

T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI SCHİFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra FINDIK KURT

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

KİMYA  
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2018

Her Hakkı Saklıdır.

### Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER danışmanlığında, Kübra FINDIK KURT tarafından hazırlanan bu çalışma 02.08.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora Tezi olarak kabul oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa ARIK

İmza: 

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sümeyra TUNA YILDIRIM

İmza: 

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 24 / 10 / 2018 tarih ve 32/...5..... nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Paşa YALÇIN

Enstitü Müdürü

### **Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası**

“Bazı Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.  
02.08.2018

**Kübra FINDIK KURT**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAZI SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra FINDIK KURT

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

Bu çalışmada 3,5-dibromosalisilaldehit ve 5-hidroksisalisilaldehit ile o-aminifenol'ün reaksiyonundan yeni Schiff bazı ligandı [3,5-dibromosalisiliden-o-aminifenol ( $L^1H$ )] ve [5-hidroksisalisiliden-o-aminifenol ( $L^3H$ )] sentezlenmiştir. Bu Schiff bazı ligandı ile Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) asetatları reaksiyona sokularak 3 farklı kompleksi mutlak EtOH' de sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin yapıları, elemental analiz, IR,  $^1H$ -NMR, manyetik süsseptibilite,  $^{13}C$ -NMR ve termogravimetrik analiz (TGA) ile aydınlatılmıştır.

Ayrıca  $L^1H$ ,  $L^3H$  ligandları ve  $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$ ,  $Cd(L^3)_2$ ,  $Ni(L^3)_2$ ,  $Zn(L^3)_2$  komplekslerinin Sodyum Dimetil Sülfoksit (DMSO) ortamında fotofiziksel özellikleri, UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve durgun hal floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ligandlar ve komplekslerinin fotofiziksel parametreleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

**2018, 60 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Fotofizik, Geçiş metal kompleksleri, İmin bileşikleri, Schiff bazları

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF SOME SCHIFF BASE METAL COMPLEXES

Kübra FINDIK KURT

Erzincan Binali Yıldırım University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Burcu Meryem BEŞER

In this study, new Schiff base [3, 5-dibrominesalicylidene-o-aminophenol ( $L^1H$ )] and [5-hydroxysalicylidene-o-aminophenol ( $L^3H$ )] have been synthesized by the reaction of aromatic aldehyde, 3,5-dibrominesalicylaldehyde and 5-hydroxysalicylaldehyde, with o-aminophenol. Using this ligand, 3 different complexes of Cd(II), Ni(II) and Zn(II) in acetate forms have been synthesized in pure EtOH. Schiff base obtained has been characterized by their elemental analyses, IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, magnetic susceptibility and thermogravimetric analyses (TGA).

In addition to, the photophysical properties of  $L^1H$ ,  $L^3H$  ligands and  $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$ ,  $Cd(L^3)_2$ ,  $Ni(L^3)_2$ ,  $Zn(L^3)_2$  complexes in Sodium Dimethyl Sulfoxide (DMSO) environment have examined via UV-Visible absorption spectroscopy and steady state fluorescence spectroscopy techniques. The photophysical parameters of the ligand and its complexes in the studied systems have been calculated. The obtained results were discussed.

**2018, 60 Pages**

**Keywords** Imine compounds, Photophysic, Schiff bases, Transition metal complex

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her anında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı saygıdeğer danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sümeyra TUNA YILDIRIM'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının bir kısmını oluşturan floresans ömür ölçümleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için laboratuvar ve cihaz imkânı sağlayan Sayın Prof. Dr. Yavuz Onganer'e teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hayatımın her anında desteklerini esirgemeyen aileme ve eşime minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Kübra FINDIK KURT

Ağustos, 2018

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>8</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>15</b>
3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler .....	15
3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar .....	15
3.3. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi.....	16
3.3.1. Schiff bazı ligandının sentezinde kullanılan o-aminofenolün bazı özellikleri .....	16
3.3.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	17
3.3.3. 3,5-dibromosalisiliden-o-aminofenol (L <sup>1</sup> H) ligandının sentezi.....	18
3.3.4. Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi .....	18
3.3.5. Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	19
3.3.6. Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi .....	20
3.3.7. 5-Hidroksisalisiliden-o-aminofenol (L <sup>3</sup> H) ligandının sentezi .....	21
3.3.8. Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi .....	22
3.3.9. Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	22
3.3.10. Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi .....	23
3.4. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	25
3.4.1. Numunelerin hazırlanması.....	25
3.4.2. Floresans spektroskopisi tekniği .....	25
3.4.3. Stokes kayması .....	27
3.4.4. Kuantum veriminin hesaplanması .....	27
3.4.5. Floresans ömrünün belirlenmesi.....	28
3.4.6. Işımasız proseslerin incelenmesi .....	29
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>30</b>
4.1. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu .....	30

4.1.1. L <sup>1</sup> H ligandı ve komplekslerinin karakterizasyonu .....	30
4.1.2. L <sup>3</sup> H ligandı ve komplekslerinin karakterizasyonu .....	37
4.2. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>51</b>
KAYNAKLAR .....	53
EKLER.....	59
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	61





## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Transaminaz tepkimesi .....	2
Şekil 1.2. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi .....	4
Şekil 1.3. Jablonski diyagramı .....	5
Şekil 3.1. 2-Aminofenol .....	16
Şekil 3.2. 2-Aminofenol'ün IR spektrumu .....	16
Şekil 3.3. Schiff bazlarının oluşum mekanizması .....	17
Şekil 3.4. Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu .....	17
Şekil 3.5. 3,5-Dibromsalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>1</sup> H) .....	18
Şekil 3.6. Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	19
Şekil 3.7. Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	20
Şekil 3.8. Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	21
Şekil 3.9. 5-Hidroksisalisiliden- <i>o</i> -aminofenol (L <sup>3</sup> H) .....	21
Şekil 3.10. Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	22
Şekil 3.11. Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	23
Şekil 3.12. Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksi .....	24
Şekil 3.13. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi .....	26
Şekil 3.14. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi .....	27
Şekil 4.1. L <sup>1</sup> H Ligandı .....	30
Şekil 4.2. L <sup>1</sup> H Ligandının Komplekleri (M(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ) (M: Cd, Ni, Zn) .....	30
Şekil 4.3. [L <sup>1</sup> H] ligandının IR spektrumu .....	31
Şekil 4.4. [Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	33
Şekil 4.5. [Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	33
Şekil 4.6. [Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	34
Şekil 4.7. [L <sup>1</sup> H] ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	35
Şekil 4.8. [L <sup>1</sup> H] ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	36
Şekil 4.9. [L <sup>1</sup> H] ligandının komplekslerinin TGA termogramları .....	37
Şekil 4.10. L <sup>3</sup> H Ligandı .....	37
Şekil 4.11. L <sup>3</sup> H Ligandının Komplekleri (M(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ) (M: Cd, Ni, Zn) .....	38
Şekil 4.12. [L <sup>3</sup> H] ligandının IR spektrumu .....	38
Şekil 4.13. [Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	40
Şekil 4.14. [Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	40
Şekil 4.15. [Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu .....	41

Şekil 4.16. [L <sup>3</sup> H] ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	41
Şekil 4.17. [L <sup>3</sup> H] ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	42
Şekil 4.18. [L <sup>3</sup> H] ligandının komplekslerinin TGA termogramları.....	43
Şekil 4.19. L <sup>1</sup> H ve Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksleri için alınan absorban spektrumları.....	44
Şekil 4.20. L <sup>1</sup> H ve Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> kompleksleri için alınan floresans spektrumları.....	45
Şekil 4.21. L <sup>3</sup> H ve Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksleri için alınan absorban spektrumları.....	45
Şekil 4.22. L <sup>3</sup> H ve Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> kompleksleri için alınan floresans spektrumları.....	46



## TABLolar LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 3.1. Çalışılacak Maddeler ve Konsantrasyonlar .....	25
Tablo 4.1. [L <sup>1</sup> H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	31
Tablo 4.2. [L <sup>3</sup> H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri.....	32
Tablo 4.3. [L <sup>1</sup> H] ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	34
Tablo 4.4. [L <sup>1</sup> H] ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri.....	35
Tablo 4.5. [L <sup>3</sup> H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri.....	38
Tablo 4.6. [L <sup>3</sup> H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri.....	40
Tablo 4.7. [L <sup>3</sup> H] ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	42
Tablo 4.8. [L <sup>3</sup> H] ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri.....	42
Tablo 4.9. L <sup>1</sup> H ve Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> komplekslerine ait Stokes kayması değerleri.....	46
Tablo 4.10. L <sup>3</sup> H ve Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> komplekslerine ait Stokes kayması değerleri.....	47
Tablo 4.11. L <sup>1</sup> H ve Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> komplekslerine ait fotofiziksel parametreler.....	48
Tablo 4.12. L <sup>3</sup> H ve Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> , Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> komplekslerine ait fotofiziksel parametreler.....	48

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$A$	Absorbans
$D_r$	Referansın Düzeltilmiş Floresans Spektrumu Altındaki Alanı
$D_s$	Numunenin Düzeltilmiş Floresans Spektrumu Altındaki Alanı
$h\nu$	Uyarma Enerjisi
$k_{nr}$	Işımasız Hız Sabiti
$k_r$	Işımalı Hız Sabiti
$n_r$	Referans Çözücüsünün Kırılma İndisi
$n_s$	Numune Çözücüsünün Kırılma İndisi
$OD_r$	Referansın Uyarılma Dalga Boyunda Ölçülen Optik Yoğunluğu
$OD_s$	Numunenin Uyarılma Dalga Boyunda Ölçülen Optik Yoğunluğu
$S_o$	Singlet Temel Hal
$S_1$	Birinci Singlet Uyarılmış Hal
$S_2$	İkinci Singlet Uyarılmış Hal
$T_1$	Birinci Triplet Uyarılmış Hal
$\rightarrow$	Elektrik Alan Vektörü
$\vec{E}$	
$\vec{M}$	Manyetik Alan Vektörü
$\epsilon$	Molar Absorptivite Katsayısı
$\Phi_f$	Floresans Kuantum Verimi
$\Phi_r$	Referansın Floresans Kuantum Verimi
$\Phi_s$	Numunenin Floresans Kuantum Verimi
$\tau_f$	Floresans Ömrü
$\bar{\nu}$	Dalga sayısı
$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$	Stokes Kayması
$\lambda_{amax}$	Absorpsiyon Spektrum Bant Maksimumu
$\lambda_{fmax}$	Floresans Spektrum Bant Maksimumu
$\chi^2$	Kikare
$\mu_{eff}$	Efektiv manyetik moment
$\sigma$	Delta

## Kısaltmalar

AcO	Asetat
CDCl <sub>3</sub>	Dötero kloroform
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	Dötero dimetil sülfoksit
EtOH	Etil alkol
<sup>1</sup> H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfirik Asit
IR	Infrared spektroskopisi
L <sup>1</sup> H	3,5-Dibromosalisiliden-o-aminofenol
L <sup>3</sup> H	5-Hidroksisalisiliden-o-aminofenol
L	Ligand
M	Metal
M(L <sup>1</sup> )	Metal- L <sup>1</sup> H ligandı
M(L <sup>3</sup> )	Metal- L <sup>3</sup> H ligandı
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ

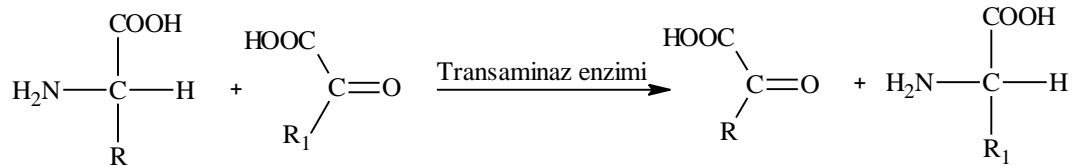
Schiff bazları, koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucunda oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır. Schiff bazları ligandlarının sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Blaschek vd., 1977; Black ve Hartson, 1973). Günümüzde alifatik ve aromatik aminlerin salisilaldehit ve türevleri ile oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genellikle geçiş metalleri ile altılı halka sistemlerini oluşturan alifatik ve aromatik aminler ile yapılmıştır. Bunun sebebi ise çok kolay reaksiyona girmeleridir (Manassen, 1970). Schiff bazları ve onun metal komplekslerinin günlük hayatımızdaki yeri ve önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Özellikle  $N_2O_2$  dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarında önemli rol oynamıştır (Aly vd., 1989). Bu ilginin nedeni Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur (Harwood, 1996). Ayrıca bazı Schiff bazlarının kompleksleri daha değişik uygulama alanları bulmaktadır. Platin komplekslerinin anti-tümör aktivite göstermesi (Kudukjaworska, 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması (Chen vd., 1989), Mangan ve Rutenyum komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi (Al-Quadawi ve Salman, 2002), demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması (Aly vd., 1989) gibi örnekler verilebilir.

İlk defa H. Schiff tarafından birincil aminlerle ( $R-NH_2$ ) ketonal ve aldehitlerin reaksiyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (imin) ( $RCH=NR$ ) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri araştırılmıştır (Özkar ve Tunalı, 1999; Morley, 1977). Schiff bazı oluşumunda en sık kullanılan karbonil bileşikleri; pridoksal, salisilaldehit,  $\beta$ -diketonlar, *o*-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, fenonlar, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve pirüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler,

aminoprinler ve amino asitlerdir (Forman, 1964). Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir.

Schiff bazlarının stereoizomerlerinin arasında çok az enerji farkı bulunur. Bu nedenle bazı istisnalar dışında izole edilebilmesi zordur. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise (oksim ve hidrazondaki gibi) elektronegatif grubun azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi, polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltır ve böyle stereoizomerler izole edilebilirler (Karabağ ve Yazıcı, 1988). Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermedikleri için kararlıdır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubundan protonunun ayrılması sonucu hidrojen üzerindeki eksi yük anyonik bir uç oluşturur. Bu anyonik uç yani fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla rezonansa girer ve halkayı elektronca zengin hale getirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron verici veya çekici sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu etki bir elektron çifti bulunan azot üzerindeki negatif yük birikimini açıklar (Akkuş, 1999).

Azometin bileşiğinin kararlılığı azot atomuna bağlı sübstitüentin elektronegatifliği ile orantılı olarak artmaktadır. Schiff bazları düşük pH aralıklarında hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiğine ayrılırlar. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin, biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. Bu yüzden Schiff bazlarının en önemli biyolojik aktivitesi aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür.  $\alpha$ -Aminoasitler proteinlerin sentezinde görev alırlar. Yiyeceklerin gerekli miktarda aminoasiti içermemesi ve zorunlu miktardaki aminoasitin alınmaması durumunda organizma ihtiyaç fazlası bir aminoasiti transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür (Fessenden ve Fessenden, 1992).



Şekil 1.1. Transaminaz tepkimesi

Schiff bazlarının kullanım alanları oldukça geniştir. Bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar madde üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer

üretimi ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli alanlarda kendisine yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Bunun sebebi biyolojik ve yapısal önemleridir (Helmut, 1976; Bush, 1967; Patai, 1970; Cahil ve Metzler, 1980). Ayrıca Salisilaldehit ile aril ve alkil aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-Ar ve N-R salisiliden aminler pridoksal ve B<sub>1</sub> vitaminlerinin yapısının aydınlatılması için uygun bir modeldir (Murthy ve Reddy, 1981). Schiff bazları kemoterapik özelliği ve biyolojik aktiviteleri sebebiyle ilaç sanayinde ve endüstride de kullanılmaktadırlar. Bu aktiviteleri ise eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden de çok geniş farmakolojik aktivite gösterirler (Karabağ ve Yazıcı, 1988; Ansell, 1982). Schiff bazlarının renkli ve saydam katılar olmaları özelliği sayesinde boya endüstrisinde de kullanılabilirler. Bunun yanı sıra parfüm ve ilaç endüstrisinde yer bulmaktadırlar. Schiff bazları sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak da kullanılırlar (Burger, 1973; Cankurtaran vd., 1997). Ayrıca elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Kesin erime noktalarına sahip olmaları nedeni ile karbonil bileşiklerinin tanınmasında, metallere kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeni ile de metal miktarlarının tayini için kullanılmaktadırlar.

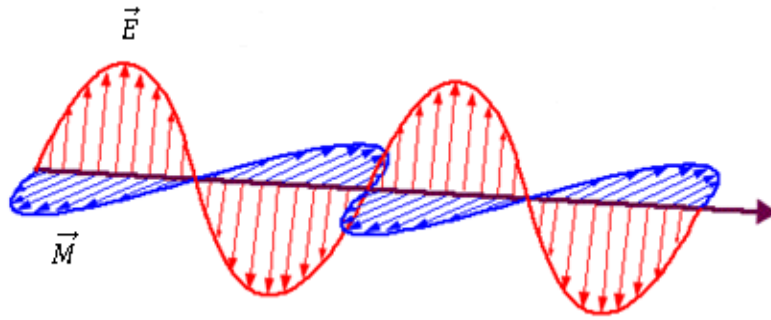
Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça fazla önem taşımaktadırlar. Gerek organizmadaki önemli  $\alpha$ -amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazlarının metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, antikanser ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diaminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır (Gabaric vd., 1993).

Biyolojik sistemlerde önemi olan Schiff bazlarından en çok bilineni Salen'dir. Salisilideniminato kobalt(II) bileşiğinin farklı şartlarda N<sub>2</sub>O ile verdiği reaksiyonlar incelendiğinde, monomer oksijenin katıldığı yeni bir Co-Salen kompleksi elde edilebilir. Salisilaldehit ile 2-sübstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazları ve Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> iyonlarını içeren metal şelatlarının antiülser ve antitümör etki gösterdiği bilinmektedir (Mohan vd., 1990). Antitümör aktivite sıralaması komplekslerde şu şekildedir: Ni > Cu > Zn > Co (Karabağ ve Yazıcı, 1988). Salisilaldehit'in L-alanin, L-asparagin ve L-histidin ile oluşturduğu Schiff bazları ve onun Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Sn<sup>+4</sup>



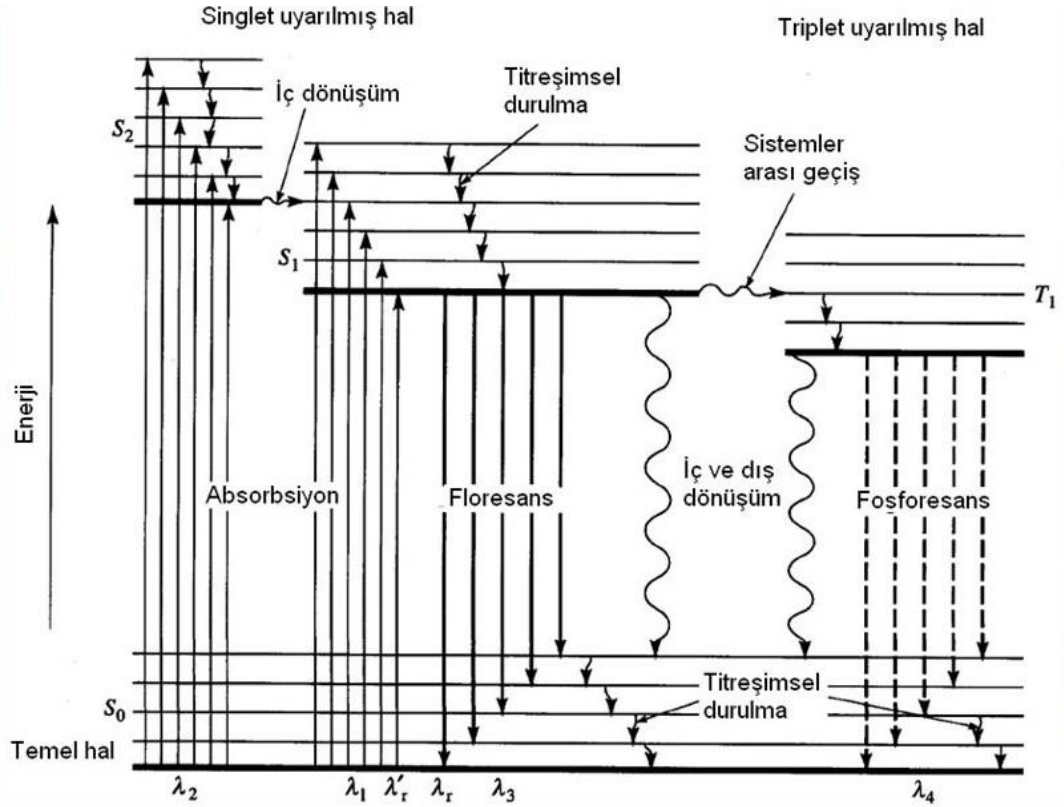
komplekslerinin DNA ile etkileşmesi sonucunda potansiyel antitümör ajanları olduğu belirlenmiştir. Bu etki incelendiğinde bağlanma sabitleri ve antineoplastik oran arasında bir paralellik olduğu gözlemlenmiştir (Cheng vd., 1993). Birçok Schiff bazı metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerindeki etkileri bilinmektedir. Bunlardan; 2-klorobenzaldehit ve glisinden türeyen  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  komplekslerinin antifungal aktivitelerini ölçen testlerin sonucunda bu bileşiklerin *gypseum*, *floccosum*, *canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları saptanmıştır (Huang vd., 1994).

