

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİ İLE
POLİKONDENZASYON YÖNTEMİYLE OLİGOMERLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, DNA İLE ETKİLEŞİMLERİ,
OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Metin ATLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Eylül-2012

T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Metin ATLAN tarafından yapılan "Yeni Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri ile Polikondenzasyon Yöntemiyle Oligomerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, DNA ile Etkileşimleri, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi." konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Doç. Dr. Feyyaz DURAP

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

İmza :

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 04/09/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, uygun bir çalışma ortamı oluşturmak için her türlü gerekli bilimsel donanımı sağlayan danıőman hocam Sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e,

Çalıőmamın elektriksel ve optik özellikleri için her türlü desteğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç Dr. Yusuf Selim OCAK'a,

DNA alıőmaları için Sayın Yrd. Doç Dr. Savaő KAYA'ya,

Deneyssel çalıőmalarım esnasında yardımları için Sayın Arő. Gör. Salih PAŞA'ya,

Manevi desteğini gördüğüm Sayın Arő. Gör. Barıő KURT'a,

NMR spektrumlarının alınmasında ilgilerini esirgemeyen uzman Dr. Cezmi KAYAN'a ve 12-FF-62 nolu BAP projesine,

Ayrıca bu çalıőmayı 110 T 332 nolu proje ile destekleyen TÜBİTAK ve DÜBAP 23-ZEF-12 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İç Kapak Sayfası	
Onay Sayfası	
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDİKELER	II
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	X
ŞEKİL LİSTESİ	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	1
1.1.2. Schiff Bazı Sentezinde pH'ın Etkisi.....	2
1.1.3. Schiff Bazlarında Keto-Amin Tautomerisi.....	3
1.1.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	4
1.2. Flavonoidler.....	4
1.2.1. Flavonoidlerin Yapısı.....	5
1.2.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması.....	6
1.2.3. Flavonoidlerin Tıbbi ve Biyolojik Özellikleri.....	8
1.2.4. Naringenin.....	8
1.3. DNA.....	9
1.3.1. DNA'nın yapısı.....	10
1.3.2. Oluklar.....	11
1.3.3. Metal Komplekslerin DNA ile Etkileşmeleri.....	12
1.3.3.1. İç Küre Bağlanma.....	14

1.3.3.2.	Dış Küre Bağlanma (Elektrostatik Etkileşimler).....	14
1.3.3.3.	Groove Bağlanma.....	15
1.3.3.4.	İnterkalasyon.....	16
1.4.	Polimerler.....	18
1.4.1.	Polimer Terimleri ve Polimerlerin Sınıflandırılması.....	19
1.4.2.	Polimerlerin Sentezlenmesi.....	21
1.4.2.1.	Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	21
1.4.2.2.	Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	22
1.4.2.3.	İyonik Zincir Polimerizasyon.....	23
	-Anyonik Polimerizasyon.....	24
	-Katyonik Polimerizasyon.....	24
1.4.2.4.	Koordinasyon Polimerizasyonu.....	25
1.4.2.5.	Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon.....	26
1.4.3.	Katılma ve Basamaklı Polimerizasyon Arasındaki Farklar.....	28
1.4.4.	Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Temel Özellikleri.....	29
1.4.5.	Oligofenoller.....	29
1.4.6.	Polimerlerde Molekül Ağırlığı.....	32
1.5.1.	Yarıiletkenler.....	35
1.5.2.	Organik-İnorganik Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri	36
1.5.3.	Organik Bileşiklerin Aygıt Üretiminde Kullanılması.....	37
1.5.4.	p-n Eklem Diyotları.....	39
1.5.5.	Metal-Yarıiletken Kontaklar.....	41
1.5.5.1.	Doğrultucu Kontaklar.....	41
1.5.5.2.	Omik Kontaklar.....	44
1.5.5.3.	Schottky Diyotlarda Termoyonik Emisyonla Akım İletimi.....	47
1.5.5.4.	Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi.....	49
1.5.5.5.	Schottky Engel Diyotların Kapasitesi.....	51

1.5.6.	Soğurma Olayı ve Yarı İletkenlerde Yasak Bant Yapısı.....	52
1.5.6.1.	Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler.....	52
1.5.6.2.	Doğrudan Bant Geçışı.....	54
1.5.6.3.	Dolaylı Bant Geçışı.....	55
1.5.7.	Hall Etkisi.....	56
1.5.8.	Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi.....	57
1.5.8.1.	Hava Kitlesi.....	57
1.5.8.2.	Güneş Pillerinin Karakterizasyonu.....	59
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	63
3.	MATERYAL METOT	77
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	77
3.2.	Kullanılan Cihazlar.....	78
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	81
4.1.	(4E)-4-[(2-{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Sentezi (L ₁).....	81
4.2.	(4E)-4-[(2-{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksinin Sentezi L ₁ Cu.....	83
4.3.	(4E)-4-[(2-{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksinin Sentezi L ₁ Ni.....	85
4.4.	(4E)-4-[(2-{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Co(II) Kompleksinin Sentezi L ₁ Co.....	87
4.5.	N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Sentezi (L ₂).....	89
4.6.	N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L ₂ Cu).....	91

4.7.	N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L ₂ Ni).....	93
4.8.	N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Co(II) Kompleksinin Sentezi (L ₂ Co).....	95
4.9.	N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Zn(II) Kompleksinin Sentezi (L ₂ Zn).....	97
4.10.	N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid La(III) Kompleksinin Sentezi (L ₂ La).....	99
4.11.	N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Cd(II) Kompleksinin Sentezi (L ₂ Cd).....	101
4.12.	Poli (4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Sentezi (L ₃).....	103
4.13.	Poli (4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L ₃ Cu)	105
4.14.	Poli (4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L ₃ Ni)...	107
4.15.	Poli N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Sentezi (L ₄).....	109
4.16.	Poli N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L ₄ Cu).....	111
4.17.	Poli N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L ₄ Ni).....	113
4.18.	Poli N ⁷ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino] benzohidrazid Zn(II) Kompleksinin Sentezi (L ₄ Zn).....	115
4.19.	DNA Etkileşim Çalışmaları.....	117

-Materyal ve Metot.....	117
4.20. Elektriksel ve Optiksel Çalışmalar.....	118
4.21. Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	118
4.22. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi.....	119
4.23. Polimerik Metal Kompleks Tabanlı Hibrit Yapıların Fabrikasyonu.....	120
4.24. Yapıların Elektriksel ve Fotoelektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	122
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	125
5.1. L_1 İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	125
5.2. $[L_1Cu]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	129
5.3. $[L_1Ni]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	132
5.4. $[L_1Co]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	136
5.5. L_2 İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	139
5.6. $[L_2Cu]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	143
5.7. $[L_2Ni]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	148
5.8. $[L_2Co]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	154
5.9. $[L_2Zn]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	159
5.10. $[L_2La]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	165
5.11. $[L_2Cd]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	171
5.12. L_3 İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	177
5.13. $[L_3Cu]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	181
5.14. $[L_3Ni]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	184
5.15. L_4 İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	187
5.16. $[L_4Cu]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	191
5.17. $[L_4Ni]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	194
5.18. $[L_4Zn]$ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	197
5.19. Ligandların ve Komplekslerin DNA ile Etkileşimleri.....	201
5.19.1. DNA ile Doğrudan Etkileşim Deneyi.....	201

5.19.2	DNA ile H ₂ O ₂ Varlığında Etkileşim Deneyi.....	202
5.20.	Sentezlenen Polimerlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	203
5.21.	Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	206
5.22.	Akım-Gerilim (<i>I-V</i>) Ölçümleri ve İlgili Hesaplamalar.....	207
5.23.	Kapasite-Gerilim (<i>C-V</i>) Ölçümleri ve İlgili Hesaplamalar.....	217
5.24.	Sonuç.....	223
6.	KAYNAKLAR	225
	ÖZGEÇMİŞ	235

ÖZET

YENİ SCHIFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİ İLE POLİKONDENZASYON YÖNTEMİYLE OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, DNA İLE ETKİLEŞİMLERİ, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metin ATLAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada, bir flavonoid olan naringenin ile etilendiamin tepkimesinden literatüre uygun olarak (4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene] aminoetil imino}-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol (L₁) ligandı ve naringenin ile 4-amino benzoik hidrazitten önce tek taraflı Schiff bazı, sonra bu bileşiğin salisilaldehit ile reaksiyonundan N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil) metileden] amino]benzohidrazid (L₂) ligandı sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) ve La(III) metal kompleksleri hazırlanmıştır. Ayrıca sentezlenen bu Schiff bazları ve metal kompleksleri oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla 90 °C'de sulu alkali ortamda NaOCl oksidantı ile polimerleştirilmiştir. Monomer ve polimerler elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik süseptibilite, UV-vis., FT-IR, ¹H NMR, ESI-TOF kütle, TGA/DTA ve GPC ile karakterize edilmişlerdir.

Daha sonra hem DNA ile etkileşimleri, hem de optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. DNA ile doğrudan etkileşim çalışmasında sadece L₁Cu kompleksinin DNA'ya ciddi hasar verdiği, H₂O₂ varlığında ise L₁Cu kompleksinin DNA'ya verdiği hasarı arttırdığı ayrıca L₁Co ve L₃ bileşiklerinin DNA'ya verilen hasarı ciddi derecede azalttığı belirlenmiştir.

Optik ve elektriksel çalışmalarda yalnızca polimerler kullanılmış, tüm polimerlerin dolaylı band yapısına sahip oldukları ve yarıiletken oldukları belirlenmiştir. Polimerler aygıt üretiminde kullanılarak akım-gerilim (*I-V*) ve kapasite-gerilim (*C-V*) ölçümleri alınıp idealite faktörü, engel yüksekliği, seri direnç ve taşıyıcı yoğunluğu gibi karakteristik parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen yapıların *I-V* ölçümleri AM 1.5 global filtreye sahip güneş simülatörü altında alınarak ışığa karşı hassasiyet, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı gibi özelliklerin ışık yoğunluğuna bağımlılıkları araştırılmıştır. Işığa karşı en fazla hassasiyet gösteren polimerik kompleks (L₃Zn) ile güneş gözesi elde edilmiş ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Yeni Schiff bazı, DNA etkileşimi, oksidatif polikondenzasyon, optik ve elektriksel özellikler

ABSTRACT

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION, INVESTIGATION DNA INTERACTIONS, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF OLIGOMER BY POLYCONDENSATION AND THEIR METAL COMPLEXES AND THE NEW SCHIFF BASES

MSc THESIS

Metin ATLAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2012

In this study, according to the literature by reaction of ethylenediamine with a flavonoid naringenin (4E)-4-[(2-[(4E)-5,7-dihydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-4-ylidene]aminoethyl)imino]-2-(4-hydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-5,7-diol (L_1) ligand and naringenin with 4-amino benzoic hydrazide firstly unilateral Schiff base, later the reaction of this compound with salicylaldehyde N' -(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden] amino]benzohidrazid (L_2) ligand was synthesized. The obtained compounds were prepared Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) and La(III) metal complexes. In addition, these synthesized Schiff bases and their metal complexes were polymerized by oxidative polycondensation reaction with NaOCl as an oxidant in an aqueous alkaline medium at 90° C. The monomers and the polymers were characterised by elemental analyses, molar conductivity, magnetic susceptibility, UV-visible, FT-IR, ^1H NMR, ESI-TOF mass, TGA/DTA and GPC. Then, the interactions with the DNA, as well as optical and electrical properties were investigated.

Then, the interactions with the DNA, as well as optical and electrical properties were examined. Study of direct interaction with DNA; serious damage to DNA only the complex of $L_1\text{Cu}$, in the presence of H_2O_2 increases the damage of the DNA complex of $L_1\text{Cu}$, L_3 and $L_1\text{Co}$ compounds also significantly reduce the damage to DNA were determined.

Optical and electrical studies polymers used only, it was seen that all compounds had indirect band gaps and they could be accepted as in semiconductor class. The production of polymers using the device, characteristic parameters of fabricated devices such as ideality factor, barrier height, series resistance and carrier density were determined using current-voltage (I - V) and capacitance-voltage (C - V) measurements. In addition, sensitivity to light, open circuit voltage and short circuit current of the structures with respect to the light intensity were investigated by taking the I - V measurements under a solar simulator with AM1.5 global filter. A solar cell was fabricated using the polymeric metal complex ($L_3\text{Zn}$) which had a highest sensitivity to light and its photovoltaic properties were determined.

Key Words : New Schiff base, DNA interaction, oksidative polycondensation, optical and electrical properties.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Flavonoid türleri	7
Çizelge 1.2	Zincir yapısına göre polimer türleri	20
Çizelge 3.1	Sentezlenen Schiff bazı ve komplekslerin isimleri	79
Çizelge 5.1	Bileşiklerin doğrudan ve dolaylı band aralıkları	203
Çizelge 5.2	Bileşiklerin ince filmlerinin bazı elektriksel özellikleri	207
Çizelge 5.3	Diyotların bazı karakteristik parametreleri	212
Çizelge 5.4	Diyotların farklı ışık yoğunluklarında ışığa karşı duyarlılıkları	214
Çizelge 5.5	Diyotlara ait farklı ışık yoğunluklarında kısa devre akımlarını (I_{sc}) değerleri	215
Çizelge 5.6	Diyotlara ait farklı ışık yoğunluklarında açık devre gerilim (V_{oc}) değerleri	216
Çizelge 5.7	C^2-V ve $I-V$ eğrilerinden elde edilen engel yüksekliği değerleri	223

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Schiff bazlarının sentezi	1
Şekil 1.2.	Schiff bazlarının oluşum mekanizması	2
Şekil 1.3.	Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma	3
Şekil 1.4.	Schiff bazlarında keto-enol dengesi	3
Şekil 1.5.	Fenil benzopiran yapısı	6
Şekil 1.6.	Flavan çekirdeği	6
Şekil 1.7.	Naringenin	8
Şekil 1.8.	DNA'nın yapısı	11
Şekil 1.9.	DNA'daki majör ve minör oluklar	12
Şekil 1.10.	Moleküllerin DNA'ya bağlanma modları ve yerleri	13
Şekil 1.11.	Minör groove bağlanma	16
Şekil 1.12.	Majör groove bağlanma	16
Şekil 1.13.	Polimerlerde dallanma türleri	21
Şekil 1.14.	Benzoil peroksidin bozunma reaksiyonu	22
Şekil 1.15.	Radikalik katılma polimerizasyonu	23
Şekil 1.16.	Anyonik katılma polimerizasyonu	24
Şekil 1.17.	Katyonik katılma polimerizasyonu	24
Şekil 1.18.	Koordinasyon polimerizasyonu	25
Şekil 1.19.	Esterleşme, amidleşme, poliüretan ve naylon-6 oluşumu	26
Şekil 1.20.	Oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması	31
Şekil 1.21.	Polimerlerde molekül ağırlığı tayini	33
Şekil 1.22.	pn eklemine şematik gösterimi	39
Şekil 1.23.	$V=0$ ' da pn ekleminde <i>tükünim</i> bölgesinin oluşumu	40

Şekil 1.24.	a) Kontakdan önceki metal-yarıiletken (n-tipi) kontakın enerji-bant şeması	42
	b) Kontakdan sonraki metal-yarıiletken (n-tipi) kontakın enerji-bant diyagramı	42
Şekil 1.25.	a) Düz beslem durumu için enerji-bant diyagramı	43
	b) Ters beslem durumu için enerji-bant diyagramı	43
Şekil 1.26.	Omik kontakların ve Schottky kontakların akım-gerilim karakteristikleri	45
Şekil 1.27.	Omik kontakların a) düşük metal yarıiletken engeli b) tünelleme ve c) alaşım tabakası ile oluşturulması	46
Şekil 1.28.	Düz besleme altındaki metal yarıiletken Schottky kontakta imaj azalma etkisine ait enerji-bant diyagramı	48
Şekil 1.29.	Seri direncin $I-V$ karakteristiğine etkisi	49
Şekil 1.30.	İnce bir filmdeki soğurma	53
Şekil 1.31.	Doğrudan geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının gösterimi	53
Şekil 1.32.	Akım taşıyan iletkene etkileyen manyetik alan ve yüklerin durumu	56
Şekil 1.33.	Hava kütle numarasına göre ışınların dünyaya geliş açılarının gösterimi	58
Şekil 1.34.	Siyah cisim ışınması, AM0 ve AM1.5 spektrumları	59
Şekil 1.35.	a) Bir güneş piline ait eşdeğer devrenin gösterimi	60
	b) bir güneş piline ait (güneş pili+diyot) akım gerilim grafiği	60
Şekil 1.36.	Güneş pillerinde denklem 1.45'e karşılık gelen akım-gerilim grafiği	60
Şekil 1.37.	Güneş pilinde pilde maksimum gücün elde edildiği noktaların gösterimi	62
Şekil 1.38.	Güneş pili üzerine paralel direnç etkisi ($R_s=0$ durumunda)	62
Şekil 1.39.	Güneş pili üzerine seri direnç etkisi ($R_p=\infty$ durumunda)	62
Şekil 2.1.	Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve nadir toprak element komplekslerinin yapıları	63
Şekil 2.2.	Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları	64
Şekil 2.3.	Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları	64
Şekil 2.4.	Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal	65

	komplekslerinin yapıları	
Şekil 2.5.	Liu ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapısı	66
Şekil 2.6.	Li ve Yang tarafından sentezlenen Schiff bazı sentezi	66
Şekil 2.7.	Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı sentezi	67
Şekil 2.8.	Zhou ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazının nadir toprak elementleriyle kompleksi	68
Şekil 2.9.	Cianga ve Ivanoiu tarafından sentezlenen Schiff bazı ve Pd/Zn katalizörlüğündeki polimerleşme reaksiyonu	68
Şekil 2.10.	Kaya ve Baycan tarafından sentezlenen Schiff bazının alkali ortamda polikondenzasyonu ve metal kompleksleri	69
Şekil 2.11.	Çanakçı ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazının NaOCl ile polikondenzasyonu	70
Şekil 2.12.	Dialdehitten polimerik Schiff bazı sentezi	71
Şekil 2.13.	Koça tarafından sentezlenen Tereftaldehit ve benzidinden polimerik Schiff bazı sentezi	72
Şekil 2.14.	Kaya tarafından sentezlenen Graft oligo Schiff bazı sentezi	73
Şekil 2.15.	Selvi ve Nartop tarafından sentezlenen polischiiff bazı ve Cr(III) kompleksleri	73
Şekil 2.16.	Simionescu ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliazometinlerin sentezi	74
Şekil 2.17.	Temel ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı kompleksleri	74
Şekil 2.18.	Bhatt ve Ray tarafından sentezlenen azometin içeren poliester sentezi	75
Şekil 2.19.	2,5-di-(oksofenil)selenofenle farklı poliiminlerin sentezi	76
Şekil 4.1.	L ₁ ligandının sentezi	82
Şekil 4.2.	L ₁ Cu kompleksinin sentezi	84
Şekil 4.3.	L ₁ Ni kompleksinin sentezi	86
Şekil 4.4.	L ₁ Co kompleksinin sentezi	88
Şekil 4.5.	L ₂ ligandının sentezi	90
Şekil 4.6.	L ₂ Cu kompleksinin sentezi	92

Şekil 4.7.	L ₂ Ni kompleksinin sentezi	94
Şekil 4.8.	L ₂ Co kompleksinin sentezi	96
Şekil 4.9.	L ₂ Zn kompleksinin sentezi	98
Şekil 4.10.	L ₂ La kompleksinin sentezi	100
Şekil 4.11.	L ₂ Cd kompleksinin sentezi	102
Şekil 4.12.	L ₃ ligandının sentezi	104
Şekil 4.13.	L ₃ Cu kompleksinin sentezi	106
Şekil 4.14.	L ₃ Ni kompleksinin sentezi	108
Şekil 4.15.	L ₄ ligandının sentezi	110
Şekil 4.16.	L ₄ Cu kompleksinin sentezi	112
Şekil 4.17.	L ₄ Ni kompleksinin sentezi	114
Şekil 4.18.	L ₄ Zn kompleksinin sentezi	116
Şekil 4.19.	UV-vis ölçümlerinin yapıldığı Pelkin Elmer lamda-25 fotospektrometre	118
Şekil 4.20.	PHE-102 Spektroskopik Elipsometre	119
Şekil 4.21.	HMS-3000 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi	119
Şekil 4.22.	Termal buharlaştırma işlemlerinin gerçekleştirildiği vakum sistemi	121
Şekil 4.23.	Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın	121
Şekil 4.24.	Au/Ligand veya Kompleks/n-Si/AuSb diyotların gösterimi	122
Şekil 4.25.	Akım gerilim ölçümlerinin alındığı Keithley 2400, probe station ve Oriel 9600 solar simülörden oluşan ölçüm sistemi	123
Şekil 4.26.	Kapasite gerilim ölçümlerinin alındığı HP 4294 A impedans analizörü	123
Şekil 5.1.	L ₁ ligandının ¹ H NMR spektrumu	126
Şekil 5.2.	L ₁ ligandının kütle spektrumu	126
Şekil 5.3.	L ₁ ligandının IR spektrumu	127
Şekil 5.4.	L ₁ ligandının UV spektrumu	127
Şekil 5.5.	L ₁ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı	128
Şekil 5.6.	L ₁ Cu kompleksinin IR spektrumu	130

Şekil 5.7.	L ₁ Cu kompleksinin UV spektrumu	131
Şekil 5.8.	L ₁ Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	131
Şekil 5.9.	L ₁ Ni kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	133
Şekil 5.10.	L ₁ Ni kompleksinin IR spektrumu	134
Şekil 5.11.	L ₁ Ni kompleksinin UV spektrumu	134
Şekil 5.12.	L ₁ Ni kompleksinin TGA,DTA ve DTG termogramı	135
Şekil 5.13.	L ₁ Co kompleksinin IR spektrumu	137
Şekil 5.14.	L ₁ Co kompleksinin UV spektrumu	137
Şekil 5.15.	L ₁ Co kompleksinin TGA,DTA ve DTG termogramı	138
Şekil 5.16.	L ₂ ligandının ¹ H NMR spektrumu	140
Şekil 5.17.	L ₂ ligandının kütle spektrumu	140
Şekil 5.18.	L ₂ ligandının IR spektrumu	141
Şekil 5.19.	L ₂ ligandının UV spektrumu	141
Şekil 5.20.	L ₂ ligandının TGA,DTA ve DTG termogramı	142
Şekil 5.21.	L ₂ Cu kompleksinin kütle spektrumu	144
Şekil 5.22.	L ₂ Cu kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	145
Şekil 5.23.	L ₂ Cu kompleksinin IR spektrumu	146
Şekil 5.24.	L ₂ Cu kompleksinin UV spektrumu	146
Şekil 5.25.	L ₂ Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	147
Şekil 5.26.	L ₂ Ni kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	150
Şekil 5.27.	L ₂ Ni kompleksinin kütle spektrumu	150
Şekil 5.28.	L ₂ Ni kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	151
Şekil 5.29.	L ₂ Ni kompleksinin IR spektrumu	152
Şekil 5.30.	L ₂ Ni kompleksinin UV spektrumu	152
Şekil 5.31.	L ₂ Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	153
Şekil 5.32.	L ₂ Co kompleksinin kütle spektrumu	155
Şekil 5.33.	L ₂ Co kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	156

Şekil 5.34.	L ₂ Co kompleksinin IR spektrumu	157
Şekil 5.35.	L ₂ Co kompleksinin UV spektrumu	157
Şekil 5.36.	L ₂ Co kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	158
Şekil 5.37.	L ₂ Zn kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	161
Şekil 5.38.	L ₂ Zn kompleksinin kütle spektrumu	161
Şekil 5.39.	L ₂ Zn kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	162
Şekil 5.40.	L ₂ Zn kompleksinin IR spektrumu	163
Şekil 5.41.	L ₂ Zn kompleksinin UV spektrumu	163
Şekil 5.42.	L ₂ Zn kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	164
Şekil 5.43.	L ₂ La kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	167
Şekil 5.44.	L ₂ La kompleksinin kütle spektrumu	167
Şekil 5.45.	L ₂ La kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	168
Şekil 5.46.	L ₂ La kompleksinin IR spektrumu	169
Şekil 5.47.	L ₂ La kompleksinin UV spektrumu	169
Şekil 5.48.	L ₂ La kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	170
Şekil 5.49.	L ₂ Cd kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	173
Şekil 5.50.	L ₂ Cd kompleksinin kütle spektrumu	173
Şekil 5.51.	L ₂ Cd kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları	174
Şekil 5.52.	L ₂ Cd kompleksinin IR spektrumu	175
Şekil 5.53.	L ₂ Cd kompleksinin UV spektrumu	175
Şekil 5.54.	L ₂ Cd kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	176
Şekil 5.55.	L ₃ ligandının ¹ H NMR spektrumu	178
Şekil 5.56.	L ₃ ligandının GPC spektrumu	178
Şekil 5.57.	L ₃ ligandının IR spektrumu	179
Şekil 5.58.	L ₃ ligandının UV spektrumu	180
Şekil 5.59.	L ₃ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı	180
Şekil 5.60.	L ₃ Cu kompleksinin IR spektrumu	182

Şekil 5.61.	L ₃ Cu kompleksinin UV spektrumu	182
Şekil 5.62.	L ₃ Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	183
Şekil 5.63.	L ₃ Ni kompleksinin IR spektrumu	185
Şekil 5.64.	L ₃ Ni kompleksinin UV spektrumu	185
Şekil 5.65.	L ₃ Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	186
Şekil 5.66.	L ₄ ligandının ¹ H NMR spektrumu	188
Şekil 5.67.	L ₄ ligandının GPC spektrumu	188
Şekil 5.68.	L ₄ ligandının IR spektrumu	189
Şekil 5.69.	L ₄ ligandının UV spektrumu	190
Şekil 5.70.	L ₄ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı	190
Şekil 5.71.	L ₄ Cu kompleksinin IR spektrumu	192
Şekil 5.72.	L ₄ Cu kompleksinin UV spektrumu	193
Şekil 5.73.	L ₄ Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	193
Şekil 5.74.	L ₄ Ni kompleksinin IR spektrumu	195
Şekil 5.75.	L ₄ Ni kompleksinin UV spektrumu	196
Şekil 5.76.	L ₄ Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	196
Şekil 5.77.	L ₄ Zn kompleksinin GPC spektrumu	198
Şekil 5.78.	L ₄ Zn kompleksinin IR spektrumu	199
Şekil 5.79.	L ₄ Zn kompleksinin UV spektrumu	199
Şekil 5.80.	L ₄ Zn kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı	200
Şekil 5.81.	Ligand ve komplekslerin DNA ile doğrudan etkileşme çalışması	201
Şekil 5.82.	Ligand ve komplekslerin DNA ile H ₂ O ₂ varlığında etkileşme çalışması	202
Şekil 5.83.	L ₃ molekülünün (Ahv) ² -hv ve (Ahv) ^{1/2} - hv grafikleri	204
Şekil 5.84.	L ₃ Cu molekülünün (Ahv) ² -hv ve (Ahv) ^{1/2} - hv grafikleri	204
Şekil 5.85.	L ₃ Ni molekülünün (Ahv) ² -hv ve (Ahv) ^{1/2} - hv grafikleri	204
Şekil 5.86.	L ₄ molekülünün (Ahv) ² -hv ve (Ahv) ^{1/2} - hv grafikleri	205
Şekil 5.87.	L ₄ Cu molekülünün (Ahv) ² -hv ve (Ahv) ^{1/2} - hv grafikleri	205

Şekil 5.88.	L_4Ni molekülünün $(Ahv)^2-hv$ ve $(Ahv)^{1/2}-hv$ grafikleri	205
Şekil 5.89.	L_4Zn molekülünün $(Ahv)^2-hv$ ve $(Ahv)^{1/2}-hv$ grafikleri	206
Şekil 5.90.	$Au/L_3/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	208
Şekil 5.91.	$Au/L_3Cu/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	209
Şekil 5.92.	$Au/L_3Ni/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	209
Şekil 5.93.	$Au/L_4/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	210
Şekil 5.94.	$Au/L_4Cu/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	210
Şekil 5.95.	$Au/L_4Ni/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	211
Şekil 5.96.	$Au/L_4Zn/n-Si/AuSb$ yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $InI-V$ grafiği	211
Şekil 5.97.	$L_4Zn/n-Si$ güneş gözesine ait akım-gerilim ve güç-gerilim eğrileri	217
Şekil 5.98.	$Au/L_3/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	219
Şekil 5.99.	$Au/L_3Cu/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	219
Şekil 5.100.	$Au/L_3Ni/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	220
Şekil 5.101.	$Au/L_4/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	220
Şekil 5.102.	$Au/L_4Cu/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	221
Şekil 5.103.	$Au/L_4Ni/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	221
Şekil 5.104.	$Au/L_4Zn/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda $C-V$ grafiği	222

KISALTMA VE SİMGELER

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis.	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M_v	: Viskosite Ortalama Molekül Ağırlığı
M_z	: Daha yüksek Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	: Polidispersite İndisi
Et_3N	: Trietilamin
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
BM	: Bohr Magnetonu
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
g	: Gram
nm	: Nano metre
ppm	: Milyonda bir
Hz	: Hertz
°C	: Santigrat
λ	: Dalga boyu
Λ_M	: Molar iletkenlik
μ_{eff}	: Effektif magnetik moment
PBS	: Fosfat tamponlu serum fizyolojik
TAE	: Tris-Acetate-EDTA

1. GİRİŞ

1.1.Schiff Bazları

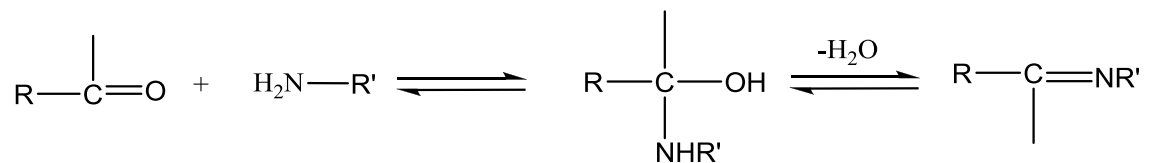
Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir (Schiff 1869).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai 1970).

Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya aril süstituentleridirler

1.1.1.Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir.

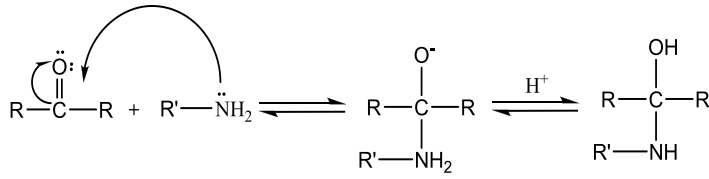


Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

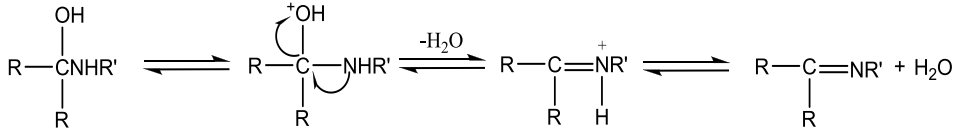
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir (Fessenden 1990).

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.

I. Basamak : katılma



II. Basamak : ayrılma

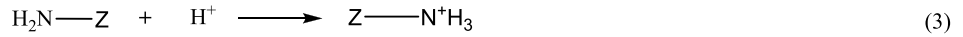
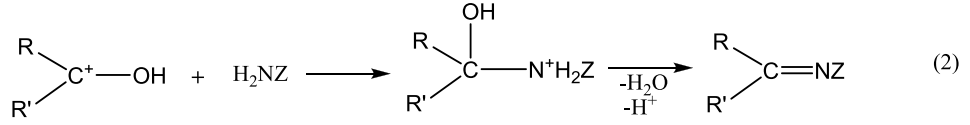
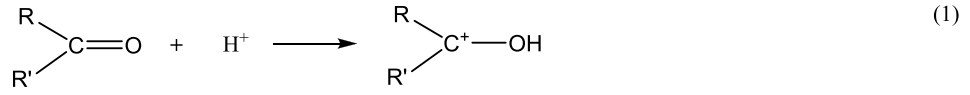


Şekil 1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığına ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir(Karaca 2010). Aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar, kuvvetli asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler (Öztürk 1998).

1.1.2. Schiff Bazı Sentezinde pH'nın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerin meydana gelmesi oranı pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH' a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.

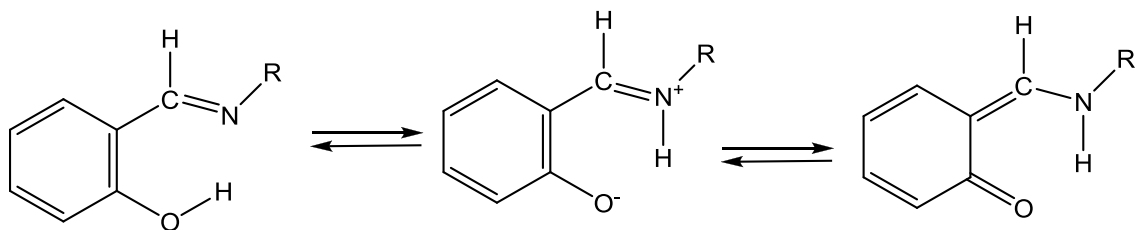


Şekil 1.3. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH' a bağlılığını gösteren mekanizma

Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (Şekil 1.3) (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez. İyi sonuç alabilmek için zayıf asidik ortam gereklidir. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar. (pH=3-4'de çalışılmalıdır) (Özelcanat 2008).

1.1.3.Schiff Bazlarında Keto-Amin Tautomerisi

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol - imin tautomerisi yaparlar ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomeri dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Costmanga 1992).



Şekil 1.4. Schiff bazlarında keto-enol dengesi

1.1.4.Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları az bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grupta tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır (Karaca 2010).

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem δ donör hem de π donör-akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir (Paşa 2010). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer ve Miah 1986, Gama 2002).

Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve McClay 1992, Wei ve ark. 2004).

Dört dişli Schiff baz ligandlarının materyal kimyasında ve belirli enzim modellerinde uygulama alanları tespit edilmiştir (Temel 2005).

1.2. Flavonoidler

Flavonoidler polifenollerin doğal yollardan oluşan en büyük gruplarından biridir. Bir çok bitkide bulunurlar. Antioksidan, antimikrobiyal, antiviral ve antibakteriyel özelliklere sahiptirler. Doğal olarak bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, kabuklarında, çiçeklerinde ve köklerinde bulunurlar. Flavonoidler hemen hemen yeşil bitkilerin tamamında bulunduğundan, bitki ekstraktlarıyla yapılan çalışmaların çoğunda sık sık karşılaşılır. Bu nedenle flavonoidler kimyacı, biyokimyacı, biyolojici ve bitkilerle ilgilenen diğer bilim adamlarının ilgi alanına girer.

Flavonoidlerin insan sağlığına bir çok olumlu tesirleri olduğu belirlenmiştir. Antioksidan, antiviral, antimutagenik, iltihap önleyici, antikanser, kolesterol dşurc, antibakteriyel ve antialerjik özelliklere sahiptirler. Ayrıca kalp-damar hastalıklarını önleyerek kalp krizi riskini azaltıcı yönde tesir eder. Bu etkilerin genellikle flavonoidlerin antioksidan özelliğiyle ilgili olduğu belirlenmiştir. şu anda 4000'in üzerinde flavonoid türü belirlenmiştir. Flavonoidler başlıca zm çekirdeğinde (*Vitis vinifera*) bulunan proantosiyanidinler, turunçgillerde (*citrus*) bulunan flavanonlar (rneğin naringenin), soğan (*Basaliye allium cepaonionoiqnon*) ve diğer sebzelerde bulunan flavonoller (rneğin quercetin), yeşil ayda (*Camellia sinensis*) bulunan kateşinler, yaban mersininde (*Vaccinium myrtillus*) bulunan antosiyanosidler ve soya faslyesinde (*Soja phaseolus vulgaris*) bulunan isoflavonlardır. Flavonoidler bitkilerde genellikle glikozitleri halinde bulunur (Ergüzel 2006).

Limon kabuğundan 1936 yılında elde edilen flavon bileşiklerinin, P-vitami adı altında, kılcal damar geçirgenliği ve kırılđanlıđını düşürmede kullanılması, flavonoidlere verilen önemi arttırmış oldu. Bu nedenle, flavonoidlere karşı ilgi 1940'lı yıllardan itibaren hızlanmaya başladı.

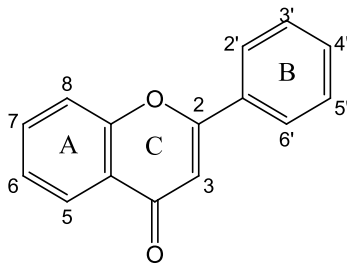
Bitkilerde rastlanan bu bileşikler, önceleri çiçeklerin sarı, kırmızı, turuncu, lacivert ve benzeri renklerinden sorumlu olan pigmentler olarak biliniyorlardı. Flavonoidlere genellikle meyve, sebze, tohum, iek, yaprak ve dallarda rastlanır. Görüldüğü gibi, bu bileşikler insan besininin bileşiminde yer alan vazgeçilmez unsurlardır. Geleneksel tıpta, son yirmi yılda flavonoidlere karşı ilgi artmış ve gerçekleştirilen geniş çaplı araştırmalar sonucu, flavonoidlerin çok yönlü biyokimyasal ve farmakolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir (Bilaloğlu ve Harmandar 1997).

1.2.1. Flavonoidlerin Yapısı

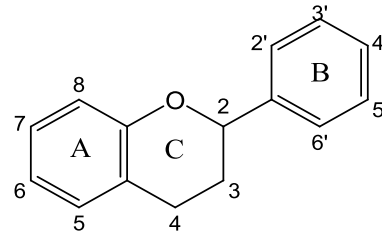
Sarı renkli olmaları nedeniyle latince “sarı” anlamına gelen “flavus” sözcüğünden türetilerek “flavonoid” adını almışlardır. 15 karbon atomlu 2-fenilbenzopiran (difenil propan) yapısı ($C_6-C_3-C_6$) gösterirler. Bu yapıları nedeniyle polifenolik bileşikler olarak kabul edilirler. Fenil benzopiran yapısı A, B, C halkalarından meydana gelmiştir. A halkası glikoz metabolizması sonucu oluşan asetil

koenzim A'dan oluşan malonil koenzim A'nın 3 molekülünün kondenzasyonu ile B ve C halkaları ise yine glikoz metabolizması sonucu oluşan şikimik asit üzerinden sinamik asit gibi fenil propanoid bileşiklerinden oluşmuştur (Kahraman ve ark. 2002).

Karbon atomlarının her biri bir numaralandırma sistemiyle numaralandırılır. A ve C halkaları için normal rakamlar kullanılırken, B halkası için “üslü” rakamlar kullanılır. Aşağıda flavonoidlerin temelini oluşturan bir “flavan çekirdeği” görülmektedir. Tüm flavonoid yapılarına bakıldığında bunu veya bunun bir varyasyonu görülür (Markham 1982).



Şekil 1.5. Fenil benzopiran yapısı



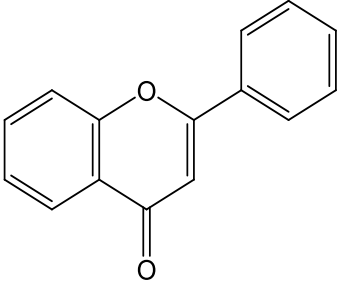
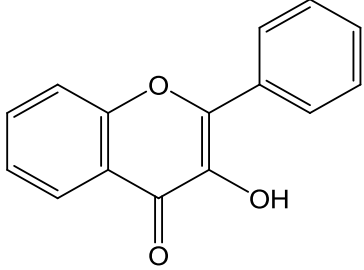
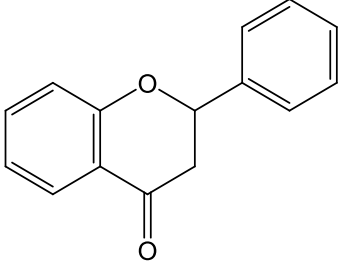
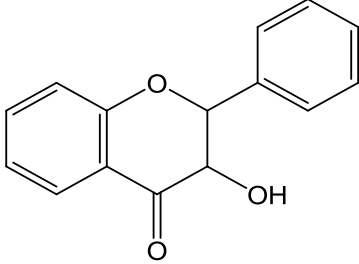
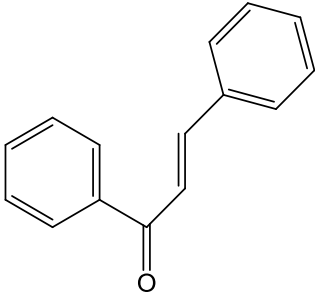
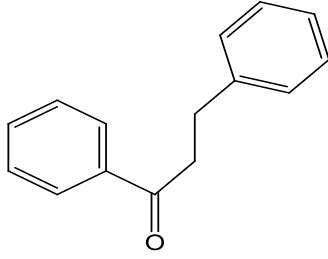
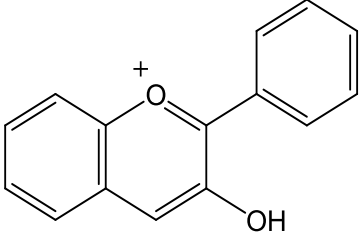
Şekil 1.6. Flavan çekirdeği

Bu kimyasal yapı haritasında, her bir açı noktası bir karbon atomunu gösterir. Noktalar arasındaki çizgiler bitişik atomlar arasındaki kimyasal bağları gösterir. ‘A’ ve ‘B’ halkalarının her biri altı karbon atomunun aromatik halka oluşturacak şekilde bağlanmasından meydana gelmiştir. Her bir noktanın yanındaki sayılar bu yapıdaki “pozisyonlar” olarak adlandırılır. Her bir pozisyonda, fonksiyonel gruplar denilen spesifik küçük atom gruplarının bağlanabileceği bir karbon atomu vardır. A halkası ve B halkası birbirine “üçlü-karbon köprüsü” ile iliştilmiştir. Bir oksijen atomu boyunca olan bu eğri köprü ‘C’ halkasını oluşturur (Markham 1982).

1.2.2.Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Difenil propan iskeleti içeren doğal bileşikler, fenil gruplarının propan zincirine bağlanma pozisyonlarına göre flavonoid, izoflavonoid ve neoflavonoidler olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Bu grupların her biri de çeşitli alt sınıflara ayrılırlar. Flavonoid yapılarında C₃-sisteminin oluşturduğu heterosiklik halka değişik

yükseltgenme derecelerinde bulunabilir. Buna bağlı olarak bilinen flavonoid sınıflarından bazıları Çizelge 1.1 'de verilmiştir (Ay 2010).

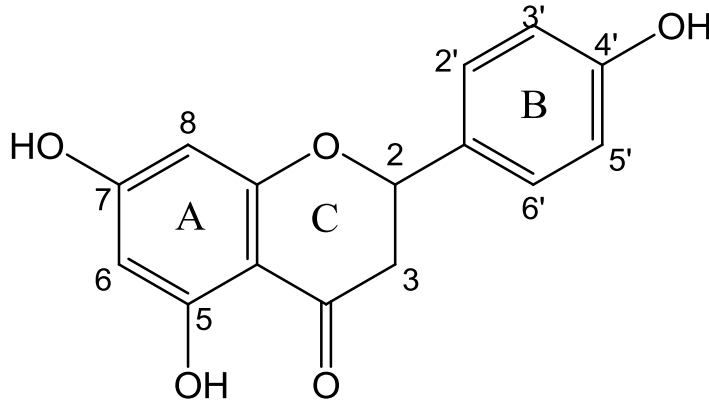
	
Flavon	Flavonol
	
Flavanon	Dihydroflavonol
	
Kalkon	Dihidrokkalkon
	
Antosiyanidin	

Çizelge 1.1. Flavonoid türleri

1.2.3.Flavonoidlerin Tıbbi ve Biyolojik Özellikleri

Flavonoidlerin ilk olarak belirlenen biyolojik özelliği kılcal damar duvarlarına olumlu etkileridir. Bu bileşiklerin kılcal damar sistemine olumlu etkisi, genellikle kan sızdırmanın önlenmesinde, kırılgnlık ve geçirgenliğin ortadan kalkmasında kendini göstermiştir. Flavonoidlerden flavon ve flavonoller, katekinler, leykoantosiyandinler ve flavononların kılcal damarların tedavisinde etkili oldukları tespit edilmiştir. Flavonoidler kan damarlarına etkileri ile birlikte, zayıf kardiyotonik (kalp kuvvetlendirici) maddeler olarak da bilinirler. Flavonoidlerin en önemli özelliklerinden biri de, karaciğer fonksiyonuna olumlu etkileridir. Flavonoidlerin safra salgılanmasını hızlandırdıkları, karaciğerin barbiturat ve arsenik gibi bileşiklere karşı detoksikasyonuna etki ettikleri açıklanmıştır. Bunlardan başka flavonoidlerin antitumöjenik ve antikarsinojenik etkilere sahip oldukları *in vitro* ve *in vivo* şartlarda belirlenmiştir. Ayrıca flavonoidlerin antioksidatif etkileri, virüs, mantar ve memeli enzim sistemlerine etkileri olduğu tespit edilmiştir (Bilaloğlu ve Harmandar 1997).

1.2.4.Naringenin



Şekil 1.7. Naringenin

Naringenin, 4,5,7-trihidroksi flavanon veya 2,3-dihidro-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-4H-1-benzopiran-4-one olarak da adlandırılır. Flavonoidlerin flavanon grubundadır. Yapısında 5, 7 ve 4' pozisyonlarında –OH grubu bağlıdır. Çalışmalar bu maddenin antioksidan, anti alerjik, iltihap önleyici, anti bakteriyel ve anti kanser etkilerinin olduğunu göstermektedir. Naringenin antimikrobiyal özellikleriyle bilinen bal arılarının hazırladığı propolisin ana maddelerinden biridir. Yapısında 3 tane

hidroksil olması, daha az hidroksil içeren diğer flavonoidlere göre antioksidan özelliğini daha kuvvetli olmasını sağlar. Naringenin bir flavanon bileşiği olup doğada bitki çayları olarak bilinen bitkilerin gövdelerinde, yapraklarında, çiçeklerinde, saplarında ve başta greyfurt olmak üzere tüm turunçgillerde bulunur. Bu bitki çayları eczacılığın değişik alanlarında, gıda kimyasında ve biyokimyada kullanılmaktadır. Naringenin son yıllarda tıp alanında da kullanılmaya başlanmıştır. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda mide yaralarında naringenin koruyucu etkisinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca epidemilojikal çalışmalar turunçgil meyvelerinin ya da turunçgil meyve sularının tüketiminin iskemi felci ve akciğer kanserini önleyici etkisi olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalar naringenin ve türevlerinin yüksek kolestrolle beslenen farelerde, kolestrol biyosentezini ve kolestrol esterifikasyonu azaltarak yüksek kolestrolü önlediğini göstermektedir (Bayar 2005).

1.3.DNA

Nükleotit olarak adlandırılan birimlerden oluşan bir polimerdir (Alberts ve ark. 2002). Deoksiribonükleik asit veya kısaca DNA, tüm organizmalar ve bazı virüslerin canlılık işlevleri ve biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik talimatları taşıyan bir nükleik asittir. DNA'nın başlıca rolü bilginin uzun süreli saklanmasıdır. Protein ve RNA gibi hücrenin diğer bileşenlerinin inşası için gerekli olan bilgileri içermesinden dolayı DNA; bir kalıp, şablon veya reçeteye benzetilir. Bu genetik bilgileri içeren DNA parçaları gen olarak adlandırılır.

Kimyasal olarak DNA, nükleotit olarak adlandırılan basit birimlerden oluşan iki uzun polimerden oluşur. Bu polimerlerin omurgaları, ester bağları ile birbirine bağlanmış şeker ve fosfat gruplarından meydana gelir. Bu iki iplik birbirlerine ters yönde uzanırlar. Her bir şeker grubuna baz olarak adlandırılan dört tip molekülden biri bağlıdır. DNA'nın omurgası boyunca bu bazların oluşturduğu dizi, genetik bilgiyi kodlar (Russell 2001).

1.3.1.DNA'nın Yapısı

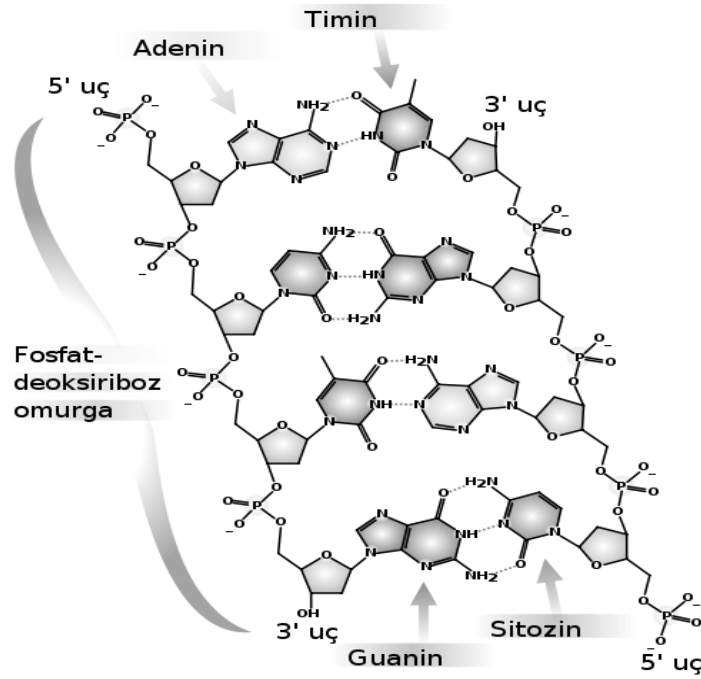
DNA çok sayıda deoksiribonükleotit molekülünün 3'-5' fosfodiester bağı ile kovalent olarak bağlanması sonucu ortaya çıkan bir polimerdir. Fosfodiester bağı ardışık nükleotit şekerlerinden birisinin 5'-hidroksil grubunun, diğerinin 3'-hidroksil grubuna fosfat köprüsü aracılığı ile bağlanmasıyla oluşur. Sonuçta uzun ve düz bir zincir yapısı ortaya çıkar. DNA zincirinin ana çatısını bu deoksiriboz-fosfat iskeleti oluşturur. Bu iskelet boyunca yerleşmiş olan baz dizeleri geleneksel olarak zincirin 5' ucundan 3' ucuna doğru yazılır (Aktipis 1992, Lehninger ve ark. 2000, Champe ve Harvey 1998). Fosfodiester bağı asimetrik olması nedeniyle DNA ipliğinin bir yönü vardır. Çifte sarmalda bir iplikteki nükleotitlerin birbirine bağlanma yönü, öbür ipliktekilerin yönünün tersidir. DNA ipliklerinin bu düzenine antiparalel denir. DNA ipliklerin asimetrik olan uçları 5' (beş üssü) ve 3' (üç üssü) olarak adlandırılır, 5' uç bir fosfat grubu, 3' uç ise bir hidroksil grubu taşır (Berg ve ark. 2002).

Tek sarmallı DNA içeren birkaç virüs dışında, DNA çift sarmallıdır. Sarmalı oluşturan iki zincir ortak bir eksen etrafında dönerek, çift heliks yapıyı oluştururlar. Başka deyişle bir sarmalın 5' ucu diğer sarmalın 3' ucu ile eşleşir. DNA heliksinin en sık rastlanan şekli, klasik "B" şeklindedir. Burada zincirlerin hidrofilik deoksiriboz fosfat ana iskeleti molekülün dış kısmında bulunur. Hidrofobik bazlar ise içe doğru, heliks eksenine dik olarak yerleşmişlerdir. Helikste bu yerleşim düzeni sarmallar arasında bir tane geniş (majör), bir tane de dar (minör) oluk ortaya çıkarır (Hantz ve ark. 2001).

DNA molekülünün iki zinciri, pürin ve pirimidin bazları arasında yer alan hidrojen bağları tarafından bir arada tutulmaktadır. Çift zincirli helikste bazlar heliksin iç kısmında, fosfat ve şeker omurgası ise dış kısmında yer aldığı için heliksin iç kısmı hidrofobik, dış kısmı ise hidrofilik özelliktedir (Ravanat ve ark. 1999). DNA zinciri 22 ila 26 Ångström arası (2,2-2,6 nanometre) genişliktedir, bir nükleotit birim 3,3 Å (0.33 nm) uzunluğundadır.(Mandelkern ve ark. 1981) Herbir birim çok küçük olmasına rağmen, DNA polimerleri milyonlarca nükleotitten oluşan muazzam moleküllerdir. Örneğin, en büyük insan kromozomu olan 1 numaralı kromozom yaklaşık 220 milyon baz çifti uzunluğundadır(Gregor ve ark. 2006). Bu iki uzun iplik sarmaşık gibi birbirine sarılarak bir çift sarmal oluşturur. Nükleotit birimler bir şeker, bir fosfat ve bir bazdan oluşurlar. Şeker ve fosfat DNA molekülünün omurgasını

oluşturur, baz ise çifte sarmaldaki öbür DNA ipliği ile etkileşir. Genel olarak bir şekerle bağlı baza nükleozit, bir şeker ve bir veya daha çok fosfata bağlı baza ise nükleotit denir. Birden çok nükleotidin birbirine bağlı haline polinükleotit denir.

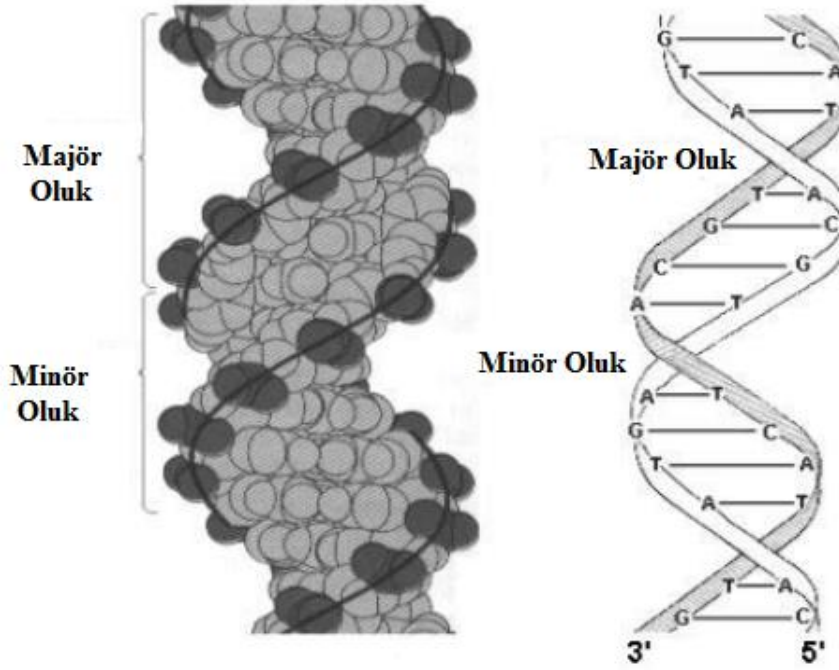
Çift sarmalı DNA heliksi başlıca iki yolla stabilize edilir: nükleotidler arasındaki hidrojen bağları ve aromatik nükleobazlar arasındaki baz-yığın etkileşimleri (Yakovchuk ve ark. 2006).



Şekil 1.8. DNA'nın yapısı

1.3.2. Oluklar

İki sarmal iplik DNA omurgasını oluşturur. Bu iplikler arasındaki boşluklar takip edilerek iki tane hayali boşluk veya oluk daha bulunabilir. Bu oluklar baz çiftlerine bitişiktir ve onlara bağlanmak için bir yer oluşturabilirler. Bu oluklar birbirlerinin tam karşısında olmadıkları için büyüklükleri aynı değildir. Bunlardan büyük oluk (majör oluk) olarak adlandırılanı 22 Å genişliğinde, küçük (minör) oluk ise 12 Å genişliğindedir (Wing ve ark. 1980). Küçük oluğun darlığı nedeniyle bazların kenarlarına erişmek büyük oluktan daha zordur. Bu nedenle, DNA'daki belli baz dizilerine bağlanan, transkripsiyon faktörü gibi proteinler büyük oluktan bazların kenarlarına temas ederler (Pabo ve Sauer 1984).



Şekil 1.9. DNA'daki majör ve minör oluklar (Hantz ve ark. 2001)

1.3.3. Metal Komplekslerin DNA ile Etkileşimleri

Pek çok biyolojik deney göstermiştir ki, kanser hücrelerine zarar veren ve onları bölerek kanserli hücrelerde ölümlere sebep olan etkiler nedeni ile küçük moleküller ve DNA arasındaki etkileşimleri kullanmak amacı ile geliştirilen kanser ilaçlarının hücre içi birincil hedefi DNA'dır. Dolayısıyla bileşiklerin DNA ile bağlanımlarının mekanizmalarını araştırmak önemlidir ki bunlar da diğer araştırmalara kaynak sağlar ve daha az zehirli ve daha etkili ilaçların geliştirilmesinde fayda sağlar (Li ve Yang 2009).

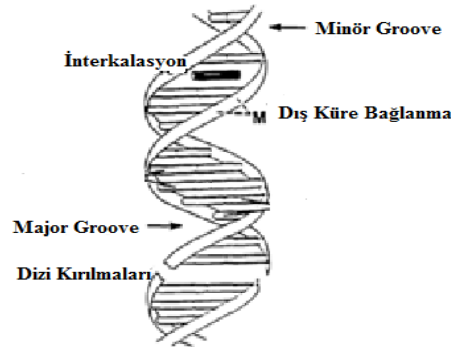
Yapılan çalışmalar sonucunda çok dişli aromatik ligandlar içeren geçiş metal kompleksleri ile DNA arasındaki etkileşimler daha çok dikkate alınmaya başlanmıştır. Bunun nedeni de onların yeni terapötik ajanlar ve fotokimyasal özellikleri sayesinde DNA yapısı ve konformasyon potansiyel problemleri olarak olası kullanılabilirlikleridir. DNA'nın spesifik sekansları ile bağlanan ve etkileşen küçük komplekslerin tasarlanması önemli hale gelmektedir. DNA'nın hedef bölgelerini spesifik olarak bütünlüklü anlamak sadece yeni kemoterapiler geliştirmek için değil, aynı zamanda kimyagerlerin DNA

probundaki yeterlilikleri geliştirmek ve yüksek hassasiyetli diagnostik ajanlar geliştirmeleri için de öncülük edecektir. Geçiş metal kompleksleri de bu amaçlara yönelik ön planda kullanılmaktadır (Wang ve ark. 2006).

Asit hidrazitler ($R-CO-NH-NH_2$), ona uygun olan Schiff bazının bir sınıfı olan arilhidrazonlar, ($R-CO-NH-N=CHR'$), ve yaşamsal sistemde yer alan geçiş metali iyonları ile şelatlaşma modlarına bağlı olarak önemli bir ilgi odağıdır. Arilhidrazonların koordinasyon bileşikleri enzim inhibitörleri olarak hareket ettikleri ve bunların farmakolojik uygulamalarında kullanışlı oldukları raporlanmıştır (Xu ve ark. 2008).

DNA ile hidrazonlar ve onların geçiş metal kompleksleri ile DNA etkileşim çalışmaları hidrazonların farmakolojilerini daha iyi anlamamız için önemlidir. (Li ve ark. 2007) Pek çok küçük molekül DNA ile etkileşir. Bu etkileşimler önemlidir, çünkü DNA replikasyonunu etkilerler ve DNA'daki baz sekansının elde edilmesinde ve DNA yapısının anlaşılmasında rol oynarlar. Bazı etkileşimler ise non spesifiktirler, örneğin nükleik asit yapılarının Na^+ ve Mg^{+2} iyonları tarafından elektrostatik etkileşimler yoluyla stabilizasyonu. Pek çok etkileşim türü bulunmaktadır. Şekil 1.10 metal iyon-DNA etkileşim bölgelerini ve DNA'ya olası bağlanma modlarını göstermektedir. Metal kompleksler ve DNA arasındaki etkileşimler aşağıdaki Şekilde zetlenebilirler: (Aslanoğlu 1997).

1. İ Küre Bağlanma (Inner Sphere Binding)
2. Dış Küre Bağlanma (Outer Sphere Binding)
3. İnterkalasyon
4. Dizi Kırılmaları (Strand Breakage)



Şekil 1.10. Moleküllerin DNA'ya bağlanma modları ve yerleri (Aslanoğlu 1997)

1.3.3.1. İç Küre Bağlanma

Bu etkileşim modu metal kompleksler ile nükleik asit bazları arasında kovalent bağlantı formasyonları içermektedir. Ağır metal içeren çok sayıda kompleks kovalent olarak DNA bazlarına bağlanmaktadır. Civa ve gümüş gibi çok sayıda akua metal iyonları da DNA bazlarına kovalent olarak bağlanmaktadır. Bu etkileşimde Hg, heliksi destabilize etmez. Bunun açıklaması da hidrojen bağlarının timin baz (T-Hg-T) ile çok güçlü çapraz bağlar ile formlanan Hg tarafından ikame edildiği gerçeğidir. Cu(II) ve Ag(I) iyonları da benzer davranırlar. Cu(II) timin ile çapraz bağlar kurar ve Ag(I) de G-C zengin bölgelerine bağlanarak heliksi stabilize eder. Ayrıca bilinmektedir ki Cu(II) düşük iyon konsantrasyonunda bile nükleer bazlar ile direkt bağ kurabilmektedir (Aslanoğlu 1997).

1.3.3.2. Dış Küre Bağlanma (Elektrostatik etkileşimler)

Pozitif yüklü iyonlar negatif yüklü DNA heliksinin omurgasıyla; elektrostatik etkileşimle veya oksijen atomları yardımıyla fosfata koordinasyonla etkileşim eğilimindedirler. Heliksin toplam yükü, kararlılık ve konformasyon etkisi ile düşmektedir. Metaller ile fosfat gruplarının bağlanması genellikle çift heliksi stabilize etmektedir (Aslanoğlu 1997).

Geçiş metal iyonlarının DNA ile etkileşimleri konusunda 1968 yılında Eichhorn iki ana bağlanma biçimini öne sürdü. Bu bağlanmalar elektron donör grupları ve bazlar arasındaki etkileşimler ile negatif yüklü fosfat omurgasıyla harici birleşmeydi. Fosfat omurgasını etkileyen öncelikli faktör; molekül yüküyle birlikte elektrostatik etkileşimler, ligand hidrofobikliği ve toplam iyon büyüklüğüdür (Eichhorn ve Shin 1968, Richards ve Rodgers 2007).

Cu(II) < Cd(II) < Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Co(II) < Mg(II) serisinde fosfat grubuna bağlanma eğilimi soldan sağa doğru artmaktadır. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ gibi inert metal-amin kompleksleri dış küre bağlanma yoluyla nükleik asitler ile etkileşirler ve ana reaksiyonun elektrostatik etkileşim olduğu düşünülmektedir. Heliks yapısı ayrıca direkt olarak fosfat veya su molekülleri yoluyla hidrojen bağları ile de stabilize edilebilir. Bu tür etkileşimler nükleik asitlerin stabilizasyonunda çok etkilidirler (Aslanoğlu 1997).

Bağlanım genellikle spesifik değildir ve direkt olarak gözlemlemek zordur. Tipik olarak dolaylı bağlanımlar tespit edilebilirler, örneğin omurga konfigürasyonundaki değişim gibi (Skauge 2006).

DNA sarmalı hem yapısını hem de fonksiyonlarını etkileyen negatif yüklü fosfat grupları içermektedir. Floresan bileşik çift sarmala dış bağlanma ile bağlandığında genellikle karşı iyonları uzaklaştırır. Bunun sonucunda DNA yapısında ayrılmalar gerçekleşebilir. Bu tür etkileşimler genellikle seçici değildir (Gökoğlu ve ark. 2009).

1.3.3.3. Groove Bağlanma

Bu bağlanma modu; molekülün, DNA heliksinin baz çiftlerinin arasında direkt hidrojen bağları ile bağlanmasıdır. Groove bağlanmalar iki şekilde gerçekleşir: minor ve major groove bağlanma. Genel olarak küçük moleküller minör oluklar üzerinden bağlantı gerçekleştirirken, büyük moleküller ise majör oluklar üzerinden bağlanırlar (Aslanoğlu 1997).

Groove bağlanıcı moleküller genel olarak hilal şekilli moleküllerdir ve hilalin iç kısımlarında da hidrojen bağlı N-H grupları vardır. Bu N-H grupları G:C baz çiftinden ziyade A:T baz çiftiyle hidrojen bağı yapar. Bunun sebebi elektrostatik potansiyel daha derin olduğundan ve sterik engel daha az olduğundan dolayıdır. Buna ilaveten, bazı groove bağlanıcı moleküller aynı zamanda elektrostatik bağ kurmak için katyonik yüklere de sahiptirler (Aslanoğlu 1997, Marrington ve ark. 2004).

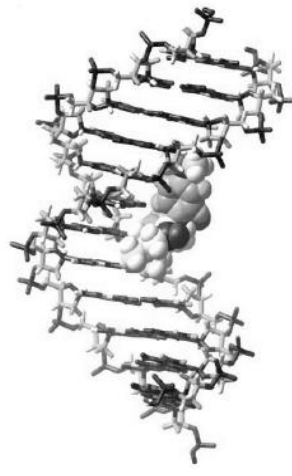
Proteinler birincil olarak major groove etkileşimleri tercih ederken, küçük moleküller genellikle minor groove bağlanma gösterir. İnterelasyon ile bağlanan yapılardan farklı olarak groove bağlayıcılar DNA yapısında belirgin bir değişime yol açmaz. Minor groove bağlayıcılar genellikle yarım ay şeklinde katyonik ligandlardır (Gökoğlu ve ark. 2009).

Minor groove bağlanan moleküller tipik olarak rotasyonel serbestliğe izin veren tekli bağ ile bağlanan furan, pirol veya benzen gibi basit aromatik halkalar dizisi içerir. Bu da bileşikleri uygun bir sarmal ile beraber hidrojen bağları, elektrostatik etkileşim ve Van der Waals yoluyla etkileşen minör groove ile helikal oluşuna uyum sağlar hale getirir (Aslanoğlu 1997).

Ligand, oluğun dar duvarları arasına oturur ve hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri ile stabilize olur. Minör oluklar ayrıca tam olarak uyamayan ligandlar ile de bağdaşabilmek için belli bir esnekliğe sahiptirler. Minor groove bağlanıcılar tipik olarak minör oluğun eğimine uyum sağlayan uzatılmış yapılardır (Skauge 2006). Minör oluktan bağlanan moleküller DNA yapısını pek değiştirmezler. Mesela DNA'nın sağa ve sola çevrilmesini ya hiç etkilemezler ya da çok az etkilerler. Benzer şekilde DNA yönelimi üzerinde de çok az etkileri vardır (Marrington ve ark. 2004).



Şekil 1.11. Minör groove bağlanma
(Shaikh ve Jayaram 2011)



Şekil 1.12. Majör groove bağlanma
(Rajendran ve Nair 2006)

1.3.3.4. İnterkalasyon

İnterkalasyon bir molekül veya grubun iki molekül veya grubun arasına tersinir şekilde girmesidir. DNA enterkalasyonu ve grafit enterkalasyonu bunun örneklerindedir. Ligandlar çoğunlukla çok halkalı, aromatik ve düzlemseldir ve bu yüzden laboratuvarında nükleik asitlerin boyamakta iyi işlev görürler. Üzerlerinde çok çalışılmış olan DNA enterkalatörleri arasında etidyum bromür, proflavin, daunomisin, doksorubisin, ve talidomit sayılabilir (Richards ve Rodgers 2007).

İnterkalatörler genellikle iki komşu baz arasına girerek DNA heliksinine entegre olan aromatik halka sistemlerine sahiptirler. Bu da bazlar ve lokal çözümler arasındaki mesafenin artmasına neden olur. Sıklıkla yığın, heliksin geri kalanından az

miktarda etkilenmektedir. İnterkalasyon yığınlama etkileşimleri ile stabilize edilir, örn. Aromatik halkalar arasındaki π - π etkileşimleri gibi (Skauge 2006).

Leonard Lerman ilk defa 1961'de, katyonik, düzlemsel, çok halkalı aromatik sistemler arasında etkileşimin mekanizması olarak enterkalasyonu önermiştir. Enterkalasyonun bir çalışma biçimi şöyledir; sulu bir çözeltide katyonik enterkalatör, elektrostatik olarak polianyonik olan DNA tarafından çekilir. Enterkalatör iyon, DNA'ya her zaman bağlı durumda olan bir sodyum veya magnezyum katyonu ile yer değiştirir ve DNA'nın dış yüzeyi ile zayıf bir elektrostatik bağ kurar. Ligand, sonra bu hidrofilik konumdan baz çiftleri arasındaki hidrofobik ortamın içine kayabilir. DNA molekülünün çözeltideki moleküllerle çarpışmalardan absorpladığı enerji, baz çiftlerinin kısa süreli olarak açılmalarını sağlar, geçici bir aralanma sırasında enterkalatör oluşan boşluğa girebilir.

Bir enterkalatörün baz çiftleri arasına girebilmesi için DNA'nın kısmen çözülerek baz çiftleri arasında yer açması gerekir. Çözülmenin derecesi enterkalatöre bağlıdır, örneğin etidyum katyonu (sulu çözeltide etidyum bromürün iyonik şekli) DNA'yı 26° burarak açar, buna karşın, proflavin onu 17° bir açıyla burgusunu açar. Bu açılma baz çiftlerinin ayrılmalarına veya bir baz çiftinin öbürüne göreceli olarak "yükselmesine" neden olur, öyle ki DNA'da 0,34 nm (3.4 Å)'lik bir aralık oluşur. Bu açılma DNA molekülünde yerel yapısal değişikliklere neden olur, DNA ikili sarmalının uzaması veya baz çiftlerinin burulması gibi.

Enterkalatör bağlanmasından kaynaklanan DNA'daki yapısal değişim işlevsel değişimlere yol açar. Çoğu zaman, transkripsiyon, DNA ikileşmesi ve DNA tamir işlemleri engellenir, bu yüzden DNA enterkalatörlerinin etkili mutajenlerdir. Mutajen olmalarından dolayı DNA enterkalatörleri genelde kanserojendir, örneğin aflatoksin B₁'in 8,9 ekso (ama endo değil) epoksiti, proflavin veya kuinakrin gibi akridinler veya etidyum bromür.

DNA enterkalatörleri bu nedenle kemoterapide, hızla büyüyen kanser hücrelerinde DNA ikileşmesini engellemekte kullanılır (Richards ve Rodgers 2007).

1.4. Polimerler

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere, monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (Baysal 1981).

20. yüzyılın başlarında, yapay polimerik maddeler ilk kez çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde elde edilmeye başlanmıştır. Ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925–1935 yıllarında bulunabilmiştir. Yüksek polimerler kovalent bir yapı göstermektedirler (Top 2004).

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminden önce insanlar, giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten gibi doğal liflerden sağlamışlar; günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemeleri çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır (Saçak 2002).

1930'lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin insanların yaşamını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir (Saçak 2002).

1.4.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül),
- b. Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay),
- c. Organik ya da anorganik olmalarına göre,
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre,
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler),
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer),
- g. Sentezlenme şekillerine göre,

Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler. Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı

kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Alternatif kopolimer
-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-	Random (Rastgele) Kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-	Blok Kopolimer
A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A B-B-B-B-B-B-B-B	Graft (Aşı) Kopolimer

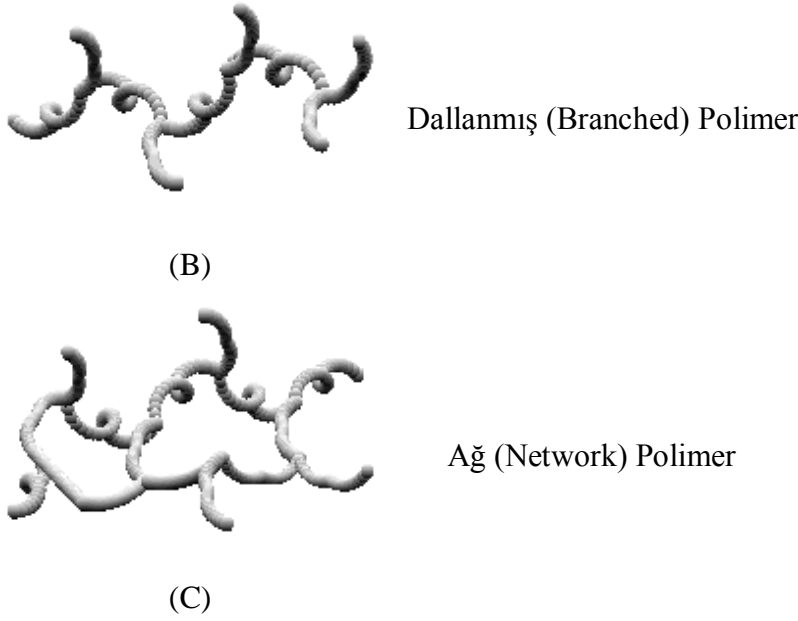
Çizelge 1.2. Zincir yapısına göre polimer türleri

Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur (A). Graft kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (B). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar (C). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani yukarıda bahsedilen termosetting polimerler grubuna girerler (Tanrısever 2012).



Doğrusal (Lineer) Polimer

(A)



Şekil 1.13. Polimerlerde dallanma türleri (Tanrısever 2012)

1.4.2. Polimerlerin Sentezlenmesi

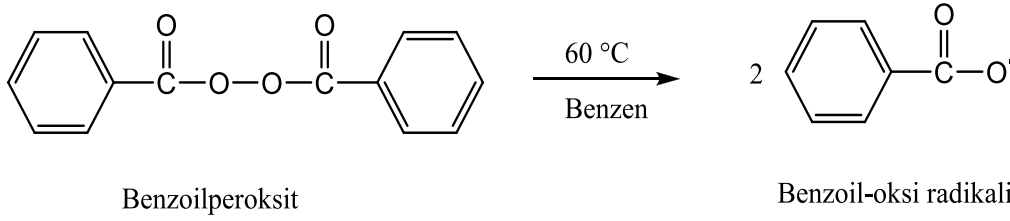
Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; katılma (zincir) polimerizasyon, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın maddeler bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirine katılırlar (Saçak 2002).

1.4.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma, zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleriyle meydana gelmektedir (Top 2004). Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. (Saçak 2002). Zincir taşıyıcısı bir iyon (bu anyon ya da katyon olabilir) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, çoğunlukla

katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşmaktadır. Bu serbest radikal, birincil monomerinin çifte bağıyla reaksiyona girip monomere katılarak yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal vermektedir. Böylece çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılıp, en sonunda da iki serbest radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülleri oluşturmaktadır (Top 2004).

Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikal verecek şekilde bozunurlar.



Şekil 1.14. Benzoil peroksidin bozunma reaksiyonu

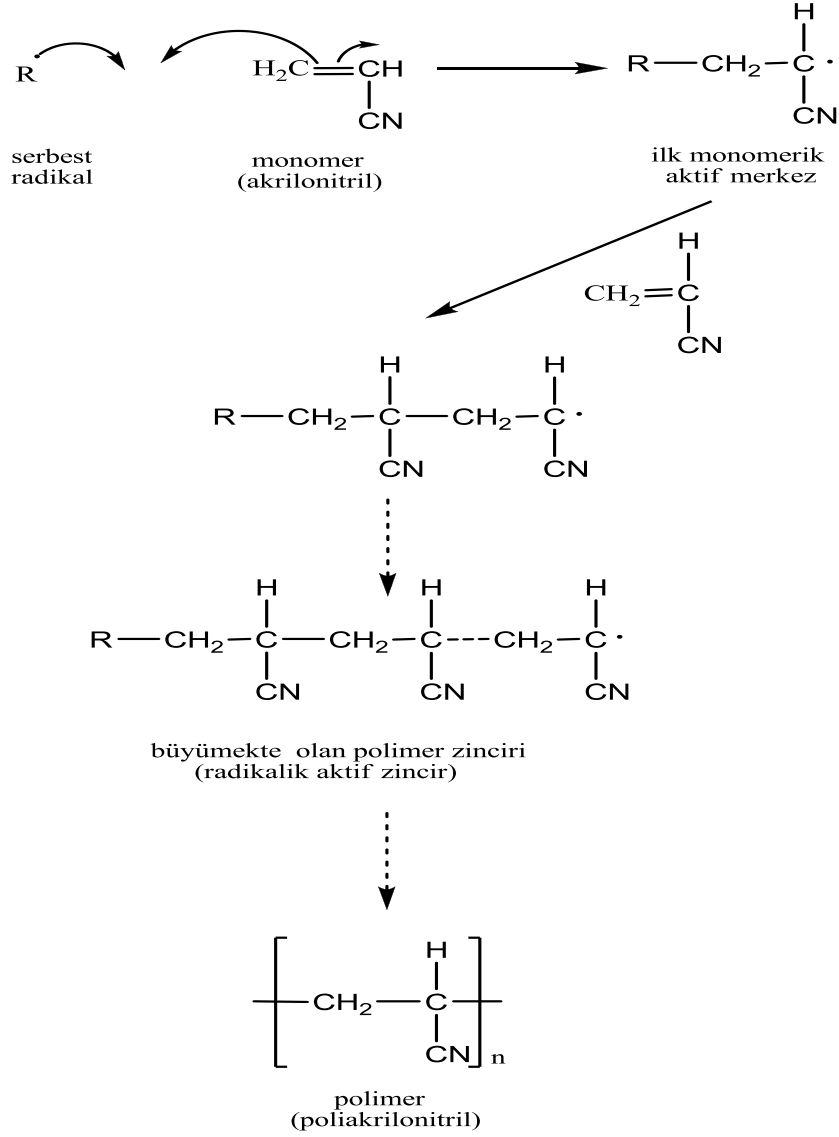
Benzoil oksi radikali daha sonra, monomerin π elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur.

Zincir polimerizasyonları iyonik ve radikal zincir reaksiyonları olmak üzere başlıca iki ana grupta toplanabilir (Deligönül 2006).

1.4.2.2. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemi başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer

zincirinin büyümesine neden olurlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır (Kazancı 2010).



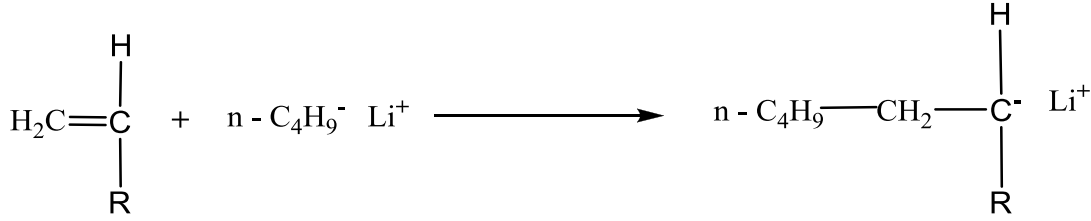
Şekil 1.15. Radikalik katılma polimerizasyonu

1.4.2.3. İyonik Zincir Polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüeyebilir. Bu tür polimerizasyonda çifte bağım etrafındaki substitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı

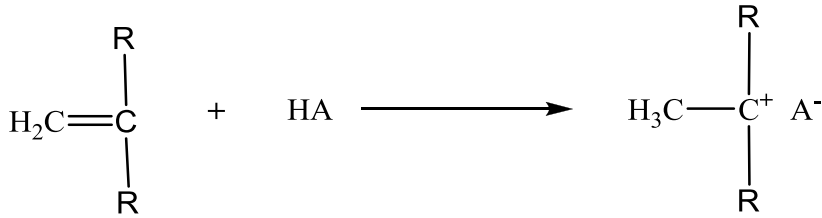
oluşur. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, substitüe gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. İyonik polimerizasyonlarda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerlemektedir (Top 2004).

Anyonik Polimerizasyon: Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilat, etilakrilat, vinildenklorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler (Çiğdem 2005).



Şekil 1.16. Anyonik katılma polimerizasyonu

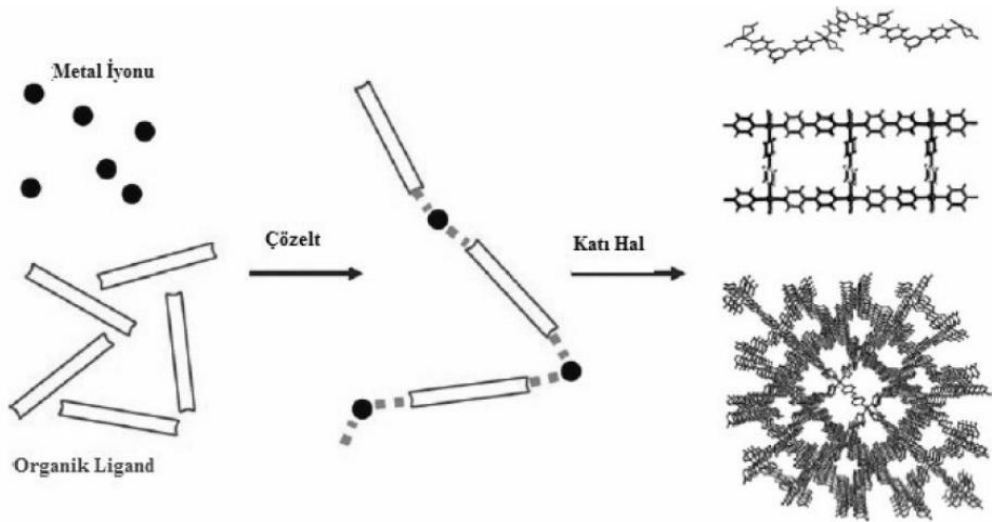
Katyonik Polimerizasyon: Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak, stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler (Çiğdem 2005).



Şekil 1.17. Katyonik katılma polimerizasyonu

1.4.2.4. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerleri koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan meydana gelen metal iyonu ve organik ligandların oluşturduğu sistemlerdir. Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin (stereo spesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılmasıdır. Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonu dışında iyonik polimerizasyon yöntemi de belli stereo düzende polimerler verebilmektedir. Radikal polimerizasyonda, polimer taktisitesi kontrol edilemez ve her zaman analitik polimerler elde edilebilir. Koordinasyon polimerizasyonuna stereo spesifik polimerizasyon, bu yöntemle elde edilen polimerlere ise stereo spesifik polimer denir. Koordinasyon bileşikleri metal-organik ağı olarak da adlandırılırlar. Koordinasyon polimerleri katı halde düzenlenmiştir. Oluşan bloklar koordinasyon etkileşimleri veya zayıf etkileşimlerle (hidrojen bağı, π - π etkileşimleri ya da van der Waals etkileşimleri gibi) çözelti içindeki küçük birimlerle etkileşirler. Aynı etkileşimler koordinasyon polimerlerinin kendi kendine birleşerek (Şekil 1.18) büyümesinden sorumludur (Deligönül 2006).



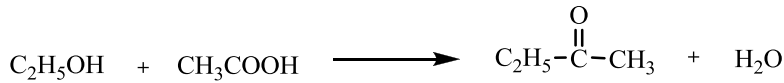
Şekil 1.18. Koordinasyon polimerizasyonu (Deligönül 2006)

1.4.2.5.Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon

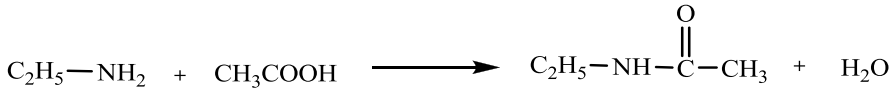
Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir (Saçak 2010).

