

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Bİ-FONKSİYONEL SCHİFF BAZI LİGANDLARININ VE  
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU,  
KATALİTİK VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Büşra GENÇOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ**

**Şubat 2017**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bİ-FONKSİYONEL SCHİFF BAZI LİGANDLARININ VE  
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU,  
KATALİTİK VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

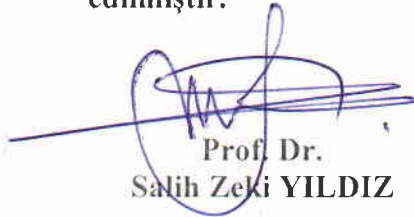
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra GENÇOĞLU

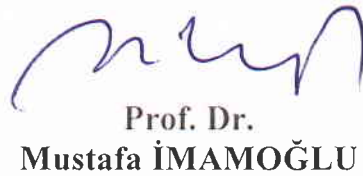
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

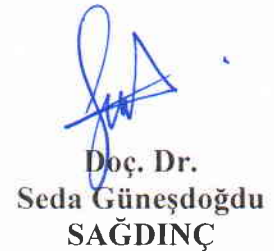
Bu tez 03/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
Salih Zeki YILDIZ

Jüri Başkanı

  
Prof. Dr.  
Mustafa İMAMOĞLU

Üye

  
Doç. Dr.  
Seda Güneşdoğdu  
SAĞDINÇ

Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Büşra GENÇOĞLU

03.02.2017

## TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle ve özveri ile yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalıştığımız süre içerisinde tecrübelerini benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvarda çalıştığımız süre içerisinde tüm bilgilerini benimle paylaşan, tecrübelerini benden esirgemeyen, tez çalışmalarımı her zaman takip eden ve bana karşı her zaman sabırlı davranan Pınar ŞEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında yardımının esirgemeyen Ertuğ YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Tez çalışma kapsamında finansal ve kimyasal malzeme desteğini sağlayan Hayat Kimya A.Ş.'ye teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana destek veren maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve özellikle annem Emine GENÇOĞLU'na en içten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Schiff Bazları .....	4
2.1.1. Schiff bazları sentezi.....	5
2.1.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	6
2.1.3. Schiff bazlarının metal kompleksleri genel özellikleri.....	7
2.1.4. Schiff bazlarının floresans özellikleri .....	8
2.2. Ağartma .....	10
2.2.1. Ağartma katalizörleri.....	12
2.3. Schiff Bazlarının Ağartma Katalizörleri.....	12
BÖLÜM 3.	
LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	15
3.1. Tez Çalışma Kapsamı.....	18

## BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOD.....	20
4.1. Materyal.....	20
4.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler .....	20
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	20
4.2. Metod.....	21
4.2.1. 3- tert-butil-2-hidroksi benzaldehit sentezi.....	21
4.2.2. 5,5- metilen bis (3-(tert-butil)-2-hidroksi benzaldehit sentezi.....	22
4.2.3. Makrosiklik Schiff bazı ligandının sentezi.....	23
4.2.4. Kompleks-1 sentezi.....	24
4.2.5. Kompleks-2 sentezi.....	25
4.2.6. Kompleks-3 sentezi.....	26
4.2.7. Kompleks-4 sentezi.....	27
4.3. X-Işını Kristal Yapı Belirlenmesi.....	27
4.4. Katalitik Aktivite Ölçümleri.....	28

## BÖLÜM 5.

BULGULAR VE TARTIŞMA .....	31
5.1. Makrosiklik Schiff Bazının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	31
5.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	34
5.3. Komplekslerin Elektronik Karakterizasyonu.....	42
5.3.1. Uv-Vis spektroskopisi.....	42
5.3.2. Floresans spektroskopisi.....	44
5.4. Kristalografik Çalışma.....	45
5.5. Kinetik Ölçüm Çalışmaları.....	47

## BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	58

EKLER.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ar	: Argon gazı
cm	: Santimetre
°C	: Santigrat derece (Celsius)
g	: Gram
$\mu\text{m}$	: Mikromolar
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
MS	: Kütle spektroskopisi
Uv-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
MSL	: Makrosiklik Schiff bazı ligandı
$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$	: Dietilentriamin bileşiği

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması.....	5
Şekil 2.2.	Salen bileşiği metal kompleksi.....	6
Şekil 2.3.	Metal-salen kompleksi.....	7
Şekil 2.4.	HL ligantın yapısı ve önerilen $Zn^{+2}$ kompleksin bağlanma şekli...	9
Şekil 2.5.	Çinko kompleksin floresans spektrum ölçüm grafiği ve UV ışık altındaki görünüşleri.....	9
Şekil 2.6.	Çinko kompleksinin diğer metal iyonları ile etkileşimi.....	10
Şekil 2.7.	Sodyum hipoklorit.....	11
Şekil 2.8.	Perasit oluşumu.....	11
Şekil 2.9.	TAED yapısı.....	12
Şekil 2.10.	Ağartma katalizörü olarak Mn-terpiridin kompleks.....	13
Şekil 2.11.	Ağartma katalizörü olarak kullanılan ligandlar.....	14
Şekil 3.1	Babu Varghes ve arkadaşlarının dialdehid sentezi.....	15
Şekil 3.2	Mark J. MacLachlan ve arkadaşlarının makrosiklik bileşik eldesi.....	16
Şekil 3.3.	Yoshio Hisaeda ve arkadaşlarının çift çekirdekli makosiklik kompleks sentezi.....	16
Şekil 3.4.	Kamalaksha Nag ve arkadaşlarının makrosiklik kompleks sentezi.....	17
Şekil 3.5.	Dimerik kiral Mn(III) Schiff bazı kompleksi.....	17
Şekil 3.6.	Poli-salen-Mn(III) kompleksi.....	18
Şekil 4.1.	Online spektrofotometrik ağartma kinetiği ölçüm sistemi.....	29
Şekil 4.2.	Morinin ağartma prosesi.....	30
Şekil 5.1.	Ortep-3 şekli. Elipsler %30 olasılık seviyesinde çizilir ve H atomları rastgele yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilir.....	46
Şekil 5.2.	Bileşiğinin görünümü.....	46

Şekil 5.3.	Morinin bozunma ürünleri.....	48
Şekil 5.4.	Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (a) tampon 10,5'deki TAED, (a') deterjan baz çözeltisindeki.....	49
Şekil 5.5.	Ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi; (b) tampon 10,5'deki Katalizörsüz, (b') deterjan baz çözeltisindeki katalizörsüz.....	49
Şekil 5.6.	Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (c) tampon 10,5'deki katalizör 1, (c') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-1.....	50
Şekil 5.7.	Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (d) tampon 10,5'deki katalizör-2, (d') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-2.....	51
Şekil 5.8.	Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (d) tampon 10,5'deki katalizör-3, (d') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-3.....	51
Şekil 5.9.	Kompleks-1'in tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği.....	52
Şekil 5.10.	Kompleks-2'nin tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği.....	53
Şekil 5.11.	Kompleks-3'ün tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği.....	54
Şekil 5.12.	Kompleks-1, kompleks-2 ve kompleks-3'ün tampon 10,5'deki 5 dakikalık periyotlarda % ağartma değerleri.....	55
Şekil 5.13.	Kompleks-1, kompleks-2 ve kompleks-3'ün deterjan baz çözeltisinde 5 dakikalık periyotlarda % ağartma değerleri.....	55

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehit) .....	28
Tablo 5.1.	Ligantın kütle yorumu .....	32
Tablo 5.2.	Kompleks-1'in kütle spektrumu yorumu .....	34
Tablo 5.3.	Kompleks-2'nin kütle yorumu .....	37
Tablo 5.4.	Kompleks-3'ün kütle yorumu .....	39
Tablo 5.5.	Kompleks-4'ün kütle yorumu .....	41
Tablo 5.6.	Tablo 5.6. Komplekslerin manyetik ve UV sonuçları .....	43
Tablo 5.7.	DMF'de alınan floresans spektrum dalgaboyları .....	45
Tablo 5.8.	DMSO'da alınan floresan spektrum dalgaboyları .....	45
Tablo 5.9.	Hidrojen bağ geometrisi (Å) .....	46
Tablo 5.10.	Seçilen geometrik parametreleri (Å) .....	47

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, sentez, Schiff bazı metal kompleksi, ağartma katalizörü, floresans özellik.

Bu çalışmada makrosiklik Schiff bazı sentezi gerçekleştirildi. Bu ligandın ilgili geçiş metali kompleksleri 1. sıra geçiş metal tuzlarıyla etanolik çözeltiler içinde sentezlendi. Komplekslerin hazırlanmasında  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{ZnCl}_2$  tuzları kullanıldı.

Hazırlanan makrosiklik Schiff bazının karakterizasyonu  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, elemental analiz, UV-Vis. ve MS spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirildi. Hazırlanan  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  komplekslerinin karakterizasyonları da ise FT-IR, Elemental Analiz, UV-Vis, Floresans spektroskopi ve MS spektroskopi metotları kullanıldı.

Oksidasyon reaksiyonları, doğal kırmızı meyvelerin boyasını karakterize eden üzere poli hidroksi fenolik boya olarak Morin kullanılarak online-spektroskopik metod ile gerçekleştirildi. Ölçümler pH 10.5'de tampon çözeltisi ve deterjan baz çözeltisi ortamında  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidantı eşliğinde hazırlanan katalizör örnekleri ile yapıldı. Katalizör olarak sentezlenen Schiff bazı kompleksleri kullanıldı. Ağartma potansiyelinin ölçülmesinde UV-Vis spektrumlarında Morinin 411 nm'deki maksimum absorbansının zamanla azalması gözlemlendi. Sonuçlar % ağartma değerleri olarak zamana karşı grafiğe geçirildi ve değerlendirildi.

Yapılan çalışmalarda bi-metalik (bi-nükleer, iki çekirdekli) Schiff bazı içeren makrosiklik yapıli oksidasyon katalizörleri hazırlandı. Hazırlanan bu katalizörler yüksek ağartma etkinliği gösterdi. Bu katalizörler ağartma katalizörleri olarak aday katalizör olmaktadır.

Sentezlenen katalizörlerin DMSO ve DMF' de  $1 \times 10^{-5}$  M'de konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin floresans spektroskopisinde floresans karakterleri ölçüldü. Uyarma ve emisyon spektrumlarının yoğunluğa karşı dalgaboyu grafikleri çizildi. Elde edilen spektrumlardan Stokes kayması belirlendi.  $\text{Zn}^{+2}$  iyonların her iki çözeltide emisyon verimini artırdığı gözlemlenirken, diğer paramanyetik metal iyonlarını ise floresans quantum verimini söndürdüğü gözlemlendi.



# INVESTIGATION OF PREPARATION, CHARACTERIZATION, CATALYTIC AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF BI-FUNCTIONAL SCHIFF BASE LIGANDS AND COMPLEXES

## SUMMARY

Keywords: Schiff bases, Schiff metal complexes, bleaching catalyst, fluorescence property.

In this study, Schiff base type ligand was synthesized. The metal complexes were synthesized from the prepared ligand in ethanol by using related transition metal salts, such as  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$ .

Synthesized Schiff base ligand was characterized by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, Elemental Analysis, Uv-Vis and MS spectroscopy techniques. The prepared  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  complexes were also characterized by FT-IR, Elemental Analysis, Uv-Vis, fluorescence spectroscopy and MS spectroscopy methods.

Oxidation reactions were carried out by online spectroscopic methods using Morin as natural polyhydroxy phenolic dye to characterize the natural red fruits' dye. Measurements were carried out for the samples prepared as the catalyst in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at a buffer solution and detergent base solution formed in the of 10.5 pH. The prepared Schiff base complexes were used as the catalysts. The measumerement of bleaching kinetics on UV- Vis. It was observed that the maximum absorbance of morinin at 411 nm decreased with time. The results were plotted against time as percent bleaching values.

During the studies, macrocyclic oxidation catalysts, containing bi-metallic (bi-nuclear, bi nuclear) Schiff base, were prepared. The prepared catalysts showed high bleaching activity. These catalysts are candidate catalysts the bleach catalysts.

Solutions of the synthesized catalysts were prepared at  $1 \times 10^{-5}$  M concentrations in DMSO and DMF. The fluorescence properties of these solutions were measured by fluorescence spectroscopy. Wavelet graps were plotted against the intensity of the excitation and emission spectra. Stokes shift was determined from the obtained spectra. It was observed that  $\text{Zn}^{+2}$  ions increased the emission efficiency in both solutions while other paramagnetic metal ions attenuated the fluorescence quantum yield.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Literatürlerde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip Schiff bazları ligand olarak elde edilmiş ve bu Schiff bazları ile metal komplekslerinin yapıları detaylı olarak incelenmiştir. [1]. Schiff bazları ve onların metal kompleksleri üzerine uzun zamandır bir çok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalar sonucu elde edilen kompleks bileşiklerin, genellikle endüstriyel, farmakolojik ve biyolojik öneme sahip oldukları tespit edilmiştir [2]. Bu denli geniş bir uygulama alanına sahip olması, Schiff bazları ve onların metal komplekslerini çok değerli ve üzerinde yapılan çalışılmaların halen devam ettiği bir alan haline getirmektedir [3]. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde ve özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [4]. İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur [5]. Son yıllarda Schiff bazlarının metal katalizörleri oksidasyon katalizörü olarak kullanılmakta ve özellikle ağartma uygulamaları açısından tekstil ve deterjan endüstrisinde hızla önem kazanmaktadır.

Ağartma, çeşitli substuratların rengini kaldırmak veya beyazlatmak için aktif moleküllerin kullanıldığı, kumaş yüzeyinde veya çözeltide gerçekleşen, oksidasyon reaksiyonu içeren prosestir. Ağartma işleminde ana amaç tekstil elyafın yıpranmadan veya zarar görmeden lekelerin çıkarılması ve çamaşırın beyazlatılmasıdır. Bu amaçla ağartma işlemlerinin düşük sıcaklıklarda yapılması özellikle sentetik ipliklerinin geliştirilmesinden sonra teknikte aranan özellikler haline gelmiştir.

İlaveten gelişen hayat şartlarında yeni yapılan ev tipi çamaşır makinelerinde düşük sıcaklıkta yıkama özelliğine sahip az su kullanan ve kısa süreli yıkama programlarına

sahip özellikler ön plana çıkmaktadır. Bu gelişmeler paralelinde özellikle kullanılan deterjanlar için de düşük sıcaklıklarda ağartma yapabilen formülasyonlar geliştirilmektedir. Kullanılan ağartıcı kimyasalların düşük sıcaklıklarda aktivite göstermesi için genellikle aktivatörler önerilmektedir. Bu aktivatörler, hidrojen peroksit bazlı ağartıcıların etkinlik sıcaklıklarını 90°C'lerden 40°C'lerin altına düşürmeyi başarmışlardır. Ancak bunun için en azından %1-5 oranında kullanılmaları ve belli bir yıkama periyodunun geçmesi gerekmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı metal komplekslerinin söz konusu aktivatörler gibi davrandıkları tespit edilmiştir. Maliyet etkisi düşünüldüğünde, ağartıcı katalizörleri kullanım oranları ve etki süreleri değerlendirildiğinde, ağartıcı aktivatörlerine ilginç bir alternatif oluştururlar. Ağartıcı aktivatörleri bir perasit vasıtasıyla aktif oksijeni peroksitten lekelere transfer eden oksijen transfer ajanları olarak düşünülebilirler. Genelde her bir mol aktivatör başına iki ekivalent aktif oksijenden daha fazlası transfer edilemez. Bu yüzden bu aktivatörlerin kullanım oranı yaklaşık %5 civarlarına ulaşmaktadır. Bir katalitik oksijen transfer ajanının çok daha düşük oranlarda aynı etkiyi göstermesi, böylece maliyet açısından fiyat düşürücü etki oluşturması mümkündür. Bunlar yeni nesil olarak öne sürülen ağartıcı katalizörleri sayesinde mümkündür. Bu özellik modern konsantre deterjan formülleri açısından da önemlidir.

Ağartıcı katalizörleri yeni değildir. İlk katalizörler Co, Mn ve Fe'nin serbest metal iyonlarıdır. Fakat kompleksleşmemiş serbest metal iyonlarının varlığı hidrojen peroksidin verimsiz bir şekilde bozunmasına yol açar. Ayrıca, metal tuzlarının direk kullanımda yüksek aktiviteden dolayı karşılaşılan boya ve kumaşın zarar görmesi ve alkali ortamlarda metal tuzlarının kumaş üzerine çökmesi gibi dezavantajları bertaraf etmek için metal komplekslerinin kullanımı önerilmiştir [6, 7]. 1980 yıllarda bazı metal tuzları, yeni nesil "peroksit katalizörleri" olarak önerilmiş ve ticarileştirilmeye çalışılmıştır. Düşük oranlarda kullanımlarında dahi (%0,01-0,1) yüksek aktivitelerin yakalanmış olması konu ile ilgili çalışmaları ilginç hale getirmiştir. Bu konuda son on yıl içerisinde alınmış önemli sayıda patent mevcuttur. Patentlerde çamaşır-deterjanı formülasyonlarında kullanılmaya yönelik katalizör çalışmaları yanında yeni

nesil bulaşık makinesi deterjan formülasyonlarına uyumlu katalizör örnekleri de göze çarpmaktadır. Özellikle makrosiklik yapılı amin ligandları, salen tipinde Schiff bazı ligandları ve polipridin yapısındaki terpiridin ligandlarının metal kompleksleri öne çıkan uygulamalardır. Bu yapılarda metal olarak daha çok Mn(III), Fe(III) ve Co(III) iyonları kullanılmıştır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar özellikle azot içeren heterosiklik bileşiklerin oluşturduğu ligandların, sulu çözeltilerde yüksek kompleks oluşum sabitine sahip olduklarından ve geçiş metalleri ile oluşturdukları oksidasyon katalizörlerinin stabilite ve aktivite bakımından öne çıkan örnekleri oluştururlar [8].

Schiff bazları metal için seçici kenetleme özellikleri nedeniyle iyi ligandlar olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı Schiff bazlı floresans probalar geliştirilmiştir [9, 10]. Schiff bazlarında bulunan C=N izomerizasyonuna bağlı olarak floresans emisyonunda zayıflama gözlemlenebilir. Ancak bu gruplara metal iyonları katılarak izomerizasyon durdurulur ve bundan sonra floresans emisyonu yüksek yoğunlukta elde edilebilir [11]. Son yıllarda yüksek seçicilik, hassasiyet, çok yönlülük ve basit kullanımları bakımından Schiff bazı komplekslerinin floresans kemosensörlerin elde edilmesinde kullanıldıkları görülmektedir. Bu sensörler sadece çevresel izlemede değil aynı zamanda da metal iyonlarını tespit etmek için amacıyla da kullanılabilir duruma getirilmişlerdir [12, 13].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmiştir [14]. Elde edilen bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [15]. Bu koordinasyon bileşikleri açısından önemli bir olaydır. Çünkü bu bileşikler sentezlenmeden önce bilim adamları  $-NH_2$ ,  $C_2O_4^{2-}$  ve  $CN^-$  gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar.

Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri geniş çaplı bir şekilde incelenmiştir. Schiff Bazlarının sentezi aminotiyoller, o-aminofenoller,  $\alpha$ -amino asitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir [16].

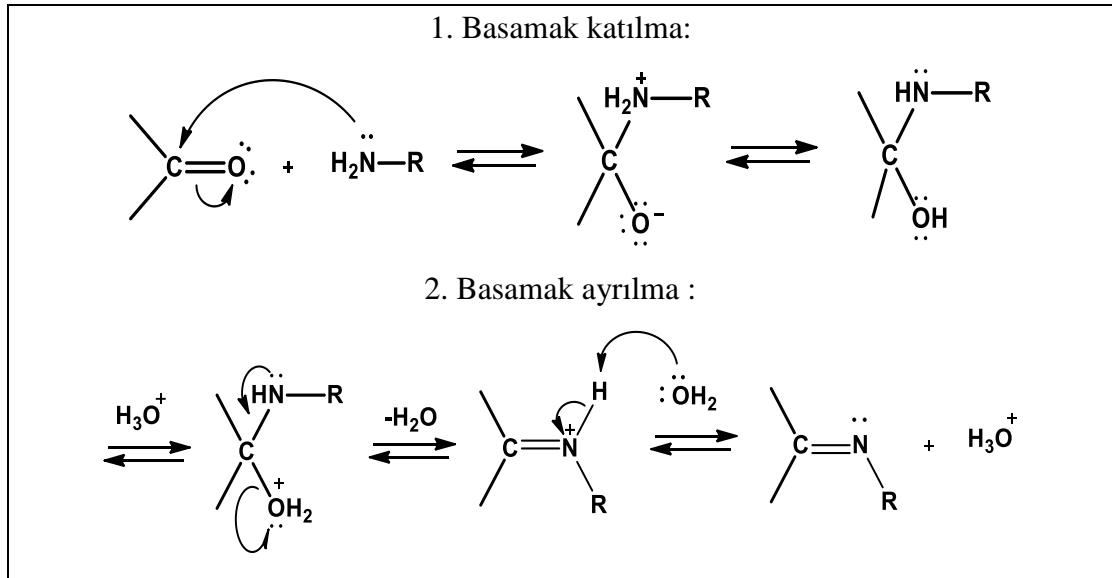
Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı ( $>C=N-$ ) olarak da bilinmektedir. Schiff bazlarının kararlı olan 4, 5 veya 6 halkalı kompleksleri, ligandların koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron verebilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [17]. Schiff bazlarının gösterimi  $RCH=NR_1$  genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde yer alan R ve  $R_1$  alkil veya aril sübstitüentleridir.

Aldehitlerin primer aminlerle birlikte reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Fakat azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans oluşması sebebiyle

kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler ise daha da kararlı hale gelirler [18].

### 2.1.1. Schiff bazları sentezi

Schiff bazlarının sentezi karbonil bileşiklerin primer aminlerin tepkimesinden elde edilir. Schiff bazlarının sentezi iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonu meydana gelir. Bu kondenzasyon sonucu bir karbinolamin ara bileşiği oluşur. Basamağın ikinci kısmında ise ara bileşiğin dehidratasyonu sonucu Schiff bazı oluşur.



Şekil 2.1. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması

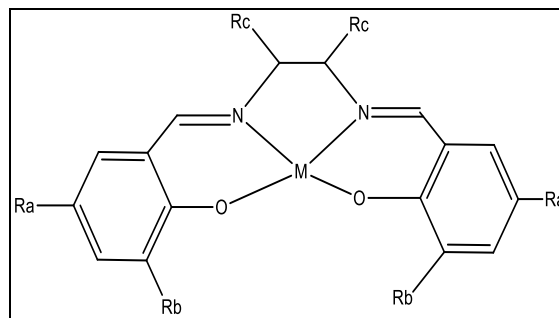
Schiff bazları amonyak ile elde edilebilir. Ancak elde edilen bu Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilmektedirler. Bunun yerine ise birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir ve bu imin oluşumu pH'a bağlıdır.

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönleneşinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve bu Schiff bazlarından sentezlenen metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Fakat orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. En uygun reaksiyon pH'nın 3-4 civarı olması gerekmektedir [19].

### 2.1.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle birlikte oluşturdukları komplekslerdir. C=N grubun bir diğer özelliği ise metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubu bulunmalıdır. Bu da genelde bir hidroksil grubudur. Bunun sebebi ise metal atomu ile birlikte beş veya altılı şelat halkası meydana getirebilmesidir. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks oluşabilecek bir şekilde bir araya getirirler [20].

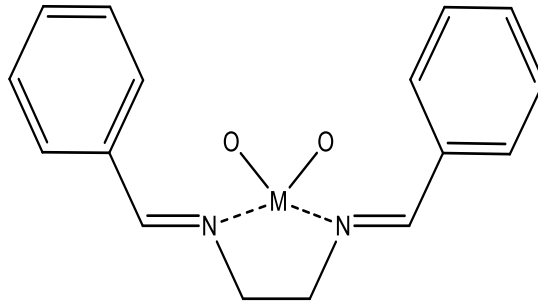


Şekil 2.2. Salen bileşiği metal kompleksi

Koordinasyon bileşiklerindeki sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir ve bu konu ile ilgilenip ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olmuşlardır. Elde edilen bu renkli maddeler boya endüstrisinde ve de özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmıştır ve günümüzde kullanılmaktadır. Schiff bazı

komplekslerinin bir diğere özellikleri ise anti kanser aktivitesi göstermesi ve bu özelliğinden dolayı da tıp dünyasındaki önemli bir yer almasıdır [21].

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [22].



Şekil 2.3. Metal-salen kompleksi

### 2.1.3. Schiff bazlarının metal komplekslerinin genel özellikleri

Ligandlar; merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazları olarak tanımlanırlar. İmin bağında bulunan azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurur ve bundan dolayı elektron verici bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak bilinen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ sayesinde bağlanmış olduğu azometin sistemi de  $\pi$  orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi oluşturulabilirler. Oluşan bu durumda azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\delta$  donör hem de  $\pi$  donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Gösterdiği bu özellik Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için diğere önemli faktör; molekülde buluna hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece, beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu



kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [23]. Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [24].

Potansiyometrik incelenmeler Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Leussing ve arkadaşlarının inceledikleri çalışmalar Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu göstermektedir [25]. Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabiliyorlarsa, bu yapılar metal iyonuyla birlikte kararlı bileşik yapabilmektedirler [26].

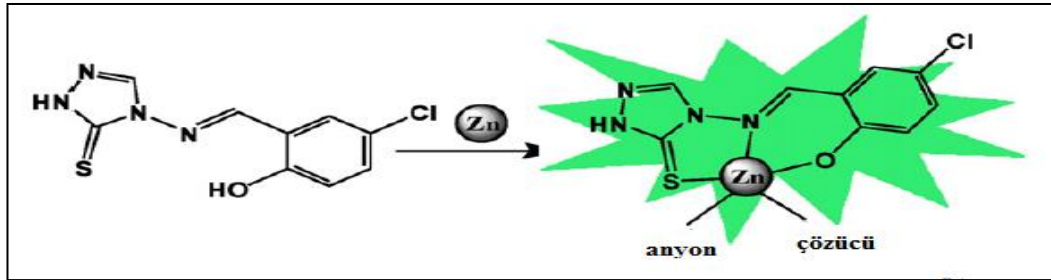
Kompleks bileşiklerinin özellikleri diğer bilgilerde de söylenildiği gibi kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [27].

#### **2.1.4. Schiff bazlarının floresans özellikleri**

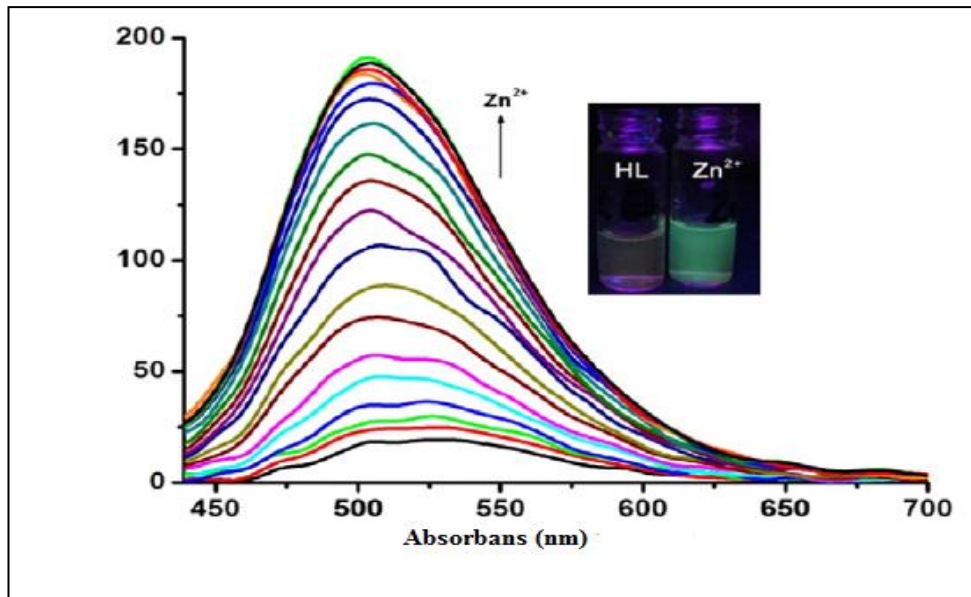
Son yıllarda, artan çevre atıkları sebebiyle toksik ağır metal iyonları  $Hg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  gibi insan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedir [28-32]. Bu nedenle, bu ağır metal iyonlarını hızlı ve etkili bir şekilde tanıyan ve bu iyonlarının tayini büyük bir önem taşımaktadır. Bu bağlamda Schiff baz tipi floresans sensörler ve geçiş metal kompleksleri, analitik ve farmakolojik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [33-45]. Schiff bazları ve bu ligandların metal iyonlarının içeriğini ve metal iyonlarının kantitatif analizini tanımlamak için kullanılabilir. Schiff bazlarının sentezinin kolay ve ucuz olması sebebiyle bu alanda yapılan çalışmaları güçlendirmektedir.

Özellikle Schiff bazlarının  $Zn^{+2}$  metal kompleksleri önemli yer almaktadır. Çinko, önemli bir yaşam elemanı olarak, demirden sonra insan vücudundaki en bol bulunan ikinci metal iyonudur [46, 47]. Zn iyonu biyolojik süreçlerin çok önemli fonksiyonlarını gerçekleştirmek için bir potansiyele sahiptir [48-50]. Zn tespit etmek için, voltametri, atomik absorpsiyon emisyon spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi ve floresans spektrometresi gibi yöntemler geliştirilmiştir [51-56].