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olayları, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak tanımlar. Spektroskopik yöntemlerin temelini elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi; atom veya moleküllerin dönme, titreşim hareketlerine ve elektronik olarak uyarılması gibi olaylar oluşturmaktadır. Elektromanyetik radyasyon, belli bir enerjiye sahip ve sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden bir ışığa şeklidir (Skoog vd., 1998). Elektromanyetik radyasyonun dalga özelliğinin yanı sıra tanecik özelliği de vardır. Elektromanyetik radyasyon, birbirlerine dik elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektöründen oluşmaktadır. EM Radyasyonunun temsili gösterimi Şekil 1.2' de verilmiştir.



**Şekil 1.2.** Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Bir molekülün dipol momentinin elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile etkileşmesi sonucu, o molekülün uyarılmış hali meydana gelir. Bu esnada temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans (değerlik) elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda oluşabilecek prosesler Şekil 1.3'de verilen Jablonski diyagramı ile gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Jablonski diyagramı

Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu ile bir üst elektronik enerji seviyesine uyarılan molekülün kararlı hali olan temel haline dönebilmesi için iki fotofiziksel yol mümkündür. Bunlardan ilki ışımsız geçişlerdir ve bu sistemler aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak vermektedirler. İkincisi ise ışımlı geçişlerdir ve bu geçişler floresans ve fosforesans olarak adlandırılırlar. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder.

Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan elektronik geçiş absorpsiyon adı verilir. Singlet temel halden singlet uyarılmış hale geçiş, spin bakımından izinli bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlali söz konusu değildir. Bu basamak aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$S_0 + h\nu \rightarrow S_1 \quad (1.1)$$

Bu denklemde bulunan  $S_0$  singlet temel hali,  $S_1$  birinci singlet uyarılmış hali ve  $h\nu$  ise uyarma enerjisini temsil etmektedir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde formülize edilir. Bu formülde  $\epsilon$ , molar absorpsiyon katsayısını simgeler ve elektronik geçişin

şiddeti hakkında bilgi verir. Singlet-singlet absorpsiyonu olarak da adlandırılır. Çok hızlı gerçekleşen bir prostestir ve yaklaşık  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşmektedir.

Floresans: Singlet uyarılmış halde bulunan bir sistemin enerjisini ışıma yaparak kaybetmesi sonucunda temel hale geçişe floresans adı verilir.

$$S_1 \rightarrow S_0 + hv' \quad (1.2)$$

Bu denklemde gösterilen  $hv'$  sistem singlet temel hale dönerken dışarıya ışıma olarak verdiği enerjidir. Bu enerjinin büyüklüğü aynı sistemi uyarmak için kullanılan uyarılma enerjisinden küçüktür.  $hv' < hv$  şeklinde gösterilir. Fakat bu iki enerji birbirine eşit de olabilir bu durum  $hv' = hv$  şeklinde gösterilir ve sistem aldığı enerjii hiçbir kayıp olmaksızın geri ışıma yaparak verir. Bu durum *rezonans floresans* olarak adlandırılır. Floresans olayı absorpsiyon olayına göre daha yavaş süreli gerçekleşir ve bu süre yaklaşık  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  saniyelik bir zaman aralığına denk gelir.

Fosforesans: Bu sistemlerde triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışımali bir şekilde geçiş vardır. Bu geçiş sırasında elektronun spininde bir değişiklik meydana gelmektedir. Meydana gelen bu olay fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiş olmakla birlikte, triplet-singlet emisyon basamağı olarak da isimlendirilebilir.

$$T_1 \rightarrow S_0 + hv'' \quad (1.3)$$

Fosforesans enerji bakımından floresanstan daha düşük enerjilidir ve  $hv'' < hv' < hv$  şeklinde bir sıralama yapılabilir. Uyarılmış triplet enerji seviyeleri genellikle singlet uyarılmış haller üzerinden oluşmaktadır. Zaman bakımından ise fosforesans, floresanstan daha uzun sürelidir ve yaklaşık olarak  $10^{-6}$ -1 saniye zaman aralığında gerçekleşmektedir.

İç dönüşüm: Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir.

$$S_2 \rightarrow S_1 + \text{ısı} \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Bu olay aynı elektronik haller arasında ışımsız bir enerji kaybı olarak da ifade edilebilir ve relaksasyon basamağı olarak da adlandırılabilir. İç dönüşüm olayı zamansal olarak genelde  $10^{-11}$ - $10^{-9}$  saniyelik bir zaman aralığında meydana gelir.

İç dönüşüm olayı eğer elektronun transfer olacağı elektronik enerji seviyeleri birbirine yakınsa ya da bu enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri çakışıyor ise bu durumda gerçekleşir. Bazen de şekil 1.2’de gösterildiği gibi sistem singlet uyarılmış halden ( $S_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) ışımaz geçebilir. Bu elektronik haller arasındaki geçiş de iç dönüşüm olarak isimlendirilir. Bu prosesin denklemi,



şeklindedir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak kaybeder. Fakat bu şekilde bir ısı transferi, sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur.

Sistemler arası geçiş: Bu proses ışımaz olarak gerçekleşir ve gerçekte spin bakımından yasaklanmış bir geçiş şeklindedir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden ( $S_1$ ) triplet uyarılmış hale ( $T_1$ ) geçerken elektronun spini değişmektedir. Bu prosesin gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bununla birlikte moleküler yapıda bulunan ağır metaller de triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri kompleks halinde bulundurlar. Bu da triplet uyarılmış halin oluşmasını tetiklemektedir. Bu proses denklemi,



şeklinde gösterilir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  saniye aralığında gerçekleşir (Lakowicz 1983). Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden ( $T_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) olan geçiştir. Bu olayın denklemi



şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer  $S_1 \rightarrow T_1$  geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Sistem genellikle ışımaz elektronik bir geçiş olan fosforesans tercih eder.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu tez çalışmasında yapılacak çalışmaya benzer bir çalışma ML tipi triazin bazı içeren bir bileşik ile yapılmıştır. ML tipi triazin bazı ligandından 4,6bis(5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol-amino)2-fenilamino-1,3,5-triazin (BMTDT)' nin üç dişli kompleksleri sentezlenmiştir. Şelatların yapısını aydınlatmak için mikroanalitik veriler, manyetik duyarlılık ölçümleri, IR, <sup>1</sup>H NMR, UV-vis, kütle ve EPR teknikleri kullanılmıştır. Elektronik absorpsiyon spektrumu ve manyetik duyarlılık ölçümleri metal kompleksinin kare piramidal geometriye sahip olduğunu göstermiştir. Bakır (II) kompleksinin elektrokimyasal davranışı siklik voltametri ile incelenmiştir. Sentezlenmiş tüm bileşiklerin karakteristik özelliklerinden dolayı potansiyel fotoaktif madde olarak kullanılabilirleri sonucuna varılmıştır. (Shanmugakala vd., 2012)

8-asetil-7-hidroksiumarin ve P-fenilendiaminden türetilmiş Schiff bazının mononükleer Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) metal kompleksleri hazırlanmış ve mikroanalitik, kütle, UV-vis, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ESR ile karakterize edilmiş, iletkenlik ve floresans çalışmaları yapılmıştır. DMSO ortamında ölçülen düşük molar iletkenlik değerleri, komplekslerin non-elektrolit olduklarını göstermiştir. Çalışılan katı komplekslerin yapıları IR, elektronik ve ESR spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmış, Zn(II) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral geometride; Cd(II) kompleksi tetrahedral geometride; Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinin ise kare düzlemsel geometride olduğu belirlenmiştir. Cu(II) kompleksinin ESR spektrumu DMSO ortamında 298 ve 150 K de ölçülmüş ve Cu(II)'nin karakteristik özellikleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar mononükleer yapıyı desteklemiştir. Schiff bazının fotoluminesans özellik sergilemesi  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin baskın olduğu şekilde açıklanmıştır. (Aazam vd., 2010)

Bir araştırmada N-aminoprimidin-2-tion'dan yeni Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve fotoluminesans özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ligand ve ligandın metal kompleksleri IR, UV-Vis, API-ES, NMR, floresans ve manyetik süsebtibilite ölçümleri gibi elementel analiz ve spektroskopik çalışmalarla karakterize edilmiştir. Ligand ve oluşturduğu metal kompleksleri mor ötesi ışığın altında yoğun emisyonuna neden olmuştur. Ligand ve komplekslerinin fotoluminesans kuantum verimi ve yaşam ömrü hesaplanmış, ligandın fotoluminesans kuantum verimi %36, yaşam ömrü ise 3.40 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca metal komplekslerinin çeşitli metallere kompleksleştikten sonra fotoluminesans yoğunluklarının ve kuantum verimlerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Oluşan bu yeni komplekslerin ise elektrolüminesans cihazlar için organik emisyon materyali olarak kullanılabilmesi anlaşılmıştır. (Önal vd., 2011)

Başka bir çalışmada ise DNA yapısı ve dinamiklerinde floresan prob olarak kullanılacak uzun yaşam ömrüne sahip yeni radyum komplekslerinin sentezi ve fotofiziksel karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Bu floresans ligandları 1-aminopiren ligandının kompleksleridir. Elementel analiz sonuçları ile bu komplekslerin yapısal karakterizasyonu elde edilmiştir. Kompleksler için floresans spektrumları standart metodlarla kaydedilmiş ve floresans yaşam ömürleri pulse tekniğine dayalı azot lazer lifetime cihazı ile ölçülmüştür. Solvent olarak metanol kullanılmış ve komplekslerin yaşam ömrü değerleri 1-aminopiren ligandından daha düşük olarak ölçülmüştür. Bu düşük yaşam ömrünün sebebi ise hem komplekslerin karakteristik spektrumlarının frekans bölgesi hem de 1-aminopiren ligandının elektronik yapısı açısından merkez metal ile kompleksleşmesidir. (Franklin, 1997)

Basit bir Schiff baz bileşiği olan 2-((sikloheksilimino)-metil)-naftalin-1-ol Ganguly ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Bileşiğin düşük emisyon verimini açıklayabilmek amacıyla imin reseptör ucundan naftalin florofor kısmına foton kaynaklı elektron transferi gerçekleştirilmiştir. Bir kemosensör olarak işlev görme ihtimali olan bileşiğin Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonları için seçiciliğinin yanı sıra gözle görülür derecede özellik göstermesinden dolayı dikkat çekici olmuştur. Floresans artışının ardında foton kaynaklı elektron transfer mekanizmasının pertürbasyonunun olduğu düşünülmüş ve bu iki iyonun seçiciliğinin ise oldukça güçlü bağ etkileşimlerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Özellikle bileşiğin kemosensör aktivitesinin kayda değer derecede olması bahsi geçen geçiş metal iyonlarının basit ve etkili bir sentetik prosedürle mikromolar konsantrasyon seviyesinin altında (teşhis sınırı sırasıyla 2.74 ve 2.27 ppm) belirlenebilmesiyle ilgilidir. (Ganguly vd., 2015)

Singh ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada Schiff bazlı floresans bileşik olan N,N-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin (LH<sub>2</sub>) sentezlenmiş ve Zn<sup>2+</sup> kemoselektif sensör olarak değerlendirilmiştir. LH<sub>2</sub>'nin etanol çözeltisine Zn<sup>2+</sup> eklendiğinde floresans yoğunluğunda belirgin bir artış gözlemlenmiş ve bu artış bileşiğin spektrumunda kırmızıya

kayması ile sonuçlanmıştır. Ayrıca LH<sub>2</sub> diğer yaygın alkali, toprak alkali ve geçiş metali iyonları ile ya tepkime vermemiş ya da minimum spektral değişiklikler göstermiştir. Bu kemosenör özellikle Zn<sup>2+</sup> yı Cd<sup>2+</sup> dan ayırt edebilmiştir. Serbest Schiff baz ligandı LH<sub>2</sub> ve LH<sub>2</sub>-Zn<sup>2+</sup> kompleksi ile ilgili floresan çalışmalar kuantum veriminin kuvvetli bir şekilde arttığını ortaya çıkarmıştır. Stokiyometrik oran ve bağlanma sabiti 1:1 stokiyometriyi veren Benesi-Hildebrand denklemi kullanılarak değerlendirilmiş, Job's analizlerine dayanan 1:1 oranlı oluşumu desteklemiştir. (Singh vd., 2014)

Farklı bakır(II) ve çinko(II) Schiff baz komplekslerinin tavuk yumurtası beyazındaki lizozim (HEWL) üzerine yapısal etkileri kararlı hal ve zamana bağlı absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelenmiştir. N<sub>4</sub> donör atomları ile Schiff baz ligandları hem hidrofobik hem de hidrofilik etkileşimler göstermiş, ancak N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donör atomlara sahip ligandlarla sadece hidrofilik etkileşim gerçekleşmiştir. Her bir Schiff baz ligand tipi ile Cu<sup>2+</sup> dan Ni<sup>2+</sup> ya metal iyonlarının değişimi hidrofilik veya hidrofobik etkileşim olasılığını artırmış, bu da HEWL ve metal kompleksleri arasındaki bağlanma afinitesinin düzenlenmesindeki önemini artırmıştır. Foto uyarım lazer analiz çalışmalarında gözlenen triplet hale karşılık gelen N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donör sisteminden ziyade N<sub>4</sub> donör sistem ve Cu<sup>2+</sup> iyonlarının yerine de Ni<sup>2+</sup> iyonlarını içeren kompleksler, sistemler arası geçiş olasılığını artırır. Elde edilen veriler ilaç-protein etkileşimlerinde, bakır kompleksleri ile karşılaştırıldığında nikel komplekslerinin farklı seçiciliklerle HEWL'e karşı daha iyi bağlanma afinitesi gösterdiği sonucunu ortaya koymuştur. (Seth vd., 2015)

2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grupları taşıyan tetra sübstitüye simetrik metali ftalosiyanimler (kobalt, çinko ve bakır) sentezlenmiştir. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi ile 4-nitroftalonitril reaksiyonu sonucunda 4-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril oluşturulmuştur. n-hekzanol içinde 1,8-diazabisiklo[5,4,0]unde7-en (DBU) varlığında ftalonitril bileşiği ve metal tuzlarından (CoCl<sub>2</sub> ve Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) mikrodalga ışını kullanılarak Co ve Zn ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Cu ftalonitril ise n-hekzanol içinde DBU varlığında 160 °C de bakır (II) klorür ve ftalonitril türevinin ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Ortaya çıkan ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp kimyasal ve spektroskopik analiz metodları kullanılarak karakterize edilmiştir. Çinko (II) ftalosiyanim bileşiğinin elektronik absorpsiyon ve floresans kuantum verimleri de dahil fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Komplekslerin floresansı DMF' de incelenmiş ve en etkili kuençırın benzokinon olduğu anlaşılmıştır. (Yenilmez vd., 2013)

(E)-7-(((8-hidroksikinolin-2-il)metilen)amino)-4-metil-2H-kromen-2-on (HMC) isimli kumarin içeren Schiff bazının fotofiziksel özellikleri, farklı çözücülerde değişen polaritelerine bağlı olarak absorpsiyon, floresans ve zamana bağlı floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. HMC' nin baskın fotofiziksel özellikleri uyarılmış haldeki molekül içi yük transferi (ICT) sırasındaki emisyonundan kaynaklanmaktadır. Molekül Orbital (MO) diyagramlarından elde edilen veriler molekülün 8'-hidroksikinolin kısmından kumarin kısmına yük transferinin olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle düşük polariteli çözücülerde molekülün floresans kuantum verimleri düşük değer alırken, apolar çözücülerde radyasyonsuz geçiş hız sabitleri kayda değer derecede yüksek değer aldığı belirlenmiştir. HMC' nin hem fosforesans emisyonu hem de fosforesans yaşam ömrü de 77 K de dondurulmuş matriks üzerinde kaydedilmiştir. (Ghosh vd., 2017)

Castro ve arkadaşları tarafından iki yeni piren kemosensörü ( $L_1$  ve  $L_2$ ) sentezlenip, karakterize edilmiş ve bu kemosensörlerin metal katyonlara ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$ ) karşı duyarlılıkları absorpsiyon ve floresans (durgun hal ve zamana bağlı) spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İki serbest ligandın absorpsiyon spektrumunu tek bant gösterirken emisyon spektrumu iki bant göstermiştir. Bunun monomer ve dimerlerin emisyonundan kaynaklandığı düşünölmüştür. Hem durgun hal hem de zamana bağlı floresans verilerinden bu dimerin iki piren biriminin etkileşimini içerdığı sonucuna varılmıştır, fakat floresans durulma esnasında artan bir bileşen bulunmaması dinamik ekzimerin varlığını ortadan kaldırmıştır.  $L_1$  için; zamana bağlı floresans ölçüm sonuçları metal iyon ( $Pb^{2+}$ ) eklendiğinde çift üstel hale gelen tek bileşen olduğunu göstermiştir. Metal iyonu ilave edildikten sonra meydana gelen bu bant değişimleri oluşturulan yeni kompleksin (metal iyonu ve ligand içeren) gerçek şeklini yansıtmaktadır. Hierarchical Cluster Analiz (HCA) ve Principal Component Analiz (PCA) methodlarıyla gerçekteştirilen spektroskopik ve fotofiziksel veriler ışığında hem  $L_1$  hem de  $L_2$  ligandlarının  $Ag^+$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarını diğer metal iyonlarından ayırt edebildiği ve  $L_2$  ligandının  $Pb^{2+}$  iyonuna karşı daha yüksek algılama yeteneği sergilediği sonucuna varılmıştır. (Castro vd., 2016)



Bu araştırmada yeni bir Schiff baz bileşiği olan 2-[(naftalin-1-il-metilimino)-metil]-naftalin-1-ol (2N1YMN10) sentezlenmiş ve <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. 2N1YMN10 bileşiğinin fotofiziğinin spektral olarak çözümlenmesi absorpsiyon, emisyon ve zamana bağlı emisyon teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. İmin reseptör parçasından naftalin florofor kısmına foton kaynaklı elektron transferi gerçekleşmiş ve bununla bağlantılı olarak bileşiğin floresans veriminde önemli ölçüde düşüş gözlemlenmiştir. Daha sonra florofor-reseptör etkileşiminin geçiş metali iyonu tarafından uyarılmış modülasyonu için yapılan deneyde ise 2N1YMN10 bileşiğinin Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonları için seçici olarak floresensör işlevi görmesi ihtimalini ortaya çıkarmıştır. Bu iki metal iyonun seçiciliği oldukça güçlü bağ etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Tüm bu özelliklerinden dolayı sentezlenen bu bileşik; Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonları için seçiciliği, radyometrik algılama potansiyeli, Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonlarının tespiti için kalibrasyon eğrisi oluşturabilmesi, basit bir sentetik yol olması, önerilen foton kaynaklı elektron transfer mekanizmasındaki reseptör birimi olarak bir imin azotunun işlevini kontrol edebilmesi ve özellikle kemoterapötik özelliğinden dolayı oldukça dikkat çekicidir. (Paul vd., 2011)