H₂O, NH₃, CO₂ ve N₂ gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla oluşan tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir. Kondenzasyon polimerizasyonunda iki ya da daha çok fonksiyonel grup bulduran moleküller arasından küçük bir molekül ayrılmasıyla önce dimer oluşur. Sonra trimer, tetramer... şeklinde zamanla bağlanan birim sayısı ve dolayısıyla molekül ağırlığı artar. Bu polimerizasyonda monomerik maddelerin polifonksiyonel olması gerekir. Katılma polimerizasyonundan farklı olarak bu reaksiyonda zamanla polimerin molekül ağırlığında artış gözlenir. Polimerizasyonda -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller arasında esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar oluşurken su gibi küçük bir molekül ayrılır. Ancak poliüretanların eldesi ve ε-kaprolaktam halkasının açılmasıyla naylon-6'nın oluşumunda monomerlerin katılması esnasında aradan küçük bir grup ayrılmaz. Bununla beraber bu reaksiyonlar da “kondenzasyon polimerizasyonu” içerisinde değerlendirilir (Koça 2009).

Esterleşme

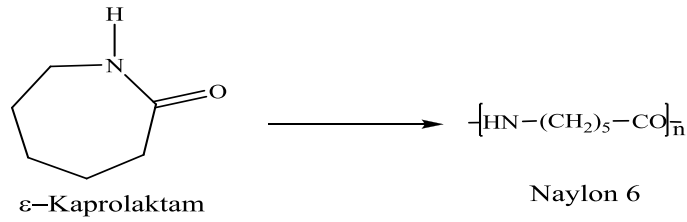
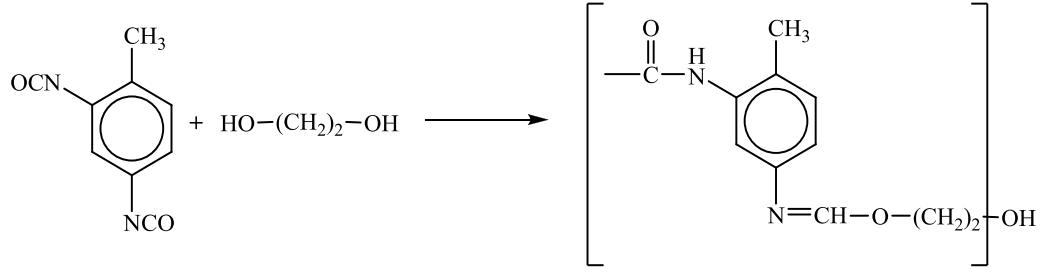


Amidleşme



Poliüretan Oluşumu

Şekil 1.19. Esterleşme, amidleşme, poliüretan ve naylon-6 oluşumu



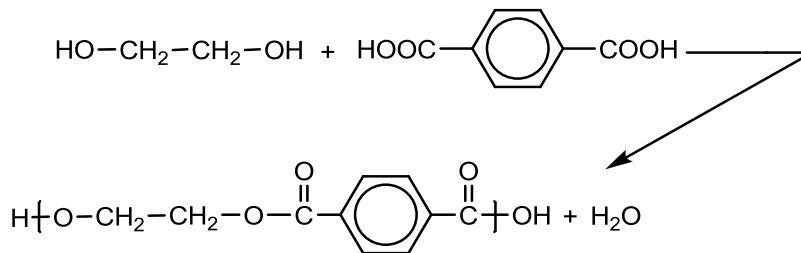
Şekil 1.19. Esterleşme, amidleşme, poliüretan ve naylon-6 oluşumu (devamı)

Polikondenzasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı yükseltilir. Bu tür reaksiyona girecek fonksiyonel gruplar eşdeğer miktarda kullanılmazsa yüksek molekül ağırlıklarına çıkılamayabilir.

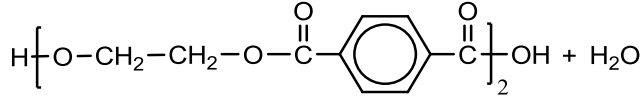
Polikondenzasyon reaksiyonları kontrollü olarak durdurulabilir. Bu amaçla soğutma yapılabilir. Ancak, tekrar ısınma durumunda reaksiyonun kaldığı yerden devam edeceği göz önünde bulundurulmalıdır (Koça 2003).

Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu durum polietilenfталat poliesterlerinin oluşma mekanizması üzerinde gösterilirse,

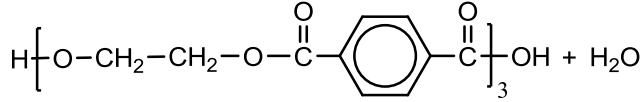
I. aşamada; bir dimer oluşur.



II. aşamada; bu dimer iki yönde reaksiyona sokulur, bir trimer ve tetramer oluşur.



III. aşamada; trimer, tetramer, monomer ve dimerler birleşerek bir pentamer, heksamer ve oktamer oluşur.



Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama mol kütlesi yaklaşık 10000'e ulaşıncaya, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Yukarıdaki örneklerde görüleceği gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir.

Bu zamanda oluşan polimerlerin molekül ağırlığı 5 000-10 000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondenzasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir (Çetiner 2005).

1.4.3.Katılma ve Basamaklı Polimerizasyon Arasındaki Farklar

Basamaklı ve zincir polimerizasyonlarına bakıldığında bu ikisinin mekanizmaları arasında önemli farklılıklar görülmektedir. Örneğin basamaklı polimerizasyonda, ortamdaki herhangi iki molekül türü reaksiyona girip, monomer daha reaksiyonun başında tükenirken; zincir polimerizasyonlarında monomer yalnızca büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılıp, monomer konsantrasyonu reaksiyon boyunca giderek azalma göstermektedir. Bunun yanında, basamaklı polimerizasyonlarda, yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için reaksiyon süresinin uzun olması gerekirken, zincir polimerizasyonlarında reaksiyon süresinin uzun olması durumunda reaksiyon verimi artmakta fakat molekül ağırlığında önemli bir gelişme gözlenmemektedir. Yine basamaklı polimerizasyonlarda, reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlığının sürekli artış göstermesi ve reaksiyonun herhangi bir

aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımının bulunmasından dolayı zincir polimerizasyonlarından farklılıklar göstermektedir. Çünkü zincir polimerizasyonlarında polimer, monomerlerin aktif merkezlere ardı ardına hızla katılmasıyla bir anda oluşmakta ve polimerlerin molekül ağırlığı uzun reaksiyon süresinde değişme göstermemektedir. Bunun yanında reaksiyon karışımında her türlü madde değil, yalnızca monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda da büyümekte olan radikal zincirleri bulunmaktadır (Deligönül 2006).

1.4.4.Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Temel Özellikleri

Oksidatif Polikondenzasyon reaksiyonlarının aşağıdaki özelliklerine göre, katılma polimerizasyonuna ve polikondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır.

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerle birlikte küçük moleküllü maddeler de (H₂O, HCl) oluşur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında elektron veren süstitüentler reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkilenmez.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur (Özbülül 2006).

1.4.5.Oligofenoller

Oligofenoller, poliarilenlerin oksitürevleri olup, makromolekülleri konjüge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi π -bağ elektronlarının kayması sonucu rezonans enerjisinin azalmasıyla başlar. Bu sebepten oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, elektrik yarıiletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel

niteliklere sahiptirler. Poliarilenlerden farklı olarak oligofenoller çeşitli kimyasal reaksiyonlara sokulur, imal teknolojisi için önemli olan erime ve çözünme özelliğine sahiptirler. Oligofenollerin yapışkanlık özelliği de onların teknikte kullanımı için çok önemlidir (Karakaplan 2008).

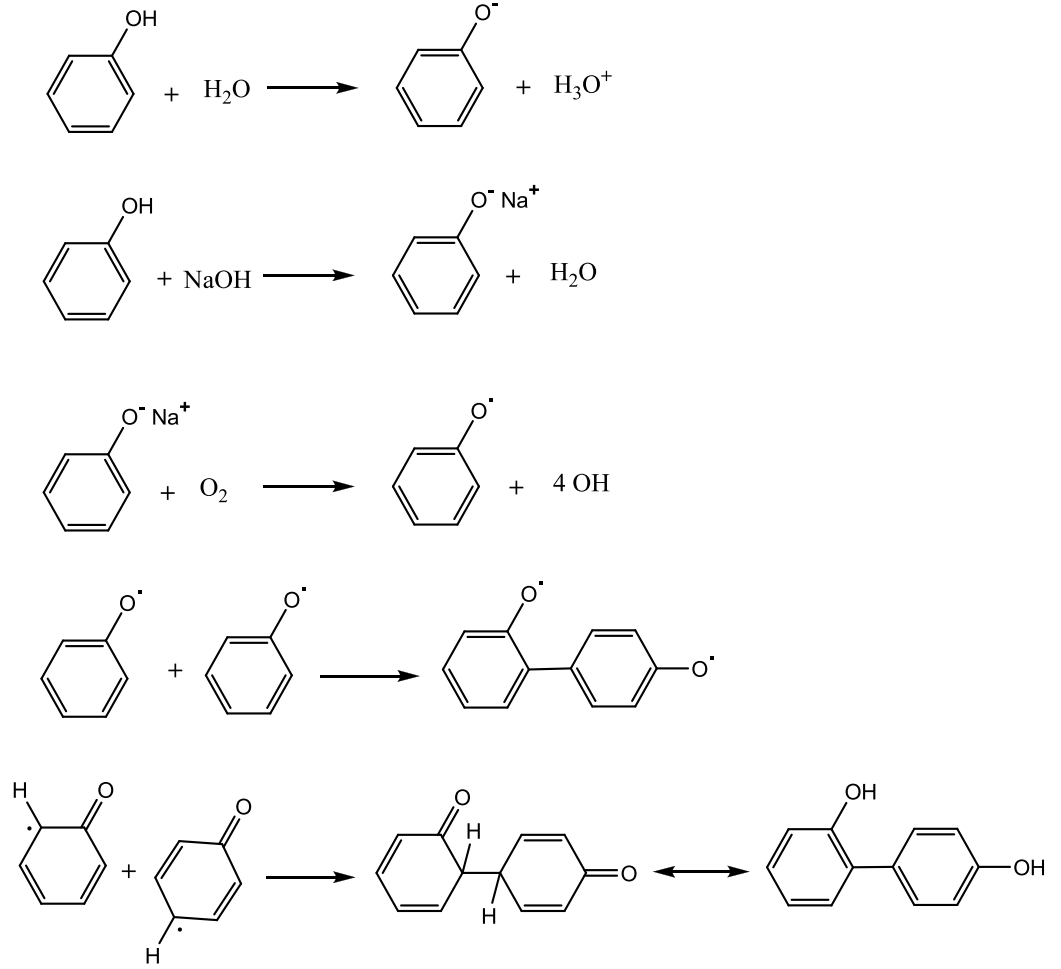
Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, hekzametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

Oligofenoller günümüzde başlıca üç yöntemle sentezlenirler;

- Kinonların polimerizasyonu ve polikondenzasyonu reaksiyonu ile
- Fenollerin polikondenzasyon reaksiyonu ile
- Fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile

Oligofenollerin sentez yöntemlerinin hazırlanmasında ve sentezinde en önemli reaksiyon fenollerin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon fenollerden hidrojenin oksitlendiricilerle kopması sonucu oluşan aktif mono ve diradikallerin katılmasıyla yürümektedir. Yapılarında yüksek aktifliğe sahip -OH grubu içermelerinden dolayı fenoller; aromatik hidrokarbonlardan farklı olarak hayli yumuşak şartlarda oksidatif polikondenzasyona sokulurlar. Örneğin; benzen ve toluenin oksidatif polikondenzasyona uğraması için büyük miktarda çok aktif katalizörlerden Lewis asitlerinin $AlCl_3$, $TiCl_3$, $FeCl_3$ ve yüksek oksidatif polikondenzasyona sahip oksitlendiricilerden $CuCl_2$, $FeCl_3$, $MoCl_5$ kullanımı gerekiyorsa fenollerin oksidatif polikondenzasyonu O_2 gibi yumuşak oksitlendirici ile de mümkündür (Özbülbül 2006).

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden diğer aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarına katılırlar. Fenoldeki O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten -OH grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 1.20'de verilmiştir (Koça 2009).



Şekil 1.20. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması (Koça 2009)

Mekanizmanın 1. aşamasında, fenoller suda çözünürken, çözücü moleküllerinin etkisi ile iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması, 2. aşamada bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat anyonu meydana gelir. 3. aşamada fenolat iyonları, oksitlendiricilerin etkisi ile fenoksi radikaline dönüşür. 4. aşamada fenoksi radikalleri birbirleri ile katılarak difenoksi radikaller oluştururlar. Fenoksi radikaller üç mezomer şekilde olur. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduğundan 5. aşamada 2 ve 3 mezomerleri birbirleri ile katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Daha sonraki aşamada difenoller oksitlenerek fenolil fenoksi radikallere dönüşürler, bu dimerik radikaller sonraki aşamalarda birbirleri ile ve fenoksiradikalleri ile katılarak, trimer ve tetramere ve de oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun sonucunda oligofenoller oluşur.

Günümüzde fenolün, krozelün, naftollerin, aminofenollerin, hidrokinon, katekol, rezorsinol ve oksikinolinin oligomerleri sentezlenmiştir. Fenoller, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler:

Fenol < p-kresol < oksikinolin < α -naftol < β - naftol < katekol < rezorsinol <hidrokinon
Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Difenoller, oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller, yüksek aktifliklerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler; organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir.

Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık bir yapıya sahiptirler.

Sodyum hipoklorit, oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksitlendiricidir. Çünkü onun varlığında yüksek verimle ve saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70-90 °C' de gerçekleşir. Ancak, sodyum hipoklorit reaksiyonunda atık olarak NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve en saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de % 0.5 Fe(II) varlığında reaksiyonun 35-40 °C' de yürüebilmesidir (Mart 2002).

Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir. Hava, ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonlarda atık meydana gelmez. Fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında çözücü olarak, apolar çözücüler, dioksan, tetrahidrofuran ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü ise sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonun da ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve bu bileşiklerin halojen türevleri kullanılır (Mart 2002).

1.4.6.Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını

belirtmek için çeşitli fiziksel yöntemler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir.

Sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. M_n , bir polimer örneğinde bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

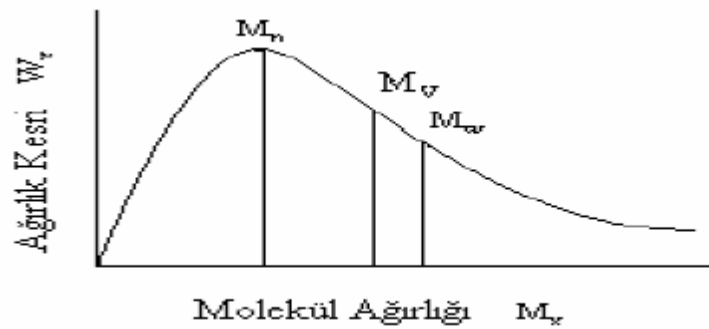
Kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w), ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

Viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v), viskozite ölçümlerden elde edilir (Özbülül 2006)

Z-ortalama mol kütlesi (M_z), çok yaygın kullanılmayan bu ortalama değeri tayin etmek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmaktadır.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) veya polidisperslik indeksi (PDI) olarak tanımlanan M_w/M_n oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir (Saçak 2002).

Heterojen (polidispers) bir polimer için $M_w > M_v > M_n$ olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür.



Şekil 1.21. Polimerlerde molekül ağırlığı tayini (Karakaplan 2008)

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi olarak tanımlanan M_w/M_n dağılım eğrisinin genişliği üzerinde bilgi sağlar (Karakaplan 2008).

Tek dağılımlı olan bir polimer için $M_n=M_w=M_z$ olur. Diğer polimerler için (çok dağılımlı) $M_n<M_w<M_z$ şeklindedir. Eğer polimer örneği için bir molekül ağırlığı dağılımı çizer ve anlatılan ortalama molekül kütlelerini grafik üzerinde işaretlersek ağırlıkça ortalama molekül kütlesi dağılımın yüksek molekül kütleli kısmında ve sayıca ortalama molekül kütlesi ise dağılımın düşük molekül kısmına yakın olur (Teraoka 2002).

Eğer tüm polimer molekülleri aynı molekül ağırlığında ise, tüm molekül ağırlığı ortalamaları aynı olur. Bu pratikte yapay polimerler için geçerli değildir. Polimerler, bir polimerin molekül ağırlığı dağılımı genişliğinin ölçüsü olan molar ağırlık dağılımı kavramını kullanırlar. Bu ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranıdır. Molar ağırlık dağılımı 1'e yaklaştıkça molekül ağırlığı dağılımı daralır.

$$M_{WD} = M_w / M_n \text{ 'dir}$$

$M_w / M_n > 1$ ise polimer örneği polidispers,

$M_w / M_n = 1$ ise polimer örneği monodispersdir.

Molar ağırlık dağılımının dar olması polimerin bazı özelliklerini homojenleştirir. Örneğin polimerin sertliğini, uzamaya karşı direncini, ısı ve kimyasal direncini artırır ve çözünürlüğünü azaltır. Bunun sebebi polimer kütlesi içinde bulunabilecek kısa zincirlerin plastikleştirici etkisi yaparak polimerin kristalinliğini azaltmasıdır. Tüm zincirler aynı boyda olursa bu etki olmayacak, polimer en iyi şekilde kristalleşecektir. Molar ağırlık dağılımı genişledikçe polimer örneğinin de her türlü özelliği de heterojenleşecektir. Molar ağırlık dağılımı grafiğinde bir polimer örneğindeki polimer moleküllerinin gerçekte kaç tanesinin ortalama molekül ağırlığına sahip, kaçının daha ağır, kaçının daha hafif olduğu görülür (Topuzoğulları 2006).

1.5.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, katıların en ilginç ve önemli sınıfını oluşturur. Bunlar, metallere yalıtkanlara uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir olaylar zinciri sergilerler ve geniş uygulama alanına sahiptirler. Özdirençleri, iletkenlerle (10^{-6} ohm.cm) yalıtkanlar (10^{14} – 10^{20} ohm.cm) arasında kalan ve 10^{-2} – 10^{-9} ohm.cm aralığında olan yarıiletkenlerde, sıcaklık arttıkça iletkenlik arttığı halde, iletkenlerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalır. Mutlak sıfırda (0 K'de) yarıiletkenler iyi bir yalıtkan haline gelirler (Kittel 1996). Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri katkılama, ısıl işlem, optik uyarma gibi çeşitli yöntemlerle değiştirilebilir. Dolayısıyla yarıiletkenler transistör, diyot, dedektör gibi birçok aygıtta kullanılır. Katıların bant teorisi, yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özelliklerini büyük bir başarı ile açıklar. Saflık derecesi yüksek olan bir yarıiletkende 0 K'de valans bandındaki tüm yörüngeler dolu ve iletim bandındaki tüm yörüngeler boştur. Sıcaklık arttıkça elektronlar valans bandından iletim bandına ısıl uyarma yoluyla geçerler. Hem iletim bandındaki elektronlar hem de bunların valans bandında bıraktığı boşluklar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Asıl yarıiletkenler ilginç materyallerdir, ancak yarıiletkenlerin gerçek gücü özel katkı veya kirlilik atomlarının küçük ve kontrollü bir miktarının ilave edilmesiyle anlaşılır. Yarıiletken içerisindeki bu katkılama işlemi ile yarıiletkenin elektriksel karakteristiği önemli ölçüde değiştirilebilir. Dolayısıyla yarıiletkenin istenilen özelliklere sahip olarak üretimi, yarıiletken içerisine belirli oranlarda safsızlık atomları katkılanarak da yapılabilir. Safsızlık atomları, donör (elektron verici) ya da akseptör (elektron alıcı) olarak adlandırılır. Donör kirlilik atomlarıyla katkılanmış bir yarıiletkende elektron yoğunluğu fazla olur. Bu tip bir yarıiletkene *n*-tipi yarıiletken denir. Hole yoğunluğu fazla olan akseptör kirlilik atomlarıyla katkılanmış bir yarıiletken ise *p*-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. Katkılanmış bir yarıiletken değişik devre elemanlarının fabrikasyonunda önemlidir.

1.5.2. Organik-İnorganik Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri

Organik yarıiletkenler, 1940'lı yılların sonlarında yavaş yavaş tanınmaya başlanmıştır. 1980'lerin sonlarında üretilen bu TFT aygıtlarının düşük performansa sahip olmaları nedeniyle birkaç akademik çalışma grubu dışında bu çalışmalar sınırlı kalmıştır. Bu süre zarfında organik yarıiletkenlerle daha yüksek performanslı aygıt üretimi için çalışmalar devam etmiştir. (Kaluk 2006)Düşük mobiliteye sahip olmaları sebebiyle ince film transistör (TFT) yapılarında sık kullanılmışlardır. Organik yarıiletken malzemelere geleceğin malzemesi gözüyle bakılmaktadır. Bilgi ve teknolojik gelişmelere paralel olarak gelişen elektroniğin temel malzeme taşı olan silisyuma alternatif yeni malzeme arayışları, dikkatleri organik yarıiletken malzemeler üzerinde toplamış durumdadır. Organik maddelerin molekül yapılarında, genellikle karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N), kükürt (S) ve fosfor (P) bulunur. Organik yarıiletkenler, yarıiletken özellikler taşıyan organik materyallerdir. İletim mekanizmaları inorganik yarıiletkenlere benzer özellikler göstermektedir. İnorganik yarıiletkenlerden farklı olarak organik yarıiletkenlerde elektronik geçişler HOMO (highest occupied molecular orbital) ve LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ile karakterize edilir. (Pankove 1975) Bir organik yarıiletkende HOMO ile LUMO arasında bir enerji seviyesine sahip ve enerji açısından HOMO'ya daha yakın boş bir orbital sağlanırsa (*p*-tipi organik yarıiletken), bu durumda bu dışarıdan madde ilavesi ile sağlanmış boş orbitale yarıiletkenin HOMO seviyesinden elektron geçişi olur. Yarıiletkende oluşan bu boşluk (elektron eksikliği) elektrik akımının iletilmesine yardımcı olur. Eğer HOMO ile LUMO arasına sağlanan orbital enerji bakımından LUMO'ya daha yakın ve dolu bir orbital ise (*n*-tipi organik yarıiletken) bu durumda da dolu olan orbitalden LUMO seviyesine elektron geçişi olur ve yarıiletken üzerindeki elektron fazlası, elektrik akımı iletiminde yük taşıyıcı görevini üstlenir. Organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının geçişleri hopping mekanizmasıyla tanımlanır. İnorganik yarıiletkenler gibi organik yarıiletkenlerde katkılanarak yapıları değiştirilebilir. Organik metal olarak bilinen PEDOT: PSS ve polyanilin organik yarıiletkenlerde katkılamaya uygun materyallerdir (Kaluk 2006).

1.5.3. Organik Bileşiklerin Aygıt Üretiminde Kullanılması

1977 yılında aralarında Heeger, Shakirava ve MacDiarmid'in bulunduğu bir grup bilim adamının yaptığı çalışmalar polimerlerin iyot ile katkılanmasının polimerlerin iletkenliğini arttırdığı göstermesi ile organik bileşiklerin iletkenlikleri üzerine yapılan çalışmalar artmıştır (Chiang ve ark. 1977, Shirakawa ve ark. 1977). Daha sonra yapılan çalışmalar pi (π) bağları açısından zengin ve konjugasyona sahip bileşiklerin doğal yarıiletken olduğunun görülmesinin ardından bu bileşiklerle elektriksel ve optik aygıtların üretimi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Organik bileşikler kullanılarak doğrultucu kontaklar, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED) ve transistorler gibi bir çok elektriksel ve optik aygıt üretilmiştir. Yapılan bu çalışmalar Heeger, Shakirava ve MacDiarmid'a 2000 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır (2001).

Organik tabanlı aygıt çalışmalar genel olarak, polimerik tabanlı aygıtlar, metal kompleksleri ile yapılan çalışmalar ve küçük moleküllerle yapılan çalışmalar diye sınıflandırmak mümkündür. Organik bileşiklerle aygıt üretimi üzerine yapılan çalışmaların bir kısmı organik-organik yapılar üzerine yoğunlaşırken bir kısmı da organik-inorganik yapılar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak Sarıçiftçi ve arkadaşlarının (1992, 2000) indiyum kalay oksit (ITO) üzerine polimer ve C₆₀ ile oluşturdukları plastik güneş pilleri ve O'regan ve Gratzel'in (1991) TiO₂ ve boyar organik madde kullanarak elde ettiği organik-inorganik güneş pilleri gösterilebilir.

Vearey-Roberts ve Evans (2005) metal/GaAs diyotlarının arayüzey potansiyel engelini kontrol edebilmek için, S ile pasife edilmiş GaAs ile Ag/S:GaAs MS diyotu ve GaAs yüzeyine 1, 2 ve 4 nm kalınlıklı kalay fitalosiyanın (SnPc) ince filmleri oluşturarak Ag/SnPc/S:GaAs yapılar elde etmişlerdir. Ag/S:GaAs MS diyotların engel yüksekliğinin SnPc arayüzeyi ile 0.6 eV'den 0.34 eV'a düştüğü rapor edilmiştir. Vearey-Roberts ve Evans organik aratabaka ile MS diyotlarda gözlemlenen bu 0.26 eV'lık modifikasyonunun S ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeyde fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen bant bükülmesine çok yakın bir değerde (0.22 eV) olduğunu rapor etmişlerdir.

Ömer Güllü (2010) *n*-InP üzerine oluşturduğu 35, 65 ve 100 nm kalınlığındaki biyopolimer DNA filmler üzerine Al buharlaştırarak, DNA ara tabakalı ve ara tabakasız

Al/n-InP kontaklar oluşturmuştur. Yapıların akım gerilim ölçümlerinden DNA ara tabakasız Al/n-InP metal-yarıiletken kontakın engel yüksekliğinin 0.43 eV olduğunu ve DNA ara tabakası ile bu engelin artmaya başladığını ve 100 nm ara tabakalı diyotun engel yüksekliğinin 0.87 eV olduğunu ölçmüştür. Böylece DNA ara tabaka ile Al/n-InP MS kontakın engel yüksekliğinin %100 oranında arttırılabileceğini göstermiştir

Bu çalışmalar organik-inorganik ara yüzeylerin sarp ve tepkisiz gibi görünse de gerçekte organik ara tabakaların MS yapılarda çok önemli modifikasyonlara sebep olduğunu göstermiştir.

Schiff bazı içeren polimerler ile ilgili çalışmaların son 10 yıllık zaman dilimi içinde hızla arttığı görülmektedir. Çünkü imin (-CH=N-) gibi hetero karbon grubu içeren polimerlerin, mekanik ve termal olarak dayanıklılık gösterdiği görülmüştür.

Ayrıca, metal içeren manyetik polimerlerin elektriksel iletkenliğini arttırdığı da görülmüştür. Organometal kompleksler üzerine yapılan çalışmaların birçoğu metal ftalosiyanimlerle (Pc) yapılmıştır. Fitalosiyanimin renkli ve boyar madde amaçlı kullanılan bir bileşiktir ve periyodik tablodaki birçok element ile koordinasyon kompleksleri oluşturmaktadır. El-Nahass ve ark (2005) NiPc/p-Si organik inorganik heteroeklem elde etmiş ve bu yapının elektriksel ve fotoelektriksel özelliklerin incelemiştir. Elde edilen çalışmada NiPc/p-Si yapının doğrultucu özelliğe sahip olduğunu ve bu yapının doğrultma oranının 1750, seri direncinin 750 Ω ve paralel direncinin 1.7 M Ω olduğunu rapor etmişlerdir. Bu yapıya ait fotoelektriksel özellikler 6 mWcm⁻² gücünde beyaz bir ışık altında ve oda sıcaklığında incelenmiş ve bu yapının açık devre gerilimi 0.32 V, kısa devre akımının 186 μ A ve veriminin % 1.11 olduğu görülmüştür.

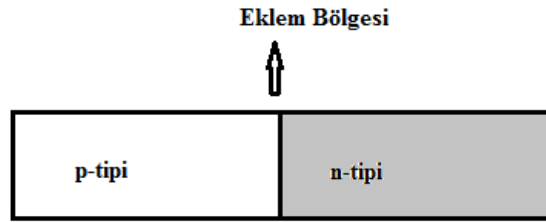
Yakuphanoglu (2007) p-Si üzerine CuPc ince filmi oluşturmuş ve vakum ortamında p-Si/CuPc yapı üzerine Au buharlaştırarak p-Si/CuPc yapının elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonunu yapmıştır. Aldığı ölçümler sonunda p-Si/CuPc yapının 2.38 idealite faktörü ve 0.71 eV engel yüksekliğine sahip olduğunu görmüştür. 3500 lüks ışık altında aldığı I-V ölçümleri sonucunda yapının 0.16 V açık devre potansiyeline ve 0.45 μ A kısa devre akımına sahip olduğunu hesaplamış ve böylece yapının bir fotodiyot karakterizasyonuna sahip olduğunu göstermiştir.

Polimerlerin aygıt üretiminde kullanılması üzerine yapılan çalışmaların bir kısmı bu aygıtların üretiminde kullanılacak bileşiklerin sentezi üzerine yoğunlaşırken bir kısmı da bu bileşiklerle üretilen aygıtların karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır.

1.5.4. p-n Eklem Diyotları

Elektronik devre elemanı olarak üretilen ilk pn eklemi “diyot” adını almıştır. Diyot, üretilen en basit yarıiletken aygıt olmasıyla birlikte elektronik sistemlerde hayati rol oynamaktadır. Gerek çok basit, gerekse oldukça karmaşık uygulamalarda kullanılan bir aygıttır.

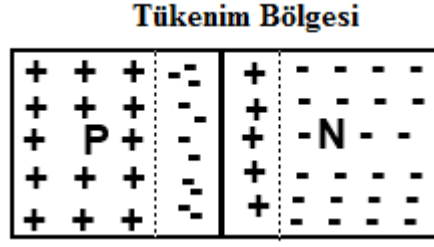
İdeal bir diyot; üzerinden geçen akımı tek yönlü ileten ve açık bir devre gibi davranan, ters yönde akım geçirmeyen bir devre elemanıdır. Yarıiletken diyot ise n -tipi ve p -tipi yarıiletken malzemelerin basitçe bir araya getirilmesiyle elde edilen bir yapıdır. pn eklemleri, hem modern elektronik uygulamalarda hem de diğer yarıiletken aygıtları anlamada büyük bir öneme sahiptir. Yarıiletken aygıtların fiziğini anlamada pn eklemleri oldukça fazla bilgi vermektedir. pn eklemlerinin basit akım-voltaj karakteristik teorisi Shockley tarafından kurulmuştur(1950). Bu teori daha sonralarda Sah, Noyce, Shockley ve Moll (1956) tarafından geliştirilmiştir. pn eklemi bir p -tipi ve bir n -tipi yarıiletkenin kontak edilmesiyle elde edilir. Eğer n -tipi ve p -tipi bölgeler aynı yarıiletken malzemeden elde edilirse (n tipi silisyum ve p -tipi silisyum) bu tip ekleme “homoecklem” adı verilir. Eğer yarıiletken malzemeler farklı ise (n -tipi silisyum ve p -tipi germaniyum), böyle eklemlere de “heteroeklem” adı verilir (Colinge 2002). Pn eklemının şematik gösterimi Şekil 1.22’de verilmiştir.



Şekil 1.22. pn eklemının şematik gösterimi

Bir p -tipi yarıiletkenle bir n -tipi yarıiletken bir araya getirildiğinde n bölgesinden p bölgesine elektron aktarımı ve p bölgesinden n bölgesine hol aktarımı meydana gelir. Elektronlar n bölgesinden p bölgesine difüzyona uğrarken gerilerinde pozitif yüklü holler bırakırlar. Bu hollerin bulunduğu bölgeye “tükenim bölgesi” adı verilir. Çünkü bu bölge elektron yoğunluğu bakımından boştur (Şekil 1.23). Buna benzer şekilde hollerin p bölgesinden n bölgesine difüzyonu sonucu p bölgesinde de bir

“tükenim bölgesi” oluşur. Bu bölgedeki taşıyıcıların, bölge dışındaki yerlere göre az olması sebebiyle eklem bölgesinin



Şekil 1.23. $V=0$ 'da pn eklemine *tükenim* bölgesinin oluşumu

direnci daha büyüktür. Bu da dışarıdan uygulanan voltajın büyük bir kısmının eklem bölgesinde gözlenmesine sebep olur (Boylestad ve ark. 1998). Bir pn eklemine ek bir V potansiyel farkının uygulanması eklem üzerinden bir elektrik akımı geçmesine neden olur. Eğer potansiyelin pozitif tarafı p bölgesi ile birleştirilirse, eklem “ileri besleme” olduğu söylenir ve V pozitif alınır. Eğer pozitif taraf n bölgesi ile birleştirilirse, eklem “ters beslenmiştir” ve V negatiftir. İleri beslemede çoğunluk taşıyıcılarının diğer tarafa geçmesine engel olan potansiyel engeli küçülmekte ve çoğunluk taşıyıcılarının geçişi artmaktadır. Bu durum devreden geçen akımın artmasına sebep olur. Ters beslemede ise çoğunluk taşıyıcılarının geçmesine engel olan potansiyel engeli daha da artar. Ancak azınlık taşıyıcıları için böyle bir engel söz konusu olmadığından azınlık taşıyıcıları geçişlerine devam ederler. Azınlık taşıyıcılarının yoğunlukları çoğunluk taşıyıcılarına göre daha az olduğu için akım da çok küçük olur. Ters besleme durumunda diyot çok yüksek bir direnç göstermektedir.

1.5.5. Metal-Yarıiletken Kontaklar

Metal-yarıiletken kontaklar, metalin ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarına (ϕ_m, ϕ_s) bağlı olarak omik kontak ve Schottky (doğrultucu) kontak olarak iki kısımda incelenir ve bütün yarıiletken tabanlı devre elemanlarının oluşumunda yer aldıkları için büyük bir öneme sahiptirler. Bu bölümde metal/yarıiletken yapıların oluşumu, bu yapılarda gerçekleşebilecek yük taşınım mekanizmaları ve bunlara bağlı olarak bu yapıların elektriksel karakterizasyonlarının nasıl yapılacağı incelenecektir.

Bir metal ile bir yarıiletken, aralarında başka bir madde olmaksızın kontak durumuna getirildiklerinde meydana gelen yeni sistem, metal-yarıiletken kontak diye adlandırılır. Teorik olarak p-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_m < \phi_s$ ise, doğrultucu kontak, eğer $\phi_m > \phi_s$ ise, omik kontak oluşur. n-tipi yarıiletken kontaklarda ise $\phi_m > \phi_s$ durumunda doğrultucu kontak ve eğer $\phi_m < \phi_s$ durumunda ise omik kontak oluşur. Şekil 1.24’de bir metal ve n tipi yarıiletken ile oluşturulan doğrultucu kontakın enerji bant diyagramı gösterilmektedir.

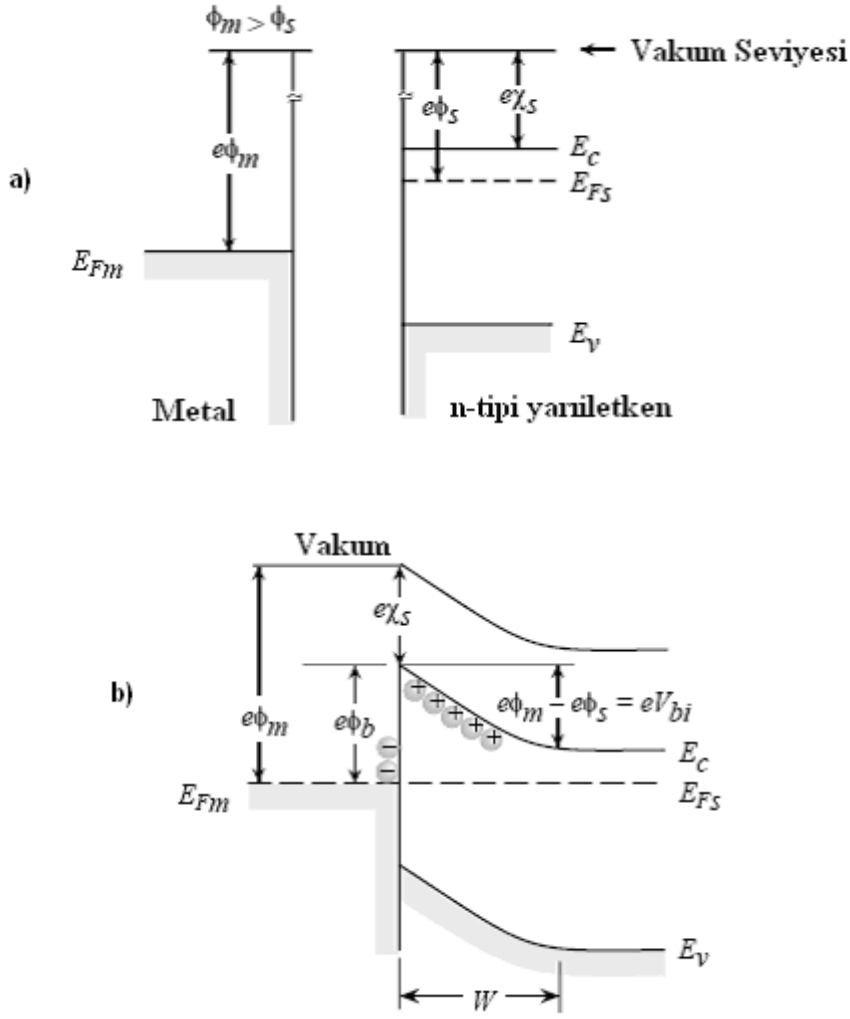
1.5.5.1 Doğrultucu Kontaklar

İş fonksiyonu metal için $q\phi_m$ ile ifade edilmiştir ve $q(\chi + \phi_n)$ ifadesine eşittir. Burada $q\chi$ iletim bandının tabanı ile vakum seviyesi arasındaki seviye olan elektron severliktir ve $q\phi_n$ Fermi seviyesi ile iletim bandı arasındaki enerjidir. İki iş fonksiyonu arasındaki potansiyel fark $\phi_m - (\chi + \phi_n)$ dir ve kontak potansiyeli olarak adlandırılır. Metal ile yarıiletken arasındaki δ aralığı azaldığında, aralıktaki elektrik alan artar ve metal yüzeyde azalan negatif yük oluşur. Yarıiletken tükenim bölgesinde ters (pozitif) ve eşit yük oluşmak zorundadır. Tükenim bölgesindeki potansiyel değişimi p-n eklemlerin tek tarafındaki ile benzerdir. δ aralığı atomlar arası mesafe ile karşılaştırılabilecek kadar küçük olur ise, aralık elektron için geçirgen olur ve Şekil 1.24’ te gösterilen limit durumu elde ederiz. $q\phi_{Bn}$ Engel yüksekliğinin limit değeri

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi) \quad (1.1)$$

olarak verilir. Engel yüksekliği, kısaca, metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron severliği arasındaki farktır. Bu durumun tersine, ideal kontak için p-tipi yarıiletken ile metal arasındaki engel yüksekliği

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (1.2)$$



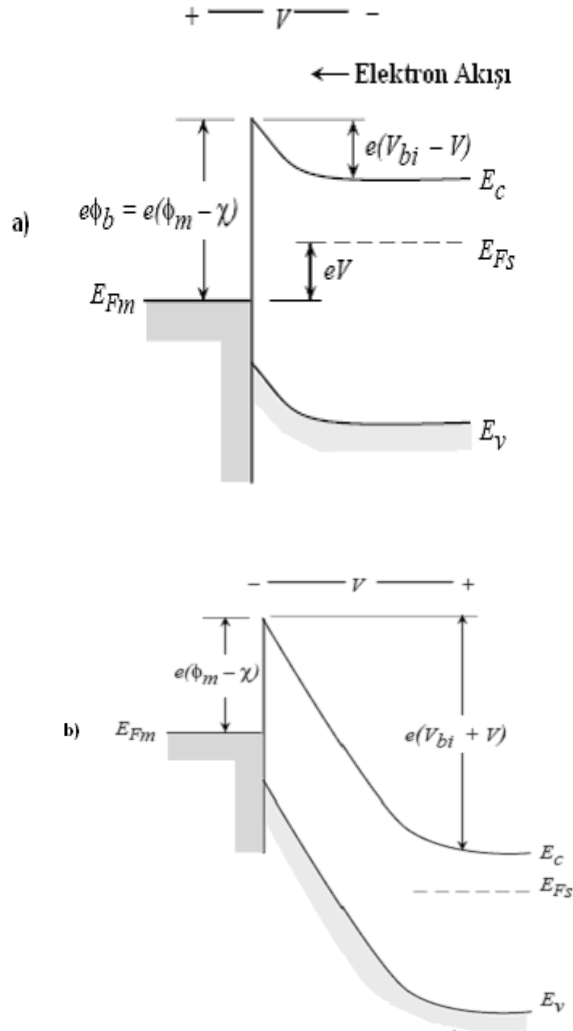
Şekil 1.24. a) Kontak öncesi metal-yarıiletken (n-tipi) kontakın enerji-bant şeması ve
b) Kontak sonrası metal-yarıiletken (n-tipi) kontakın enerji-bant diyagramı

olarak yazılabilir. Bunun sonucunda her hangi bir yarıiletken ve metal kombinasyonu için, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerle elde edilen kontakların engel yükseklikleri toplamı band aralığına eşittir.

$$q(\phi_{Bp} + \phi_{Bn}) = E_g \quad (1.3)$$

n tipi bir yarıiletken ile oluşturulan bir metal-yarıiletken kontakta, kontakın yarıiletken tarafındaki iyonize olmuş donörler (pozitif yükler), yarıiletken içinde hareketsiz oldukları için birer uzay yüküdürler. Termal denge durumunda metal ve yarıiletken

içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, potansiyel engelini aşmaya yetebilecek büyüklükte olduğu zaman kontakta eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer.



Şekil 1.25. a) Düz beslem durumu için enerji-bant diyagramı
 b) Ters beslem durumu için enerji-bant diyagramı

Şayet yarıiletkene bir $-V$ gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez. Bu nedenle yarıiletkenden metale doğru olan akımın değeri sabit kalır. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği eV kadar azalacaktır. Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım $\exp(eV/kT)$ faktörü kadar artacaktır. Bu durumda oluşan net akım,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1.4)$$

ile verilir. (Ziel 1968, Rhoderick ve Williams 1988). Bu ifadede I net akımı pozitifdir. Bu duruma, düz besleme durumu denir. Yarıiletken tarafına $+V$ gerilimi uygulandığında iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu besleme durumuna, ters besleme durumu denir.

1.5.5.2. Omik Kontaklar

Omik kontakların yarıiletkenlerde en yaygın kullanım amacı, minimum dirençle yarıiletkene akım vermek veya yarıiletkenden akım almaktır. Omik kontakların sahip olması gereken en önemli karakteristiği, devre elemanının aktif bölgesinde düşen potansiyelle kıyaslandığında kontak üzerindeki düşmenin ihmal edilebilir mertebede olmasıdır. Ayrıca omik kontak, devre elemanının uzun zamanlı çalışma şartları altında verimini/niteliğini bozmamalı ve hiçbir azınlık taşıyıcısını enjekte etmemelidir. Omik kontak kalitesini belirleyen temel parametre kontak direncidir. Bu direncin büyüklüğü,

$$R_c = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (1.5)$$

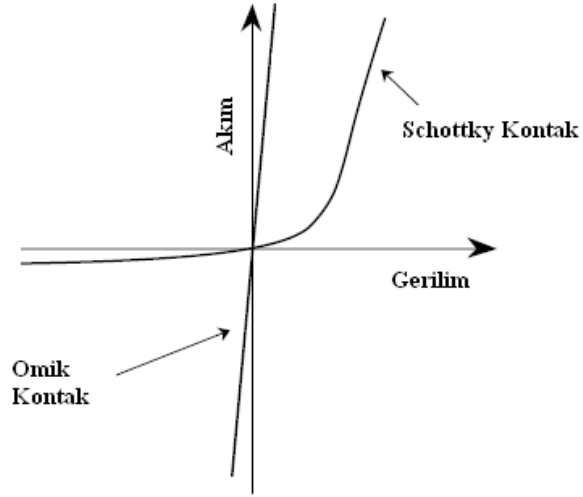
olarak verilir. Bu elektriksel dirence fiziksel olarak “potansiyel engeli” gözüyle de bakılabilir. Orta derecede katkılanmış bir yarıiletken için termoyonik emisyon mekanizması baskın olup omik kontak direnci,

$$R_c = \frac{V_t \exp\left(\frac{\phi}{V_t}\right)}{A^* T^2} \quad (1.6)$$

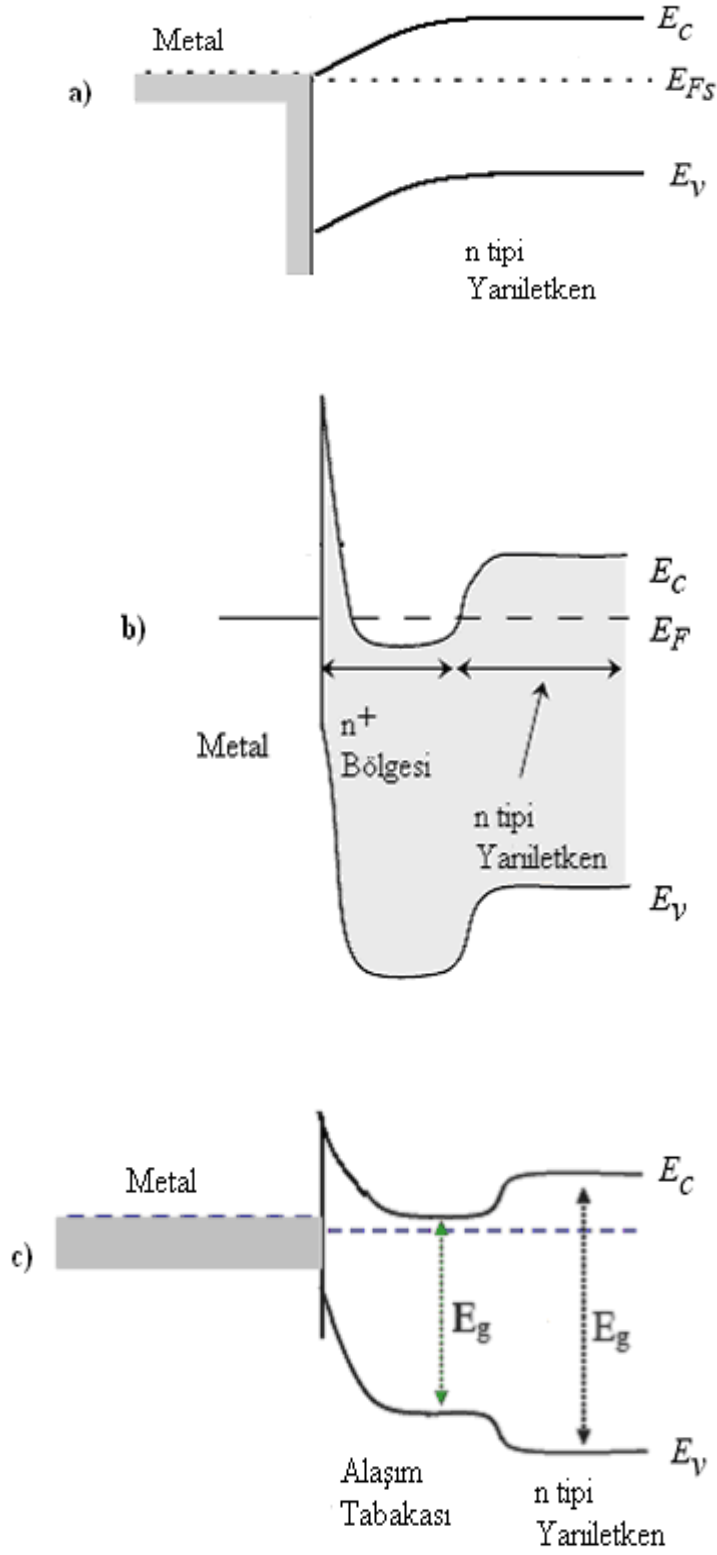
ile verilir. $V_t = e/kT$ olup termal voltajdır. Yüksek oranda katkılamalar için tünelleme mekanizması baskın olup kontak direnci

$$R_c \propto \exp\left(\frac{2\sqrt{\epsilon_s m^*} \phi_b}{\hbar \sqrt{N_d}}\right) \quad (1.7)$$

ifadesi ile verilir. Dolayısıyla kontak direnci ve potansiyel engeli nicelikleri birlikte incelenebilir. Potansiyel engelin yüksekliği kabaca, o kantağın elektriksel olarak omik ya da doğrultucu karakterde olduğu ile ilgili önemli bilgiler verir. Genel olarak literatürde, bir kontak için engel yüksekliği değerı oda sıcaklığında yaklaşık 0.3 eV tan daha düşükse omik karaktere, bu değerden daha büyükse doğrultucu karaktere sahiptir denilmektedir. Şekil 1.26 bir doğrultucu ve omik kantağın akım-gerilim ilişkisini vermektedir.



Şekil 1.26. Omik kontakların ve Schottky kontakların akım-gerilim karakteristikleri



Şekil 1.27. Omik kontakların a) düşük metal yarıiletken engeli b) tünelleme ve c) alaşım tabakası ile oluşturulması

Omik kontaklar üç farklı yöntem ile elde edilir

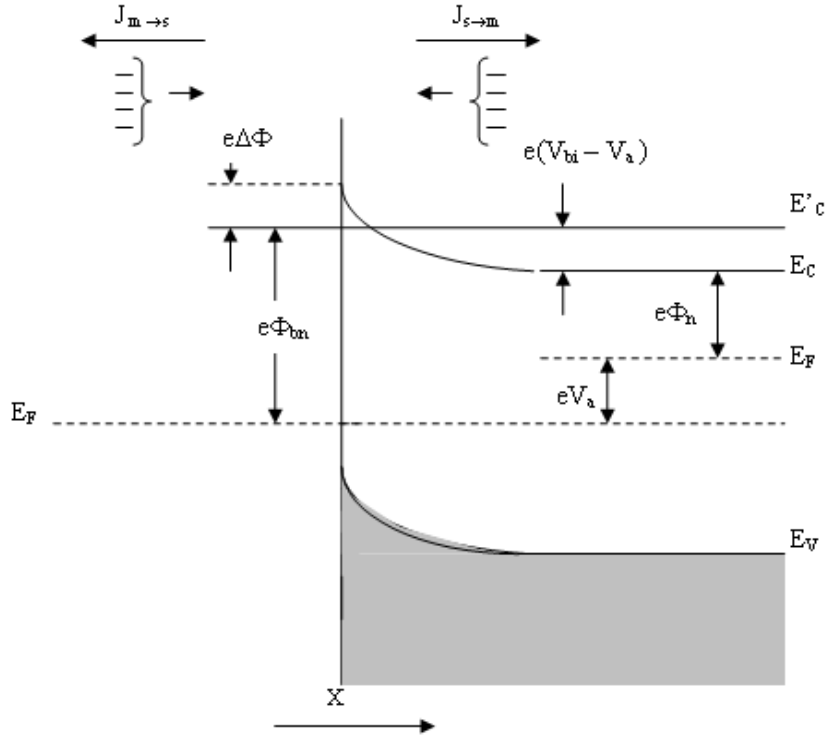
1. Metal ile yarıiletken arasında engel yüksekliği düşük olan bir eklem oluşturmak suretiyle elektronların her iki yönde de geçiş yapabileceği doğrultucu olmayan bir kontak oluşturulabilir.

2. Metal ile yarıiletken arasındaki engel yüksekliği büyük ise elektronların tünelleme yapabileceği dar potansiyel engeli oluşturmak suretiyle doğrultucu olmayan kontak elde edilebilir. Bu tünelleme engeli, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik (n^{++} veya p^{++}) gösterecek şekilde katkılanmak suretiyle elde edilir.

3. Termal difüzyonla dar bant aralıklı ve taban malzeme ile benzer özellikte bir alaşım tabakası oluşturmak suretiyle omik kontak oluşturmaktır.

1.5.5.3 Schottky Diyotlarda Termoyonik Emisyonla Akım İletimi

Schottky kontaklarda bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması işlemi termoyonik alan emisyon teorisi ile açıklanmaktadır. Sıcak bir yüzeyden termal enerjileri nedeniyle taşıyıcıların salınması olayı termoyonik emisyon olarak bilinir. Metal-yarıiletken Schottky diyotlarda termoyonik emisyon teorisi; taşıyıcıların termal enerjileri nedeniyle potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene geçmesidir. Schottky diyotlarda akım çoğunluk taşıyıcıları tarafından sağlanır. Metal/n-tipi yarıiletken Schottky diyotlarda elektronlar, metal/p-tipi yarıiletken Schottky diyotlarda ise holler akımı sağlar. Termoyonik emisyon teorisi oluşturulurken, Maxwell-Boltzman yaklaşımının uygulanabilmesi ve termal denge durumunun olaydan etkilenmemesi için, doğrultucu kontağa ait potansiyel engelini, kT enerjisinden daha büyük olduğu ve tükenim bölgesindeki taşıyıcı çarpışmaların çok küçük olduğu kabul edilmektedir. Şekil 1.28'de V_a büyüklüğünde düz besleme gerilimi uygulanmış bir Schottky kontak görülmektedir.



Şekil 1.28. Düz besleme altındaki metal yarıiletken Schottky kontakta imaj azalma etkisine ait enerji-bant diyagramı

Metal-yarıiletken kontaklardaki akım mekanizmaları ilk olarak Bethe tarafından ve daha ayrıntılı olarak da Cowley ve Sze (1965) tarafından ortaya atılmıştır. Bu akım aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1.8)$$

Bu ifadedeki, q elektron yükü, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, V uygulanan gerilim ve n idealite faktörüdür. Yukarıdaki denklemde yer alan I_0 ters beslem doyma akımı olup

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (1.9)$$

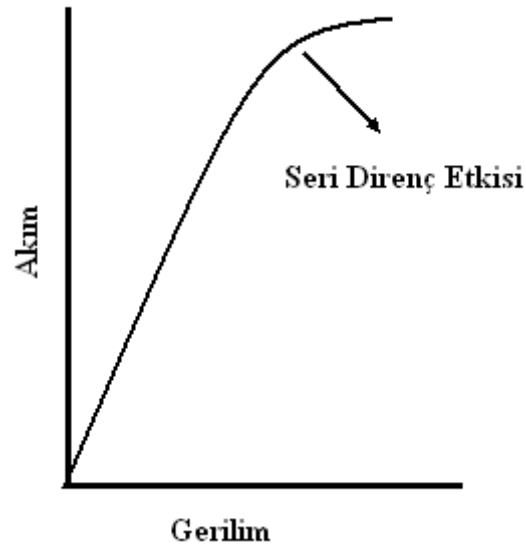
ile verilir. (Rhoderick ve Williams 1988) Bu ifadede bulunan A diyotun alanı, ϕ_b Schottky engel yüksekliği ve A^* Richardson sabitidir. Bu sabit,

$$A^* = \frac{4\pi em_n^* k^2}{h^3} \quad (1.10)$$

ile verilir. (Rhoderick ve Williams 1988) Burada q elektron yükü, h Planck sabiti ve m_n^* elektronun iletkenlik bandı içindeki etkin kütesidir.

1.5.5.4. Schottky Diyotlarda Seri Direnç Etkisi

Metal-yarıiletken doğrultucu kontaklarda, yarıiletken tarafında oluşan tükenim bölgesi dışında kalan nötral bölgenin diyot akımına karşı gösterdiği dirence seri direnç denir ve R_s ile gösterilir. Bu etki, büyük gerilim değerlerinde baskın olmaya başlar ve diyot akımının düşmesine neden olur. Şekil 1.29 bir Schottky diyotta büyük gerilim değerlerinde seri direncin etkisi ile meydana gelen diyot akımındaki azalmayı göstermektedir (Rhoderick ve Williams 1988).



Şekil 1.29. Seri direncin I - V karakteristiğine etkisi

Metal-yarıiletken yapıların düz besleme I - V karakteristiklerinin yardımı ile Schottky diyotların elektriksel parametrelerinin hesaplanmasında Cheung (1986) tarafından bir metod sunulmuştur. Termiyonik emisyon teorisi dikkate alındığında bir diyottan geçen akımın denklemi

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right] \quad (1.11)$$

olarak yazılır. Seri direnç etkisi dikkate alındığında uygulanan potansiyelin IR_s kadarlık gerilimi denklem üzerine düşüreceği göz önüne alınırsa ($V \rightarrow IR_s$) olarak yazılır ve denklem

$$I = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \right] \quad (1.12)$$

halini alır. Son eşitlik kullanılarak potansiyel fark

$$V = \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^* T^2}\right) + n\phi_b + IR_s \quad (1.13)$$

olarak elde edilir. Denklem 1.13'un $\ln I$ 'ya göre türevi alındığında

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (1.14)$$

elde edilir. Bu eşitliğe göre $dV/d(\ln I)$ 'in I göre grafiği bir doğru verecektir ve bu doğrunun eğimi seri direnç değerini verecektir. Bu doğrunun $dV/d(\ln I)$ eksenini kesiştiği noktadan idealite faktörü değeri hesaplanabilir. Engel yüksekliğini bulmak için

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^* T^2}\right) \quad (1.15)$$

şeklinde bir $H(I)$ fonksiyonu tanımlanmıştır. 1.14 ve 1.15 eşitlikleri kullanılarak

$$H(I) = n\phi_n + IR_s \quad (1.16)$$

yazılabilir. Bu eşitlik kullanılarak $H(I)-I$ grafiği çizildiğinde yine bir doğru elde edilecektir. Bu dorunun eğimi, seri direnci verecektir. Bu doğrunun $H(I)$ eksenini kestiği noktadan da engel yüksekliği hesaplanabilir.

1.5.5.5. Schottky Engel Diyotların Kapasitesi

Kapasite-gerilim ($C-V$) karakteristiği Schottky diyotların en önemli özelliklerinden biridir. Schottky diyotların $C-V$ karakteristiği ara yüzey durumlarına karşı çok hassastır ve aygıtların elektriksel özellikleri üzerine kuvvetli etkisi söz konusudur. Düşük frekanslarda kapasitenin artması, uygulanan AC sinyalinin elektronlar tarafından takip edilebilme yeteneğine bağlıdır. Yeterince yüksek frekansta kapasite-gerilim ölçümleri alınabilirse ara yüzeydeki yükler AC sinyallerini takip edemez.

n-tipi bir yarıiletken ile oluşturulan MS kontağın kapasitesi denklem 1.17 ile verilir.

$$C = A \left(\frac{\epsilon_s \epsilon_0 q N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(V_d - \frac{kT}{q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

Bu denklemde ϵ_s , yarıiletkenin dielektrik sabiti (Silisyum için $\epsilon_s=11.9$), ϵ_0 boşluğun dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm), q elektronun yükü, V_d difüzyon potansiyeli, k Boltzmann sabiti, N_d iyonize olmuş donör konsantrasyonu ve T , Kelvin cinsinden sıcaklıktır. 2.17 ifadesi yeniden düzenlenirse,

$$C^{-2} = \frac{2(V_d + V)}{\epsilon_s \epsilon_0 q A^2 N_d} \quad (1.18)$$

yazılır. Burada V uygulama gerilimidir. $C^{-2}-V$ grafiği çizildiğinde yapılacak lineer fit ile $C^{-2} = 0$ için $V_d = V$ olarak difüzyon potansiyeli elde edilir. 1.18 ifadesinin V 'ye göre türevi alınır,

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 q A^2 N_d} \quad (1.19)$$

elde edilir. Bu ifade N_d için yeniden düzenlenerek,

$$N_d = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 q A^2 \frac{d(C^{-2})}{dV}} \quad (1.20)$$

bağıntısı elde edilir. Termal dengede n-tipi bir yarıiletkenindeki elektron konsantrasyonu,

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (1.21)$$

ile verilmektedir. Burada N_c , termal dengede iletkenlik bandındaki hal yoğunluğudur. n-tipi bir yarıiletken için $N_d \gg n_i$ olacağı için $n_0 \approx N_d$ olur . Burada n_i , katkısız (intrinsic) elektron konsantrasyonudur. Bu durum dikkate alındığında, ifadesi,

$$N_d = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (1.22)$$

olarak elde edilir. Son ifadenin tabii logaritması alınacak olursa ve iletkenlik bandı referans seviye olarak ($E_c=0$) kabul edilirse,

$$E_f = kT \ln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \quad (1.23)$$

Fermi enerji seviyesi elde edilmiş olur. C-V verilerinden engel yükseklikleri,

$$\phi_b(C - V) = E_f + V_d \quad (1.24)$$

ifadesi ile elde edilebilir (Rhoderick ve Williams 1988).

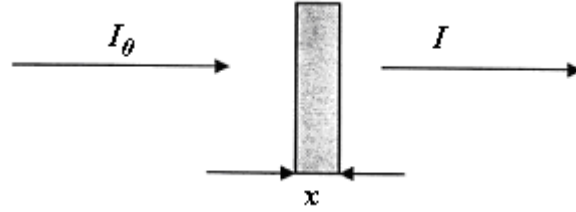
1.5.6. Soğurma Olayı ve Yarı İletkenlerde Yasak Bant Yapısı

1.5.6.1. Soğurma Olayı, Doğrudan ve Dolaylı Geçişler

Bir kristal düzlemine gelen elektromanyetik dalganın kristalde bulunan elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucu enerji kaybına uğraması soğurma olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarını belirlemede en çok kullanılan yöntem optik soğurma metodudur. Soğurma işleminde yarıiletken malzeme üzerine düşürülen bir foton, yarıiletkendeki bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. x kalınlığına sahip bir ince film üzerine düşürülen ve malzemeyi geçen ışın şiddeti arasındaki bağıntı

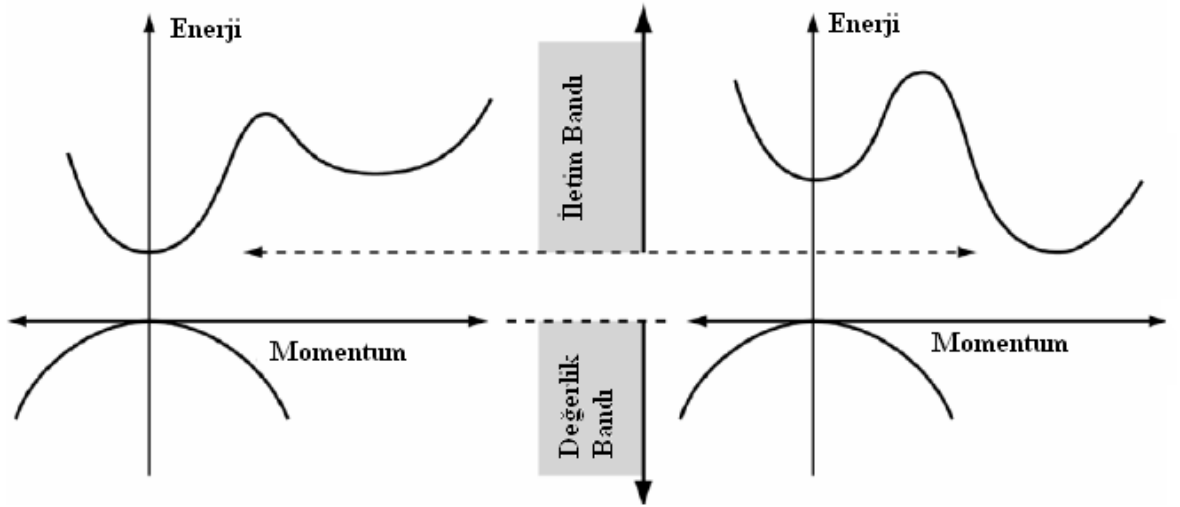
$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.25)$$

olarak yazılabilir. Burada I_0 ince film üzerine düşürülen ışığın yoğunluğu, I ince filmi geçen ışığın yoğunluğu, x ışığın ince film içerisinde aldığı yolu (ince film kalınlığını) ve α ise kullanılan malzemenin (yarıiletkenin) soğurma katsayısıdır (Pankove 1975).



Şekil 1.30. İnce bir filmdeki soğurma

Kristal ve amorf yarıiletkenlerde iki çeşit bant geçişi söz konusudur. Bunlar Şeki 1.30'da gösterilen doğrudan ve dolaylı bant geçişlerdir. Doğrudan geçiş durumu, malzemenin değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı momentuma sahip olması



Şekil 1.31. Doğrudan geçişli ve dolaylı geçişli bant aralıklarının gösterimi

durumunda görülür. Şekil 1.31'de değerlik bandındaki bir elektron momentum değerinde değişme olmadan bir foton soğurur ve fotondan aldığı enerji ile iletim bandına geçer.

Dolaylı bant aralığına sahip malzemelerin iletim bandının minimum enerjisi değerlik bandının maksimumundakinden farklıdır. İletim bandındaki elektronlar hızlı bir şekilde minimum bant enerjisine inerler. Aynı ölçüde hollerde değerlik bandının maksimumuna ulaşırlar. Bundan dolayı, doğrudan geçişli bir yarıiletkenin elektron ve deşiklerin momentumları eşit iken, dolaylı geçişli yarıiletkenlerin bu momentumları eşit değildir. Bu sonuç azınlık taşıyıcıların ömürleri ve yarıiletkenlerin optik özelliklerinin sonucudur.

1.5.6.2. Doğrudan Bant Geçişi

$h\nu$ enerjisiye sahip bir foton doğrudan bant geçişli bir yarıiletkene geldiğinde, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına geçirir. E_i yarıiletkende ilk durum, E_s son durum enerjisi olmak üzere enerji farkı (Eren 2006).

$$h\nu = E_s - E_i \quad (1.26)$$

denklemleri ile verilmektedir. Parabolik bantlarda ise,

$$E_s - E_g = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (1.27)$$

ve

$$E_i = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad (1.28)$$

ifadeleri ile belirlenir. Burada m_e^* , elektronun etkin kütlesi, m_h^* holün etkin kütlesini göstermektedir. Denklem 1.26, 1.27 ve 1.28 düzenlendiğinde

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.29)$$

bağıntısı ile elde edilir. Doğrudan bant geçişinde α ile $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$\alpha h\nu \approx A(h\nu - E_g)^m \quad (1.30)$$

denklemleri ile verilir. Burada A sabit sayı, m 1/2 izinli geçiş veya 3/2 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabittir. Ayrıca denklem 2.30'da $\alpha h\nu$ değerini sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir (Pankove 1975).

1.5.6.3. Dolaylı Bant Geçişi

Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumunun momentumlarının farklı olduğundan elektron momentumunun korunması için, foton soğurma olayı ilave bir parçacık içermelidir. Bu durumda momentum korunumu için bir fononun emisyonu veya soğurulması gereklidir. Fonon soğurulmasında, soğurulma katsayısı

$$\alpha_s(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} \quad (1.31)$$

ve

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)} \quad (1.32)$$

olarak yazılabilir. Burada α_s soğurma katsayısı ve α_e emisyon katsayısı, E_{ph} fonon enerjisidir. Her iki olasılıkta imkan dahilinde olduğu için

$$\alpha(h\nu) = \alpha_s(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (1.33)$$

olarak yazılabilir. Açık bir şekilde yazıldığında

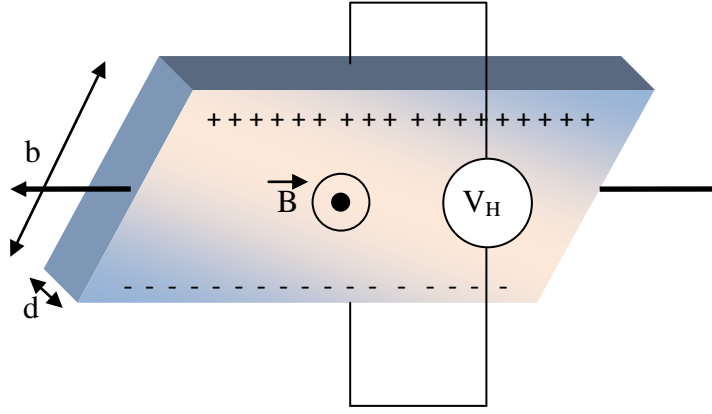
$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{\exp(E_{ph}/kT) - 1} + \frac{A(h\nu - E_g + E_{ph})^m}{1 - \exp(-E_{ph}/kT)} \quad (1.34)$$

halinde yazılır. Burada m , dolaylı bant geçişli bir yarıiletken için 2 izinli geçiş veya 3 yasaklı geçiş değerlerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Gaffar ve ark. 2003).

1.5.7. Hall Etkisi

Akım taşıyan bir iletken şekildeki gibi bir manyetik alan içine bırakılırsa manyetik alanın uyguladığı kuvvetten dolayı sapan elektronlar akıma ve manyetik alana dik bir potansiyel fark oluştururlar. Bu olaya Hall etkisi denir ve ilk defa Edwin Hall tarafından 1879 yılında keşfedilmiştir. Hall etkisi bize taşıyıcı yüklerin işareti ve yoğunluğu hakkında bilgi verdiği gibi manyetik alanın büyüklüğü de ölçülebilir.

Yük taşıyıcıları manyetik kuvvetin etkisinde iletkenin kenarlarına doğru itilir. Yüklerin kenarlarda toplanması elektriksel kuvvetin manyetik kuvvete eşit hale gelmesine



Şekil 1.32. Akım taşıyan iletkene etkileyen manyetik alan ve yüklerin durumu

kadar devam eder. Kenarlarda biriken yüklerin oluşturduğu potansiyel farka Hall potansiyeli (V_H) denir. Hall gerilimi,

$$V_H = \frac{IB}{ned} \quad (1.35)$$

ile ifade edilir.

Burada iletkenin geçen akım I ile gösterilmiştir, B uygulanan manyetik alan, n taşıyıcı yoğunluğu ve d ise iletkenin kalınlığıdır. Akım Ohm Kanunu'ndan

$I = V/R$ 'dir. Öyleyse iletkenin direncini

$$R = \frac{l}{\sigma bd} \quad (1.36)$$

ile ifade edebiliriz. Burada l iletkenin boyu, b iletkenin genişliği ve σ iletkenliktir. Bu direnç değeri yine Ohm Kanunu'nda yerine yazılıp akım çekilirse

$$I = \frac{V\sigma b d}{l} \quad (1.37)$$

olur. Denklem 1.36'da akım değeri yerine yazılırsa Hall gerilimi denklem 1.38 gibi yazılır.

$$V_H = \frac{V\sigma b B}{neI} \quad (1.38)$$

Buna göre V_H deneysel olarak ölçüldüğünde taşıyıcı yoğunluğu bulunabilir.

$$n = \frac{V\sigma b B}{V_H I e} \quad (1.39)$$

İletkenlik hesaplanacak olursa

$$\sigma = ne\mu_H = \frac{\mu_H}{R_H} \quad (1.40)$$

Burada R_H Hall katsayısıdır ve denklem 1.41 gibi yazılır.

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (1.41)$$

n-tipi yarıiletkende ($n \gg p$) $R_H < 0$;

p-tipi yarıiletkende ($p \gg n$) $R_H > 0$;

Sonuç itibariyle Hall katsayısına bakarak malzemenin ne tür bir iletkenlik gösterdiğini bulabiliriz.

1.5.8. Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi

1.5.8.1. Hava Kütlesi

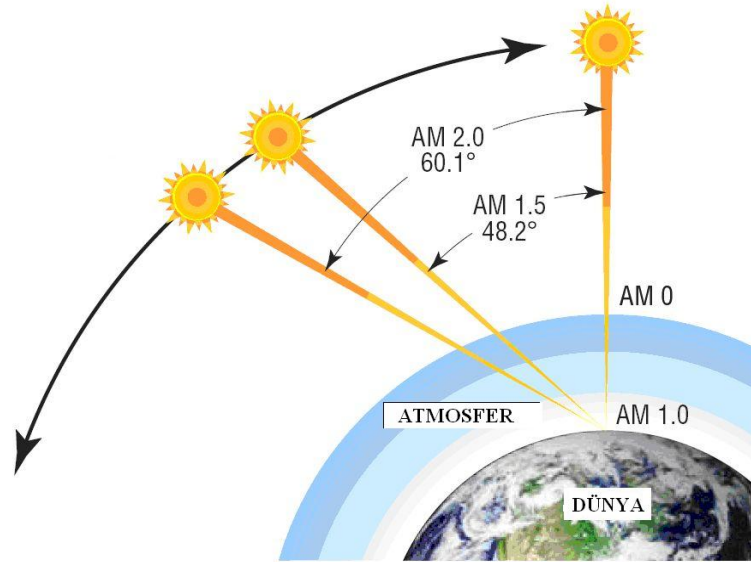
Güneş yüzeyi 5762 K sıcaklığa sahiptir ve ışınım spektrumu bu sıcaklıktaki bir siyah cisim radyatörünün spektrumunu benzer. Güneş dünyadan oldukça uzaktadır ve bundan dolayı dünya tarafından emilime uğrayan ışınların paralel geldiği kabul edilebilir. Atmosfer üzerinde ışınım yoğunluğu yaklaşık 1353 W/m^2 dir ve bu ışınımın spektral dağılımı sıfır hava kütlesi (AM0) olarak nitelendirilir. Hava kütlesi dünya yüzeyine ulaşan ışınların spektrumunun ve yoğunluğunun atmosfer tarafından ne kadar etkilendiğini gösteren bir ölçüdür. Hava kütlesi (Air Mass)

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.42)$$

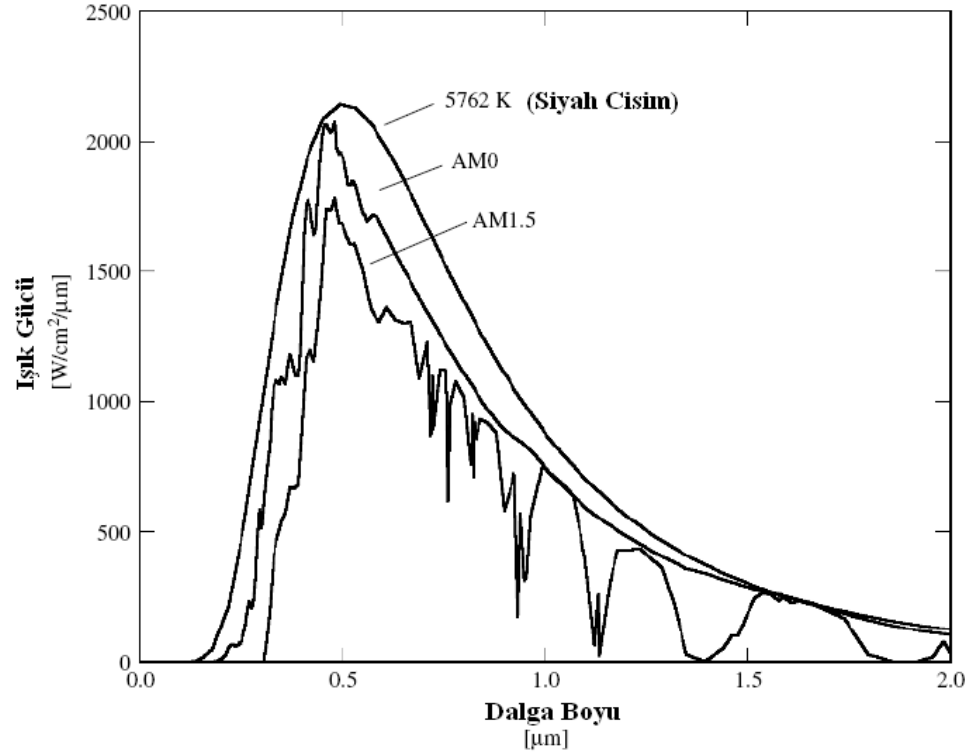
ile ifade edilir. Burada θ ışığın geliş açısıdır. Green (1992) hava kütlesi kolay yoldan bulunması için aşağıdaki formülü geliştirmiştir.

$$\text{Air Mass} = \sqrt{1 + (S / H)^2} \quad (1.43)$$

Burada H cismin boyu ve S gölge boyudur. Güneş pillerinin performanslarının karşılaştırılmasında standart olarak AM1.5 spektrumu ve toplam 1000 W/m^2 güce sahip ışık kullanılmaktadır. Şekil 1.33 hava kütlesi numaralarına göre güneş ışınlarının dünyaya gelişini ve Şekil 1.34 kara cisim ışımasını, AM0 ve AM1.5 spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 1.33. Hava kütle numarasına göre ışınların dünyaya geliş açılarının gösterimi

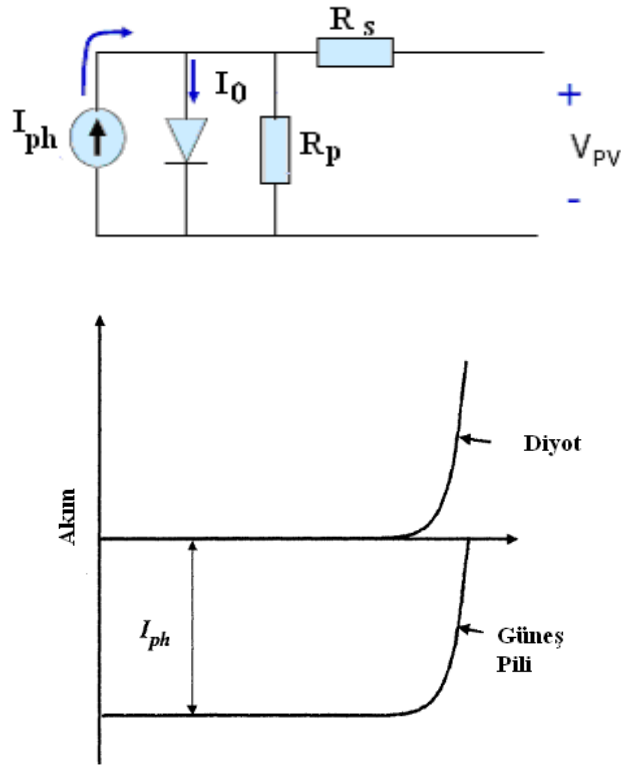


Şekil 1.34. Siyah cisim ışıması, AM0 ve AM1.5 spektrumları

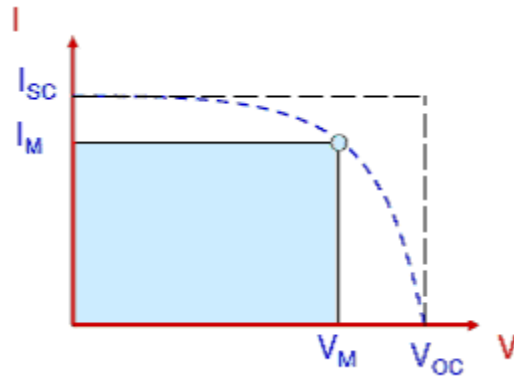
1.5.8.2. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Güneş pillerinde fotovoltaik enerji dönüşümünde iki basamak mevcuttur. Bunlar sırasıyla, soğurulan ışık tarafından elektron-deşik çiftlerinin oluşması ve elektronların güneş pilinin negatif terminaline ve deşiklerin pozitif terminale gitmeleridir. Böylece elektriksel güç elde edilir. Bir güneş pili Şekil 1.35'de gösterildiği gibi bir doğrultucu bir diyota bağlanmış bir akım kaynağı ile tasvir edilebilir. Şekil 1.35b'de ayrıca diyot ve güneş piline ait akım gerilim grafiklerinin üst üste binmesi şematize edilmiştir. Bir pilin akım gerilim karakteristiği Shockley tarafından (Shockley 1950)

$$I = I_{ph} - I_0 [\exp (qV / kT) - 1] \quad (1.44)$$



Şekil 1.35. a) Bir güneş piline ait eşdeğer devrenin gösterimi b) bir güneş piline ait (güneş pili+diyot) akım gerilim grafiği



Şekil 1.36. Güneş pillerinde denklem 1.45'e karşılık gelen akım-gerilim grafiği

olarak ifade edilmiştir. Burada k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, q elektron yükü ve V pilin iki terminali arasına uygulanan gerilimidir. I_0 doyma akımıdır ve karanlık altında güneş pilinin klasik doğrultucu kontak gibi davrandığını ifade eder. I_{ph} ışık tarafından oluşturulan akımdır ve pil üzerine düşürülen foton akışı ile ilişkilidir. Şekil 1.35 denklem 1.44'e karşılık gelen akım-gerilim ifadesini temsil etmektedir. Burada, I_{sc}

kısa devre akımıdır ve ışık tarafından oluşturulan I_{ph} değerine eşittir. V_{oc} ise açık devre gerilimidir ve

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_o} \right) \quad (1.45)$$

ile ifade edilir. Grafikte ifade edilen I_m ve V_m ifadeleri sırasıyla maksimum gücün elde edildiği akım ve gerilim değerleridir. Pil tarafından üretilen güç Şekil 1.36'da gösterilmektedir. Pilden elde edilen maksimum güç

$$P_{max} = I_m \times V_m \quad (1.46)$$

olarak yazılır. Güneş pilinin enerji dönüşüm verimi (η), pil devreye bağlandığında soğurulan ışık enerjisinin elektrik enerjisine çevrilme yüzdesidir. Bu ifade pilden elde edilen maksimum gücün pil üzerine düşürülen ışığın gücüne oranıdır. Güneş pilinin verimi

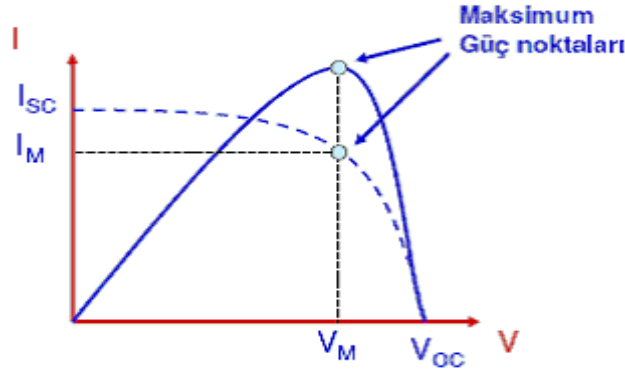
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılır. Burada P_{in} pil yüzeyine düşürülen ışığın gücüdür. Bundan dolayı ölçümlerde kullanılan simülatörün ışık gücü ile pilin etkin alanının çarpılması ile net güç buluruz.

