



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

**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN  
NAFTİLİMİT TÜREVLİ SCHİFF BAZ  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE  
SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Şubat-2024**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL tarafından hazırlanan ‘‘Floresans Özellik Gösteren Naftalimit Türevli Schiff Baz Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi’’ adlı tez çalışması 22/02/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

.....

#### Üye

Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 23201042 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

**ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL**

Tarih:

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN NAFTALİMİT TÜREVLİ SCHIFF BAZ BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

2024, 69 Sayfa

Jüri  
Prof. Dr. Özlem ŞAHİN  
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada floresans özellik gösteren naftalimit türevli Schiff baz bileşikleri sentezlendi. Bunun için önce anhidrit türevli naftalin bileşiği (1) sulu etilamin çözeltisi ile etkileştirilerek önce imit türevli bileşik (2) elde edildi. Elde edilen bileşik etilendiamin ile etkileştirildi amin grubu taşıyan naftalimit bileşiği (3) elde edildi. Son olarak amin grubu taşıyan naftalimit bileşiği indol-3-karbaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşikleriyle etkileştirilerek floresans özellik gösteren naftalimit türevli Schiff baz bileşikleri (4 ve 5) sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik olarak aydınlatıldı. Elde edilen bu bileşiklerin bazı metal iyonları ( $Pb^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$ ) ile etkileşimleri spektroskopik olarak incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** floresans, 2-hidroksi-naftaldehit, indol-3-karbaldehit, naftalimit, Schiff baz.

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF  
NAPHTHALIMIDE DERIVED SCHIFF BASE COMPOUNDS WITH  
FLUORECENT PROPERTIES**

**ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**

**Advisor: Prof. Dr. Özlem ŞAHİN**

**2024, 69 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Özlem ŞAHİN**

**Prof. Dr. Mustafa YILMAZ**

**Prof. Dr. Nuriye KOÇAK**

In this study, naphthylimide-derived Schiff base compounds with fluorescence properties were synthesized. For this purpose, anhydride-derived naphthalene compound (**1**) was first interacted with aqueous ethylamine solution to obtain imide-derived compound (**2**). The resulting compound was reacted with ethylenediamine to give naphthylimide compound (**3**) bearing amine group. Finally, naphthylimide compound carrying amine group was interacted with indole-3-carbaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde compounds to synthesize naphthylimide derivative Schiff base compounds (**4** and **5**) showing fluorescence properties. The structures of all synthesized compounds were elucidated spectroscopically. The interactions of these compounds with some metal ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$ ) were investigated spectroscopically.

**Keywords:** fluorescence, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, indole-3-carbaldehyde, naphthalimide Schiff base.

## ÖNSÖZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'na Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu tez için çalışmalarım boyunca imkânlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Tez çalışmamı 23201042 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca imkânlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca değerli katkıları ve yardımlarıyla beni yönlendiren, tez çalışmamın her aşamasında ilgisini, bilgisini ve manevi desteğini benden esirgemeyen canım hocam Prof. Dr. Özlem Şahin teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında bilgi ve tecrübesini paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a, katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN'e, ayrıca sayın hocam Doç. Dr. Arzu UYANIK'a ve Kimya Bölümü'nden bana yardımcı olan arkadaşlarım Arwa ALSaleh'e, Ayşe YILDIRIM, Mukaddes SAKLAN ve masum sevgisiyle iyiki yanımda olan değerli dostum Mardin Ömer'e de çok teşekkür ederim.

Maddi manevi her daim yanımda olan beni hiçbir şeyden mahrum bırakmayan babam Najat JAMAL'a, her nazımı çeken ve her istediğimi yapmaya çalışan annem Ahlam BAYATİ'a ve ışığıyla beni aydınlatan canıma çok teşekkür ederim. Son olarak hayatımın başından beri beni destekledikleri gibi üniversite hayatımda da, manevi desteklerini esirgemeyen ve beni bu günlere getiren kardeşlerime sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

ASMAA NAJAT JAMAL JAMAL  
KONYA-2024

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	vi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Schiff Bazları .....	1
1.1.1. Schiff Baz'ının Tarihsel Gelişimi .....	2
1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi .....	4
1.1.3. Schiff bazlarının fiziksel özellikleri .....	6
1.1.4. Biyolojik özellikleri .....	7
1.2. Floresans Spektroskopisi .....	11
1.2.1. Floresanın Tarihi .....	13
1.2.3. Floresan Mekanizması .....	14
1.2.4. Floresans Uygulama Alanları .....	20
1.3. 1,8-Naftalimit .....	20
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	22
3. MATERYAL VE METOT .....	30
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar .....	30
3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon .....	30
3.2.1. 4-Bromo-N-etil-8-naftalimit (2) .....	32
3.2.2. 4-Bromo-N-etil-8-naftalimit (2) ile etilendiaminin etkileştirilmesi (3) .....	32
3.2.3. 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi .....	33
3.2.4. 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi .....	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	35
4.1. Bileşiklerinin Karakterizasyonu .....	35
4.2. Spektroskopik Ölçümler .....	41
4.2.1. Katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması .....	41
4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması .....	41
4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri .....	41
4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler .....	45
4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini .....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	55
5.1 Sonuçlar .....	55
5.2 Öneriler .....	55
KAYNAKLAR .....	56