Bu araştırmada ise floren içeren yeni bir Schiff bazı sentezlendi ve dimetilsülfoksit çözeltilisinde metal iyonlarının kararlılığı incelenmiştir. Floresansın kuençleşmesinden; sensör1'in 1.00 ile 10.0 x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında Cu(II) iyonuna karşı Mn(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II), Zn(II) Ca(II), Hg(II), Na(I) ve K(I) iyonlarından daha fazla seçicilik gösterdiği anlaşılmıştır. 2-formilpiridin'den türetilen sensör1 için iyi sonuçlar elde edilmiştir, 2.26 x10<sup>12</sup> L<sup>2</sup>mol<sup>2-</sup> olan Stern-Volmer sabiti K<sub>sv</sub> ile sensör1 ve Cu(II) arasındaki bağlanma sabiti hesaplanmış ve bu değer 1.74 x 10<sup>12</sup> L<sup>2</sup>mol<sup>2-</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuç bize bileşiğin Benesi-Hilderbrand metodu ile oluşturulduğunu ve en yaygın tür olan 2:1 (metal/ligand) oranına sahip olduğunu göstermektedir. 3.00 ile 7.00x10<sup>-7</sup>mol L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında Cu(II) için bağlı standart sapma %3.19, gözlenebilme sınırı (LOD) ise 0.037 µmol L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. (Carlos vd., 2017)

Mevcut araştırmada ise Sülfonamidin Schiff bazının metal kompleksleri ve karışık ligand komplekslerinin sentezinde ikincil ligand olarak glisin ve birincil ligand olarak asetil-aseton ve sülfometrol (N'-(4-metoksi-1,2,5-tiadiazol-3-il) sülfonilamid yoğunlaştırılarak kullanılmıştır. HL Schiff baz ligandının metal kompleksleri ve karışık ligand kompleksleri sentezlendi ve elemental analiz, kütle spektrumu, iletkenlik, IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-vis, katı yansıma, manyetik duyarlılık, termal analizler (TGA ve DTA) ve

maddelerin mikrobiyal ve antikanser aktiviteleri gibi farklı fotokimyasal parametreler kullanılarak karakterize edilmiştir. Komplekslerin spektroskopik verileri, 1:2 ( $L_1:M$ ) ve 1:2:2 ( $L_1:L_2:M$ ) oranında karıştırılan ligand kompleks yapılarını (burada  $L_1=HL$  ve  $L_2=glisin$  olacak şekilde) ifade etmiştir. Ayrıca spektroskopik çalışmalar tüm kompleksler için oktahedral yapıyı göstermiştir. Sentezlenen Schiff bazının metal ve karışık ligand kompleksleri bakteriyel, antifungal ve antikanser aktiviteleri açısından da incelenmiştir. Aktivite verileri metal komplekslerinin ve karışık ligand komplekslerinin ana HL Schiff baz ligandından daha umut verici mikrobiyal ve antikanser aktivite sergilediğini göstermiştir. Ayrıca karışık ligand komplekslerinin, metal komplekslerinden daha etkili olduğunu göstermiştir. (Sharaby vd., 2016)

Yeni bir oksime dayalı, fenil-(pridin-2-il-hidrazono)-asetaldehit oksim (LH) ve onun paladyum(II) kompleksi sentezlendi ve spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. Ligand monoklinik uzay grubunda ( $P2_1/c$ ) kristalleşmiştir. Ligandın X-ışını kristal yapısı, hidrojen bağlı sarmal ağ olduğunu gösterir. Ligand, C, H ve N mikroanalizleri ile  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, ESI-MS, FT-IR ve UV-vis spektral ölçümleri ile karakterize edilmiştir. DFT seviyesindeki geometri optimizasyonları Pd(II) merkezinin kare düzlem geometrideki ' $N_3CI$ ' koordinasyon kromoforuyla içiçe olduğunu göstermektedir. Diamanyetik paladyum kompleksi; C, H, N mikroanalizler, FAB-MS, FT-IR, UV-vis spektrumları ve molar elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Paladyum(II) kompleksinin gözlemlenen elektronik spektrumu TD-DFT ile değerlendirilen teorik bulgularımızla ilişkilidir. Paladyum(II) kompleksinin asetonitril içindeki CV'sinde Pd(II)/Pd(III) ve Pd(III)/Pd(II) redoks çiftlerinin ters çevirebilir olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca paladyum(II) kompleksinin, bağlanma açısından ligandan 9 kat daha fazla yayıcı olduğu belirlenmiştir. Hem ligandın hem de kompleksin DNA bağlanma yönlerini göstermek için biyofiziksel çalışmalar yapılmıştır. Ligand ve kompleks için bağlanma sabitleri sırasıyla  $3,93 \times 10^4$  ve  $1,38 \times 10^3 M^{-1}$  olarak bulunmuştur. Tüm bunlara ek olarak LH ve paladyum(II) kompleksi için bağlanma etkinliğine dair bir iç görüye sahip olmak için CT DNA ile bir hidrodinamik çalışma da yapılmıştır. Bağlanma etkinliği de moleküler yerleştirme ile doğrulanmış ve ligand için umut verici bir bağlanma etkinliği ortaya çıkarılmıştır. (Bandyopadhyay vd., 2016)

Osazan bazlı bir ligand olan heksan-3,4-dion-bis (2-fenilhidrazon) ( $LH_2$ ) 3,4-heksandion ve fenilhidrazonun dehidrate metanol içinde 1:2 M Schiff bazı ile sentezlenmiştir. Ayrıca palladyum (II) kompleksi de sentezlenmiştir.  $LH_2$  ve

palladyum(II) kompleksi, çeşitli spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. Palladyum kompleksinin DFT optimize yapısı, 'N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>' koordinasyon kromoforuna sahip monomerik bir Pd(II) kompleksi olduğunu göstermektedir. Palladyum(II) kompleksinin LH<sub>2</sub> kompleksinden 2 kat daha yayılmacı olduğu gözlenmiştir. Bu gelişmiş emisyon ayrıca zaman korelasyonlu tek foton sayımı (TCSPC) ölçümleriyle desteklenmiştir. İnsan serum albümini (HSA) bağlanma yönleri hem LH<sub>2</sub> hem de palladyum (II) kompleksi için çeşitli biyofiziksel tekniklerle araştırılmıştır. Benesi-Hilderbrand çiziminden belirlenen bağlanma sabitleri absorptans spektral analizleri kullanılarak sırasıyla LH<sub>2</sub> ve palladyum (II) kompleksi için 1,18x10<sup>5</sup> ve 4,38x10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Deneysel bulgular her ikisinin de iyi HSA bağlayıcıları olduğunu doğrulamaktadır. Termodinamik parametreler (G<sup>0</sup>, H<sup>0</sup> ve S<sup>0</sup>) ayrıca izotermal titrasyon kalorimetri (ITC) deneyleriyle de değerlendirilmiştir. Bu parametreler, bağlanma işlemlerinin hem LH<sub>2</sub> hem de palladyum(II) kompleksi için kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. (Bandyopadhyay vd., 2017)

İki oksazon bazlı ligand, bütan-2,3-dion bis(2-piridilhidrazon) (BDBPH) ve heksan-3,4-dion bis(2-piridilhidrazon) (HDBPH), 3,4-hekzandion ve 2,3-bütandion ile sırasıyla 2-hidrazinopiridin 2:1 M Schiff bazının yoğunlaşmasından sentezlenmiştir. Her iki ligandın X-ışını kristal yapıları belirlenmiştir. HDBPH ligandının bakır (II) kompleksi sentezlendi ve yapısal olarak karakterize edildi. HDBPH ve onun bakır (II) kompleksi, çeşitli spektroskopik ve analitik tekniklerle karakterize edilmiştir. HDBPH nin bakır(II) kompleksinin X-ışını kristal yapısı, 'N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>' koordinasyon konforuna sahip bir monomerik Cu(II) kompleksi olduğunu göstermektedir. İnsan serum albümininin (HSA) bu ligandlarla ve bunların monomerik bakır(II) kompleksleriyle etkileşimi çeşitli spektroskopik yollarla araştırılmıştır. Deneysel bulgular ligandların yanı sıra bakır komplekslerinin de iyi bir HSA bağlayıcı olduğunu göstermektedir. Türlerin HSA ile bağlanma biçimini çözmek için moleküler yerleştirme araştırmaları da yapılmıştır. (Guhathakurta vd., 2017)

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılacak Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada ligandların sentezinde kullanılacak olan o-Aminofenol, Salisilaldehit türevi ve referans olarak kullanılacak olan Kinin Sülfat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ligandların sentezinde katalizör olarak kullanılacak olan p-Toluensülfonik asit monohidrat, ligandların komplekslerinin sentezinde kullanılacak olan Kadmiyum (II) asetatdihidrat  $[Cd(AcO)_2 \cdot 2H_2O]$ , Nikel (II) asetatdihidrat  $[Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O]$ , Çinko (II) asetatdihidrat  $[Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O]$  ve çözücü olarak kullanılacak DMSO,  $H_2SO_4$  ve stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan Etil alkol, Dietil eter ve Kloroform Merck firmasından temin edilmiştir.

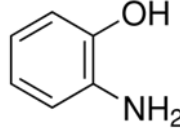
#### 3.2. Kullanılacak Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Element analizleri	: LECO-932 CHNSO
IR spektrumları	: Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometre
FT-NMR	: Bruker DPX-400
Termogravimetrik Analizler	: Shimadzu model TGA-50
Magnetik duyarlılık	: Sherwood Scientific MKI
Spektroflorofotometre Master Laser Sistemi (PTI)	: Shimadzu RF-5301 PC Spektroflorometre ve Time
Spektrofotometre	: Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 model)
Saf su cihazı	: Human Zeener Power II
Otomatik pipetler	: LLG
Vortex	: Heidolph MultiReax

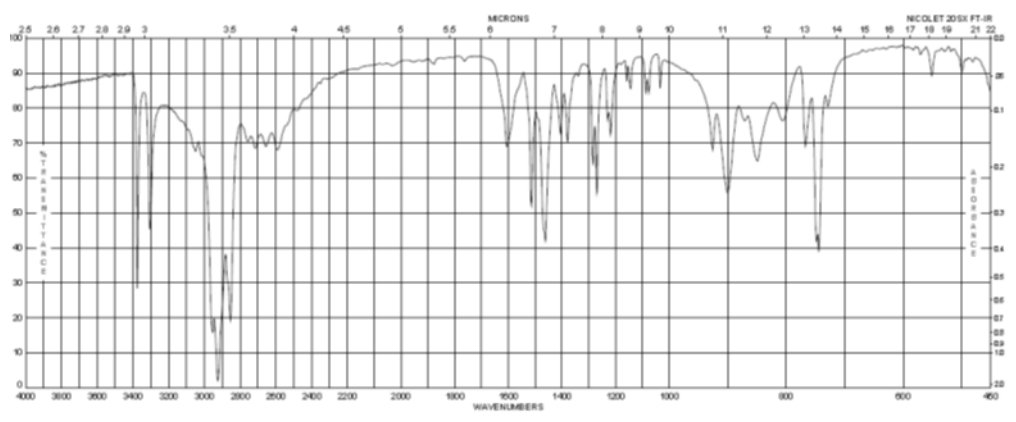
### 3.3. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi

#### 3.3.1. Schiff Bazı Ligandının Sentezinde Kullanılan o-Aminofenolün Bazı Özellikleri



Şekil 3.1. 2-Aminofenol

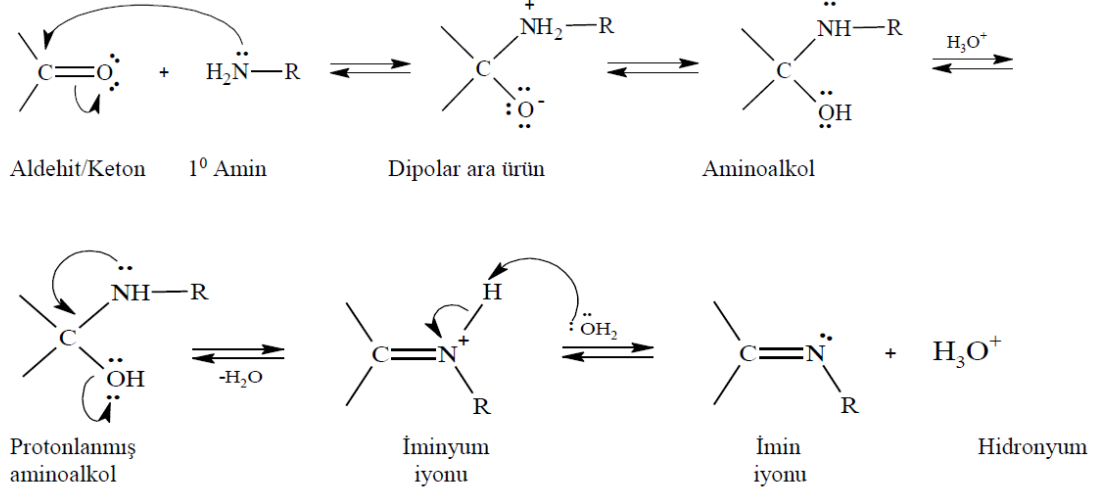
- Molekül Formülü,  $C_6H_7NO$ ; yapısı,  $H_2NC_6H_4OH$
- Molekül Ağırlığı, 109.13 g/mol
- Adlandırma; 2-Aminophenol, o-Aminophenol, 2-Hydroxyaniline
- Görünüşü; Beyaz ortorombik piramidal yapı
- Erime Noktası; 170-175 °C
- Yoğunluğu; 1.328 g/cm<sup>3</sup>
- Bağlı Buharlaşma Basıncı; 3.77
- Sudaki çözünürlüğü düşük (20 °C’de 1.7), alkolde ise sıcak da çözünür.
- H-Bağı Donörü; 2, H-Bağı Akseptörü; 2
- Tautomer Sayısı; 7
- Ağır Atom Sayısı; 8
- xLogP; 1.2



Şekil 3.2. 2-Aminofenol’ün IR spektrumu

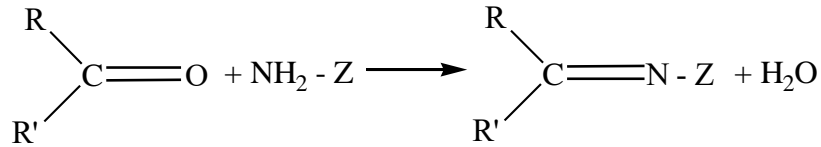
### 3.3.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaş gerçekleşir. İdeal aralık pH 4 ve pH 5'tir. Asit katalizörü reaksiyon esnasında önemli rol oynar. Katalizörün önemi aşağıdaki imin oluşumu için önerilen mekanizma incelenerek anlaşılabilir.



Şekil 3.3. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Amin karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur. Ara ürünün azotundan oksijene molekül içi proton aktarımı amino alkolü oluşturur.



Şekil 3.4. Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu

Bu çalışmada katalizör olarak p-Toluensülfonik asit monohidrat kullanılmıştır.

NH<sub>2</sub>-Z; amonyak türevidir ve karbonil grubu ile etkileşerek α-karbonunda süstitüe amino grubu taşıyan bir alkol oluşturur ve su kaybederek Schiff bazını verir.

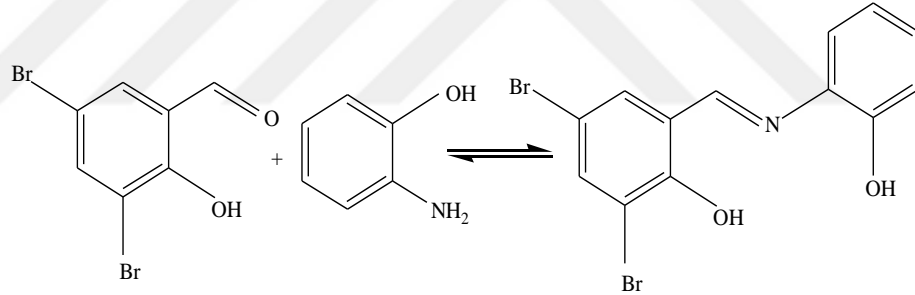
Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) çevirir. Eğer hidronyum iyonunun derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ki buda ilk basamakta gerekli

nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonu derişimi çok az ise, tepkime yavaşlar çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır.

### 3.3.3. 3,5-Dibromosalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>1</sup>H) Ligandının Sentezi

3,5-Dibromosalisilaldehit (10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona alındı. Bir beherde 2-aminofenol (10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 3,5-dibromosalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu turuncu renkteki ürün bir gece bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (M.A: 371.0280 g/mol), verim: %79, koyu turuncu

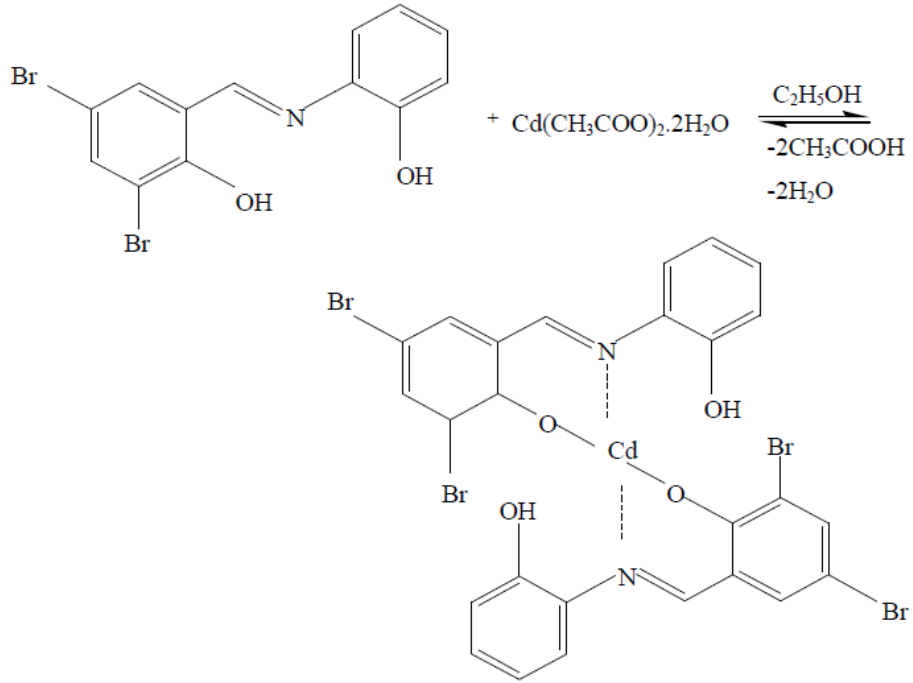


Şekil 3.5. 3,5-Dibromosalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>1</sup>H)

### 3.3.4. Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen kadminyum (II) asetatdihidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CdC<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (M.A: 852.4670 g/mol), verim : % 51.00, koyu sarı



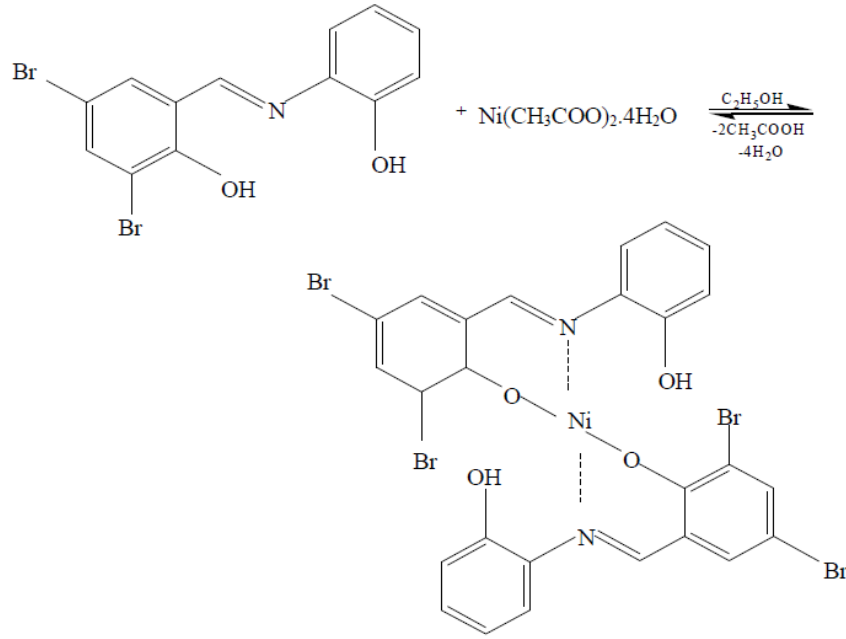
**Şekil 3.6.** Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksi

### 3.3.5. Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

NiC<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (M.A: 800.730 g/mol), verim : % 49.00, açık yeşil



