler yönüne kaydıracağı için ortamın susuz olması gerekmektedir. Bu nedenle açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü kullanılarak su reaksiyon ortamından uzaklaştırılır (Zencir, 2005).

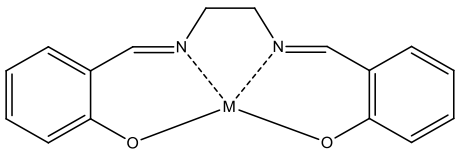
Azometin grubunun azot atomuna elektron salıcı bir grup bağlandığı takdirde, azometin yapısının kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda elektron salıcı grup olarak -OH içeren oksimler, -NH içeren fenilhidrazon ve semikarbazonlar; alkil ya da aril sübstitüentini içeren Schiff bazlarına göre daha kararlı yapıda oldukları için hidrolize karşı dayanıklıdırlar. Kararlı olmayan Schiff bazları ise kolay hidrolize uğramaları

nedeniyle özellikle düşük pH'larda kendilerini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar (Uçan, 2002).

Primer aminlerin ($R\text{-}NH_2$) aldehit ile tepkimesi sonucu oluşan C=N çift bağı azometin veya aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesinin sonucunda oluşan bağ ise imin veya ketimin olarak adlandırılır (Weinstein ve Holm, 1972).

İlk kez 1933 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmasıyla birlikte Schiff bazlarının koordinasyon kimyasındaki önemi artmıştır (Pfeiffer vd., 1933). Çünkü bu tarihe kadar sadece CN^-, $C_2O_4^{2-}$, H_2N^-, NH_3 gibi küçük moleküller ligand olarak kullanılıyorken, böylesine büyük moleküle sahip olan Schiff bazları ilginç birer ligand olarak kabul edilmiş ve birçok metalle Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır.

Pfeiffer çalışmasında, etilendiaminin salisilaldehitle vermiş olduğu N-N'-etilen-Bis(salisildenimin) Schiff bazının çeşitli metaller ile oluşturduğu kompleksleri incelemiştir (Şekil 2.2.). Co^{2+} ile elde ettiği kompleksin yapısını incelerken kırmızı renkte olan bileşiğin zamanla siyaha dönüştüğünü görmüş ancak nedenini açıklayamamıştır (Pfeiffer vd., 1933). 1938 yılında Pfeiffer'in çalışma arkadaşı Tsumaki, bu kompleksi tekrar incelemiş ve renk değişiminin havadaki oksijeni bağlanmasından kaynaklandığını tespit etmiştir (Tsumaki, 1938). Günümüzde de Schiff bazları sürekli yenisi sentezlenen geniş bir grup olup başlıca sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Uçan, 2002).



Şekil 2.2. Pfeiffer tarafından sentezlenen komplekslerin genel gösterimi

2.1.1 Schiff bazlarının sentezi

Aldehitler, primer aminlerle Schiff bazı oluşturmak üzere kolay reaksiyon verirler. Ketonlardan Schiff bazı eldesi ise oldukça zordur. Ketonlardan ise Schiff bazlarını elde etmek için reaksiyon aşamasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü

seçmek, uygun pH'ı belirlemek, katalizör seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığını seçmek gibi faktörlere dikkat edilmesi gerekir. Aromatik aldehitler, düşük sıcaklıklarda uygun çözücü kullanılarak verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonlarında; elektron çekici bir grubun amin grubuna para-pozisyonunda olması reaksiyonun hızını yavaşlatırken, aldehit grubuna para-pozisyonda olması durumunda ise reaksiyonun hızı artar (Uçan, 2002).

Schiff bazlarının reaksiyonları asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizörlerin (konsantre protonik asit BF_3-$ZnCl_2$ ve $POCl_3$ gibi) varlığında kondenzasyon reaksiyonu verebilirler. Metil ketonlar için ise sadece zayıf asitler kullanılmalıdır. Fakat aldol reaksiyonlarında asit katalizlerine daha az duyarlı olan metilen ketonları için kuvvetli asitler katalizör olarak kullanılabilirler (Koç, 2006).

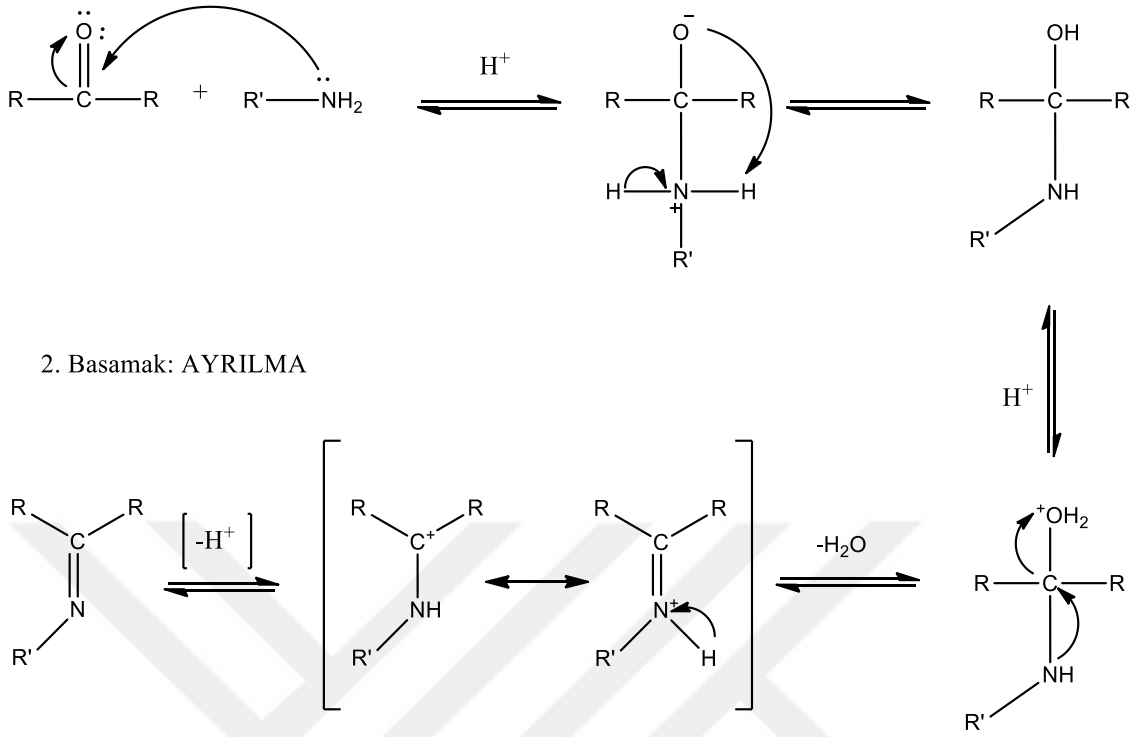
2.1.2 Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşumu iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta nükleofilik özellikteki amin asidik ortamda karbonil grubuna katılır ve bir karbinolamin ara bileşiği oluşur. İkinci basamakta ise; bu karbinolamin ara bileşiğindeki azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır ve protonlanmış –OH grubu su molekülü olarak ayrılır. Gerçekleşen bu dehidratasyon sonucunda Schiff bazı meydana gelir.

İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Öyleki; pH<3 olduğu durumlarda aminin tuzu oluşacağından, serbest amin derişimi ihmal edilecek değerlere düşmektedir. Bu durumda, normalde hızlı gerçekleşen katılma basamağı yavaşlar. Ayrıca bu basamak tepkimenin hızını belirleyen basamak olur (Uçan, 2002). Asitliğin azalması ile nükleofilik katılma basamağı hızlı gerçekleşirken, ikinci basamak daha yavaş yürür. Şekil 2.3.'teki mekanizma için en uygun pH aralığı 3-4 arasıdır. Bu aralık hem nükleofilik katılmayı başlatmak hemde ikinci basamakta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için uygundur (Uyar, 1988).

1. Basamak: Nükleofilik KATILMA

2. Basamak: AYRILMA

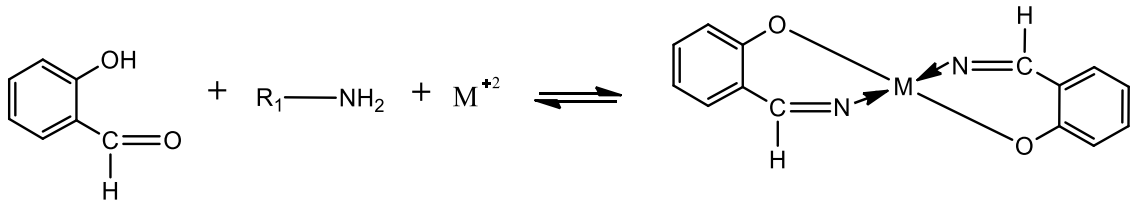


Şekil 2.3. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Bu mekanizma (Şekil 2.3.); hidrazonların, semikarbozonların ve oksimlerin oluşum mekanizmaları ile benzerdir. Aralarındaki fark ise Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmalarıdır. Bu da dehidrasyonun gerçekleştiği ikinci basamağın hız belirleyen basamak olduğu anlamına gelmektedir (Uçan, 2002).

2.1.3 Schiff bazlarının kompleks bileşiklerinin oluşumu

Yapılarında bulunan azometin fonksiyonel grubu (>C=N-) sayesinde metal iyonları ile kompleks oluşturabilme özelliklerinden dolayı Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak bilinirler. Bu ligandlar, kompleks bileşiklerinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir ya da daha çok elektron çifti verebilmektedir. Alkol veya alkol-su ortamında az miktarda sodyum hidroksit ya da sodyum asetat varlığında, salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla miktarda alınan herhangi bir primer aminin geçiş metalleriyle geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir (Şekil 2.4.) (Schiff, 1869).



Şekil 2.4. N-alkil salisilaldiminlerin metal komplekslerinin oluşum reaksiyonu

Birçok enzimatik reaksiyonda ana ürün olarak meydana gelen Schiff bazları, yapılarında bulunan donör atom sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler (Akay, 1995). Keton, aldehit ve amin yapılarının çeşitliliğinden dolayı çok sayıda Schiff bazı sentezlenebilir. Fakat her Schiff bazının iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin; Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi sadece imin fonksiyonel grubu içeren Schiff bazları arasında en iyi ligandlar, imin grubuna orto konumunda -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ bağlı olanlardır (Koç, 2006). Bu gruplar, metal katyonu ile birlikte (metale koordine olarak) beşli ve altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler (Patai, 1970).

2.1.4 Schiff bazlarının kullanım alanları

Schiff bazları (iminler) kararlı yapıları ve ligand olarak kullanılabiliyor olmaları nedeniyle birçok alanda ilgi duyulan bileşiklerdir. İmin bileşikleri ve bunların metal-ligand komplekslerinin çok çalışılan konular arasında yer almasının nedeni; biyolojik sistemlerde (Sharaby vd., 2017), kimyasal katalizde (Redshaw, 2017), tıp ve eczacılık alanlarında (Roberts vd., 1997), kimyasal analizlerde, polimer teknolojisinde ve tarımda (Dirisio vd., 2017; Upadhyay vd., 2008) uygulamaya sahip olmalarıdır.

Metal-imin kompleksleri, antitümör etkileri nedeniyle yaygın bir şekilde araştırılmış (Patai, 1970) ve kan dolaşımı sisteminde genç hücreler üzerinde koruyucu etki gösterdikleri bildirilmiştir (Jungreis ve Thabet, 1969). Schiff bazlarının metal komplekslerinin antiviral, antibakteriyel ve antifungal ajanlar olduğu bilinmektedir. Diyabet ve AIDS tedavisinde de (Dudek ve Dudek, 1966; Metzler vd., 1980) kullanılmalarının yanı sıra bu bileşiklerin; korozyon önleyici (Cimerman ve Stefanac, 1985) katyon taşıyıcı, iyon seçici elektrot yapımı (Galić vd., 1997), boya endüstrisi (Pfeiffer vd., 1933) gibi pek çok alanda kullanımı mevcuttur.

Aromatik aminler ve aromatik aldehitlerden türetilmiş Schiff bazları; biyokimya, inorganik ve analitik kimya gibi birçok alanda çok çeşitli uygulamalara sahiptir (Ashraf vd., 2011). Birçok yeni analitik cihazın uygulanması, ölçüm sisteminin temel bileşikleri olarak organik reaktiflerin varlığını gerektirir. Örneğin; optik ve elektrokimyasal sensörlerde, ayrıca çeşitli kromatografik yöntemlerde, seçicilik ve duyarlılığın arttırılmasının tespiti için kullanılır (Valcárcel ve Laque, 1994; Keller vd., 1998; Lawrence ve Burk, 1976). Kullanılan organik reaktifler arasında, Schiff bazları mükemmel özelliklere, doğal ve biyolojik maddelerle yapısal benzerliklere, nispeten basit hazırlama prosedürlerine ve uygun yapısal özelliklerin tasarımını sağlayan sentetik esnekliğe sahiptir (Jungreis ve Thabet, 1969). Schiff bazları, azometin bağının oluştuğu primer aminler ile karbonil bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonları sayesinde; amin veya karbonil grubu ihtiva eden bileşiklerin belirlenmesi, kompleks oluşum reaksiyonlarının (aminlerin, karbonil bileşiklerinin ve metal iyonları) pH ve solvent değişikliklerinin ardırdan spektroskopik özelliklerindeki farklılığın izlenmesi gibi analitik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Metzler vd., 1980). Aromatik aminler ile aromatik aldehitlerin reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazlarının antitümör aktiviteleri incelenmiş ve en iyi sonucu salisilaldehit kaynaklı azometinlerin verdiği bildirilmiştir. Ayrıca salisilaldehitlerden türetilmiş Schiff bazlarının antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal etkileri olduğu tespit edilmiştir (Jarrahpour vd., 2007; Hodnett vd., 1971).

Azometinin azot atomu, hücre işlemlerinde bileşenlerin oluşumunda rol oynamaktadır. Bu nedenle, azometin türevlerindeki C=N bağı biyolojik aktivite için gereklidir (Tan vd., 2017). Bir azol halka sistemi ve fenol türevi içeren heterosiklik yapıların; antifungal, antioksidan, antibakteriyel, antitümör, anti-inflamatuar (iltihap önleyici) ve antipiretik (vucüt sıcaklığını düşürücü) aktiviteleriyle biyolojik olarak geniş uygulama alanına sahiptir (Ashraf vd., 2011). Schiff bazlarının iyi bir şelatlama ajanları olması nedeniyle antioksidan bileşik olduklarını gösteren çalışmaların sayısı oldukça fazladır (Lau vd., 1999; Shawali vd., 1985). Ayrıca bu bileşikler; katalizör, organik sentezdeki ara maddeler, boya, polimer stabilizatörü ve korozyon inhibitörleri olarak kullanılırlar (Shanty, 2017). Son yıllarda Schiff bazlarının farklı heterosiklik yapılarla birlikte antikanser aktivite göstermesinden dolayı, tıp dünyasındaki önemi artmakta ve bu bileşiklerin kanserle mücadelede reaktif olarak kullanımı araştırılmaktadır (Bahron vd., 2019).

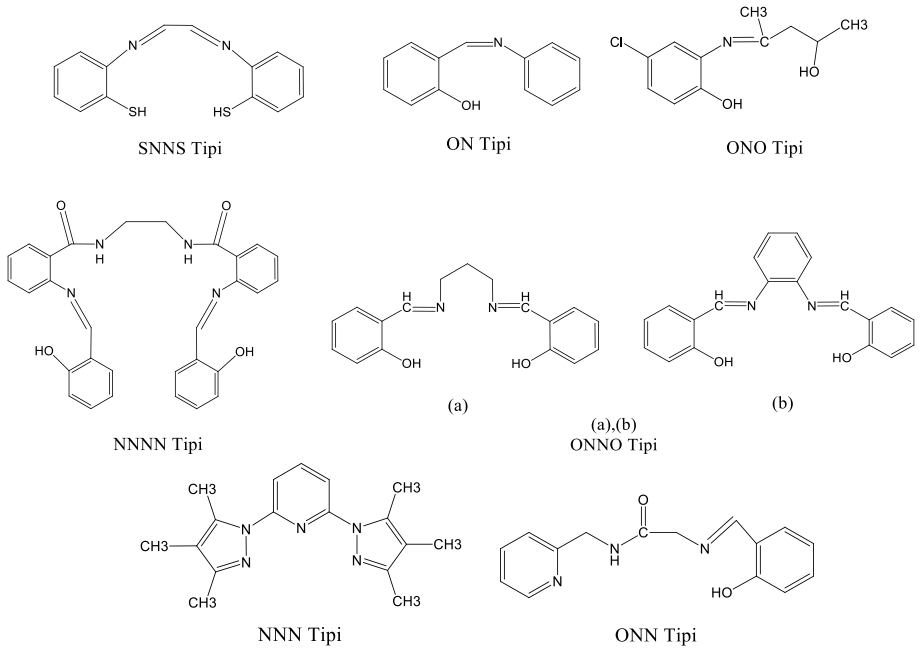
Uygulama alanlarının bu kadar geniş olması yeni Schiff bazlarının sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesinin önemini artırmaktadır.

2.1.5 Schiff bazlarının sınıflandırılması

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar sayesinde metallerle kompleks oluşturabilmektedir. Komplekslerin yapıları ve çeşitliliğinde, bu donör atomların türü ve sayısı etkilidir. Ancak, oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı değildir. Reaksiyona giren metal tuzu ile ligandın yapısal özellikleri ve molar oranları gibi etkenler de kompleksin yapısına etki edebilmektedir.

Biyokimyasal reaksiyonların açıklanmasında N, S ve O donör atomlarına sahip ligandların çeşitli metallerle oluşturduğu kompleksler model olarak seçilmekte, ayrıca bunların koordinasyon geometrileri, metal-donör atom bağlarının uzunlukları ve kararlılıkları incelenmektedir (Yardan, 2010).

Schiff bazları bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına göre sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2.5. Schiff bazlarının sınıflandırılması

Metal komplekslerinde en sık rastlananlar ON, ONO, ONN, ONNO, ONNO, SNNS ve N4(NNNN) donör yapısındaki ligandlardır (Şekil 2.5.) (Marchetti vd., 1999).

2.2 Floroiyonoforlar

Belirli bir dalga boyundaki ışınla uyarılması sonucu absorpladığı ışının bir kısmını kaybederek tekrar foton şeklinde yayabilen moleküllere florofor denir. İyon bağlama özelliği gösteren moleküller ise iyonofor olarak adlandırılır.

Metal katyonlarını belirlemede kullanılan floresan moleküler sensörler, bir iyonofora (katyon tanıma ünitesi) bağlı florofordan (sinyal veren ünite) oluşur ve genellikle floroiyonofor olarak adlandırılır. İyonofor kısım molekülün seçicilik ve bağlayıcılık özelliğini belirler (Valeur, 2001). Florofor kısım sayesinde metal katyonunun moleküle bağlanması ile floresans özelliklerde değişiklik meydana gelir. Bu değişim üzerinden kompleks oluşumu incelenebilir. Bu nedenle floroiyonoforlar iyon tayininde kullanılan moleküler sensörler olarak düşünülebilir (Atalmış, 2014).

2.3 Analiz Yöntemleri

2.3.1 IR (Kırmızı ötesi) spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplaması sonucu titreşim frekansı vermesi üzerine kurulmuş bir spektroskopi yöntemidir. N_2, O_2, Cl_2 gibi homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik yapıdaki moleküller hariç bütün maddeler infrared ışınını absorplar ve IR spektrumu verirler. Homonükleer ve simetrik moleküller bu ışınlarını absorplayamazlar. Çünkü yapılarda dipol moment değişimi yoktur. İnfrared ışınlarını absorplayabilen maddelere "İnfrared Aktif Maddeler" denir (Gündüz, 2002). Moleküllerin infrared absorpsiyon bandları iki ayrı bölgede tanımlanır. İnfrared bölgesinin 4000-1000 cm^{-1} arasında kalan kısım fonksiyonel grup bölgesi, 1000 cm^{-1} den küçük alanda kalan kısım ise parmak izi bölgesi olarak bilinir. İnfrared spektrumlarının parmak izi bölgesinde görülen bandların tamamı incelenen molekülün karakteristik bandlarıdır. Bu yöntemin en çok kullanıldığı alan, maddelerin infrared spektrumlarından yararlanarak molekül yapılarının aydınlatılmasıdır (Altınışık, 2004).

Kırmızı ötesi spektrumları iki tür kalitatif bilgi verir. Bunlardan ilki spektrumu alınan maddelerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesidir. İkincisi ise; yapısı bilinmeyen maddelerin infrared spektrumlarının, şüphenilen maddelerin aynı şartlarda çekilmiş spektrumlarıyla çakıştırılarak bu maddelerin aynı madde olup olmadığı ile ilgili bilgi vermesidir.

Kırmızı ötesi bölgesinde gerçekleşen soğurma, moleküllerin titreşim ve dönme seviyelerini uyarır. Ancak, ışınların enerjisi molekül bağlarını kırmaya yetmez ve bu ışınlar elektronik uyarma yapamaz. Ancak, atomların kütlesine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları şeklinde gözlenen titreşimler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişime neden olan titreşimlerdir. Klasik teoriye göre bir maddenin infrared aktif madde olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birinin dipol momentindeki değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

IR ışığının dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm (12500-10 cm^{-1}) dir. Bu aralık dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölgesi olmak üzere üç kısıma ayrılır (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. IR spektral bölgeleri

BÖLGE	**λ (μm)**	**$\bar{\upsilon}$ (cm^{-1})**	**υ (Hz)**
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8x10^{14}$-$1,2x10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-200	$1,2x10^{14}$-$6,0x10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6,0x10^{12}$-$3,0x10^{11}$

Organik yapı analizinde en çok orta kızılötesi bölgesi kullanılır. Diğer bölgeler analiz için çok uygun değildir.

Belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500 cm^{-1} bölgesi fonksiyonel grup bölgesidir. 1500-400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bandları ise tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün (iskelet) titreşmesine aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını

anlamak için incelenir. 2200-3700 cm^{-1} X-H bağları bölgesi, 2300-1900 cm^{-1} ikili bağlar bölgesi, 1570-700 cm^{-1} tekli bağlar (parmak izi) bölgesidir. Bu gruplar daima aynı band aralıklarında görülür. Ancak bandların yerini belirlerken soğurma frekanslarını etkileyen faktörler (hidrojen bağı, alifatik ve aromatik bileşikler vb.) daima göz önüne alınır (Durmuş, 2001; Erdik, 1993).

Schiff bazlarının IR spektrumlarında başlıca C=N esneme titreşimi, aldimin C-H titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi piklerine bakılır. C=N titreşim piki genellikle 1600-1670 cm^{-1} de keskin pik olarak görülür (Atakol 1986; Durmuş, 2001).

Koordinasyon bileşiklerindeki koordinasyon bağlarına ait titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından Cu(II) ve Fe(II) iyonlarının asetonitril çözeltisinde verdiği komplekslerde görülmüştür (Nakamoto, 1982).

Schiff bazları ve komplekslerinin IR spektrumlarının incelenmesi sonucunda bazı karakteristik piklerin kaybolduğu, bazılarının kaydığı ve yeni pikler ortaya çıktığı görülmüştür. Kompleks oluşumu ile Schiff bazlarının karakteristik C=N titreşim piklerinin 10-25 cm^{-1} dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayısına kaydığı görülmüştür. Beklenen bu durum, kompleks oluşumu ile azometin grubunun çift bağındaki elektron yoğunluğunun azalması ile açıklanabilir. Bu gözlem kompleks oluşumu sırasında incelenen önemli bir kriterdir (Atalmış, 2014).

2.3.2 Manyetik süssebtibilite

Değerlik bağı kuramına göre komplekslerin manyetik özellikleri, elektron dizilişleri ve geometrileri hakkında bilgi vermektedir (Tunalı ve Özkar, 1993). Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri önemli olup eşleşmemiş elektron sayısına bağlıdır. Paramanyetik kompleksler manyetik alan tarafından çekilirler ve eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Dış manyetik alan kalktığında komplekslerin manyetizmaları yok olur. Eşleşmemiş elektronu bulunmayan diyamanyetik kompleksler ise manyetik alan tarafından hafifçe itilirler. (Boybay ve Arslan, 2010).

Manyetik süssebtibilite; Gouy, Faraday, Quineke gibi çeşitli metotlar kullanılır. Madde homojen olmayan bir manyetik alana konulduğunda, üzerindeki kuvvetli ölçme esasına

dayanır. Bir madde ne kadar paramanyetikse o kadar alanın kuvvetli olan tarafına doğru, ne kadar diamanyetikse o kadar alanın zayıf olan tarafına doğru çekilir. İstenilen yapı kararsızdır ve maddelerin manyetik momenti (μ_s), Bohr magnetonu cinsinden hesaplanır.

Kordinasyon bileşikleri genellikle iki tür manyetik özellik gösterir, bunlar paramanyetizma ve diyamanyetizmadır. Eşleşmemiş elektronların varlığı paramanyetizmayı oluşturur ve bunda hem eşleşmemiş elektron spinlerinin hemde orbital hareketlerinin etkisi vardır.

Ölçme metotları içinde en çok kullanılan Gouy metodudur. Bu metotla Gouy terazisi adı verilen bir düzenek kullanılır. Terazi yarı-mikro kalite, güçlü ve homojen olmayan alanı olan daimi veya elektromıknatıs ve numune kabından meydana gelir. Günlük işlerde kullanılan camlar azda olsa paramanyetik iyonlar olduğundan, diamanyetizması sıcaklıkla değişir. Bunun için numune kabı olarak, iyon içermeyen perspeks camların kullanılmasında yarar vardır.

Cihazın Kullanımı:

İlk olarak numune kabının darası alınır (M^o) ve boşken manyetiği ölçülür (R^o). Numune 1 cm olacak şekilde doldurulur ve tartılır (M). Dolu numune kabı cihaza yerleştirilerek maddenin manyetiği ölçülür (R).

Deneysel Hesaplama:

$$\beta\mu = 2.84\sqrt{\left(C.\frac{(R-R^{\circ}).L}{(M-M^{\circ}).10^9}\right).\mathrm{MA.T}}$$

Teorik Hesaplama:

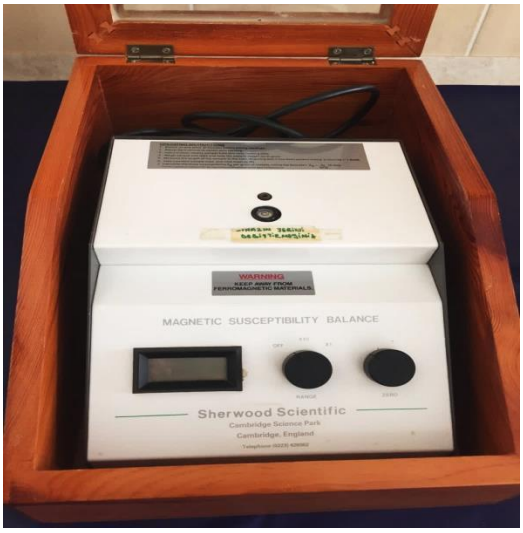
$$\beta\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Kararsız haldeki eşleşmemiş elektronsayısı (n)

Ölçülen santim (L) (1-1,5 arasında olmalı)

Maddenin molekül ağırlığı (M_A)

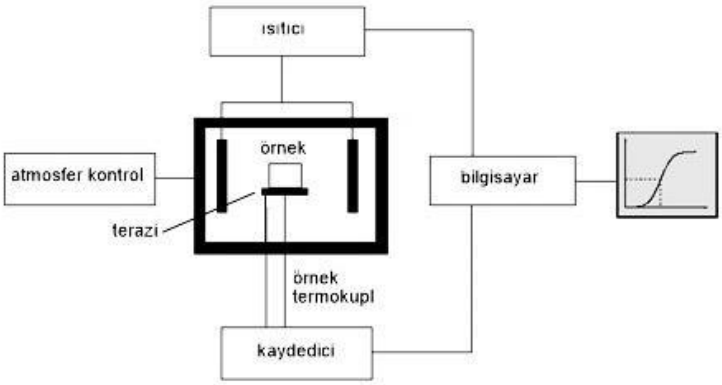
Mutlak sıcaklık Kelvin (T)



Şekil 2.6. Manyetik süssebtibilite cihazı

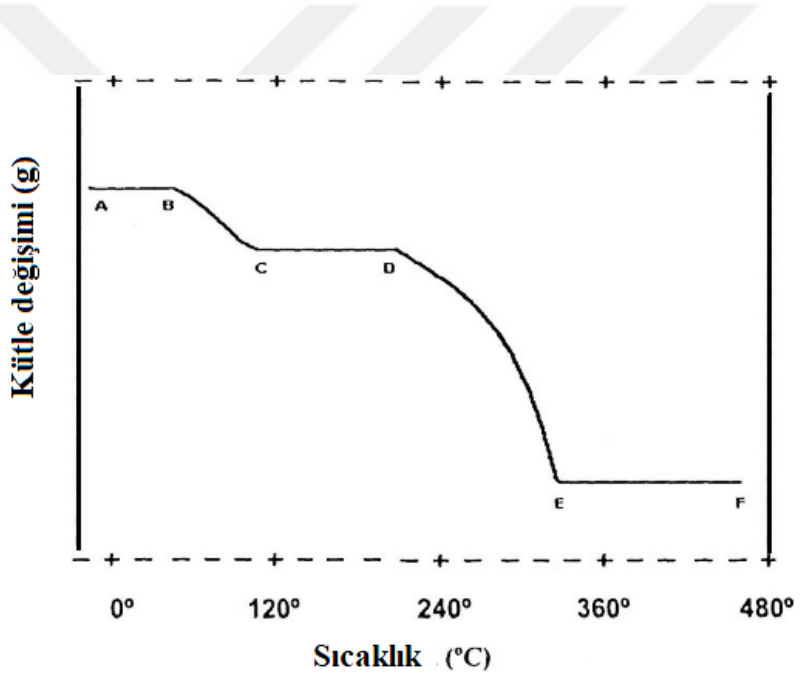
2.3.3 Termogravimetri (TG)

Schiff bazları termal olarak kararlı bileşiklerdir. Schiff bazlarının termal özelliklerini incelerken kullanılan termal analiz yöntemlerden biri de termogravimetri (TG) dir. Termogravimetride; numune, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken kütlesi, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklığa karşı grafiği çizilir ve bu grafiklere kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram adı verilir (Yorulmaz, 2005; Dalmaz, 2016).



Şekil 2.7. Termogravimetrik analiz sistemi

Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışması olayıdır. Bir termogram grafiğinde ordinatta yüzde kütle kaybı, apsiste ise zaman ya da sıcaklık bulunur. Örneğin; saf $MX_2.6H_2O$ tipindeki bir bileşiğin (Şekil 2.8.), 5 °C/dk hızla ısıtılması sonucunda elde edilen termogram grafiğini incelenecek olursa; A-B arasında madde kararlıdır ve bu bölgede kütle kaybı görülmemektedir. BC arasında bir kütle kaybı meydana gelmiştir ve 100 °C civarındaki bu kütle azalması suyun buharlaşmasına karşılık gelmektedir. C-D bölgesinde kararlı MX_2 bileşiği bulunur ve D-E arasındaki kütle azalması ile bu bileşiğin bozunduğu görülmektedir. Analiz hava atmosferinde yapıldığından ve havada metal oksidinin oluşacağından, son ürün MO şekline dönüşür (Wendlandt, 1964; Aslan, 2002).



Şekil 2.8. $MX_2.6H_2O$ bileşiğinin bozunma termogramı

Termogramdaki bu basamaklardan yararlanarak orijinal madde, ara ve son ürünler tahmin edilir. Böylece maddenin bozunma yüzdesi ya da bozunma kesri hesaplanabilir. Termogramlar, tek bir ısıtma hızında veya birden fazla ısıtma hızında kaydedilebilmektedir. Termogramlardan yararlanarak termal enerjinin, numunenin kütlesine nasıl etki ettiği belirlenebilir. Ayrıca numunenin, ara ürünün ve eğer varsa artan maddenin, bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Elde edilen termogramlar sayesinde kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiği aydınlatılabilir (Yorulmaz, 2005).

Termogravimetrideki kütle değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Analiz, numunenin yükseltgenmesini engellemek amacıyla argon veya azot atmosferinde gerçekleştirilebilir. 5-20 mg aralığındaki örnek özel bir kroze içinde fırın bölmesine yerleştirilir ve belirlenen bir sıcaklı programına göre ısıtma işlemine tabi tutulur. Isıtma süresince örneğin ağırlığı sürekli olarak kaydedilir. Analiz sırasındaki kütle kaybı; uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon, termal bozunma, kimyasal reaksiyonlar ve piroliz (maddenin ısı ile parçalanması) şeklinde gerçekleşebilir. Atmosfer ortamı, ısıtma hızı, termal iletkenlik, örnek boyutu, örneğin parçacık boyutu ve gaz akış hızı termogravimetrik analiz sonuçlarını etkileyen faktörlerdir.

Bir termogravimetri cihazının başlıca kısımları; analitik terazi, fırın, inert gaz temin etme sistemi, mikro bilgisayar ve gaz süpürme sistemidir. Termogravimetri cihazlarında kütle ölçümünde kullanılan otomatik tartım mekanizmasında genellikle bir fotoselden yararlanılır ve bunlar optik sensörlü termogravimetri cihazlarıdır (Yorulmaz, 2005).

2.3.4 Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA yönteminde, numune ile termal olarak inert olan referans maddeye (Al_2O_3) aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir (Gündüz, 2002).

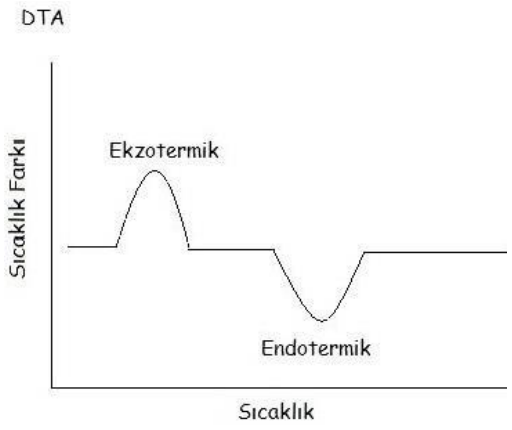
DTA'da numunenin ve referansın içine birer diferansiyel termoçift daldırılır ve sıcaklık ölçümü gerçekleştirilir. Numunenin referans madde ile sıcaklıkları eşit olduğunda net voltaj çıkışı sıfırdır. Bu iki maddenin sıcaklıkları eşit değilse sistemin voltaj farkı doğrudan sıcaklık farkının ölçüsüdür. Bu sıcaklık farkının zamana veya maddelerden birinin sıcaklığına karşı değişimini gösteren grafik ise DTA termogramıdır. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal değişim, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride bir maksimum oluşturur. Bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında yorum yapılır. Bir DTA termogramında ordinata sıcaklık farkı, apsiste ise zaman ya da sıcaklık yer alır (Yorulmaz, 2005).

Fırın, munune ve referans madde içindeki ısı akışı aynı ise sıcaklık farkı sıfırdır; kaydedici cihaz ana hattı çizer. Eğer numunede ısı değişimi mevcutsa, numune içindeki

sıcaklık dağılımı inert maddeden farklı olur ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkı dağılımına bağlıdır ve termal sürecin yapısını ortaya koymaktadır.

DTA hem nitel hemde nicel analizlerde kullanılabilir; piklerin gözlendiği sıcaklık ve pik şekilleri numunenin bileşiminin tespiti için kullanılırken, pik alanlarıda tepkime ısısı ve madde miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, numunenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenmektedir. Eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında yardımcı olmaktadır.

DTA ısının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından çıkartılır ve bu fark artan sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Grafikte görülen pikler endotermik veya ekzotermiktir. Fiziksel olarak absorbsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise katalitik reaksiyonlar, polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Endotermik prosesler negatif, ekzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olurlar.



Şekil 2.9. DTA grafiğinde görülen pikler

2.3.5 Ultraviyole/visible (morötesi/görünür bölge) moleküler absorpsiyon spektrometresi

Gözün görebildiği ışınların dalga boyları UV ile IR arasındadır ve bu aralık toplam ışık ışınları (elektromanyetik spektrum) düşünüldüğünde oldukça sınırlıdır.

Beyaz ışığın bir prizmadan geçirilmesi ışınları dalga boylarına bağlı olarak farklı kırılmalara ugratır ve böylece de birbirinden ayırır. Bazen kırık cam parçalarının bazende prizma şeklindeki cam ya da plastik türlerinin ışığı gökkuşağındaki gibi farklı renklere ayırdığı gözlemlenebilir. Bu ayırma işlemi; monokromatografik (belli dalga boyunda) ışın oluşturma ve bu ışınların madde ile etkileştirilebilme özelliğini sağlar. Böylece spektrofotometrik yöntemler ortaya çıkmış olur.

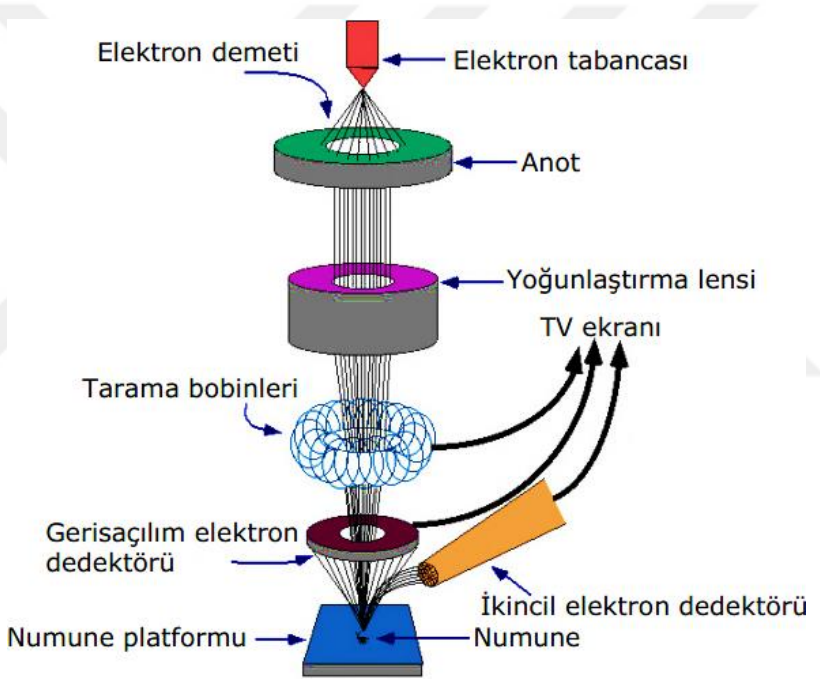
Bir ışık ışınını tanımlamada dalga boyu ya da frekans terimleri kullanılır. Bir ışık ışını dalgasal hareket eder ve dalga boyu ışının belli bir seviyesinden çıkılarak aynı noktaya tekrar geldiği andaki mesafedir. Metre, cm gibi büyük birimler yerine (10-9) metre anlamına gelen nanometre (nm) cinsinden verilir.

Frekans ise belli bir zamanda aynı noktadan geçen ışın dalga boyu sayısı olarak tanımlanır. Genelde saniyedeki dalga sayısı (Hertz-Hz) olarak verilir. Görünür bölge dalga boyu aralığı 400 ila 800 nm dir. En uzun dalga boylu ışınlar kırmızı en kısa dalga boylu ışınlar ise mor renklidir.

Şekil 2.10. UV spektrofotometresi

2.3.6 SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM); mikroyapıların, kimyasal bileşiklerin yapılarının incelenmesi için tasarlanmış araçlardır. Elektron mikroskobunun çalışma prensibini anlamak için ışık optiğinin temelini bilmek gerekir. Çıplak göz, ~0,1 mm'lik bir çözünürlüğe karşılık gelen nesneleri ayırt edebilir. SEM optik açıyla görsel açı genişletilerek ~2,000 Å çözünürlük sınırına sahiptir. Işık mikroskobu, bilimsel araştırma için büyük öneme sahiptir. Elektronlar manyetik alan etkisiyle sapabilir, bu nedenle; ışık kaynağının yüksek enerjili elektron ışını ile değiştirilmesiyle elektron mikroskopisi geliştirilmiştir (Zhou vd., 2006).



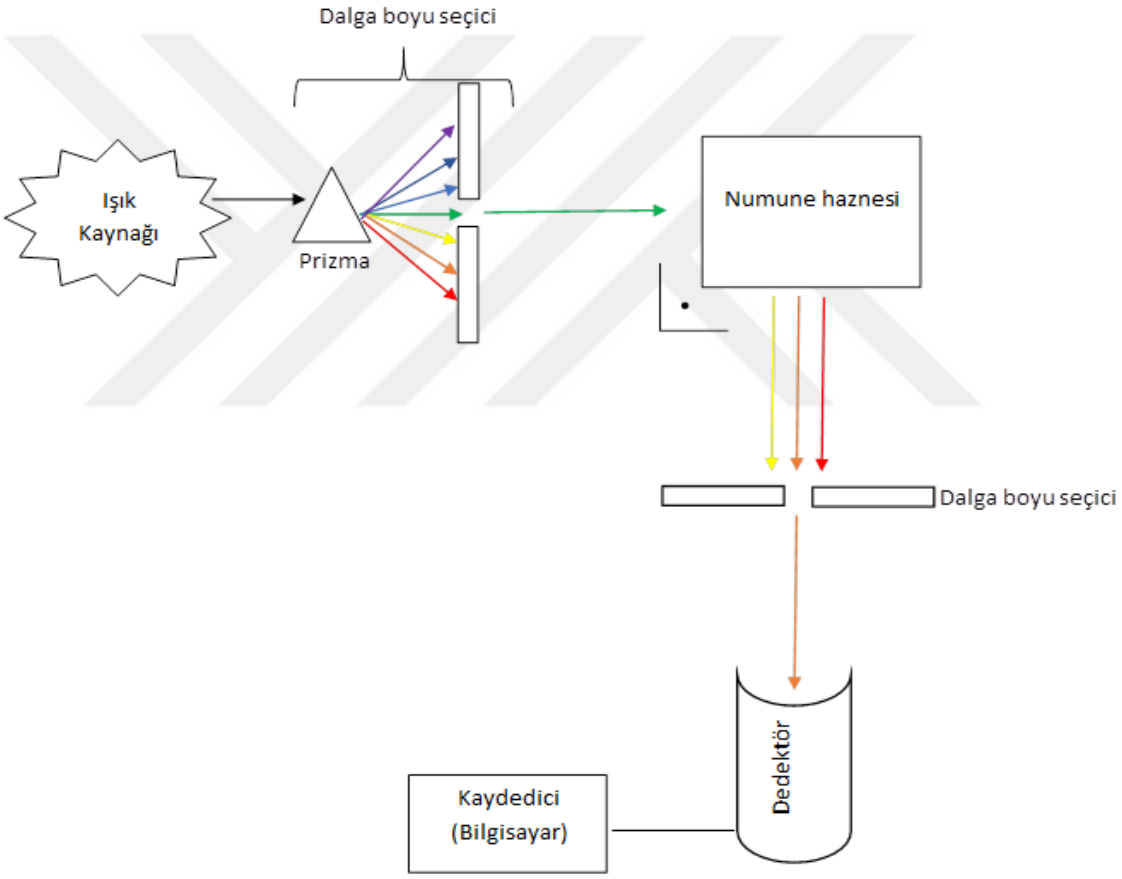
Şekil 2.11. Taramalı elektron mikroskobunun şeması

SEM görüntüsü alınacak numune temiz olmalı ve büyüklüğü numune tutucusunun boyutuna uygun olmalıdır. İletken olmayan numuneler ışın tarafından tarandığı sırada yük birikimine eğilimlidir. Bu nedenle, numuneler altın ya da karbon gibi iletken malzemer ile kaplanmalıdır.

