T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK UÇLU SCHIFF BAZLARIN SALEN / SALOPH METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Aslıhan YILMAZ OBALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK UÇLU SCHIFF BAZLARIN SALEN / SALOPH METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Aslıhan YILMAZ OBALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI
KONYA, 2010

Bu tez 24/06 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
(Danışman)

Doç. Dr. Ersin GÜLER
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK UÇLU SCHIFF BAZLARIN SALEN / SALOPH METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Aslıhan YILMAZ OBALI

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
2010, Sayfa: 112

Jüri: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Salen / Saloph metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen beş ligand ve komplekslerinin floresans özellikleri Lüminesans Spektrometresi' nde incelendi. Sentez kısmının ilk basamağında, ligandlar asetonitrilli ortamda sentezlendi. Daha sonra N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzen' in (Saloph) bileşikleri ve bu bileşiklerin Fe(III) ve Cr(III) köprü kompleksleri ,[{FeSalen}$_2$O], [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O], metanollü ortamda literatüre uygun olarak

sentezlendi. Son basamakta, sentezlenen ligandlar ve bu köprü kompleksleri sırasıyla reaksiyona tabi tutularak yeni kompleksler; [Fe(Salen)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Fe(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(antrasen-9ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit)] sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler, ^{1}H-nmr Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, TG / DTA, Manyetik Süsseptibilite, Elementel Analiz, UV-Vis ve Lüminesans Spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Floresans, Schiff baz, Salen, Saloph.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS OF SALEN / SALOPH METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASES WITH VARIOUS ENDS AND CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURES

Aslıhan YILMAZ OBALI

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
2010, Page: 112

Jury: Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLER
Assist. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Fluorescent asymmetric Schiff base ligands and their Salen / Saloph metal complexes were synthesized in acetonitrile medium. Their fluorescent properties were investigated by Luminescence Spectroscopy. After syntheses of the five ligands completed, N,N'-bis(o-hydroxybenzylidene)ethylenediamine (Salen) and N,N'-bis(o-hydroxybenzylidene)-1,2-diaminobenzene (Saloph) compounds and their Fe(III) and Cr(III) bridge complexes, [{FeSalen}$_2$O], [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O], were synthesized in accordance with the literature. At the last step,

synthesized ligands and these bridge complexes were reacted in methanol medium under reflux and complexes; [Fe(Salen)(4-(benzilydeneamino) benzoic acid)], [Fe(Saloph)(4-(benzilydeneamino) benzoic acid)], [Cr(Salen)(4-(benzilydeneamino) benzoic acid)], [Cr(Saloph)(4-(benzilydeneamino) benzoic acid)], [Fe(Salen)(4-(napht-2-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Saloph)(4-(napht-2-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Salen)(4-(napht-2-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Saloph)(4-(napht-2-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Salen)(4-(anthracene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Saloph)(4-(anthracene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Salen)(4-(anthracene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Saloph)(4-(anthracene-9- ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Salen)(4-(phenanthrene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Saloph)(4-(phenanthrene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Salen)(4-(phenanthrene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Saloph)(4-(phenanthrene-9-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Salen)(4-(pyrene-1-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Fe(Saloph)(4-(pyrene-1-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Salen)(4-(pyrene-1-ylmethylenamino) benzoic acid)], [Cr(Saloph)(4-(pyrene-1-ylmethylenamino) benzoic acid)] were synthesized.

Compounds were characterized by ^{1}H-nmr, FT-IR Spectroscopy, TG / DTA, Manyetik Susceptibility, Elementel Analsis, UV-Vis and Luminescence Spectroscopy.

Keywords: Fluorescence, Schiff base, Salen, Saloph.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle Yüksek Lisans tez çalışmam süresince bilimsel katkıları ve yardımları ile beni her zaman destekleyen, tavsiyeleriyle beni yönlendiren ve yetiştiren değerli hocam Prof. Dr. H. İsmet UÇAN’ a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ' a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana maddi manevi destek olan, güven duyan ve sonsuz anlayış gösteren annem Emel YILMAZ' a ve babam Prof. Dr. Ahmet YILMAZ' a teşekkür ederim. Çalışma sürem boyunca benden manevi desteklerini esirgemeyen kardeşlerim Selvihan YILMAZ' a, Begümhan YILMAZ' a, Senemhan YILMAZ' a, eşim İhsan OBALI´ ya ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Dr. İmren HATAY' a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmama 09101052 proje numarasıyla maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

Aslıhan YILMAZ OBALI

Konya, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **II**
ABSTRACT ..... **V**
ÖNSÖZ ..... **VII**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **XI**
REAKSİYONLAR LİSTESİ ..... **XII**
SPEKTRUMLAR LİSTESİ ..... **XII**
DİYAGRAMLAR LİSTESİ ..... **XVI**
ÇİZELGELER LİSTESİ ..... **XVII**
KISALTMALAR ..... **XVIII**
1. GİRİŞ ..... **I**
1.1 Schiff Bazları ve Genel Özellikleri 1
1.2. Schiff Bazlarının Sentezleri 2
1.2.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonları 4
1.2.2. Aldehit ve Ketonların, Hidrazin ve Fenilhidrazinler ile Reaksiyonları 4
1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları 5
1.3.1. Schiff Bazlarında Hidrojen Ayrılması 5
1.4. Schiff Bazları Ligandları ve Metal Kompleksleri 6
1.4.1. Salen Tipi Ligandlar 6
1.4.2. Salen Bileşiklerinin Kompleksleri 7
1.4.3. Salen-Metal Komplekslerinin Kararlılıkları 9
1.4.4. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri 10
1.4.5. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri 11
1.4.6. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri 11
1.5. Floresans ve Floresans Özellikli Bileşikler 13
1.5.1. Floresans Oluşumu ve Temelleri 13
1.5.2. Floresansı Etkileyen Faktörler 15
1.5.2.1. Floresans Kuantum Etkinliği 15
1.5.2.2. Floresans Şiddetini Etkileyen Faktörler 16

1.5.3. Floresan Bileşikler 19
1.5.3.1. Benzen Türevlerinin Floresansına Sübstitüent Etkisi 20
1.5.3.2. Anilinlerin ve Azot içeren Heterosiklik Moleküllerin Floresansı 22
1.5.3.3. Oksijen içeren Heterosiklik Moleküllerin Floresansı 23
1.5.4. Floresansın Uygulama Alanları 24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 25
2.1. Literatür Özetleri 25
2.2. Çalışmanın Amacı 32
3. MATERYAL ve METOT 33
3.1. Kullanılan Maddeler 33
3.2. Kullanılan Aletler 33
3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kod Adları ve Kimyasal Adları 34
4. DENEYSEL BÖLÜM 35
4.1. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit, L^1, Sentezi 35
4.2. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2, Sentezi 35
4.3. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3, Sentezi 36
4.4. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, Sentezi 37
4.5. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5, Sentezi 38
4.6. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(ohidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi: 39
4.7. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O]/ [{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O]/[{Cr(Saloph)}$_2$O] Komplekslerinin Hazırlanması: 40
4.8. [Fe(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)] Sentezleri 41
4.9. [Fe(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri 42
4.10. [Fe(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(antrasen-9-

ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(antrasen-9ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri..... 43
4.11. [Fe(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri..... 44
4.12. [Fe(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri 45
4.13. Ligand ve Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi 46
4.14. Ligand ve Komplekslerin UV-VIS Bölgedeki Absorbanslarının Karşılaştırılması 46
5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 47
5.1. Sentez Şeması 48
5.2. Spektroskopik Çalışmalar 49
6. EKLER..... 64
6.1. ^{1}H-NMR Spektrumları 64
6.2. FT-IR Spektrumları..... 66
6.3. Floresans Spektrumları 84
6.4. UV-VIS Spektrumları 92
6.5. TG / DTA Diyagramları..... 100
7. KAYNAKLAR 109
ÖZGEÇMİŞ..... 112

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller). 2
Şekil 1. 2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması. 3
Şekil 1. 3. Salen ligandı. 6
Şekil 1. 4. Salen ligandı metal kompleksinin genel gösterimi. 7
Şekil 1. 5. a) Fenoksi ligandı ve b) Salen tipi ligandın metal kompleksleri. 8
Şekil 1. 6. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksi. 10
Şekil 1. 7. Dört dişli Salen köprülü kompleksi. 11
Şekil 1. 8. $[Co(Salen)]_2$ kompleksinin dimerik yapısı. 11
Şekil 1. 9. Schiff bazı yapısı..... 12
Şekil 1. 10. Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler. 12
Şekil 1. 11. Jablonski enerji diyagramı. 13
Şekil 1. 12. a) Sodyum floresin ve b) kinon sülfat molekülleri. 18
Şekil 1. 13. a) Retinol (Vitamin A) ve b) retinal molekülleri. 19
Şekil 1. 14. a) Fenolftalein, b) floresin ve c) eosin sarısı molekülleri. 20
Şekil 1. 15. a) 9-Antraldehit, b) 1-pirenaldehit ve c) N',N',3-trimetilfenazin-2,8-diamin hidroklorür molekülleri. 21
Şekil 1. 16. a) Piridin, b) kinolin, c) indol ve d) anilin molekülleri. 22
Şekil 1. 17. a) Oksaazol, b) oksadiazol, c) kumarin ve d) tetrasiklin molekülleri. 23

REAKSİYONLAR LİSTESİ

Reaksiyon 5. 1. [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu. 59
Reaksiyon 5. 2. [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi nin bozunma reaksiyonu. 60
Reaksiyon 5. 3. [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu. 61
Reaksiyon 5. 4. [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu..... 62

SPEKTRUMLAR LİSTESİ

Spektrum 6. 1. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit L^1 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO). 64
Spektrum 6. 2. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO). 64
Spektrum 6. 3. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^3 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO). 65
Spektrum 6. 4. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^4 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO). 65
Spektrum 6. 5. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit L^5 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO). 66
Spektrum 6. 6. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit L^1 ligandının FT-IR spektrumu.... 66
Spektrum 6. 7. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2 ligandının FT-IR spektrumu. 67
Spektrum 6. 8. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^3 ligandının FT-IR spektrumu. 67

Spektrum 6. 9. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^4 ligandının FT-IR spektrumu. 68
Spektrum 6. 10. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit L^5 ligandının FT-IR spektrumu. 68
Spektrum 6. 11. [Fe (Salen) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu. 69
Spektrum 6. 12. [Fe (Saloph) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu. 69
Spektrum 6. 13. [Cr (Salen) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu. 70
Spektrum 6. 14. [Cr (Saloph) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu. 70
Spektrum 6. 15. [Fe (Salen) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu. 71
Spektrum 6. 16. [Fe (Saloph) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu. 71
Spektrum 6. 17. [Cr (Salen) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu. 72
Spektrum 6. 18. [Cr (Saloph) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu. 72
Spektrum 6. 19. [Fe (Salen) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu. 73
Spektrum 6. 20. [Fe (Saloph) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu. 73
Spektrum 6. 21. [Cr (Salen) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu. 74
Spektrum 6. 22. [Cr (Saloph) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu. 74
Spektrum 6. 23. [Fe (Salen) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu. 75
Spektrum 6. 24. [Fe (Saloph) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu. 75
Spektrum 6. 25. [Cr (Salen) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu. 76
Spektrum 6. 26. [Cr (Saloph) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu. 76
Spektrum 6. 27. [Fe (Salen) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu. 77
Spektrum 6. 28. [Fe (Saloph) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu. 77
Spektrum 6. 29. [Cr (Salen) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu. 78
Spektrum 6. 30. [Cr (Saloph) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu. 78
Spektrum 6. 31. a) L^1, b) [FeSalenL^1] ve c) [Cr SalenL^1] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 79
Spektrum 6. 32. a) L^1, b) [Fe (Saloph) L^1] ve c) [Cr (Saloph) L^1] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 79
Spektrum 6. 33. a) L^2, b) [Fe (Salen) L^2] ve c) [Cr (Salen) L^2] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 80
Spektrum 6. 34. a) L^2, b) [Fe (Saloph) L^2] ve c) [Cr (Saloph) L^2] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 80

Spektrum 6. 35. a) L^3, b) [Fe (Salen) L^3] ve c) [Cr (Salen) L^3] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 81
Spektrum 6. 36. a) L^3, b) [Fe (Saloph) L^3] ve c) [Cr (Saloph) L^3] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 81
Spektrum 6. 37. a) L^4, b) [Fe (Salen) L^4] ve c) [Cr (Salen) L^4] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 82
Spektrum 6. 38. a) L^4, b) [Fe (Saloph) L^4] ve c) [Cr (Saloph) L^4] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 82
Spektrum 6. 39. a) L^5, b) [Fe (Salen) L^5] ve c) [Cr (Salen) L^5] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 83
Spektrum 6. 40. a) L^5, b) [Fe (Saloph) L^5] ve c) [Cr (Saloph) L^5] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması. 83
Spektrum 6. 41. L^1, [FeSalenL^1], [CrSalenL^1] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 84
Spektrum 6. 42. L^1, [FeSalophL^1], [CrSalophL^1] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 84
Spektrum 6. 43. L^2, [FeSalenL^2], [CrSalenL^2] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 85
Spektrum 6. 44. L^2, [FeSalophL^2], [CrSalophL^2] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 85
Spektrum 6. 45. L^3, [FeSalenL^3], [CrSalenL^3] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 86
Spektrum 6. 46. L^3, [FeSalophL^3], [CrSalophL^3] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 86
Spektrum 6. 47. L^4, [FeSalenL^4], [CrSalenL^4] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 87
Spektrum 6. 48. L^4, [FeSalophL^4], [CrSalophL^4] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 87
Spektrum 6. 49. L^5, [FeSalenL^5], [CrSalenL^5] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 88
Spektrum 6. 50. L^5, [FeSalophL^5], [CrSalophL^5] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 88

Spektrum 6. 51. L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 ligandlarının 297 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M)..... 89
Spektrum 6. 52. L^1, [FeSalenL^1], [FeSalophL^1], [CrSalenL^1], [CrSalophL^1], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M)..... 89
Spektrum 6. 53. L^2, [FeSalenL^2], [CrSalenL^2], [FeSalophL^2], [CrSalophL^2], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M)..... 90
Spektrum 6. 54. L^3, [FeSalenL^3], [CrSalenL^3], [FeSalophL^3], [CrSalophL^3], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 90
Spektrum 6. 55. L^4, [FeSalenL^4], [FeSalophL^4], [CrSalenL^4], [CrSalophL^4], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 91
Spektrum 6. 56. L^5, [FeSalenL^5], [FeSalophL^5], [CrSalenL^5], [CrSalophL^5], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M). 91
Spektrum 6. 57. L^1, [FeSalenL^1] ve [CrSalenL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 92
Spektrum 6. 58. L^1, [FeSalophL^1] ve [CrSalophL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 92
Spektrum 6. 59. L^2, [FeSalenL^2] ve [CrSalenL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 93
Spektrum 6. 60. L^2, [CrSalophL^2] ve [FeSalophL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 93
Spektrum 6. 61. L^3, [FeSalenL^3] ve [CrSalenL^3] ' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 94
Spektrum 6. 62. L^3, [FeSalophL^3] ve [CrSalophL^3]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 94
Spektrum 6. 63. L^4, [FeSalenL^4] ve [CrSalenL^4]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 95

Spektrum 6. 64. L^4 [FeSalophL^4] ve [CrSalophL^4]' ün 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 95
Spektrum 6. 65. L^5, [FeSalenL^5] ve [CrSalenL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 96
Spektrum 6. 66. L^5, [FeSalophL^5] ve [CrSalophL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 96
Spektrum 6. 67. L^1, [FeSalenL^1], [FeSalophL^1], [CrSalenL^1] ve [CrSalophL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 97
Spektrum 6. 68. L^2, [FeSalenL^2], [FeSalophL^2], [CrSalenL^2], [CrSalophL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 97
Spektrum 6. 69. L^3, [FeSalenL^3], [FeSalophL^3], [CrSalenL^3] ve [CrSalophL^3]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 98
Spektrum 6. 70. L^4, [FeSalenL^4], [FeSalophL^4], [CrSalenL^4] ve [CrSalophL^4] ' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 98
Spektrum 6. 71. L^5, [FeSalenL^5], [FeSalophL^5], [CrSalenL^5] ve [CrSalophL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M)..... 99
Spektrum 6. 72. L^1, L^2, L^3, L^4, L^5' in 300 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M). 99

DİYAGRAMLAR LİSTESİ

Diyagram 6. 1. [Fe (Saloph) L^3] kompleksinin TG / DTA diyagramı. 100
Diyagram 6. 2. [Fe (Saloph) L^4] kompleksinin TG / DTA diyagramı. 100
Diyagram 6. 3. [Cr (Salen) L^4] kompleksinin TG / DTA diyagramı. 101
Diyagram 6. 4. [Fe (Saloph) L^5] kompleksinin TG / DTA diyagramı. 101

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 6. 1. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları 4-(benzilidenamino) benzoik asit L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit L^5 için ^{1}H-nmr spektrumundaki karakteristik kimyasal kayma değerleri. 102
Çizelge 6. 2. Ligandların ve komplekslerin bazı karakteristik FT-IR verileri. 102
Çizelge 6. 3. Ligandların ve komplekslerin bazı karakteristik özellikleri. 104
Çizelge 6. 4. Ligandların ve komplekslerin maksimum uyarılma dalgaboyu, emisyon dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri. 105
Çizelge 6. 5. Ligand ve komplekslerin UV-vis Spektrumları' ndaki maksimum absorbans değerleri. 107

KISALTMALAR

A	Absorbans
BM	Bohr Manyetosu
B.N	Bozunma Noktası
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
E.N	Erime Noktası
ems	Emisyon
eks	Eksitasyon (Uyarılma)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Gram
^{1}H-nmr	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
K	Kelvin
nm	Nanometre
TG	Termal Gravimetri
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultra Violet
°C	Derece Santigrad
λ	Dalgaboyu

1. GİRİŞ

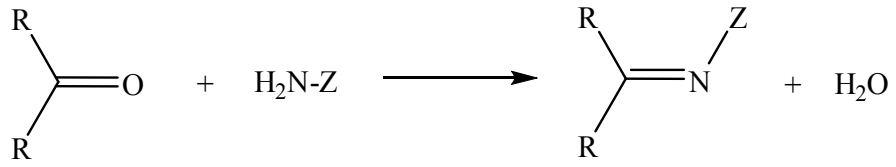
1.1 Schiff Bazları ve Genel Özellikleri

Schiff bazları aldehit ve ketonlar ile primer aminler arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Yapılarında karbon-azot çift bağı bulunduran bu bileşikler azometin (ya da imin) bileşikleri olarak da adlandırılırlar. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1930 yılında Pfeifer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeifer 1932).

Schiff bazlarının -C=N- grubunun metal iyonları ile kompleks oluşturabilme özelliğinden dolayı Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak bilinirler. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiklerinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir.

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir grup bağlandığında, azometin bileşiğinin kararlılığı artar. Azot atomunda elektron salıcı gruplardan -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril sübstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre daha kararlı oldukları için hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Kararlı olmayan Schiff bazları ise kolay hidrolize uğradıkları için özellikle düşük pH' larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.

Schiff bazı oluşum reaksiyonları Şekil 1.1' de görüldüğü gibi iki yönlü ve hızlı gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane ortaklaşmamış elektron çifti içeren amin bileşikleri ile (hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortam tercih edilir. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan su ise azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır (Hasanoğlu 2009).



Şekil 1. 1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu (R: alkil veya aril, Z: alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller).

Aldehitler primer aminlerle Schiff bazı reaksiyonunu kolay verirler, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi ise oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, uygun pH aralığı, katalizör seçimi ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir (Uçan 2002). Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonlarında, elektron çeken bir grubun amin grubuna para- pozisyonda olması reaksiyonun hızını yavaşlatırken aldehit grubuna para- pozisyonda olması durumunda reaksiyonun hızı artar.

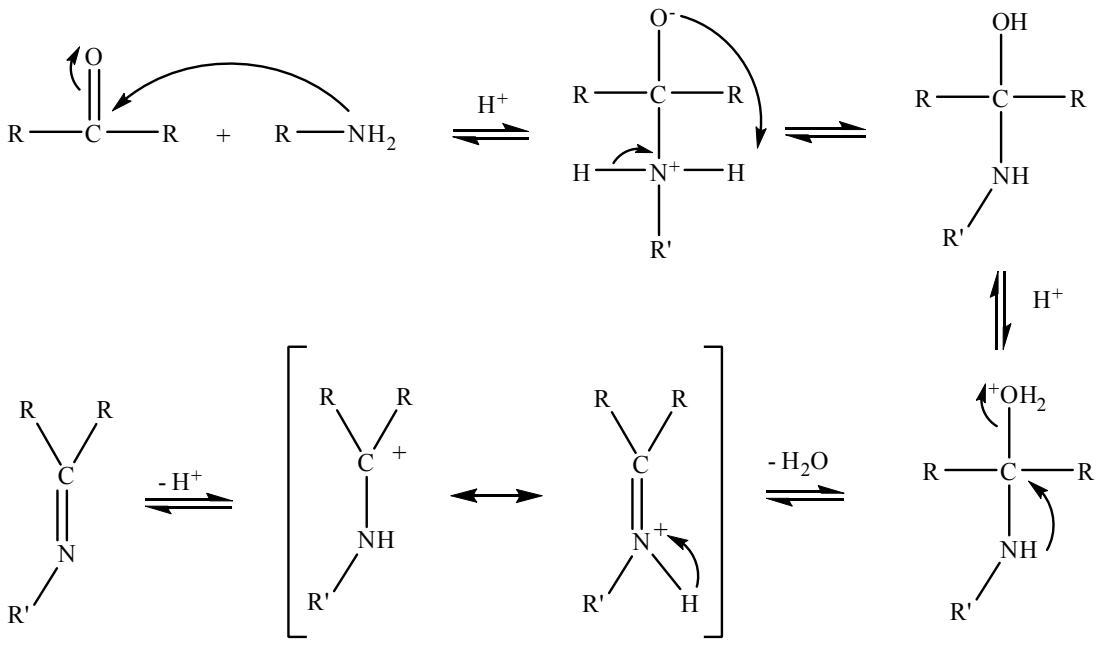
Schiff bazı reaksiyonları asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizörlerin (konsantre protonik asit BF_3-$ZnCl_2$ veya $POCl_3$ gibi) varlığında kondenzasyon reaksiyonu verebilirler. Metil ketonlar için ise sadece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

1.2. Schiff Bazlarının Sentezleri

Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.2' de görülmektedir. İlk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin grubu asidik ortamda, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır ve protonlaşmış OH grubu su olarak ayrılır. İmin oluşumu pH' a bağımlı bir tepkimedir. pH < 3 olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi

ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH aralığı 3-4' tür. Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir.



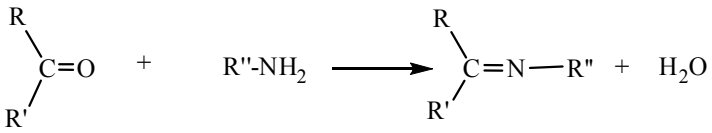
Şekil 1. 2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.

Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon basamağının hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır (Uçan 2002).

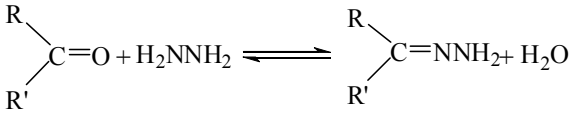
Görülüyor ki bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından kaçmak gerekir. Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluşturduğu bir optimum pH ve asidite vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması reaksiyonu sola kaydırır, bu da istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile

destilasyon yoluyla ortadan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır (Hasanoğlu 2009).

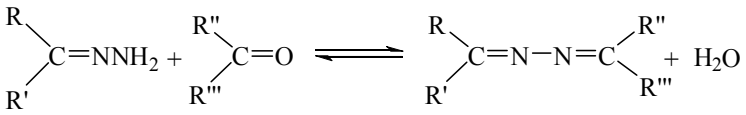
1.2.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonları



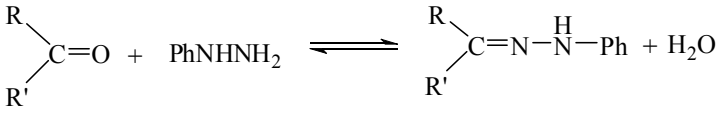
1.2.2. Aldehit ve Ketonların, Hidrazin ve Fenilhidrazinler ile Reaksiyonları



Hidrazin Hidrazon



Hidrazon Azin

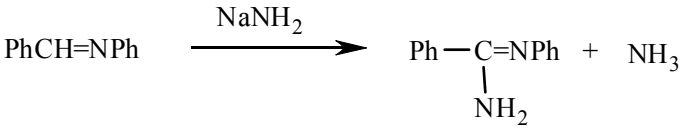


Fenilhidrazin Fenilhidrazon

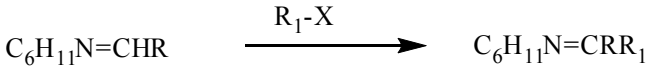
1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

1.3.1. Schiff Bazlarında Hidrojen Ayrılması

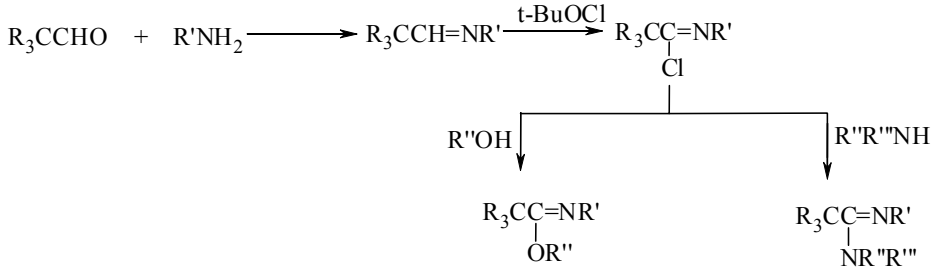
Azometinlerin karbonundan 120 ^{o}C' de kuru toluen ve sodyum amid ile hidrojen çıkarılır. N-fenilbenzamidin ve amonyak ile N-benzilidianilin ürünü meydana gelir.



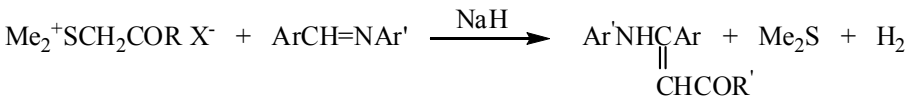
N-alkil dienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir.



Ter-bütil hipoklorit, trimetil asetaldehit veya benzaldehit ve aminlerden Schiff bazı hazırlanmasında hidrojen bir klorla yer değiştirebilir. Ortada imidil kloritler alkoller ile N-sübstitüe imitler veya sübstitüe amit yapısındaki aminler ile reaksiyon verir.



Hidrojen 3-arilaminosiyanamit ve 3-arilamino siyanamid için yeniden düzenlendikten sonra kurşun karbonil stabilizeri sülfonyum ylidler kullanılarak yer değiştirilebilir (Koçyiğit 2009).



R = OEt, NH_2

R' = OEt, NEt_2

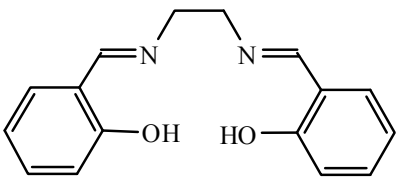
1.4. Schiff Bazları Ligandları ve Metal Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto- konumunda OH, NH_2 ve SH gibi fonksiyonel gruplara sahipse iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bu güne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halen de sentezlenmektedir (Boğa 2006).

En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin, diğer bir adıyla "Salen" dir.

1.4.1. Salen Tipi Ligandlar

Salen kelimesi N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin bileşiğinden türemiş yapıları içeren bisimin bileşiklerinin genel ismidir (Baleizao 2006).



Şekil 1. 3. Salen ligandı.

Salen, metal koordinasyon kimyası alanında ligand olarak yaygın kullanılan bir moleküldür (Şekil 1.3). Salisilaldehit ve bir diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Salen ligandı iki azot ve iki oksijenden oluşan dört dişli bir moleküldür.

ONNO tipi bu ligandın birçok türevi literatürde bulunmaktadır. "Saloph" ligandı buna bir örnektir. Salisilaldehit ve o-fenilendiamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Saloph ligandının metal kompleksleri

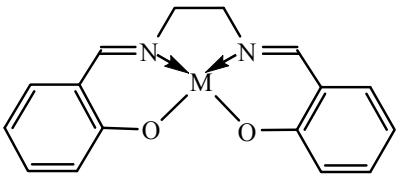
homojen katalizörden sensöre kadar bir çok yaygın kullanım alanına sahiptir (Sesler 2006).

Salen ve türevlerinin geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleks bileşikler homojen katalizör olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. ONNO tipi bu dört dişli ligandların geçiş metal komplekslerinin katalizleme özelliğine sahip olması nedeniyle bu kompleks bileşikler farmasötik ve tarım endüstrisinde çok değer kazanmıştır (Maria 2004).

Hidroksil grubundan imin grubunun azotuna doğru olan proton transferi molekül içinde ilgi çekici yapısal değişikliklere sebep olur. Moleküldeki bu değişimler termokromizm ve fotokromizm olarak adlandırılır. Salisilaldiminler de fotokromizm ve termokromizm özelliklere sahiptir. Fotokromik davranışları sebebiyle, optik anahtar veya optik hafıza cihazları yapımında kullanılırlar. Bunlara ek olarak salisilaldiminler fotokimyada ve H-bağı yapabilecek moleküler motiflerin dizaynında tercih edilen model bileşiklerdir (Karabulut 2007).

1.4.2. Salen Bileşiklerinin Kompleksleri

Salen tipi kompleksler 1933'den beri bilinmektedir. Günümüzde ana grup metalleri ve geçiş metallerinin koordinasyon kimyasında kullanılan en önemli stereokimyasal modellerdir. İlk Salen-metal kompleksinin *Pfeiffer ve arkadaşları* tarafından 1933'te sentezlendiği bilinmektedir (Şekil 1.4)



Şekil 1. 4. Salen ligandı metal kompleksinin genel gösterimi.

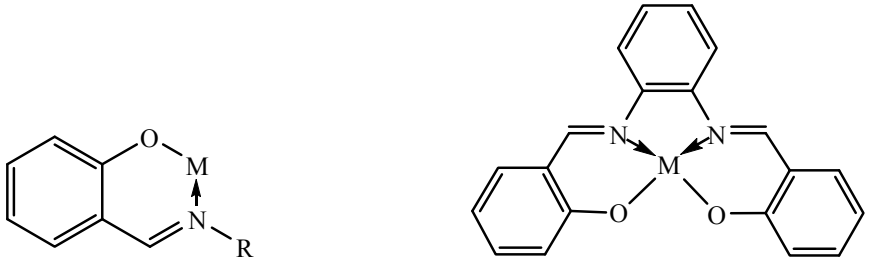
Salen türevlerinin metal kompleksleri, alken epoksidasyonunda, nükleik asit modifikasyonunda, elektrokimyasal indirgemede, hidroksillemede ve Diels-Alder

dönüşümlerinde reaktif ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Son zamanlardaki uygulamaları, B12 vitaminindeki enzimatik reaksiyonlarda ara ürün olarak kullanılmaları ve antiviral ajan olarak metal içeren kristal polimerlerin sentezlerini oluşturur. Salen türevi bileşiklerin bazı kompleksleri moleküler oksijene tersinir bir şekilde bağlanabilme özelliğine sahiptir. Yapılarında bulunan taşıyıcılarıyla dioksijen sabitlenmesi çalışmasında basitleştirilmiş modeller olarak kullanılırlar çünkü biyolojik oksidasyonu gerçekleştirebilirler (Pui 2006).

Birçok Salen ligandı metal kompleksi, metal merkez etrafındaki dört dişli ya da beş dişli koordinasyonuna bağlı olarak, bozulmuş kare düzlem ya da kare piramit geometrisine sahiptirler. Bozulmuş oktahedral ise koordinasyonlu Salen-metal kompleks katalizörlerini içeren birçok ara ürün için kabul edilmiş bir geometridir. Salen türevlerinin metal komplekslerinde koordinasyon merkezindeki ortam liganda değişik sübstitüentlerin bağlanmasıyla değiştirilebilir. Bu da yapı ve reaktivite için esas olan sterik ve elektronik özelliklere sahip olmayı sağlar.

Schiff bazı bileşiklerinin azometin grubu asit katalizli hidrolize uğramaya eğilimlidir. Bu yapılar suyun varlığında başlangıç maddeleri olan salisilaldehit ve diamine dönüşür. Azometin grubunun kararlılığı bir metal iyonu ile Salen-metal kompleksinin oluşturulması sonucu artar. Bu sebeple Salen ligandının aksine, Salen-metal kompleksi az miktarda su bulunduran çözücülerde veya sulu ortamda hidrolize uğramadan kullanılabilir (Baleizao 2006).

Şekil 1.5' te görülen dört dişli Salen kompleksi (b), termodinamik olarak tek dişli fenoksi (a) ligandından daha kararlıdır. Fenoksi ligandının metal kompleksi M, N ve O gruplarını içeren altı üyeli bir halkalı şekli oluşturur.



(a) (b)

Şekil 1. 5. a) Fenoksi ligandı ve b) Salen tipi ligandın metal kompleksleri.

1.4.3. Salen-Metal Komplekslerinin Kararlılıkları

Bileşiklerin ideal olarak geri kullanımlarının sağlanabilmesi için reaksiyon koşullarında kararlı olmaları gerekmektedir. Birçok Salen-metal komplekslerinin bağlanma sabitlerinin yüksek olmasına rağmen (logK > 20) kompleks demetalizasyonu gerçekleşebilir. Bunun sebebi reaktif ve ürünlerin yarışmalı kompleksleşmesi sonucu katalitik döngüde metal oksidasyon basamağının değişmesidir.

Demetalizasyonun yanı sıra kuvvetli asit veya yükseltgeme-indirgeme reaktiflerinin katalitik reaksiyon ortamında olmaları durumunda ligand bozunması da gerçekleşebilir, bu da kompleks kararsızlığının en önemli sebebidir. Asitler fenolat gruplarını protonladığı için demetalizasyona sebep olurlar. Bu demetalizayonlarla Salen metalsiz haline geri döner ve sonrasında hidrolize uğrayıp başlangıç maddeleri olan salisilaldehit ve diamin bileşiklerine dönüşür.

Geri kullanımla ilgili olan literatür çalışmalarında, yükseltgeyici reaktiflerin varlığının alken epoksidasyonunda Salen kompleks kararlılığını önemli derecede azalttığı, epoksit halka açılması ve diğer nükleofilik eklenmelerde ise daha az problem oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Kim ve arkadaşları, kiral Salen-Co(II) kompleksine, 1:2 oranında, BF_3, AIX_3 ve GaX_3 gibi alkil halojenürlerin eklenmesiyle heterometalik kiral Salen katalizörlerine yeni bir boyut kazandırmışlardır (Kim 2004). Açıkça görülüyor ki, Lewis asidi iki Salen kompleksi arasında bir köprü gibi davranır ve terminal epoksitlerin asimetrik halka açılmasında ya da hidrolitik kinetik çözümlemede monomerinden daha aktif ve seçici olan dimerini oluşturur.

Lewis asit halojenürleriyle olan basit etkileşimleri sonucu zenginleştirilmiş katalitik aktivite kazanmaları sebebiyle Salen bileşiklerinin oligomerik ya da dimerik yapıları çok ilgi çekici bir konudur.

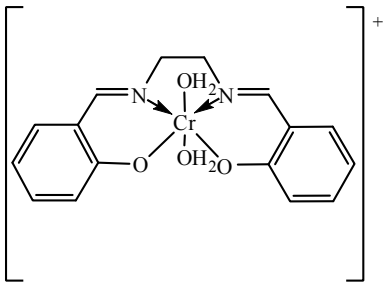
Heterojenleşme Salen-metal katalizörlerinin kararlılığına etki eden bir diğer etkendir. İmmobilizasyon, homojen analoğuna göre katalizör kararlılığını daha çok arttırır. Bu kararlılaştırma, sterik olarak kısıtlanma ve kompleks bozunması ihtimalini düşüren bölgenin izolasyonunun sağlanması ile açıklanır.

Düşük asimetrik indükleme kökeninin her spesifik durumu belirleyen bir faktördür. İmmobilize edilmiş kiral katalizörler asimetrik indüklemeye olumsuz etki yapar. Bunun sebebi, substratların metal merkeze yaklaşmasına destek maddesinin etki etmesidir. Bu sebeple kompleks ve destek maddesi arasında uzun bir alkil zincirinin olması gerekir. Bu da kompleksin katı yüzeyden uzak olmasını ve sıvı fazın içinde rahat hareket etmesini sağlar. Günümüzde yapılan çalışmalarda kiral katalizörler için daha etkili ve pratik immobilizasyon metotları geliştirilmektedir .

Katalitik sistemlerin geliştirilmesinde çok önemli olmasına rağmen, Salen-metal komplekslerinin bozunması ile ilgili çalışmalar son zamanlarda oldukça azdır. Bunun sebebi, birkaç katalitik döngü sonrasında bozunmaya başlayacak olan kompleksin immobilizasyonunda uygun prosedür tekniğinin seçiminin hassas bir konu olmasıdır (Karabulut 2007).

1.4.4. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

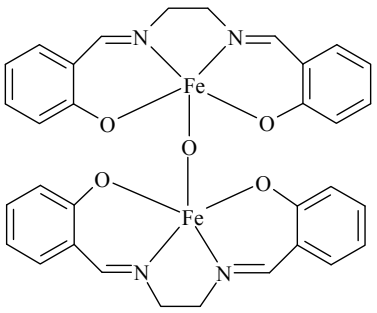
Şekil 1.6' da görülen $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ yapısı katyonik komplekslere verilen en iyi örnektir. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri oktahedral geometriyi bozmaktadır (Kopel 1998).



Şekil 1. 6. $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksi.

1.4.5. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri

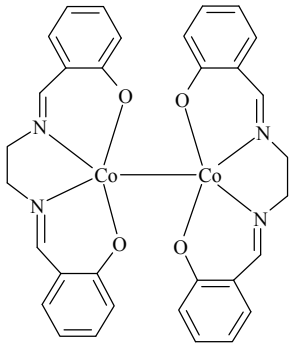
$[Fe(Salen)]_2O$ yapıları bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturmuştur (Şekil 1.7) (Srinivasan 1986).



Şekil 1. 7. Dört dişli Salen köprülü kompleksi.

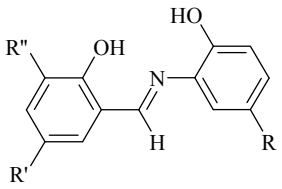
1.4.6. Bazı Schiff Bazlarının Dimerik Kompleksleri

Şekil 1.8' de görülen $[Co(Salen)]_2$ kompleksinin monomerik yapı yerine dimerik yapıyı tercih ettiği bilinmektedir (Tümer 1999).



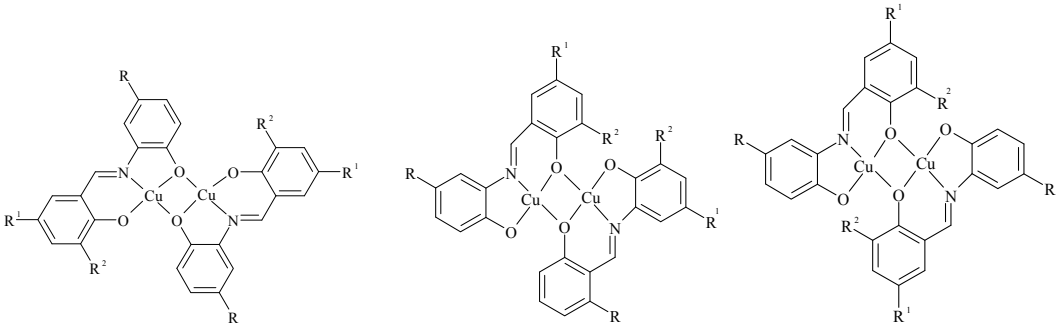
Şekil 1. 8. $[Co(Salen)]_2$ kompleksinin dimerik yapısı.

Salisilaldehit ve o-aminofenol türevlerinin etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı Şekil 1.9' da gösterilmiştir.



Şekil 1. 9. Schiff bazı yapısı.

Geçiş metalleri ile bu Schiff bazının üç izomer yapısında binükleer kompleksler oluşur (Şekil 1.10) (Koçyiğit 2009).



(a) **(b)** **(c)**

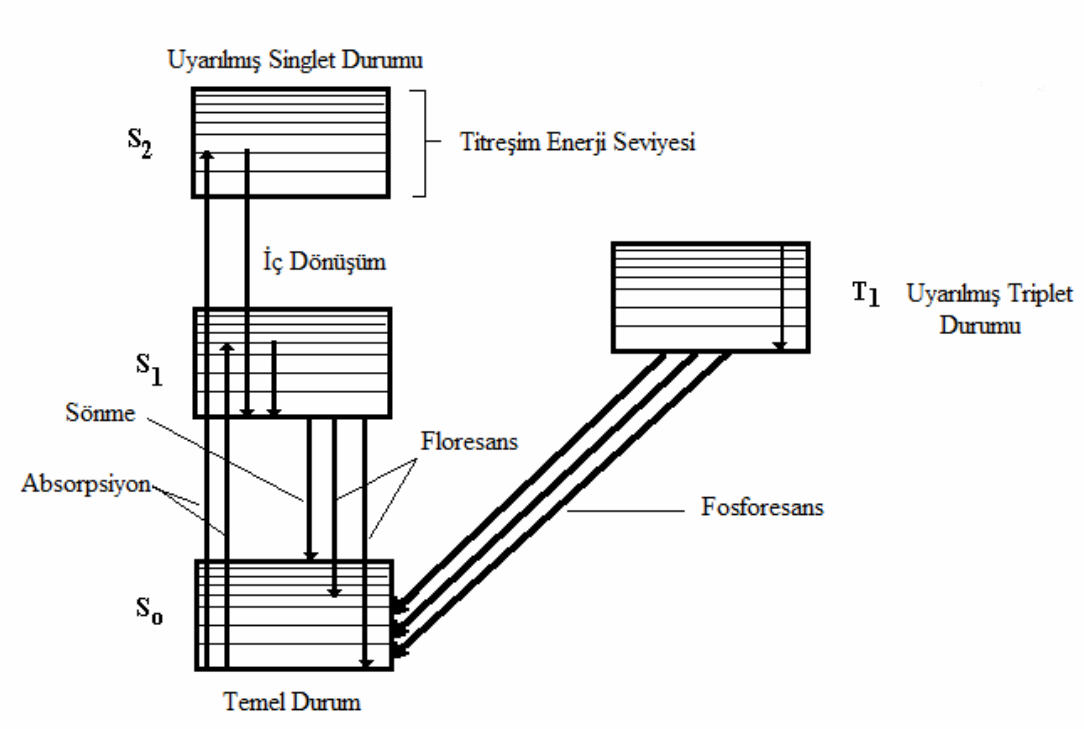
Şekil 1. 10. Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler.

1.5. Floresans ve Floresans Özellikli Bileşikler

1.5.1. Floresans Oluşumu ve Temelleri

Luminesans, bir elektronun uyarılmış enerji düzeyinden temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisini foton olarak kaybetmesiyle oluşur. Lüminesans Spektroskopisi iki spektroskopik tekniği içine alan genel bir isimdir. Bu teknikler; floresans ve fosforesanstır. Molekülün uyarılmış durumundan temel duruma dönüş şekline göre floresans veya fosforesans yayma oluşur (Gembicky 2000).

Floresansın emisyon hızı 10^8 s^{-1} dir. Bu sebeple tipik floresans yarı ömrü 10 ns (10^{-8} s) dir. Bir floroforun yarı ömrü (τ), temel enerji düzeyine dönüşler arasındaki ortalama zamandır. Fosforesansta, temel enerji düzeyine dönüş yasaklanmıştır ve emisyon hızı yavaştır (10^{-3}-10^{-2} s). Bu sebeple fosforesans yarı ömrü milisaniye ile saniye arasındadır. Işığın absorpsiyon ve emisyonu arasında olan dönüşümler Jablonski diyagramı ile açıklanmıştır (Şekil 1.11) (Öztürk 2007).



Şekil 1. 11. Jablonski enerji diyagramı.

Bu iki ışın yayma olayının ortaya çıkması için geçen zaman da farklıdır. Floresans emisyonu, molekülün enerjiyi soğurmasından hemen sonra olurken, fosforesans emisyonu daha yavaş ortaya çıkar. Bu nedenle floresans gösteren bir çok madde enerji kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra görülmezken, fosforesans gösteren maddeler ışımaya devam edebilirler (Şener 2006).

Şekil 1.11' de fotolüminesans gösteren bir molekülün kısmi enerji diyagramı görülmektedir. En alttaki yatay çizgi S_0, molekülün temel durumunun enerjisini bildirmektedir. Çözeltideki tüm moleküller oda sıcaklığında bu enerji durumundadır. S_1 ve S_2 birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumlardır, bu enerji seviyelerine ek olarak bir de uyarılmış triplet durum vardır.

Molekülün uyarma dalgaboyu λ_1 ve λ_2 gibi iki farklı dalgaboyundaki ışının absorbansı ile oluşmuştur. Daha yüksek enerjili λ_2 dalga boylu ışın, absorbans ile daha yüksek enerjili S_2 uyarılmış singlet durumuna geçerken ($S_0 \rightarrow S_2$), daha uzun dalga boylu λ_1 ışını absorbans ile daha düşük enerjili S_1 uyarılmış singlet durumuna geçer ($S_0 \rightarrow S_1$). Bu absorbans ile uyarılmış singlet durumundan çeşitli enerji seviyelerine geçiş olabilmektedir. Molekül öncelikli olarak çözücü molekülleri ile olan çarpışmaları sonucu yaklaşık 10-13 sn' de uyarılmış singlet durumun en düşük enerjili titreşim seviyesine iner. Temel duruma dönme, molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı olarak ışımasız veya ışıma yaparak olabilir (Şener 2006). Işıma, floresans veya fosforesans emisyon olmak üzere iki farklı şekilde olabilmektedir. Işıma yaymaksızın ortaya çıkan başlıca enerji kaybı işlemleri şunlardır: Titreşimsel dinlenme, iç dönüşüm, sistemler arası geçiş, enerji nakli.