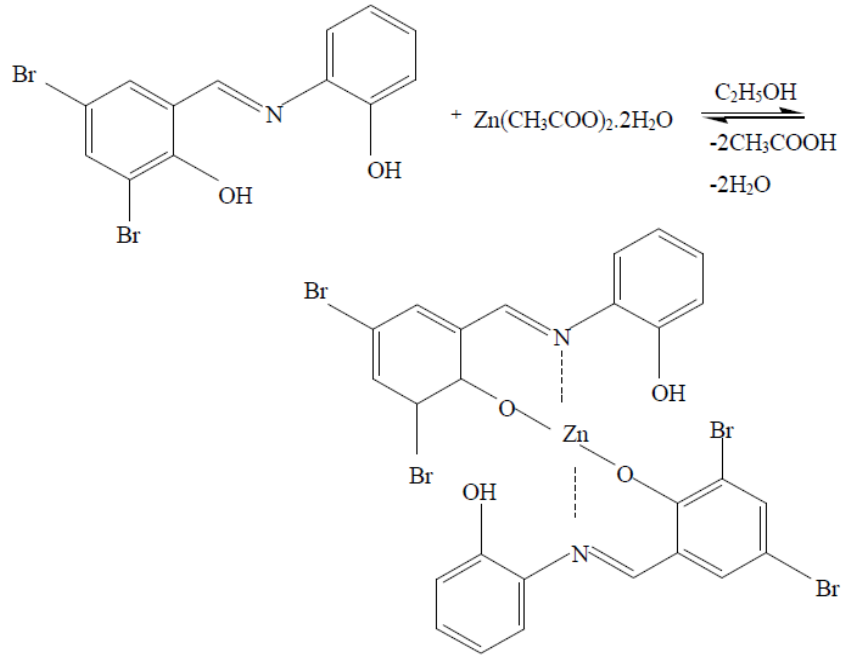


Şekil 3.7. Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksi

### 3.3.6. Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>1</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

ZnC<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (M.A: 805.430 g/mol), verim : % 46.00, koyu sarı

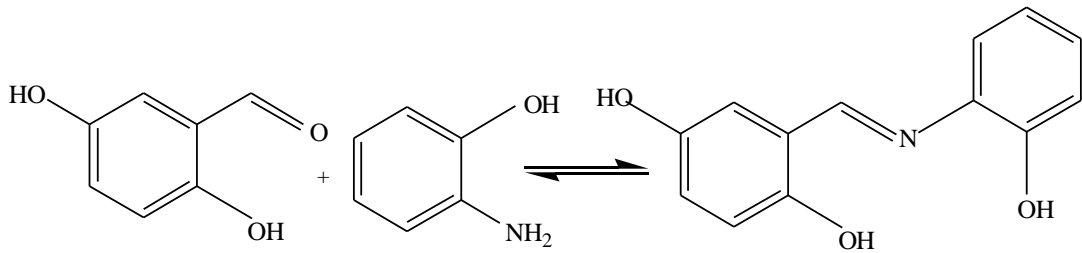


Şekil 3.8. Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksi

### 3.3.7. 5-Hidroksisalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>3</sup>H) Ligandının Sentezi

5-Hidroksisalisilaldehit (10 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve 100 ml'lik iki ağızlı bir balona alındı. Bir beherde 2-aminofenol (10 mmol) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit, 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve bir damlatma hunisiyle 5-hidroksisalisilaldehit'in üzerine yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C'de 2 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen turuncu renkteki ürün bir gece bekletildikten sonra süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (M.A: 229.2352 g/mol), verim: % 86.00, koyu kırmızı

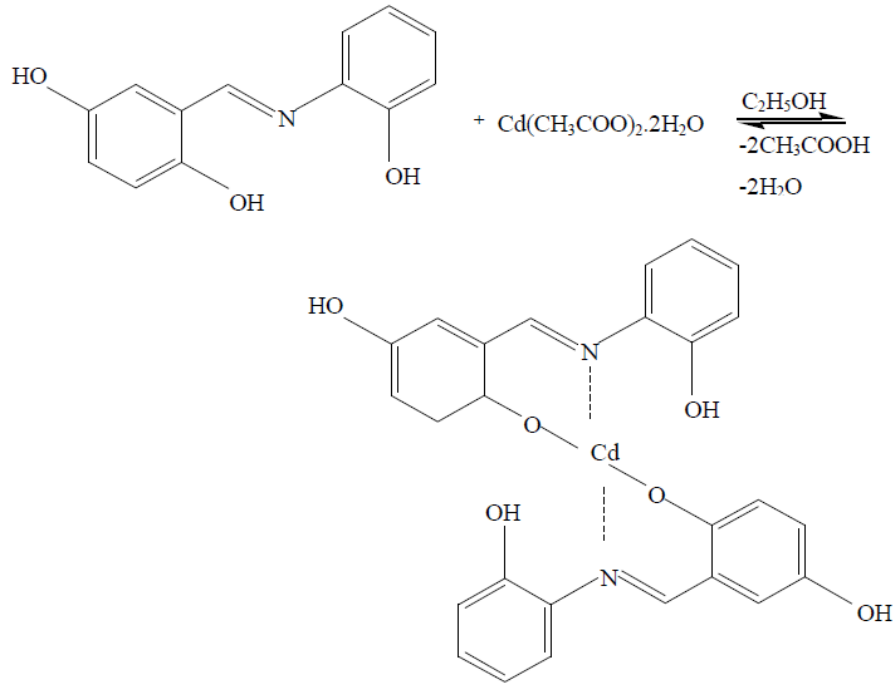


Şekil 3.9. 5-Hidroksisalisiliden-*o*-aminofenol (L<sup>3</sup>H)

### 3.3.8. Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>3</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen kadminyum (II) asetatdihidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de iki saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Elde edilen ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

CdC<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M.A: 568.817 g/mol), verim : % 49.00, kiremit

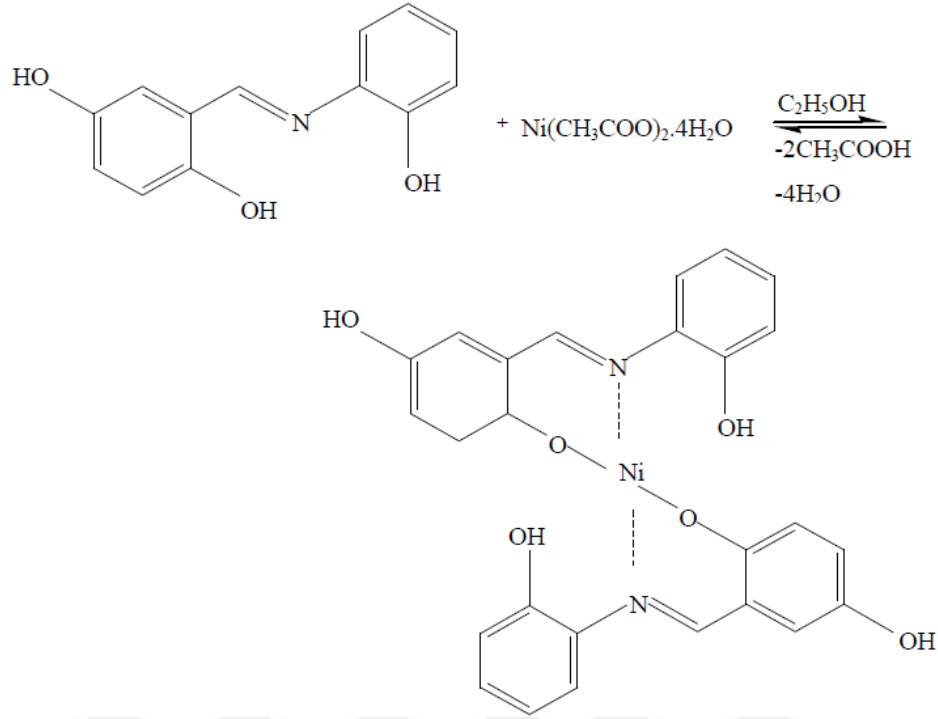


Şekil 3.10. Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksi

### 3.3.9. Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>3</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen nikel (II) asetatdihidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C’de iki saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı, vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$\text{NiC}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (M.A: 515.1445 g/mol), verim : % 52.00, yeşil

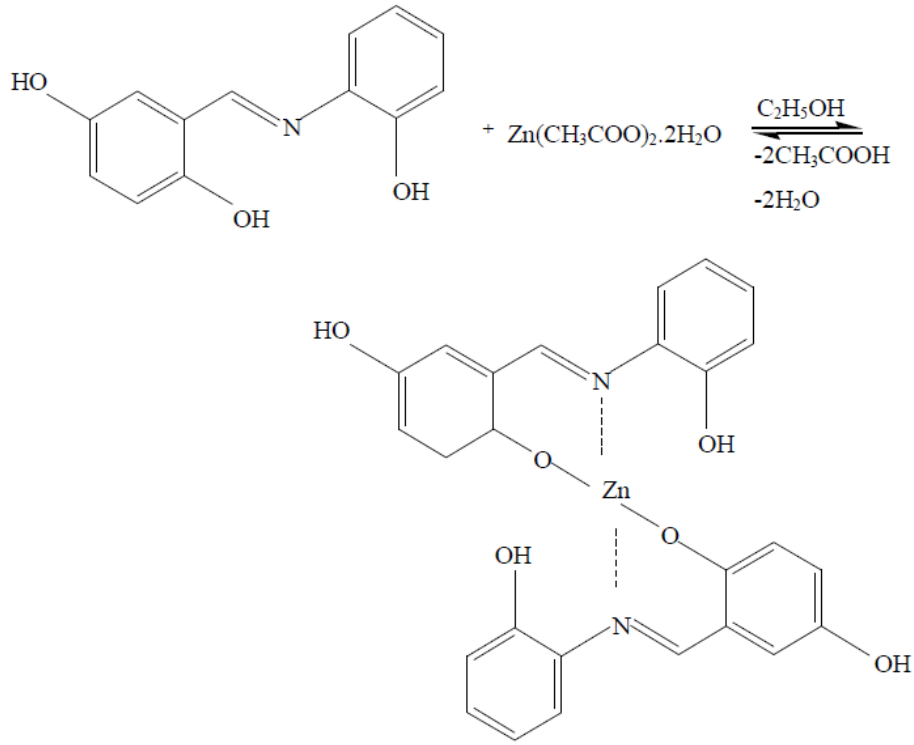


Şekil 3.11. Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksi

### 3.3.10. Zn(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> Kompleksinin Sentezi

L<sup>3</sup>H (1.00 mmol), 10 ml mutlak etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiliye 10 ml mutlak etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.50 mmol), damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C'de iki saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildi ve süzüldü. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietil eter kullanılarak birkaç defa yıkandı, vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi.

$\text{ZnC}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$  (M.A: 521.8445 g/mol), verim : % 45.00, koyu yeşil



**Şekil 3.12.**  $\text{Zn}(\text{L}^3)_2$  kompleksi

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebildikleri için Lewis bazı gibi davranırlar. İmin bağındaki azot atomu ortaklanmamış elektron bulundurması sebebiyle elektron verici olup bazik karakterdedir. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\pi$  orbitalleri üzerinden geri bağlanmaya uygun  $d$ -metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilmektedir. Bu yüzden azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$  donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının öncelikli sebebidir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör ise molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Karabağ ve Yazıcı, 1988). Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Cahil ve Metzler, 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

Bu çalışmada Schiff bazları metal iyonlar ile 1:2 oranında kompleks oluşturmuştur.

### 3.4. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.4.1. Numunelerin Hazırlanması

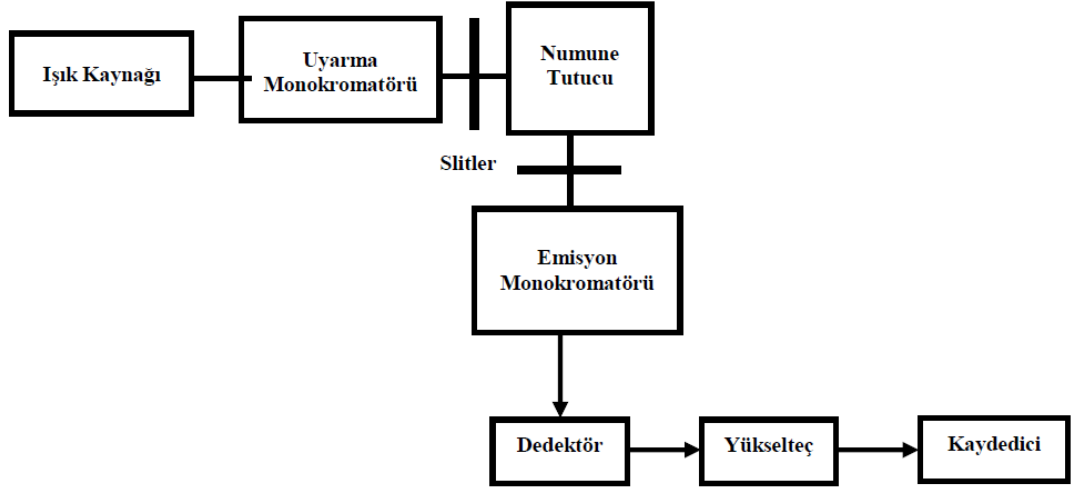
Bu çalışmada kullanılacak olan bileşikler, L<sup>1</sup>H, L<sup>3</sup>H ligandları ve bu ligandların metal kompleksleri (Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) dir. Bileşiklerin etanol/kloroform (v/v: 3/1) karışımı içerisinde 1x10<sup>-3</sup> M stok çözeltisi, numune hazırlamayı kolaylaştırmak amacıyla hazırlandı. Referans olarak 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde 1x10<sup>-3</sup> M Kinin Sülfat çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiler yarım saat ultrasonik banyoda bekletildi. Çalışma konsantrasyon aralığının belirlenebilmesi amacıyla konsantrasyon çalışması yapıldı ve uygun konsantrasyon 1x10<sup>-5</sup> M olarak belirlendi. Numune hazırlanırken bileşiklerin stoktan alınan 50 µL miktarının çözücüsü Argon inert gaz ortamında uçurulup, stokların üzerine 5mL DMSO ilave edildi ve her bir numune 2000 rpm’de 1 dakika vortexlendi.

**Tablo 3.1.** Çalışılacak Maddeler ve Konsantrasyonlar

	Moleküller	(M)
1	L <sup>1</sup> H	1x10 <sup>-5</sup>
2	Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>
3	Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>
4	Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>
5	L <sup>3</sup> H	1x10 <sup>-5</sup>
6	Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>
7	Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>
8	Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>

#### 3.4.2. Floresans Spektroskopisi Tekniği

Floresans spektroskopisi tekniği oldukça hassas bir tekniktir. Emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından meydana gelmiştir. İdeal bir floresans cihazı için doğrudan kaydedilen emisyon spektrumu, emisyon monokromatörünün ayırması ve yarık aralığı ile kontrol edilen bir dalga boyu aralığı üzerine olacak şekilde her bir dalga boyunda yayılan foton akışını ifade etmektedir.



**Şekil 3.13.** Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

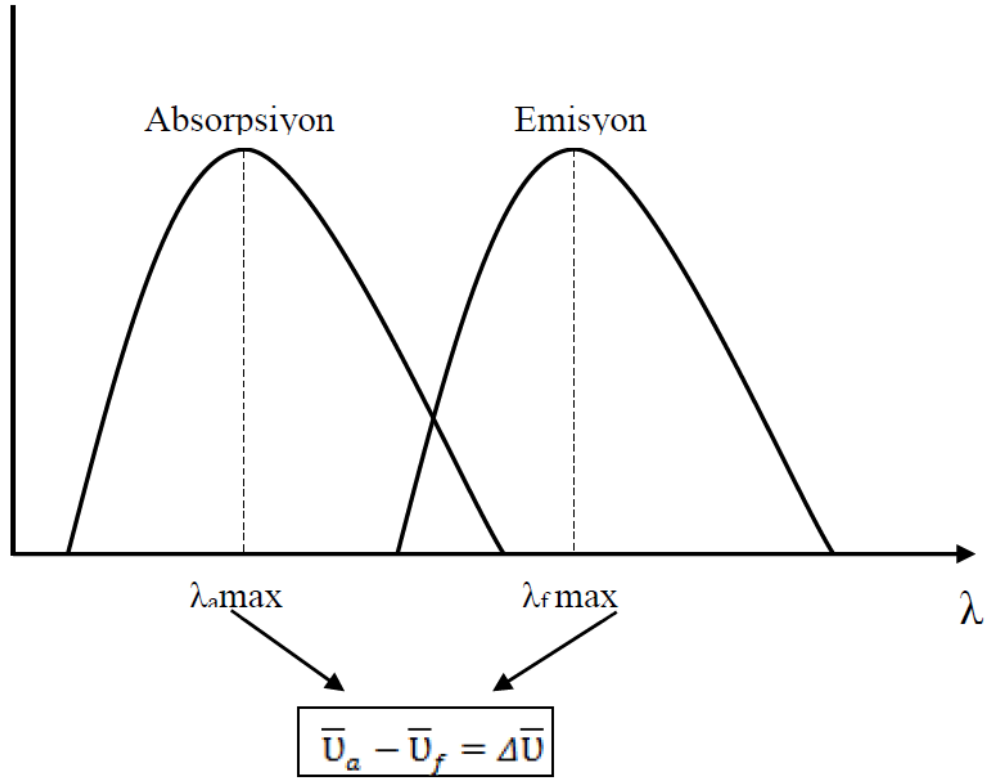
Spektrofotometrelerde uyarma ışık kaynağı olarak ksenon (xenon) lamba tercih edilmektedir. Bu tür lambaların kullanılmasının sebebi ise 250 nm'den daha büyük dalga boylarında yüksek şiddete sahip olmalarıdır. Spektrofotometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleri içerirler. Her iki monokromatör de dalga boyunun otomatik taranmasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, foton çoğaltıcı tüp ile belirlenmektedir. Bu işlemden sonra ise uygun elektronik devre elemanları ile data haline dönüştürülmektedir. Bir spektrofotometrede bulunan elemanlar; Shutter'lar (kapayıcı) emisyon kanalını kapatmak için veya uyarma ışığını elimine etmek için kullanılır. Beam splitter (ışık ayırıcı) uyarıcı ışığı iki farklı yöne yönlendirmemizi sağlar. Beam splitter, içinden geçen ışığın yaklaşık %4'ü yansıtan temiz kuartz parçalardan oluşmaktadır.

Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu firmasına ait (RF-5301 PC Spectrofluorophotometer) durgun hal emisyon ve eksetasyon ölçümlerinin yapılabildiği bir spektrofotometredir.

Bu çalışmada  $L^1H$ ,  $L^3H$ ,  $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$ ,  $Cd(L^3)_2$ ,  $Ni(L^3)_2$ ,  $Zn(L^3)_2$  komplekslerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları oda sıcaklığında  $1 \times 10^{-5}$  konsantrasyonunda çalışılmıştır. Benzer ölçümler floresans kuantum verimlerinin belirlenmesinde referans olarak kullanılacak Kinin Sülfat için de gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.3. Stokes Kayması

Moleküllerin floresans ve absorpsiyon şiddeti çözücü-çözünen molekülleri arasındaki hidrojen bağları, asit-baz reaksiyonuna veya kompleks oluşumu gibi kimyasal etkileşimlere karşı oldukça hassastır. Bu hassasiyet spektral kaymalara sebep olur (Acemioğlu 2000). İşte bu kaymalar Stokes kayması olarak adlandırılır. Stokes kayması, absorpsiyon bant maksimumu ile floresans spektrum bant maksimumu arasındaki kaymanın dalga sayısı cinsinden değeri olarak tanımlanır ve molekülün ilk uyarılmış seviyesi ile emisyon yapacağı uyarılmış hal arasında meydana gelen ışımasız enerji kaybından kaynaklanır.