Numune, mikroskobun içindeki yüksek vakuma dayanabilecek dirençte olmalıdır. Numune elektron ışınına maruz kaldığında hareket etmeyecek şekilde numune tutucuya yerleştirilmelidir.

2.3.7 Florometri

Florometrenin bölümleri; ışık kaynağı, numune haznesi, uyarma ve emisyon dalga boyunu seçecek bir çift filtre veya monokramotör ve floresansı ölçecek dedektörlerdir. Uyarılma ile numune tarafından absorblanan ışınlar, daha sonra ölçülmek istendiği için dedektör numune haznesine 90° açıyla yerleştirilir ve bu sayede ışık kaynağından yayılan numunenin absorblamadığı ışınlar dedektöre ulaşamaz. Sadece numuneden yayılan floresans ölçülür. Numuneye giden ve numuneden yayılan ışığın dalga boylarını belirlemek için bir dalga boyu seçici (monokromatör) bulunur.



Şekil 2.12. Florimetri cihazının şematik gösterimi

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Infrared Spektrumları (FT-IR): IR spektrumları Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan BRUKER marka Wertex 70 model FT-IR spektrofotometresi ile çekildi.

^{1}H-NMR Analizleri: ^{1}H-NMR spektrumları, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN 400 marka cihaz ve Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'nde bulunan BRUKER marka AVANCE III 400 MHz model cihaz ile çekildi.

Florometri Analizleri: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan HITACHI marka F-7100 model floresans spektrofotometresi ile çekildi.

TGA ve DTA ölçümleri: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi (ERÜ TAUM)'nde bulunan PERKIN ELMER DIAMOND marka/model termal analiz cihazı ile yapıldı.

Manyetik Süssebtibilite: Manyetik duyarlılık ölçümleri, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Sherwood Scientific MX1 Model Gouy manyetik duyarlılık (süssebtibilite) terazisi ile yapıldı.

SEM-EDX Analizleri: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji yayılımlı X-Işını (EDX) analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi (ERÜ TAUM)'nde bulunan LEO 440 Marka/Model cihaz ile yapıldı.

Elementel Analiz (EA): Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi (ERÜ TAUM)'nde bulunan LECO/TruSpec Micro marka/model cihaz ile yapıldı.

UV-Vis Analizleri: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU marka UV-160A model UV-Vis spektrofotometresi ile çekildi.

3.1.2 Kullanılan kimyasallar

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan analitik saflıktaki kimyasal maddeler; Merck, Sigma-Aldrich, Fluka ve Carlo Erba firmalarından temin edildi.

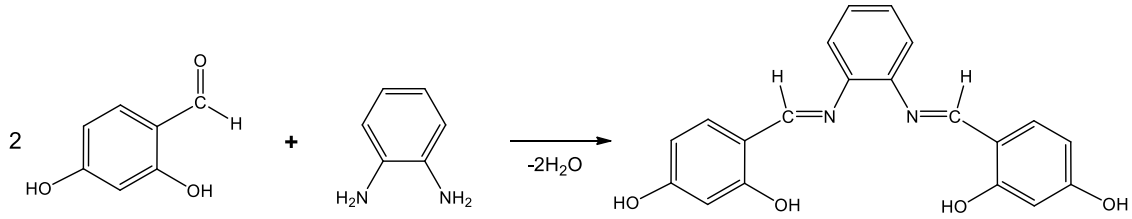
3.2 Metot

Bu çalışmada 8 bileşik Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda sentezlendi. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin ve 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit bileşikleri literatürdeki yöntemler kullanılarak sentezlendi.

2,4-dihidroksi benzaldehit'ten çıkılarak N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin sentezlendi. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin ve 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'ten yeni bir ligand sentezlendi. Ligand ile Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) asetatlarından beş metal kompleksi sentezlendi.

Sentezlenen 8 bileşiğin yapıları; manyetik süssebtibilite, elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis, floresans spektroskopisi, SEM-EDX ve termal analiz yöntemleriyle aydınlatıldı.

3.2.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in ($C_{20}H_{16}N_2O_4$) sentezi



Bir beher içerisine 2 mmol (0,276 g) 2,4-dihidroksibenzaldehit alınarak 20 mL metanolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 1 mmol (0,108 g) 1,2-fenilendiamin'in 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 5 saat karıştırıldıktan sonra açık sarı renkli madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine 2 saat daha devam edildi. Katı madde süzülüp metanol ve dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan/hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Vitalini vd., yöntemine göre sentezlendi (Vitalini vd., 1996).

Bileşiğin fiziksel özellikleri:

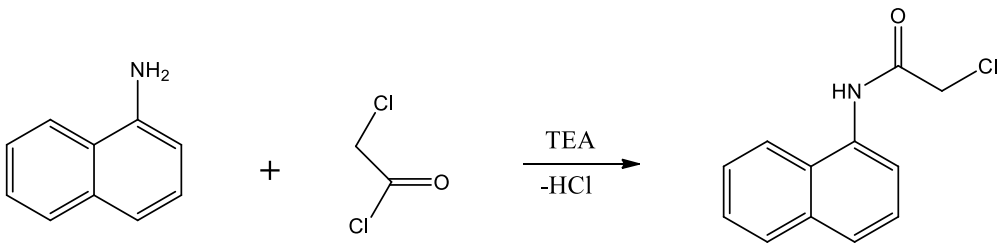
Renk: Açık sarı

Verim: 0,307 g (%88)

Erime Noktası: 220 °C

Etanol, metanol, DMSO, DMF, asetonitril, DCM ve asetonda çözünür. Su, hekzan ve CCl_4'de çözünmez.

3.2.2 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in ($C_{12}H_{10}NOCl$) sentezi



Bir balon içerisine 2 mmol (0,286 g) 1-naftilamin alınarak 50 mL DCM'da çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 4 mmol (0,117 mL) trietilamin ilave edildi. Karışım N_2 atmosferinde geri soğutucu altında 0 °C ye kadar soğutuldu. Üzerine 2 mmol (0,159 mL) kloroasetil

klorür yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 10 dakika daha 0 °C de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına alınarak karıştırma işlemine 4 saat devam edildi. Gece boyunca N_2 atmosferinde bekletildi. Elde edilen açık mor renkteki çözelti sırasıyla; 20 mL HCl çözeltisi, 20 mL H_2O, 20 mL NaCl çözeltisi ve 20 mL NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. $MgSO_4$ ile kurutulduldulduktan sonra çözücüsü evoparatörde uzaklaştırıldı. Katı madde DCM/hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Ghosh vd., yöntemine göre sentezlendi (Ghosh vd., 2015).

Bileşiğin fiziksel özellikleri:

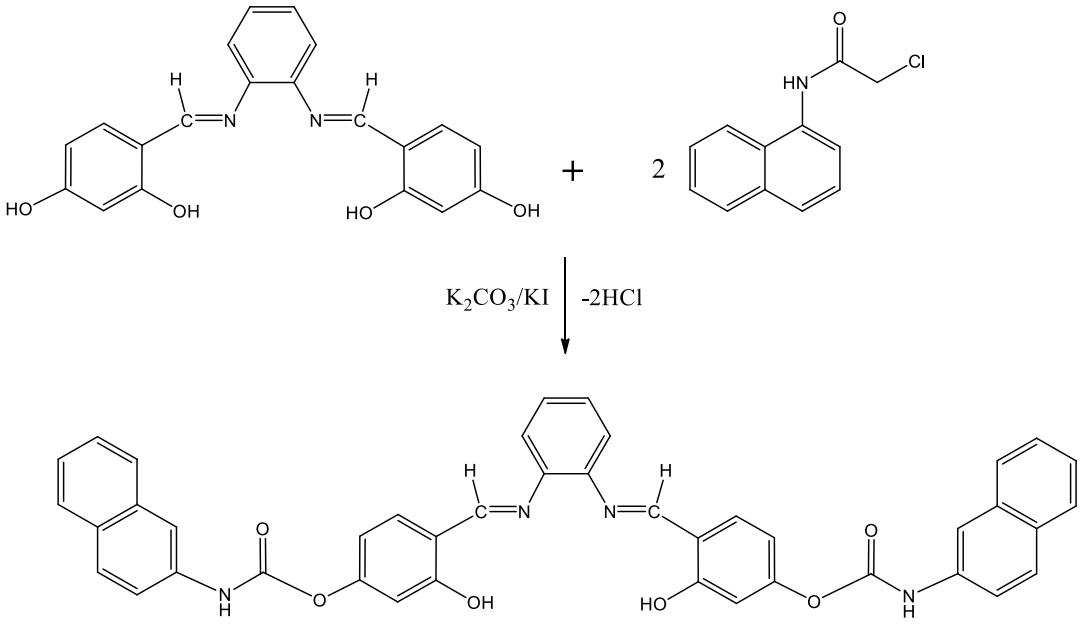
Renk: Beyaz

Verim: 0,395 g (%90)

Erime Noktası: 155 °C

Etanol, metanol, DMSO, DMF, THF, asetonitril ve DCM'da çözünür. Eter, su, hekzan ve CCl_4'de çözünmez.

3.2.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ($C_{44}H_{34}N_4O_6$) sentezi



Bir balon içerisine 0,2 mmol (0,07 g) N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin alınarak 40 mL metanolde çözündü. Bu çözeltinin üzerine sırasıyla; 0,2 mmol (0,028 g) K_2CO_3, 0,4 mmol (0,088 g) 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in 10 mL

metanoldeki çözeltisi ve 0,2 mmol (0,033 g) KI ilave edildi. 60 °C de N_2 atmosferi altında karıştırma işlemine 24 saat devam edildi. Çözücü evapatörde uçuruldu ve elde edilen kahverengi katı 10 mL HCl çözeltisi, 10 mL H_2O, 10 mL NaCl çözeltisi ve 10 mL NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. $MgSO_4$ ile kurutuldu. Çözücüsü evoparatörde uzaklaştırıldı. Katı madde DCM/hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Uçan'ın, yöntemine göre sentezlendi (Uçan, 2002; Atalmış, 2014).

Ligandın fiziksel özellikleri:

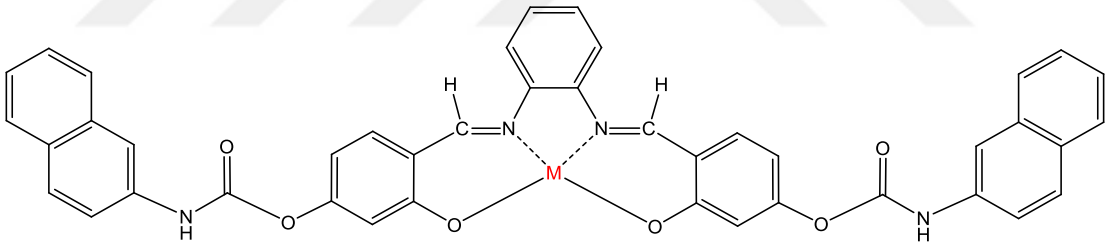
Renk: Turuncu

Verim: 0,137 g (%96)

Erime Noktası: 128 °C

Etanol, metanol, DMSO, DMF, THF, asetonitrilde çözünür. DCM'da az çözünür. Eter, su, hekzan ve CCl_4'de çözünmez.

3.2.4 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının metal komplekslerinin sentezi



Bir balona 0,1 mmol (0,0714 g) ligandın 20 mL metanoldeki çözeltisi alınarak 0,1 mmol (0,025 g) $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$'ın 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edildi. 60 °C de 2 saat karıştırıldı. Oluşan katı soğutuldu ve süzüldü. Katı madde metanol, dietileter ve aseton ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Aynı işlemler; 0,1 mmol (0,025 g) $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, 0,1 mmol (0,020 g) $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, 0,1 mmol (0,025 g) $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ve 0,1 mmol (0,032 g) $Hg(CH_3COO_2)$ ile tekrarlandı. Uçan'ın, yöntemine göre sentezlendi (Uçan, 2002; Atalmış, 2014).

Komplekslerin fiziksel özellikleri:

$C_{44}H_{32}O_6Co$: Renk: Kahverengi, Verim: 0,0502 g (%65), Bozunma noktası: 322 °C

$C_{44}H_{32}O_6Ni$: Renk: Kırmızı, Verim: 0,0687 g (%89), Erime noktası: 230 °C

$C_{44}H_{32}O_6Cu$: Renk: Yeşil, Verim: 0,0496 g (%64), Bozunma noktası: 332 °C

$C_{44}H_{32}O_6Zn$: Renk: Açık sarı, Verim: 0,0560 g (%72), Bozunma noktası: 307 °C

$C_{44}H_{32}O_6Hg$: Renk: Koyu sarı, Verim: 0,0740 g (%81), Erime noktası: 221 °C

Kompleksler DMSO, DMF ve THF'de çözünür. Su, hekzan, etanol, eter ve CCl_4'de çözünmezler.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Floroiyonofor grubu içeren komplekslerin sentezi amacı ile yapılan bu çalışmada; N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2-diamin ile 2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in reaksiyonundan N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandı ve bu ligandın da kobalt, bakır, nikel, çinko ve civa kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bu bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, termogravimetrik analiz, florometri, SEM-EDX ve elementel analiz, ^{1}H-NMR ve manyetik süssebtibilite ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

4.1 Erime Noktası, Renk ve Verim Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin; erime noktaları, renkleri ile verimleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Sentezlerde verimler çok yüksek olmuştur. Verimlerin dağılım aralığı %64-%96 dır. En düşük verim %64 ile Cu(II) kompleksinin sentezinde, en yüksek verim ise %96 ile ligandın sentezinde olmuştur. Erime noktalarını incelediğimizde ligandın erime noktası 128 °C de gözlenirken, komplekslerin erime noktaları, ligandın erime noktasından daha yüksek çıkmıştır. Komplekslerde bozunma noktalarının dağılım aralığı 221-322 °C da olmuştur. Ligand; etanol, metanol, DMSO, DMF, THF, asetonitrilde çözünür. DCM'da az çözünür. Eter, su, hekzan ve CCl_4'de çözünmez.

4.2 Elementel Analiz Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin C, H ve N miktarları hesaplanarak Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bileşiklerin karbon miktarının dağılım aralığı %73,94-%57,78, hidrojenin %4,79-%3,44, azotun %7,84-%6,02 arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan, karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analiz bulgularının; hesaplanan, C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ligandın ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Molekül Kütlesi	E.N. B.N.	Renk	Verim (%)	Hesaplanan (Bulunan) %		
					C	H	N
$C_{44}H_{34}N_4O_6$	714,777	128	Turuncu	96	73,94 (73,87)	4,79 (4,62)	7,84 (7,66)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$	771,695	322	Kahverengi	65	68,48 (68,39)	4,18 (4,11)	7,26 (7,15)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$	771,455	230	Kırmızı	89	68,50 (68,41)	4,18 (4,13)	7,26 (7,19)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$	776,307	331	Koyu Yeşil	64	68,08 (68,01)	4,15 (4,05)	7,22 (7,12)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$	778,15	307	Açık Sarı	72	67,92 (67,83)	4,15 (4,09)	7,20 (7,11)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Hg$	913,35	221	Koyu Sarı	81	57,86 (57,78)	3,53 (3,44)	6,13 (6,02)

4.3 IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Örnek olarak da ligand ve komplekslerin çakıştırılmış IR spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir. Diğer bileşiklere ait spektrumlar Ek-A'da verilmiştir.

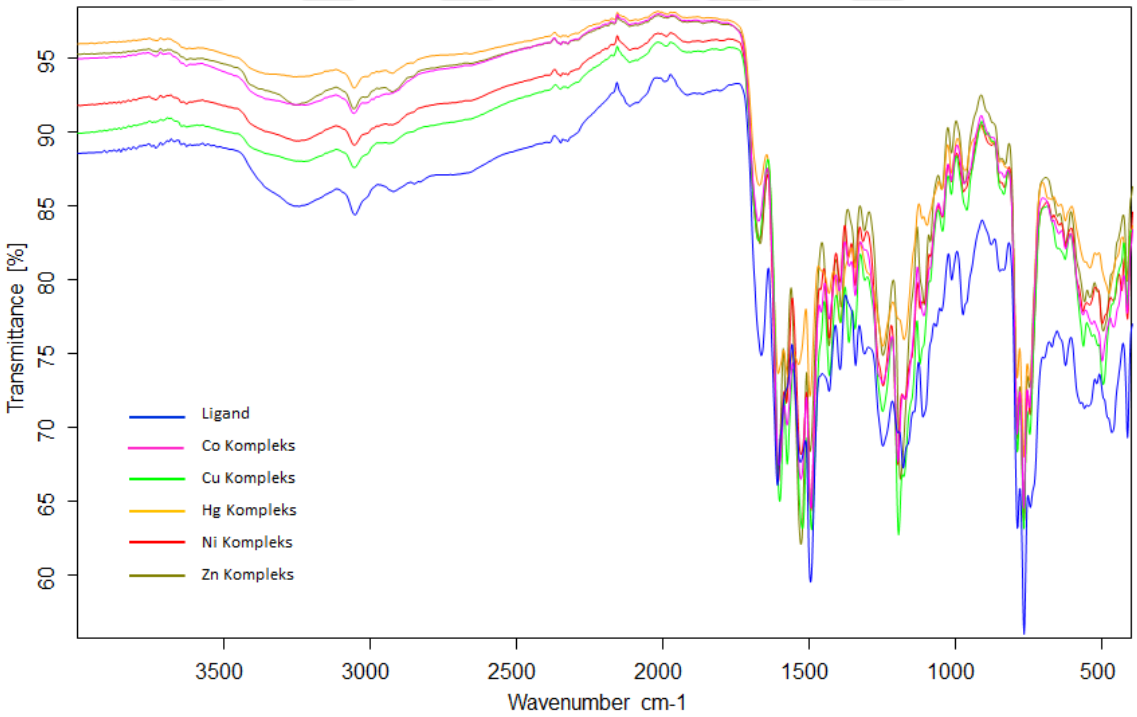
N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2-diamin'in azometin grubuna ait C=N gerilmesi 1605 cm^{-1} de keskin pik halinde görülmüştür. O-H gerilmesine ait pik 3389 cm^{-1} de, Aromatik C-H gerilme titreşimi 3051 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimleri de 2977 cm^{-1} de gözlenmiştir (Vitalini vd., 1996; Ebrahimi vd., 2014).

2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in N-H titreşimine ait pik 3253 cm^{-1} de, C-H aromatik gerilme titreşimi 3051 cm^{-1} de, C-H alifatik gerilme titreşimi de 2957 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait pik 1663 cm^{-1} de, C-Cl titreşimine ait pik ise 768 cm^{-1} de gözlenmiştir (Ghosh vd., 2014).

Ligandın O-H gerilmesine ait pik 3409 cm^{-1} de, N-H titreşimine ait pik 3242 cm^{-1} de, C-H aromatik gerilme titreşimi 3054 cm^{-1} de, C-H alifatik gerilme titreşimleri de 2908 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait pik 1664 cm^{-1} de, azometin grubuna ait C=N gerilmesi ise 1612 cm^{-1} de keskin pik halinde gözlenmiştir.

Komplekslerdeki N-H titreşimine ait pikler 3225-3261 cm^{-1} de, C-H aromatik gerilmesine ait pik 3053-3056 cm^{-1} de, C-H alifatik gerilme titreşimleri 2923-2987 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait pik 1669-1679 cm^{-1} de gözlenmiştir. Komplekslerdeki azometin grubunun C=N gerilmesine ait pikler 1602-1608 cm^{-1} de gözlenmiştir. Kompleks oluşumunda, piklerin düşük alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermiştir. Ligandın O-H gerilmesine ait pik 3409 cm^{-1} de görülürken, komplekslerde görülmeyen bu pikler metal iyonunun fenolik oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bileşiklerdeki C-O gerilmesine ait pikler 1202-1179 cm^{-1} de gözlenmektedir (Şekil 4.1.).

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı, metal-azot bağları için 545-537 cm^{-1} ve metal-oksijen için 521-436 cm^{-1} olmuştur. Ligand da görülmeyen bu pikler, kompleks oluşumu sırasında metal iyonlarının azot ve oksijen üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir (Kakanejadifard vd., 2013; Pervaiz vd., 2019).



Şekil 4.1. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ve metal komplekslerinin çakıştırılmış FT-IR spekturumları

Çizelge 4.2. Ligandın ve komplekslerin karakteristik FT-IR bandları

Bileşikler	ν(O-H)	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(M-N)	ν(M-O)
$C_{44}H_{34}N_4O_6$	3409	3242	1664	1612		
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$		3225	1674	1605	538	464
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$		3241	1673	1608	545	436
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$		3226	1675	1602	537	468
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$		3253	1669	1608	544	519
$C_{44}H_{32}N_4O_6Hg$		3237	1673	1608	544	521

4.4 UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin UV-Vis verileri Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Ligand ve komplekslerin UV-Vis Spektrumları 25 °C de $5x10^{-5}$ M DMSO çözeltisinde yapılmıştır. Ligandın benzen ve naftalin halkasına ait π-π* geçişinden kaynaklanan aromatik bandları sırası ile 280 ve 320 nm de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik n-π* geçiş bandı ise 340 nm de ortaya çıkmıştır (Martínez vd., 2010).