Yüksek enerji seviyesindeki katı, sıvı ya da gaz haldeki bir molekül başka moleküllerle çarpıştığı zaman fazla enerjisini çok hızlı bir şekilde kaybeder. Bu işlem yüksek elektronik seviyedeki birçok molekülün hızla en düşük enerji seviyesine gelmesiyle anlaşılır (Boca 1982). İç dönüşüm ile elektronik durumun enerji seviyelerinin aynı olduğu zaman iki uyarılmış durumun potansiyel enerjileri aynı olur. Bu durumda aynı enerji seviyeleri arasında bir geçiş olur. Molekül λ_2 ışınını absorblayarak S_2 uyarılmış singlet durumuna, uyarmadan sonra bir seri titreşimsel dinlenmeler ile S_2 durumunun en alt enerji seviyesine ve buradan da bir iç dönüşüm ile S_1 uyarılmış singlet halin ara enerji seviyesine geçer. Daha sonra buradan yine titreşimsel dinlenme ile S_1 halinin en düşük enerji seviyesine iner. Böylece daha

yüksek bir elektronik halden daha düşük uyarılmış singlet halin en düşük enerji seviyesine geçiş olmaktadır. İç dönüşüm işlemi sonucunda elektronun spini aynı yönde kalır.

Sistemler arası geçişler, uyarılmış singlet durumdan triplet durumuna doğru olan geçişlerdir. İç dönüşümde olduğu gibi iki durumun titreşim enerjilerinin aynı olması halinde geçişler gerçekleşir. Oksijen gibi paramagnetik türlerin varlığı da sistemler arası geçişi arttırmakta, floresans oluşumunu azaltmaktadır. Enerji nakli işlemi uyarılmış durumdaki bir molekülün fazla enerjisini bir alıcı moleküle doğrudan doğruya ve ışınsız bir şekilde aktararak normal duruma dönmesidir (Şener 2006).

1.5.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

1.5.2.1. Floresans Kuantum Etkinliği

$$\Phi_F = \text{Emisyon yapan foton sayısı / Absorblanan foton sayısı}$$

Floresans Kuantum Etkinliği, Φ_F, kromofor tarafından absorblanan ışığın floresans olarak emisyonuna kesridir. Φ_F değeri sıfırdan bire kadar değişir. Bu değer molekülün şekline ve çevresine bağlıdır. Φ_F değerinin deneysel tayini ilk olarak Demas ve Crosby tarafından 1971' de yapılmıştır (Demas 1971). Floresans şiddeti Φ_F değerinden türetilmiştir ve formülü şöyledir:

$$F = I_0 . \varepsilon . C. \ell . \Phi_F$$

Bu denklemde F; floresans şiddeti, I_0; maddeye uygulanan anlık ışık şiddeti, ε; molar absorptivite, C; çözeltinin molaritesi, ℓ; çözelti boyunca geçen ışığın uzunluğu, Φ_F; floresans kuantum etkinliğidir. Bu denklem kantitatif floresans analizi için temel oluşturan bir denklemdir. Bu denklem için yapılan kabuller şöyledir:

- Φ_F değeri her numune ve her ölçüm için sabit olmalıdır.
- Uyarılma dalgaboyundaki çözeltinin absorbansı küçük olmalıdır.
- I_0, sabit olmalıdır ya da varyasyonları için düzeltmeler yapılabilmelidir.
- Gözlenen sinyal, açığa çıkmış toplam floresansla direk olarak orantılı olmalıdır (Boca 1982).

1.5.2.2. Floresans Şiddetini Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışınının şiddeti, hem molekül hem de kimyasal çevreye bağlıdır. Floresansı etkileyen faktörler genel olarak polarite, pH, basınç, sıcaklık, viskozite, iyonlar, elektrik potansiyeli, yapısal faktörler, moleküler katılık ve çözücüdür.

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı absorbe etmesi gerekmektedir. Bu absorbans ne kadar yüksek olursa yayılan floresansın şiddeti o kadar kuvvetli olur.

Basit alifatik yapılı bileşikler absorbladıkları enerjiyi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans özellik göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amitler, esterler gibi π bağlı hetero atom içeren bileşikler zayıf floresans özellik gösterirler. Polienler ve aromatik bileşikler ise kuvvetli floresans gösteren bileşiklerdir. Özellikle düzlemsel ve katı yapıdaki türevlerinin floresans etkinliği daha yüksektir. Benzenin kendisi zayıf floresans özellik gösterir. Benzen halkasının sübstütüsyonu floresansı olumlu ya da olumsuz etkiler. -OH, -NH_2, -NHR, -NRR', -OR gibi sübstitüentler floresansa ya etkili olmazlar ya da arttırırlar. -COOH, -NO, -RCO, -RHO, -N=N, -Br, -Cl gibi elementler floresansı azaltıcı etki gösterirler.

Moleküler Katılık: Moleküler katılığı olan moleküllerin hareket serbestliğinin az olmasından dolayı sistemler arası geçişlerde ve moleküller arası çarpışmalarda olduğu gibi ışın yaymadan triplet duruma geçme olasılıkları azdır. Bu moleküller floresans özellik göstererek absorblanan enerjiyi emisyon olarak yayabilirler.

Sıcaklık ve Viskozite: İç dönüşümün, sistemler arası geçişin ve enerji transferinin hızı artan frekans ve moleküler çarpışmaların enerjisi ile artar.

Emisyonun hızı moleküler çarpışmalardan etkilenmediği için düşük sıcaklık ve yüksek viskozite, birbirini takip eden rahatlama mekanizmalarının etkinliğini düşürerek Φ_F değerini artırır. Bu da floresansın şiddetinin artması demektir (Boca 1982).

Derişim: Floresans ışının şiddeti maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ısının tümü çözeltinin ilk tabakaları tarafından soğurulur ve çözeltinin uzak kısımlarına ulaşamaz.

Çözücü ve pH: Polar moleküllerin uyarılmış hallerinin çözünürlüğü, temel hallerine göre daha kuvvetlidir. Polar çözücülerde temel ve uyarılmış haller arasındaki enerji farkının apolar çözücülerdekine göre daha küçük olması sebebiyle, polar moleküllerin uyarılmış hallerinin çözünürlüğü yüksektir. Eğer hidrojen bağı veya kompleks oluşumu yoksa, floresans etkinliği çözücü polaritesinden çok az etkilenir. Floresan maddenin uyarılmış halinin hidrojen bağı yapması, Φ_F değerini düşürür. Bu düşüş, S_1' den S_0' a olan iç dönüşüm hızlarının hidrojen bağı sebebiyle artmasından kaynaklanır. -OH, $-CO_2H$, $-NH_2$, -SH gibi hidrojen bağı yapabilecek grupları içeren kromoforların florometrik analizleri, hidrojen bağı yapmayan çözücülerde yapılmalıdır.

Zayıf asitlerin ve bazların floresans spektumları pH' a bağımlıdır. Çünkü, pH değerinin artmasıyla molekülün protonlanmış ve protonlanmamış halindeki ışık absorpsiyonu ve emisyon yapan türler değişir. Bileşiğin uyarılmış spektrumu, UV absorpsiyon spektrumuyla temelde aynı olan asit-baz kaymalarını gösterir. Özellikle λ_{max}' daki kayma, fonksiyonel grubun pK değerine yakın bir pH değerinde olur. Emisyon spektrumu, uyarılmış spektrumdan daha farklı bir pH ilişkisine sahiptir. Bunun sebebi, S_1 seviyesindeki molekülün pK değerlerinin, S_0 seviyesindeki pK değerinden farklı olması ve S_1 seviyesinden yayılan proton transferlerinin daha hızlı olmasıdır.

Nötral ortamda fenol floresans gösterirken, bazik ortamda floresans göstermeyen anyonuna dönüşür. Anilin, nötral ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir. Çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Bu sekilde ortamın pH' ına baglı olarak floresans gösterebilen asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak yararlanılabilir.

Diğer Çözücülerin Etkileri: Lüminesans Spektroskopisi, kompleks karışımlardaki bileşenlerin kesin tayinleri için uygun bir yöntem değildir. Çünkü, floresans etkinliği her çözücüde farklı olabilir. Halojen veya ağır atomları içeren maddeler, halojenlenmiş çözücülerle aynı etkiyi göstererek floresansı söndürürler.

Moleküler oksijen gibi paramanyetik grupları içeren maddeler, Φ_F değerinin önemli ölçüde düşmesine sebep olurlar. Özellikle Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Fe(II) gibi paramanyetik metal iyonlar floresansı söndürücü iyonlardır. Hg(II), Au(II) gibi diamagnetik atomlar da floresansı azaltırlar. Na(I), K(I), Ca(I) ve Mg(II) gibi diamanyetik katyonlar ise Φ_F değerini değiştirmezler. İnorganik anyonlar Φ_F değerini değiştirebilirler (Boca 1982).

Jette ve arkadaşları, Şekil 1.12' deki sodyum floresin (uranin), kinon sülfat ve uranil sülfat ($UO_2SO_4.3H_2O$) bileşikleri üzerinde bir çok anyonun etkisini incelemişler ve bu anyonların floresansı söndürme özelliklerini şu sırada açıklamışlardır (Jette 1928) :

$$F^- < NO_3^- < SO_4^{-2} < C_2H_3O_2^- < C_2O_4^{-2} < Cl^- < Br^- < SCN^- < I^-$$



(a) (b)

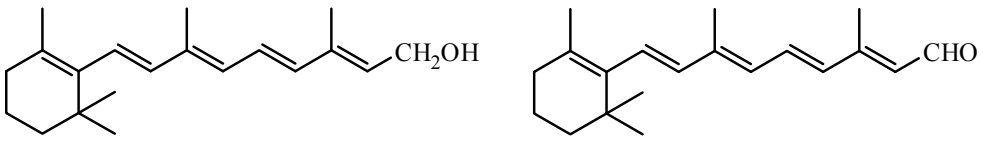
Şekil 1. 12. a) Sodyum floresin ve b) kinon sülfat molekülleri.

Bu çalışmada floresans kuantum etkinliğinin, Φ_F, F^- anyonundan $C_2O_4^{-2}$ anyonuna doğru çok az bir azalma gösterdiği bulunmuştur (Boca 1982).

1.5.3. Floresan Bileşikler

Bir bileşiğin floresans özellik göstermesi için, spektrumun UV bölgesinde veya görünür bölgesindeki ışığı absorblaması gereklidir. Birçok kromofor 200 nm üzerindeki ışığı absorblarken, sadece konjüge π elektron sistemine sahip olanlar absorblanan enerjiyi emisyon olarak yayabilirler. Özellikle, en düşük enerjili elektronik geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ olan moleküller şiddetli floresans özellik gösterirler ve yüksek ε değerine sahiptirler. Basit alifatik bileşikler, 200 nm üzerindeki ışığı absorblarlar. Bu enerjilerini foto-ayrışmada, reaksiyonda ya da radioaktif olmayan başka işlemlerde harcarlar ve floresans özellik göstermezler. π-bağı bulunduran heteroatomlu kromofor grubu (ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler, amitler, esterler, azo ve nitro bileşikler vb.) içeren molekülün en düşük enerjili geçişleri $n \rightarrow \pi^*$ dir. Bu maddeler genellikle etkili bir iç dönüşüm gösterirler ve çok düşük floresans etkinliğine sahiptirler.

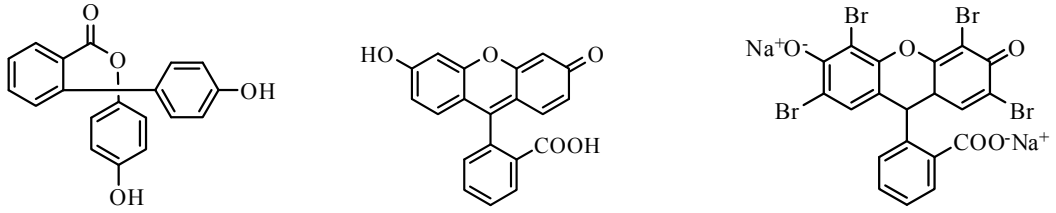
En yaygın floresan organik bileşikler polienler, aromatikler ya da bunların türevleridir. Bu bileşikler arasında floresans etkinliği yüksek olanlar, temel ve uyarılmış enerji seviyelerinde π sistemi katı ve düzlemsel olanlardır. Halkalı olmayan polienler halkalı olanlara göre daha düşük floresans etkinliğine sahiptirler. Çünkü, halkasal olmayanlar daha esnektir ve kromoforları sterik etkileşimler nedeniyle düzlemsel değildir. Retinol (Vitamin A) en basit poliendir ve 325 nm' de uyarıldığı zaman, 470 nm' de floresans emisyonu gösterir. Retinaller $n \rightarrow \pi^*$ en düşük enerjili geçişlerine sahiptir ve oda sıcaklığında floresans özellik göstermezler (Şekil 1.13).



(a) (b)

Şekil 1. 13. a) Retinol (Vitamin A) ve b) retinal molekülleri.

Fenolftalein, floresin, ve eosin sarısı yüksek floresans etkinliğine ulaşmada moleküler katılığın önemini en iyi örnekleyen moleküllerdir (Şekil 1.14).



(a) (b) (c)

Şekil 1. 14. a) Fenolftalein, b) floresin ve c) eosin sarısı molekülleri.

Fenolftalein hiçbir dalgaboyunda floresans yapmaz. Floresin ise fenolftaleinden farklı olarak halkaları eşdüzlemli hale getirip kısıtlayan bir oksijen köprüsü içerir ve 0.1 N NaOH çözeltisi içinde 366 nm' de uyarıldığında 0.92 etkinlikle emisyon yapar. Eosin sarısı, floresinden daha düşük bir floresans kuantum etkinliğine sahiptir. Çünkü bromla olan yer değiştirme sistemler arası geçişleri artırır. Bu da floresans özelliği azaltır.

1.5.3.1. Benzen Türevlerinin Floresansına Sübstitüent Etkisi

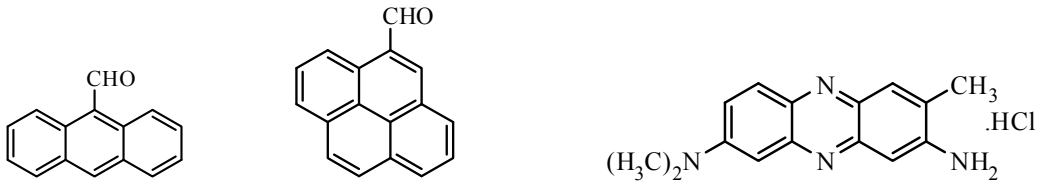
Benzen çok zayıf floresans özellik gösterir. Etanollü ortamda 248 nm' de uyarıldığı zaman, 270 nm' de 0.04 etkinlikle emisyon yapar. Halkadaki sübstitüsyonlar benzenin floresans özelliğini kuvvetlendirirler. Benzen halkasına sübstitüsyonların etkisi şu şekilde gruplandırılabilir:

Floresansı Artıran / Değiştirmeyen Gruplar	Floresansı Azaltan Gruplar
-OH	$-NR_3^+$, $-O^-$
$-NH_2$	$-NO_2$, -COOH
-NHR	R(CO)-
-NHRR'	-CHO
-OR	-N=N-
-R	-NH-(CO)-R
-CN	-I, -Br, -Cl, -F

Elektrofilik aromatik sübstitüsyonda orto- / para- yönlendirici olan birçok grup uyarılmayı ve emisyonu daha uzun dalgaboylarına kaydırırlar. Bunlar floresans etkinliğini ya arttırırlar ya da değiştirmezler. Floresans etkinliğini düşürme gibi bir özellikleri yoktur. -OH, $-NH_2$, NHR, -NRR', -OR ve R bu gruba örnek olarak verilebilir. Burada R ve R', alkil gruplarıdır. Orto- / para- yönlendirici olmalarına rağmen, NHC-R ve $-O^-$ (fenolat anyonu) grupları, sübstitüe benzendeki floresansı söndürürler. Floresans özelliği olmayan sadece fenolat anyonudur, α-naftol ve 4-karboksibifenil gibi polisiklik fenoller ise floresans özelliğe sahiptir.

Elektrofilik aromatik sübstitüsyonda meta yönlendirici olan gruplar floresans etkinliğini azaltırlar. Bu gruplara örnek olarak: $-RN_3^+$, -COOH, $-NO_2$, R(CO)-, -CHO, -N=N-, -I, -Br, -Cl, ve -F verilebilir. Nitril grubu, -CN, meta yönlendiricisi olmasına rağmen floresansı söndürücü özelliği yoktur. Halojen sübstitüsyonunun etkisi iyodürden florüre doğru azalır.

Molekülde hem orto- / para- hem de meta yönlendirici gruplar bulunuyor ise, molekül floresans özellik gösterir. Burada floresansı açığa çıkaran geçişler, $\pi \rightarrow \pi^*$ yerine yük transferidir. Basit aromatik aldehitler, $n \rightarrow \pi^*$ düşük enerji geçişlerine sahiptir ve bu kurala uymazlar. Bu sebeple çok nadir floresans özellik gösterirler. Yalnızca asidik alkol ortamında asetal oluşumuyla floresans özellik kazanabilirler. Molekülün büyümesi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerjisini $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin enerjisinden daha hızlı düşürür ve bu da kompleks yapıdaki aromatik aldehitlere ve heteroaromatik aldehitlere floresans özellik kazandırır. Örneğin, 9-antraldehit zayıf floresans özellik gösterirken, 1-pirenaldehit polar hidrojen bağı yapabilen çözücülerde kuvvetli floresans özellik gösterir. N',N',3-trimetilfenazin-2,8-diamin hidroklorür ise nötral sulu çözeltilerde daha kuvvetli floresans özellik gösterir (Şekil 1.15).



(a) (b) (c)

Şekil 1. 15. a) 9-Antraldehit, b) 1-pirenaldehit ve c) N',N',3-trimetilfenazin-2,8-diamin hidroklorür molekülleri.

Oksijen yerine kükürt ya da brom yerine klor kullanılması gibi atom ağırlığı büyük olanların yerine küçük olanların kullanılması floresans etkinliğini düşürür.

1.5.3.2. Anilinlerin ve Azot içeren Heterosiklik Moleküllerin Floresansı

Anilinler, sülfonamitler, indoller ve azot bulunduran heterosiklik bileşiklerin floresansı azotun ortaklaşmamış elektron çiftine bağlıdır. Piridin, kinolin gibi moleküllerde bağ yapmamış bu elektron çifti sp^2 hibrit orbitalinde bulunur ve bu elektron çifti π-orbitallerine dik bir konumdadır. Küçük heterosiklik bileşiklerin en düşük enerji geçişi n → π* dir ve floresans özellik göstermezler. Fakat çözücü polaritesinin ve konjüge sistemlerin artması, π → π* geçişlerinin enerjisini n → π* geçişlerinin enerjisinden daha hızlı düşürür. Bu da kinolinin polarlığı fazla olan çözücülerde floresans göstermesine sebep olur.



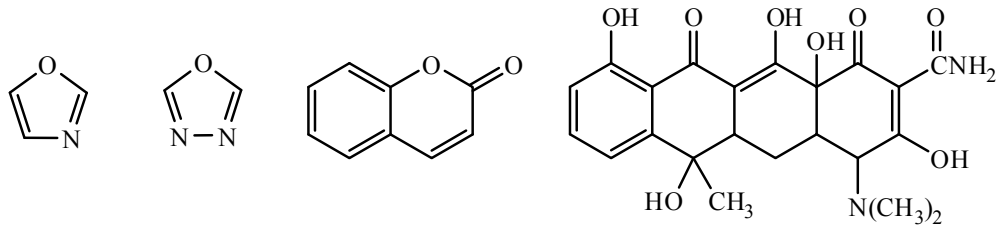
(a) (b) (c) (d)

Şekil 1. 16. a) Piridin, b) kinolin, c) indol ve d) anilin molekülleri.

Anilinlerin ve indollerin protonlanmış halleri floresans özellik göstermezler. Çünkü bu yapılarda, π sistemine etki eden ortaklaşmamış elektron çifti kalmamıştır. Azot atomunun protonlanmasıyla oluşan $-NH_3^+$ grubu floresans söndürücü bir grup olduğu için bu yapılar floresans özellik göstermezler. Genel olarak anilinlerde halkadaki sübstitüsyonların floresansa etkileri, benzen ve türevlerindeki etkilerle aynıdır (Şekil 1.16).

1.5.3.3. Oksijen içeren Heterosiklik Moleküllerin Floresansı

Floresans özelliği olmasına rağmen, sınıflandırılmamış bir çok molekül bulunmaktadır. Oksaazoller ve oksadiazoller moleküllerinin floresans özellikleri önceden çalışılmıştır. Birçok kumarin (1-benzopiran-2-on) bileşiği floresans özellik gösterir. Hidroksikumarinlerde, hidroksil grubu C-7' de olduğu zaman kuvvetli floresans özellik gösterirken, C-3 ya da C-4 ' de olduğu zaman zayıf floresans özellik gösterirler. C-6 ve C-8 de olduğu zaman ise floresans özellik göstermezler. Tetrasiklin molekülü ise bazik ortamda yaklaşık 390 nm' de uyarıldığı zaman, en fazla 520 nm' de emisyon yapar (Boca 1982) (Şekil 1.17).



(a) (b) (c) (d)

Şekil 1. 17. a) Oksaazol, b) oksadiazol, c) kumarin ve d) tetrasiklin molekülleri.

1.5.4. Floresansın Uygulama Alanları

Biyokimya alanında; protein-antikor etkileşimlerinde, membranlardaki geçirgenlik ve iyon iletimi çalışmalarında, fotodinamik terapi araştırmalarında, fotofizik ve fotokimya alanında; uyarılmış bölgelerin karakterizasyonunda, çözücü-çözünen etkileşimleri çalışmalarında, ham petrol karakterizasyonunda, çevre kirliliğine sebep olan moleküllerin tayininde, biyolojik sistemlerle ilaçların etkileşiminde floresans analizlerinin çok önemli bir yeri vardır.

Floresans özellik gösteren bir maddenin yaydığı ışının dalgaboyu o madde için karakteristik olduğundan floresans analizleri ile maddelerin kalitatif analizi mümkün olur. Kantitatif analizler ise belirli bir derişim aralığında floresans şiddeti ile derişimi arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak yapılabilir. Kolorimetrik veya spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilemeyen çok düşük derişimlerdeki çözeltiler (10^{-4} - 10^{-9} μM) floresans yöntemiyle tayin edilebilirler (Şener 2006).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Abe ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada**,** Salen ligandı ve taç eteri içeren moleküler kıskaç yapısındaki yeni bir molekülün metal şelatları sentezlenmiştir. Floresan prob olarak piren grupları kullanılmıştır ve bu moleküllerin fonksiyonelliği Lüminesans Spektroskopisi ile açıklanmıştır. Moleküler kıskaç yapısının, Zn(II) ile tekli şelatlaşma ve yapıdaki diğer dört oksijenin de metal tutma özelliği sebebiyle Zn(II) ve Li(I) iyonları ile ikili şelatlaşmaları incelenmiş ve yapının tersinir bir fonksiyonellik gösterdiği bulunmuştur.

Georgakilas ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, karbon nanotüplerin manyetik modifikasyonu incelenmiştir. Piren molekülü karbon nanotüp yüzeyine kovalent olmayan bir bağla bağlanma özelliğine sahiptir. Manyetik nanoparçacıkların karbon nanotüpler üzerine bağlanması için, bu çalışmada piren molekülünün Schiff bazı özellikteki karboksilik türevi, bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Nanoparçacıkların artan organofilik karakteri sebebiyle modifiye edilmiş karbon nanotüplerin organik ortamda çözünürlüğünün artması sağlanmıştır.

Shiraishi ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada, dietilentriamin molekülüne bağlı iki piren grubundan oluşan basit yapılı L molekülü ve türevleri sentezlenmiştir. Bu molekülün üç-modlu floresans özellik gösterdiği bulunmuştur. Bu modlar, molekülün sulu ortamda pH kontrollü olarak yaptığı kısa ömürlü dimer emsiyonu, uzun ömürlü dimer emisyonu ve monomer emisyonudur.

Suzuki ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada sentezlenen prob, piren grubu bulunduran trietilamin molekülünün α-siklodekstrin yapısına bağlanmasıyla oluşan bir yapıdır. pH' a bağımlı floresans şiddeti değişikliklerine cevap veren bu probun floresans şiddeti pH 5-10 arasında değişmektedir. α-Siklodekstrin türevi bileşiğin pH' a bağlı floresans özelliği, sadece pKa (pKa_1 = 6.4 and pKa_2 = 8.8) değerlerine bağlı değildir, bunu yanı sıra amin gruplarının eşit dağılımlarının da pirenin floresansını söndürme yönünde etkisi vardır.

K.A. Fahnrich ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları çalışmada, polisiklik hidrokarbonlar (PAHs) için bir amperometrik immünosensör geliştirmiştir. Temelde bu immünosensör, bilgisayara değerlerin aktarılabileceği şekilde dizayn edilmiş bir karbon elektroduna dayanır. Bu sensör için kaplama antijeni, adipik asit dihidrazid molekülünün bovine serum albumin'e (BSA) bağlanmasından sonra fenantren-9-karbaldehit ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu çalışmada kullanılan monoklonal antikorlar ise farelerden elde edilmiştir ve anti-fenantren özelliklidir. Sensör performansına derişimin etkisi araştırılmıştır.

Rathbone ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, floresans özellikli bazı polimer serilerini, metabolik olarak önemli sitokrom isoformu olan CYP2D6' nın bağlanma karakteristiklerini taklit edecek özellikte hazırlamışlardır. Bu polimerler bağlanmaya bağımlı bir floresans özellik gösterirler. Monomer olarak 2-akrilamidobenzamit, kalıp bileşikleri olarak 5-naftalin-2-il-metil-5H-dibenzoazefin, N'-[1-antrasen-9-il-met-(E)-ilidin]-N,N-difenilhidrazin, N'-[1-piren-9-il-met-(E)-ilidin]-N,N-difenilhidrazin ve N'-[1-fenantresen-9-il-met-(E)-ilidin]-N,N-difenilhidrazin sentezlenmiştir. Test bileşikleri olarak kodein, nortriptilin, doksepin, klorpromazin, verapamil, ibuprofen kullanılmış ve bağlanma özellikleri incelenmiştir.

Wang ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmada, piren ve antrasen bağlı yeni taç eter türevleri Schiff baz reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandların bazı katyonlarla kompleksleşme davranışları Lüminesans Spektroskopi ölçümleri ile incelenmiştir. Foto-indüklenmiş elektron transferine ve moleküller arası yük transfer mekanizmasına dayanarak konak moleküller, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ and NH_4^+ gibi çeşitli katyonların varlığında kuvvetli floresans özellik gösterirler. Konuk katyonlar ile taç eter bileşikleri arasındaki kompleksleşmenin azot atomundan kromoforlara doğru kısmi elektron transferini inhibe etmesi floresans özelliği artırır. Bu çalışmada floresan artırıcı yönde en fazla etki eden katyonun NH_4^+ olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi taç eterle kompleks yapmasının yanı sıra amonyum iyonunun, C=N grubundaki azotun ortaklaşmamış elektron çifti ile direk olarak etkileşerek azot atomundan kromoforlara doğru olan elektron transferini daha fazla inhibe etmesidir.

Kumar ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları çalışmada, kaliks[4]aren ve antrasen grupları içeren yapı, Schiff bazı kondenzasyonu sonucu yüksek bir verimle elde edilmiştir. Bu yapının lityum, sodyum, potasyum, nikel, kadmiyum, bakır, çinko, kurşun, gümüş ve civa gibi iyonlara karşı katyon tanıma yeteneği UV-vis ve Lüminesans Spektroskopisiyle incelenmiştir. Kaliks[4]aren türevinin, Cu(II) varlığında daha fazla floresans özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Çözeltinin renginin Cu(II) iyonlarının varlığında renksizden açık sarıya dönmesi de floresans özelliğin arttığının bir başka göstergesidir.

Liu ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada, antrasen grubu içeren Schiff bazı amino alkol yapısı aminoasitlerden üç basamakta türetilmiş ve katalizör olarak kullanılmıştır. Optikçe aktif tiyofenil metanoller, tiyofenilboronik asit'in $ZnCl_2$ varlığında toluen ortamında yüksek enantiyo seçicilikle aldehitlere eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu reaksiyonda antrasen bağlı Schiff bazı katalizör olarak kullanılmıştır.

Rodriguez-Cordoba ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, Schiff bazlarının geç fotoizomerlik basamakları (t > 1 ps) bu çalışmada detaylı olarak çalışılmıştır. Uyarılmış haldeki enol yapısının cis-keto yapısına tautomerleşme ile dönüşmesi esnasında açığa çıkan geçici moleküler emisyon ölçülmüş ve femtosaniyede floresansı yükseltme-dönüştürme çalışmaları yapılmıştır. Deneysel sonuçlara göre emisyon bileşenleri 100 fs altı ve 0.5 fs altı olarak bulunmuştur. Bu da bölgesel olarak uyarılmış enol formun kaybolduğunu ve rahatlamış cis-keto türlerine dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir.

Bernhardt ve arkadaşlarının (2002) yaptıkları çalışmada, elektron verici ve alıcı gruplar arasında köprü görevi yapan makrosiklik boşluğa sahip yeni bikromik bileşikler için etkin molekül içi elektronik enerji transferi (EET) incelenmiştir. Bu çalışmada ilk olarak floresans özellikli Schiff bazları sentezlenmiştir. Daha sonra indirgenme reaksiyonu ile hedeflenen yapıya ulaşılmıştır.

Xiao ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, mezo-gözenekli MCM-41 silikanin yüzeyine aminopiren yapısının kovalent olarak bağlanmasını sağlamışlardır. 1-pirenkarbaldehit' in primer bir aminle kondenzasyon reaksiyonu vermesiyle oluşturulan Schiff bazı bileşiği daha sonra $NaBH_4$ ile indirgemiştir. Elde edilen bu materyal resorkinol maddesinin tanınmasında kullanılmıştır. Floresans

ölçüm sonuçlarına göre aminopiren ile fonksiyonlandırılmış mezo-gözenekli silika maddesinin resorkinol konsantrasyonunun logaritmasıyla orantılı olarak azaldığı bulunmuştur.

Song ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, yüksek konjügasyona ve düzlemselliğe sahip olan piren grubu fonksiyonlandırılmıştır. Burada sentezlenen Schiff bazı daha sonra $NaBH_4$ ile indirgenmiştir. Daha sonra bu yapının Mn-Anderson kümesi ile altılı koordinasyonlu [Mn-Anderson(Tris–piren)$_2$]$_3$ bileşiği elde edilmiştir.

Gembicky ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada, beş dişli ligand LH_2 = saldptn = N,N'-bis(1-hidroksi-2-benziliden)-1,7-diamino-4-azaheptan, 1,7-diamino-4-azaheptan ve salisilaldehit'in Schiff baz kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Bu ligandın Fe(III) ile oluşturdurduğu kompleks $[Fe^{III}(L)Cl]$, yüksek spin kompleksidir (*S = 5/2*). Bu ligand daha sonra $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ile reaksiyona tabi tutularak yedi dişli kompleks olan $[Fe^{II}\{(CN)Fe^{III}(L)\}_6]Cl_2$ sentezlenmiştir. Bu sistem on iki tane ortaklaşmamış elektron bulunduran yüksek spin molekülleri sınıfındadır (*S = 6*).

Gaballa ve arkadaşlarının (2007) yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ve 2-furaldehit bileşiklerinin o- ve p-fenilendiamin ile verdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı ligandları ve bu ligandların platin(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin genel formülü $[Pt(L)(H_2O)_2]Cl_2.nH_2O$ şeklindedir. Bu çalışmada sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aereuguinosa*, *S. aureus* gibi bakteri türlerine, *A.niger*, *A. fluves* gibi mantarlara ve *C. albican*, *S. cervisiea* gibi mayalara karşı antimikrobiyal aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Çalışmada sonunda platin(II) komplekslerinin Schiff baz ligandlarına göre daha etkili antimikrobiyal özellik gösterdikleri bulunmuştur.

Wang ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada, iki yeni Schiff bazı ligandı 1,6-bis(4-dimetilaminobenzil)-2,5-diaza-1,5-hekzadien (bdh), 1,4-bis(4-dimetilaminobenzil)-2,3-diaza-1,3-butadien (bdb) ve bu bileşiklerin gümüş kompleksleri ($[Ag_2(bdh)_3(NO_3)_2].H_2O$ ve $[Ag_2(bdb)_3(NO_3)_2].H_2O$) sentezlenmiştir. Bu ligandların floresans özellikleri incelenmiş ve bdb ligandının floresansının gümüş iyonlarının eklenmesiyle söndüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Silva ve arkadaşlarının (2004) yaptıkları çalışmada, aktifleştirilmiş karbon ile desteklenmiş Mn(III)-Salen kompleklerinin stirenin epoksidasyonundaki katalizör etkisini incelemişlerdir. Elementel analiz, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve 77 K' deki N_2 adsorpsiyonu ile yapıların karakterizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmada oksidant olarak PhIO kullanılmıştır. Aktifleştirilmiş karbon ile heterojen duruma getirdikleri bu tip homojen katalizörlerin katalitik aktivitelerini kaybetmeden en az üç defa kullanılabilir olduklarını belirtmişlerdir.

Mirkhani ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, sülfitlerin oksidasyonunda Mn(III)-Saloph komplekslerinin katalizör etkinliği incelenmiştir. Bu çalışmada, Mn(III)-Saloph komplekslerinin katalitik etkisiyle sodyumperiyodat varlığında sülfitlerin sülfoksit ve sülfonlara kısa bir süre içerisinde dönüştüğü bulunmuştur.

Srinivasan ve arkadaşlarının (1986) yaptıkları çalışmada, Salen [N,"etilen bis(salisilidenaminato)] ligandının çeşitli mangan(II) komplekslerinin birçok alken bileşiğinin epoksidasyonunda etkili bir katalizör olarak kullanılabildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Mirkhani ver arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada, suda çözünebilir Mn(III)-Salen grupları bulunduran fosfanyum gruplarının katyonik kil montmorillonit yapısına immobilize olması sağlanmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 1-hepten ve 1-dodecen gibi alkenlerin epoksidasyonunda heterojen katalizörün önemli bir katalitik etki gösterdiği bulunmuştur.

Kopel ve arkadaşlarının (1998a) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) komplekslerinin, 2,5-piridindikarboksilik asit, asetilendikarboksilik asit veya 1,3,5-benzentrikarboksilik asit ile iki çekirdekli ve üç çekirdekli köprülü bileşikleri sentezlenmiştir. Karboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişiminde dikarboksilik asitler veya trikarboksilik asitler köprü olarak davranırlar.

Kopel ve arkadaşlarının (1998b) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) komplekslerinin 6-metil-2,4-piridindikarboksilik asit

(mdicarpyH_2) veya 3,5-pirazoldikarboksilik asit (pyrdicaH_2) ile köprülü bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılan analizlere göre bu komplekslerin dikarboksilik asit ile köprülenmiş yüksek spinli beş koordineli Fe(III) merkezlerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. S1 = S2 = 3/2 spin-değişim modeli deneysel sonuçlara birebir uymaktadır. Zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişimi bütün komplekslerde görülmüştür. İki çekirdekli kompleksler için değişim parametresi 1.84 - 5.54 cm^{-1} arasında değişmektedir.

Yang ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada, iki yeni hetero - üç çekirdekli Fe^{III}-M^{II}-Fe^{III} okzalat köprülü kompleksleri sentezlenip, yapıları aydınlatılmıştır. Bu yapılar $M^{II}[(ox)Fe^{III}(Salen)]_2$ olarak adlandırılmıştır (Salen = N,N-etilenbis(salisilideniminat), ox = okzalat, M = Cu ve VO). Komplekslerin manyetik süsseptibiliteleri ölçülmüş ve M = Cu için değişim integralleri J_{AB} = -4.23 cm^{-1}, J_{AA} = -2.47 cm^{-1} ve M = VO için J_{AB} = -5.42 cm^{-1}, J_{AA} = -1.55 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar metal iyonları arasında antiferromanyetik spin-değişim etkileşiminin varlığını göstermektedir.

Smekal ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada, $[(Fe(L))_2O].H_2O$ (H_2L; 1,2-bis(2-hidroksibenzamido)etan), $[(Fe(L))_2ter].5H_2O$ (H_2ter; tereftalik asit), $[Fe(L)bpy]BPh_4$ (bpy; 2,20-bipiridil), $[Fe(L)phen]ClO_4.H_2O$ (phen; o-fenantrolin) tipi kompleksler sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. $[(Fe(L))_2O].H_2O$ ve $[(Fe(L))_2ter].5H_2O$ kompleksleri iki çekirdeklidir ve zayıf antiferromanyetik değişim etkileşimine sahiptir. μ-Okzo kompleks için Fe(III) atomunun her birinin μ_{eff} değeri 3.59 BM / 77 K, -4.91 BM / 290 K (J = -7 cm^{-1}, H = -2JS1S2, S1 = S2 = 5/2) ve μ-tereftalat kompleks için 4.21 BM / 82 K, - 5.35 BM / 297 K (J= -5 cm^{-1}) olarak bulunmuştur. Bpy veya phen içeren Fe(III) komplekslerinin ise tek çekirdekli olduğu tahmin edilmektedir. Bu komplekslerin kuraldışı μ_{eff} değerleri $[Fe(L)bpy]BPh_4$ için 3.51 BM / 80 K, - 3.68 BM / 297 K, $[Fe(L)phen]ClO_4.H_2O$ için 4.93 BM / 259 K olarak bulunmuştur. Bu veriler yüksek spin (5.7 ± 6.1 BM) ve düşük spin (2.1 ± 2.5 BM) değerlerine uymamaktadır.

Koç ve Uçan' ın (2008) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPITRIPOD) ile yeni üç çekirdekli bileşikleri

sentezlenmiştir. Nitro köprülü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Bu kompleks yapılarda zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişiminde nitro grubu köprü olarak rol oynamaktadır.

Koç ve Uçan' ın (2007) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (DCPI-TRIPOD) veya 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4¢-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (CPI-TRIPOD) ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Trikarboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır.

Uysal ve Uçan' ın (2009) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-karboksibenzimino)-1,3,5-triazin ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır. Yapıları elementel analiz, ^{1}H-nmr, FT-IR spektroskopisi, LC-MS, termal analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Uysal ve Uçan' ın (2009) yaptıkları bu çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(3,4-dihidroksibenzimino)-1,3,5-triazin ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır. Yapıları elementel analiz, ^{1}H-nmr, FT-IR spektroskopisi, LC-MS, termal analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Uysal ve Koç'un (2010) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-(4,6-bis(4-karboksifeniloksi)-1,3,5-triazin-2iloksi)benzimino)-1,3,5-triazin ve 2,4,6- tris(4-(4,6-bis(3,5-dikarboksifeniloksi)-1,3,5-triazin-2-iloksi)benzimino)-1,3,5-triazin ile yeni çok çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır.

Koçyiğit ve Güler' in (2009) yaptıkları çalışmada, ilk olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen ve 4-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu 1,3,5-tris(formilfenoksimetil)benzen (TRIPOD) sentezlenmiştir. İkinci olarak, bu yapı p-aminobenzoik asit ile Schiff bazı türevine dönüştürülerek TCPIM-TRIPOD sentezlenmiştir. Daha sonra, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin TCPIM-TRIPOD ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapısındadır.

2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı kimya alanında büyük öneme sahip floresans özellikli maddeler sentezlemek, yapılarını aydınlatmak ve floresans özelliklerini incelemektir. Bu çalışmada ana başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-aminobenzoik asit bütün floresan özellikli aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu sentezlenen ligandlara literatürde rastlanmamış ve benzer literatürlerden faydalanarak orjinal olarak sentezlenmiştir.

Elde edilen bu 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 Schiff bazı ligandları ile FeSalen, FeSaloph, CrSalen ve CrSaloph kapanma kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ^{1}H-nmr Spektroskopisi, Elementel Analiz, TG / DTA ve Manyetik Süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. UV-vis ve Lüminesans Spektrofotometresi ile fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler Alfa Aesar, Sigma Aldrich ve Merck' ten temin edilmiştir Bu maddeler; 4-Aminobenzoik asit, benzaldehit, 2-naftaldehit, 9-antraldehit, 9-fenantrenkarbaldehit, 1-pirenkarbaldehit, o-hidroksibenzaldehit, 1,2-diaminobenzen, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3.6H_2O$, trietilamin, etanol, metanol, diklormetan, toluen, N,N'-dimetilformamit, asetonitril, dietileter, aseton' dur.

3.2. Kullanılan Aletler

-FT-IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-^{1}H-nmr Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuarı Beşevler-ANKARA.

-pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Manyetik Süseptibilite: Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-TG / DTG DSC: Setaram SETSYS Evolution TGA/DTG DSC**,** Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Lüminesans Spektrometresi : Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

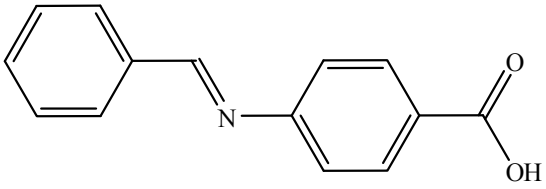
-UV-VIS Spektrometresi : Perkin Elmer Lambda 25 UV / VIS Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3.3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin Kod Adları ve Kimyasal Adları

1. L^1 : 4-(Benzilidenamino)benzoik asit
2. [Fe(Salen)L^1] : [Fe(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)]
3. [Fe(Saloph)L^1] : [Fe(Saloph)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)]
4. [Cr(Salen)L^1] : [Cr(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)]
5. [Cr(Saloph)L^1] : [Cr(Saloph)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)]
6. L^2 : 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit
7. [Fe(Salen)L^2] : [Fe(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)]
8. [Fe(Saloph)L^2] : [Fe(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)]
9. [Cr(Salen)L^2] : [Cr(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)]
10. [Cr(Saloph)L^2] : [Cr(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)]
11. L^3 : 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit
12. [Fe(Salen)L^3] : [Fe(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
13. [Fe(Saloph)L^3] : [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
14. [Cr(Salen)L^3] : [Cr(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
15. [Cr(Saloph)L^3] : [Cr(Saloph)(4-(antrasen-9ilmetilenamino)benzoik asit)]
16. L^4 : 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit
17. [Fe(Salen)L^4] : [Fe(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
18. [Fe(Saloph)L^4] : [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
19. [Cr(Salen)L^4] : [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
20. [Cr(Saloph)L^4] : [Cr(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)]
21. L^5 : 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit
22. [Fe(Salen)L^5] : [Fe(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)]
23. [Fe(Saloph)L^5] : [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)]
24. [Cr(Salen)L^5] : [Cr(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)]
25. [Cr(Saloph)L^5] : [Cr(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)]

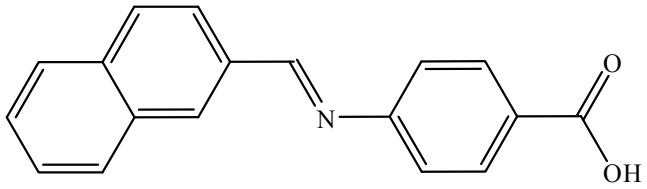
4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit, L^1, Sentezi



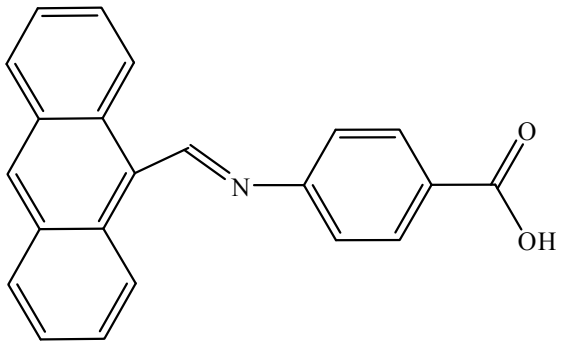
0.10 mL (1 mmol) benzaldehit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi üzerine 0.164 g (1.2 mmol) 4-aminobenzoik asit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi (pH = 5) ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Oluşan krem renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, soğuk etanol ve asetonitrille (3 x 10 mL) yıkandı ve metanolden tekrar kristallendirildi . Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Bu ligand, metanol, dietileter, aseton ve DMSO' da çözünmektedir. (Verim: % 67 (0.13 g), E.N: 205 °C, FT-IR: 1677 cm^{-1}(C=N), ^{1}H-nmr (DMSO-D6): δ 7.25-7.40 (d, 2H, -CH), 7.43-7.62 (m, 5H, (Ar)) ve 7.95 (d, 2H, -CH), 8.2 (d, 2H, -CH), 8.60 (s, 1H, -HC=N-), λ_{ems}: 351.22 nm, floresans şiddeti: 867.72, λ_A: 206 nm, A: 3.3474)

4.2. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2, Sentezi



0.15 g (1 mmol) 2-naftaldehit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi üzerine 0.164 g (1.2 mmol) 4-aminobenzoik asit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi (pH = 5) ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, soğuk etanol, asetonitril ve dietileterle (3 x 20 mL) yıkandı ve metanol-asetonitrilden (2:1) tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Bu ligand, aseton ve DMSO 'da çözünmektedir. (Verim: % 53 (0.14 g), E.N: 225 °C, FT-IR: 1684 cm^{-1}(C=N), ^{1}H-nmr (DMSO-D6): δ 7.25-7.40 (d, 2H, -CH), 7.44-7.65 (m, 2H, (Ar)) ve 7.95-8.03 (d, 2H, -CH), 7.90-8.20 (d, 2H, (Ar)), 8.41 (s, 1H, -CH), 8.81 (s, 1H, -HC=N-), λ_{ems}: 297.65 nm, floresans şiddeti: 306.82, λ_A: 200 nm, A: 10.0)

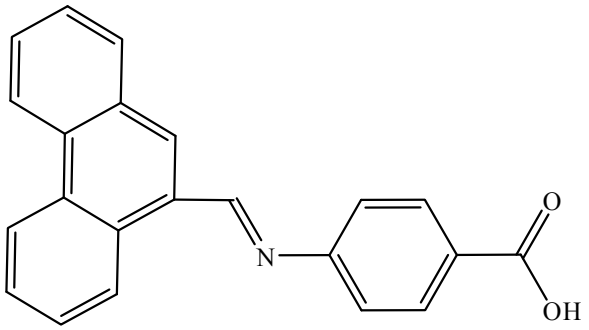
4.3. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3, Sentezi



0.26 g (1 mmol) 9-antraldehit 15 mL sıcak asetonitril içerisinde 50 °C' de 10 dk karıştırılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.164 g (1.2 mmol) 4-aminobenzoik asit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi (pH = 5) ve geri soğutucu altında 50°C' de 24 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, asetonitril, etanol ve dietileterle yıkandı (4 x 10 mL) ve metanolden tekrar kristalendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Bu ligand, aseton, etilasetat, diklormetan, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. (Verim: % 64 (0.21 g), E.N: 253 °C, FT-IR: 1678 cm^{-}

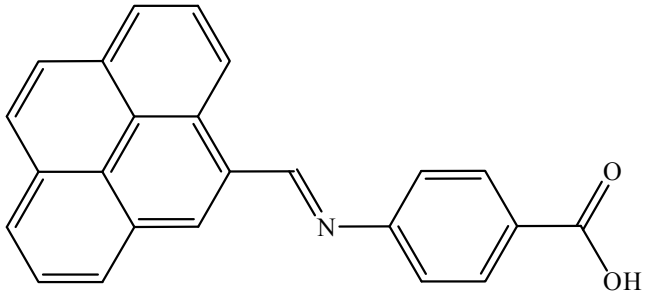
^{1}(C=N), ^{1}H-nmr (DMSO-D6): δ 7.5 - 7.7 (m, 4H, (Ar)), 7.55 (d, 2H, -CH) ve 8.1 (d, 2H, -CH), 8.2 (d, 2H, -CH), 8.3 (s, 1H, -CH), 8.8 - 8.9 (t, 4H, -CH), 9.8 (s, 1H, -HC=N-), λ_{ems}: 300.63 nm, floresans şiddeti: 329.84, λ_A: 253 nm, A: 3.3119)

4.4. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, Sentezi



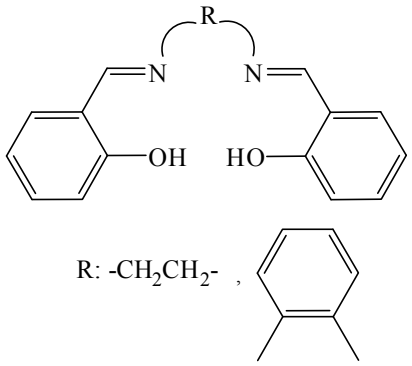
0.26 g (1 mmol) 9-fenantrenkarbaldehit 15 mL sıcak asetonitril içerisinde 50 °C' de 10 dk karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 0.164 g (1.2 mmol) 4-aminobenzoik asit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi (pH = 5) ve geri soğutucu altında 50 °C' de 24 saat karıştırıldı. Oluşan krem renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, asetonitril ve etanolle (4 x 10 mL) yıkandı ve metanolden tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Bu ligand, aseton, asetonitril, 1,4-dioksan, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. (Verim: % 55 (0.18 g), E.N: 256 °C, FT-IR: 1685 cm^{-1}(C=N), ^{1}H-nmr (DMSO-D6): δ 7.43 (d, 1H) ve 8.0 - 8.1 (d, 1H), 7.7 - 7.85 (m, 6H, (Ar)), 8.15 - 8.2 (d, 1H) ve 8.86 - 8.90 (d, 1H), 8.3 (s, 1H, (Ar)), 8.55 (s, 1H, -HC=N-), 8.12 - 8.19 (d, 1H) ve 8.86 - 8.91 (d, 1H), 8.92 - 9.0 (d, 1H) ve 9.35 - 9.44 (d, 1H), Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C 81.23 (81.05), H 4.61 (4.52), N 4.30 (4.22), O 9.86 (10.11), λ_{ems}: 296.87 nm, floresans şiddeti: 369.79, λ_A: 252 nm, A: 1.0832)

4.5. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5, Sentezi



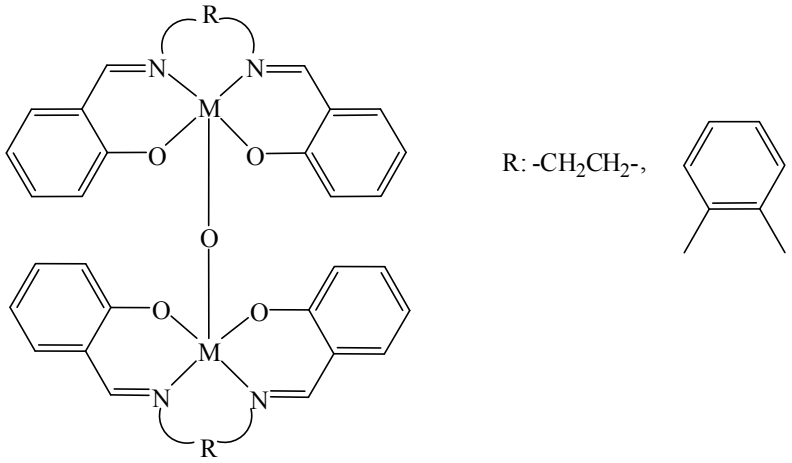
0.23 g (1 mmol) 1-pirenkarbaldehit 15 mL sıcak asetonitril içerisinde 50 °C' de 10dk karıştırılarak çözüldü. Üzerine 0.164 g (1.2 mmol) 4-aminobenzoik asit' in 10 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatılarak ilave edildi (pH = 5) ve geri soğutucu altında 50 °C' de 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, soğuk n-hekzan, soğuk dietileter ve asetonitrille (6 x 10 mL) yıkandı ve metanol-asetonitrilden (2:1) tekrar kristalllendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Bu ligand, aseton, 1,4-dioksan, DMF ve DMSO' da çözünmektedir. (Verim: % 46 (0.16 g), E.N: 240 °C, FT-IR: 1675 cm^{-1}(C=N), ^{1}H-nmr (DMSO-D6): δ 7.5 (d, 1H) ve 8.0 - 8.1 (d, 1H), 8.1 - 8.2 (t, 2H), 8.3 (s, 1H, (Ar)), 8.24 - 8.45 (m, 6H, (Ar)), 8.76 - 8.81 (d, 1H) ve 9.25 - 9.31 (d, 1H), 9.65 - 9.69 (s, 1H, -HC=N), Elementel Analiz; Hesaplanan (Bulunan): C 82.52 (82.67), H 4.29 (4.52), N 4.01 (4.28), O 9.18 (8.52), λ_{ems}: 296.87 nm, floresans şiddeti: 410.42, λ_A: 201 nm, A: 2.4721)

4.6. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:



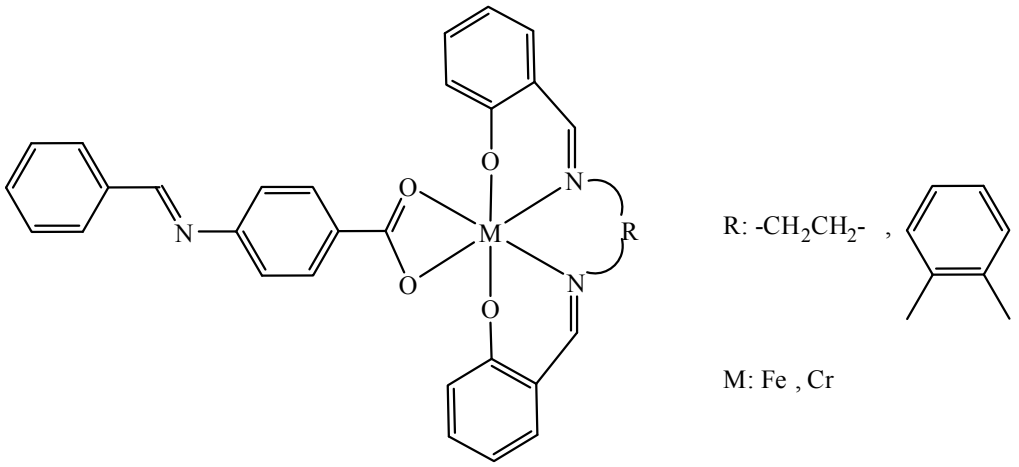
2.44 g (20 mmol) o-hidroksibenzaldehit 20 mL metanol içerisinde çözüldü ve üzerine 0.66 mL (10 mmol) etilendiaminin (veya 1.08 g (10 mmol) 1,2-diaminobenzenin) 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak damlatılarak ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol ile yıkandı (2 x 10 mL) ve sıcak etanolde tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında (1.0 bar) süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Ligandlar literatüre göre sentezlendi (Koç 2007). **Salen;** Verim: % 86 (0.23 g), E.N: 128 °C, Renk: Sarı, **Saloph;** Verim: % 67 (0.21 g), E.N: 165 °C, Renk: Turuncu.

4.7. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O]/ [{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O]/[{Cr(Saloph)}$_2$O] Komplekslerinin Hazırlanması:



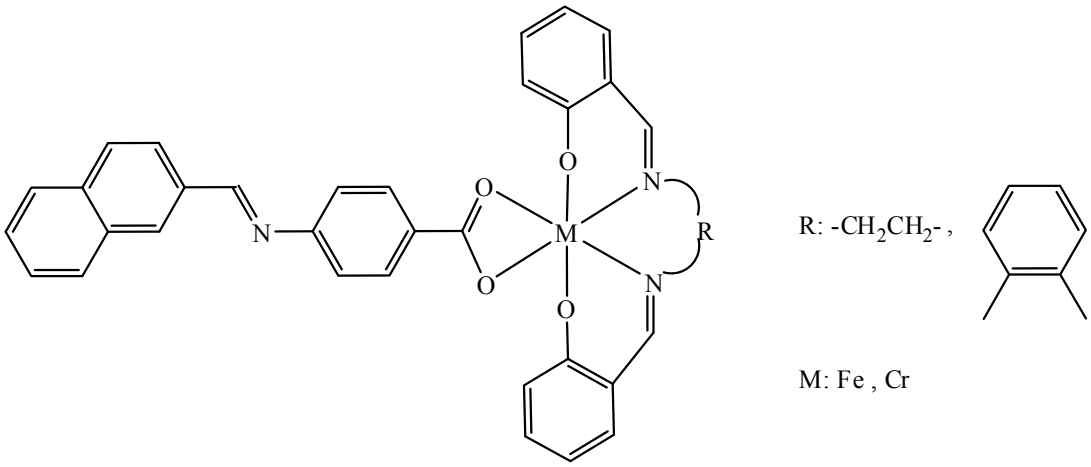
2.66 g (10.0 mmol) Salen (veya 3.15 g (10.0 mmol) Saloph) üzerine 75 mL metanol ilave edildi. Hazırlanan bu süspansiyonun üzerine 1.62 g (10.0 mmol) susuz $FeCl_3$ (veya 2.66 g (10.0 mmol) $CrCl_3.6H_2O$) 'ün 25 mL deki çözeltisi ilave edildi ve 80 °C' de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine 2.8 mL (20.0 mmol) trietilamin damlatılarak ilave edildi. Karışım 80 °C' de 1 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol ve dietileter ile (2 x 10 mL) yıkanarak açık havada kurutuldu. Kurutulan madde sıcak etanolde çözüldü ve üzerine derişik amonyak çözeltisi çökelti oluşuncaya kadar damlatılarak ilave edildi. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü (1.0 bar). Metanol, etanol ve dietileterle yıkandı (4 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. Kompleksler literatüre göre sentezlendi (Koç 2007). **[{Fe(Salen)}$_2$O];** Verim: % 63 (2.13 g), E.N: 352 °C, Renk: Açık kırmızı **[{Fe(Saloph)}$_2$O];** Verim: % 70 (2.64 g), E.N: 364 °C, Renk: Koyu kırmızı, **[{Cr(Salen)}$_2$O];** Verim: % 43 (1.42 g), E.N: 399 °C, Renk: Yeşil, **[{Cr(Saloph)}$_2$O];** Verim: % 61 (2.24 g), E.N: 400 °C, Renk: Açık yeşil.

4.8. [Fe(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(benzilidenamino) benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(benzilidenamino)benzoik asit)] Sentezleri



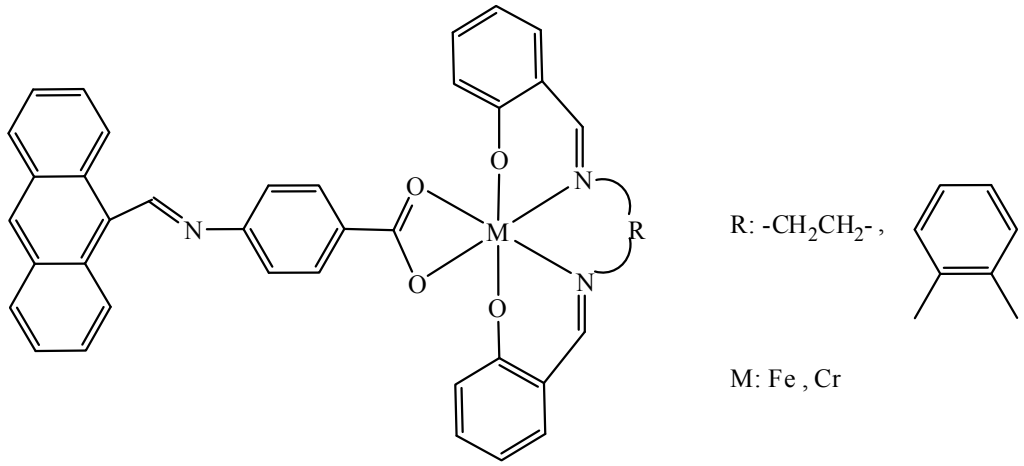
0.20 g (0.80 mmol) 4-(benzilidenamino)benzoik asit (L^1)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.26 g (0.40 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] (veya 0.30 g (0.40 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O], 0.26 g (0.40 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O]), 0.29 g (0.40 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O])' in 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, sıcak metanol, dietileter ve aseton ile yıkandı (4 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. **[Fe(Salen)L^1];** Verim: % 53 (0.23 g), E.N: 253 °C, FT-IR: 1631 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu kırmızı, BM: 1.50, λ_{ems}: 342.81 nm, floresans şiddeti: 336.62, λ_{abs}: 201 nm, A: 10.0, **[Fe(Saloph)L^1)];** Verim: % 62 (0.29 g), B.N: 272 °C, FT-IR: 1603 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.68 λ_{ems}: 349.79 nm, floresans şiddeti: 464.7, λ_{abs}: 201 nm, A: 10.0, **[Cr(Salen)L^1)];** Verim: % 34 (0.14 g), B.N: 288 °C, FT-IR: 1623 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu yeşil, BM: 3.55, λ_{ems}: 295.60 nm, floresans şiddeti: 245.87, λ_{abs}: 200 nm, A: 1.4634, **[Cr(Saloph)L^1];** Verim: % 48 (0.22 g), E.N: 287 °C, FT-IR: 1598 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık yeşil, BM: 3.23, λ_{ems}: 295.60 nm, floresans şiddeti: 236.49, λ_{abs}: 200 nm, A: 1.8221.

4.9. [Fe(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri



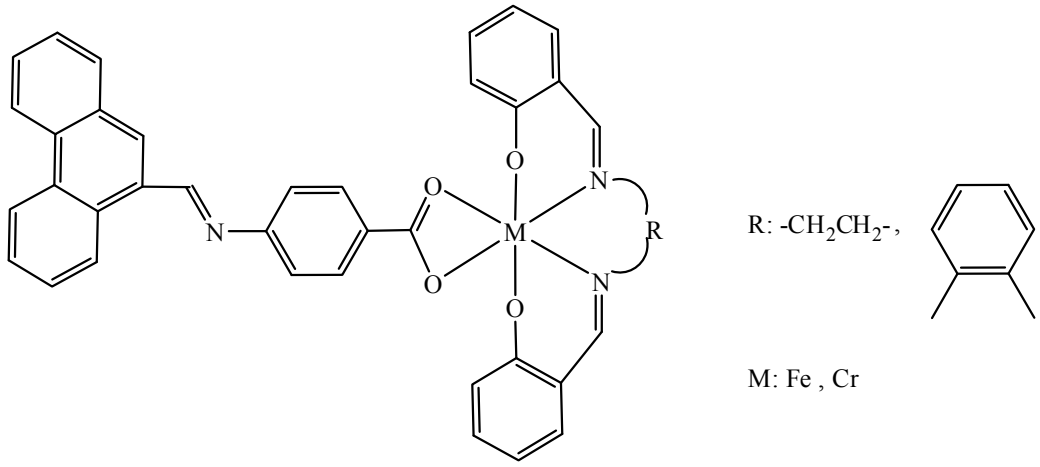
0.20 g (0.70 mmol) 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit (L^2)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.23 g (0.35 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] (veya 0.26 g (0.35 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O], 0.22 g (0.35 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O]), 0.26 g (0.35 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O])' in 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, sıcak metanol ve aseton ile yıkandı (5 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. **[Fe(Salen)L^2];** Verim: % 61 (0.25 g), E.N: 268 °C, FT-IR: 1624 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.69, λ_{ems}: 300.20 nm, floresans şiddeti: 264.46, λ_A: 221 nm, A: 1.3493, **[Fe(Saloph)L^2];** Verim: % 68 (0.31 g), B.N: 342 °C, FT-IR: 1601 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu kahve, BM: 1.70, λ_{ems}: 300.20 nm, floresans şiddeti: 232.14, λ_A: 219 nm, A: 0.6474, **[Cr(Salen)L^2];** Verim: % 35 (0.13 g), E.N: 278 °C, FT-IR: 1621 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık yeşil, BM: 3.14, λ_{ems}: 297.13 nm, floresans şiddeti: 359.69, λ_A: 222 nm, A: 0.9533, **[Cr(Saloph)L^2];** Verim: % 56 (0.25 g), B.N: 291 °C, FT-IR: 1595 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık yeşil, BM: 3.43, λ_{ems}: 301.73 nm, floresans şiddeti: 266.77, λ_A: 221 nm, A: 1.8605.

4.10. [Fe(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(antrasen-9ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri



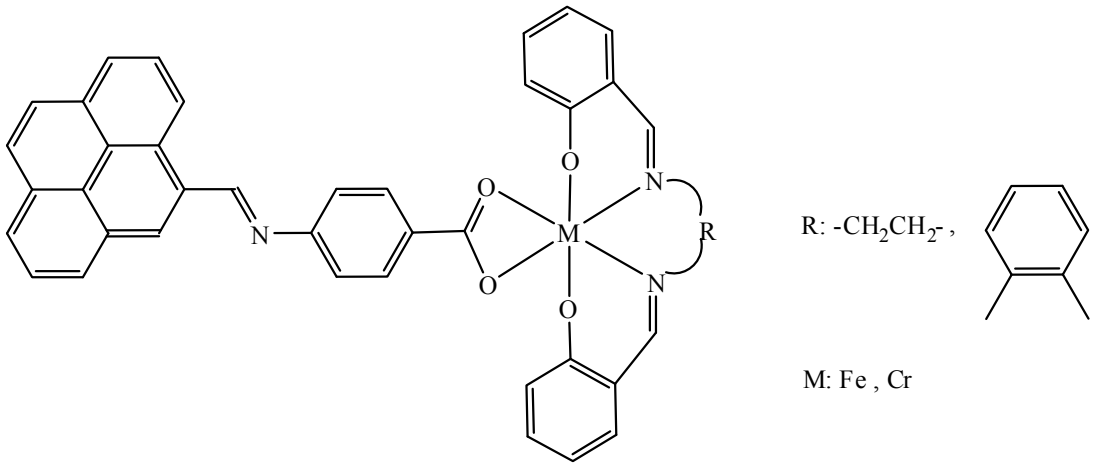
0.20 g (0.60 mmol) 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit (L^3)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.20 g (0.30 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] (veya 0.23 g (0.30 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O], 0.20 g (0.30 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O]), 0.23 g (0.30 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O])' in 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, sıcak metanol, dietileter ve aseton ile yıkandı (4 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. **[Fe(Salen)L^3];** Verim: % 68 (0.26 g), E.N: 278 °C, FT-IR: 1621 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.97, λ_{ems}: 296.11 nm, floresans şiddeti: 526.96, λ_A: 253 nm, A: 1.0055, **[Fe(Saloph)L^3];** Verim: % 73 (0.32 g), B.N: 301 °C, FT-IR: 1581 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu kahve, BM: 1.99, λ_{ems}: 299.69 nm, floresans şiddeti: 294.60, λ_A: 250 nm, A: 1.0902, **[Cr(Salen)L^3];** Verim: % 42 (0.16 g), B.N: 325 °C, FT-IR: 1623 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu sarı, BM: 3.68, λ_{ems}: 298.15 nm, floresans şiddeti: 367.90, λ_A: 255 nm, A: 1.4216, **[Cr(Saloph)L^3];** Verim: % 53 (0.24 g), E.N: 345 °C, FT-IR: 1601 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu sarı, BM: 3.70, λ_{ems}: 300.71 nm, floresans şiddeti: 265.26, λ_A: 255 nm, A: 3.321.

4.11. [Fe(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri



0.20 g (0.60 mmol) 4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit (L^4)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.20 g (0.30 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] (veya 0.23 g (0.30 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O], 0.20 g (0.30 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O]), 0.23 g (0.30 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O])' in 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol, dietileter ve aseton ile yıkandı (4 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. **[Fe(Salen)L^4];** Verim: % 72 (0.28 g), E.N: 255 °C, FT-IR: 1589 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.97, λ_{ems}: 299.18 nm, floresans şiddeti: 147.62, λ_A: 250 nm, A: 0.5401, **[Fe(Saloph)L^4];** Verim: % 68 (0.31 g), B.N: 293 °C, FT-IR: 1581 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.86, λ_{ems}: 299.18 nm, floresans şiddeti: 175.81, λ_A: 254 nm, A: 1.5255, **[Cr(Salen)L^4];** Verim: % 35 (0.13 g), B.N: 334 °C, FT-IR: 1597 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık yeşil, BM: 3.16, λ_{ems}: 300.71 nm, floresans şiddeti: 150.62, λ_A: 207 nm, A: 3.5425, **[Cr(Saloph)L^4];** Verim: % 43 (0.19 g), B.N: 399 °C, FT-IR: 1530 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık yeşil, BM: 3.26, λ_{ems}: 300.20 nm, floresans şiddeti: 176.06, λ_A: 203 nm, A: 2.6077.

4.12. [Fe(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Salen)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)], [Cr(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)] Sentezleri



0.10 g (0.28 mmol) 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit (L^5)' in 20 mL sıcak metanoldeki süspansiyonu hazırlandı. Üzerine 0.09 g (0.14 mmol) [{Fe(Salen)}$_2$O] (veya 0.10 g (0.14 mmol) [{Fe(Saloph)}$_2$O], 0.09 g (0.14 mmol) [{Cr(Salen)}$_2$O]), 0.10 g (0.14 mmol) [{Cr(Saloph)}$_2$O])' in 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 12 saat geri soğutucu altında 50 °C' de karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında (1.0 bar) süzüldü, metanol, dietileter ve n-hekzan ile yıkandı (6 x 10 mL) ve 60 °C' de vakumlu etüvde (0.4 bar) kurutuldu. **[Fe(Salen)L^5];** Verim: % 75 (0.14 g), B.N: 293 °C, Renk: Açık kahve, BM: 1.84, FT-IR: 1628 cm^{-1} (C=N), λ_{ems}: 299.18 nm, floresans şiddeti: 182.61, λ_A: 232 nm, A: 1.4992, **[Fe(Saloph)L^5];** Verim: % 67 (0.13 g), B.N: 290 °C, FT-IR: 1576 cm^{-1} (C=N), Renk: Açık kahve, BM: 1.58, λ_{ems}: 300.20 nm, floresans şiddeti: 177.69, λ_A: 238 nm, A: 1.2702, **[Cr(Salen)L^5];** Verim: % 31 (0.06 g), B.N: 323 °C, FT-IR: 1624 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu sarı, BM: 3.59, λ_{ems}: 298.67 nm, floresans şiddeti: 189.59, λ_A: 232 nm, A: 1.049, **[Cr(Saloph)L^5];** Verim: % 54 (0.11 g), B.N: 395 °C, FT-IR: 1589 cm^{-1} (C=N), Renk: Koyu sarı, BM: 3.68, λ_{ems}: 301.73 nm, floresans şiddeti: 206.96, λ_A: 239 nm, A: 0.2327.

4.13. Ligand ve Komplekslerin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada sentezlenen 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3 , 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 ligandlarının ve Fe(III), Cr(III) komplekslerinin floresans özellikleri incelendi. Bütün maddelerin çözeltileri metanol : asetonitril (4 : 3) çözücü karışımında konsantrasyonu 1 x 10^{-6} M olacak şekilde hazırlandı. Floresans ölçümleri sonucunda ligand ve komplekslerin tümünün floresans özellik gösterdiği bulundu (Spektrum 6.41-6.56, Çizelge 6.4).

4.14. Ligand ve Komplekslerin UV-VIS Bölgedeki Absorbanslarının Karşılaştırılması

Bu çalışmada sentezlenen 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3 , 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 ligandlarının ve Fe(III), Cr(III) komplekslerinin 200-800 nm aralığındaki UV-Vis bölgedeki absorbans değerleri ölçüldü. Bütün maddelerin çözeltileri metanol : asetonitril (4 : 3) çözücü karışımında konsantrasyonu 1 x 10^{-5} M olacak şekilde hazırlandı. UV-Vis bölgedeki ölçümler sonucunda ligand ve komplekslerin absorbans değerleri karşılaştırıldı (Spektrum6.57-6.72, Çizelge 6.5).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

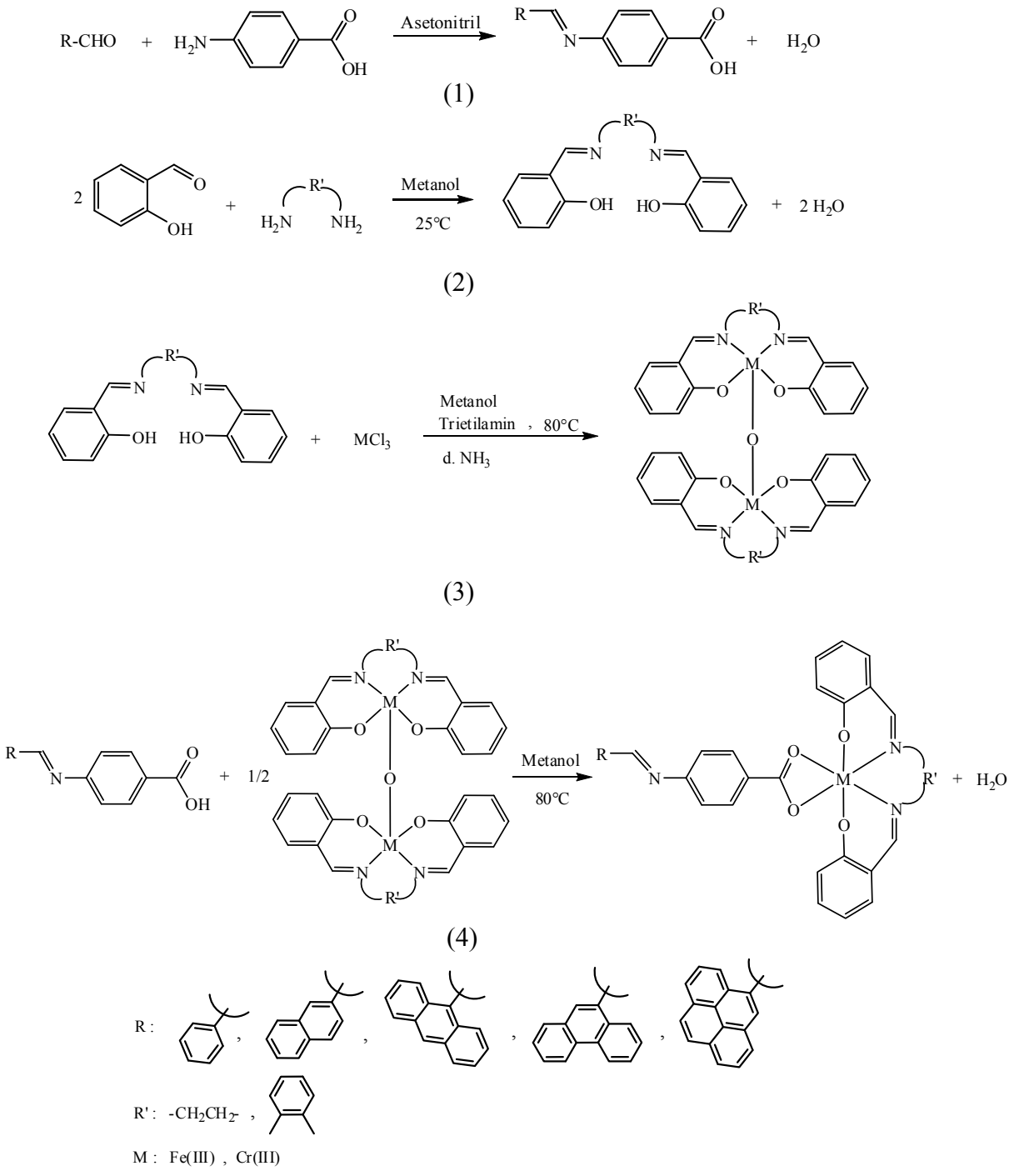
Bu çalışmada birinci aşama olarak, floresan özellikli asimetrik Schiff bazları, asetonitrilli ortamda sentezlendi (pH=5) (Şekil 5.1(1)). Kullanılan aldehitler sırasıyla, benzaldehit, 2-naftaldehit, 9-antraldehit, 9-fenantrenkarbaldehit ve 1-pirenkarbaldehit, kullanılan amin bileşiği ise 4-aminobenzoik asittir.

Deneysel bölümün ikinci aşaması olarak, N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzen' in (Saloph) bileşikleri (Şekil 5.1(2)) ve bu bileşiklerin Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri ([{FeSalen}$_2$O], [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O], [{CrSaloph}$_2$O]) literatüre uygun olarak sentezlendi (Şekil 5.1(3)) (Smekal 1998).

Son aşama olarak sentezlenen floresan özellikli Schiff bazları 4-(benzilidenamino)benzoik asit L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit L^5, ile [{FeSalen}$_2$O], [{FeSaloph}$_2$O], [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] metal kompleksleri sırasıyla reaksiyona tabi tutularak yeni asimetrik Schiff bazı komplekslerinin sentezleri tamamlandı (Şekil 5.1(4)).

Sentezlenen bileşikler, ^{1}H-nmr Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, TG / DTA, Manyetik Süsseptibilite, Elementel Analiz, UV-Vis ve Lüminesans Spektroskopisi ile aydınlatıldı.

5.1. Sentez Şeması

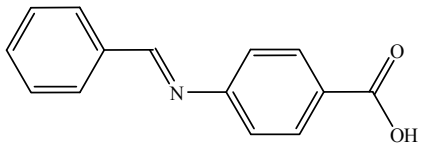


Şekil 5. 1. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazları ve komplekslerinin sentez şeması.

5.2. Spektroskopik Çalışmalar

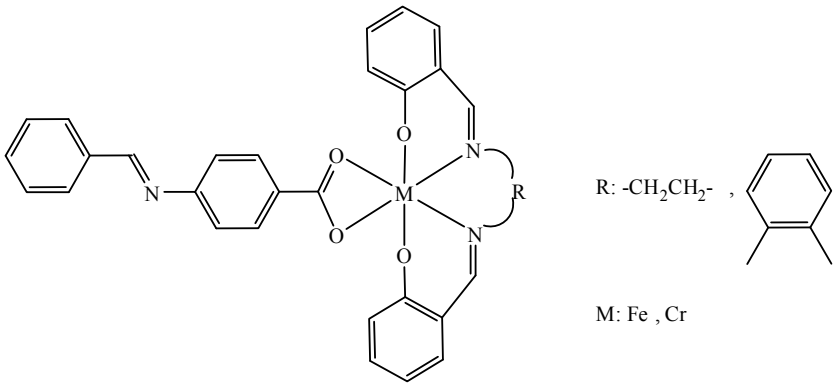
Bu çalışmada sentezlenen ligandlar ^{1}H-nmr, FT-IR Spektroskopisi ile, kompleksler FT-IR Spektroskopisi ve Manyetik Süsseptibilite ile aydınlatıldı. Bazı maddeler için ek olarak Elementel ve TG / DTA Analizleri yapıldı.

4-(Benzilidenamino)benzoik asit (L^1) ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda, başlangıç maddelerinden benzaldehit' in -HC=O protonuna ait 9.88 ppm' deki tekli kimyasal kayma ve diğer başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asit' in amin grubunun protonlarına ait 5.32 ppm'deki kimyasal kaymaların gözlenmemesi yeni bileşiğin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.2' de görülen L^1 ligandının benzoik asit grubuna ait iki proton 7.25-7.40 ppm aralıklarında ikili kimyasal kayma göstermiştir. 7.43-7.62 ppm aralığındaki çoklu kimyasal kayma, aromatik yapıya ait beş protona aittir. 7.95 ppm' deki ikili kimyasal kayma asit ucuna yakın olan iki protondan kaynaklanmaktadır. Yeni ürünün oluştuğunu kanıtlayan 8.60 ppm' deki tekli kimyasal kayma ise -HC=N- azometin grubunun bir protonuna aittir (Spektrum 6.1).



Şekil 5. 2. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(benzilidenamino) benzoik asit, L^1.

FT-IR spektrumunda, L^1 ligandının çıkış maddelerinden benzaldehit' e ait 1703 cm^{-1}' deki C=O karbonil piki, Schiff baz ligandının (L^1) oluşumu sonucu kaybolmuştur ve yeni oluşan C=N imin piki 1631 cm^{-1}' de görülmektedir. FT-IR spektrumunda L^1 ligandının diğer çıkış maddesi olan 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3460 ve 3359 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L^1 ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L^1 ligandına ait FT-IR spektrumunda, 2875-2548 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 6.6).



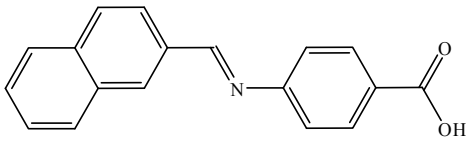
Şekil 5. 3. [Fe(Salen)L^1], [Fe(Saloph)L^1], [Cr(Salen)L^1], [Cr(Saloph)L^1] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Şekil 5.3' de görülen L^1 ligandının Salen / Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] için sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1}' de gözlenen ve [{FeSalen}$_2$O] ve [{FeSaloph}$_2$O] kompleksleri için sırasıyla 1567 ve 1560 cm^{-1}' de gözlenen C=N pikleri Salen / Saloph kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda 1623-1598 cm^{-1} ve 1631-1603 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Uysal 2009). Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 3349-3015 cm^{-1} aralığında N-H piklerinin görülüyor olması Salen / Saloph kapanmasının azot yerine karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

L^1 ligandında 1288 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen / Saloph kapanması sonucunda 1291 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 6.11 / 6.12 / 6.13 / 6.14).

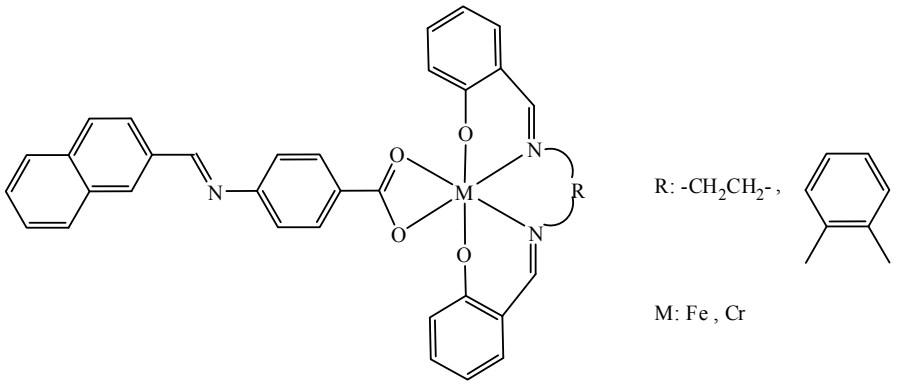
4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit (L^2) ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda, başlangıç maddelerinden 9-antraldehit' in -HC=O protonuna ait 9.5 ppm' deki tekli kimyasal kayma ve diğer başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asit 'in amin grubunun protonlarına ait 5.32 ppm' deki kimyasal kaymaların gözlenmemesi yeni bileşiğin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.4' de görülen L^2 ligandının benzoik asit grubuna ait iki proton 7.25-7.40 ppm aralığında ikili kimyasal kayma vermiştir. 7.90-8.20 ppm aralığındaki çoklu kimyasal kayma ise naftalin aromatik yapısına aittir. 8.41 ppm' deki tekli kimyasal kayma, naftil grubunun komşusunda hiç proton olmayan karbonuna ait bir protondan kaynaklanmaktadır. Yeni ürünün oluştuğunu

kanıtlayan 8.81 ppm' deki tekli kimyasal kayma ise -HC=N- azometin grubunun bir protonuna aittir (Spektrum 6.2).



Şekil 5. 4. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit, L^2.

FT-IR spektrumunda, L^2 ligandının çıkış maddelerinden 2-naftaldehit' e ait C=O kabonil piki 1700 cm^{-1}' de görülürken, Schiff baz ligandının (L^2) oluşumu sonucu bu pik kaybolmuştur ve yeni oluşan C=N imin piki 1684 cm^{-1}' de görülmektedir. FT-IR spektrumunda L^2 ligandının diğer çıkış maddesi olan 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3460 ve 3359 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L^2 ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L^2 ligandına ait FT-IR spektrumunda, 3256-2530 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 6.7).



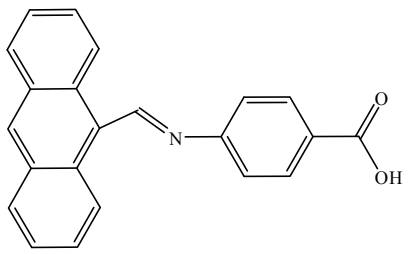
Şekil 5. 5. [Fe(Salen)L^2], [Fe(Saloph)L^2], [Cr(Salen)L^2], [Cr(Saloph)L^2] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Şekil 5.5' de görülen L^2 ligandının Salen / Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] için sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1}' de gözlenen ve [{FeSalen}$_2$O] ve [{FeSaloph}$_2$O] kompleksleri

için sırasıyla 1567 ve 1560 cm^{-1}' de gözlenen C=N pikleri Salen / Saloph kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda 1621-1595 cm^{-1} ve 1624-1601 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Uysal 2009). Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 3053-2905 cm^{-1} aralığında N-H pikleri görülüyor olması Salen / Saloph kapanmasının azot yerine karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

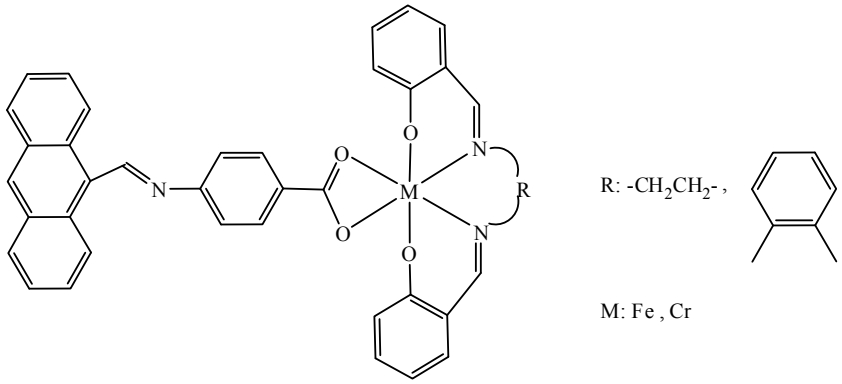
L^2 ligandında 1288 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen / Saloph kapanması sonucunda 1295 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 6.15 / 6.16 / 6.17 / 6.18).

4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit (L^3) ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda, başlangıç maddelerinden 9-antraldehit' in -HC=O protonuna ait 10.5 ppm' deki tekli kimyasal kayma ve diğer başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asit' in amin grubunun protonlarına ait 5.32 ppm' deki kimyasal kaymaların gözlenmemesi yeni bileşiğin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.6' da görülen L^3 ligandının spektrumunda 7.50-7.70 ppm aralığında görülen çoklu kimyasal kayma, asit uçlu benzen halkasındaki dört protondan kaynaklanmaktadır. 8.20 ppm' deki ikili kimyasal kayma, antrasene ait kimyasal çevreleri aynı olan iki protonundan kaynaklanmaktadır. 8.30 ppm' deki tekli kimyasal kayma, antrasen' e ait bir protona aittir. Bu protonun komşusunda başka bir proton bulunmadığı için spektrumda tekli yarılma göstermiştir. 8.80-8.90 ppm aralığındaki üçlü kimyasal kayma, antrasen' in benzoik asit grubuna yakın olan iki karbonunun protonlarına aittir. 8.80 ppm' deki tekli kimyasal kayma ise Schiff bazının oluştuğunu kanıtlayan -HC=N- grubunun karbonuna bağlı olan bir protona aittir (Spektrum 6.3).



Şekil 5. 6. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit, L^3.

FT-IR spektrumunda, L^3 ligandının çıkış maddelerinden 9-antraldehit' e ait C=O kabonil piki 1664 cm^{-1}' de görülürken, Schiff baz ligandının (L^3) oluşumu sonucu bu pik kaybolmuştur ve yeni oluşan C=N imin piki 1678 cm^{-1}' de görülmektedir. FT-IR spektrumunda L^3 ligandının diğer çıkış maddesi olan 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3460 ve 3359 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L^3 ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L^3 ligandına ait FT-IR spektrumunda, 3000-2500 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 6.8).

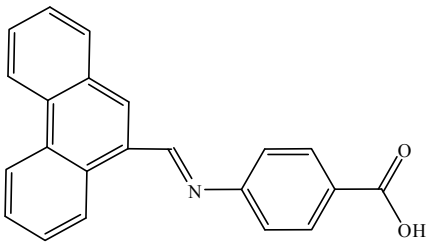


Şekil 5. 7. [Fe(Salen)L^3], [Fe(Saloph)L^3], [Cr(Salen)L^3], [Cr(Saloph)L^3] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Şekil 5.7 ' de görülen L^3 ligandının Salen / Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] için sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1}' de gözlenen ve [{FeSalen}$_2$O] ve [{FeSaloph}$_2$O] kompleksleri için sırasıyla 1567 ve 1560 cm^{-1}' de gözlenen C=N pikleri Salen / Saloph kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda 1623-1601 cm^{-1} ve 1621-1581 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Uysal 2009). Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 3298-2927 cm^{-1} aralığında N-H piklerinin görülüyor olması Salen / Saloph kapanmasının azot yerine karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

L^3 ligandında 1288 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen / Saloph kapanması sonucunda 1313 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 6.19 / 6.20 / 6.21 / 6.22).

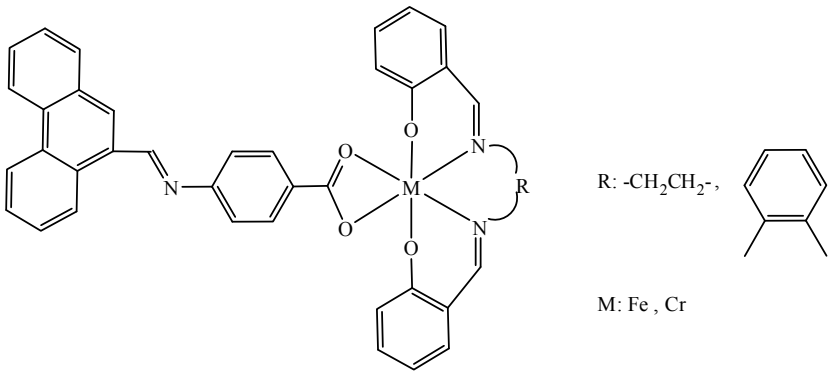
4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit (L^4) ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda, başlangıç maddelerinden 9-fenantrenkarbaldehit' in -HC=O protonuna ait 9.99 ppm' deki tekli kimyasal kayma ve diğer başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asit' in amin grubunun protonlarına ait 5.32 ppm' deki kimyasal kaymaların gözlenmemesi yeni bileşiğin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.8' de görülen L^4 ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda 7.43 ve 8.05 ppm' deki ikili kimyasal kayma benzen halkasındaki kimyasal çevreleri aynı olan iki protonun komşularındaki birer proton sebebiyle ikiye yarılmaları sonucu oluşmuştur. Fakat, benzen halkasının sterik olarak fenantren' e yakın olması sebebiyle aynı kimyasal çevreye sahip olan protonlar farklı ppm değerlerinde birbirinin aynısı olan ikili kimyasal kayma göstermiştir. Aynı sebepten dolayı benzen halkasındaki diğer iki proton da 8.17 ve 8.80 ppm' de ikili kimyasal kayma göstermişlerdir. 7.7-7.85 ppm aralığındaki çoklu kimyasal kayma, fenantren aromatik yapısındaki altı protondan kaynaklanmaktadır. 8.30 ppm' deki tekli kimyasal kayma, fenantren' e ait yarılmamış bir protondan kaynaklanmaktadır. 8.55 ppm' deki tekli kimyasal kayma ise Schiff bazının oluştuğunu kanıtlayan -C=N- grubunun karbonuna bağlı olan bir protona aittir. 8.92-9.00 ppm ve 9.35-9.44 ppm aralıklarındaki ikili kimyasal kayma fenantren yapısındaki kimyasal çevreleri aynı olan birer protondan kaynaklanmaktadır (Spektrum 6.4).