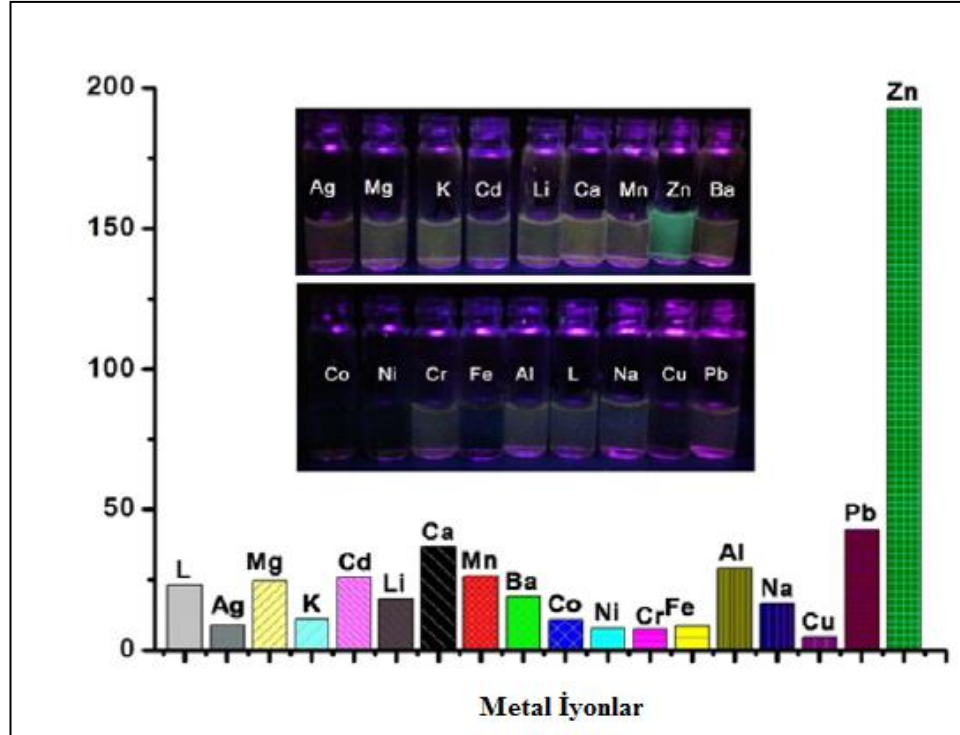
Literatür çalışmalarına bakıldığında Schiff bazlarının çinko komplekslerinin ağır metal iyon tayininde floresans prob olarak kullanıldığı görülmektedir. Liping Lu ve arkadaşlarının 2015 yılında yapmış olduğu çalışma örnek olarak gösterilebilmektedir [57].



Şekil 2.4. HL ligandın yapısı ve önerilen  $Zn^{2+}$  kompleksin bağlanma şekli [57].



Şekil 2.5. Çinko kompleksin floresans spektrum ölçüm grafiği ve UV ışık altındaki görünüşleri [57].



Şekil 2.6. Ligantın diğer metallerle olan etkileşimi [57]

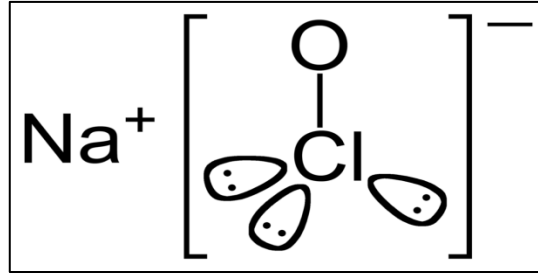
Bunlar arasında, kolay ve düşük maliyette yapılması sebebiyle floresans sensör yöntemi yer almaktadır [58]. Schiff bazlarının  $Zn^{+2}$  ile yapılan metal kompleksleri iyi derece floresans özellik göstermektedir. Yapılan çalışmalar da  $Zn^{+2}$  ile ağır metal tayininde kullanıldığında floresans kuantumunu azaltmakta ya da artırmaktadır.

## 2.2. Ağartma

Ağartma, kimyasal oksidasyon yoluyla çeşitli substuratların rengini gidererek beyazlatmak veya organik maddedeki bazı bağların kırılması ve böylece daha çok suda çözünür ve daha kolay uzaklaştırılabilir küçük moleküllerin oluşmasının sağlanması için aktif moleküllerin kullanıldığı prosestir.

Ağartıcılar temelde iki gruba ayrılırlar:

- Klor bazlı ağartıcılar (örn. Sodyum hipoklorit, sodyum klorit)
- Oksijen bazlı ağartıcılar (örn. hidrojen peroksit veya serbest olarak peroksit içeren solüsyonlar, sodyum perborat, sodyum perkarbonat).

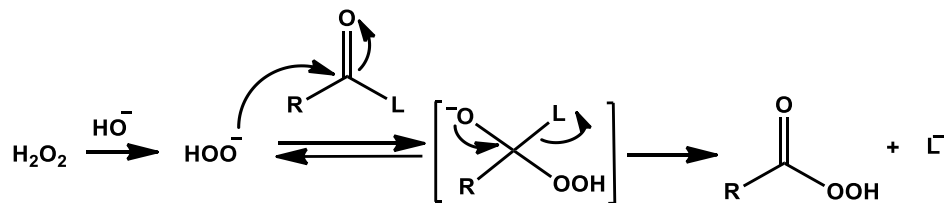


Şekil 2.7. Sodyum hipoklorit

Hızlı ve etkin  $H_2O_2$  ağartması geleneksel olarak alkali şartlar altında (pH 10,5-12) kaynama sıcaklığına yakın bir noktada gerçekleşir. Bu olay çok enerji harcanmasına ve liflerin zarar görmesine neden olur. İlave olarak ağartma prosesinin sonunda ağartma solüsyonunun nötralleştirilmesi ve kumaşın yıkanması önemlidir. Bunun için çok miktarda yıkama suyuna ihtiyaç duyulur. Enerji ve su tüketimi azalması tekstil endüstrisi açısından giderek önem kazanmaktadır. Bu açıdan iki yönlü olarak diğer ipliklerin ve pamuğun ağartılması için eko-uyumlu yöntemlerin geliştirilmesi düşük sıcaklık, nötrale yakın pH, kısa uygulama süresi ve düşük kimyasal derişim oldukça arzu edilen bir durumdur [59].

Özellikle soğuk peroksit işlemleri yüksek enerji tüketimi ve elyaf zararı açısından bu tür problemleri gidermiş olmakla birlikte konsantre peroksit bazlı solüsyonlar içeren ve 24 saati bulan uzun işlem süreleri gerektirir. Daha kısa sürede daha etkili beyazlatma için bu boşluğu ağartıcı aktivatörlerinin giderebileceği önerilmiştir [60].

Ağartma aktivatörleri perasit yapısında olup, hidrojen peroksitli sulu çözeltilerde, reaksiyona girerek aynı anda söz konusu perasit yapısını oluştururlar (Şekil 2.5.) [61, 62].

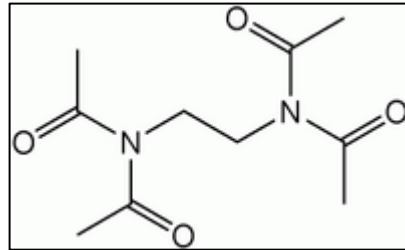


Şekil 2.8. Perasit oluşumu.

Oluşan perasitler, kinetik olarak daha güçlü ağartıcı türlerdir ve ağartma işlemlerinin düşük sıcaklıkta uygulanması gibi daha ılımlı şartlarda gerçekleştirilmesine imkan verirler. Ağartıcı aktivatörleri esasen evsel ve endüstriyel çamaşır deterjanları için geliştirilmişlerdir [63, 64].

### 2.2.1. Ağartma katalizörleri

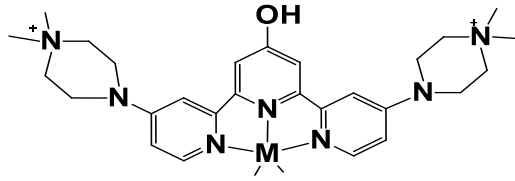
Ağartma prosesinde, ağartma aktivatörü kullanımına alternatif olarak iki farklı tip uygulamasıyla (boya transferini engelleme ve leke beyazlatma) oksidasyon katalizörlerinin kullanımı önerilmiştir.  $H_2O_2$  oksidasyonundan sonra, bazik sulu ortamda daha kolaylıkla peroksit oluşturabilen sodyum perborat kullanımı geliştirilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda etkinlik sağlanabilmek için TAED gibi ağartıcı aktivatörlerinin kullanımı yıkama sıcaklığı  $40^\circ C$ 'ye düşürülmüş olmakla birlikte, oksidasyon katalizörleri olarak koordinasyon bileşiklerinin ağartma işlemi kromoforların yıkımı esasına dayandığından, kullanımları ile daha düşük sıcaklıklarda etkin ağartma sağlanacağı gösterilmiştir [65].



Şekil 2.9. TAED yapısı

### 2.3. Schiff Bazlarının Ağartma Katalizörleri

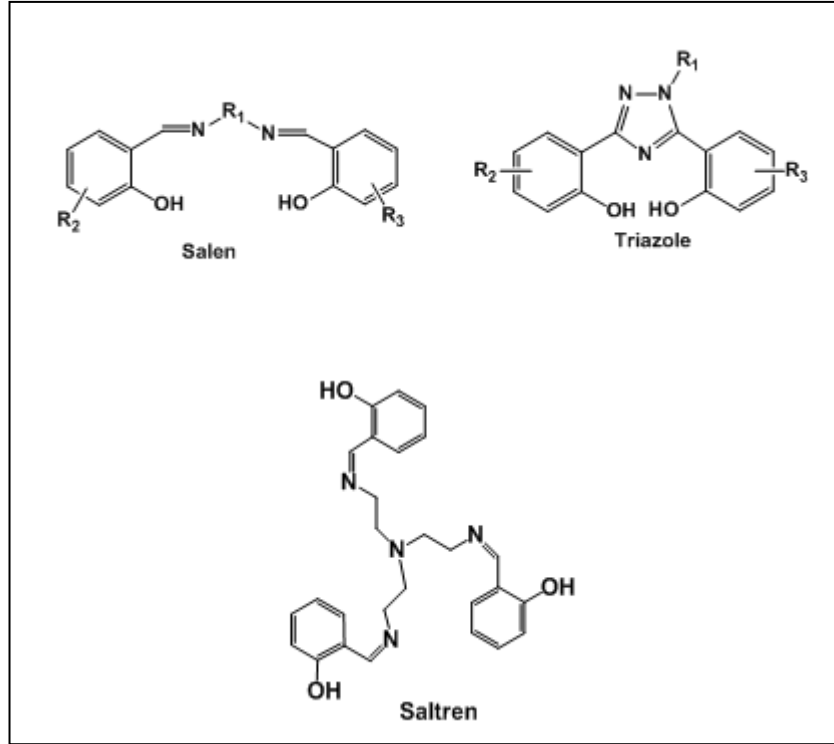
Azot içeren heterosiklik bileşikler yüksek kompleks oluşum sabitine sahip olmaları ve geçiş metalleri ile oluşturdukları oksidasyon katalizörlerinin yüksek kararlılık ve aktivite göstermelerinden dolayı tercih edilmişlerdir. Özellikle makro siklik yapılı amin ligandları, salen tipinde Schiff bazı ligandları ve polipridin yapısındaki terpiridin ligandlarının metal kompleksleri öne çıkan uygulamalardır Bu yapılarda metal olarak daha en çok Mn, Fe ve Co iyonları kullanılmıştır [66].



Şekil 2.10. Ağartma katalizörü olarak Mn-terpiridin kompleksi

Bir katalitik oksijen transfer ajanının çok daha düşük oranlarda aynı etkiyi göstermesi, böylece maliyet açısından fiyat düşürücü etki oluşturması mümkündür. Bunlar yeni nesil olarak öne sürülen ağartıcı katalizörleri sayesinde mümkündür. Bu özellik modern konsantre formüller açısından önemlidir. Ağartıcı katalizörleri yeni değildir. İlk katalizörler Co, Mn ve Fe'in serbest metal iyonlarıdır [67, 68]. Fakat kompleksleşmemiş metal iyonlarının varlığı hidrojen peroksidin verimsiz bir şekilde bozunmasına yol açar. Bu yüzden metal iyonları önceleri standart şelat oluşturucularla birleştirilerek formüle edilmeye çalışılmıştır Daha sonraları dipiridil gibi ligand sistemleri ile kompleks haline getirilmişlerdir. Metaller ve metal kompleksleri stabiliteyi artırmak ve boya hasarlarını azaltmak için desteklenmişlerdir [69, 70].

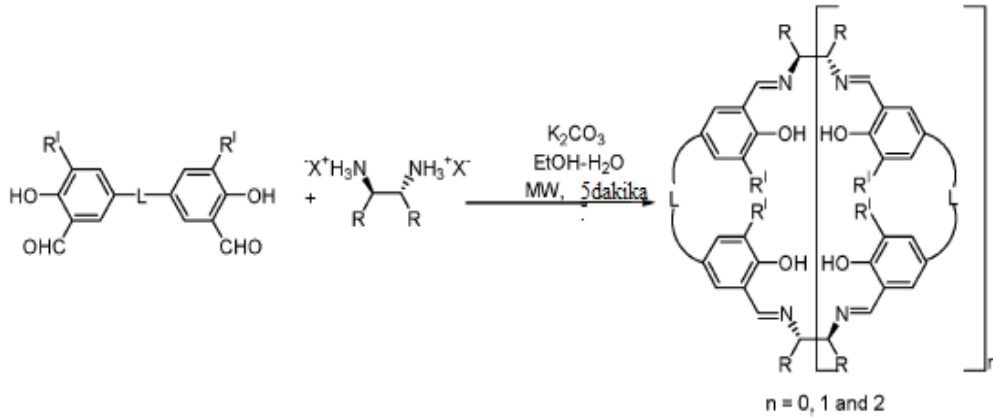
Geçiş metali komplekslerinin katalitik özellikleri donör atom olarak azot içeren ligandlarla çalışılmıştır [71]. Mn ve Fe Salen kompleksleri [72], makrosiklik tetraamido ligandları (TAML) [73] ve çalışılan türlerine örnekler olarak verilebilir. Söz konusu ligandlar için model moleküller aşağıda verilmiştir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.11. Ağartma katalizörü olarak kullanılan ligandlar.

### BÖLÜM 3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

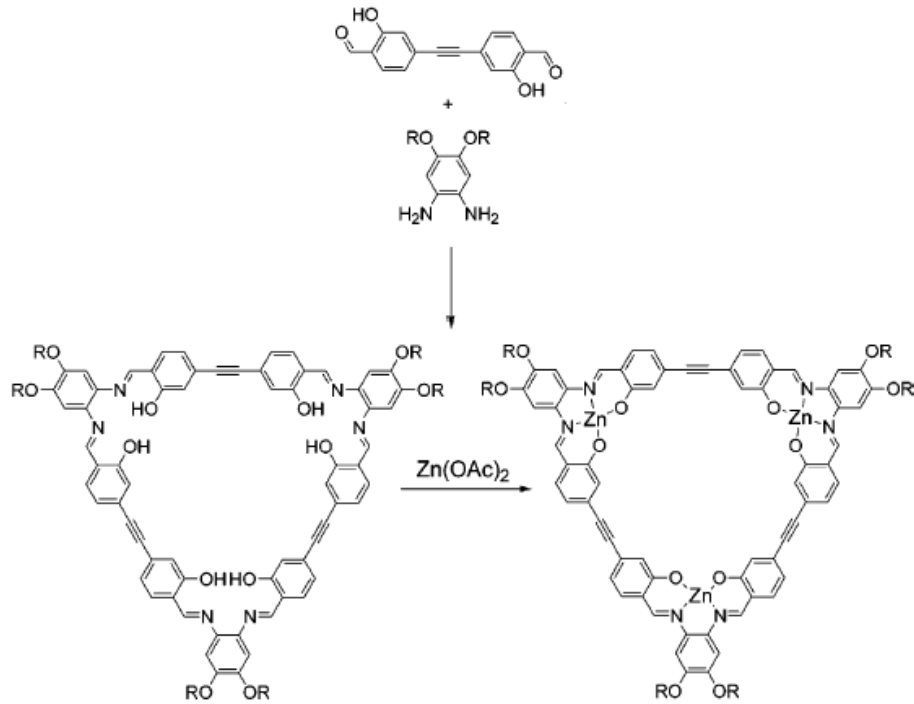
Babu Varghese ve arkadaşları 2005 yılında, dialdehid bileşiği ile diammin bileşikleri arasında oluşabilecek kondenzasyon ürünlerini yaptıkları çalışma ile tanımlamışlardır. Sentetik kimyada, seyreltik reaksiyon koşulları, uzun reaksiyon süresinin ve metal-template etkisinin ihtiyacı doğrultusunda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, mikrodalga desteği ile bağlantılı dialdehid bileşiği ile diammin bileşiği arasında [2+2] tip, kaliksaren model olarak adlandırılan, Schiff bazı içeren yapı elde edilmiştir [75].



Şekil 3.1. Babu Varghes ve arkadaşlarının dialdehid sentezi

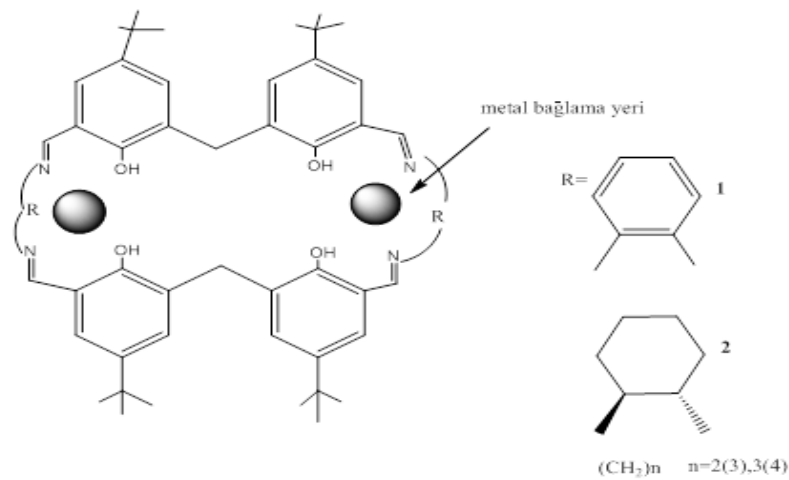
Mark J. MacLachlan ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada, sentezledikleri dialdehid türevi bileşikler ile diammin bileşiklerinin kondenzasyonu ile [3+3] makrosiklik bileşikler elde etmişler ve elde edilen Schiff baz ligandlarının, supramoleküler material ve sensör gelişimi açısından metal tuzları ile reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu tip makrosiklik bileşiklerin salen-tipi kısmında, metal iyonlarını koordine edebildiğini rapor etmişlerdir. Metal tuzu olarak Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kullanılarak üç-çekirdekli makrosiklik bileşik elde ettiklerini ve elde edilen bu kompleksin oldukça yüksek floresans özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [76].





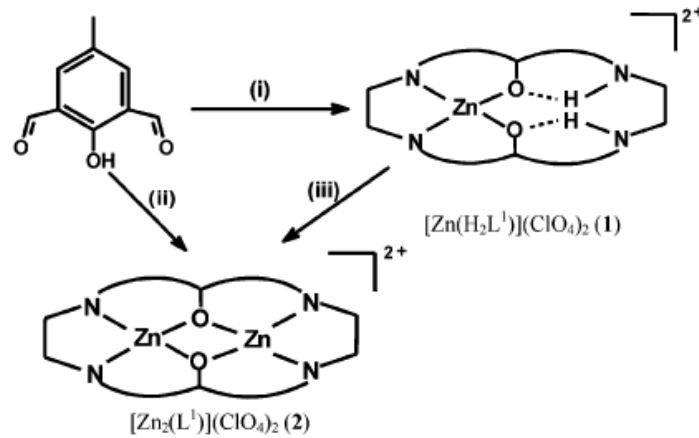
Şekil 3.2. Mark J. MacLachlan ve arkadaşlarının makrosiklik bileşik eldesi

Yoshio Hisaeda ve arkadaşlarının 2002 yılında yaptığı çalışmada,  $N_2O_2$  tip metal bağlayıcı birim içeren, çift-çekirdekli makrosiklik kompleks sentezlemiştir. Bir di-substitue aldehyd ve etilendiaminin borik asidin template etkisi varlığında kondenzasyonu ile [2+2] tip, Schiff base içeren makrosiklik yapı elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandın  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  gibi geçiş metalleri ile kompleksleşme çalışmaları yapılarak, çift-çekirdekli metal kompleksleri elde edilmiştir [77].



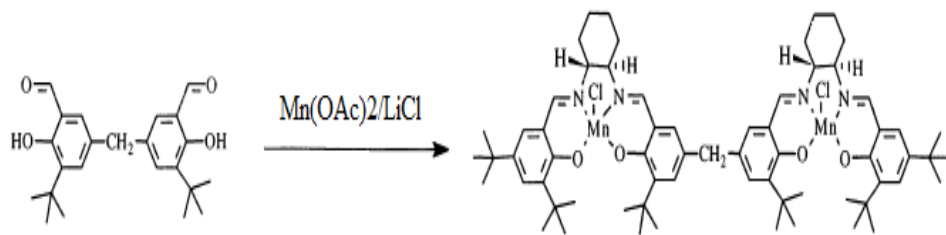
Şekil 3.3. Yoshio Hisaeda ve arkadaşlarının çift çekirdekli makrosiklik kompleks sentezi

2005 yılında Kamalaksha Nag ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 4-metil-2,6-diformfenol ve etilendiaminin,  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  varlığında reaksiyonu ile [2+2] tip Schiff base içeren makrosiklik  $[Zn_2(L^1)](ClO_4)_2$  kompleksi edilmiş ve elde edilen bu yapının yüksek floresans gösterdiğini belirtmişlerdir [78].



Şekil 3.4. Kamalaksha Nag ve arkadaşlarının makrosiklik kompleks sentezi

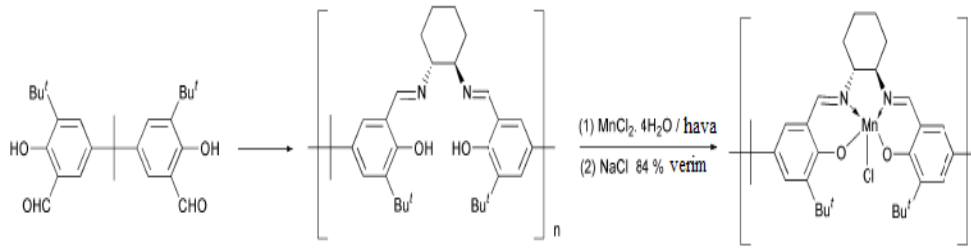
Dimerik kiral Mn(III) Schiff bazı kompleksleri, kromen, inden ve sitirenin enantio selektif epoksidasyon reaksiyonlarında, NaOCl eşliğinde oksidasyon katalizörü olarak kullanılmış ve %100'e yakın dönüşüm elde etmişlerdir [79].



Şekil 3.5. Dimerik kiral Mn(III) Schiff bazı kompleksi

Salen tipi oksidasyon katalizörü elde etmek için yapılan başka bir çalışmada, substitue di-aldehid ve diamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen poli-salen bileşiğinin,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O/NaCl$  kombinasyonun reaksiyonu ile

monomer salen Mn(III) katalizörü ile poli-salen-Mn(III) kompleksi olarak adlandırılan katalizör elde edilmiştir. Elde edilen bu katalizörler, fonksiyon grup içermeyen olefinlerin asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında, NaClO ve m-CPBA oksidantları için katalizör olarak kullanılmış ve mono-salen-Mn(III) katalizörü için Jacobsen katalizörü kadar iyi sonuçlar elde etmişlerdir [80].



Şekil 3.6. Poli-salen-Mn(III) kompleksi

Hidroliz ve oksidasyon stabilitesi ve düşük sıcaklıklarda bile katalitik etkisi bakımından mono veya polisiklik kompleksler patentlenmiştir.

### 3.1. Tez Çalışmasının Kapsamı

Yaptığımız mevcut çalışma, ağartıcı sistemlerin etkinliğini daha da artıran ve kullanılmakta olan ağartıcı aktivatörlerine alternatif olan ağartıcı katalizörleri konusundadır. Literatürde var olan 3- tert-butil-2-hidroksi benzaldehyden yola çıkılarak, 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehyit) molekülü literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir. Çalışmalar sırasında, tek kristal olarak elde edilen maddenin yapısı kristalografik olarak aydınlatılmıştır. Bu aldehitten yola çıkılarak makrosiklik Schiff bazı ligandı ve daha sonrasında bunların metal komplekslerini içeren moleküller, ağartıcı katalizörleri olarak hazırlanmıştır. Bu bağlamda, çalışmanın içeriğinde, oksidasyon kataliz kimyası açısından, ligand ve metal ilişkisini belirleyebilmek için, Schiff bazı ligandları türevlendirilerek iki merkezli makrosiklik yapılar şeklinde Co(III), Fe(III) ve Mn(III) kompleksleri olarak sentezlenmiştir. Floresans özelliklerin incelenmesi çalışmalarında ise Zn(II) kompleksi benzer moleküler yapıda hazırlanmıştır.

Hazırlanan moleküller,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , MS, FT-IR, floresans spektrumu ve elementel analiz gibi teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan ağartıcı katalizörlerinin aktiflikleri literatürde verildiği şekli ile hidrojen peroksit varlığında doğal boyalara karşı spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler oksidasyon reaksiyonlarının kinetiği incelenerek irdelenmiş ve mevcut kullanılmakta olan aktivatör ve katalizör örneklerinin aktiviteleri ile sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Floresans özelliklerin belirlenmesinde ligand molekülünün ve komplekslerin temel hal floresans ölçümleri farklı çözücüler içerisinde alınmış ve Stokes kaymaları hesaplanmıştır. Diamanyetik  $\text{Zn(II)}$  kompleksleşmesinin ligand molekülünün floresan özelliğini artırırken paramanyetik yapılı merkez atomların ligandın emisyonunu sönmüledikleri tespit edilmiştir.

## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Materyal

#### 4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Etanol ( $C_2H_5OH$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), kloroform ( $CHCl_3$ ), n-hekzan ( $C_6H_{14}$ ), n-heptan ( $C_7H_{16}$ ), toluen ( $C_6H_5-CH_3$ ), dietileter ( $(C_2H_5)_2O$ ), %37'lik hidroklorik asit (HCl), %98'lik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), asetik asit ( $CH_3COOH$ ), 1, 3, 5 trioksan ( $C_3H_6O_3$ ), silikajel 60 (kolon kromatografisi için), sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ), 2-tersiyer butil fenol, 2-6 lutidin ( $C_7H_9N$ ), lityum klorür (LiCl), kalay tetra klorür ( $SnCl_4$ ), paraformaldehit, dietilentriamin ( $C_4H_{13}N_3$ ), potasyum hidroksit (KOH), kobalt diklorür hegzahidrat ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), mangan diklorür hegzahidrat ( $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ ), demir tri klorür ( $FeCl_3$ ), çinko klorür ( $ZnCl_2$ ).

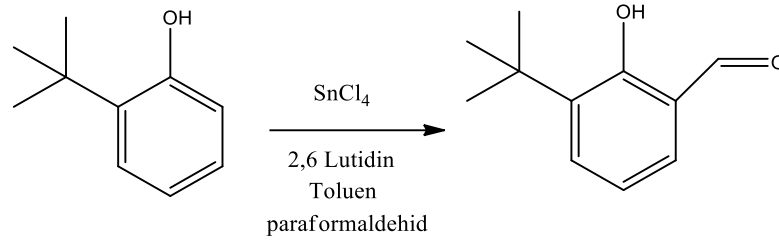
#### 4.1.2. Kullanılan cihazlar

Uv-Vis Spektrofotometresi	: Hitachi u-2900 Spektrofotometresi
Peristalik Pompa	: Ismatec
Mekanik Karıştırıcı	: Rodleys
Infrared Spektrometresi	: Perkin Elmer Spectrum Two (PerkinElmer UATR-Two diamond ATR)
$^1H$ ve $^{13}C$ NMR Spektrometreleri	: Varian Mercury Plus 300 MHz Spektrometresi
Kütle Spektrometresi (Gebze Teknik Üniversitesi)	: Maldi-TOF Bruker micrOTOF (Germany)
Erime Noktası Tayini	: Bio Cote-Stuart erime noktası
Floresans Spektrometresi	: Hitachi F-2710 FL 4J1 Spektrometresi
Manyetik duyarlılık terazisi	: Sherwood Scientific

## 4.2. Metod

### 4.2.1. 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehit sentezi

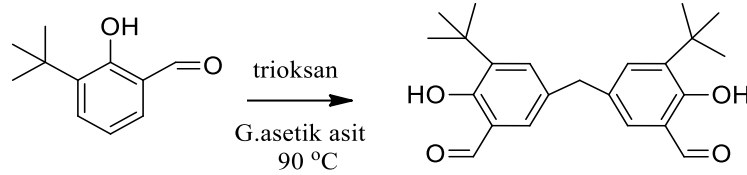
Hedef madde literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir [81].



2 boyunlu 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna, 80 ml toluen, 2-tertbutilfenol (10 g, 66,6 mmol) ve 2,6 Lutidin (11,41 g, 106,5 mmol) (12,4 mL) ilave edildi. 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılarak homojen hale getirilen reaksiyon karışımına,  $\text{SnCl}_4$  (3,11 mL, 26.6 mmol) damla damla ilave edildi ve karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra paraformaldehit (12 g, 400 mmol) karışıma ilave edilerek, reaksiyon 12 saat boyunca  $100^\circ\text{C}$ 'de devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (TLC) [Durgun faz: silika-jel, mobil faz: kloroform/Hegzan (10/1)] ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, 2M HCl ile pH:2 olacak şekilde asitlendirildi. Karışım ayırma hunisine alınarak, organik faz izole edildi, nötral olana kadar saf su (5x100 mL) yıkandı, organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Kurutucu süzülerek ayrıldı ve organik faz kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen sarı viskoz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: 7,5 g. %63. Kapalı formül:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  FTIR: FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3290 (O-H), 3057-3037 (Ar, C-H), 2958-2912 (Alifatik, C-H), 2871-2743 (O=C-H), 1649 (C=O), 1612 (C=C), 1483-1363 (Alifatik, C-C), 1311, 1265, 1224, 1196, 1142, 1090, 854, 751, 678.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 11.82 (s, 1H), 9.87 (s, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 6.95 (t, 1H), 1.44 (s, 9H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 197.44, 161.43, 138.39, 134.36, 132.26, 120.86, 119.49, 35.08, 29.44.