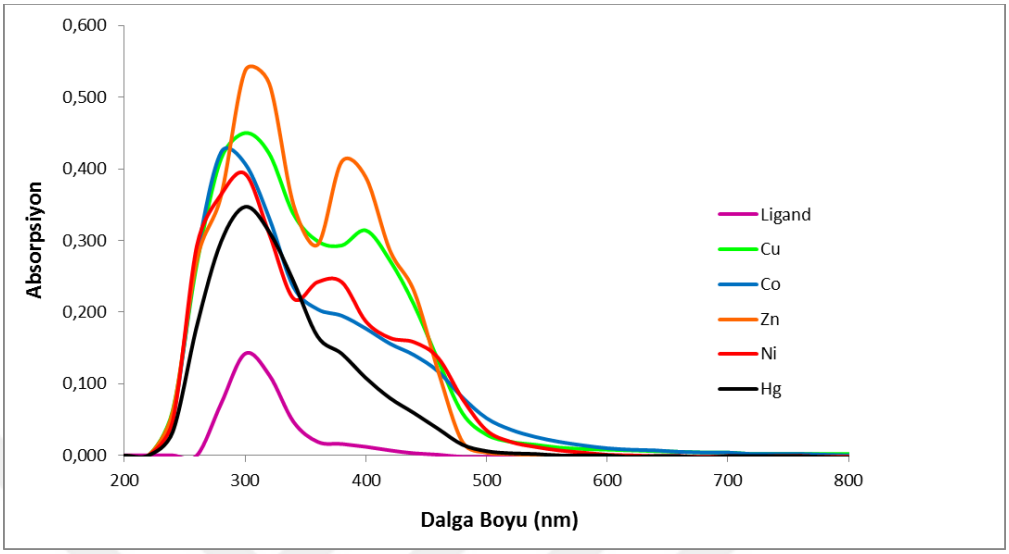
Çizelge 4.3. Ligandın ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları

Bileşikler	
$C_{44}H_{34}N_4O_6$	280, 300, 320, 340, 360, 380
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$	260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520, 540, 560
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$	260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$	260, 280, 300, 320, 360, 400, 440, 480, 500, 520
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$	260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460, 480
$C_{44}H_{32}N_4O_6Hg$	260, 280, 300, 320, 340, 360, 380, 400, 420, 440, 460

Komplekslerin UV-Vis spektrumlarında, benzen ve naftalin halkasına ait π-π* geçişinden kaynaklanan aromatik bandlar 280 ve 320 nm de gözlenmiştir. Azometin (C=N) grubuna ait karakteristik n-π* geçiş bandı ise 340 nm de ortaya çıkmıştır. Co(II) kompleksinin d-d geçişleri 540 ve 560 nm de, Ni(II) ile Cu(II) komplekslerinin d-d geçişleri ise 500 ve 520 nm de gözlenmiştir (Pedras vd., 2007).

Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri d^{10} elektron dizilişine sahip olduğundan dolayı d-d geçişleri gözlenmemiştir. Bu komplekslerin L → M geçişlerine ait pikleri ise 460 ve

480 nm de gözlenmiştir (Ahamed ve Ghosh, 2011). Ligand ve komplekslerin UV-Vis spektrumlarına ait grafikler Ek-B'de verilmiştir.



Şekil 4.2. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının ve metal komplekslerinin çakıştırılmış UV-Vis spektrumları

4.5 Manyetik Süssebtibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kompleks bileşiklerinin geometrik yapıları ile ilgili bilgi edinmek için kullanılan yöntemlerden biri de manyetik süssebtibilite ölçümleridir. Sentezlenen komplekslerin manyetik duyarlılıkları Bohr magnetonu (B.M.) cinsinden Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin manyetik süssebtibilite (BM) değerleri

Bileşikler	d orbitali Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	Eşleşmemiş Elektron Sayısı (n)	μ hesaplanan (B.M.)	μ bulunan (B.M.)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$	d^7	Tetrahedral	3	3,87	3,95
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$	d^8	Karedüzlem	0	0	Diamanyetik
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$	d^9	Karedüzlem	1	1,73	1,89

Cu(II) kompleksinin manyetik moment değeri 1,89 BM olarak ölçülmüştür. Bu değer beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen d^9 metal iyonları için hesaplanan 1,73 BM değerine yakındır (Tunalı ve Özkar, 1993). Cu(II) kompleksinin

geometrik yapısını tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) veya kare düzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik süssebtibilite sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin manyetik süssebtibilite sonuçlarına bakarak ortaklanmamış tek elektrona sahip olduğunu, bu durumda dsp^2 ya da sp^3 hibritleşmesi yapabileceğini söyleyebiliriz (Tümer vd., 1997). Fakat Schiff bazlarının Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğu literatürlerde belirtilmiştir (Abd-Elzaher, 2001; Khandar ve Nejati, 2000).

Üç eşleşmemiş elektron sahip olan d^7 elektron dizilişindeki Co(II)'nin paramanyetik ve terahedral yapıdaki kompleksler için hesaplanan manyetik süssebtibilite değeri 3,87 BM dir (Tunalı ve Özkar, 1993). Çizelge 4.4.'te verilen Co(II) kompleksinin manyetik süssebtibilitesi 3,95 BM bulunmuştur. Görüldüğü gibi deneysel veriler teorik bulgular ile uyum içindedir. Bundan dolayı sp^3 tetrahedral yapıda olduğu tahmin edilmektedir.

d^8 yapısındaki Ni(II) kompleksi manyetik süssebtibilite ölçümleri sonucunda diamanyetik ve karedüzlem kompleks oluştururken, Zn(II) ve Hg(II) d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip olduğundan tetrahedral yapıda diamanyetik kompleksler oluşturur (Tunalı ve Özkar, 1993).

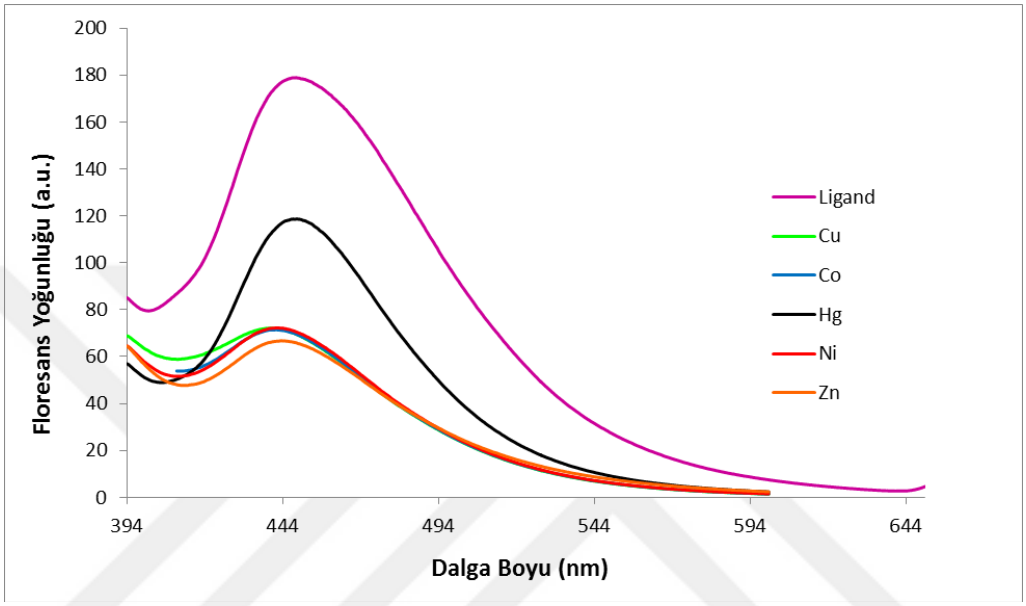
4.6 Florimetrik Ölçümlerin Değerlendirilmesi

Sentezlenen altı bileşiğin floresans spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.5'te verilmiştir. Ligand ve komplekslerin 25 °C de $1x10^{-6}$ M DMSO çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralığında uyarma ve emisyon spektrumları alınmıştır. DMSO çözücü ortamında liganda ait uyarma (λuy) ve emisyon (λem) dalga boyları sırasıyla 284 ile 448 nm de gözlenmiştir (Xie vd., 2007).

Çizelge 4.5. Ligand ve komplekslerin uyarma ve emisyon dalga boyları

Bileşikler	**λuy**	**λem**
$C_{44}H_{34}N_4O_6$	284	448
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$	286	442
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$	287	443
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$	288	440
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$	285	444
$C_{44}H_{32}N_4O_6Hg$	286	449

Co(II) ve Cu(II) komplekslerine ait uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 286, 442 ve 288, 440 nm de görülmüştür. Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise uyarma ve emisyon dalga boyları 285, 444 ve 286, 449 nm de ortaya çıkmıştır. Ni(II) kompleksine ait uyarma ve emisyon dalga boyu ise 287 ve 443 nm de gözlenmiştir (Elmer, 2000). Ligand ve komplekslerin floresans spektrumlarına ait grafikler Ek-C'de verilmiştir.



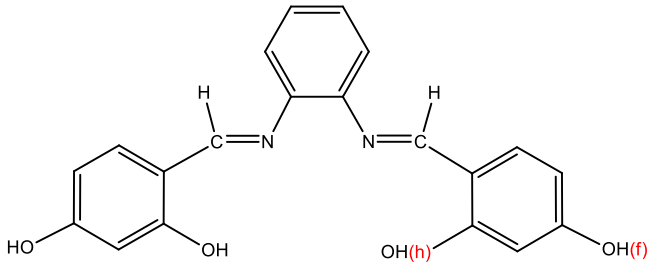
Şekil 4.3. Ligand ve metal komplekslerinin emisyon spektrum grafikleri

Ligand ve metal komplekslerinin Emisyon Spekturumları incelendiğinde (Şekil 4.3.) en güçlü sönümlemeyi Zn(II) kompleksi göstermektedir ve onu sırasıyla Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksi izlemektedir. En zayıf sönümleme etkisi ise hemen hemen ligandın floresans şiddetine yakın olan Hg(II) kompleksinde ortaya çıkmıştır. Bu verilere göre ligand en kararlı kompleksi, Zn(II) iyonu ile ve en zayıf kompleksi Hg(II) iyonu ile vermektedir (Erden ve Özyiğit, 2005). Komplekslerin sönümleme etkisi Zn>Co>Ni>Cu>Hg sırasında azalmaktadır (Brancatelli vd., 2013).

4.7 ^{1}H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Beş bileşiğin DMSO-d_6'da alınan ^{1}H-NMR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Örnek olarak da ligand ve Zn(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.6.'da verilmiştir. Diğer bileşiklere ait spektrumlar, Ek-D'de verilmiştir.

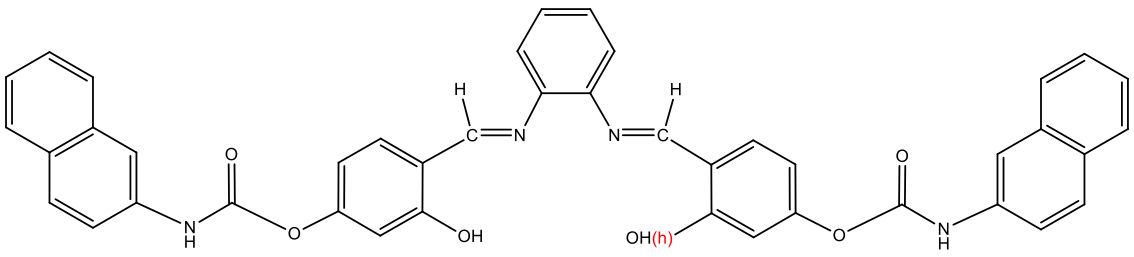
^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde, N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in -OH protonuna ait pik δ 13,399 ve 10,280 ppm de singlet olarak görülürken, (−N=CH) Azometin grubundaki protonu ise δ 8,736 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 7,423-6,268 ppm de multiplet olarak gözlenmiştir (Varghese vd., 2009).



Şekil 4.4. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in yapısı

2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in N-H protonu δ 10,282 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise δ 8,033-7,550 ppm de multiplet, CH_2 protonları ise δ 4,432 ppm de gözlenmiştir (Faulkner vd., 2004).

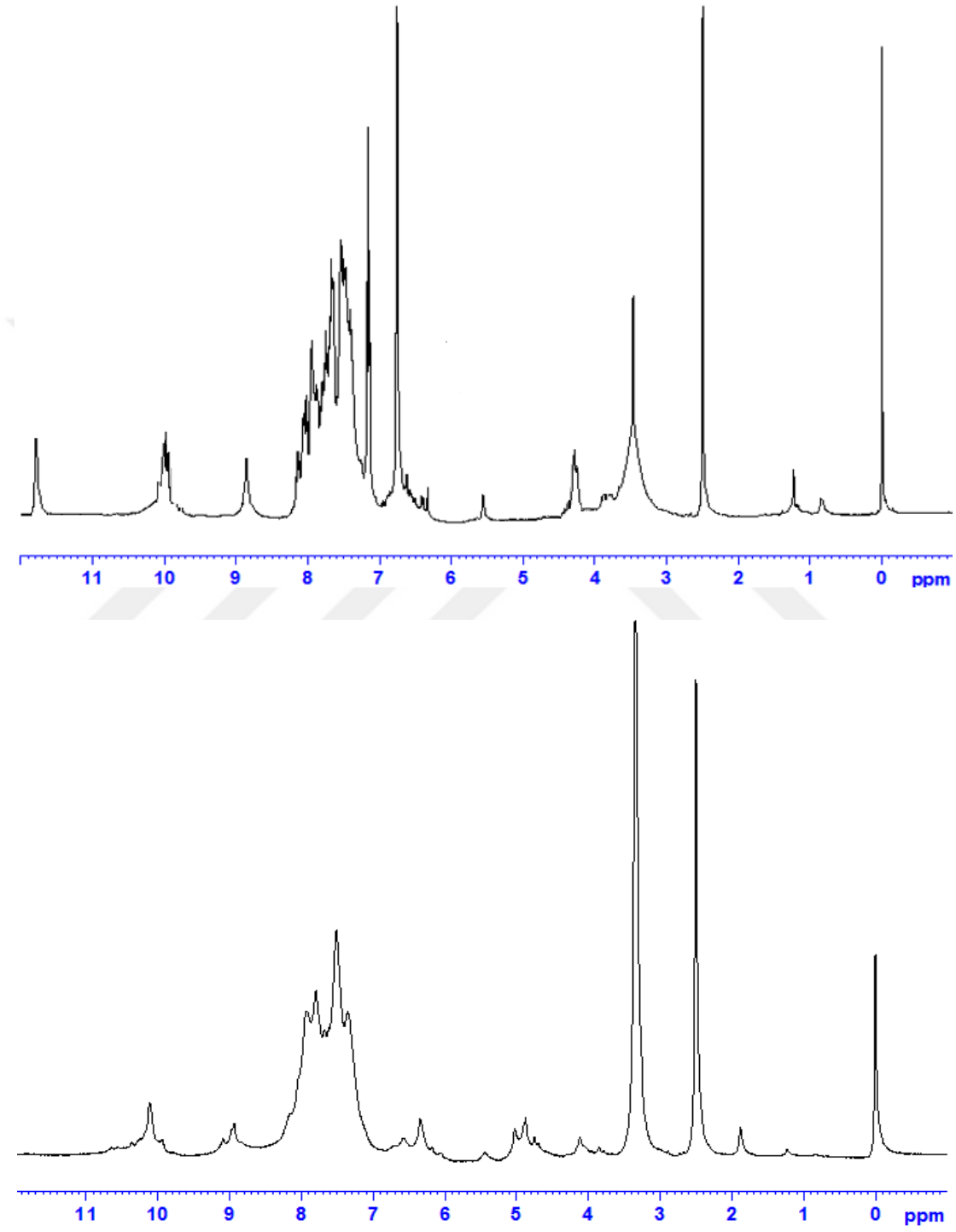
Ligandın -OH protonu δ 11,750 ppm de singlet, N-H protonuna ait pik ise δ 10,068 ppm de singlet, (−N=CH) Azometin grubundaki proton ise δ 8,700 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 8,014-7,133 ppm de multiplet, CH_2 protonları ise δ 4,250 ppm olarak gözlenmiştir (İlhan vd., 2007).



Şekil 4.5. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandının yapısı

Ligandın Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin N-H protonlarına ait pikler sırası ile δ 10,150, 10,277 ppm de singlet, −N=CH protonları ise 8,720, 8,932 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 7,931-7,040 ve 7,934-7,331 ppm de multiplet, CH_2 protonları

ise δ 4,120, 4,154 ppm de görülmüştür. Komplekslerde -OH piklerinin kaybolması, metal iyonlarının oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Park vd., 2012).



Şekil 4.6. Ligand ve Zn(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumları

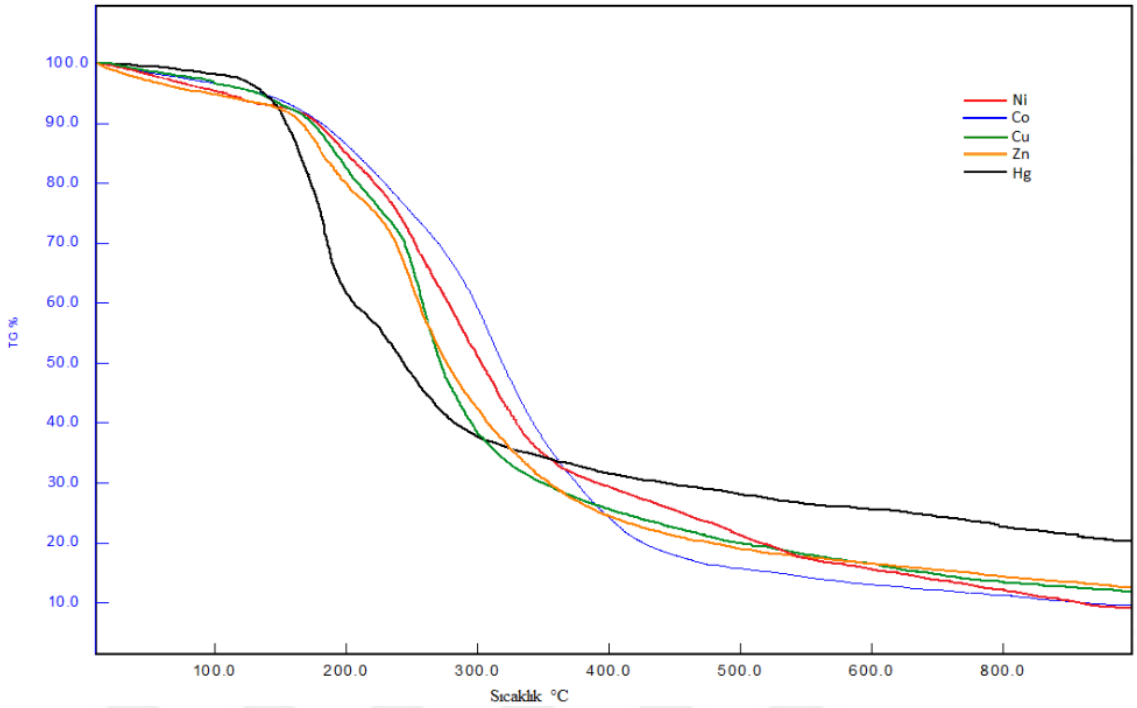
Çizelge 4.6. Bileşiklerin DMSO-d_6 daki ^{1}H-NMR spekturumları δ (ppm)

Bileşikler	OH(h)	OH(f)	N-H	C-H(arom)	N=CH	CH_2
$C_{20}H_{16}N_2O_4$	13,399 (s,2H)	10,280 (s,2H)		7,423-6,268 (m,10H)	8,736 (s,2H)	
$C_{12}H_{10}NOCl$			10,282 (s,1H)	8,033-7,550 (m,7H)		4,432 (s,2H)
$C_{44}H_{34}N_4O_6$	11,750 (s,2H)		10,068 (s,2H)	8,014-7,133 (m,24H)	8,700 (s,2H)	4,250 (s,4H)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$			10,150 (s,2H)	7,931-7,040 (m,24H)	8,720 (s,2H)	4,120 (s,4H)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$			10,277 (s,2H)	7,934-7,331 (m,24H)	8,932 (s,2H)	4,154 (s,4H)

4.8 Termogravimetrik (TGA-DTA) Analizlerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin termogravimetrik analizleri 50 °C ile 900 °C arasında ve azot atmosferi altında (gaz akış hızı 100 mL/dk) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık °C/dak olarak arttırılmıştır. Şekil 4.5.'te komplekslerin termal analizleri verilmektedir. Buna ek olarak komplekslerin termal bozunma sonuçları Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Komplekslerin TGA ve DTA termogramları incelendiğinde, termal bozunmaların benzer basamaklarda gerçekleştiği görülmektedir. Önerilen kütle fragmentlerinin teorik ve deneysel değerleri birbirine çok yakın olduğu Çizelge 4.7.'de görülmektedir.

Co(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 30-400 °C aralığında birinci basamakta toplam %40,34'lük kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında $C_{20}H_{11}N_2O_2$'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %40,30). Son basamaktaki bozunma 400-900 °C arasında gerçekleşmiş ve yapıdan %49,94'lük kütle ayrılmıştır. Bununda $C_{24}H_{21}N_2O_3$'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %49,88). Co kompleksinin termal bozunmasında kalıntı olarak CoO kalmıştır. (Amer vd., 2013).