## SİMGELER VE KISALTMALAR

M	Molarite
nm	Nanometre
$\mu$ L	Mikrolitre
$^{\circ}$ C	Santigrat Derece
- <i>p</i> -	Para
Ter-	Tersiyer
SB	Schiff bazı
FRET	Förster rezonans enerji transferi
PET	Işıkla indüklenen Elektron Transferi
ICT	İç Yük Transferi
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	Dimetil formamid
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür (Visible)
EtOH	Etanol
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
FT-IR	Fourier transform kızıl ötesi

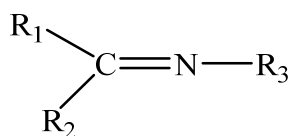
## 1. GİRİŞ

Schiff bazları uzun yıllardır çalışmalara konu olan oldukça geniş kullanım alanına sahip bileşiklerdir. Schiff bazlarının biyolojik aktivitelerinin yanı sıra lazer teknolojisi, ışık yayan diyotlar, sensörler, güneş pilleri ve fotokimyasal kataliz gibi birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Schiff bazlı problemler, kolay işlenebilmeleri, kullanılabilirlikleri, hızlı tepki süreleri ve düşük tespit limitleri nedeniyle metal iyonlarını algılamak için floresan sensörlerin tasarlanmasında büyük öneme sahiptir (Reena ve ark., 2023).

### 1.1.Schiff Bazları

Schiff bazı terimi, 1864'te birincil aminlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu sonucu oluşan ürünleri ilk tanımlayan kişi olan Alman kimyager Hugo Schiff'in adından türemiştir (Raczuk ve ark., 2022). Schiff bazları, aldehit veya keton türevi bileşiklerde bulunan karbonil grubunun yerine imin veya azometin grubunun geçtiği organik bileşiklerdir (Gupta ve Sutar, 2008).

Aldehit ve ketonların primer aminlerle uygun reaksiyon koşullarında etkileşmesi sonucu oluşan ve yapısında C=N bulunan bileşiklere "Schiff bazları, azometin veya imin bileşikleri" denir. Aldehitler ve ketonlar aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarına girerler ve bu reaksiyonla Schiff bazları sentezlenir (Altuner ve ark., 2023) (Liu ve Hamon, 2019; Alkhatib ve Alsulami, 2023). Schiff bazı ligandları ve bunların geçiş metali kompleksleri, kimya alanı içerisindeki farkındalıklarıyla birlikte oldukça geniş bir araştırma alanını içermektedir (Alkhatib ve Alsulami, 2023). Schiff bazları, aktif ve fonksiyonel özelliklere sahip bileşiklerdir. Bu özel sınıftaki Schiff bazlarının, aminlerin ve aldehitlerin kondenzasyonuna dayalı başarılı sentezler sonucunda elde edilmesi nedeniyle "ayrıcalıklı bir baz" olarak kabul edilirler. Schiff bazının kimyasal yapısı **Şekil 1.1.**'de görülmektedir (Alkhatib ve Alsulami, 2023).



$R_1, R_2, R_3 =$  alkil ya da aril

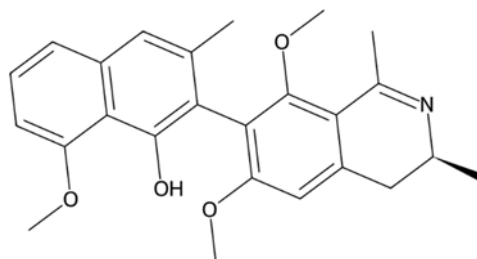
**Şekil 1.1.** Schiff bazının kimyasal formülü (Odularu, 2023).

Schiff bazı ligandları genellikle birincil aminler ve aldehitlerin 1-3 pozisyonlarının kondenzasyonu ile meydana gelirler ( $R_1HC=N-R_2$ ). Ketonlar da aldehitler gibi Schiff bazı ligandlarını oluşturabilirler ( $R_1R_2C=N-R_3$ ). Ancak ketonlardan elde edilen Schiff bazı ligandları, aldehitlere kıyasla daha zor oluşur.

Bu bileşiklerin ortak yapısal özelliği,  $RHC=N-R_1$  genel formülüne sahip azometin grubudur; burada R ve  $R_1$  alkil, aril, siklo alkil veya heterosiklik gruplardır. Bu bileşikler ayrıca aniller, iminler veya azometinler olarak da bilinir (Odularu, 2023). Schiff bazları farklı sübstitüentlere sahip olabilmelerinden dolayı farklı özelliklere sahip bileşiklerdir. Bu bileşikler N,N' köprülü veya köprüsüz olabilirler.

Alifatik aldehitlerin Schiff bazları nispeten kararsızdır ve kolayca polimerize edilebilirken, etkili bir konjügasyon sistemine sahip olan aromatik aldehitlerinkiler daha kararlıdır (Arulmurugan ve ark., 2010).