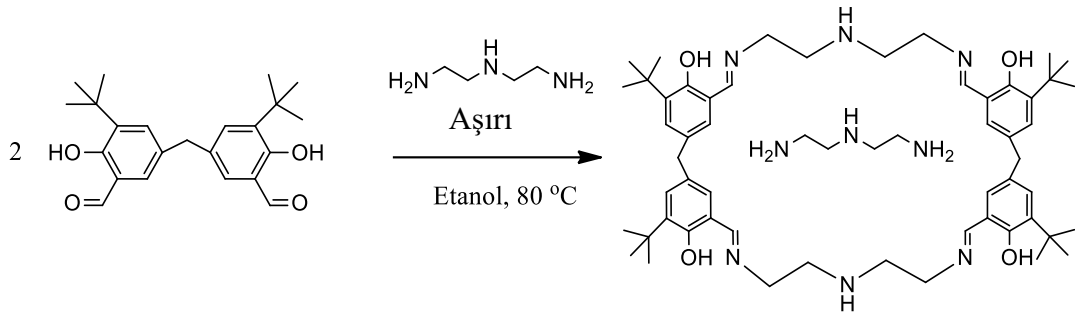
#### 4.2.2. 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid) sentezi

Hedef madde literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir [82].



250 mL'lik iki boyunlu bir reaksiyon balonunda, (6 g, 33,6 mmol) 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehid, asetik asit (10mL) ve trioksan (0,804 g, 9 mmol) karıştırıldı ve 80°C'ye ısıtıldı. Reaksiyon karışımına 5mL asetik asit ve %98'lik sülfürik asitten 1 mL, ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon 5,5'-metilenbis(3-(tert-bütül)-2-hidroksi benzaldehid) oluşumu yönünde sonlanması ince tabaka kromatografisi (TLC) [Durgun faz: silika-jel, mobil faz: Kloroform/Hegzan (1/2)] ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Madde yeteri kadar temiz olmadığı için kolon sistemi ile temizlendi. Bunun için kloroform/hegzan: 2/1 solvent sistemi ve kolon silika-jel'i kullanıldı. Orta faz olarak toplanan saf madde solventin kuruluğa kadar buharlaştırılması ile diğer aşamalarda kullanabilir saflıkta elde edildi. Verim: 6,5 g %52. Kapalı formül: C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu$  max/cm<sup>-1</sup>: 3298-3147 (OH), 3037-3000 (Ar, C-H), 2958-2845 (Alifatik, C-H), 2871-2743 (O=C-H), 1648 (C=O), 1631 (C-O), 1452-1398 (Aromatik, C=C), 1316-1227 (Alifatik, C-C), 1263 (Ar, O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 11.73 (s, 1H), 9.82 (s, 2H), 7.40 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 3,95 (s, 1H), 1.44 (s, 9H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 161.170, 160.088, 138.774, 135.205, 131.535, 123.394, 102.720, 40.301, 35.122, 29.454. MALDI-TOF: (m/z): [M<sup>+</sup>] 368, [M<sup>+</sup>+Na] 391, [M<sup>+</sup>+3Na] 460.

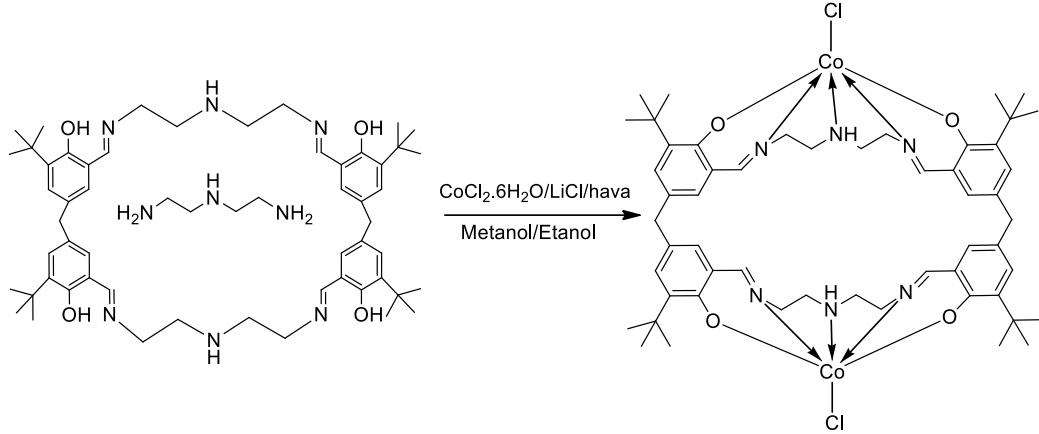
### 4.2.3. Makrosiklik Schiff bazı ligandının sentezi



250 mL'lik balonda, (1 g; 2,71 mmol) 5,5'-metilenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid) bileşiği 15 mL etanolde 45°C'de çözüldü. Karışımın üzerine 10 mL etanolde çözünen dietilentriamin bileşiği (0,281 g, 2,73 mmol) (0,295 mL) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun Schiff bazı oluşumu yönünde sonlanması ince tabaka kromatografisi (TLC) [Durgun faz: silika-jel, mobil faz: Kloroform/Hegzan (½)] ile (Kloroform/metanol: 1/1) kontrol edildi. Çözelti 1/3 hacmine kadar uçuruldu çöken ürün süzüldü, hekzan ile yıkandı ve vakum desikatöründe oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 1,8 g %75. E.n: 42-45°C. Elemental analiz kapalı formül C<sub>55</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> deneysel bulunanlar: C, 74.43; H, 8.50; N, 9.65. Hesaplanan: C, 68.41; H, 8.62; N, 12.86 %FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu$  max/cm<sup>-1</sup>: 3315 (O-H), 3260-3190 (NH<sub>2</sub>), 3215 (N-H), 3060 (Ar, C-H), 2994-2864 (Alifatik, C-H), 1665 (C=N), 1628-1594 (C=C), 1437-1337(C-C), 1356-1265 (C-N), 1266-1159 (Ar-O), 1026 (C-N), 798, 771, 495. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 13.75 (s, 4H), 8.31 (s, 4H), 7.16 (m, 4H), 6.54 (m, 4H), 5.58 (s, 4H), 3.84 (d,4H), 3.70 (mt, 8H), 2.95(m, 8H), 2.83-2.66 (m, 9H), 2.17 (s, 2H), 1.40 (s, 36H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ (ppm):167.004, 158.955, 137.573, 130.566, 129.602, 118.601, 59.832, 52.492, 50.112, 49.994, 41.876, 40.637, 35.034, 29.606. MALDI-TOF: (m/z): [M<sup>++</sup> C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>+2Na] 1019.67, [M<sup>++</sup> C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>+2Na-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>] 987.43. UV-Vis  $\lambda_{max}$ (DMF)/nm (log  $\epsilon$ ) 432.0 (2.903), 329.0 (4.127), 267.0 (4.474).

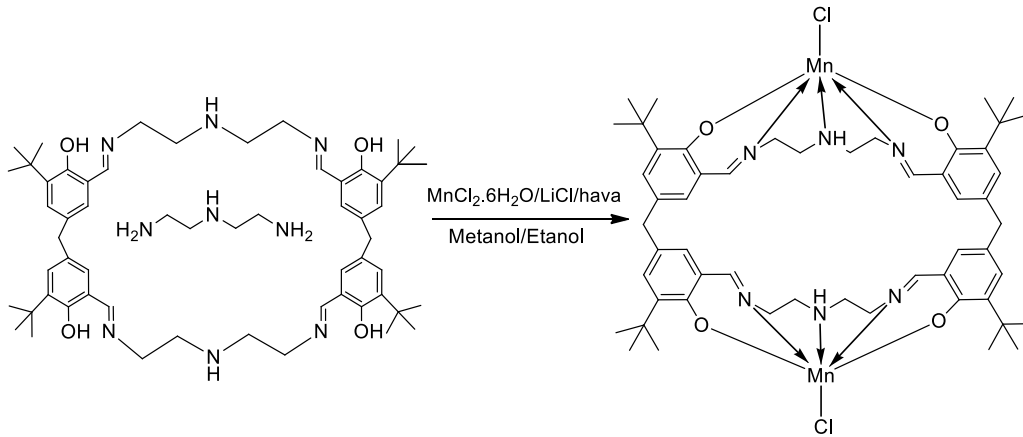


#### 4.2.4. Kompleks-1 sentezi



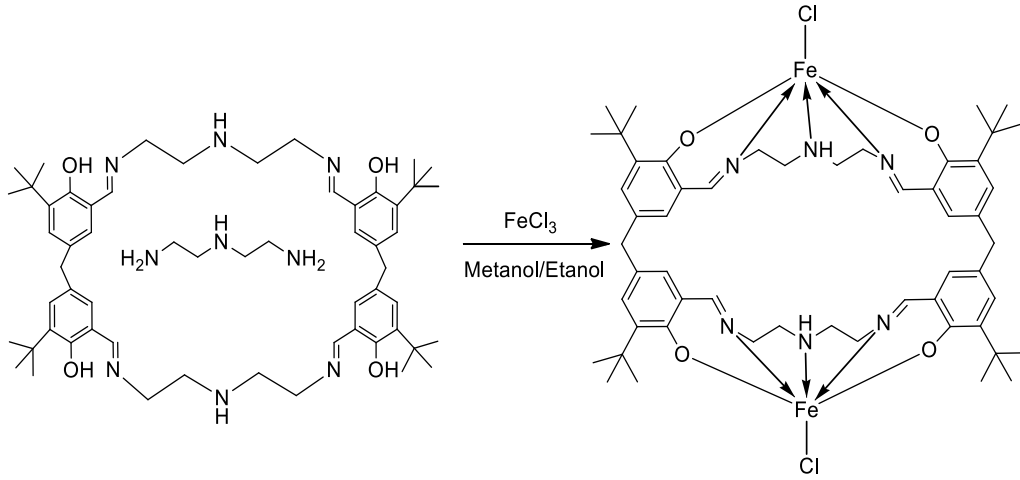
250 mL'lik balonda, 0,250 g (0,287 mmol) Schiff baz bileşiği 20 mL etanolde 50°C'de çözüldü. Üzerine KOH (0,0191 g, 0,118 mmol,) ilave edildi. Karışım 15 dakika karıştıktan sonra  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,150 g, 0,631 mmol) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonlandırılan reaksiyona LiCl (0,0151 g, 0,618 mmol,) ilave edilip 3 saat hava geçmesi sağlandı. Karışıma saf su konulup kompleks bileşiği çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilip sıvı ve katı faz ayrıldı. Ayrılan katı yani kompleks bileşiği saf su ile yıkanıp tekrar santrifüj edildi. Bu işlem 4 defa tekrarlandı. Çöken katı kısım vakum etüvünde kurutulup verim hesabı yapıldı. Verim: 0,220 g, %74. Elemental analiz kapalı formül:  $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_4$  deneysel bulunanlar: C, 61,37; H, 6,63; N, 7,95. Hesaplanan: C, 61,76; H, 7,06; N, 7,86 % FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3386 (O-H), 3203 (N-H), 3037-2998 (Ar, C-H), 2954-2867 (Alifatik, C-H), 1625 (C=N), 1534 (C=C), 1480-1386 (C-C), 1312-1267 (C-N), 1239-1162 (Ar-O), 1091, 826, 778. MALDI-TOF: (m/z):  $[\text{M}^+ + 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}]$  1118.34,  $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}]$  1072.36,  $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{Cl}]$ . UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ ) 410.0 (4.385), 266.0 (4.998).

#### 4.2.5. Kompleks-2 sentezi



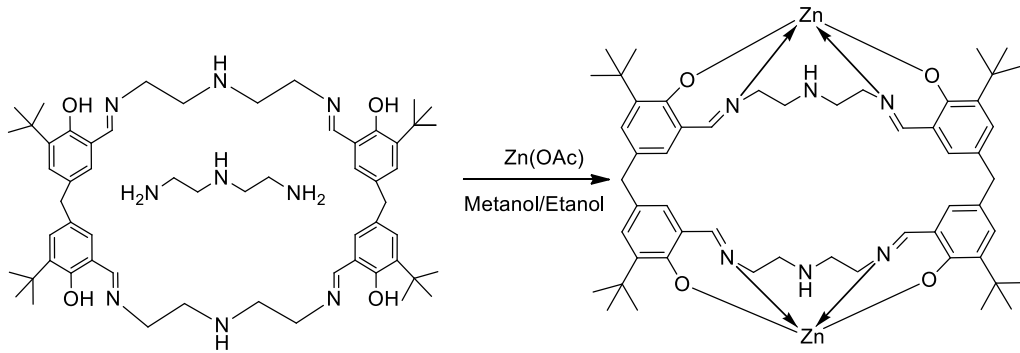
250 mL'lik balonda, 0,250 g (0,287 mmol) Schiff baz bileşiği 20 mL etanolde  $50^\circ\text{C}$ 'de çözüldü. Üzerine KOH bazı (0,0191 g, 0,118 mmol,) ilave edildi. Karışım argon altında 15 dakika karıştıktan sonra  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,102 g, 0,631 mmol,) ilave edildi ve reaksiyon sıcaklığı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonlandırılan reaksiyona LiCl (0,0151 g, 0,618 mmol,) ilave edilip 3 saat hava geçmesi sağlandı. Karışıma saf su konulup kompleks bileşiği çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilip sıvı ve katı faz ayrıldı. Ayrılan katı yani kompleks bileşiği saf su ile yıkayıp tekrar santrifüj edildi. Bu işlem 4 defa tekrarlandı. Çöken katı kısım vakum etüvünde kurutulup verim hesabı yapıldı. Verim: 0,221 g, %75. Elemental analiz kapalı formül:  $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_4$  deneysel bulunanlar: C, 61,84; H, 6,68; N, 8,02. Hesaplanan: C, 61,96; H, 6,72; N, 8,06 %FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu$  max/cm<sup>-1</sup>: 3379 (O-H), 3207 (N-H), 3039-2998 (Aromatik, C-H), 2953-2867 (Alifatik, C-H), 1614 (C=N), 1538 (C=C), 1485-1388 (C-C), 1355-1267 (C-N), 1235-1162 (Ar-O), 1091, 974, 828, 780. MALDI-TOF: (m/z): [ $\text{M}^+ + 2\text{Na} + \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ ] 1196.73, [ $\text{M}^+ + \text{Na} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_3$ ] 934.64. UV-Vis  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ ) 423.0 (4.348), 328.0 (4.693), 265.0 (4.99). UV-vis  $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF})/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ ) 411.0(4.502), 267.0(4.019).

#### 4.2.6. Kompleks-3 sentezi



250 mL'lik balonda, 0,250 g (0,287 mmol) Schiff baz bileşiği 20 mL etanolde 50°C'de çözüldü. Üzerine KOH bazı (0,0191 g, 0,118 mmol,) ilave edildi. Karışım argon altında 15 dakika karıştıktan sonra FeCl<sub>3</sub> (0,102 g, 0,631 mmol,) ilave edildi ve reaksiyon karışımı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonlandırılan reaksiyon karışımına saf su konulup kompleks bileşiği çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilip sıvı ve katı faz ayrıldı. Ayrılan katı yani kompleks bileşiği saf su ile yıkanıp tekrar santrifüj edildi. Bu işlem 4 defa tekrarlandı. Çöken katı kısım vakum etüvünde kurutulup verim hesabı yapıldı. Verim: 0,251 g, %85. Elementel analiz kapalı formül C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> deneysel bulunanlar: C, 61,81; H, 6,68; N, 8,01. Hesaplanan: C, 61,70; H, 6,89; N, 7,95 %FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu$  max/cm<sup>-1</sup>: 3390 (O-H), 3194 (N-H), 3028-3003(Aromatik, C-H), 2953-2867 (Alifatik, C-H), 1616 (C=N), 1538 (C=C), 1482-1386 (C-C), 1353-1289 (C-N), 1237-1164 (Ar-O), 1086, 942, 832, 780. MALDI-TOF: (m/z): [M<sup>+</sup>+2Li+H<sub>2</sub>O] 1080.40, [M<sup>+</sup>+Na+H<sub>2</sub>O-2Cl] 1019.4, [M<sup>+</sup>-2Cl] 978.42. UV-Vis  $\lambda_{\max}$ (DMF)/nm (log  $\epsilon$ ) 543.0 (4.173), 334.0 (4.612), 265.0 (4.884).

#### 4.2.7. Kompleks-4 sentezi



250 mL'lik balonda, 0,250 g (0,287 mmol) Schiff base bileşiği 20 mL etanolde 50°C'de çözüldü. Üzerine KOH bazı (0,0191 g, 0,118 mmol,) ilave edildi. Karışım argon altında 15 dakika karıştıktan sonra Zn(OAc)<sub>2</sub> (0,115 g, 0,631 mmol,) ilave edildi ve reaksiyon karışımı kaynama sıcaklığına ayarlanıp 15 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonlandırılan reaksiyon karışımına saf su konulup kompleks bileşiği çöktürüldü. Çöken karışım santrifüj edilip sıvı ve katı faz ayrıldı. Ayrılan katı yani kompleks bileşiği saf su ile yıkanıp tekrar santrifüj edildi. Bu işlem 4 defa tekrarlandı. Çöken katı kısım vakum etüvünde kurutulup verim hesabı yapıldı. Verim: 0,255 g, %85. Elementel analiz kapalı formül: C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> deneysel bulunanlar: C, 61,71; H, 6,58; N, 8,41. Hesaplanan: C, 61,80; H, 6,69; N, 7,55 % FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu$  max/cm<sup>-1</sup>: 3361 (O-H), 3272 (N-H), 3033-2996 (Aromatik, C-H), 2951-2869 (Alifatik, C-H), 1628 (C=N), 1533 (C=C), 1455-1359 (C-C), 1328-1264 (C-N), 1236-1159 (Ar-O), 1081, 976, 876, 789. MALDI-TOF: (m/z): [M<sup>+</sup>] 996.4, [M<sup>+</sup>-Zn-Cl-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] 890.47. UV-Vis  $\lambda_{\max}$ (DMF)/nm (log  $\epsilon$ ) 384.0 (3.934), 320.0 (3.127), 269.0 (4.262).

#### 4.3. X-Işını Kristal Yapı Belirlenmesi

Kristal X- ışını dataları Stoe IPDS Single Crystal Diffractometer cihazı ile tek ışın haline getirilmiş MoK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak toplandı. X-AREA ve X-RED32 programları kullanılarak hücre tanımlanması ve data indirgenmesi işlemleri gerçekleştirildi [83]. SHELXS-2014 ve SHELXL-2015 [84] programları kullanılarak

kristal yapısının ve moleküler yapının çözümlenmesi ve doğrulanması gerçekleştirildi [14]. WinGX 2014 [85-88] ve OLEX2 [89] programları kullanılarak sonuçlar dökümanete edildi.

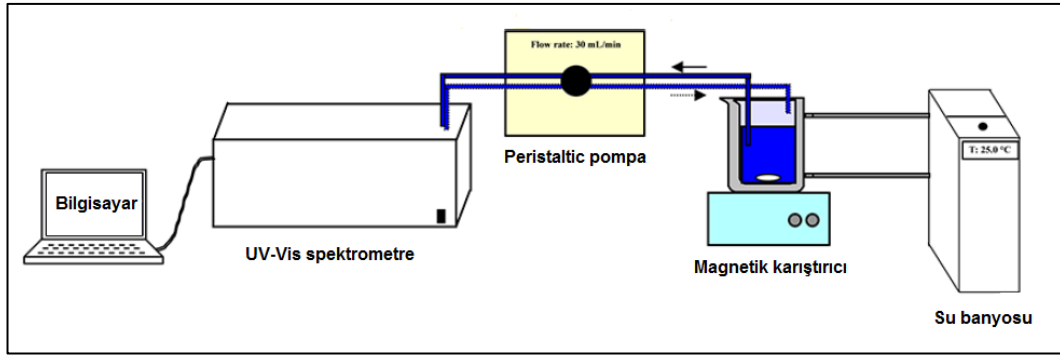
Data toplama şartlarının ve doğrulama proses parametrelerinin ayrıntıları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehit)

Formülü	$C_{23}H_{28}O_4$
Kristal sistem, Uzay grubu	Mono klinik, C2/c
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	16.2855 (13), 10.9201 (5), 13.6961
$\beta$ (°)	121.001 (5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2087.8 (3)
Z	4
Radyasyon tipi	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.08
Kristal boyutu (mm)	0.29 × 0.31 × 0.32
Ölçülen bağımsız yansımalar	7733, 2167, 994
[I > 2 $\sigma$ (I)]	
$R_{int}$	0.046
Saflık	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , wR(F <sup>2</sup> ), S	0.036, 0.097, 0.80
Parametre sayıları	127
H-atom yaklaşımı	H-atom zoraki parametreler
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.11, -0.10

#### 4.4. Katalitik Aktivite Ölçümleri

Morin gibi bitkilerin yapısında bulunan ve genellikle kumaş üzerinde lekelenmelere sebep olan (şarap) referans doğal renkli moleküllerin ağarma kinetikleri, spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için düzenli bir şekilde ölçüm almaya sağlayacak peristaltik pompa içeren UV spektrometre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 4.1.) [90].



Şekil 4.1. Online spektrofotometrik ağartma kinetiği ölçüm sistemi [91].

Bu yöntem, spektral değişikliklerin “in situ” olarak izlenmesini ve yüzde olarak boyanın ağartılması miktarının belirlenmesini sağlar. pH: 10,3 veya 10,5’de hazırlanmış olan tampon çözeltiye Morin ilave edilerek, hidrojen peroksit ve katalizör varlığında, Morin ağarması, 411 nm’de absorpsiyonunda ki azalmayla tayin edilmiştir.

Ölçümler, 100 mL 10 mM tampon çözelti içinde 25°C sabit sıcaklıkta, ortalama 200 rpm pompalama hızında gerçekleştirildi. Tampon çözeltiler istenen pH aralığında ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ) tamponu olarak hazırlandı. Hazırlanan ağartma ortamına, 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve 10  $\mu\text{M}$  katalizör içerecek miktarda katalizörün DMF’deki derişimi bilinen çözeltilerinden eklendi. Spektroskopik ölçümler katalizör ilaveleri ile aynı anda başlatıldı, kinetik ölçümler spektroskopi cihazının bilgisayar programındaki zamana bağlı tekrarlanabilir ölçüm modunda her 5 dakikada bir 250-600 nm aralığında spektroskopik tarama ölçümleri alınarak gerçekleştirildi.

Tampon çözelti içerisinde gerçekleştirilen ölçümler için, temin edilen baz deterjan örneğinin çözeltisi hazırlanarak,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve katalizör ilavesi ile Morin boyasının 411 nm’de absorpsiyonundaki azalma tayin edildi. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Temin edilen baz deterjanın bileşimi aşağıdaki gibidir:

%8 Labsa-Na

%4 Sodyum silikat

%0,5 CMC (karboksimetilselüloz)

%0,08 Optik Parlaticı

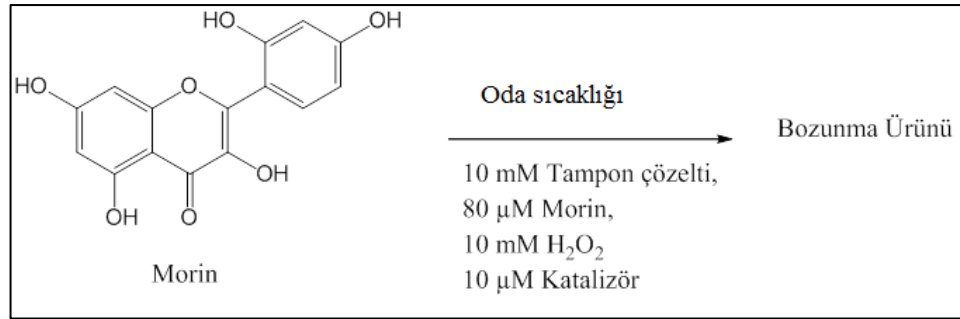
%0,02 Süper Optik, 4,4'-bis(2-sodyum sülfanat sitril) bifenil

%63,4 Sodyum Sülfat

%1,5 7 Eo Noniyonik Yüzey Aktif Madde

%4 Disilikat/Polisilikat

Hazırlanan katalizör örnekleri için katalitik aktiviteleri morin boyasının görünür bölgedeki 411 nm'deki absorbansının zamana bağlı azalması olarak belirlendi. Morinin ağartması prosesinde suda çözülebilir parçalanma ürünleri oluşmaktadır



Şekil 4.2. Morinin ağartma prosesi

Her bir ölçüm, hazırlanan tüm katalizörler için yapılmıştır. Ölçümlerin sonunda, ağartma yüzdesi zamanın bir fonksiyonu olarak ve absorbans değişiklikleri grafik haline getirilmiştir ve boya ağartma yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak (Denklem 4.1) hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Boya ağartması} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$A_0$  ve  $A_t$  Morinin 411 nm'deki t: 0 ve belirlenen bir t zamandaki absorbansı göstermektedir [92].

## BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Makrosiklik Schiff Bazının Sentezi ve Karakterizasyonu

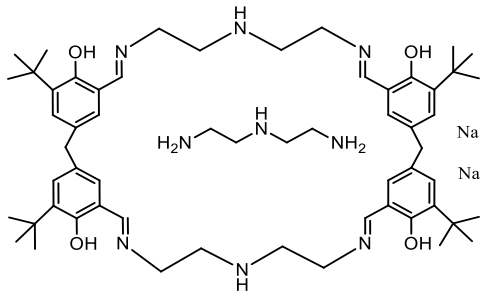
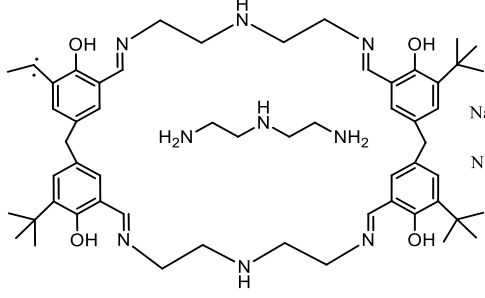
Çalışmanın ilk aşamalarında 2-tert-butilfenol bileşiğinin, toluen içinde 2,6 lutidin varlığında, SnCl<sub>4</sub> ve paraformaldehid ile olan reaksiyonundan, 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehid bileşiği, ~%63 verimle kullanılabilir saflıkta literatürde verildiği gibi hazırlandı. Elde edilen bulgular literatürle uyum içerisindedir [81]. İkinci aşamada 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehid bileşiği, asetik asit içerisinde trioksan ve sülfürik asit ile olan reaksiyonundan, 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid) bileşiği literatürde yazıldığı gibi hazırlandı. Elde edilen bulgular literatürle uyum içerisindedir [82]. Bileşik yeteri kadar saflıkta olmadığı için ince tabaka kromatografisi ile metaryal metod bölümünde yazıldığı gibi izole edilip ~%52 verimle elde edilen saf ürün oda koşullarında kristallendirildi. Bileşiğin kristal yapısı aydınlatıldı. Hedeflenen makrosiklik Schiff bazı için başlangıç maddesi olan 5,5'-metilenbis(3-(ters-butil) -2-hidroksibenzaldehid), etanol içinde, dietilentriamin ile reaksiyonundan serbest ligandın sentezi gerçekleştirildi. Makrosiklik Schiff bazı, hegzanla bir iki defa yıkandıktan sonra yüksek verimle yeteri saflıkta elde edilmesine rağmen makrosiklik yapı içerisinde hapsolmuş dietilentriamin bileşiği gözlemlendi. Elde edilen makrosiklik Schiff bazı molekülünün FT-IR spektrumlarına bakıldığında; Schiff bazı bileşiği için karakteristik O-H gerilme pikleri 3315 cm<sup>-1</sup>, N-H gerilme pikleri 3215 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır. Aromatik gruplara ait C-H gerilmeleri 3060 cm<sup>-1</sup>'de kaydedilirken, 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid)'inde 1648 cm<sup>-1</sup> gözlemlenen C=O bandının kaybolup 1665 cm<sup>-1</sup> C=N bandının gözlemlenmesi Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. Bileşiğin spektrumunda diğer beklenen pikler olması gereken yerlerinde tespit edilmiştir. Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu CDCl<sub>3</sub> (kloroform) içerisinde alınmış ve moleküle ait imin protonları 13.75 ppm'de 4H değerinde singlet olarak tespit edilmiştir. Aromatik



OH'ın gruplarına ait pikler 8.31 ppm'de 4H değerinde singlet olarak tespit edilmiştir. Aromatik grubuna ait pikler ise 2 ayrı multtiplet olarak 7.16 ppm'de 4H değerinde ve 6.54 ppm'de 4H değerinde tespit edilmiştir. Molekülde bulunan alifatik OH gruplarına ait pikler ise 5.58 ppm'de 4H değerinde singlet olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR'ında beklenen 14 adet dekaplet pozisyonundaki tekli karbon pikleri (dietilentriamin varlığında içerecek şekilde) kimyasal çevreleri farklı karbon atomlarından dolayı tespit edilmiştir.