Şekil 5. 8. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit, L^4.

FT-IR spektrumunda, L^4 Schiff baz ligandına ait C=N imin piki 1685 cm^{-1}' de görülmektedir. L^4 ligandının çıkış maddelerinden 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3459 ve 3360 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L^4 ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin

azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L^4 ligandına ait FT-IR spektrumunda, 2500-3000 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 6.9).



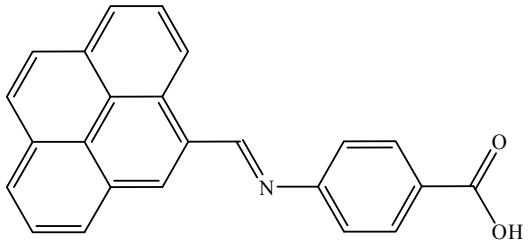
Şekil 5. 9. [Fe(Salen)L^4], [Fe(Saloph)L^4], [Cr(Salen)L^4], [Cr(Saloph)L^4] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Şekil 5.9' da görülen L^4 ligandının Salen / Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] için sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1}' de gözlenen ve [{FeSalen}$_2$O] ve [{FeSaloph}$_2$O] kompleksleri için sırasıyla 1560 ve 1567 cm^{-1}' de gözlenen C=N pikleri Salen / Saloph kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda 1597-1530 cm^{-1} ve 1589-1581 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Uysal 2009). Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 3210-3027 cm^{-1} aralığında N-H piklerinin görülüyor olması Salen / Saloph kapanmasının azot yerine karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

L^4 ligandında 1291 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen / Saloph kapanması sonucunda 1296 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 6.23 / 6.24 / 6.25 / 6.26).

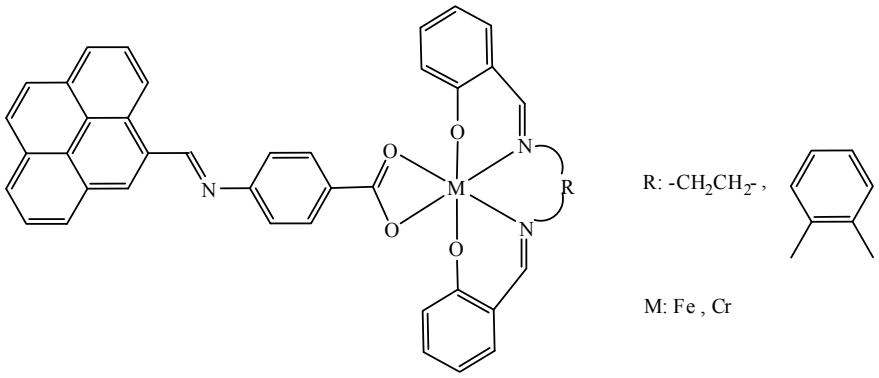
4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit (L^5) ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda, başlangıç maddelerinden 1-pirenkarbaldehit' in -HC=O protonuna ait 9.99 ppm' deki tekli kimyasal kayma ve diğer başlangıç maddesi olan 4-aminobenzoik asit' in amin grubunun protonlarına ait 5.32 ppm' deki kimyasal kaymaların gözlenmemesi yeni bileşiğin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.10' da görülen L^5 ligandının ^{1}H-nmr spektrumunda 7.50 ve 8.05 ppm' deki ikili kimyasal kayma, benzoik asit grubundaki

kimyasal çevreleri aynı olan iki aynı protonun komşularındaki birer proton sebebiyle ikiye yarılmaları sonucu oluşmuştur. Fakat, benzoik asit grubunun sterik olarak pirene yakın olması sebebiyle aynı kimyasal çevreye sahip olan protonlar farklı ppm değerlerinde birbirinin aynısı olan ikili kimyasal kayma göstermiştir. 8.30 ppm' deki tekli kimyasal kayma, piren aromatik yapısındaki bir protona aittir. Bu protonun komşusunda başka bir proton bulunmadığı için spektrumda tekli yarılma göstermiştir. 8.24-9.27 ppm aralığındaki çoklu kimyasal kayma, piren aromatik yapısına ait protonlardan kaynaklanmaktadır. 9.67 ppm' deki tekli kimyasal kayma ise Schiff bazının oluştuğunu kanıtlayan -C=N- grubunun karbonuna bağlı olan bir protona aittir (Spektrum 6.5).



Şekil 5. 10. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandı; 4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit, L^5.

FT-IR spektrumunda, L^5 ligandının çıkış maddelerinden 1-pirenaldehit' e ait C=O kabonil piki 1677 cm^{-1}' de görülürken, Schiff baz ligandının (L^5) oluşumu sonucu yeni oluşan C=N imin piki daha şiddetlidir ve 1675 cm^{-1}' de görülmektedir. FT-IR spektrumunda L^5 ligandının diğer çıkış maddesi olan 4-aminobenzoik asit' e ait olan 3459 ve 3360 cm^{-1}' deki keskin amin pikleri, L^5 ligandının oluşumuyla kaybolmuştur. Bu da 4-aminobenzoik asit' in NH_2 grubundaki azotun C=N imin azotuna dönüştüğünü desteklemektedir. L^5 ligandına ait FT-IR spektrumunda, 2538-3047 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit OH' ına ait geniş pik de Schiff bazı ligandının oluştuğunu desteklemektedir (Spektrum 6.10).



Şekil 5. 11. [Fe(Salen)L^5], [Fe(Saloph)L^5], [Cr(Salen)L^5], [Cr(Saloph)L^5] kompleks bileşiklerinin genel gösterimi.

Şekil 5.11' de görülen L^5 ligandının Salen / Saloph kapanma komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, [{CrSalen}$_2$O] ve [{CrSaloph}$_2$O] için sırasıyla 1614 ve 1610 cm^{-1}' de gözlenen ve [{FeSalen}$_2$O] ve [{FeSaloph}$_2$O] kompleksleri için sırasıyla 1560 ve 1567 cm^{-1}' de gözlenen C=N pikleri Salen / Saloph kapanma kompleksinin oluşumu sonucunda 1624-1589 cm^{-1} ve 1628-1576 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Uysal 2009). Kapanma komplekslerinin oluşumu sonucunda 2927-3298 cm^{-1} aralığında N-H piklerinin görülüyor olması Salen / Saloph kapanmasının azot yerine karboksilik asitin oksijenlerinin üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

L^5 ligandında 1291 cm^{-1}' de gözlenen COO^- piki Salen / Saloph kapanması sonucunda 1301 cm^{-1}' e kayma göstermiştir. Daha düşük frekansta rezonansa gelen COO^- gerilmesi koordinasyona katıldığına işarettir. (Spektrum 6.27 / 6.28 / 6.29 / 6.30).

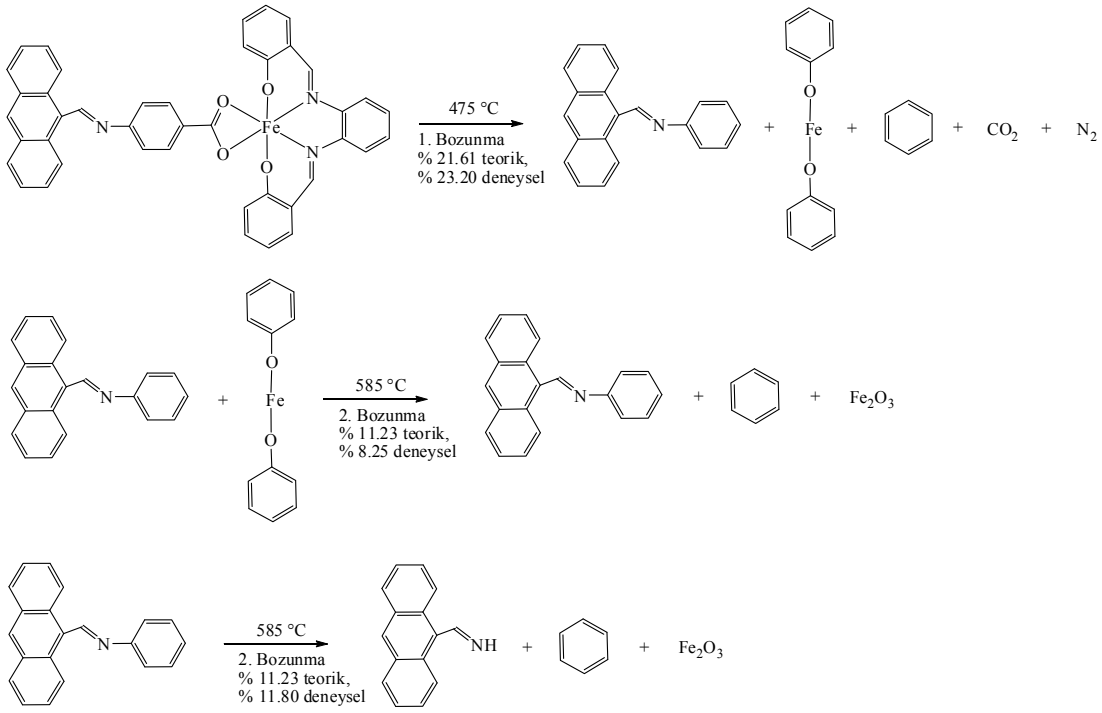
Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-nmr kimyasal kayma değerleri, karakteristik FT-IR verileri ve bazı karakteristik özellikleri Çizelge 6.1 / 6.2 / 6.3' de verilmiştir.

Floresan özellikli asimetrik Schiff bazları; 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino) benzoik asit, L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4, ve 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 ligandlarının [{Fe(Salen)}$_2$O], [{Fe(Saloph)}$_2$O], [{Cr(Salen)}$_2$O] ve [{Cr(Saloph)}$_2$O] köprülü komplekslerinde ölçülen manyetik süsseptibilite ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sentezlenen köprülü komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir.

Ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip [{Fe(Salen)}$_2$O] ve [{Fe(Saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri paramanyetik olup sırasıyla [Fe(Salen)L^n]: 1.50-1.69-1.97-1.97-1.84 BM ve [Fe(Saloph)L^n]: 1.68-1.70-1.99-1.86-1.58 BM değerlerine sahiptir (n = 1,2,3,4,5). Bu sonuçlara göre Fe(III) komplekslerinin düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Asimetrik özellikli bu Schiff baz ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip [{Cr(Salen)}$_2$O] ve [{Cr(Saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri de paramanyetiktir ve sırasıyla [Cr(Salen)L^n]: 3.55-3.14-3.68-3.16-3.59 BM ve [Cr(Saloph)L^n]: 3.23-3.43-3.70-3.26-3.68 BM değerlerine sahiptir (n = 1,2,3,4,5) (Çizelge 6.3). Bu sonuçlara göre Cr(III) komplekslerinin düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel 1998, Koç 2008).

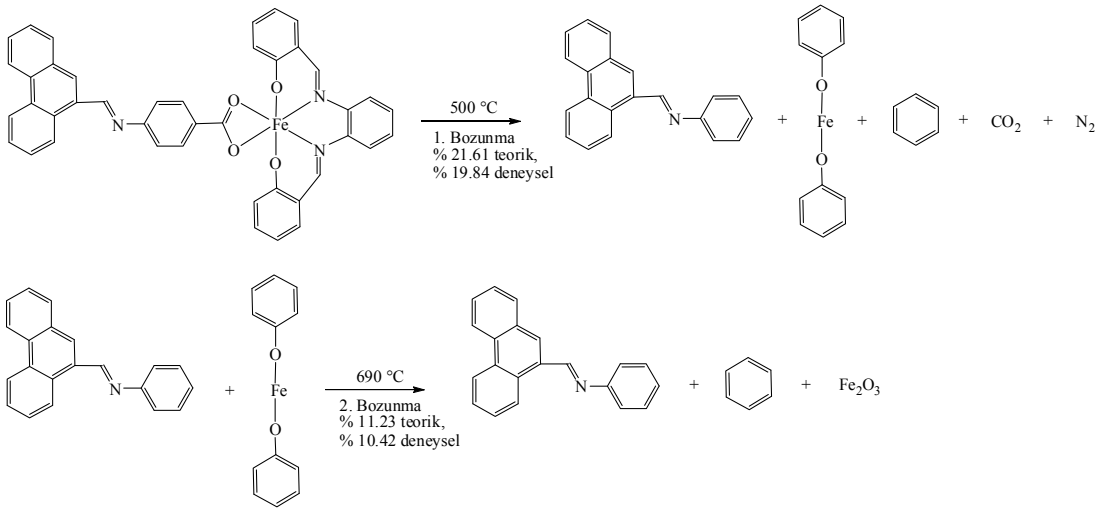
[Fe(Saloph)L^3], [Fe(Saloph)L^4], [Cr(Salen)L^4], [Fe(Saloph)L^5] komplekslerinin 40-900 °C arası 10 °C / dk ısıtma hızıyla TG / DTA analizleri yapıldı.

[Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3)] kompleksi' nin TG / DTA diyagramına göre Reaksiyon 5.1' deki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. Diyagram 6.1' de görüldüğü üzere 250 °C' de ortamdaki H_2O uzaklaşmaktadır. İlk basamakta, karboksil grubunun ve FeSaloph bileşiğinin bozunmalarıyla 250-470 °C aralığında CO_2, C_6H_6 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 21.61 teorik, % 23.20 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise FeSaloph bileşiğinin yapısı bozunmaya devam etmiştir ve 470-585 °C aralığında parçalanarak C_6H_6 gazı ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 11.23 teorik, % 8.25 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Üçüncü bozunma basamağında fenilamin grubunun bozunması ile 585 °C' de yapıdan C_6H_6 gazı kopmuştur. Bozunma % 11.23 teorik, % 11.80 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Cihaz 40-900 °C arası ölçüm yapabildiğinden dolayı kütle kaybı % 45.30' da kalmıştır.



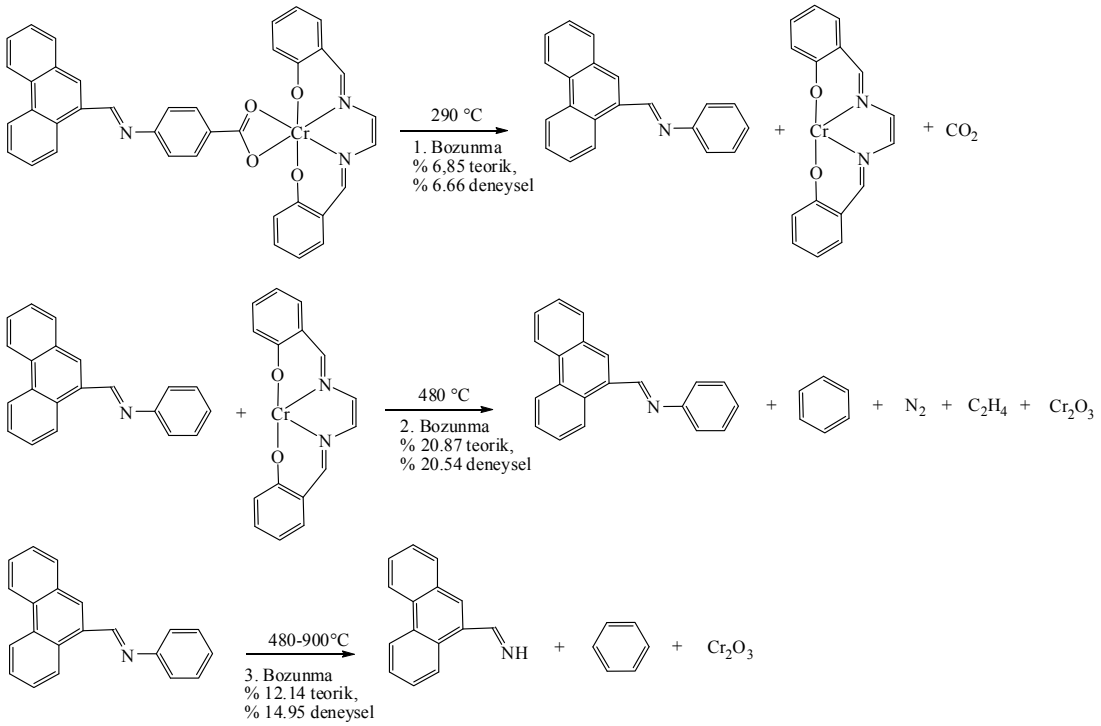
Reaksiyon 5. 1. [Fe(Saloph)(4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu.

[Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4)] kompleksi' nin TG / DTA diyagramına göre Reaksiyon 5.2' deki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. Diyagram 6.2' de görüldüğü üzere 170 °C' de ortamdaki H_2O uzaklaşmıştır. İlk basamakta, karboksil grubunun ve FeSaloph bileşiğinin bozunmalarıyla 270-500 °C aralığında CO_2, C_6H_6 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 21.61 teorik, % 19.84 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise FeSaloph bileşiğinin yapısı bozunmaya devam etmiştir ve 500-690 °C aralığında parçalanarak C_6H_6 gazı ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 11.23 teorik, % 10.42 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. 690 °C' den sonra Fe_2O_3 bileşiği bozunmaya başlamıştır. Cihaz 40-900 °C arası ölçüm yapabildiğinden dolayı kütle kaybı % 43.49' da kalmıştır.



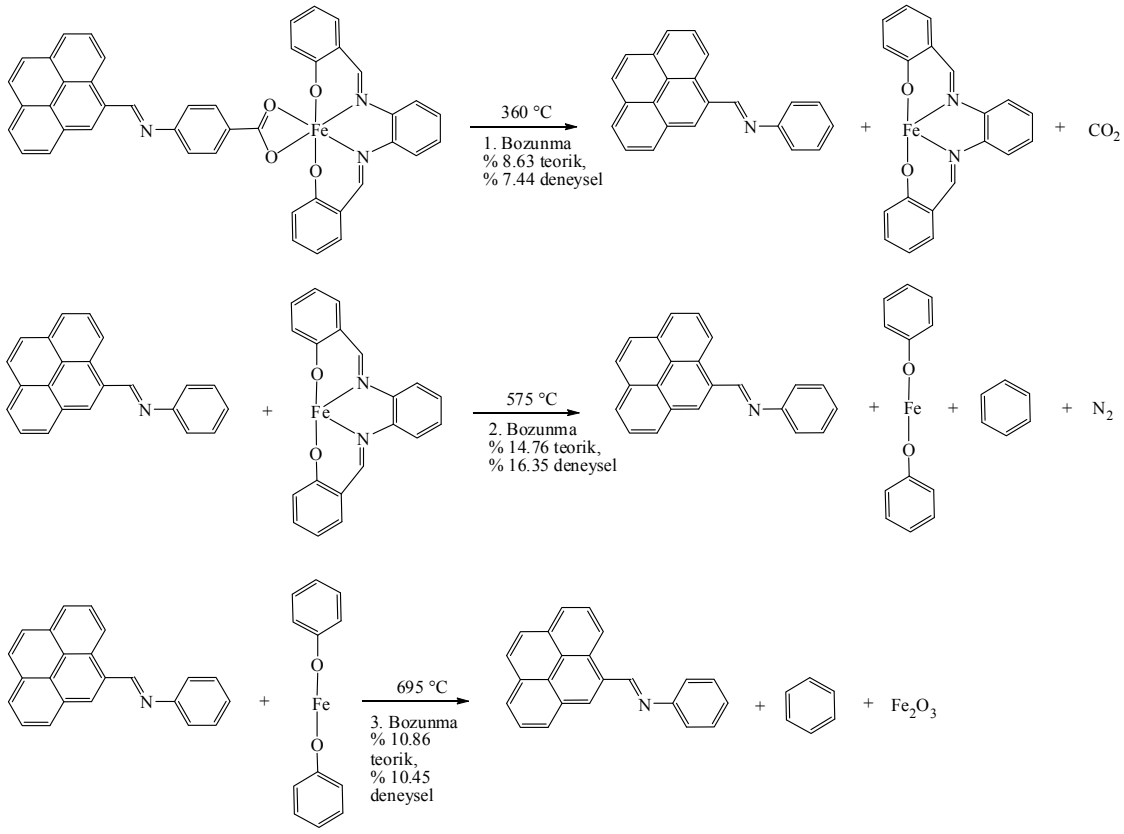
Reaksiyon 5. 2. [Fe(Saloph)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi nin bozunma reaksiyonu.

[Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4)] kompleksi' nin TG / DTA diyagramına göre Reaksiyon 5.3' deki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. Birinci bozunma basamağında 290 °C' de % 6,85 teorik, % 6.66 deneysel olmak üzere CO_2 ayrılmıştır. 290-480 °C aralığında C_2H_4, C_6H_6 ve N_2 ayrılmasının teorik değeri % 20.87, deneysel değeri % 20.54' tür. Daha sonra fenilamin grubunun 480°C' de bozunmasının sonucunda % 12.14 teorik % 14.95 deneysel kütle kaybı gözlenmiştir. Cihaz 40-900 °C arası ölçüm yapabildiğinden dolayı kütle kaybı % 42.16' da kalmıştır.



Reaksiyon 5. 3. [Cr(Salen)(4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu.

[Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5)] kompleksi' nin TG / DTA diyagramına göre Reaksiyon 5.4' deki basamaklara göre bozunmalar gerçekleşmektedir. Diyagram 6.4' de görüldüğü üzere 275 °C' de ortamdaki H_2O uzaklaşmıştır. Birinci bozunma basamağında karboksil yapısının kırılmasıyla 360 °C' de CO_2 tamamen ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma % 8.63 teorik, % 5.47 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise FeSaloph yapısı 360-575 °C aralığında bozunmaya uğramıştır, C_6H_6 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 14.76 teorik, % 16.35 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Üçüncü bozunma basamağında ise FeSaloph yapısı bozunmaya devam etmiştir ve 695 °C' de parçalanarak C_6H_6 gazı ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 10.86 teorik, % 10.45 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. 695 °C' den sonra Fe_2O_3 bileşiği bozunmaya başlamıştır. Cihaz 40-900 °C arası ölçüm yapabildiğinden dolayı kütle kaybı % 43.57' da kalmıştır.



Reaksiyon 5. 4. [Fe(Saloph)(4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit)] kompleksi' nin bozunma reaksiyonu.

4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 bileşiklerinin elementel analizleri yapıldı. Analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyuşması sebebiyle sentezlenmesi yeni bileşiklerin oluştuğu sonucuna ulaşıldı. L^4 bileşiği için elementel analiz değerleri; hesaplanan (bulunan) C 81.23 (81.05), H 4.61 (4.52), N 4.30 (4.22), O 9.86 (10.11), L^5 bileşiği için elemntel analiz değerleri; hesaplanan (bulunan) C 82.52 (82.67), H 4.29 (4.52), N 4.01 (4.28), O 9.18 (8.52).

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin Lüminesans Spektrometresi' nde floresans ölçümleri yapıldı ve floresans spektrumları karşılaştırıldı.

Floresans ölçümleri sonucunda ligandların ve komplekslerin tümünün floresans özellik gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 6.4). Genellikle Fe(III) ve Cr(III) içeren kompleks bileşikler floresansı söndürücü etki yaptıkları için ligandlardan daha zayıf floresans özellik gösterirler. Bu çalışmadaki ligandların floresans spektrumları incelendiğinde, 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1, 4-(fenantren-9-

ilmetilenamino)benzoik asit, L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 ligandlarının floresans şiddetlerinin metal komplekslerine göre daha kuvvetli olduğu, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2 ve 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3 ligandlarının floresans şiddetlerinin ise bazı metal komplekslerinden daha az floresans özellik gösterdiği bulunmuştur. Ligandların ve komplekslerinin floresans spektrumlarının karşılaştırılmaları Spektrum 6.41-6.56' da verilmiştir.

Konjüge π elektron sistemine sahip bileşiklerin floresans özelliklerinin kuvvetli olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen ligandların floresans şiddetlerinin aromatik grup sayısının artmasıyla orantılı olarak arttığı görülmüştür (Spektrum 6.51).

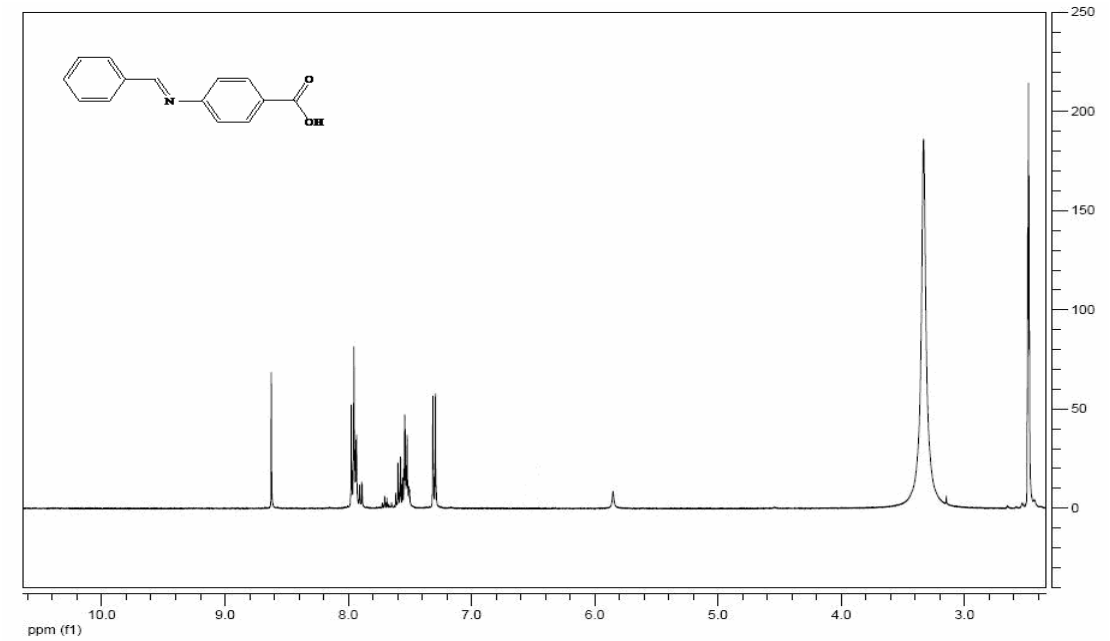
Sentezlenen ligandların ve komplekslerin UV-Vis Spektrometresi' nde absorbans ölçümleri yapıldı ve spektrumları karşılaştırıldı.

Bulunan sonuçlara göre, bütün ligand ve kompleksler 200-420 nm aralığında absorbans göstermişlerdir. UV-Vis bölgedeki absorbans verileri Çizelge 6.5' te verilmiştir. Moleküllerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 4-(benzilidenamino)benzoik asit, L^1 ve 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit, L^2 ligandlarının belirli bir dalgaboyundaki absorbanslarının metal komplekslerinin aynı dalgaboyundaki absorbanslarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 4-(antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit, L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit, L^5 ligandları ise metal komplekslerinden daha zayıf absorbans göstermişlerdir. Ligandların ve komplekslerinin absorbans spektrumlarının karşılaştırılmaları Spektrum 6.57-6.71' de verilmiştir.

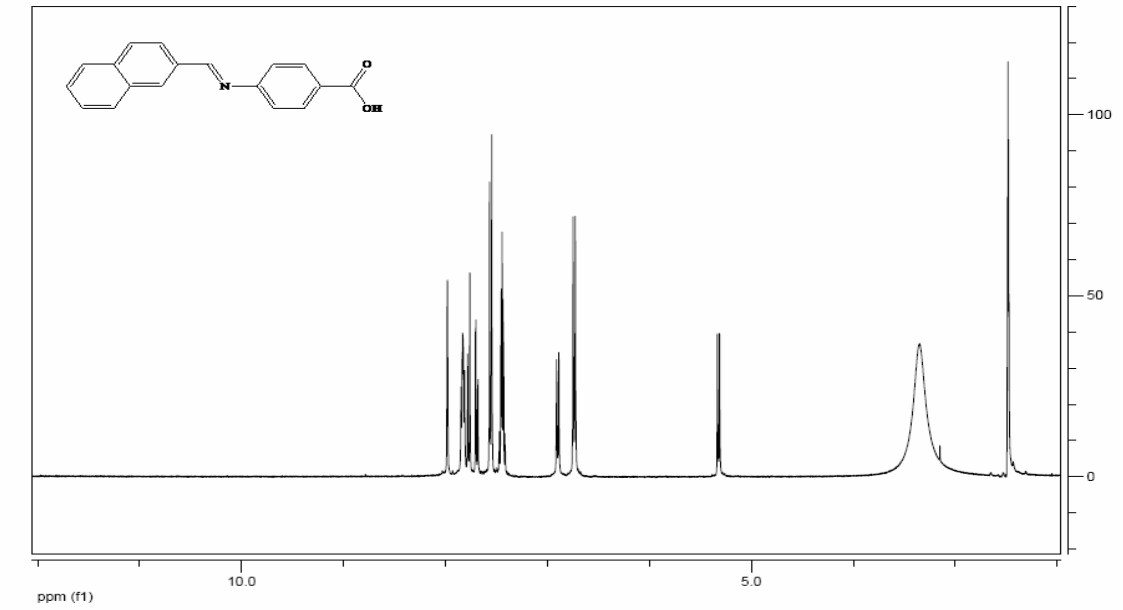
Ligandlar için gözlenen absorpsiyon bantları, yapılarda bulunan konjüge aromatik gruplar ile yapıdaki azometin (CH=N) grupları arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ile açıklanır. UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ligandların (L^1, L^2, L^3, L^4 ve L^5) en yüksek absorbans gösterdikleri dalgaboylarının kongügasyonun artmasıyla doğru orantılı olarak yüksek enerji bölgesine kaydığı bulunmuştur. Bu da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sonucudur (Çizelge 6.5, Spektrum 6.72).

6. EKLER

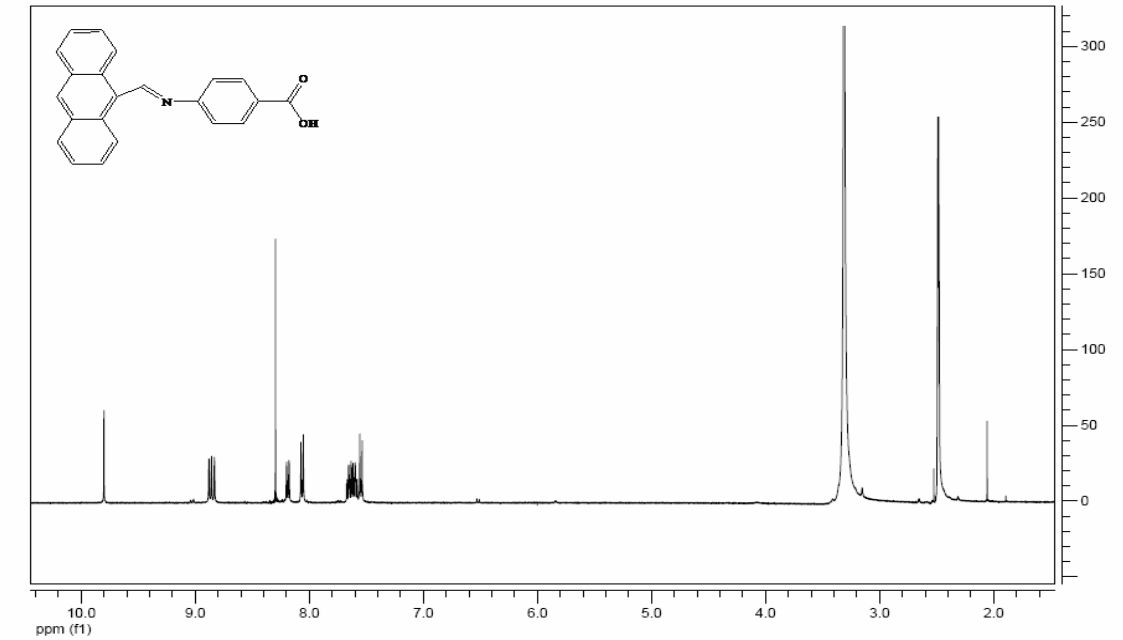
6.1. ^{1}H-NMR Spektrumları



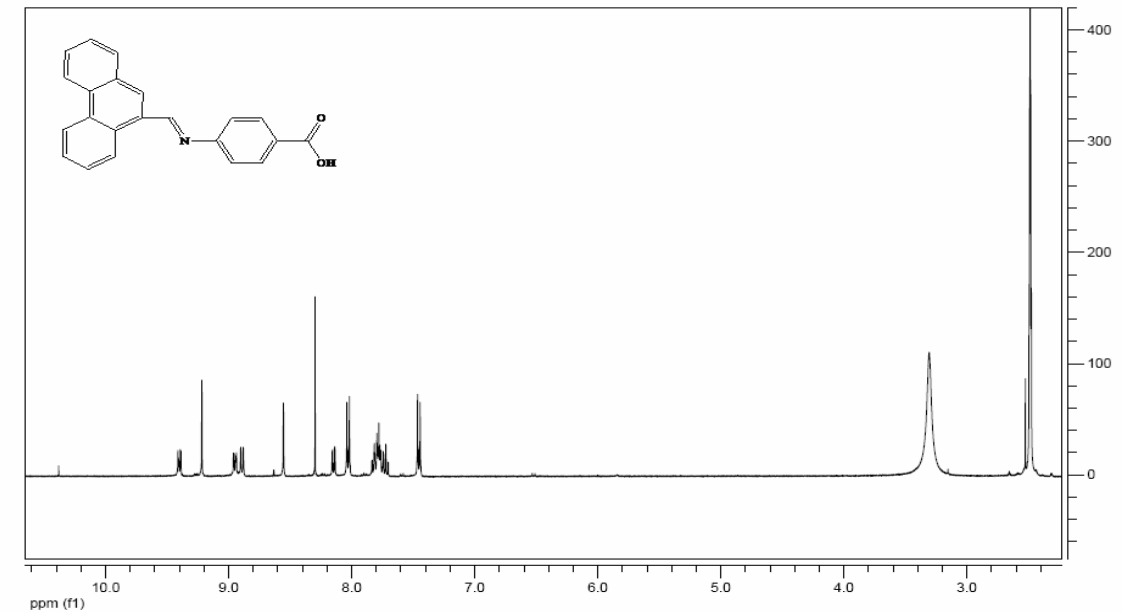
Spektrum 6. 1. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit L^1 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO).



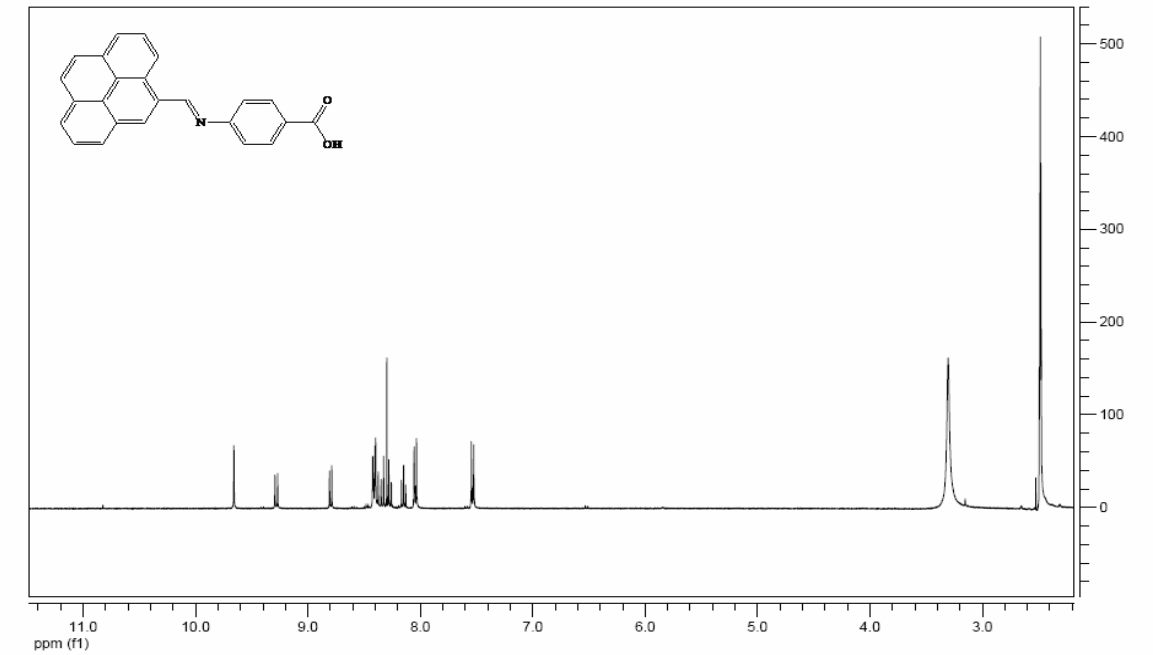
Spektrum 6. 2. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO).



Spektrum 6. 3. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^3 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO).

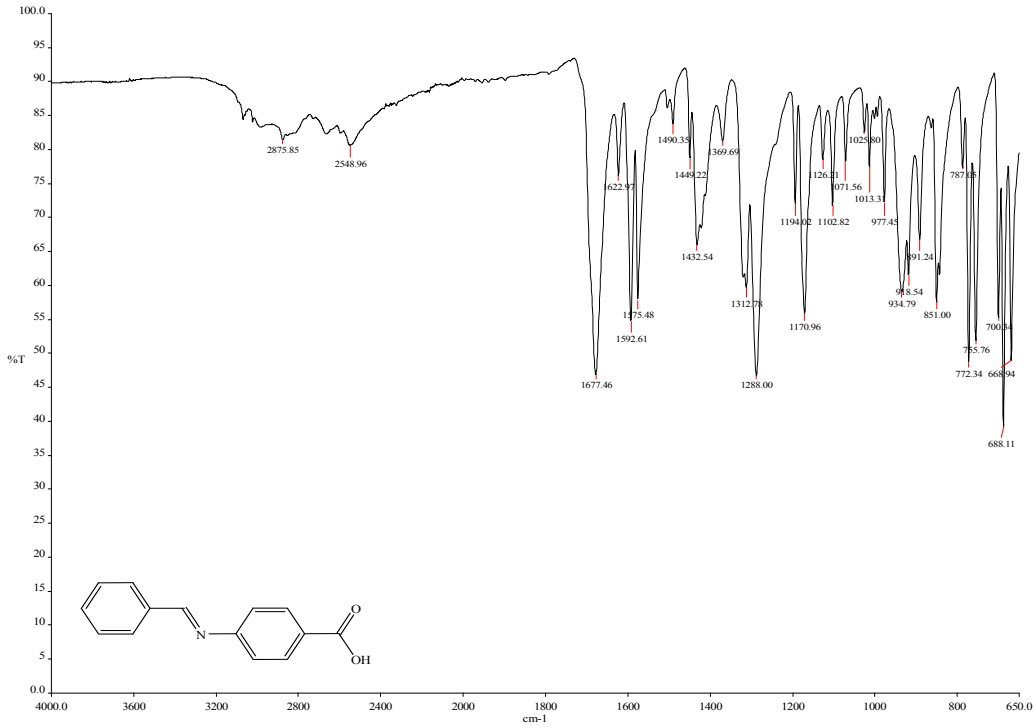


Spektrum 6. 4. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^4 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO).

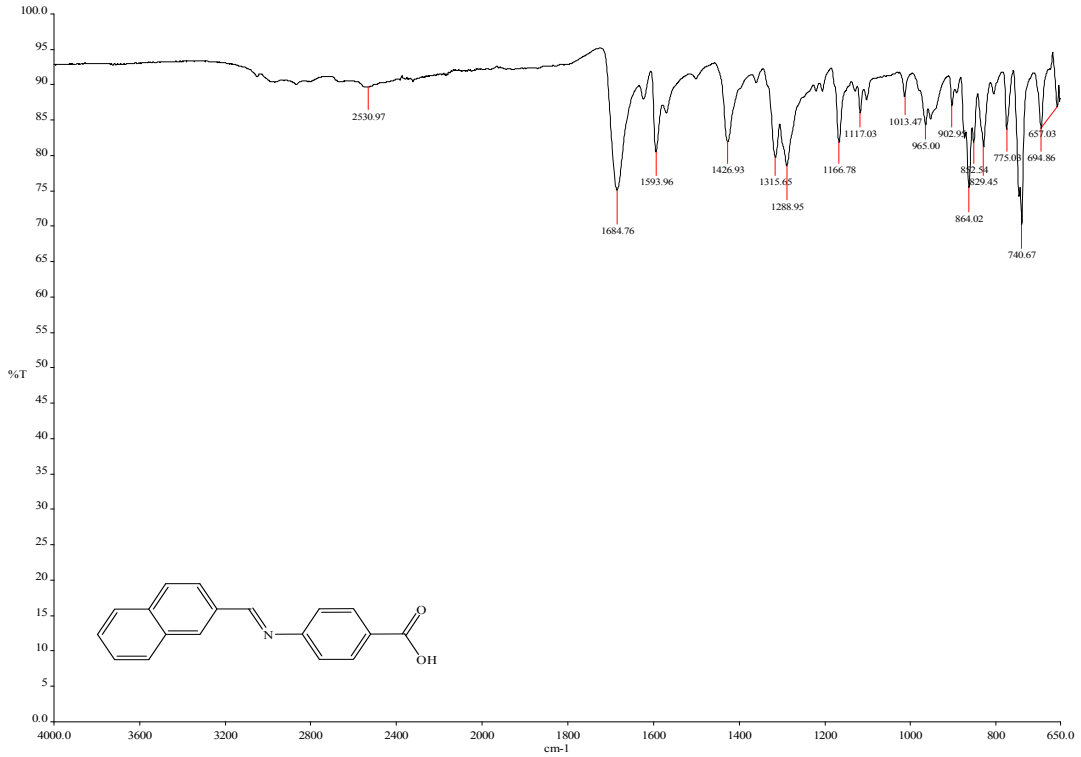


Spektrum 6. 5. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit L^5 ligandının ^{1}H-nmr spektrumu (D6-DMSO).

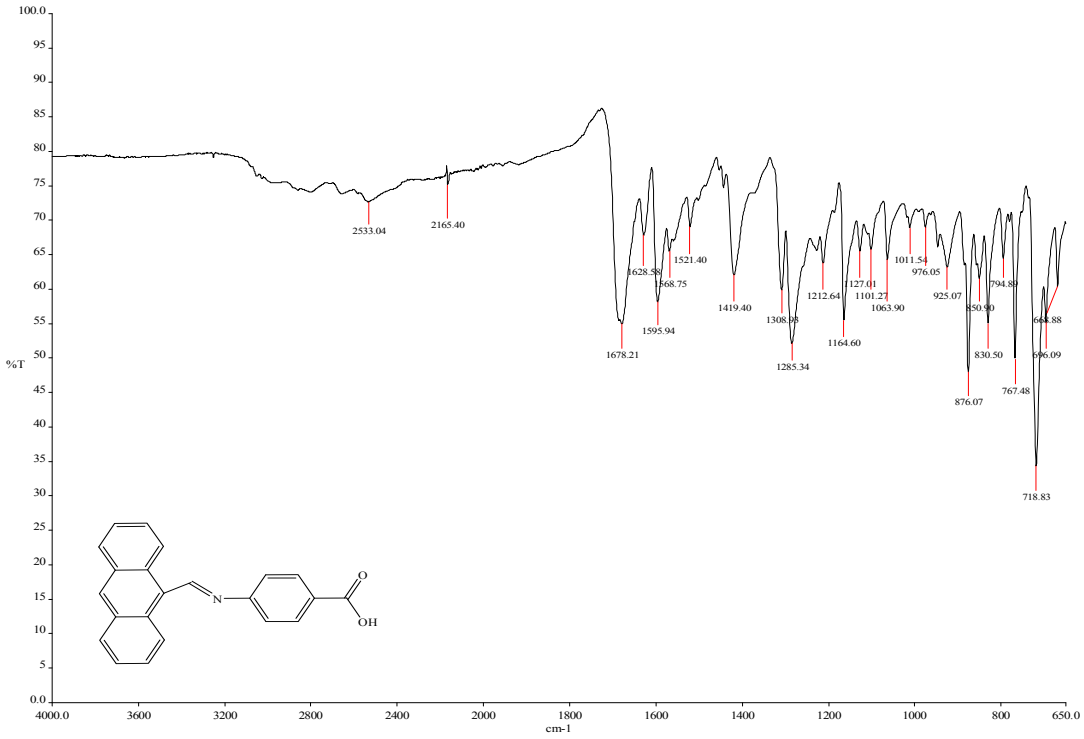
6.2. FT-IR Spektrumları



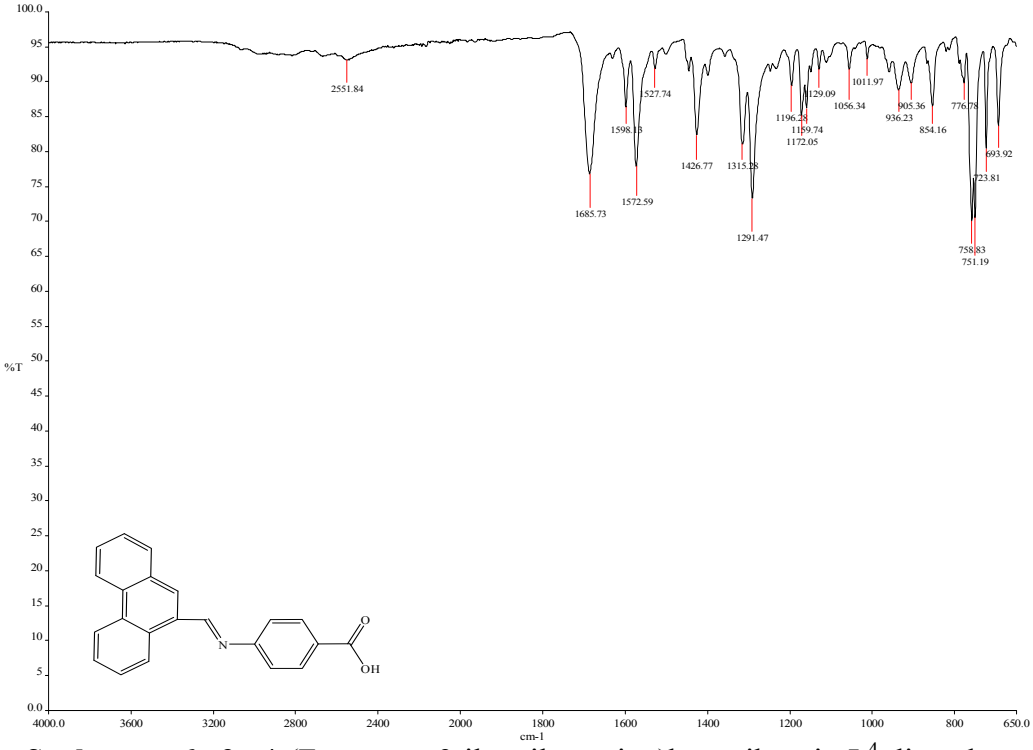
Spektrum 6. 6. 4-(Benzilidenamino)benzoik asit L^1 ligandının FT-IR spektrumu.