Güneş pillerinin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir parametre doluluk oranıdır. Bu terim elde edilen maksimum gücün açık devre gerilimi ile kısa devre akımlarının çarpımına oranıdır ve 1.48 formülü ifade edilir(Gray 2003)

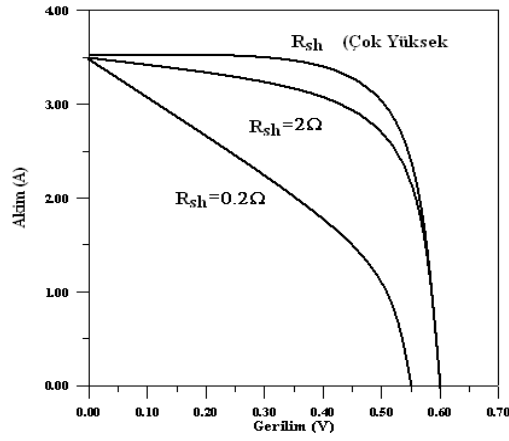
$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{\eta \times P_{in}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1.48)$$

Güneş pillerinde maksimum gücün elde edildiği V_m ve I_m noktalarının gösterimi ile ifade edilir. Bir güneş pilin doluluk oranı bu pilin seri ve paralel direncinden doğrudan

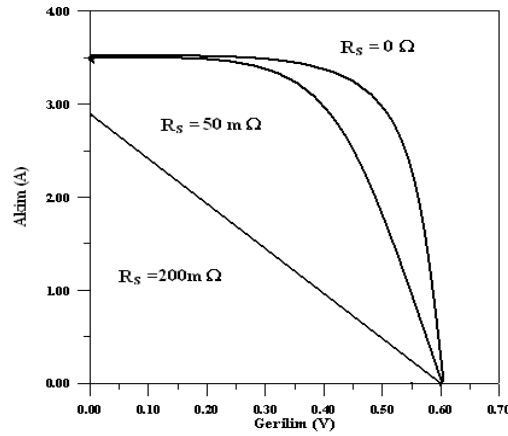


Şekil 1.37. Güneş pilinde pilde maksimum gücün elde edildiği noktaların gösterimi

etkilenir. Paralel direncin artırılması ve seri direncin düşürülmesi doluluk oranını artırır ve dolayısıyla pilin verimini artırır. Şekil. 1.38 ve 1.39 güneş pillerinde doluluk faktörüne ve dolayısıyla pil verimine seri direnç ve paralel direnç etkilerini göstermektedir.



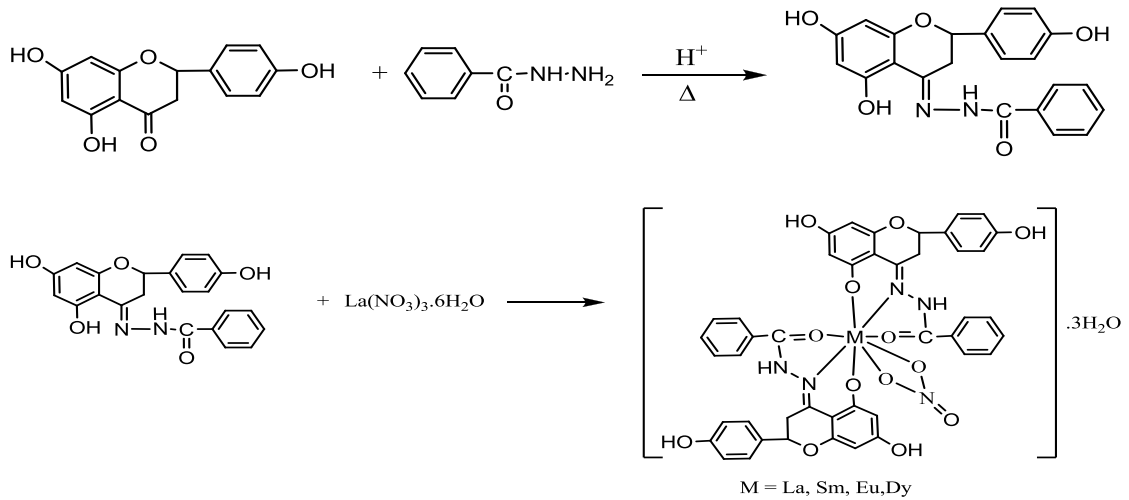
Şekil 1.38. Güneş pili üzerine paralel direnç etkisi ($R_s=0$ durumunda) (Gray 2003)



Şekil 1.39. Güneş pili üzerine seri direnç etkisi ($R_p=\infty$ durumunda) (Gray 2003)

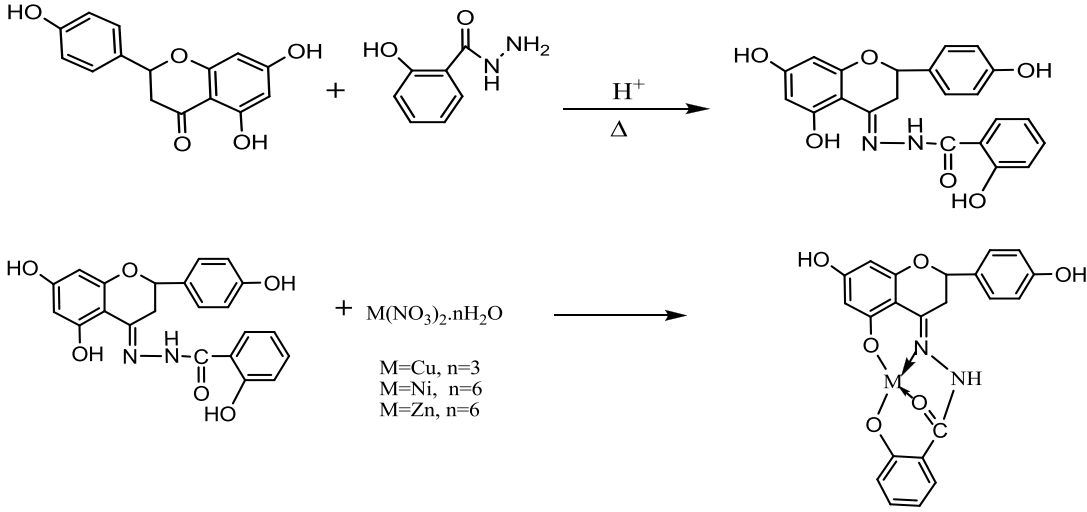
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bao-dui Wang ve arkadaşları naringenin ve benzoil hidrazinden Schiff bazı ligandı sentezleyerek bu ligandın La^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} ve Dy^{+3} nadir toprak elementleri ile kompleksleşmelerini incelemişlerdir. Ligand ve kompleksleri elementel analiz, molar iletkenlik, kütle, ^1H NMR, TG-DTA, IR, UV ve floresans spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Bunlara ilaveten spektroskopik metodlarla lipid peroksidasyonu için inhibitör oranı ve OH^\bullet ve O_2^- radikallerini baskılama oranını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan naringenin Schiff bazı ve nadir toprak elementleriyle olan komplekslerinin önemli antioksidatif etkiye ve La(III) kompleksinin etkisinin mannitoldan daha güçlü olduğunu tespit etmişlerdir (Wang ve ark. 2005).



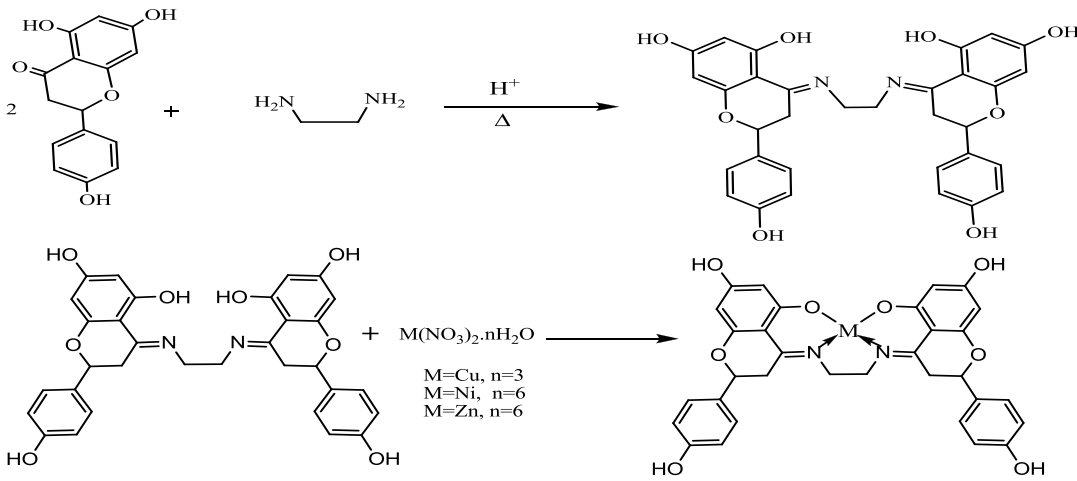
Şekil 2.1. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve nadir toprak element komplekslerinin yapıları

Tian-Rong Li ve arkadaşları naringenin ve 2-hidroksi benzoil hidrazondan Schiff bazı ile Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksleri ^1H NMR, IR, UV, molar iletkenlik ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. *In vitro* koşullarda ligand ve komplekslerin hidroksil ve süperoksit radikali için antioksidant etkilerini incelemişlerdir. Bu bileşiklerin potansiyel antioksidant olduklarını ve C vitamini ile mannitol gibi standart antioksidanlardan daha etkili olduklarını tespit etmişlerdir. Özellikle Cu(II) kompleksinin süperoksit radikali üzerinde mükemmel aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir (Rong Li ve ark. 2007).



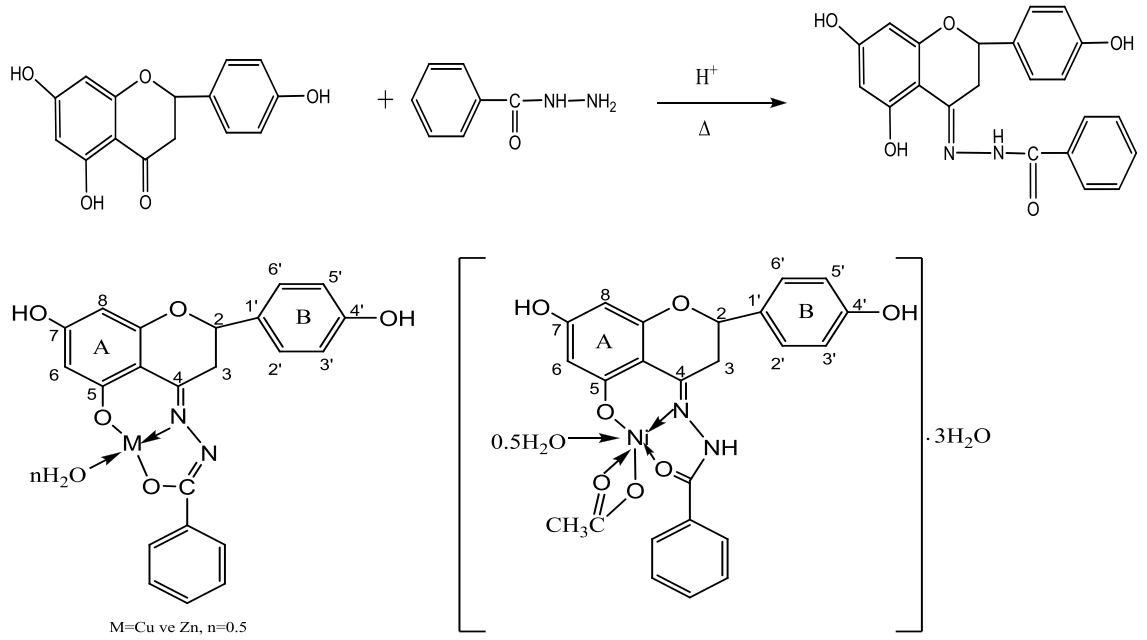
Şekil 2.2. Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları

Yong Li ve arkadaşları naringenin ve etilendiaminden Schiff bazı ile Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin elementel analiz, molar iletkenlik, kütle, 1H NMR, IR ve UV ile karakterize etmişlerdir. DNA bağlanma çalışmaları için absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve etidyum bromür deneyleri ve viskozite çalışmalarından faydalanmışlardır. Sonuçlar ligand ve komplekslerinin DNA ile bağlanabileceklerini göstermiştir. $Cu(II)$ kompleksinin bağlanma eğiliminin diğer iki kompleksten ve ligandan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca OH^- ve O_2^- baskılama oranını belirlemişlerdir. Komplekslerin ligandın % 50 inhibisyonundan daha çok antioksidant etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Li ve ark. 2008).



Şekil 2.3. Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları

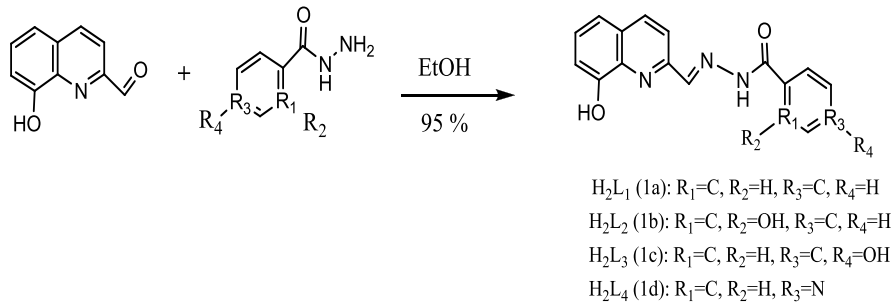
Yan-hua Li ve arkadaşları naringenin ve benzoil hidrazinden Schiff bazı ile Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksleri elemental analiz, ^1H NMR, IR, UV, molar iletkenlik ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Spektrofotometrik metodlarla ligand ve komplekslerin süperoksit ve hidroksil radikallerini baskılama oranını incelemişlerdir. Bu bileşiklerin yüksek aktivitede hidroksil ve süperoksit baskılayıcı olduklarını tespit etmişlerdir. DNA bağlanma çalışmalarında $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksleri için ultraviyole spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve viskozite çalışmalarından faydalanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre ligand ve komplekslerin DNA ile interkalasyon modunda bağlanabileceğini tespit etmişlerdir. Ancak komplekslerin bağlanma eğilimlerinin ligandan daha fazla olduğunu belirlemişlerdir (Li ve ark. 2007, 2008).



Şekil 2.4. Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları

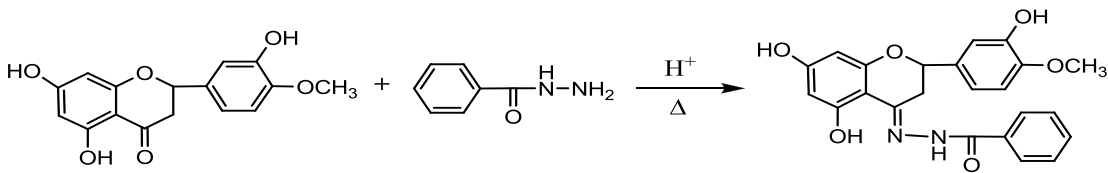
Yong-chun Liu ve Zheng-yin Yang 8-hidroksikinolin-2-karbaldehit ile 4 çeşit arilhidrazinlerden Schiff bazı ve bunların Yb^{+3} komplekslerini sentezleyerek, X-ray, kütle, ^1H NMR, IR ve UV ile karakterize etmişlerdir. Ligandların ve Yb^{+3} komplekslerinin DNA bağlanma çalışmaları ile antioksidant etkilerini incelemişlerdir. Bu bileşiklerin calf thymus DNA ile interkalasyon ile bağlandıklarını, bununla birlikte $\text{Yb}(\text{III})$ komplekslerinin DNA'ya bağlanma eğilimlerinin ligandlardan daha etkili

olduğu, ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin potansiyel anti kanser ilacı olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin süperoksit ve hidroksil radikali için antioksidant özelliklerini incelemeleri sonucunda ligandların ve komplekslerin güçlü antioksidant etki gösterdikleri, Yb(III) komplekslerinin hidroksi radikalini temizlemesinde ligandlardan daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir (Liu ve Yang 2009).



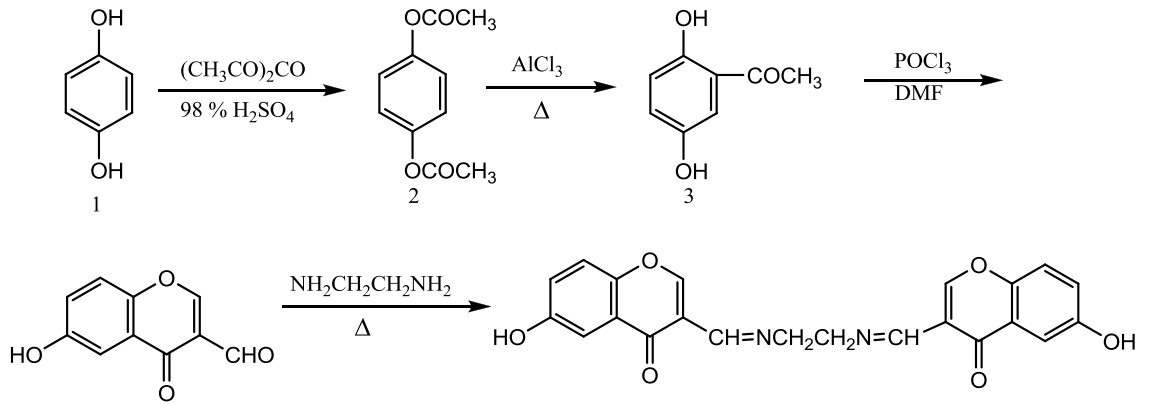
Şekil 2.5. Liu ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları

Yong Li ve Zheng-yin Yang hesperetin ve benzoil hidrazinden sentezledikleri Schiff bazı ve Cu(II) ile Zn(II) komplekslerini karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin elemental analiz, molar iletkenlik, ¹H NMR, kütle, UV-Vis ve IR analizlerini yapmışlardır. Ligand ve komplekslerin DNA bağlanma çalışmaları için ultraviyole absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve viskozite ölçümlerini yapmışlardır. Yaptıkları deneylerde ligand ve komplekslerin DNA ile interkalasyon olarak bağlandığı, komplekslerin ligandtan çok daha iyi DNA ile bağlandığını tespit etmişlerdir. Bunun yanında OH⁻ ve O₂⁻ baskılama oranını incelemiştir. Komplekslerin ligandın % 50 inhibisyonundan daha çok antioksidant etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Li ve Yang 2009).



Şekil 2.6. Li ve Yang tarafından sentezlenen Schiff bazı sentezi

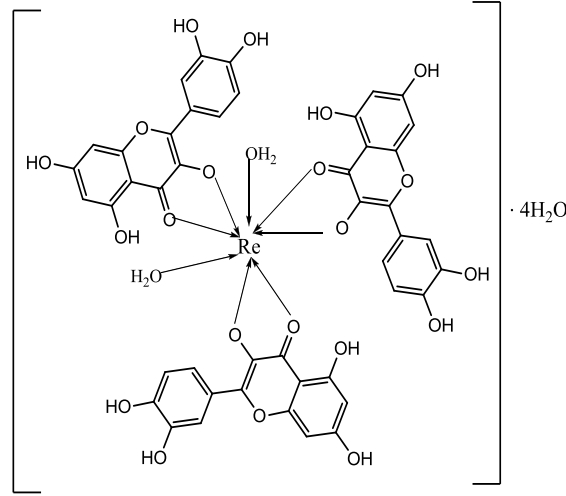
Bao-dui Wang ve arkadaşları 6-hidroksi-3-karbaldehit kromon (CDC) ve etilendiaminin kondensasyonundan Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazının Sm(III), La(III) ve Eu(III) nadir toprak elementleriyle komplekslerini sentezleyerek, ligandla birlikte elementel analiz, molar iletkenlik, kütle, ^1H NMR, TG-DTA, UV-vis, floresans spektroskopisi ve IR ile karakterize etmişlerdir. Bileşikler HepG2 kanser hücresi ile *in vitro* koşullarda biyolojik teste tabi tutulmuşlardır. Sonuçlar göstermiş ki ligand HepG2 kanser hücresine karşı önemli sitotoksik aktivite göstermiştir. Spektrometrik titrasyonlar, viskosite ölçümleri ve etidyum bromür deneyleri sonuçlarında Sm(III) ve Eu(III) komplekslerinin calf tyhmus DNA ile güçlü etkileştiğini ve bunun büyük ihtimalle interkalasyon mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. DNA ile ligand ve Sm(III) ve Eu(III) komplekslerinin etkileşimi sırasıyla 4.88×10^6 , 9.28×10^6 , $8.40 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ tespit etmişlerdir (Wang ve ark. 2008).



Şekil 2.7. Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı sentezi

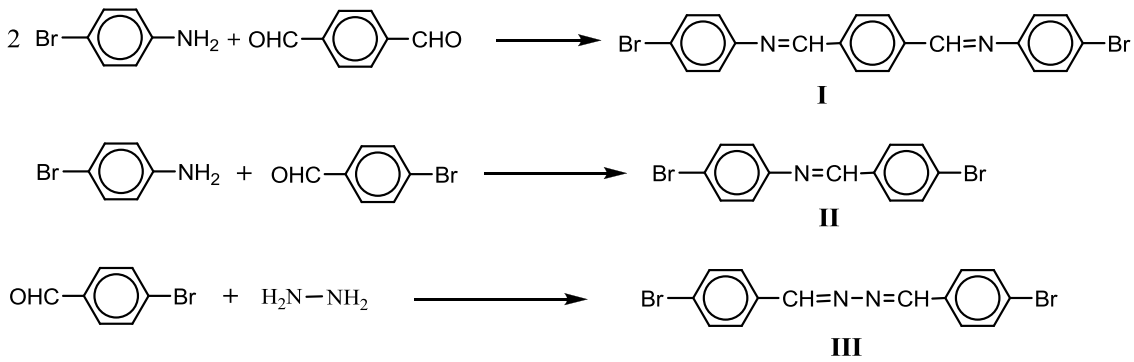
Jing Zhou ve arkadaşları quercetin'in La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm ve Y nadir toprak elementleriyle komplekslerini sentezlemişlerdir. Elementel analiz, kompleksometrik titrasyon, termal analiz, iletkenlik, IR, UV, ^1H NMR ve floresans spektra ile karakterize edilmişlerdir. Quercetin.H₂O ve komplekslerinin antioksidatif ve antitümör etkileri MTT ve SRB metoduyla test etmişlerdir. Komplekslerin tümör hücrelerine karşı baskılama oranı quercetin.H₂O dan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. La kompleksi floresans metoduyla calf tyhmus DNA ile etkileştirilmiştir. La kompleksinin DNA ile etkileşimi 0.5 M NaCl, 0.05 M Tris HCl tampon çözeltisinin içinde floresasn

titrasyon yardımıyla belirlenmiştir. DNA ile La kompleksinin açık bir şekilde etkileştiğini tespit etmişlerdir (Zhou ve ark. 2001).

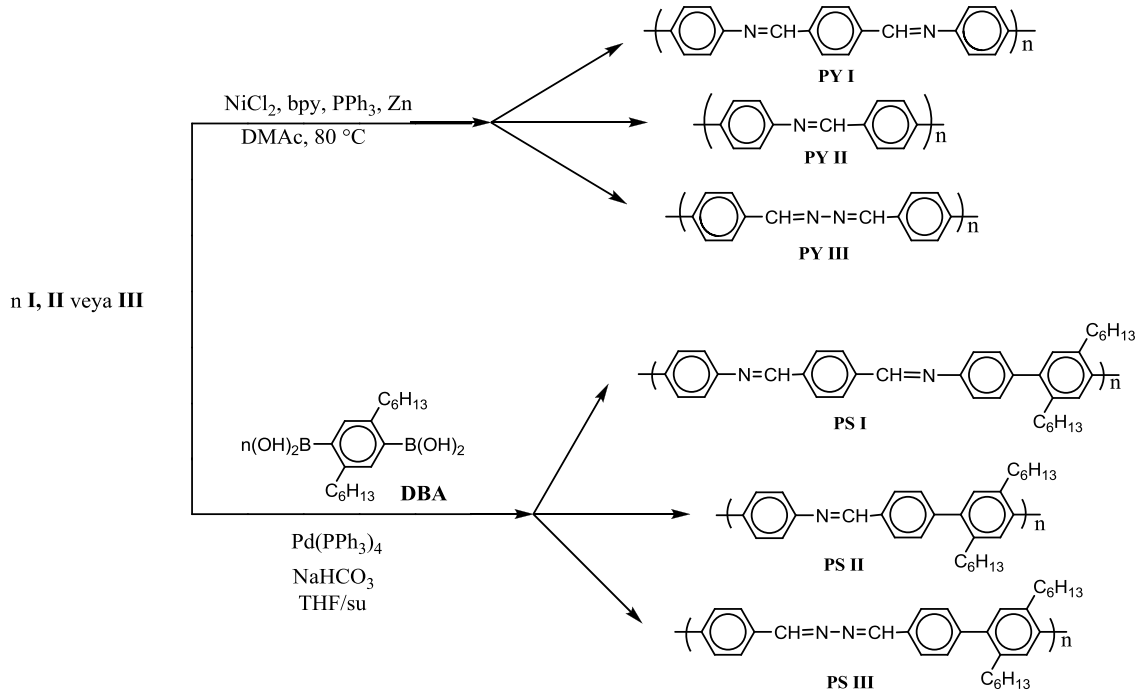


Şekil 2.8. Zhou ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazının nadir toprak elementleriyle kompleksleri

I. Cianga ve M. Ivanoiu p-brombenzaldehit, p-bromanilin, diamin ve dialdehitlerle sentezledikleri brom içeren Schiff bazlarını Suzuki (Pd katalizörlüğü) ve 2,5-dihekzilbenzen-1,4-diboronik asit yardımıyla Yamamoto (Ni katalizörlüğü) polimerizasyonu ile polimerleştirmişlerdir. Elde ettikleri polimerlerin ¹H NMR, IR, UV, TGA ve DSC yardımıyla karakterize etmişlerdir (Cianga ve Ivanoiu 2006).

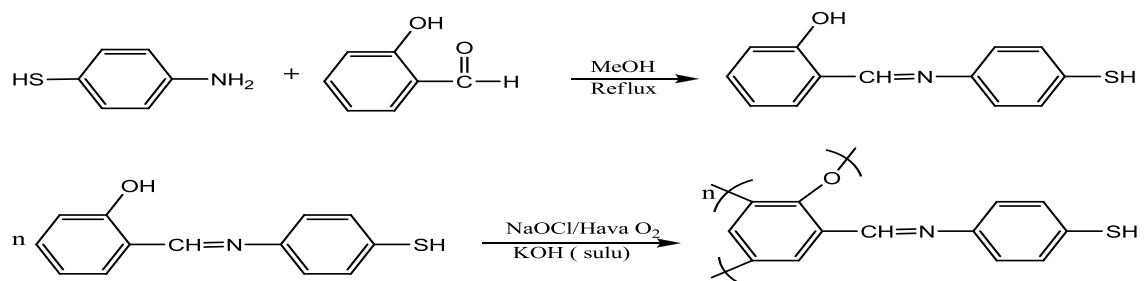


Şekil 2.9. Cianga ve Ivanoiu tarafından sentezlenen Schiff bazı ve Pd/Zn katalizörlüğündeki polimerleşme reaksiyonu

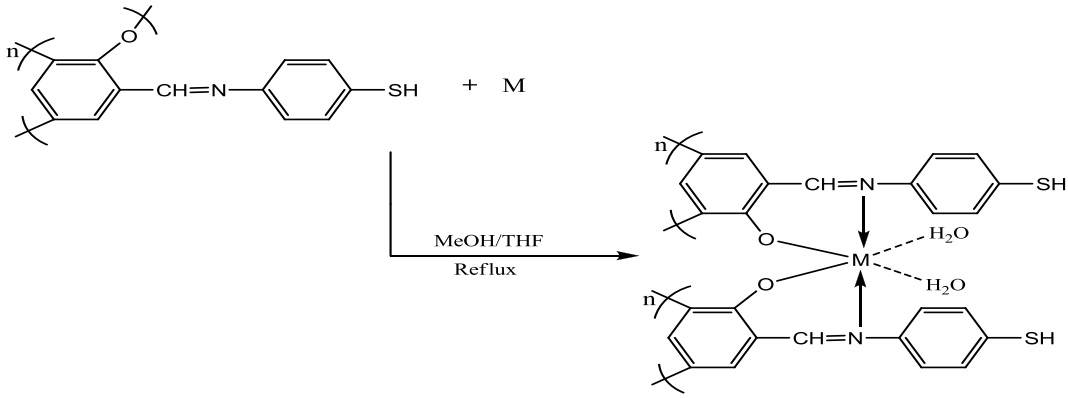


Şekil 2.9. Cianga ve Ivanoiu tarafından sentezlenen Schiff bazı ve Pd/Zn katalizörlüğündeki polimerleşme reaksiyonu (devamı)

İsmet Kaya ve Fatma Baycan salisilaldehit ve 4-aminotiyofenolden sentezledikleri 2-[(4-merkaptofenil) imino metil] fenol Schiff bazını KOH içinde $30-90^\circ C$ arasında O_2 , NaOCl ve H_2O_2 oksidantları yardımıyla polikondenzasyonla polimerleştirmişlerdir. Bu polimerin Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zr^{4+} komplekslerini de sentezleyerek monomer ve polimerlerin UV-vis, FT-IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve elemental analizlerine bakmışlardır. Ayrıca polimer ve komplekslerinin TGA-DTA analizleri yapılarak, SEC analiziyle de Mn, Mw ve PDI değerleri saptanmıştır (Kaya ve Baycan 2007).

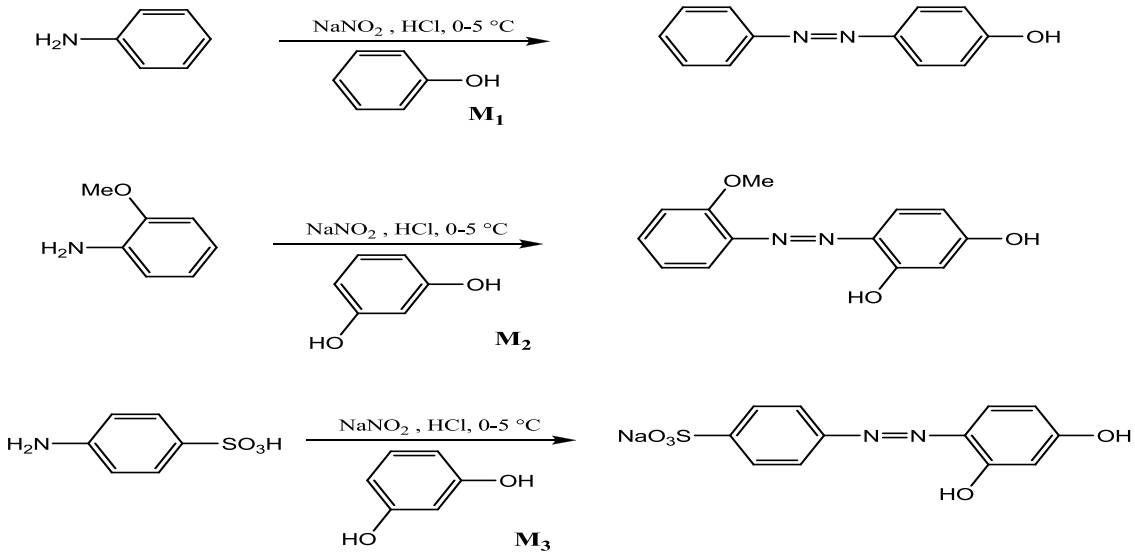


Şekil 2.10. Kaya ve Baycan tarafından sentezlenen Schiff bazının alkali ortamda polikondenzasyonu ve metal kompleksleri

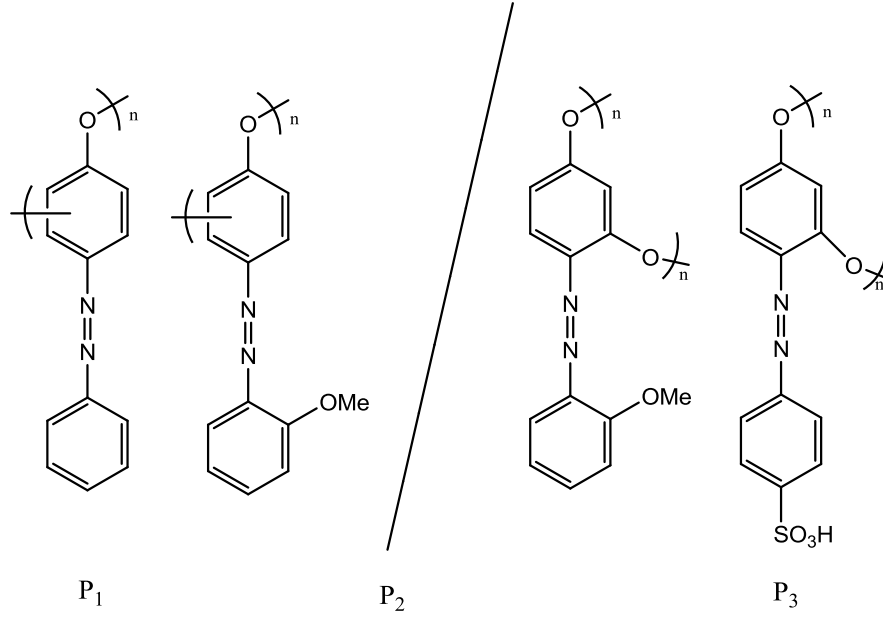


Şekil 2.10. Kaya ve Baycan tarafından sentezlenen Schiff bazının alkali ortamda polikondenzasyonu ve metal kompleksleri (devamı)

Dilek Çanakçı ve arkadaşları sulu bazik ortamda NaOCl oksidantı varlığında üç farklı azofenol monomerlerinin reaksiyonundan oksidatif polikondenzasyon yoluyla yeni azofenol polimerleri (P₁, P₂ ve P₃) sentezlemişlerdir. Monomer ve polimerleri elementel analiz, UV, FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile karakterize edilmişlerdir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC ile belirlemişlerdir. Termal analiz sonuçlarında yüksek termal kararlılık gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Diferansiyel tarama kalorimetri analizi ile polimerlerin bir hayli amorf olduklarını belirlemişlerdir (Çanakçı ve ark. 2007).

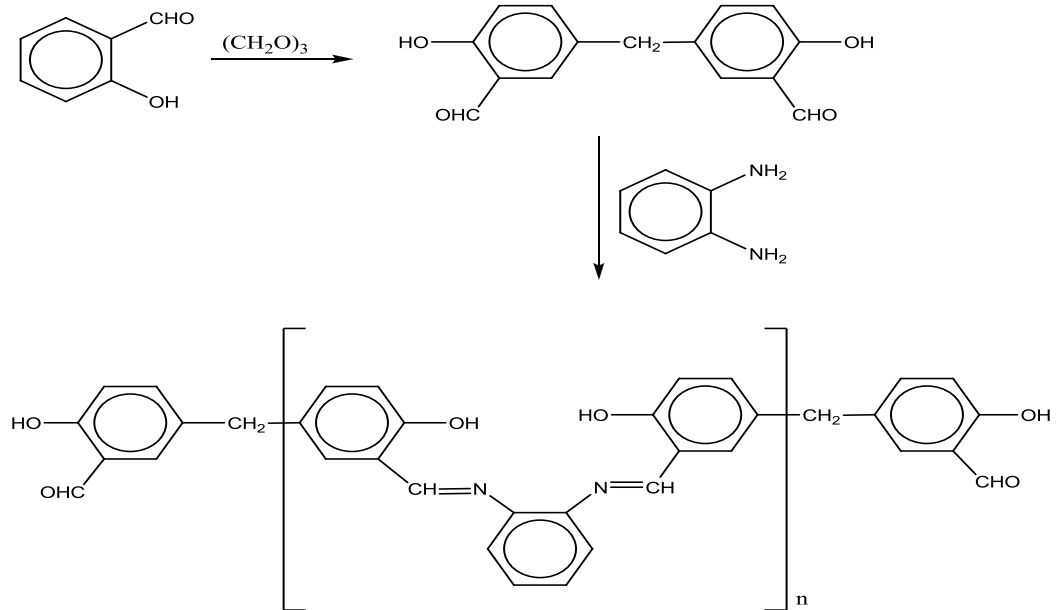


Şekil 2.11. Çanakçı ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazının NaOCl ile polikondenzasyonu



Şekil 2.11. Çanakçı ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazının NaOCl ile polikondenzasyonu (devamı)

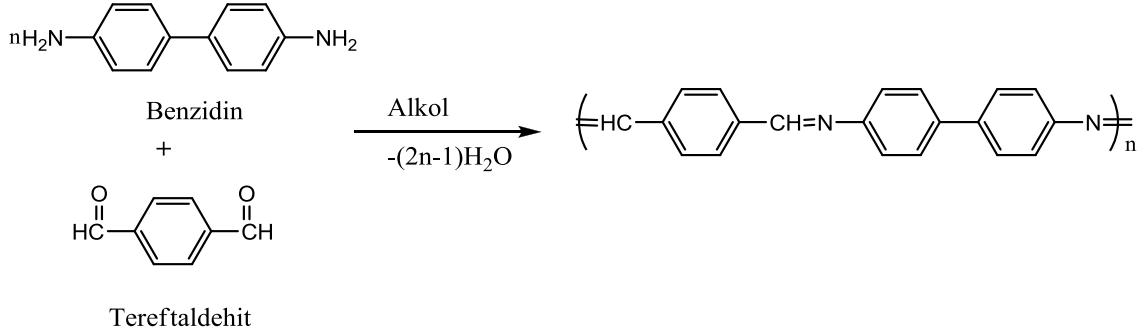
Ayşe Kazancıya (2010) göre Marvel ve arkadaşları (1957), polimerik Schiff bazı hazırlamada önemli olan bu yöntemle öncelikle bir dialdehit sentezlemişler ve sentezlenen dialdehit ile diaminden faydalanarak polimerik Schiff bazı elde etmişlerdir. Onların ilk çalışmalarının sonucunda reçineler oluşmuştu. Bu reçineler metal içeren materyallerdi ve iyi karakterize edilememişlerdir.



Şekil 2.12. Dialdehitten polimerik Schiff bazı sentezi

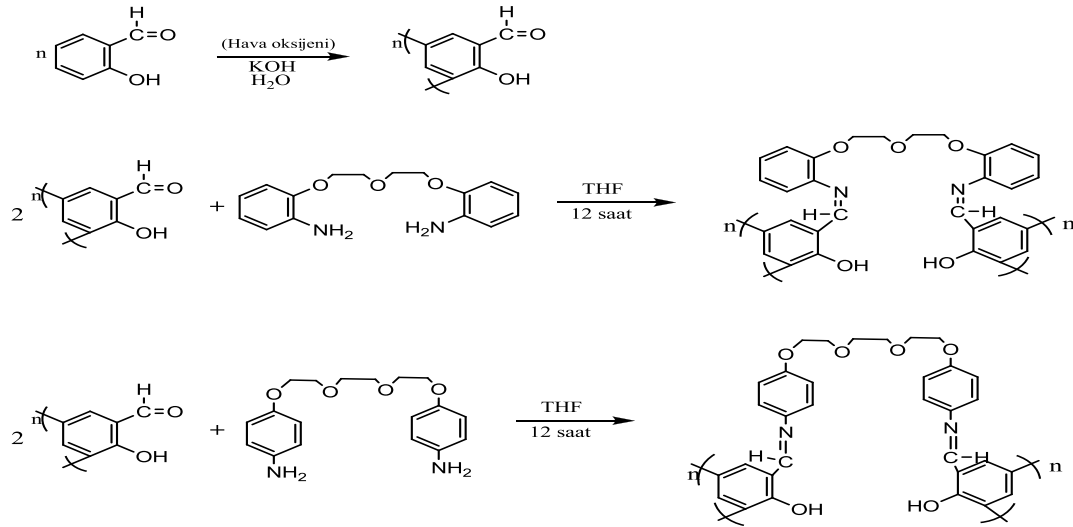
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler Adams ve ark. (1923) tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Koça 2009).



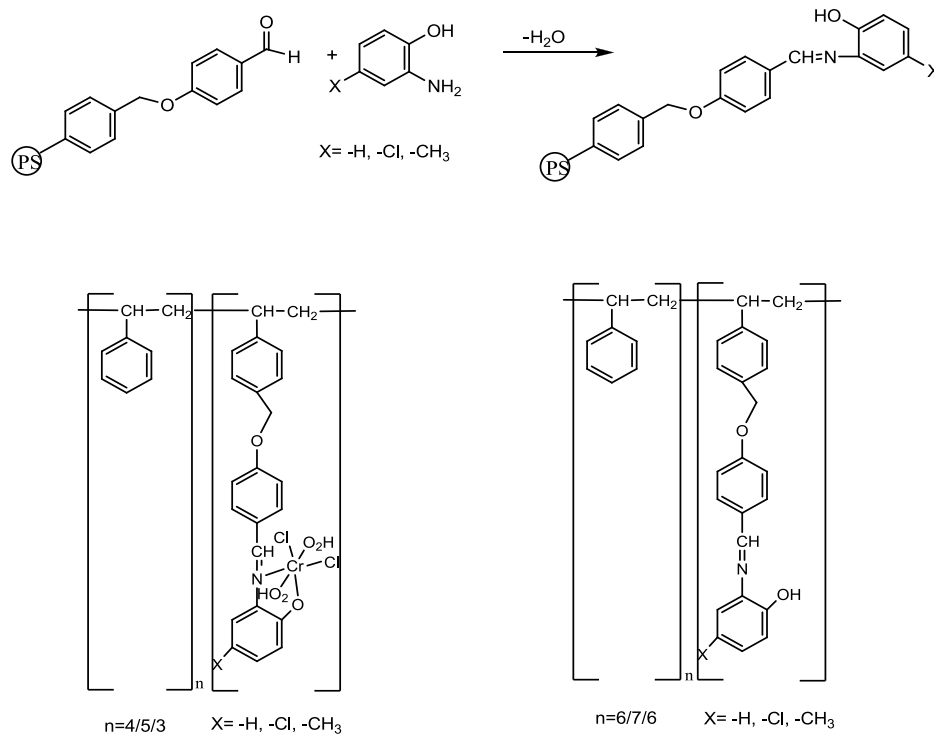
Şekil 2.13. Koça tarafından sentezlenen Tereftaldehit ve benzidinden polimerik Schiff bazı sentezi

İsmet Kaya ve arkadaşları dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) in oligosalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı tipinde oligo (polieter) ligandlar sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit, salisilaldehitin $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ de sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Ürünler, FT-IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin M_n , M_w ve PDI değerleri bulunmuştur. Graft oligo [1,5 -di (N-2-oxyphenyl-salicylidene)-3-oxapentane] (1) ve graft oligo [1,8 -di (N-4-oxyphenyl-salicylidene)-3,6-oxaotane] (2) polimerleri sentezlenmiştir. TG ve DTA analizleri ile sentezlenen Schiff bazı tipindeki ligandların termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir (Kaya 2001).



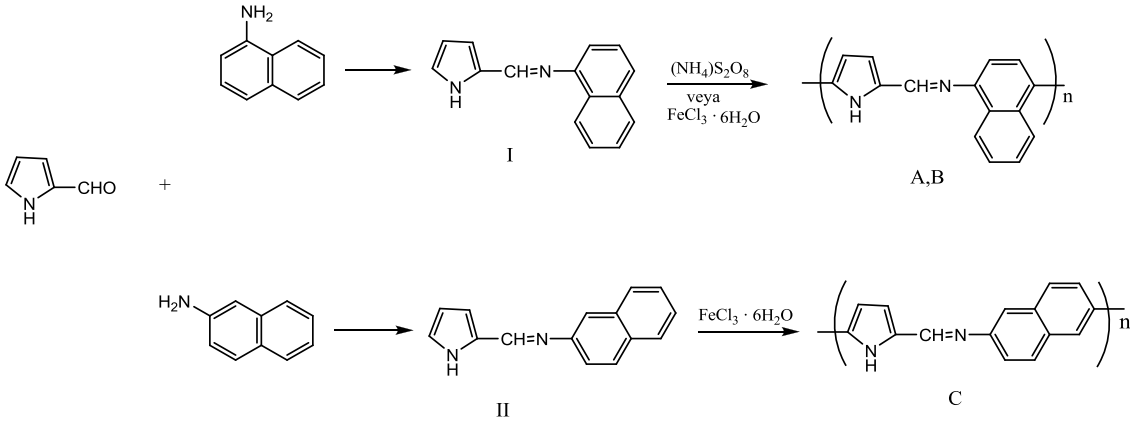
Şekil 2.14. Kaya tarafından sentezlenen Graft oligo Schiff bazı sentezi

Canan Selvi ve Dilek Nartop polimer bağlı 4-benzil-oksibenzaldehitten 2-aminofenol, 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol ile polimerik schiff bazıları ve bunların Cr(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bunları elementel analiz, manyetik ölçümler, IR, UV-Vis, TG-DTA ve 1H -NMR ile karakterize etmişlerdir. Bütün bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir (Selvi ve Nartop 2012).



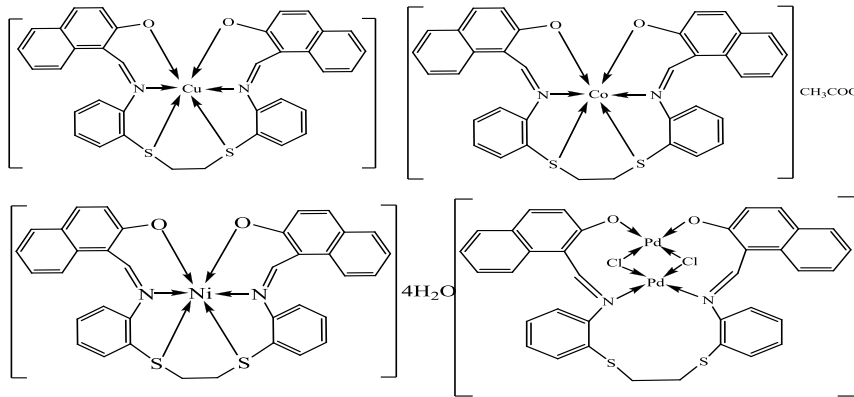
Şekil 2.15. Selvi ve Nartop tarafından sentezlenen polischiff bazı ve Cr(III) kompleksleri

C. I. Simionescu ve arkadaşları pirol 2-karboksialdehit ile 1-aminonaftalinden ve pirol 2-karboksilat ile 2-naftalaminden elde ettikleri Schiff bazını $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oksidantlarını kullanarak aromatik poliazometinleri elde etmişlerdir. Bu maddelerin termal özelliklerini incelemişler ve Huckel moleküler orbital hesaplarını yapmışlardır (Simionescu ve ark. 1998).



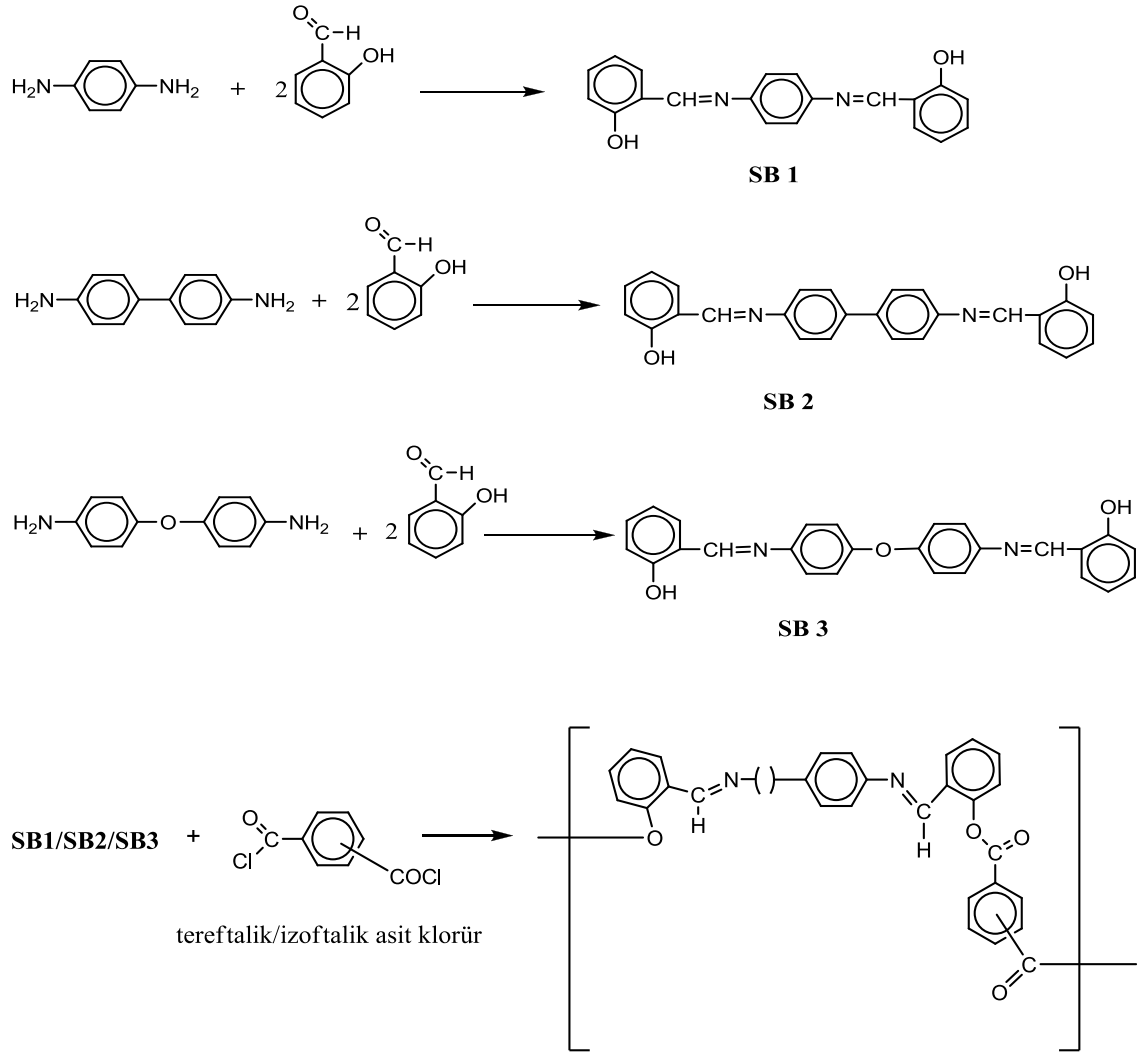
Şekil 2.16. Simionescu ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliazometinlerin sentezi

Hamdi Temel ve arkadaşları o-hidroksi-1-naftaldehit ve 1,2-bis(2-amino tiyofenol) etandan Schiff bazı sentezleyerek, ligandın Cu(II), Co(III), Ni(II) and Pd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Ligand ve kompleksleri UV-vis, FT-IR, ^1H NMR, MS ve TGA/DTA ile karakterize etmişlerdir. Ligand ve Cu(II) kompleksin DMSO'daki çözeltisiyle siklik voltametri kullanılarak elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Schiff bazı ve Co(III), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin organik-inorganik hibrit aygıt üretiminde kullanımı ve elektriksel özelliklerini rapor etmişlerdir (Temel ve ark. 2012).



Şekil 2.17. Temel ve arkadaşları tarafından sentezlenen Schiff bazı kompleksleri

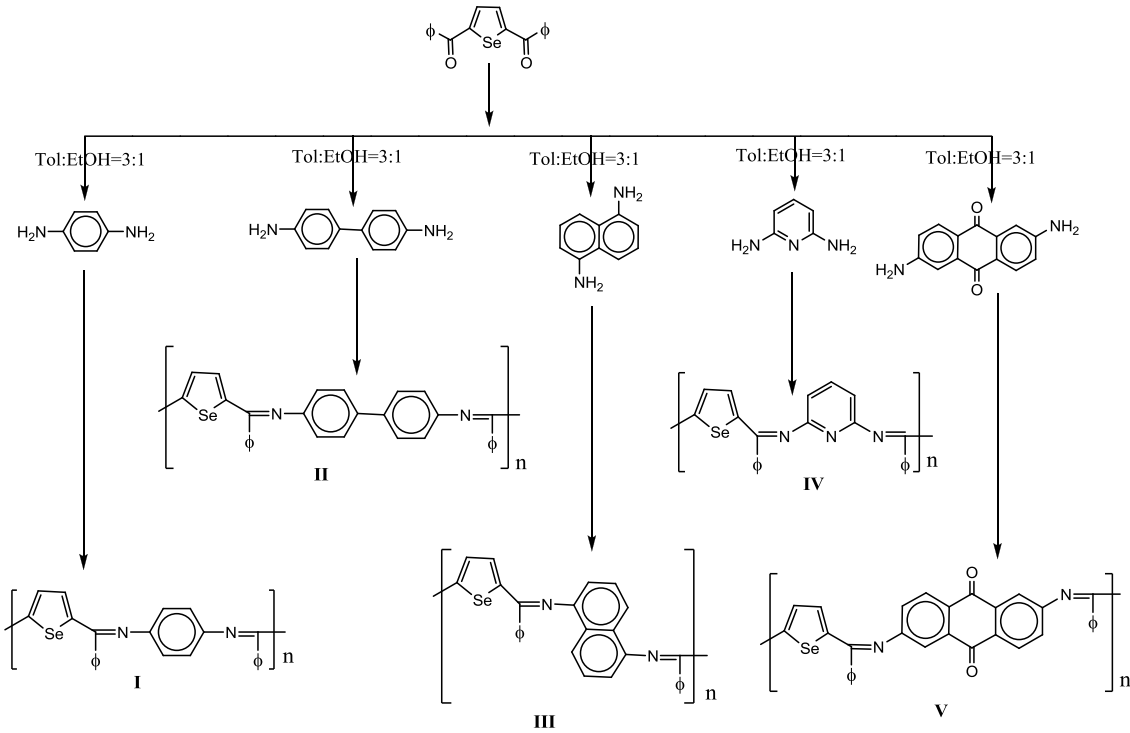
Vasishta D. Bhatt ve Arabinda Ray azometin grup içeren bazı poliesterler sentezleyerek IR, UV, elementel analizle karakterize etmişlerdir. Schiff bazları taraftalık asit veya izoftalik asitle polimerleştirilmiştir. Elde edilen poliesterlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş, sonuçlar Pariser-Parr-Pople metoduyla hesaplanarak açıklanmıştır. Gümüşle doplanan polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin önemli miktarda arttığını belirlemişlerdir (Bhatt ve Ray 1998).



Şekil 2.18. Bhatt ve Ray tarafından sentezlenen azometin içeren poliester sentezi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

F.R. Diaz ve arkadaşları farklı diaminlerin 2,5-di-(oksofenil)selenofenle çözücülerin uygun miktarlarda karıştırılmasıyla poliiminler sentezlemişlerdir. Bütün diaminlerin siyah oldukları ve çok az çözündüklerini belirtmişlerdir. Bileşiklerin IR ve elementel analizleri alarak, çözünürlük az olduğu için NMR alınamadığını bildirmişlerdir. Diferansiyel tarama kalorimetri ile bu polimerlerin belirli termal parametreleri (T_g ve T_m) değerlendirilmiştir. Polimerlerin katkılı ve katkısız (doped ve undoped) elektriksel özellikleri (doping ajanlar : iyot, antimon pentaflorür, alüminyum klorür, demir (III) klorür) oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta belirlenmiştir. $AlCl_3$ veya $FeCl_3$ dopant olarak kullanıldığı zaman elektriksel iletkenlikte herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu davranış bu tuzların elektron alıcılığının az olması nedeniyledir. Böylece doping işlemlerini engeller. Diğer taraftan iyot doping ajanı olarak kullanıldığı zaman iletkenlikte önemli ölçüde artış olmaktadır. Buna karşılık polimerler AsF_5 maruz bırakıldığı zaman iletkenlikte hafif bir artma gözlenmiştir. Dopingten sonra polimerlerin iletkenliğindeki artış yüksek elektronegativeye sahip olan azot atomunun varlığındandır (Diaz ve ark. 1999).



Şekil 2.19. 2,5-di-(oksofenil)selenofenle farklı poliiminlerin sentezi

3. METARYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Naringenin (Aldrich), N,N-dimetil formamid (Fluka), Etanol (Fluka), Metanol (Fluka), Aseton (Fluka), Dimetil sülfoksit (Merck), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), Etilendiamin (Fluka), 4-amino benzoik hidrazit (Sigma), Trietilamin (Merck), NaOCl (Merck), KOH (Riedel-de Haën), CH_3COOH (Fluka), Tris-Acetate-EDTA, PBS (fosfat tamponlu serum fizyolojik), pcDNA3.1(-) plazmidi

3.2. Kullanılan Cihazlar:

1. FT-IR (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak.Kimya Bölümü
2. UV-Vis (Shimadzu UV-1700 Spectrophotometer), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak.Kimya Eğitimi Bölümü
3. ¹H-NMR Spektrometresi (Bruker AV-400) Dicle Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü.
4. ESI-TOF Kütle Spektrometresi (TÜBİTAK MAM)
5. Elementel analiz (Costech instruments), Dicle Üniversitesi Merkez Laboratuvarı
6. Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (Shimadzu DTG-60 H), Dicle Üniversitesi Merkez Laboratuvarı
7. GPC Spektrofotometresi (TÜBİTAK MAM'da gerçekleştirilmiştir.)
8. PHE-102 Spektroskopik Elipsometre
9. HMS-300 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi
10. NVTS-400 Vakum Sistemi
11. Keithley 2400 sourcemetre
12. HP 4294A (40Hz-110MHz) Impedans Analizer
13. Oriel 9600 güneş simülasyonu
14. Manyetik Süseptibilite Cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
15. Erime noktası tayin cihazı (Barnstead Electrothermal 9100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
16. Fırın (Protherm)
17. UV transilüminatör

Sentezlenen Maddeler ve Adlandırılması

Bileşik No	Bileşiğin Adı ¹
L ₁	(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol
L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid
L ₃	Poli(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol
L ₄	Poli N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid
Cu-L ₁	(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksi
Ni-L ₁	(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksi
Co-L ₁	(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Co(II) Kompleksi
Cu-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cu(II) Kompleksi
Ni-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Ni(II) Kompleksi
Co-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Co(II) Kompleksi
Zn-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Zn(II) Kompleksi
La-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid La(III) Kompleksi
Cd-L ₂	N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cd(II) Kompleksi
Cu-L ₃	Poli(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksi
Ni-L ₃	Poli(4E)-4-[(2-{{[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil}imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksi
Cu-L ₄	Poli N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cu(II) Kompleksi
Ni-L ₄	Poli N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Ni(II) Kompleksi
Zn-L ₄	Poli N ³ -[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Zn(II) Kompleksi

Çizelge 3.1 Sentezlenen Schiff bazı ve komplekslerin isimleri

¹ Bileşiklerin isimlendirilmesi <https://www.chemaxon.com/marvin/sketch/index.php> sitesindeki programdan, IUPAC adına göre yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.(4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil]imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Sentezi (L₁)

20 mmol (5.44 g) naringenin ve 10 mmol (0.61 g) etilendiamin 250 mL'lik iki boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 40 mL etanol ilave edilip geri soğutucu altında 15 dakika kadar ile 50 °C'de karıştırılır. Daha sonra 1 mL asetik asit eklenip sıcaklık artırılıp çözeltinin 24 saat boyunca reflux olması sağlanır. Sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan sarı çökelek saf suyla yıkanarak süzülür (Li ve ark. 2008).

Bulgular :

Renk : Sarı

Erime Noktası : > 250 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{OH})$: 3148, 3346, $\nu(\text{Ar-H})$: 3027, $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1516, $\nu(\text{C=N})$: 1586, $\nu(\text{Ar-O})$: 1287

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 2.86 (2H, dd, $J=9.7$ Hz, 3'(a)-H), 3.70 (4H, m, 1,2-H), 4.95 (2H, dd, $J=3.2$ Hz, 2'-H), 5.62 (2H, s, 6'-H), 5.69 (2H, s, 8'-H), 6.77 (4H, d, $J=8$ Hz, 3,5'-H), 7.23 (4H, d, $J=8.4$ Hz, 2,6'-H), 9.55 (2H, s, 7'-OH), 15.65 (2H, s, 5'-OH)

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=258$, $\lambda_2=283$, $\lambda_3=303$, $\lambda_4=394$

m/z: 567.2 gözlenen pik [L₁-H⁺]⁺ (M_A: 568.57 g/mol)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

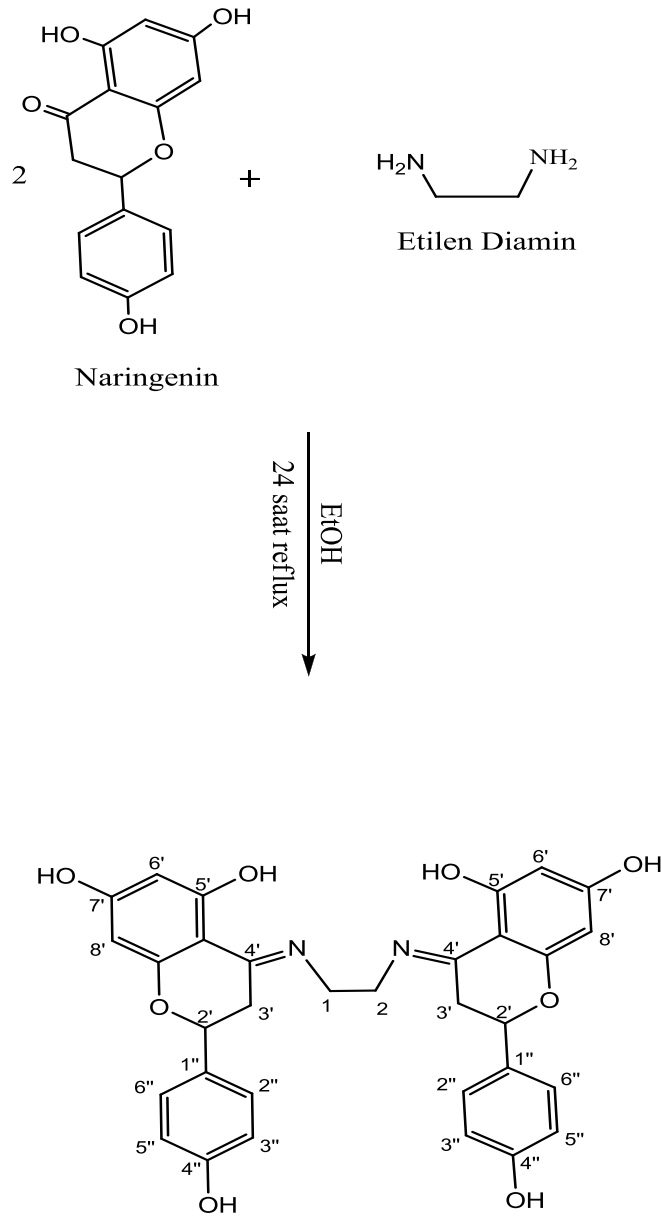
48.07-94.09	(2.260)
94.09-307.73	(3.719)
307.73-367.80	(23.195)
367.80-800	(34.189)

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

DTA : 83.70, 241.51, 323.90, 358.41, 442.96 °C endotermik pik, 540.19 °C ekzotermik pik

DTG : 322.86, 356.98 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 68.74(67.60), %H 4.86(4.96), %N 5.08 (4.93) $\Lambda_M(\text{DMSO}): 14 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$



Şekil 4.1. L₁ ligandının sentezi

4.2.(4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil]imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L₁Cu)

1.0 mmol (0.568 g) naringenin-etilendiamin ligandı (L₁) 20 mL etanol'de çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.200 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Cu(II) kompleksi süzülür. Etanol ile bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur (Li ve ark. 2008).

Bulgular :

Renk : Kahverengi (açık toprak rengi)

Erime Noktası : > 250 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1517, $\nu(\text{C=N})$: 1584, $\nu(\text{Ar-O})$: 1254 , $\nu(\text{Cu-O})$: 600, $\nu(\text{Cu-N})$: 486

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınmadı

UV-Vis(nm): $\lambda_1=256$, $\lambda_2=284$, $\lambda_3=310$, $\lambda_4= 351$

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

52.25-351.38 (7.490)

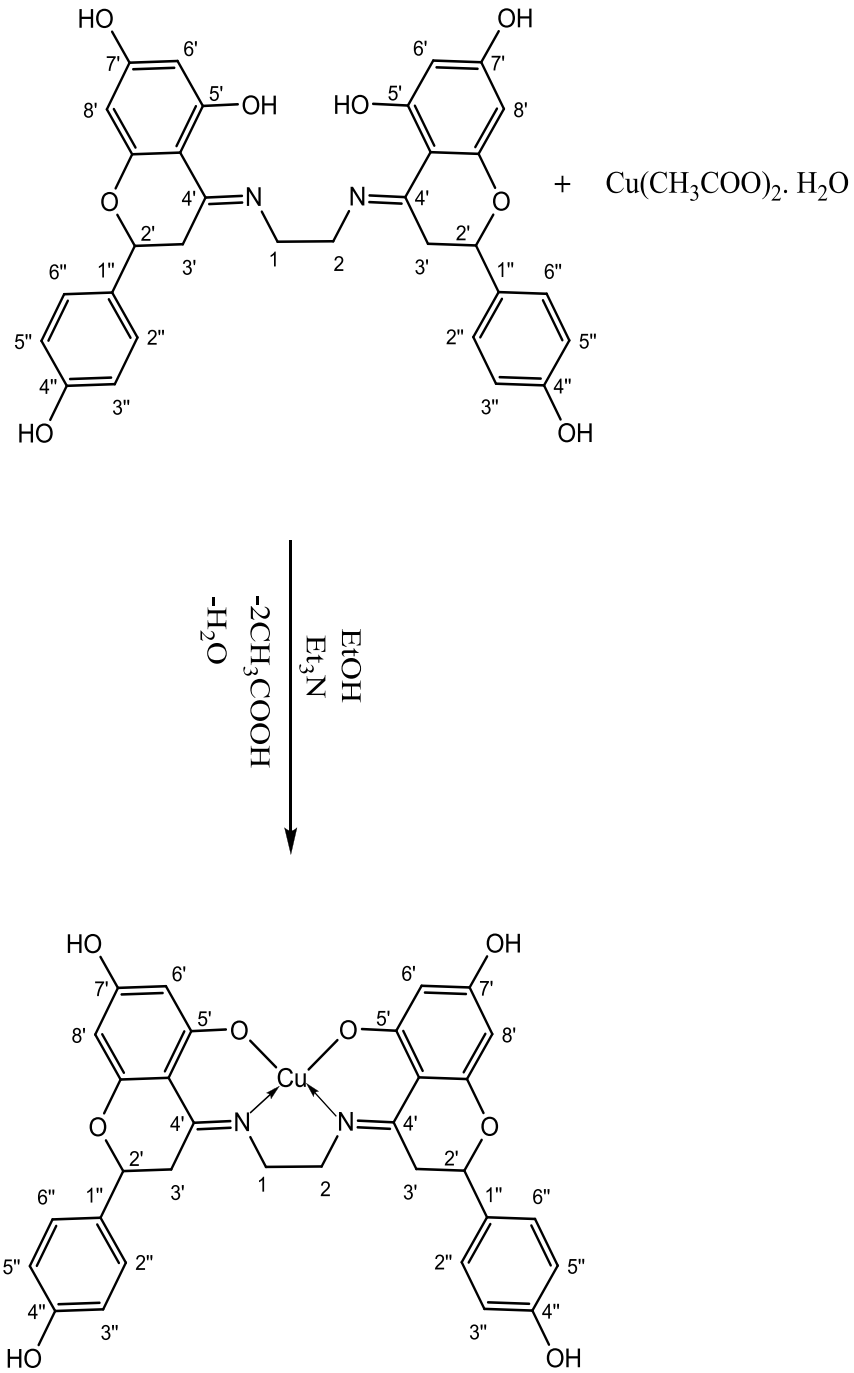
351.38-376.75 (12.095)

376.75-800 (32.092)

DTA : 81.59, 273.45, 364.93, 468.82 °C endotermik pik, 639.74, 761.19 °C ekzotermik pik

DTG : 366.28 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 61.29(61.00), %H 4.45(4.16), %N 4.75 (4.45), $\Lambda_M(\text{DMSO})$: 1.25 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : 1.83 BM



Şekil 4.2. L₁Cu kompleksinin sentezi

4.3.(4E)-4-[(2-[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil)imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L₁Ni)

1.0 mmol (0.568 g) naringenin-etilendiamin ligandı (L₁) 20 mL etanol'de çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.249 g) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Ni(II) kompleksi süzülür. Etanol ile bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur (Li ve ark. 2008).

Bulgular :

Renk : Turuncu

Erime Noktası : > 250 °C

FT-IR (cm⁻¹) : ν (Ar-C=C): 1517, ν (C=N): 1582, ν (Ar-O): 1253, ν (Ni-O): 611, ν (Ni-N): 502

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 2.66 (2H, dd, *J*=9.6 Hz, 3'(a)-H), 2.87 (4H, m, 1,2-H), 4.69 (2H, dd, *J*=14.8 Hz, 2'-H), 5.52 (2H, s, 6'-H), 5.69 (2H, s, 8'-H), 6.76 (4H, d, *J*=7.6 Hz, 3',5'-H), 7.23 (4H, d, *J*=7.4 Hz, 2',6'-H), 9.58 (2H, s, 7'-OH)

UV-Vis(nm): $\lambda_1=262$, $\lambda_2=278$, $\lambda_3=344$, $\lambda_4=392$, $\lambda_5=432$

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

37.12-400.63 (10.666)

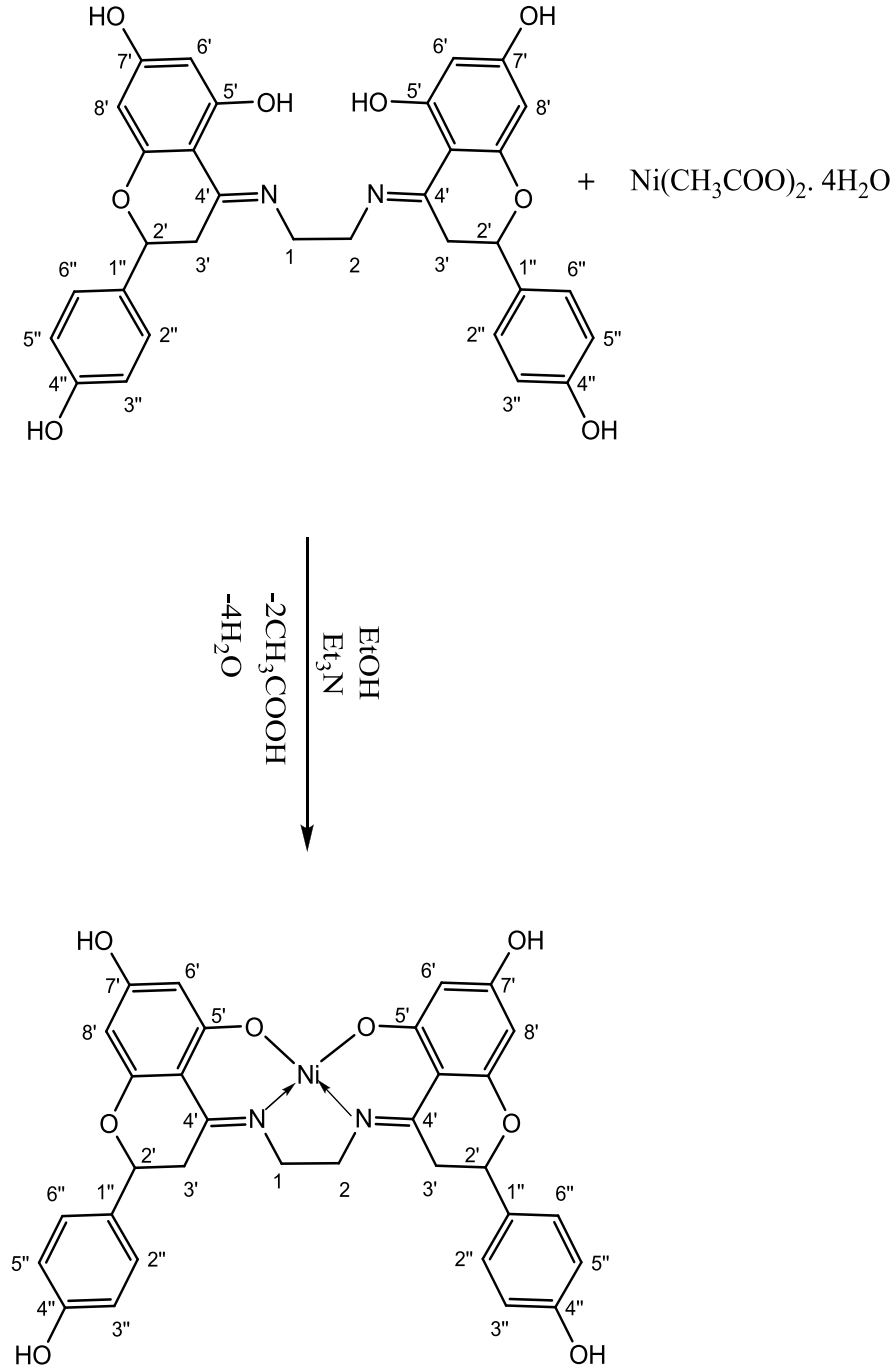
400.63-424.64 (7.306)

424.64-800 (41.805)

DTA : 88.54 °C endotermik pik, 380.99, 431.90, 478.80, 617.09 °C ekzotermik pik

DTG : 411.37 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 61.42(61.47), %H 4.58(4.19), %N 4.87 (4.48), $\Lambda_M(\text{DMSO})$: $1.28 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : Diyamanyetik



Şekil 4.3. $L_1\text{Ni}$ kompleksinin sentezi

4.4.(4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]aminoetil]imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-5,7-diol Co(II) Kompleksinin Sentezi (L₁Co)

1.0 mmol (0.568 g) naringenin-etilendiamin ligandı (L₁) 20 mL etanol'de çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.249 g) Co(CH₃COO)₂.4H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Co(II) kompleksi süzülür. Etanol ile bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Koyu kahve

Erime Noktası : > 250 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1519 , $\nu(\text{C=N})$: 1585, $\nu(\text{Ar-O})$: 1248, $\nu(\text{Co-O})$: 600, $\nu(\text{Co-N})$: 482, $\nu(\text{HOH})$: 525

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı

UV-Vis(nm) : $\lambda_1=254$, $\lambda_2=265$, $\lambda_3=332$, $\lambda_4=382$

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

47.59-176.99 (6.531)

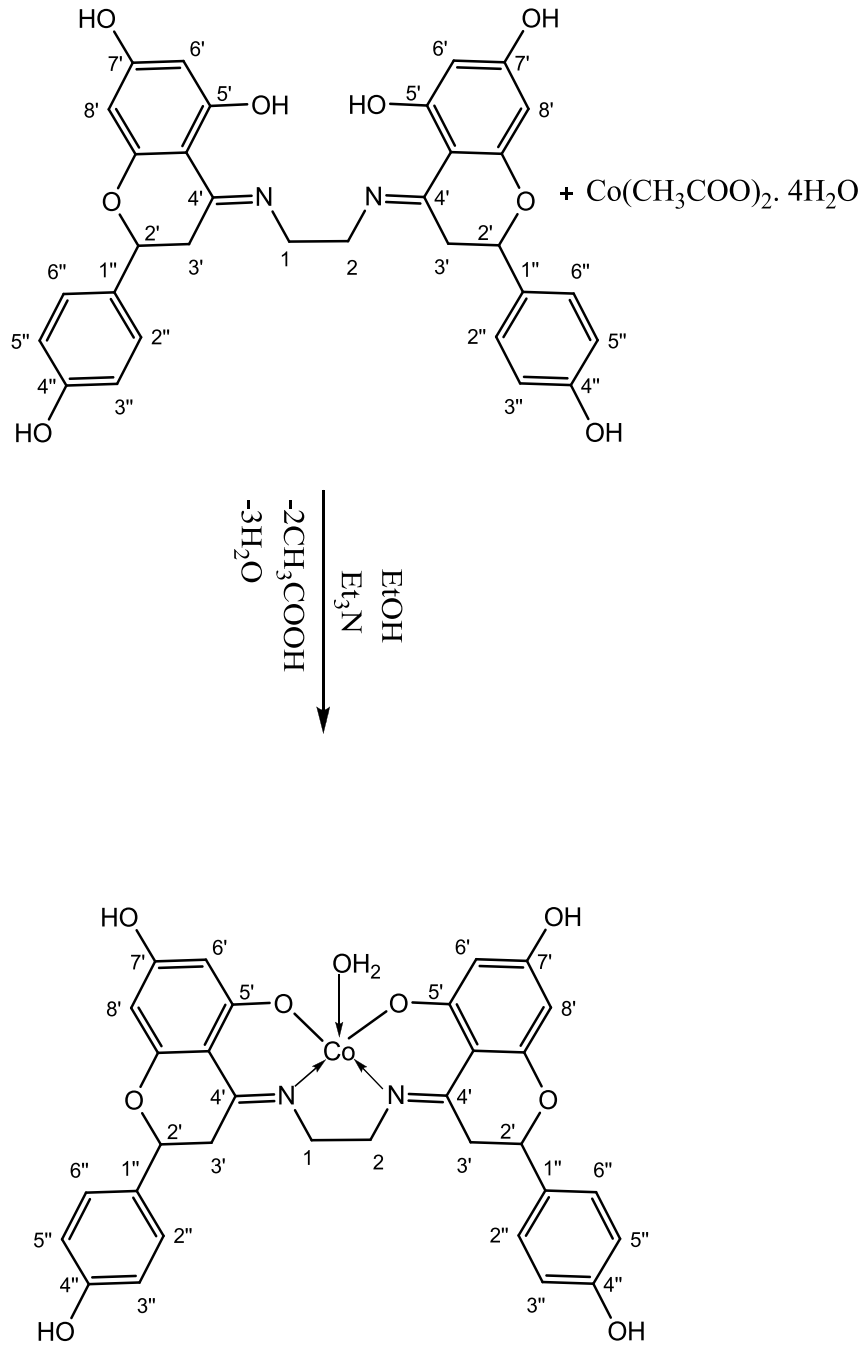
176.99-207.44 (4.163)

207.44-800 (53.647)

DTA : 88.16, 196.68, 439.39, 687.25 °C endotermik pik, 597.75 °C ekzotermik pik

DTG : 192.04 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 59.50(59.73), %H 4.50(4.39), %N 4.94 (4.35), $\Lambda_M(\text{DMSO})$: 5 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : 1.64 BM



Şekil 4.4. L₁Co kompleksinin sentezi

4.5.N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Sentezi (L₂)

10 mmol (2.72 g) Naringenin 20 ml metanolde ve 10 mmol (1.52 g) 4-amino benzoik hidrazit 20 mL metanolda çözünerek 250 mL'lik iki boyunlu bir balona aktarılıp geri soğutucu altında 15 dakika kadar 50 °C'de karıştırılır. Daha sonra 1 mL asetik asit eklenip sıcaklık artırılıp çözeltinin 24 saat boyunca reflux olması sağlanır. Sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan sarı çökelek saf suyla yıkanıp süzülerek alınır ve desikatörde 1 gün süreyle kurutulur. Elde edilen üründen 1 mmol (0.405 g) alınıp asetonda çözülerek 100 mL'lik iki boyunlu balona aktarılıp 15 dk. boyunca reflux edildikten sonra 1 mmol (0.120 g) salisilaldehitin 10 mL'lik etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilerek reaksiyonun 3-4 saat reflux olması sağlanır. Elde edilen turuncu-sarı çökelek süzülerek alınır.