Schiff bazı kompleksleri, memelilerde ve diğer solunum sistemlerinde fotosentez ve oksijen taşınması gibi önemli biyolojik aktiviteleriyle de bilinir (Al Zoubi ve ark., 2016). Ansistrokladidin (ancistrocladidine) ve kitosan türevi Schiff bazları gibi doğal ve doğal türevli bileşiklerde de bol miktarda Schiff bazı türevleri mevcuttur (**Şekil 1.2.**) (Rauf ve ark., 2017).



**Şekil 1.2.** Ansistrokladidin yapısı

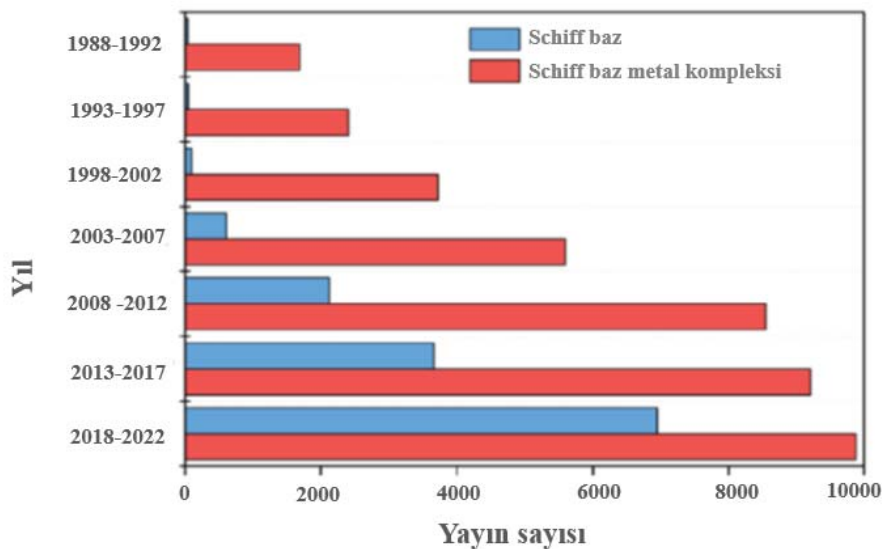
### 1.1.1. Schiff Baz'ının Tarihsel Gelişimi

Son yirmi yılda Schiff bazları, hazırlanma kolaylığı ve reaksiyonlardaki çeşitlilikleri nedeniyle literatürde yer almış ve tıbbi kimyadan malzeme sentezine kadar geniş uygulama alanları nedeniyle koordinasyon kimyasında popüler hale gelmiştir (More ve ark., 2018). İlk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Koordinasyon kimyasında yaklaşık 100 yıldır keşfedilmelerine rağmen, Schiff bazları en

yaygın kullanılan organik maddeler arasında yer alan ligandlar olarak kilit rol oynamaktadır (Boulechfar ve ark., 2023). İlk iminlerin 1864 yılında Schiff tarafından sentezlenmesi ve yapı tayini, modern kimya çağının başlangıcında önemli bir olaydı. Schiff ilk kez anilinın asetaldehit, valeraldehit, benzaldehit ve sinnamaldehit dahil olmak üzere aldehitlerle reaksiyonunu incelemiş ve iminlerin oluştuğunu keşfetmiştir. Bu keşif, b-laktamlar gibi önemli bir antibiyotik sınıfının sentezinde kullanılan, beklenmedik uygulamalara yol açan yeni bir reaktif organik bileşik ailesini ortaya çıkarmıştır (Tidwell, 2008).

Aldehit ve ketonların primer aminlerle ( $R-NH_2$ ) kondensasyon tepkimesi sonucu oluşan ve karakteristik olarak karbon-azot çift bağı ( $C=N$ ) içeren bu organik bileşikler, 1930'larda Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle 2-hidroksi benzaldehit kaynaklı Schiff bazlarının senteziyle Pfeiffer, farklı renklerde birçok kompleks elde etmiş ve bu alanda vazgeçilmez bir grup haline gelmelerine katkı sağlamıştır (Boulechfar ve ark., 2023).