Şekil 3.14. Stokes kaymasına ait temsili gösterimi

### 3.4.4. Kuantum Veriminin Hesaplanması

Floresans özelliği olan bir bileşiğin, fotofiziksel özellikleri incelenirken dikkate alınan en önemli parametre floresans kuantum verimidir. Floresans kuantum verimi moleküller tarafından salınan foton sayısının absorplanan foton sayısına oranı olarak tanımlanmakta ve kullanılan çözücüye, ortamın sıcaklığına, molekülün rijitliğine,



moleküler yapıda bulunan ağır metallere, molekülün yapısındaki elektron çifti bulunduran atom veya atom gruplarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Reaksiyonun olmadığı saf sistemlerin floresans kuantum verimleri genellikle Parker-Rees metodu ile belirlenir (Valeur, 2001). Bu çalışmada da floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ ) Parker-Rees metoduyla belirlenecektir. Parker-Rees denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left( \frac{1-10^{-OD_r}}{1-10^{-OD_s}} \right) \dots\dots\dots(3.1)$$

Burada,  $\Phi_s$  ve  $\Phi_f$  sırasıyla, numune ve referansın floresans kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları;  $n_s$  ve  $n_r$  sırasıyla numune ve referans çözücüsünün kırılma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$  sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur.

### 3.4.5. Floresans Ömrünün Belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, bir molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresidir. Floresans yaşam ömrü; molekülün bulunduğu çevreyle olan etkileşimleri, enerji transferinin hızı ve uyarılmış hal reaksiyonlarının hızı hakkında önemli bilgiler vermesi bakımından önemli bir fotofiziksel parametredir. Floresans yaşam ömürlerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan iki metot vardır; puls ve faz-modulasyonu teknikleridir. Puls metodunda; numune bir puls ile uyarılır ve floresans şiddetindeki durulma zamana bağlı olarak ölçülür. Faz-modulasyon tekniğinde ise numune sinusoidal olarak modüle edilmiş ışık ile uyarılır. Emisyonun uyarıcı sinusoidal ışığa kıyasla faz kayması ve demodülasyonu dikkate alınarak ömür hesaplaması yapılır.

Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri ( $\tau_f$ ), azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan puls tekniğine sahip Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür.

Puls tekniğinin en önemli avantajlarından biri, pahalı olmayan, yüksek enerjili pulslar sağlayan ve mükemmel uyarılma dalga boyunu kapsayan düşük frekanslı lazerlerle

(azot lazer) kullanılabilmesidir (Lakowicz, 1999). Işığın dalga boyu dye lazerlerle ayarlanabilmektedir. Floresans ömür ölçümleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.6. Işımasız Proseslerin İncelenmesi

Elektromanyetik radyasyonun absorplanması sonucu moleküllerde çeşitli fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler izlenebilir. Fotofiziksel prosesler, bu uyarılmış haller arasındaki sistemler arası geçiş, iç dönüşüm veya temel hal ile uyarılmış hal arasındaki transferleri inceler. Fotofiziksel prosesler ise ışıklı ve ışımasız olarak iki grup altında incelenir. Işımasız geçişlerin belirlenmesi için ışıklı transfer hız sabitleri ( $k_r$ ) ve ışımasız transfer hız sabitlerinin ( $k_{nr}$ ) hesaplanması gerekir. Bunun için öncelikle bileşiğin çözücü sistemleri içerisinde floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlenir. Bu değerler hesaplandıktan sonra aşağıda verilen denklemler yardımıyla ışıklı ve ışımasız transfer hız sabitleri hesaplanabilir.

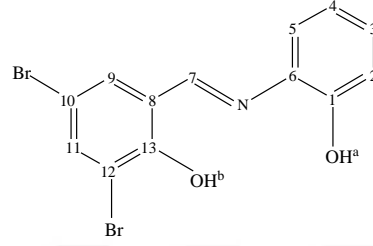
$$k_{nr} = 1/\tau_f - k_r \quad (3.2)$$

$$k_r = \phi_f / \tau_f \quad (3.3)$$

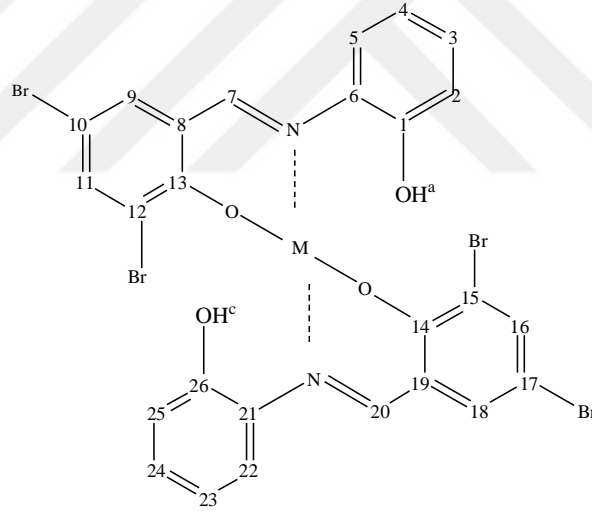
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. L<sup>1</sup>H Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



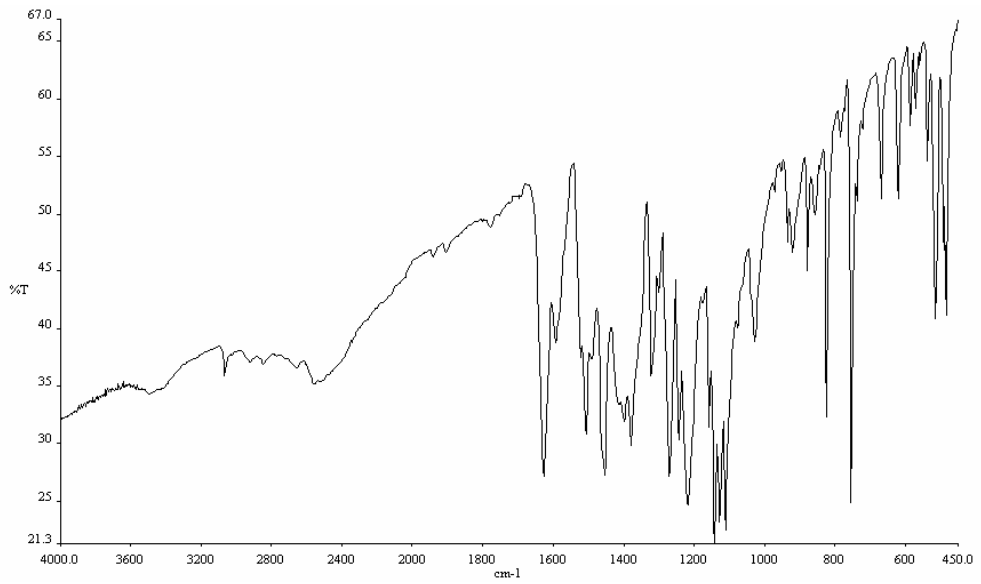
Şekil 4.1. L<sup>1</sup>H Ligandı



Şekil 4.2. L<sup>1</sup>H Ligandının Komplekleri (M(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>) (M: Cd, Ni, Zn)

**Tablo 4.1.** [L<sup>1</sup>H] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri

Molekül	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	$\mu_{\text{eff}}$	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
L <sup>1</sup> H	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	371,0280	Koyu turuncu	-	79,00	42,08 (41,92)	2,44 (2,01)	3,77 (3,46)
[Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	CdC <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	852,4670	Koyu sarı	Dia.	51,00	36,63 (36,11)	1,92 (1,89)	3,29 (3,19)
[Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	NiC <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	800,7300	Açık yeşil	2,78	49,00	39,10 (39,02)	2,01 (1,96)	3,51 (3,38)
[Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	ZnC <sub>26</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>4</sub>	805,4300	Koyu sarı	Dia.	46,00	38,77 (38,26)	2,00 (1,98)	3,48 (3,39)

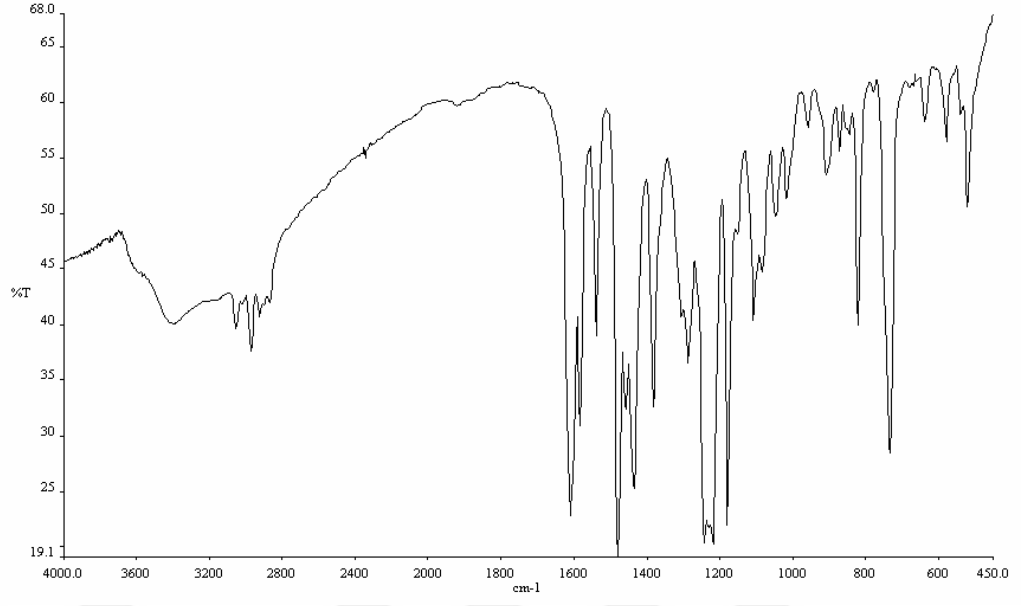
**Şekil 4.3.** [L<sup>1</sup>H] ligandının IR spektrumu

L<sup>1</sup>H ligandının KBr'deki IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu belirlenmiştir. Diğer pikler ise C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1625 cm<sup>-1</sup>'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda -CH=N (imin) grubunun varlığına işaretler. L<sup>1</sup>H ligandının IR spektrumunda, 3062 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 1587 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1270 cm<sup>-1</sup>'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3417 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu değerler L<sup>1</sup>H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Çıkış maddesi olan 3,5-dibromosalisilaldehit'in IR spektrumunda 1650 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve -C=O gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine -C=N gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumunda reaksiyonun tamamlandığını desteklemektedir.

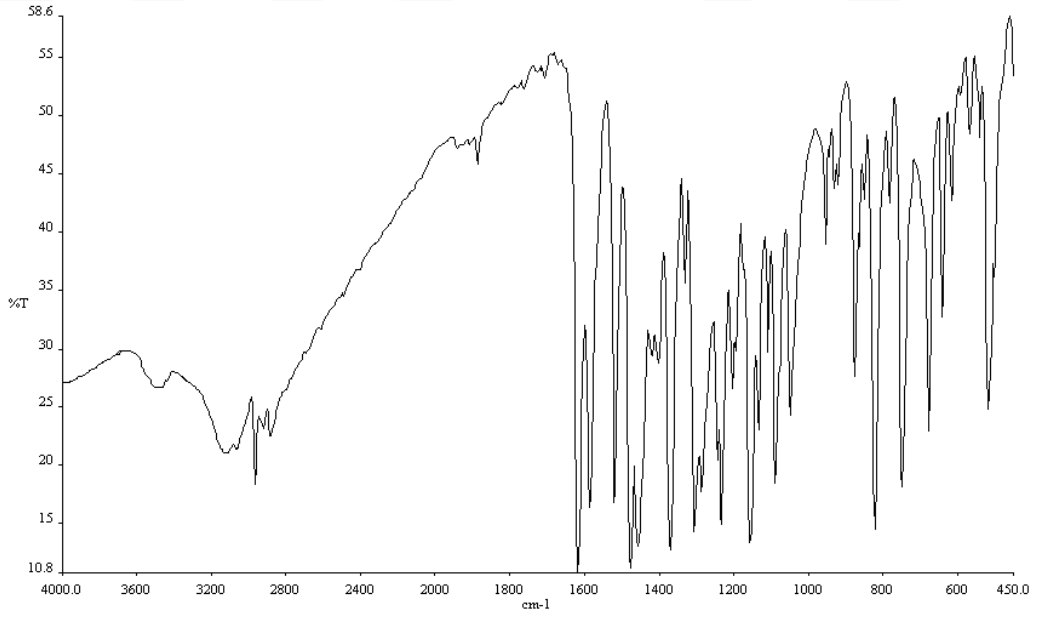
L<sup>1</sup>H ligandının Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr’de alınan IR spektrumları incelendiğinde, –C=N grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait titreşimlerde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1625 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi 1610-1615 cm<sup>-1</sup> düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca liganddaki O-H pikindeki kayma da fenolik O-H’ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Hundekar ve Sen, 1984). Bunun yanında 1270 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında protonunu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi 3400-3450 cm<sup>-1</sup> bölgesinde yayvan bir pik halindedir. L<sup>1</sup>H ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.** [L<sup>1</sup>H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

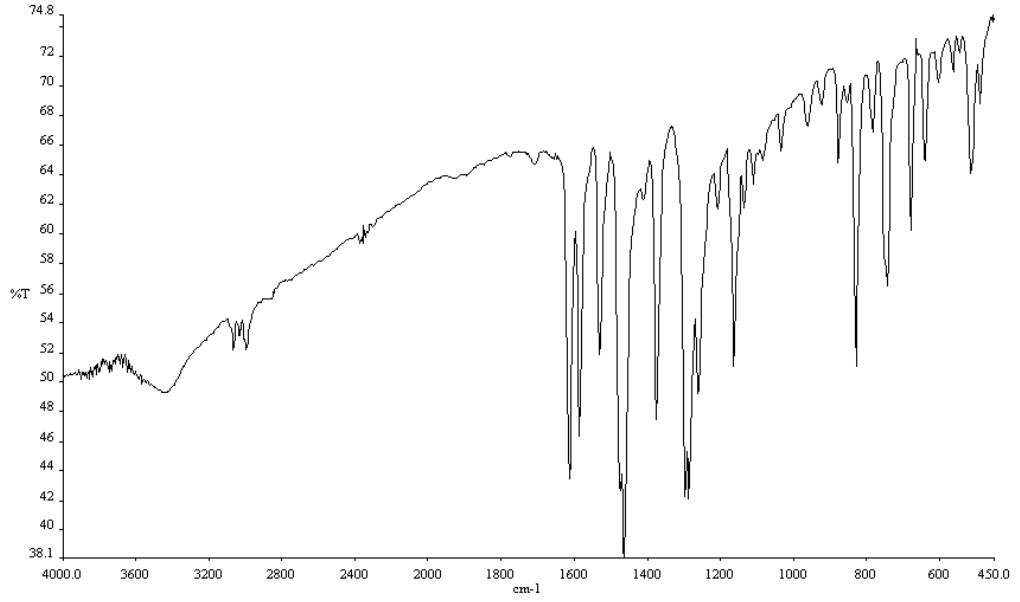
Molekül	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})^{\text{b}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L <sup>1</sup> H	3400-3500	3417	1625	1270
[Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1609	1263
[Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1612	1261
[Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1615	1262



Şekil 4.4. [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.5. [Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



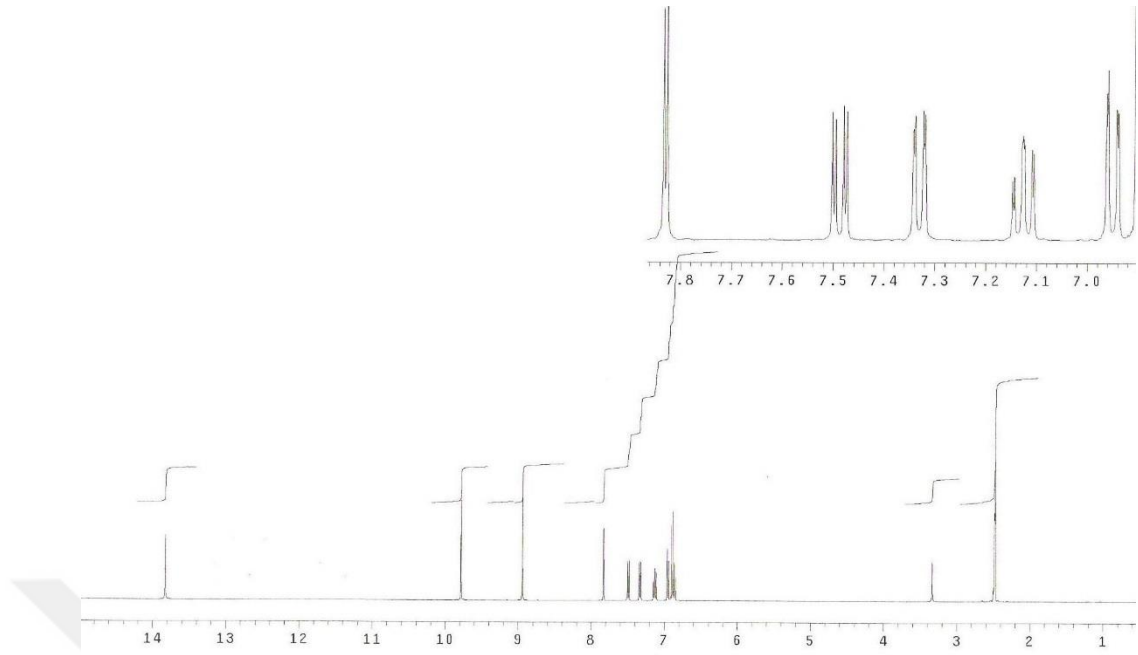
**Şekil 4.6.** [Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

L<sup>1</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 13.86 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet D<sub>2</sub>O ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu (H<sup>b</sup>) protonuna aittir. Spektrumda 8.90 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki –CH=N grubunun H<sub>7</sub> protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.80-7.85 ppm aralığında gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu (H<sup>a</sup>) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.76 ppm'de gözlenmiştir. L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'da iyi çözünmemesi nedeniyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınamamıştır.

**Tablo 4.3.** [L<sup>1</sup>H] ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Molekül	H <sup>b</sup>	H <sup>a</sup>	H <sub>7</sub>	Arom.-H
L <sup>1</sup> H	13.86 (s, 1H)	9.76 (s, 1H)	8.90 (s, 1H)	6.80-7.85 (m)

s:singlet, m: multiplet



**Şekil 4.7.** [L<sup>1</sup>H] ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

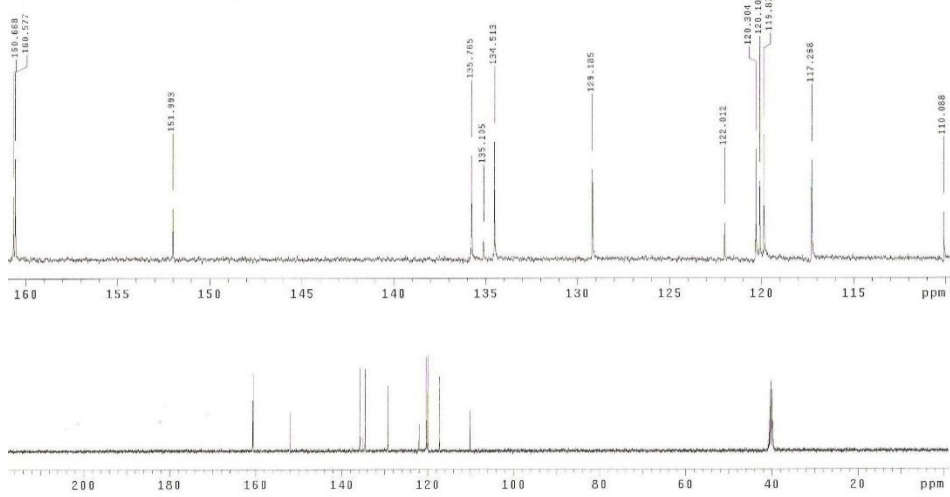
L<sup>1</sup>H ligandının CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> karışımında alınan <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda C<sub>13</sub> karbonuna ait kimyasal kayma 160.67 ppm'de gözlenirken C<sub>1</sub> karbonuna ait kimyasal kayma ise 151.99 ppm'de gözlenmiştir. 160.58 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu (C<sub>7</sub>) karbonuna aittir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 110.08-134.51 ppm aralığında gözlenmiştir.

**Tablo 4.4.** [L<sup>1</sup>H] ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Molekül	C <sub>13</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub>	Arom.-C
L <sup>1</sup> H	160.67	160.58	151.99	110.08-134.51

L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>'de iyi çözünmemesi nedeniyle <sup>13</sup>C-NMR spektrumu alınamamıştır.