Bulgular :

Renk : Açık turuncu-sarı

Erime Noktası : 263 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-H})$: 3053, $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1568, $\nu(\text{N-N})$: 1059, $\nu(\text{N-NH})$:1519, $\nu(\text{C=O})$: 1668, $\nu(\text{C=N})$: 1599, 1616, $\nu(\text{Ar-O})$: 1269, $\nu(\text{NH})$: 3147, serbest $\nu(\text{OH})$: 3527

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 2.96 (1H, dd, $J=5.7$ Hz, 3(a)-H), 3.43 (1H, dd, $J=6.4$ Hz, 3(e)-H), 5.09 (1H, dd, $J=4.9$ Hz, 2(a)-H), 5.87 (1H, d, $J=2.4$ Hz, 6-H), 5.94 (1H, d, $J=2.4$ Hz, 8-H), 6.81 (2H, d, $J=8.4$ Hz, 3',5'-H), 6.98-7.72 (8H, m, Ar-H), 7.99 (2H, d, $J=8.4$ Hz, 2',6'-H), 9.00 (1H, s, N=C-H), 9.55 (1H, s, 4'-OH), 9.99 (1H, s, 7-OH), 11.16 (1H, s, 5-OH), 12.78 (1H, s, OH), 13.10 (1H, s, -NH-C=O)

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=261$, $\lambda_2=325$, $\lambda_3=378$, $\lambda_4=406$

m/z: 508,1 gözlenen pik [L₂-H⁺]⁻ (M_A: 509,1 g/mol)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

54.57-105.07 (2.074)

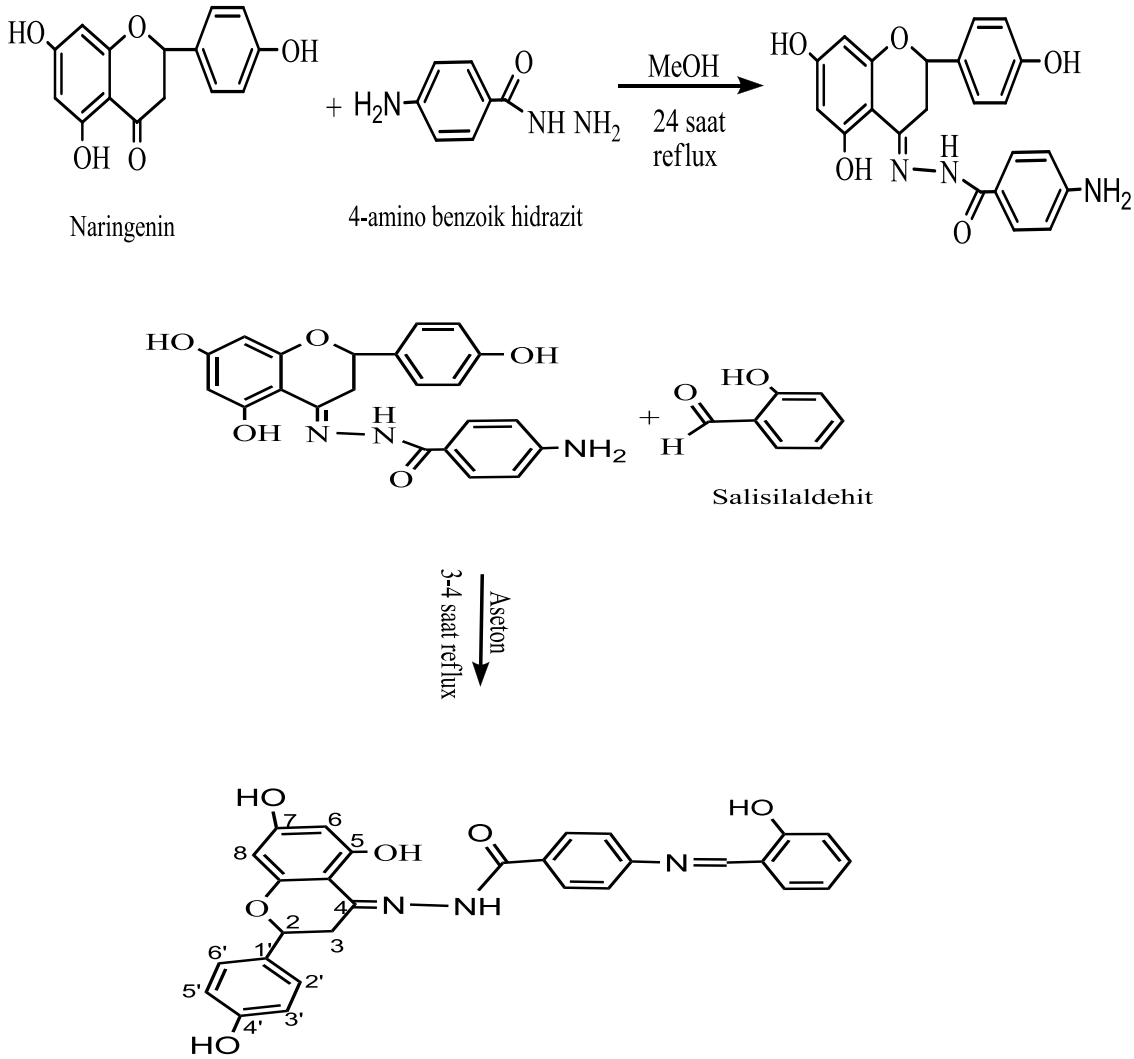
105.07-251.87 (1.982)

251.87-800 (43.519)

DTA : 73.78, 261.25,417.51,575.18 °C endotermik pik

DTG : 262.05, 345.75 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 69.14(68.36), %H 4.80(4.55), %N 8.46
(8.25) Λ_M (DMSO) :1.35 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$



Şekil 4.5. L₂ ligandının sentezi

**4.6.N²-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid
Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L₂Cu)**

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonda çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.200 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Cu(II) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Turuncu

Erime Noktası : > 300 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1562, $\nu(\text{C=N})$: 1612, $\nu(\text{N-N})$: 1066, $\nu(\text{C=N-N=C})$:1595, $\nu(\text{Ar-O})$:1239, $\nu(\text{C}_{\text{enol-O}})$:1280, $\nu(\text{Cu-N})$:406, $\nu(\text{Cu-O})$: 498

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=264$, $\lambda_2=376$, $\lambda_3=418$

m/z: 571 gözlenen pik [L₂Cu]⁺ (M_A: 571 g/mol) ([C₂₉H₂₁CuN₃O₄ + 6H⁺]⁺ m/z: 545, [C₂₃H₁₇CuN₃O₄ + 4H⁺]⁺ m/z: 467, [C₁₀H₈CuN₂O₄ - 4H⁺]⁺ m/z: 279, [C₉H₇CuNO₃ + 2H⁺]⁺ m/z: 242, [C₉H₇NO₂ + 2H⁺]⁺ m/z: 163)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

52.42-104.70 (3.375)

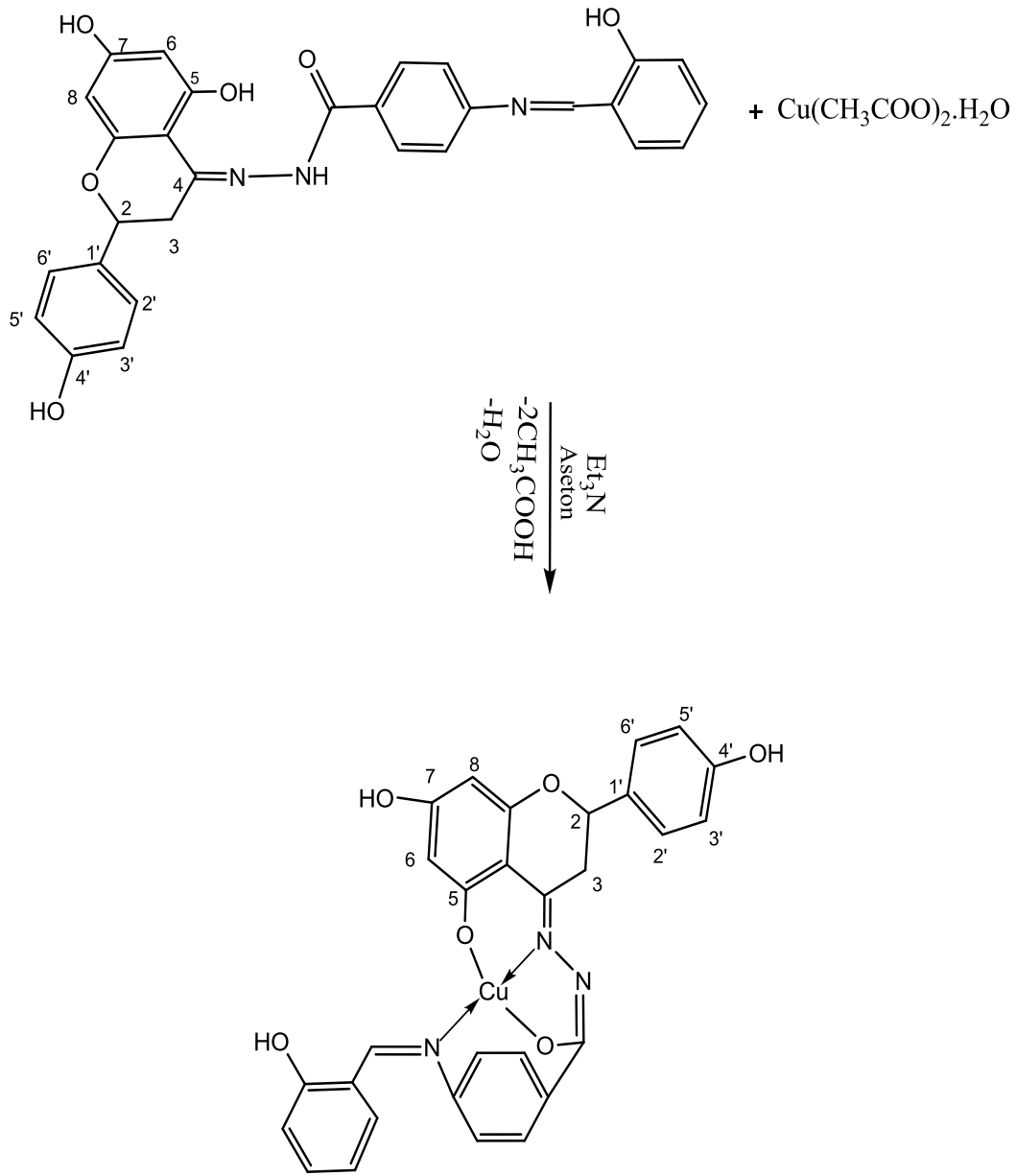
104.70-404.60 (5.052)

404.60-800 (44.991)

DTA : 82.57, 223.11, 416.03, 446.37, 568.33 °C endotermik pik

DTG : 412.64 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 63.03(61.00), %H 3.95(3.71), %N 7.47 (7.36) $\Lambda_M(\text{DMSO})$:1 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : 1.42 BM



Şekil 4.6. L_2Cu kompleksinin sentezi

4.7.N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L₂Ni)

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonda çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.249 g) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Ni(II) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Sarı

Erime Noktası : >300 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-C=C})$:1549, $\nu(\text{C=N})$:1589, $\nu(\text{N-N})$:1074, $\nu(\text{C=N-N=C})$:1589, $\nu(\text{Ar-O})$:1251, $\nu(\text{C}_{\text{enol-O}})$:1295, $\nu(\text{Ni-N})$: 406, $\nu(\text{Ni-O})$: 499

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 5.38 (1H, dd, 2(a)-H), 5.74 (1H, d, *J*=24.2 Hz, 6-H), 6.42 (1H, d, *J*=8.36 Hz, 8-H), 6.79 ppm (2H, d, *J*=8.36 Hz, 3',5'-H), 6.95-7.54 (8H, m, Ar-H), 7.66 (2H, d, *J*=7.9 Hz, 2',6'-H), 8.95 (1H, s, N=C-H), 9.45 (1H, s, 4'-OH), 10.25 (1H, s, 7-OH), 12.88 (1H, s, OH)

UV-Vis (nm) : λ_1 =252, λ_2 =318, λ_3 =380, λ_4 = 409

m/z: 586 gözlenen pik [L₂Ni + 2H⁺]⁺ (M_A: 583 g/mol) ([C₂₉H₂₃N₃NiO₇ + 2H⁺]⁺ m/z: 586, [C₂₉H₂₁N₃NiO₄ + 3H⁺]⁺ m/z: 537, [C₂₂H₁₆N₂NiO₄ - 2H⁺]⁺ m/z: 429, [C₉H₇NNiO₃ + 6H⁺]⁺ m/z: 242, [C₉H₇NO₂ + 2H⁺]⁺ m/z: 163)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

53.58-98.15 (3.715)

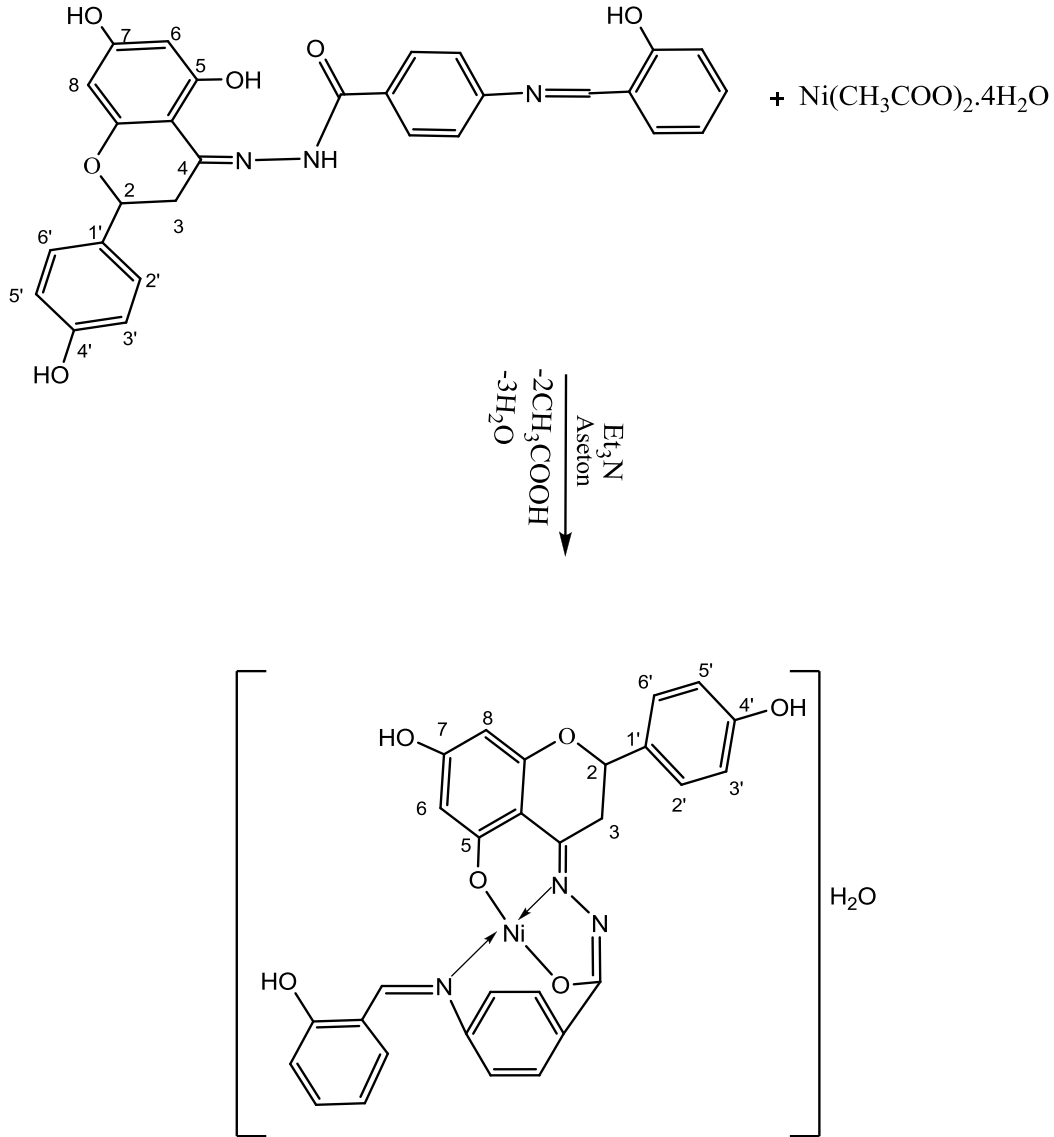
98.15-374.33 (9.434)

374.33-800 (43.198)

DTA : 86.34, 455.45,616.65 °C endotermik pik

DTG : 408.97 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 61.31(59.62), %H 4.56(3.97), %N 7.62 (7.19) Λ_M (DMSO) :3.3 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : Diyamanyetik



Şekil 4.7. L_2Ni kompleksinin sentezi

4.8.N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Co(II) Kompleksinin Sentezi (L₂Co)

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonda çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.249 g) Co(CH₃COO)₂.4H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Co(II) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Siyah

Erime Noktası : >300 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1552, $\nu(\text{C=N})$:1592, $\nu(\text{N-N})$: 1073, $\nu(\text{C=N-N=C})$:1592, $\nu(\text{Ar-O})$:1248, $\nu(\text{C}_{\text{enol-O}})$:1276 , $\nu(\text{Co-N})$:425, $\nu(\text{Co-O})$: 496

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı.

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=256$, $\lambda_2=316$, $\lambda_3=368$, $\lambda_4= 417$

m/z: 585.2 gözlenen pik [L₂Co+H⁺]⁺ (M_A: 584.4 g/mol) ([C₂₉H₂₁CoN₃O₅ + H⁺]⁺ m/z: 551, [C₂₉H₂₁CoN₃O₄+H⁺]⁺ m/z: 535, [C₂₉H₂₃CoN₂O₃+ H⁺]⁺ m/z: 507, [C₂₈H₂₂CoN₂O₃]⁺ m/z: 493)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

72.92-113.33 (3.478)

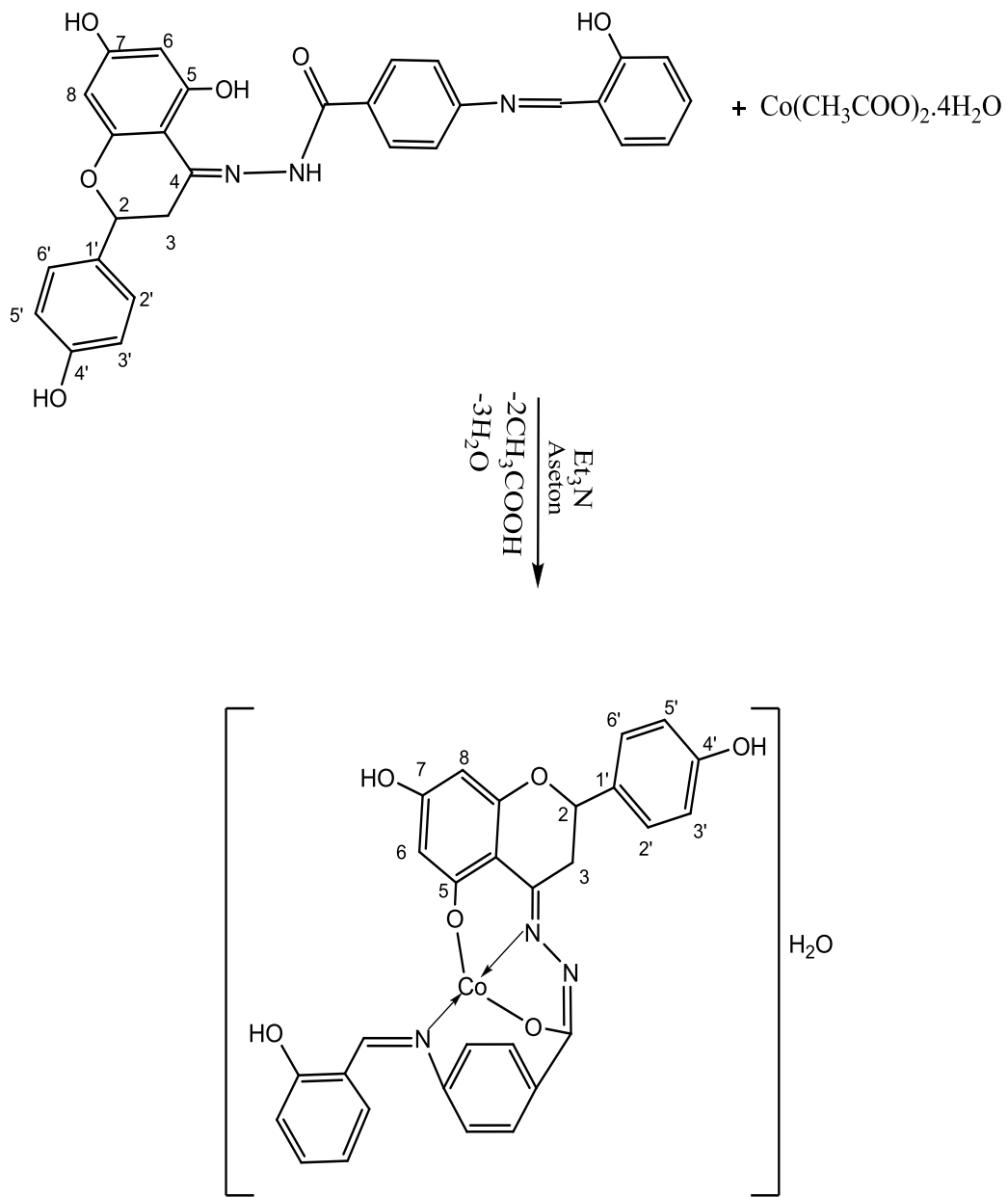
113.33-380.13 (9.651)

380.13-800 (38.078)

DTA : 91.77, 430.86 °C endotermik pik, 530.38 °C ekzotermik pik.

DTG : 417.02, 531.01 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 59.00(59.60), %H 4.12(3.97), %N 6.91 (7.19) $\Lambda_M(\text{DMSO})$: 2.12 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : 3.42 BM



Şekil 4.8. L₂Co kompleksinin sentezi

4.9.N⁹-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Zn(II) Kompleksinin Sentezi (L₂Zn)

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonla çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 1.0 mmol (0.220 g) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Zn(II) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Koyu sarı

Erime Noktası : > 300

FT-IR (cm⁻¹) : ν (Ar-H):3047, ν (Ar-C=C):1557, ν (N-N): 1065, ν (C=N): 1609, ν (C=N-N=C):1587, ν (Ar-O):1235, ν (C_{enol}-O) :1280, serbest OH : 3532, ν (Zn-N): 402, ν (Zn-O) : 486

¹H NMR(ppm, DMSO-d₆): 2.89 (1H, dd, J=8 Hz, 3(a)-H), 3.93 (1H, dd, J=5.2 Hz, 3(e)-H), 4.97 (1H, dd, J=3.6 Hz, 2(a)-H), 5.52 (1H, d, J=16 Hz, 6-H), 6.80-7.68 (8H, m, Ar-H), 8.09 (2H, d, J=6.8 Hz, 2',6'-H), 8.97 (1H, s, N=C-H), 9.16 (1H, s, 4'-OH), 9.50 (1H, s, 7-OH), 13.10 (1H, s, OH)

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=256$, $\lambda_2=336$, $\lambda_3=377$, $\lambda_4=418$

m/z: 585 gözlenen pik [L₂Zn+0.5H₂O+3H⁺]⁺ (M_A: 573 g/mol) ([C₂₉H₂₁N₃O₅Zn - 2H⁺]⁺ m/z: 555, [C₂₉H₂₁N₃O₄Zn + 5H⁺]⁺ m/z: 546, [C₂₉H₂₄N₂O₃Zn - 4H⁺]⁺ m/z: 510 [C₂₂H₁₈N₂O₂Zn - 2H⁺]⁺ m/z: 406, [C₁₀H₉NO₂Zn + H⁺]⁺ m/z: 241)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

57.61-126.64 (3.088)

126.64-375.06 (4.021)

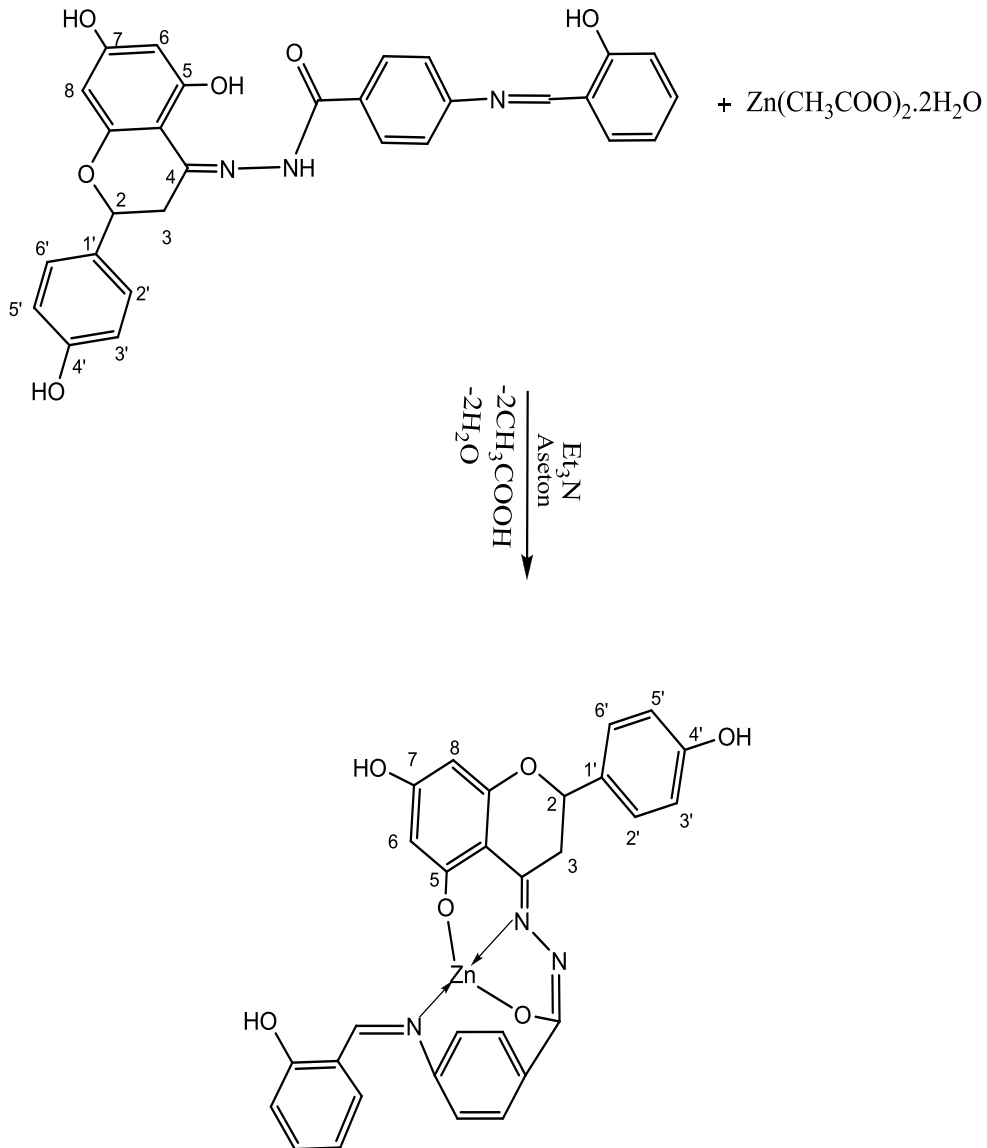
375.06-800 (40.865)

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

DTA : 83.76, 424.95 °C endotermik pik, 514.56 °C ekzotermik pik.

DTG : 427.40, 485.34 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 61.34(60.80), %H 3.85(3.69), %N 7.29 (7.33) $\Lambda_M(\text{DMSO}) : 1.4 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : Diyamanyetik



Şekil 4.9. L_2Zn kompleksinin sentezi

**4.10.N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid
La(III) Kompleksinin Sentezi (L₂La)**

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonda çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 0.5 mmol (0.217 g) La(NO₃)₃.6H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen La(III) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Turuncu

Erime Noktası : > 300

FT-IR (cm⁻¹) : ν (Ar-CH): 3053, ν (OH): 3376, ν (C=O): 1594, ν (C=N): 1552, ν (N-N): 1070, ν (Ar-O): 1259, ν (La-N): 404, ν (La-O):501, ν_1 (NO₃):1434, ν_2 (NO₃):1146, ν_3 (NO₃) : 921

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 2.86 (4H, dd, *J*=5.8 Hz, 3(a)-H), 5.49 (4H, dd, *J*=4.5 Hz, 2(a)-H), 5.85 (2H, d, *J*=2.1 Hz, 6-H), 5.91 (2H, d, *J*=2.1 Hz, 8-H), 6.55 (4H, d, *J*=8.6 Hz, 3',5'-H), 6.79-7.68 (8H, m, Ar-H), 8.05 (4H, d, *J*=8.4 Hz, 2',6'-H), 8.94,9.07 (2H, s, N=C-H), 9.49,9.55 (2H, s, 4'-OH), 9.90,10.64(2H, s, 7-OH), 13.11,13.20 (2H, s, -NH-C=O)

UV-Vis (nm) : λ_1 =260, λ_2 =319, λ_3 =347, λ_4 = 418

m/z: 1039 gözlenen pik [L₂La-3NO₃ + 8H⁺]⁺ (M_A: 1217 g/mol) ([C₄₆H₃₆ LaN₆O₁₀ - 3H⁺]⁺ m/z: 968, [C₃₉H₃₁ LaN₅O₁₀ - 4H⁺]⁺ m/z: 864, [C₃₂H₂₆ LaN₄O₁₀ +5H⁺]⁺ m/z: 771, [C₃₀H₂₂ LaN₂O₆ - 4H⁺]⁺ m/z: 641, [C₁₈H₁₄ LaN₂O₄ + 5H⁺]⁺ m/z: 466)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

50.30-139.79 (3.043)

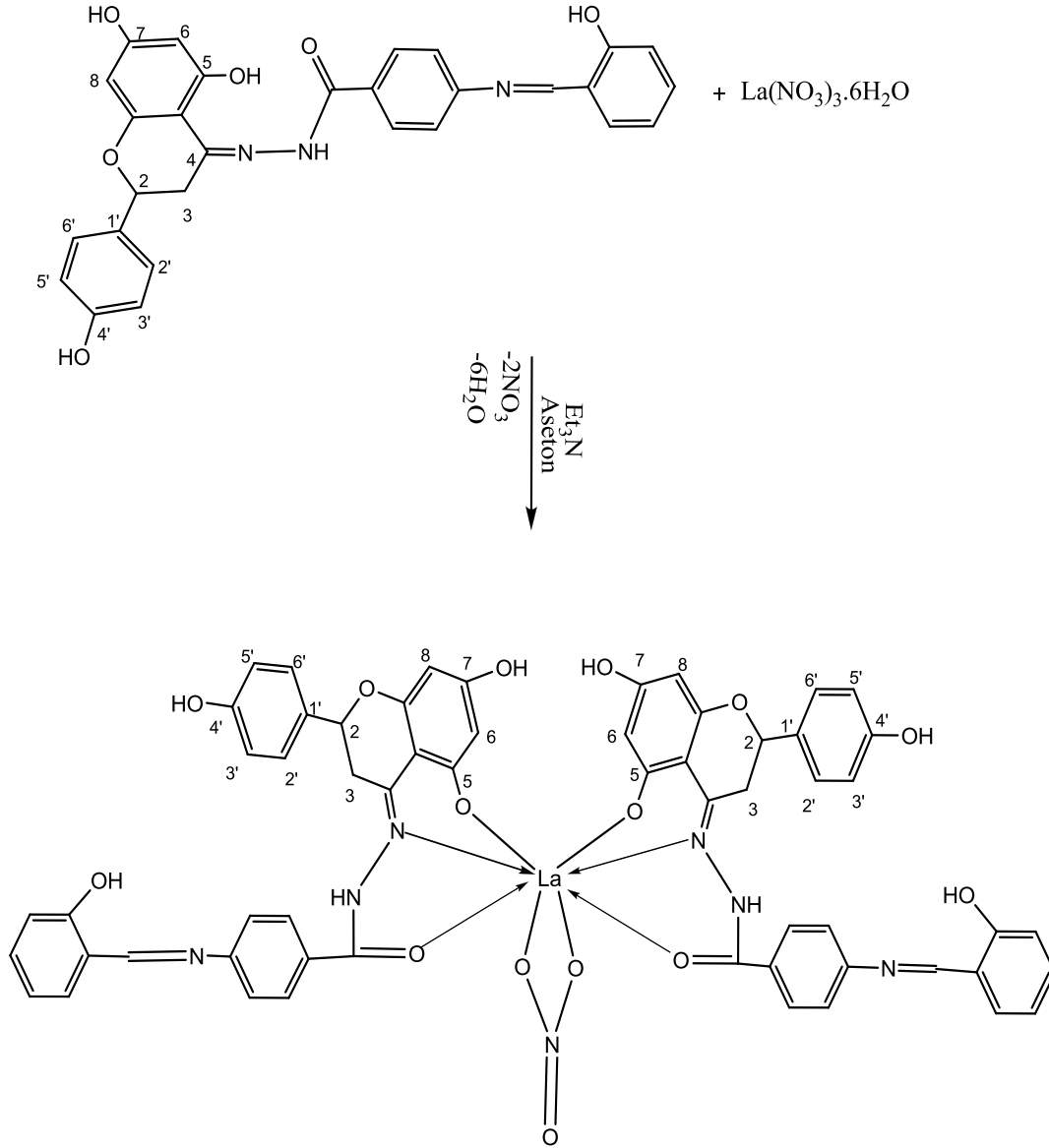
139.79-330.21 (3.373)

330.21-800 (35.135)

DTA : 84.93, 428.89 °C endotermik pik, 354.10 °C ekzotermik pik.

DTG : 350.15 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})

Elemental Analiz: Deneysel (Teorik) %C 57.58(57.20), %H 4.02(3.64), %N 8.54 (8.05) $\Lambda_M(\text{DMSO})$: $40 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : Diyamanyetik



Şekil 4.10. L_2La kompleksinin sentezi

4.11.N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopirran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cd(II) Kompleksinin Sentezi (L₂Cd)

1.0 mmol (0.509 g) ligand (L₂) 20 mL asetonda çözülerek 1.0 mmol (0.102 g) trietilamin ilave edilir. 5 dakika sonra 0.5 mmol (0,154 g) Cd(NO₃)₂.4H₂O eklenerek çözeltinin 10 saat boyunca oda sıcaklığında karışması sağlanır. Elde edilen Cd(II) kompleksi süzülür. Asetonla bir kaç kez yıkanarak havada kurutulur.

Bulgular :

Renk : Açık Kahve

Erime Noktası : >300 °C

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-H})$: 3057, $\nu(\text{OH})$: 3359, $\nu(\text{C=N})$: 1596, $\nu(\text{N-N})$: 1090, $\nu(\text{C=N-N=C})$: 1596, $\nu(\text{Ar-O})$: 1255, $\nu(\text{C}_{\text{enol-O}})$: 1275, $\nu(\text{Cd-N})$: 409, $\nu(\text{Cd-O})$: 517

¹H NMR(ppm, DMSO-d₆): 6.98-7.65 (8H, m, Ar-H), 8.11 (2H, d, 2',6'-H), 8.96 (1H, s, N=C-H), 9.44 (1H, s, 4'-OH), 10.20 (1H, s, 7-OH), 13.10 (1H, s, OH),

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=261$, $\lambda_2=348$, $\lambda_3=410$

m/z: 627 gözlenen pik [L₂Cd+7H⁺]⁺ (M_A: 620 g/mol)

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

56.56-102.44 (2.807)

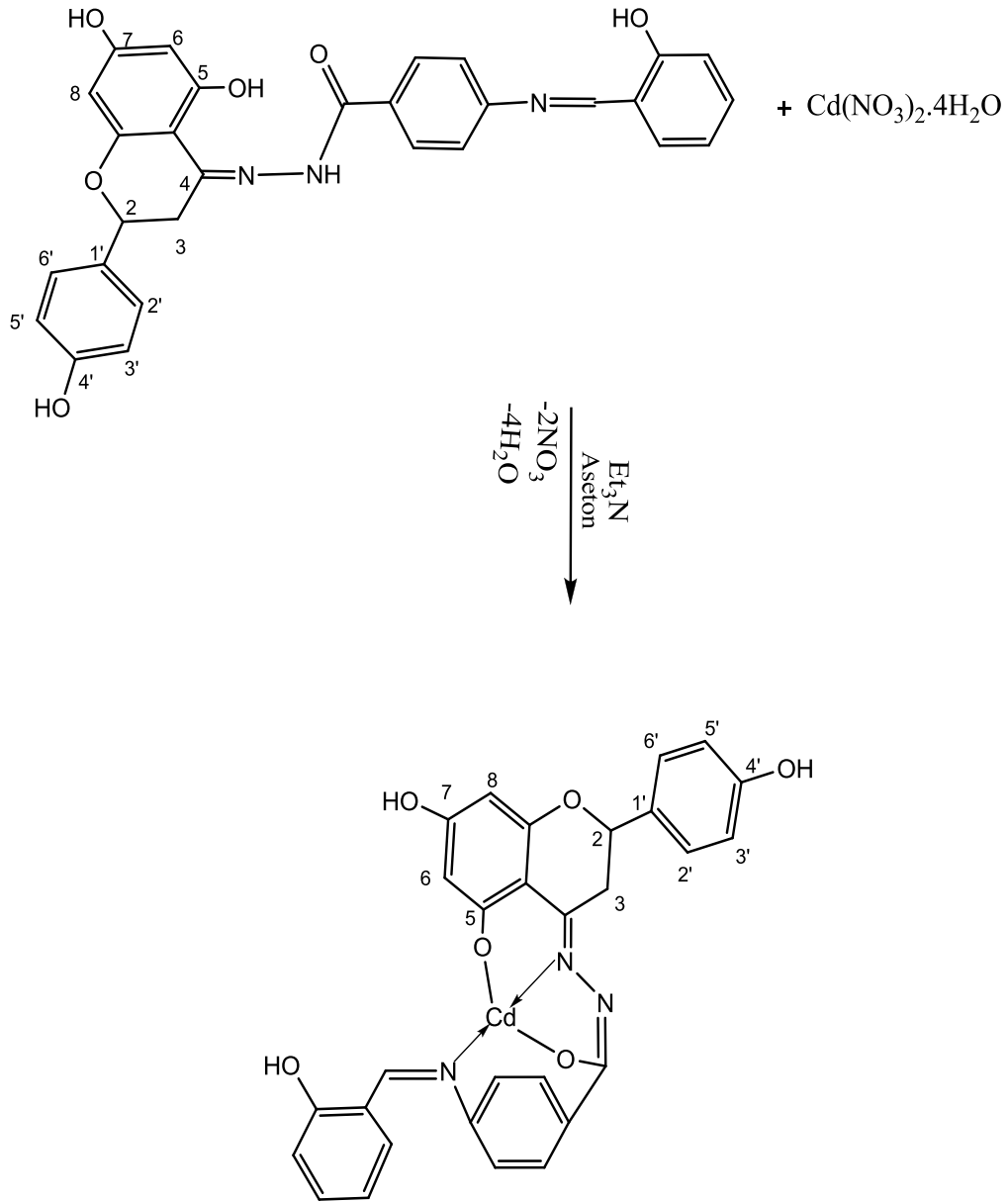
102.44-314.96 (6.998)

314.96-800 (51.337)

DTA : 80.34, 327.40, 554.87, 741.40 °C endotermik pik, 756.93 °C ekzotermik pik.

DTG : 398.59 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})

$\Lambda_{\text{M}}(\text{DMSO})$: 10 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. μ_{eff} : Diyamanyetik



Şekil 4.11. L₂Cd kompleksinin sentezi

4.12. Poli (4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil)imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Sentezi (L₃)

Polimer sentezi için; 100 mL' lik balon içerisinde 1 mmol (0.568 g) monomer % 10'lük KOH (1 mmol, 0.056 g) çözeltisi ile çözünür.

Karışım 60 °C' ye kadar ısıtılmış, süre sonunda damlatma hunisindeki NaOCl 20 dk. boyunca bu karışıma damla damla ilave edilir. Ekleme bitince reaksiyon 85-95 °C arasında 13 saat devam ettirilir. Reaksiyon sonucunda karışım HCl ile nötrleştirilerek, oluşan ürün süzülerek birkaç kez sıcak su ile yıkanmıştır. Elde edilen polimer etüvde kurutulur.

Bulgular :

Renk : Kahverengi

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{OH})$: 3171 , $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1512 , $\nu(\text{C=N})$: 1576 , $\nu(\text{Ar-O})$: 1230

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 6.27 (s, 6'-H), 6.31 (s, 8'-H), 6.78 (d, *J*=8.4 Hz, 3',5'-H), 7.47 (d, *J*=12 Hz, 2',6'-H), 9.22 (s, 4''-OH), 9.79 (s, 7'-OH), 12.06 (s, 5'-OH)

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=253$, $\lambda_2=411$

GPC : Mn : 2870, Mw: 4590, Mz: 7075 , PDI (Mw / Mn) : 1.6, DP: Mw/M_{monomer}:8.05

Molar İletkenlik : $\Lambda_M(\text{DMSO})$: 45 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

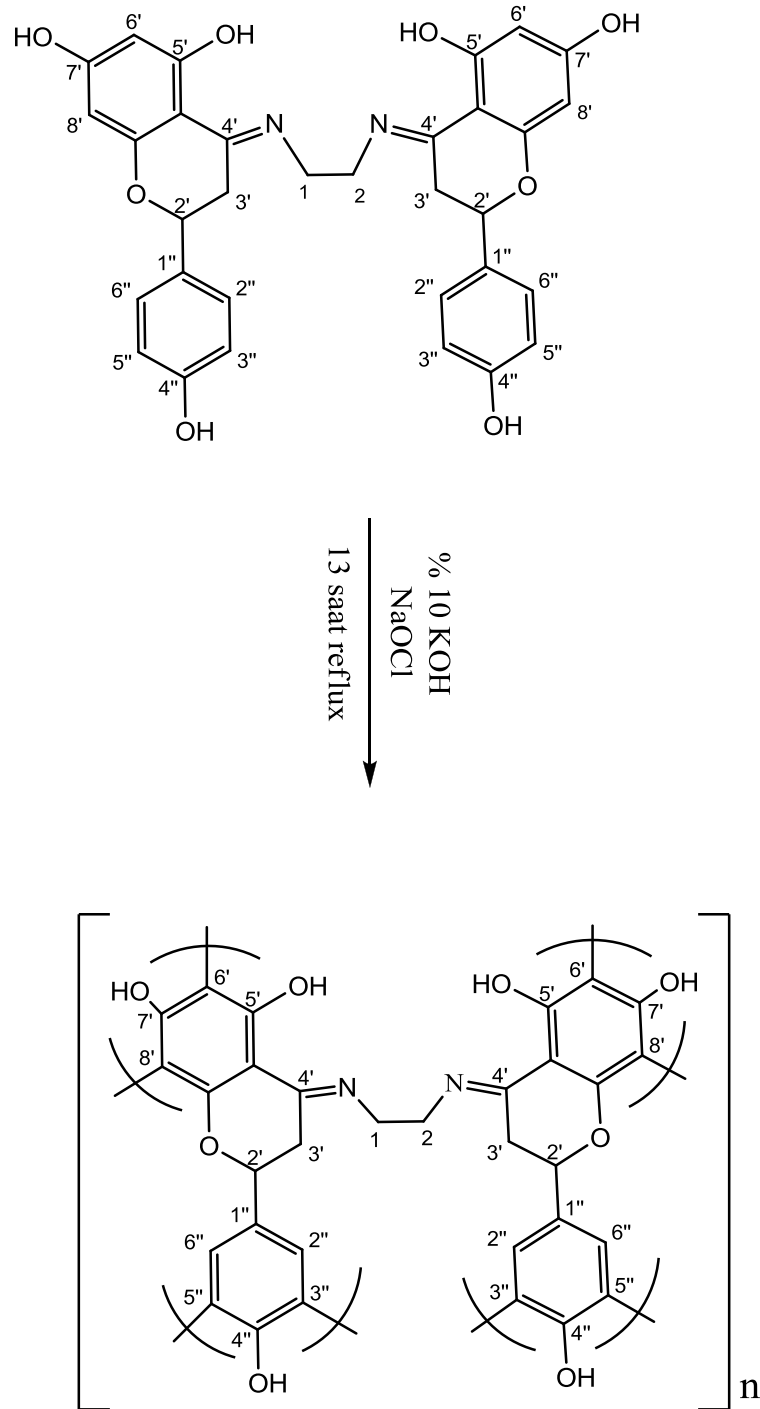
53.10-128.45 (6.061)

128.45-215.88 (3.535)

215.88-800 (52.685)

DTA : 80.58 °C endotermik pik, 371.41 °C ekzotermik pik.

DTG : 282.97 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})



Şekil 4.12. L₃ ligandının sentezi

4.13. Poli (4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil]imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L₃Cu)

100 mL'lik balon içerisinde 1 mmol polimer (0.568 g) DMSO'da çözünür. Bu karışıma 1 mmol (0.200 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O'nun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldıktan sonra çöken ürün süzülerek etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Siyah

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-H}) : 3007$, $\nu(\text{OH}) : 2100-3600$, $\nu(\text{Ar-C=C}) : 1510$, $\nu(\text{C=N}) : 1547$, $\nu(\text{Ar-O}) : 1229$, $\nu(\text{Cu-O}) : 531$, $\nu(\text{Cu-N}) : 449$

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=245$, $\lambda_2=348$, $\lambda_3=432$

μ_{eff} : Paramanyetik

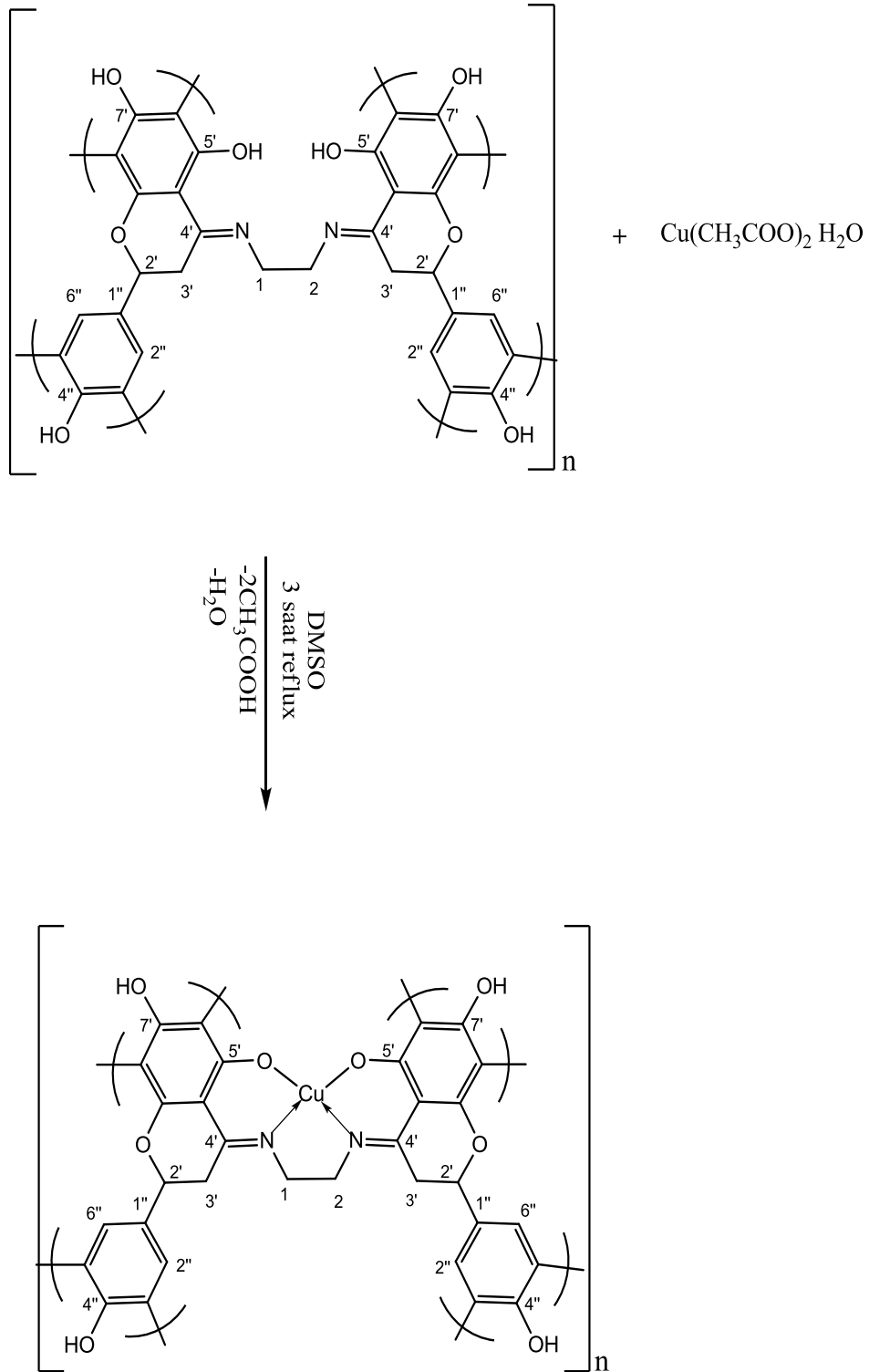
TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

42.99-113.32 (5.588)

113.32-8008 (52.386)

DTA : 74.16, 479.74 °C endotermik pik, 265.84 °C ekzotermik pik.

DTG : 155.29 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})



Şekil 4.13. L₃Cu kompleksinin sentezi

4.14. Poli (4E)-4-[(2-[[[(4E)-5,7-dihidroksi-3-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]aminoetil]imino]-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-5,7-diol Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L₃Ni)

100 mL'lik balon içerisinde 1 mmol polimer (0.568 g) DMSO'da çözünür. Bu karışıma 1 mmol (0.249 g) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O'nun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldıktan sonra çöken ürün süzülerek etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Siyah

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : ν (Ar-CH) : 3006, ν (OH) : 2100-3600, ν (Ar-C=C) : 1511, ν (C=N) : 1549, ν (Ar-O) : 1231, ν (Ni-O) : 515, ν (Ni-N) : 445

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=246$, $\lambda_2=347$, $\lambda_3=434$

μ_{eff} : Paramanyetik

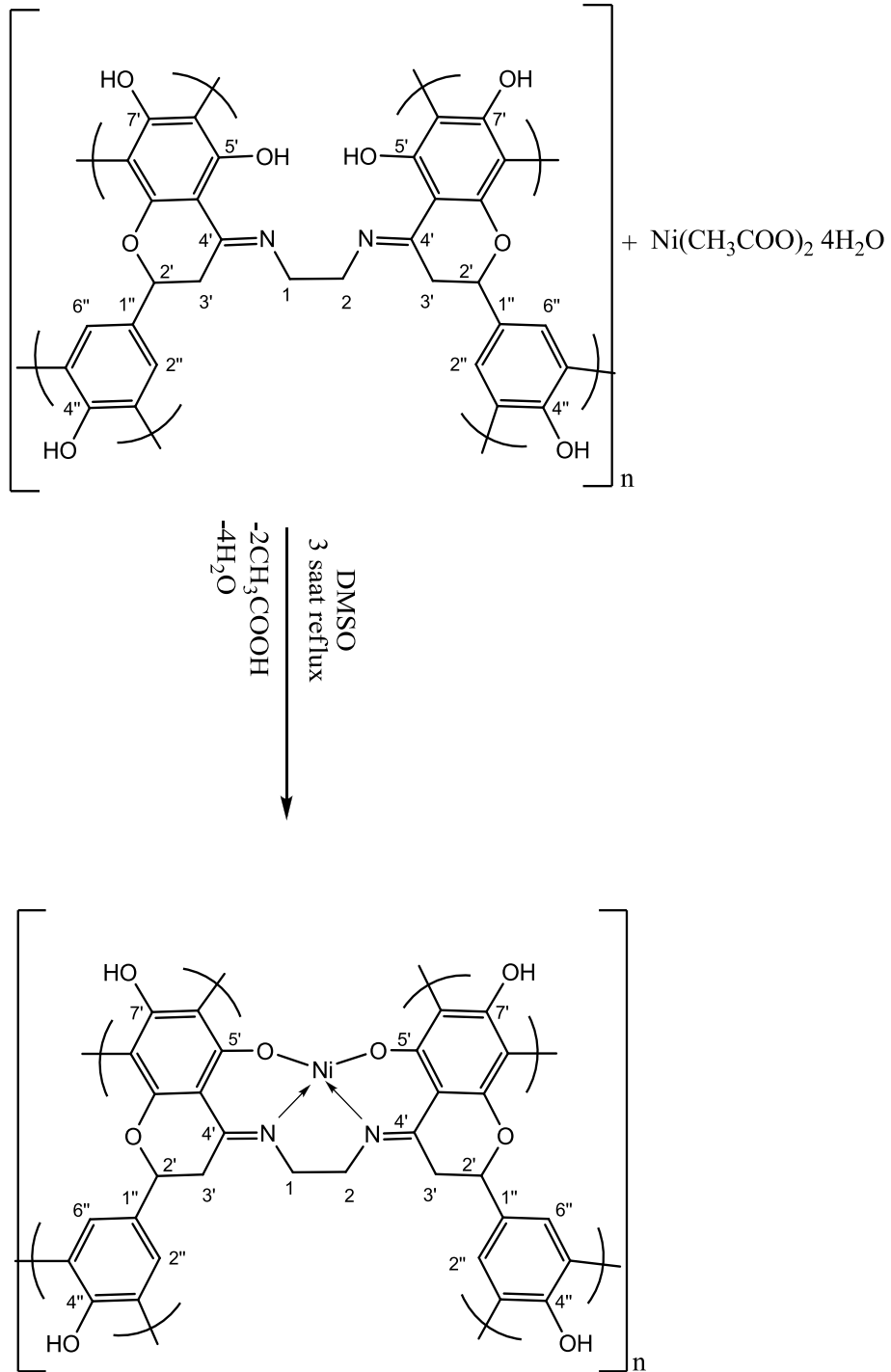
TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

54.88-142.80 (7.545)

142.80-800 (50.134)

DTA : 87.43 °C endotermik pik, 303.37 °C ekzotermik pik.

DTG : 196.31, 308.58 °C maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max})



Şekil 4.14. L_3Ni kompleksinin sentezi

4.15. Poli N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Sentezi (L₄)

Polimer sentezi için; 100 mL' lik balon içerisinde 1 mmol (0.510 g) monomer %10'luk KOH (1 mmol, 0.056 g) çözeltisi ile çözünmüştür. Karışım 60 °C' ye kadar ısıtılmış, süre sonunda damlatma hunisindeki NaOCl 20 dk. boyunca bu karışıma damla damla ilave edilmiştir. Ekleme bitince reaksiyon 85-95 °C arasında 13 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonucunda karışım HCl ile nötrleştirilerek, oluşan ürün süzülerek birkaç kez sıcak su ile yıkanmıştır. Elde edilen polimer etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Kahverengi

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{Ar-H})$: 3074, $\nu(\text{C=N})$: 1693, 1598, $\nu(\text{N-NH})$: 1515 , $\nu(\text{Ar-O})$: 1226

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): 6.55 (d, $J=8.4$ Hz, 8-H), 6.61 (d, $J=8.3$ Hz, 3',5'-H), 6.91-7.70 (m, Ar-H), 8.14 (d, 2',6'-H), 9.33 (s, N=C-H), 9.79 (s, 4'-OH), 10.26 (s, 7-OH), 10.72 (s, 5-OH), 11.8 (s, OH)

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=252$, $\lambda_2=286$, $\lambda_3=356$

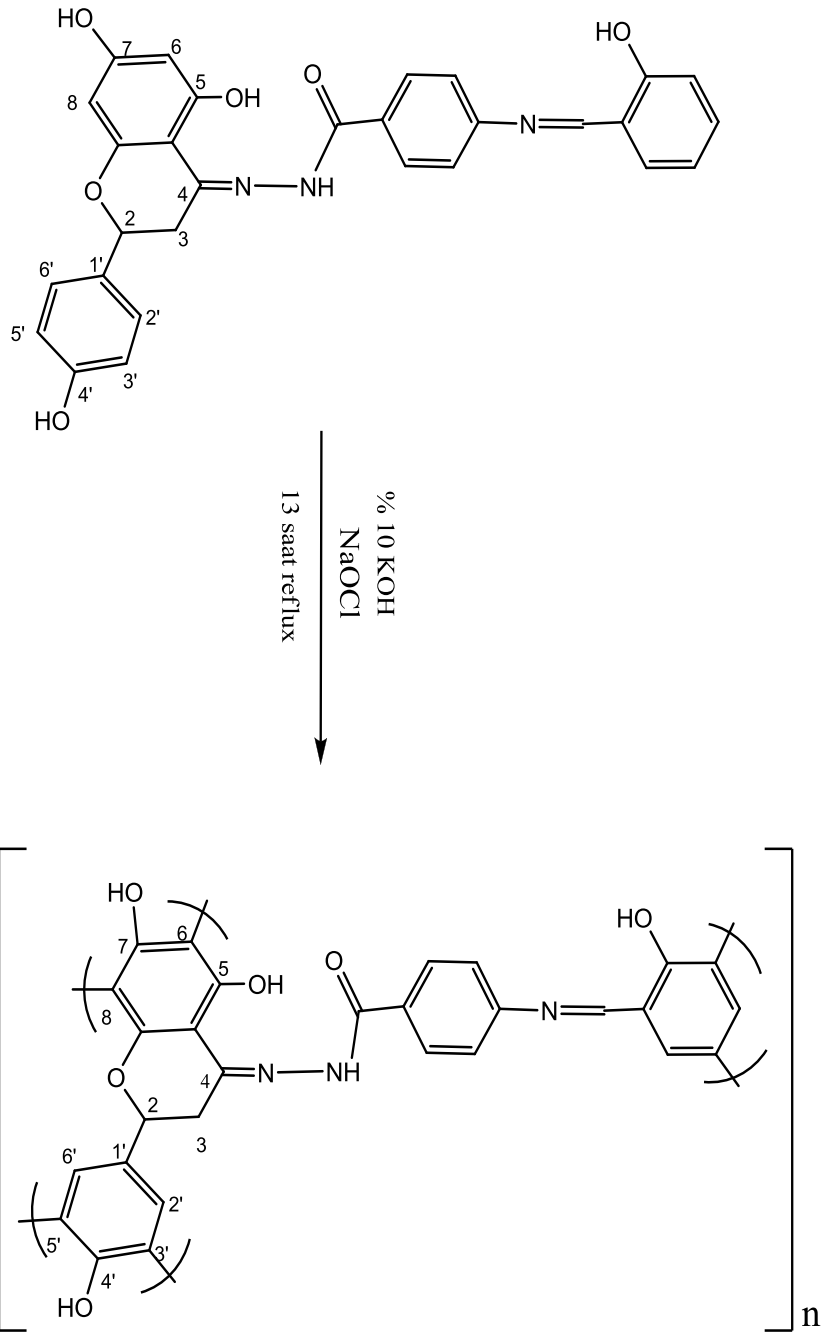
GPC : M_n : 1054, M_w : 1070, M_z : 1088 , PDI (M_w / M_n) : 1,01, DP: M_w/M_{monomer} :2.10

Molar İletkenlik : $\Lambda_M(\text{DMSO})$: 28 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

40.54-330.12 (16.538)

330.12-800 (36.936)



Şekil 4.15. L₄ ligandının sentezi

4.16. Poli N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Cu(II) Kompleksinin Sentezi (L₄Cu)

100 mL'lik balon içerisinde 1 mmol polimer (0.568 g) DMF'de çözünür. Bu karışıma 1 mmol (0.200 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O'nun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldıktan sonra çöken ürün süzülerek etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Siyah

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1644, $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$: 1599 , $\nu(\text{Ar}-\text{O})$: 1250, $\nu(\text{C}_{\text{enol}}-\text{O})$: 1097, $\nu(\text{Cu}-\text{O})$: 513, $\nu(\text{Cu}-\text{N})$: 406

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınmadı

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=258$, $\lambda_2=329$, $\lambda_3=427$

μ_{eff} : Paramanyetik

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

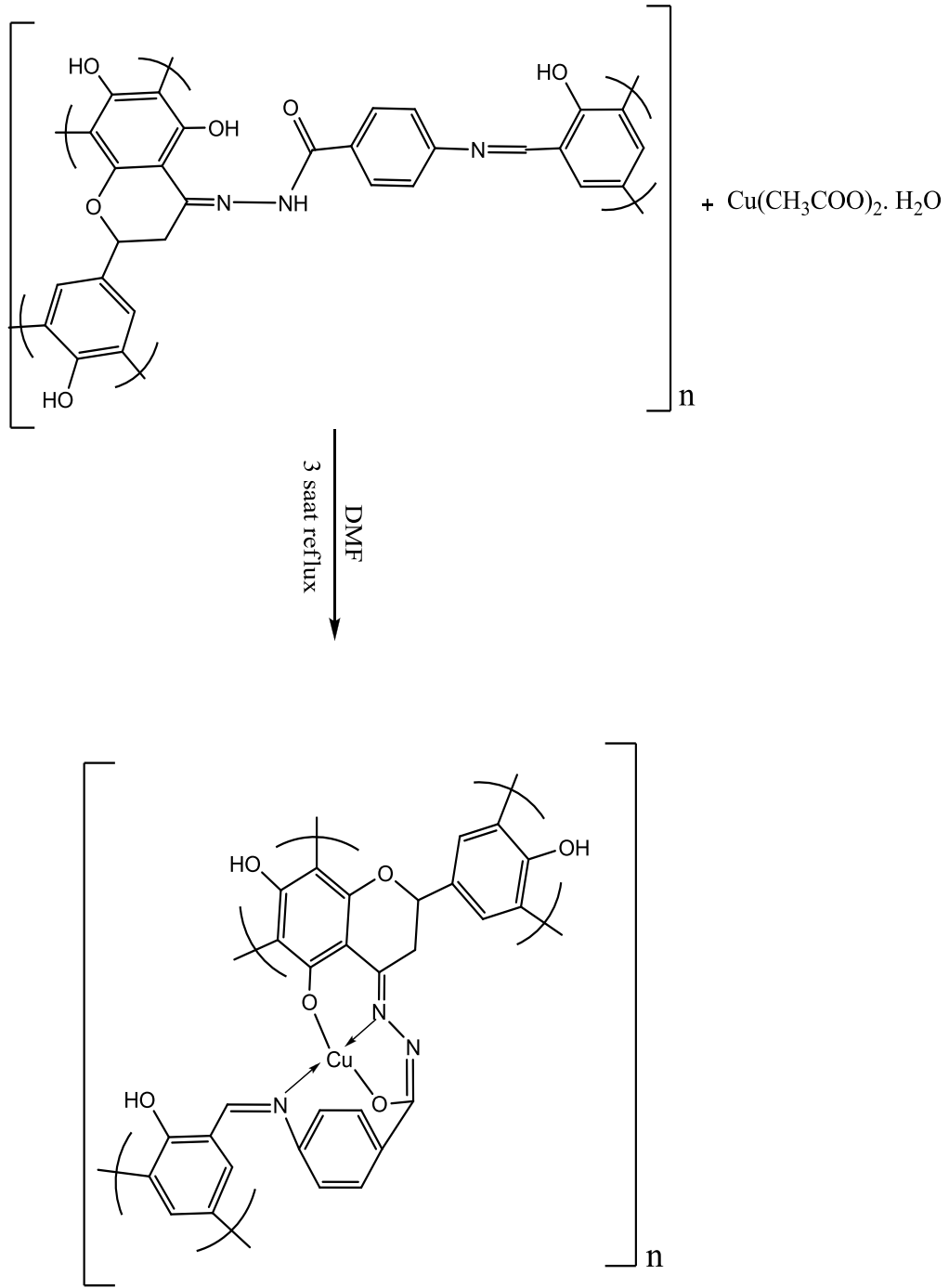
43.39-147.89 (6.138)

147.89-310.38 (22.683)

310.38-800 (27.444)

DTA : 83.85, 759.78 °C endotermik pik, 296.39, 393.60 °C ekzotermik pik.

DTG : 226.66 °C maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max})



Şekil 4.16. L₄Cu kompleksinin sentezi

4.17. Poli N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Ni(II) Kompleksinin Sentezi (L₄Ni)

100 mL'lik balon içerisinde 1 mmol polimer (0.568 g) DMF'de çözünür. Bu karışıma 1 mmol (0.249 g) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O'nun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldıktan sonra çöken ürün süzülerek etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Koyu kahverengi

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : ν (C=N): 1649, ν (C=N-N=C): 1594, ν (Ar-O) : 1247, ν (C_{enol}-O) : 1100, ν (Ni-O): 491, ν (Ni-N) : 409

¹H NMR(ppm, DMSO-d₆): Paramanyetik olduğundan ¹H NMR alınamadı

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=249$, $\lambda_2=318$, $\lambda_3=421$

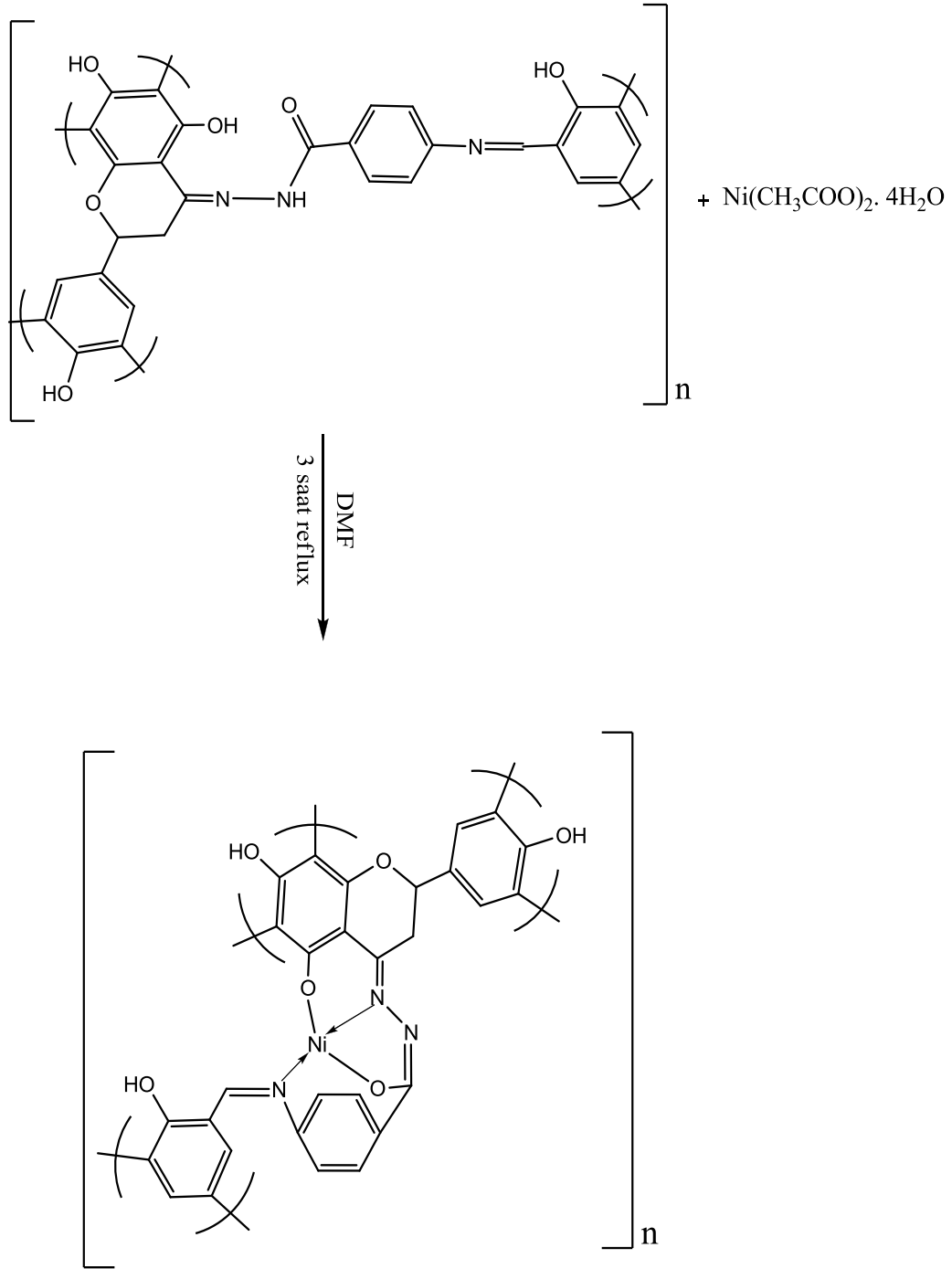
μ_{eff} : Paramanyetik

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

60.29-138.39 (7.822)

138.39-800 (52.235)

DTA : 97.70 °C endotermik pik, 333.05, 464.22, 637.49 °C ekzotermik pik.



Şekil 4.17. L_4Ni kompleksinin sentezi

4.18. Poli N'-[(4E)-5,7-dihidroksi-2-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-ylidene]-4-[(Z)-[(2-hidroksifenil)metileden]amino]benzohidrazid Zn(II) Kompleksinin Sentezi (L₄Zn)

100 mL'lik balon içerisinde 1 mmol polimer (0.568 g) DMF'de çözünür. Bu karışıma 1 mmol (0.220 g) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O'nun etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldıktan sonra çöken ürün süzülerek etüvde kurutulmuştur.

Bulgular :

Renk : Koyu kahverengi

Erime Noktası : > 250

FT-IR (cm⁻¹) : $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1651, $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$: 1594, $\nu(\text{Ar}-\text{O})$: 1250, $(\text{C}_{\text{enol}}-\text{O})$: 1093 , $\nu(\text{Zn}-\text{O})$: 513, $\nu(\text{Zn}-\text{N})$: 396

¹H NMR(ppm, DMSO-*d*₆): Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹H NMR spektrumu alınamamıştır.

UV-Vis (nm) : $\lambda_1=252$, $\lambda_2=362$

GPC : Mn : 3923, Mw: 6037, Mz: 8948 , PDI (Mw / Mn) : 1,53, DP: Mw/M_{monomer}:10.5

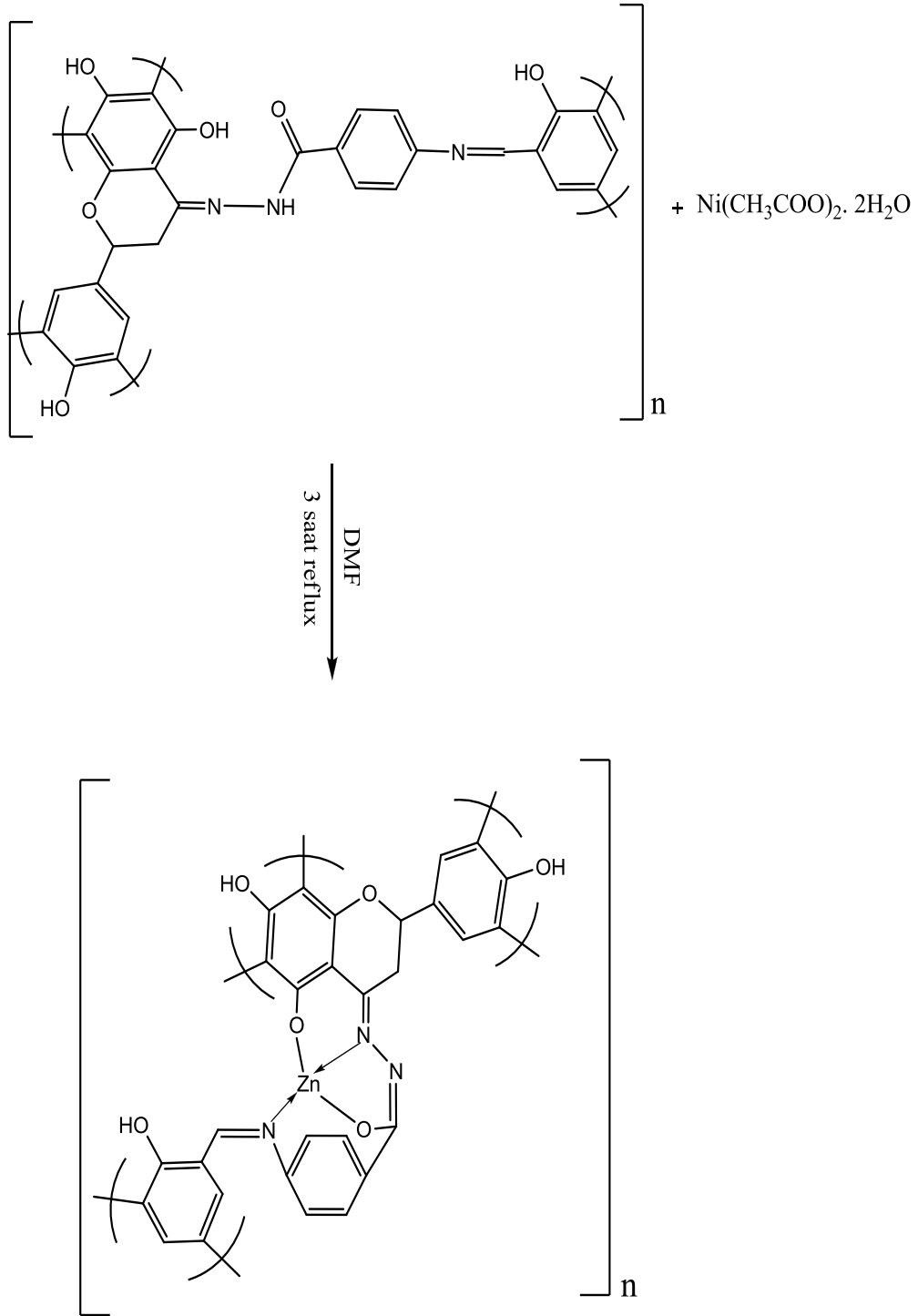
μ_{eff} : Diyamanyetik

TGA : Sıcaklık (°C)-Kütle Kaybı (%)

58.51-136.90 (6.640)

136.90-800 (53.898)

DTA : 86.42, 409.33 °C endotermik pik, 714.19 °C ekzotermik pik.



Şekil 4.18. L_4Zn kompleksinin sentezi

4.19. DNA Etkileşim Çalışmaları

Materyal ve Metot

DNA çalışmaları iki aşamada yapılmıştır. Birincisinde ligand ve komplekslerin doğrudan DNA ile etkileşimine bakılmıştır. İkincisinde ise ayrıca H₂O₂ varlığında DNA etkileşimine bakılmıştır.

Çalışmalarda DNA örneği için pcDNA3.1(-) plazmidi kullanılmıştır. Birinci deneyde ligandların ve komplekslerin DNA ile etkileşime girip girmediğini görmek için ; 1 µg pcDNA3.1(-) 1 µl, 1mM ligand ve komplekslerle, 1 µl PBS (10x, pH: 7.4) ve 10 µl'ye tamamlayacak miktarda ultra saf su içerisinde, 37 °C'de PCR cihazında 2 saat tutularak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İkinci deneyde ise 0.5 mM H₂O₂ kullanılmıştır.

Örnekler PCR cihazında 2 saat bekletildikten sonra % 0.8'lik agaroz jelde, TAE tamponu (89 mM Tris-asetat, 1mM EDTA, pH : 8.3) içerisinde, 100 V'de 1 saat yürütülmüştür. En son UV transilüminatör üzerinde fotoğraf makinesi ile görüntü alınıp sonuçlar ImageJ programında değerlendirilmiştir.

4.20. Elektriksel ve Optiksel Çalışmalar

Bu çalışmada polimerik metal kompleks tabanlı hibrit yapılar elde edip, bu yapıların elektriksel ve fotoelektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için önce π bağları açısından zengin, polimerik metal kompleksleri sentezlenmiş daha sonra bu bileşiklerin ince filmleri uygun inorganik yarıiletken (n-Si) üzerine oluşturulmuş ve bu polimerik metal kompleks/n-Si üzerine Au buharlaştırılarak metal/polimerik metal kompleks/n-Si yapılar oluşturulmuştur. Elde edilen yapıların elektriksel ve fotovoltajik karakterizasyonu bu yapılara ait akım-gerilim, kapasite-gerilim ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.21. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Sentezlenen polimerik ligand ve metal komplekslerin optik özelliklerinin belirlenmesi için tüm bileşiklerin ince filmleri kuartz alttaşlar üzerine dönel kaplama yöntemi ile oluşturulmuştur.

Sentezlenen polimerik ligand ve metal komplekslerin optik özelliklerinin belirlenebilmesi için UV-vis spektrumları kullanıldı. Spektrumların sağlıklı elde edilebilmesi için kullandığımız Perkin Elmer lamda-25 fotospektrometre cihazının ölçüm aralığında (200-900 nm) soğurması olmayan kuartz alttaşlar kullanıldı. Bu kuartz camlar üzerine çözelti yardımı ile sentezlenen bileşiklerin ince filmleri oluşturuldu. Oluşturulan ince filmlerin soğurma özellikleri incelendi.



Şekil 4.19. UV-vis ölçümlerinin yapıldığı Perkin Elmer lamda-25 fotospektrometre

4.22. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Hall Etkisi Ölçüm sisteminde bileşiklerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için oluşturulan filmlerin kalınlıklarının da bilinmesi gerekmektedir. Laboratuvarımızda mevcut bulunan PHE-102 Spektroskopik Elipsometre yardımı ile kalınlıkların rahatça ölçülebilmesi için uygun alttaş seçimi için (cihazın kütüphanesinde kayıtlı olan) mikroskop camı seçilmiştir. Hall Etkisi Ölçüm sisteminde ölçümler alınırken 0.58 T manyetik alan kullanılmış ve ölçümler 300 K sıcaklıkta yapılmıştır.



Şekil 4.20. PHE-102 Spektroskopik Elipsometre



Şekil 4.21. HMS-3000 Hall Etkisi Ölçüm Sistemi

4.23.Polimerik Metal Kompleks Tabanlı Hibrit Yapıların Fabrikasyonu

Bu çalışmada University Wafers firmasından alınan, 1-10 Ωcm özdirenge ve (100) yönelimine sahip 4 inçlik bir n-Si yarıiletken kullanmıştır. Yarıiletkeni yağlarından arındırmak için önce trikloroetilde 10 dakika kaynatılmış, ardından sırasıyla aseton ve metanolde ultrasonik olarak yıkanmıştır. Ardından 30 saniye seyreltik HF:H₂O (1:10) çözeltisine daldırılmıştır. Her basamak sonunda yarıiletken 18 M Ωcm özdirençli deionize suda yıkanmıştır. Deionize sudan geçirilen yarıiletken azot (N₂) ortamında kurutulmuş ve vakum odasına yerleştirilmiştir.

Önce diyotların oluşturulması için gerekli olan omik kontak işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için Nanovak firmasının ürettiği NVTs-400 sistemi kullanılmıştır. Kullanılan vakum sistemi Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Vakum odasına yarıiletken konulduktan sonra önce vakum sistemi 10⁻⁶ Torr mertebesine düşürülmüştür. Daha sonra önceden elde edilmiş AuSb(99:1) alaşımı buharlaştırılarak ince filmi oluşturulmuştur. Buharlaştırma işleminden sonra yarıiletken iki parçaya kesilmiş ve 420 °C’ye ayarlanmış fırın içerisine konulmuş ve azot ortamında 3 dakika tavlansmıştır. Tavlama işleminde kullanılan fırın sistemi Şekil 4.23’de gösterilmektedir. Böylece omik kontaklı n-Si’ler elde edilmiş oldu.

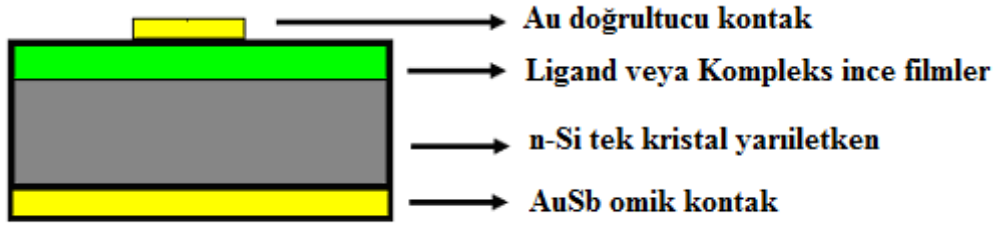
Omik kontakların oluşturulmasından sonra yarıiletken yaklaşık 1x1cm ebatlarında parçalara ayrıldı. Bu parçaların hepsi önce 30 saniye seyreltik HF:H₂O (1:10) çözeltisine daldırılmış, 18 M Ωcm özdirençli deionize suda yıkanmış ve azot (N₂) ortamında kurutulmuştur. Daha önce hazırlanan 10⁻³ M ligand ve kompleks çözeltileri kullanılarak yarıiletkenler üzerinde ince ligand ve kompleks tabakaları dönel kaplama (spin coater) cihazı yardımı ile oluşturulmuştur. Çözücünün tamamen uçtuğundan emin olmak için yapılar 150-200 °C civarındaki ısıtıcı üzerinde birkaç dakika bekletilmiştir.



Şekil 4.22. Termal buharlaştırma işlemlerinin gerçekleştirildiği vakum sistemi



Şekil 4.23. Tavlama işlemlerinin gerçekleştirildiği fırın

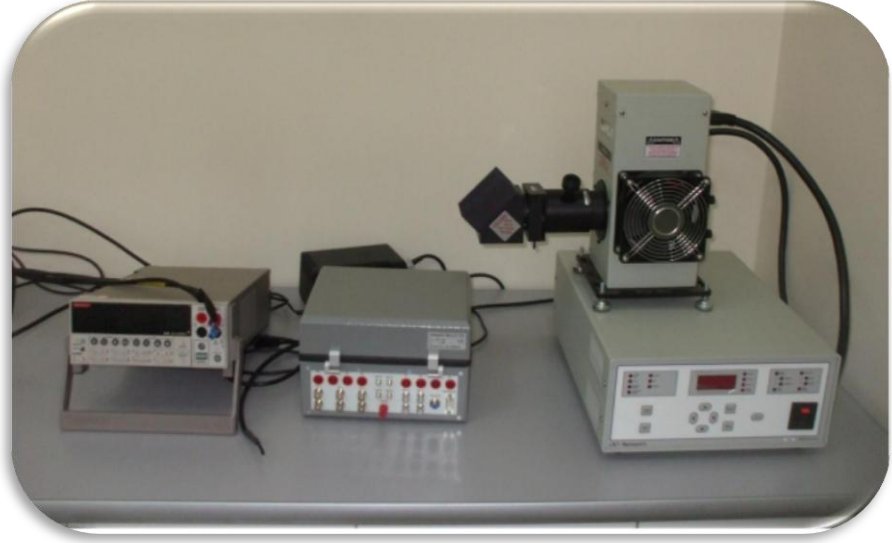


Şekil 4.24. Au/Ligand veya Kompleks/n-Si/AuSb diyotların gösterimi

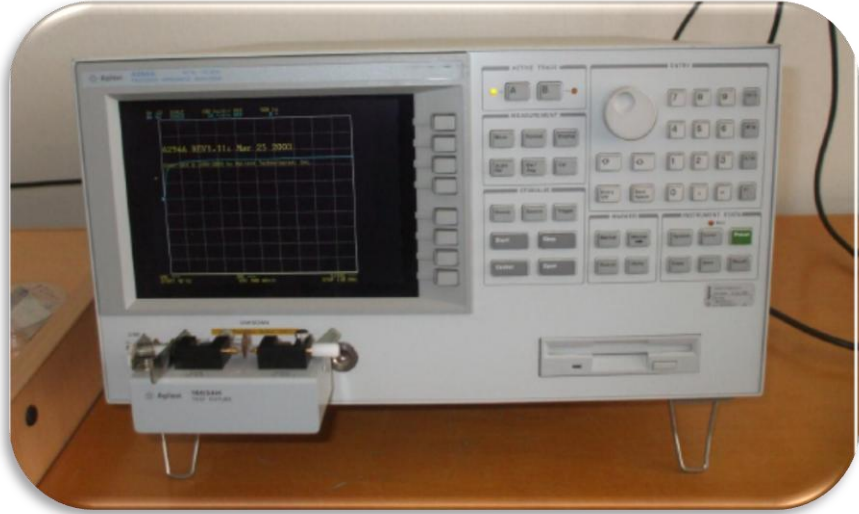
Organik filmlerin oluşturulmasından sonra yapılar üzerine doğruletici kontaktlar elde etmek için Au ince filmleri oluşturulmuştur. Vakum odasına konulan ligand/n-Si/AuSb ve metal kompleks/n-Si/AuSb yapılar üzerine 10^{-6} Torr mertebesine düşüldükten sonra gölge maske yardımı ile termal buharlaştırma tekniği kullanılarak kontaktlar oluşturulmuştur. Elde edilen yapıların çizimi Şekil 4.24’de gösterilmiştir.

4.24. Yapıların Elektriksel ve Fotoelektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Elde edilen yapıların elektriksel karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi için önce yapılara ait akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler Keithley 2400 sourcemetre kullanılarak, bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Tüm yapılarda doğruletme özelliği görülmüştür ve elektriksel parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra diyotların kapasite-gerilim ($C-V$) ölçümleri HP 4294A (40Hz-110MHz) Impedans Analizer kullanılarak alınmış ve böylece hem diyotların 100 kHz ile 5 MHz frekans aralığında sinyalleri takip edip edemedikleri gözlemlenmiş, hem de 500 kHz C^2-V grafikleri kullanılarak elde edilen elektriksel parametreleri karşılaştırılmıştır. Yapıların fotoelektriksel özelliklerinin karakterizasyonunda Oriel 9600 güneş simülatörü kullanılmıştır. Tüm yapıların 40-100 mW/cm² ışık yoğunluklarında, AM1.5 global filtre kullanılarak $I-V$ ölçümleri alınmıştır.