**Şekil 1.3.**'te Schiff bazı kompleksleri ile ilgili bilimsel yayınların yıllara göre dağılımı verilmiştir.

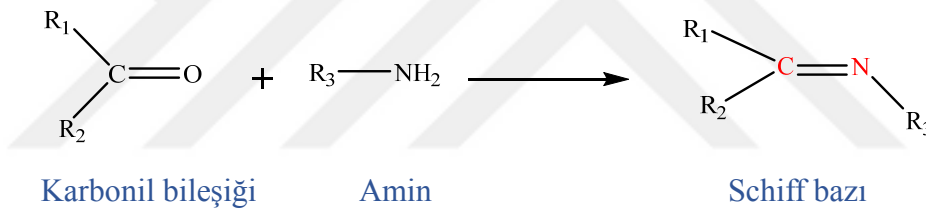


**Şekil 1.3.** Schiff bazı kompleksleri ile ilgili bilimsel yayınların yıllara göre dağılımı (Boulechfar ve ark., 2023).

### 1.1.2. Schiff Bazlarının Sentezi

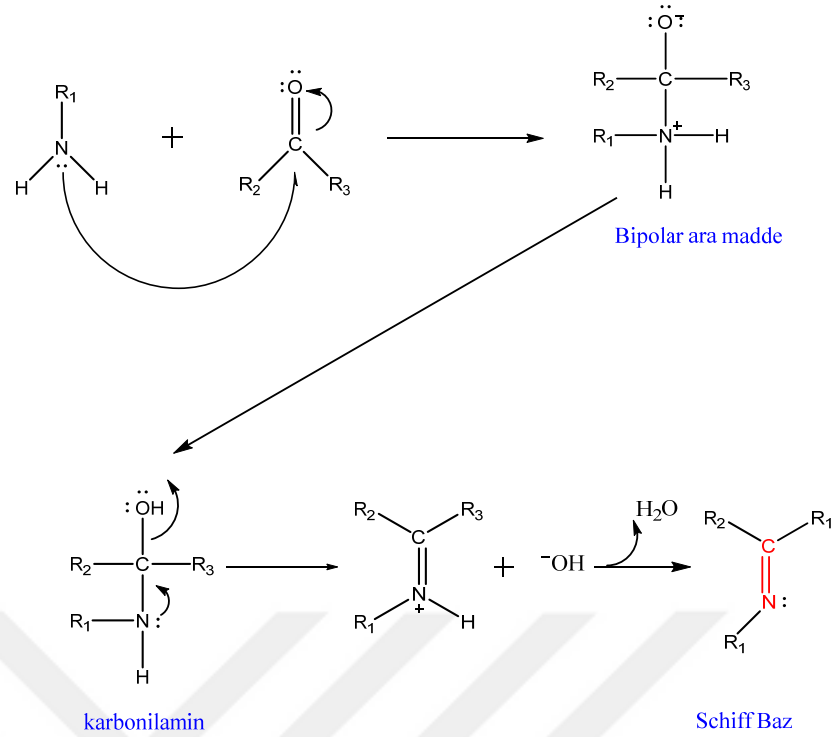
Çeşitli araştırma grupları, Schiff bazlarının sentezlenmesi için bir dizi farklı yöntem geliştirmişlerdir. Ancak, bu yöntemlerin, uzun reaksiyon süreleri ve düşük verim gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar Schiff bazlarının hızlı ve verimli bir şekilde sentezlenmesini engellemektedir. Bu nedenle farklı araştırmacılar, reaksiyon süresini kısaltmanın yollarını araştırmışlar ve Schiff bazlarının sentezlenmesinde oldukça yüksek verimlilik elde etmişlerdir. Bu gelişmeler, Schiff bazlarının sentez süreçlerini optimize etmek ve bu önemli bileşiklerin daha etkili bir şekilde üretilmesini sağlamak için önemli bir adım olarak kabul edilmektedir (Odularu, 2023).

Schiff bazları, aldehit ve ketonların primer aminlerle (R-NH<sub>2</sub>) kondensasyon tepkimesi sonucu oluşurlar. Kimyasal reaksiyon **Şekil 1.4.**'de, reaksiyon mekanizması **Şekil 1.5.**'de verilmiştir.



**Şekil 1.4.** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> veya R<sub>3</sub> alkil veya aril, Schiff bazının genel oluşumu

Çeşitli doğal ve sentetik kaynaklarda bulunabilen imin ve azometin gruplarını üretmek için kimyasal katalizörler ve yüksek sıcaklıklar kullanılabilir. Schiff bazları çeşitli teknikler kullanılarak sentezlenmektedir. Klasik teknik olarak da bilinen organik yöntemler, alkollü ortamlarda yaygın olarak kullanılır ve özellikle kaynama noktası yüksek aprotik dipolar çözücüler durumunda çözücünün ekstraksiyonunu gerektirir. Diğer sentetik tekniklerde kimyasal çözücüler kullanılmaz. Schiff bazı ligandları, mikrodalga destekli teknikler kullanılarak da sentezlenebilir ve bu metot "yeşil sentez" olarak adlandırılır.



Şekil 1.5. Schiff bazı sentezinin mekanizması (Hamad, 2022)

Genel olarak, aldehit ve birincil amin, etanol, metanol ve tetrahidrofuran (THF) gibi çözücüler kullanılarak Schiff bazlarını hazırlamak için kullanılan çözücülerdir (Kanwal ve ark., 2022).

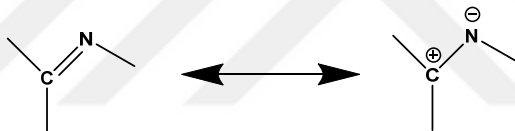
Keton yapıları, aldehitlerden daha fazla sterik engele sahiptir. Bu nedenle reaksiyon verimi, asit katalizör sistemi kullanılsa bile keton-amin, imin reaksiyonunu azaltabilir. Mikrodalga tekniği, zor imin oluşumu, özellikle keton bazlı sistemleri sentezlemek için yararlı olmaktadır. Schiff bazı reaksiyonunda su oluşur ve su Schiff bazı ligandını ters yönde parçalayabilir. Bu nedenle sistemin kurutulması çok önemlidir. Kurutucu olarak genellikle susuz sülfat tuzları ve moleküler elekler kullanılabilir. Ayrıca, kalsiyum halojenür çok yaygın bir kurutucudur. Ancak susuz sülfat tuzları başlangıç malzemeleri ile reaksiyona girebildiğinden moleküler elek Schiff bazı reaksiyonlarında kurutucu olarak kullanmak için çok güvenli bir yöntemdir. Pekçok Schiff bazı kompleksinin yüksek ısıl ve nem kararlılığı, yüksek sıcaklık içeren reaksiyonlarda katalizör olarak uygulanmaları için faydalı özelliklerdir.