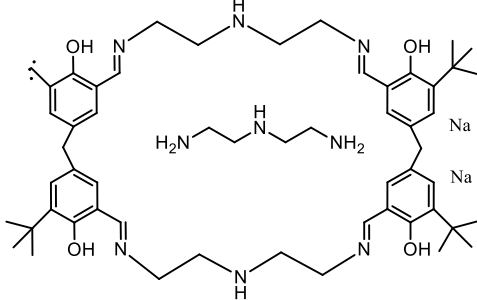
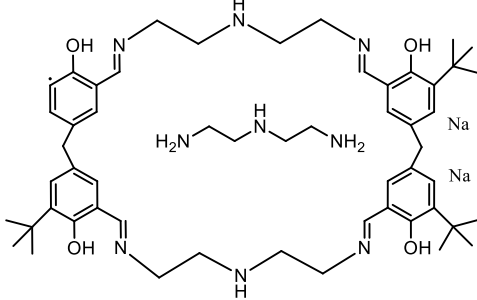
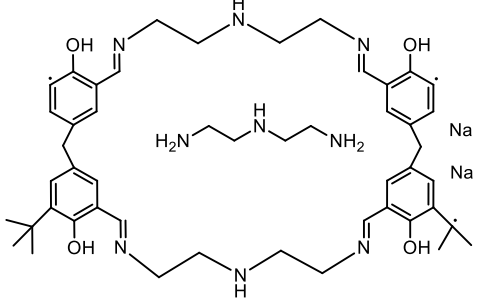
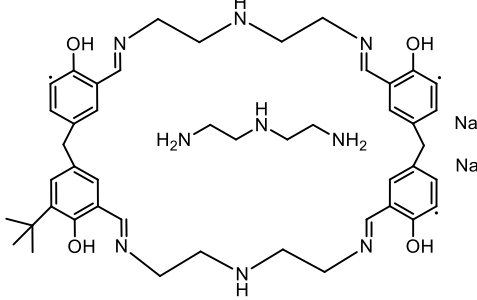
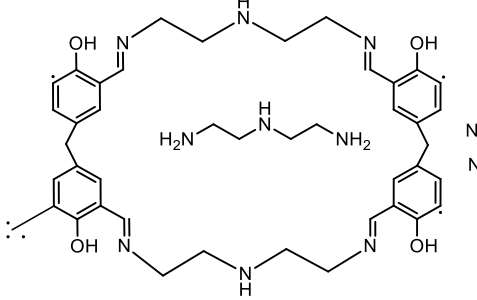
Ayrıca moleküle ait FT-IR spektromuna bakıldığında  $3260\text{-}3190\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen  $\text{NH}_2$  gerilme pikleri ile  $^1\text{H}$ -NMR spektromunda 2.83 ppm ve 2.66 ppm arasında 9H değerinde multtipletin varlığı makrosiklik yapıda haspsedilmiş dietilentriamin molekülünü işaret etmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna bakıldığında normalde 12 adet tekli karbon piki çıkması gerekirken 14 adet tekli karbon pikinin gözlemlenmesi bu olayı doğrulamaktadır. Böylece metaryal ve metod bölümünde makrosiklik Schiff bazı ligandının sentezinde gösterilen yapı kanıtlamaktadır. Ayrıca Tablo 5.1.'de yapılan kütle analizi yorumlarında m/z: 1019,96 [ $\text{M}^+ + 2\text{Na} + \text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ ]'de tespit edilen moleküler iyon piki ile bu yapı desteklenmiş ve elementel analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

Tablo 5.1. Ligandın kütle yorumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1019,67	m/z: 1019,96
	(100,0%)	
	1020,67 (63,9%) 1021,67 (22,3%)	
	m/z: 989,62 (100,0%)	m/z: 987,43
	990,62 (60,6%)	

Tabloda ligand'ın bileşikden kopan kısımları verilmiştir

Tablo 5.1. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 975,60 (100,0%) 976,60 (59,5%)	m/z: 971,36
	m/z: 962,59 (100,0%) 963,60 (58,4%)	m/z: 961,30
	m/z: 890,50 (100,0%) 891,50 (53,0%)	m/z: 891,07
	m/z: 848,45 (100,0%) 849,45 (49,8%)	m/z: 848,62
	m/z: 804,39 (100,0%) 805,39 (46,5%)	m/z: 806,22

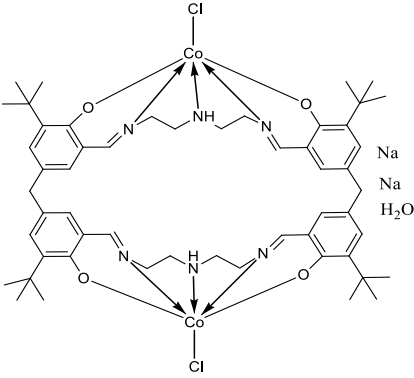
Tabloda ligand'ın bileşikden kopan kısımları verilmiştir.

## 5.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Makrosiklik Schiff bazı ligandı 1/2 M/MSL oranını içeren  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  kompleksleri olarak hazırlandı. Komplekslerin hazırlanmasında metal tuzu olarak  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının klorür tuzları kullanıldı. Kompleksler etanol ortamında sıcakta 15 saat geri soğutucu altında kaynatılıp hazırlandı. Metal iyonlarının yükseltgenmesi için LiCl eşliğinde ortamdan hava geçirildi. Sentezlerde, nötral komplekslerin reaksiyon ortamından çökelti olarak ~%70-%80 verimlerle izolasyonları başarıldı.

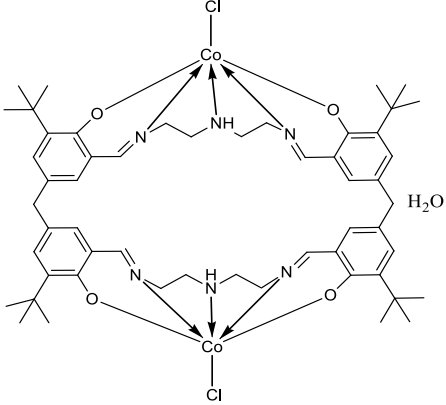
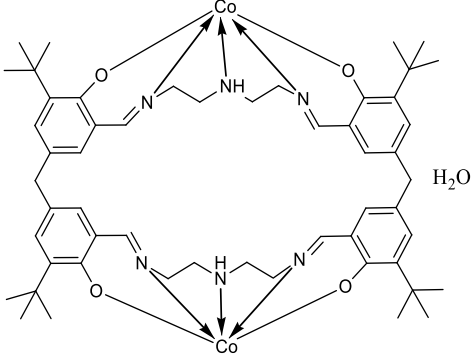
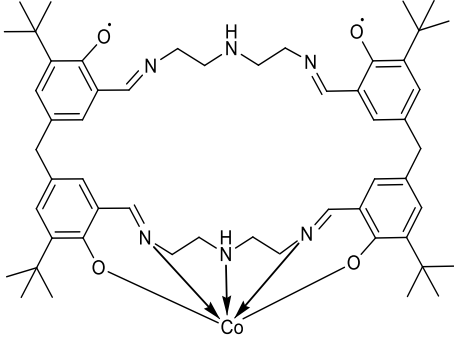
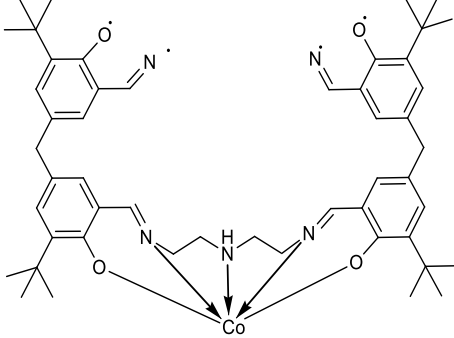
Kompleks-1: MSL-2Co(III) formunda bimetalik kobalt(III) kompleksidir. Makrosiklik Schiff bazı ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik  $-\text{C}=\text{N}-$  piki kompleksleşme sonrasında  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli  $\text{C}=\text{N}$  piki olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda bulunan diğer piklerinde ise ligant molekülü ile karşılaştırıldığında kaymalar meydana gelmesi sonucu Co(III) komplekslerinin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks-1'in kütle yorumu ise Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Kompleks-1'in kütle spektrumu yorumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1118,34 (100%) 1120,34 (66,3%)	m/z: 1118,80

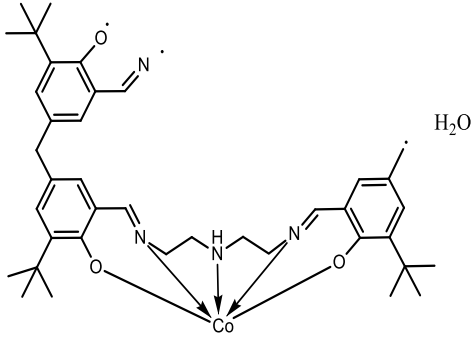
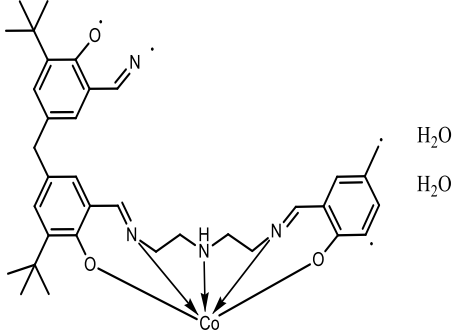
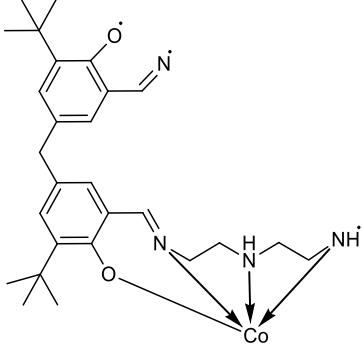
Tabloda kompleks-1 bileşiğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir.

Tablo 5.2. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1072,36 (100,0%) 1074,36 (66,3%)	m/z: 1072,95
	m/z: 1002,42 (100,0%) 1003,43 (59,4%)	m/z: 1001,47
	m/z: 925,48 (100,0%) 926,48 (60,8%)	m/z: 925,83
	m/z: 856,42 (100,0%) 857,42 (55,9%)	m/z: 859,01

Tabloda kompleks-1 bileşiğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir.

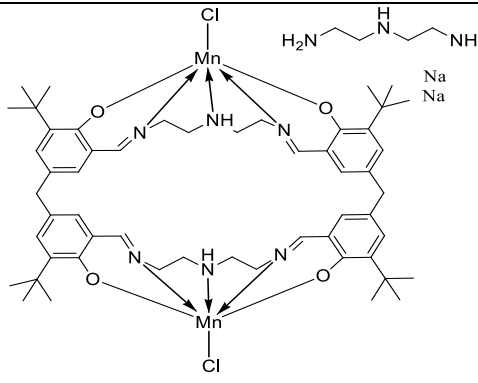
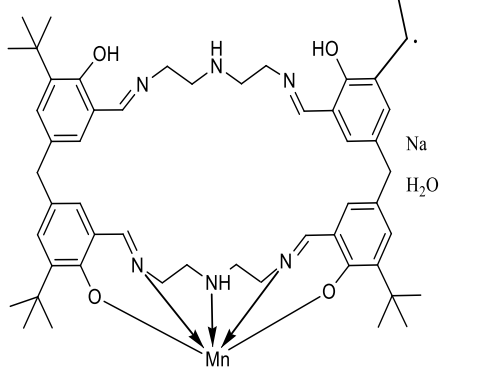
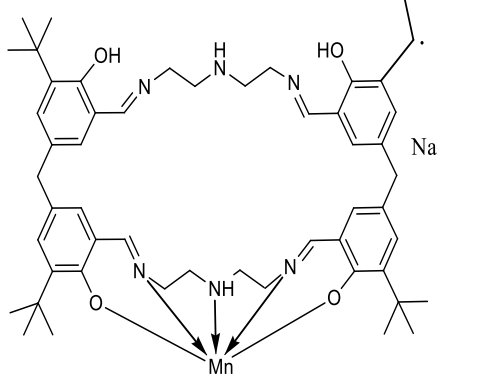
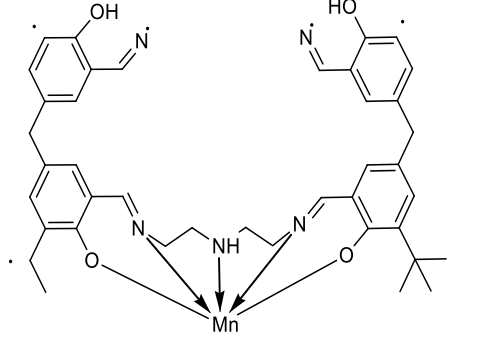
Tablo 5.2. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 698,32 (100,0%) 699,32 (42,2%)	m/z: 699,29
	m/z: 659,26 (100,0%) 660,26 (37,9%)	m/z: 661,93
	m/z: 509,23 (100,0%) 510,24 (55,9%)	m/z: 508,88

Tabloda kompleks-1 bileşiğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir

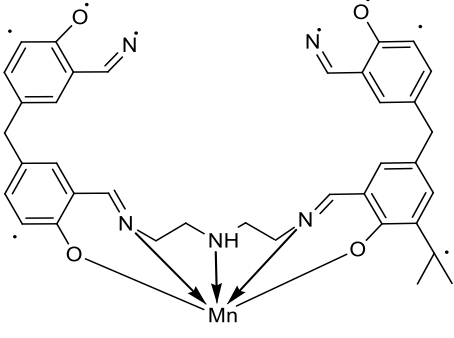
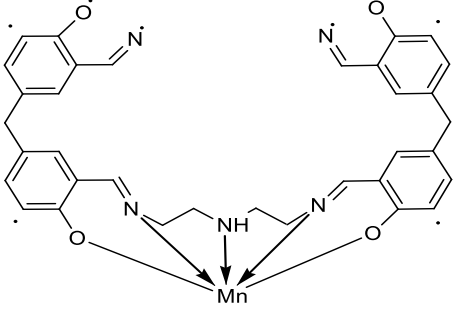
**Kompleks-2:** MSL-2Mn(III) formunda bimetalik mangan(III) kompleksidir. Makrosiklik Schiff bazı ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik  $\text{-C=N-}$  piki kompleksleşme sonrasında  $1614\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli  $\text{C=N}$  piki olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda bulunan diğer piklerinde ise ligant molekülü ile karşılaştırıldığında kaymalar meydana gelmesi sonucu Mn(III) komplekslerinin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks-2'nin kütle yorumu ise Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Kompleks-2'nin kütle yorumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1195,17 (100,0%) 1210,44 (64,0%)	m/z: 1196,73
	m/z: 935,46 (100,0%) 936,46 (58,6%)	m/z: 934,64
	m/z: 917,45 (100%) 918,45 (58,6%)	m/z: 917,80
	m/z: 709,25 (100%), 710,25 (439%)	m/z: 710,52

Tabloda kompleks-2 bileşğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir

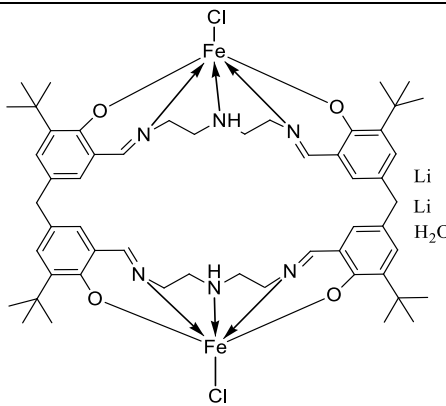
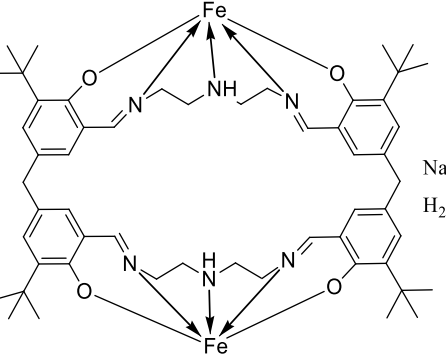
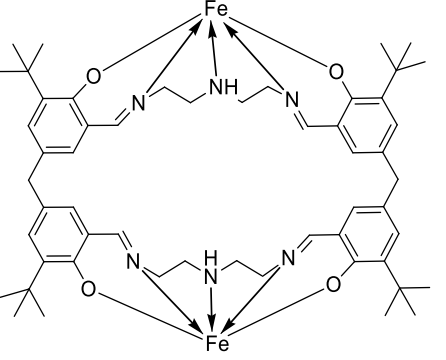
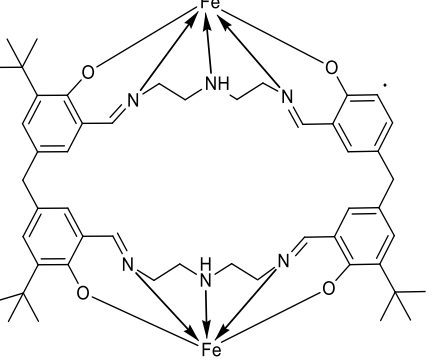
Tablo 5.3. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 664,18 (100,0%), 665,18 (40,5%)	m/z: 662,92
	m/z: 622,13(100,0%), 623,13(39,1%)	m/z: 625,21

Tabloda kompleks-2 bileşğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir.

Kompleks-3: MSL-2Fe(III) formunda bimetalik demir(III) kompleksidir. Makrosiklik Schiff bazı ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik  $\text{-C=N-}$  piki kompleksleşme sonrasında  $1616\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli  $\text{C=N}$  piki olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda bulunan diğer piklerinde ise ligant molekülü ile karşılaştırıldığında kaymalar meydana gelmesi sonucu Fe(III) komplekslerinin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks-3'ün kütle yorumu ise Tablo 5.4.'de verilmiştir

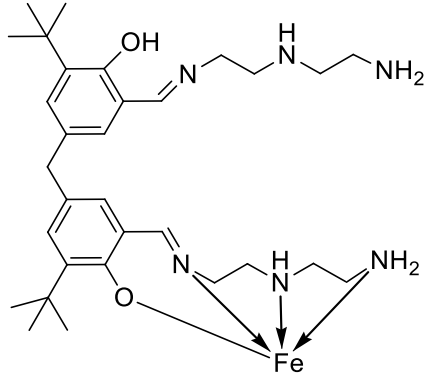
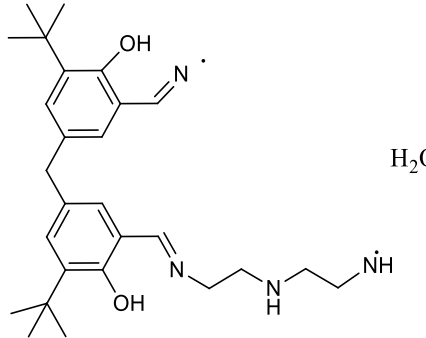
Tablo 5.4. Kompleks-3'ün kütle yorumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
 <p>The structure shows two iron (Fe) atoms coordinated to two chlorine (Cl) atoms. Each iron atom is also coordinated to two nitrogen atoms from a porphyrin-like ligand system. The ligand system consists of two benzene rings connected by a methylene bridge, with two oxygen atoms on each ring. The iron atoms are bridged by a nitrogen atom (NH) from the ligand system. The complex is associated with two lithium (Li) ions and two water (H<sub>2</sub>O) molecules.</p>	m/z: 1080,40 (100%) 1081,40 (60,9%)	m/z: 1082,45
 <p>The structure is similar to the first one, but it features one sodium (Na) ion and one water (H<sub>2</sub>O) molecule instead of two lithium ions and two water molecules.</p>	m/z: 1019,4 (100,0%) 1020,42 (63,8%)	m/z: 1018,20
 <p>The structure is similar to the first one, but it does not have any additional ions or water molecules.</p>	m/z: 978,42 (100,0%) 979,42 (63,17%)	m/z: 977,46
 <p>The structure is similar to the first one, but it does not have any additional ions or water molecules.</p>	m/z: 921,35 (100,0%) 922,35 (59,33%)	m/z: 924,53

Tabloda kompleks-3 bileşimine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir



Tablo 5.4. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 593,33 (100%) 594,33 (36,5%)	m/z: 593,66
	m/z: 468,31 (100%) 469,31 (30,8%)	m/z: 471,0

Tabloda kompleks-3 bileşiğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir.

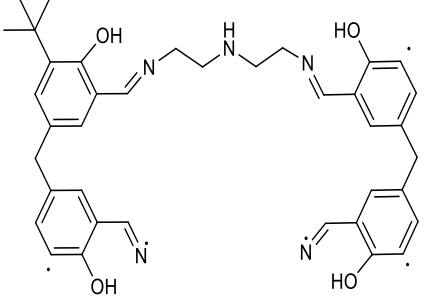
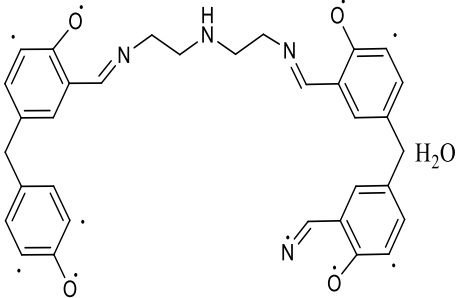
Kompleks-4: MSL-2Zn(II) formunda bimetalik çinko(II) kompleksidir. Makrosiklik Schiff bazı ligandının IR spektrumuna bakıldığında  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik  $\text{C}=\text{N}$ - piki kompleksleşme sonrasında  $1628\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli  $\text{C}=\text{N}$  piki olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda bulunan diğer piklerinde ise ligant molekülü ile karşılaştırıldığında kaymalar meydana gelmesi sonucu Zn(II) komplekslerinin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla spektrumlardaki bu kaymalar ligand ile metal atomları arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleks-4'ün kütle yorumu ise Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Kompleks-4'ün kütle yorumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 996,40 (100%) 998,40 (96,4%) 994,40 (86,2%)	m/z: 997,772
	m/z: 890,47 (100,0%) 888,43 (58,4%)	m/z: 890,10
	m/z: 804,35 (100,0%) 806,34 (57,4%)	m/z: 807,31
	m/z: 742,43 (100%) 743,44 (50,5%)	m/z: 742,52

Tabloda kompleks-4 bileşiğine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir.

Tablo 5.5. (Devamı)

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 628,29 (100%) 629,30 (41,7%)	m/z: 627,33
	m/z: 558,19 (100%) 559,19 (37,4%)	m/z: 556,91

Tabloda kompleks-4 bileşimine eklenen ve kopan kısımlar verilmiştir

### 5.3. Komplekslerin Elektronik Karakterizasyonu

#### 5.3.1. UV-Vis spektroskopisi

Makrosiklik Schiff bazı ligandının hazırlanan komplekslerinde karakteristik MSL→M yük transfer bantları yaklaşık olarak 550-450 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında ligand molekülüne 448 nm'de çıkan n-π\* geçişine ait pik kompleksleşme sonrasında kayboldu ve yerine komplekslerde π-π\* geçişleri 420-300 nm'sında tespit edildi. Komplekslerde belirlenen d-d geçişleri 700-500 nm aralığındadır. Elde edilen veriler literatür verileri ile uyum içerisindedir [93]. Makrosiklik Schiff bazı ligandının ve ilgili 1. sıra geçiş metalleri ile hedeflenen komplekslerdeki yük aktarım bantları ve d-d geçişleri; kompleks-1 için sırasıyla 408 nm (π→π\*) ve 480-650 nm arasında (d→d [A<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub>→T<sub>1g</sub> ve A<sub>1g</sub>→T<sub>2g</sub>]) tespit edildi. Elde edilen veriler literatür ile uyum içerisindedir [94]. Kompleks-2'de absorpsiyon bantları 333 nm (π→π\*), 420-650 nm (d→d [B<sub>1g</sub>→A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>→B<sub>2</sub>, B<sub>1g</sub>→B<sub>g</sub>]) arasında tespit edildi ve veriler literatür ile uyum içerisindedir [95].

Kompleks-3’de ise absorpsiyon bantları 345 nm ( $CT+\pi\rightarrow\pi^*$ ), 420 nm ( $T_{2g}\leftarrow A_{1g}$ ), 531 nm ( $[A_{1g},E_g]\leftarrow A_{1g}$ ) olarak tespit edildi ve veriler literatür ile uyum içerisinde [96]. Kompleks-4’de absorpsiyon bantları 320 nm ve 520 nm ( $CT+\pi\rightarrow\pi$ ) arasında tespit edildi ve çinko kompleksi  $d^{10}$  sisteminde olduğu için d-d geçişleri gözlemlenmedi. Elde edilen veriler literatür ile uyum içerisinde [97].

Komplekslerin oda sıcaklığındaki manyetik duyarlılık terazisi ile manyetik momentleri ölçüldü ve değerler Tablo.5.6.’da gösterildi. Co(III) kompleksinin manyetik momentinin 1.96  $\mu M$  çıkması yapının  $d^6$  sisteminde yüksek spinli oktahedral yapıda olduğunu, Mn(III) dinükleer kompleksinin sonucuna bakıldığında yapının yüksek spinde  $d^5$  sisteminde meydana geldiğini, Fe(III) kompleksinin manyetik momentinin yüksek çıkmasının molekülün yeteri kadar izole edilmediğini ve dinükleer yapıda bulunan demir atomlarının birbirleri ile etkileşim halinde olduğunu göstermektedir. Zn(II) yapının ölçülen sonucuna göre diyamanyetik olduğu gözlemlendi. Yapılan manyetik spektrum ölçüm verileri elde edilen literatürler ile uyum içinde olduğunu göstermektedir [98-100]

Tablo 5.6. Komplekslerin manyetik ve UV sonuçları

	$\mu_{eff.}$ (MB)	Dalgaboyu(nm)	Geçişler
Ligant		448	$n\rightarrow\pi^*$
		450	$\pi\rightarrow\pi^*$
		550	$\sigma\rightarrow\sigma^*$
Kompleks-1	1.26	408 nm	$\pi\rightarrow\pi^*$
		480-650 nm	$d\rightarrow d$ [ $A_{1g}\rightarrow T_{1g}$ ve $A_{1g}\rightarrow T_{2g}$ ]
Kompleks-2	5.11	333 nm	$\pi\rightarrow\pi^*$
		420-650 nm	[ $B_{1g}\rightarrow A_{1g}$ , $B_{1g}\rightarrow B_2$ , $B_{1g}\rightarrow B_g$ ]

Tablo 5.6. UV-Vis ilgili geçişleri ve manyetik momentleri

Tablo 5.6. (Devamı)

Kompleks-3	10.13	345 nm	CT + $\pi \rightarrow \pi^*$
		420 nm	$T_{2g} \leftarrow A_{1g}$ ,
		531 nm	$[A_{1g}, E_g] \leftarrow A_{1g}$
Kompleks-4	diyamanyetik	320 nm	CT + $\pi \rightarrow \pi^*$
		520 nm	

Tablo 5.6. UV-Vis ilgili geçişleri ve manyetik momentleri

### 5.3.2. Floresans spektroskopisi

Sentezlenen kompleksler DMSO ve DMF olmak üzere iki ayrı solventde çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin floresans spektrumunda emisyon değerleri gözlenmiştir. Normalize edilen spektrumlarda UV spektrumlarında maksimum absorpsiyonun yapıldığı değerlere yakın dalga boylarında yapılan uyarma spektrumları ile elde edilen emisyon spektrumları genellikle ayna görüntüsü şeklinde ortaya çıkmıştır. Farklı çözelti ortamında molekülün farklı hareketler sergilemesi farklı enerji geçişlerine sebep olması dolayısıyla uyarma ve emisyon spektrumları geniş bantlar şeklinde gözlenmiştir.

Geçişlere ait bilgiler, uyarılma ve emisyon bantlarına ait dalgaboyu değerleri ile DMSO ve DMF’de alınan spektrumlar için belirlenen stokes kaymaları tablo halinde verilmiştir. Komplekslerde gözlemlenen emisyon bantları için tespit edilen geçiş parametreleri ilgili tabloya ilave edilmiştir. Tablo 5.7.’de ve Tablo 5.8.’de alınan floresans spektrumlarının dalgaboyları verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında DMF ve DMSO çözeltilerindeki stokes kaymaları farklı çıkmakta ve buda çözücülerinin polaritesi ile doğru orantılı bir şekilde değişmekte olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.7. DMF’de alınan floresans spektrum dalgaboyları

	Uyarma (nm)	Emisyon (nm)	Stokes Kayması (nm)
Ligant	369	440	71
Komplek-1	355	398	43
Komplek-2	352	395	43
Komplek-3	355	398	43
Komplek-4	379	467	88

Ligant ve moleküllerin DMF’de floresans geçişleri

Tablo 5.8. DMSO’da alınan floresan spektrum dalgaboyları

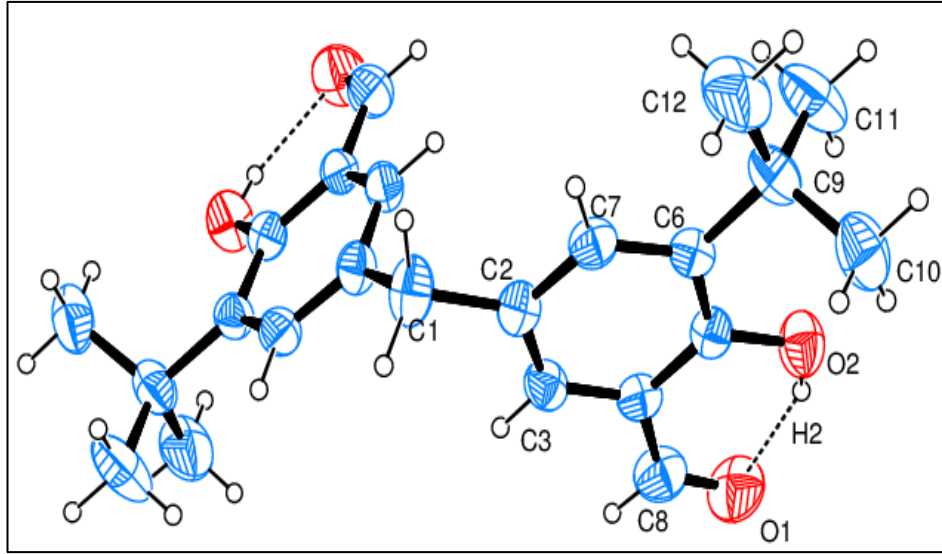
	Uyarma (nm)	Emisyon (nm)	Stokes kayması (nm)
Ligant	368	440	72
Komplek-1	355	400	45
Komplek-2	325	371	46
Komplek-3	355	398	43
Komplek-4	379	467	88

Ligant ve moleküllerin DMSO’da floresans geçişleri

#### 5.4. Kristalografik Çalışma

Başlangıç maddelerinden dialdehid bileşiği deneysel çalışmalar sırasında tek kristal olarak elde edilmiş ve moleküler yapısı kristalografik çalışmalar ile belirlenmiştir. Molekülün yapısı Şekil 5.1.’de, Ortep-3 şekli ile gösterilmiştir. Birim hücredeki dört molekül ile monoklinik,  $C_2/c$  uzay grubunda kristalleşmiştir. Şekil 5.1., bileşiğin moleküler yapısını göstermektedir. Molekül, moleküller arası güçlü O-H  $\cdots$  O hidrojen bağı içerir. Bağ uzunlukları ve açıları (Tablo 5.6.) normal aralıklardadır [101, 102].