Şekil 4.7. Metal komplekslerinin TGA termogramı

Ni(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 30-400 °C aralığında %43,30'luk kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kayıbında $C_{21}H_{22}N_2O_2$'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %43,34). Son basamakta gerçekleşen termal bozunma 400-900 °C aralığında olup %46,88'lik kütle kaybı yapıdan $C_{23}H_{10}N_2O_3$'ün ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı %46,96). NiO kalıntı olarak kalmıştır (Abou-Hussein ve Linert, 2012).

Cu(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 30-500 °C arasında %40,80'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında $C_{20}H_{17}N_2O_2$'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %40,77). Son aşamadaki bozunma 500-900 °C arasında gerçekleşmiştir. %48,87'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybın $C_{24}H_{15}N_2O_3$'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %48,80). Kalıntı olarak CuO kalmıştır (Abou-Hussein ve Linert, 2012).

Zn(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 30-500 °C aralığında %34,10'luk kütle kaybı meydana gelmiştir $C_{20}H_9O$'ne ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %34,09). Son bozunma 500-900 °C arasında gerçekleşmiştir. Kalıntı olarak ZnO kaldığı görülmektedir (Sharayby vd., 2006).

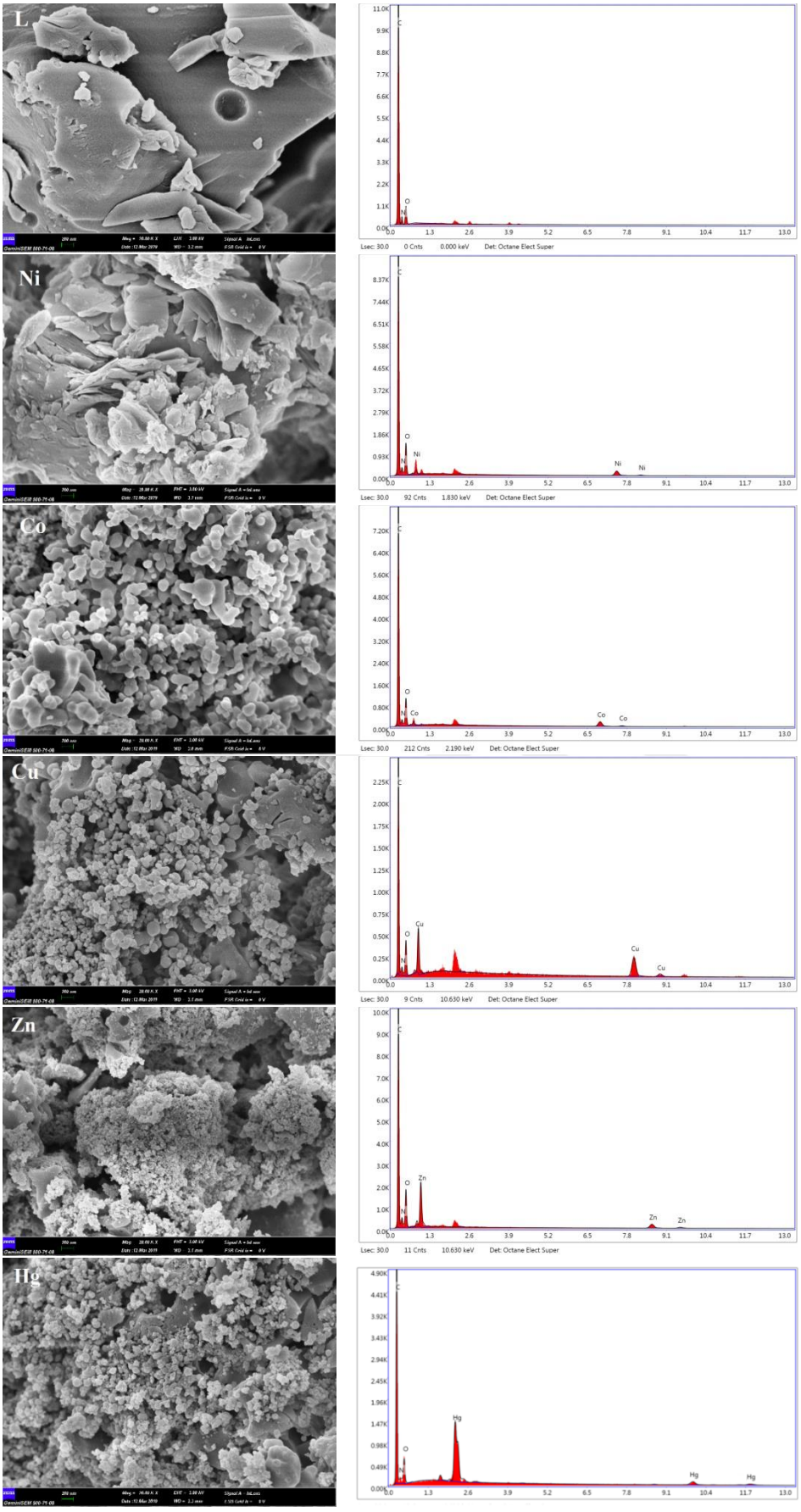
Hg(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 50-400 °C aralığında %39,30'luk kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında $C_{24}H_{10}N_2O_2$'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %39,23). İkinci basamaktaki bozunma 400-900 °C arasında gerçekleşmiştir. Bu kayıbında $C_{20}H_{22}N_2O_3$'e ait olduğu düşünülmektedir. Hg(II) kompleksinin bozunması sonucunda kalıntı olarak HgO kaldığı görülmektedir (Kianfar vd., 2012).

Çizelge 4.7. Metal komplekslerinin termal analizleri

Bileşikler	Molekül ağırlıkları	T (°C)	Kütle kaybı % Bulun. (Hesap.)	Molekül	Metalik kalıntı % Bulun. (Hesap.)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Co$	771,69	30-400 400-900	40,34 (40,30) 49,94 (49,88)	$C_{20}H_{11}N_2O_2$ $C_{24}H_{21}N_2O_3$	CoO 9,70 (9,68)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Ni$	771,45	30-400 400-900	43,30(43,34) 46,88 (46,96)	$C_{21}H_{22}N_2O_2$ $C_{23}H_{10}N_2O_3$	NiO 9,82 (9,71)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Cu$	776,31	30-500 500-900	40,80 (40,77) 48,87 (48,80)	$C_{20}H_{17}N_2O_2$ $C_{24}H_{15}N_2O_3$	CuO 10,30 (10,24)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Zn$	778,15	30-500 500-900	34,10 (34,09) 55,40 (55,44)	$C_{20}H_9O$ $C_{24}H_{23}N_4O_4$	ZnO 10,50 (10,45)
$C_{44}H_{32}N_4O_6Hg$	913,35	30-400 400-900	39,30 (39,23) 36,90 (37,05)	$C_{24}H_{10}N_2O_2$ $C_{20}H_{22}N_2O_3$	HgO 23,80 (23,71)

4.9 SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu) Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin SEM görüntüleri incelendiğinde; bütün bileşiklerin görüntülerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bileşiklerin EDX anlizleri incelendiğinde, bileşiklerin yapısında; C, O, N, Co, Ni, Cu, Zn ve Hg elementlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.8.).



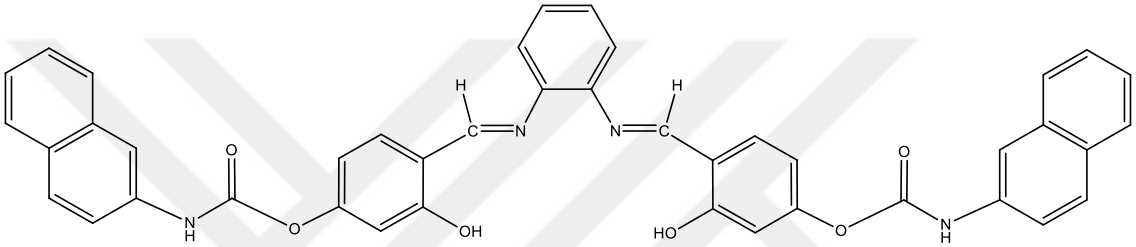
Şekil 4.8. Bileşiklerin SEM-EDX görüntüleri

4.10 Bileşikler İçin Önerilen Yapılar

^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis, termal analiz, manyetik süssebtibilite, floresans spektroskopisi, SEM-EDX, elementel analiz verileri ve literatür bilgileri dikkate alınarak yeni bileşikler için yapılar önerilmiştir.

4.10.1 Ligandın yapısı

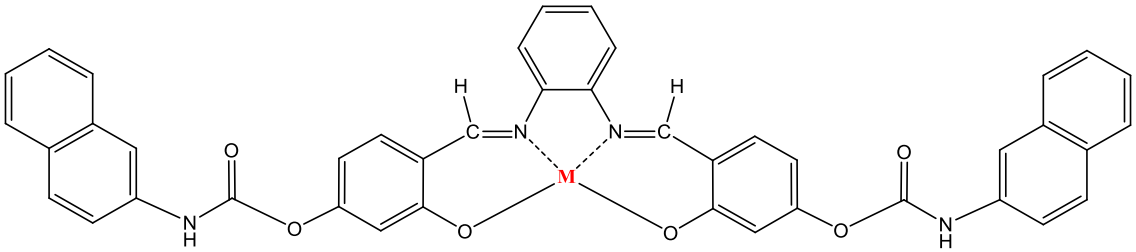
Yeni sentezlenen ve literatürde bulunmayan ligandın yapısı Şekil 4.9.'da önerilmiştir.



Şekil 4.9. N.N'-Bis(2.4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit ligandı

4.10.2 Komplekslerin yapıları

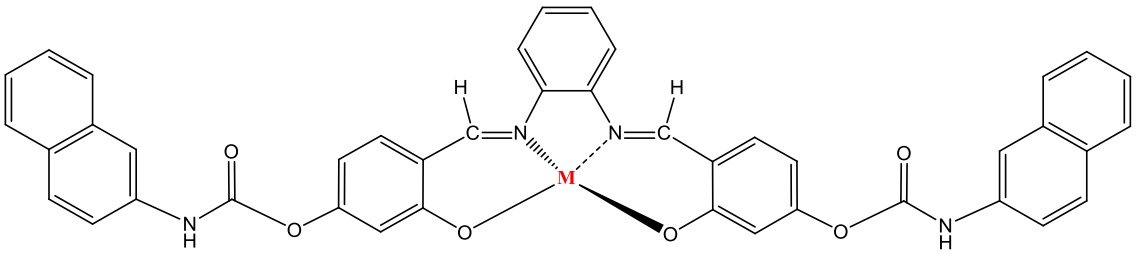
Sentezlenen metal kompleksleri iki farklı yapı göstermiştir. Bunlardan birincisi Cu(II) kompleksine ait kare düzlem yapıdır. Bu yapıda; metal/ligand oranı 1/1 dir. (Kakanejadifard vd., 2013). Ligandın Cu(II) kompleksine ait önerilen kare düzlem yapı Şekil 4.10.'da verilmiştir. Metal iyonu; fenolik oksijen, azometin grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumlarında metal-oksijen titreşim bandları 468 cm^{-1} de, metal-azot bağının titreşim bandları 537 cm^{-1} de görülmüştür. Ni(II) kompleksininde kare düzlem yapıda olduğu manyetik süssebtibilite bulgusundan anlaşılmıştır. Metal iyonu azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumunda metal-azot bağının titreşim bandı 545 cm^{-1} de görülmüştür. Metal-oksijen titreşim bandı 436 cm^{-1} de gözlenmiştir.



M= Ni(II), Cu(II)

Şekil 4.10. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı

Co(II) kompleksinin tetrahedral yapıda olduğu manyetik süssebtibilite değerinden anlaşılmıştır. Co(II) kompleksinin yapısı literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Tunalı ve Özkar, 1993). Co(II) kompleksinin yapısı Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Metal iyonu azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekse ait FT-IR spektrumlarında metal-azot titreşim bandı 538 cm^{-1} de gözlenmiştir. Metal-oksijen titreşim bandı ise 464 cm^{-1} de gözlenmiştir. d^{10} elektron dizilişine sahip olan metal iyonlarının Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri diamanyetiktir. Bu komplekslerin yapıları Şekil 4.11.'de verilmiştir. Metal iyonları azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumlarında metal-azot titreşim bandları 544 cm^{-1} ve 544 cm^{-1} de gözlenmiştir. Metal-oksijen titreşim bandları 519 cm^{-1} ve 521 cm^{-1} de gözlenmiştir.



M= Co(II), Zn(II) ve Hg(II)

Şekil 4.11. Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı

BÖLÜM V

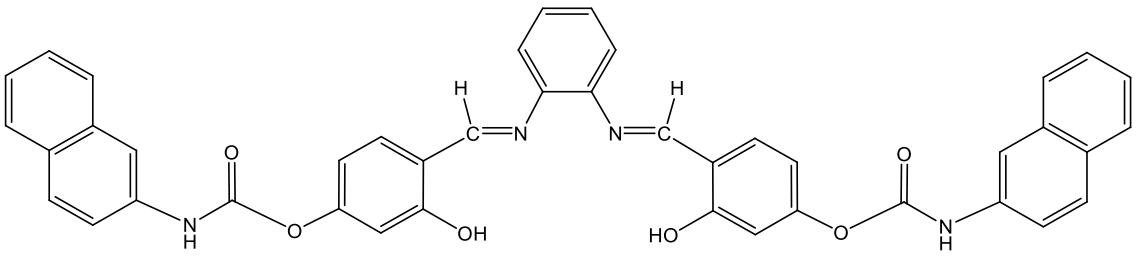
SONUÇLAR

Bu çalışmada N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'den çıkılarak, yeni bir ligand ve bu ligandında Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

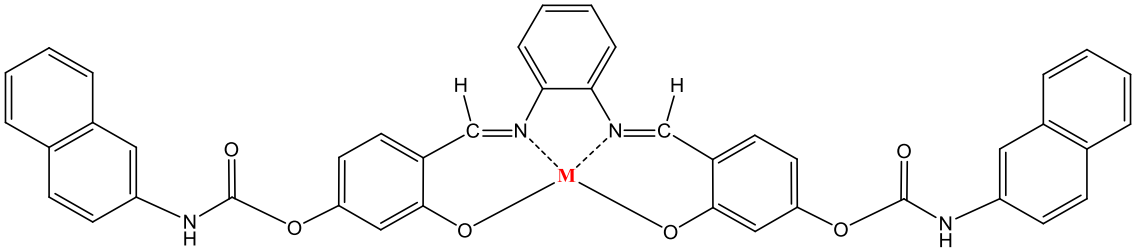
1) Erime noktaları incelendiğinde, ligandın erime noktası 128 °C de, komplekslerin ise 332-221 °C aralığında olmuştur. Ligand; etanol, metanol, DMSO, DMF, THF, asetonitrilde çözünür. DCM'de az çözünür. Eter, su, hekzan ve CCl_4'de çözünmez.

2) Sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analiz bulguları hesaplanan C, H ve N miktarlarını doğrulamıştır.

3) FT-IR, ^{1}H-NMR, manyetik süssebtibilite ve UV-Vis bulguları ile literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Yeni ligandın yapısının aşağıdaki şekilde olduğu sonucuna varılmıştır.

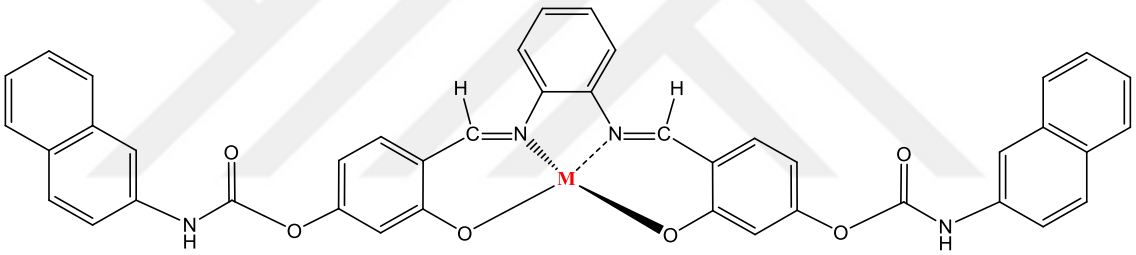


4) Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapıları kare düzlem olarak önerilmiştir. Bu yapıda metal iyonu azot ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.



M= Cu(II), Ni(II)

5) Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral olarak önerilmiştir. Metal iyonu azot ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.



M= Co(II), Zn(II) ve Hg(II)

BÖLÜM VI

ÖNERİLER

Bu çalışmada; yeni bir bileşik ve bu bileşiğin Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

1) Bu çalışmada kullanılmış olan aminlerden farklı amin bileşikleri kulanılarak yeni bileşikler sentezlenebilir ve farklı metaller kullanarak yeni kompleksler elde edilebilir.

2) Bu bileşiklerin farklı konsantrasyonları alınıp florometrik özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılabilir.

3) Sentezlenen bileşiklerin, antimikrobiyal ve antitümör etkisinin olup olmadığı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Abd-Elzaher, M. M., "Spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc", ***Journal of the Chinese Chemical Society***, 48(2), 153-158, 2001.

Abou-Hussein, A. A., and Linert, W., "Synthesis, spectroscopic and biological activities studies of acyclic and macrocyclic mono and binuclear metal complexes containing a hard-soft Schiff base", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 95, 596-609, 2012.

Ahamed, B. N., and Ghosh, P., "An integrated system of pyrene and rhodamine-6G for selective colorimetric and fluorometric sensing of mercury(II)", ***Inorganica Chimica Acta,*** 372(1), 100-107, 2011.

Akay, M. A., Bazı Schiff bazlarının iyonlaşma sabitlerinin spektrofotometrik metotla tayini, Doktora Tezi, ***A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, s. 41-42, 1995.

Altınışık, M., ADÜTF Biyokimya AD., "Spektroskopik analiz yöntemleri" ***Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı Ders Notları***, 2004.

Amer, S., El-Wakiel, N., and El-Ghamry, H., "Synthesis, spectral, antitumor and antimicrobial studies on Cu(II) complexes of purine and triazole Schiff base derivatives", ***Journal of Molecular Structure,*** 1049, 326-335, 2013.

Ashraf, M. A., Mahmood, K., Wajid, A., Maah, M. J., and Yusoff, I., "Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases", ***IPCBEE,*** 10, 1-7, 2011.

Aslan, H., Bazı pirimidin sübstitüe salisilaldehit Schiff bazlı komplekslerinin termokimyasal bozunma kinetiğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, ***Y.Y.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** , Van, s. 7-8, 2002.

Atakol, O., O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi, Doktora Tezi, ***A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, s. 9-11, 1986.

Atalmış, G., Substitüe salen komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, ***N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Niğde, s. 13-17, 2014.

Bahron, H., Khaidir, S. S., Tajuddin, A. M., Ramasamy, K., and Yamin, B. M., "Synthesis, characterization and anticancer activity of mono-and dinuclear Ni(II) and Co(II) complexes of a Schiff base derived from o-vanillin", ***Polyhedron,*** 161, 84-92, 2019.

Bhatti, A. A., Oguz, M., Memon, S., and Yilmaz, M., "Dual Fluorescence Response of Newly Synthesized Naphthalene Appended Calix[4]arene Derivative towards Cu^{2+} and Γ", ***Journal of Fluorescence,*** 27(1), 263-270, 2017.

Boybay, M., ve Arslan, M., FÜFEF Anorganik Kimya AD., "Anorganik Kimya Laboratuvar Uygulamaları" ***Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı Ders Notları***, 2010.

Brancatelli, G., Pappalardo, A., Sfrazzetto, G. T., Notti, A., and Geremia, S. "Mono-and dinuclear uranyl(VI) complexes with chiral Schiff base ligand" ***Inorganica Chimica Acta,*** 396, 25-29, 2013.

Cimerman, Z., and Stefanac, Z., "Protonation equilibria and complex formation ability of 2-amino-3-aminomethyl-4,6-disubstitutedpyridines", ***Polyhedron,*** 4(2), 259-268, 1985.

Dalmaz, A., Nano-seryum(IV) oksit katalizörlüğünde dimerik tiyo-Schiff bazı türevlerinin sentezi, yapılarının karakterizasyonu, termal kararlılıklarının ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ***D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Düzce, s. 40-42, 2016.

Dirisio, R. J., Armstrong, J. E., Frank, M. A., Lake, W. R., and McNamara, W. R., "Cobalt Schiff base complexes for electrocatalytic hydrogen generation", ***Dalton Transactions,*** 46(31), 10418-10425, 2017.

Dorne, J. L., Kass, G. E., Bordajandi, L. R., Amzal, B., Bertelsen, U., Castoldi, A. F., and Scaravelli, E., "Human risk assessment of heavy metals: principles and applications", ***Met Ions Life Sci***, 8(4), 27-60, 2011.

Downs, T. R., and Wilfinger, W. W., "Fluorometric quantification of DNA in cells and tissue", ***Analytical Biochemistry***, 131(2), 538-547, 1983.

Dudek, G. O., and Dudek, E. P. "Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N^{15}-Substituted Anilides1,2", ***Journal of the American Chemical Society,*** 88(11), 2407-2412, 1966.

Durmuş, S., Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, ***A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, s. 34-37, 2001.

Ebrahimi, H. P., Hadi, J. S., Abdulnabi, Z. A., and Bolandnazar, Z., "Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,*** 117, 485-492, 2014.