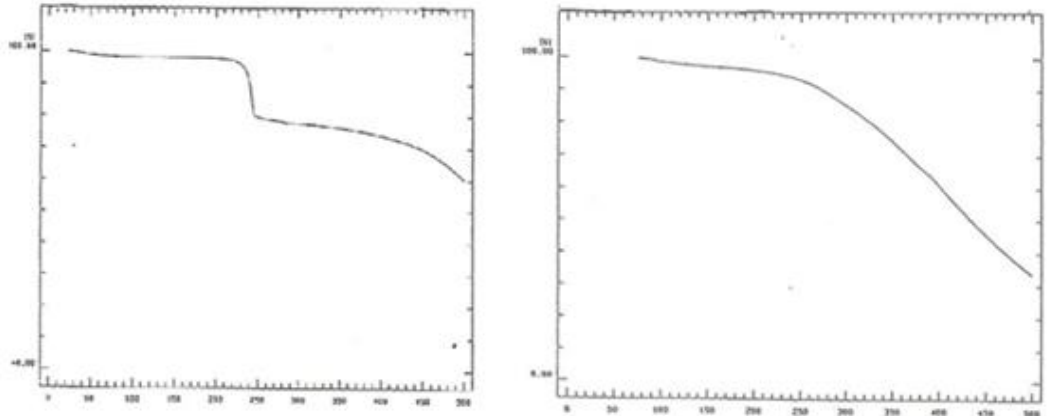




Şekil 4.8. [L<sup>1</sup>H] ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

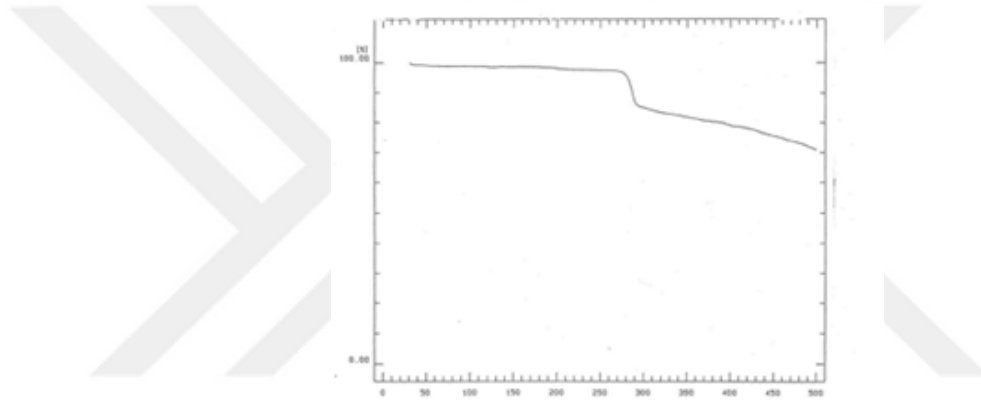
L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonucundan, L<sup>1</sup>H ligandının Cd<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğu anlaşılmaktadır.

L<sup>1</sup>H ligandının Cd<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Ni<sup>+2</sup> kompleksinin paramagnetik, Zn<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Ni<sup>+2</sup> kompleksi için ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2.78 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Diamagnetik olan Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri ise d<sup>10</sup> konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedirler.



**Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>**

**Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>**

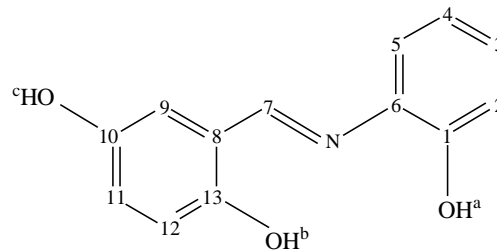


**Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>**

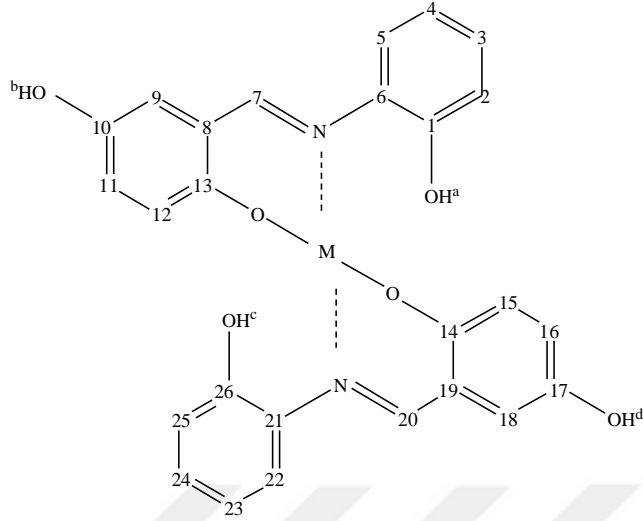
**Şekil 4.9.** [L<sup>1</sup>H] ligandının komplekslerinin TGA termogramları

L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-310 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen verilerde elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir (Li vd., 1996).

#### 4.1.2. L<sup>3</sup>H Ligandı ve Komplekslerinin Karakterizasyonu



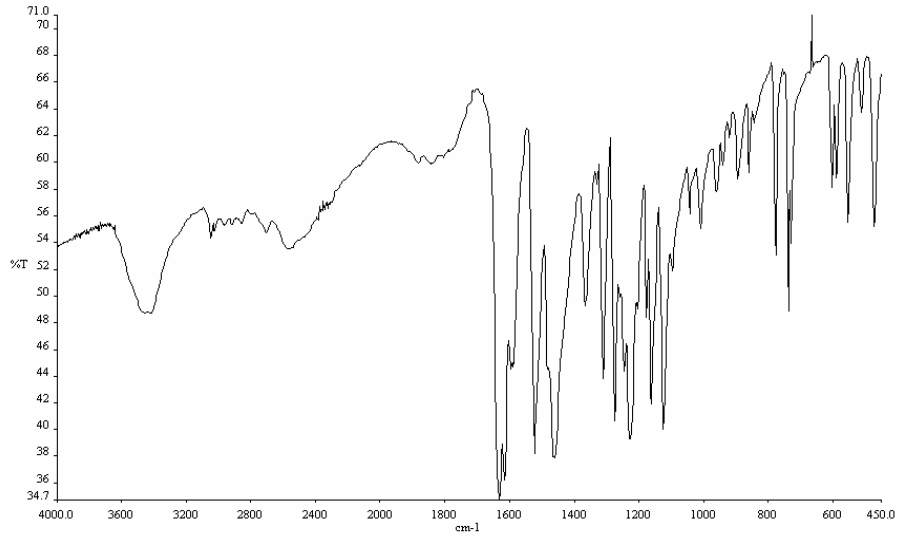
**Şekil 4.10.** L<sup>3</sup>H Ligandı



Şekil 4.11.  $L^3H$  Ligandının Komplekleri ( $M(L^3)_2$ ) (M: Cd, Ni, Zn)

Tablo 4.5. [ $L^3H$ ] Ligandı ve Komplekslerinin Analitik ve Fiziksel Verileri

Molekül	Formül	M.A. (g/mol)	Renk	$\mu_{eff}$	Verim (%)	Elementel Analiz, % Hesaplanan (Bulunan)		
						C	H	N
$L^3H$	$C_{13}H_{11}NO_3$	229,2352	Koyu kırmızı	-	86,00	68,11 (68,02)	4,84 (4,76)	6,11 (6,01)
$[Cd(L^3)_2]$	$CdC_{26}H_{20}N_2O_6$	568,8814	Kiremit	Dia.	49,00	54,89 (54,49)	3,54 (3,36)	4,92 (4,72)
$[Ni(L^3)_2]$	$NiC_{26}H_{20}N_2O_6$	515,1445	Yeşil	2,71	52,00	60,62 (60,26)	3,91 (3,81)	5,44 (5,19)
$[Zn(L^3)_2]$	$ZnC_{26}H_{20}N_2O_6$	521,8445	Koyu yeşil	Dia.	45,00	59,84 (59,71)	3,86 (3,29)	5,37 (5,11)



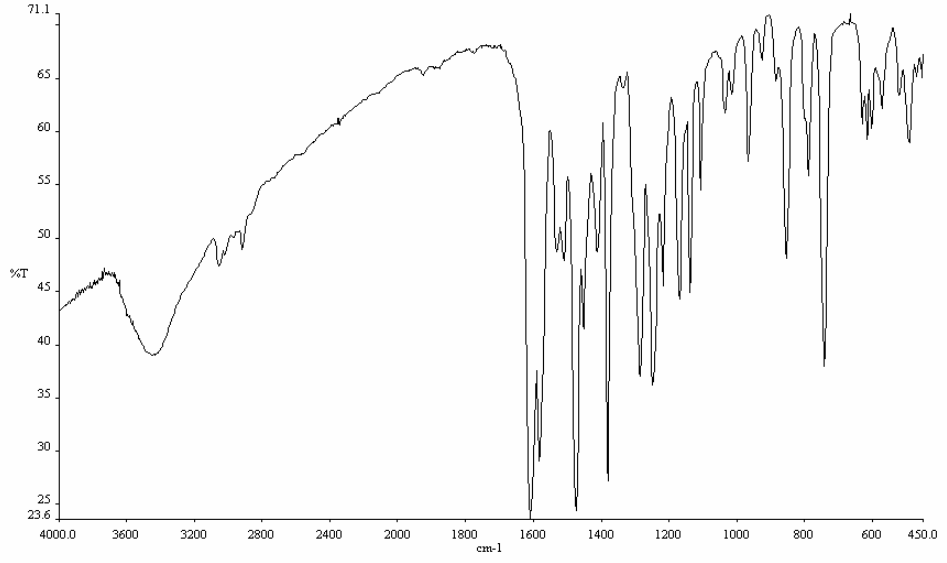
Şekil 4.12. [ $L^3H$ ] ligandının IR spektrumu

L<sup>3</sup>H ligandının KBr'de alınan IR spektrumu incelendiğinde karakteristik IR piklerinin C=N ve O-H gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir. Diğer pikler ise, C=C, C-O gerilme titreşimleri, alifatik C-H ve aromatik C-H gerilme titreşimleridir. Spektrum incelendiğinde 1614 cm<sup>-1</sup>'de keskin bir pik gözlenmektedir ki bu, yapıdaki –CH=N (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. L<sup>3</sup>H ligandının IR spektrumunda, 3054 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2910 cm<sup>-1</sup>'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1525 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1272 cm<sup>-1</sup>'deki pik de fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Ayrıca O-H grubuna ait gerilme titreşimi 3420 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu değerler L<sup>3</sup>H ligandının oluşum reaksiyonunun tamamlandığını desteklemektedir. Bunlara ek olarak, çıkış maddesinin IR spektrumunda 1640 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve –C=O gerilme titreşimine ait olan pikin kaybolması ve bu pikin yerine –C=N gerilme titreşimine ait olan pikin oluşumu da reaksiyonun tamamlandığını ifade eder.

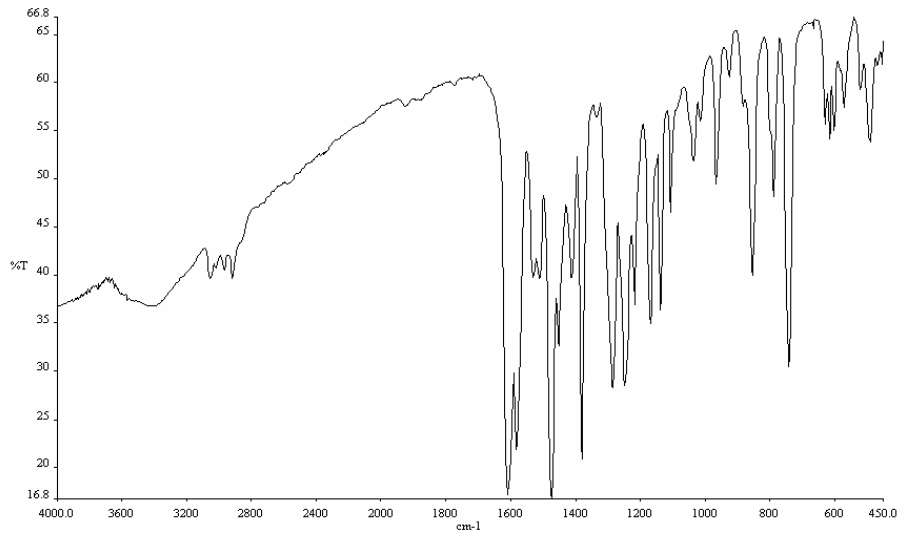
L<sup>3</sup>H ligandının Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin KBr'de alınan IR spektrumları incelendiğinde, –C=N grubuna ait gerilme titreşiminde ve fenolik O-H grubuna ait eğilme titreşimlerinde değişim gözlenmiştir. Liganda imin varlığını gösteren ve 1614 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen karakteristik C=N gerilme titreşimi 1605-1610 cm<sup>-1</sup> düşük frekans bölgesine kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesi ile açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek koordinasyona girmiştir. Ayrıca ligandaki O-H pikindeki kayma da fenolik O-H'nin protonununun çıkararak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir. Bunun yanında 1272 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik band olan, kompleks yapılarda kayma göstermiştir. Bu kayma, kompleks oluşumu sırasında yapıdan ayrılan proton, fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Liganddaki gibi komplekslerde de O-H gerilme titreşimi 3400-3450 cm<sup>-1</sup> bölgesinde yayvan bir pik halindedir.

**Tablo 4.6.** [L<sup>3</sup>H] ligandı ve komplekslerinin IR spektrum verileri

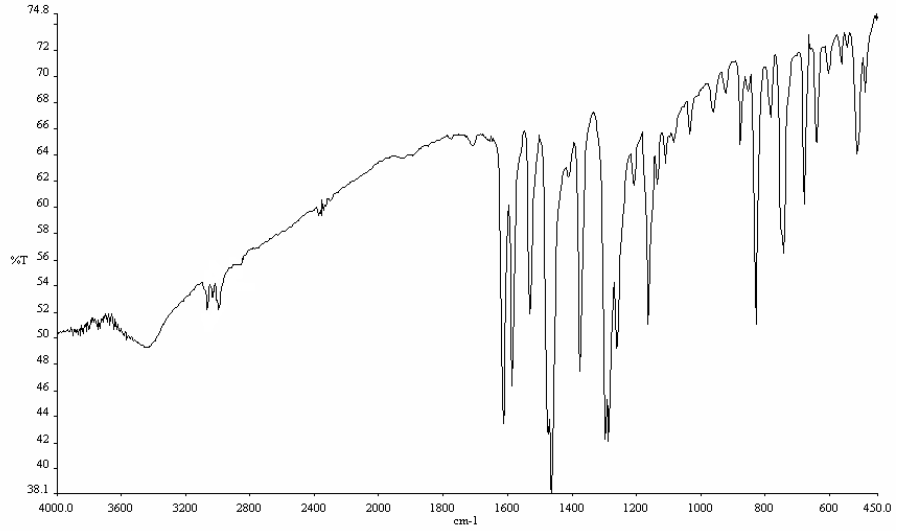
Molekül	$\nu(\text{O-H})^{\text{a-c}}$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L <sup>3</sup> H	3400-3500	3420	1620	1276
[Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1608	1253
[Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1610	1257
[Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	3400-3500	-	1607	1263



**Şekil 4.13.** [Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu

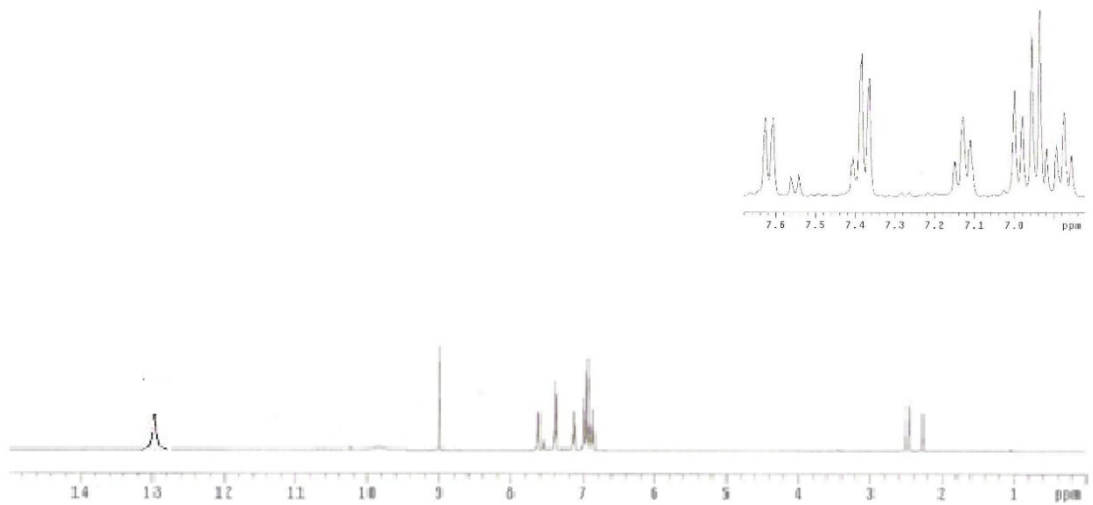


**Şekil 4.14.** [Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumu



**Şekil 4.15.**  $[Zn(L^3)_2]$  kompleksinin IR spektrumu

$L^3H$  ligandının  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$  karışımında alınan  $^1H-NMR$  spektrumunda 13.00 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. Bu singlet  $D_2O$  ilavesiyle kaybolmakta olup literatürde de belirtilen fenolik OH grubu ( $H^b$ ) protonuna aittir. Spektrumda 8.99 ppm'de bir protonluk singlet olarak gözlenen kimyasal kayma yapıdaki  $-CH=N$  grubunun  $H_7$  protonuna aittir. Aromatik halkaya ait protonlar ise multiplet olarak 6.85-7.62 ppm aralığında gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. Ayrıca OH grubu ( $H^a$ ) protonuna ait kimyasal kayma ise 9.07 ppm'de gözlenmiştir.



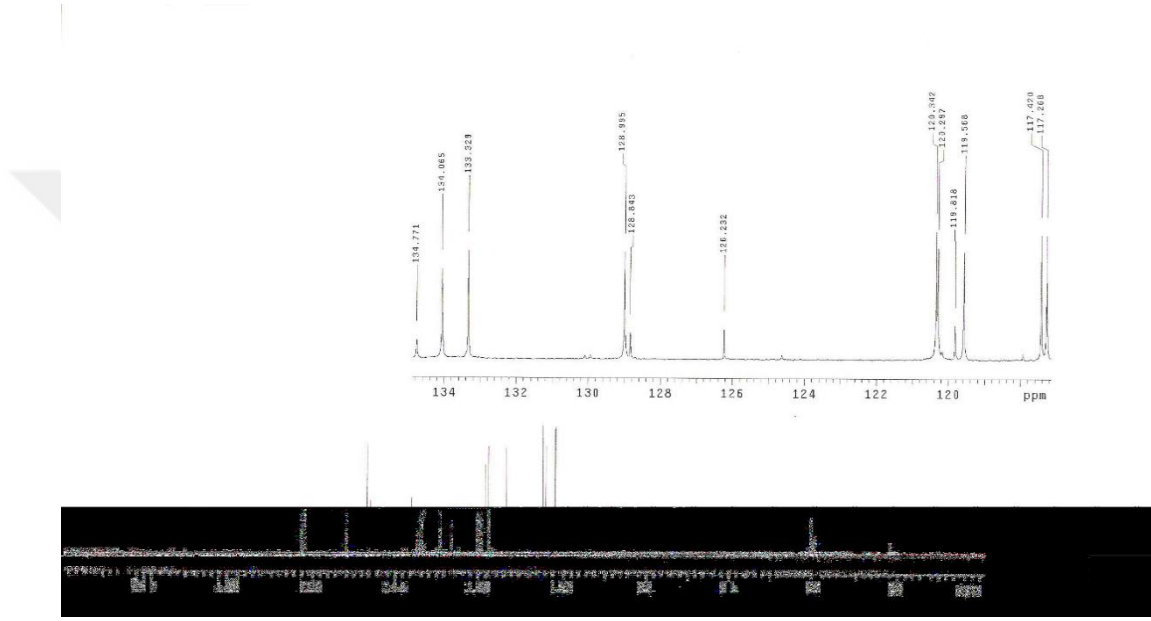
**Şekil 4.16.**  $[L^3H]$  ligandının  $^1H-NMR$  spektrumu

$L^3H$  ligandının komplekslerinin  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$ 'da iyi çözünmemesi nedeniyle  $^1H$ NMR spektrumu alınamamıştır.