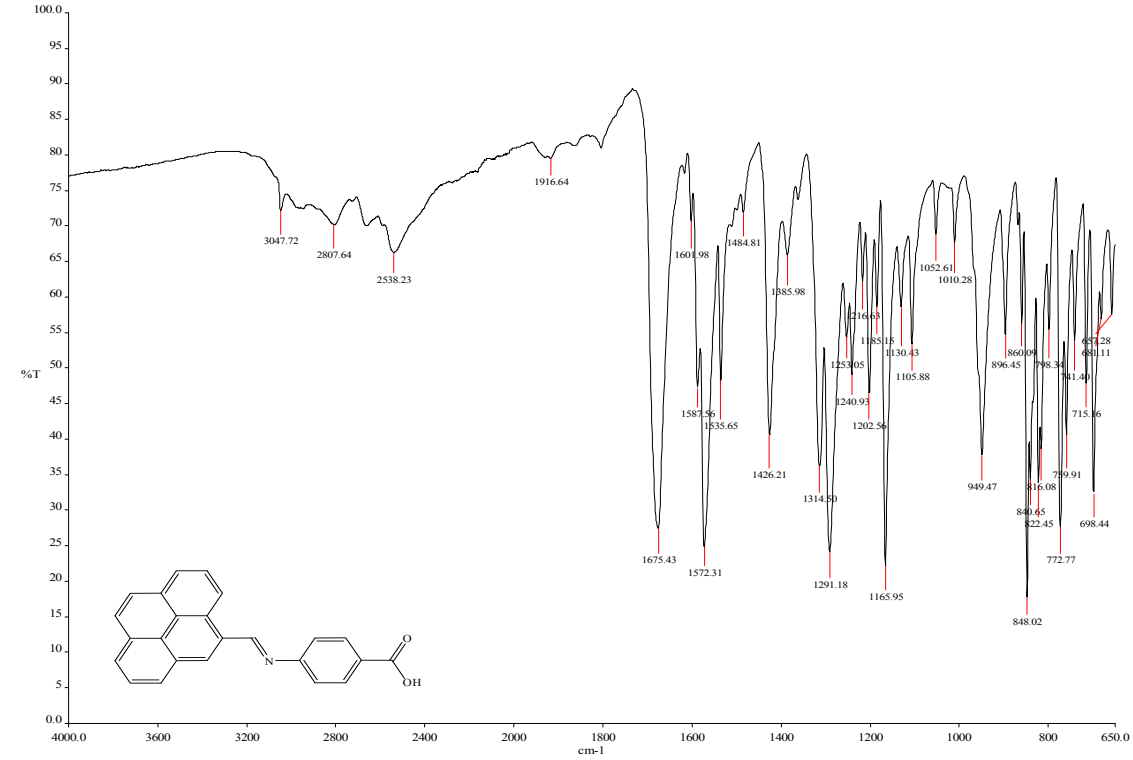
Spektrum 6. 7. 4-(Naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2 ligandının FT-IR spektrumu.



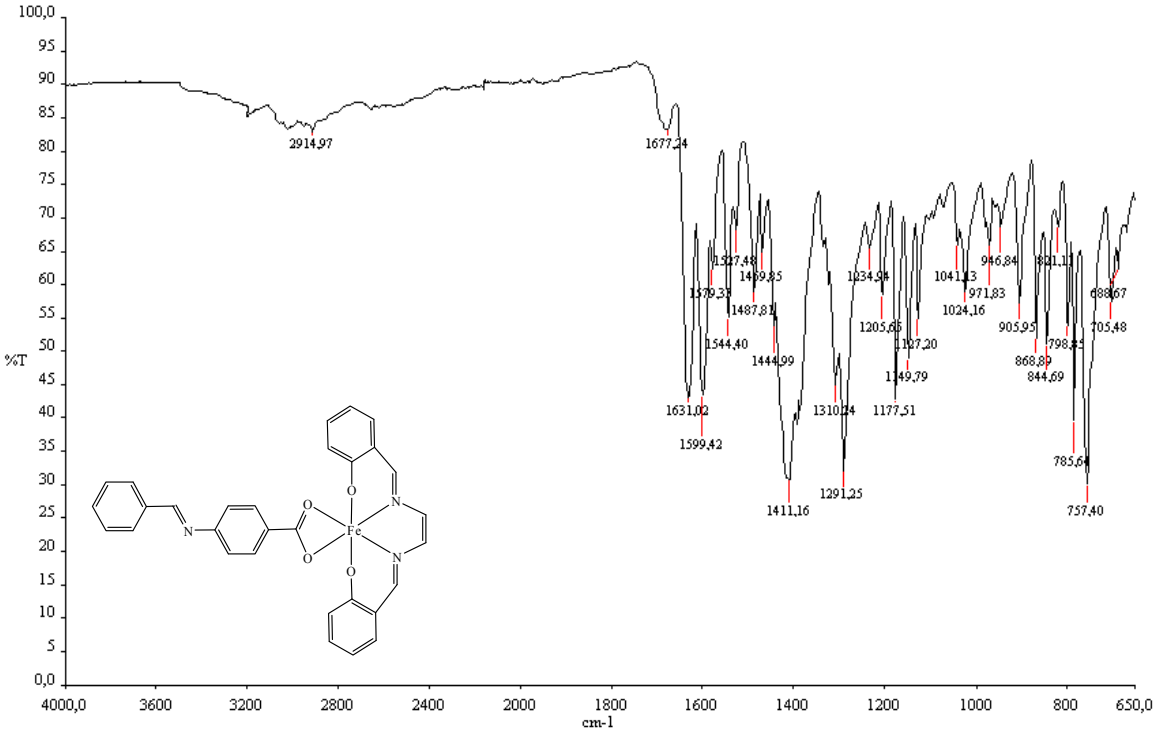
Spektrum 6. 8. 4-(Antrasen-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^3 ligandının FT-IR spektrumu.



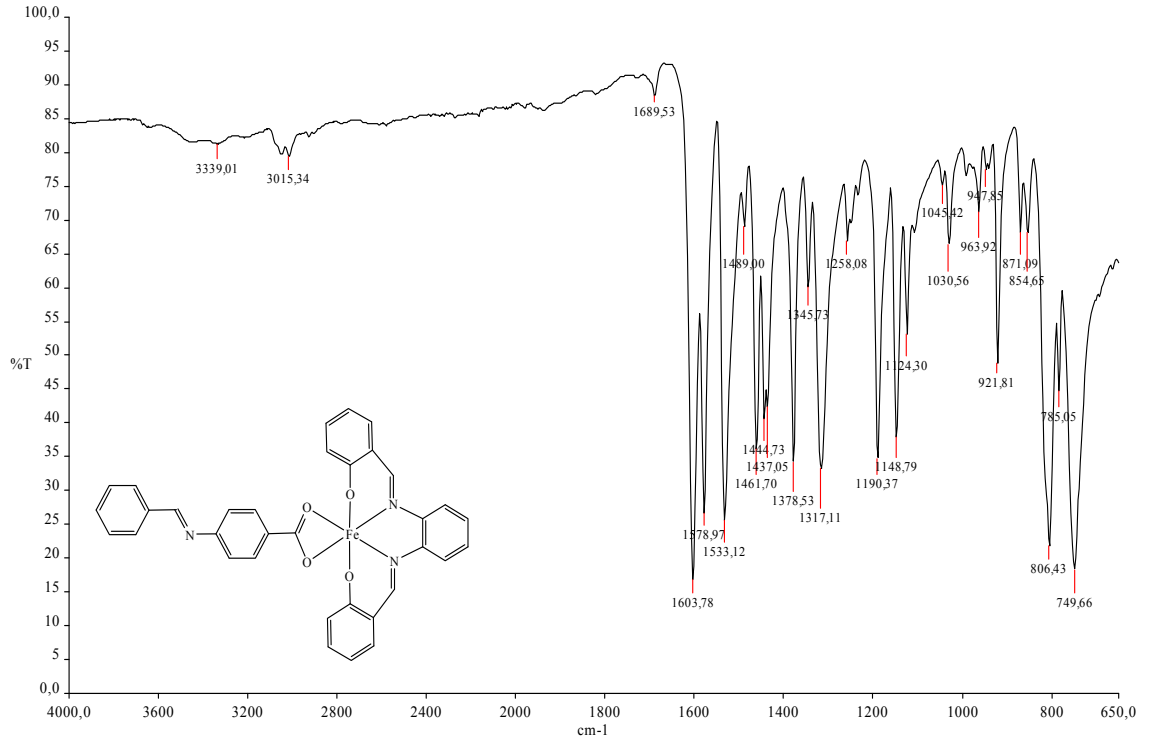
Spektrum 6. 9. 4-(Fenantren-9-ilmetilenamino)benzoik asit L^4 ligandının FT-IR spektrumu.



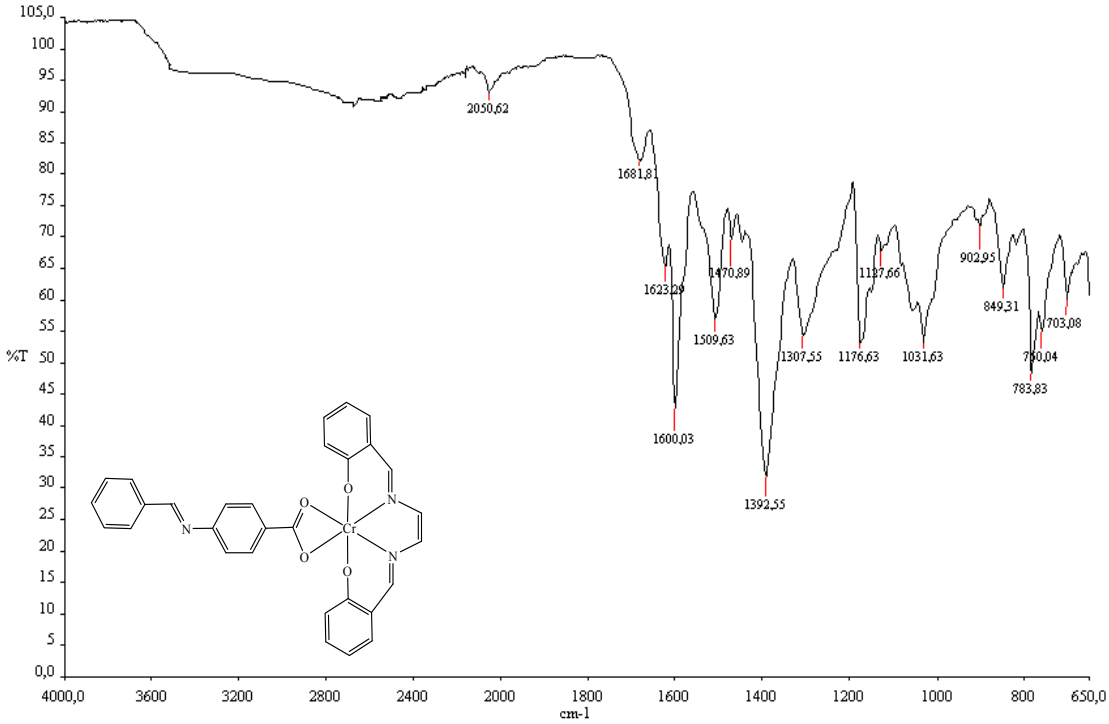
Spektrum 6. 10. 4-(Piren-1-ilmetilenamino)benzoik asit L^5 ligandının FT-IR spektrumu.



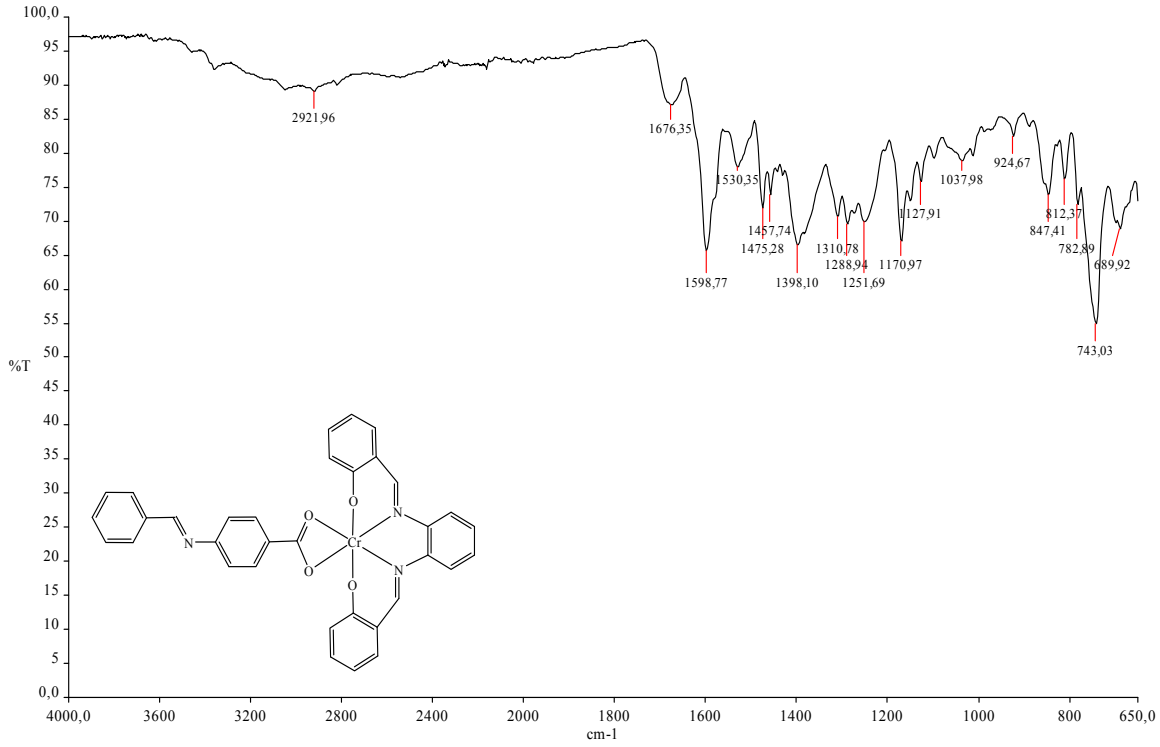
Spektrum 6. 11. [Fe (Salen) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu.



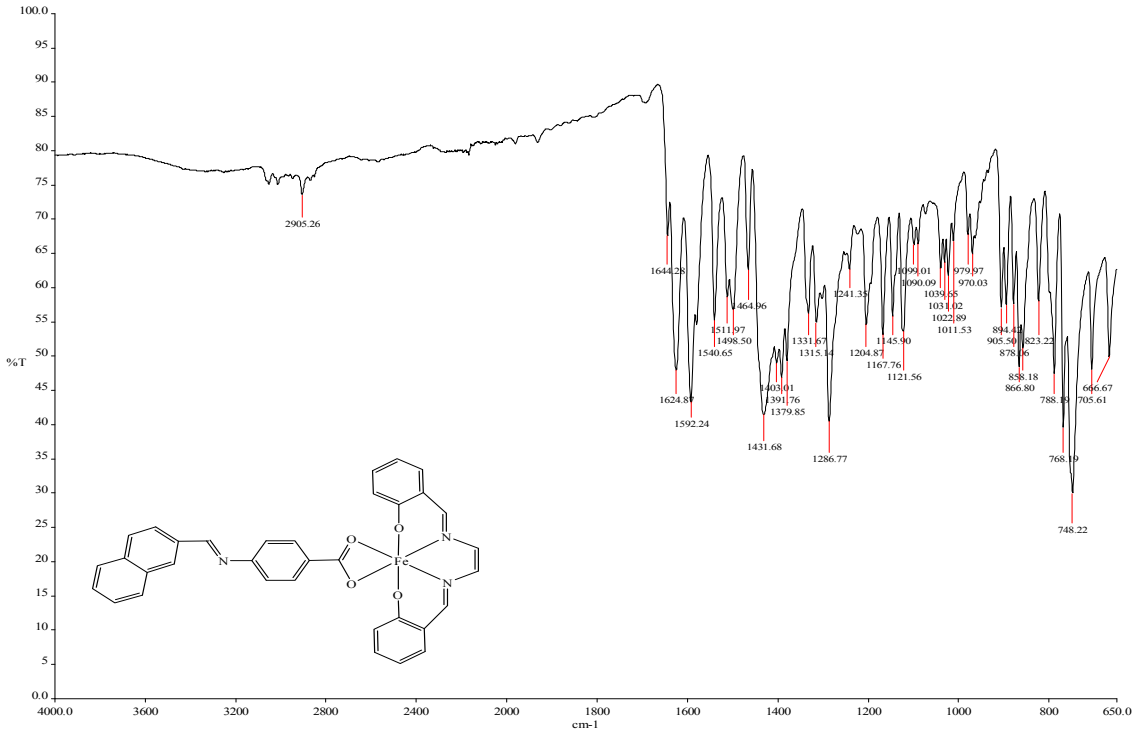
Spektrum 6. 12. [Fe (Saloph) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu.



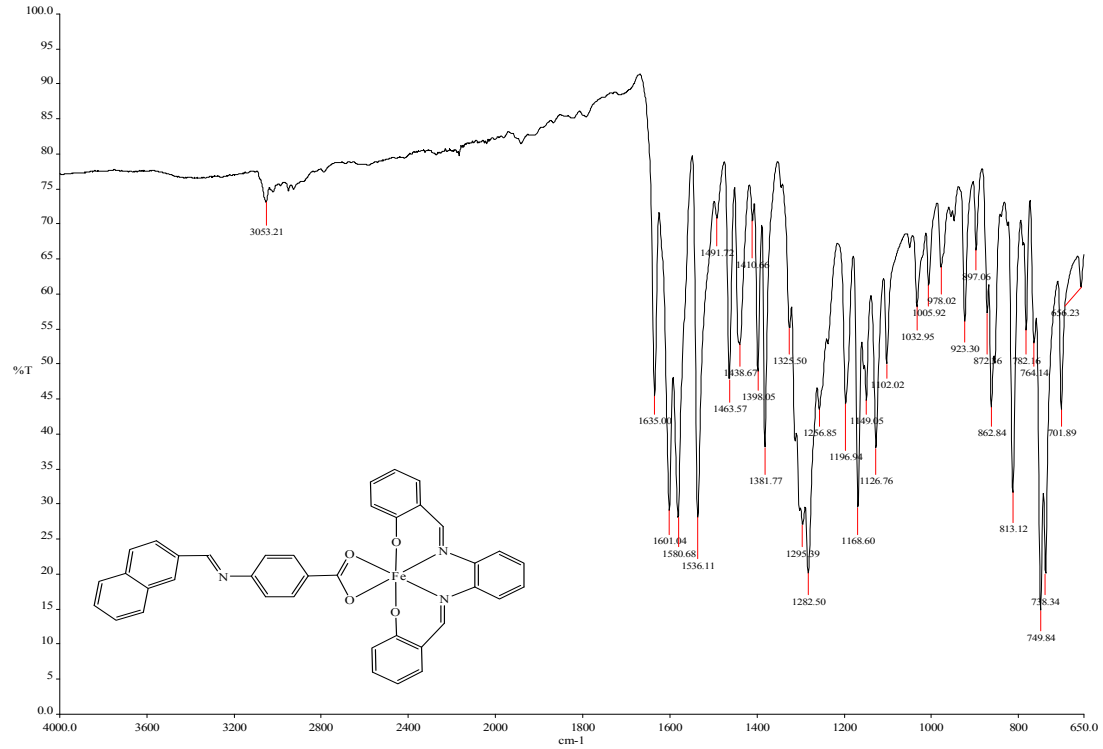
Spektrum 6. 13. [Cr (Salen) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu.



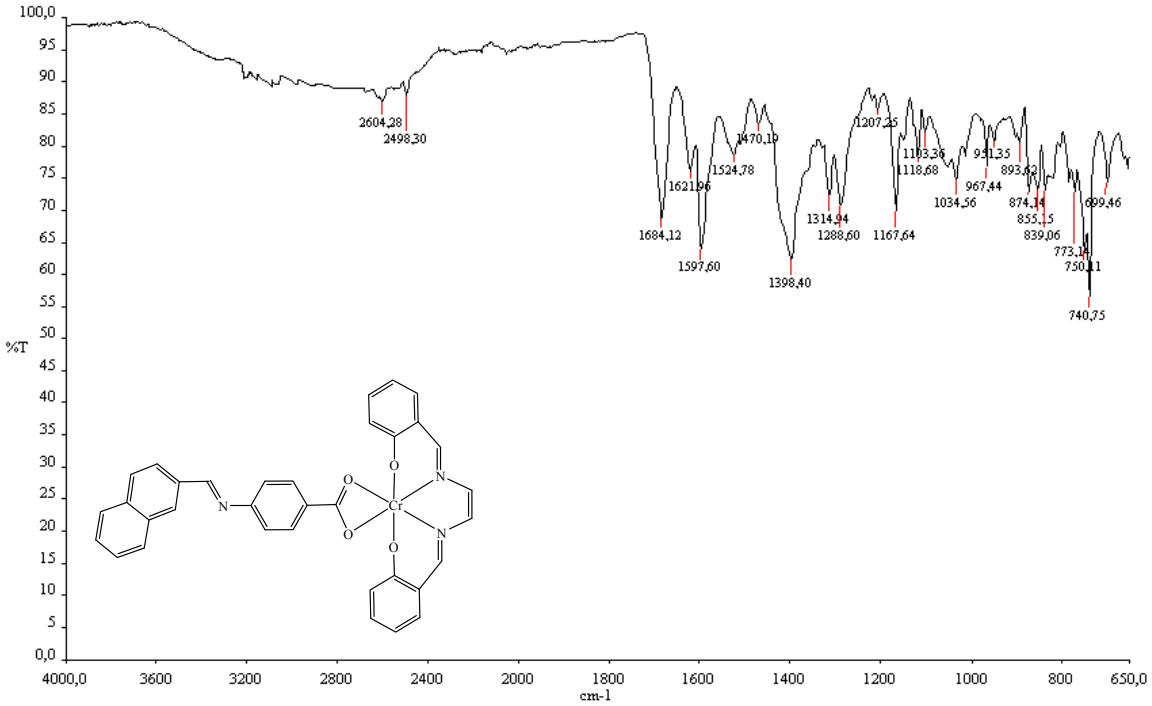
Spektrum 6. 14. [Cr (Saloph) L^1] kompleksinin FT-IR spektrumu.



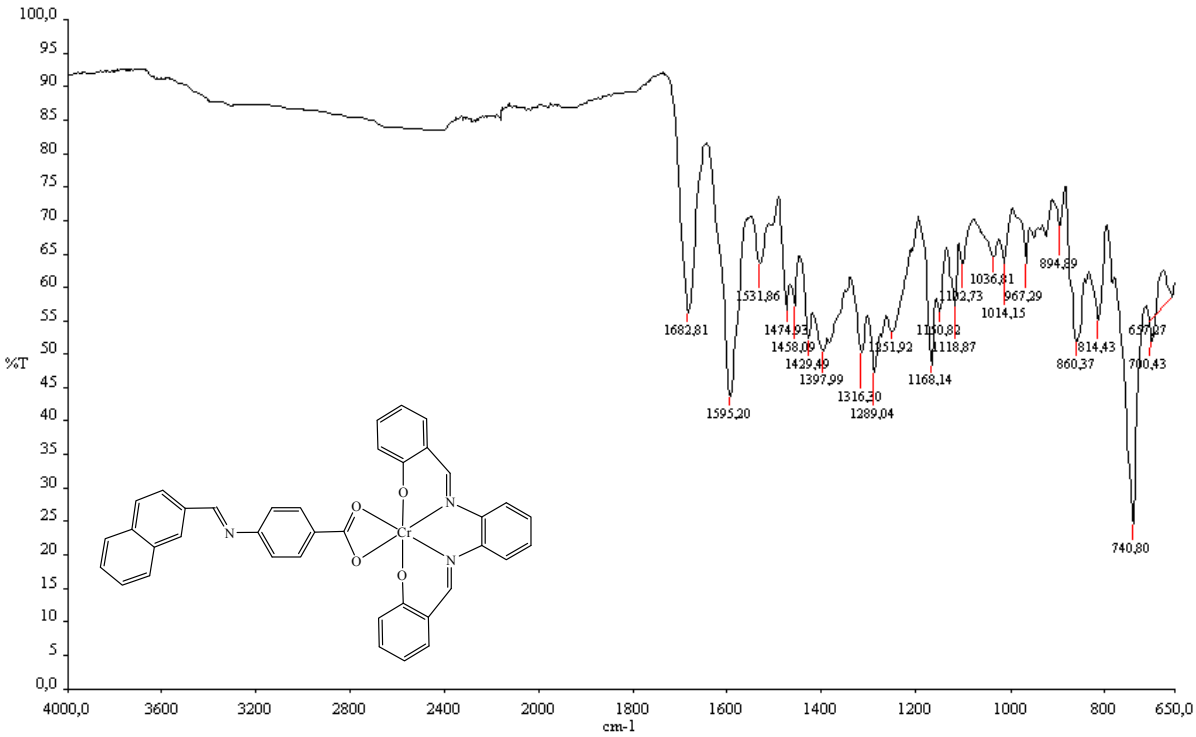
Spektrum 6. 15. [Fe (Salen) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu.



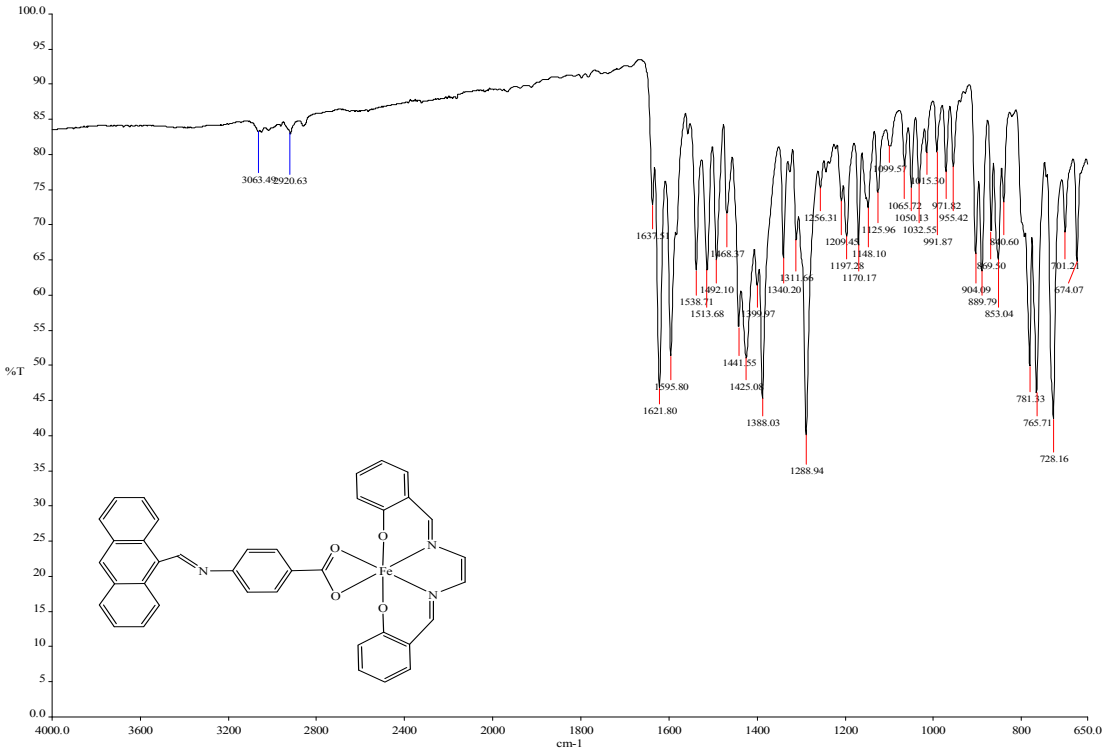
Spektrum 6. 16. [Fe (Saloph) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu.



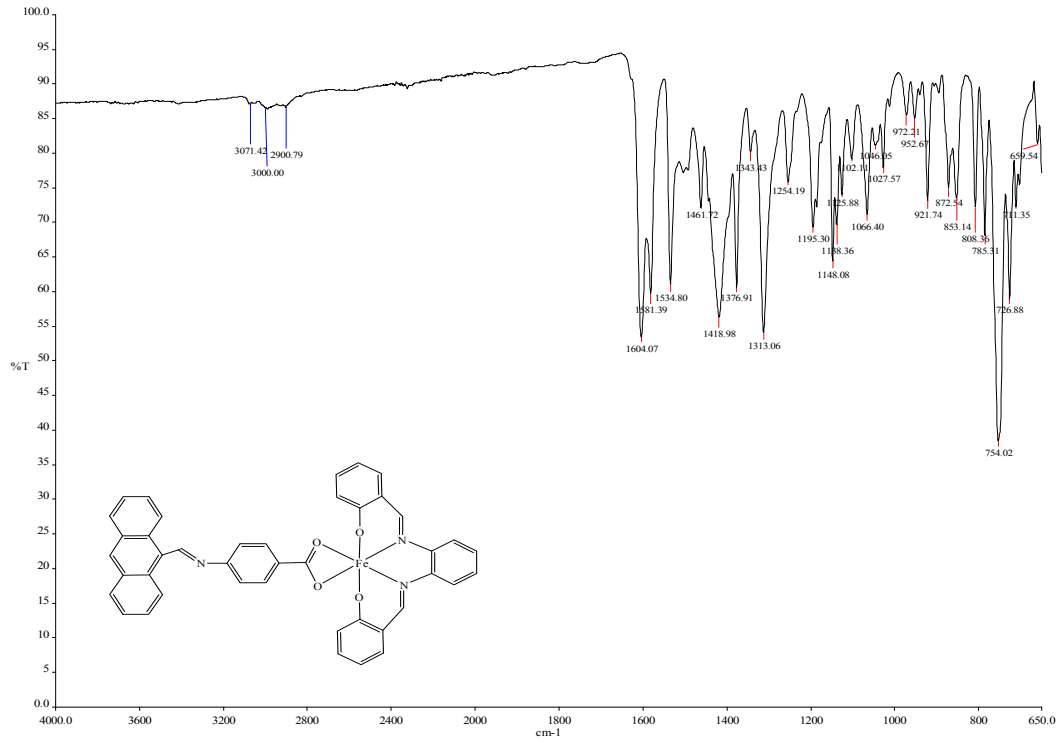
Spektrum 6. 17. [Cr (Salen) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu.



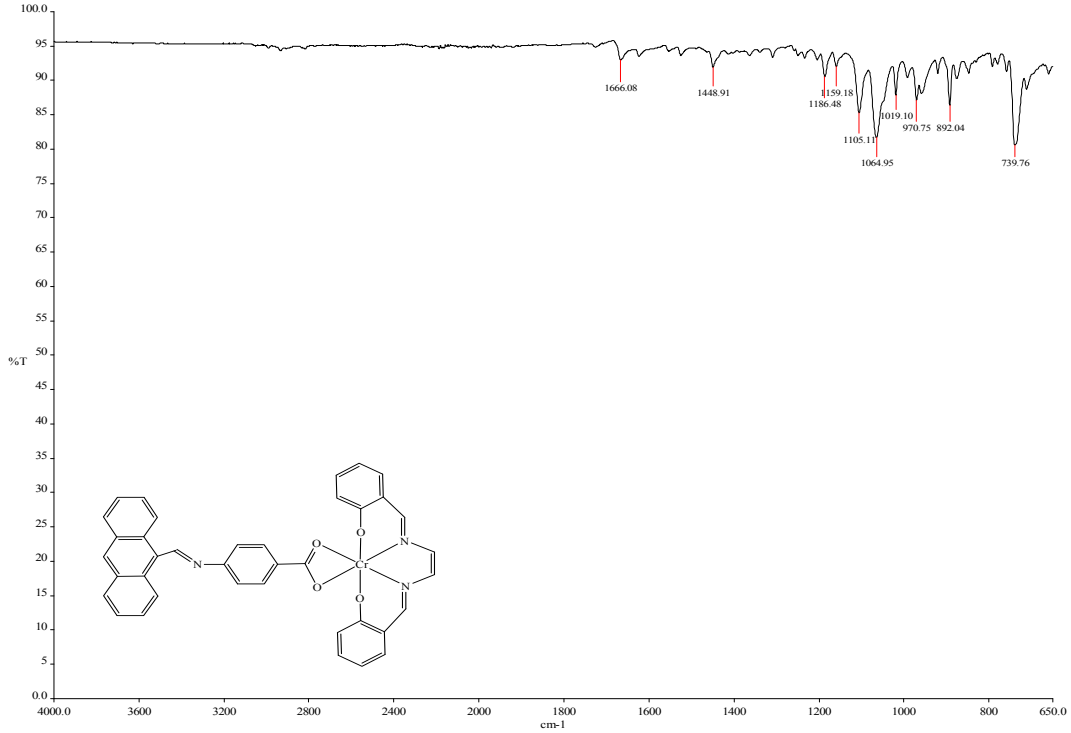
Spektrum 6. 18. [Cr (Saloph) L^2] kompleksinin FT-IR spektrumu.



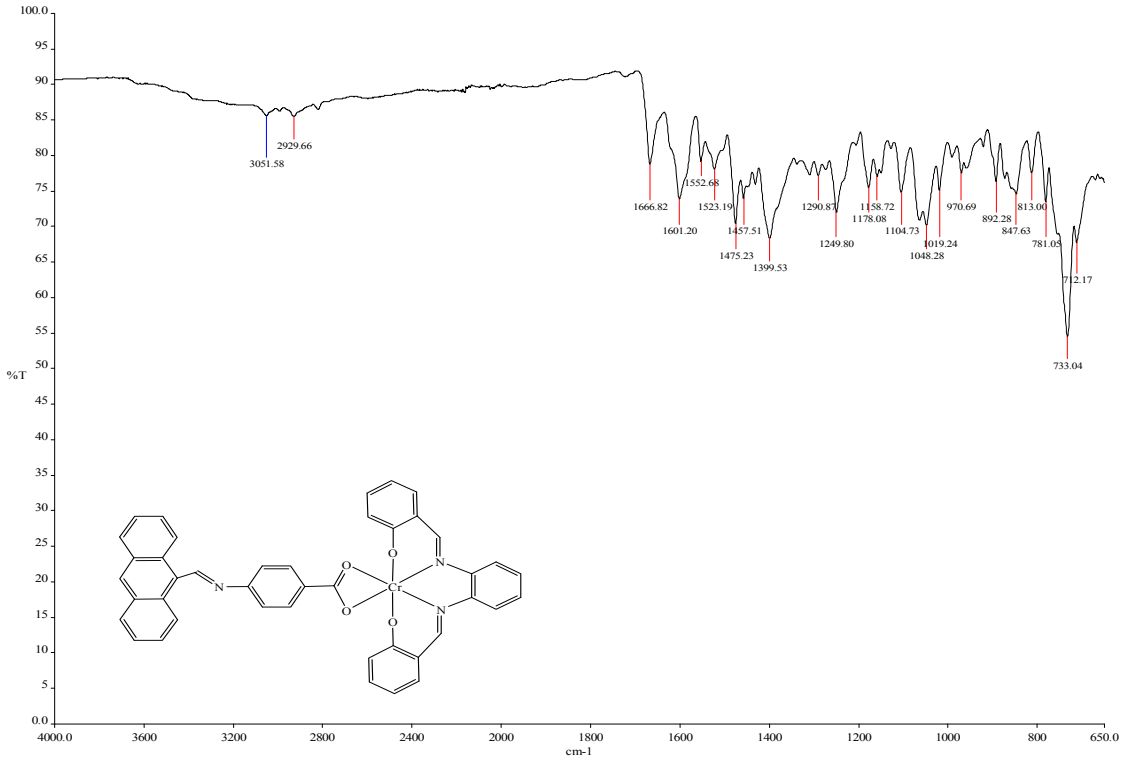
Spektrum 6. 19. [Fe (Salen) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu.



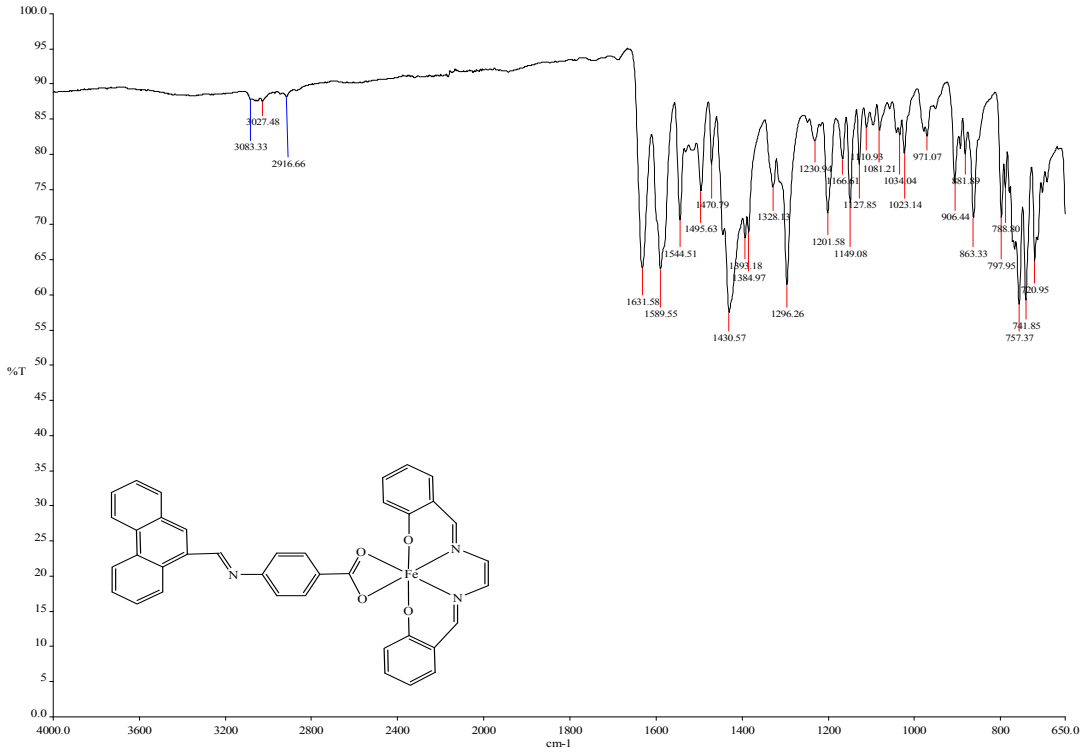
Spektrum 6. 20. [Fe (Saloph) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu.



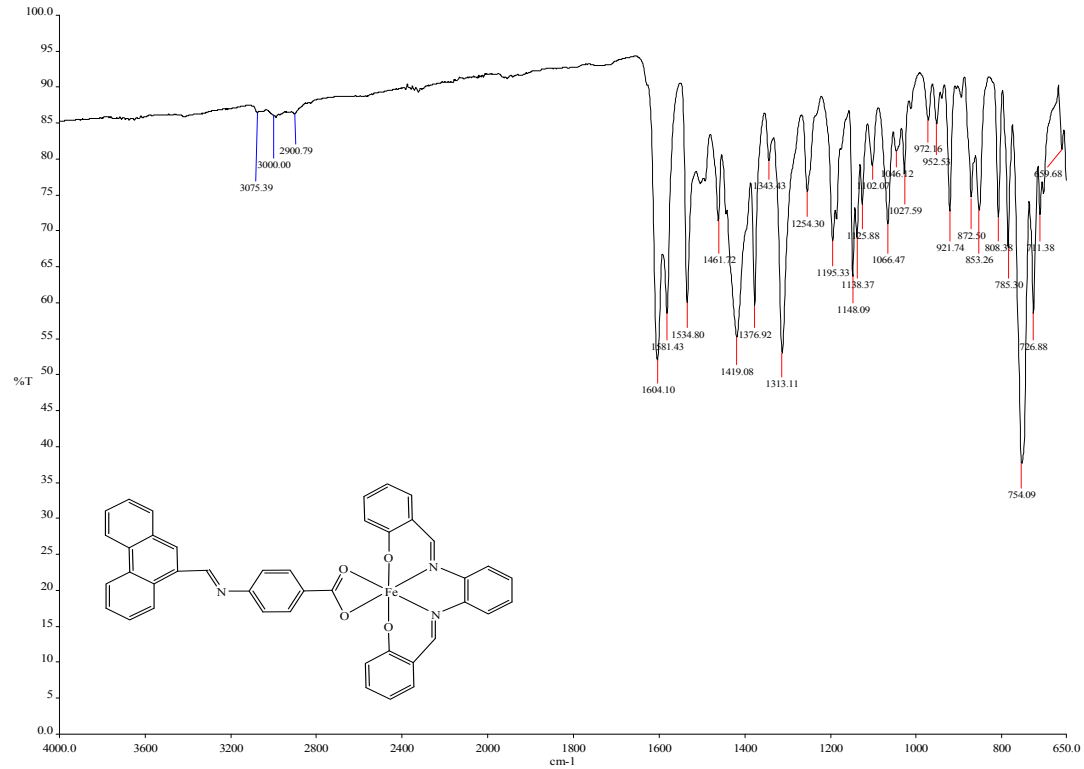
Spektrum 6. 21. [Cr (Salen) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu.



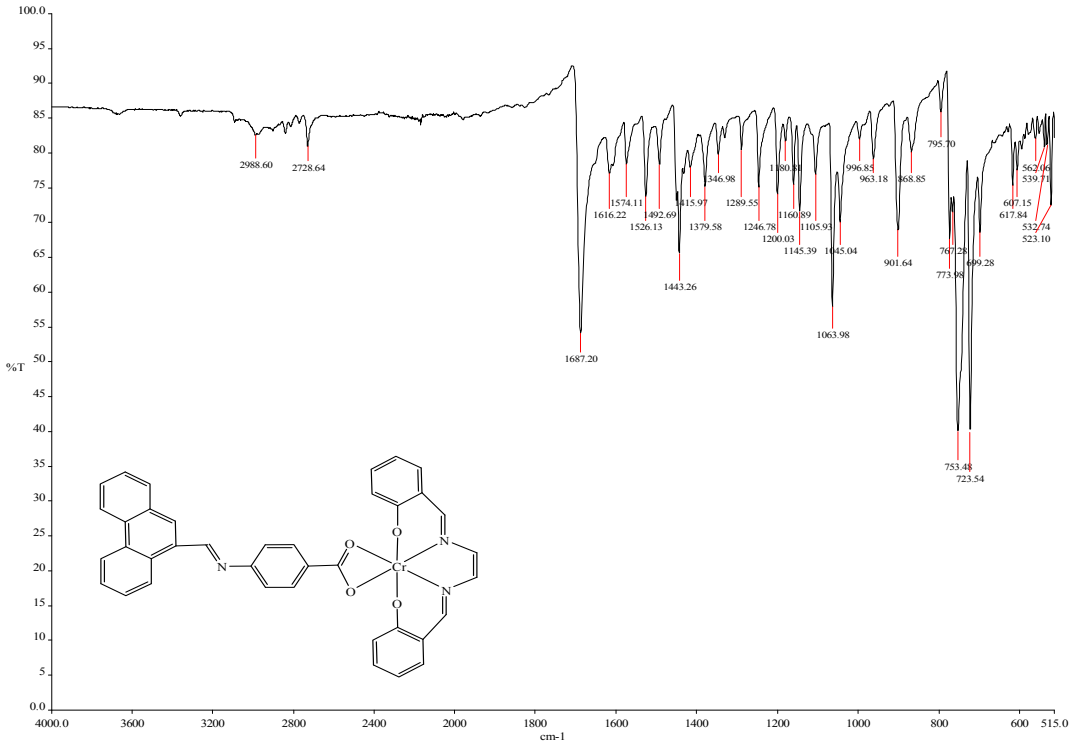
Spektrum 6. 22. [Cr (Saloph) L^3] kompleksinin FT-IR spektrumu.