Erden, İ., and Özyiğit, İ. E., "Examination of fluorescence properties of imidazole and Schiff base ligands derived from 1, 10-phenanthroline", ***Sigma,*** 4, 2005.

Faulkner, S., Carrié, M. C., Pope, S. J., Squire, J., Beeby, A., and Sammes, P. G., "Pyrene-sensitised near-IR luminescence from ytterbium and neodymium complexes", ***Dalton Transactions,*** (9), 1405-1409, 2004.

Galić, N., Cimerman, Z., and Tomišić, V., "Tautomeric and protonation equilibria of Schiff bases of salicylaldehyde with aminopyridines", ***Analytica Chimica Acta,*** 343(1-2), 135-143, 1997.

Ghosh, K., Kar, D., and Chowdhury, P. R., "Benzimidazolium-based simple host for fluorometric sensing of H_2PO^{4-}, F^-, PO_4^{3-} and AMP under different conditions", ***Tetrahedron Letters***, 52(39), 5098-5103, 2014.

Ghosh, K., Kar, D., Sahu, D., and Ganguly, B., "Benzimidazolium-based chemosensors: selective recognition of H_2PO^{4-}, $HP_2O_7^{3-}$, F^- and ATP through fluorescence and gelation studies", ***RSC Advances***, 5(58), 46608-46616, 2015.

Gündüz, T., İnstrümental Analiz, ***Gazi Kitapevi***, Ankara, 323, 2002.

Hasanoğlu, E., Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve termal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ***N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Niğde, s. 12, 2009.

Hodnett, E. M., Moore, C. H., and French, F. A., "Cobalt chelates of Schiff bases of aromatic amines as antitumor agents", ***Journal of Medicinal Chemistry,*** 14(11), 1121-1123, 1971.

Ilhan, S., Temel, H., Yilmaz, I., and Şekerci, M., "Synthesis and characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,7-bis(2-formylphenyl)-1,4,7-trioxaheptane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes", ***Polyhedron,*** 26(12), 2795-2802, 2007.

Jarrahpour, A., Khalili, D., De Clercq, E., Salmi, C., and Brunel, J., "Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff bases of isatin and their derivatives", ***Molecule***s, 12(8), 1720-1730, 2007.

Jung, J. H., Lee, M. H., Kim, H. J., Jung, H. S., Lee, S. Y., Shin, N. R., and Kim, J. S., "Metal ion induced FRET On–Off in naphthyl-pyrenyl pendent tetrahomodioxacalix[4] arene", ***Tetrahedron Letters,*** 50(17), 2013-2016, 2009.

Jungreis, E., and Thabet, S., "Analytical applications of Schiff bases", ***Chelates in Analytical Chemistry,*** 2, 149-177, 1969.

Keller, C. N., Anicich, V. G., and Cravens, T. E. "Model of Titans ionosphere with detailed hydrocarbon ion chemistry", ***Planetary and Space Science,*** 46(9-10), 1157-1174, 1998.

Khandar, A. A., and Nejati, K., "Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldimine Schiff base ligands Crystal structure of Cu5PHAZOSALTN· $CHCl_3$", ***Polyhedron,*** 19(6), 607-613, 2000.

Kianfar, A. H., Bahramian, M., and Khavasi, H. R., "Synthesis, spectroscopy and thermal study of some nickel(II) complexes containing tridentate Schiff bases and substituted amine ligands, X-ray crystal structure of nickel(II) complex". ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,*** 94, 302-307, 2012.

Koç, Z. E., Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, ***S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Konya, s. 2-3, 2006.

Küçükmüzevir, M. F., İleri, Ö., Ergun, E., ve Ergun, Ü., "ONNO Tipi Bir Schiff Bazı ve İndirgenmiş Türevinin Çeşitli Metallerle Yaptığı Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi", ***Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi***, 4(3), 2016.

Lau, K. Y., Mayr, A., and Cheung, K. K., "Synthesis of transition metal isocyanide complexes containing hydrogen bonding sites in peripheral locations", ***Inorganica Chimica Acta,*** 285(2), 223-232 1999.

Lawrence, R. A., and Burk, R. F., "Glutathione peroxidase activity in selenium-deficient rat liver", ***Biochemical and Biophysical Research Communications,*** 71(4), 952-958, 1976.

Marchetti, F., Pettinari, C., Pettinari, R., Cingolani, A., Leonesi, D., and Lorenzotti, A., "Group 12 metal complexes of tetradentate $N_2O_2^-$ Schiff-base ligands incorporating pyrazole: synthesis, characterisation and reactivity toward S-donors, N-donors, copper and tin acceptors", ***Polyhedron,*** 18(23), 3041-3050, 1999.

Martínez, R., Espinosa, A., Tarraga, A., and Molina, P., "A new bis(pyrenyl)azadiene-based probe for the colorimetric and fluorescent sensing of Cu(II) and Hg(II)". ***Tetrahedron,*** 66(21), 3662-3667, 2010.

Metzler, C. M., Cahill, A., and Metzler, D. E., "Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases", ***Journal of the American Chemical Society,*** 102(19), 6075-6082, 1980.

Muñoz-Flores, B. M., Santillán, R., Farfán, N., Álvarez-Venicio, V., Jiménez-Pérez, V. M., Rodríguez, M., and Nakatani, K., "Synthesis, X-ray diffraction analysis and nonlinear optical properties of hexacoordinated organotin compounds derived from Schiff bases", ***Journal of Organometallic Chemistry***, 769, 64-71, 2014.

Nakamoto, K., Nonaka, Y., Urban, M. W., Suzuki, M., Kozuka, M., Nishida, Y., and Kida, S. "Resonance Raman and infrared spectra of molecular oxygen adducts of N,N'-ethylenebis(2,2-diacetylethylideneaminato)cobalt(II)", ***Journal of the American Chemical Society***, 104(12), 3386-3391, 1982.

Park, J., Kim, J., Seo, M., Lee, J., and Kim, S. Y., "Dual-mode fluorescence switching induced by self-assembly of well-defined poly(arylene ether sulfone) s containing pyrene and amide moieties", ***Chemical Communications,*** 48(85), 10556-10558, 2012.

Patai, S., "The Chemistry of carbon-nitrogen double bond", ***Interscience Publisher,*** 360, London, 1970.

Pedras, B., Santos, H. M., Fernandes, L., Covelo, B., Tamayo, A., Bértolo, E., and Lodeiro, C., "Sensing metal ions with two new azomethine–thiophene pincer ligands (NSN): Fluorescence and MALDI-TOF-MS applications", ***Inorganic Chemistry Communications,*** 10(8), 925-929, 2007.

Pervaiz, M., Ahmad, I., Yousaf, M., Kirn, S., Munawar, A., Saeed, Z., and Rashid, A., "Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes" ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 206, 642-649, 2019.

Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E., and Tsumaki, T., "Tricyclische orthokondensierte nebenvalenzringe", ***Justus Liebigs Annalen der Chemie***, 503(1), 84-130, 1933.

Rajaei, I., and Mirsattari, S. N., "Spectroscopic characteristic (FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and UV–Vis) and theoretical calculations (MEP, DOS, HOMO-LUMO, PES, NBO analysis and keto–enol tautomerism) of new tetradentate N,N′-bis(4-hydroxysalicylidene)-1,4-phenylenediamine ligand as chelating agent for the synthesis of dinuclear Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes", ***Journal of Molecular Structure,*** 1163, 236-251,2018.

Raman, N., Thangaraja, C., and Johnsonraja, S., "Synthesis, spectral characterization, redox and antimicrobial activity of Schiff base transition metal(II) complexes derived from 4-aminoantipyrine and 3-salicylideneacetylacetone", ***Open Chemistry,*** 3(3), 537-555, 2005.

Redshaw, C., "Use of metal catalysts bearing Schiff base macrocycles for the ring opening polymerization (ROP) of cyclic esters", ***Catalysts,*** 7(5), 165, 2017.

Roberts, A. G., Cruz, S. S., Roberts, I. M., Prior, D. A., Turgeon, R., and Oparka, K. J., "Phloem unloading in sink leaves of Nicotiana benthamiana: comparison of a fluorescent solute with a fluorescent virus", ***The Plant Cell***, 9(8), 1381-1396, 1997.

Schiff, H.,"Untersuchungen über Salicinderivate", ***Annalen Der Chemie Und Pharmacie***, 154(1), 1–39, 1869.

Shang, X., Li, C., Li, J., Chen, Y., Chen, H., and Wang, T., "The arginine detection and cytotoxicity of fluorescent probes based on naphthalene derivatives", ***Heteroatom Chemistry,*** 29(4), e21449, 2018.

Sharaby, C. M., Amine, M. F., and Hamed, A. A., "Synthesis, structure characterization and biological activity of selected metal complexes of sulfonamide Schiff base as a primary ligand and some mixed ligand complexes with glycine as a secondary ligand", ***Journal of Molecular Structure,*** 1134, 208-216, 2017.

Shawali, A. S., Harb, N. M., and Badahdah, K. O., "A study of tautomerism in diazonium coupling products of 4-hydroxycoumarin". ***Journal of Heterocyclic Chemistry,*** 22(5), 1397-1403, 1985.

Shyamal, M., Maity, S., Maity, A., Maity, R., Roy, S., and Misra, A., " Aggregation induced emission based "turn-off" fluorescent chemosensor for selective and swift sensing of mercury(II) ions in water",. ***Sensors and Actuators B: Chemica****l*, 263, 347-359, 2018.

Tan, Y. X., Zhang, Z. J., Liu, Y., Yu, J. X., Zhu, X. M., Kuang, D. Z., and Jiang, W. J. "Synthesis, crystal structure and biological activity of the Schiff base organotin(IV) complexes based on salicylaldehyde-o-aminophenol", ***Journal of Molecular Structure,*** 1149, 874-881, 2017.

Tian, X., Guo, X., Jia, L., and Zhang, Y. "Bi-8-carboxamidoquinoline derivatives for the fluorescent recognition of Zn^{2+}", ***Journal of Fluorescence***, *25(2), 441*-449, 2015.

Tsumaki, T., "Nebenvalenzringverbindungen. V. Spektrochemische Untersuchungen über die innerkomplexen Metallsalze von Salicylaldehyd-äthylendiimin und seinen verwandten Verbindungen", ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, 13(9), 583-591, 1938.

Tunalı, N.K., ve Özkar, S., Anorganik Kimya ***Gazi Üniversitesi*** Yayın No:185, s. 579, Ankara, 1993.

Tümer, M., Köksal, H., and Serin, S., "Synthesis and characterization of mononuclear copper(II), cobalt(II) and nickel(II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases", ***Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry,*** 27(5), 775-786, 1997.

Uçan, S. Y., Uçan, M., and Mercimek, B., "Synthesis and characterization of new Schiff bases and their cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes", ***Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry,*** 35(5), 417-421, 2005.

Uçan, Y. S., İminooksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, ***N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Niğde, s. 6-7, 2002.

Upadhyay, K. K., Kumar, A., Upadhyay, S., and Mishra, P. C., "Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases", ***Journal of Molecular Structure,*** *873*(1-3), 5-16, 2008.

Uyar, T., Organik Tepkimeler, ***Okan Yayıncılık,*** Ankara, 1988.

Valcárcel, Miguel, and MD Luque De Castro, *Flow–Through (Bio) Chemical Sensors,* Vol.16. ***Elsevier***, 1994.

Varghese, D., Arun, V., Robinson, P. P., Sebastian, M., Leeju, P., Varsha, G., and Yusuff, K. K. M., "Two novel bis-azomethines derived from quinoxaline-2-carbaldehyde", ***Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications,*** 65(12), 612-614, 2009.

Vitalini, D., Mineo, P., Di Bella, S., Fragalà, I., Maravigna, P., and Scamporrino, E., "Synthesis and Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight Characterization of an Exactly Alternating Copolycarbonate and Two Random Copolyethers Containing Schiff Base Copper(II) Complex Nonlinear Optical Units in the Main Chain", ***Macromolecules***, 29(13), 4478-4485, 1996.

Wan, X., Ke, H., Tang, J., and Yang, G., "Acid Environment-improved fluorescence sensing performance: A quinoline Schiff base-containing sensor for Cd^{2+} with high sensitivity and selectivity", ***Talanta***, 199, 8-13, 2019.

Weinstein, G. N., and Holm, R. H., "Synthesis of tautomeric Schiff base complexes and ketimine. far. aldimine conversion rates of copper(II) complexes", ***Inorganic Chemistry,*** 11(10), 2553-2556, 1972.

Wendlandt, W.W., Thermal Methods of Analysis, ***Interceience Publishers***, New York, 1-50, 1964.

Xie, J., Ménand, M., Maisonneuve, S., and Métivier, R., "Synthesis of bis-pyrenyl sugar-aza-crown ethers as new fluorescent molecular sensors for Cu(II)", ***The Journal of Organic Chemistry,*** 72(16), 5980-5985, 2007.

Yang, L., Zhu, W., Fang, M., Zhang, Q., and Li, C., "A new carbazole-based Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Fe^{3+} and Cu^{2+}", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,*** 109, 186-192, 2013.

Yardan, A., Çok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri (M=Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} ve Cu^{2+} ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi, ***B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Doktora Tezi, Balıkesir, s. 13-16, 2010.

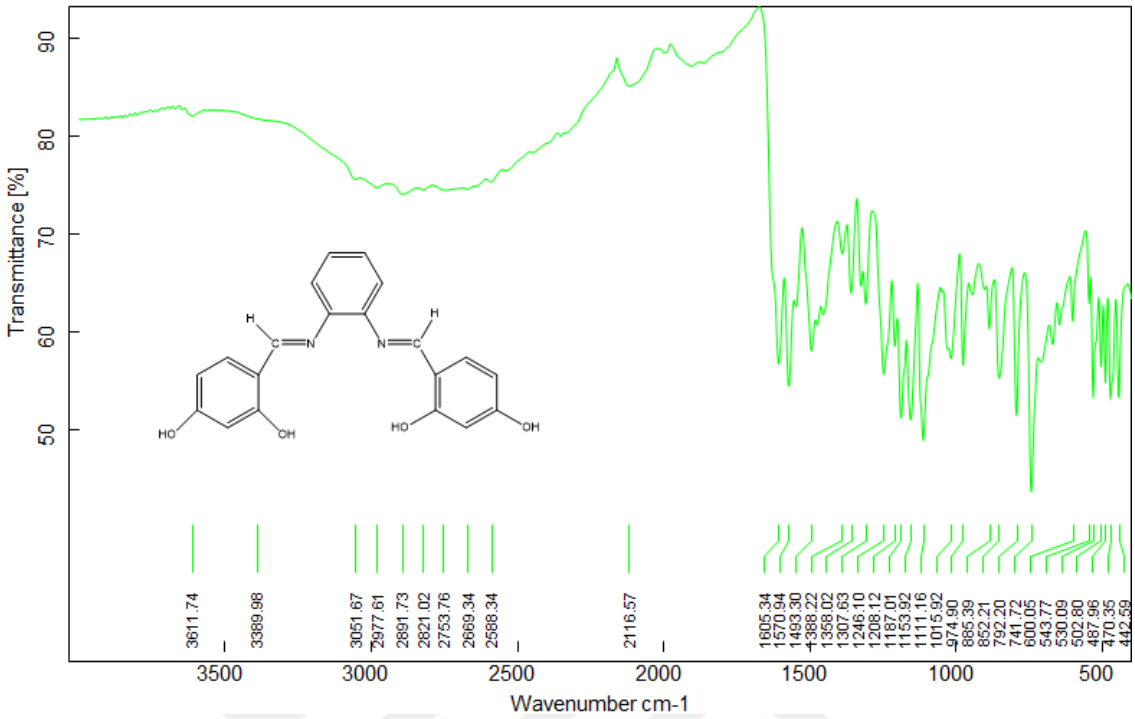
Yorulmaz, E., Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ***A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, s. 11-12, 2005.

Zencir, S., Diazolu ve Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, ***P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Pamukkale, s. 49-50, 2005.

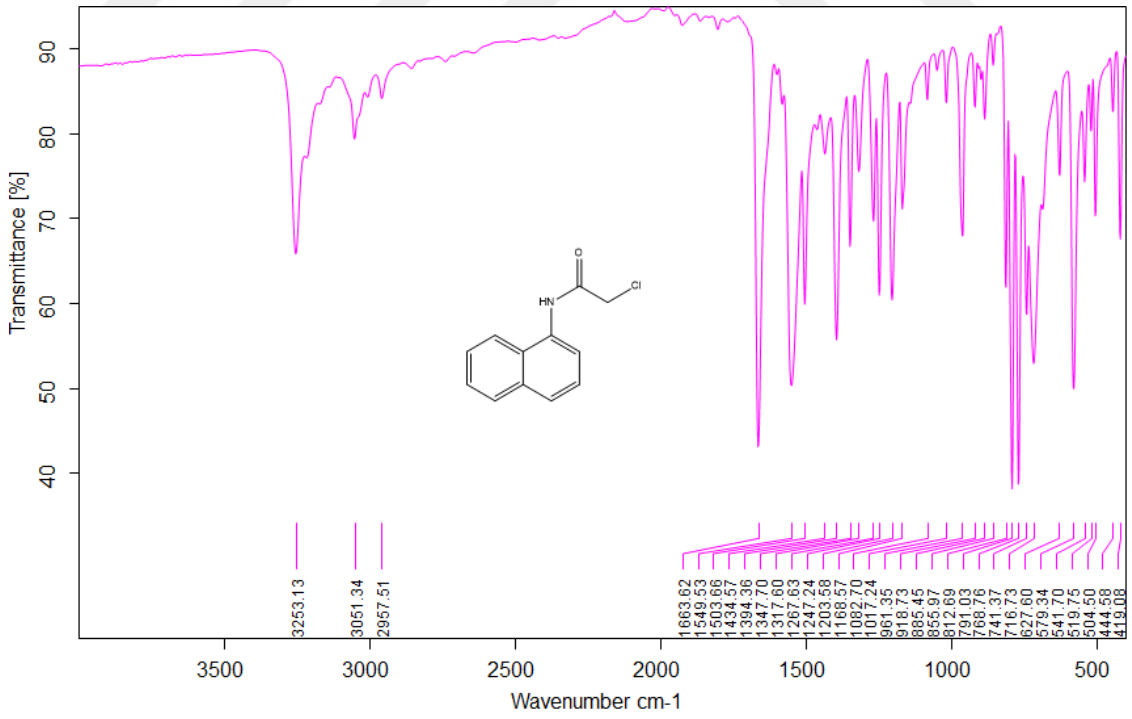
Zeng, S., Li, S. J., Sun, X. J., Li, M. Q., Ma, Y. Q., Xing, Z. Y., and Li, J. L., "A naphthalene-quinoline based chemosensor for fluorescent "turn-on" and absorbance-ratiometric detection of Al^{3+} and its application in cells imaging", ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,*** 205, 276-286, 2018.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., and Joy, D., Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology* (s. 1-40). **Springer,** New York, NY, 2006.