**Tablo 4.7.** [ $L^3H$ ] ligandının  $^1H$ -NMR spektrum verileri

Bileşik	$H^b$	$H^a$	$H_7$	Arom.-H
$L^3H$	13.00 (s, 1H)	9.07 (s, 1H)	8.99 (s, 1H)	6.85-7.62 (m, 8H)

s:singlet, m: multiplet



**Şekil 4.17.** [ $L^3H$ ] ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrumu

$L^3H$  ligandının  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$  karışımında alınan  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde ligandın yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmektedir. Spektrumda  $C_{13}$  karbonuna ait kimyasal kayma 161.55 ppm'de gözlenirken, 162.35 ppm'de gözlenen kimyasal kayma azometin grubu ( $C_7$ ) karbonuna aittir.  $C_6$  karbonuna ait kimyasal kayma 134.77 ppm,  $C_8$  karbonuna ait kimyasal kayma 120.34 ppm'de gözlenmiştir. Diğer aromatik halka karbonlarına ait pikler 117.26-134.06 ppm aralığında gözlenmiştir.

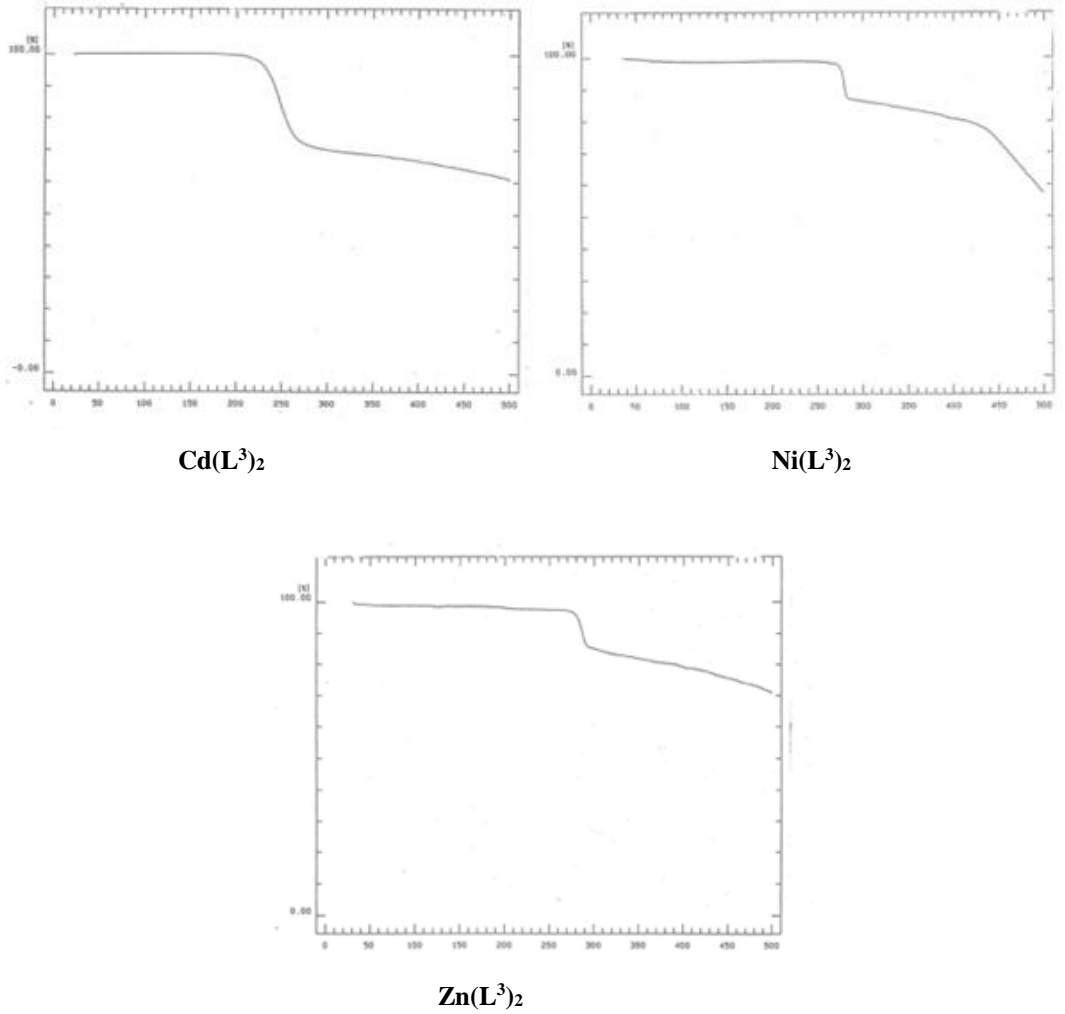
**Tablo 4.8.** [ $L^3H$ ] ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrum verileri

Bileşik	$C_7$	$C_{13}$	$C_6$	$C_8$	Arom.-C
$L^3H$	162.35	161.55	134.77	120.34	117.26-134.06

$L^3H$  ligandının komplekslerinin  $CDCl_3$  ve  $DMSO-d_6$ 'de iyi çözünmemesi nedeniyle  $^{13}C$ -NMR spektrumları alınamamıştır.

$L^3H$  ligandının  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümlerinden komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri  $Ni^{+2}$  kompleksinin paramagnetik,  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir.  $Ni^{+2}$  kompleksi için ölçülen  $\mu_{eff}$  değeri 2.71 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer bize Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir. Diamagnetik olan Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri ise  $d^{10}$  konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral yapıyı tercih etmektedirler.

$L^3H$  ligandının komplekslerinin termogramlarında 25-270 °C aralığında herhangi bir kütle kaybı olmamıştır. Bu da komplekslerde koordinasyon ve kristal su olmadığını göstermektedir. Yani termogramdan elde edilen veriler de elementel analiz sonuçlarını desteklemektedir.

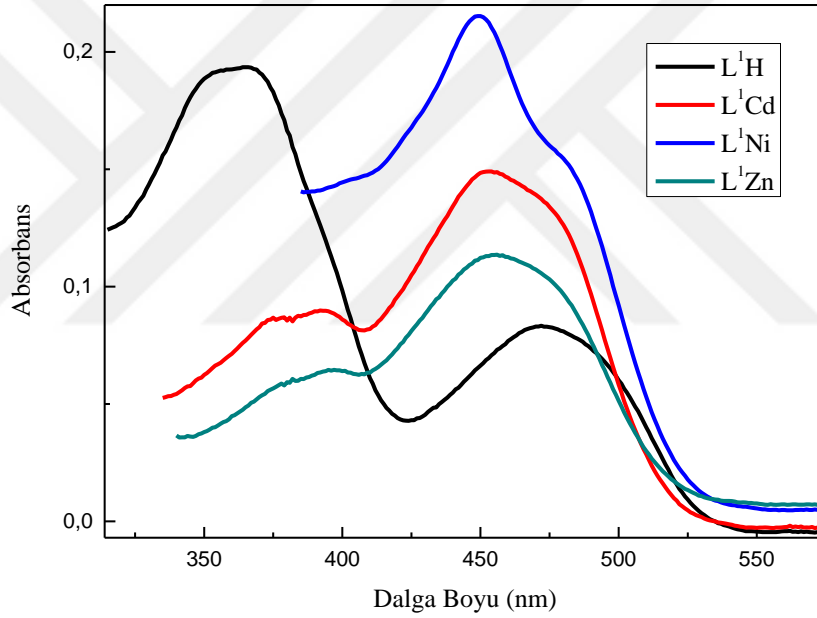


Şekil 4.18.  $[L^3H]$  ligandının komplekslerinin TGA termogramları

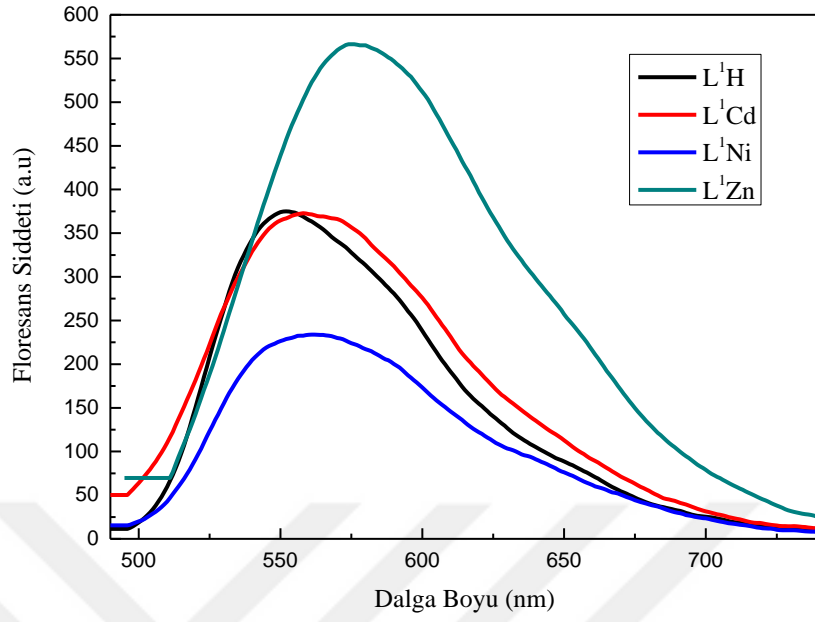


## 4.2. Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

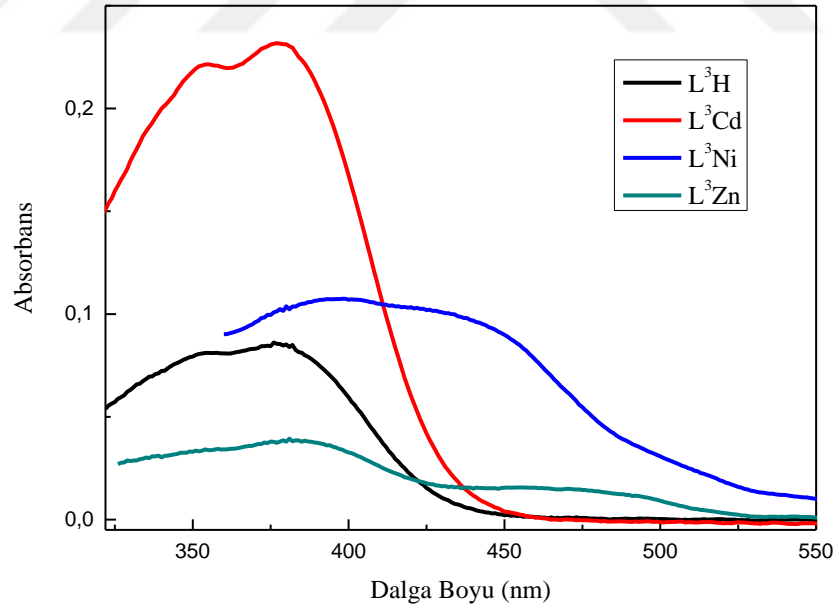
Bu çalışmada  $L^1H$ ,  $L^3H$  ligandları ve onların metal komplekslerinin ( $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$ ,  $Cd(L^3)_2$ ,  $Ni(L^3)_2$ ,  $Zn(L^3)_2$ ) temel fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak oda sıcaklığında  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır.  $L^1H$ ,  $L^3H$  ve metal komplekslerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de sırasıyla verilmiştir.



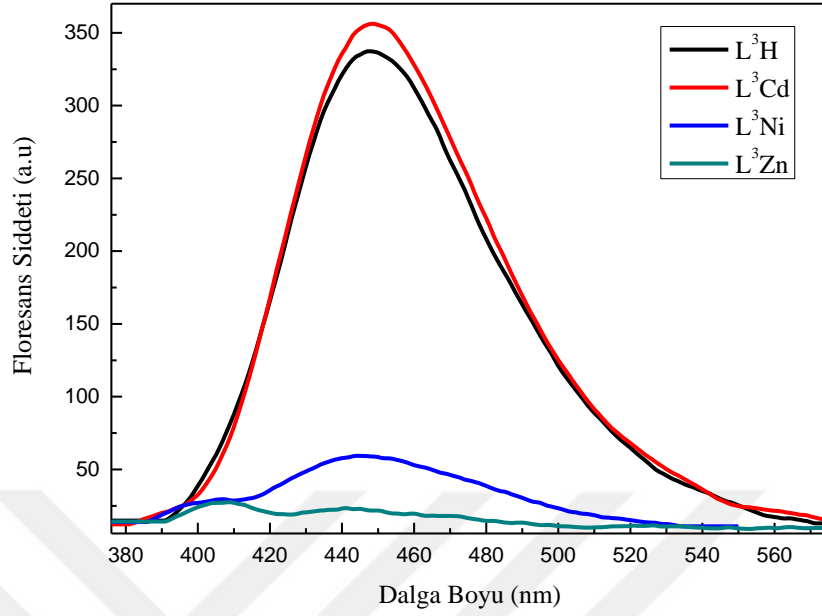
Şekil 4.19.  $L^1H$  ve  $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$  kompleksleri için alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.20. L<sup>1</sup>H ve Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> kompleksleri için alınan floresans spektrumları



Şekil 4.21. L<sup>3</sup>H ve Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Zn(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> kompleksleri için alınan absorbanans spektrumları



**Şekil 4.22.**  $L^3H$  ve  $Cd(L^3)_2$ ,  $Ni(L^3)_2$ ,  $Zn(L^3)_2$  kompleksleri için alınan floresans spektrumları

Komplekslerin floresan emisyon spektrumları, floresan emisyon şiddeti ve maksimum pik pozisyonu hariç ligand ile çok benzerdir. Bu çalışmada  $L^1H$  ve  $L^3H$  bileşiklerine metal bağlanmasıyla yapısında meydana gelen değişimi daha iyi görebilmek amacıyla spektral datalarından Stokes kayma değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilen absorpsiyon ve floresans spektrumlarından faydalanarak DMSO ortamında  $L^1H$ ,  $L^3H$  ve metal komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon dalgaboyu maksimumları belirlenmiş ve bu spektral değerlerden Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’da verilmiştir.

**Tablo 4.9.**  $L^1H$  ve  $Cd(L^1)_2$ ,  $Ni(L^1)_2$ ,  $Zn(L^1)_2$  komplekslerine ait Stokes kayması değerleri

	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ ( $cm^{-1}$ )
$L^1H$	472	551	3038
$Cd(L^1)_2$	454	558	4105
$Ni(L^1)_2$	450	551	4073
$Zn(L^1)_2$	456	577	4599

**Tablo 4.10.** L<sup>3</sup>H ve Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Zn(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> komplekslerine ait Stokes kayması değerleri

	$\lambda_a$ (nm)	$\lambda_f$ (nm)	$\Delta\bar{\nu}(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f)$ (cm <sup>-1</sup> )
L <sup>3</sup> H	376	449	4324
Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	337	449	7402
Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	398	446	2704
Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	381	443	3673

Stokes kayması molekülün ilk uyarılmış seviyesiyle emisyon yapacağı uyarılmış hali arasında meydana gelen ışımaz enerji kaybından ileri gelmektedir. Metal-ligand komplekslerinde, ligandın metal ile koordinasyonu hem absorpsiyon hemde emisyon dalga boyunu etkiler. Geçiş metali iyonlarının floresans spektrumunda gözlenen bantlar aynı zamanda orbitalin elektron yapısıyla da alakalıdır. Metal-ligand komplekslerinin hem floresan emisyon dalga boyu üzerindeki etkisi hem de metal koordinasyonu yoluyla ligandın floresans şiddetindeki değişimler incelendiğinde özellikle çinko ve kadmilyum komplekslerinde floresans özelliklerin d-kabuğunu tamamen dolduran (3d<sup>10</sup> 4s<sup>0</sup>) elektronik konfigürasyon nedeniyle ligand tarafından belirlendiği ve bunun da spektroskopik veya manyetik sinyal eksikliğe neden olduğu görülmüştür. L<sup>1</sup>H ve L<sup>3</sup>H ligandları ve onların komplekslerinin floresans davranışları incelendiğinde, komplekslerin floresan emisyon şiddeti ve pik maksimumları hariç ligandlarla çok benzer olduğu görülmüştür. Komplekslerin maksimum emisyon dalga boyları ligandlarla kıyaslandığına L<sup>1</sup>H komplekslerinin absorban spektrumlarında maviye kayma, floresans spektrumlarında ise kırmızıya kayma gözlenmiştir. L<sup>3</sup>H komplekslerinin absorban spektrumları incelendiğinde Cd kompleksinde maviye kayma, Ni ve Zn komplekslerinde ise kırmızıya kayma gözlenmiştir. L<sup>3</sup>H komplekslerinin floresans spektrumları ise genel olarak maviye kaymıştır. L<sup>1</sup>H bileşiğinde kaymalar oldukça belirgin iken L<sup>3</sup>H bileşiğinde çok azdır. Kayma derecelerindeki farklılıklar metallerin eklemesi ile ligandın konformasyonel rijitliğinin değişmesine bağlıdır. Burada konformasyonel rijitliği sübsititüe gruplar belirlemiştir. L<sup>1</sup>H ligandında yapıya sübsititüe olarak 4 tane Brom bağlı iken L<sup>3</sup>H ligandında 2 tane Hidroksil grubu bağlıdır. L<sup>1</sup>H ligandındaki n elektronları sayısı L<sup>3</sup>H ligandına göre oldukça fazla olduğundan rijiditesi de daha yüksektir. Ayrıca L<sup>1</sup>H ve L<sup>3</sup>H arasındaki farklılığın çıkış bileşiklerine bağlı bulunan farklı sübsititüe grupların floresans şiddetlerinden, 3D supramoleküler ağ içinde değişen konformasyon

sertliklerinden, hidrojen bağlarından veya  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Singh vd., 2014).

Diğer fotofiziksel parametreler olan radyasyonsuz ve radyasyonlu transfer hız sabitleri ise floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri belirlendikten sonra hesaplanabilmektedir. Radyasyonsuz ve radyasyonlu transfer hız sabitleri denklem 3.2 ve 3.3 ile hesaplanmıştır. Ölçülen floresans yaşam ömürleri, hesaplanan kuantum verimi değerleri, ışıklı ve ışısız transfer hız sabiti değerleri tablo 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

**Tablo 4.11.** L<sup>1</sup>H ve Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Zn(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub> komplekslerine ait fotofiziksel parametreler

Moleküller	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^7$
L <sup>1</sup> H	0,95±0,0100	1,69±0,0370	1,75	5,621±0,0450	2,962±0,0140
		2,88±0,0580	1,20	3,299±0,0090	1,732±0,2352
Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	0,93±0,0200	2,70±0,0530	1,31	3,444±0,0020	2,597±0,0110
		2,19±0,0590	1,19	4,247±0,0270	3,192±0,0272
Ni(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	0,61±0,0200	1,71±0,0480	1,39	3,567±0,0110	22,809±0,2570
		1,77±0,0500	1,75	3,446±0,0140	22,037±0,0836
Zn(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>	0,99±0,0010	1,28±0,0080	1,31	7,734±0,0005	0,785±0,0022
		1,70±0,0040	1,69	5,824±0,0004	0,584±0,0012

**Tablo 4.12.** L<sup>3</sup>H ve Cd(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Ni(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, Zn(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub> komplekslerine ait fotofiziksel parametreler

Moleküller	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^8$	$k_{nr}(s^{-1}) \times 10^7$
L <sup>3</sup> H	0,70±0,0470	4,12±0,0220	0,67	1,699±0,0829	7,282±0,0040
Cd(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	0,72±0,0380	4,04±0,0320	0,53	1,782±0,0616	6,932±0,0008
Ni(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	0,08±0,0060	3,95±0,0180	1,35	0,203±0,0010	23,287±0,0004
Zn(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	0,03±0,0040	3,53±0,0210	1,40	0,085±0,0001	27,478±0,0312

Kuantum verimi, radyasyonsuz ve radyasyonlu geçiş hız sabitleri gibi deneysel datalar incelendiğinde ligandın yüksek kuantum veriminin,  $\pi$ -elektronunun delokalizasyonundan kaynaklandığı düşünülmüş ve ligand yapısında bir konjuge sistem oluşturduğu görülmüştür.