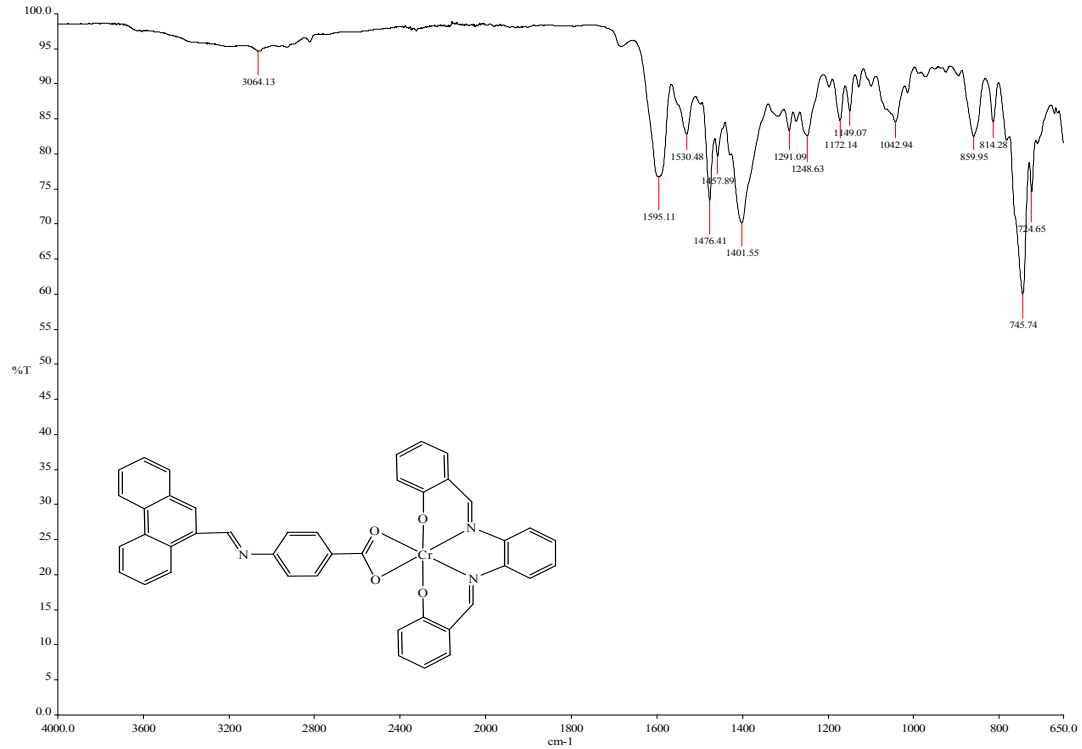
Spektrum 6. 23. [Fe (Salen) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu.



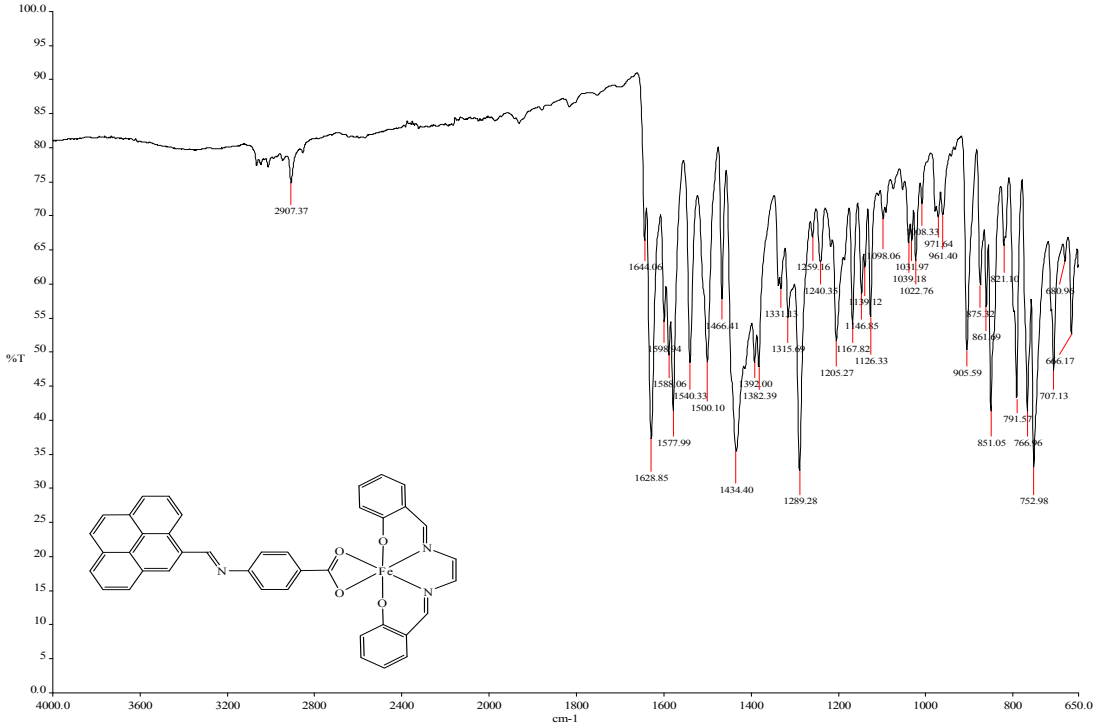
Spektrum 6. 24. [Fe (Saloph) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu.



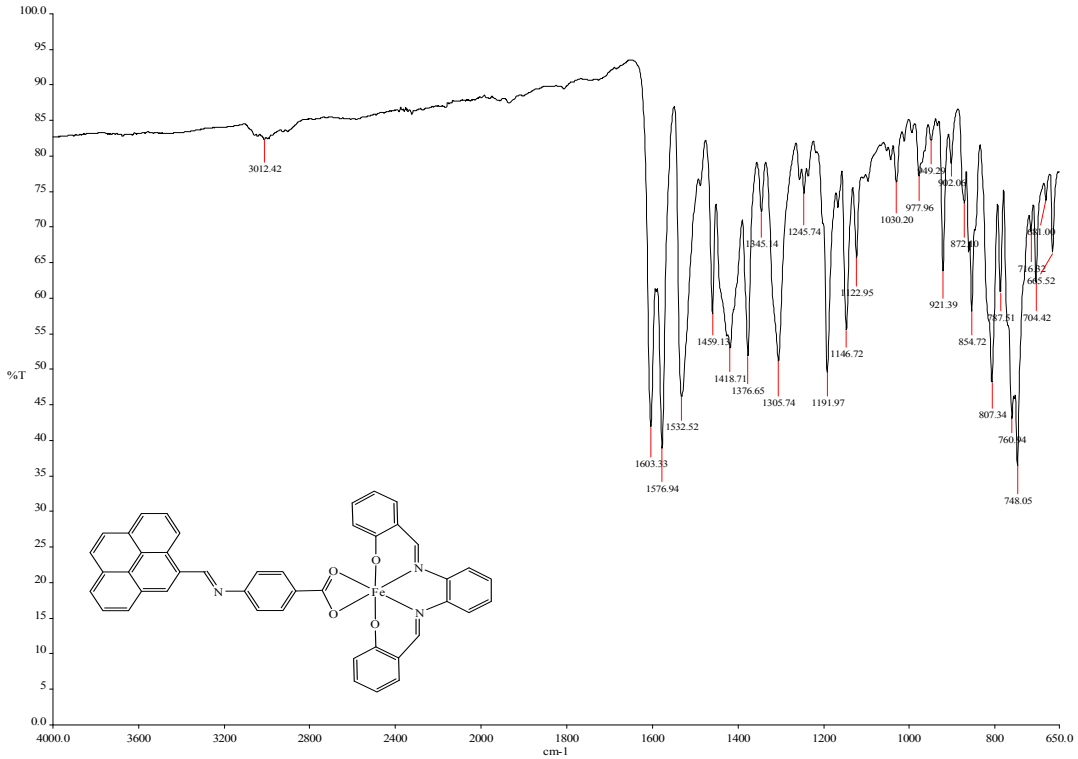
Spektrum 6. 25. [Cr (Salen) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu.



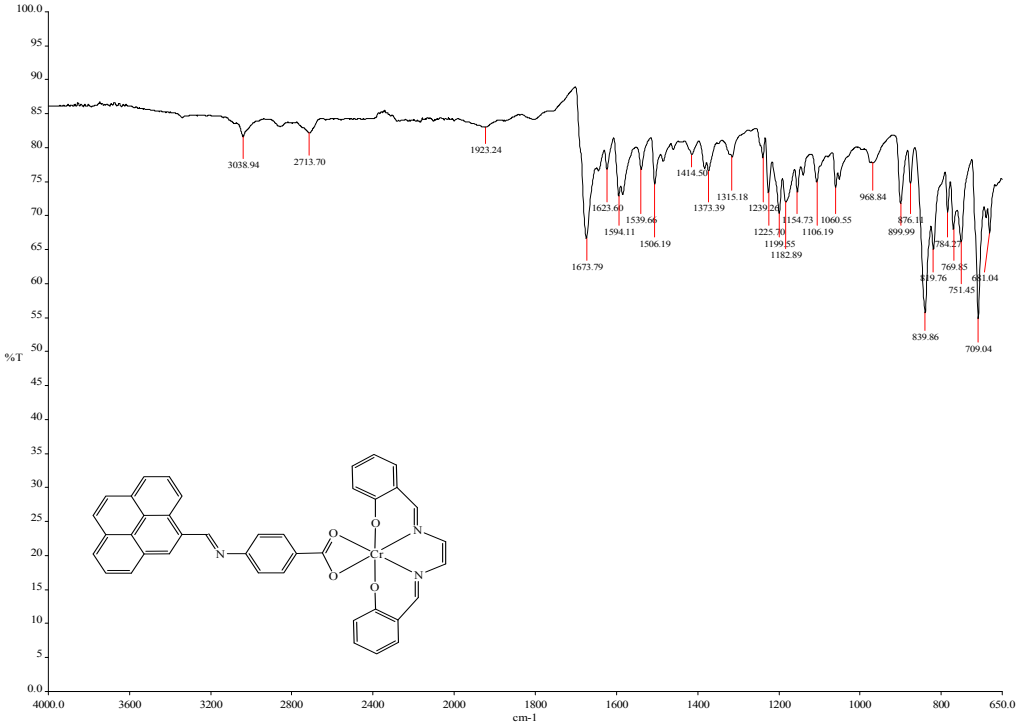
Spektrum 6. 26. [Cr (Saloph) L^4] kompleksinin FT-IR spektrumu.



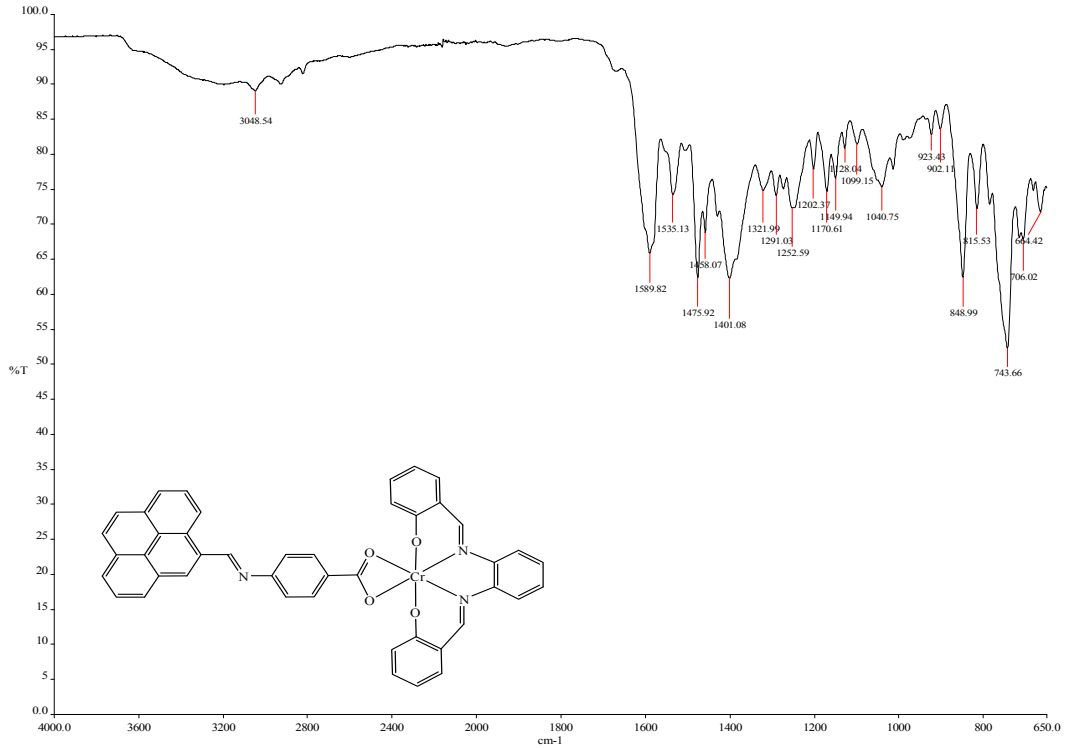
Spektrum 6. 27. [Fe (Salen) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu.



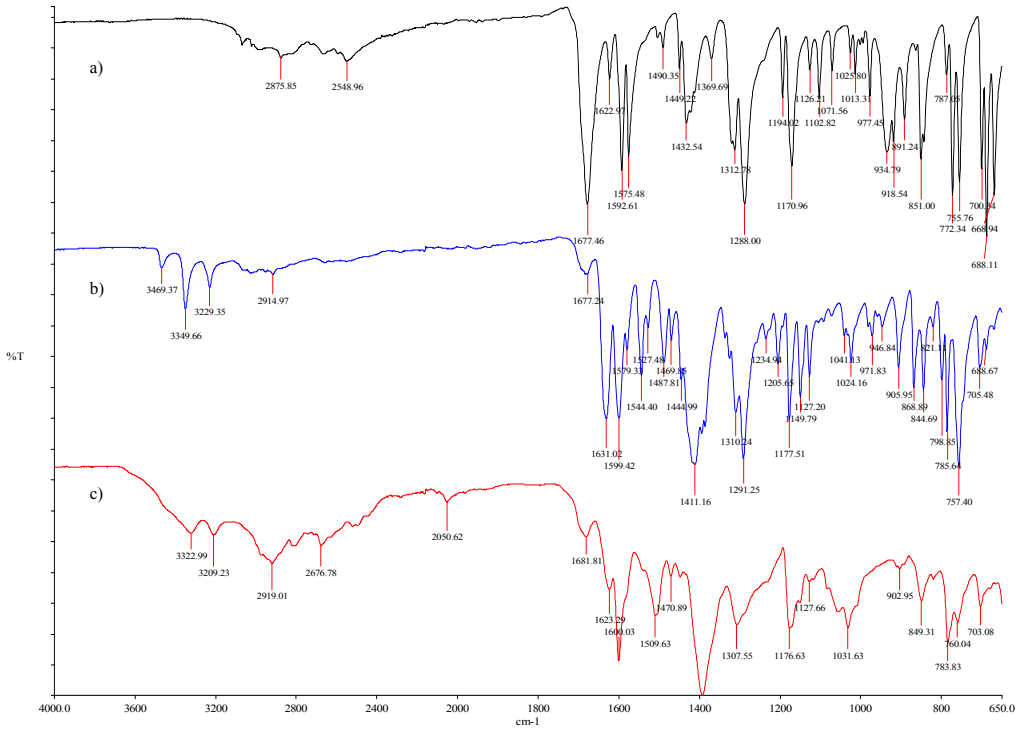
Spektrum 6. 28. [Fe (Saloph) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu.



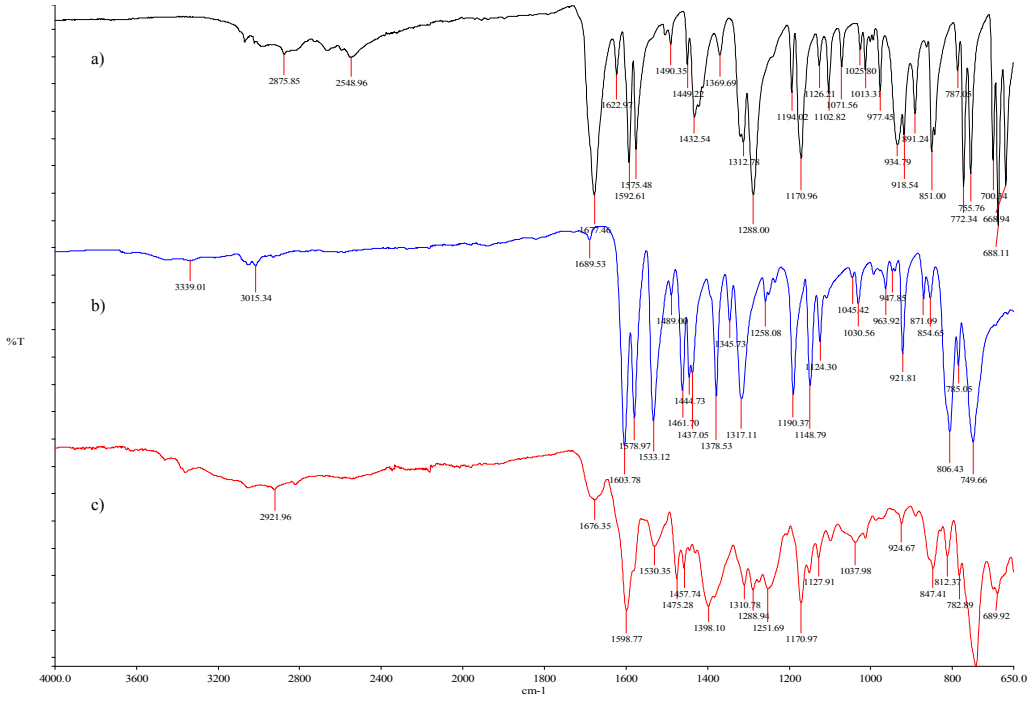
Spektrum 6. 29. [Cr (Salen) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu.



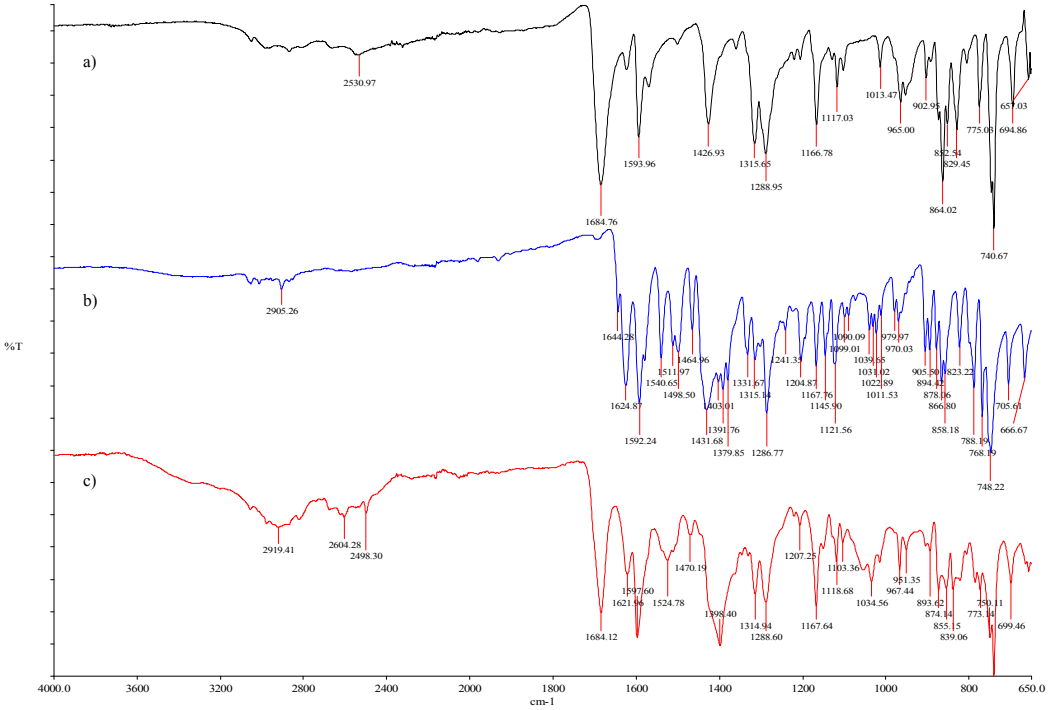
Spektrum 6. 30. [Cr (Saloph) L^5] kompleksinin FT-IR spektrumu.



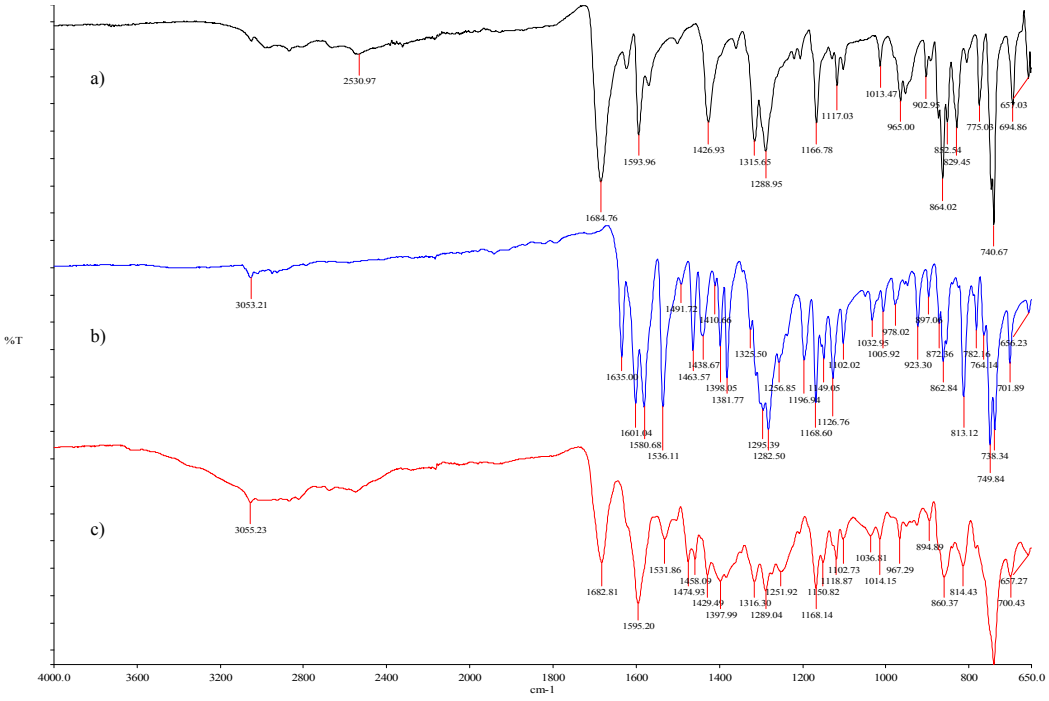
Spektrum 6. 31. a) L^1, b) [FeSalenL^1] ve c) [Cr SalenL^1] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



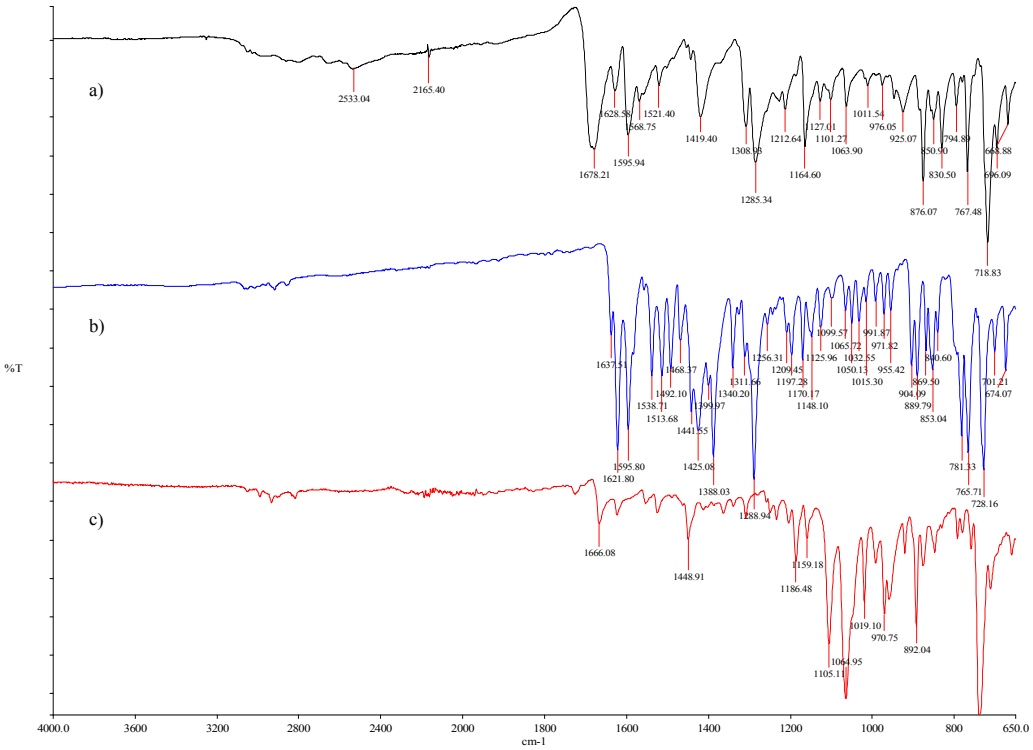
Spektrum 6. 32. a) L^1, b) [Fe (Saloph) L^1] ve c) [Cr (Saloph) L^1] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



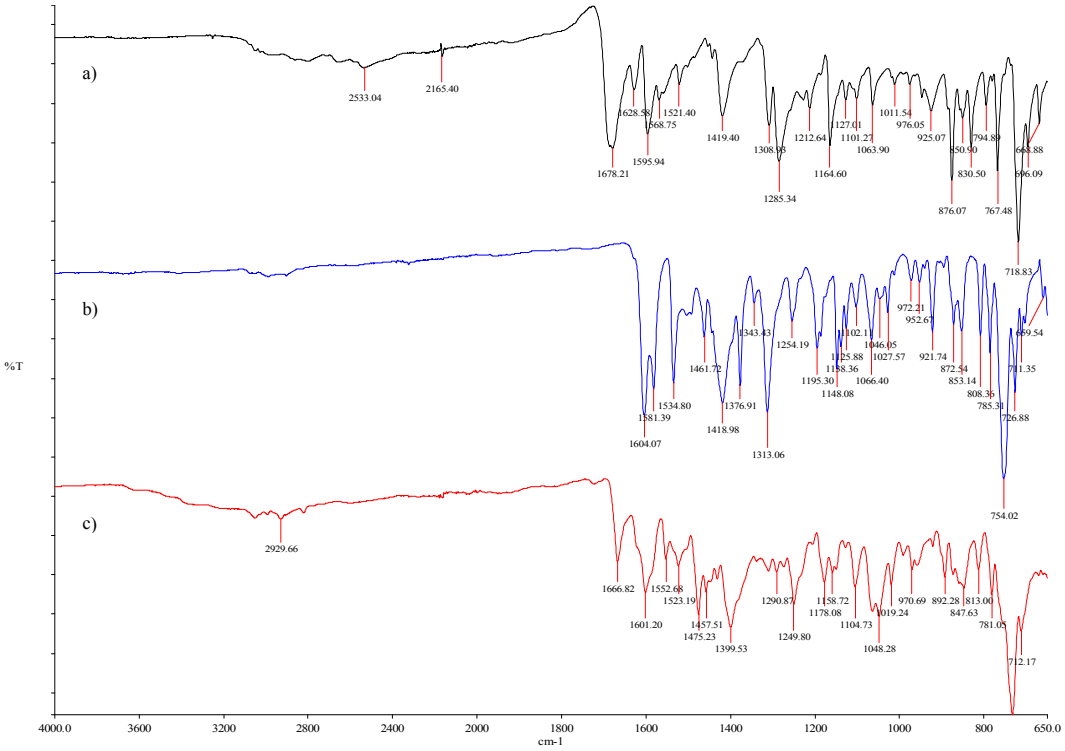
Spektrum 6. 33. a) L^2, b) [Fe (Salen) L^2] ve c) [Cr (Salen) L^2] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



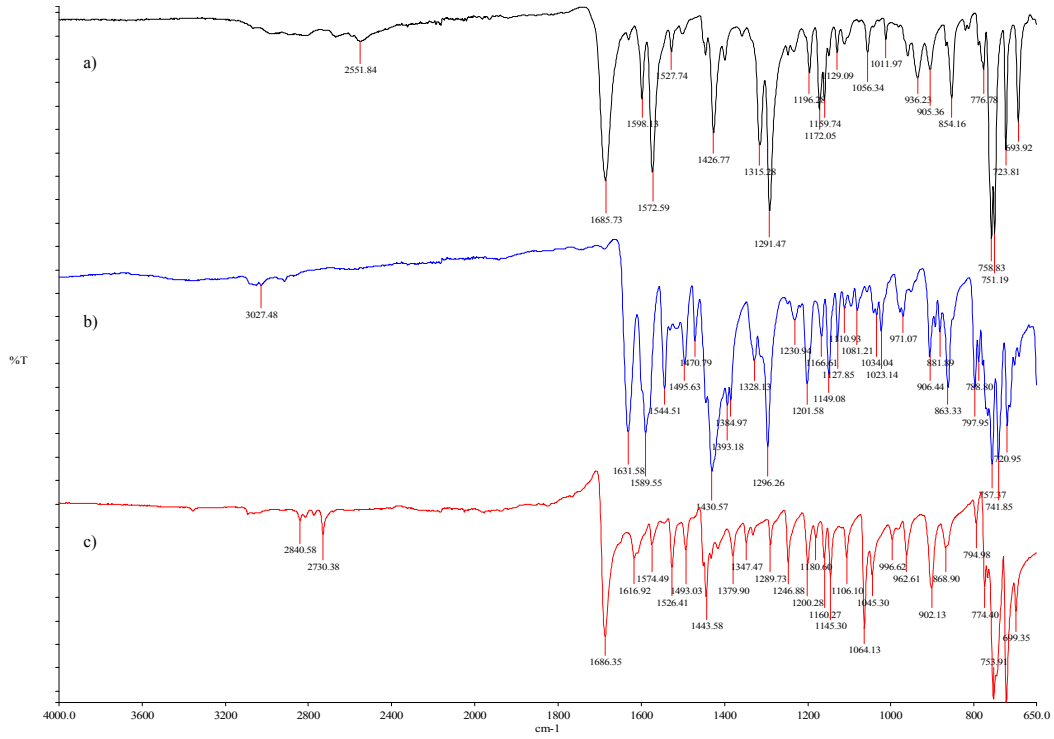
Spektrum 6. 34. a) L^2, b) [Fe (Saloph) L^2] ve c) [Cr (Saloph) L^2] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



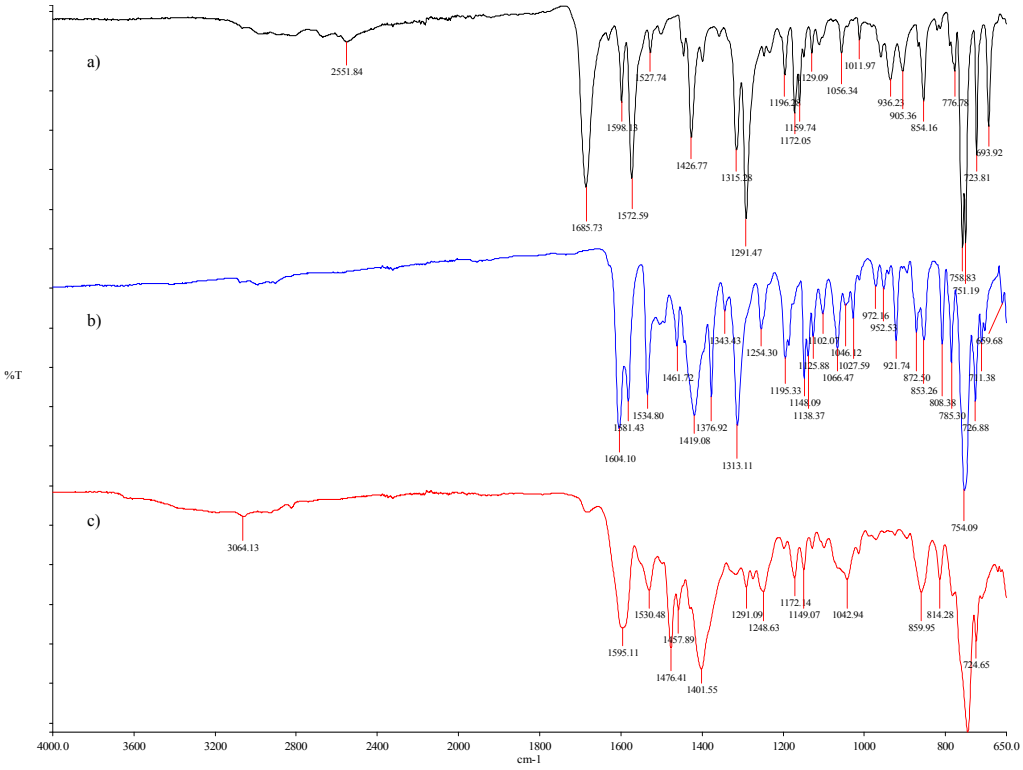
Spektrum 6. 35. a) L^3, b) [Fe (Salen) L^3] ve c) [Cr (Salen) L^3] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



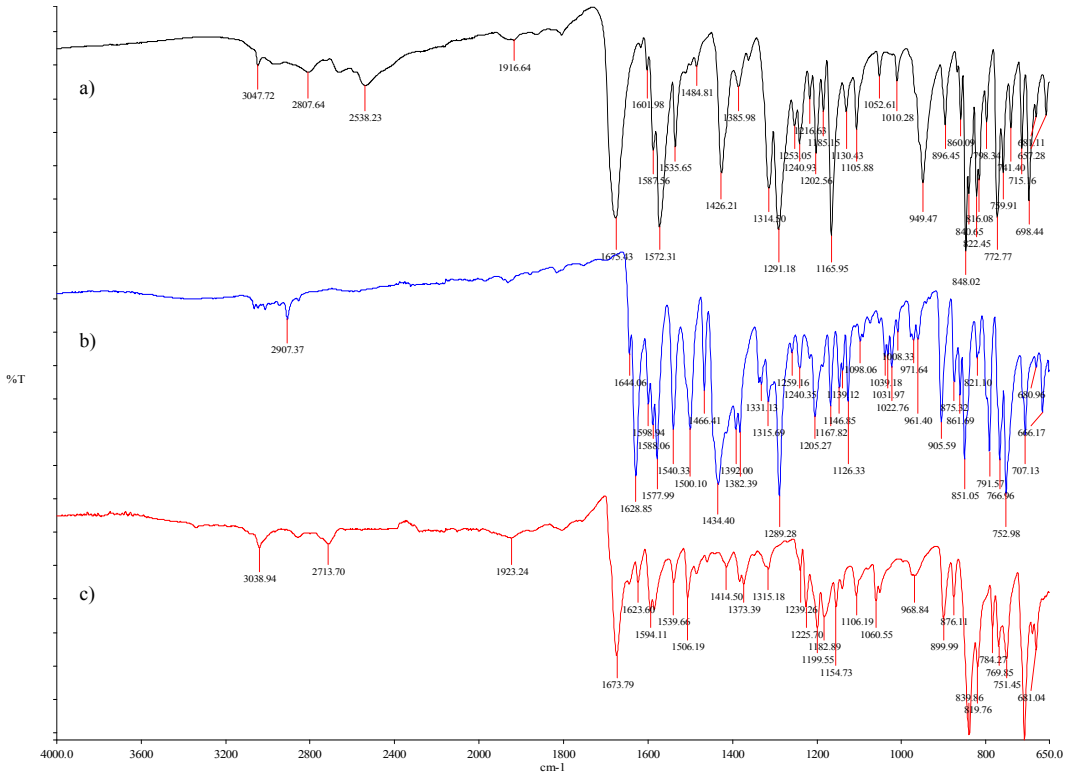
Spektrum 6. 36. a) L^3, b) [Fe (Saloph) L^3] ve c) [Cr (Saloph) L^3] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



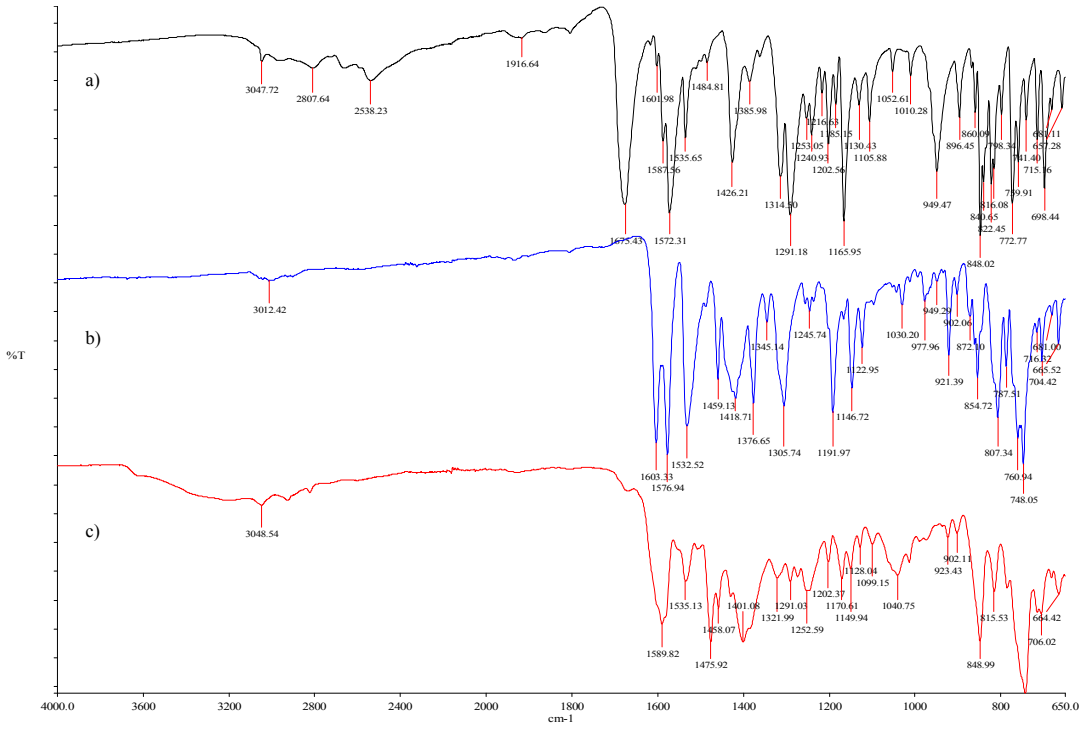
Spektrum 6. 37. a) L^4, b) [Fe (Salen) L^4] ve c) [Cr (Salen) L^4] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.



Spektrum 6. 38. a) L^4, b) [Fe (Saloph) L^4] ve c) [Cr (Saloph) L^4] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

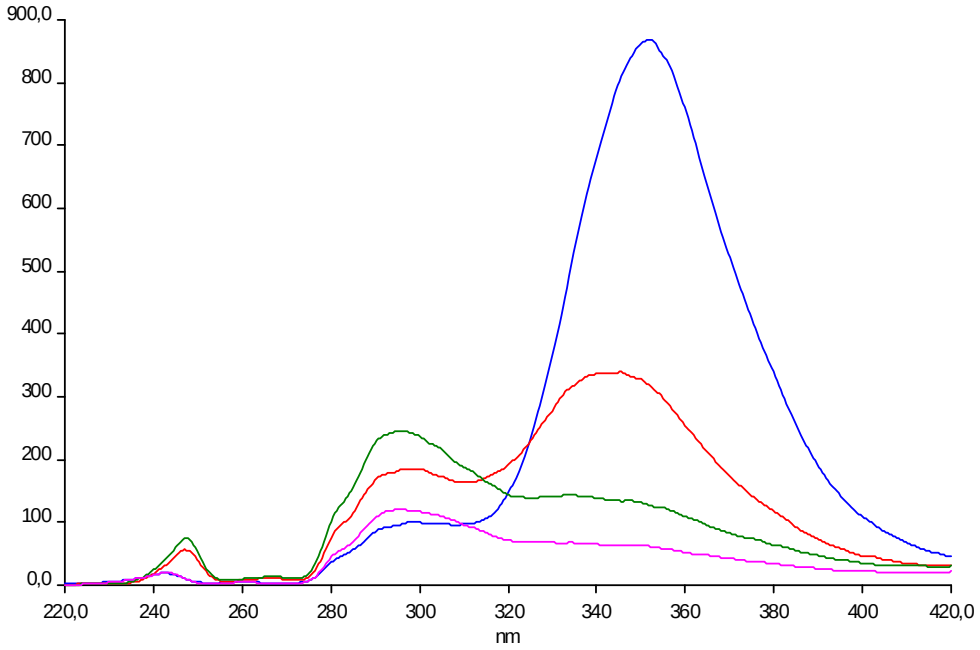


Spektrum 6. 39. a) L^5, b) [Fe (Salen) L^5] ve c) [Cr (Salen) L^5] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

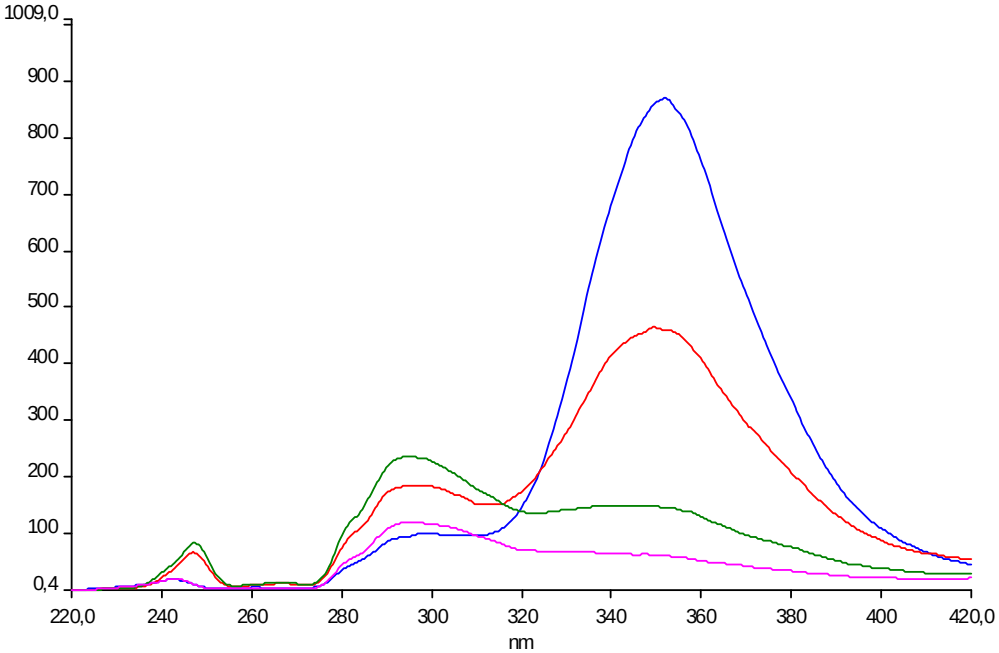


Spektrum 6. 40. a) L^5, b) [Fe (Saloph) L^5] ve c) [Cr (Saloph) L^5] FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

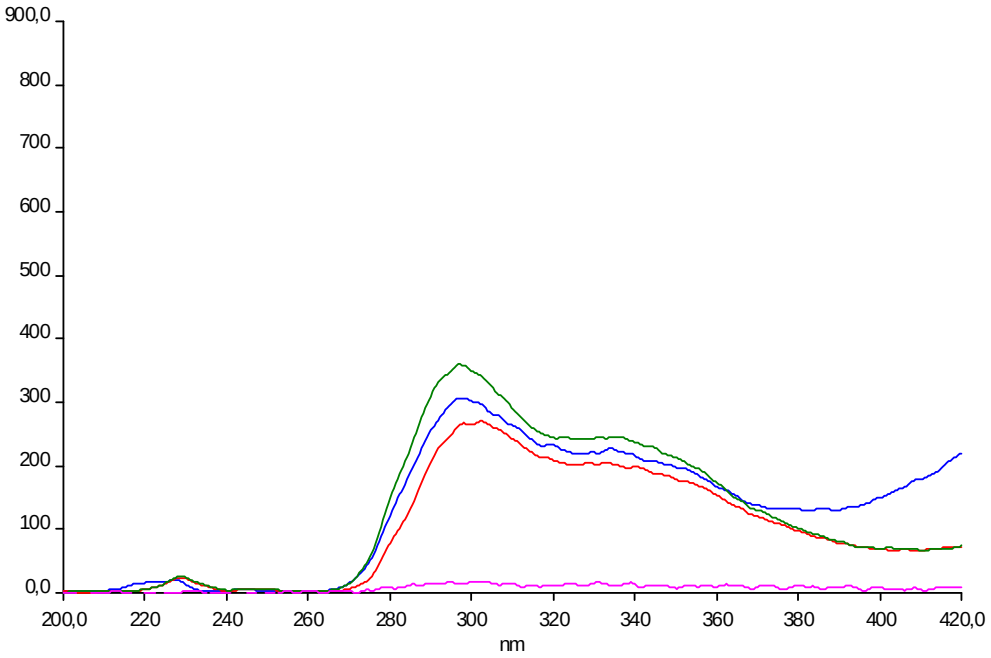
6.3. Floresans Spektrumları



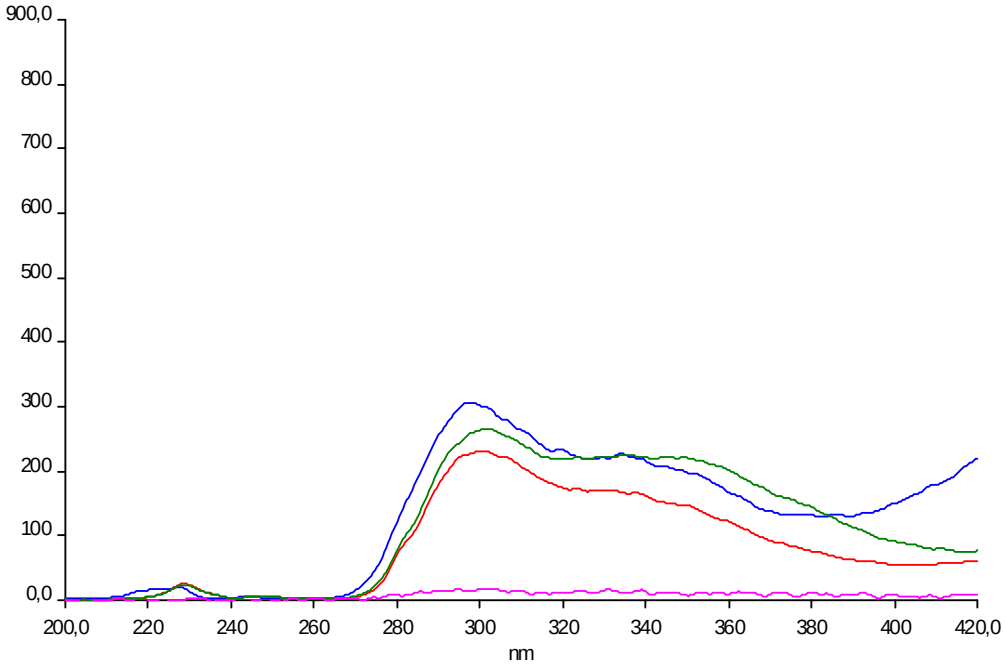
Spektrum 6. 41. L^1, [FeSalenL^1], [CrSalenL^1] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