(I)’deki aromatik halka C-C bağ mesafeleri, bis (3-formil-4-hidroksi-5-metoksifenil) metan’da gözlemlenenlere uymaktadır. (I)’deki  $C_7-O_1$  bağ mesafesi, karbonil bileşiklerinde C=O çift bağ değeriyle de tutarlıdır [103, 104].



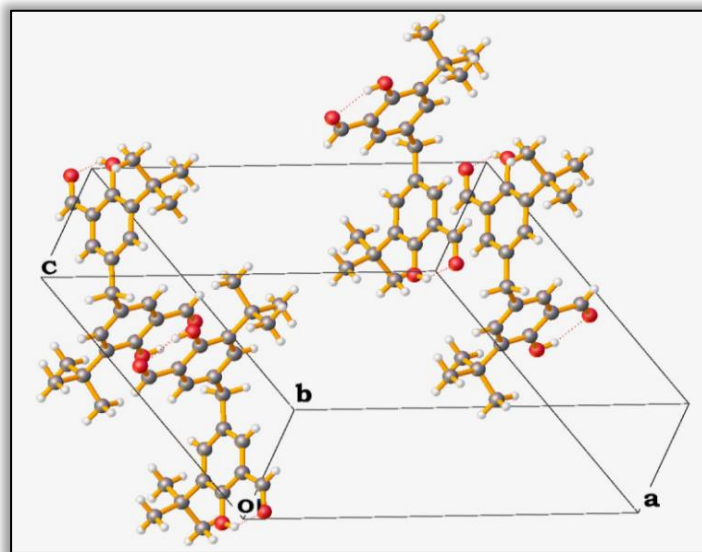
Şekil 5.1. Ortep-3 şekli Elipsler %30 olasılık seviyesinde çizilir ve H atomları rastgele yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilir.

Tablo 5.9. Hidrojen bağ geometrisi (Å)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O2—H2···O1	0.82	1.86 (3)	2.5999 (19)	148.6

Tabloda moleküle ait hidrojen bağ geometrileri verilmiştir

Bileşiğin birim hücre içerisine yerleşimi ve kristal yapısı Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Seçilen bağ mesafeleri, bağ açısı ve burma açısı Tablo 5.9.'da verilmiştir.



Şekil 5.2. Bileşiğinin görünümü.

Tablo 5.10. Seçilen geometrik parametreleri (Å)

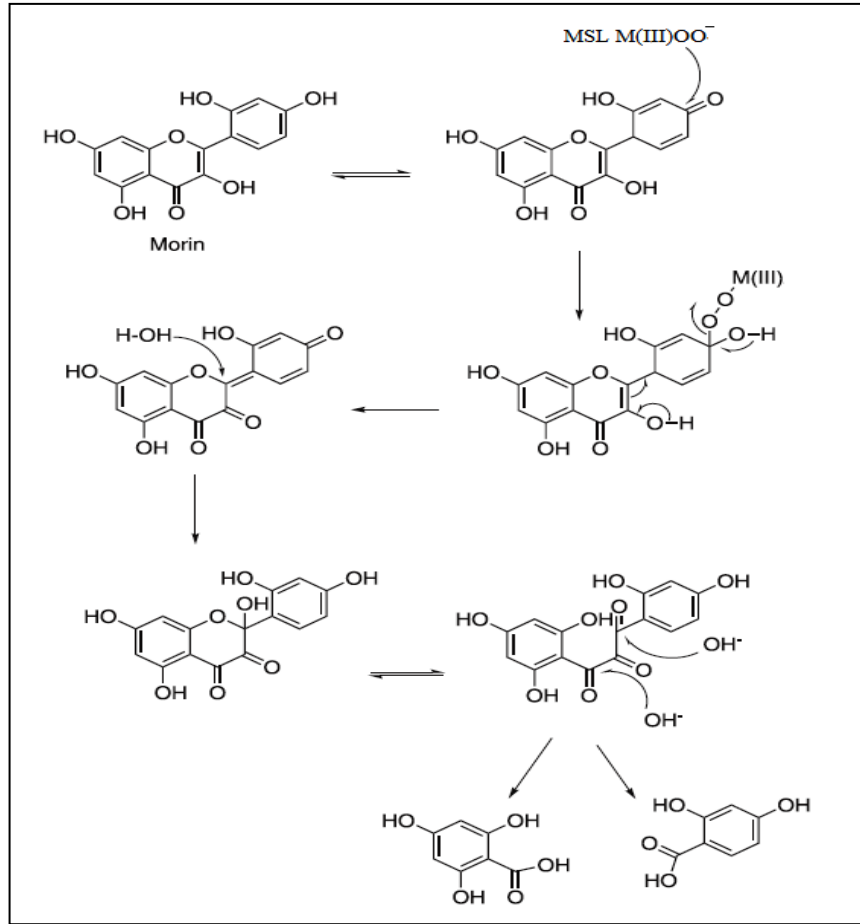
O2—C5	1.3576 (18)	O1—C8	1.222 (2)
C4—C8	1.446 (2)	C2—C1	1.519 (2)
C6—C9	1.533 (2)		
C5—C4—C8	121.41 (16)	C2 <sup>i</sup> —C1—C2	111.3 (2)
O2—C5—C6	119.31 (15)	O1—C8—C4	124.95 (19)
C3—C2—C1	121.00 (15)		
C2—C7—C6—C9	179.13 (17)	C4—C3—C2—C1	177.93 (16)
C7—C6—C5—O2	178.13 (14)	C3—C4—C8—O1	178.2 (2)
C8—C4—C5—O2	1.0 (2)	C5—C4—C8—O1	-1.3 (3)

Moleküle ait geometrik parametreleri hesaplanmıştır

### 5.5. Kinetik Ölçüm Çalışmaları

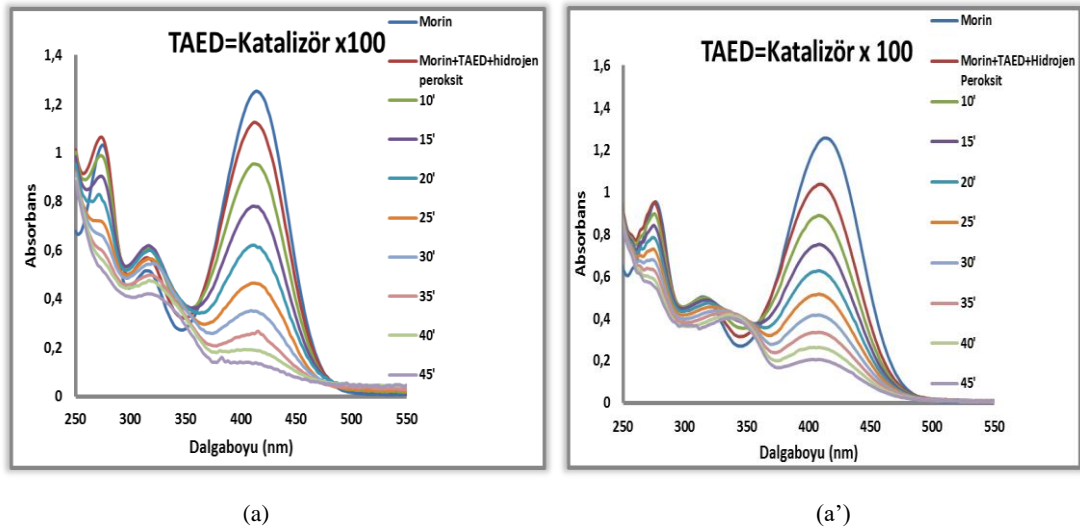
Sentezlenen komplekslerin tampon (pH: 10,5 (NaCO<sub>3</sub>/ NaHCO<sub>3</sub>)) ve baz deterjan (pH: 10,5) çözeltilerinde ağartma etkinlikleri incelenmiş ve morin boyasının renk giderim yüzdesi ile karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda morin boyasının 411 nm'deki maksimum absorbansı baz alınarak komplekslerin 411 nm'deki belirli dakikalar sonundaki maksimum absorbans değerleri alınmıştır ve yapılan hesaplamalar sonucunda çalışmalar grafiklerde gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar ve araştırmalar sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda ekibimiz tarafında morin boyasının ağartma kinetiği Şekil 5.3.'de ağartma prosesi olarak verilmiştir [105].





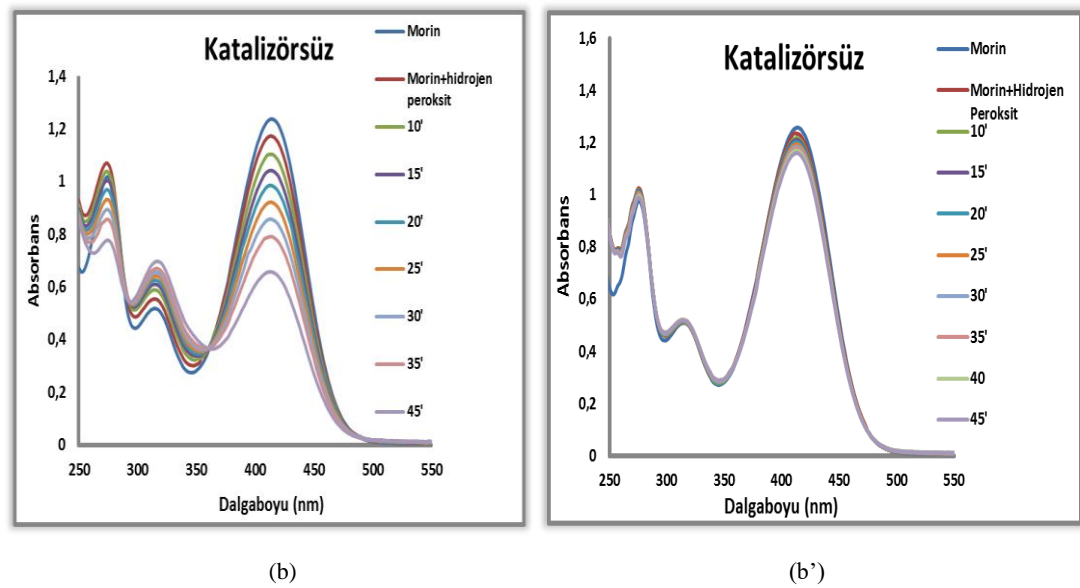
Şekil 5.3. Morinin bozunma ürünleri [105].

Yapılan çalışmalarda TAED'nin (Tetra asetil etilen diamin) tampon (a) ve baz deterjan (a') ortamında pH: 10,5.'de hidrojen peroksit varlığı ile morin boyasının ağarma yüzdesi ölçüldü ve ağartma grafikleri çizildi (Şekil 5.4.). Grafiklere bakıldığında TAED'nin tampon ve baz deterjan ortamında ağartma yüzdesi oldukça yavaş gerçekleşmiştir TAED ticari olarak kullanılan ve çamaşır deterjanlarında aktif oksijen ağartma maddeleridir. Bunun için hazırlanan katalizörler TAED baz alınarak katalitik ağarma grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler TAED'ye göre karşılaştırma yapılmıştır.



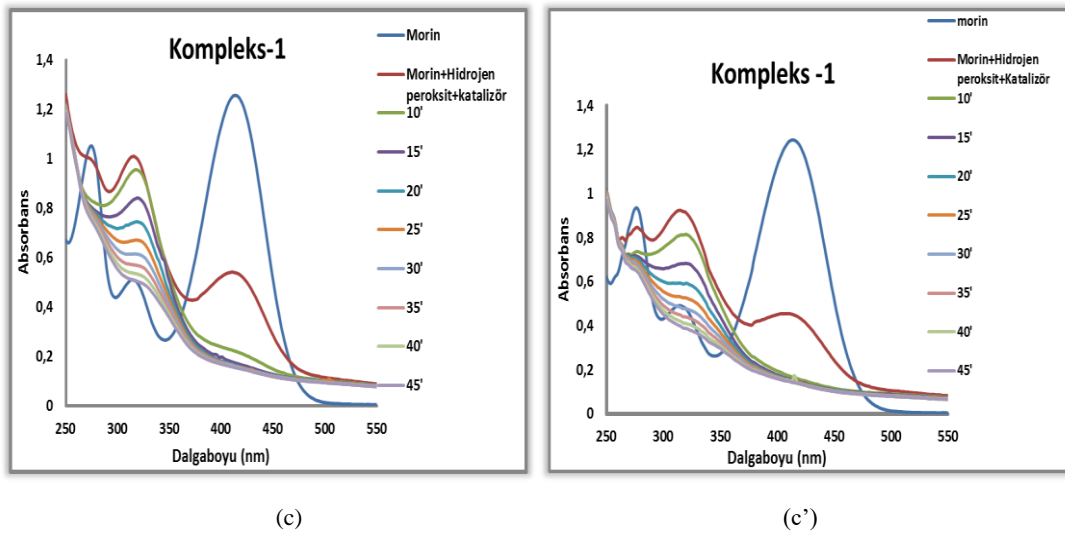
Şekil 5.4. Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (a) tampon 10,5'deki TAED, (a') deterjan baz çözeltisindeki

Yapılan çalışmada katalizörsüz ve aktivatörsüz tampon (b) ve baz deterjan (b') ortamında hidrojen peroksitin ( $H_2O_2$ ) ağarma kinetiği ölçüldü. Ölçülen ağarma kinetiği sonuçları grafiğe geçirildi (Şekil 5.5.). Hidrojen peroksit tampon ortamında herhangi bir etki olmadığı için 25°C'de morinde ağartmaya sebep olmazken, baz deterjan ortamında bulunan diğer bileşenler hidrojen peroksitin aktivasyonuna etkisi sebebiyle yavaş ağartma gerçekleştirmiştir



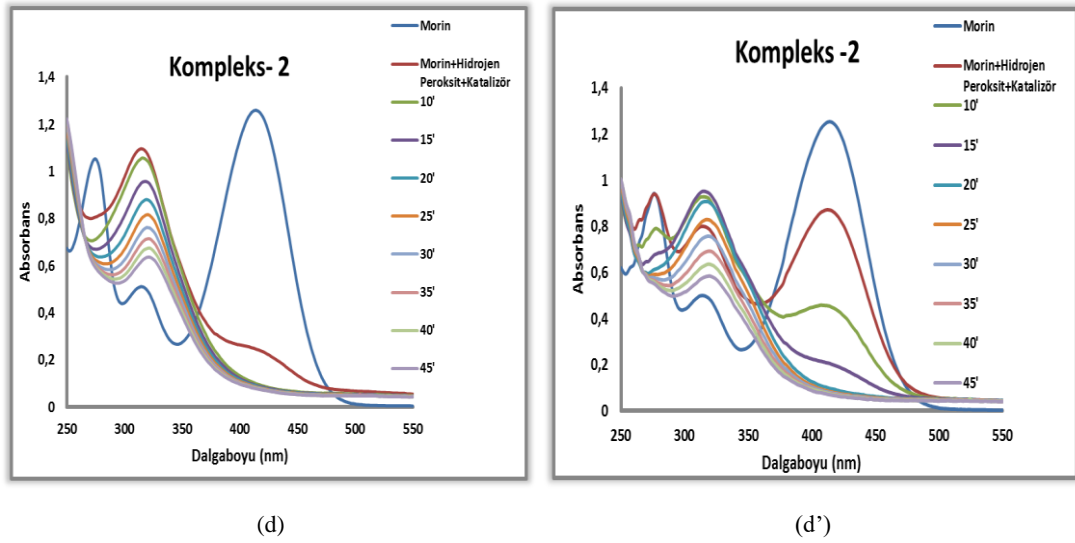
Şekil 5.5. Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi; (b) tampon 10,5'deki katalizörsüz, (b') deterjan baz çözeltisindeki katalizörsüz

Hazırlanan bimetalik kobalt(III) kompleksinin (kompleks-1: MSL-2Co(III)) tampon (c) ve baz deterjan (c') ortamında morin boyasının yüzde giderim kinetiği ölçülmüştür (Şekil 5.6.). Yapılan çalışmada kompleks-1 katalizörünün her iki çözelti ortamında etkinlikleri çok hızlı olduğu görülmektedir ve her iki çözeltide de neredeyse farklılık yoktur. Deterjan ortamında katalizörü etkileyen herhangi bir unsur olmadığı için aktivitesi etkilenmemiş ve bozunmamaktadır.



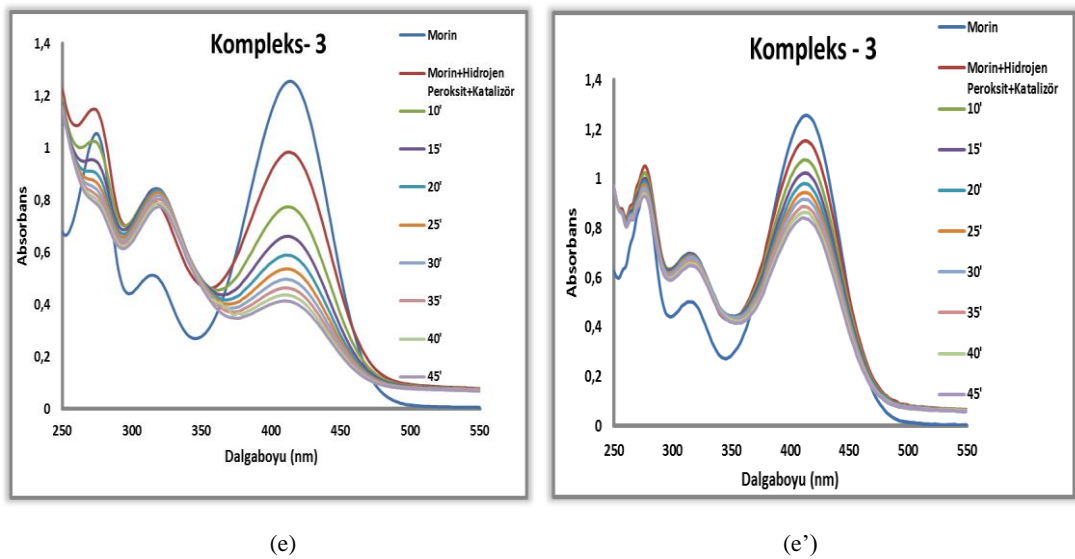
Şekil 5.6. Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi (c) tampon 10,5'deki katalizör-1, (c') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-1

Hazırlanan bimetalik mangan(III) kompleksinin (kompleks-2: MSL-2Mn(III)) tampon (d) ve baz deterjan (d') ortamında Morin boyasının yüzde giderim kinetiği ölçülmüştür (Şekil 5.7.). Yapılan çalışmada kompleks-2 katalizörünün tampon (d) ortamında etkinliğinin çok iyi olmasına rağmen, deterjan (d') ortamında etkilendiği görülmektedir. Deterjan ortamında kompleks-2 molekül koordinasyonu bozulduğu için aktivitesinde düşmelere sebep olmuştur.



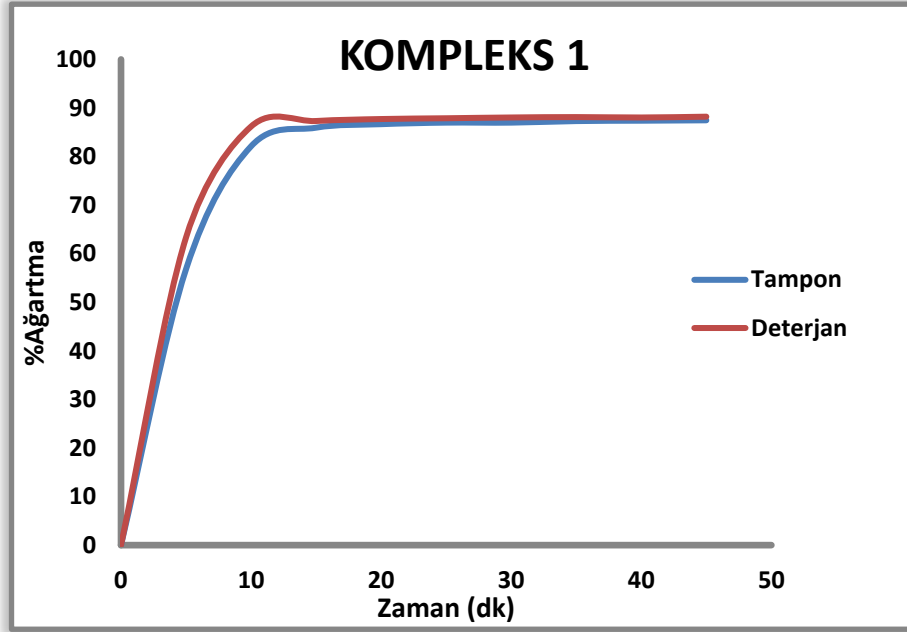
Şekil 5.7. Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi (d) tampon 10,5'deki katalizör-2, (d') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-2

Hazırlanan bimetalik demir(III) kompleksinin (kompleks-3: MSL-2Fe(III)) tampon (e) ve baz deterjan (e') ortamında Morin boyasının yüzde giderim kinetiği ölçülmüştür ve grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.8.). Yapılan çalışmada kompleks-3 katalizörünün tampon (d) ortamında ve deterjan (d') ortamında etkilendiği görülmektedir. Tampon ve deterjan ortamında kompleks-3 molekülünü etkileyecek yan unsurların varlığının, molekülün koordinasyonu bozmakta ve bu sebepten dolayı aktivitesinde düşmelere sebep olmaktadır.



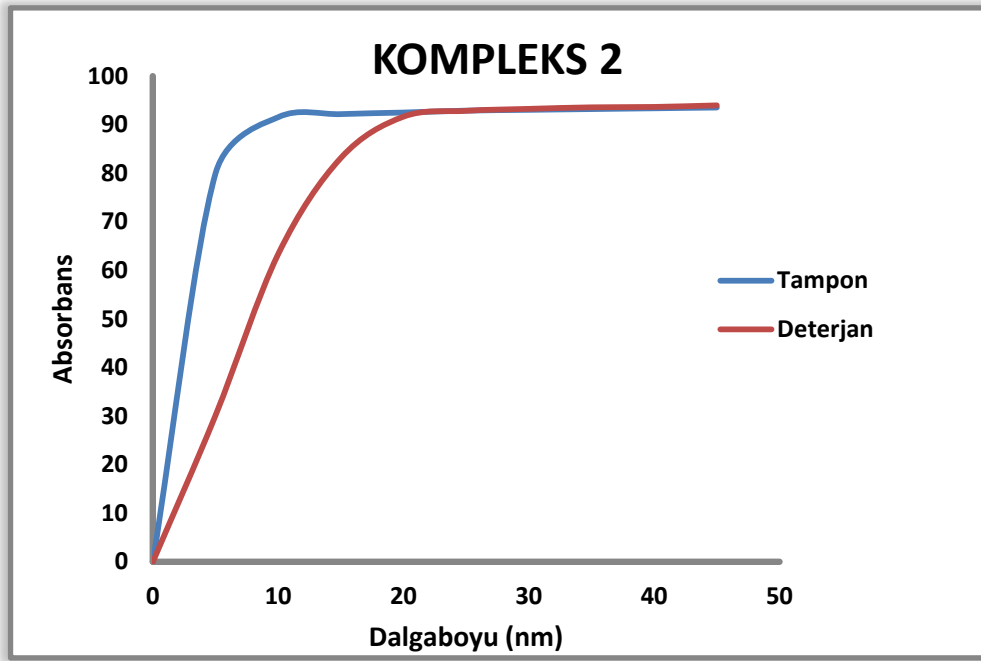
Şekil 5.8. Ağartma deneylerinde Morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi (e) tampon 10,5'deki katalizör-3, (e') deterjan baz çözeltisindeki katalizör-3

Sentezlenen komplekslerin tampon ve baz deterjan (pH: 10,5) çözeltilerinde ağartma etkinlikleri incelenip morin boyasının renk giderim yüzdesi ile karşılaştırılıp % ağartma grafikleri çizilmiş ve aşağıda gösterilmiştir.



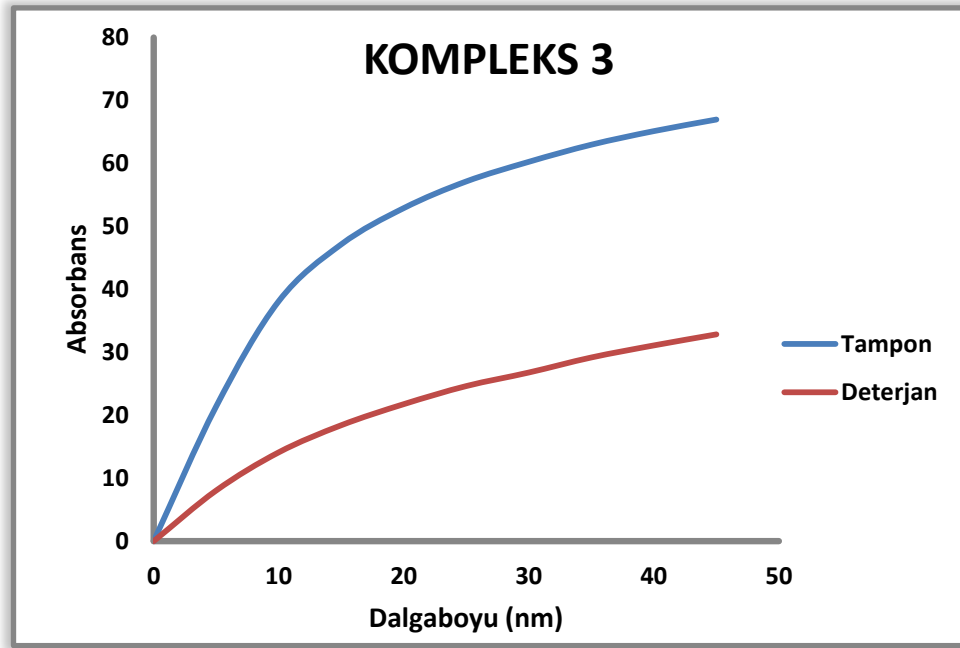
Şekil 5.9. Komplekse-1'e ait tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği

Yapılan hesaplamalar sonucunda kompleks-1'in; tampon çözeltisinde 15 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %87 olarak hesaplanmıştır, toplam ağartma süresince bu artış lineer olarak devam etmiştir. Baz deterjan çözeltisinde 15 dakika sonunda %87 olarak hesaplanmıştır ve bu artış tampon çözeltisinde olduğu gibi ağartma süresince lineer olarak devam etmiştir.



Şekil 5.10. Kompleks-2'e ait tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği

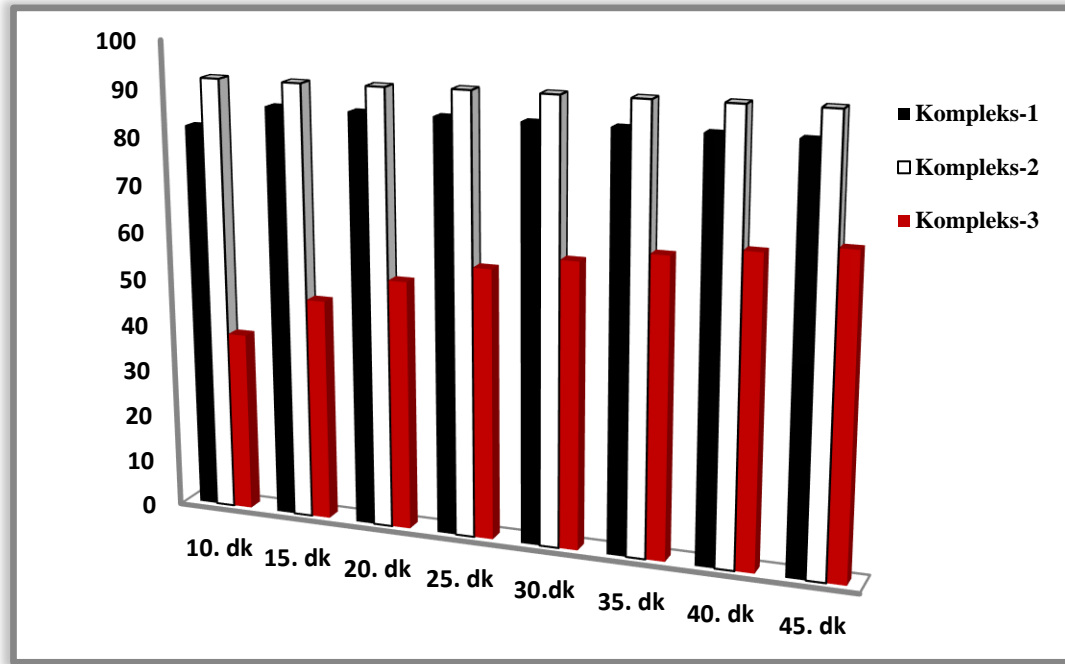
Yapılan hesaplamalar sonucunda kompleks-2'nin tampon çözeltisinde 10 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %93 olup eğri sabit kaldığı görülmektedir. Baz deterjan çözeltisinde 10 dakika sonunda %63 olarak bulunmuştur. Hesaplanan her iki çözeltide boyanın ağartma giderimi yüzdesi 45 dakika sonunda %93 olarak bulunmuştur.