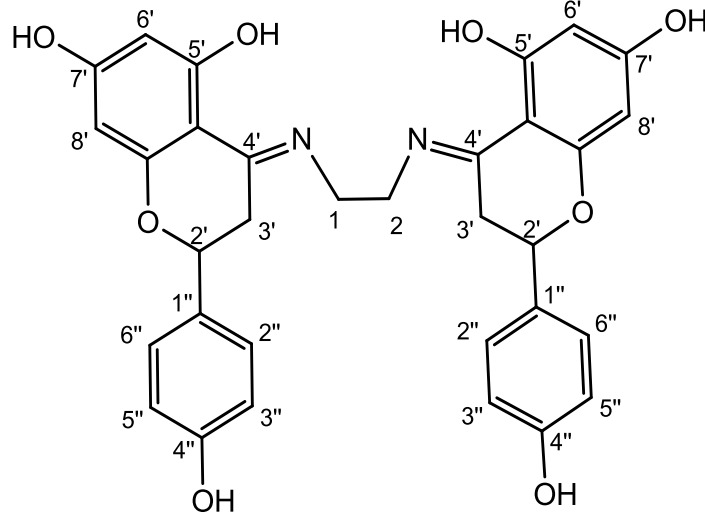
Şekil 4.25. Akım gerilim ölçümlerinin alındığı Keithley 2400, probe station ve Oriel 9600 solar simulatörden oluşan ölçüm sistemi



Şekil 4.26. Kapasite gerilim ölçümlerinin alındığı HP 4294 A impedans analizörü

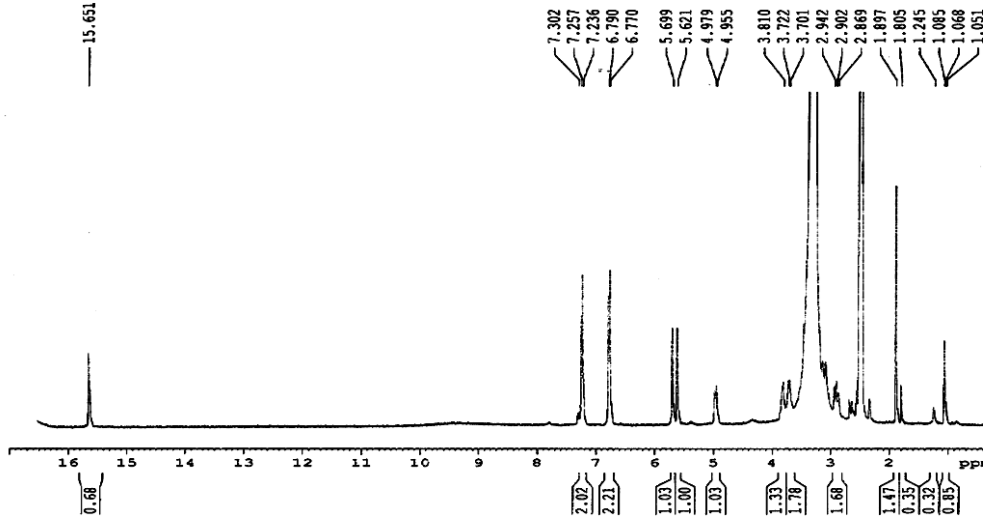
5.TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1.L₁ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

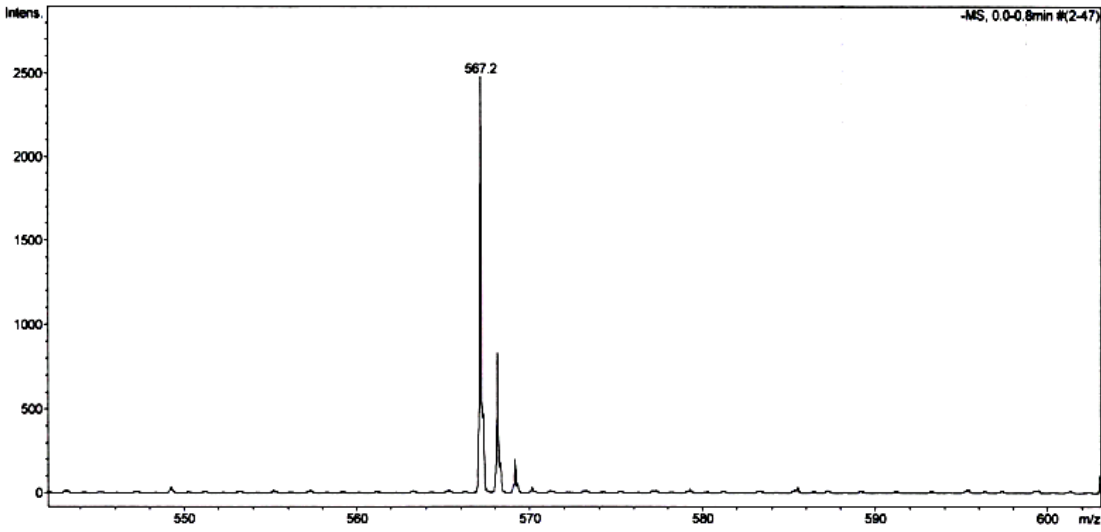


Ligandın çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

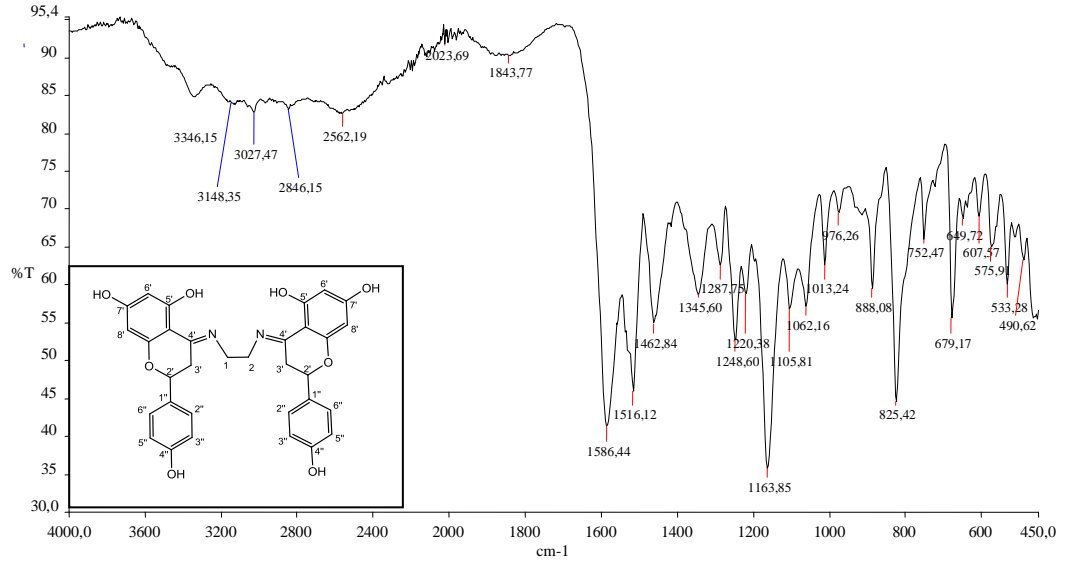
¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=2.5$ ppm civarında görülen pik çözücü piki (DMSO-*d*₆), $\delta=3.3$ ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=2.86$ ppm'de görülen pik 3'(a)-H (dd, $J=9.7$ Hz)'e ait piktir. $\delta=3.70$ ppm'deki pik 1,2-H (4H, m), $\delta=4.95$ ppm'deki pik 2'-H (dd, $J=3.2$ Hz) ve $\delta=5.62$ ppm'de görülen pik ise 6'-H (s) 'a aittir. Ayrıca $\delta=5.69$ (s) ppm 8'-H, $\delta=6.77$ ppm 3',5'-H (d, $J=8$ Hz), $\delta=7.23$ ppm 2',6'-H (d, $J=8.4$ Hz), $\delta=9.55$ ppm 7'-OH (s) ve $\delta=15.65$ ppm 5'-OH (s) ait pikler görülmektedir (Li ve ark. 2008). Elde edilen veriler literatürdekini desteklemektedir.

Şekil 5.1. L₁ ligandının ¹H NMR spektrumu

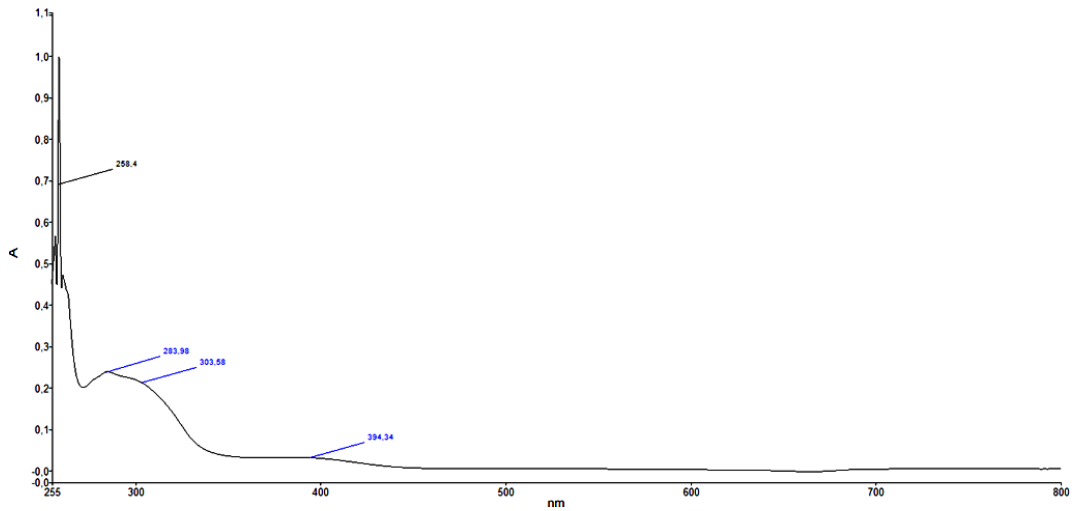
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 567'de gözlenen pik [L₁-H⁺]⁻ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 568 g/mol'dür.

Şekil 5.2. L₁ ligandının kütle spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: IR(cm⁻¹): 3027 cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilme, 1516 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilme titreşimi (Erdik 1993, Pretsch ve ark. 2009), 3148 cm⁻¹ (Ngan ve ark. 2011), 3346 cm⁻¹ de O-H gerilme titreşimi ve 1586 cm⁻¹'de C=N gerilme titreşimi (Li ve ark. 2008), 1287 cm⁻¹'de Ar-O gerilme titreşimi (Ansell 1982, Erdik 1993) gözlenmektedir.

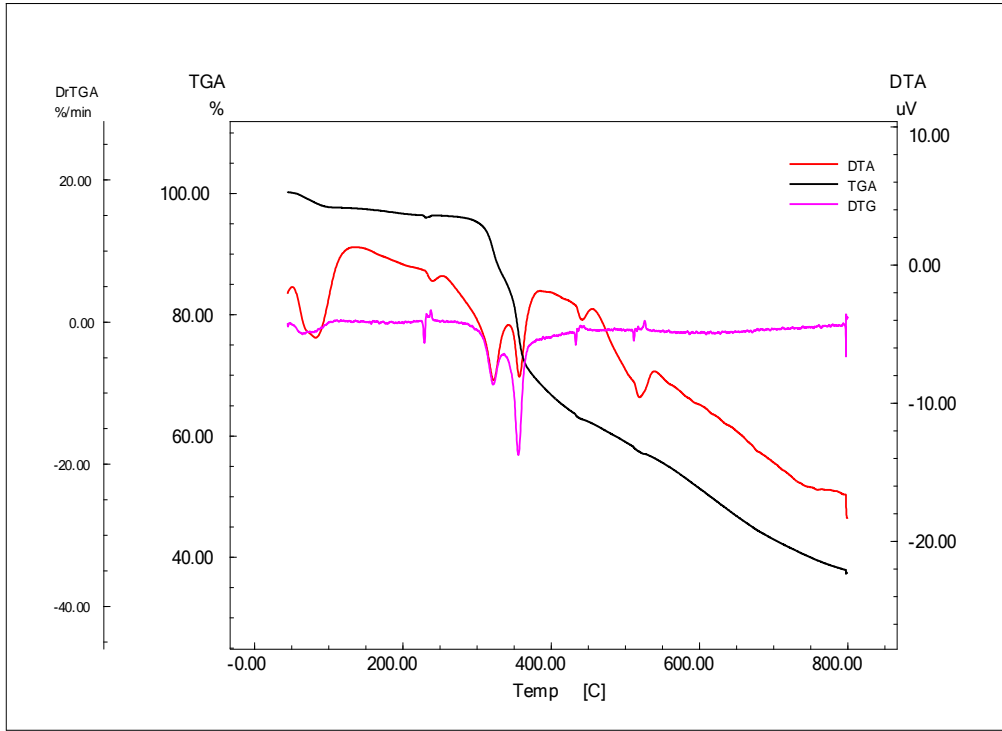
Şekil 5.3. L₁ ligandının IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 258 ve 283 nm de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 303 ve 394 nm deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007, Kazancı 2010).

Şekil 5.4. L₁ ligandının UV spektrumu

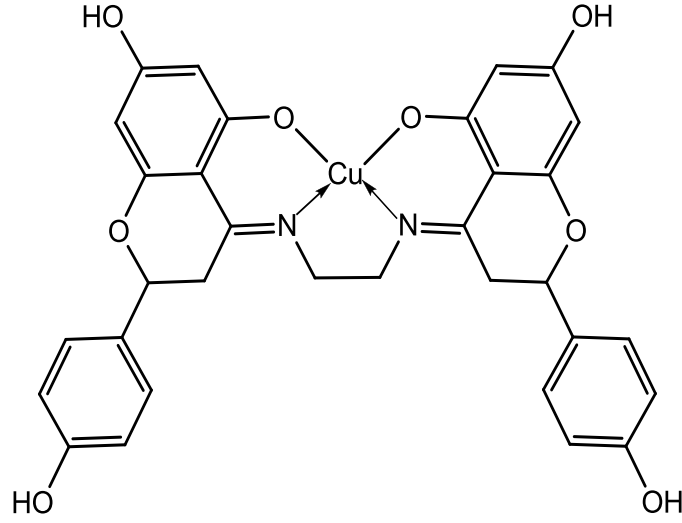
Elemental Analiz Sonuçları: Deneysel (Teorik) %C 68.74(67.60), %H 4.86(4.96), %N 5.08 (4.93)

TGA/DTA Sonuçları : TGA eğrisinde 48.07-94.09 °C aralığındaki kütle kaybı (%2.260) bileşikteki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca eğriye göre bozunma yaklaşık 310 °C'de başlamıştır. Toplam kütle kaybının % 62.851 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde 83.70, 241.51, 323.90 ve 358.41 ve 442.96 °C'lerde endotermik pik, 540.19 °C'de ekzotermik pik gözükmektedir. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklıklarının (T_{max}) 322.86 ve 356.98 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5. L₁ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı

5.2.[L₁Cu] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1586 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1584 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Li ve ark. 2008). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1287 cm⁻¹ de görülen titreşimin komplekste 1254 cm⁻¹'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını göstermektedir (Paşa 2010). Yine IR spektrumunda 486 cm⁻¹ de görülen pikler Cu-N gerilme titreşimini, 600 cm⁻¹ de görülen pik Cu-O titreşimini (Li ve ark. 2008), göstermektedir.

UV-vis spektrumunda imin grubu için ligandta 303 ve 394 nm'deki bantların komplekste 310 ve 351 nm'lere kayması bakırın azometin gruplarıyla koordine olduğunu ayrıca kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007). Diğer taraftan 500-600 nm aralığında zayıf d-d geçişi ²B_{1g}→²A_{1g} bandına aittir (Ünver ve Hayvali 2010).

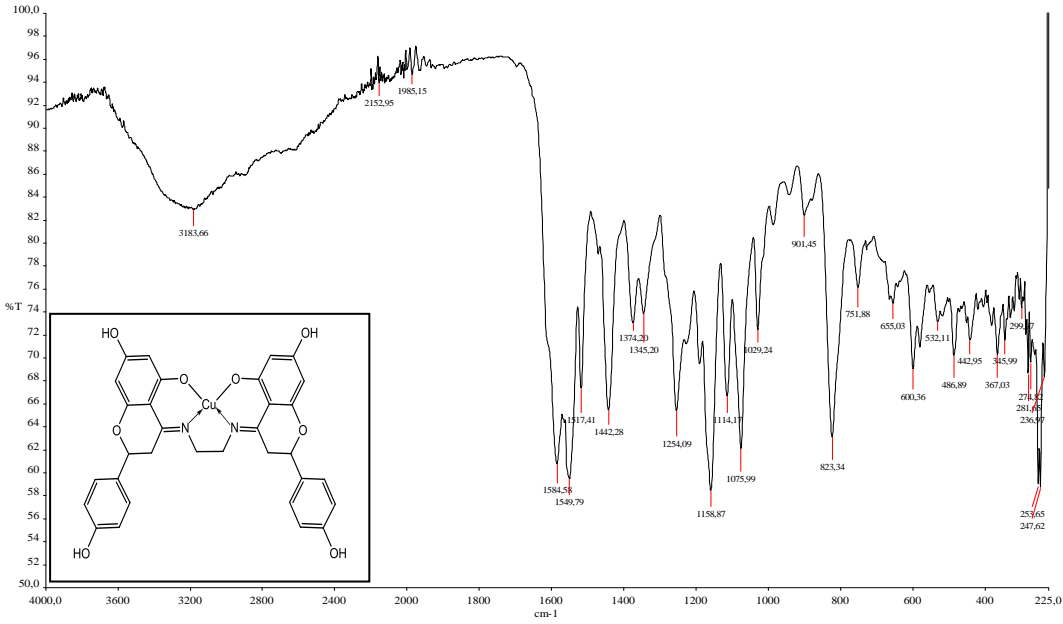
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %51.766 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 356 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 81.59, 273.45, 364.93, 468.82 °C'lerde endotermik pik, 639.74 ve 761.19 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007,

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

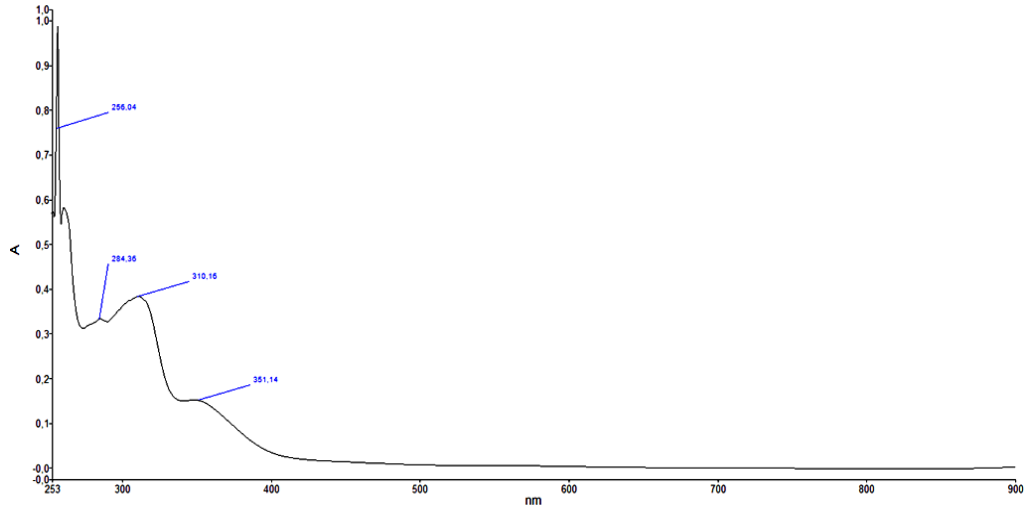
Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 366.28 °C'dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği $\Lambda_M : 1.25 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik moment 1.83 BM bulunmuştur. Bu değer eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelmektedir.

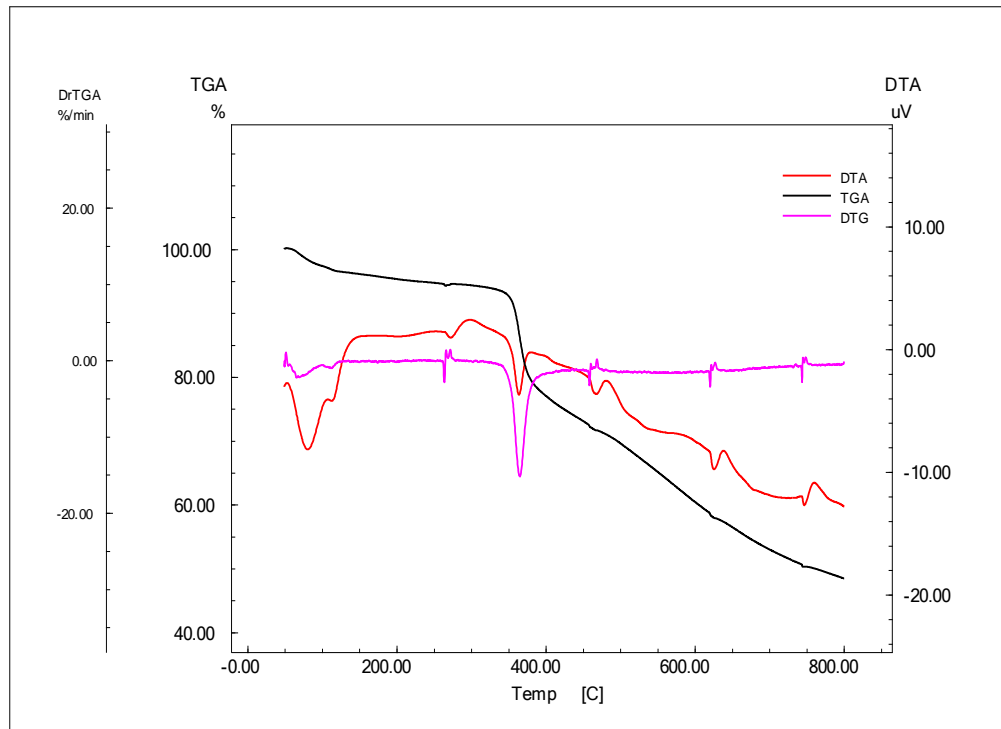
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise bakırın dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem geometri yapısına sahip olduğu düşünülmektedir.



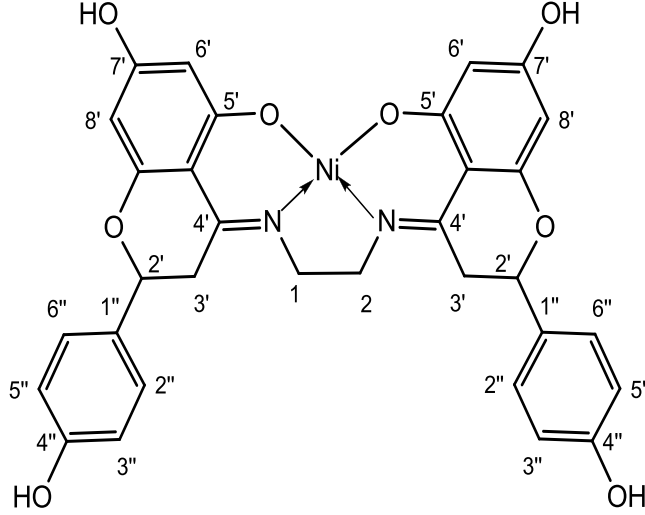
Şekil 5.6. L₁Cu kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.7. L₁Cu kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.8. L₁Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.3.[L₁Ni] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. $\delta=2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-*d*₆), $\delta=3.3$ ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=2.66$ ppm 3'(a)-H (dd, $J=9.6$ Hz), $\delta=4.69$ ppm'de 2'-H (dd, $J=14.8$ Hz), $\delta=5.52$ ppm 6'-H (s), $\delta=5.69$ ppm 8'-H (s), $\delta=6.76$ ppm 3',5'-H (d, $J=7.6$ Hz), $\delta=7.23$ ppm 2',6'-H (d, $J=7.4$ Hz) ve $\delta=9.58$ ppm 7'-OH (s) ait pikler gözükmemekte olup, ligandta $\delta=15.65$ ppmde gözükken 5'-OH ait tekli pikin komplekste gözükmemesi nikelin buradaki oksijenlerden bağlandığını gösterir (Li ve ark. 2008).

Ayrıca IR spektrumunda ligandta 1586 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1582 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir (Li ve ark. 2008). Spektrumda Ar-O'ya ait pikin ligandta 1287 cm^{-1} de görülen titreşimin komplekste 1253 cm^{-1} 'e kayması nikelin oksijenlerden bağlandığını göstermektedir (Paşa 2010). Yine IR spektrumunda 502 cm^{-1} de görülen pikler Ni-N gerilme titreşimini, 611 cm^{-1} de görülen pik Ni-O titreşimini (Li ve ark. 2008) göstermektedir.

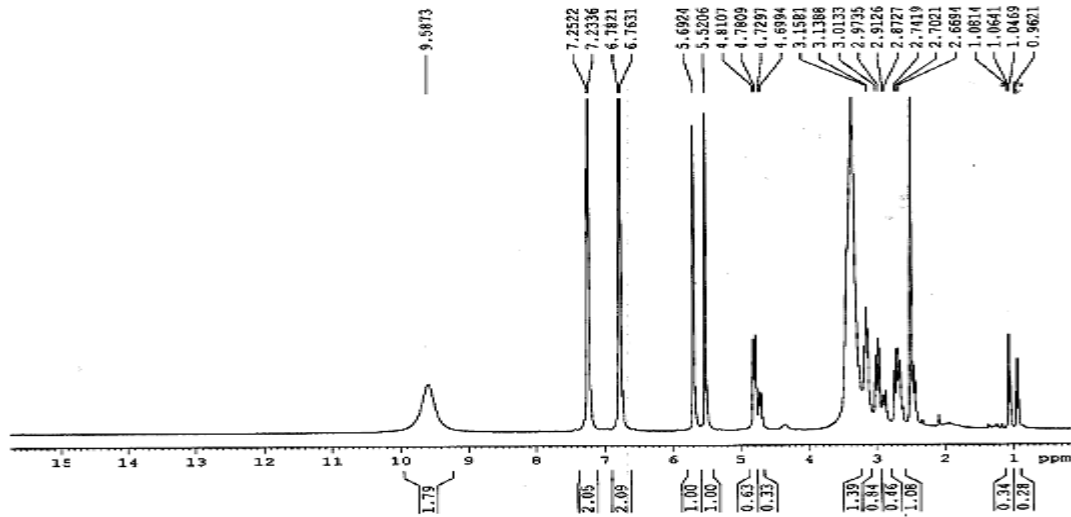
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 303 ve 394 nm'deki bantların komplekste 344 ve 392 nm'lere kayması nikelin azometin gruplarıyla koordine

olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007). Ayrıca 432 nm de görülen band $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ geçişini gösterir (Raman ve ark. 2003).

Kompleksün termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %59.788 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 400 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 88.54 °C’de endotermik pik, 380.99, 431.90, 478.80 ve 617.09 °C’de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C’lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 411.37 °C’dir.

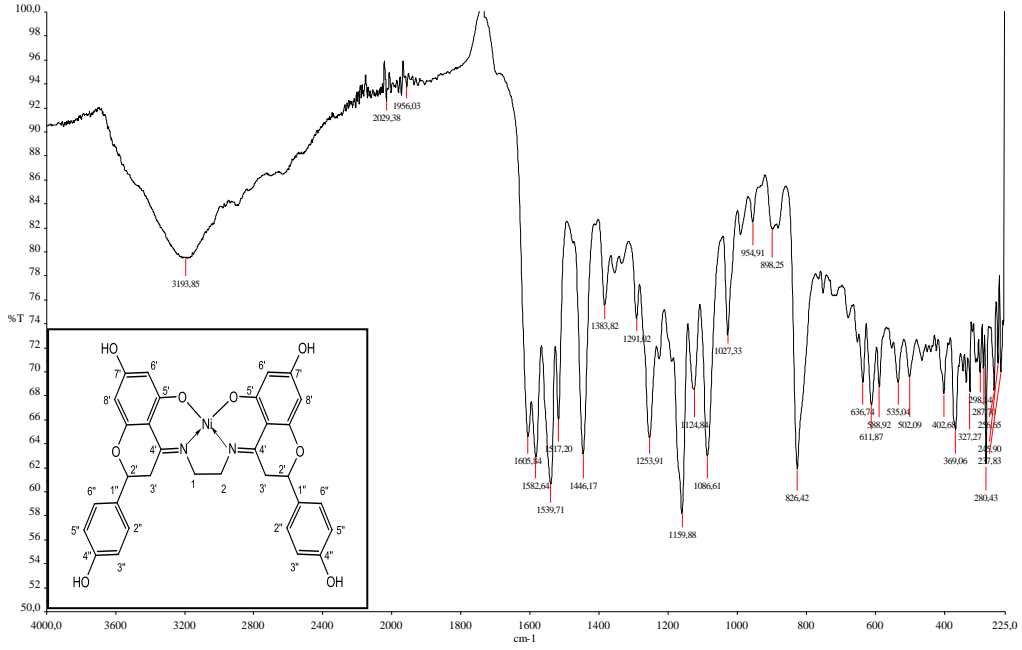
Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksün molar iletkenliği $\Lambda_M : 1.28 \Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik ölçüm sonucu kompleksün diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Bu veriler doğrultusunda, kompleksün oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise nikelin dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

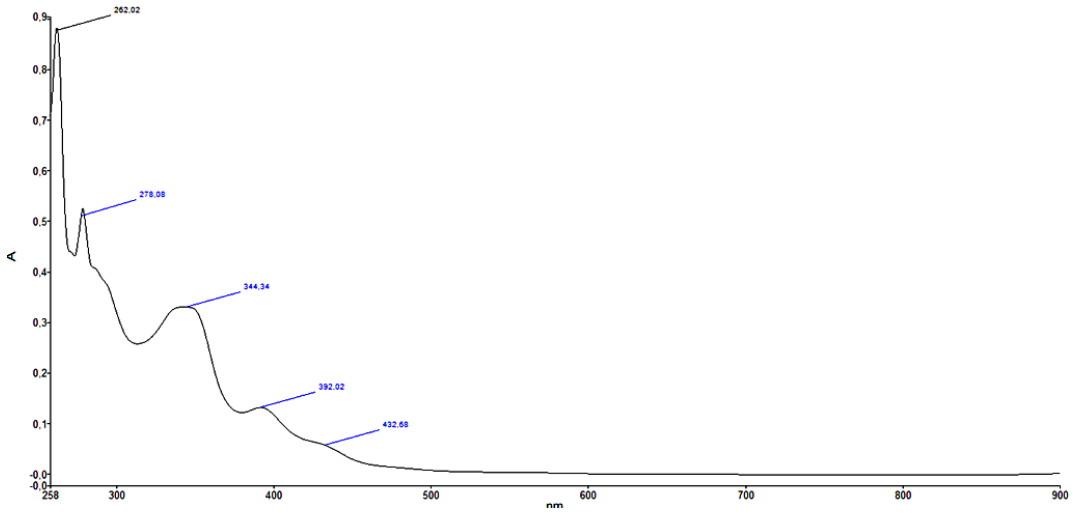


Şekil 5.9. L_1Ni kompleksinin 1H NMR spektrumu

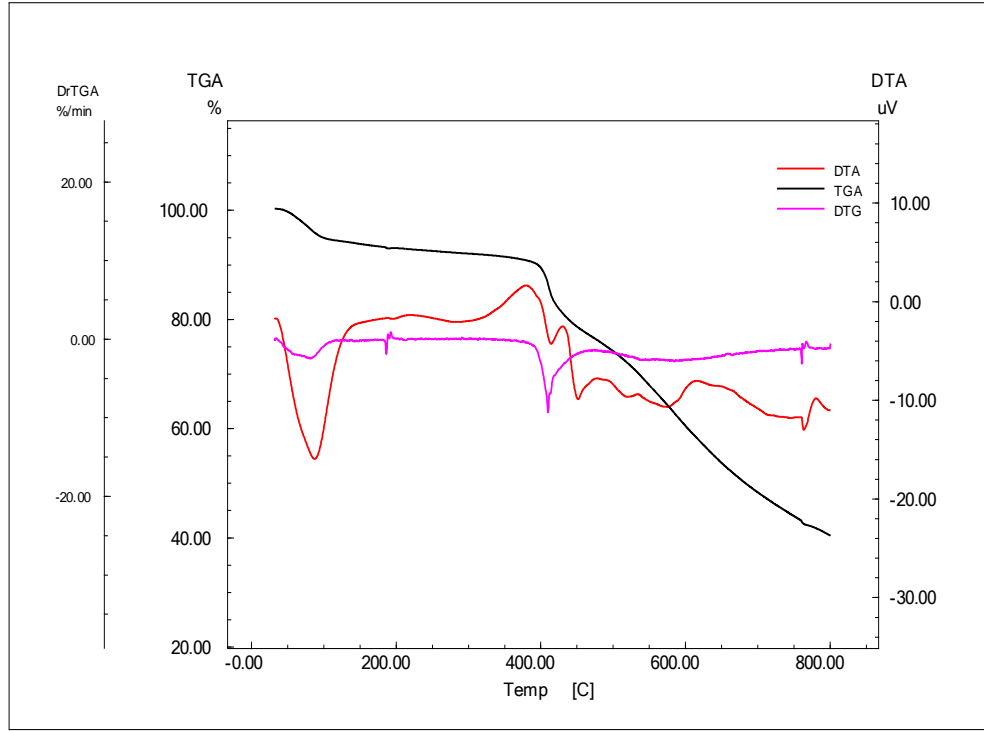
5. TARTIŞMA VE SONUÇ



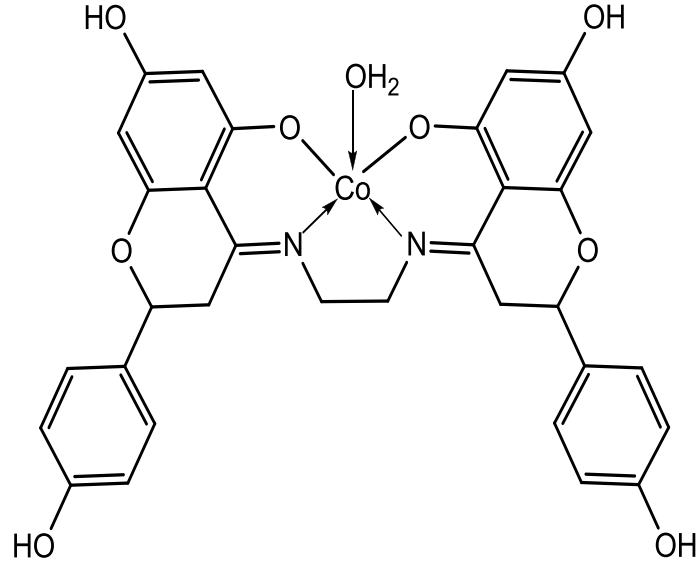
Şekil 5.10. L₁Ni kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.11. L₁Ni kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.12. L₁Ni kompleksinin TGA,DTA ve DTG termogramı

5.4.[L₁Co] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

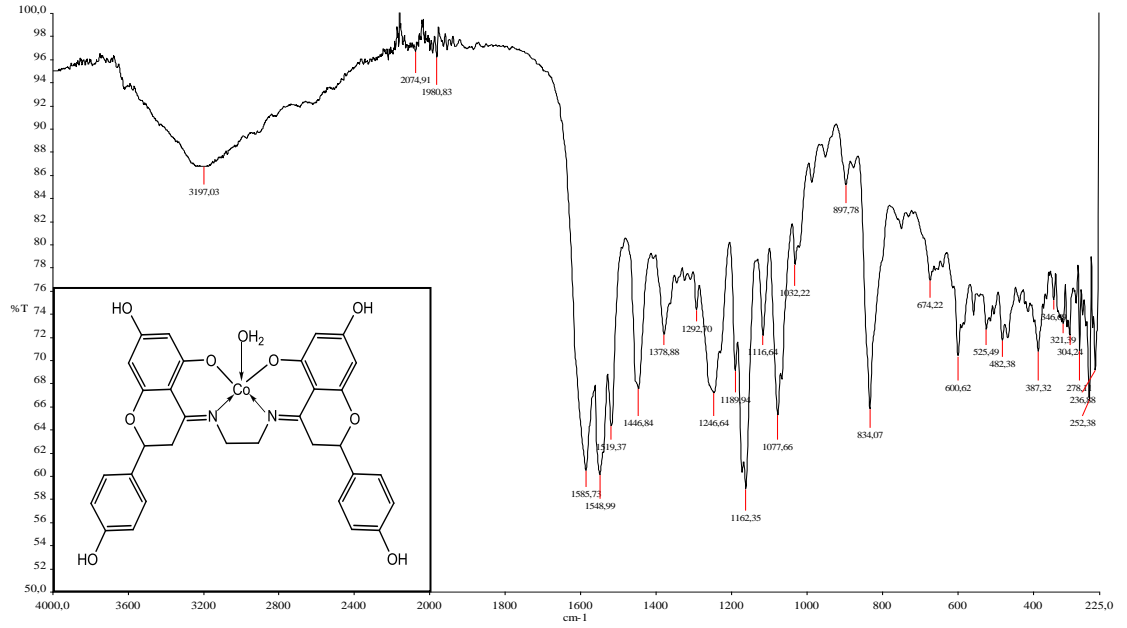
IR spektrumunda ligandta 1586 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1585 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir (Li ve ark. 2008). Spektrumda Ar-O'ya ait pikin ligandta 1287 cm⁻¹ de görülen titreşimin komplekste 1248 cm⁻¹'e kayması kobaltın oksijenlerden bağlandığını göstermektedir (Paşa 2010). Yine IR spektrumunda 482 cm⁻¹ de görülen pikler Co-N gerilme titreşimini, 600 cm⁻¹ de görülen pik Co-O titreşimini (Li ve ark. 2008), 525 cm⁻¹ metale koordine olan suyun gerilim titreşimini (Li ve ark. 2006) göstermektedir.

UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 303 ve 394 nmlerdeki bantların komplekste 332 ve 382 nmlere kayması kobaltın azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

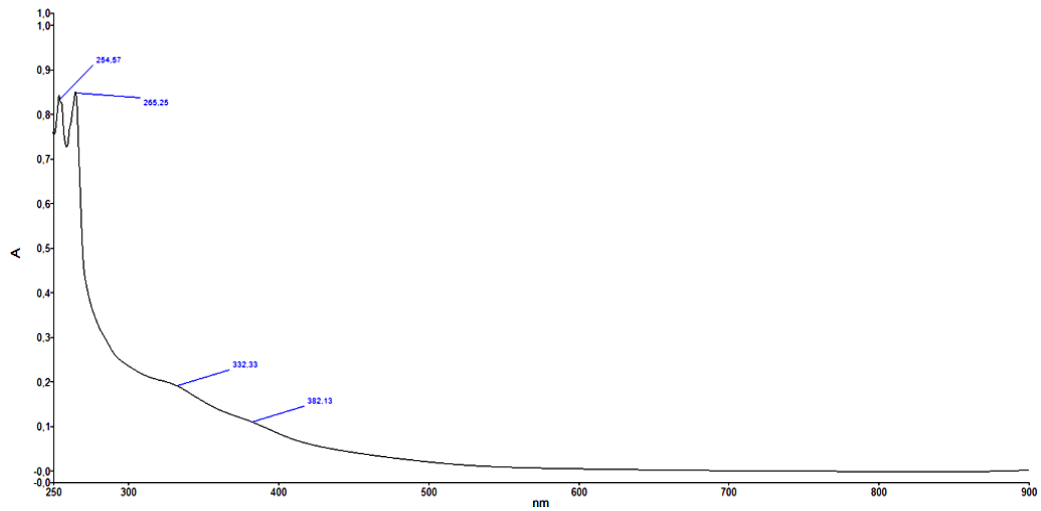
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %64.341 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 126 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 88.16, 196.68, 439.39, 687.25 °C'de endotermik pik, 597.75 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Nem kaybının dışında 196.68 °C'lerde endotermik pik metale koordine olan sudan kaynaklanmaktadır ve TGA eğrisine göre kayıp % 2.724 olup bu değer teorik olarak hesaplanan % 2.79'a karşılık gelen 1 mol sudur (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 192.04 °C'dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği $\Lambda_M : 5 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik moment 1.64 BM bulunmuştur. Bu değer eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelmektedir.

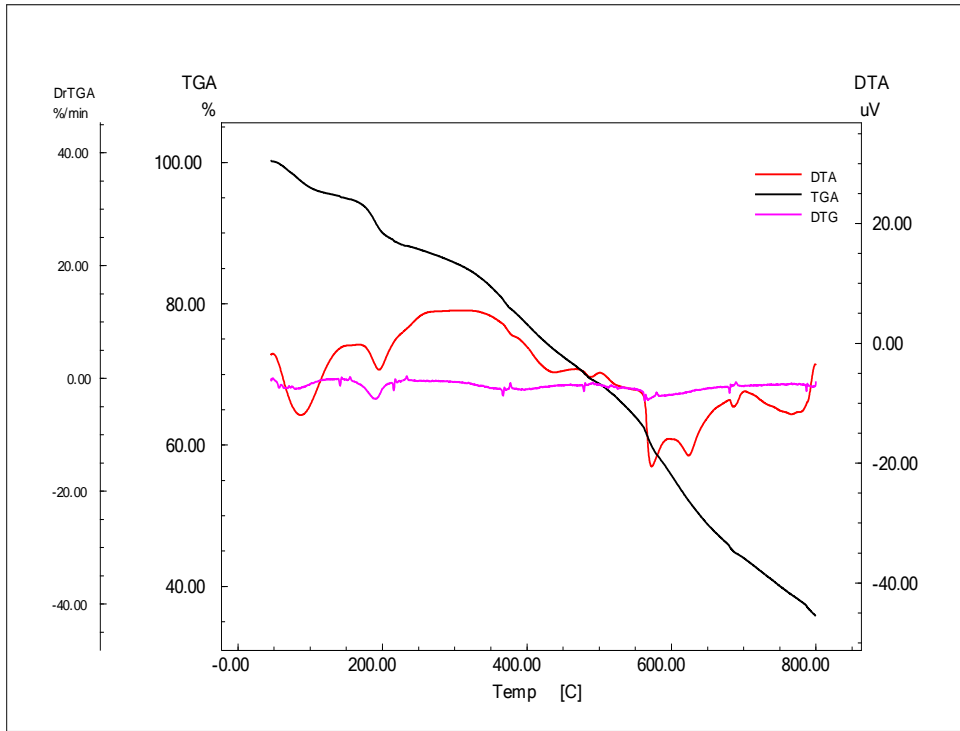
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise dsp^3 kare piramid yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.13. L_1Co kompleksinin IR spektrumu

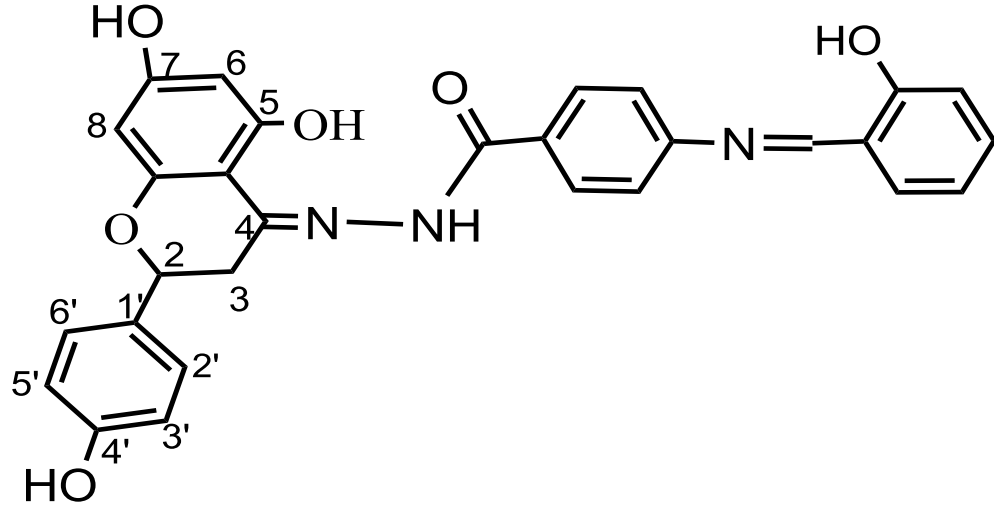


Şekil 5.14. L_1Co kompleksinin UV spektrumu



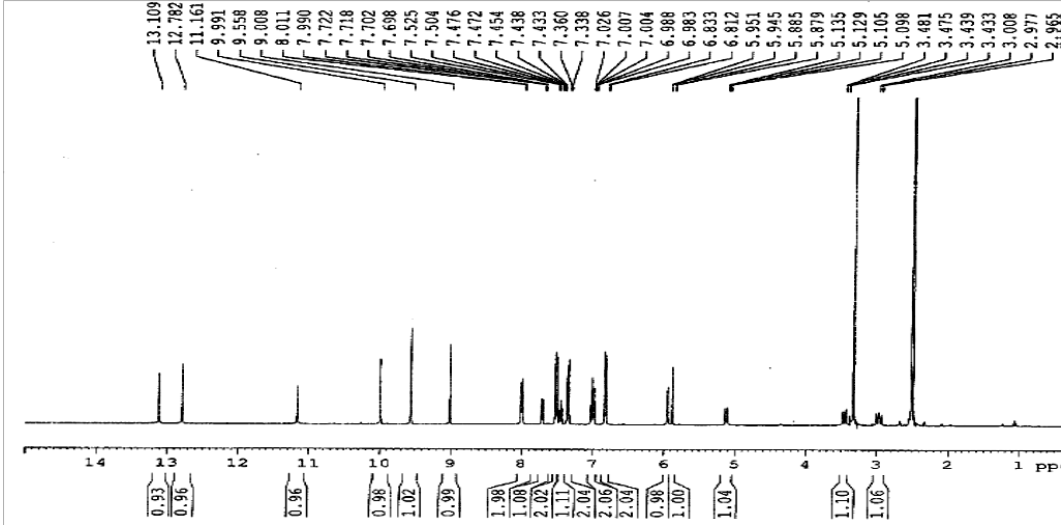
Şekil 5.15. L₁Co kompleksinin TGA,DTA ve DTG termogramı

5.5.L₂ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



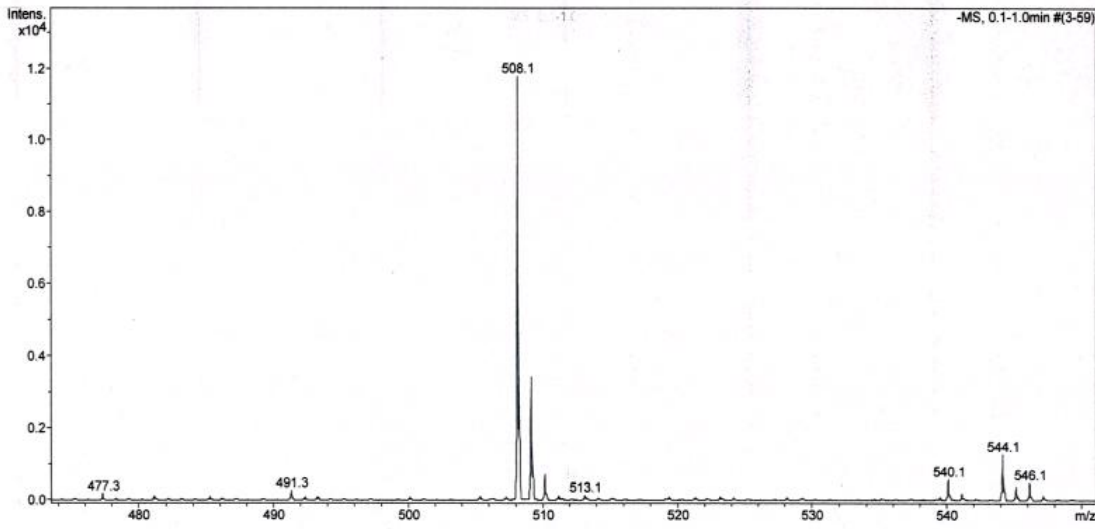
Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR spektrumu alınamamıştır.

^1H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=2.5$ ppm civarında görülen pik çözücü piki (DMSO- d_6), $\delta=3.3$ ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=2.96$ ppm 3(a)-H (dd, $J=5.7$ Hz), $\delta=3.43$ ppm 3(e)-H (dd, $J=6.4$ Hz), $\delta=5.09$ ppm 2(a)-H (dd, $J=4.9$ Hz), $\delta=5.87$ ppm 6-H (d, $J=2.4$ Hz), $\delta=5.94$ ppm 8-H (d, $J=2.4$ Hz), $\delta=6.81$ ppm 3',5'-H (d, $J=8.4$ Hz), $\delta=6.98-7.72$ ppm (m, Ar-H), $\delta=7.99$ ppm 2',6'-H (d, $J=8.4$ Hz), $\delta=9.00$ ppm (1H, s, N=C-H), $\delta=9.55$ ppm (1H, s, 4'-OH), $\delta=9.99$ ppm (1H, s, 7-OH), $\delta=11.16$ ppm (1H, s, 5-OH), $\delta=12.78$ ppm (1H, s, OH), $\delta=13.10$ ppm (1H, s, -NH-C=O) ait pikler görülmektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).



Şekil 5.16. L₂ ligandının ¹H NMR spektrumu

Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 508'de gözlenen pik [L₂-H⁺] yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 509 g/mol'dür.

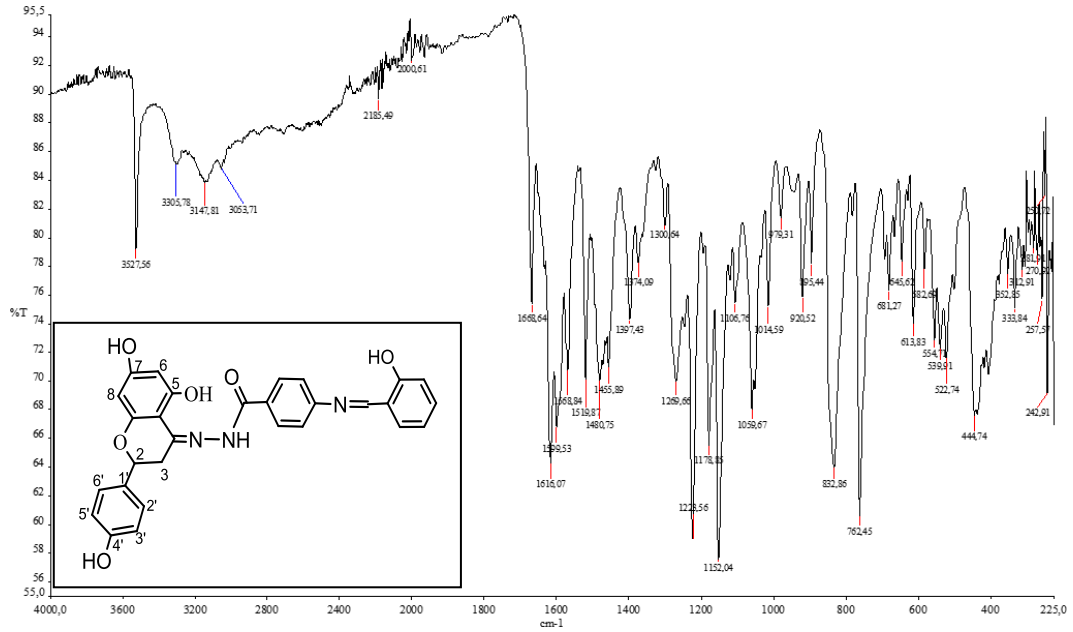


Şekil 5.17. L₂ ligandının kütle spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları : Deneysel (Teorik) %C 69.14(68.36), %H 4.80(4.55), %N 8.46 (8.25). Elde edilen elementel sonuçlar yapının olduğunu desteklemektedir.

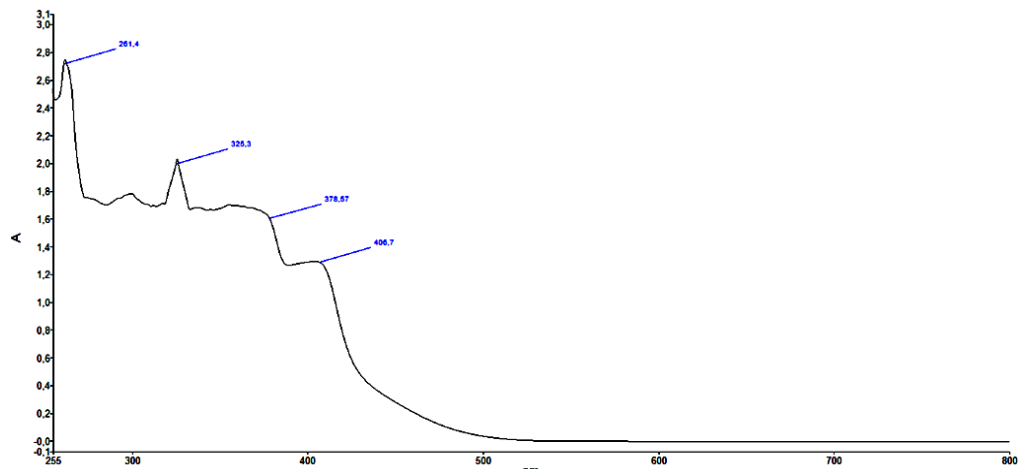
IR Spektrum Sonuçları: IR(cm⁻¹): 3053 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 3527 cm⁻¹'de serbest O-H gerilme titreşimi (Erdik 1993, Pretsch ve ark. 2009), 3147 cm⁻¹'de N-H gerilme titreşimi (Ngan 2011), 1599 ve 1616 cm⁻¹'de C=N gerilme

titreşimleri (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006, Chen ve ark. 2008, Măluţan ve ark. 2008), 1519 cm^{-1} 'de N-NH titreşimi (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006), 1059 cm^{-1} N-N titreşimi (Ghosh ve ark. 2005, Sara F. ve ark. 2011), 1668 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006) ve 1269 cm^{-1} 'de Ar-O gerilmesine (Gupta ve ark. 2003), ait titreşim frekansları gözlenmektedir.



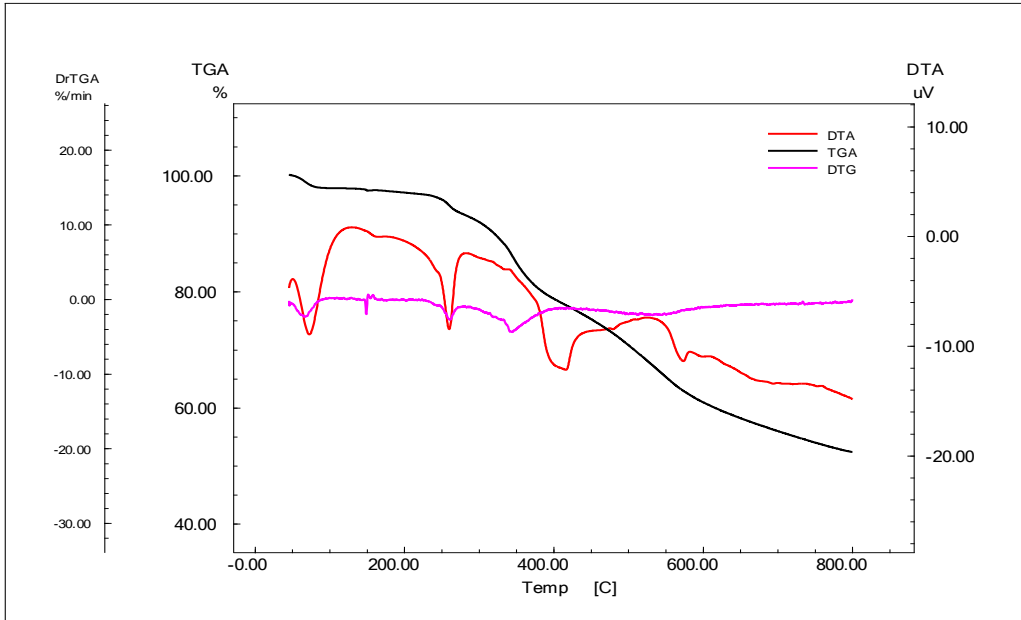
Şekil 5.18. L₂ ligandının IR spektrumu

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 261 ve 325 nm'de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 378 ve 406 nm'deki bantlar ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007, Kazancı 2010).



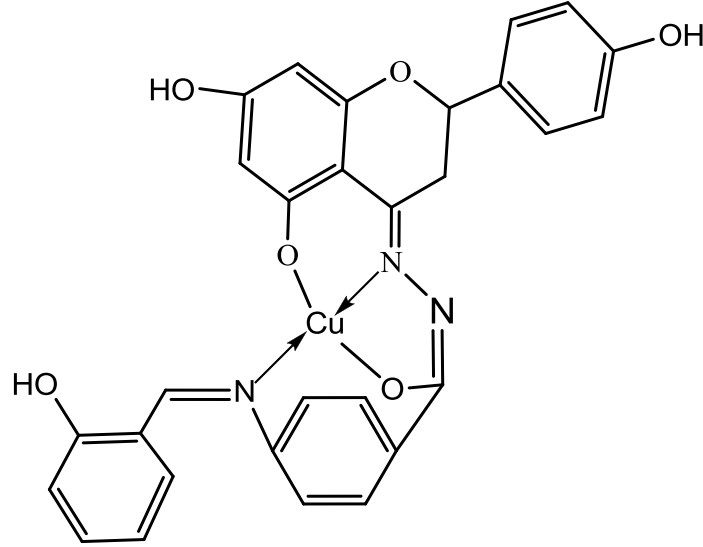
Şekil 5.19. L₂ ligandının UV spektrumu

TGA/DTA Sonuçları : TGA eğrisinde 54.57-105.07 °C aralığındaki kütle kaybı (%2.074) bileşikteki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca eğriye göre bozunma yaklaşık 264 °C'de başlamıştır. Toplam kütle kaybının % 47.835 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde 73.78, 261.25, 417.51 ve 575.18 °C'lerde endotermik pikler gözükmemektedir. Bu piklerden 261.25 °C'deki bileşiğin erime noktasına karşılık gelmektedir. Zira bu aralıkta TGA eğrisinde kütle kaybının olmaması bunu doğrulamaktadır. Yapılan ölçümler sonucunda da ligandın erime noktası 263 °C çıkmıştır. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklıklarının (T_{max}) 262.05 ve 345.75 °C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.20. L₂ ligandının TGA,DTA ve DTG termogramı

5.6.[L₂Cu] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1599 ve 1616 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin 1612 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi bakırın C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1280 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1595 cm⁻¹'de pik enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve bakırın buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırcan 2005, Hong ve ark. 2010). Spektrumda Ar-O'ya ait pikin ligandta 1269 cm⁻¹'de görülen titreşimin komplekste 1239 cm⁻¹'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 406 cm⁻¹'de görülen pik Cu-N gerilme titreşimini, 498 cm⁻¹'de görülen pik Cu-O titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

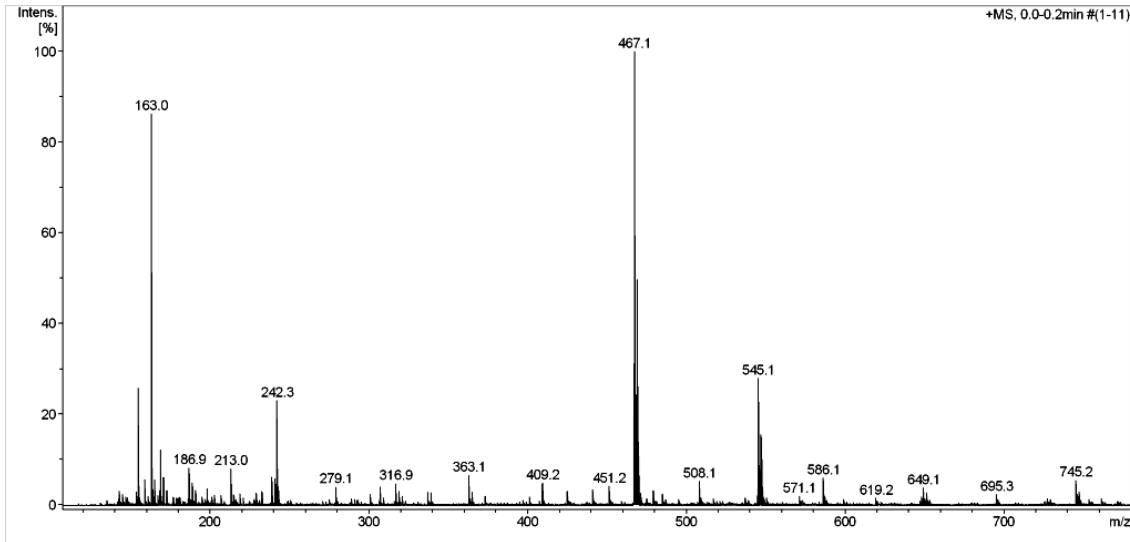
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm'lerdeki bantların komplekste 376 ve 418 nm'lere kayması bakırın azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

Bileşğin kütle spektrumunda m/z : 571'de gözlenen pik $[L_2Cu]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

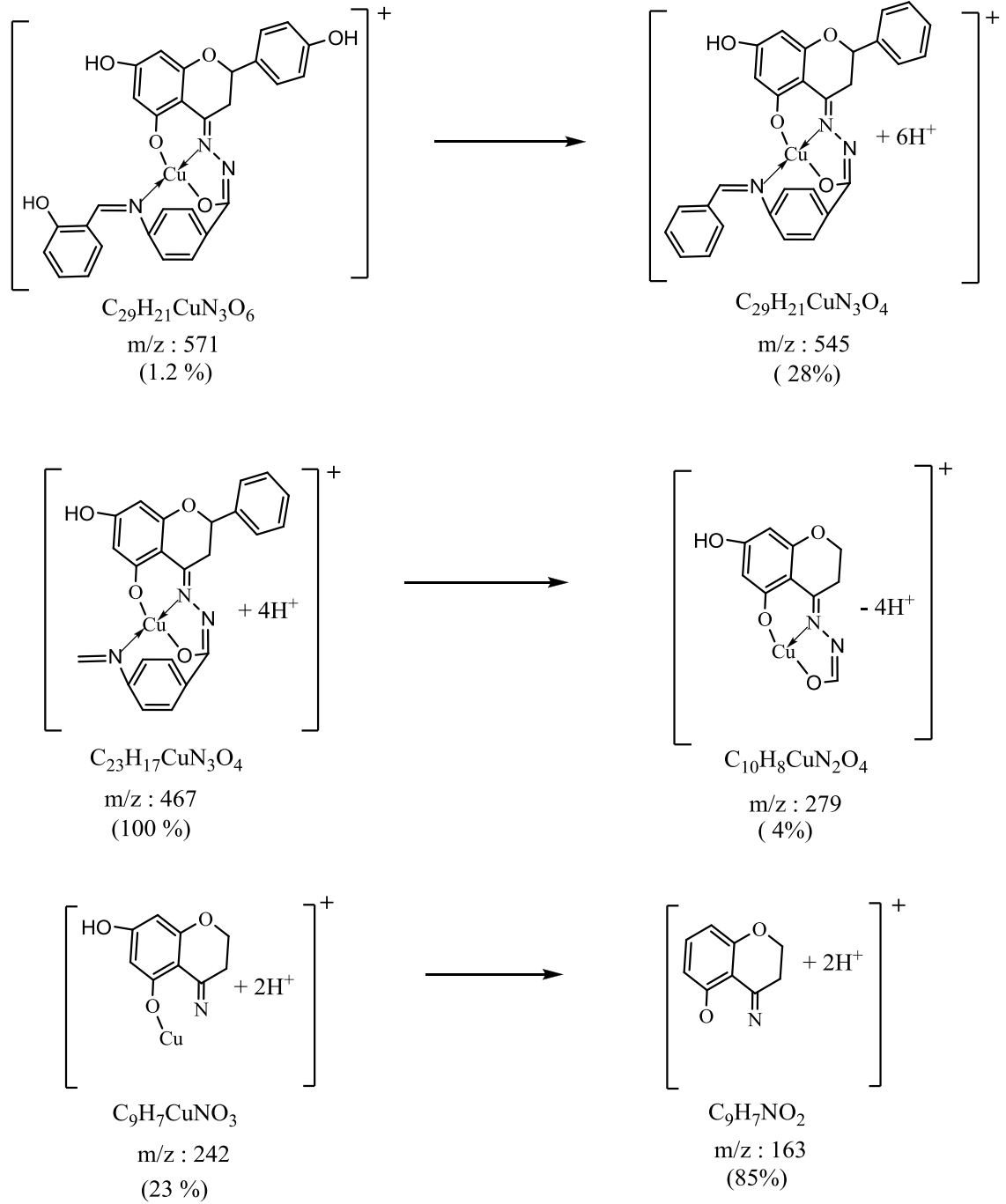
Kompleksün termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %53.525 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 403 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 82.57, 223.11, 416.03, 446,37, 568,33 °C'lerde endotermik pikler gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 412.64 °C'dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksün molar iletkenliği Λ_M : $1 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik moment 1.42 BM bulunmuştur. Bu değer eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelmektedir.

Bu veriler doğrultusunda, kompleksün oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise dsp^2 kare düzlem veya sp^3 tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

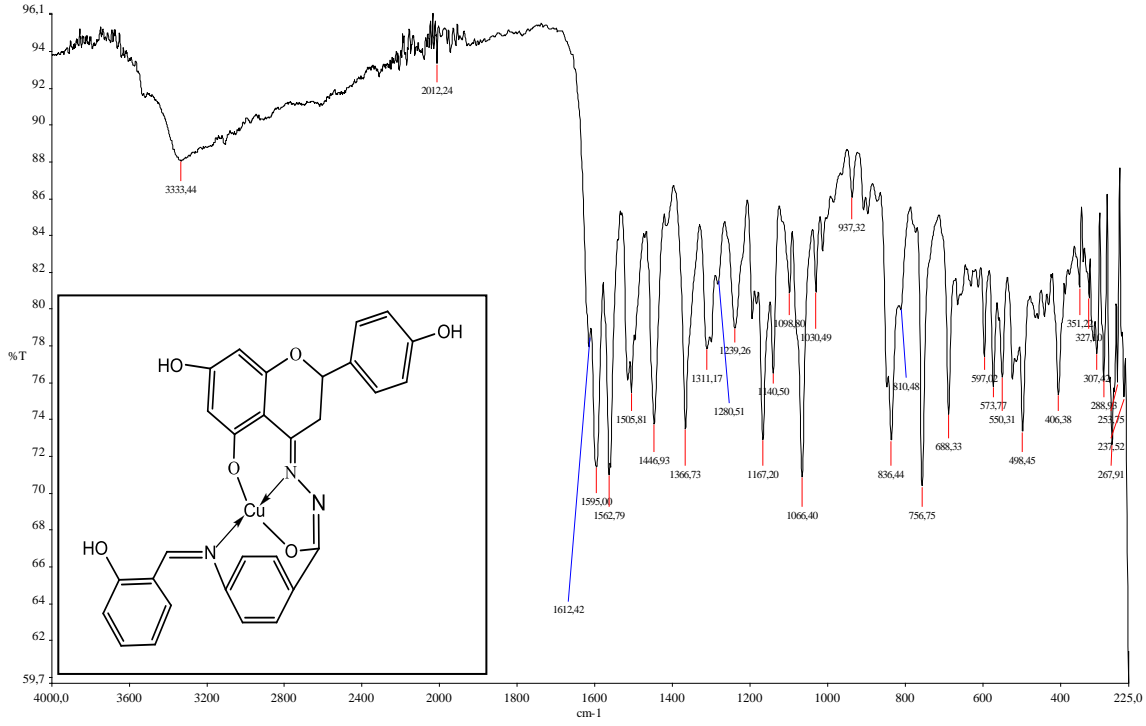


Şekil 5.21. L_2Cu kompleksinin kütle spektrumu

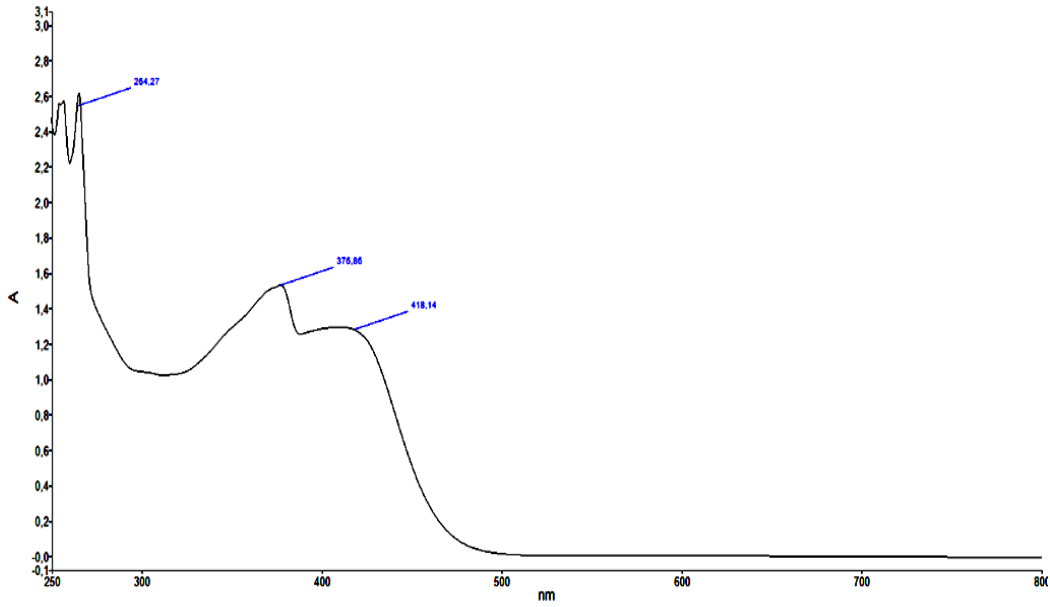


Şekil 5.22. $L_2\text{Cu}$ kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

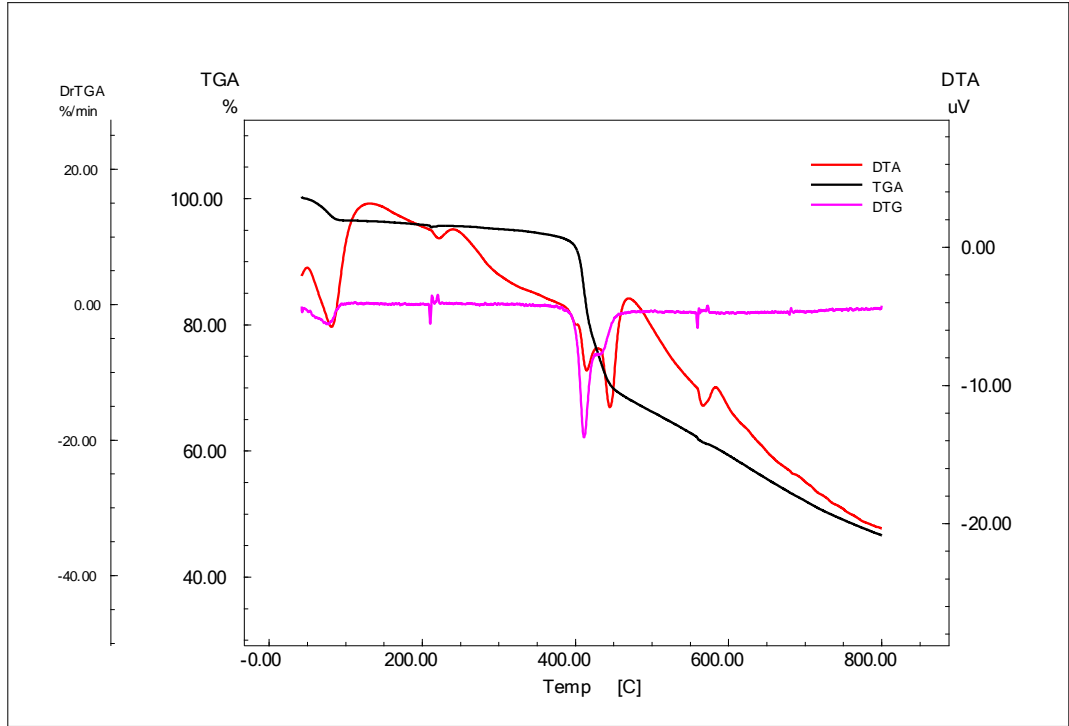
5. TARTIŞMA VE SONUÇ



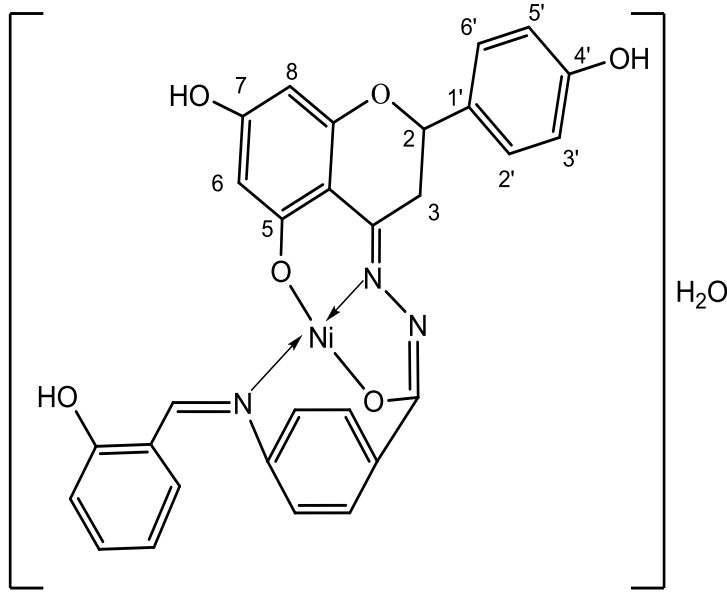
Şekil 5.23. L_2Cu kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.24. L_2Cu kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.25. L₂Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.7.[L₂Ni] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. $\delta=2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta=3.3$ ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=5.38$ ppm (dd, 2(a)-H), $\delta=5.74$ ppm (d, $J=24.2$ Hz, 6-H), $\delta=6.42$ ppm (d, $J=8.36$ Hz, 8-H), $\delta=6.79$ ppm (d, $J=8.36$ Hz, 3',5'-H), $\delta=6.95-7.66$ ppm arası ise aromatik bölgeye (Ar-H) ait pikler görülmektedir. Ligandta $\delta=11.16$ ppm'de görülen tekli 5-OH pikinin, komplekste gözükmemesi nikelin buradaki oksijenle bağlandığını göstermektedir. Bunun yanında ligandta $\delta=9.55$ ppm'de gözükken 4'-OH, $\delta=9.99$ ppm'de gözükken 7-OH ve $\delta=12.78$ ppm'de gözükken -OH tekli piklerin komplekste, $\delta=9.45$ ppm (s, 4'-OH), $\delta=10.25$ ppm (s, 7-OH) ve $\delta=12.88$ ppm (s, OH) gözükmesi nikelin buralardaki oksijenle bağlanmadığını göstermektedir. Ayrıca ligandta -NH-C=O ait $\delta=13.10$ ppmdeki tekli pikin komplekste gözükmemesi nikelin enolleşme sonucu C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

IR spektrumunda ligandta 1599 ve 1616 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin 1589 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden nikel atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang

ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi nikelin $C_{enol}-O$ ile bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1295 cm^{-1} ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte spektrumun üst üste binmesi nedeniyle 1589 cm^{-1} 'de gözükken pik aynı zamanda enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve nikelin buradaki azot ile koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırkan 2005, Hong ve ark. 2010). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1269 cm^{-1} ' de görülen titreşimin komplekste 1251 cm^{-1} 'e kayması nikelin oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 406 cm^{-1} ' de görülen pik Ni-N gerilme titreşimini, 499 cm^{-1} 'de görülen pik Ni-O titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

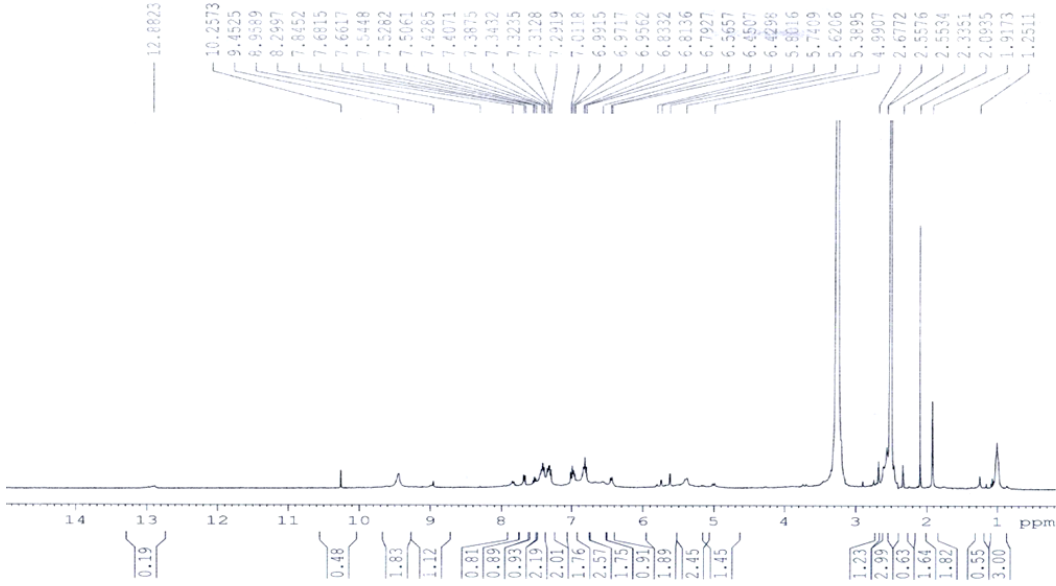
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm'lerdeki bantların komplekste 380 ve 409 nm'lere kayması nikelin azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 586'da gözlenen pik $[L_2Ni + 2H^+]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

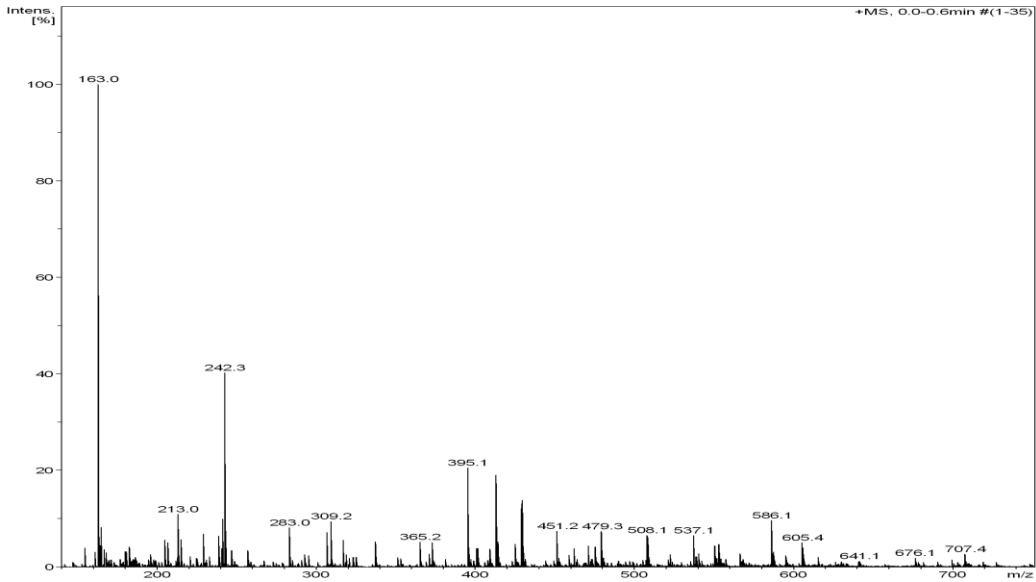
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %56.999 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık $375\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 86.34, 455.45, 616.65 $^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pikler gözükmektedir. Bu endotermik piklerden 86.34 $^\circ\text{C}$ 'deki kütle kaybı % 3.715 olup, teorik olarak hesaplanan %3.087'ye karşılık gelen 1 mol sudan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan su kaybının dışında 150-190 $^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) $408.97\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği $\Lambda_M : 3.3\ \Omega^{-1}.mol^{-1}.cm^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006) Ayrıca manyetik ölçümler sonucu kompleksin diyamanyetik olduğu görülmüştür

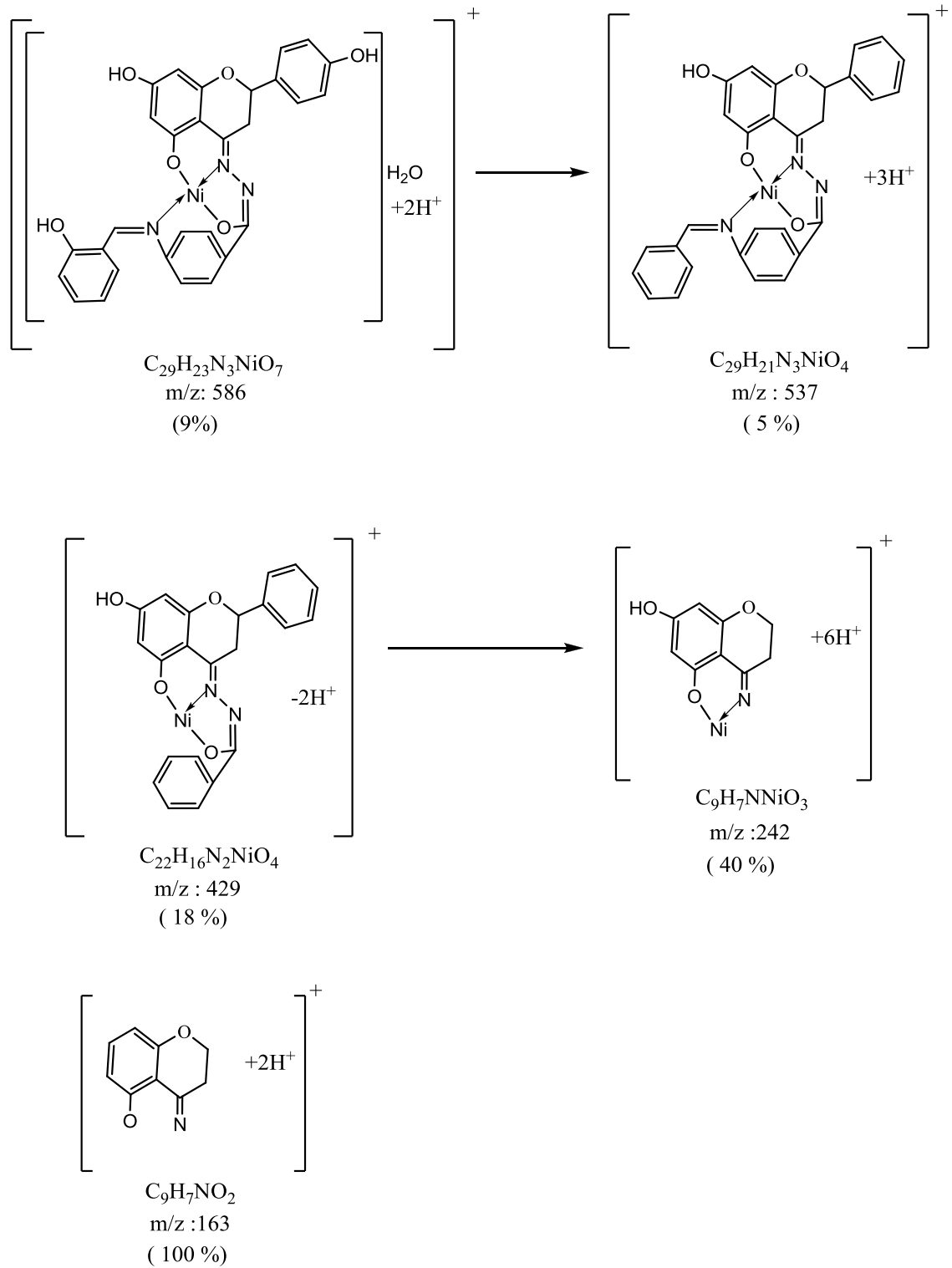
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise nikelin dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



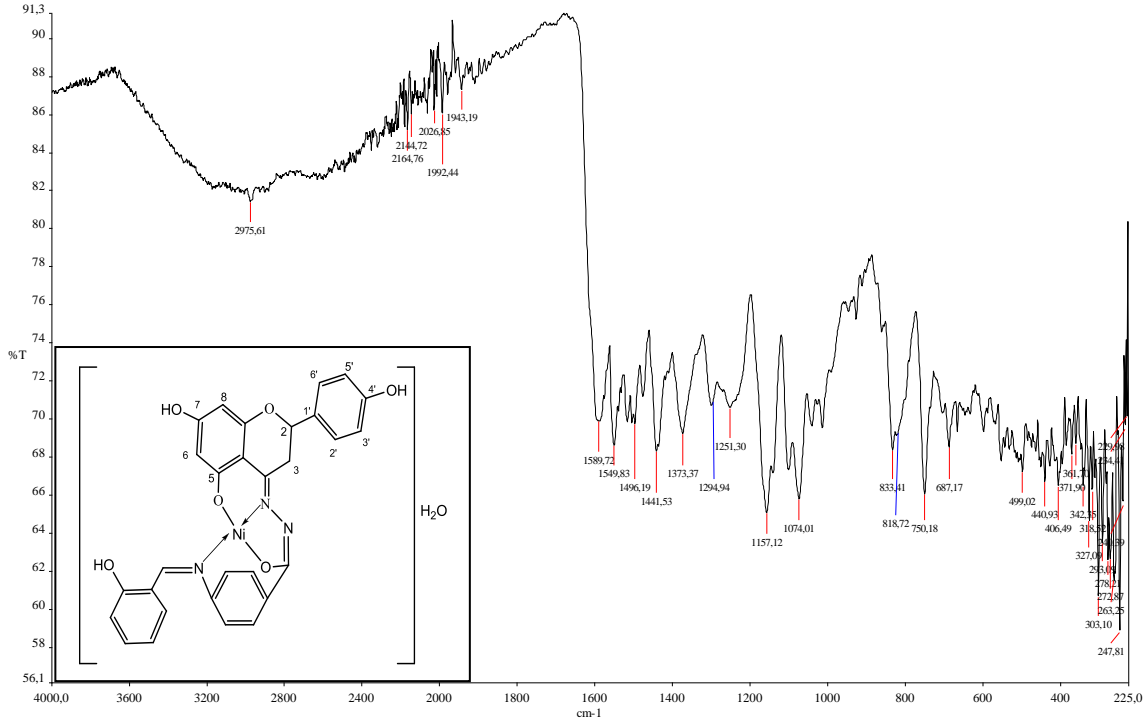
Şekil 5.26. L₂Ni kompleksinin ¹H NMR spektrumu