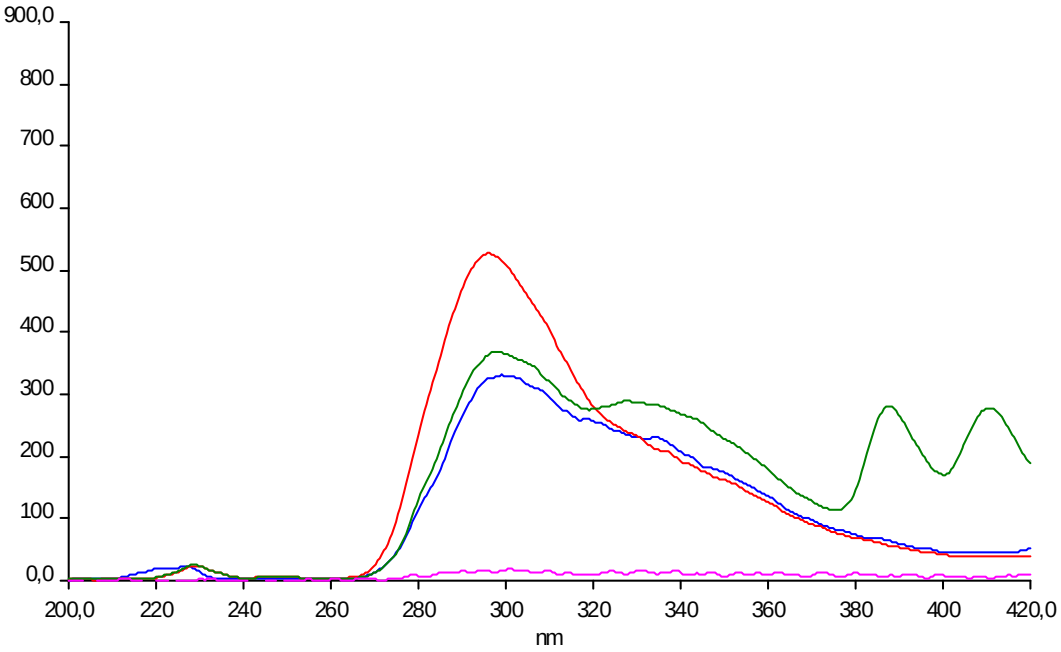
Spektrum 6. 42. L^1, [FeSalophL^1], [CrSalophL^1] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



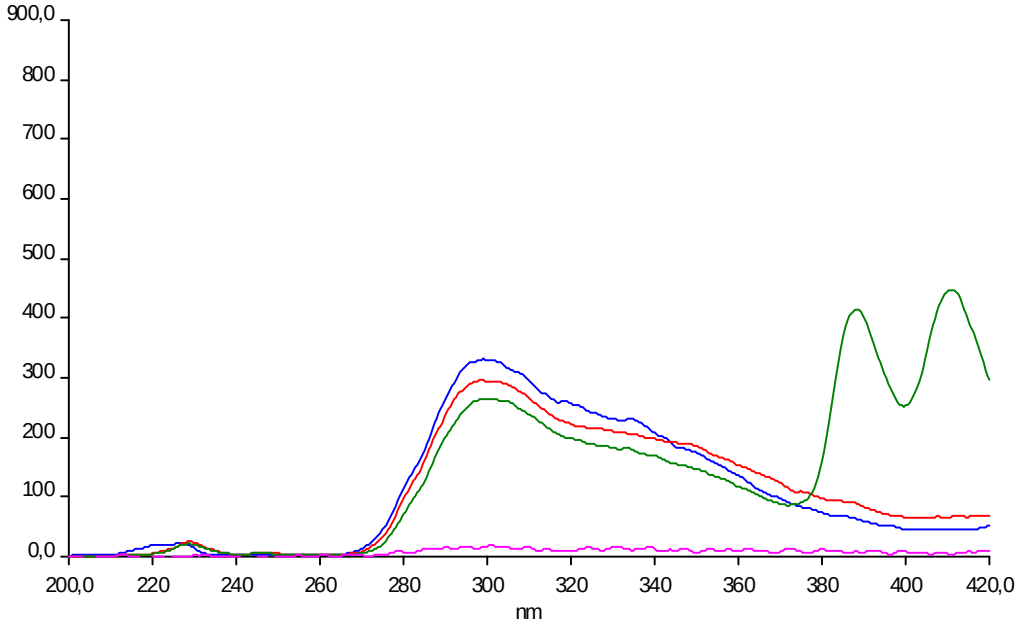
Spektrum 6. 43. L^2, [FeSalenL^2], [CrSalenL^2] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



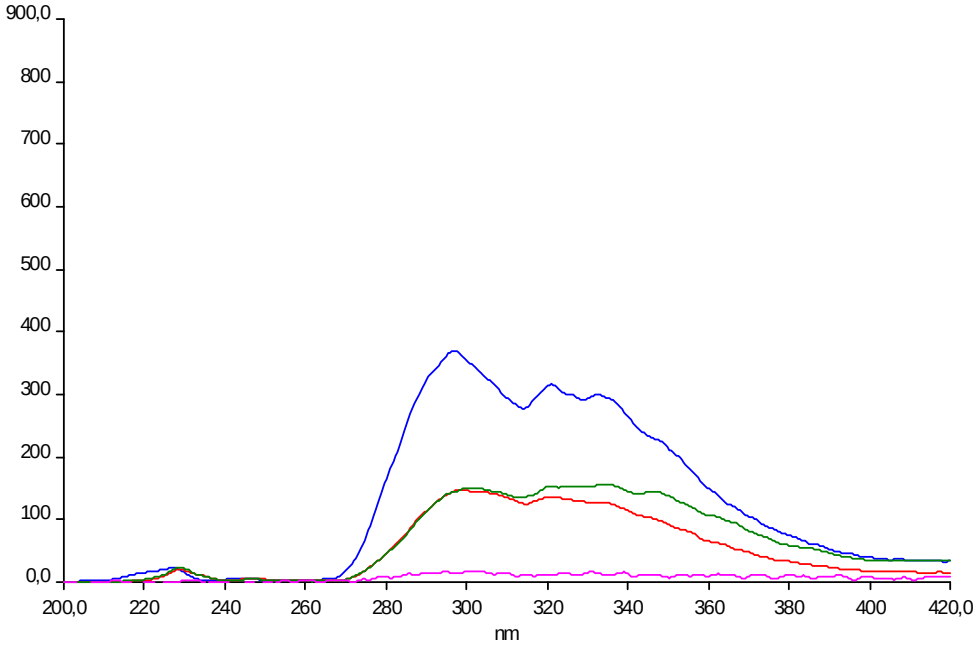
Spektrum 6. 44. L^2, [FeSalophenL^2], [CrSalophenL^2] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



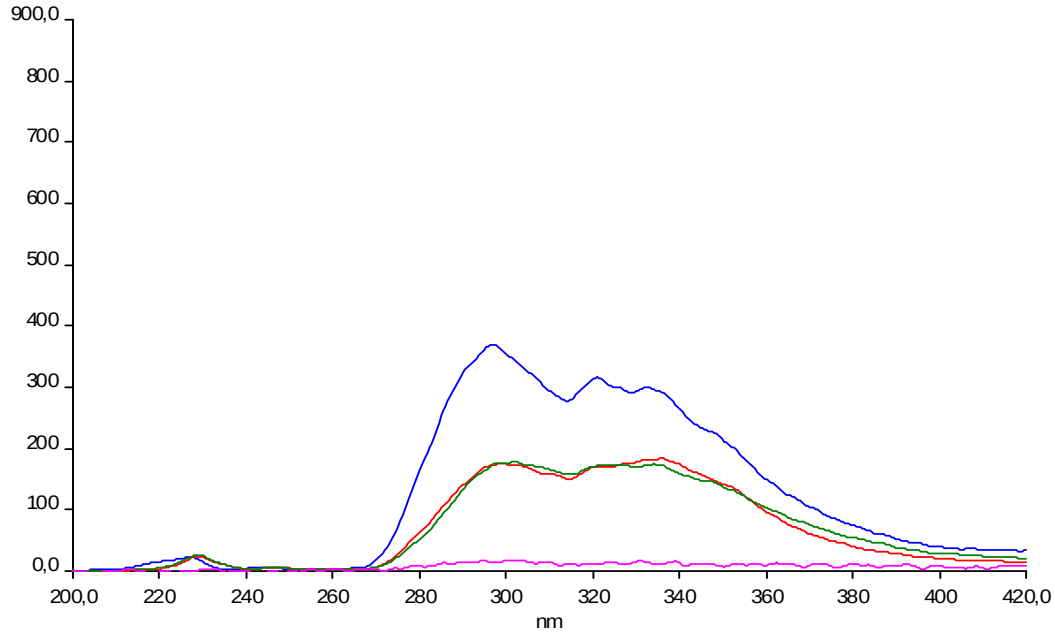
Spektrum 6. 45. L^3, [$FeSalenL^3$], [$CrSalenL^3$] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



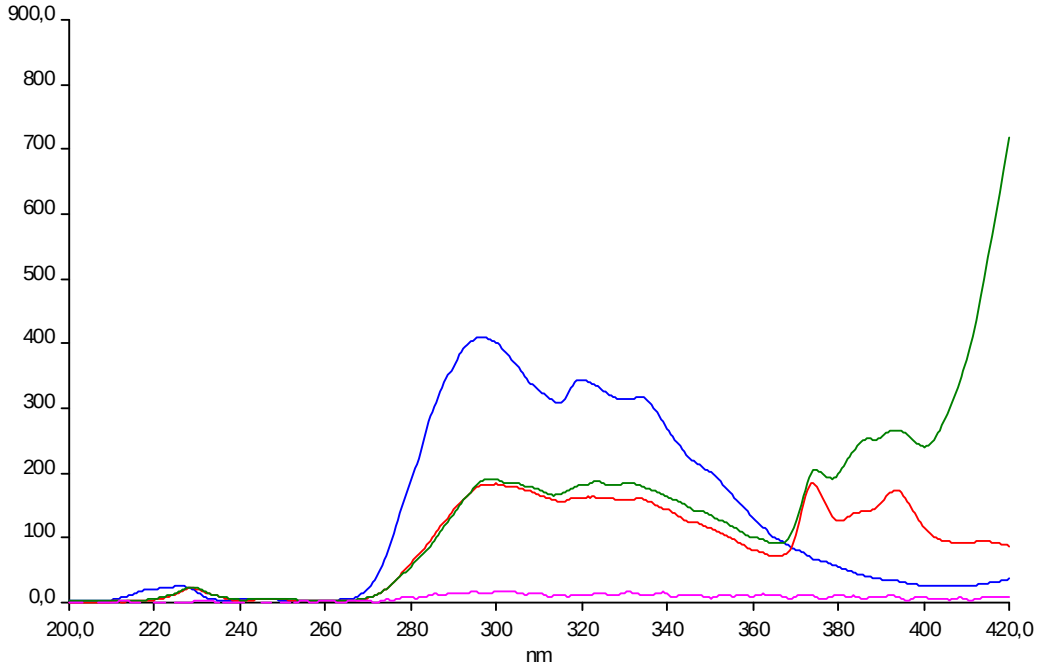
Spektrum 6. 46. L^3, [$FeSalophL^3$], [$CrSalophL^3$] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



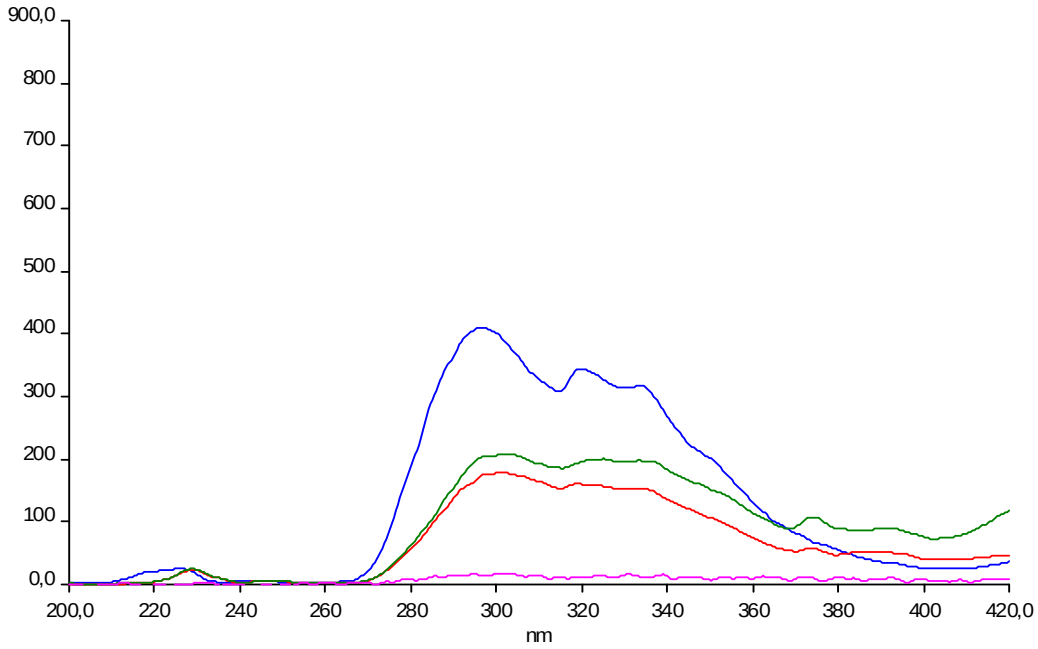
Spektrum 6. 47. L^4, [FeSalenL^4], [CrSalenL^4] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



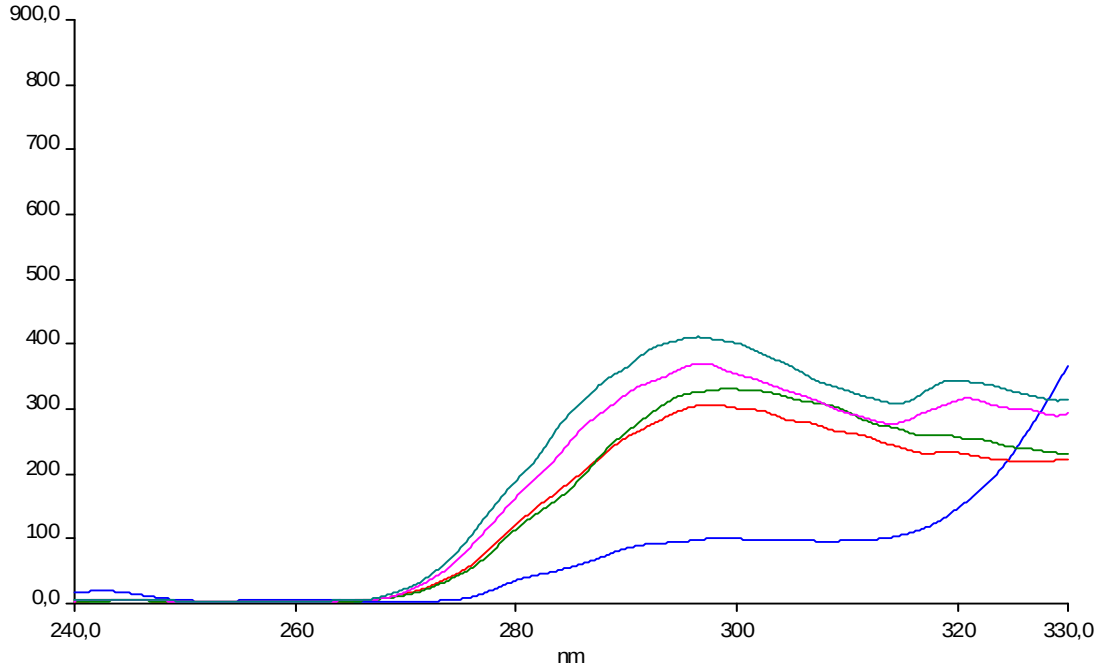
Spektrum 6. 48. L^4, [FeSalophenL^4], [CrSalophenL^4] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



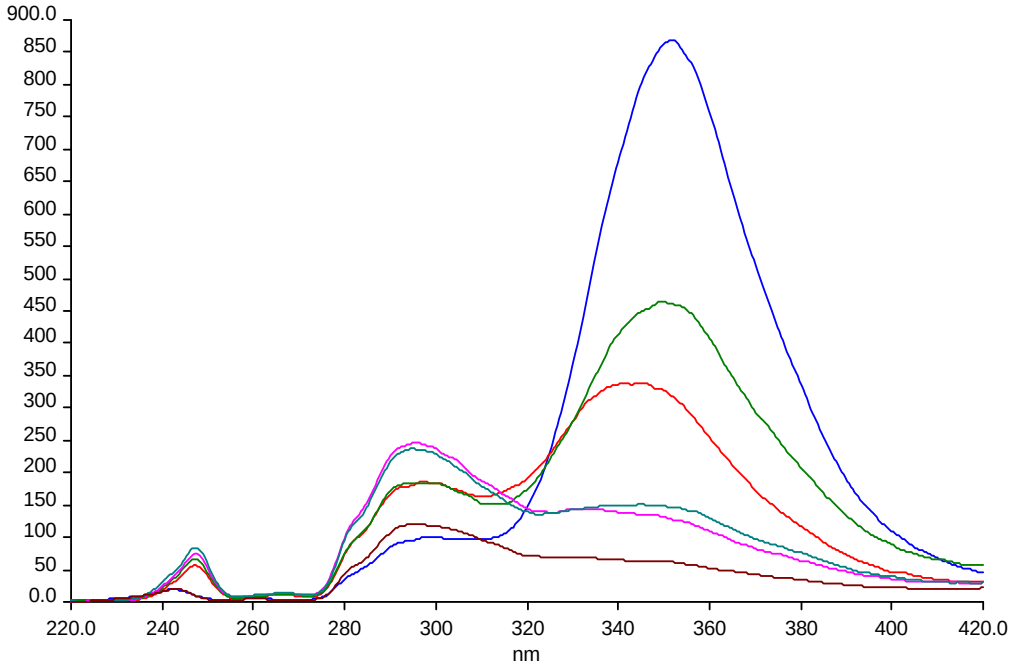
Spektrum 6. 49. L^5, [FeSalenL^5], [CrSalenL^5] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



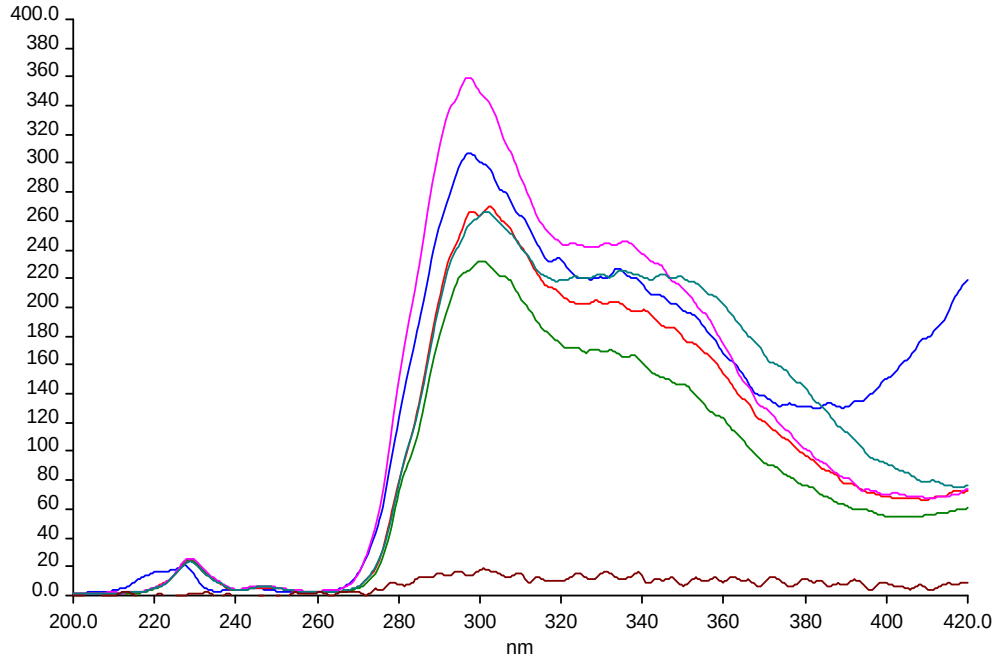
Spektrum 6. 50. L^5, [FeSalophenL^5], [CrSalophenL^5] ve Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



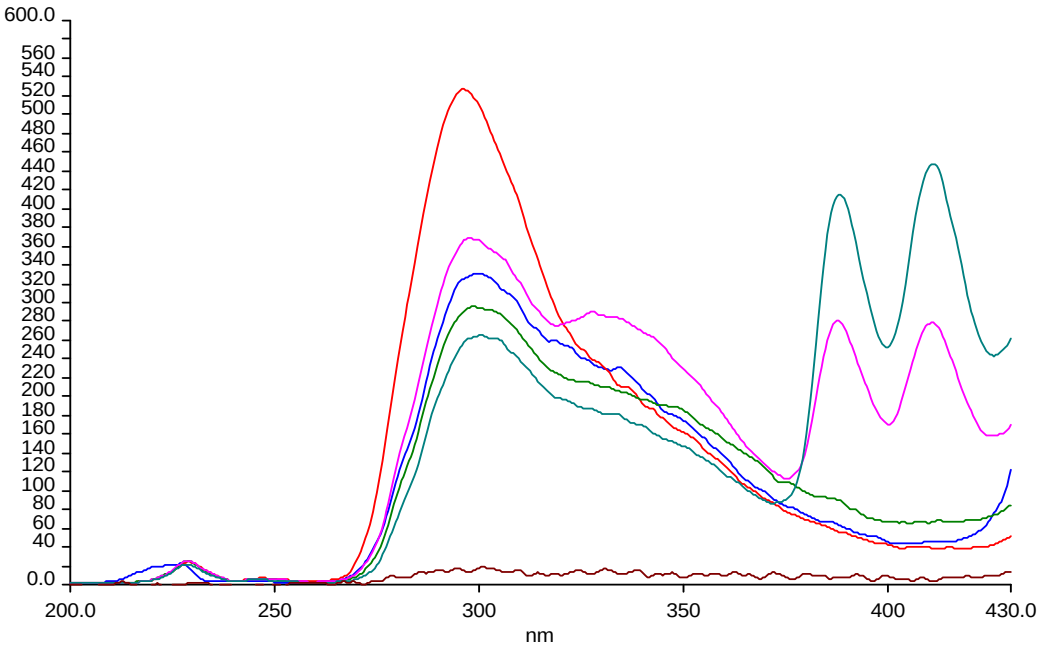
Spektrum 6. 51. L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 ligandlarının 297 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



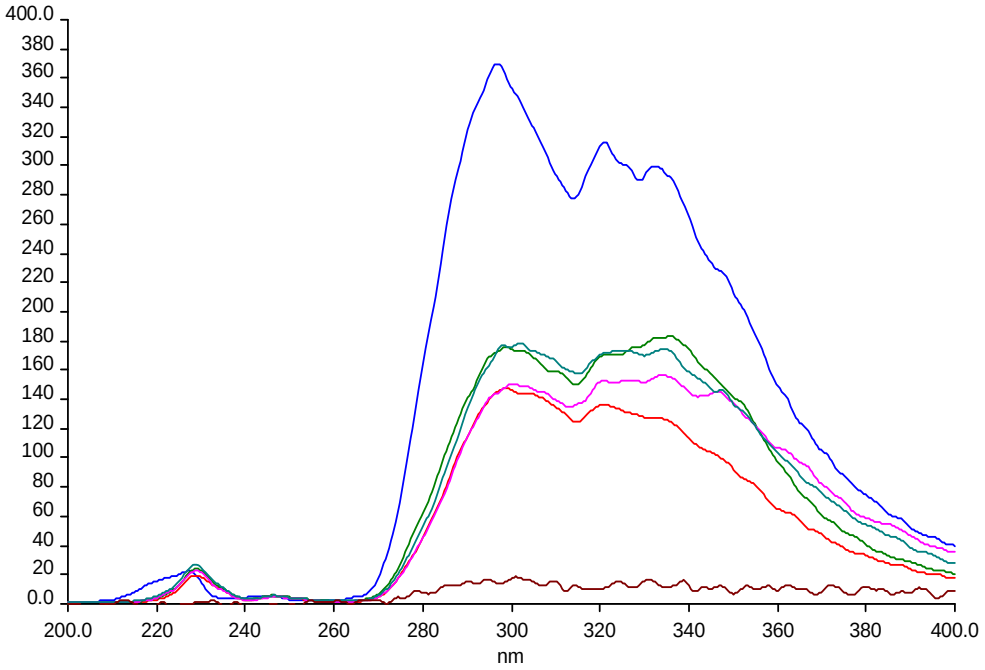
Spektrum 6. 52. L^1, [FeSalenL^1], [FeSalophL^1], [CrSalenL^1], [CrSalophL^1], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 355 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



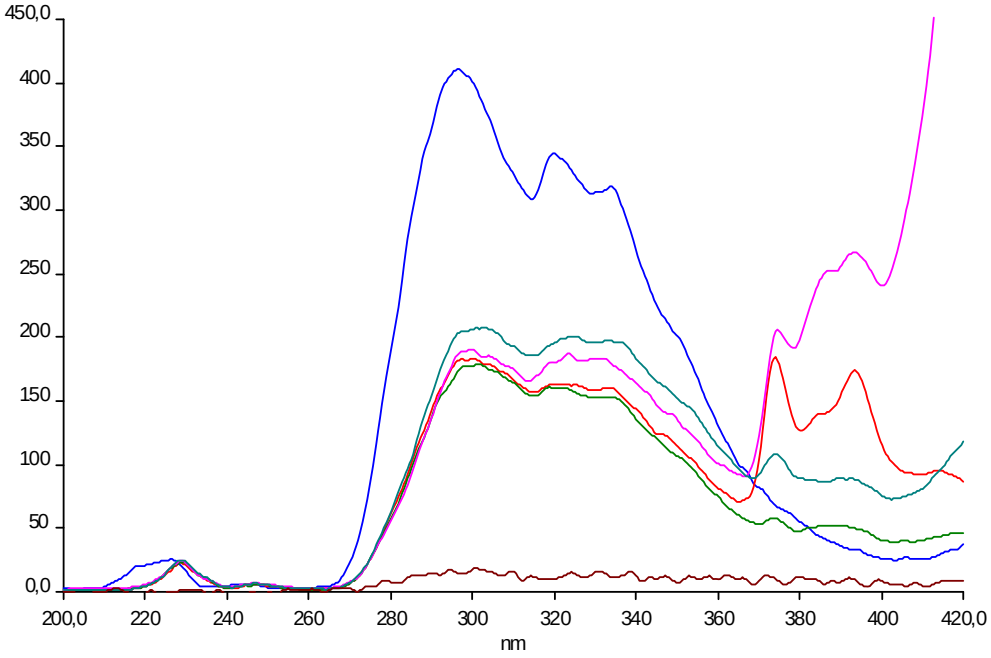
Spektrum 6. 53. L^2, [FeSalenL^2], [CrSalenL^2], [FeSalophL^2], [CrSalophL^2], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).



Spektrum 6. 54. L^3, [FeSalenL^3], [CrSalenL^3], [FeSalophL^3], [CrSalophL^3], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).

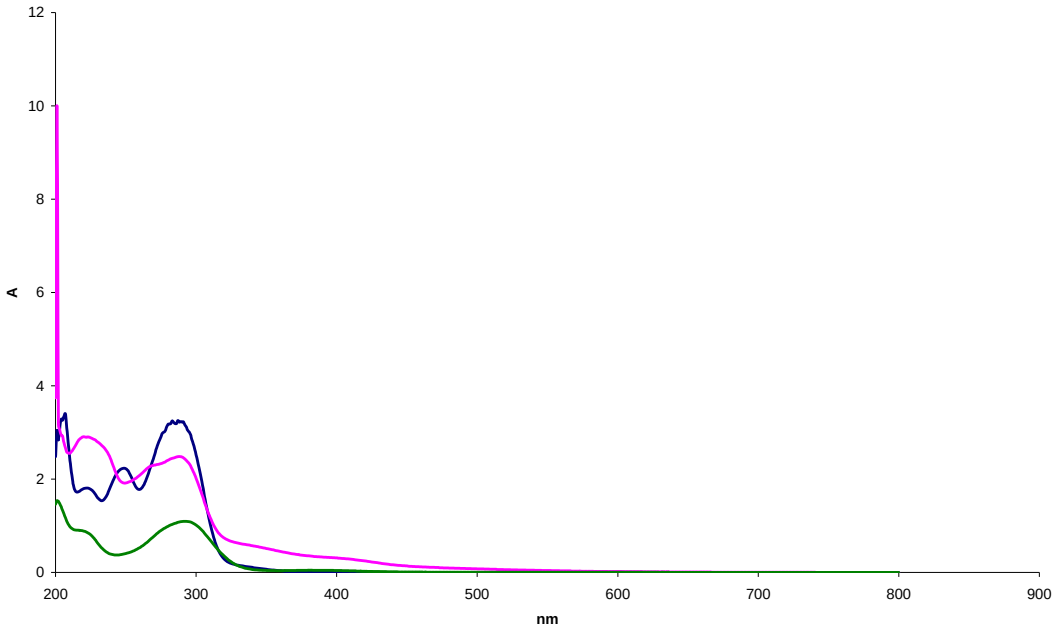


Spektrum 6. 55. L^4, [FeSalenL^4], [FeSalophL^4], [CrSalenL^4], [CrSalophL^4], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).

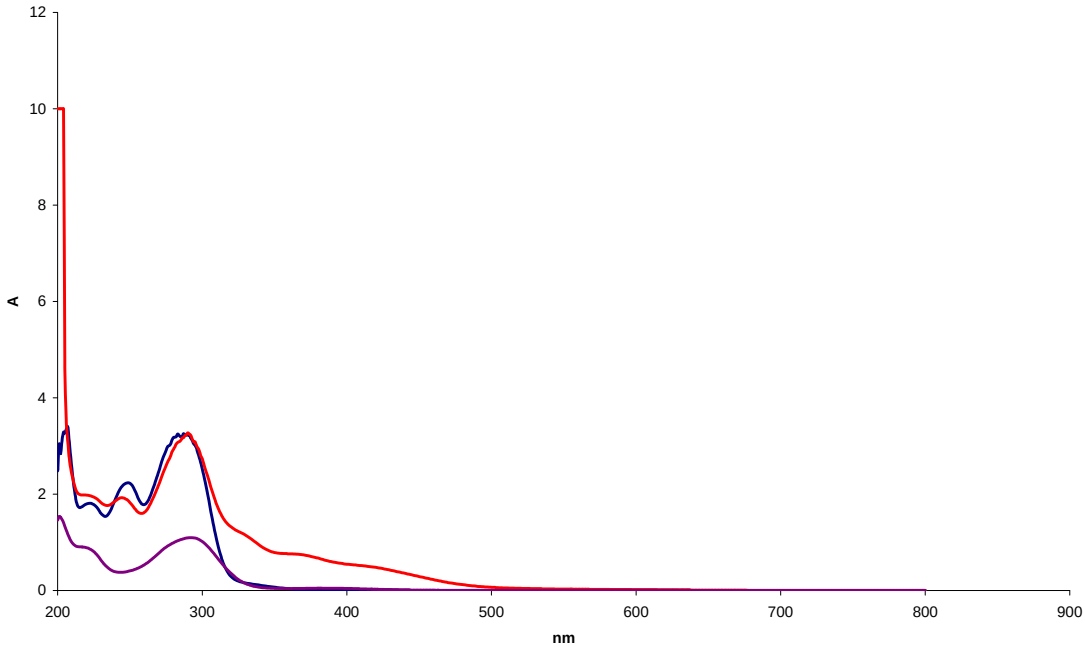


Spektrum 6. 56. L^5, [FeSalenL^5], [FeSalophL^5], [CrSalenL^5], [CrSalophL^5], Metanol-Asetonitril çözücü karışımının 299 nm' deki floresans şiddetlerinin karşılaştırılması (1 x 10^{-6} M).

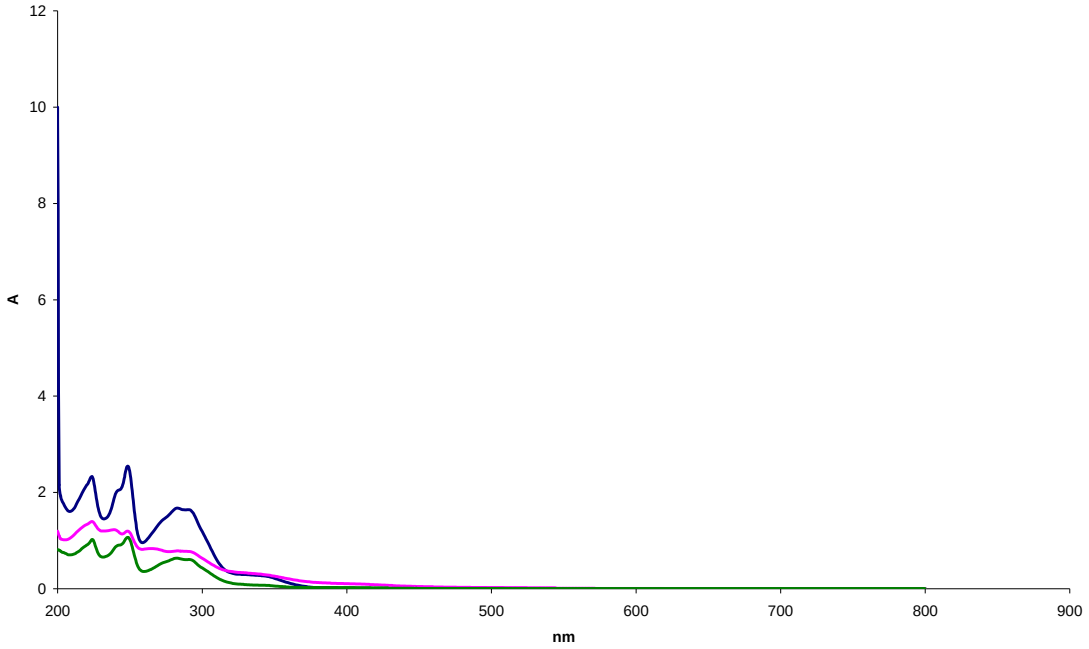
6.4. UV-VIS Spektrumları



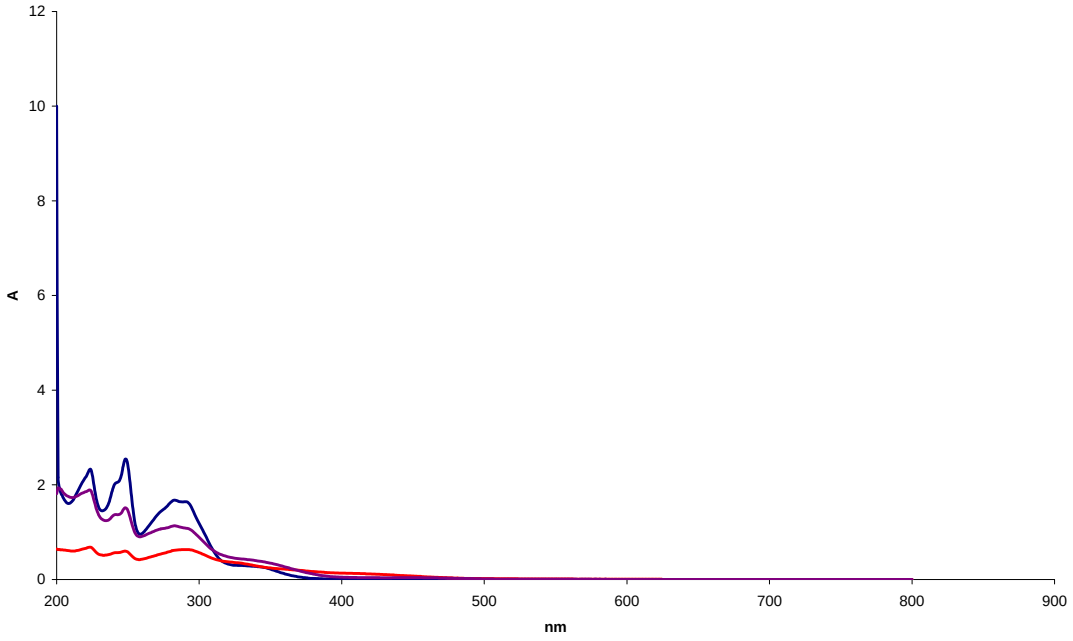
Spektrum 6. 57. L^1, [FeSalenL^1] ve [CrSalenL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



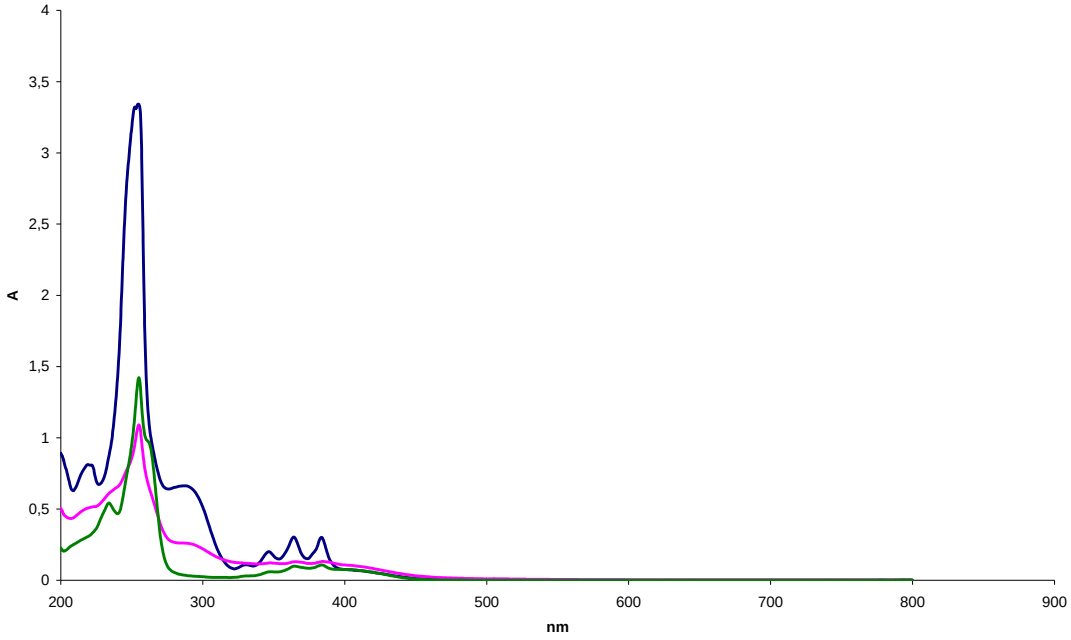
Spektrum 6. 58. L^1, [FeSalophL^1] ve [CrSalophL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



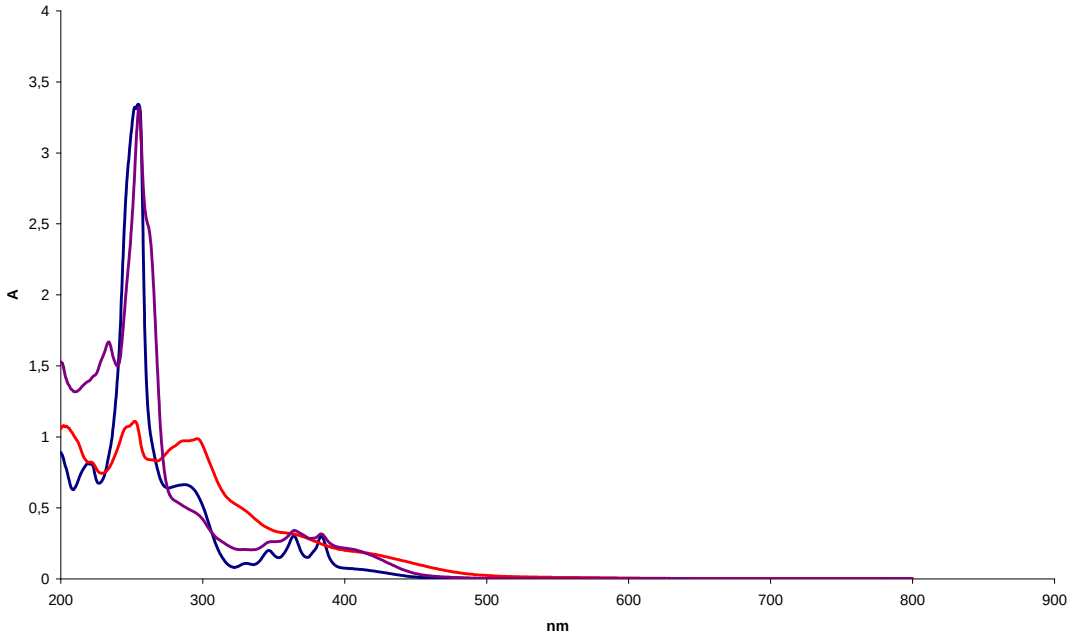
Spektrum 6. 59. L^2, [FeSalenL^2] ve [CrSalenL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



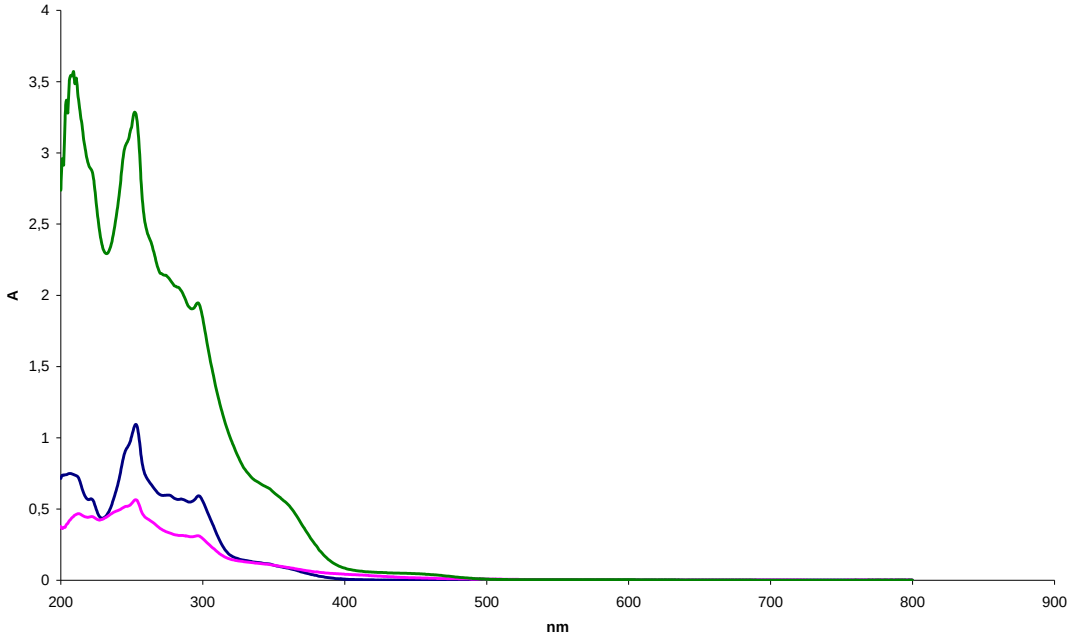
Spektrum 6. 60. L^2, [CrSalophL^2] ve [FeSalophL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