$L^1H$  ile  $L^3H$  ligandının kuantum verimleri kıyaslandığında bağılı süstitüe grupların etkisi burada da açıkça görülmüştür.  $L^1H$  ligandında elektron çekici bir grup olan brom bulunmakta ve halkadan elektron çekmekte, buda protonunu atmış fenolik oksijenin üzerindeki negatif yük yoğunluğunu artıracağından metal ile koordinasyona girme isteğinin artmasına ve dolayısıyla kuantum veriminin artmasına neden olmuştur.  $L^3H$  bileşiğindeki süstitüe grup olan hidrosil ise bromu göre nükleofilik özelliği daha düşük olduğundan fenolik oksijenin metal ile koordinasyona girme yeteneği  $L^1H$  ligandına göre nispeten daha düşüktür. Ayrıca  $L^1H$  ligandının yüksek kuantum veriminin bir başka sebebi de rijiditesidir.  $L^1H$  ligandında bulunan n elektronları sayısı  $L^3H$  ligandından oldukça fazladır ve buda yapının sağlamlığını artırmıştır.

Kompleksleşmeden sonra emisyon şiddetinde meydana gelen değışim N ve O atomunun metal iyonlarıyla etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşim ligandın uyarılmış halinden metal iyonlarına enerji transferini mümkün kılar ve böylece ligandın uyarılmış halinin radyasyonsuz geçişini arttırır, floresans emisyonunu azaltır (Önal vd., 2011).

Kuantum verimi ve floresans yaşam ömür değerleri dikkate alındığında ligandlara bağlanan metallerin farklılık göstermesi floresans şiddetinde de farklılıklara sebep olmuştur.  $L^3H$  ligandının floresans karakteri incelendiğinde  $Ni(L^3)_2$  ve  $Zn(L^3)_2$  komplekslerine kıyasla ligandın fotofiziksel parametreleri daha baskın iken  $Cd(L^3)_2$  kompleksi ile yakın değerde olduğu sonucuna varılabilir. Radyasyonlu geçiş hız sabiti değerleri hem ligand hem de kompleksler için radyasyonsuz geçiş hız sabiti değerleri ile kıyaslandığında ise ışımalı geçişlerin baskın olduğu görülmektedir.

Liganda bağlanan metal ile birlikte bileşiğın yapısal sertliği de deęišeceğinden floresans karakter önemli ölçüde değişir. Oluşan kompleks liganda göre daha sert bir yapıya sahip olduğunda floresans şiddeti artar.  $L^1H$  ligandı için kuantum verimi ve floresans yaşam ömür değerleri incelendiğinde  $Zn(L^1)_2$  kompleksinin floresans özelliği liganda göre artış gösterirken  $Cd(L^1)_2$  ve  $Ni(L^1)_2$  bileşiğının floresans özelliği ise liganda göre bir miktar azalma göstermiştir.  $L^1H$  ligandında  $L^3H$  ligandına göre floresans şiddeti açısından ters bir durum söz konusudur.  $L^1H$  ligandında metal-ligand etkileşimi floresans şiddetin azalmasına neden olurken  $L^3H$  ligandında metal-ligand etkileşimi floresans şiddetin artmasına neden olmuştur. Bunun sebebi ise ligandda bağlı bulunan yan grupların metal iyonlarıyla etkileşimi ile açıklanabilir. Ayrıca  $L^1H$  bileşiği için elde edilen çoklu

floresans yaşam ömür değerleri bu bileşimin ortamda birden fazla farklı formda bulunduğunu ifade eder (Lakowicz, 1999). Çoklu floresans yaşam ömür değerleri ya tek bir türün birden fazla çevre ile etkileşimde olduğunu ya da floroforumun temel haliyle uyarılmış halinin kinetik olarak birbirinden farklı olduğunu ifade eder (Lakowicz, 1999; Sunita, 2014). L<sup>1</sup>H ligandı ve komplekslerinde meydana gelen çoklu floresans yaşam ömür değerleri, yapıların dimerleşme ve ardından agregasyonu ile açıklanabilir.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında öncelikle literatürde kaydına rastlanmayan iki yeni Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ve komplekslerinin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, magnetik süsseptibilite ve termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri DMSO, THF, DMF, alkol, aseton gibi çözücülerdeki çözünürlüğü yüksek olup n-hekzan, petrol eteri, eter, CCl<sub>4</sub> gibi çözücülerde çözünmemektedir. Metanol, kloroform, asetonitril, etil asetat, xlyene gibi çözücülerde ise kısmen çözünmektedir.

L<sup>1</sup>H ve L<sup>3</sup>H ligandlarının Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal:ligand oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. L<sup>1</sup>H ligandının komplekslerinin ölçülen magnetik süsseptibilite değerleri Ni(II) komplekslerinin paramagnetik, Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksi için  $\mu_{\text{eff}}$  değeri 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu sonuçlardan Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometride olduğu, ayrıca d<sup>10</sup> konfigürasyonuna sahip olduğu için ise Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin de tetrahedral yapıyı tercih ettiği anlaşılmıştır. Ligand ve komplekslerin yapıları termogravimetrik çalışmalarında kristal kürenin su tutmadığı yani hidrate su molekülünün olmadığı görülmüştür.

L<sup>1</sup>H ve L<sup>3</sup>H ligandlarının Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin fotofiziksel özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda; absorpsiyon ve floresans spektrumları oda sıcaklığında incelenerek ligandın floresans emisyon yoğunluğunun geçiş metali iyonlarıyla kompleks oluşumuna bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği anlaşılmıştır. Ayrıca bu çalışmada floresans emisyon yoğunluğunun şiddetinin liganda bağlanan metalin cinsine göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir.

L<sup>1</sup>H, L<sup>3</sup>H ligandları ve onların Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri için fotofiziksel parametreler dikkate alındığında L<sup>1</sup>H ligandında L<sup>3</sup>H ligandından farklı olarak ortamda birden fazla farklı etkileşim olduğu yapının agregatlaşmış olacağı belirlenmiştir.



Bu çalışmadaki spektroskopik veriler, ligandların metal iyonları ile koordinasyon yeteneğini açıkça doğrulamış olup yeni Schiff Baz temel moleküler sistemlerin fotofiziğini anlamada yardımcı olmuştur. Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazları; organik sentez, katalizör, polimer stabilizatrlerinde boya ve pigment, başlangıç materyalleri ve ara maddeler olarak kullanılabilirler. Ayrıca yüksek kuantum verimlerinden dolayı lazer boyalar olarak da kullanılabilirler.



## KAYNAKLAR

- Aazam, E., Husseiny, A. and Al-Amri, H. (2010) "Synthesis and Photoluminescent Properties of A Schiff-Base Ligand and Its Mononuclear Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pd(II) Metal Complexes", *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 45-53.
- Acemioğlu, B. (2000) "Ksanten Türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlarındaki Fotofiziksel Özellikleri", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Acemioğlu, B., Arık, M. and Onganer, Y. (2002) "Solvent effect on nonradiative process of pyronin B in protic and aprotic solvent systems" , *Journal of Luminescence*, 97 : 153–160.
- Akkuş, Ö.N. (1999) "Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B. and Smith, W.E. (1992) "Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene", *Thermochimica Acta*, 208, 125-131.
- Aly, F.A., Gaber, M., Issa, R.M. and Ayad, M.I. (1989) "Studies of Ti(IV) and Zr(IV) Chelates with N2O2 Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde with Aromatic Diamines", *Thermochimica Acta*, 155, 309-316.
- Al-Quadawi, S. and Salman, S.R. (2002) "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A* 148(1-3), 161-168.
- Amend, C.G., Bogert, M.T. and Beal, G.D. (1910) "Researches on Quinazolines(Twenty-Sixth Paper) the Synthesis of Some Stilbazoles, Hydrazones and Schiff Bases in the 4-Quinazolone Group", *Journal of the American Chemical Society*, 32, 1654-1664.
- Ansell, B.A. (1982) "Drup treatment of the Rheumatic Diseases. 2nd Edn.", *ADIS Health Science*, Sydney, 186.
- Anamika, M., Sankar, C. (2012) "Effect of micellar environment on charge transfer dye photophysics", *Journal of Molecular Liquids*, 168 : 94–101.
- Atkins, P. W. (1998) "Physical Chemistry", *Oxford University Press*, Oxford Melbourne Tokyo.
- Aydın, B. M. (2011) "Pyronin Y Bileşiğinin Sıvı Ve Misel İçeren Ortamlardaki Fotofiziksel Özellikleri ve Fotodinamiği", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Aydın, B. M. (2005) "Floresans Enerji Transferinin Misel Sistemlerde İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.

- Behera, G. B., Mishra, B. K., Behera, P. K. and Panda, M. (1999) "Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions", *Advanced in Colloid and Interfaces Science*, 82 : 1.
- Behera, P. K., Panda, S. N. and Sahu, S. (2013) "Effect of NaCl on the binding constant of styryl pyridinium dyes in anionic surfactant system" , *Journal of Molecular Liquids*, 177 : 110-113.
- Bijan, K. P. and Nikhil, G. (2011) "Morphological transition of the host-structure influences solvent-relaxation: A wavelength-selective fluorescence exploration through environment-sensitive intramolecular charge transfer photophysics", *Spectrochimica Acta Part A*, 81 : 590-597.
- Bosnich, B. (1968) "An Interpretation of the Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II) ", *Journal of the American Chemical Society*, 627-632.
- Brown, J.F. (1955) "The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 77, 6341-6351.
- Carfagna, C., Caruso, U., Roviello, A. and Sirigu, A. (1987) "Metal Containing Liquid Crystal Polymers", *Macromolecular Rapid Communications*, 8(7), 345-351.
- Castro, C., Cova, T., Pais, A., Pinheiro, D., Nunez, C., Lodeiro, C. And Melo, J. (2016) "Probing Metal Cations with Two New Schiff Base Bichromophoric Pyrene Based Chemosensors: Synthesis, Photophysics and Interactions Patterns", *Dyes and Pigments*, 134, 601-612.
- Charlos, F., Nunes, M., Boni, L., Machado, G. and Nunes, F. (2017) "A Novel Fluorene-derivative Schiff-Base Fluorescent Sensor for Copper(II) in Organic Media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 41-46.
- Chartoriiski, B.A., Zhurin, R.B. and Rodicheva, D.I. (1963) "Schiff Bases Derivates of N,N'-Diethyl-p-phenylenediamine", *Zhurnal Obshchei Khimii*, 33(10), 3360-3364.
- Chen, D., Martell, A.E. and Sun, Y.Z. (1989) "New Synthesis Cobalt Schiff Base Complexes as Oxygen Carriers", *Inorganic Chemistry*, 28(13), 2647-2652.
- Chen, J.H., Li, Z.L., Zhang, K.C., Li, M.L. and Yu, R.G. (1993) "Preliminary Screening of Nonplatinum Complexes of Schiff-Bases as Antitumor Agents Using Fluorometry", *Science in China Series B-Chemistry*, 36 (2), 214-224.
- Çelebi, N. (1998) "Pyronin Türevlerinin Sulu Ortamda Kimyasal Sensör Olabilme Özelliklerinin Floresans Spektroskopisi Tekniğiyle Belirlenmesi: Oksijen Sensörü", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Çelik, C. (1999) "2-Amino Pridin Esaslı Schiff bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

- Dubey, S.N., Sharma, P.K. and Handa, R.N. (1996) "Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes of N-(2-Hydroxy-1-Naphtylidene) Amino Acids", *Synthesis Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26(7), 1219-1230
- Feng, S., Wang, J., Chen, X. and Fan, J. (2005) "Kinetic spectrofluorimetric determination of Trace ascorbic acid based on its inhibition on the oxidation of pyronine Y by nitrite", *Spectrochimica Acta Part A*, 61 : 841-844.
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S. (1992) "Organik Kimya", Uyar, T., *Güneş Kitabevi*, Dördüncü Baskı, Ankara.
- Forman, S.E. (1964) "Synthesis of Oximes", *Journal of Organic Chemistry*, 29(11), 3323-3327.
- Franchino, C.F., Scovill, J.P. and Klayman, D.L. (1982) "2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 3. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents", *Journal of Medicinal Chemistry*, 25(10), 1261-1264.
- Franklin, L. (1997) "Metal-Ligand Complexes as Models for Long-Lifetime, Fluorescent DNA Probes", *McNair Scholars Journal*, 1:1, 4.
- Gabaric, Z., Lazarevic, Z. And Koprivanac, N. (1993) "Simultaneous 1st-Derivate Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino) Phenol", *Analytical Letters*, 26(11), 2455-2471.
- Ganguly, A., Ghosh, S., Kar, S. and Guchhait, N. (2015) "Selective fluorescence Sensing of Cu(II) and Zn(II) Using A Simple Schiff Base Ligand: Naked Eye Detection and Elucidation of Photoinduced Electron Transfer (PET) Mechanism", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 72-80.
- Galiametdinov, I.G., Ovchinnikov, I.V., Ivanova, G.I. and Iagfarova, L.M. (1984) "Liquid-Crystal Complexes of Schiff bases with Copper", *Doklady Akademii Nauk*, 276(1), 126-128.
- Ganguly, P. (2010) "Photophysics of some cationic dyes in aqueous micellar dispersions of surfactants and different solvents", *Journal of Molecular Liquids*, 151 : 67-73.
- Ghosh, S., Roy, N., Singh, T. and Chattopadhyay, N. (2017) "Photophysics of A Coumarin Based Schiff Base in Solvents of Varying Polarities", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 252-257.
- Hammond, M.E.W., Smith, K, James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G. (1990) "Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes", *Chemistry Letters*, 3, 351-354
- Hasty, E.F., Wilson, L.J. and Hendrickson, D.N. (1978) "Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers Binuclear Copper-Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines", *Chemistry Letters*, 17, 1834-1841.

- Helmut, S. (1976) "Metal Ions in Biological Systems", *Marcel Dekker Inc*, New York, 5, 2-50.
- Horng, M. L. (1992) "Ph.D. Thesis", *Texas Tech University*, USA.
- Huang, Q.H., Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F. and Zhu, X.D. (1994) "Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine", *Synthesis Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 24(9), 1453-1460.
- Hundekar, A.M. and Sen, D.N. (1984) "Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-Aroylferrocenyl Hydrazides", *Indian Journal of Chemistry*, 23(6), 477-479.
- Kale, K.S., Syamal, A. (1977) "Magnetic and Spectral Properties of Oxovanadium(IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Halo-Substituted Salicylaldehyde and Aniline", *Journal of Molecular Structure*, 38, 195-202.
- Karabağ, E.T. ve Yazıcı, A. (1988) "Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması", *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi*, İstanbul.
- Kishita, M., Muto, Y. and Kubo, M. (1957), *Australian Journal of Chemistry*, 10, 386.
- Kudukjaworska, J., 1994, New Platinum(II) Complexes with Schiff Base Ligands, *Transition Metal Chemistry*, 19(3), 296-298.
- Kumar, D., Syamal, A. (1985) "Syntheses of New Zirconium(IV) of Complexes with The Tridentate Schiff Bases Derived from o-Aminophenol and salicylaldehydes or 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde", *Indian Journal of Chemistry*, 24(1), 62-64.
- Kumari, O. Tiwari, G.D., Tripathi, A. and Reddy, M.V.B. (1994) "Studies on 2-Salicylhydrazonobenzothiazole Metal-Chelates as Potent Antifungal and Antibacterial Drugs", *Journal of Indian Chemical Society*, 71(12), 755-756.
- Lakowicz, J. R. (1999) "Principle of Fluorescence Spectroscopy" , *Plenum Press*, New York.
- Li, S.L., Liu, D.X., Zhang, S.Q., Wang, H. and Yang, Z.H. (1996) "Determination of Mechanism Function and Kinetic Parameters of Thermodecomposition of Complexes with the Schiff Base Derived From 3-Methoxysalicylaldehyde and Diamine with Non-Isothermal TG and DTG Curves", *Thermochima Acta*, 275(2), 215-224.
- Liveri, V. T. (2006) "Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems" , *Springer*, New York.
- Maiti, J., Yeasmin, S., Parui, P. P., Chakraborty, S., Biswa, S. and Das, R. (2015) "Photophysical study of a charge transfer oxazole dye in micelles: Role of surfactant headgroups", *Journal of Luminescence* , 163 : 21-27.

- Manassen, J. (1970) "Structure of Cobalt (II) Complexes with Quadridentate Schiff Bases in Solution and the Solid State", *Inorganic Chemistry*, 9(4), 966-968.
- McQuarrie, A., Donald, A. (1983) "Quantum Chemistry", *Will Valley*, California.
- Meral, K. (2004) "Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polistiren Sulfonat İçerisinde Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Meral, K. (2009) "Pyronin Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Metzler and Snell, (1952) *Journal of the American Chemical Society*, 74, 979.
- Miah, M.A.L. and Tarafder, M.T.H. (1986) "Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands", *Inorganic Chemistry*, 25(13), 2265-2268.
- Mohan, G., Parashar, R.K. and Sharma, R.C. (1990) "Biological-Activity of Some Schiff-bases and their Metal-Complexes", *Biological Trace Element Research*, 23, 145-150.
- Moore, B. C., "Chemical and Biochemical Applications of Lasers Volume 1", *Academic Press*, New York, (1974).
- Onganer, Y. (1993) "Photodynamics of merocyanine 540 in liquid and membrane systems", Doctor of Philosophy, *Texas Techology University, Graduate Faculty*, Texas.
- Önal, Z., Zengin, H. and Sönmez, M. (2011) "Synthesis, Characterization and Photoluminescence Properties of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Complexes of N-aminopyrimidine-2-thione", *Tubitak*, 35, 905-914.
- Özkar, S. and Tunalı, N.K. (1999) "Koordinasyon Bileşikleri", *Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayınları*, 263-286.
- Öztürk, N.S. (1998) "Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazılarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Pannell, L.K. and West, D.X. (1989) "Transition Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetylpyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivate", *Transition Metal Chemistry*, 14(6), 457-462.
- Paul, B., Kar, S. and Guchhait, N. (2011) "A Schiff Base-Derived New Model compound for Selective Fluorescence Sensing of Cu(II) and Zn(II) with Ratiometric Sensing Potential: Photophysics and Mechanism of Sensory Action", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220, 153-163.
- Rana, V.B. and Singh, D.P. (1986) "Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines", *Transition Metal Chemistry*, 11(1), 23-26.

- Saxena, A. And Tandon, J.P. (1984) “Structural Features of Some Organotin(IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones”, *Polyhedron*, 3(6), 681-688.
- Seth, B., Ray, A. and Samita, B. (2015) “A Control on Hydrophobic and Hydrophilic Interactions between HEWL and Metal Schiff-Base Complexes Comprising of Different Metal Ions and Ligands”, *Journal of Luminescence*, 161, 54-62.
- Shanmugakala, R., Tharmaraj, P., Sheela, C. and Anitha, C. (2012) “Synthesis and Studies on S-Triazine-Based Ligand and Its Metal Complexes”, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 7.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A. (1992) “Principles of Instrumental Analysis”, *Saunders College Publishing*, Fort Worth.
- Singh, T., Paul, P. And Pramanik, H. (2014) “Fluorescent Chemosensor Based on Sensitive Schiff Base for Selective Detection of Zn<sup>2+</sup>”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 520-526.
- Thaker, B.T. and Thaker, P.B. (1986) “Synthesis and Characterization of Mixed-Ligand Schiff Base Complexes Formed by Template Method”, *Revue Roumaine de Chimie*, 31(5), 529-532.
- Tuna, S. (2004) “ Sübstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Valeur, B. (2001) “Molecular Fluorescence: Principles and Applications”, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, Weinheim.
- Yenilmez, H., Sevim, A. and Bayır, Z. (2013) “Synthesis and Photophysics of New Metallo Phthalocyanine Complexes with Thiazole Groups and Their Fluorescence Quenching Studies with Benzoquinone”, *Synthetic Metals*, 176, 11-17.



**EKLER**



**Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar**

Beşer, B.M. and Fındık Kurt, K. (2018) “Determination of Photophysical Properties of a New Schiff Base Ligand and Its Metal Complexes”, *3rd International Conference on Advances in Natural & Applied Science Chemistry*, 59.

Fındık Kurt, K. and Beşer, B.M. (2018) “Photophysical Characterization of A New Schiff Base Ligand and Its Metal (Cd(II), Ni(II) and Zn(II)) Complexes”, *International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (PCFM'18)*, 280.

Tuna Yıldırım, S. and Fındık, K. (2014) “Synthesis Characterization of New Schiff Base Ligand Containing Aromatic Amines and Investigation of Their Metal Complexes”, *9th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2014)*, Chios, 151.



## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da, lise öğrenimini Balıkesir'de tamamladı. Erzincan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu.