EK-A Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spekrumları

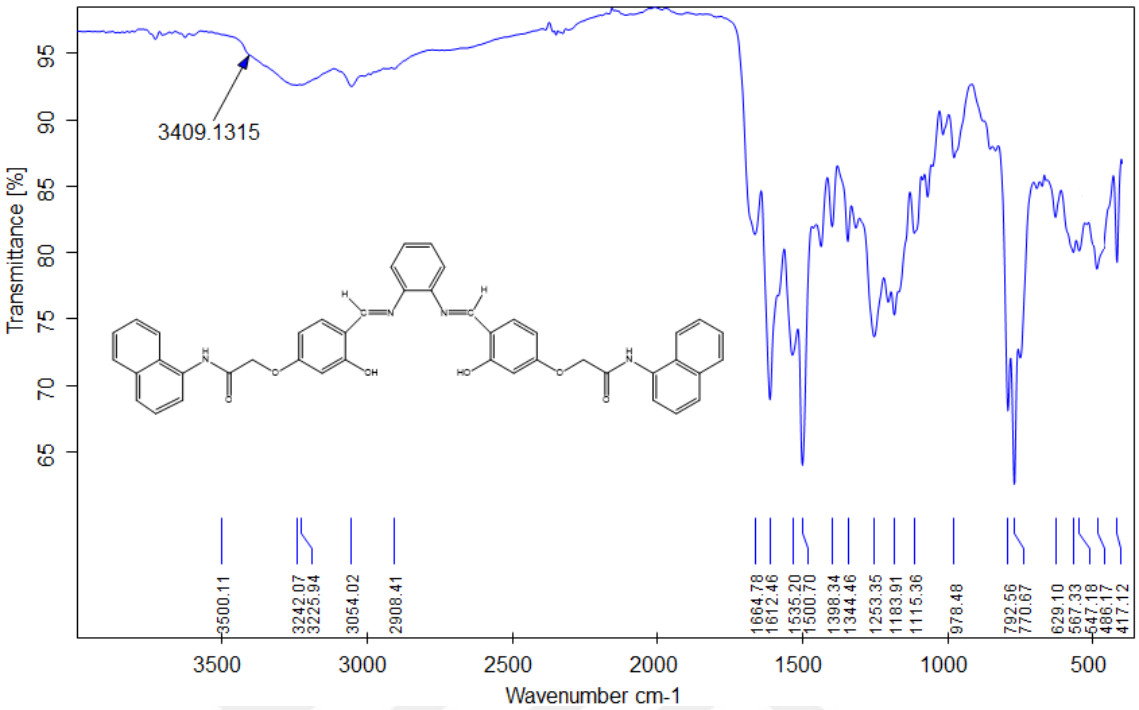


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in FT-IR spektrumu

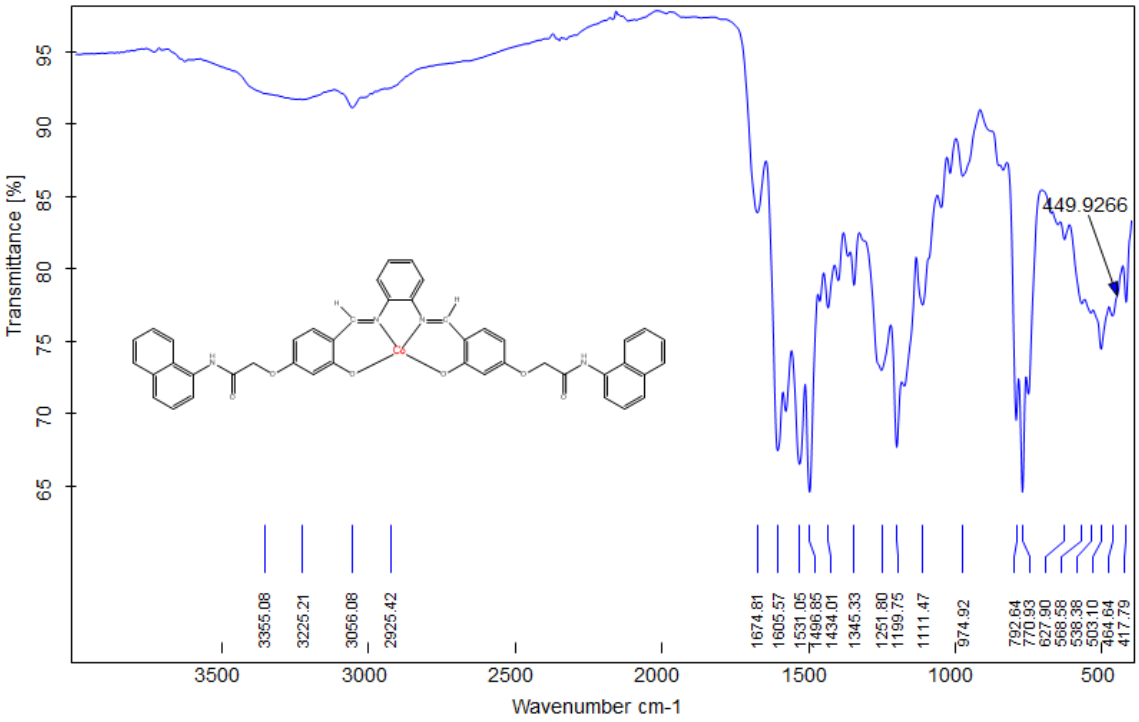


N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in FT-IR spektrumu

EK-A (Devam) Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spekrumları

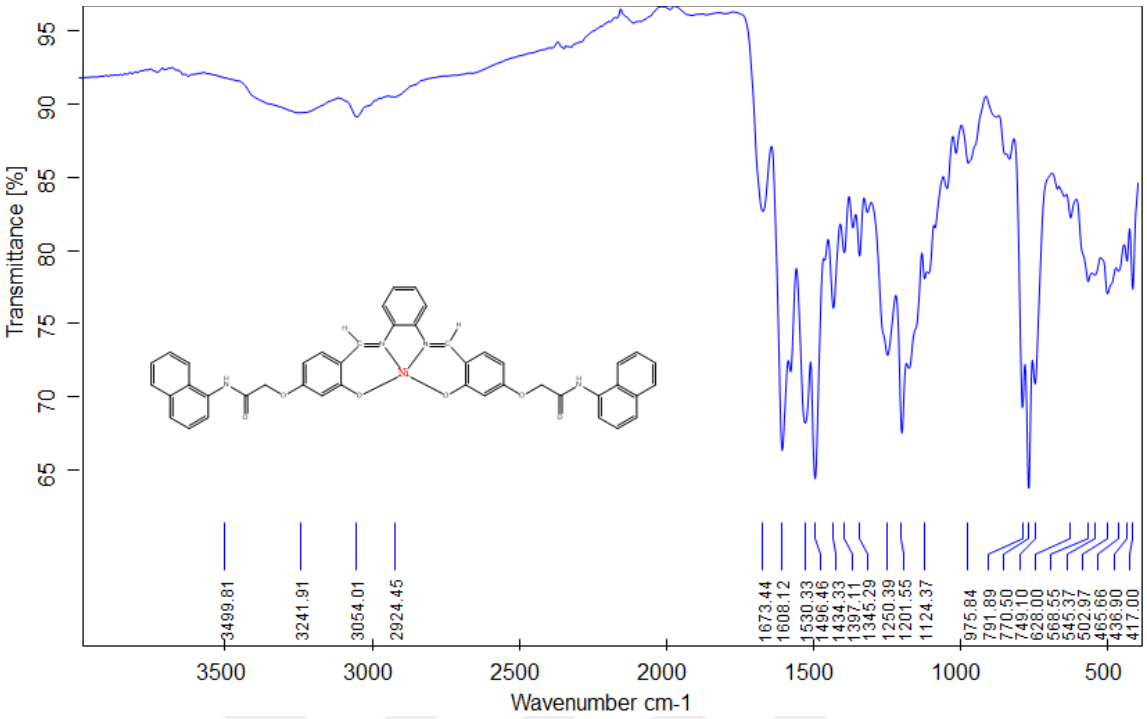


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in FT-IR spektrumu

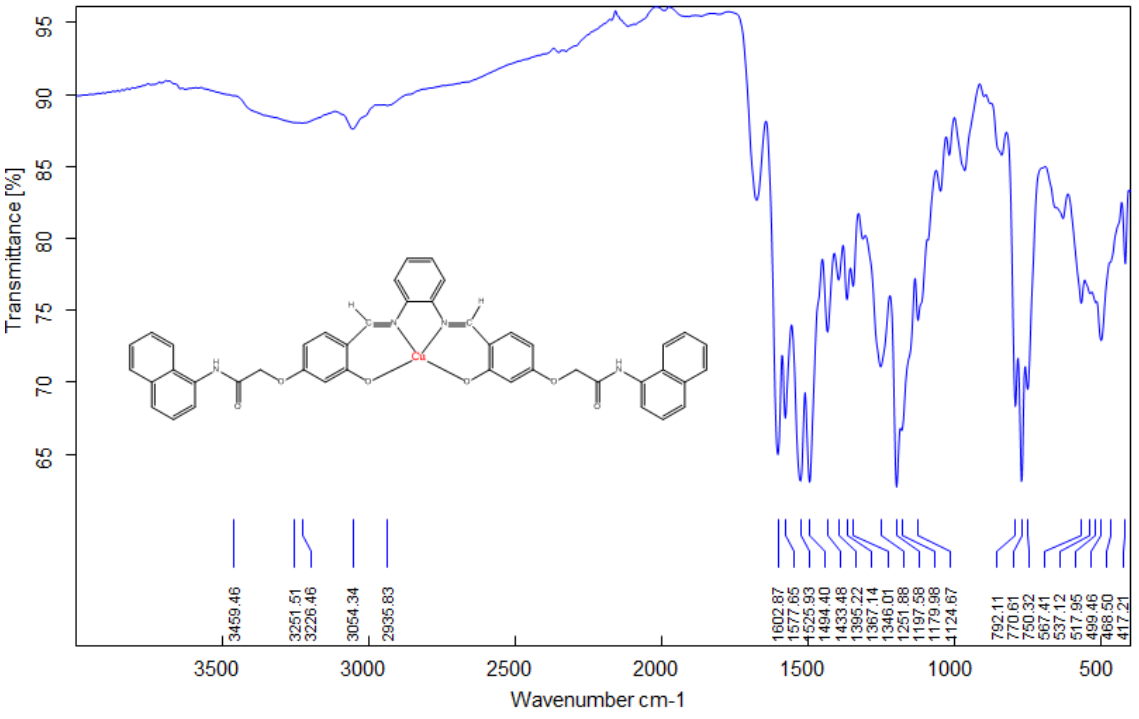


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Co(II) kompleksinin FT-IR spektrumları

EK-A (Devam) Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spekrumları

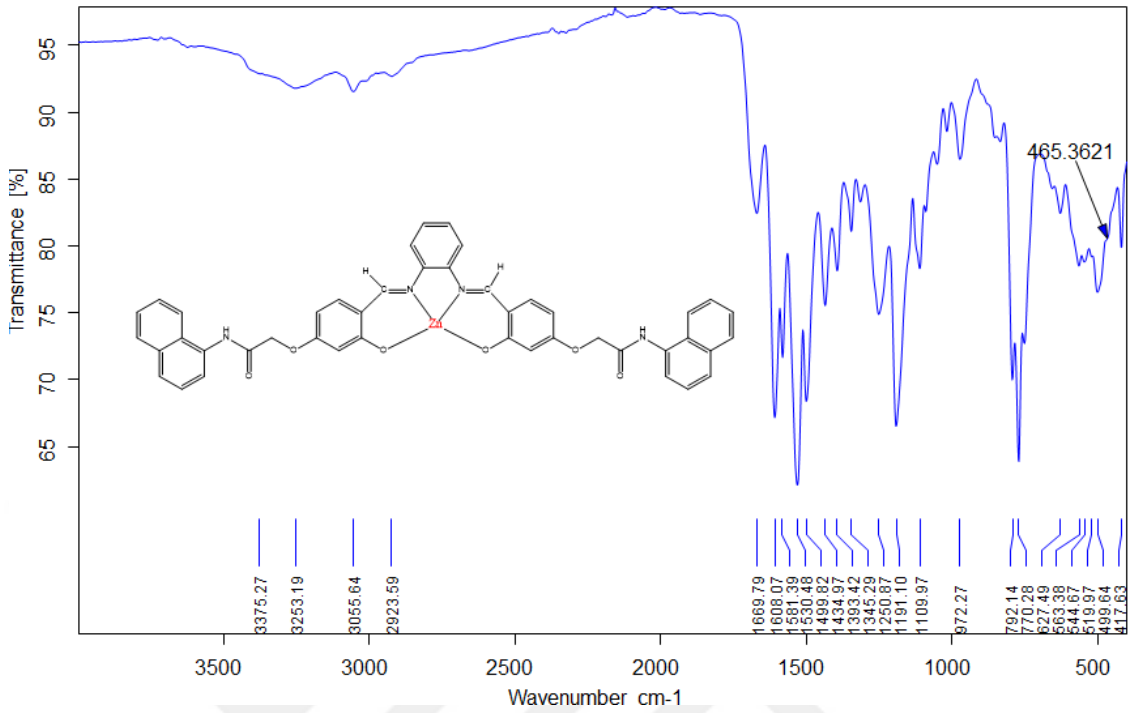


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Ni(II) kompleksinin FT-IR spektrumları

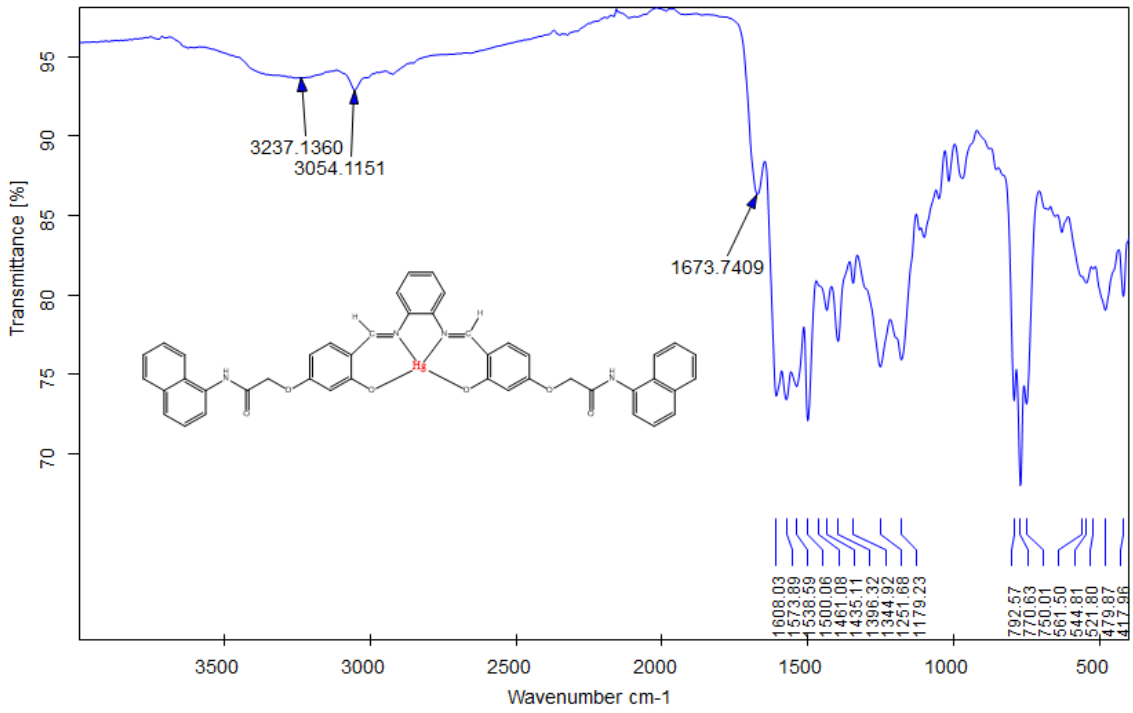


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumları

EK-A (Devam) Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spekrumları

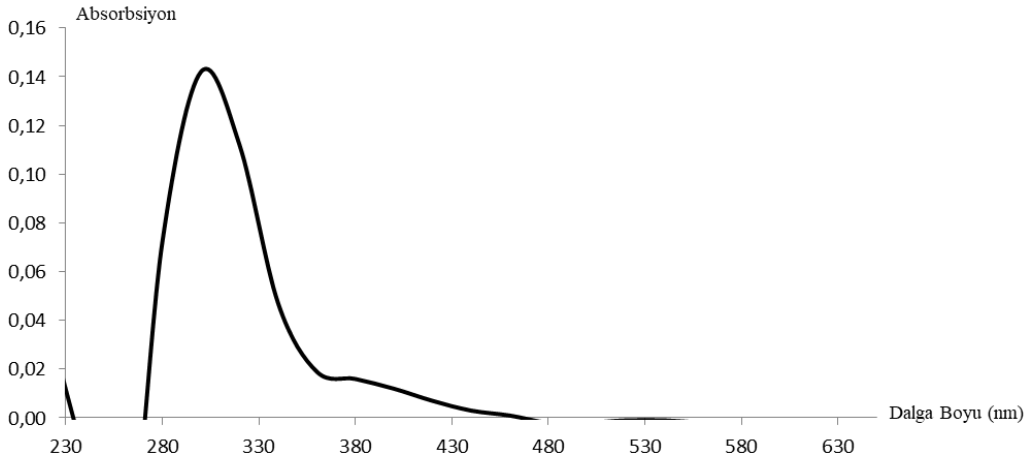


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Zn(II) kompleksinin FT-IR spektrumları

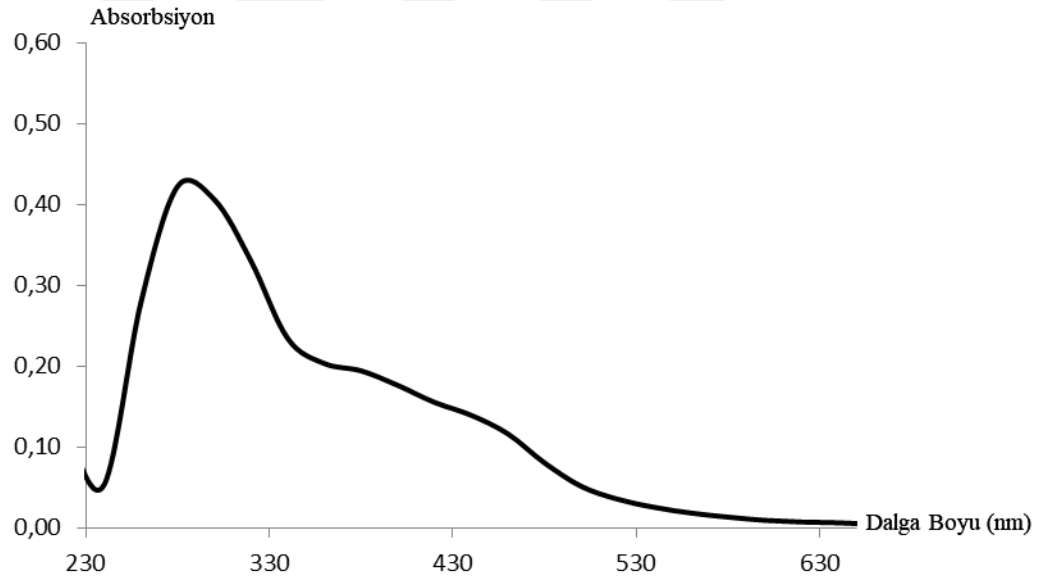


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Hg(II) kompleksinin FT-IR spektrumları

EK-B Ligand ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları

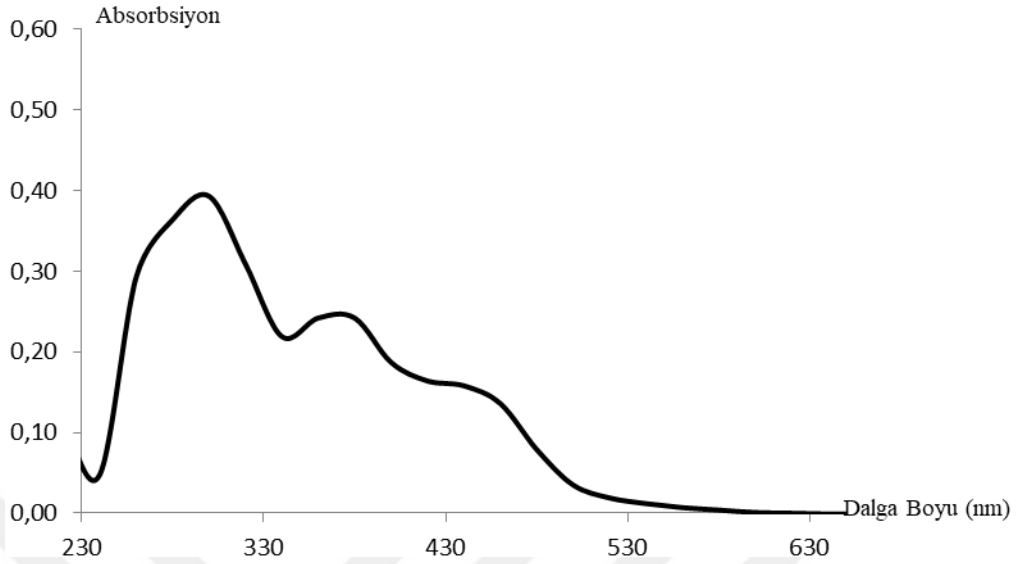


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

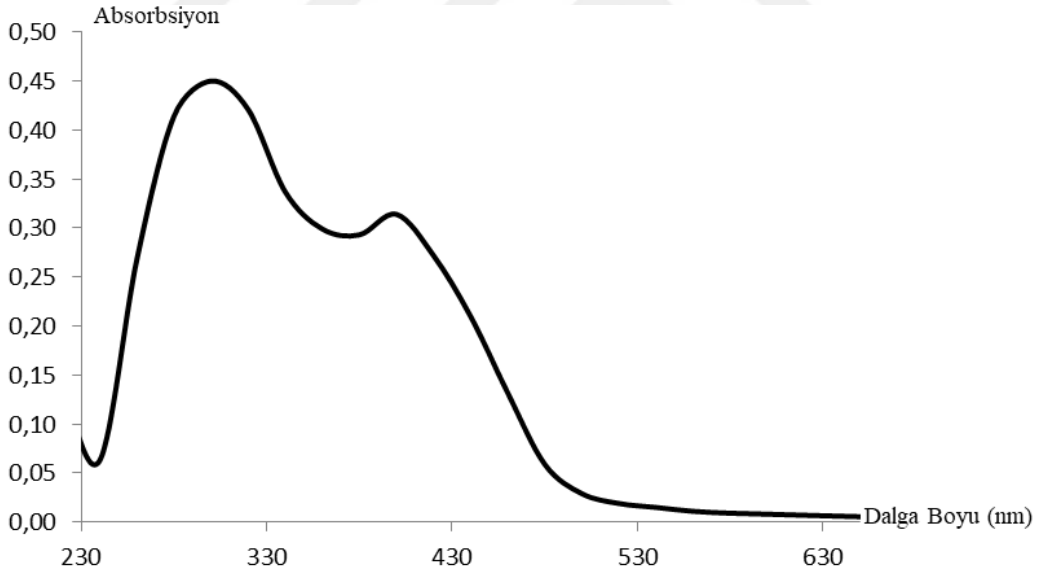


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit Co(II) kompleksinin ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