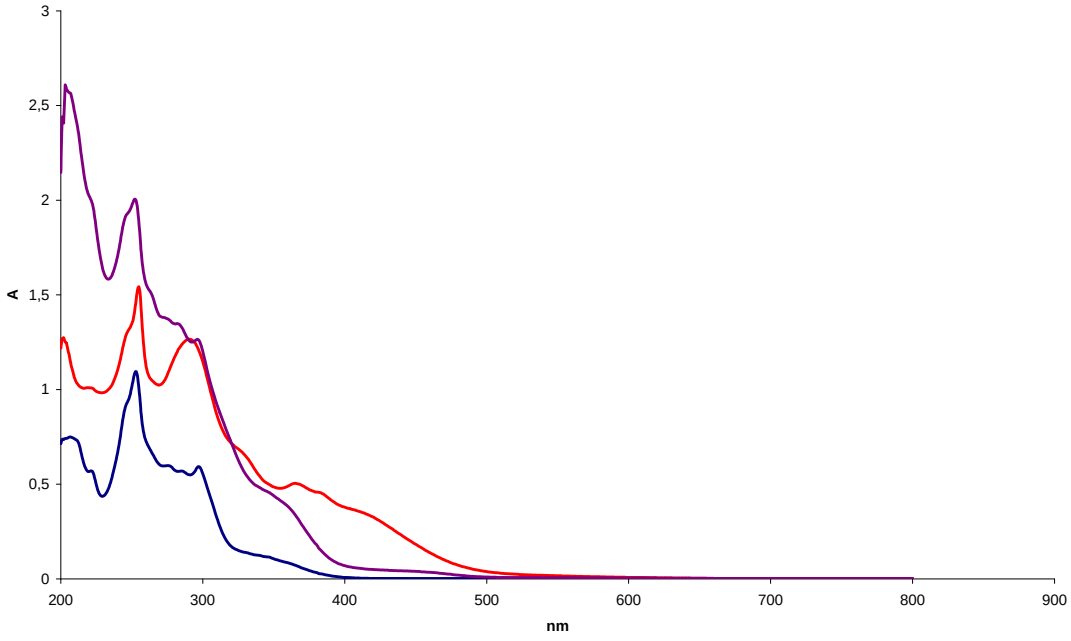
Spektrum 6. 61. L^3, [FeSalenL^3] ve [CrSalenL^3] ' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



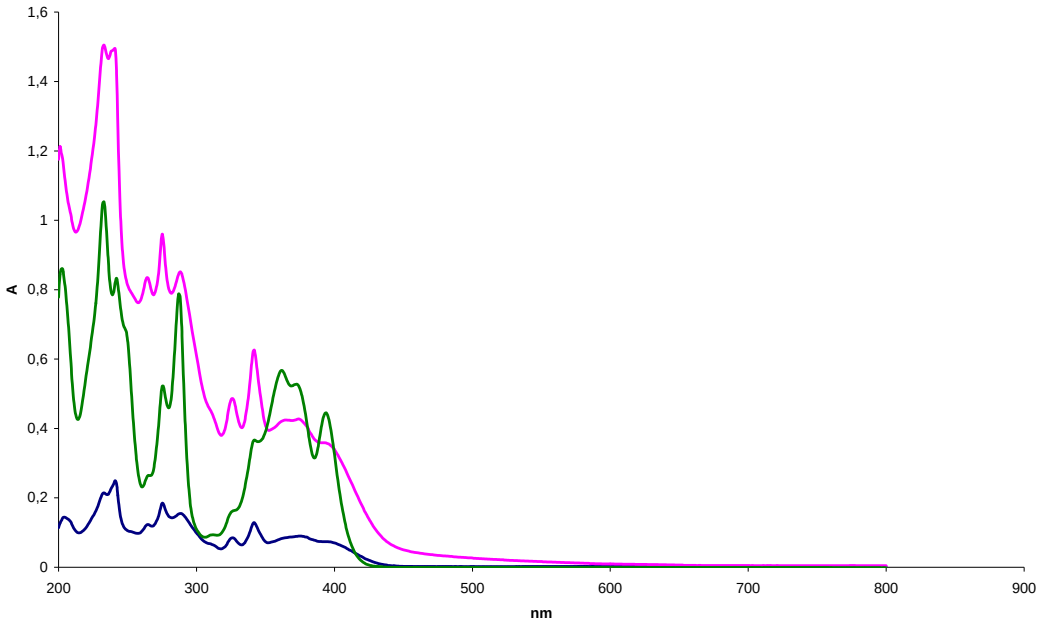
Spektrum 6. 62. L^3, [FeSalophenL^3] ve [CrSalophenL^3]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



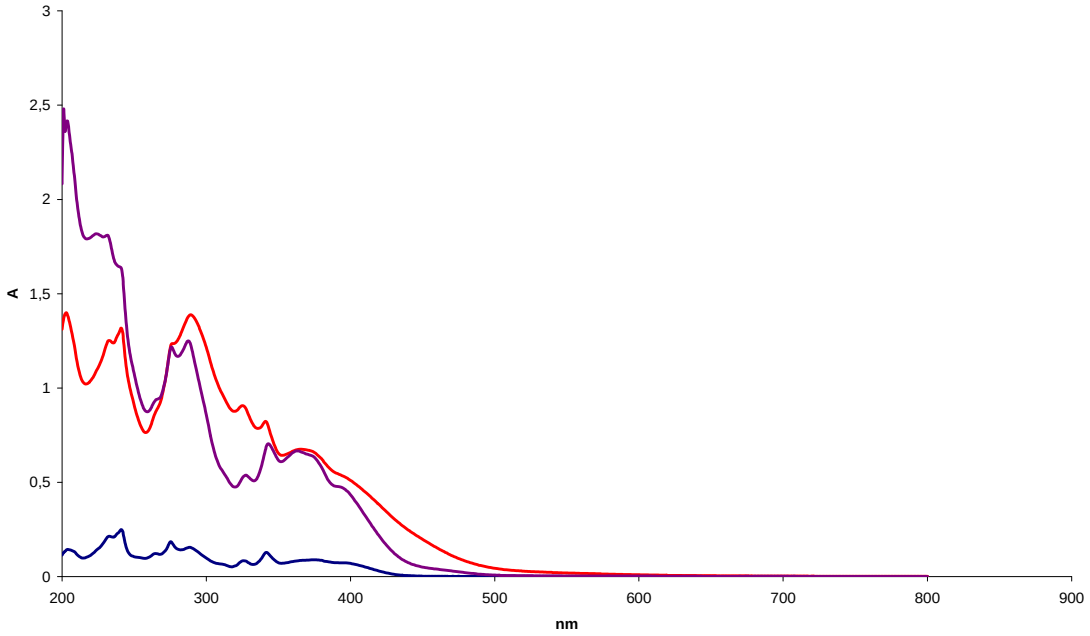
Spektrum 6. 63. L^4, [FeSalenL^4] ve [CrSalenL^4]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



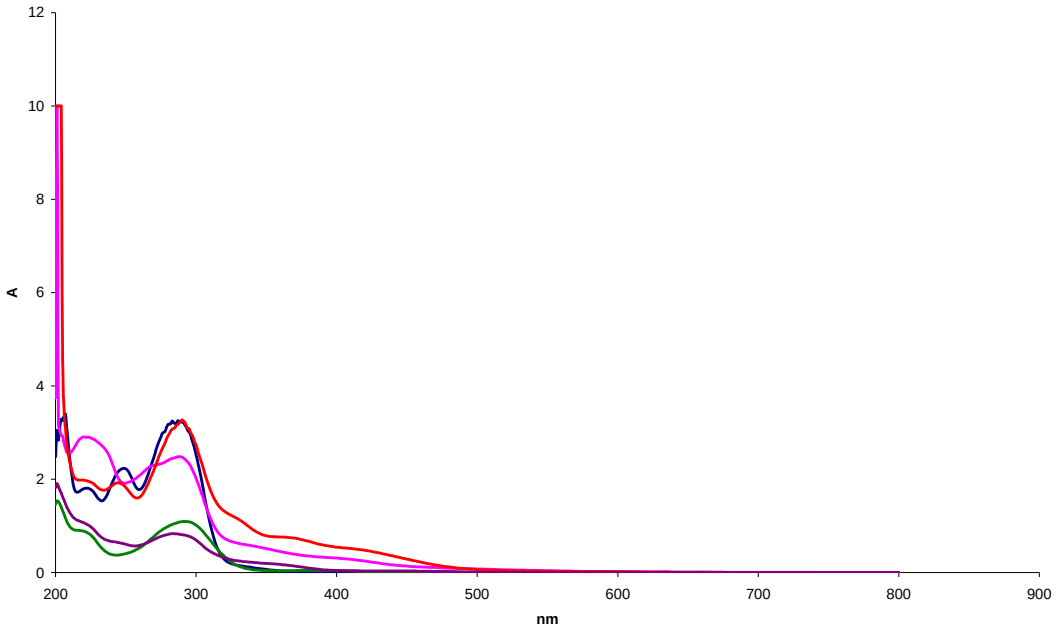
Spektrum 6. 64. L^4 [FeSalophL^4] ve [CrSalophL^4]' ün 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



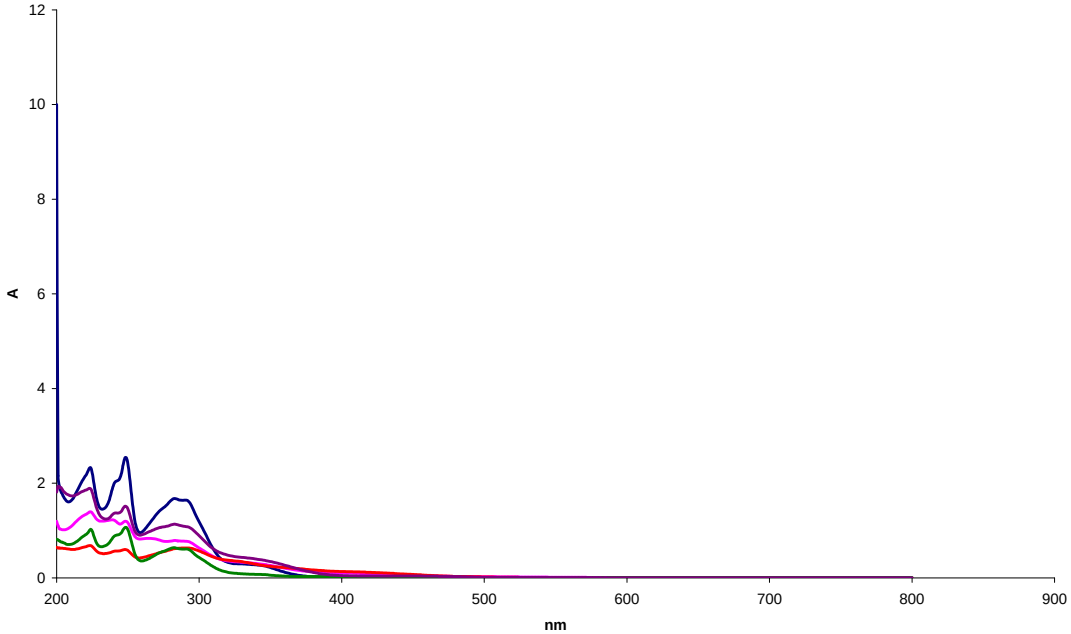
Spektrum 6. 65. L^5, [FeSalenL^5] ve [CrSalenL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



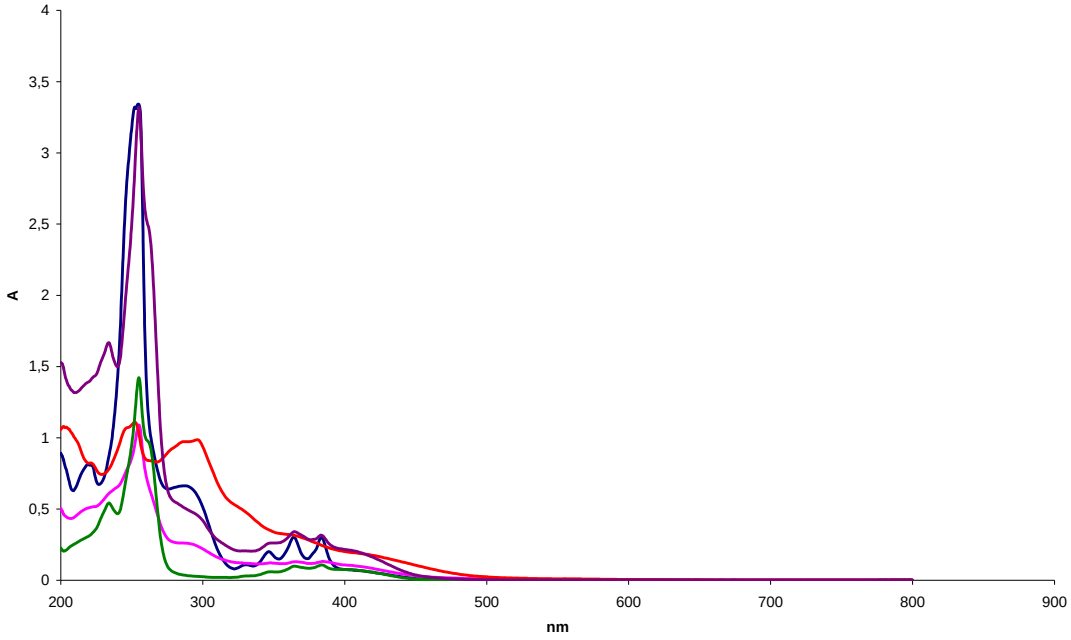
Spektrum 6. 66. L^5, [FeSalophenL^5] ve [CrSalophenL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



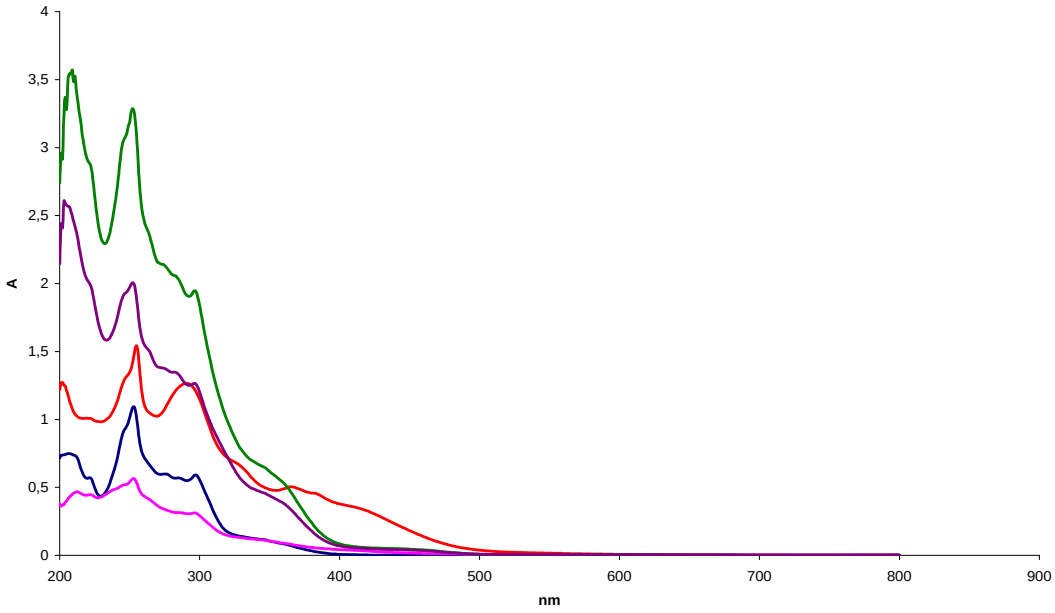
Spektrum 6. 67. L^1, [FeSalenL^1], [FeSalophL^1], [CrSalenL^1] ve [CrSalophL^1]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



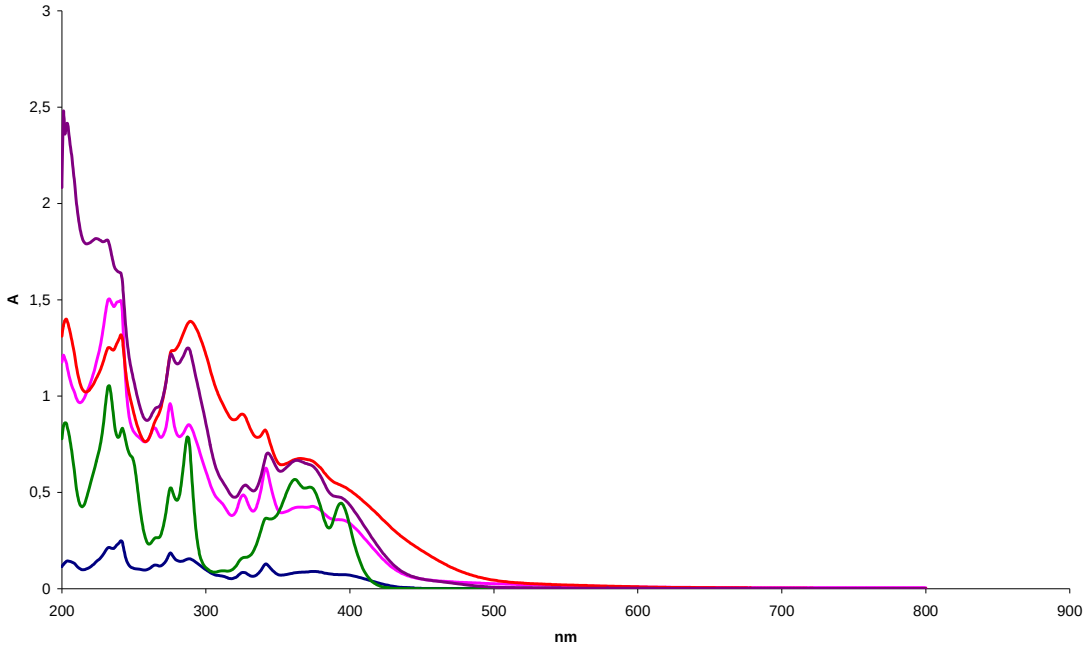
Spektrum 6. 68. L^2, [FeSalenL^2], [FeSalophL^2], [CrSalenL^2], [CrSalophL^2]' in 262 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



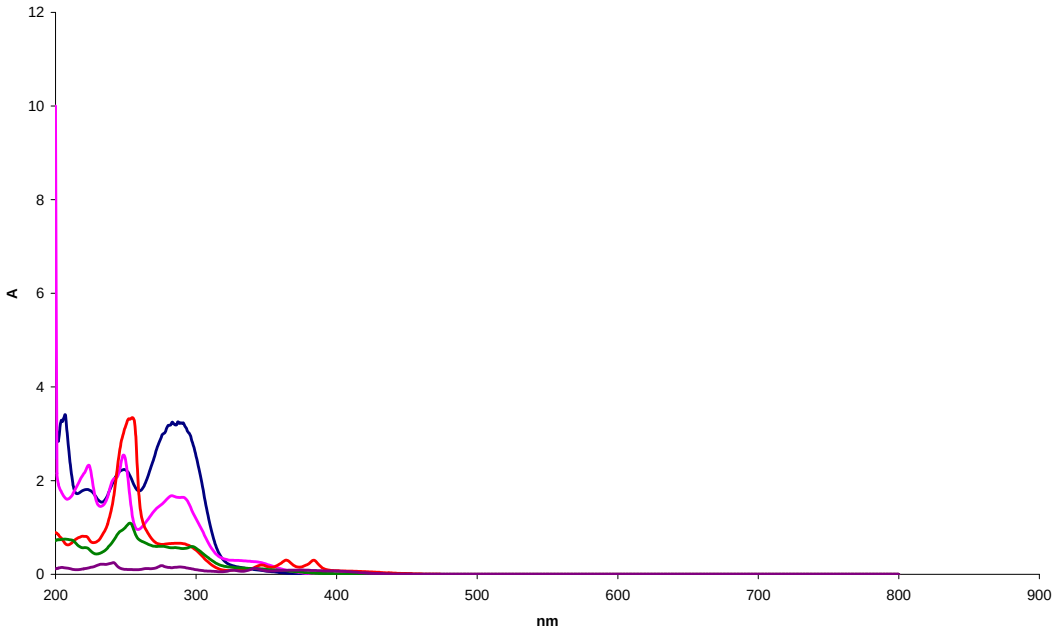
Spektrum 6. 69. L^3, [FeSalenL^3], [FeSalophL^3], [CrSalenL^3] ve [CrSalophL^3]' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).



Spektrum 6. 70. L^4, [FeSalenL^4], [FeSalophL^4], [CrSalenL^4] ve [CrSalophL^4] ' in 254 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).

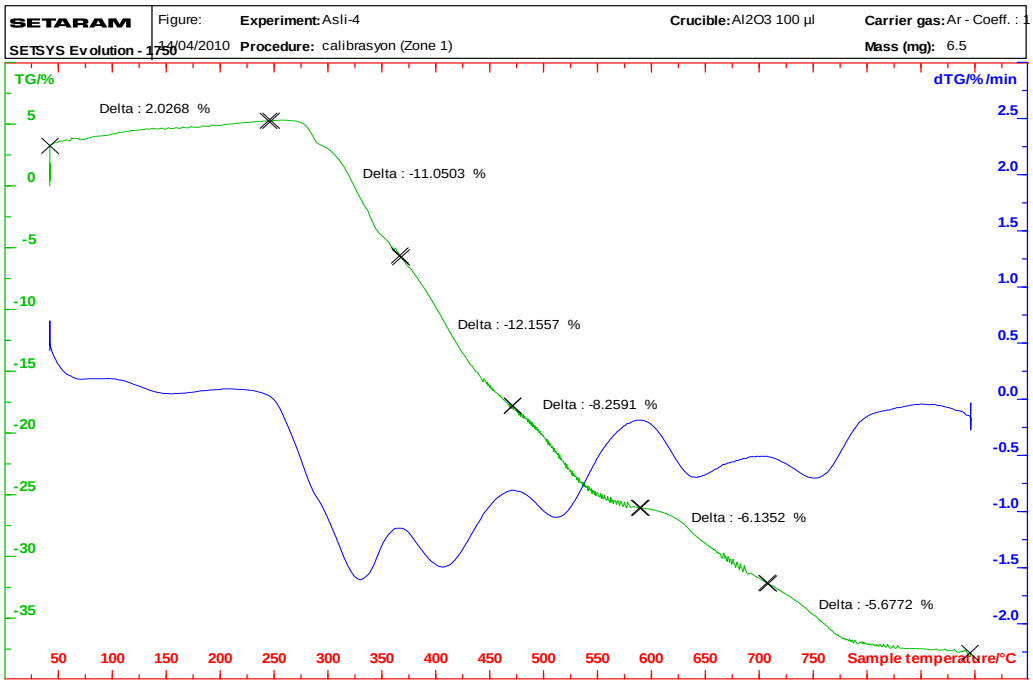


Spektrum 6. 71. L^5, [FeSalenL^5], [FeSalophL^5], [CrSalenL^5] ve [CrSalophL^5]' in 288 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).

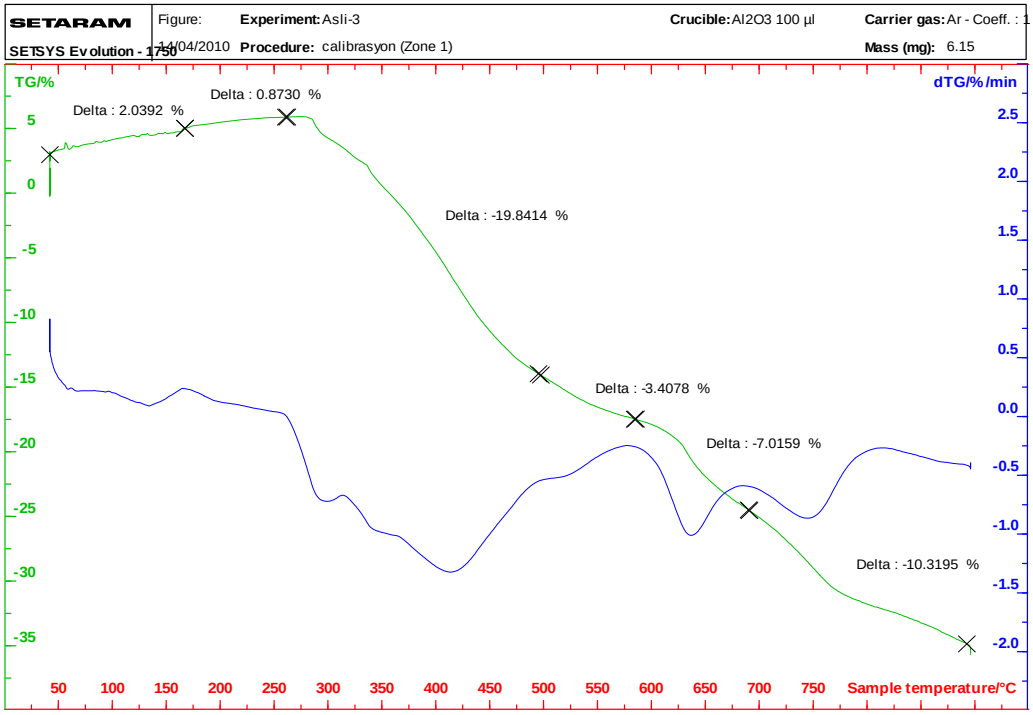


Spektrum 6. 72. L^1, L^2, L^3, L^4, L^5' in 300 nm' deki absorbanslarının karşılaştırılması (1 x 10^{-5} M).

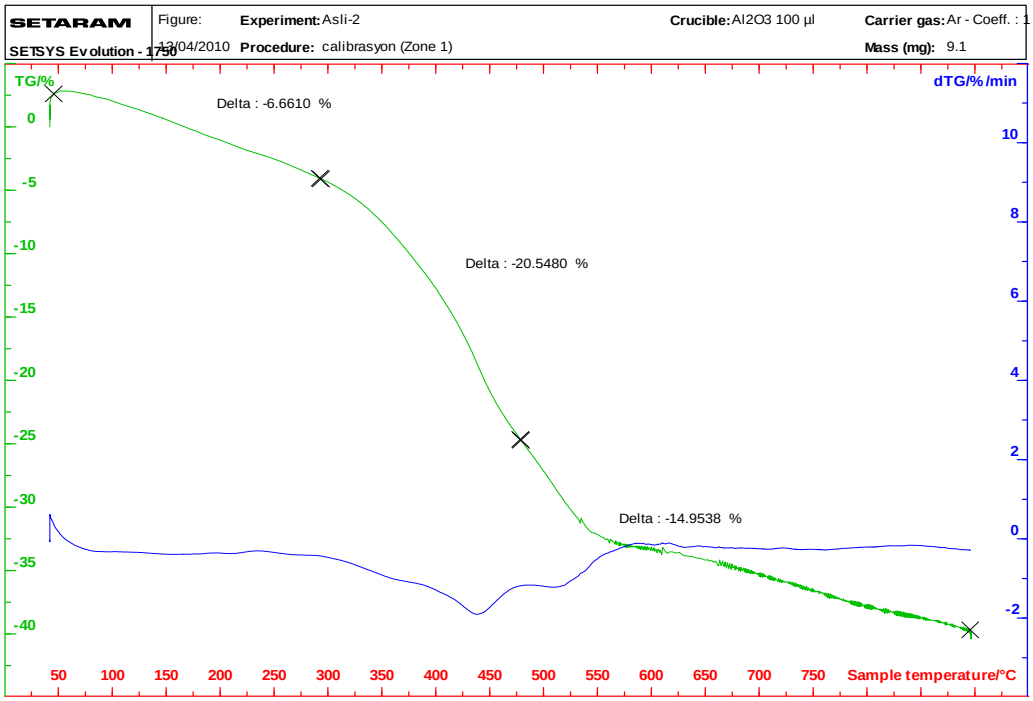
6.5. TG / DTA Diyagramları



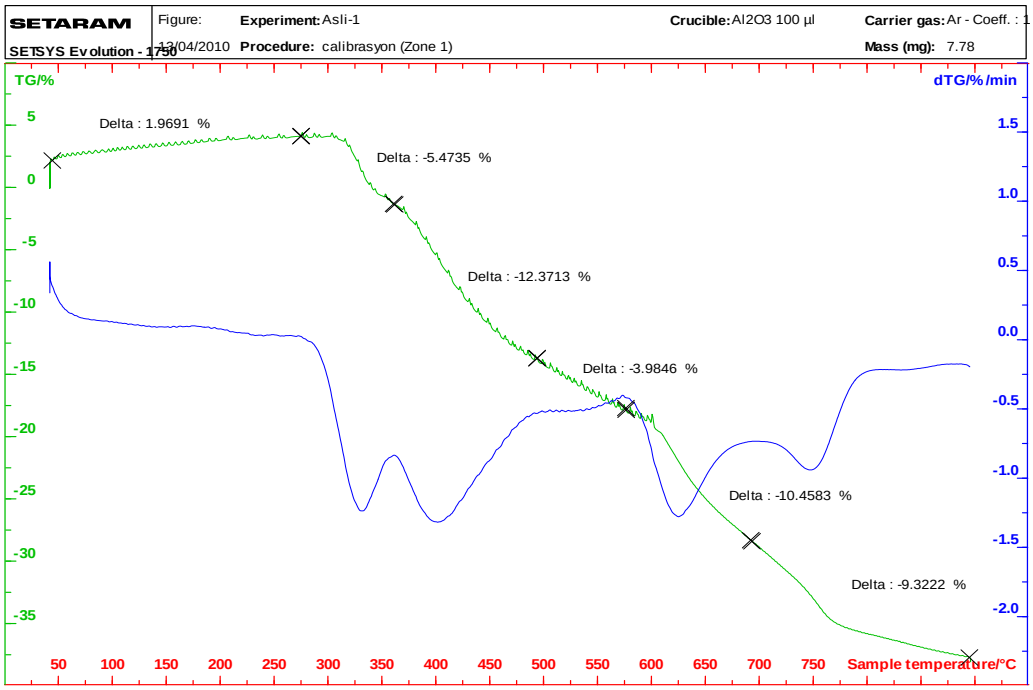
Diyagram 6. 1. [Fe (Saloph) L^3] kompleksinin TG / DTA diyagramı.



Diyagram 6. 2. [Fe (Saloph) L^4] kompleksinin TG / DTA diyagramı.



Diyagram 6. 3. [Cr (Salen) L^4] kompleksinin TG / DTA diyagramı.



Diyagram 6. 4. [Fe (Saloph) L^5] kompleksinin TG / DTA diyagramı.

6.4. Çizelgeler

Çizelge 6. 1. Floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları 4-(benzilidenamino) benzoik asit L^1, 4-(naft-2-ilmetilenamino)benzoik asit L^2, 4-(antrasen-9-ilmetilenamino) benzoik asit L^3, 4-(fenantren-9-ilmetilenamino) benzoik asit L^4 ve 4-(piren-1-ilmetilenamino) benzoik asit L^5 için ^{1}H-nmr spektrumundaki karakteristik kimyasal kayma değerleri.

	-HC=N- (ppm)	**Ar-CH (ppm)**
L_1	8.60 (s) (1H)	7.25-8.00 (m) (9H)
L_2	8.00 (s) (1H)	6.70-7.89 (m) (11H)
L_3	9.80 (s) (1H)	7.50-8.90 (m) (13H)
L_4	8.55 (s) (1H)	7.40-9.50 (m) (13H)
L_5	9.69 (s) (1H)	7.52-9.93 (m) (13H)

Çizelge 6. 2. Ligandların ve komplekslerin bazı karakteristik FT-IR verileri.

No	**Bileşikler**	**C=N$_{imin}$**	**C=O**	**COO$^-$**	**OH asit**	**ArCH**	**ArCH**	**C-C aromatik**	**C-H alifatik**
1	L^1	1677	-	1288	2875	3150	851	1449	2548
2	[Fe(Salen)L^1]	1631	1677	1291	-	3229	785	1444	2914
3	[Fe(Saloph)L^1]	1603	1578	1317	-	3339	757	1444	3015
4	[Cr(Salen)L^1]	1623	1681	1398	-	3322	760	1470	2676
5	[Cr(Saloph)L^1]	1598	1676	1385	-	3015	743	1398	2921
6	L^2	1684	-	1288	2920	3005	864	1448	2530
7	[Fe(Salen)L^2]	1624	1644	1286	-	3110	748	1464	2905
8	[Fe(Saloph)L^2]	1601	1635	1295	-	3053	749	1463	2914
9	[Cr(Salen)L^2]	1621	1684	1398	-	2919	740	1470	2498

Çizelge 6.2. devamı.

No	Bileşikler	C=N_{imin*}	C=O	COO^-	OH asit	ArCH	ArCH*	C-C aromatik	C-H alifatik
10	[Cr(Saloph)L^2]	1595	1682	1385	-	3055	740	1458	2500
11	L^3	1678	-	1285	3155	3245	876	1419	2533
12	[Fe(Salen)L^3]	1621	1637	1288	-	3147	869	1441	2934
13	[Fe(Saloph)L^3]	1581	1604	1313	-	3150	872	1461	2987
14	[Cr(Salen)L^3]	1623	1666	1338	-	3051	873	1443	2923
15	[Cr(Saloph)L^3]	1601	1666	1399	-	3000	847	1457	2929
16	L^4	1685	-	1291	3150	3240	854	1426	2551
17	[Fe(Salen)L^4]	1589	1631	1296	-	3227	863	1470	2864
18	[Fe(Saloph)L^4]	1581	1604	1313	-	3150	853	1461	2987
19	[Cr(Salen)L^4]	1597	1685	1291	-	3033	855	1476	2988
20	[Cr(Saloph)L^4]	1530	1595	1291	-	3064	859	1457	2801
21	L^5	1675	-	1291	3047	2807	840	1426	2538
22	[Fe(Salen)L^5]	1628	1644	1301	-	3025	851	1434	2907
23	[Fe(Saloph)L^5]	1576	1603	1305	-	3012	854	1459	2845
24	[Cr(Salen)L^5]	1624	1674	1315	-	3040	839	1414	2715
25	[Cr(Saloph)L^5]	1589	1623	1291	-	3048	848	1401	2912

Çizelge 6. 3. Ligandların ve komplekslerin bazı karakteristik özellikleri.

No	Bileşikler	Molekül Formülü	Renk	E. N. (B. N.) (°C)	μ (B. M.)
1	L^1	$C_{14}H_{11}NO_2$	Krem	205	-
2	[Fe(Salen)L^1]	$C_{30}H_{24}N_3O_4Fe$	Koyu Kırmızı	253	1.5
3	[Fe(Saloph)L^1]	$C_{34}H_{24}N_3O4Fe$	Açık Kahve	(272)	1.68
4	[Cr(Salen)L^1]	$C_{30}H_{24}N_3O_4Cr$	Koyu Yeşil	(288)	3.55
5	[Cr(Saloph)L^1]	$C_{34}H_{24}N_3O_4Cr$	Açık Yeşil	287	3.23
6	L^2	$C_{18}H_{13}NO_2$	Sarı	225	-
7	[Fe(Salen)L^2]	$C_{34}H_{26}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	268	1.69
8	[Fe(Saloph)L^2]	$C_{38}H_{26}N_3O_4Fe$	Koyu Kahve	(342)	1.70
9	[Cr(Salen)L^2]	$C_{34}H_{26}N_3O_4Cr$	Açık Yeşil	278	3.14
10	[Cr(Saloph)L^2]	$C_{38}H_{26}N_3O_4Fe$	Açık Yeşil	(291)	3.43
11	L^3	$C_{22}H_{15}NO_2$	Yeşil	253	-
12	[Fe(Salen)L^3]	$C_{38}H_{28}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	278	1.97
13	[Fe(Saloph)L^3]	$C_{42}H_{28}N_3O_4Fe$	Koyu Kahve	(301)	1.99
14	[Cr(Salen)L^3]	$C_{38}H_{28}N_3O_4Cr$	Koyu sarı	(325)	3.68
15	[Cr(Saloph)L^3]	$C_{42}H_{28}N_3O_4Cr$	Koyu Sarı	345	3.70

Çizelge 6.3. devamı.

No	Bileşikler	Molekül Formülü	Renk	E. N. (B. N.) (°C)	μ (B. M.)
16	L^4	$C_{22}H_{15}NO_2$	Krem	256	-
17	$[Fe(Salen)L^4]$	$C_{38}H_{28}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	255	1.97
18	$[Fe(Saloph)L^4]$	$C_{42}H_{28}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	(293)	1.86
19	$[Cr(Salen)L^4]$	$C_{38}H_{28}N_3O_4Cr$	Açık Yeşil	(334)	3.16
20	$[Cr(Saloph)L^4]$	$C_{42}H_{28}N_3O_4Cr$	Açık Yeşil	(399)	3.26
21	L^5	$C_{24}H_{15}NO_2$	Sarı	240	-
22	$[Fe(Salen)L^5]$	$C_{40}H_{28}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	(293)	1.84
23	$[Fe(Saloph)L^5]$	$C_{44}H_{28}N_3O_4Fe$	Açık Kahve	(290)	1.58
24	$[Cr(Salen)L^5]$	$C_{40}H_{28}N_3O_4Cr$	Koyu Sarı	(323)	3.59
25	$[Cr(Saloph)L^5]$	$C_{44}H_{28}N_3O_4Fe$	Koyu Sarı	(395)	3.68

Çizelge 6. 4. Ligandların ve komplekslerin maksimum uyarılma dalgaboyu, emisyon dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri.

No	Bileşikler	λ_{eks} (nm)	λ_{ems} (nm)	Floresans Şiddeti
1	L^1	242.71	351.22	867.72
2	$[Fe(Salen)L^1]$	242.71	342.81	336.62
3	$[Fe(Saloph)L^1]$	242.71	349.79	464.71
4	$[Cr(Salen)L^1]$	242.71	295.60	245.87
5	$[Cr(Saloph)L^1]$	242.71	295.60	236.49
6	L^2	227.55	297.65	306.82
7	$[Fe(Salen)L^2]$	227.55	300.20	264.46

Çizelge 6.4. devamı.

No	Bileşikler	λ_{eks} (nm)	λ_{ems} (nm)	Floresans Şiddeti
8	[Fe(Saloph)L^2]	227.55	300.20	232.14
9	[Cr(Salen)L^2]	227.55	297.13	359.69
10	[Cr(Saloph)L^2]	227.55	301.73	266.77
11	L^3	227.56	300.63	329.84
12	[Fe(Salen)L^3]	227.56	296.11	526.96
13	[Fe(Saloph)L^3]	227.56	299.69	294.60
14	[Cr(Salen)L^3]	227.56	298.1	367.90
15	[Cr(Saloph)L^3]	227.56	300.71	265.26
16	L^4	227.77	296.87	369.79
17	[Fe(Salen)L^4]	227.77	299.18	147.62
18	[Fe(Saloph)L^4]	227.77	299.18	175.81
19	[Cr(Salen)L^4]	227.77	300.71	150.62
20	[Cr(Saloph)L^4]	227.77	300.20	176.06
21	L^5	227.12	296.87	410.42
22	[Fe(Salen)L^5]	227.12	299.18	182.6
23	[Fe(Saloph)L^5]	227.12	300.20	177.69
24	[Cr(Salen)L^5]	227.12	298.67	189.59
25	[Cr(Saloph)L^5]	227.12	301.73	206.96

Çizelge 6. 5. Ligand ve komplekslerin UV-vis Spektrumları' ndaki maksimum absorbans değerleri.

No	Bileşikler	λ_{maks} (nm)	Absorbans (A)
1	L^1	206	3.3474
2	[Fe(Salen)L^1]	201	10.0
3	[Fe(Saloph)L^1]	201	10.0
4	[Cr(Salen)L^1]	200	1.4634
5	[Cr(Saloph)L^1]	200	1.8221
6	L^2	248	2.537
7	[Fe(Salen)L^2]	221	1.3493
8	[Fe(Saloph)L^2]	219	0.6474
9	[Cr(Salen)L^2]	222	0.9533
10	[Cr(Saloph)L^2]	221	1.8605
11	L^3	253	3.3119
12	[Fe(Salen)L^3]	254	1.0657
13	[Fe(Saloph)L^3]	250	1.0902
14	[Cr(Salen)L^3]	255	1.4216
15	[Cr(Saloph)L^3]	255	3.321
16	L^4	252	1.0836
17	[Fe(Salen)L^4]	250	0.5401
18	[Fe(Saloph)L^4]	254	1.5255
19	[Cr(Salen)L^4]	207	3.5425
20	[Cr(Saloph)L^4]	203	2.6077

Çizelge 6.5. devamı

No	Bileşikler	λ_{maks} (nm)	Absorbans (A)
21	L^5	241	0.2495l
22	[Fe(Salen)L^5]	232	1.4992
23	[Fe(Saloph)L^5]	287	1.3726
24	[Cr(Salen)L^5]	232	1.049
25	[Cr(Saloph)L^5]	201	2.4721

7. KAYNAKLAR

Abe, A. M. M., Helaja, J., Koskinen, A. M. P. 2006, *Org. Lett.*, 4537-4540.

Bahramian, B., Mirkhani, V., Moghadam, M. 2006, *Shahram Tangestaninejad Cat. Comm.* 7, 289–296.

Baleizao, C., Garcia, H. 2006, *Chem. Rev*., 106, 3987-4043.

Bernhardt, P. V., Moore, E. G., Mark, J. 2002, *Riley Inorganic Chem.*, 41, 3025-3031.

Boca, R. 1982, CRC Press, FL. Volume I: Edited by Roger E. Schirmer, Modern Methods of Pharmaceutical Analysis, 213-270.

Boğa, G. 2006, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Demas, J. N., Crosby, G. A. 1971, *J. Phys. Chem*., 75, 991–1024.

Fahnrich, K.A., Pravda, M., Guilbault, G.G. 2003, *Biosensors and Bioelectronics* 18, 73-82.

Gaballa, A. S., Asker, M. S., Barakat, A. S., Teleb, S. M., 2007, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 114–121.

Gembicky, M., Boca, R., Renz, F. 2000, *Inorganic Chem. Comm.* 3, 662–665.

Georgakilas, V., Tzitzios, V., Gournis, D., Petridis, D. 2005, *Chem. Mater.*, 17, No 7.

Hasanoğlu, E. 2009, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Jette, E., West, W. 1928, *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 121, 299-312.

Karabulut, F. 2007, MSc Thesis, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences.

Kim, S. J., Shin, C. K., Kim, G.J. 2004, *Tetrahedron Lett*., 45: 7429.

Koç, Z. E., Ucan H. I. 2008, *J. Macromolecular Science, Part A*, 45, 12, 1074-1079.

Koç Z. E., Ucan H. I., 2007, *Transition Metal Chem.*, 32, 597–602.

Koç, Z. E. 2006, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Kocyigit, O., Guler, E. 2009, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*, DOI 10.1007/s10847-009-9664-0.

Koçyiğit, Ö. 2009, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Kopel, P., Sindelar, Z., Klicka, R. 1998a, *Transition Met. Chem.*, 23, 139-142.

Kopel, P., Biler, M., Travnieek, Z., Nadvornik, M. 1998b, *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium*, Chemica 37.

Kumar, M., Babu, J. N., Bhalla, V. 2010, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 66, 139-145.

Liu, X., Qiu, L., Hong, L., Yan, W., Wang, R. 2009, *Tetrahedron: Asymmetry* 20, 616–620.

Maria, D. M. C., Silva, R., Gonçalves, J. M., Silva, A. L. R., Oliveira, P. C. F. C., Schröder, B., Silva, M. A. V. R. 2004, *J. Mol. Cat.* A, 224, 207-212.

Mirkhani, V., Tangestaninejad, S., Moghadamb, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Kargar, H. 2005, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 242, 251–255.

Öztürk, C. 2007, MSc Thesis, Hacettepe University, Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences.

Pfeifer. 1932, *Ann. Chem.*, 492, 81.

Pui, A. 2006, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chem.*, 36, 523–527.

Rathbone, D. L., Ali, A., Antonaki, P., Cheek, S. 2005, *Biosensors and Bioelectronics* 20, 2353–2363.

Rodriguez-Cordoba, W., Zugazagoitia, J. S., Collado-Fregoso, E., Peon, J. 2007, *J. Phys. Chem. A*, 111, 6241-6247.

Sessler, J. L., Melfi, P. J., Pantos, G. D. 2006, *Coordination Chem. Rev.*, 250, 816-843.

Shiraishi, Y., Tokitoh, Y., Hirai, T. 2006, *Org. Lett.*, 8, 3841-3844.

Silva, A. R., Figueiredo, J. L., Freire, C., Castro, B. 2004, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68, 83–89.

Smekal, Z., Sindelar Z., Klicka R. 1998, *Monatshefte für Chemie*, 129, 769-776.

Song, Y., Long, D., Cronin, L. 2007, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3900–3904.

Srinivasan, K., Michaud, P., Kochi, J. K. 1986, *J. Am. Chem. Soc*., 9, 108.

Suzuki, I., Ui, M., Yamauchi, A. 2006, *Analytical Sciences*, 22, 655-657.

Şener, T. L. 2006, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Tümer, M., Köksal, H., Sener, M. K., Serin, S. 1999, *Transition Metal Chem.*, 24, 414-420.

Uçan, Y. S. 2002, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Uysal, S., Koc, Z. E. 2010, *J. Hazardous Materials*, 175, 532–539.

Uysal, S., Ucan, H. I. 2009, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem,* 65:403–409.

Uysal, S., Ucan, H. I. 2009, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65:299–304.

Wang, Q., Weng, W., Caiz, J., Guo, G. 2006, *J. Coordination Chem.*, 59, 485–492.

Wang, Z., Chang, S. H., Kang, T. 2008, *J. Spectrochimica Acta*, Part A, 70, 313–317.

Xiao, W., Xiao, D. 2007, *Talanta,* 72, 1288–1292.

Yang, G. M., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Yan, S. P., Wang, G. 1998, *Transition Metal Chem.*, 23, 313-315.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Ankara’ da doğdum. İlk öğrenimimi 1995 yılında Ankara Çankaya İlkokulu' nda, orta öğrenimimi 2002 yılında Konya Meram Anadolu Lisesi' nde tamamladım. Lisans öğrenimim için 2002 yılında girdiğim Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi İngilizce Kimya Bölümü' nden 2007 yılında mezun oldum. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisans eğitimime başladım. 2008 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' na Araştırma Görevlisi olarak atandım. Aynı yıl LLP / Erasmus programıyla 5 ay süresince İngiltere Hull Üniversitesi' nde çalışmalarıma devam ettim. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda Araştırma Görevlisi olarak görevimi sürdürmekteyim. Evliyim.