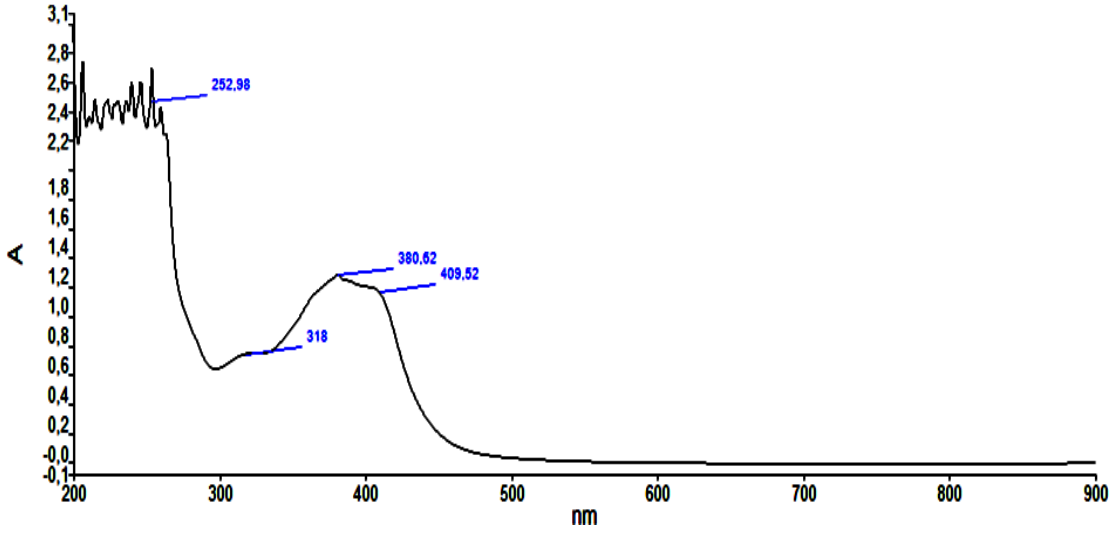
Şekil 5.27. L₂Ni kompleksinin kütle spektrumu

Şekil 5.28. L₂Ni kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

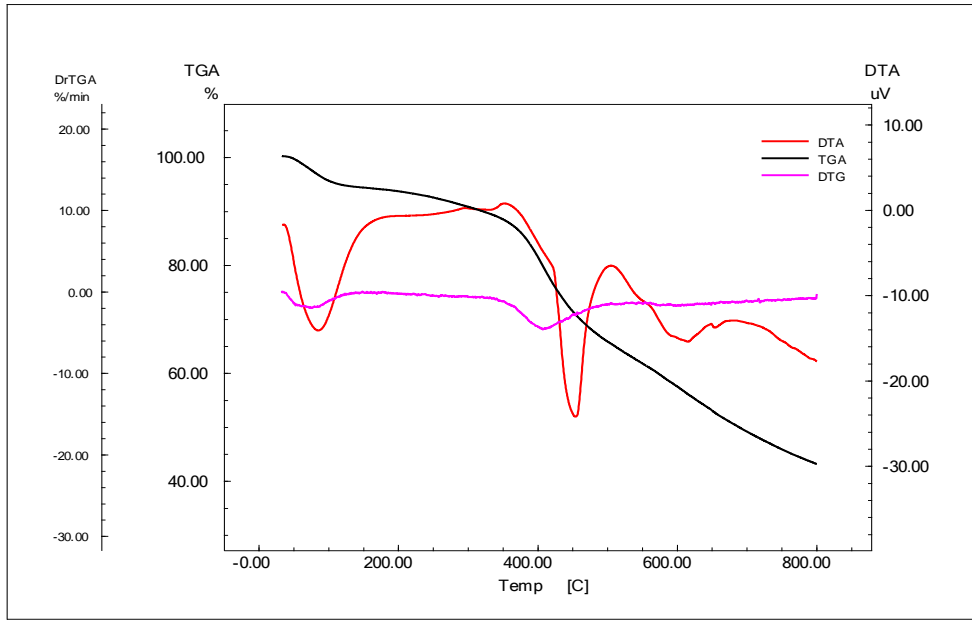
5. TARTIŞMA VE SONUÇ



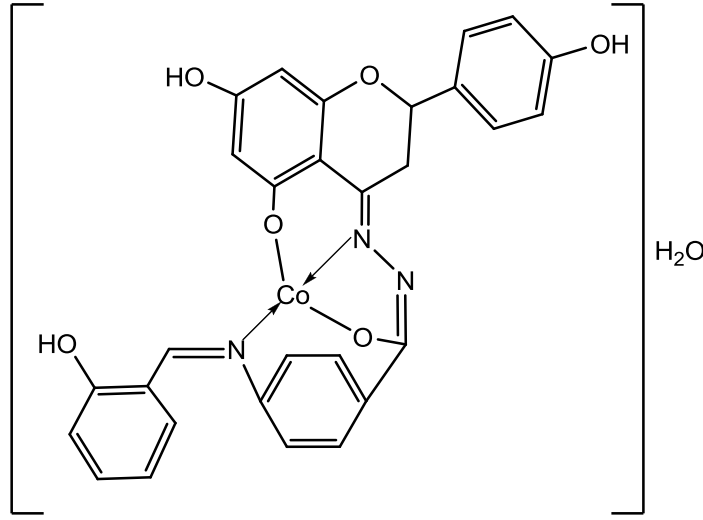
Şekil 5.29. L₂Ni kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.30. L₂Ni kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.31. L₂Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.8.[L₂Co] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1599 ve 1616 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin 1592 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi kobaltın C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1276 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte spektrumun üst üste binmesi nedeniyle 1592 cm⁻¹'de gözükken pik aynı zamanda enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve kobaltın buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırcan 2005, Hong ve ark. 2010). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1269 cm⁻¹'de görülen titreşimin komplekste 1248 cm⁻¹'e kayması kobaltın oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 425 cm⁻¹'de görülen pik Co-N gerilme titreşimini, 496 cm⁻¹'de görülen pik Co-O titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

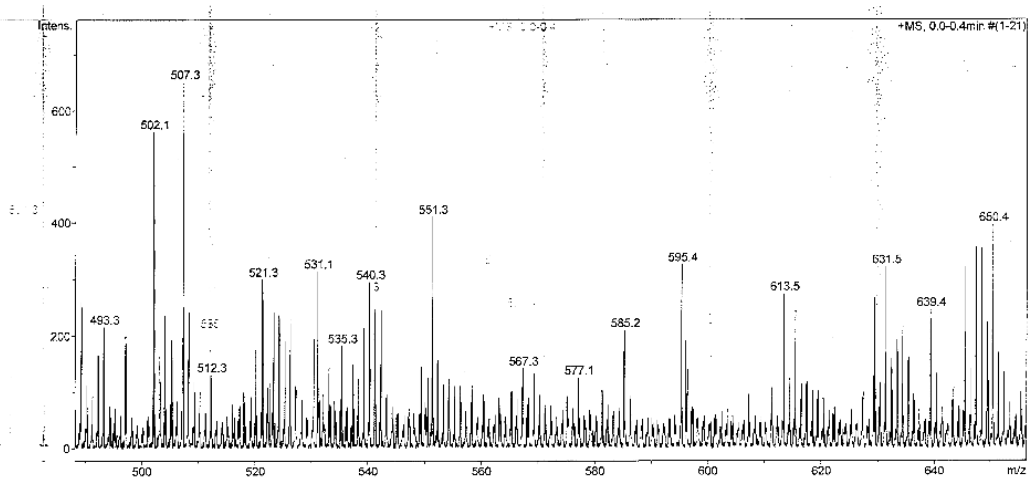
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm'lerdeki bantların komplekste 368 ve 417 nm'lere kayması kobaltın azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

Bileşiğin kütle spektrumunda m/z : 585.2’de gözlenen pik $[L_2Co+H^+]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

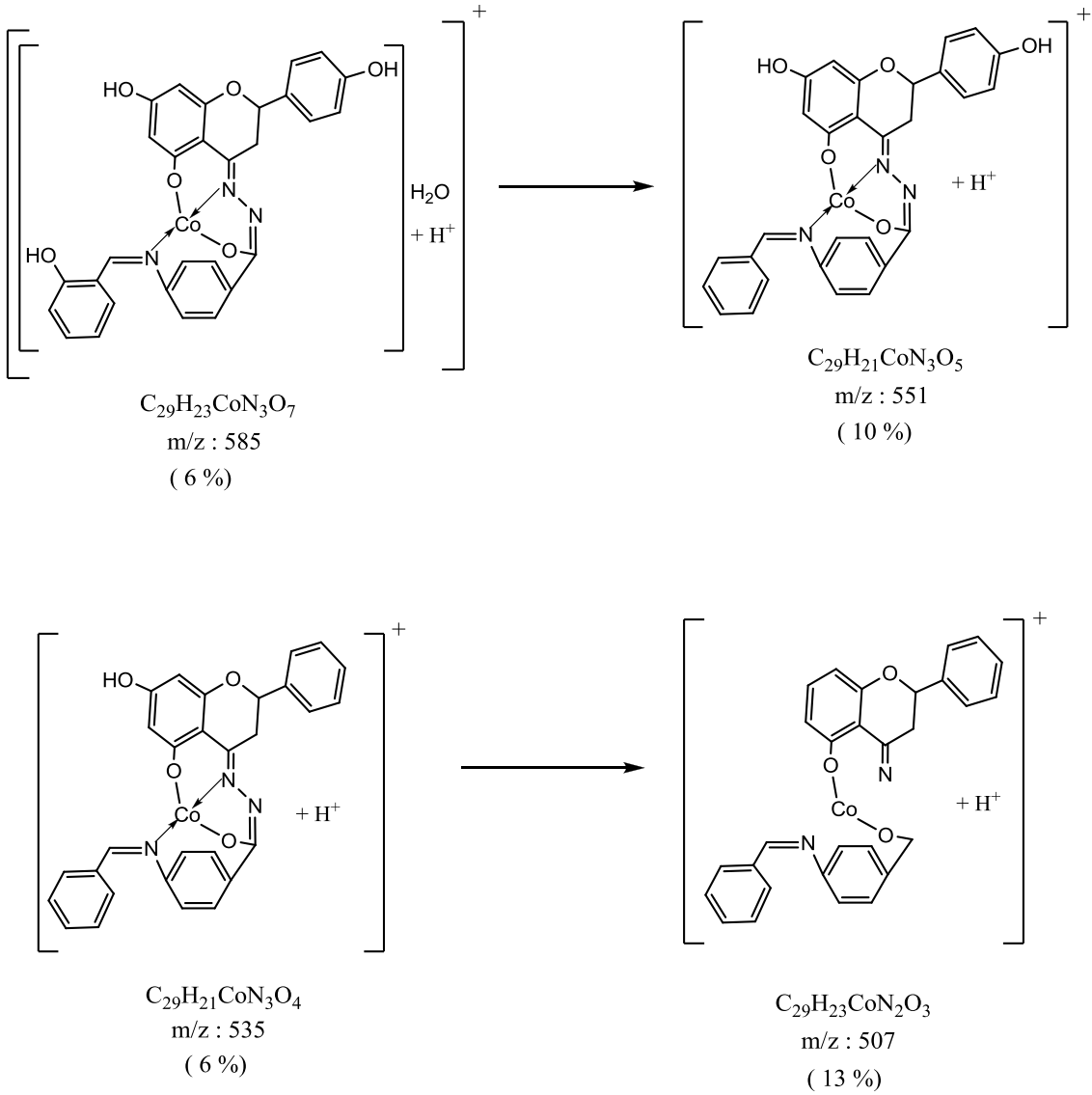
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %52.657 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 370 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 91.77, 430.86 °C’de endotermik pik, 530.38 °C’de ekzotermik pik gözükmemektedir. Bu endotermik piklerden 91.77 °C’deki kütle kaybı % 3.478 olup, teorik olarak hesaplanan %3,077’ye karşılık gelen 1 mol sudan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan su kaybının dışında 150-190 °C’lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 417.02 ve 531.01 °C’dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği Λ_M : $2 \Omega^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik moment 3.42 BM bulunmuştur. Bu değer eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelmektedir.

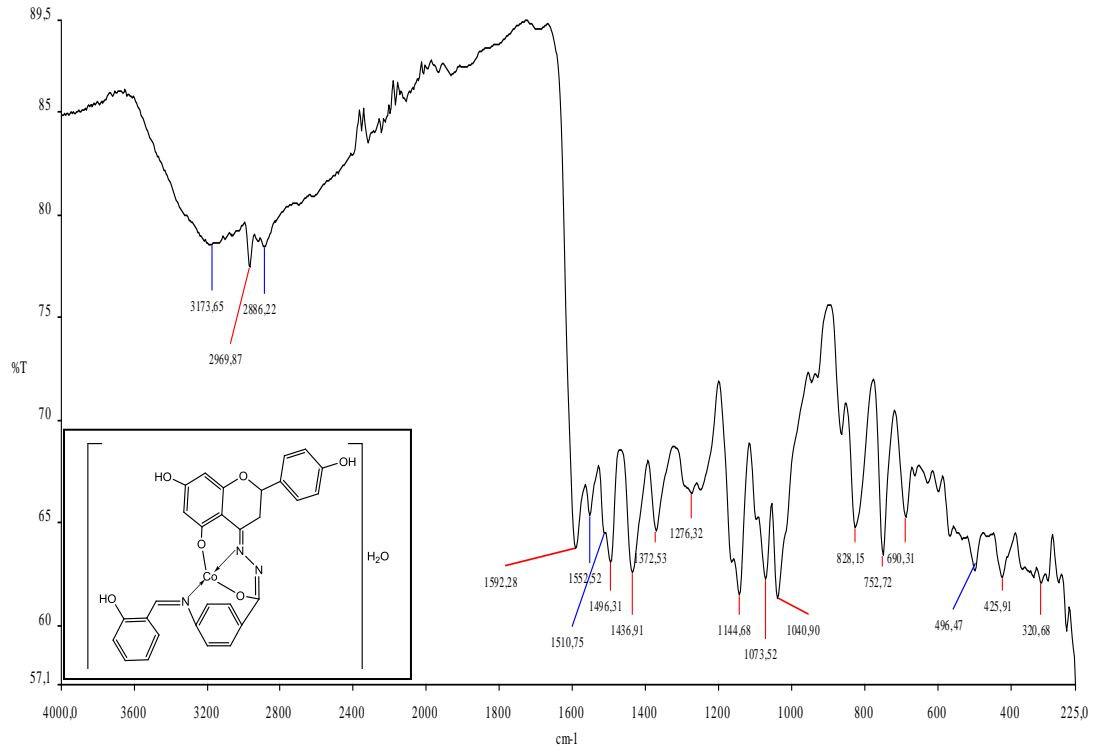
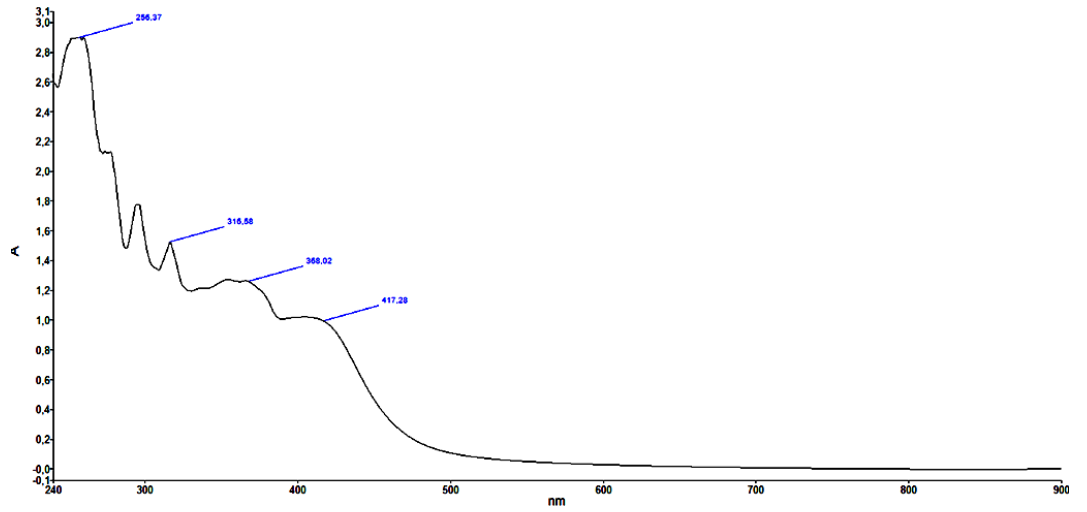
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise sp^3 tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

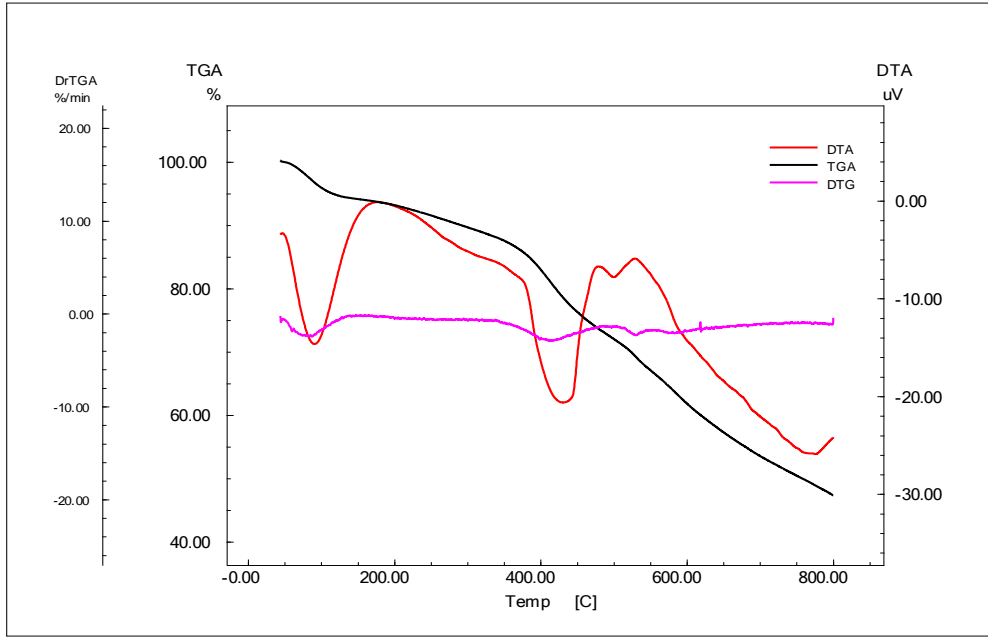


Şekil 5.32. L_2Co kompleksinin kütle spektrumu



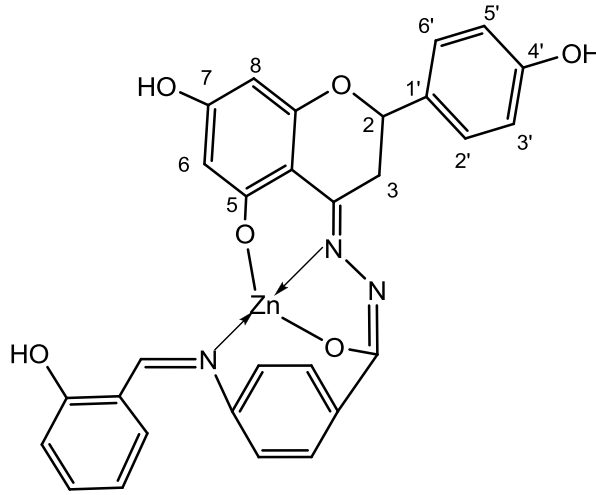
Şekil 5.33. L_2Co kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

Şekil 5.34. L_2Co kompleksinin IR spektrumuŞekil 5.35. L_2Co kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.36. L₂Co kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.9.[L₂Zn] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. $\delta=2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta=3.3$ ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=2.89$ ppm 3(a)-H (dd, $J=8$ Hz), $\delta=3.93$ ppm 3(e)-H (dd, $J=5.2$ Hz), $\delta=4.97$ ppm 2(a)-H (dd, $J=3.6$ Hz), $\delta=5.52$ ppm 6-H (d, $J=16$ Hz), $\delta=6.80-7.68$ ppm arası ise aromatik bölgeye (Ar-H) ait pikler ve $\delta=8.09$ ppm'de 2',6'-H (d, $J=6.8$ Hz) görülmektedir. Ligandta $\delta=11.16$ ppmde görülen tekli 5-OH pikinin, komplekste gözükmemesi çinkonun buradaki oksijenle bağlandığını göstermektedir. Bunun yanında ligandta $\delta=9.55$ ppm'de gözükken 4'-OH, $\delta=9.99$ ppmde gözükken 7-OH ve $\delta=12.78$ ppm'de gözükken -OH tekli piklerin komplekste, $\delta=9.16$ ppm (s, 4'-OH), $\delta=9.50$ ppm (s, 7-OH) ve $\delta=13.10$ ppm (s, OH) gözükmesi çinkonun buralardaki oksijenle bağlanmadığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

IR spektrumunda ligandta 1599 ve 1616 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin 1609 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden çinko atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi çinkonun C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1280 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1587 cm⁻¹ deki pik enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu,

bu durumunda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve çinkonun buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırcan 2005, Hong ve ark. 2010). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1269 cm^{-1} 'de görülen titreşimin komplekste 1235 cm^{-1} 'e kayması çinkonun oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 402 cm^{-1} 'de görülen pik Zn-N gerilme titreşimini, 486 cm^{-1} 'de görülen pik Zn-O titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

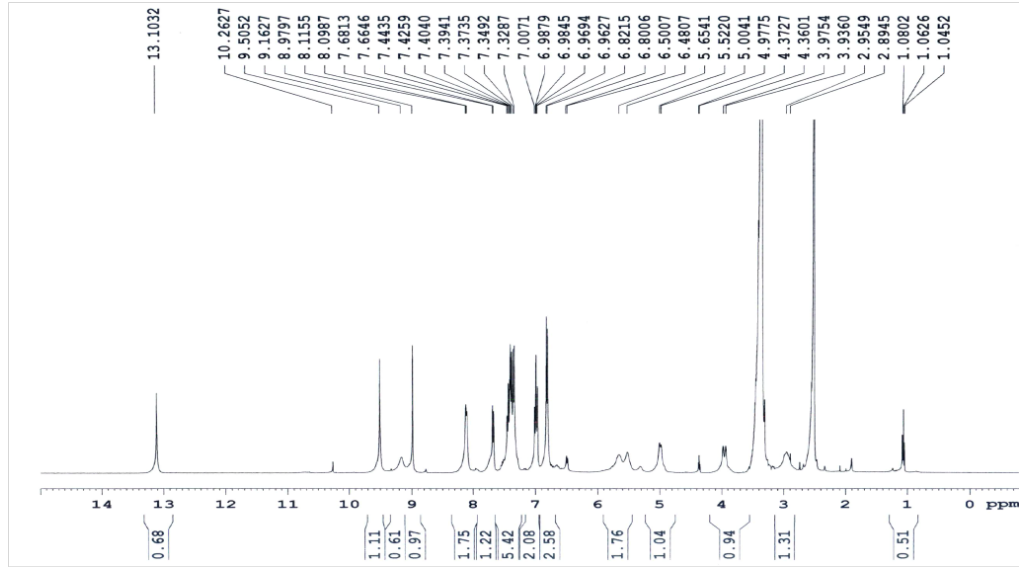
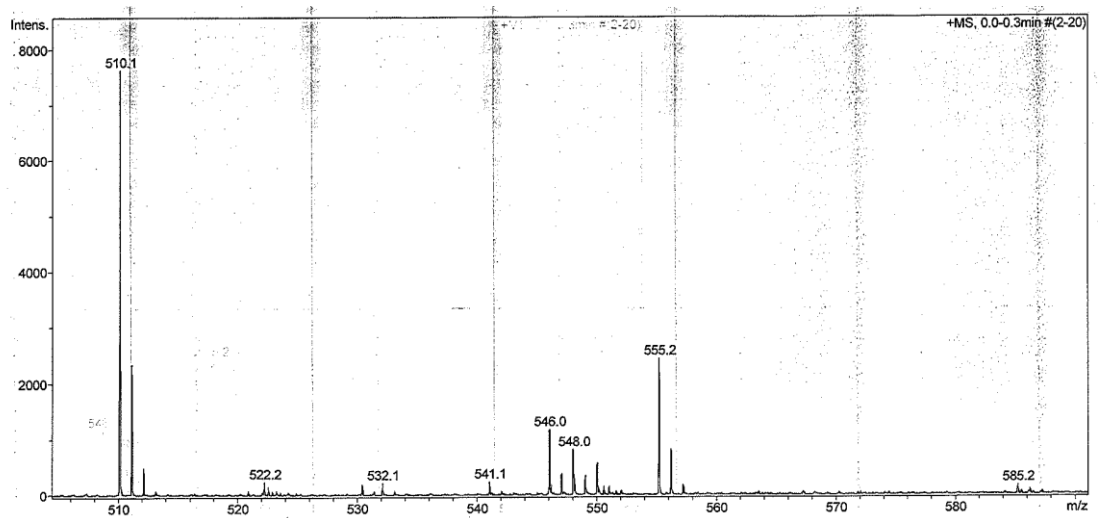
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm'lerdeki bantların komplekste 377 ve 418 nm'lere kayması çinkonun azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

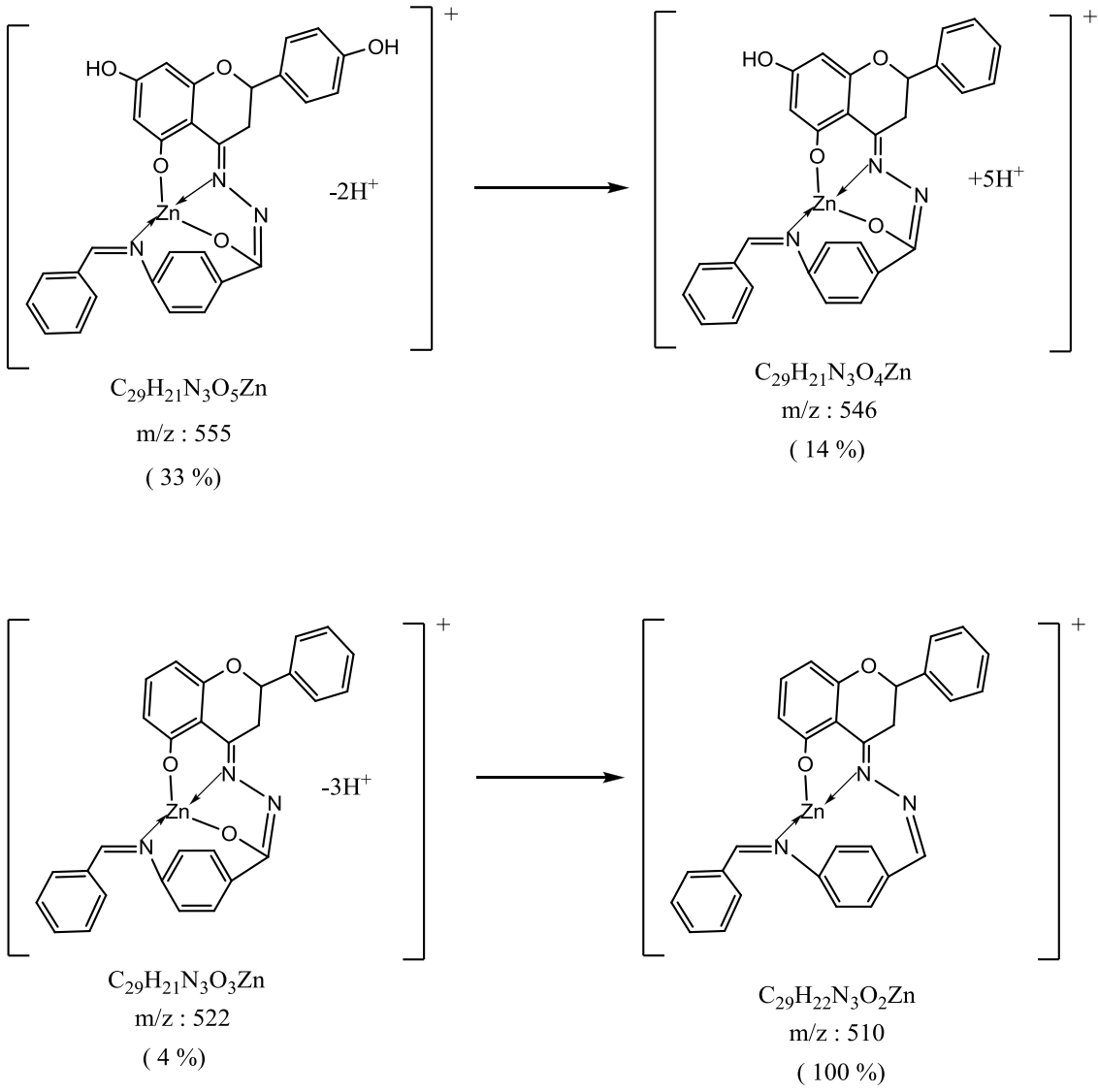
Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 585 gözlenen pik $[\text{L}_2\text{Zn}+0.5\text{H}_2\text{O}+3\text{H}^+]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının % 48.295 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık $400 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre $83.76, 424.95 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pik, $514.56 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında $150-190 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 427.40 ve $485.34 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

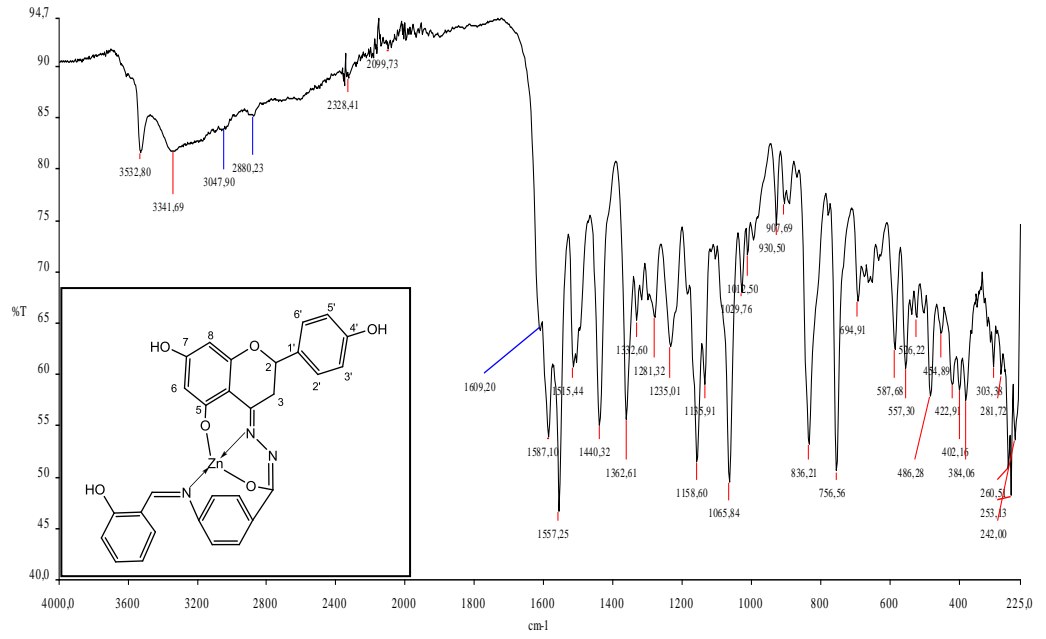
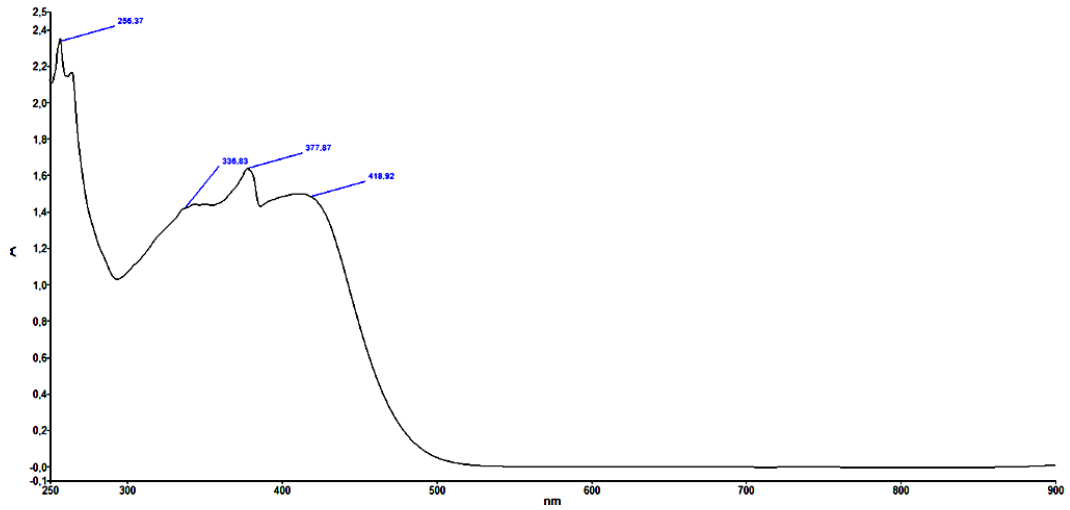
Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği $\Lambda_M : 1.4 \Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Ayrıca manyetik ölçüm sonucu kompleksin diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

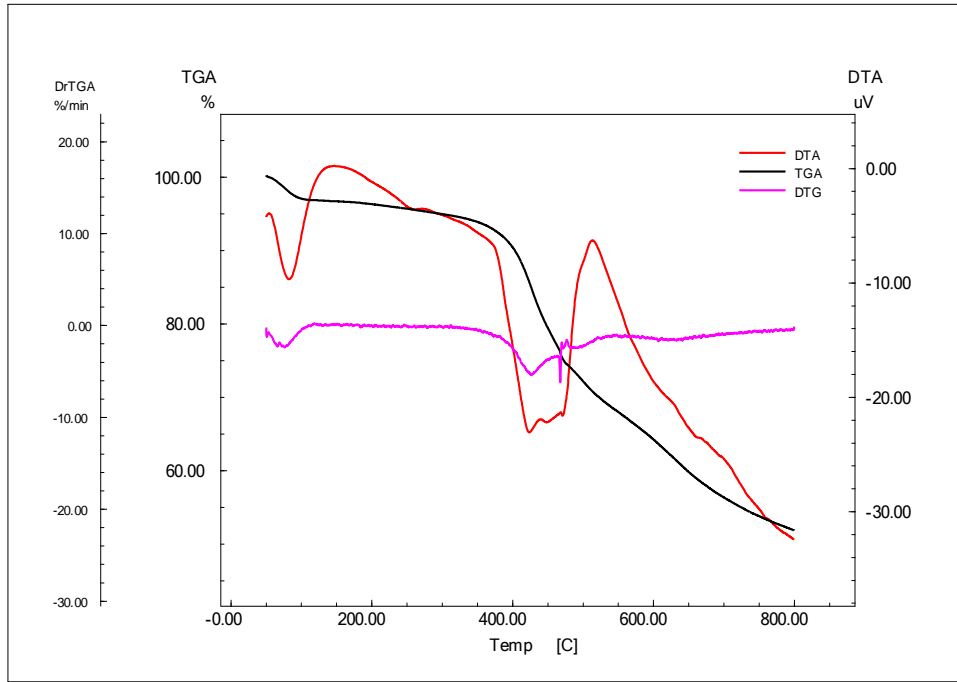
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise çinkonun sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.37. L_2Zn kompleksinin 1H NMR spektrumuŞekil 5.38. L_2Zn kompleksinin kütle spektrumu



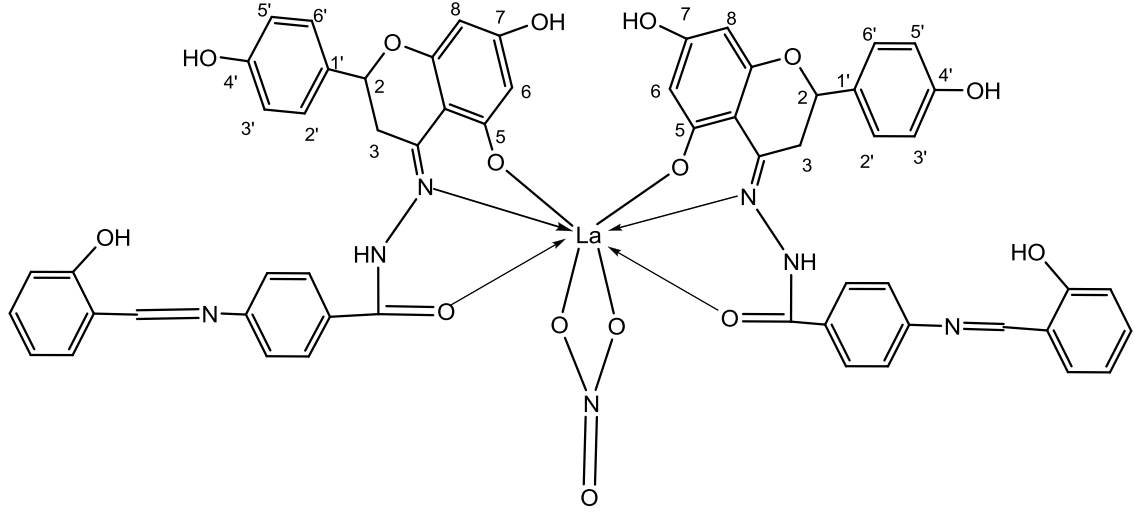
Şekil 5.39. $L_2\text{Zn}$ kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

Şekil 5.40. L_2Zn kompleksinin IR spektrumuŞekil 5.41. L_2Zn kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.42. L_2Zn kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.10.[L₂La] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. $\delta=2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta=3.3$ ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). 2.86 ppm 3(a)-H (dd, $J=5.8$ Hz), 5.49 ppm 2(a)-H (dd, $J=4.5$ Hz), $\delta=5.85$ ppm 6-H (d, $J=2.1$ Hz), $\delta=5.91$ ppm 8-H (d, $J=2.1$ Hz), $\delta=6.55$ ppm 3',5'-H (d, $J=8.6$ Hz), $\delta=6.79-7.68$ ppm arası ise aromatik bölgeye (Ar-H) ait pikler ve $\delta=8.05$ ppm 2',6'-H (d, $J=8.4$ Hz) görülmektedir. Liganda $\delta=11.16$ ppmde görülen tekli 5-OH pikinin, komplekste gözükmemesi lantanın buradaki oksijenle bağlandığını göstermektedir. Bunun yanında liganda $\delta=9.55$ ppmde gözükken 4'-OH, $\delta=9.99$ ppm'de gözükken 7-OH tekli piklerin komplekste, $\delta=9.49, 9.55$ ppm (s, 4'-OH), $\delta=9.90, 10.64$ ppm (s, 7-OH) gözükmesi lantanın buralardaki oksijenlerle bağlanmadığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

IR spektrumunda liganda 1599 ve 1616 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden 1599 cm⁻¹'dekinin 1552 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize lantanın buradaki azometin grubuyla koordine olduğunu göstermektedir. Bunun yanında 1434 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹ ve 921 cm⁻¹ deki titreşimler NO₃ iyonuna ait titreşimler olup, lantana bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). Ayrıca C=O grubunun 1668 cm⁻¹'den 1594 cm⁻¹'e kayması lantanın C=O ile koordine olduğunu kanıtlar (Li ve ark. 2009). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin liganda 1269 cm⁻¹ de görülen

titreşimin komplekste 1259 cm^{-1} 'e kayması lantanın oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 404 cm^{-1} 'de görülen pik La-N gerilme titreşimini, 501 cm^{-1} 'de görülen pik La-O titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

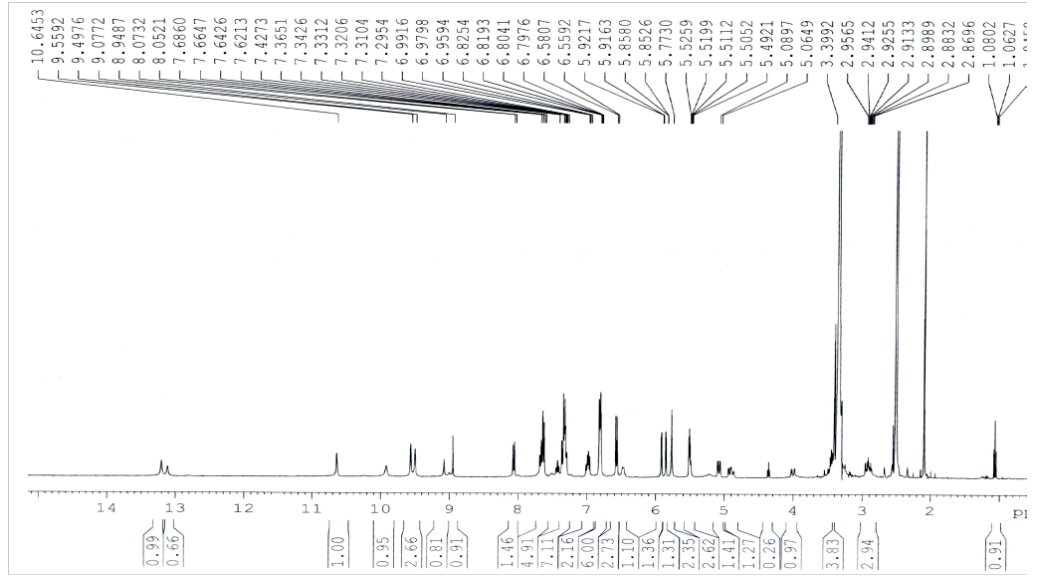
UV-vis spektrumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm 'lerdeki bantların komplekste 347 ve 418 nm 'lere kayması lantanın azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

Bileşiğin kütle spektrumunda m/z : 1039 gözlenen pik $[\text{L}_2\text{La}-3\text{NO}_3+ 8\text{H}^+]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

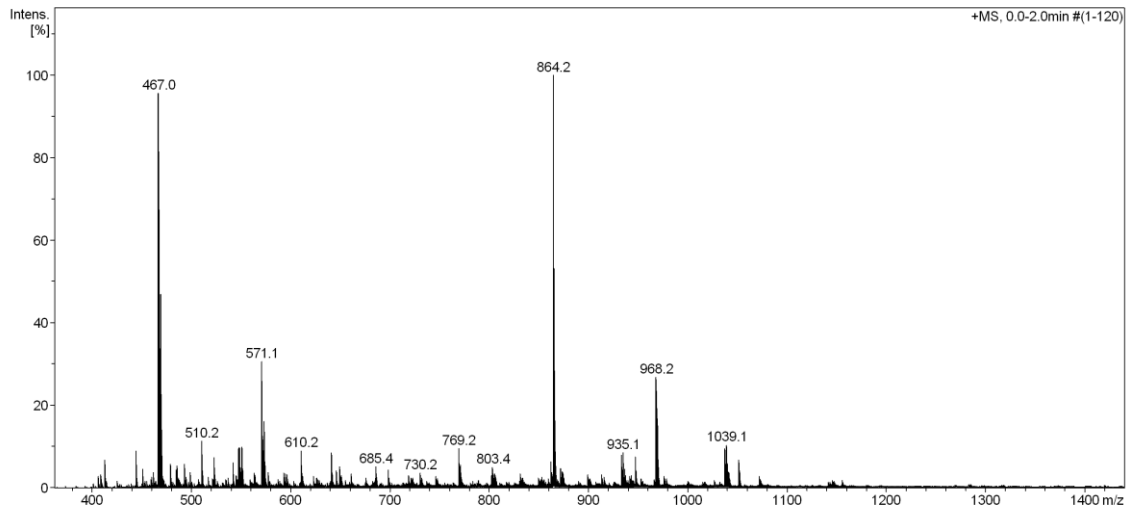
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %41.706 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık $330 \text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 84.93 ve $428.89 \text{ }^\circ\text{C}$ endotermik pik, $354.10 \text{ }^\circ\text{C}$ ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında $150-190 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) $350.15 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Elementel analiz sonuçları da yapıyı desteklemektedir. Kompleksin molar iletkenliği Λ_M : $40 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006).

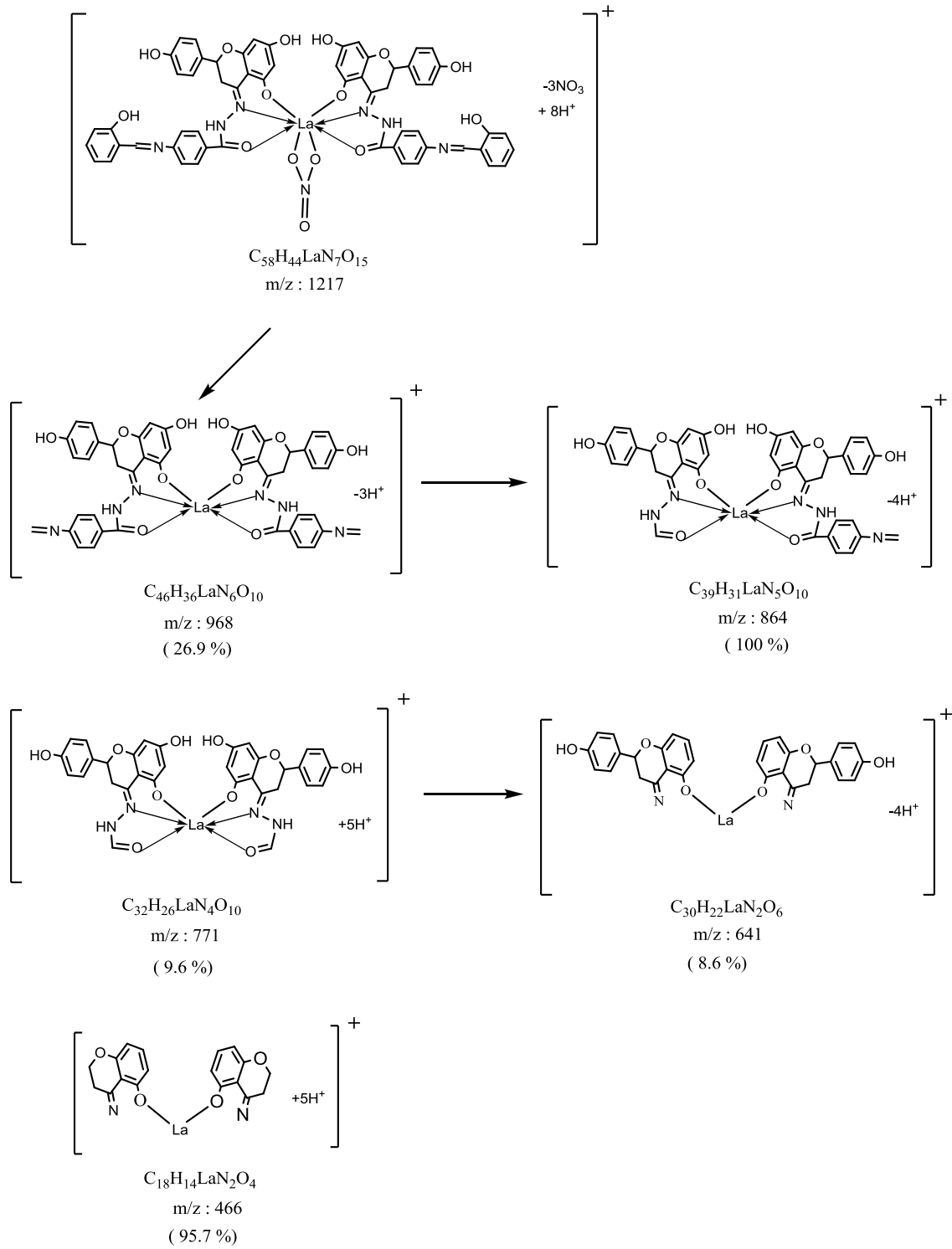
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise 8 koordinasyonlu kompleksler için önerilen kare antiprizma veya dodekahedron yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



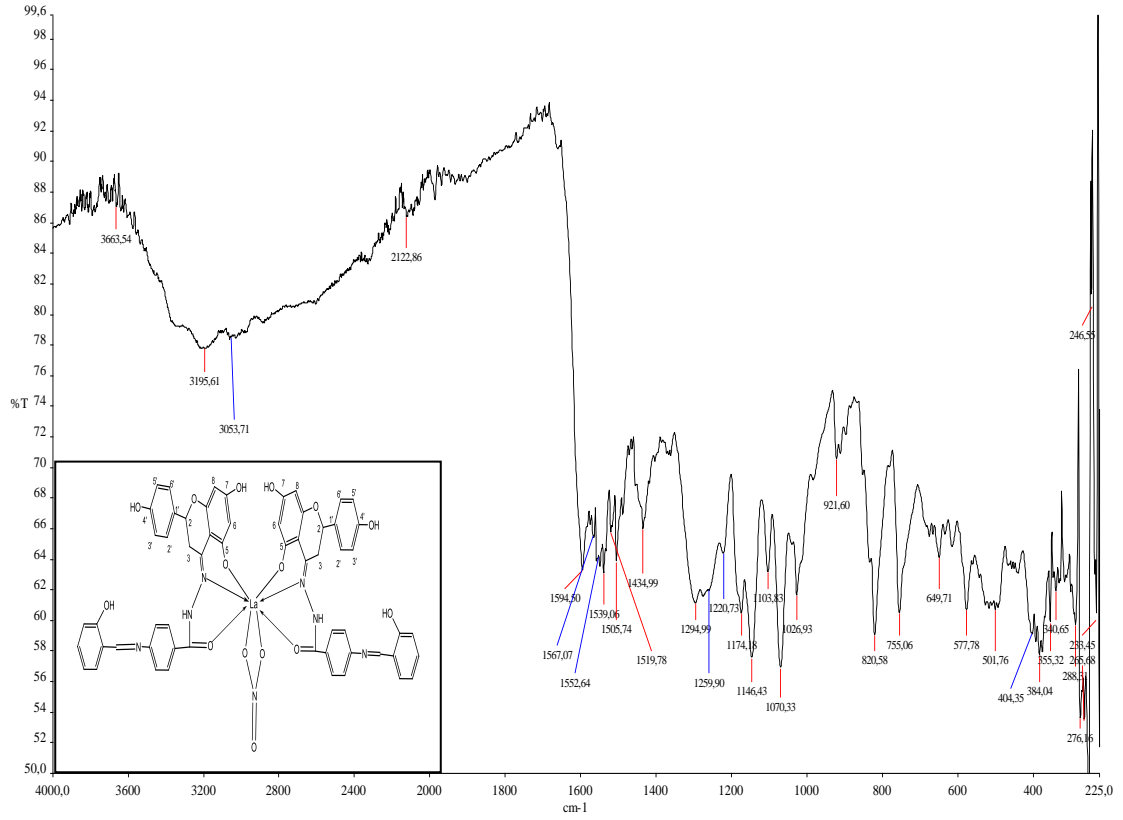
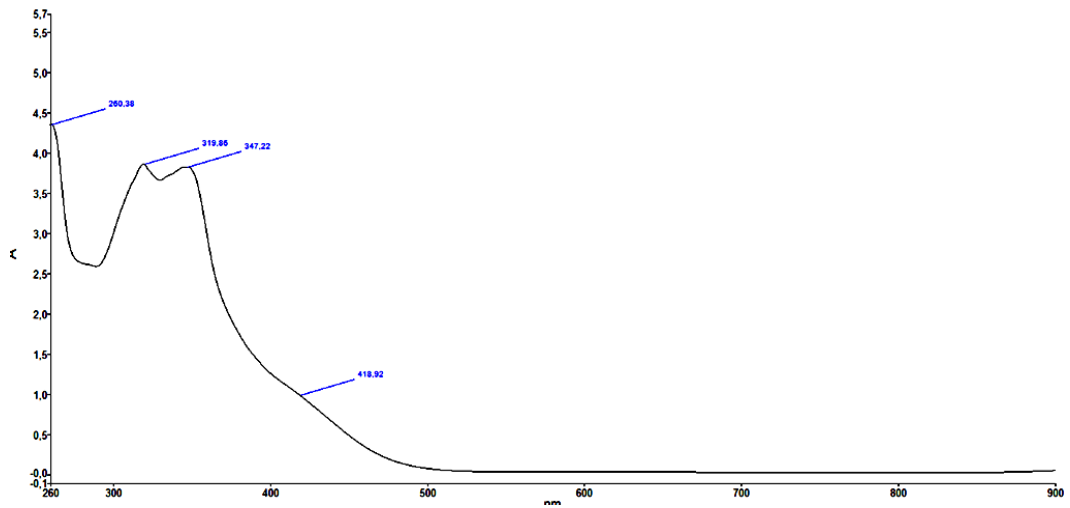
Şekil 5.43. L_2La kompleksinin ^1H NMR spektrumu

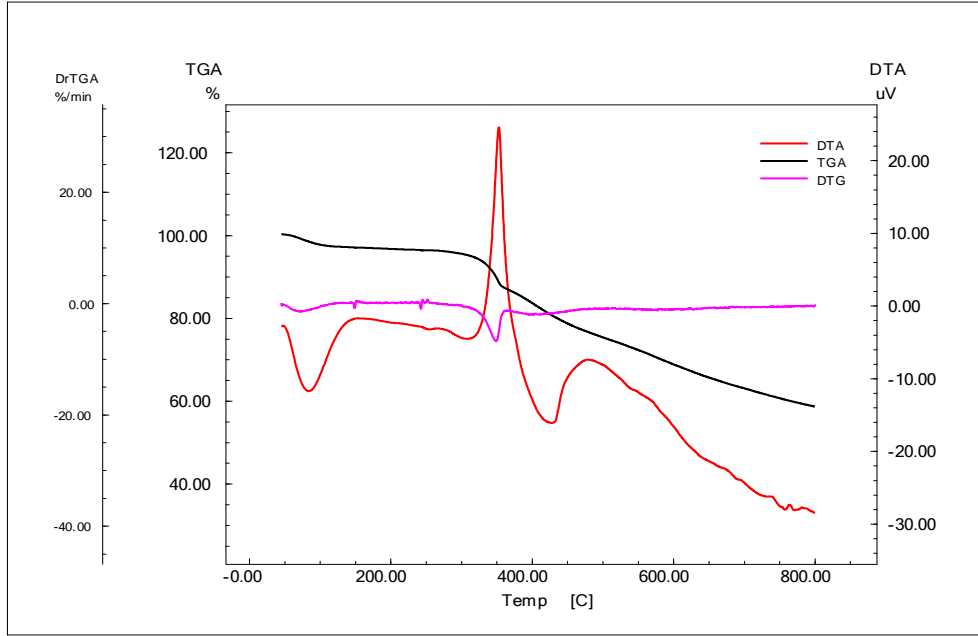


Şekil 5.44. L_2La kompleksinin kütle spektrumu



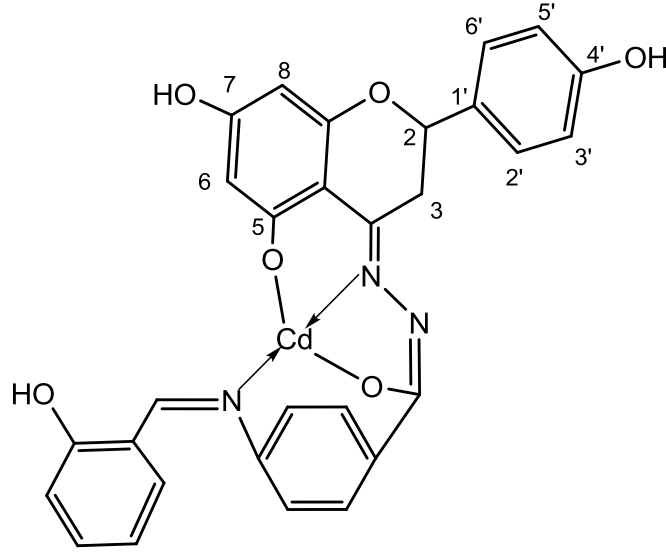
Şekil 5.45. L₂La kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

Şekil 5.46. L₂La kompleksinin IR spektrumuŞekil 5.47. L₂La kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.48. L₂La kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.11.[L₂Cd] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir. $\delta=2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta=3.3$ ppm civarında çözücü içerisinde bulunan suya ait pik görülmektedir (Murthy ve Reddy 1981). $\delta=6.9-7.75$ ppm arası ise aromatik bölgeye (Ar-H) ait pikler görülmektedir. Liganda $\delta=11.16$ ppmde görülen tekli 5-OH pikinin, komplekste gözükmemesi kadmiyumun buradaki oksijenle bağlandığını göstermektedir. Bunun yanında liganda $\delta=9.55$ ppmde gözükken 4'-OH, $\delta=9.99$ ppmde gözükken 7-OH ve $\delta=12.78$ ppmde gözükken -OH tekli piklerin komplekste, $\delta=9.44$ ppm (s, 4'-OH), $\delta=10.2$ ppm (s, 7-OH) ve $\delta=13.10$ ppm (s, OH) gözükmesi kadmiyumun buralardaki oksijenle bağlanmadığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

IR spektrumunda liganda 1599 ve 1668 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin 1596 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden kadmiyum atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi kadmiyumun C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1275 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla

birlikte spektrumun üst üste binmesi nedeniyle 1596 cm^{-1} 'de gözükken pik aynı zamanda enolleşmeden kaynaklanan $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve kadmiyumun buradaki azot ile koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırkan 2005, Hong ve ark. 2010). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1269 cm^{-1} de görülen titreşimin komplekste 1255 cm^{-1} 'e kayması kadmiyumun oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 409 cm^{-1} de görülen pik Cd-N gerilme titreşimini, 517 cm^{-1} de görülen pik Cd-O titreşimini göstermektedir.

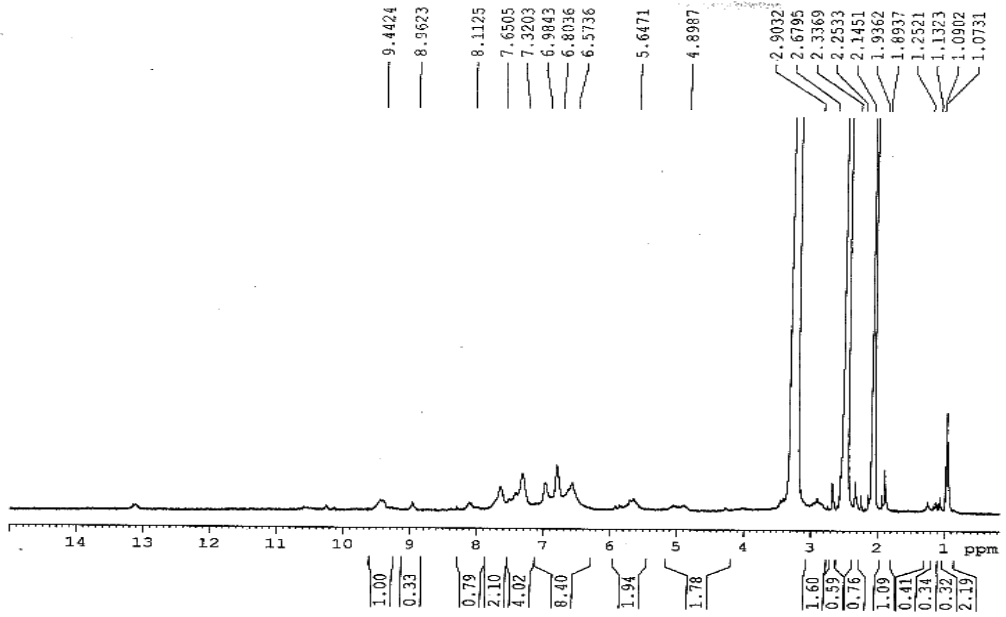
UV-vis spekturumunda imin grubu için ligandta 378 ve 406 nm 'lerdeki bantların komplekste 348 ve 410 nm 'lere kayması kadmiyumun azometin gruplarıyla koordine olduğunu kanıtlamaktadır.

Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 627 da gözlenen pik $[\text{L}_2\text{Cd}+7\text{H}^+]^+$ yapısına karşılık gelmektedir.

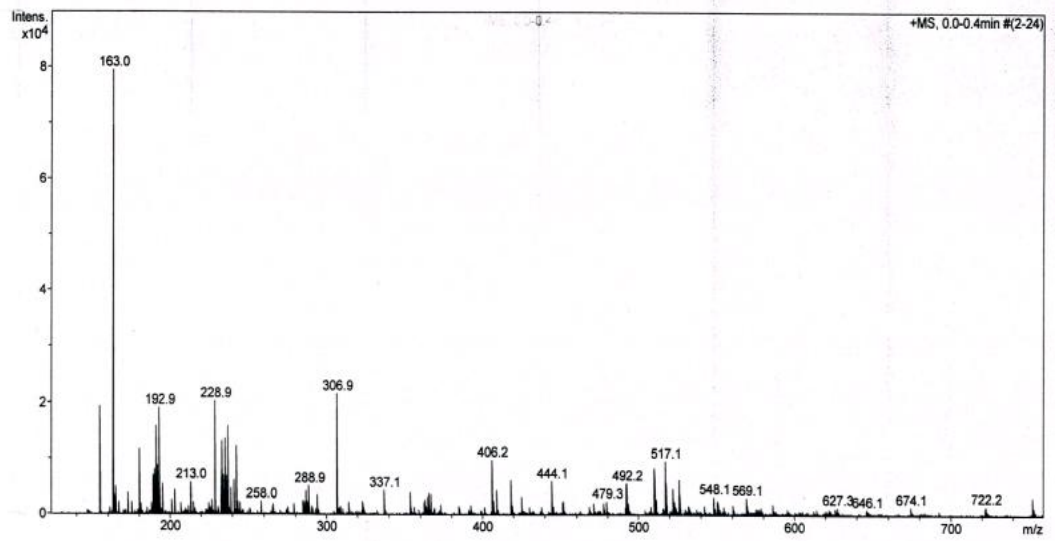
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının % 61.35 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık $340\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 80.34 , 327.40 , 554.87 ve $741.40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de endotermik pik, $756.93\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında $150-190\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) $398.59\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Diğer taraftan molar iletkenlik $\Lambda_M : 10\text{ }\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı anlaşılmıştır (İlhan 2006). Manyetik ölçüm sonucu kompleksin diyamanyetik olduğu tespit edilmiştir.

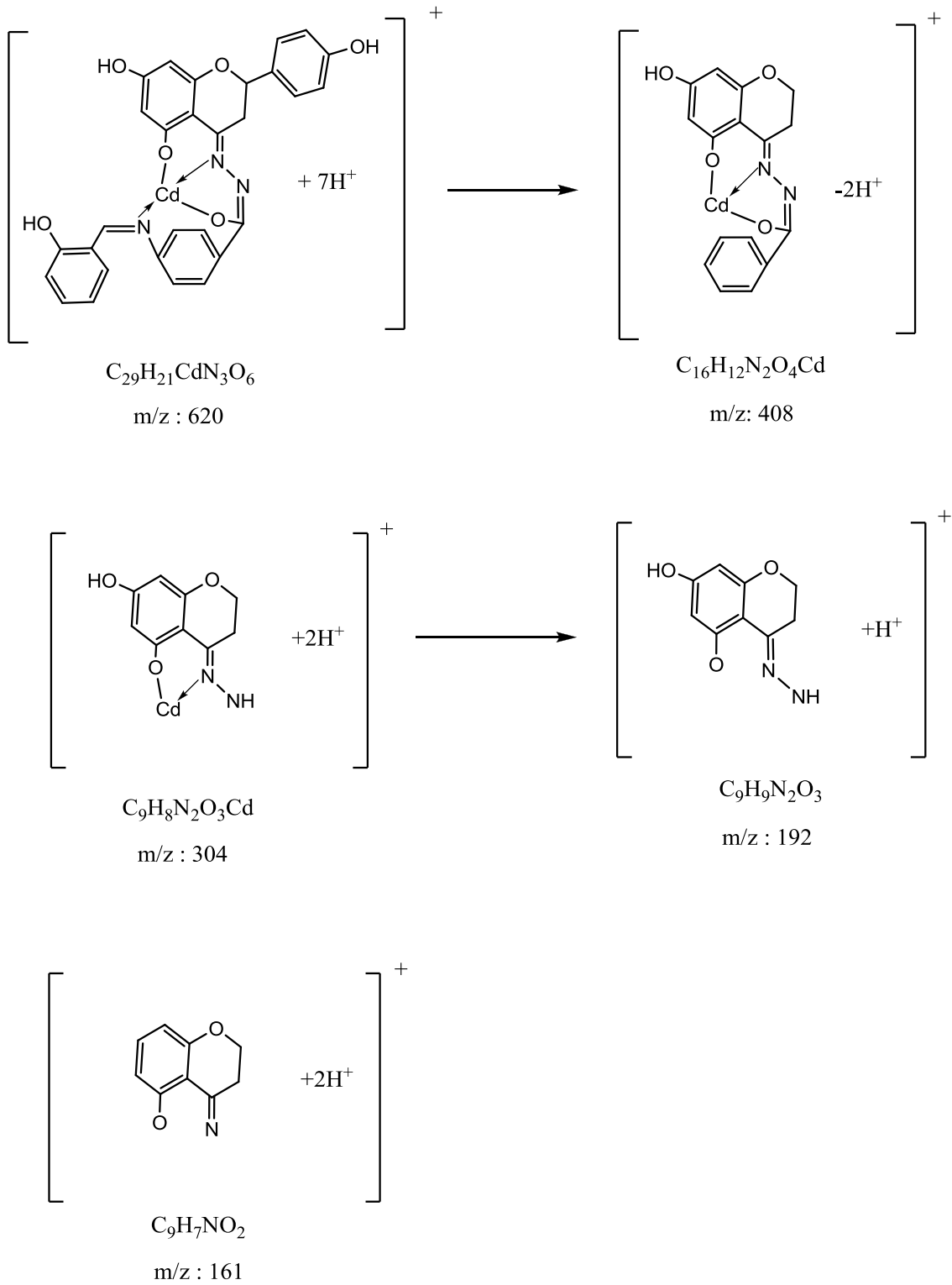
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise kadmiyumun sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



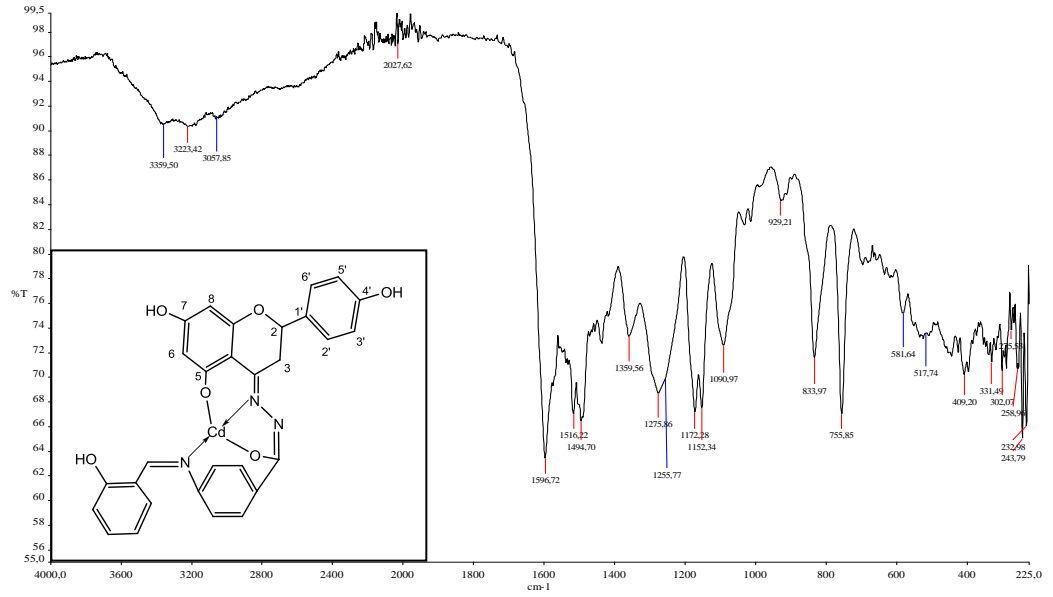
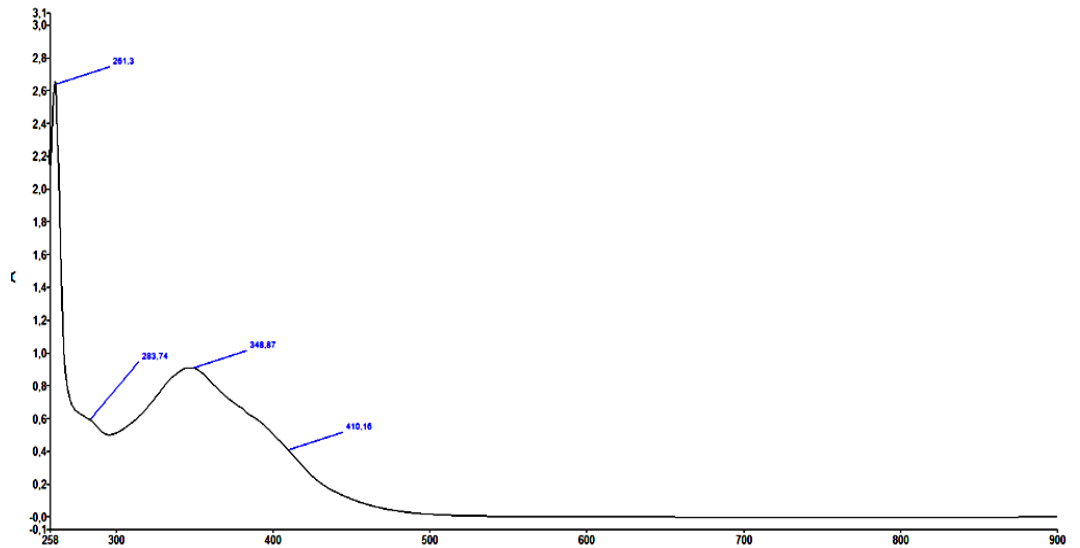
Şekil 5.49. L_2Cd kompleksinin 1H NMR spektrumu

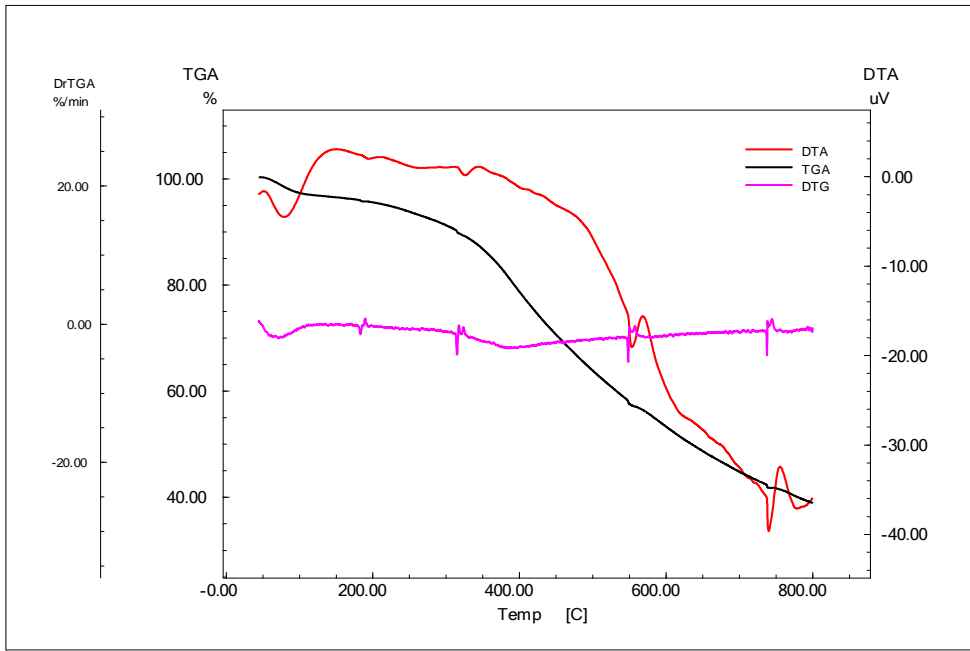


Şekil 5.50. L_2Cd kompleksinin kütle spektrumu



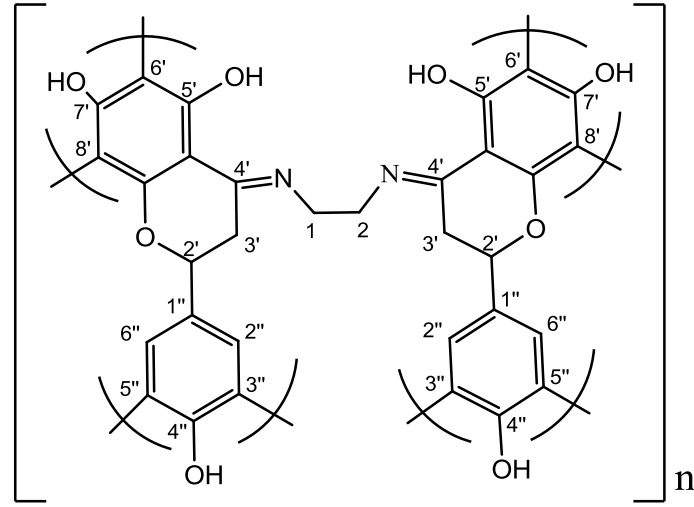
Şekil 5.51. L₂Cd kompleksinin kütle spektrumu fragmantasyonları

Şekil 5.52. L₂Cd kompleksinin IR spektrumuŞekil 5.53. L₂Cd kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.54.L₂Cd kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

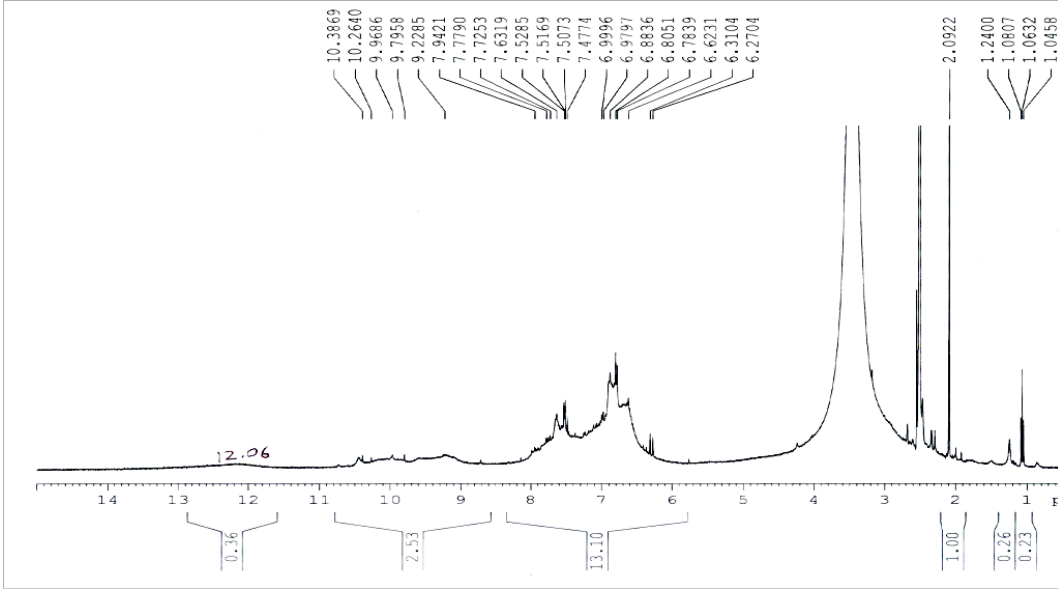
5.12.L₃ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Ligandın çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır.

¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=2.5$ ppm civarında görülen pik çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta=3.3$ ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir. (Murthy ve Reddy 1981) $\delta=6.27$ ppm'de görülen pik 6'-H (s)'e ait, $\delta=6.31$ ppm'de görülen pik ise 8'-H (s) 'e aittir. $\delta=6.78$ ppm'de görülen pik ise 3',5'-H (d, $J=8.4$ Hz)'a aittir. Ayrıca $\delta=7.47$ ppm 2',6'-H (d, $J=12$ Hz), $\delta=9.22$ ppm 4''-OH (s), $\delta=9.79$ ppm 7'-OH (s) ve $\delta=12.06$ ppm 5'-OH (s) ait pikler görülmektedir (Li ve ark. 2008). Ayrıca NMR daki piklerin genişlemiş olması polikondenzasyon işlemi sonucu monomerlerin tekrarlandığını göstermektedir. Bununla birlikte monomer ve polimerin NMR karşılaştırılmasında aynı piklerin gözükmesi polimerleşme sonucunda yapının korunduğunu gösterir (Karakaplan 2008).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ



Şekil 5.55. L₃ ligandının ¹H NMR spektrumu

GPC Sonuçları : Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) : 4590 g/mol

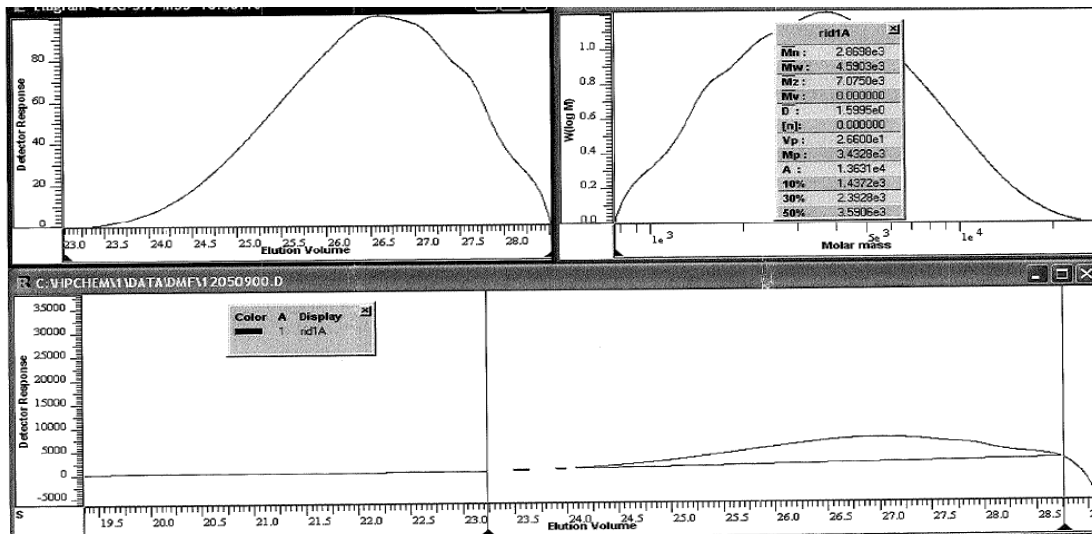
Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn) : 2870 g/mol

Daha Yüksek Ortalama Molekül Ağırlığı (Mz) : 7075 g/mol

Polimerizasyon derecesi DP : 8.05 bulunmuştur.

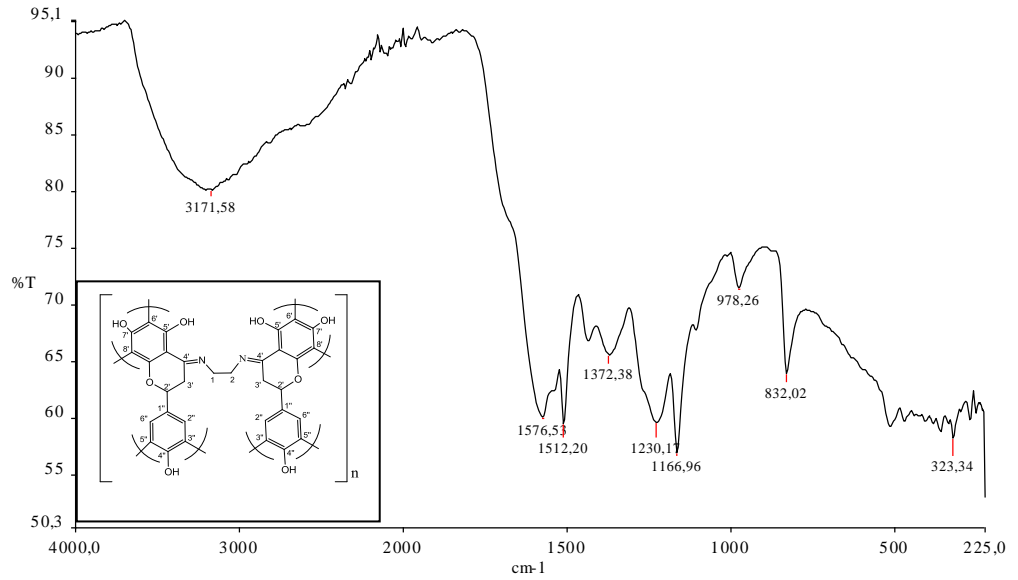
Polidispersite (PDI): 1.6

GPC sonuçlarına göre PDI 1'den büyük olduğundan madde polidisperstir.



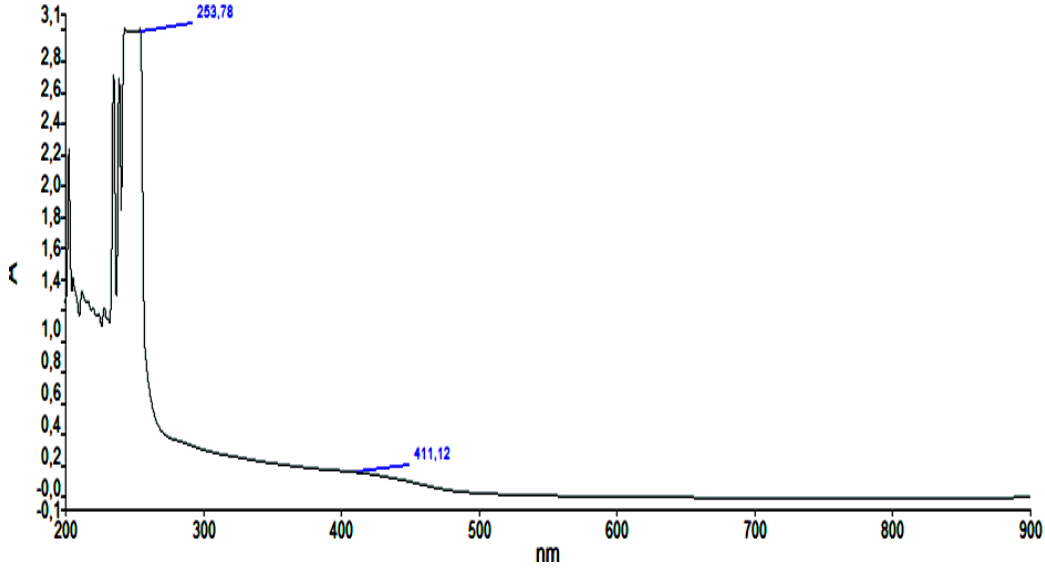
Şekil 5.56. L₃ ligandının GPC spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: IR(cm^{-1}): 3171 cm^{-1} de O-H gerilme titreşimi (Ngan ve ark. 2011), 1512 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi (Erdik 1993, Pretsch ve ark. 2009), 1576 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi (Li ve ark. 2008), 1230 cm^{-1} Ar-O ait titreşimi (Ansell 1982, Erdik 1993) gözlenmektedir. Sentezi yapılan polimerin spektrumu incelendiğinde monomer spektrumu ile benzerlik gösterdiğini bu da oksidatif polikondenzasyon işleminden sonra yapının bozulmadığını göstermektedir. Ayrıca monomere ait keskin piklerin polikondenzasyon reaksiyonundan sonra genişlemiş olması (yayvanlaşması) ve sayıca azalmış olması molekül ağırlığının arttığını yani polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Özbülbül 2006).