EK-B (Devam) Ligand ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları

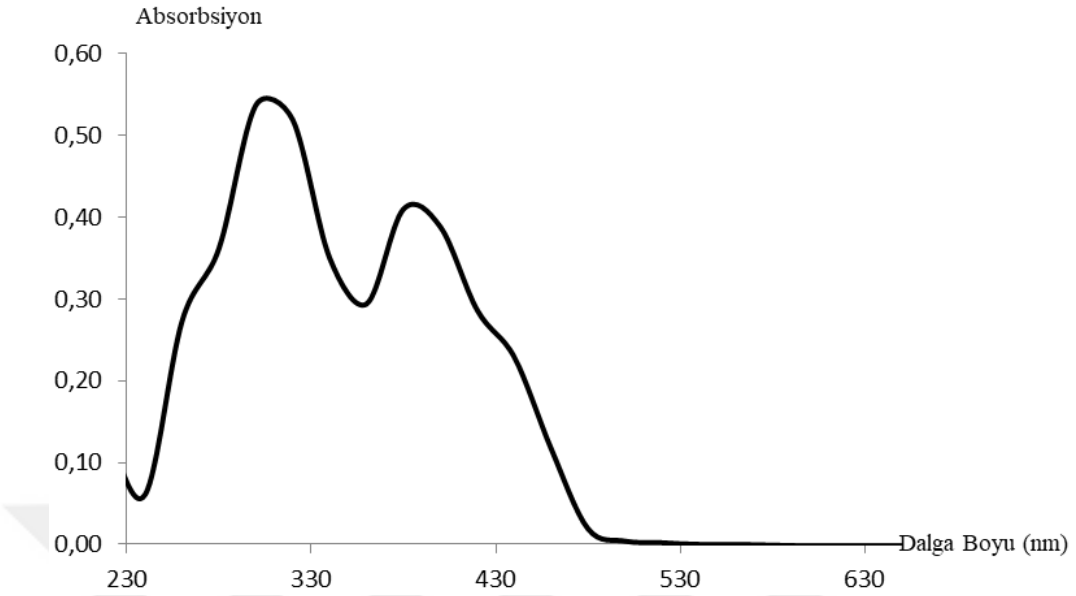


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit Ni(II) kompleksinin ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

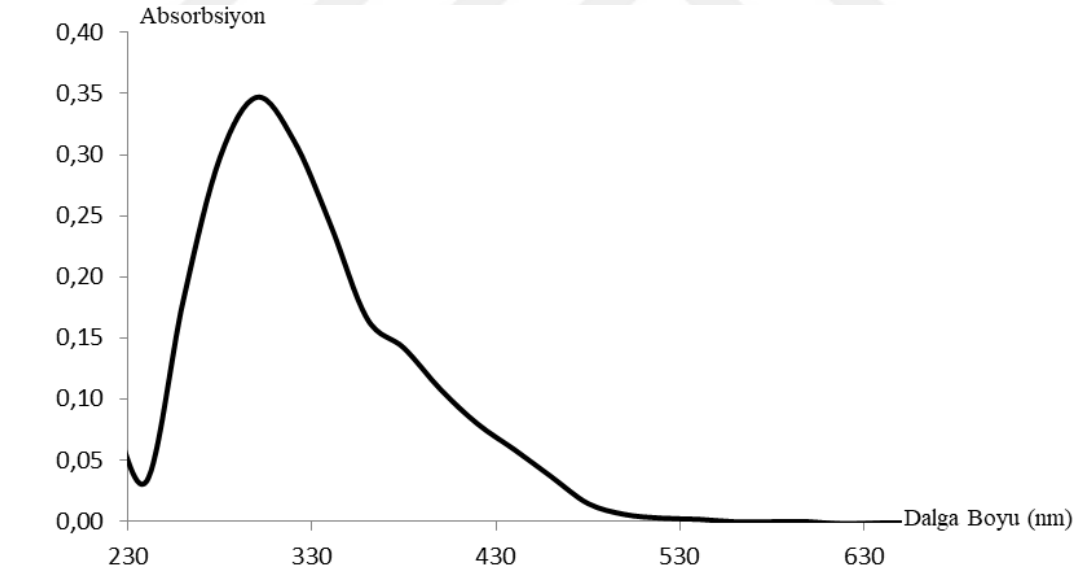


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit Cu(II) kompleksinin ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

EK-B (Devam) Ligand ve Komplekslerin UV-Vis Spektrumları

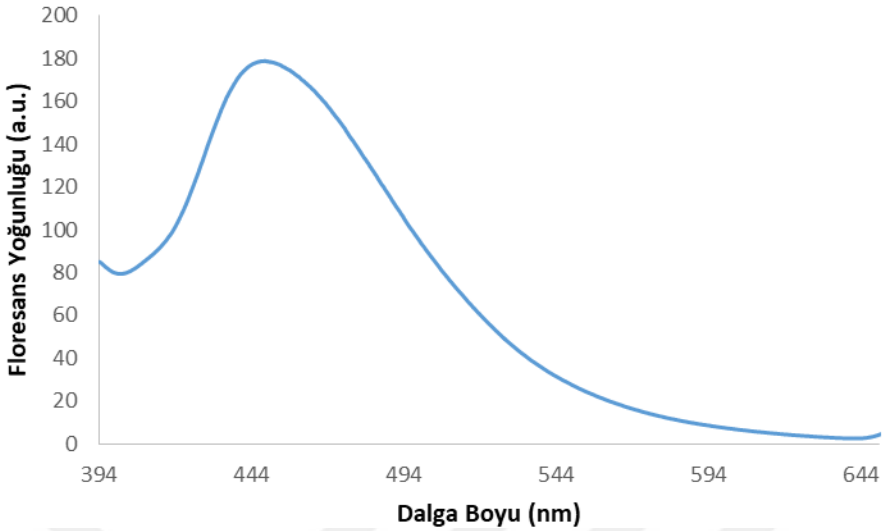


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit Zn(II) kompleksinin ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

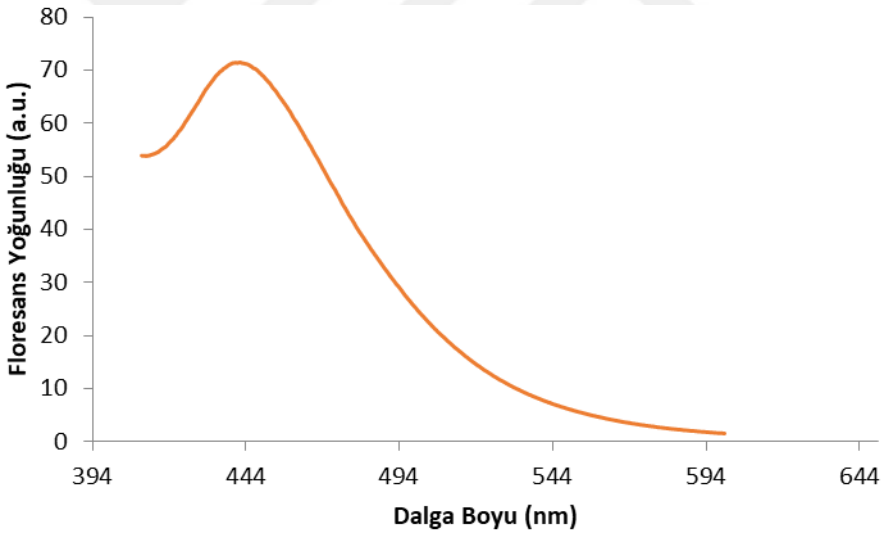


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit Hg(II) kompleksinin ultraviyole (morötesi) spektrum grafiği

EK-C Ligand ve Komplekslerin Florimetrik Ölçümlerinin Grafikleri

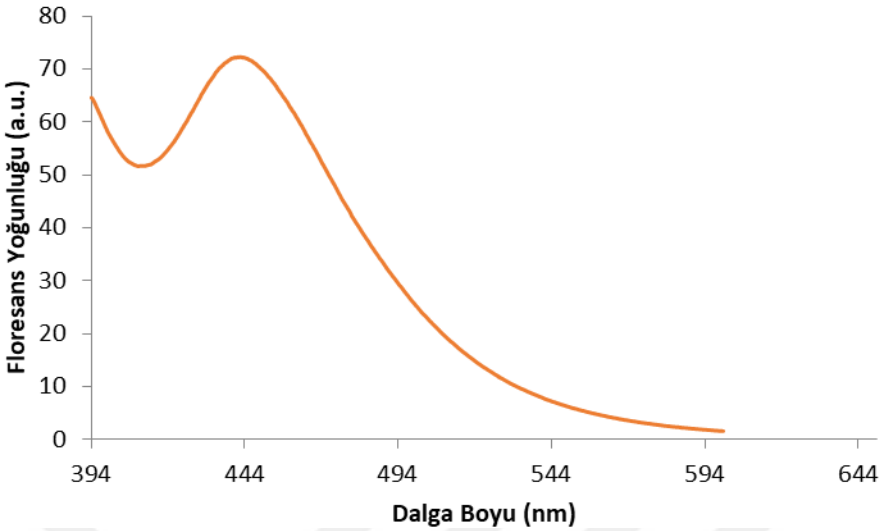


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in emisyon spektrum grafiği

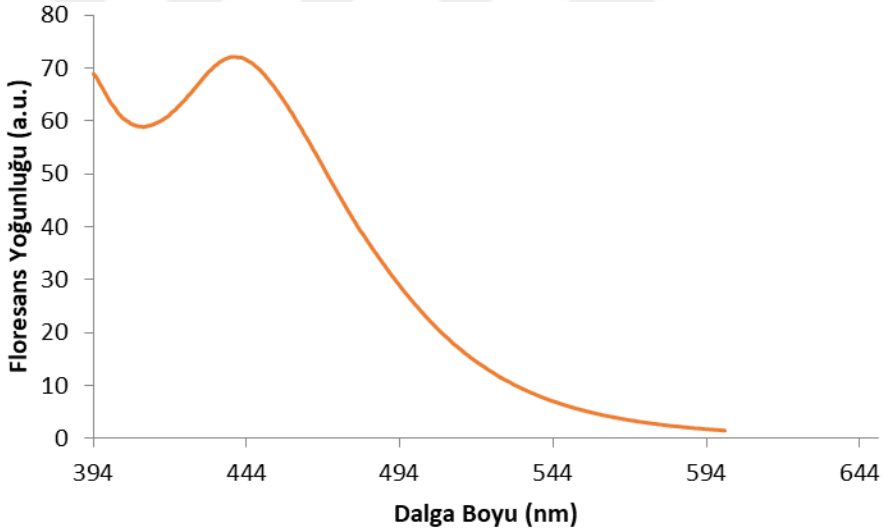


Co(II) kompleksinin emisyon spektrum grafiği

EK-C (Devam) Ligand ve Komplekslerin Florimetrik Ölçümlerinin Grafikleri

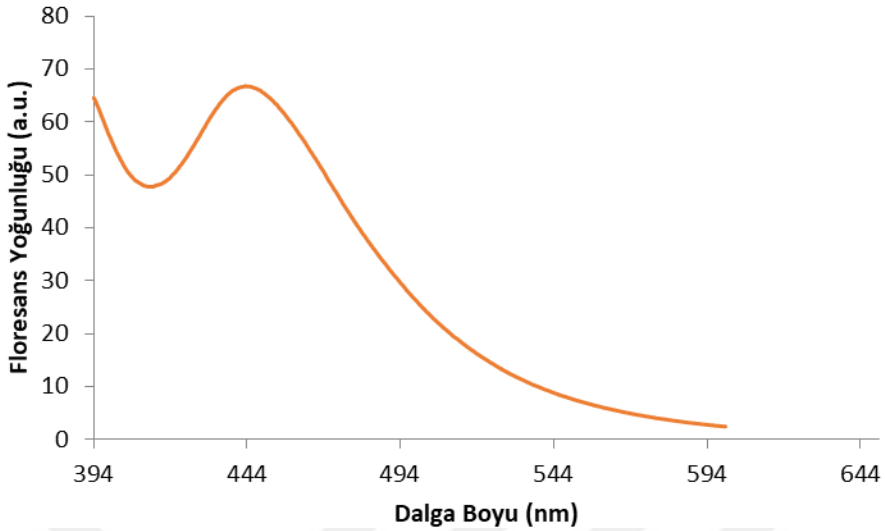


Ni(II) kompleksinin emisyon spektrum grafiği

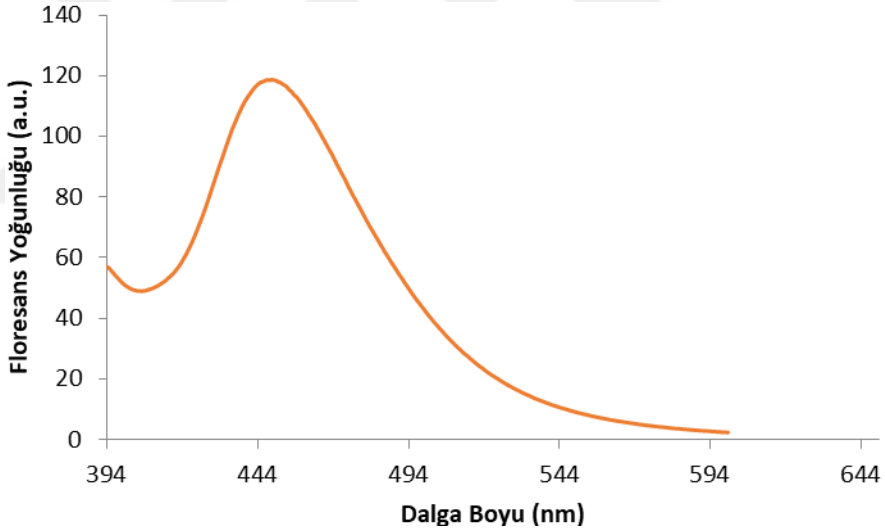


Cu(II) kompleksinin emisyon spektrum grafiği

EK-C (Devam) Ligand ve Komplekslerin Florimetrik Ölçümlerinin Grafikleri

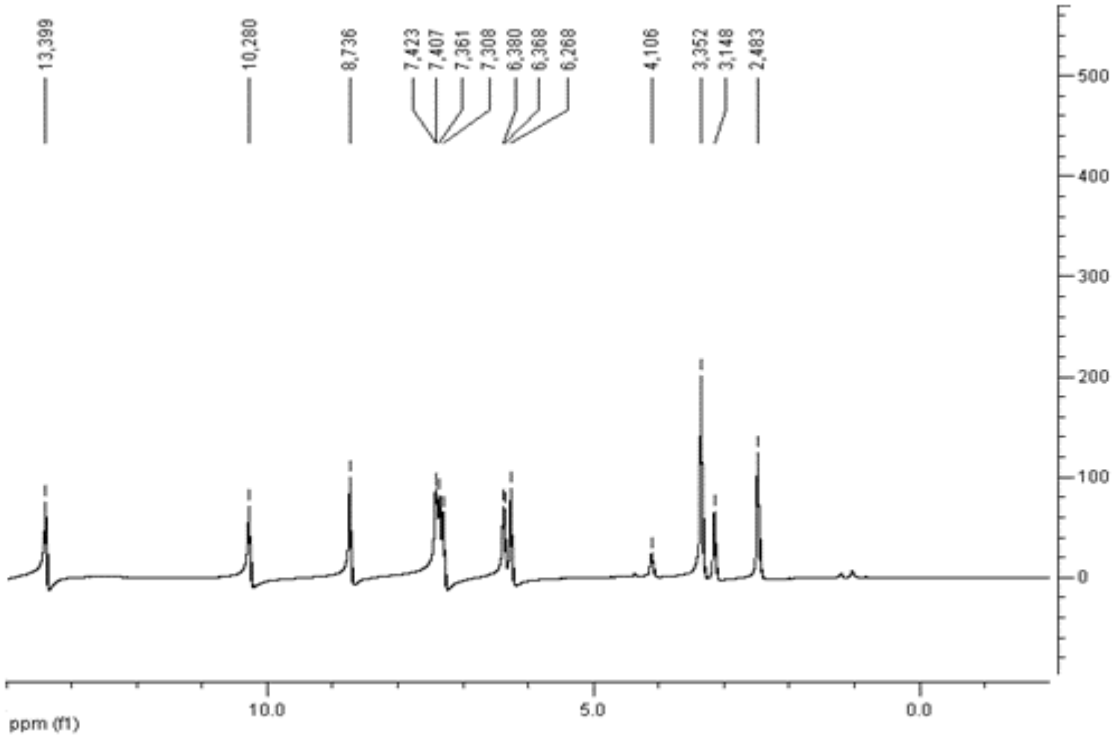


Zn(II) kompleksinin emisyon spektrum grafiği

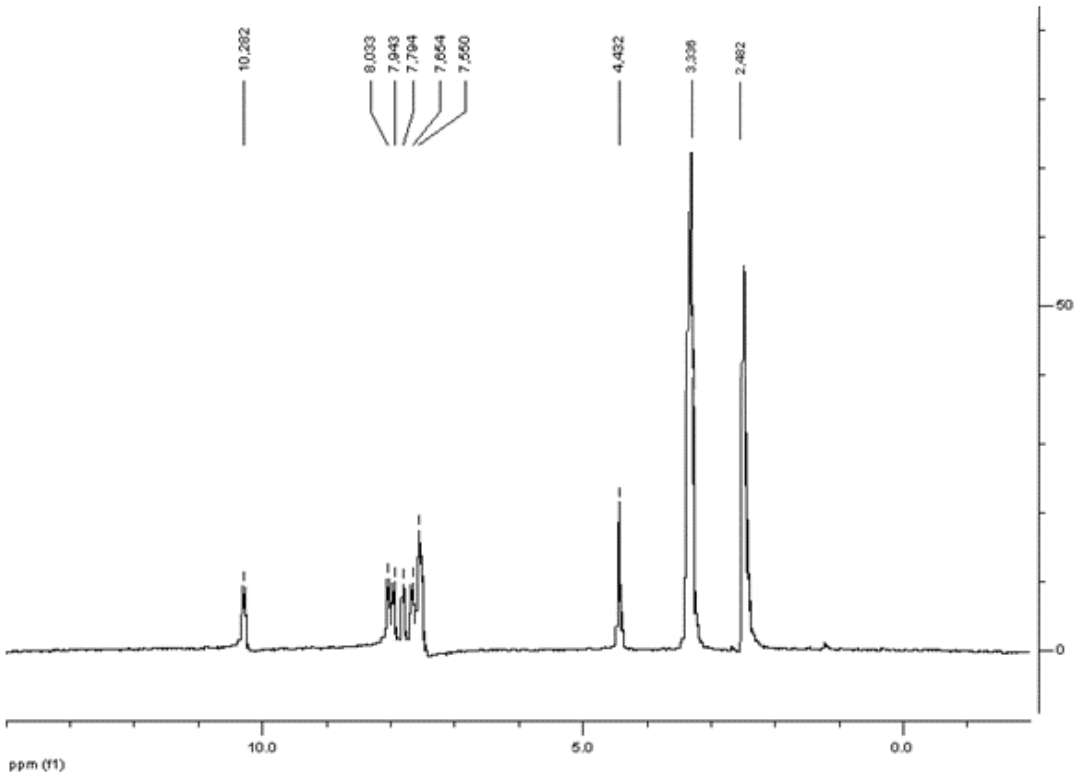


Hg(II) kompleksinin emisyon spektrum grafiği

EK-D Bileşiklere ait ^{1}H-NMR Spekrumları

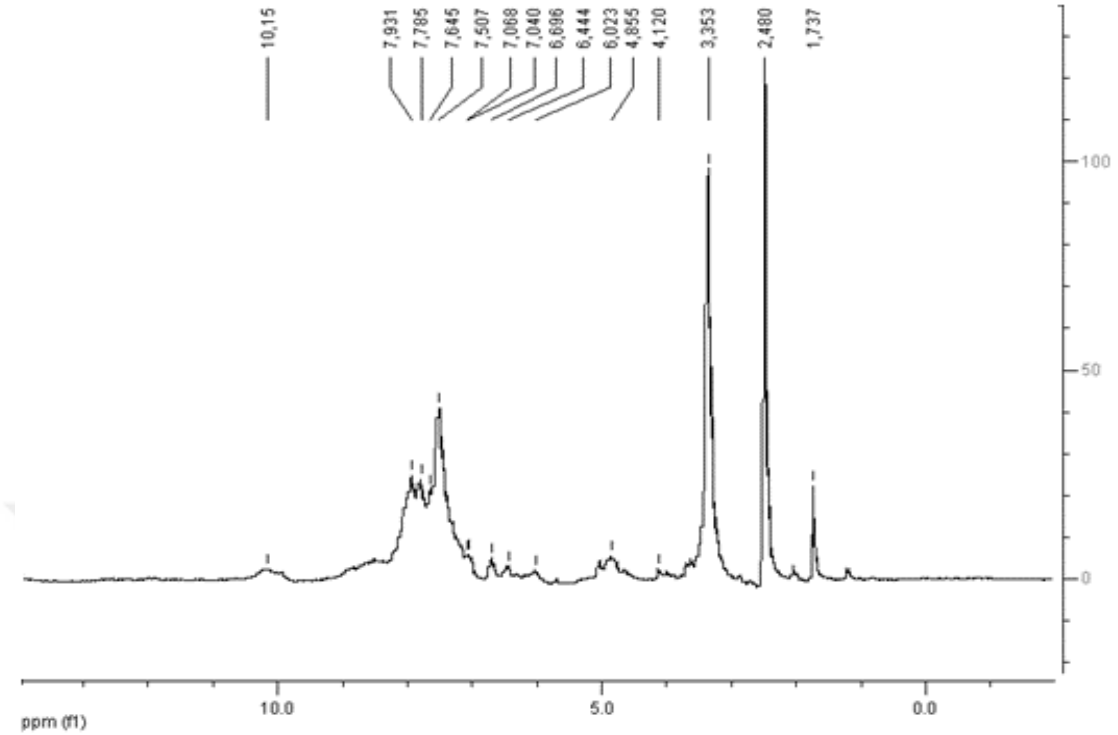


N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin'in ^{1}H-NMR spektrumu



2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in ^{1}H-NMR spektrumu

EK-D (Devam) Bileşiklere ait ^{1}H-NMR Spekrumları



N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(2-kloro-N-(naftalen-1-il)asetamit'in Ni(II) kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu

ÖZ GEÇMİŞ

Sinem YILDIRIM 06.04.1992 tarihinde Ankara'nın Altındağ ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2010 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.