Schiff bazlarının hazırlanmasına yönelik çeşitli yöntemler ve yeni teknikler mevcut olup bunlardan bazıları şunlardır (Mukhtar ve ark., 2021):

- Geleneksel ısıtma ile sentez yöntemi
- Sulu ortamda sentez ile yöntemi
- Bakır nitrat katalize edilmiş sentez yöntemi
- Asidik ve faz transfer katalizörü (PTC) koşullarında sentez yöntemi
- Ultrasonik ve mikrodalga koşullarında sentez yöntemi
- Mekanokimyasal sentez yöntemi

### 1.1.3. Schiff bazlarının fiziksel özellikleri

Schiff bazları genellikle renkli ve şeffaf katılardır. Schiff bazlarının yapıları, çözücünün polaritesi ve molekül içinde gerçekleşen hidrojen bağlarına bağlı olarak ortaya çıkan tautomerik dönüşümler tarafından belirlenir (Beran, 2023). Schiff bazlarındaki karbon-azot çift bağı, karbon-karbon çift bağından daha kolay döndüğü için stereoisomerler birbirine dönüşebilir.



Şekil 1.6. İmin bağının polarizasyonu

Schiff bazlarındaki azotun elektronegatif yükü karbondan daha yüksek olduğundan, azometin bağı polarize olur (Şekil 1.6.). Genel olarak Schiff bazlarının stereoisomerlerinin izolasyonu, nispeten küçük enerji farklarından dolayı zordur. Ancak azot atomu bir elektronegatif grup tarafından engellendiğinde, azometin bağı etrafındaki dönüş kısıtlanır ve stereoisomerlerin ayrılmasına izin verir. Azometin grubu üzerinde elektronegatif bir grubun varlığı, nitrojen atomundaki negatif yükleri karbona doğru iterek polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Bu, stereoisomerlerin stabilitesine ve farklı özelliklerine katkıda bulunur. Nitrojen atomunun eşleşmeyen elektron çiftleri ve çift bağı elektron verme kapasitesi nedeniyle, azometin grubuna sahip bileşikler temel özellikler sergiler. Ancak eşdeğer aminlerle karşılaştırıldığında Schiff bazları tipik olarak daha zayıf baziklik gösterir. Bu, nitrojen atomunun aminlerdeki  $sp^3$  hibridizasyonundan Schiff bazlarının imin yapısındaki  $sp^2$  hibridizasyonuna geçişinin bir sonucudur.  $sp^2$  hibridizasyonu sonucu hibrit yörüngenin s

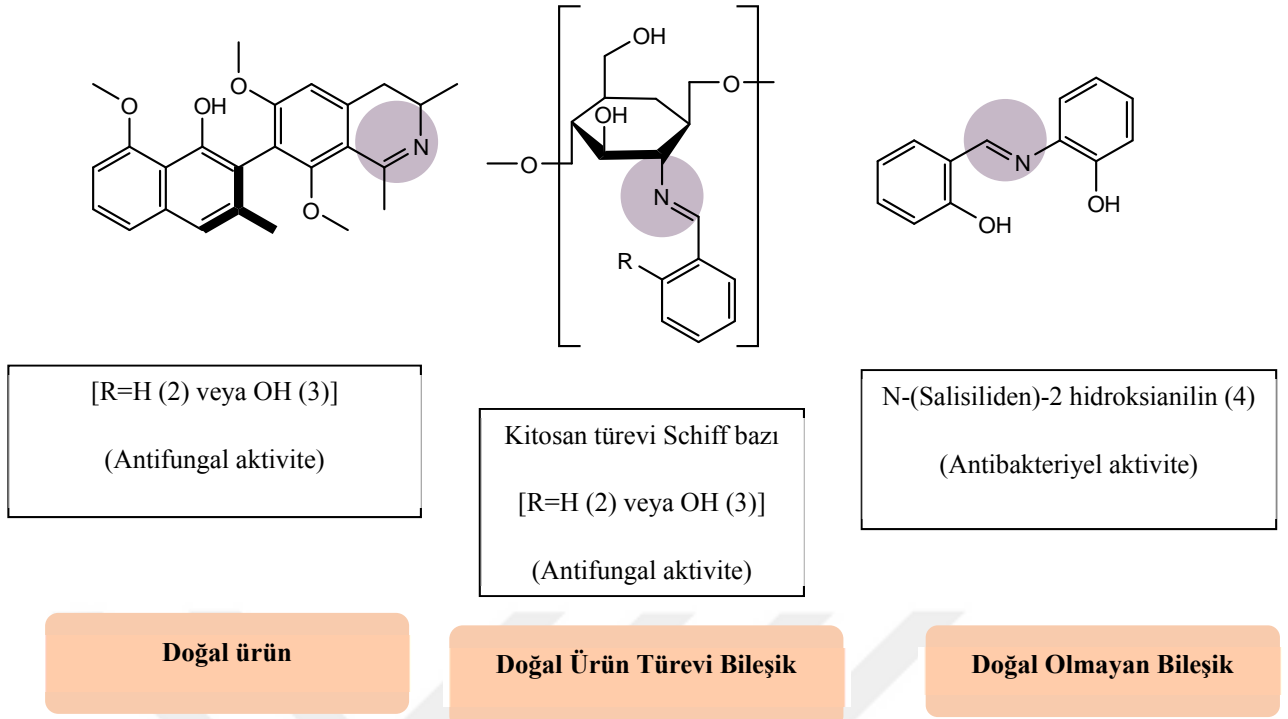
karakterindeki artış, bazlığın azalmasına yol açar. Daha yüksek s karakteri, azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinin verilmesi için kullanılabilirliğini azaltır. Bu da aminlerle karşılaştırıldığında Schiff bazlarının temel özelliklerinin azalmasına neden olur(Subasi, 2022). Schiff bazlarındaki C-N sistemi, zayıf bir kromofor olarak kabul edilmesine rağmen UV bölgesinde absorpsiyon göstermektedir. Fenil gruplarıyla konjugasyon, absorpsiyonu görünür spektruma kaydırır ve bu da daha kısa absorpsiyon dalga boyuna neden olur. Aromatik halka üzerindeki halojenler gibi deaktive edici ikame edicilerin varlığı, absorpsiyon özelliklerini daha da etkileyerek absorpsiyon dalga boyunda bir azalmaya neden olabilir. C=N bağında IR bantları genellikle  $1610-1635\text{ cm}^{-1}$  'de ve C=N<sup>+</sup>'ninki  $1665-1690\text{ cm}^{-1}$  'de gözlenir (Beran, 2023).