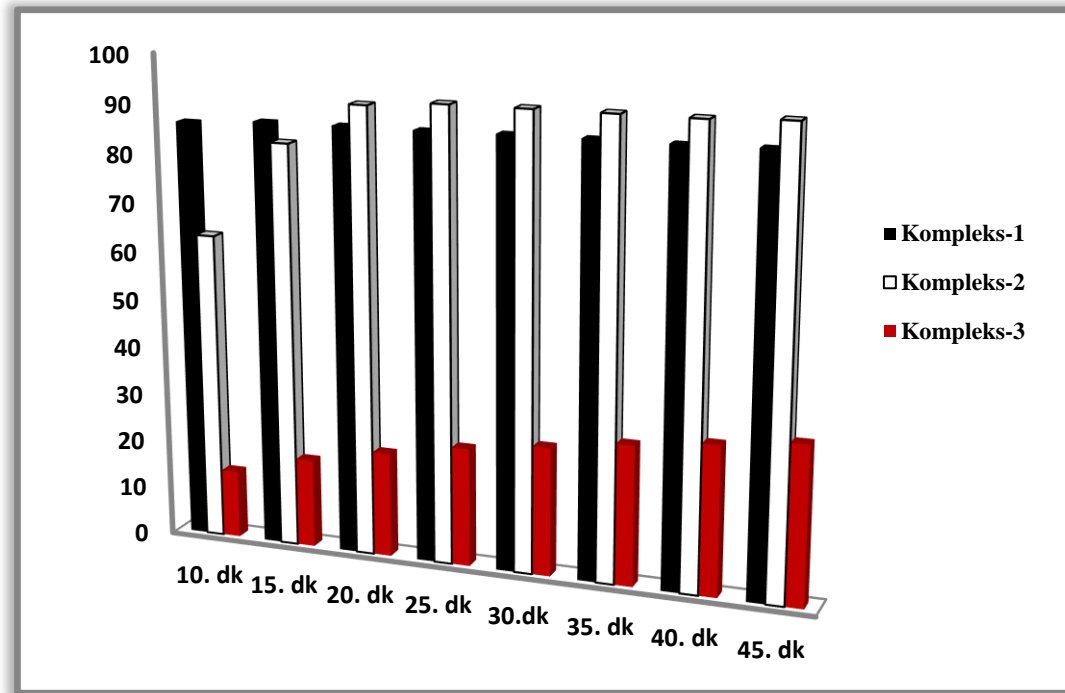
Şekil 5.11. Kompleks-3'e ait tampon ve deterjan baz çözeltisine ait % ağartma-zaman grafiği

Yapılan hesaplamalar sonucunda kompleks-3'ün tampon çözeltisinde 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %65 olup eğri sabit kaldığı görülmektedir. Baz deterjan çözeltisinde 40 dakika sonunda %31 olarak bulunmuştur ve eğri sabit olarak devam etmiştir. Kompleks-3'ün boya giderimi yüzdesi tampon çözeltisinde 45 dakika sonunda %67 hesaplanırken, baz deterjan çözeltisinde 45 dakika sonunda %33 olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen ağartma katalizörlerinin elde edilen sonuçlar ışığında birarada değerlendirmesini içeren grafikler Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te görülmektedir



Şekil 5.12. Kompleks-1, kompleks-2 ve kompleks-3'ün tampon 10,5'deki 5 dakikalık periyotlarda % ağırtma değerleri.



Şekil 5.13. Kompleks-1, kompleks-2 ve kompleks-3'ün deterjan baz çözeltisinde 5 dakikalık periyotlarda % ağırtma değerleri.



## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında 5,5'-metilenbis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehit) başlayarak 1/1 oranında di-etilentriamin ile makrosiklik yapılı Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Hazırlanan ligand multi fonksiyonel yapıda olup çoklu metal merkezli komplekslerin hazırlanmasına imkân verecek moleküler yapıya sahiptir. İçermiş olduğu N donörlü makro halkalı kavitenin büyüklüğü nedeni ile sentez sırasında reaksiyonun tamamlanması için dietilentriaminin aşırısı kullanıldığında konuk-konak molekül tipinde kavitesinde dietilentriamin bulunduran makro halkalı ligand sentezlenmiş oldu. Hazırlan ligandın spektroskopik karakterizasyonu ve elementel analiz sonuçları bu bulguyu desteklemektedir.

Hazırlanan ligandtan hareketle hedeflenen, di nükleer yapılı koordinasyon bileşikleri aksiyal konumlarında klor iyonu bulunduran oktahedral yapılı Co(III), Mn(III) ve Fe(III) kompleksleri olarak hazırlandı. Bu komplekslerde oktahedral yapıyı tamamlamak üzere moleküldeki dietilentriamin köprülerinin ortasındaki N atomunun koordinasyona dahil olduğu tespit edildi. Kompleksleşme sırasında salisil aldimin ünitelerindeki OH gruplarının proton atarak komplekslere dahil olması nedeniyle konuk molekül olan dietilentriaminin kaviteden koptuğu gözlemlendi. Aynı ligand kullanıldığında Zn(II) iyonu ile tetrahedral yapılı kompleksler oluşmuş ve köprü azotları koordinasyona girmemiştir. Bu durum spektroskopik verilerden tespit edilmiştir.

Hazırlanan komplekslerin fotofiziksel özellikleri alınan floresans spektrumları ile karakterize edilmeye çalışıldı. Kaydedilen spektrumlar incelendiğinde paramanyetik yapılı komplekslerin floresans kuantum verimlerinin düşük olduğu, komplekslerde

farklı yarılmaların olması sebebiyle düzgün ayna görüntülü spektrumların oluşmadığı tespit edildi. Bununla birlikte Zn(II) kompleksi içi elde edilen spektrumda yüksek intensiteli ayna görüntüsü veren emisyonun oluştuğu gözlemlendi. Hazırlanan komplekslerin manyetik özellikleri manyetik alınganlık olarak ölçüldü. Bulunan sonuçlar Co(III), Fe(III) ve Mn(III)'ün paramanyetik, Zn(II) kompleksinin ise diyamanyetik olduğunu ortaya koymuştur.

Hazırlanan kompleksler için yapılan katalitik aktivite ölçümleri morin boyasının bozunma kinetikleri olarak tespit edildi. Sonuçlar tartışıldı ve zamana karşı % ağartma grafikleri ve değerleri olarak belirlendi. Sonuçlar değerlendirildiğinde Mn(III) ve Co(III) kompleksi olarak hazırlanan katalizör örneklerinde boyada 455 nm'deki azalma ile 338 nm'deki artışın renkli ürünlerden renksiz ara ürünlere dönüşümü ve 338 nm'deki azalmanın ise bu ara ürünlerinde suda çözünür küçük moleküllü organik bileşiklere degradasyonunu gösterdiği ve bu kompleksler için her iki aşamanın da ticari aktivatörlere alternatif olacak derecede iyi olduğu tespit edildi. Bununla birlikte Fe(III) kompleksleri için sadece dönüşümün gerçekleştiği ve bunun da deterjan ortamından etkilenecek şekilde azaldığı gözlemlendi. Bu azalma dönüşüm aşaması için Mn(III) kompleksi için az oranda deaktive olma yönünde etkilenirken, Co(III) kompleksi için hem tampon çözeltide ve hem de deterjan ortamında yapılan ölçümlerin neredeyse denk olduğu ve katalizörün deterjan ortamında aktivite kaybetmeden çalıştığını göstermektedir. Sonuçlar çizilen aktivite zaman grafiklerinde % ağartma değeri olarak da sonuçları ortaya koymaktadır.

Yapılan çalışmalar sonunda özellikle hazırlanan katalizörlerden bi-metalik Co(III) kompleksinin deterjan formülasyonlarında ticari olarak kullanılan aktivatörlere alternatif yeni nesil ağartıcı katalizörü olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] H. Uçan, İ. Karataş, G. İrez., M.A. Deveci ve B. Mercimek. 1998. “The synthesis of four new cheff bases and some of their transition metal complexes” *Synth. React. İnorg. Met-Org. Chem.* 28.331.
- [2] Kumar, S., Dhar, D.N. and Saxena, P.N. 2009. “Applications of metal complexes of schiff bases-A review”, *CSIR*, 68, (03), 181-187.
- [3] Lehn J. M., Dietrich B. and Viout P. *Macrocyclic chemistry*. VCH Publishers. *Macrocyclic chemistry*. VCH. Publishers., 384,1993.
- [4] Serin, S. ve Gök. 1988. Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Doğa*, 12, 325-331.
- [5] Agrawal, Y. K., Talati, J.D., Shah, M. D., Desai, M.N. and Shah, N.K. 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, 46-3, 633-651,
- [6] W. Woods, 1970. Bleaching compositions and methods, U.S. Patent 3532634.
- [7] T.D., Finch and R.J. Wilde. 1984. Oxygen bleaching systems in domestic laundry, European Patent 141470.
- [8] H., Korpi, P. Lahtinen, V. Sippola, O. Krause, M. Leskela, T. Rep. 2004. An efficient method to investigate metal-ligand combinations for oxyggn bleaching, *Applied catalysis A. General* 268, 199-206.
- [9] H., Ye, F. Ge, Y.M. Zhou, J.T. Liu, B.X. Zhao. 2013. *Spectrochim. Acta A* 112, 132–138.
- [10] V.K., Gupta, A.K. Singh, L.K. Kumawat. 2014. *Sens. Actuators B* 195, 98–108.
- [11] L., Wang, H. Li, D. Cao. 2013. *Sens. Actuators. B*, 181, 749–755.
- [12] Y., P. Li, H. R. Yang, Q. Zhao, W. C. Song, J. Han and X. H. Bu. 2012. *Inorg. Chem.*, 51, 9642–9648.

- [13] V., K. Gupta, A. K. Jain, S. Agarwal and G. Maheshwari, *Talanta*. 2007, 71, 1964–1968.
- [14] Tüzün, C. 1996. *Organik Kimya*, Ankara, 545-547.
- [15] Ölmez, H., Yılmaz V.T. 1998. *Anorganik kimya temel kavramlar*, Furkan kitapevi, İstanbul, 285-370.
- [16] Şener, K. Ocak 1999. Bazı tridentat schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve anti mikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi.
- [17] Patai, S. 1970. “ *Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*”, Wiley, New York, 238-471.
- [18] Oskoy, E. 1990. *Organik Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara, A-42, 243.
- [19] Mederos, A. Dominiguez, S. Hernandez, M.R., Sancız J.and Brito. 1999. *Coordination chemistry reviews*, 193-195.
- [20] Yıldırım Uçan, S. 2002. İmino oksimli schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Niğde Üniversitesi, Doktora Tezi.
- [21] Karakurt, Ö. 2008. İlaç öncüsü bazı piridin Schiff bazlarının sentezi ve indirgenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- [22] Anderson, Sanders, J.K., J. 1995. *Chem.Soc.Perkin trans*, 1, 2247-2254.
- [23] Oztürk, N.S. 1998. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [24] Metzler, C.M., Cahil, A., Metzler, D.E., J. 1980. *Am. Chem. Soc.* 102, 19, 6075-6082.
- [25] Helmut, S. 1976. *Metal ions in biological systems*, Marcel Dekker Inc.5, 2-50.
- [26] Bush, D.H., *Helv.* 1967. *Chem. Acta.* 171.
- [27] Çelik, C. 1999. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [28] Sakamoto, M., Nakano, A., Akagi, H. *Environ.* 2001. *Res.* 87, 92–98.
- [29] Waalkes, M. P. J. 2000. *Inorg. Biochem.*, 79, 241–244.

- [30] Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Wang, J. 2015. *Sci. Total Environ.* 512–513, 143–153.
- [31] Omar, N. A., Praveena, S. M., Aris, A. Z., Hashim, Z. 2015. *Food chem.* 188, 46–50.
- [32] Koupaie, E., H., Eskicioglu, C. J. *Hazard.* 2015. *Mater.* 300, 855–865.
- [33] Xu, Z. H., Zhang, L., Guo, R., Xiang, T. C., Wu, C. Z., Zheng, Z., Yang, F. L. 2011. *Sens. Actuators b. Chem.*, 156, 546–552.
- [34] Raman, N., Fathima, S. S. A., Raja, J. D. J. 2008. *Serb. Chem. Soc.*, 73, 1063–1071.
- [35] Hitoshi, T., Tamao, N., Hideyuki, A., Manabu, F., Takayuki, M. 1995–1997. *Polyhedron* 16, 3787–3794, 53. Punniyamurthy, T., Karla, S. J. S., Iqbal, J. *Tetrahedron. Lett.* 36, 8497–9500.
- [36] Punniyamurthy, T., Karla, S. J. S., Iqbal, J. *Tetrahedron.* 1995. *Lett.*, 36, 8497–9500.
- [37] Bernardo, K., Leppard, S., Robert, A., Commenges, G., Dahan, F., 1996. *Meunier, b. Inorg. Chem.*, 35, 387–396.
- [38] Yıldırım, M., Kaya, I. J. 2010. *Fluoresc.*, 20, 771–777.
- [39] Li, H. G., Yang, Z. Y., Qin, D. D. 2009. *Inorg. Chem. Commun.*, 12, 494–497.
- [40] Yan, M. H., Li, T. R., Yang, Z. Y. 2011. *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 463–465.
- [41] Liu, S., Bi, C., Fan, Y., Zhao, Y., Zhang, P., Luo, Q., Zhang, D. 2011. *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 1297–1301.
- [42] Choi, Y. W., Park, G. J., Na, Y. J., Jo, H. Y., Lee, S. A., You, G. R., Kim, C. 2014. *Sens. Actuators b. Chem.*, 194, 343–352.
- [43] Song, E. J., Kim, H., Hwang, I. H., Kim, K. B., Kim, A. R., Noh, I., Kim, C. 2014. *Sens. Actuators b. Chem.*, 195, 36–43.
- [44] Goswami, S., Aich, K., Das, S., Mukhopadhyay, C. D., Sarkar, D. Mondal, T. K. 2015. *Dalton trans.*, 44, 5763–5770.
- [45] Ghorai, A., Mondal, J., Chandra, R., Patra, G. K. 2015. *Dalton trans.*, 44, 13261–13271.

- [46] S. Frassinetti, G. Bronzetti, L. Caltavuturo, M. Cini, C.D. Croce, J. 2006. *Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, 25, 597–610.
- [47] J., Osredkar, N. Sustar, J *Clinic. Toxicol.*S3 001, <http://dx.doi.org/10.4172/2161-0495>.
- [48] J., Berg, Y. Shi. 1996. *Science*, 271, 1081–1085.
- [49] K.H., Falchuk, *Mol. Cell. Biochem.*, 188, 41–48.
- [50] E. Tomat, S.J. Lippard, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 14, 225–230.
- [51] C.R.T. Tarley, F.N. Andrade, F.M. de Oliveira, M.Z. Corazza, L. F. M. Azevedo, M.G. Segatelli. 2011. *Anal. Chim. Acta*, 703, 145–151.
- [52] L. Zhao, S. Zhong, K. Fang, Z. Qian, J. Chen, *Hazard. Mater.* 2012, 239–240, 206–212.
- [53] H. Karami, M.F. Mousavi, Y. Yamini, M. Shamsipur. 2004. *Anal. Chim. Acta*, 509, 89–94,
- [54] F. Tormaa, M. Kadar, K. Toth, E. Tatar, *Nafion*. 2008. *Anal. Chim. Acta*, 619, 173–182.
- [55] H.-M. Liu, P. Venkatesan, S.-P. Wu. 2014. *Sensors actuators b. Chem*, 203, 719–725.
- [56] E.M. Nolan, S.J. Lippard. 2009. *Acc. Chem. Res.*, 42, 193–203.
- [57] Caixia Y., Xinyu L., YanboW., Liping L., Miaoli Z., 2015. A triazole Schiff base-based selective and sensitive fluorescent probe for  $Zn^{2+}$  a combined experimental and theoretical study. *ScienceDirect*, 154 (2016): 215–219.
- [58] A.N. Gusev, S. Shulgin, S. Meshkova, S. Smola,W. Linert, J. 2014. *Lumin*, 155, 311–316.
- [59] Xu, C., Hinks, D., El-Shafei, A., Hauser P., Li M., Ankeny M., Lee, K. 2011. Review of bleach activators for environmentally efficient bleaching of textiles, *Journal of Fiber bioengineering & informatics*, 209-219.
- [60] Gursoy N C, Lim S H, Hinks D, Hauser P. Evaluating. 2005. Hydrogen peroxide bleaching with cationic.
- [61] James A.P., MacKirdy .I.S. 1990. The chemistry of peroxygen bleaching, *chem. Ind.*, 15, 641.

- [62] Wang J., Washington N.M. 2002. Hydrophobic bleach systems and textile preparation a discontinuity in fabric care. *AATCC Rev.*, 2,6, 21–24.
- [63] Grime K, Clauss A. Laundry. 1990. Bleaches and activators. *Chem. Ind* 647-649.
- [64] Whalley G. 1998. Stain removal at reduced temperature. *Manuf. Chem.*, 69, 4, 31-33.
- [65] Dannacher, J.J. 2006. Catalytic bleaches most valuable application for smart oxidation chemistry, *J. Mol. Catalysis A.*, 251, 159-176.
- [66] Torsten W., Menno H., Hauke R., Gunther S., Juntao Xia. 2007. Design and application of transition metal catalysts for laundry bleach. *Science Direct*, 10, 326-340.
- [67] Lim S. H., Lee J. J., Hinks D., Hauser P. 2005. Bleaching of cotton with activated peroxide systems, *color technol.*, 121, 89-95.
- [68] McLean R. J. 1999. Understanding interactions between detergents with bleach and textiles, *Text. Chem. Color. Am. D.*, 1 ,4, 42-45.
- [69] Wekesa M. and Ni Y., Further. 2003. Understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition, *Can. J. Chem. Eng.* 18, 968-972.
- [70] Whalley G. 1998. Stain removal at reduced temperature, *Manuf. Chem.* 69-4, 31-33.
- [71] Wekesa M. and Ni Y. 2003. Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition, *Can. J. Chem. Eng.*, 18, 968-972.
- [72] Blum H., Mayer B., Pegelow U., Speckmann HD., Krebs B., Duda M., Nazikkol C. and Reim J., Transition metal complexes used as activators for peroxy compounds, US 2000/6153576.
- [73] Sorokin A. B., Kudrik E. V. 2011. Phtalocyanine metal complexes versatile catalysts for selective oxidation and bleach, *Catalysis today* 159, 37-46.
- [74] A.N. Gusev, S. Shulgin, S. Meshkova, S. Smola, W. Linert, J. 2014. *Lumin*, 155, 311–316.
- [75] S. Srimurugan, B. Viswanathan, T. Kanthadai Varadarajana, B. Varghese. 2005. Microwave assisted cyclocondensation of dialdehydes with chiral diamines forming calixsalen type macrocycles. *Tetrahedron Letters*, 46, 3151–315.

- [76] Cecily Ma, Andy Lo, Amir Abdolmaleki, Mark J. MacLachlan. 2004. Synthesis and metalation of novel fluorescent conjugated macrocycles *Org. Lett.*, Vol. 6, No. 21.
- [77] Hisashi Shimakoshi, Hiroki Takemoto, Isao Aritome, Yoshio Hisaeda. 2002. New macrocyclic ligands having discrete metal binding sites. *Tetrahedron Letters*, 43, 4809–4812.
- [78] Bula Dutta, Pradip Bag, Ulrich Florke, Kamalaksha Nag. 2005. Dinuclear zinc(II) complexes of tetraaminodiphenol macrocycles and their interactions with carboxylate anions and amino acids. Photoluminescence, equilibria, and structure. *Inorganic chemistry*, vol. 44, (1).
- [79] R.I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, R.V. Jasra. 2001. Dimeric chiral Mn(III) Schiff base complex-catalysed enantioselective epoxidation of non-functionalised alkenes. *Tetrahedron Letters*, 42: 2915–2918.
- [80] Y.Song, X. Yao, H. Chen, G. Pan, X. Hu, Z. Zheng. 2002. Highly enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by a novel recyclable chiral poly-salen–Mn(III) complex. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1, 870–873.
- [81] Bergbreiter D.E., Hobbs C., Hongfa C. 2011. Polyolefin-Supported recoverable/reusable Cr(III)-salen catalyst. *J. Org. Chem*, 76, 523-533.
- [82] L. Protesescu, M. Tudorache, S. Neatu, M. N. Grecu, E. Kemnitz, P. Filip, V. I. Parvulescu, S. M. Coman. 2011. Unusual Behavior of a novel heterogeneous chiral dimer Cr(III)-salen complex in the epoxidation/epoxide ring-opening reaction of trans-methylcinnamate ester. *J. Phys. Chem. C.*, 115, 1112–1122.
- [83] Stoe & Cie. 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04) Stoe & Cie., Darmstadt, Germany.
- [84] Sheldrick, G.M. 2008. *Acta Crystallogr*, A 64, 112-122.
- [85] Sheldrick, G. M. 2015. *Acta Cryst.* C71, 3–8.
- [86] L.J. Farrugia, *J. Appl.* 1999. *Cryst.* 32, 837-838.
- [87] Farrugia, L. J., *J. Appl.* 2012. *Cryst.*, 45, 849-854.
- [88] Burnett, M. N. & Johnson, C. K. 1996. ORTEP-III. Report ORNL-6895. Oak Ridge national laboratory, Tennessee, USA



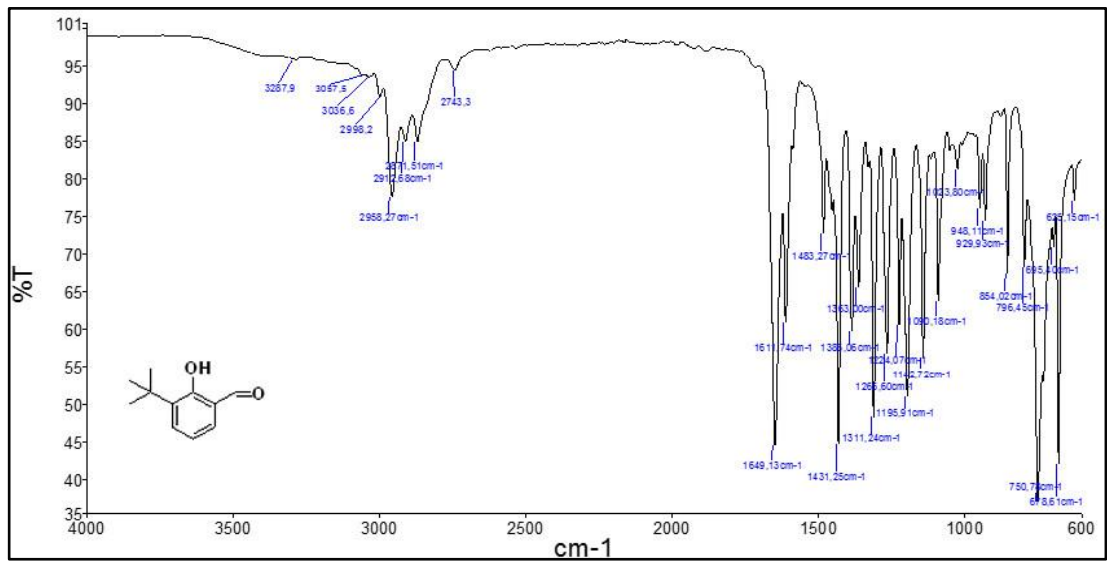
- [89] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. J. 2009. *Appl. Cryst.*, 42, 339-341.
- [90] Wieprecht T., Xia J., Heinz U., Dannacher J., ve Schlingloff G, *J. Mol* 2003. *Catalysis A. Chemical*, 203, 113-128.
- [91] Anyanwu, U.K., Venkataraman, D. 2003. Effect of spacers on the activity of soluble polymer supported catalysts for the asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes, *Tetrahedron Lett.* 44, 6445-6448.
- [92] Alghool, S., Hanan, F., El-Halim, A. 2013. Synthesis, thermal characterization, and antimicrobial activity of lanthanum, cerium, and thorium complexes of amino acid Schiff base ligand, *J. Therm Anal. Calorim.* 112, 671-681.
- [93] Zafar A., Siddiqi, Mohd Khalid, Sarvendra Kumar, M. Shahid, Shabana Noor 2010. Spectral and physico-chemical investigations of novel homodinuclear-di-2-alkoxy bridged Schiff base complexes:  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters of the Fe(III) complex, *Spectrochimica Acta. Bölüm A., moleküler ve biyomoleküler spektroskopi*, 75, 841-845.
- [94] Somnath R., Tarak N., Anil K., Sachindranath P., Samik G., Arijit H., Ray J., Allen D., Matthias Z., Susanta K., 2007. Metal complexes of pyrimidine derived ligands syntheses, characterization and X-ray crystal structures of Ni(II), Co(III) and Fe(III) complexes of Schiff base ligands *Science Direct*, 26: 2603–2611.
- [95] Philip S. Bryan L., James C., 1974. Synthesis and characterization of manganese complexes containing a synthetic macrocyclic ligand. *Inorganic Chemistry*, (14)-107.
- [96] Shahid M., Anjuli, Mukul R., Farasha S., Istikhar A., Mohd K., Ishaat M., Khan, Musheer A., Zafar A., 2015. Isolation and spectral characterization of complexes. *Canadian Chemical Transactions*, 10-13179.
- [97] Tarafder A., Khoo T., Karen A., Crouse A., A. M. Ali, B. M. Yamin, H. F., 2002. Coordination chemistry and bioactivity of Ni, Cu, Cd and Zn complexes containing bidentate Schiff bases derived from. *Science Direct*, 21: 2547-2554.
- [98] Gopal D., Rameshwer S., Subrata M., Ramsharan S., and Parimal K. Bharadwaj, 1997. Syntheses and X-ray structures of mixed-ligand salicylaldehyde complexes of Mn(III), Fe(III), and Cu(II) ions: reactivity of the Mn(III) complex toward primary monoamines. *Inorganik. Chem.* 36: 323-329.

- [99] Tarek M.A. Ismail. 2005. Mononuclear and binuclear Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of schiff-base ligands derived from 7-formyl-8-hydroxyquinoline and diamidonaphthalenes. *Journal of Coordination Chemistry*, 58, (2), 20: 141–151.
- [100] Zafar A. Siddiqi, Mohd K., Sarvendra K., Shahid M., Shabana Noor. 2010. Spectral and physico-chemical investigations of novel homodinuclear di-2-alkoxo bridged Schiff base complexes Fe mössbauer parameters of the Fe(III) complex. *ScienceDirect, A 75*: 841–845.
- [101] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G., Taylor, R. J. 1987. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S1–19.
- [102] Odabaşoğlu and Büyükgüngör. 2006. *O. Acta Cryst. E62*, O-282–O-283.
- [103] Odabaşoğlu, M., Albayrak, C, & Büyükgüngör. 2006. *O. Acta Cryst. E62*, 239–240.
- [104] Matilainen, L., Klinga, M. & Leskela, M. J. 1996. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 219–225.
- [105] Pinar Sen, Dilek Kara Simsek and S. Zeki Yildiz. 2014. Functional zinc(II) phthalocyanines bearing Schiff base complexes as oxidation catalysts for bleaching systems. *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 509–516.