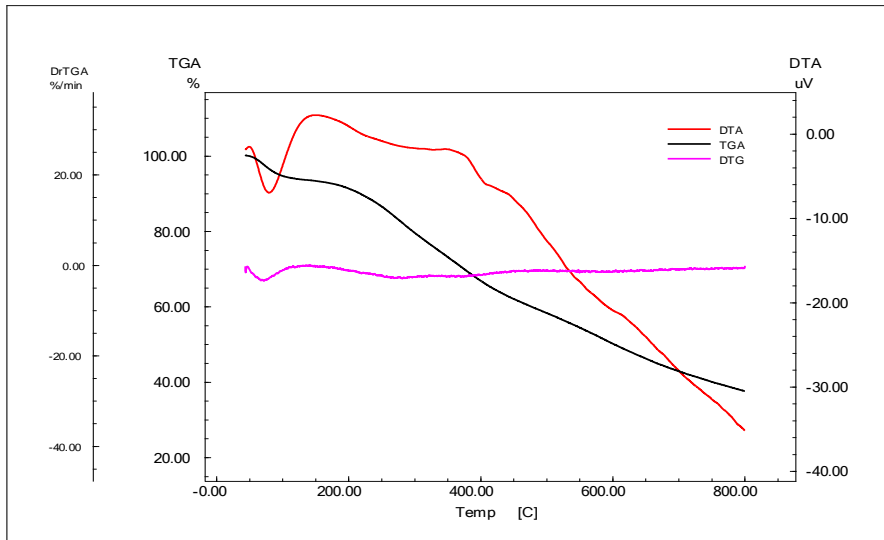


Şekil 5.57. L₃ ligandının IR spektrumu

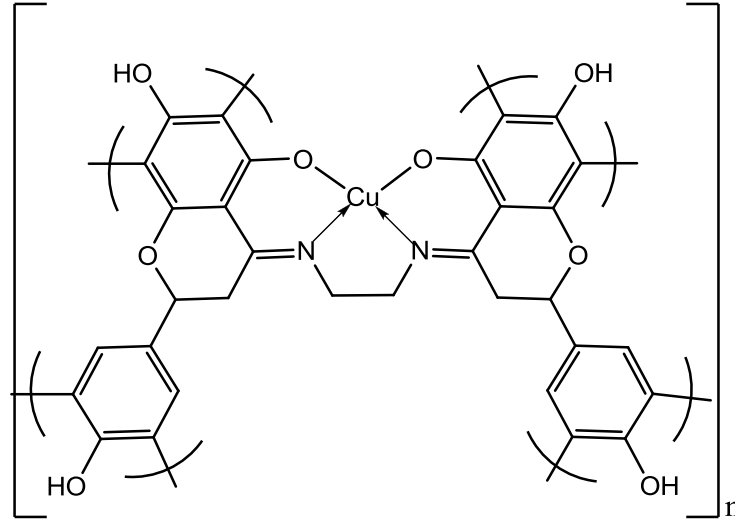
Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 253 nm de görülen band benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 411 nm deki band ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007, Kazancı 2010).

Şekil 5.58. L₃ ligandının UV spektrumu

TGA/DTA Sonuçları : TGA eğrisinde 53.10-128.45 °C aralığındaki kütle kaybı (%6.061) bileşikteki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca eğriye göre bozunma yaklaşık 230°C’de başlamıştır. Toplam kütle kaybının % 62.653 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisinde 80.58 °C’de endotermik pik, 371.41 °C’de ekzotermik pik gözükmemektedir. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 282.97 °C olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.59. L₃ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı

5.13.[L₃Cu] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1576 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1547 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Li ve ark. 2008). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1230 cm⁻¹' de görülen titreşimin komplekste 1229 cm⁻¹'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011).

Yine IR spektrumunda 449 cm⁻¹' de görülen pikler Cu-N gerilme titreşimini, 531 cm⁻¹' de görülen pik Cu-O titreşimini (Li ve ark. 2008), göstermektedir.

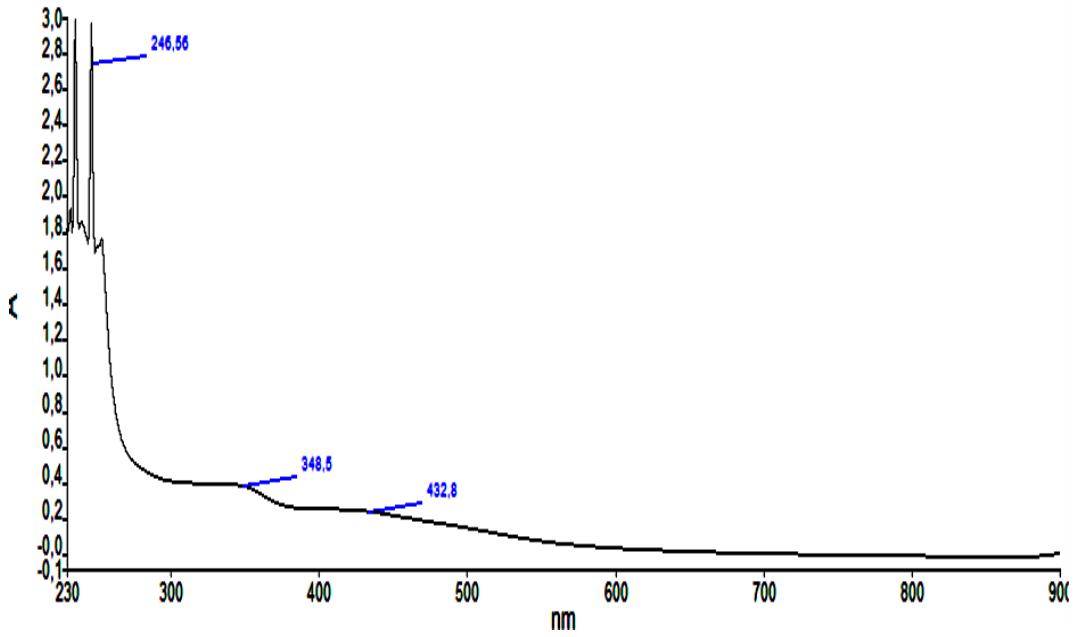
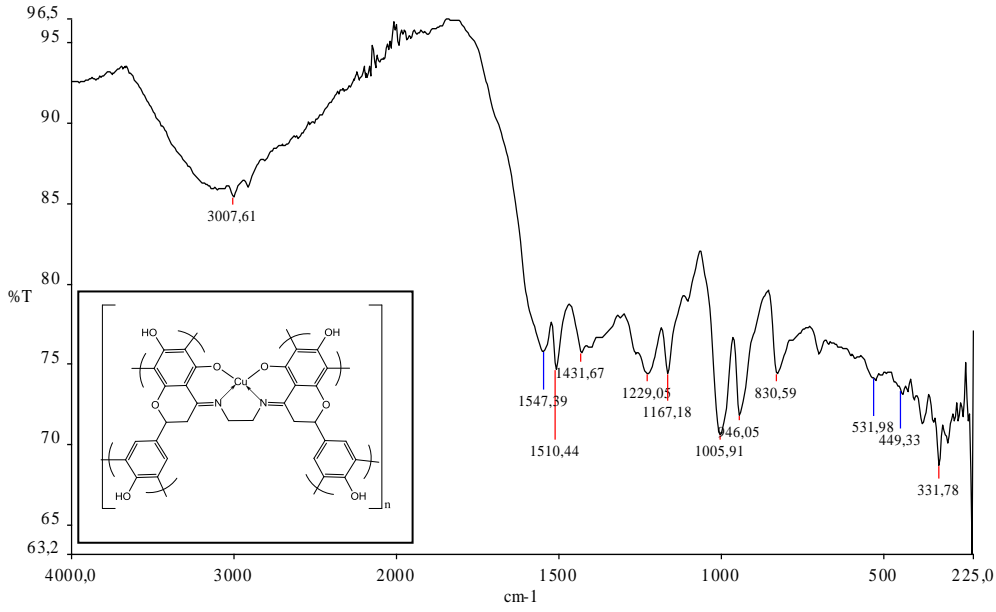
UV-vis spektrumunda ligandta azometin grubu için görülen 411 nm'deki band komplekste 432 nm'ye kaymıştır. Bu da bakır atomunun azometin gruplarıyla koordine olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

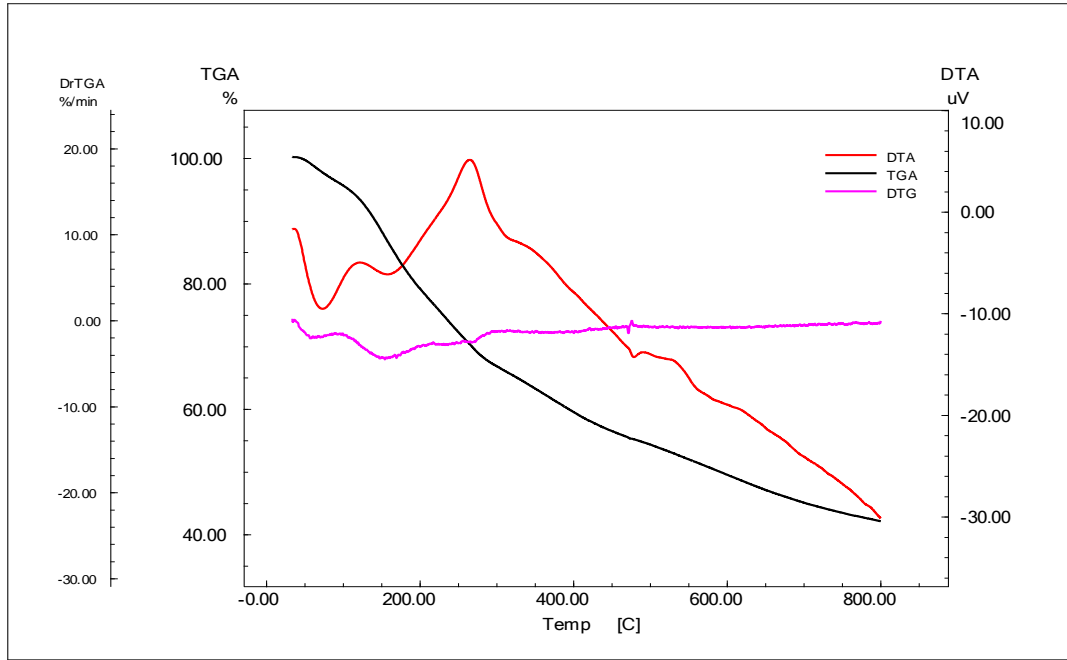
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %58.101 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 125 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 74.16 ve 479.74 °C'de endotermik pik, 265.84 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı T_{max} değeri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

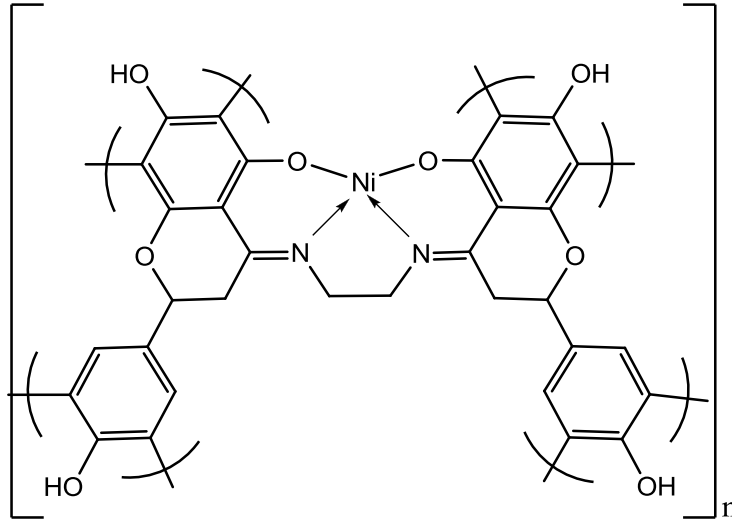
155.29 °C'dir. Manyetik ölçümler sonucunda kompleksin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir.

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise dsp^2 kare düzlem veya sp^3 tetrahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.





Şekil 5.62. L_3Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.14.[L₃Ni] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

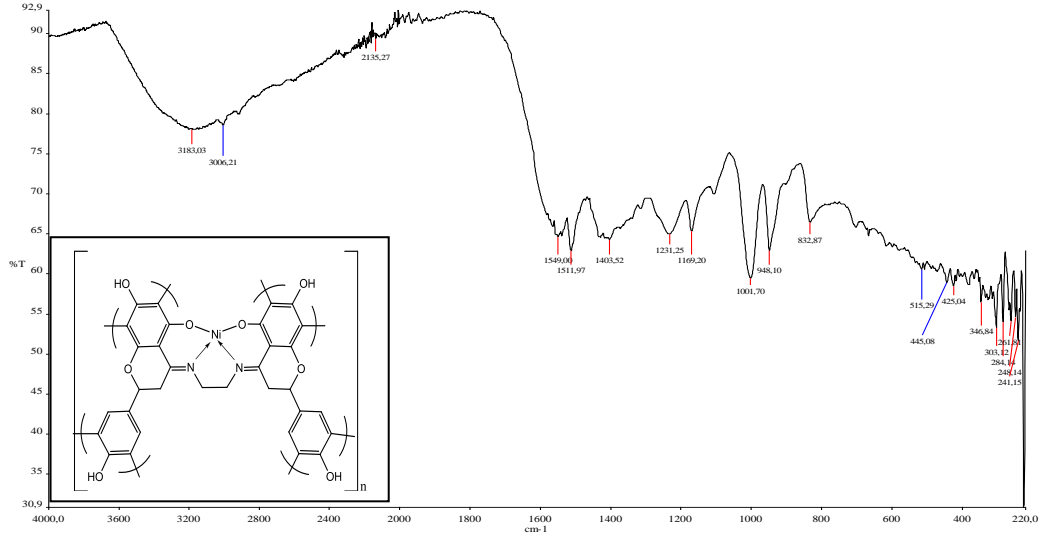
IR spektrumunda ligandta 1576 cm⁻¹'de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1549 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir (Li ve ark. 2008). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1230 cm⁻¹'de görülen titreşimin komplekste 1231 cm⁻¹'e kayması nikelin oksijenlerden bağlandığını doğrular (Karaca 2010, Sığa 2011). Yine IR spektrumunda 445 cm⁻¹'de görülen pikler Ni-N gerilme titreşimini, 515 cm⁻¹'de görülen pik Ni-O titreşimini (Li ve ark. 2008), göstermektedir.

UV-vis spektrumunda ligandta azometin grubu için görülen 411 nm'deki bant komplekste 434 nm'ye kaymıştır. Bu da nikel atomunun azometin gruplarıyla koordine olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

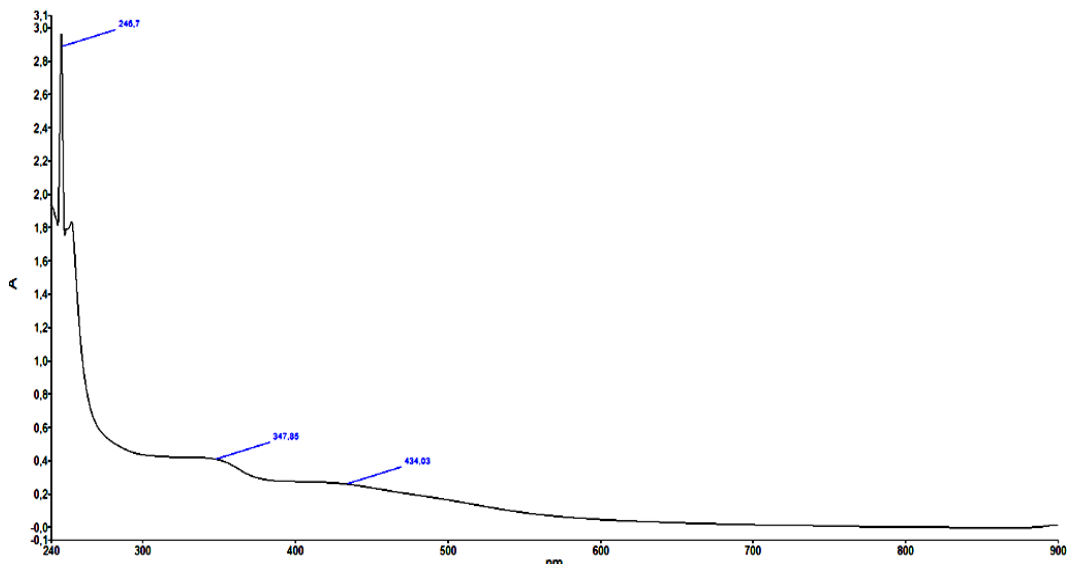
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %58.023 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 158 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 87.43 °C'de endotermik pik, 303.37 °C'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 196.31 ve 308.58

°C'dir. Manyetik ölçümler sonucunda kompleksin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir.

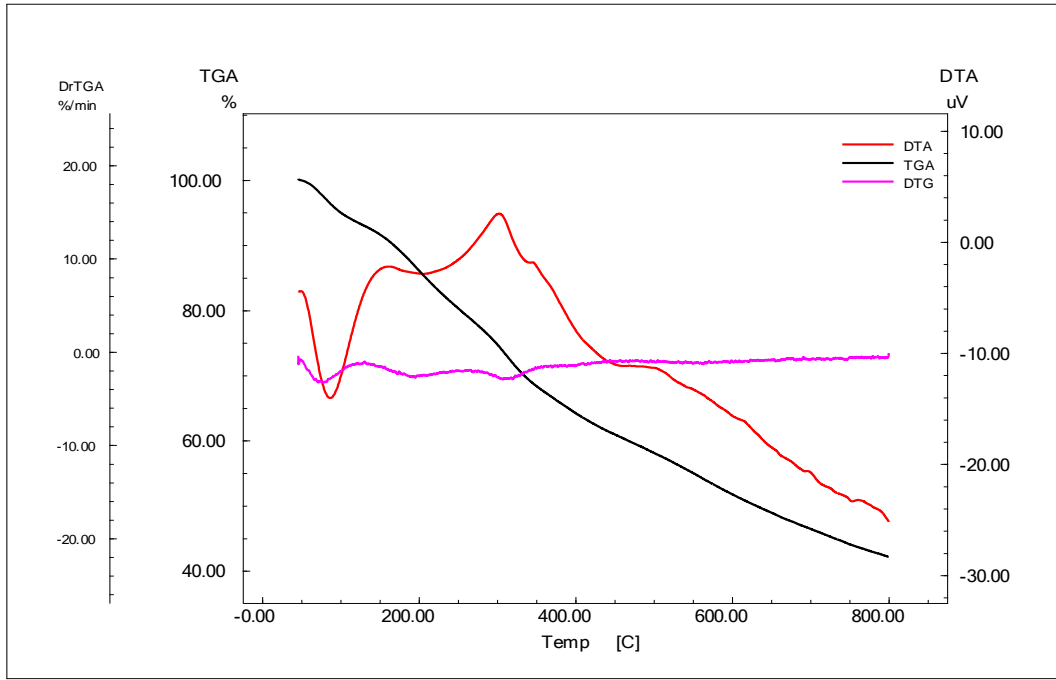
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise nikelin sp^3 hibritleşmesi yaparak düzgün dörtyüzlü yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.63. L_3Ni kompleksinin IR spektrumu

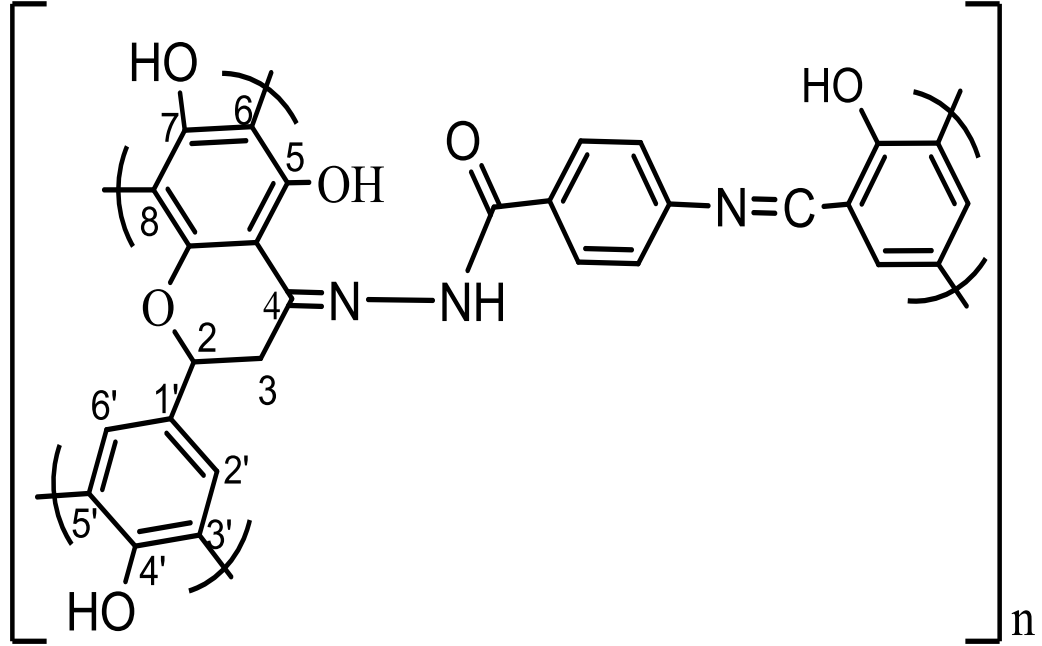


Şekil 5.64. L_3Ni kompleksinin UV spektrumu



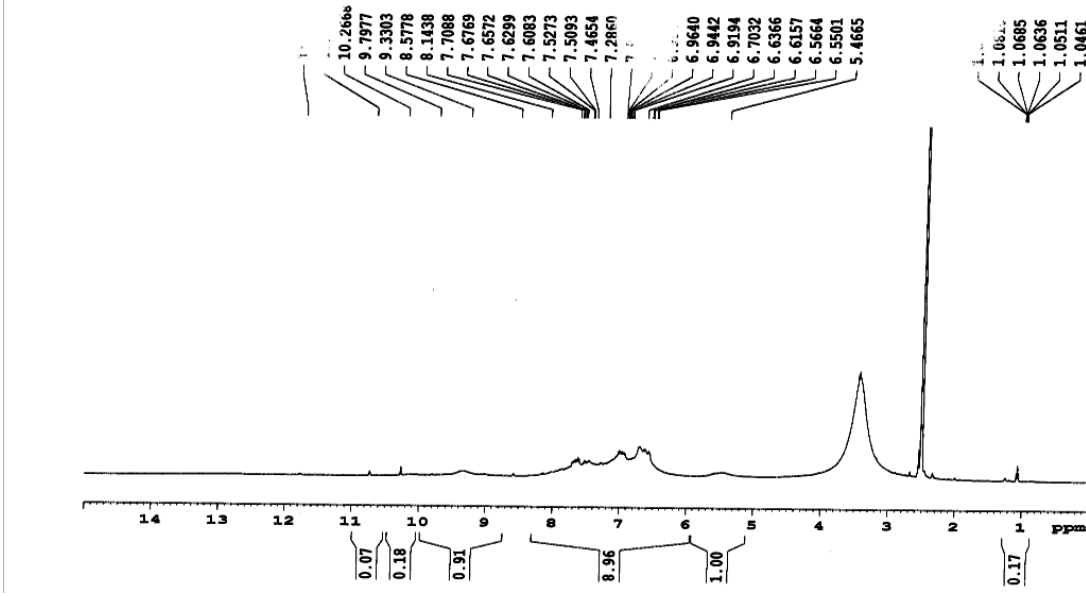
Şekil 5.65. L₃Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.15.L₄ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Ligandın çözünürlüğü az olduğu için ^{13}C NMR spektrumu alınmamıştır.

^1H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta=2.5$ ppm civarında görülen pik çözücü piki (DMSO- d_6), $\delta=3.3$ ppm civarında ise çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir. (Murthy ve Reddy 1981) $\delta=6.55$ ppm 8-H (d, $J=8.4$ Hz), $\delta=6.61$ ppm 3',5'-H (d, $J=8.3$ Hz), $\delta=6.91-7.70$ ppm (m, Ar-H), $\delta=9.33$ ppm N=C-H (s), $\delta=9.79$ ppm 4'-OH (s), $\delta=10.26$ ppm 7-OH (s), $\delta=10.72$ ppm 5-OH (s), $\delta=11.8$ ppm OH (s) pikleri gözükmemektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). Ayrıca ^1H NMR daki piklerin genişlemiş olması polikondenzasyon işlemi sonucu monomerlerin tekrarandığını göstermektedir. Bunun yanında monomer ve polimerin NMR karşılaştırılmasında aynı piklerin gözükmesi polimerleşme sonucunda yapının korunduğunu gösterir (Karakaplan 2008).



Şekil 5.66. L_4 ligandının 1H NMR spektrumu

GPC Sonuçları : Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) : 1070 g/mol

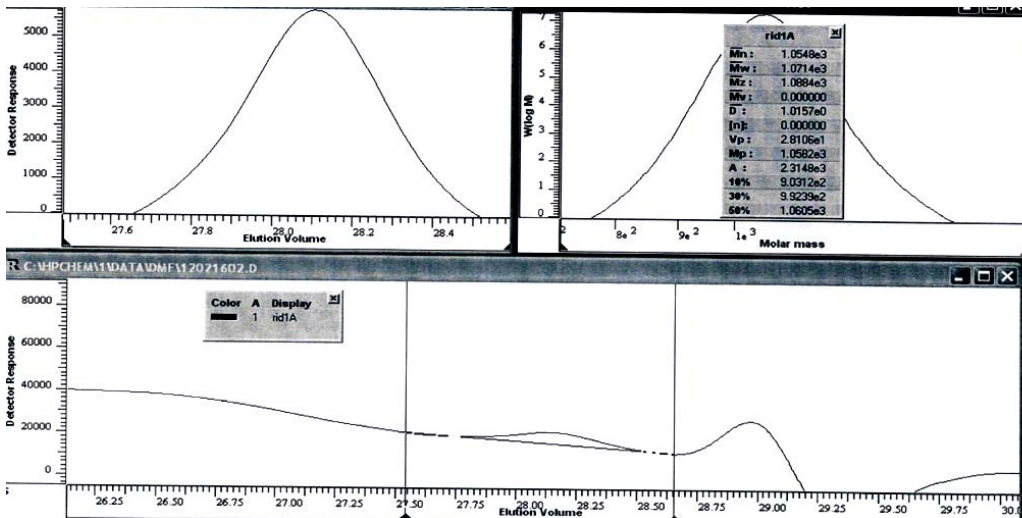
Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı (Mn) : 1054 g/mol

Daha Yüksek Ortalama Molekül Ağırlığı (Mz) : 1088 g/mol

Polimerizasyon derecesi DP : 2.10 bulunmuştur. Bundan dolayı madde dimer yapılıdır.

Polidispersite (PDI): 1.01

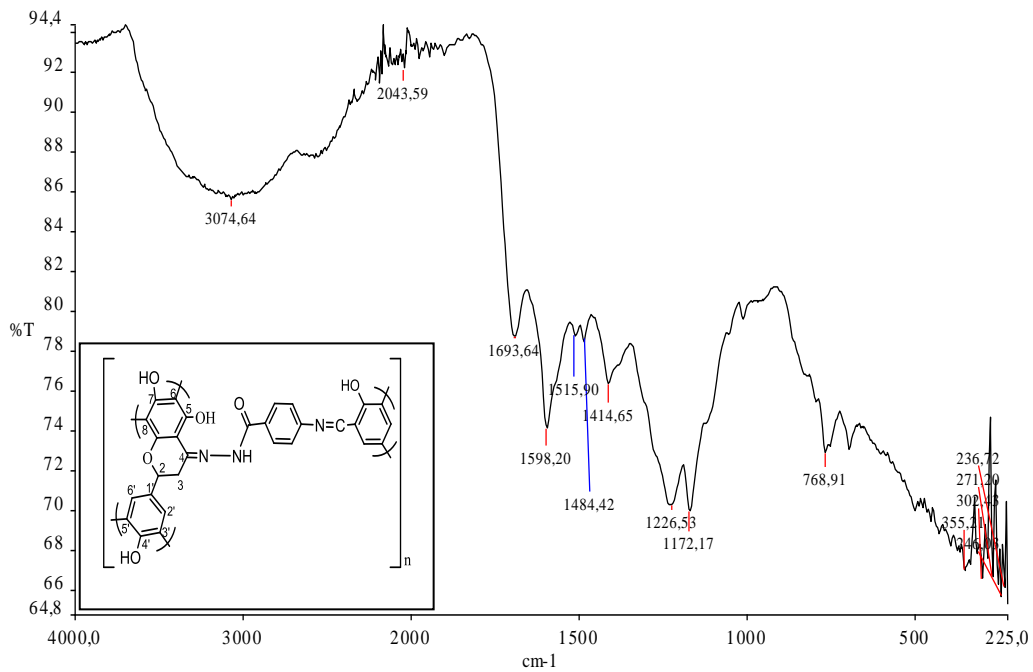
GPC sonuçlarına göre PDI 1'e eşit olduğundan madde monodisperstir.



Şekil 5.67. L_4 ligandının GPC spektrumu

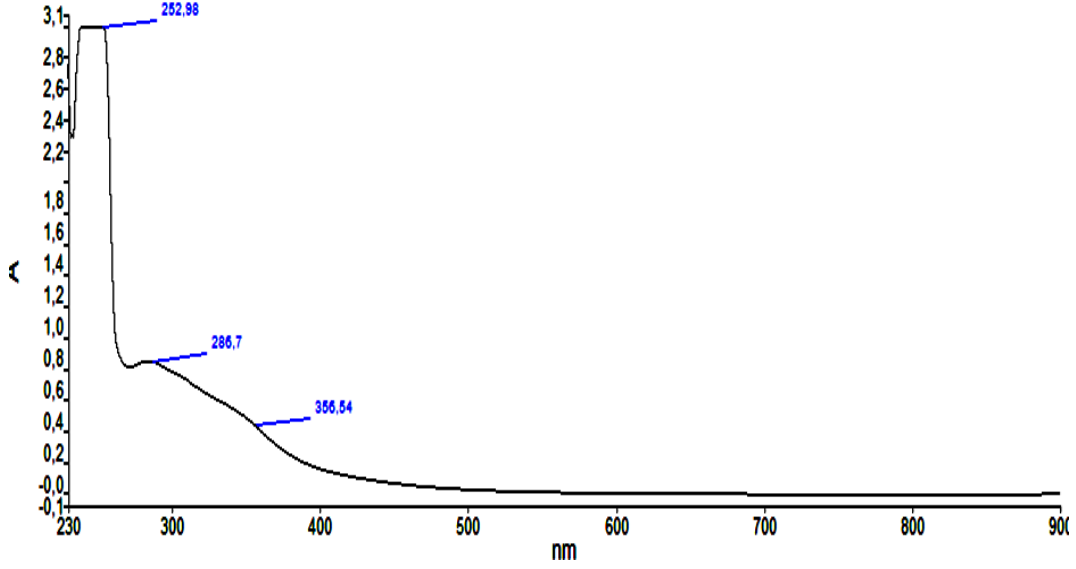
IR Spektrum Sonuçları: IR(cm^{-1}): 3074 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimi (Erdik 1993, Pretsch ve ark. 2009) , 1598 cm^{-1} ve 1693 cm^{-1} de C=N gerilme ve 1515 cm^{-1} 'de N-NH titreşimi (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006, Chen ve ark. 2008, Măluțan ve ark. 2008), 1226 cm^{-1} 'de Ar-O gerilmesine (Sallomi ve Shaheen 1994), ait titreşim frekansları gözlenmektedir

Sentezi yapılan polimerin spektrumu incelendiğinde monomer spektrumu ile benzerlik gösterdiğini bu da oksidatif polikondenzasyon işleminden sonra yapının bozulmadığını göstermektedir. Ayrıca monomere ait keskin piklerin polikondenzasyon reaksiyonundan sonra genişlemiş olması (yayvanlaşması) ve sayıca azalmış olması molekül ağırlığının arttığını yani polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Özbülbül 2006).

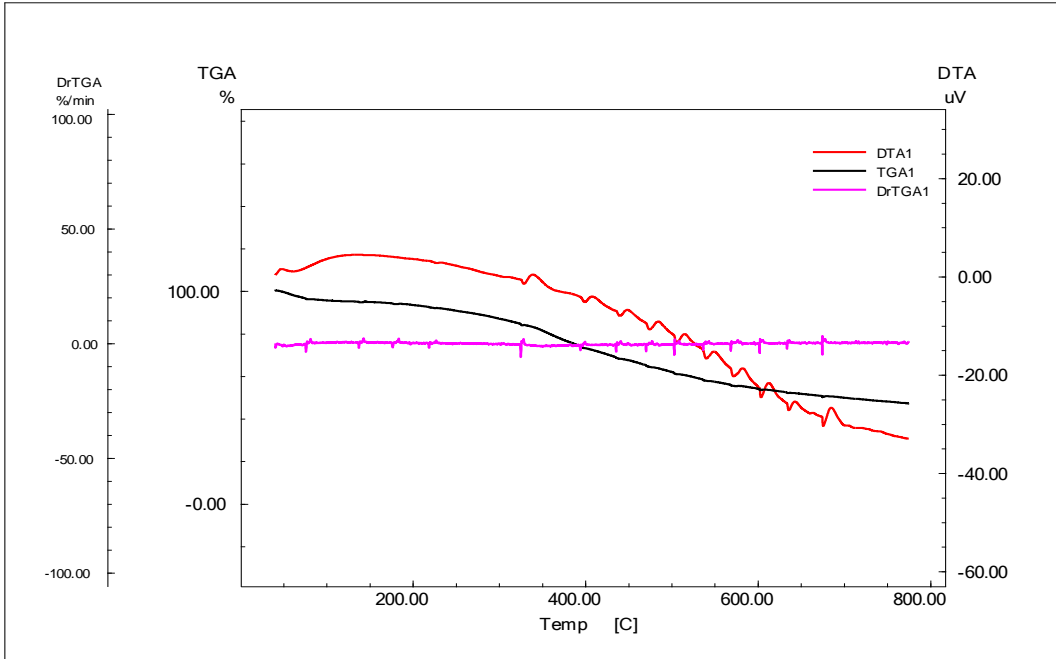


Şekil 5.68. L₄ ligandının IR spektrumu

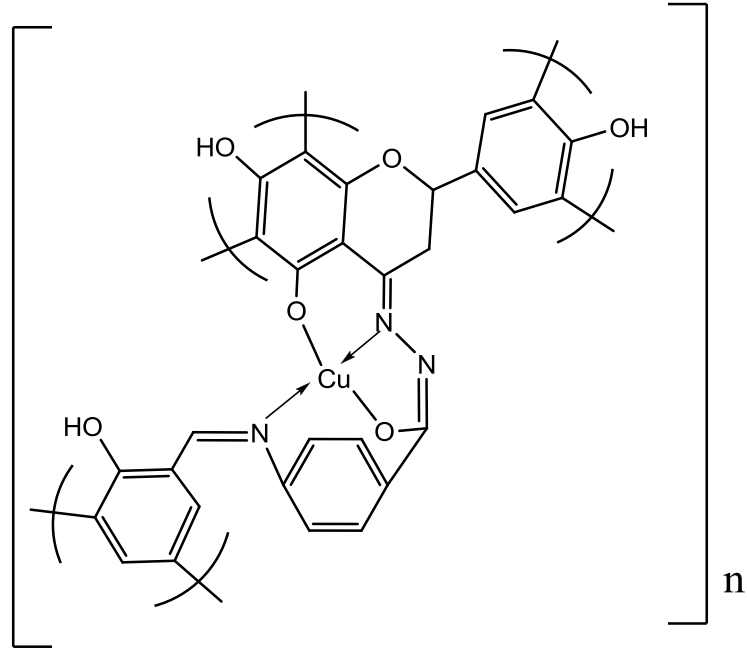
Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları: 252 ve 286 nm de görülen bandlar benzen halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, 356 nm deki band ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007, Kazancı 2010).

Şekil 5.69. L₄ ligandının UV spektrumu

TGA/DTA Sonuçları : TGA eğrisine göre kütle kaybı % 54.305 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın yaklaşık 335 °C’de başladığı ve DTA eğrisine göre çoklu endotermik ve ekzotermik pik verdiği gözükmemektedir. DTG eğrisinde herhangi bir maksimumun gözlenmemesi yapının kaç aşamada bozunduğu hakkında bir fikir vermemektedir.

Şekil 5.70. L₄ ligandının TGA, DTA ve DTG termogramı

5.16.[L₄Cu] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1598 cm⁻¹ ve 1693 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin komplekste 1644 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006), C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi bakırın C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011), Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1097 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1599 cm⁻¹ deki pik enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve bakırın buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırcan 2005, Sara ve ark. 2011).

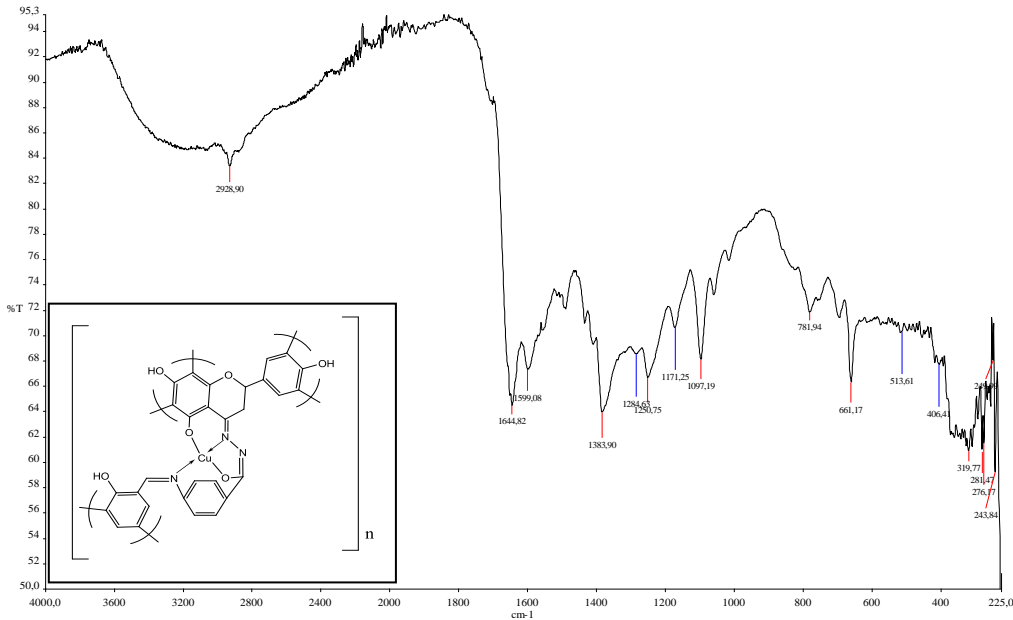
Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1226 cm⁻¹'de görülen titreşimin komplekste 1250 cm⁻¹'e kayması bakırın oksijenlerden bağlandığını doğrular (Sallomi ve Shaheen 1994). Yine IR spektrumunda 513 cm⁻¹'de görülen pik Cu-O gerilme titreşimini, 406 cm⁻¹ de görülen pik Cu-N titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

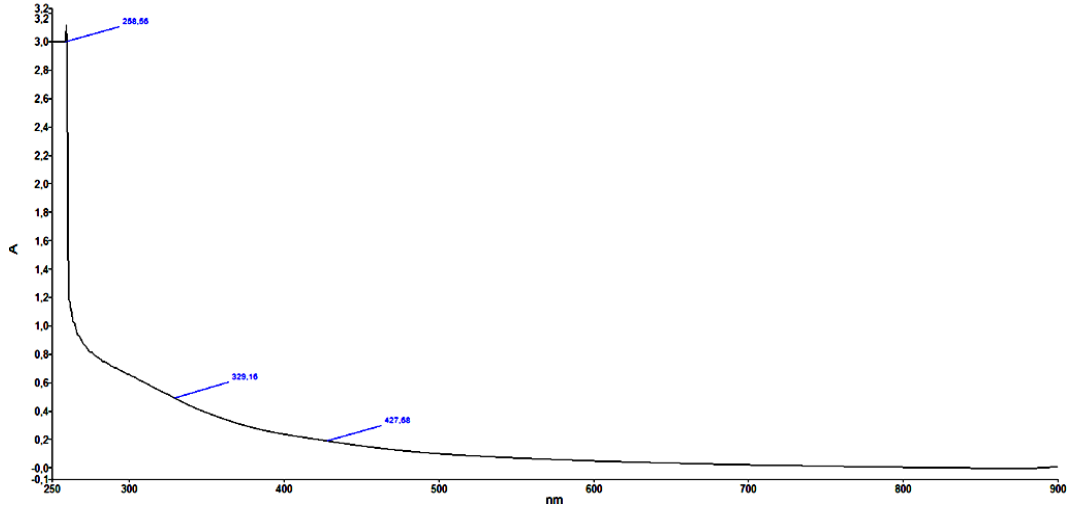
UV-vis spektrumunda imin grubu için ligandta gözükken 356 nm deki bantın komplekste 329 nm ye kayması bakır atomunun imin grubuyla koordine olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007). Ayrıca 427 nm de gözükken bant ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ bandına aittir (Ünver ve Hayvali 2010).

Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %56.325 olduğu belirlenmiştir. Bozunmanın başladığı sıcaklık yaklaşık 169 °C olduğu tespit edilmiştir. DTA eğrisine göre 83.85 ve 759.78 °C’de endotermik pik, 296.39 ve 393.60 °C’de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C’lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisine göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 226.66 °C’dir.

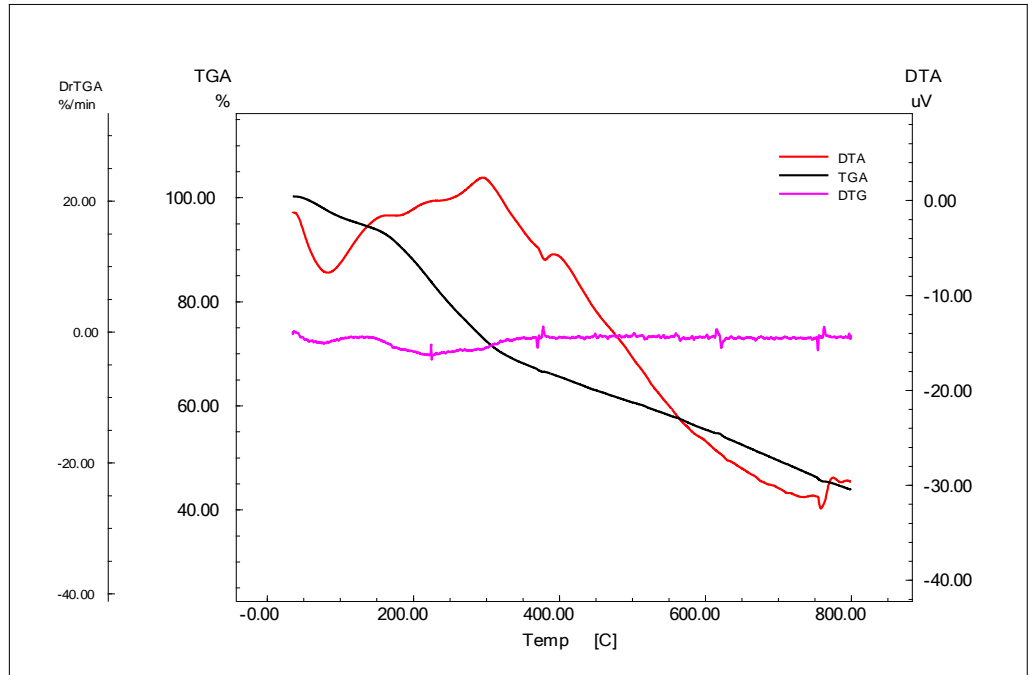
Manyetik ölçümler sonucu kompleksin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise bakırın dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



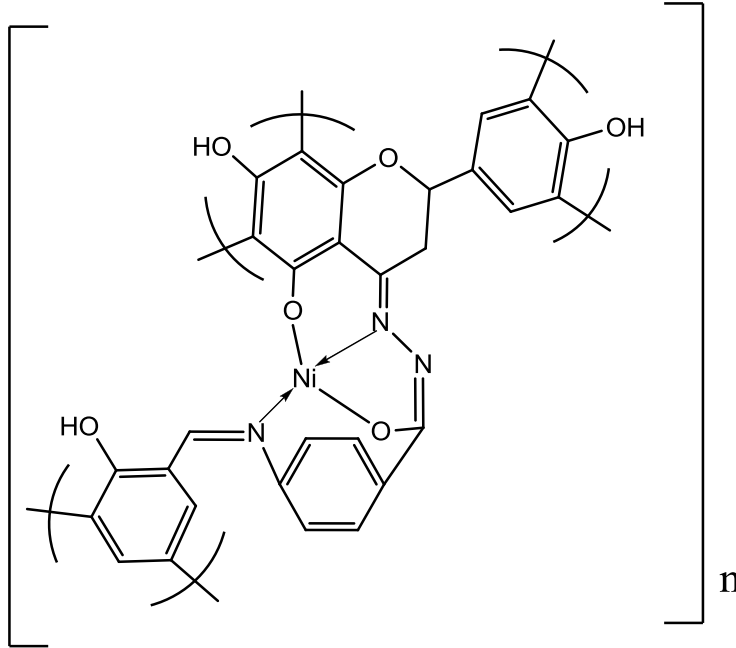
Şekil 5.71. L_4Cu kompleksinin IR spektrumu



Şekil 5.72. L₄Cu kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.73. L₄Cu kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.17.[L₄Ni] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar

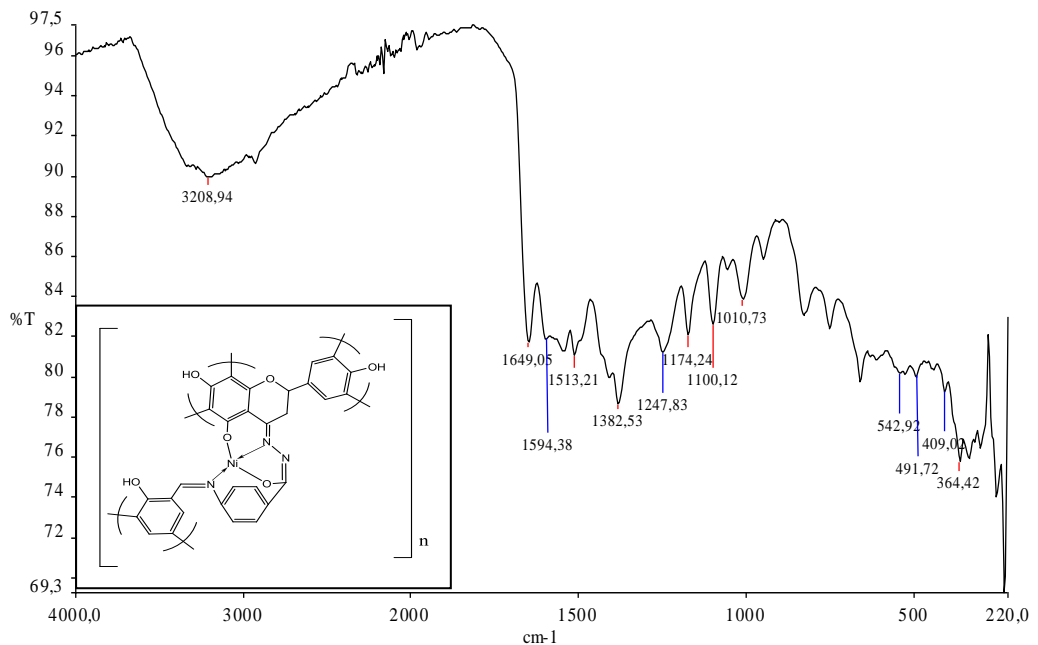
Kompleks paramanyetik olduğundan ¹³C NMR ve ¹H NMR alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1598 cm⁻¹ ve 1693 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin komplekste 1649 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden nikel atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi nikelin C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1100 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1594 cm⁻¹' deki pik enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve nikelin buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırkan 2005, Sara ve ark. 2011), Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1226 cm⁻¹' de görülen titreşimin komplekste 1247 cm⁻¹'e kayması nikelin oksijenlerden bağlandığını doğrular (Sallomi ve Shaheen 1994). Yine IR spektrumunda 491 cm⁻¹ 'de görülen pik Ni-O gerilme titreşimini, 409 cm⁻¹ 'de görülen pik Ni-N titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

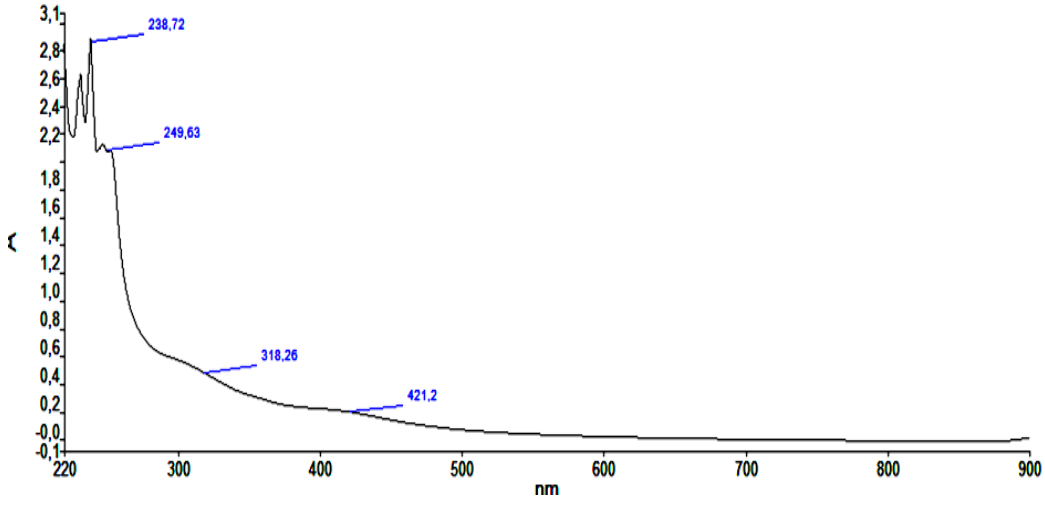
UV-vis spektrumunda imin grubu için liganda gözükten 356 nm'deki bantın komplekste 318 nm' ye kayması nikel atomunun imin grubuyla koordine olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007). Ayrıca 421 nm'de gözükten bant ligandtan metale yük transfer geçişini L-M (CT) göstermektedir (Özelcanat 2008).

Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %60.292 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisine göre 97.70 °C endotermik pik, 333.05, 464.22 ve 637.49 °C'de ekzotermik pik gözükmektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında 150-190 °C'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisinde herhangi bir maksimumun gözlenmemesi yapının kaç aşamada bozunduğu hakkında bir fikir vermemektedir.

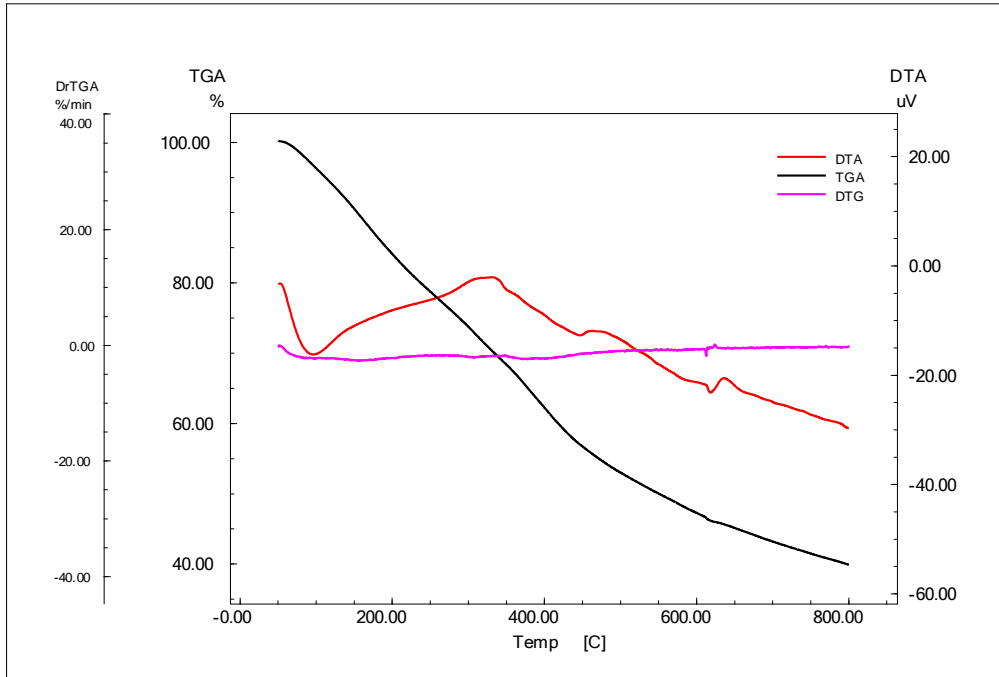
Manyetik ölçümler sonucu kompleksin paramanyetik olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise nikelin sp^3 hibritleşmesi yaparak düzgün dörtyüzlü yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.74. L_4Ni kompleksinin IR spektrumu

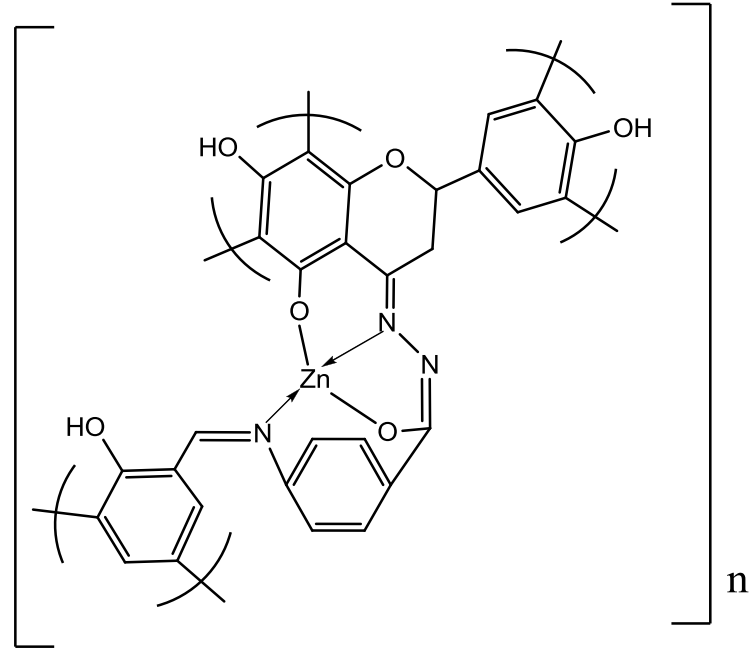


Şekil 5.75. L₄Ni kompleksinin UV spektrumu



Şekil 5.76. L₄Ni kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.18.[L₄Zn] İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar



Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR ve ¹H NMR spektrumları alınamamıştır.

IR spektrumunda ligandta 1598 cm⁻¹ ve 1693 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşimlerinden birinin komplekste 1651 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize iki azometin gruplarından birinin azot üzerinden çinko atomuna bağlandığını göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006). C=N gruplarından diğerinin ise enolleşmeden dolayı komplekste kaybolduğunun gözlenmesi çinkonun C_{enol}-O le bağlandığını göstermektedir (Ghosh ve ark. 2005, Ngan ve ark. 2011). Ayrıca enolleşmeden gelen C-O gerilme titreşiminin komplekste 1093 cm⁻¹ ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1594 cm⁻¹' deki pik enolleşmeden kaynaklanan C=N-N=C grubuna ait olduğu, bu durumda bahsedilen enolleşmenin gerçekleştiği ve çinkonun buradaki azot ile de koordine olduğunu göstermektedir (Gup ve Kırcan 2005, Sara ve ark. 2011). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1226 cm⁻¹'de görülen titreşimin komplekste 1250 cm⁻¹'e kayması çinkonun oksijenlerden bağlandığını doğrular (Sallomi ve Shaheen 1994). Yine IR spektrumunda 513 cm⁻¹' de görülen pik

Zn-O gerilme titreşimini, 396 cm^{-1} 'de görülen pik Zn-N titreşimini göstermektedir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2006).

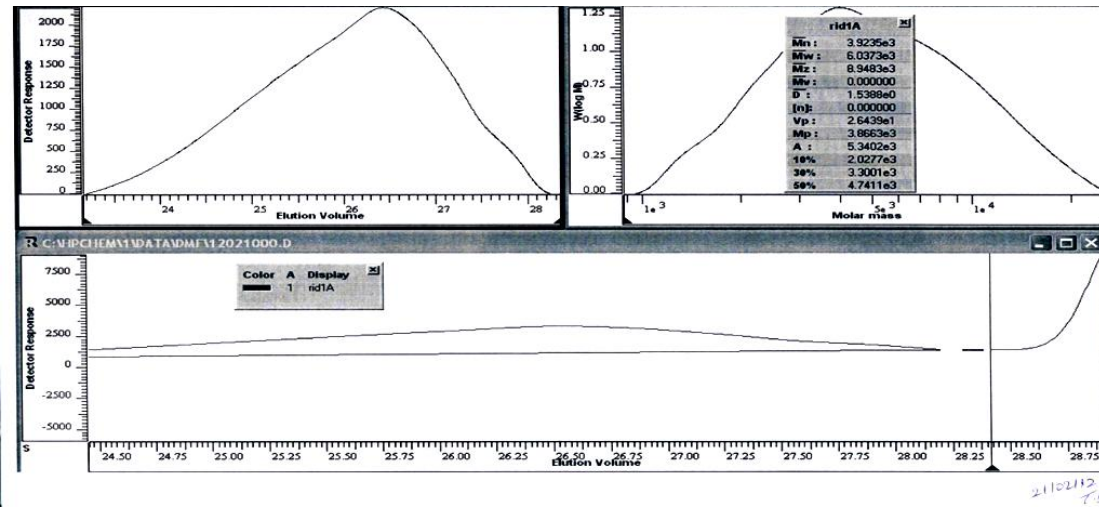
UV-vis spektrumunda imin grubu için ligandta gözükken 356 nm 'deki bantın komplekste 362 nm 'ye kayması çinko atomunun imin grubuyla koordine olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2005, Li ve ark. 2007).

GPC kütle spektrum sonuçlarında sayıca ortalama molekül ağırlığının (Mn) 3923 g/mol , ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (Mw) 6037 g/mol olduğu görülmüştür. PDI (Mw/Mn) oranının yaklaşık 1.5 bulunması kompleksin polidispersite (homojen olmadığını) göstermektedir. Ayrıca polimerizasyon derecesi DP: 10.5 bulunmuştur.

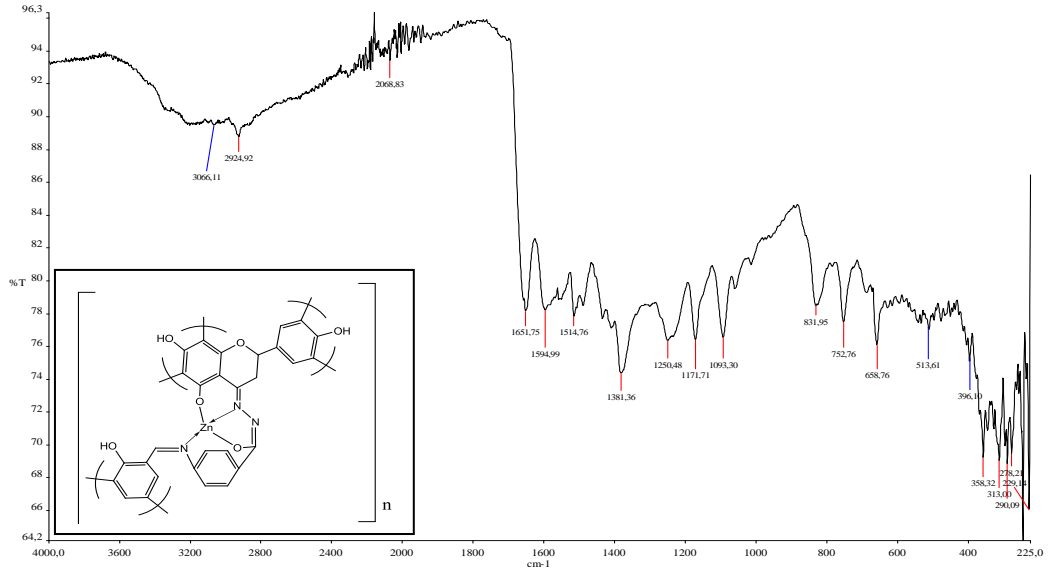
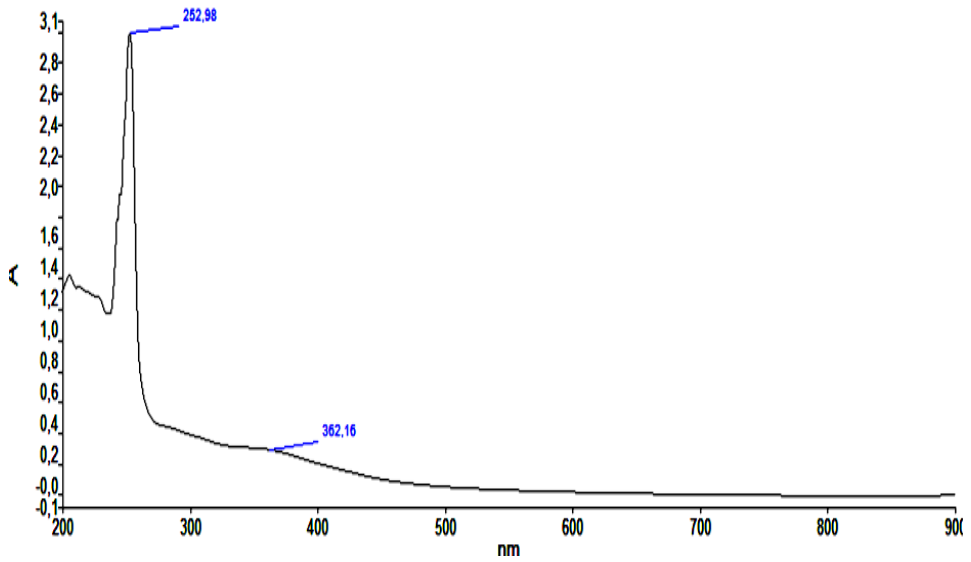
Kompleksin termogram grafiğindeki TGA eğrisinde toplam kütle kaybının %61.063 olduğu belirlenmiştir. DTA eğrisine göre 86.42 ve $409.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pik, $714.19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik pik gözükmemektedir. Diğer taraftan nem kaybının dışında $150\text{-}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde endotermik pikin olmaması su veya serbest ligandların komplekse koordine olmadığını desteklemektedir (Li ve ark. 2007, Karakaplan 2008). DTG eğrisinde herhangi bir maksimumun gözlenmemesi yapının kaç aşamada bozunduğu hakkında bir fikir vermemektedir.

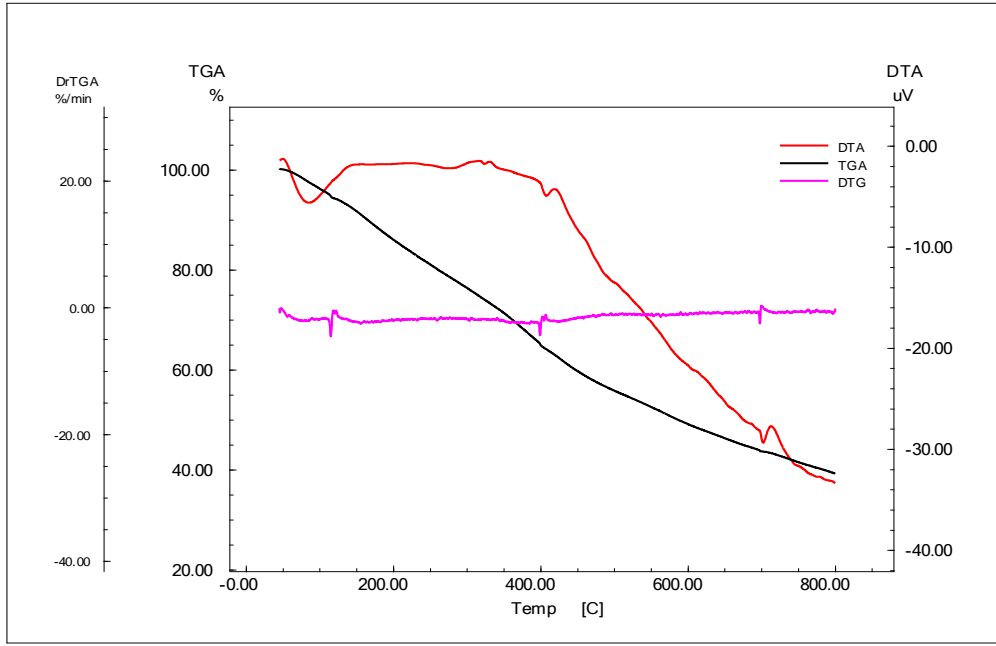
Manyetik ölçümler sonucu kompleksin diyamanyetik olduğu tespit edilmiştir.

Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisinin ise çinkonun sp^3 hibritleşmesi yaparak düzgün dörtyüzlü yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.77. L_4Zn kompleksinin GPC spektrumu

Şekil 5.78. L₄Zn kompleksinin IR spektrumuŞekil 5.79. L₄Zn kompleksinin UV spektrumu

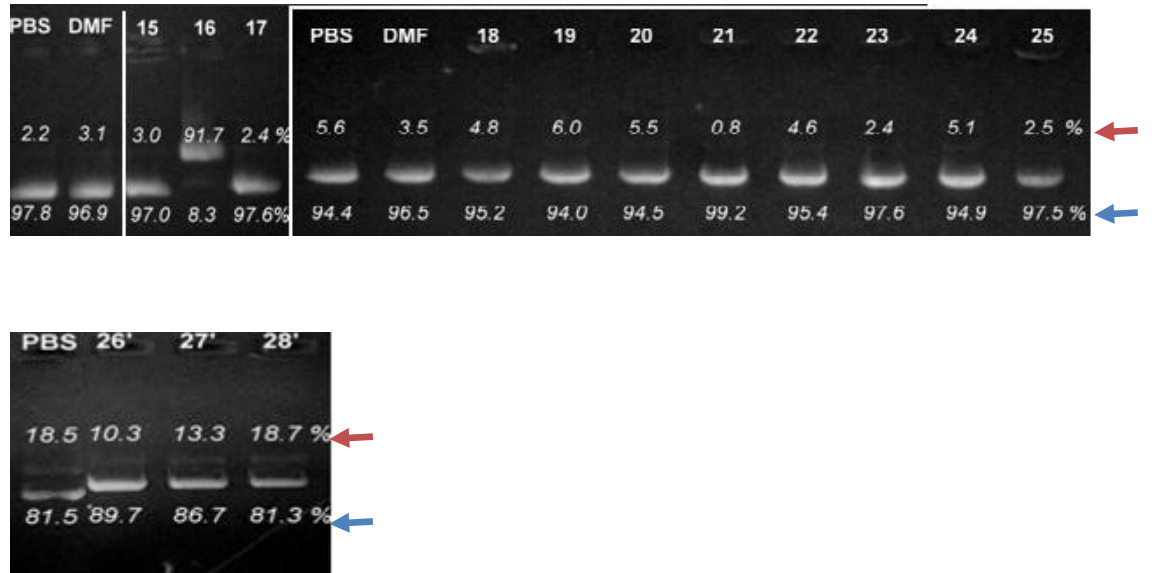


Şekil 5.80. L_4Zn kompleksinin TGA, DTA ve DTG termogramı

5.19.Ligandların ve Komplekslerin DNA ile Etkileşmeleri

5.19.1. DNA ile Doğrudan Etkileşim Deneyi

Ligand ve kompleksler PBS içerisinde (PBS hattı) ve DMF+PBS içerisinde (DMF hattı) olmak üzere iki hat üzerinde agaroz jelde yürütülmüştür. Plazmid DNAsının Şekil 5.81’de görüldüğü gibi % 2-6’sı kırmızı okla gösterilen nicked open circular (o.c.) formda ve %94-98si ise mavi okla gösterilen supercoiled (s.c.) formda bulunmaktadır. Jelde o.c. formunun oranının artmış olması DNA zincirinde hasar meydana geldiğini gösterir (Hazarri ve ark. 2012). Ligand ve komplekslerden sadece 16 nolu L₁Cu kompleksi plazmid DNAsının o.c. formunu % 60’ın üzerinde artırmıştır ve DNA’ya ciddi hasar vermiştir.



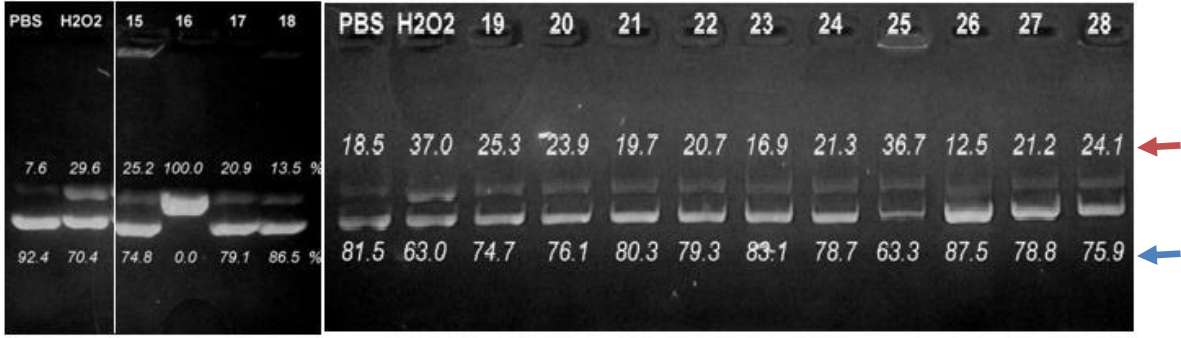
Şekil 5.81. Ligand ve komplekslerin DNA ile doğrudan etkileşme çalışması ²

² Ligandların ve komplekslerin numaraları : L₁ (15), L₁Cu (16), L₁Ni (17), L₁Co (18), L₂ (19), L₂Ni (20), L₂Co (21,22), L₂Zn (23), L₂Cd (24), L₂Cu (25), L₃ (26'), L₄ (27'), L₂La (28')

5.19.2. DNA ile H₂O₂ Varlığında Etkileşim Deneyi

Fizyolojik değerlerdeki H₂O₂ DNA'da hasar oluşturmaz ama DNA'ya hasar veren bileşiklerin etkinliğini artırabilir (Kim ve Kang 2006). PBS içerisinde (PBS hattı) ve H₂O₂+DMF+PBS içerisinde (H₂O₂ hattı) ligand ve komplekslerle aynı sıcaklık ve sürede bulunan plazmid DNA'sının Şekil 5.82'de görüldüğü gibi % 29-37'si kırmızı okla gösterilen o.c. formunda ve %63-71'si ise mavi okla gösterilen s.c. formunda bulunmaktadır. Ligand ve komplekslerden 16 nolu L₁Cu kompleksinin DNA zincirine verdiği hasar bir önceki deneye göre H₂O₂ varlığında % 100'e çıkmıştır.

Ayrıca 18 nolu L₁Co kompleksi ve 26 nolu L₃ polimeri, bir önceki deneye göre H₂O₂ varlığında DNA'ya verdiği hasarı ciddi derecede azaltmıştır. Bu komplekslerin antioksidant olarak değerlendirilmesi uygun olabilir.



Şekil 5.82. Ligand ve komplekslerin DNA ile H₂O₂ varlığında etkileşme çalışması ³

³ Ligandların ve komplekslerin numaraları : L₁ (15), L₁Cu (16), L₁Ni (17), L₁Co (18), L₂ (19), L₂Ni (20), L₂Co (21,22), L₂Zn (23), L₂Cd (24), L₂Cu (25), L₃ (26), L₄ (27), L₂La (28)

5.20. Sentezlenen Polimerlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen bileşiklerin optik özelliklerinin belirlenebilmesi için UV-vis spektrumları kullanıldı. Spektrumların sağlıklı elde edilebilmesi için kullandığımız Perkin Elmer lamda-25 fotospektrometre cihazının ölçüm aralığında (200-900 nm) soğurması olmayan kuartz camlar kullanıldı. Bu kuartz camlar üzerine çözelti yardımı ile sentezlenen bileşiklerin ince filmleri oluşturuldu. Oluşturulan ince filmlerin soğurma özellikleri incelendi.

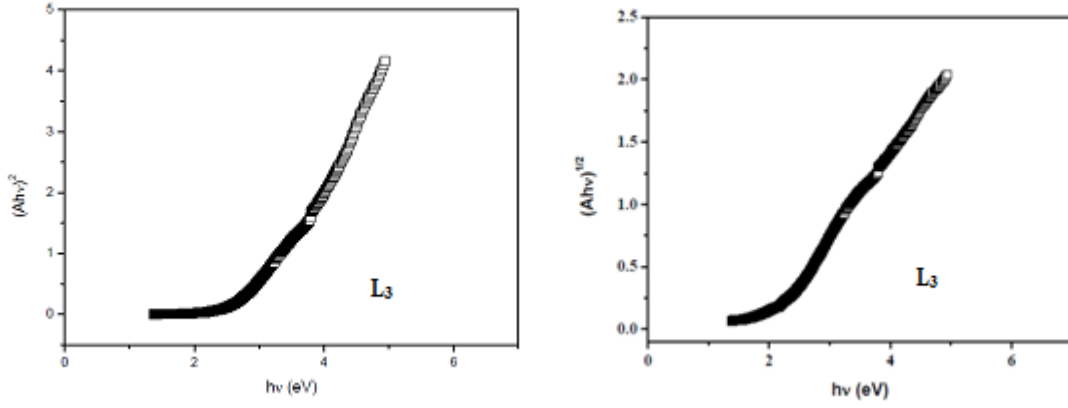
Bileşiklerin optik band aralıkları (E_g)

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad 5.1$$

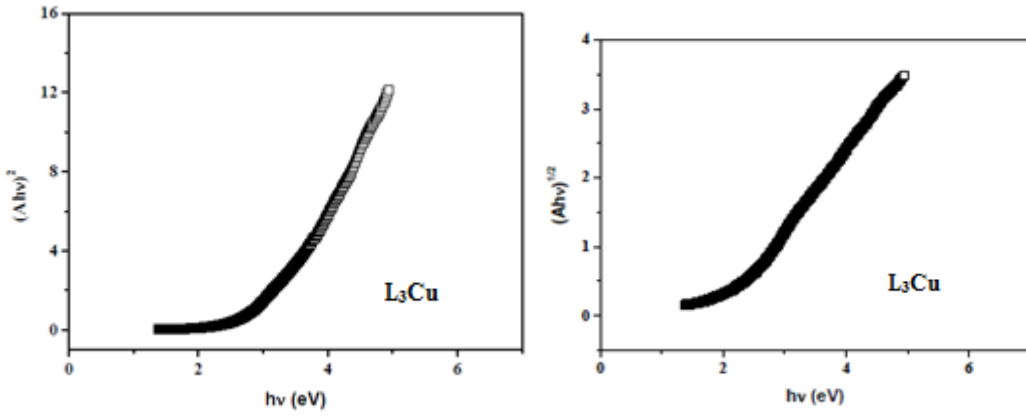
denklemleri ile hesaplanabilir. Burada α soğurma katsayısı, A sabit sayı, h Plank sabiti ve m doğrudan band aralığı için $\frac{1}{2}$ ve dolaylı band aralığı için 2'dir. Soğurma-dalga boyu grafiklerinin verileri ve denklem 5.1 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonunda elde edilen $(Ahv)^2-hv$ ve $(Ahv)^{1/2}-hv$ grafikleri Şekil 5.83-5.89'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Bileşik	Doğrudan Band Aralığı (eV)	Dolaylı Band Aralığı (eV)
L₃	3.08	1.94
L₃Cu	3.10	1.99
L₃Ni	3.19	1.73
L₄	3.15	2.76
L₄Cu	3.48	2.60
L₄Ni	3.15	1.88
L₄Zn	2.93	2.45

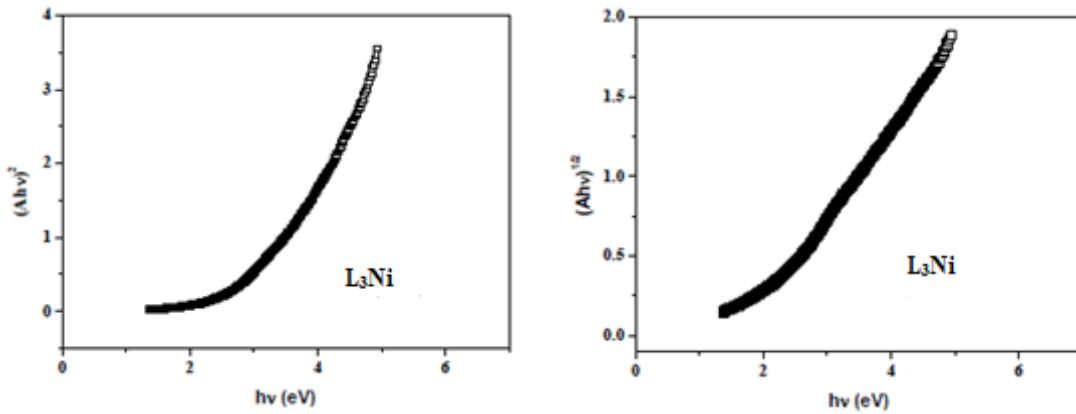
Çizelge 5.1. Bileşiklerin doğrudan ve dolaylı band aralıkları



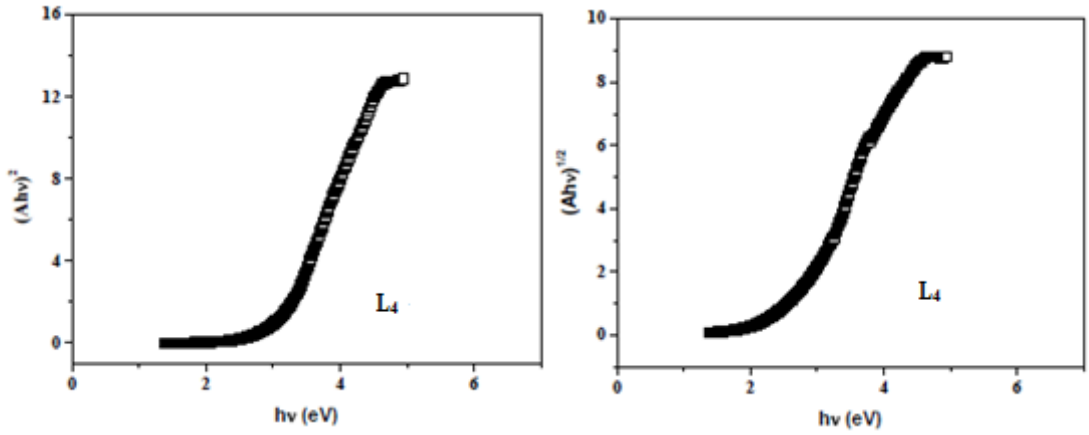
Şekil 5.83. L₃ molekülünün $(Ah\nu)^2-h\nu$ ve $(Ah\nu)^{1/2}-h\nu$ grafikleri



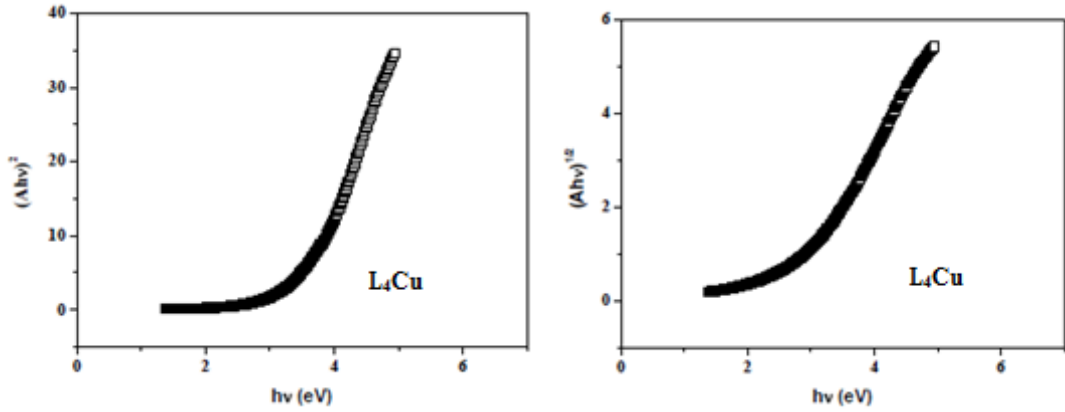
Şekil 5.84. L₃Cu molekülünün $(Ah\nu)^2-h\nu$ ve $(Ah\nu)^{1/2}-h\nu$ grafikleri



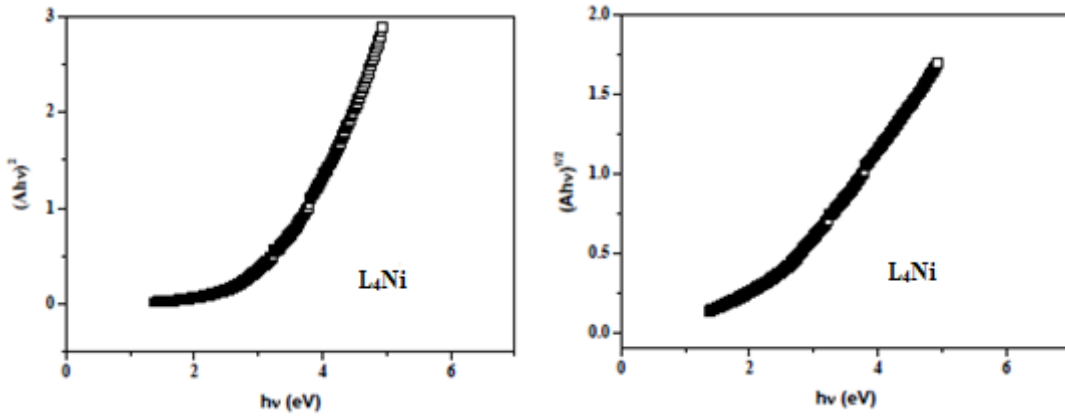
Şekil 5.85. L₃Ni molekülünün $(Ah\nu)^2-h\nu$ ve $(Ah\nu)^{1/2}-h\nu$ grafikleri



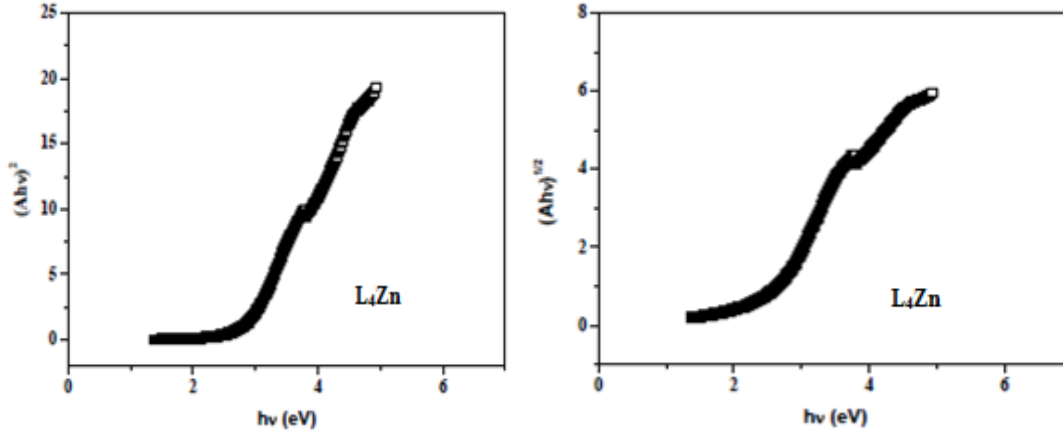
Şekil 5.86. L_4 molekülünün $(Ahv)^2$ -hv ve $(Ahv)^{1/2}$ - hv grafikleri



Şekil 5.87. L_4Cu molekülünün $(Ahv)^2$ -hv ve $(Ahv)^{1/2}$ - hv grafikleri



Şekil 5.88. L_4Ni molekülünün $(Ahv)^2$ -hv ve $(Ahv)^{1/2}$ - hv grafikleri



Şekil 5.89. L₄Zn molekülünün (Ahv)²-hv ve (Ahv)^{1/2}- hv grafikleri

Çizelge 5.1'den de görülebileceği gibi tüm moleküllerin doğrudan band aralıkları 2.93-3.48 eV aralığında, dolaylı band aralıkları ise 1.88-2.76 eV aralığındadır. Her bir molekül için dolaylı band aralığının doğrudan band aralığından düşük olduğu da çizelgeden görülmektedir. Bu sonuçlara bakarak tüm bileşiklerin dolaylı band aralığına sahip oldukları ve yarıiletken sınıfında kabul edilebilecekleri söylenebilir.