Bu spektral özellikler Schiff bazlarının yapısal özellikleri ve bağlanma doğası hakkında değerli bilgiler sağlar. Genel olarak Schiff bazlarının absorpsiyon ve IR özellikleri, C-N sisteminin aromatik gruplarla konjugasyonundan, elektron veren veya elektron çeken grupların varlığından etkilenir (Chauhan ve ark., 2023).

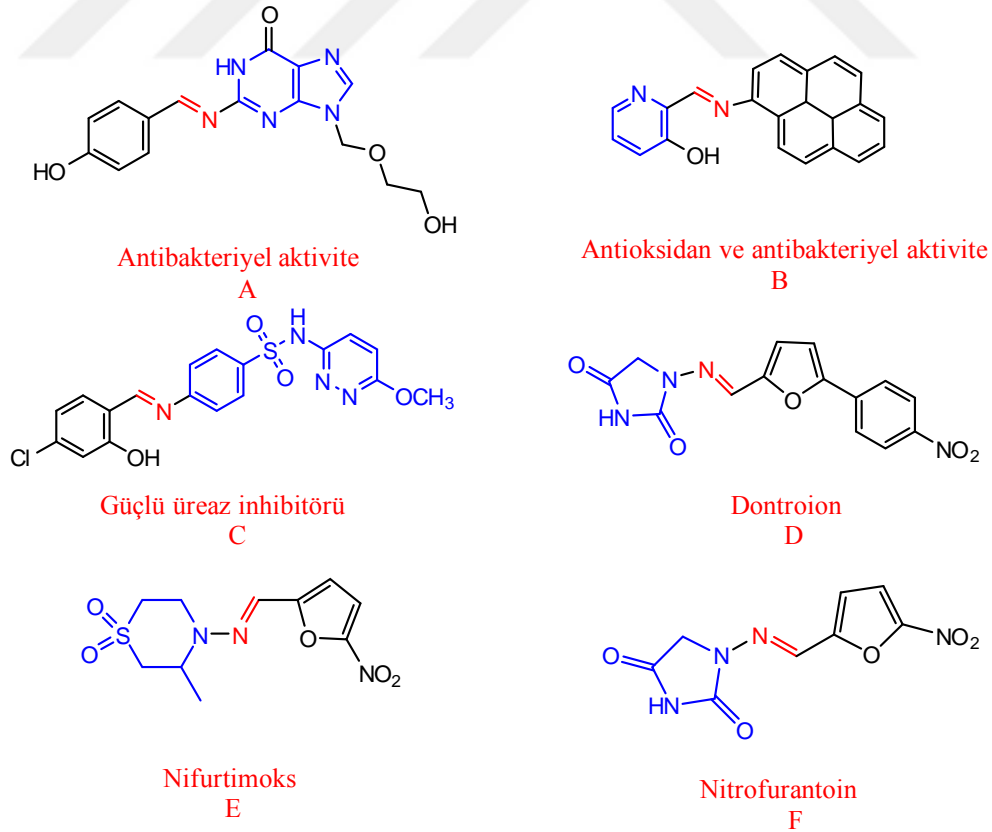
#### 1.1.4. Biyolojik özellikleri

Schiff bazları, yapılarında bulunan azometin veya imin grubunun kritik bir rol oynadığı çok çeşitli biyolojik aktiviteler gösterirler(Liu ve Hamon, 2019). Schiff bazları, en yaygın kullanılan organik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Analitik, biyolojik, inorganik kimya dahil olmak üzere birçok alanda çok çeşitli uygulamalara sahiptirler. Schiff bazları, antiinflamatuvar, analjezik, antimikrobiyal antikonvülsan, antitüberküler, antikanser, antioksidan vb. gibi, geniş bir biyolojik aktivite yelpazesi nedeniyle tıbbi ve farmasötik alanlarda önem kazanmışlardır (Şekil 1.7 ve Şekil 1.8). Biyolojik aktivitelerin yanı sıra, Schiff bazları ayrıca katalizörler, organik sentezde ara maddeler, boyalar, pigmentler, polimer stabilizatörler ve korozyon inhibitörleri olarak kullanılırlar. Çalışmalar, metal komplekslerinin serbest organik bileşiklerden daha fazla biyolojik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.