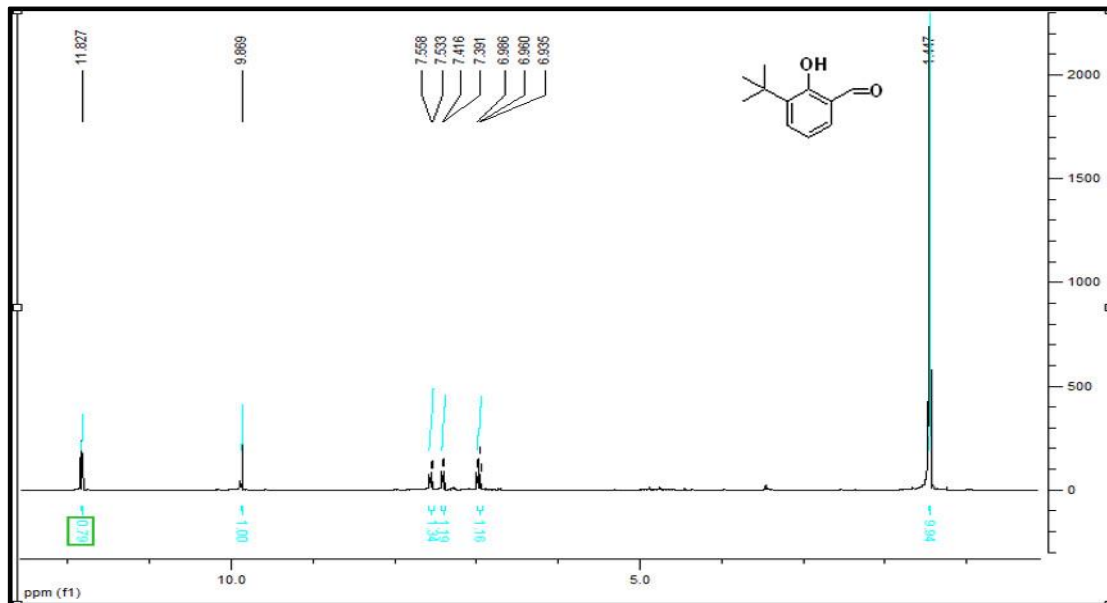


## EKLER

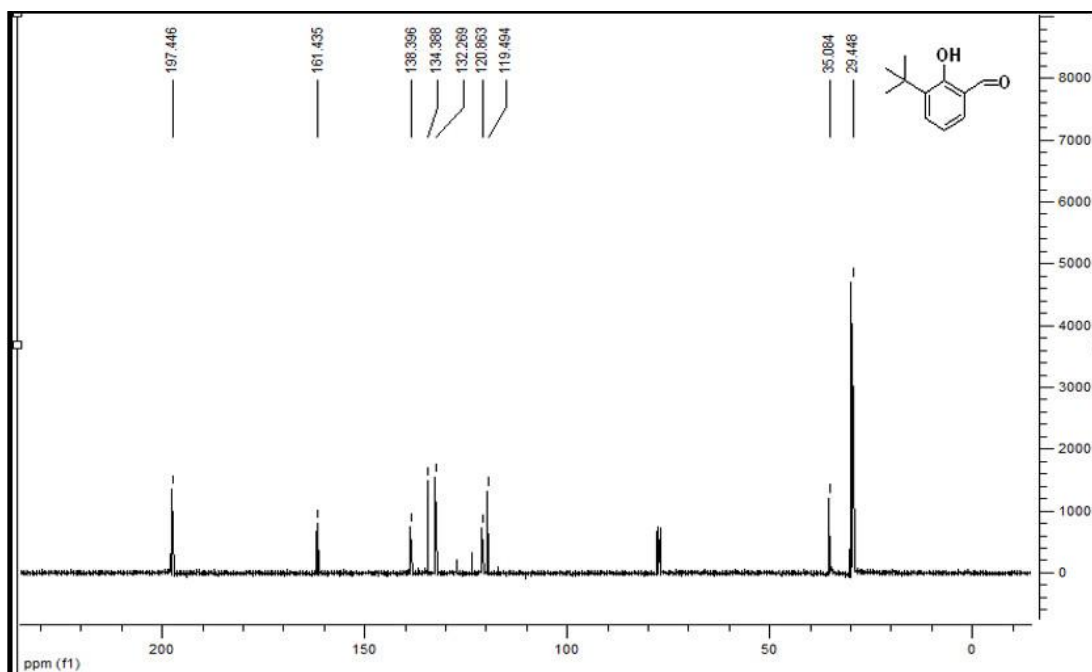
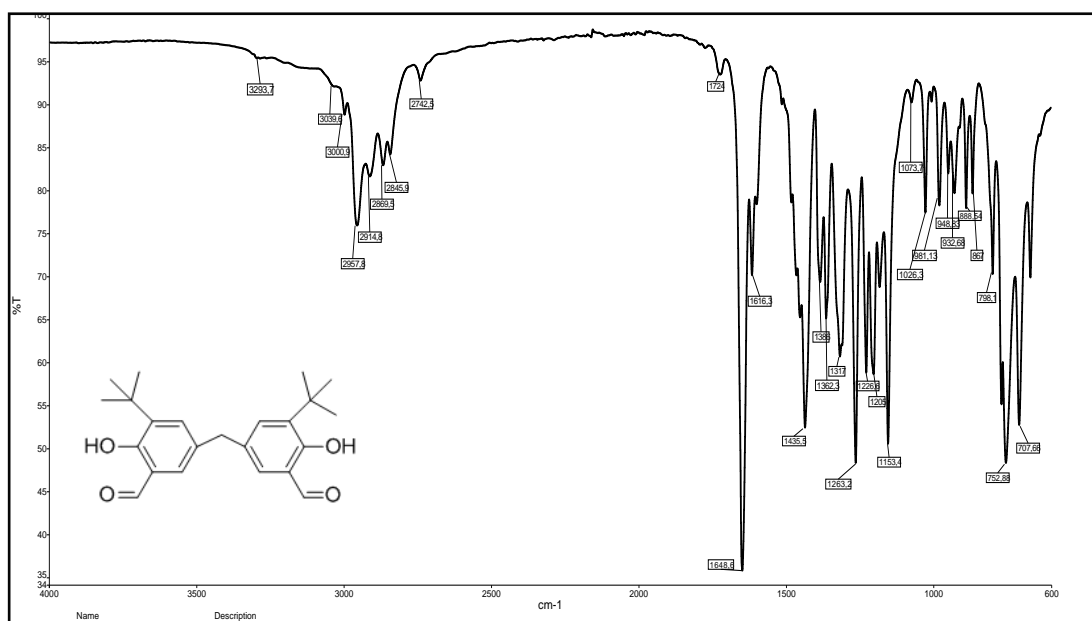
**EK A:** 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehid, 5,5'-methylenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid), Ligand ve komplekslerin FT-IR, NMR spektrumları ve kütle spektrumları



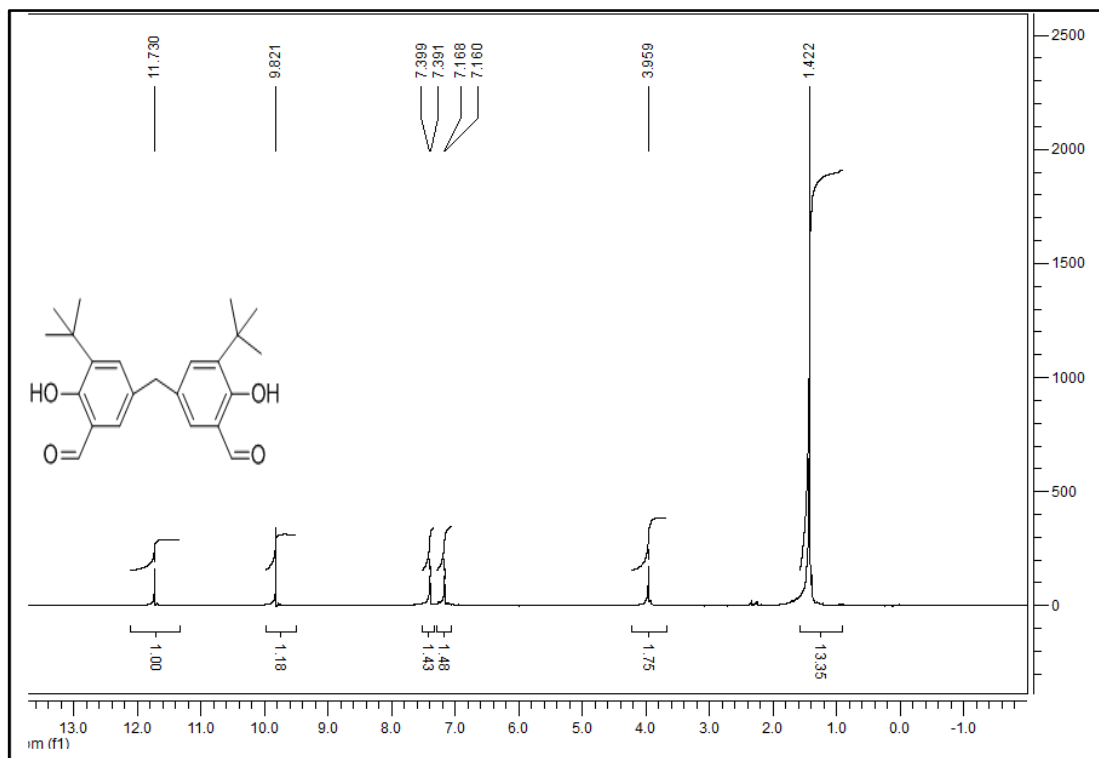
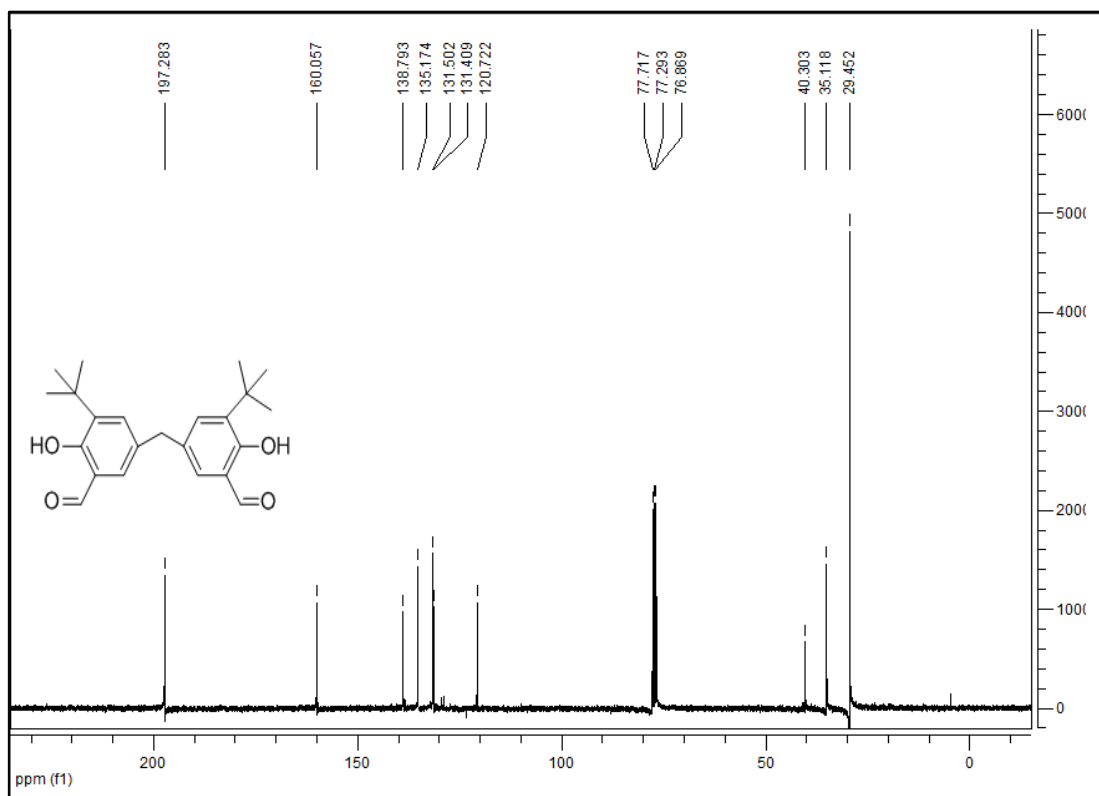
EK A.1. 3- tert-butil-2-hidroksi benzaldehitin FT-IR spektrumu

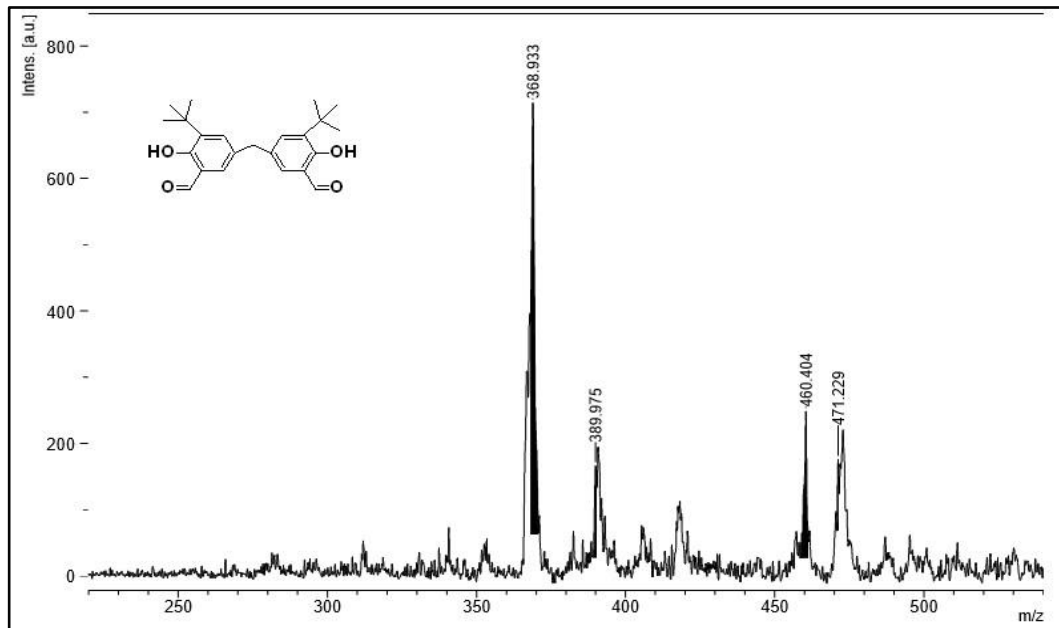


EK A.2. 3-tert-butil-2-hidroksi benzaldehid  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

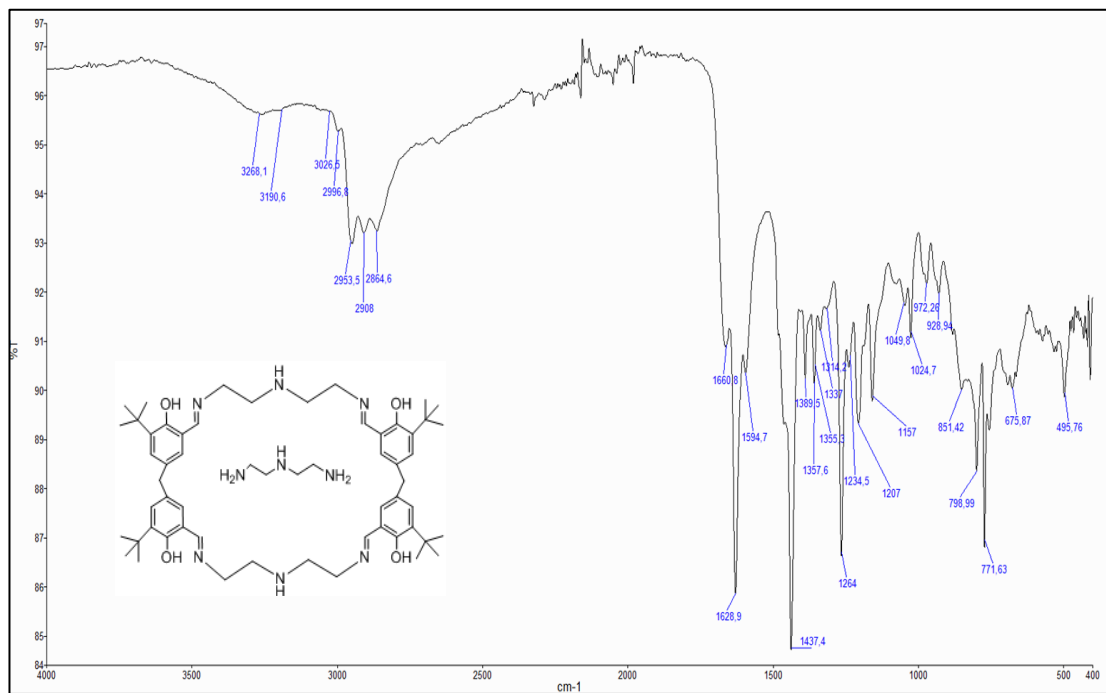
EK A.3. 3-tert-butyl-2-hidroksi benzaldehid  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

EK A.4. 5,5'-metilenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid), FT-IR spektrumu

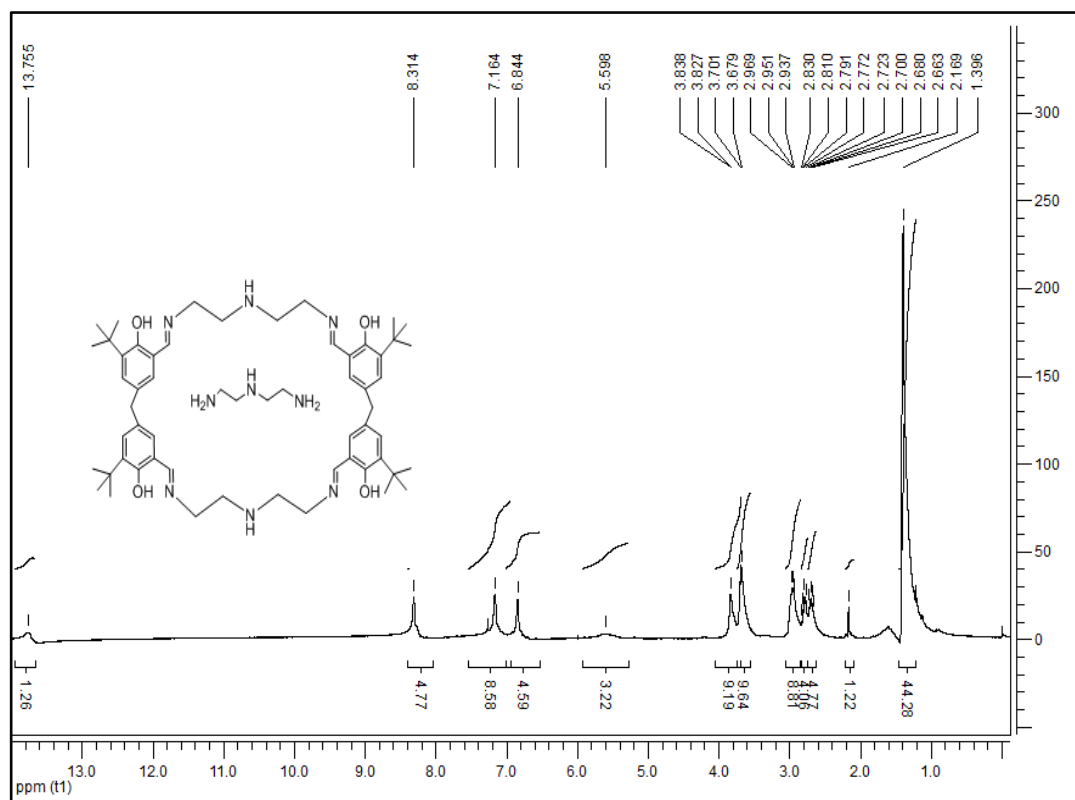
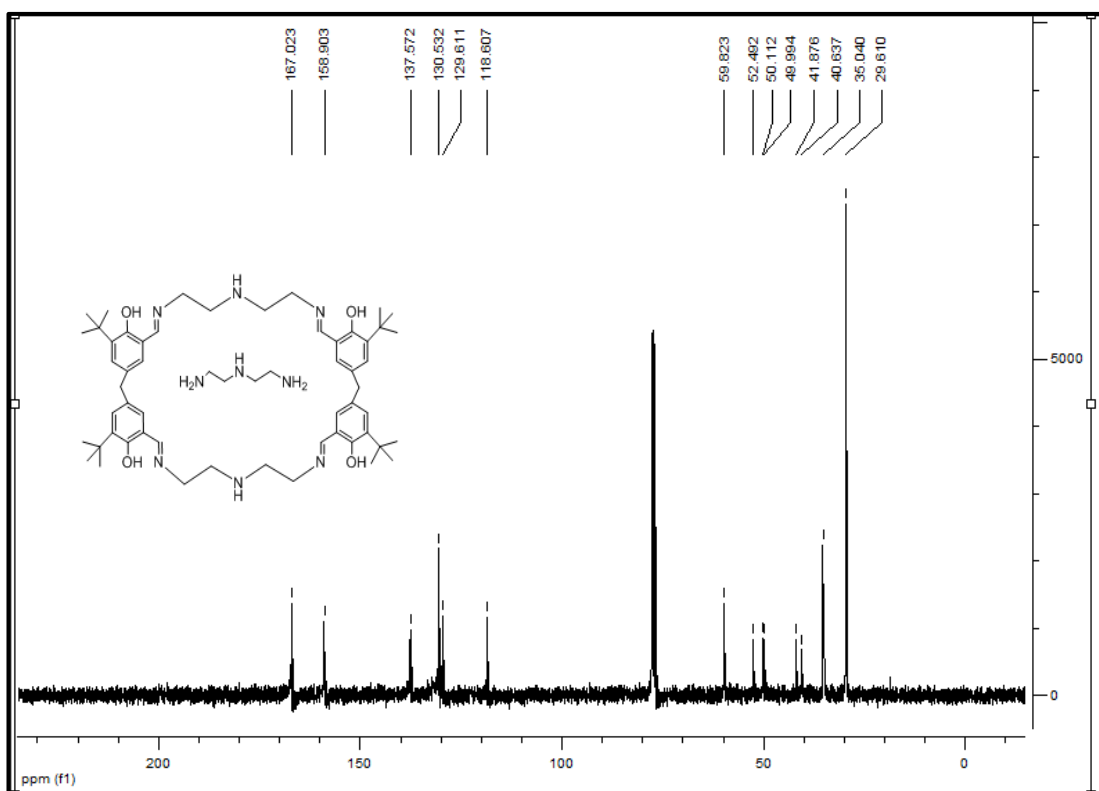
EK A.5. 5,5'-metilenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid), <sup>1</sup>H-NMR spektrumuEK A.6. 5,5'-metilenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid), <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



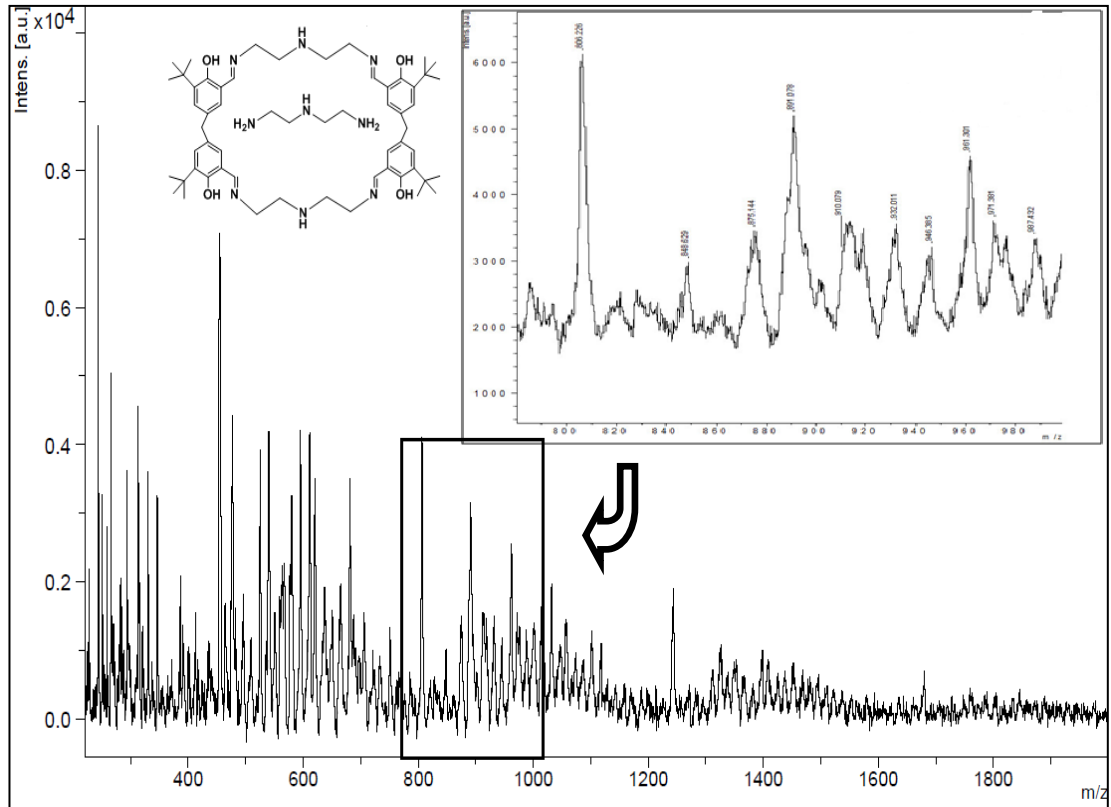
EK A.7. 5,5'-metilenebis(3-(tert-butil)-2-hidroksibenzaldehid), kütle spektrumu



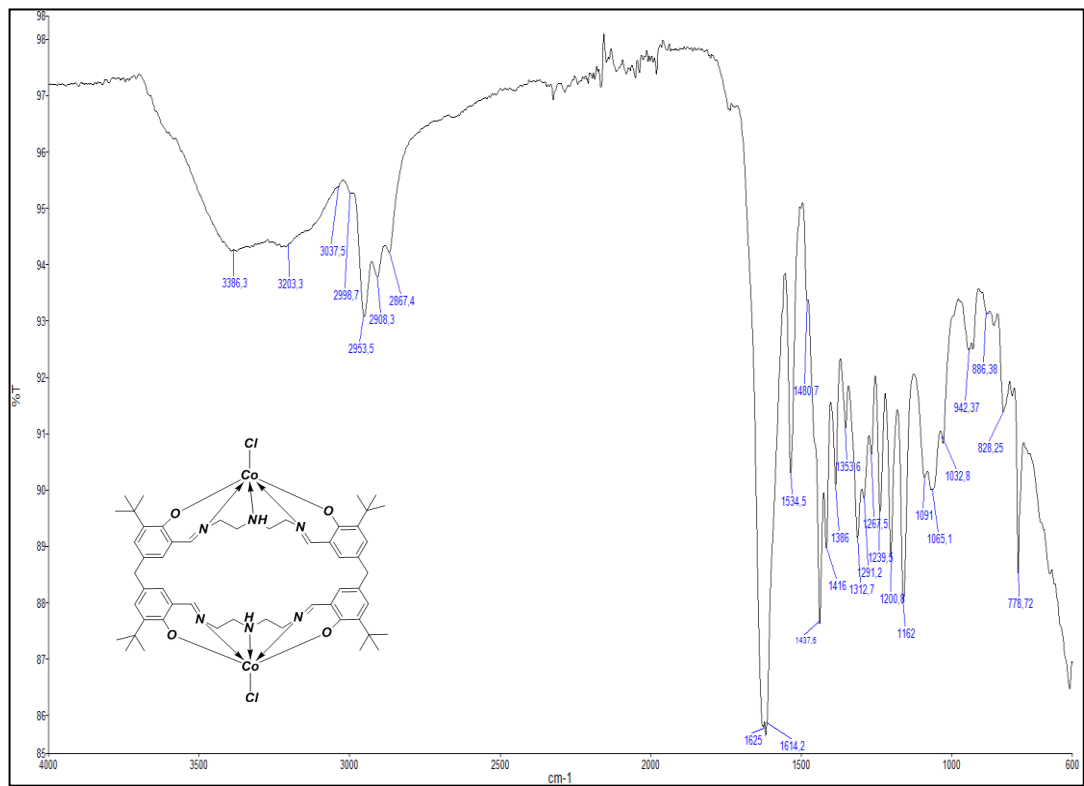
EK A.8. Ligandın FT-IR spektrumu

EK A.9. Ligandin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuEK A.10. Ligandin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