5.21. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Hall Etkisi Ölçüm sisteminde bileşiklerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için oluşturulan filmlerin kalınlıklarının da bilinmesi gerekmektedir. Laboratuvarımızda mevcut bulunan PHE-102 Spektroskopik Elipsometre yardımı ile kalınlıkların rahatça ölçülebilmesi için uygun alttaş seçimi için (cihazın kütüphanesinde kayıtlı olan) mikroskop camı seçilmiştir. Hall Etkisi ölçüm sisteminde ölçümler alınırken 0.58 T manyetik alan kullanılmış ve ölçümler 300 K sıcaklıkta yapılmıştır. Mikroskop camı üzerine oluşturulan ince filmlerin elde edilen kalınlıkları ve elektriksel bazı parametreleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, sentezlenen polimerik ligand ve polimerik metal komplekslerin iletkenliklerinin yarıiletken sınıfında kabul edilebilir olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca genel olarak metal komplekslerin iletkenliklerinin ligandlardan daha yüksek olduğunu görülmektedir.

Molekül Kodu	Film Kalınlığı (nm)	Taşıyıcı Yoğunluğu (/cm ³)	Hareketlilik (cm ² / Vs)	Özdirenç (Ω cm)	İletkenlik (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
L₃	102	1.93E+13	1.52E-01	2,12E+06	4.71E-07
L₃Cu	34	2.38E+13	2.24E+01	1.17E+04	8.51E-05
L₃Ni	85	2.73E+13	5.00E+01	4.58E+03	2.19E-04
L₄	45	1.803E+13	1.598E+01	2.166E+04	4.616E-05
L₄Cu	83	6.872E+13	7.934E+00	1.145E+04	8.734E-05
L₄Ni	104	1.459E+13	1.042E+01	4.104E+04	2.437E-05
L₄Zn	82	2.738E+13	5.518E+01	4.132E+03	2.420E-04

Çizelge 5.2. Bileşiklerin ince filmlerinin bazı elektriksel özellikleri

5.22. Akım-Gerilim (*I-V*) Ölçümleri ve İlgili Hesaplamalar

Oluşturulan Au/polimerik ligand/n-Si/AuSb ve Au/polimerik metal kompleks/n-Si/AuSb yapılarının *I-V* ölçümleri sonunda tüm yapıların doğrultucu özelliğe sahip oldukları gözlemlendi. Ölçümler sonucunda oda sıcaklığında karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında (40, 60, 80 ve 100 W/cm²) elde edilen ln*I-V* grafikleri Şekil 5.90-5.96'da gösterilmiştir. Belirli bir *V* potansiyel altında tutulan bir diyottan geçen akım (Rhoderick ve Williams 1988).

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \quad 4.2$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Burada *q* elektronik yük, *V* uygulanan gerilim, *R_s* seri direnç, *n* boyutsuz idealite faktörü, *k* Boltzmann sabiti, *T* mutlak sıcaklık ve *I₀* doyma akım değeridir ve

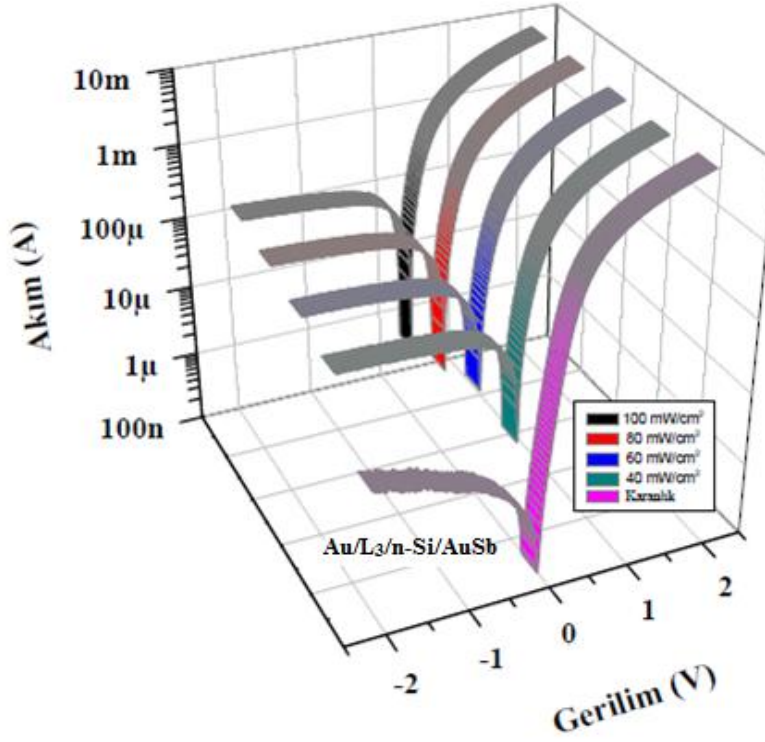
$$I_0 = SA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad 4.3$$

ile ifade edilir. Burada *S* diyot alanı, *A^{*}* n-Si için değeri 112 Acm⁻²K⁻² olan Richardson sabitidir (Sze ve Kwok 1981). ve ϕ_b ise engel yüksekliğidir.

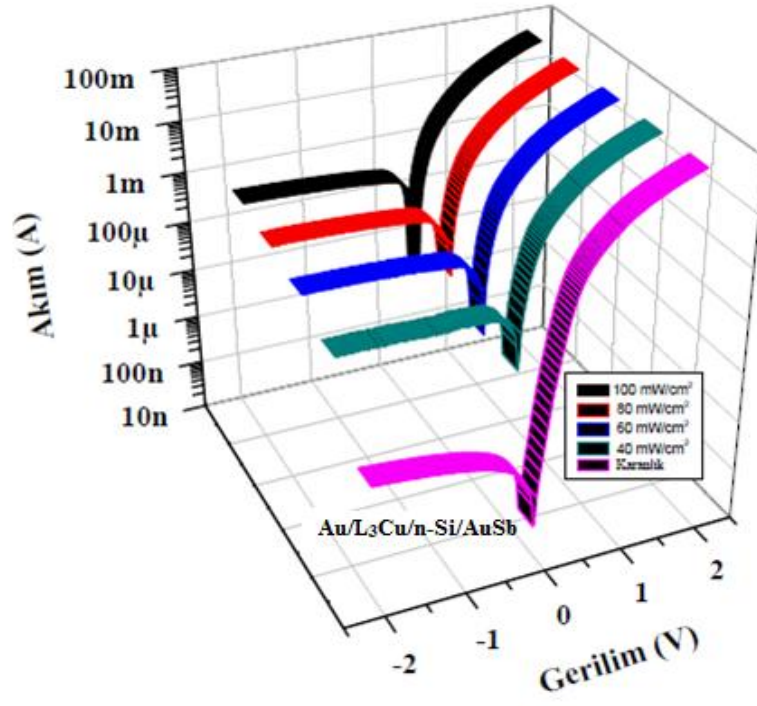
Bir diyotun idealite faktörü değeri $\ln I-V$ grafiğinin lineer bölgesinin eğiminden

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln(I)} \quad 4.4$$

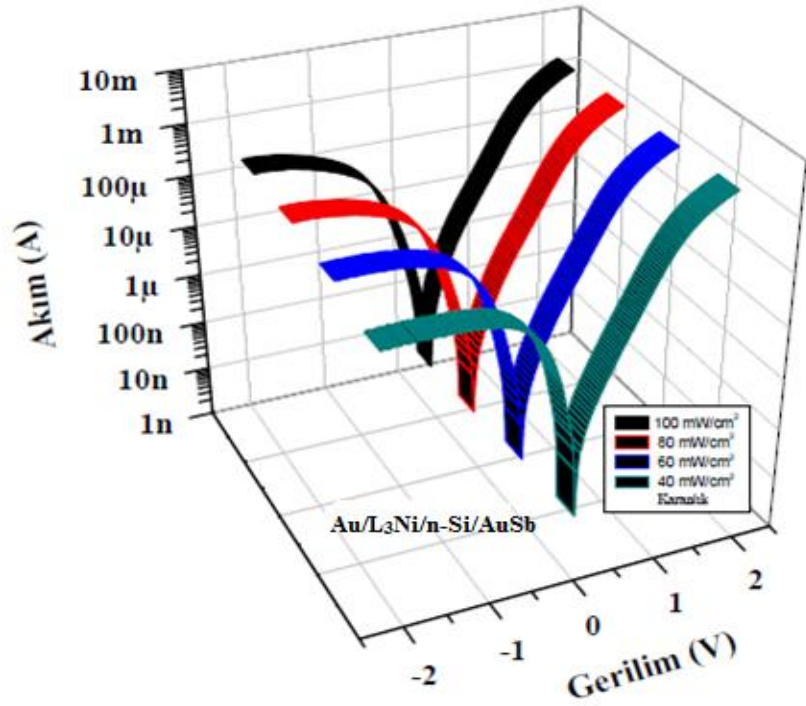
yardımı ile hesaplanır. Hesaplanan idealite faktörleri Çizelge 5.3’de verilmektedir. idealite faktörünün 1’den büyük olması, diyotlarda ideallikten sapmayı gösterir (Ocak ve ark. 2009). Üretilen diyotlardaki bu ideallikten sapmalar genelde üretim sırasında oluşmuş olabilecek arayüzey oksit tabakasının varlığına, arayüzey durumlarına ve seri direncin etkisine bağlanır (Ocak ve ark. 2010). Bazı araştırmacılar (Güllü ve ark. 2010) ideallikten saptmaya neden olarak organik aratabaka ile ikinci bir



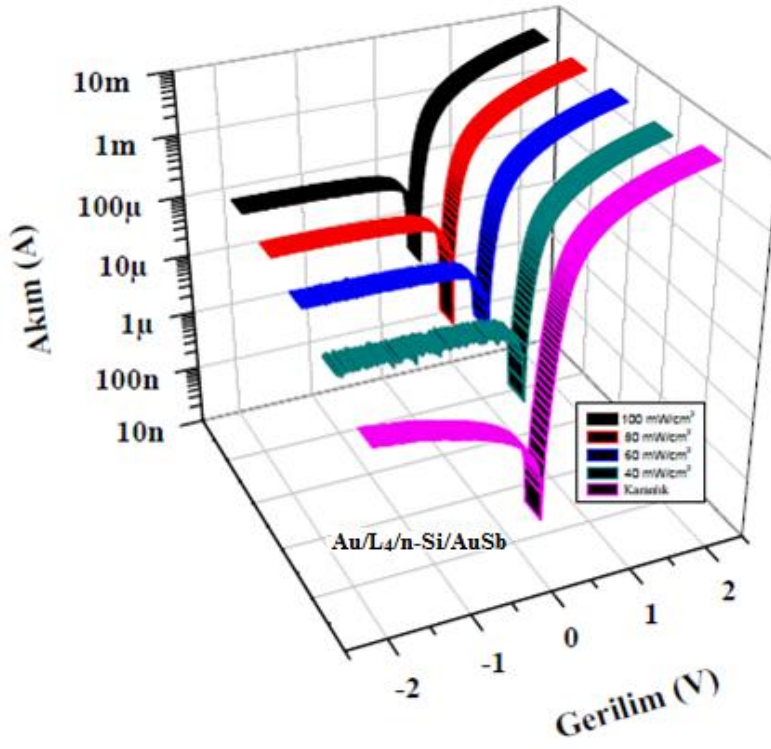
Şekil 5.90. Au/L₃/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında $\ln I-V$ grafiği



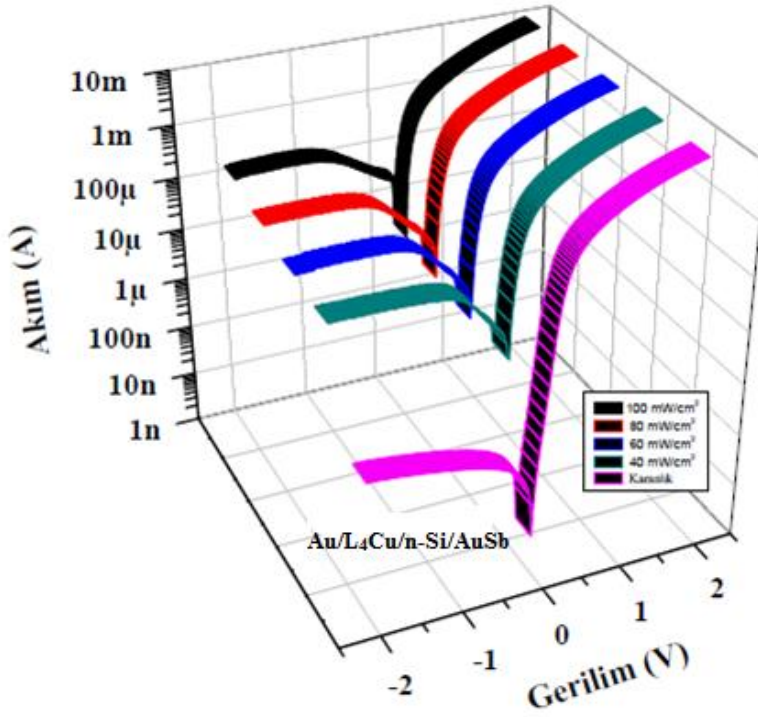
Şekil 5.91. Au/L₃Cu/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında InI-V grafiği



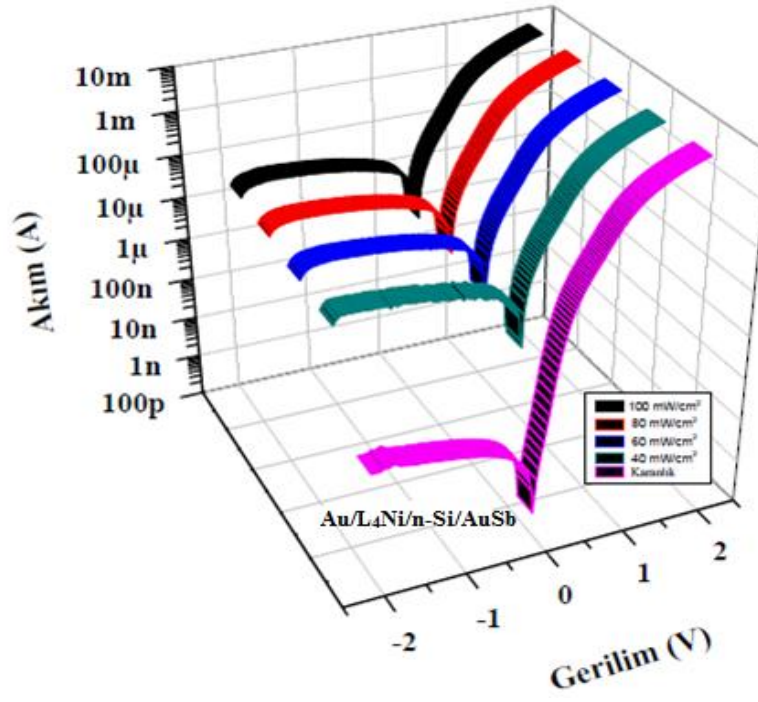
Şekil 5.92. Au/L₃Ni/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında InI-V grafiği



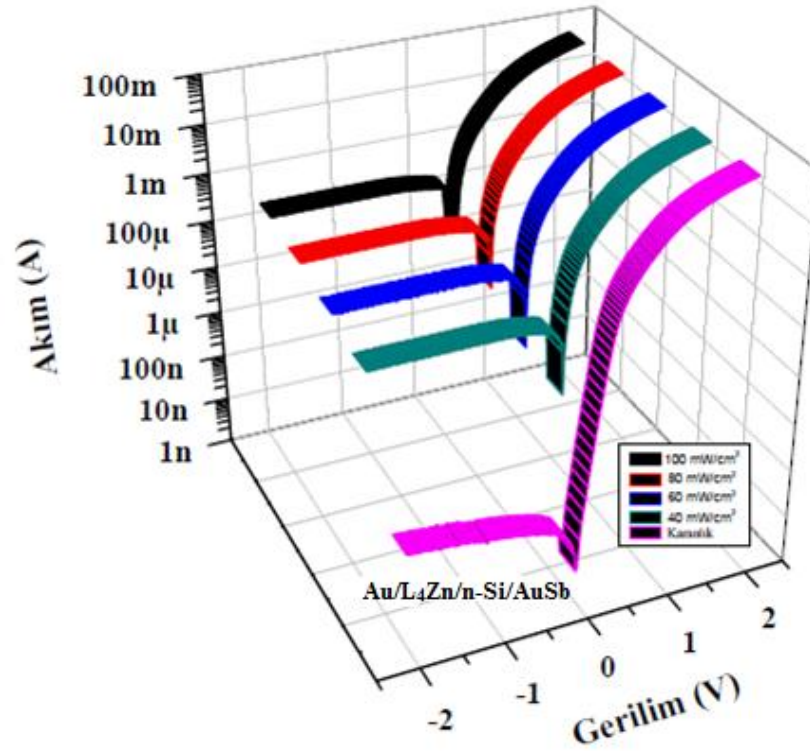
Şekil 5.93. Au/L₄/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında In-V grafiği



Şekil 5.94. Au/L₄Cu/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında In-V grafiği



Şekil 5.95. Au/L₄Ni/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında In-V grafiği



Şekil 5.96. Au/L₄Zn/n-Si/AuSb yapısına ait karanlıkta ve farklı ışık yoğunluklarında In-V grafiği

Diyot	ln I-V		dV/dln(I)-I		H(I)-I	
	n	ϕ_b (eV)	n	R_S (Ω)	ϕ_b (eV)	R_S (Ω)
Au/L ₃ /n-Si	1.48	0.72	1.87	19	0.68	18
Au/L ₃ Cu/n-Si	1.40	0.74	1.92	15	0.75	14
Au/L ₃ Ni/n-Si	2.93	0.78	3.14	200	0.81	260
Au/L ₄ /n-Si	1.34	0.69	2.08	190	0.67	203
Au/L ₄ Cu/n-Si	1.33	0.76	1.27	135	0.82	166
Au/L ₄ Ni/n-Si	1.63	0.83	3.49	106	0.77	116
Au/L ₄ Zn/n-Si	1.21	0.80	2.20	116	0.83	106

Çizelge 5.3. Diyotların bazı karakteristik parametreleri

mekanizmanın arayüzeyde oluşmasını gösterirken, bazı yazarlar (Yakuphanoglu 2007). tüketim bölgesinde elektron ve deşiklerin tekrar birleşmesi veya uygulanan gerilim ile difüzyon akımının artmasına bağlamışlardır.

Diyotlara ait engel yükseklikleri lnI–V grafiklerinin I eksenin kestiği noktadaki doyma akı değeri olan I_0 değeri kullanılarak

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{SA^* T^2}{I_0} \right) \quad 4.5$$

formülü ile hesaplanabilir. Hesaplanan engel yükseklikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi diyotların engel yükseklikleri 0.69 ile 0.83 eV arasında değişmektedir.

Ayrıca metal kompleksleri ile oluşturulan yapıların engel yüksekliklerinin ligandlar ile oluşturulan yapılardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Au/n-Si diyotuna ait engel yüksekliği Sağlam ve ark (2004) tarafından 0.834 eV olarak rapor edilmiştir. Çakar ve ark (2004) Au/pironin-B/p-Si diyotunun engel yüksekliklerini 0.674 eV, Farag ve ark. (2004) Au/oxazine/n-Si diyotunun engel yüksekliğini 0.77 eV ve Yakuphanoglu ve ark (2011) Au/metilen mavisi/n-Si diyotunun engel yüksekliğini 1.04 eV olarak hesaplamışlardır.

Vearey-Roberts ve Evans (2005) yaptıkları bir çalışmada Ag/S:GaAs MS diyotların engel yüksekliğinin SnPc arayüzeyi ile 0.6 eV'den 0.34 eV'a düştüğü rapor etmişlerdir. Vearey-Roberts ve Evans organik aratabaka ile MS diyotlarda gözlemlenen bu 0.26 eV'lık modifikasyonunun S ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeyde fotoelektron spektroskopisi ile ölçülen bant bükülmesine çok yakın bir değerde (0.22 eV) olduğunu rapor etmişlerdir.

Kampen ve ark. (2002) Ag/n-GaAs yapılarında H ile pasife edilmiş n-GaAs yüzeylerde organik madde kalınlığının bir fonksiyonu olarak engel yüksekliğinin azaldığı ve sülfür ile pasife edilmiş yüzeylerde engel yüksekliğinin önce attığı ve daha sonra azaldığı rapor edilmiştir.

Ömer Güllü (2010) DNA ara tabakalı ve ara tabakasız Al/n-InP kontaklar oluşturmuştur ve 100 nm kalınlığındaki DNA aratabakasının engel yüksekliğini yaklaşık iki katına çıkardığını göstermiştir. Bir çok araştırmacı tarafından farklı metal ve organik maddelerle yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar bulunmuştur. Tüm bu çalışmalar ve organik-inorganik ara yüzeylerin sarp ve tepkisiz gibi görünse de gerçekte organik ara tabakaların MS yapılarında çok önemli modifikasyonlara sebep olduğunu göstermiştir.

Engel yükseklikleri arasındaki farklılıklar üretim koşullarının farklı olmasına, bileşiklerin band yapılarının farklı olmasına, arayüzeylerin kalınlıklarının farklı olmasına ve arayüzeyin homojen olmamasına atfedilebilir.

Şekil 5.90-5.96'da görüldüğü gibi, $\ln I-V$ eğrileri yüksek gerilimlerde lineerlikten sapmaktadır. Bu sapmalar arayüzey diyotlardaki mevcut seri direnç etkisini göstermektedir. Diyotlara ait seri direnç değerleri Cheung (1986) tarafından geliştirilen metot ile hesaplanabilir. Cheung metodunda

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad 4.6$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^* T^2} \right) \quad 4.7$$

$$H(I) = IR_s + n\phi_b \quad 4.8$$

formüllerini önermiştir. $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ eğrileri seri direnç bölgelerinde lineer doğrular vermelidir. Tüm diyotlar için seri direnç bölgelerinde çizilen $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ eğrilerinin lineer oldukları gözlemlendi. $dV/d(\ln I)-I$ grafiklerinin eğimlerinden R_s ve y eksenini kestiği yerden ise $n(kT/q)$ değerleri hesaplanır. Benzer şekilde $H(I)-I$ eğrilerinin eğimlerinden R_s ve y eksenini kestiği yerden ϕ_b değerleri bulunur. Her iki grafikten elde edilen R_s değerleri yöntemin doğruluğunu kontrol amaçlı kullanılır. Bu yöntemlerle elde edilen tüm sonuçlar da Çizelge 5.3’de gösterilmiştir. Tüm diyotlar için $dV/d\ln I-I$ ve $H(I)-I$ eğrilerinden elde edilen seri direnç değerlerinin uyumlu olması yöntemlerden elde edilen sonuçların tutarlılığını göstermektedir. Cheung fonksiyonları ile elde edilen tüm idealite faktörleri, $\ln I-V$ grafiklerinin eğimlerinden elde edilen idealite faktörlerinden daha büyüktür. Bu durum seri direncin varlığına, arayüzey durumlarının etkisine ve arayüzey tabaka boyunca gerilim düşmesine atfedilebilir (Kılıçoğlu 2008). $\ln I-V$ eğrileri ile Cheung fonksiyonları ile hesaplanan engel yükseklikleri arasında farkların olması ise yöntem farklılığı, organik tabakanın kalınlığı, diyotlar oluşturulurken ara yüzeyde istenmediği halde oluşmuş olduğu düşünülen oksit tabakaların etkisi ve ara yüzey durumlarının etkisine atfedilebilir

Molekül	Duyarlılık 40 mW/cm ²	Duyarlılık 60 mW/cm ²	Duyarlılık 80 mW/cm ²	Duyarlılık 100 mW/cm ²
L₄	9	13	18	25
L₄Cu	43	106	165	239
L₄Ni	63	125	181	221
L₅	3	6	9	12
L₅Cu	117	154	243	388
L₅Ni	226	306	439	582
L₅Zn	529	975	1533	2233
L₇Cu	43	105	169	235

Çizelge 5.4. Diyotların farklı ışık yoğunluklarında ışığa karşı duyarlılıkları

Şekil 5.90-5.96’da ayrıca tüm yapıların AM1.5 filtreye sahip güneş simulatörü kullanılarak 40, 60, 80 ve 100 mW/cm² yoğunluklara sahip ışıklar altında yapılan $I-V$

ölçümleri verilmektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi tüm yapılar ışığa karşı duyarlılık göstermiştir. Çizelge 5.4 tüm yapıların -2V gerilimde karanlıkta ve farklı yoğunluklara sahip ışıklar altında elde edilen akım değerlerinin oranını (diyotların ışığa karşı duyarlılıklarını veya hassasiyetlerini) vermektedir. Çizelgeden de görüleceği gibi tüm diyotların ışığa karşı duyarlılıkları ışık yoğunluğuna bağlı olarak artmıştır. Bu artış organik-inorganik arayüzeyinde taşıyıcı oluşturma (generation) hızının tekrar birleşme (recombination) hızından daha büyük hale geldiğine atfedilebilir (Farak ve ark. 2009).

Tüm diyotlar dikkate alındığında komplekslerle elde edilen yapıların ışığa karşı duyarlılıklarının ligandlarla elde edilen yapılardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle Au/L₄Zn/n-Si yapısının ışığa karşı daha fazla duyarlılık gösterdiği görülmüştür. Diyotların ışığa karşı duyarlılıklarının farklı olmasının sebepleri arasında organik tabaka kalınlığının farklı olması, yüzeylerin homojen olmaması, seri direnç etkisi ve arayüzey durumları gösterilebilir.

Ayrıca Çizelge 5.5 ve 5.6 sırasıyla tüm yapıların 40, 60, 80 ve 100 mW/cm² yoğunluklara sahip ışıklar altında elde edilen kısa devre akımlarını (I_{SC}) ve açık devre gerilimlerini (V_{OC}) göstermektedir. Çizelge 5.5 verilerine dikkat edildiğinde I_{SC} değerlerinin ışık yoğunluğuna bağlı olarak tüm diyotlarda arttığı görülecektir.

Diyot	I_{SC} (μ A) 40 mW/cm ²	I_{SC} (μ A) 60 mW/cm ²	I_{SC} (μ A)) 80 mW/cm ²	I_{SC} (μ A) 100 mW/cm ²
Au/L₃/n-Si	29.70	41.90	53.30	63.10
Au/L₃Cu/n-Si	76.40	154.00	238.00	320.00
Au/L₃Ni/n-Si	0.20	0.62	1.5	4.33
Au/L₄/n-Si	18.60	37.40	56.40	71.00
Au/L₄Cu/n-Si	9.14	12.95	17.14	45.09
Au/L₄Ni/n-Si	5.18	10.20	13.34	17.27
Au/L₄Zn/n-Si	54.80	95,90	157.00	222.00

Çizelge 5.5. Diyotlara ait farklı ışık yoğunluklarında kısa devre akımlarını (I_{SC}) değerleri

Bu durum diyotların fotodiyot özelliğini göstermektedir. Çizelge 5.6 verilerine dikkat edildiğinde tüm diyotların açık devre gerilimlerine sahip oldukları fakat L₄Zn ve L₃Cu

molekülleri ile oluşturulan yapıların diğerlerine oranla daha fazla açık devre gerilimlerine sahip oldukları görülecektir.

Tüm diyotlar arasında ışığa karşı en iyi tepki verdiği (yüksek duyarlılık, I_{SC} ve V_{OC} değerleri) görülen L_4Zn bileşiği kullanılarak 0.22 cm^2 etkin alana sahip bir güneş gözesi oluşturulmuştur. Bu yapının 100 mW/cm^2 ışık yoğunluğu altında elde edilen akım-gerilim ve güç-gerilim eğrileri Şekil 5.97’de verilmiştir. Güneş gözesinin fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için güneş gözesinin verimi

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad 4.9$$

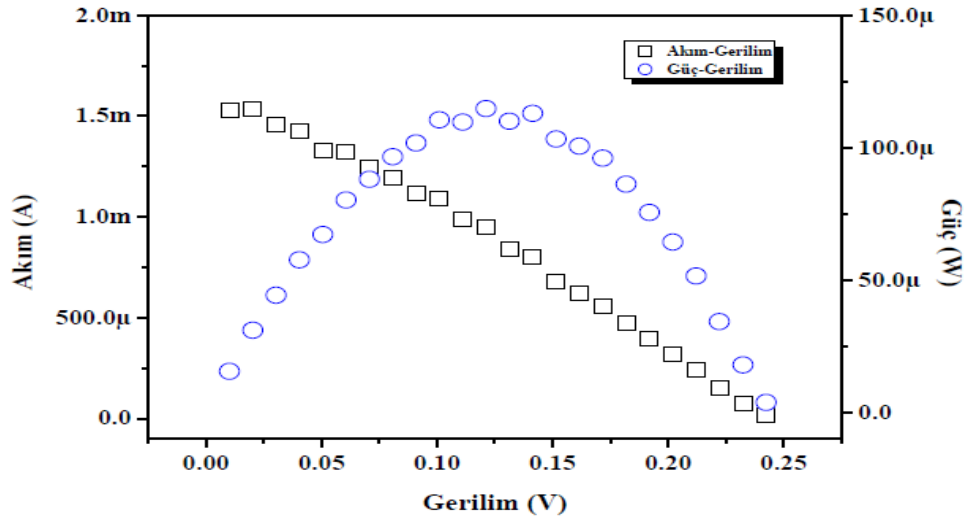
Diyot	V_{OC} (mV) 40 mW/cm ²	V_{OC} (mV) 60 mW/cm ²	V_{OC} (mV) 80 mW/cm ²	V_{OC} (mV) 100 mW/cm ²
Au/L₃/n-Si	166	186	206	206
Au/L₃Cu/n-Si	252	272	312	312
Au/L₃Ni/n-Si	130	130	171	211
Au/L₄/n-Si	265	265	275	275
Au/L₄Cu/n-Si	151	151	171	191
Au/L₄Ni/n-Si	292	292	312	312
Au/L₄Zn/n-Si	292	312	332	332

Çizelge 5.6. Diyotlara ait farklı ışık yoğunluklarında açık devre gerilim (V_{OC}) değerleri

formülü ile hesaplanmıştır. Bu formülde P_{\max} değeri olarak diyottan alınan maksimum güç ve P_{in} ise yüze düşürülen ışığın gücü olarak alınmıştır. Ayrıca güneş pillerinin karakterizasyonunda kullanılan diğer bir parametre doluluk oranı

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{\eta \times P_{in}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad 4.10$$

formülü ile hesaplanmıştır. Denklem 4.9 ve denklem 4.10 kullanılarak göze verimi 0.52 % ve doluluk oranı ise 0.30 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan verim değerinin düşük olması yüksek seri direnç ve dolayısıyla düşük doluluk oranına atfedilmiştir.



Şekil 5.97. $L_4Zn/n-Si$ güneş gözesine ait akım-gerilim ve güç-gerilim eğrileri

Zhao ve ark (2007) $0.1 \mu m$ kalınlığındaki p-PMeT tabakasının n-Si üzerine oluşturulması ile elde ettikleri p-PMeT/n-Si diyotundan 30 mW/cm^2 ışık altında 2.0 mA/cm^2 kısa devre akım yoğunluğu, 260 mV açık devre potansiyeli, 0.24 doluluk oranı ve $\%0.42$ verim elde etmişlerdir. Güllü ve Türüt (2008), Al üst kontak ile oluşturdukları querchetin/p-InP yapısının engel yüksekliği ve idealite faktörünü sırasıyla 0.86 eV ve 3.2 olarak hesaplamışlar ve aynı yapı 1200 lux ışık altına tutulduğunda $V_{oc}=0.36 \text{ V}$ ve $I_{sc}=35.3 \text{ nA}$ elde etmişlerdir (El-Nahass ve ark 2005). 0.25 cm^2 NiPc/p-Si güneş pili için 6 mW/cm^2 ışık altında aldıkları ölçümlerle sırasıyla V_{oc} , I_{sc} ve verim değerlerini 0.32 V , $186 \mu A$ ve $\%1.11$ olarak rapor etmişlerdir. Farag ve M.Fadel (2012) perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA) ile elde edilen PTCDA/p-Si yapısının fotovoltaiik özelliklerini 100 mW/cm^2 ışık altında incelemiş ve bu yapı için J_{sc} değerini 0.06 mA/cm^2 , V_{oc} değerini 0.56 V ve FF değerini ise 0.476 olarak rapor etmişlerdir. Kılıçoğlu ve Ocak (2011) phenyl-BODIPY/n-Si organik-inorganik heteroekleminin fotovoltaiik parametrelerini $V_{oc}=327 \text{ mV}$, $I_{sc}=3.78 \text{ mA/cm}^2$, $FF=0.28$ ve $\eta=0.48\%$ olarak hesaplamışlardır.

5.23. Kapasite-Gerilim (C-V) Ölçümleri ve İlgili Hesaplamalar

Kapasite-gerilim (C-V) karakteristiği diyotların en önemli özelliklerinden biridir. Diyotların C-V karakteristiği ara yüzey durumlarına karşı çok hassastır ve

aygıtların elektriksel özellikleri üzerine kuvvetli etkisi söz konusudur. Şekil 5.98-5.104 tüm diyotlara ait 100, 200, 500 kHz, 1, 2 ve 5 MHz frekanslarda -2 ile 2 volt arasında kapasite gerilim grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden de çok net bir şekilde anlaşılacağı gibi tüm diyotlarda düşük frekanslarda kapasite değerleri frekans artarken artmaktadır. Bu durum düşük frekanslarda AC sinyalinin elektronlar tarafından takip edilebildiğini göstermektedir. Yeterince yüksek frekansta alınan kapasite- gerilim ölçümleri ara yüzeydeki yüklerin AC sinyallerini takip edemediğini göstermektedir.

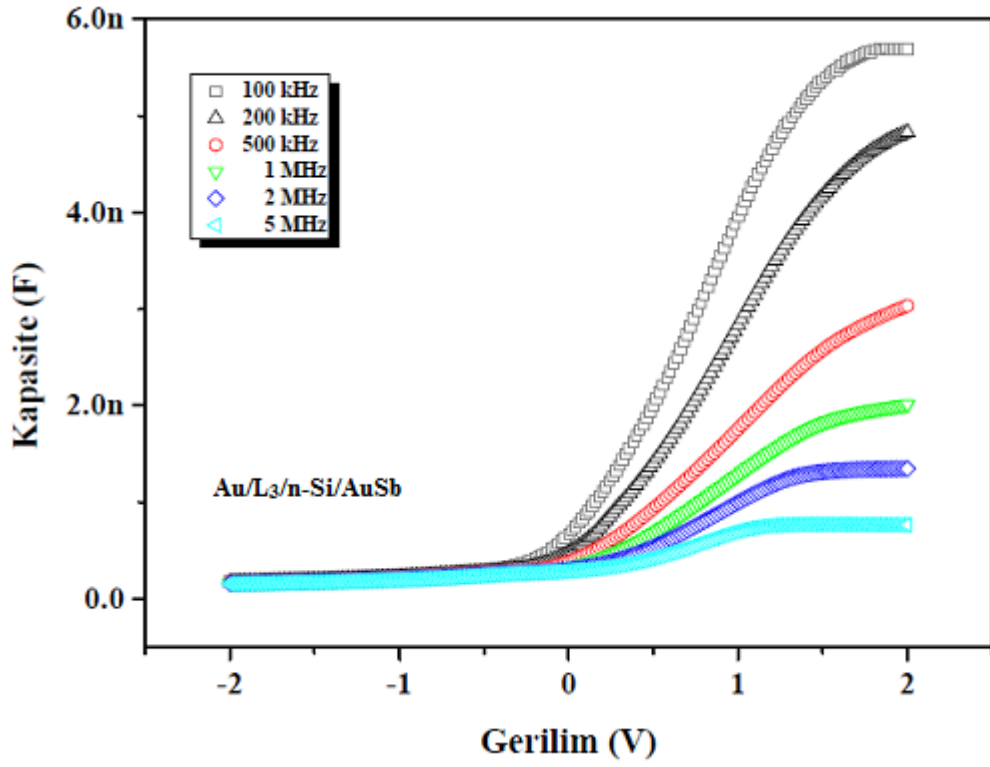
Diyotların karakteristik parametreleri ayrıca ters beslem $C^{-2}-V$ eğrilerinden de hesaplanabilir. Artan ters besleme gerilimi ile yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar geriye doğru çekilir ve tükenim bölgesinin genişliği $w+\Delta w$ kadar artar. Tükenim bölgesindeki yükte meydana gelen değişim, kapasitede bir değişime neden olur.

Ara yüzey bölge kapasitesi metal/n-Si veya metal/ara tabaka/n-Si diyotlar için (Rhoderick ve Williams 1988).

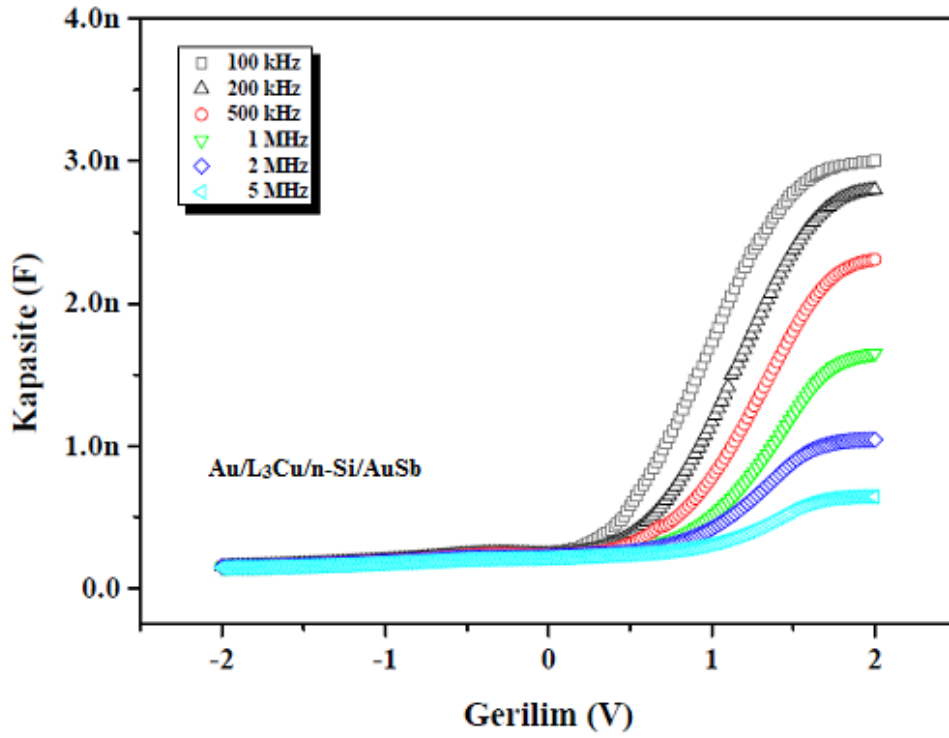
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_d + V)}{q \varepsilon_s S^2 N_d} \quad 4.11$$

verilir. Burada S diyotun etkin alanı, ε_s yarıiletkenin dielektrik sabiti, V_d ise $C^{-2}-V$ eğrisinin V eksenin kestiği yerden hesaplanan sıfır beslem difüzyon potansiyelidir. Diyota ait engel yüksekliği denklem 4.12 ile hesaplanabilir (Rhoderick ve Williams 1988).

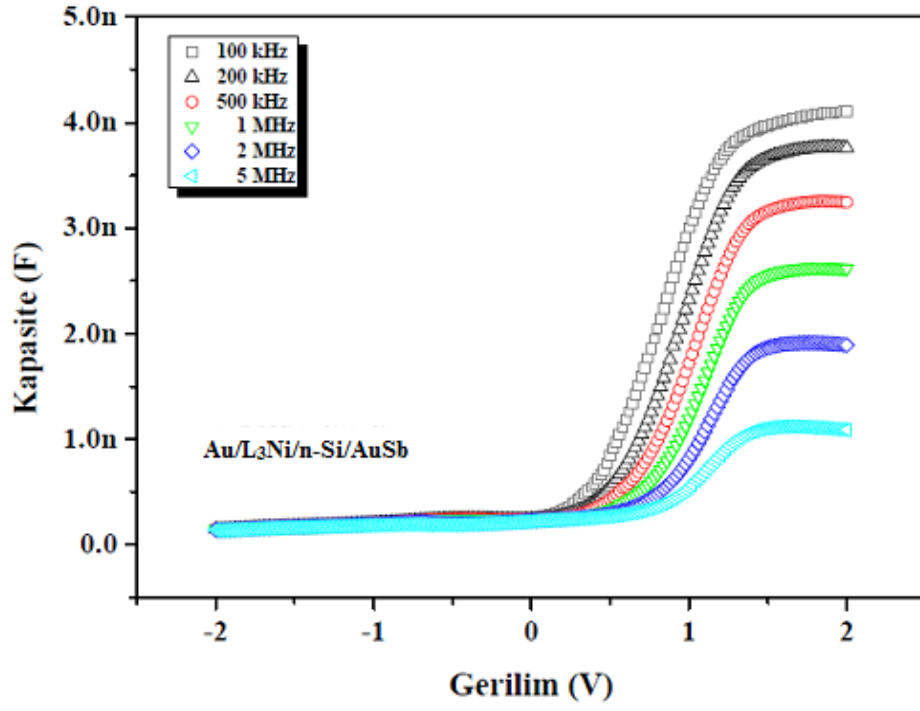
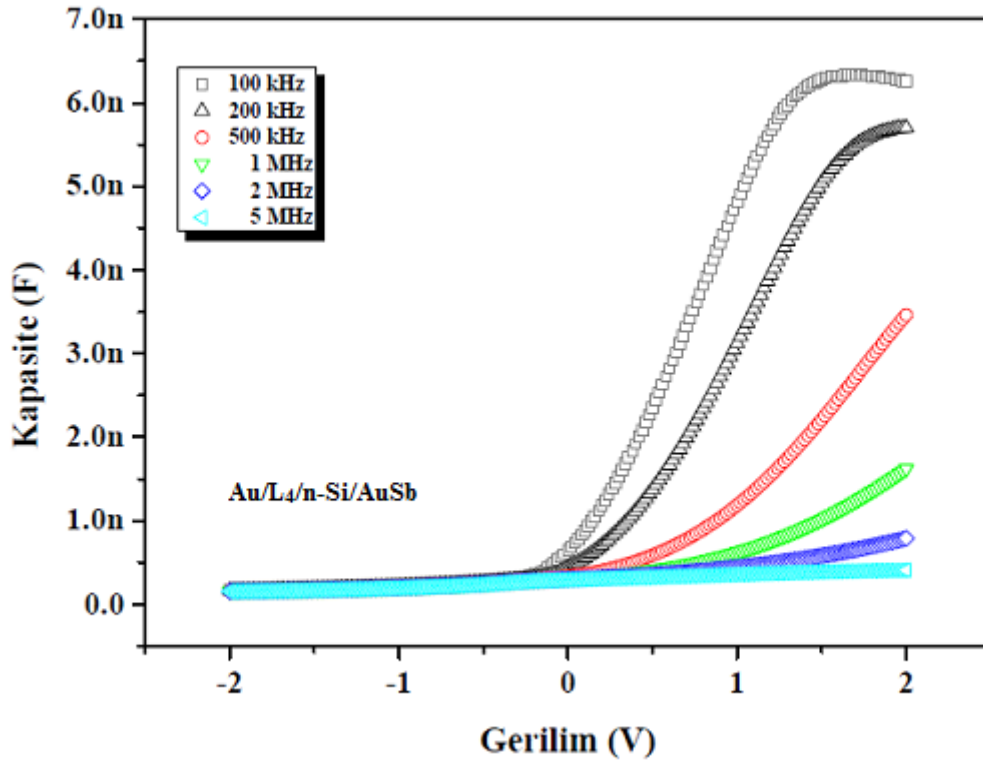
$$\phi_b(C - V) = V_d + E_f \quad 4.12$$

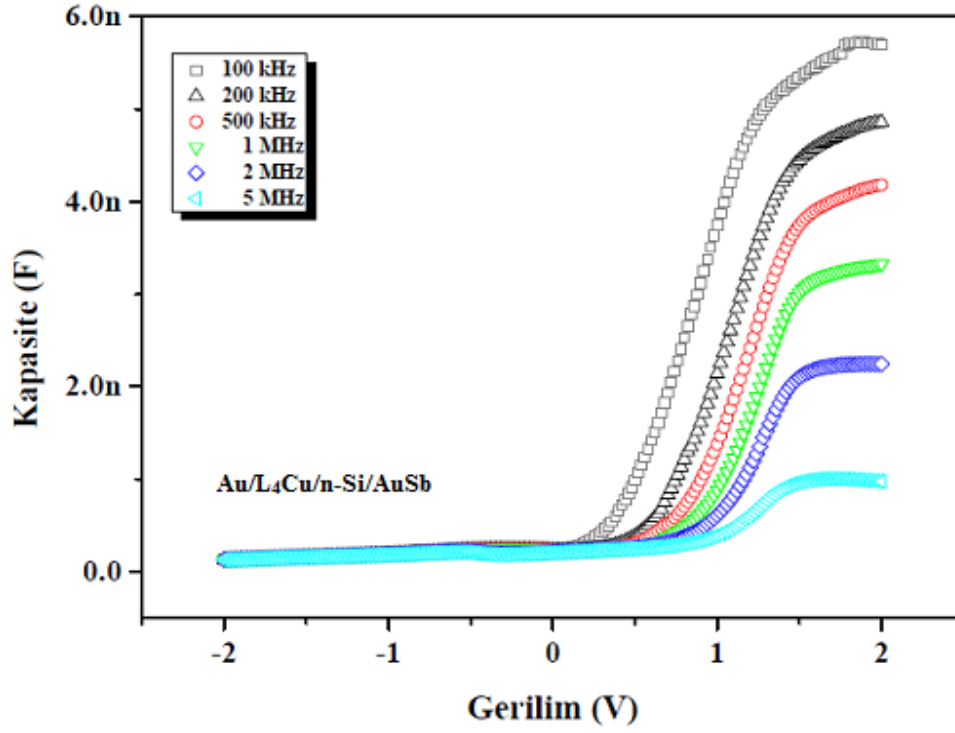


Şekil 5.98. $Au/L_3/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği

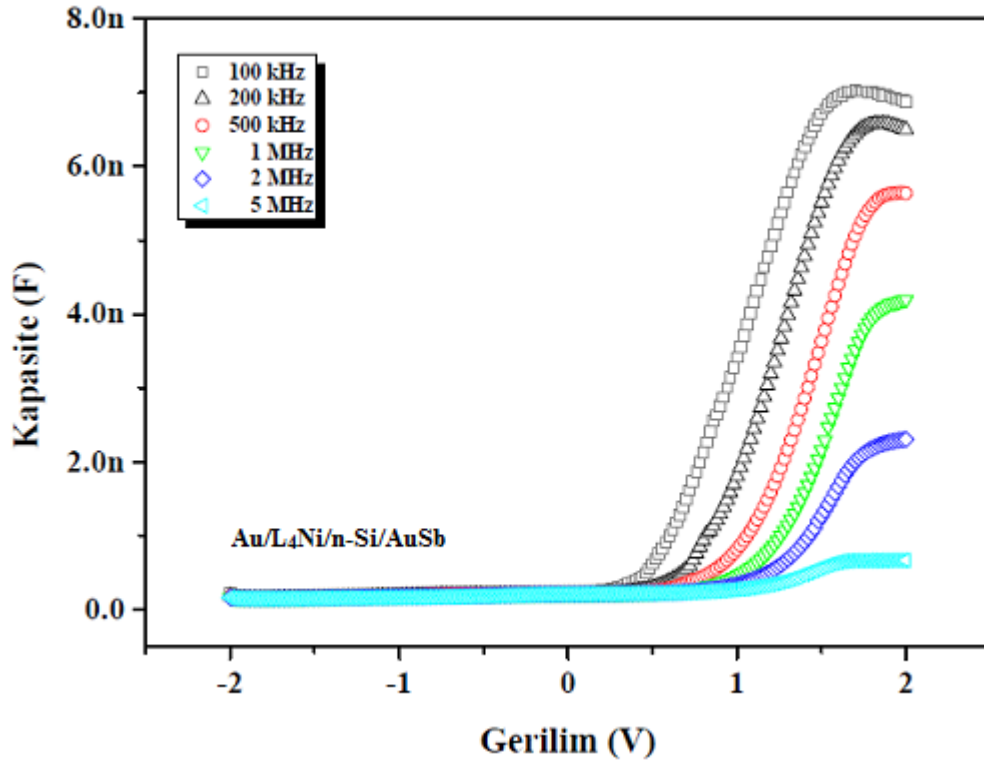


Şekil 5.99. $Au/L_3Cu/n-Si/AuSb$ diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği

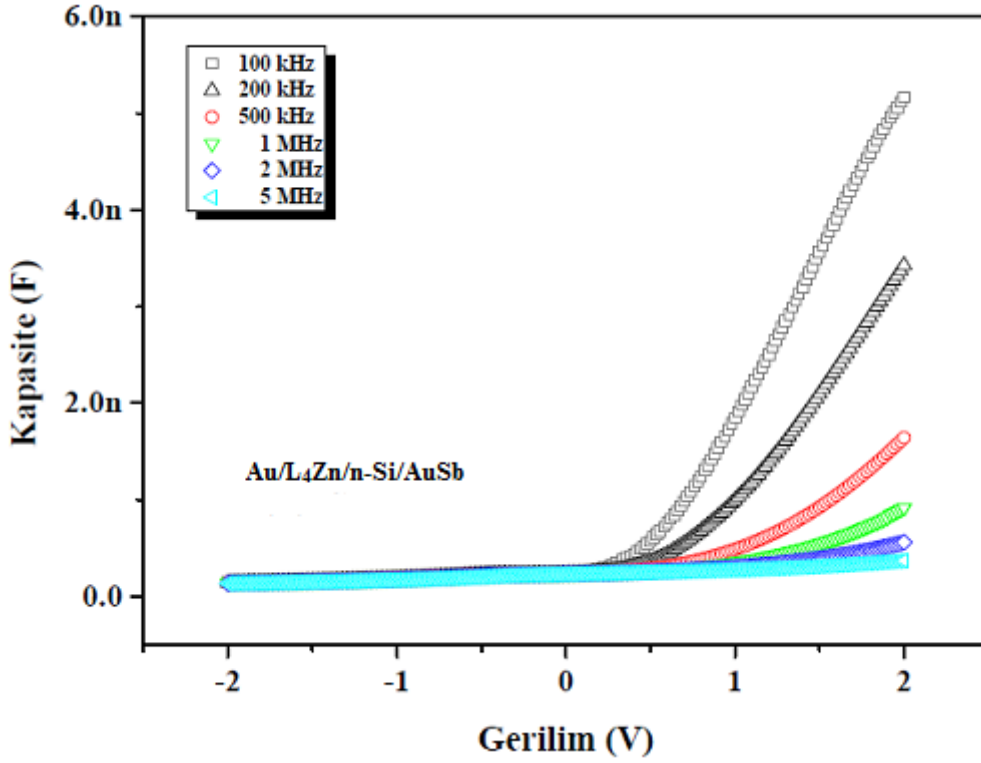
Şekil 5.100. Au/L₃Ni/n-Si/AuSb diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiğiŞekil 5.101. Au/L₄/n-Si/AuSb diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği



Şekil 5.102. Au/L₄Cu/n-Si/AuSb diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği



Şekil 5.103. Au/L₄Ni/n-Si/AuSb diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği



Şekil 5.104. Au/L₄Zn/n-Si/AuSb diyotuna ait farklı frekanslarda C-V grafiği

Burada E_f değeri n tip yarıiletkenin nötral bölgesindeki iletim bandının en düşük değeri ile Fermi seviyesi arasındaki potansiyel farktır. Çizelge 5.7’da hem $I-V$ hem de $C-V$ ölçümlerinden hesaplanan engel yüksekliklerini göstermektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi $C^{-2}-V$ eğrilerinden hesaplanan engel yüksekliği değerleri $I-V$ eğrilerinden elde edilen değerlerden genel olarak daha büyüktür. $I-V$ ve $C-V$ ölçümlerinde kullanılan yöntemlerin farklılığından dolayı aynı sonuçlar elde edilemez. Kapasite C tüketim bölgesindeki potansiyel dalgalanmaya karşı hassas değildir ve ölçülen engel yüksekliği engel yüksekliği dağılımının ortalama değeridir. Fakat ara yüzeyden geçen akım engel yüksekliğine üstel olarak bağlıdır ve ara yüzey dağılımına karşı hassastır.

Diyot	ϕ_b (<i>I-V</i>) (eV)	ϕ_b (<i>C-V</i>) (eV)	N_d (/cm ³)
Au/L₃/n-Si	0.72	0.69	1.30E+16
Au/L₃Cu/n-Si	0.74	0.89	1.14E+16
Au/L₃Ni/n-Si	0.78	0.74	1.39E+16
Au/L₄/n-Si	0.69	0.72	1.09E+15
Au/L₄Cu/n-Si	0.76	0.75	9.11E+15
Au/L₄Ni/n-Si	0.83	0.85	1.05E+16
Au/L₄Zn/n-Si	0.80	0.78	9.71E+15

Çizelge 5.7. C^2-V ve $I-V$ eğrilerinden elde edilen engel yüksekliği değerleri

5.24. Sonuç

Ligand ve komplekslerin DNA çalışmalarında çözünürlükleri iyi olmadığı için polimerik metal kompleksler dahil edilmemiştir.

DNA etkileşimleriyle ilgili birinci deneyde sadece L₁Cu kompleksi DNA'ya etki ederek ciddi hasar vermiştir. Diğer taraftan H₂O₂ varlığındaki ikinci deneyde ise L₁Cu kompleksinin DNA'ya verdiği hasar miktarı %100' e ulaşmakla beraber birinci deneyde L₂Co ve L₃ polimerik ligandının DNA'ya verdiği hasar ikinci deneydeki H₂O₂ varlığında azalmıştır. Bundan dolayı L₂Co kompleksi ve L₃ polimerik ligandının antioksidant olarak kullanılabilceği düşünülmüştür.

Sentezlenen tüm polimerler Çizelge 5.1 ve 5.2'de görüleceği gibi yarıiletken sınıfındadır. Oluşturulan diyotların $I-V$ ölçümleri sonunda doğrultucu özelliğe sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Polimerlerin AM1.5 filtreye sahip güneş simülasyonu kullanılarak 40, 60, 80 ve 100 mW/cm² yoğunluklara sahip ışık altındaki $I-V$ ölçümlerinde, ışığa karşı duyarlılık göstermişlerdir. Özellikle Au/L₄Zn/n-Si yapısının ışığa karşı daha fazla duyarlılık gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 5.4’de görüleceği gibi I_{SC} değerlerinin ışık yoğunluğuna bağlı olarak tüm diyotlarda artması diyotların fotodiyot özelliğini gösterir. Çizelge 5.5 verilerine dikkat edildiğinde ise tüm diyotların açık devre gerilimlerine sahip oldukları, L_4Zn ve L_3Cu molekülleri ile oluşturulan yapıların diğerlerine oranla daha fazla açık devre gerilimlerine sahip oldukları görülmüştür.

Tüm diyotlar arasında ışığa karşı en iyi tepki verdiği (yüksek duyarlılık, I_{SC} ve V_{OC} değerleri) görülen L_4Zn kompleksi kullanılarak 0.22 cm^2 etkin alana sahip bir güneş gözesi oluşturulmuştur. Yapının göze verimi 0.52% ve doluluk oranı ise 0.30 olarak hesaplanmıştır.

Tüm diyotlara ait $100, 200, 500 \text{ kHz}$, $1, 2$ ve 5 MHz frekanslarda -2 ile 2 volt arasındaki Şekil 5.100-5.106 kapasite gerilim grafiklerinden çok net bir şekilde anlaşılacağı gibi tüm diyotlarda düşük frekanslarda kapasite değerleri frekans artarken artmaktadır.

Elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen polimerler ile organik-inorganik heteroeklemler oluşturularak elektriksel ve fotovoltaiik aygıt üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Allan, J. R., McCloy, B. 1992. Thermal, spectral and magnetic studies of the chloro complexes of manganese, cobalt, nickel and copper with 3-pyridinealdoxime. **Thermochim Acta**, 211 : 85-91.
- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., Walter, P. 2002. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, New York.
- Ansell, B.A., 1982. **ADIS Health Science Pres.**, 186.
- Aslanoğlu, M. 1997. The Application of Electroanalytical Methods to The Measurement of Metal Complex –Nucleic Acid Interactions. Doktora. Newcastle Üniversitesi, İngiltere, 202.
- Ay,P.2010.Azo-Naringenin Bileşiğinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Yüksek Lisans, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 85.
- Bayar, M. 2005. Naringenin (4',5,7-trihidroksi flavanon) 'in Alüminyum (III) ve Demir (II) ile Oluşturdukları Komplekslerin Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Olarak Tayini. Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 78.
- Baysal, B. 1981. *Polimer Kimyası Cilt 1*. O.D.T.Ü., 33, Ankara.
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L. 2002. *Biochemistry*, 5th edition. W. H. Freeman and Company, New York.
- Bhatt, V.D., Ray, A. 1998.Synthesis, characterization and electrical conductivity of polyesters, polyamides and doped polymers. **Synthetic metals**, 92 (2) : 115-120
- Bilaloğlu, G. V., Harmandar, M. 1997. *Flavonoidler*.Aktif, 382, İstanbul.
- Boylestad, R.L., Nashelsky, L., Monnsen, F.J.1998. *Electronic Devices and Circuit Theory*. Upper Saddle River, New Jersey Columbus, Ohio, Prentice Hall,
- Cakar, M., Temirci, C., Turut, A. 2004. The Schottky barrier height of the rectifying Cu/pyronine-B/p-Si, Au/pyronine-B/p-Si, Sn/pyronine-B/p-Si and Al/pyronine-B/p-Si contacts. **Synthetic Met.**, 142: 177-80.
- Champe, P.C., Harvey, R.A. 1998. *Biochemistry Lippincott's Illustrated Reviews*. J.B. Lippincott Company, Philadelphia.
- Chen, P.-K., Shen, X.-Q., Ge, C.-Y., Kou, J.-F., Zhang, H.-Y., Hou, H.-W., and Zhu, Y.2006. A Novel 1-D Stacking Z-Type Supramolecular Complex, [Ni(sphs)(iz)] . EtOH (sphs54-(N-Salicylaldehyde Schiff Base) Benzeneformylhydrazone-N'-salicylaldehyde, İz=5 Imidazole), Constructed by Hydrogen Bonds. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 36 (8) :603–607
- Cheung, S., Cheung, N.1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. **Appl Phys Lett.**, 49 (2) : 85-7.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Jr., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J.,ve ark. 1977.Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters.**, 39(17) : 1098-101.

- Cianga, I., Ivanoiu, M. 2006. Synthesis of poly(Schiff base)s by organometallic processes. **European Polymer Journal**, 42 (8): 1922–1933
- Colinge, J.P. 2002.C.A.C. Physics of Semiconductor Devices. Kluwer Academic Publishers,Dordrecht
- Costmanga J., Vargas J., Latorre, R., Alvarado, A., Mena, G. 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. **Coordination Chemistry Reviews**, 119 : 67-88
- Cowley, A.M., Sze, S.M. 1965.Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. **J Appl Phys**, 36(10) : 3212-20.
- Çanakçı, D., Tunç, M., Mart, H. and Serin, S. 2007. New soluble azophenol polymers prepared by oxidative polycondensation. **Polymer International**, 56 (12):1537–1543
- Cakar, M., Temirci, C., Turut, A. 2004.The Schottky barrier height of the rectifying Cu/pyronline-B/p-Si, Au/pyronine-B/p-Si, Sn/pyronine-B/p-Si and Al/pyronine-B/p-Si contacts. **Synthetic Met.**, 142(1-3): 177-80.
- Çetiner, A. 2005. 8-Hidroksikinaldinin Yükseltgen Polimerizasyonu. Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 66.
- Çiğdem, Emine. 2005. Nişastanın alfa, beta-Doymamış Monomerlerle Modifikasyonu ile Aşı Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 103.
- Deligönül, N. 2006. Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobial ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 66.
- Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A., Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. **Synthetic Metals**, 100 (2) : 187–193
- Eichhorn,G.L. ve Shin, Y.A.1968. Interaction of metal ions with polynucleotides and related compounds. XII. The relative effect of various metal ions on DNA helicity.**J. Am. Chem. Soc.**, 90(26): 7323–7328
- El-Nahass, M.M., Abd-El-Rahman, K.F., Farag, A.A.M., Darwish, A.A.A. 2005.Photovoltaic properties of NiPc/p-Si (organic/inorganic) heterojunctions. **Organic Electronics**, 6 : 129-36.
- Eren, O. 2006.Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri. Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 78.
- Erdik, E.1993.Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler.Gazi Büro Kitabevi,532, Ankara
- Ergüzel, E.T. 2006. Quercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon)'in Bakır (II) ve Çinko (II) Komplekslerinin Kararlılık Sabitlerinin Tayini. Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 86.

Farag, A.A.M., El-Shazly, E.A.A., Abdel Rafea, M., A. Ibrahim. 2009. Optical, electrical and photovoltaic characteristics of organic semiconductor based on oxazine/n-Si heterojunction. **Solar Energy Materials & Solar Cells.**, 93(10): 1853–9.

Farag, A.A.M., Fadel, M. 2012. Optical absorption and dispersion analysis of nanocrystalline perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride film prepared by dipcoating and its optoelectronic application. **Optics & Laser Technology.**, In Press.

Fessenden, R.J. 1990. Uyar, T. Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimesi. Güneş Kitapevi, s 610-629, Ankara.

Gaffar, M.A., Abu El-Fadl, A., Bin Anooz, S. 2003. Electron irradiation-induced effects on optical spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4 \cdot x \text{Sr}^{2+}$ single crystals. **Crystal Research and Technology**, 38 (1) : 83-93.

Gama, A., Flores-Lopez, L., Aguirre, G., Parra-Hake, M., Somanathan, R., J. Walsh, P. 2002. Steric effects in the design of chiral Schiff base–titanium complexes: new catalysts for asymmetric trimethylsilylcyanation of aldehydes. **Tetrahedron: Asymmetry**, 13(2) : 149-154

Ghosh, T., Bhattacharya, S., Das, A., Mukherjee, G., Drew, M. G.B. 2005. Synthesis, structure and solution chemistry of mixed-ligand oxovanadium(IV) and oxovanadium (V) complexes incorporating tridentate ONO donor hydrazone ligands. **Inorganica Chimica Acta**, 358 (4): 989–996

Gökoğlu, E., Seferoğlu, Z., Akbay, Nuriye. 2009. Nükleik Asitlerin Tayininde Kullanılabilecek Yeni Floresant Uçların Sentezlenmesi ve Etkileşimlerin Spektroflormetrik Yöntemle İncelenmesi. 109T391 nolu TÜBİTAK projesi, 85, Ankara.

Gray, J.L. 2003. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. S. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England

Green, D.W.E. 1992. Magnitude Corrections for Atmospheric Extinction. **International Comet Quarterly**, 14: 55–9.

Gregory, S., et al. 2006. The DNA sequence and biological annotation of human chromosome 1. **Nature**, 441 (7091): 315–21.

Gullu, O., Turut, A. 2008. Photovoltaic and electronic properties of quercetin/p-InP solar cells. **Sol Energ Mat Sol C.**, 92(10): 1205-10.

Gullu, O., Asubay, S., Biber, M., Kilicoglu, T., Turut, A. 2010. Electrical properties of safranin T/p-Si organic/inorganic semiconductor devices. **Eur Phys J-Appl Phys**, 50(1) :10401

Gullu, O. 2010. Ultrahigh (100%) barrier modification of n-InP Schottky diode by DNA biopolymer nanofilms. **Microelectron Eng.**, 87(4): 648-51.

Gup, R., Kırkan, B. 2005. Synthesis and spectroscopic studies of copper(II) and nickel(II) complexes containing hydrazone ligands and heterocyclic coligand. **Spectrochimica Acta Part A**, 62 (4-5) : 1188–1195

- Gupta, K.C., Abdulkadir, H.K., Chand, S. 2003. Synthesis of polymer anchored *N,N'*-bis(3-allylsalicylidene)-*o*-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 202 : 253–268
- Gupta, K.C. and Sutar, A.K. 2007. Polymer Supported Schiff Base Complexes of Iron(III), Cobalt(II) and Nickel(II) Ions and their Catalytic Activity in Oxidation of Phenol and Cyclohexene. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 44(11) : 1171-1185
- Hantz, E., Larue, V., Ladam, P., Le Moyec, L., Gouyette, C., Dinh, T.H. 2001. Solution conformation of an RNA-DNA hybrid duplex containing a pyrimidine RNA strand and a purine DNA strand (1). **International journal of biological macromolecules**, 28 (4) : 273-84
- Hazari, P.P., Pandey, A.K., Chaturvedi, S., Tiwari, A.K., Chandna, S., Dwarakanath, B.S., Mishra, A.K. 2012. Synthesis of oxovanadium(IV) Schiff base complexes derived from C-substituted diamines and pyridoxal-5-phosphate as antitumor agents. **Chem Biol Drug Des**, 79(2): 223-34
- Heeger, A.J. 2001. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 40(14) : 2591-611.
- Hong, M., Yin, H.-D., Chen, S.-W., Wang, D.-Q. 2010. Synthesis and structural characterization of organotin(IV) compounds derived from the self-assembly of hydrazone Schiff base series and various alkyltin salts. **Journal of Organometallic Chemistry**, 695(5) : 653–662
- Hummelen, J.C., Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Padinger, F., Fromherz, T. 2000. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells.
- İlhan, S. 2006. Çeşitli Makrosiklik Schiff Bazlarının ve Template Etki ile Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 214.
- Kahraman, A. Serteser, M. Köken, T. 2002. **Flavonoidler. The Medical Journal of Kocatepe**, (3): 1-8.
- Kampen, T.U., Park, S., Zahn, D.R.T. 2002. Barrier height engineering of Ag/GaAs(100) Schottky contacts by a thin organic interlayer. **Applied Surface Science**, 190(1-4): 461-466
- Karaca, F. 2010. Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 79.
- Karakaplan, M. 2008. Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 116.
- Kaya, İ., Yıldız, M., Koyuncu, S. 2002. The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. **Synthetic Metals**, 128 (3) : 267–272
- Kaya, İ., Baycan, F. 2007. Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes. **Synthetic Metals**, 157 : 659–669

- Kazancı, A. 2010. Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 122.
- Kilicoglu, T. 2008. Effect of an organic compound (Methyl Red) interfacial layer on the calculation of characteristic parameters of an Al/Methyl Red/p-Si sandwich Schottky barrier diode. **Thin Solid Films**, 516(6): 967-70.
- Kilicoglu, T., Ocak, Y.S. 2011. Electrical and photovoltaic properties of an organic-inorganic heterojunction based on a BODIPY dye. **Microelectron Eng.**, 88(2): 150-4.
- Kim, NH., Kang, JH.2006. Oxidative damage of DNA induced by the cytochrome C and hydrogen peroxide system. **J Biochem Mol Biol**, 39: 452-6
- Kittel, C. 1996. Katihal Fiziğine Giriş. Güven, İstanbul,
- Klauk, H. 2006. Organic Transistors. Weinheim, Wiley-Vch Verlag GmbH&Co. KGaA,
- Koça, S. 2003. Oligo-N-2-amino-3-hidroksipridin ve onun Schiff bazı oligomerlerinin optimum reaksiyon şartları ve termal özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale,72
- Koça, S. 2009. İmin İçeren Oligomer Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Fiziksel Özellikleri. Doktora, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 198.
- Li,Y.-h., Yang, Z.-y. and Wang, B.-d. 2006. Synthesis, characterization and the antioxidative activity of zinc(II), copper(II) and nickel(II) Schiff-base complexes. **Transition Metal Chemistry**, 31(4):598–602
- Li, Y.-h., Wang, B.-d., Yang, Z.-y.2007. Infrared and DNA-binding on ultraviolet and fluorescence spectra of new copper and zinc complexes with a naringenin Schiff-base ligand. **Spectrochimica Acta Part A**, 67 (2) : 395–401
- Li, T.-R., Yang, Z.-Y., and Wang, B.-D. 2007.Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of Naringenin Schiff Base and Its Cu(II), Ni(II), Zn(II) Complexes. **Chem. Pharm. Bull.**, 55(1) 26-28.
- Li,Y., Yang, Z.-y., and Li, T.-r. 2008. Synthesis, Characterization, Antioxidative Activity and DNA Binding Properties of the Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) Complexes with 1,2-Di(4'-iminonaringenin)ethane. **Chem. Pharm. Bull.**, 56(11) 1528-1534.
- Li, Y., Yang, Z.-y.2009. DNA binding affinity and antioxidative activity of copper(II) and zinc(II) complexes with a novel hesperetin Schiff base ligand. **Inorganica Chimica Acta**, 362(13): 4823–4831
- Li, Y., Yang, Z.Y., Wang, M.F..2009. Synthesis, characterization, DNA binding properties and antioxidant activity of Ln(III) complexes with hesperetin-4-one-(benzoyl) hydrazone. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 44(11): 4585–4595
- Liu, Y.-c., Yang, Z.-y. 2009. Crystal structures, antioxidation and DNA binding properties of Yb(III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde and four aroylhydrazines. **Biometals**, 22 (5) :733–751

Lehninger, A.L., Nelson, D.L., Cox, M.M.2000. Principles of Biochemistry. Worth Publishers, New York.

Măluțan, T., Pui, A., Măluțan, C., Tătaru, L., Humelnicu, D.2008. A Fluorescence Emission, FT-IR and UV-VIS Absorption Study of the Some Uranium (VI) Schiff Bases Complexes. **Journal of Fluorescence**, 18 (3-4) :707–713

Mandelkern, M., Elias, J. G., Eden, D., Donald, M. 1981. The dimensions of DNA in solution. **Crothers Journal of Molecular Biology**, 152(1) :153-61

Marrington, R., Dafforn, T.R., Halsall, D.J., Rodger, A.2004. Micro-volume couette flow sample orientation for absorbance and fluorescence linear dichroism. **Biophysical Journal**, 87(3):2002-2012

Markham, K.R.1982. Techniques of Flavanoid Identification. Academic Pres, London,

Mart, H. 2002. Oksidatif polikondensasyon metoduyla yeni tip oligomerlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 97

Moll, J.L., Tanenbaum, M., Goldey, J.M., Holonyak, N. 1956. p-n-p-n Transistor Switches. **Proceedings of the IRE.**, 44(9): 1174–82

Murthy, A.S.N., Reddy, A.R. 1981. Proc Indian Acad. Chem. Sci. 90, 519.

Ngan, N. K., Lo, K. M., Wong, C. S. R. 2011. Synthesis, structure studies and electrochemistry of molybdenum(VI) Schiff base complexes in the presence of different donor solvent molecules. **Polyhedron**, 30 (17) : 2922–2932

Ocak, Y.S., Kulakci, M., Kilicoglu, T., Turan, R., Akkilic, K. 2009. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of a Sn/Methylene Blue/p-Si Schottky diode. **Synthetic Met.**, 159 (15-16): 1603-7.

Ocak, Y.S., Ebeoglu, M.A., Topal, G., Kilicoglu, T. 2010. Temperature dependent electrical characteristics of an organic-inorganic heterojunction obtained from a novel organometal Mn complex. **Physica B.**, 405 (9): 2329-33.

O'Regan, B., Gratzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, 353(6346): 737-40.

Özbülbül, A. 2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 108.

Özelcanat, Ç. 2008. Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 77.

Öztürk, N.S. 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Pankove, J. 1975. Optical Process in Semiconductors. , Dover Publications, Inc, New York,

- Paşa, S., 2010. Tiyo Schiff Bazları ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkilerinin İncelenmesi ve Diyot Uygulamaları. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 176.
- Pabo, C., Sauer, R. 1984. Protein-DNA recognition. **Annual Review of Biochemistry**, 53(1): 293–321
- Patai, S. 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Wiley, s 47,238, New York.
- Pretsch, E., Bühlman, P., Badertscher, M. 2009. Structure Determination of Organic Compounds. Springer, 431, Berlin.
- Rajendran, A., Nair, B.U. 2006. Unprecedented dual binding behaviour of acridine group of dye: A combined experimental and theoretical investigation for the development of anticancer chemotherapeutic agents. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, 1760(12):1794
- Raman, N., Kulandaisamy, A. and Thangaraja, C. 2003. Redox and antimicrobial studies of transition metal (II) tetradentate Schiff base complexes. **Transition Metal Chemistry**, 28(1):29-36
- Ravanat, J.L., Guicherd, P., Tuce, Z., Cadet, J. 1999. Simultaneous determination of five oxidative DNA lesions in human urine. **Chemical Research in Toxicology**, 12 (9) : 802-8
- Richards, A.D., Rodgers, A. 2007. Synthetic metallomolecules as agents for the control of DNA structure. **Chemical Society Reviews**, 36 (3) : 471-483.
- Rhoderick, E.H., Williams, R. 1988. Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press Oxford
- Russel, Peter. 2001. *iGenetics*. Benjamin Cummings, New York
- Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saglam, M., Cimilli, F.E., Turut, A. 2004. Experimental determination of the laterally homogeneous barrier height of Au/n-Si Schottky barrier diodes. **Physica B.**, 348(1-4): 397-403.
- Sallomi, I.J., Shaheen, A.J. 1994. Complexes of hydrazide Schiff bases. **Transition Metal Chemistry**, 19(3):275-276
- Sara, F. A., Ola, A. El-G., Gaber, A. El-R. 2011. Synthesis, spectroscopic characterization and thermal behavior of metal complexes formed with N⁷-(1-(4-hydroxyphenyl)ethylidene)-2-oxo-2-(phenylamino) acetohydrazide (H₃OPAH). **Spectrochimica Acta Part A**, 83(1) : 17– 27
- Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F. 1992. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, 258 (5087): 1474-6.
- Selvi, C., Nartop, D. 2012. Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 95 : 165–171
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen über Salicinderivate. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 150 (2) : 193-200.

Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 16: 578-80.

Shirakawa, H. 2001. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, 40 (14) : 2574-80.

Shockley, W. 1950. Introductory Theory of Conductivity and Hall Effect. D. Van Nostrand Co. Inc, Princeton, New Jersey

Sığa, F. 2011. Yeni Polimerik Ligandlı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkisi ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 134.

Simionescu, C. I., Grigoras, M., Cianga, I. and Olaru, N. 1998. Synthesis of new conjugated polymers with Schiff base structure containing pyrrolyl and naphthalene moieties and HMO study of the monomers reactivity. **European Polymer Journal**, 34 (7) : 891-898.

Sivakumar, R., Reena, V., Ananthi, N., Babu, M., Anandan, S., Velmathi, S.2010. Colorimetric and fluorescence sensing of fluoride anions with potential salicylaldehyde based schiff base receptors. **Spectrochimica Acta Part A**, 75 (3) : 1146–1151

Shaikh, S.A., ve Jayaram, B. DNA Drug Interaction. www.scfbio-iitd.res.in/doc/preddicta.pdf. Erişim tarihi : 08.07.2011

Skauge, T. 2006. Antibacterial and Anticancer Drugs –Interaction with DNA. Doktora. Bergen Üniversitesi, Norveç, 74.

Sze, S., Kwok, K.Ng.1981. Metal-Semiconductor Contacts. **Physics of Semiconductor Devices**, 2 : 245-311.

Tanrısever, T. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/temel_kavramlar.htm. Erişim tarihi : 10.09.2011

Tarafder, M.T.H., Mihail, M.A.L. 1986. Novel Peroxy Complexes of Zirkonium Containing Organic Ligands. **Inorganic Chemistry**, 25:2265-2268

Temel, H., Pasa, S., Ocak, Y.S., Yilmaz, I., Demir, S., Ozdemir, I. 2012. Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of N₂S₂O₂ thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic–inorganic hybrid devices. **Synthetic Metals**, 161(23-24):2765

Temel, H., Ziyadanogulları, B., Aydın, I., Aydın, F. 2005. Synthesis, spectroscopic and thermodynamic studies of new transition metal complexes with , '-bis(2-hydroxynaphthalin-1-carbaldehyde)-1,2-bis(-aminophenoxy)ethane and their determination by spectrophotometric methods. **Journal of Coordination Chemistry**, 58(14):1177-1185

Teraoka, I. 2002. Polymer Solutions An Introduction To Physical Properties. John Wiley & Sons, Inc., 349, New York.

Top, B., R., 2004 Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bitirme Tezi 45s (yayınlanmış)

Topuzoğulları, M. 2006. Polianyonların Bovin Serum Albumin ile Karışımlarının Dört Dedektörlü Moleküler Eleme Kromatografisi Yöntemiyle Analizi. Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 97.

Ünver, H. ve Hayvalı, Z. 2010. Synthesis, spectroscopic studies and structures of square-planar nickel (II) and copper (II) complexes derived from 2-[(Z)-[furan-2-ylmethyl] imino] methyl]-6-methoxyphenol. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 75(2):782-788

Vearey-Roberts, A., Evans, D. 2005. Modification of GaAs Schottky diodes by thin organic interlayers. **Appl Phys Lett.**, 86(7): 072105.

Wang, B.-d., Yang, Z.-Y., and Wang, Y. 2005. Synthesis, Characterization and Antioxidative Activities of the Naringenin Schiff-Base and its Complexes with Some Rare Earth Elements. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, 35 (7):533–539

Wang, B.-d., Yang, Z.-Y., Wang, Q., Caib, T.-k., and Crewdson, P. 2006. Synthesis, characterization, cytotoxic activities, and DNA-binding properties of the La(III) complex with Naringenin Schiff-base. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 14 (6) : 1880–1888

Wang, B.-d., Yang, Z.-Y., Qin, D.-d., Chen, Z.-N. 2008. Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA-binding properties of the Ln(III) complexes with ethylenediiminobi(6-hydroxychromone-3-carbaldehyde) Schiff-base. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 194 (1) : 49–58

Wei, Y., Ning, G., Hai-Qian, Z., Jian-Guo, W., Yi-Hong, W., Wesche, K.D. 2004. Microarray preparation based on oxidation of agarose-gel and subsequent enzyme immunoassay. Sensors and actuators. **B, Chemical**, 98(1) : 83-91

Wing, R., Drew, H., Takano, T., Broka, C., Tanaka, S., Itakura, K., Dickerson, R. 1980. Crystal structure analysis of a complete turn of B-DNA. **Nature**, 287 (5784): 755–8

Xu, Z.-H., Chen, F.-J., Xi, P.-X., Liu, X.-H., Zeng, Z.-Z. 2008. Synthesis, characterization, and DNA-binding properties of the cobalt(II) and nickel(II) complexes with salicylaldehyde 2-phenylquinoline-4-carboylhydrazone. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 196 (1) : 77–83

Yakovchuk, P., Protozanova, E., Frank-Kamenetskii, M.D. 2006. Base-stacking and base-pairing contributions into thermal stability of the DNA double helix. **Nucleic Acids Res**, 34(2): 564–74.

Yakuphanoglu, F. 2007. Electronic and photovoltaic properties of Al/p-Si/copper phthalocyanine photodiode junction barrier. **Sol Energ Mat Sol C.**, 91(13): 1182-6.

Yakuphanoglu, F. 2007. Photovoltaic properties of hybrid organic/inorganic semiconductor photodiode. **Synthetic Met.**, 157(21): 859-62.

Yakuphanoglu, F., Ocak, Y.S., Kilicoglu, T., Farooq, W.A. 2011. Interface control and photovoltaic properties of n-type silicon/metal junction by organic dye. **Microelectron Eng.**, 88(9): 2951-4.

Ziel, A.V. 1968. Solid State Physical Electronics, 2nd Edn.,New Jersey, Prentice Hall,

Zhao, L. Q.C., C. Li, G. 2007. Shi Solar Energy. **Materials & Solar Cells**, 91 : 1811–5.

Zhou, J., Wang, L.-f., Wang, J.-y., Tang, N. 2001. Synthesis, characterization, antioxidative and antitumor activities of solid quercetin rare earth(III) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 83 (1) : 41–48

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : METİN ATLAN

Doğum Yeri : SUR/DİYARBAKIR

Doğum Tarihi: 05.11.1982

Medeni Hali : BEKAR

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl) :

Lise : ZİYA GÖKALP LİSESİ/1996-1999

Lisans : DİCLE ÜNİVERSİTESİ/2000-2005

Yüksek Lisans : DİCLE ÜNİVERSİTESİ/2009-2012

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : KİMYA ÖĞRETMENİ, PETROL LİSESİ/
2010-...

Çalıştığı Projeler : 110 T 332 Nolu TÜBİTAK PROJESİ