Şekil 1.7. Biyoaktif Schiff bazlarına örnekler



Şekil 1.8. Heterosiklik Schiff bazlarının biyoaktiviteleri ve ilaçları (Mukhtar ve ark., 2021).

Schiff bazları, koordinasyon kimyasının gelişiminde etkili bir rol oynamış ve kilit nokta olarak yer almıştır (Kajal ve ark., 2013) (Rauf ve ark., 2017). Schiff bazları genellikle geçiş metalleriyle çok kararlı kompleksler oluşturabilen iki veya üç dişli ligandlardır. Organik sentezde Schiff bazı reaksiyonları ile karbon-azot bağlarının oluşumu sağlanmaktadır (Al Zoubi, 2013). Azot, hücre bileşenlerinin aktif merkezlerine hidrojen bağlanmasından sorumludur ve hücrelerin normal işlemlerini engeller (Kanwal ve ark., 2022). Buna ek olarak, Schiff bazlarının çoğu, metal iyonlarına koordine edilerek özellikleri önemli ölçüde iyileştirilip, ana grup, geçiş metali, lantanit ve aktinit elementlerinin karşılık gelen komplekslerini oluşturmak için metal iyonları ile koordine olma özelliklerine sahiptirler. Bu özellik, yer altı sıvı akışı takibinden biyoinorganik ve tıbbi kimyaya kadar geniş bir uygulama kapsamına sahip çok yönlü koordinasyon bileşiklerini oluşturan stereo-elektronik ve esnek yapılarından kaynaklanmaktadır (Liu ve Hamon, 2019).

Bir hidroksil grubuna sahip orto-süstitüe aldehitlerden elde edilen Schiff bazları, geçiş metali iyonları için çift dişli ligandlar olarak görev yapabilme yetenekleri nedeniyle başlangıçta araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Daha sonra çeşitli süstitüe aromatik aminler ve aldehitlerden türetilen bir dizi Schiff bazının kantitatif yapı-antitümör aktivite ilişkisini inceleyen çalışmalarda, salisilaldehitlerden elde edilen azometinlerin en iyi korelasyonu verdiği gösterilmiştir. Salisilaldehitlerin Schiff bazlarının ayrıca bitki büyüme düzenleyicileri ve antimikrobiyal veya antimikotik aktivite olduğu da rapor edilmiştir (Ashraf ve ark., 2011).

Kinazolinon ve indol çekirdekleri, azometin bağlantıları ve fenil halkaları gibi heterosiklik gruplar içeren Schiff bazı bileşiklerini (iminler), tıbbi ve farmasötik kimyadaki potansiyel uygulamaları nedeniyle özel ilgi çekmiştir. Kinazolinon ve indol, doğal ürünlerden sentetik farmasötik ilaçlara kadar birçok biyolojik olarak aktif bileşikte bulunan iyi farmakoforik yapılardır. Bu bileşiklerin antimalaryal, antimikrobiyal, antikonvülsan ve antikanser etkileri ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Noser ve ark., 2021).

### **1.1.5. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri**

Schiff bazları genellikle azot atomunun hidrojen içermemesinden kaynaklanan kararlı bileşiklerdir. Bir Schiff bazı, Flexidentat bir ligand gibi davranır ve genellikle

ligandın fenolik grubunun oksijen atomu ile azometin grubunun azot atomu arasında koordinasyon gösterir. Schiff bazında azometin azotu ve diğer donör atomlar, önemli rol oynar. Özellikle etkili bir konjugasyon sistemine sahip aromatik aldehitler, kararlı Schiff bazları oluşturur; alifatik aldehitlerden oluşanlar ise daha az kararlıdır ve kolayca polimerleşir. Aldehitler, ketonlardan daha kolay Schiff bazı ligandları oluşturur (Türkmenoğlu, 2023).