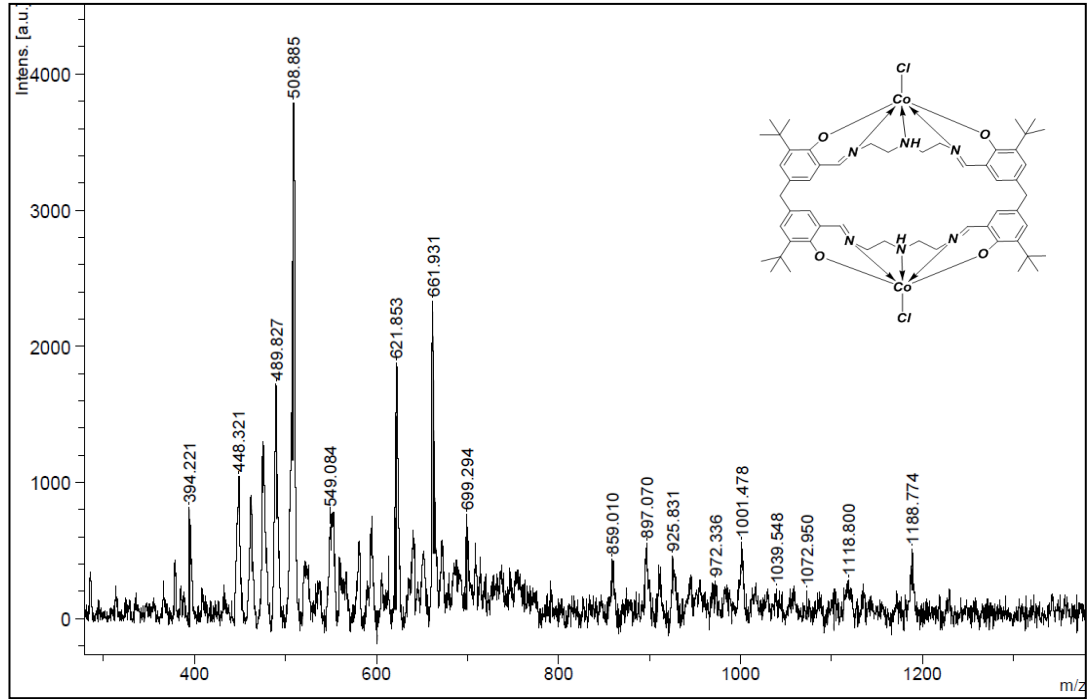




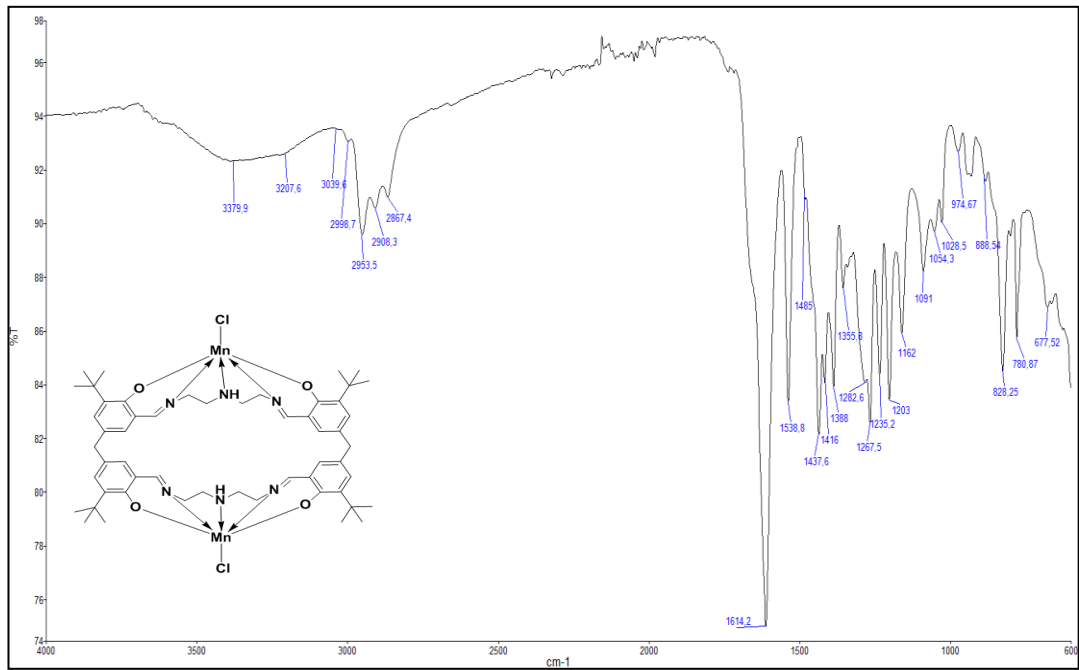
EK A.11. Ligandın kütle spektrumu



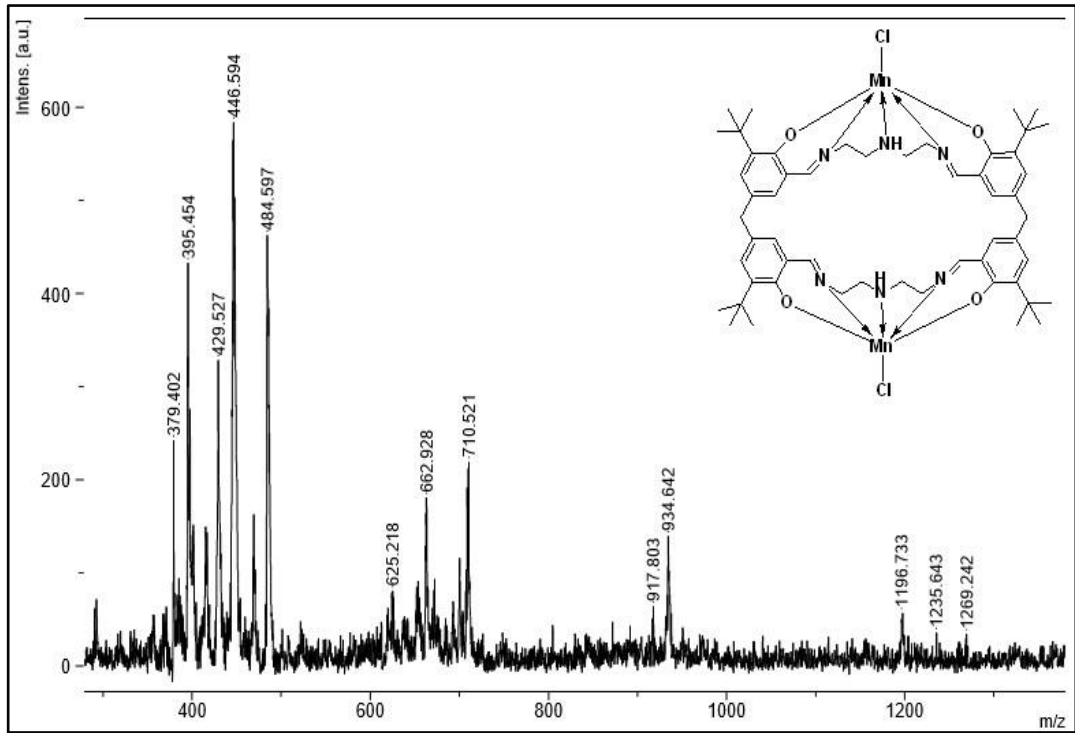
EK A.12. Kompleks-1'in FT-IR spektrumu



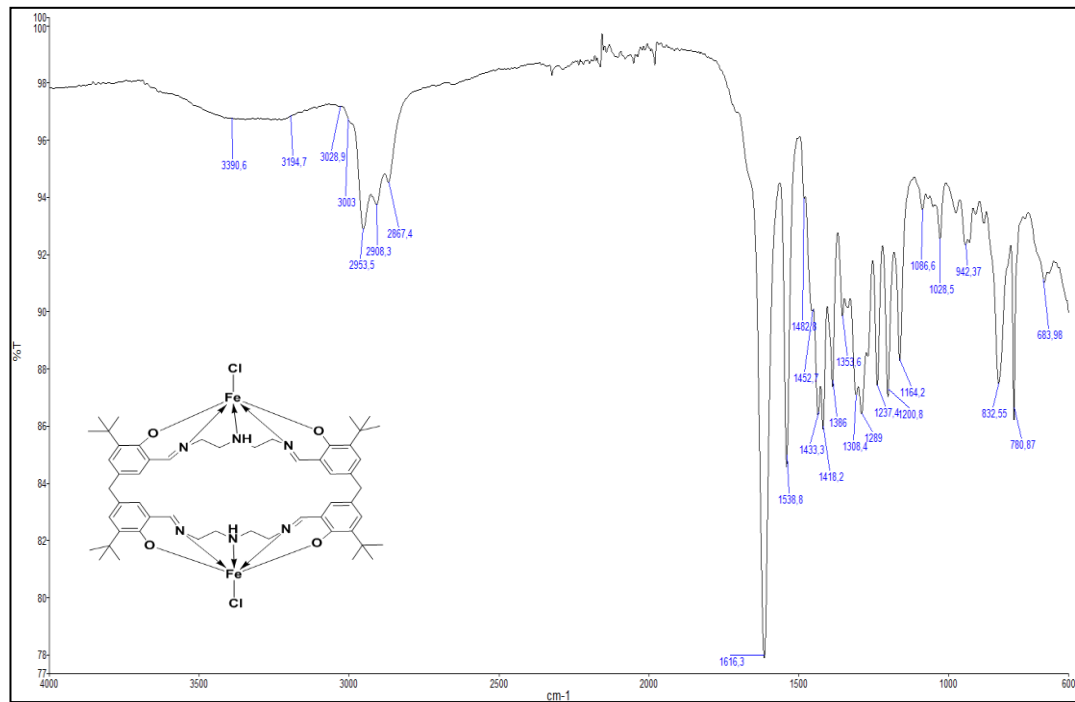
EK A.13. Kompleks-1'in kütle spektrumu



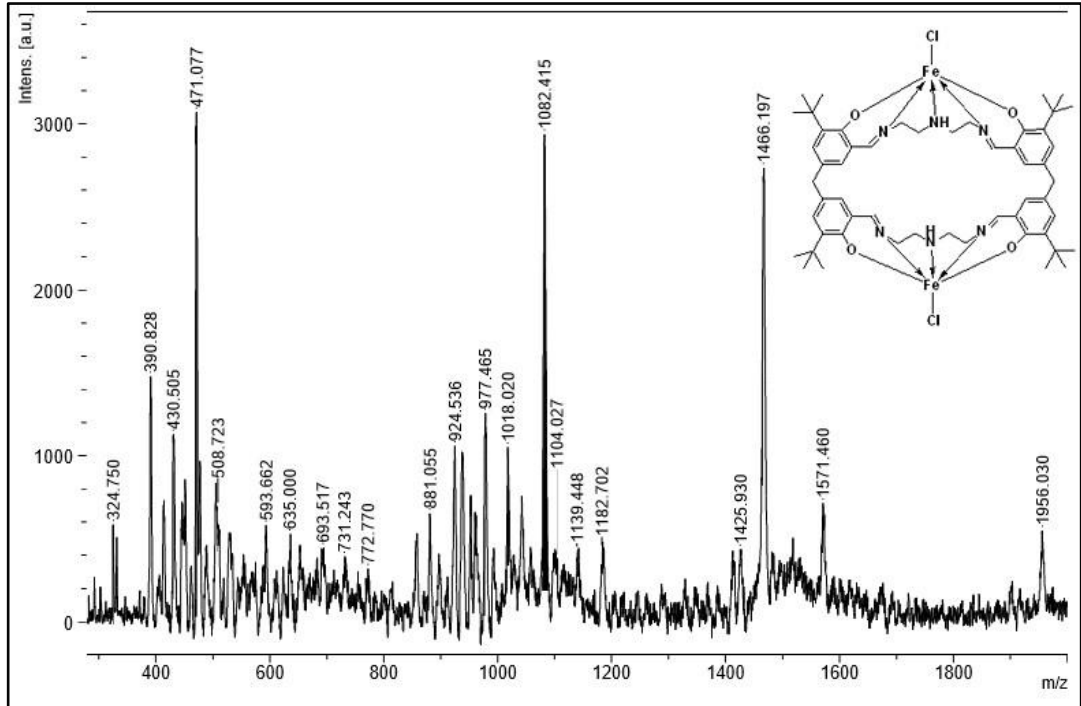
EK A.14. Kompleks-2'nin FT-IR spektrumu



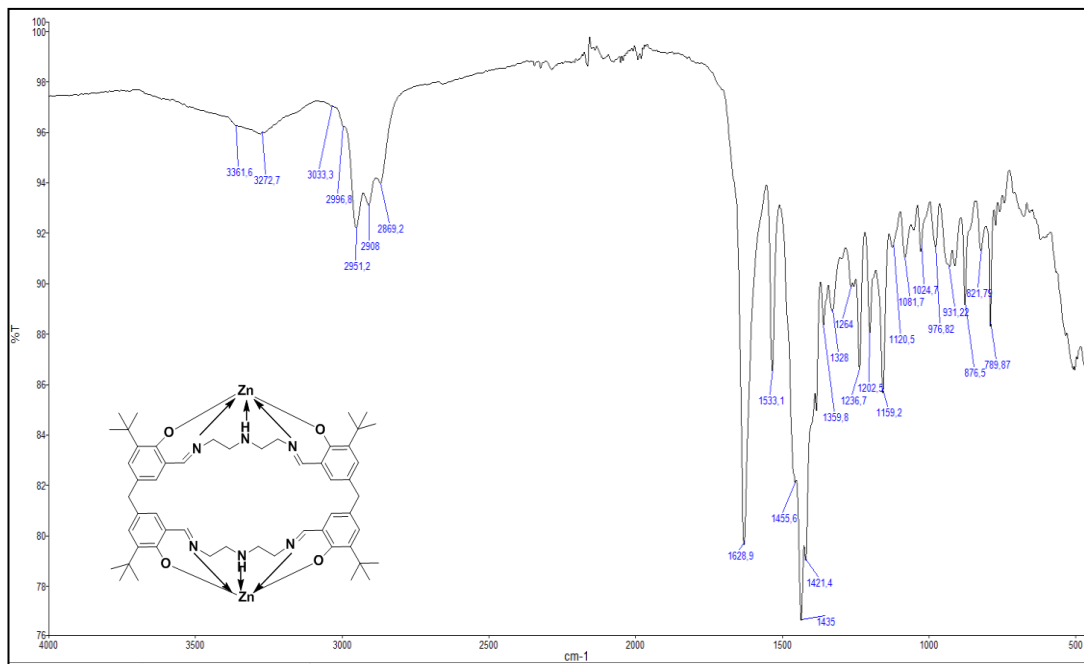
EK A.15. Kompleks-2'nin kütle spektrumu



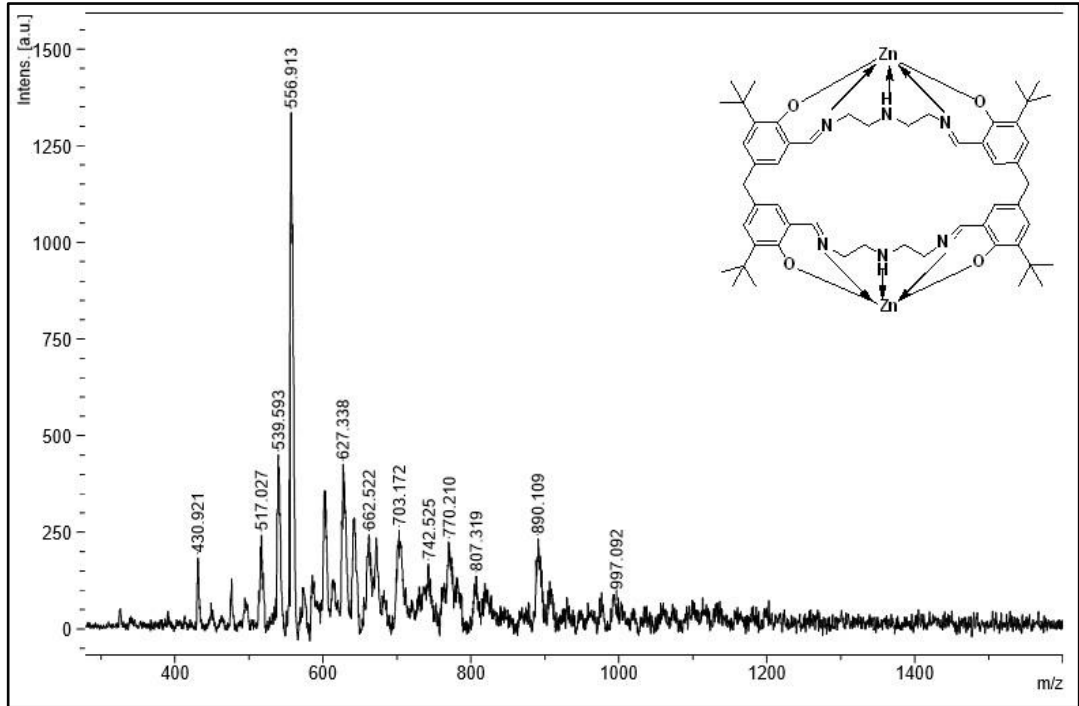
EK A.16. Kompleks-3'ün FT-IR spektrumu



EK A.17. Kompleks-3'ün kütle spektrumu

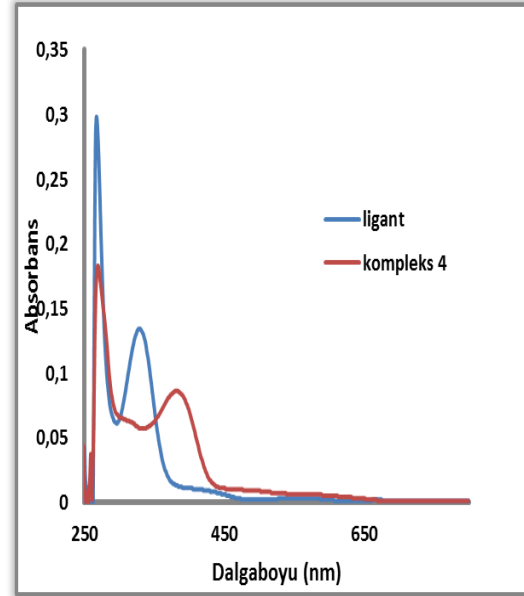
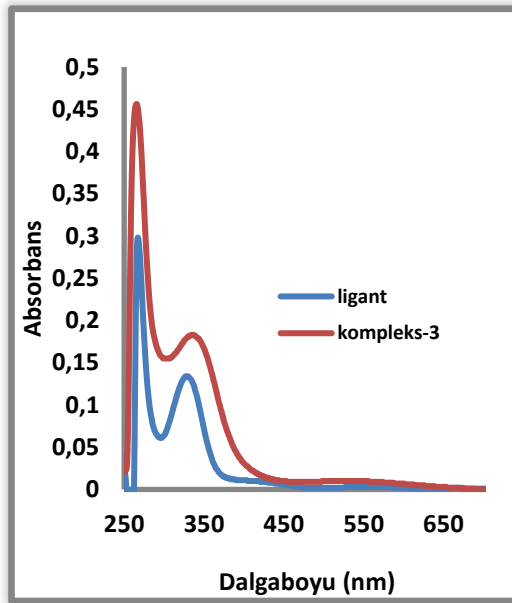
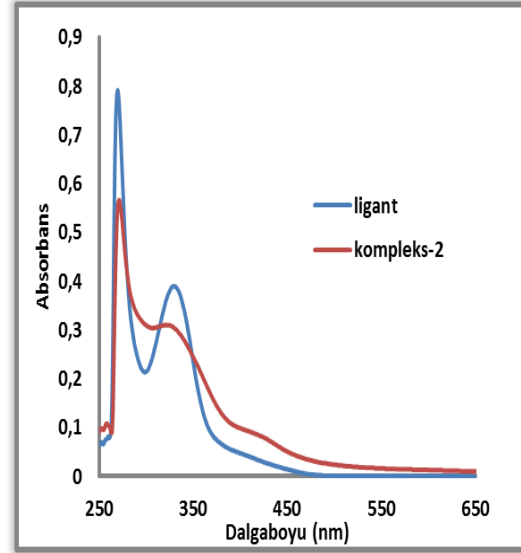
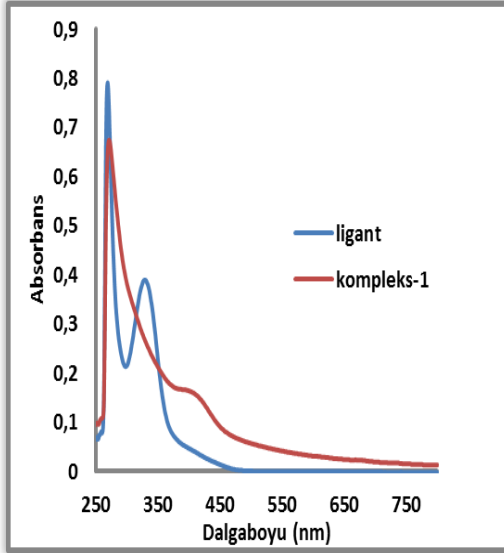


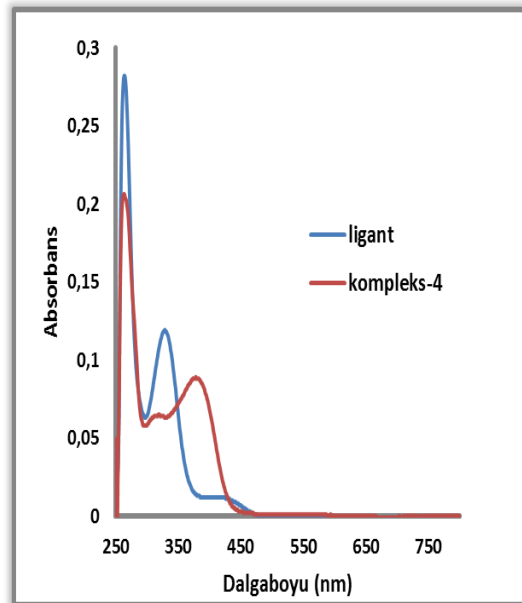
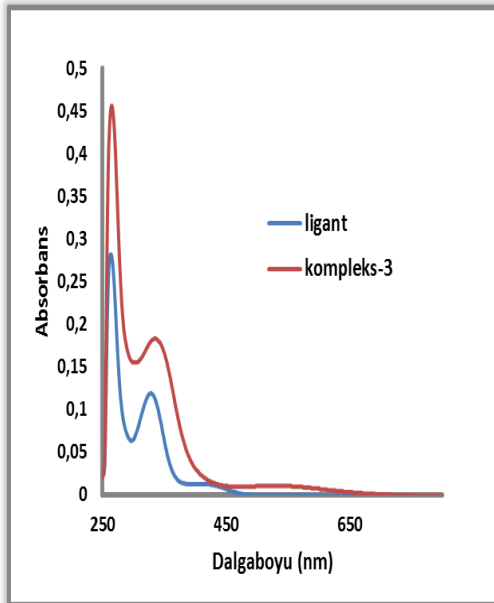
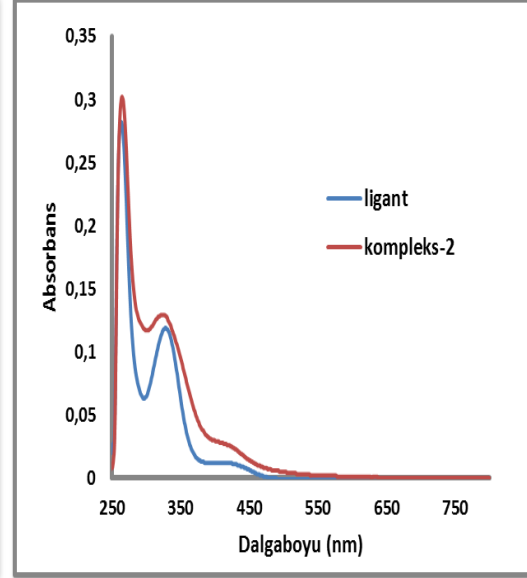
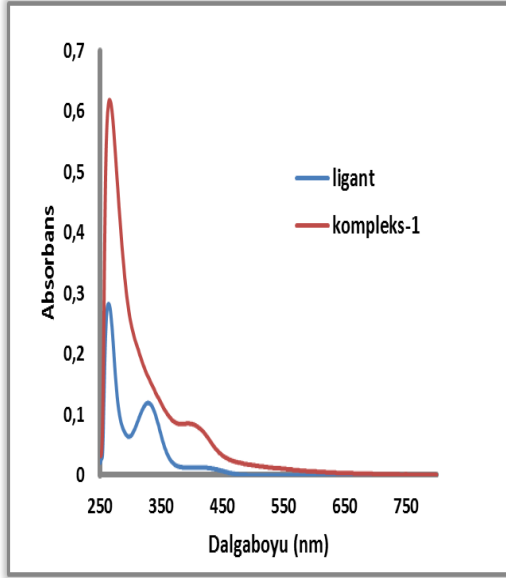
EK A.18. Kompleks-4'ün FT-IR spektrumu



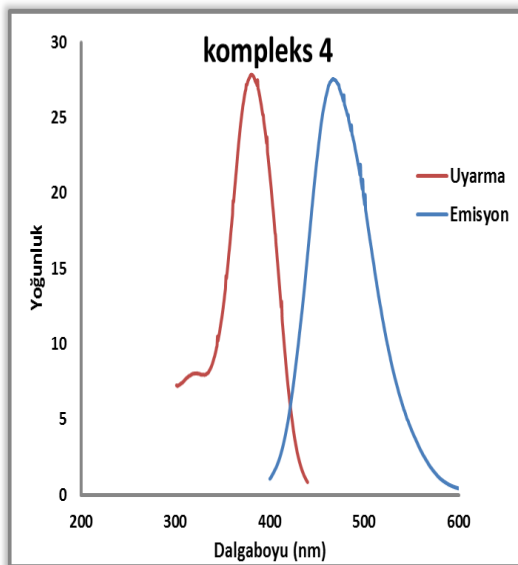
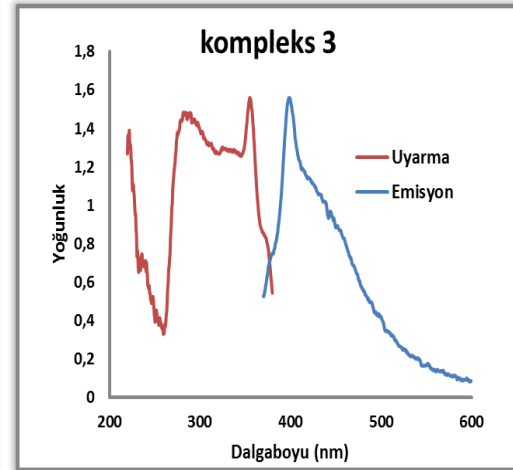
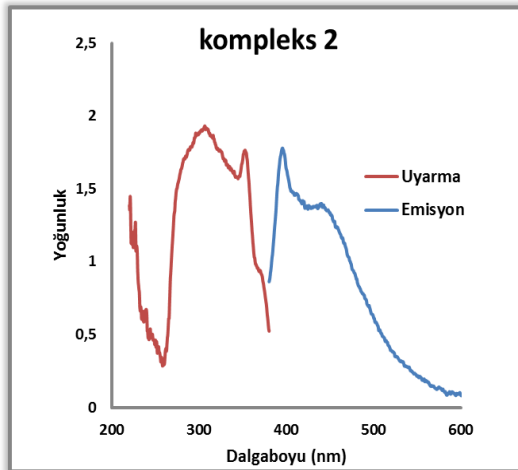
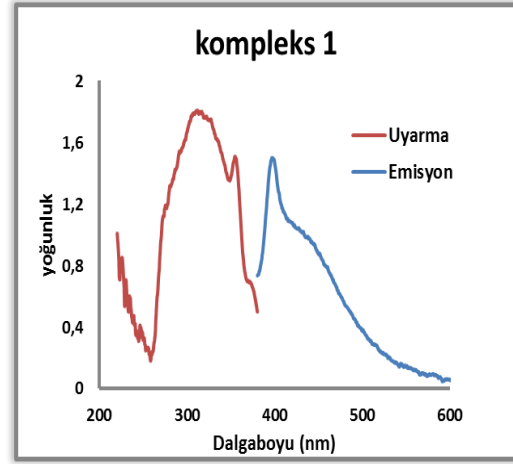
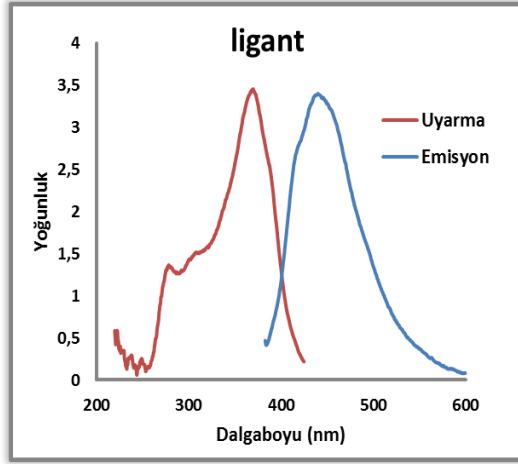
EK.A.19 Kompleks-4'ün kütle spektrumu

**EK B:** Ligandın ve Komplekslerin DMF çözetisindeki Uv-Vis spektrumları



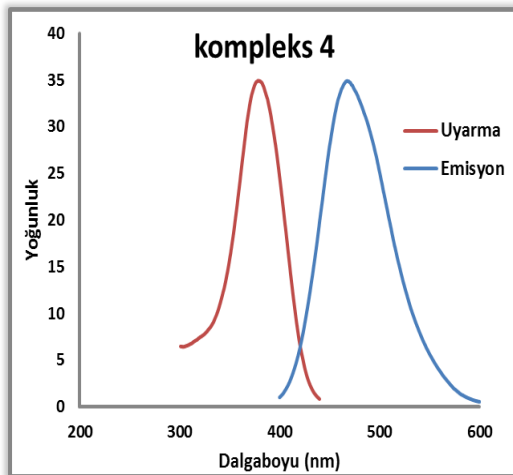
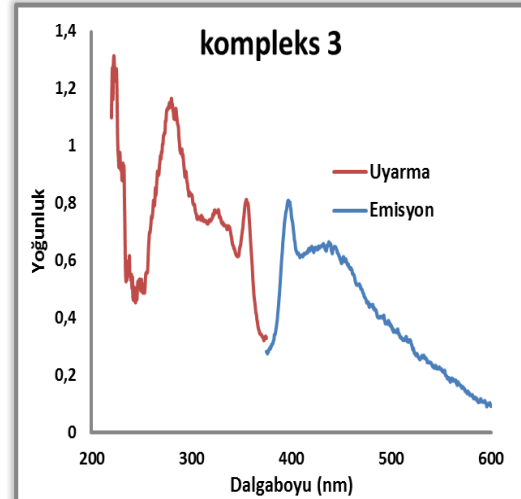
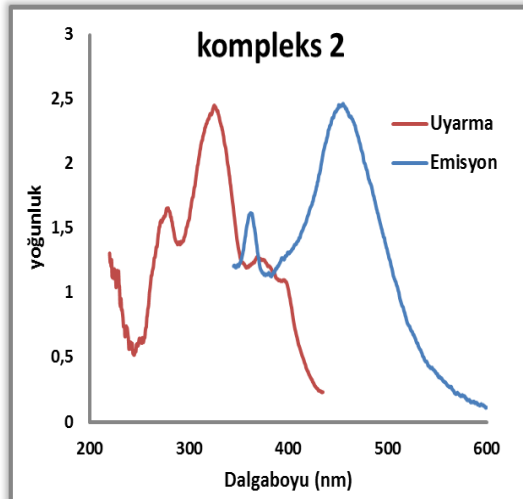
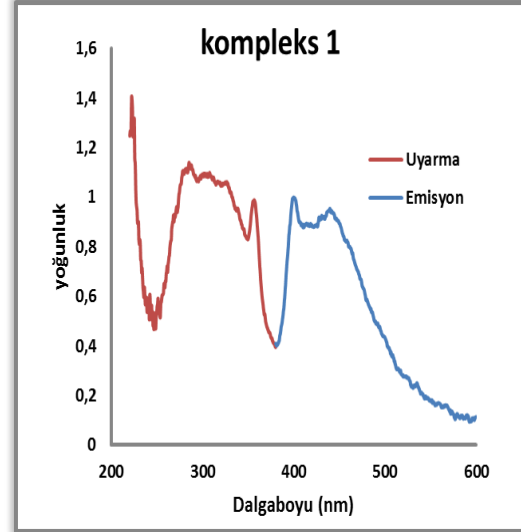
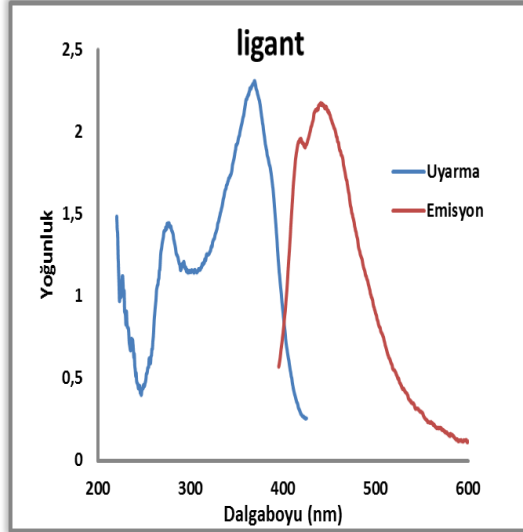
**EK C:** Ligandın ve Komplekslerin DMSO çözetisindeki Uv-Vis spektrumları

**EK D:** Komplekslere ait DMF solventinde hazırlanan florometri spektrumları





**EK E:** Komplekslere ait DMSO solventinde hazırlanan florometri spektrumları



## ÖZGEÇMİŞ

Büşra GENÇOĞLU, 1987 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ali Dilmen İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Adapazarı Zehra Akkoç Kız Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında lisans derecesini aldı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen yüksek lisans öğrencisidir.