Metal kompleksi alanındaki ligantlar uzun yıllardır ilgi odağı olmuştur. N, S ve O atomlarının metallerin işleyişinde kilit bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu ligandlar, genellikle biyolojik aktivite gösterirler ve metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabilirler, bu da onları ilgi çekici kılar. Schiff bazları kararlı yapıya sahip olmalarına rağmen, bozulduklarında saflaştırma yöntemlerine dikkat edilmelidir. Schiff bazlarının ortak yapısal özelliği,  $RHC=N-R'$  formülündeki azometin grubudur. Formülde bulunan R ve R' grupları alkil, aril veya sikloalkil gruplarıdır. Schiff bazları genellikle alkali metallerle kararlılık gösterebilirken, düşük pH aralıklarında hidrolize uğrayabilirler. Hidroliz sonucunda Schiff bazı türevi bileşikler amin ve karbonil bileşiklerine dönüşmektedir. Bu ayrılma tepkimesi çift yönlüdür. Schiff bazı türevi bileşikler hidroliz sonucunda amin ve karbonil bileşiklerine dönüşür. Bu ayrılma reaksiyonu geri dönüşümlüdür. Azot atomunda en az bir eşleşmemiş elektronegatif atom içeren bir amin varlığında, reaksiyon tamamlanır ve bu da hidrolizi engeller, böylece elde edilen yapı yüksek verimlilikle izole edilebilir. Azometin grubu indüktif etkiden etkilenir ve tautomerizasyonun imkansızlığı nedeniyle rezonans kabiliyeti sayesinde hidrolize karşı dirençli bir yapıya sahiptir (Karatağ, 2023).

### **1.1.6. Schiff Bazlarının metal komplekslerinin kullanım alanları**

Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları Schiff bazları, koordinasyon bileşikler sentezinde ligand olarak kullanılıp pek çok kompleks elde edilmiştir. Schiff bazı komplekslerinin çok çeşitli kullanım alanları vardır. Bunlar;

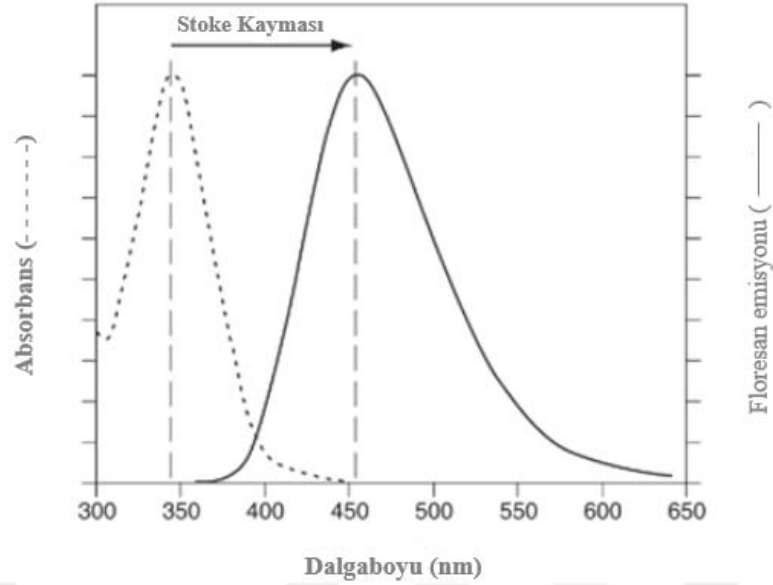
- Boya endüstrisinde(Shamsipur ve ark., 2000).
- Kanslerle mücadelede (kemoterapi alanında) (Heffern ve ark., 2013).
- Polimer teknolojisinde (Nartop ve ark., 2019).
- Uçak sanayisinde (Shamsipur ve ark., 2000).

- Dijital saat göstergelerinde (Yazici ve Karabağ, 1988).
- Televizyon ve bilgisayar ekranında (Türkmenoğlu, 2023).
- Antitümör, antiviral, antiinflamatuvar ajan olarak kullanılmaktadır (Türkmenoğlu, 2023).
- Elektronik endüstrisinde (Özbülül, 2006).
- Plastik sanayinde (Karaca, 2010).
- Kozmetikte (Kumara ve ark., 2020).
- Antioksidantlarda (Kostova ve Saso, 2013).
- Fotoğraf kimyasalları olarak (Uçar, 2019).
- Pestisitlerde (Li ve ark., 2018).
- Metallerin korozyonunu önlemede kullanılır (Uçar, 2019)

## 1.2. Floresans Spektroskopisi

Floresan malzemeler, emisyon oranı yaklaşık  $10^{-8}$  saniyede ışıldayan malzemelerdir. Spesifik bir metal iyonuna yanıt vermesi gereken bir bağlanma sahasına sahip bir floresan prob, kimyasal iyonları tespit etmek için bir floresans mekanizması yoluyla iki bölge arasında iletişim kurabilen bir florofor veya floresan boyalardır (poliaromatik hidrokarbonlar veya heterosikller). Floresan sensörler yüksek hassasiyetleri, analitlere hızlı tepki vermeleri ve algılama, izleme için basit işletim teknolojisi nedeniyle çok avantajlıdır (Kumar ve ark., 2022).

Çeşitli biyolojik, tıbbi ve çevresel sistemlerde hedef analitlerin kolay ve gerçek zamanlı olarak belirlenmesi nedeniyle floresans kemosensörlerinin tasarımı giderek yaygınlaşmıştır. Metal iyonları çevresel ve biyolojik sistemlerde, özellikle bitkilerin, hayvanların ve insanların ömrü açısından çok önemli bir rol oynar. Anormal seviyedeki metal iyonları büyüme bozukluğuna, ciddi arızalara, kansere ve hatta ölüme neden olur. Floresan kemosensörleri, ışık yayan bir ünitenin bir analit bağlama ünitesine uygun şekilde bağlanmasıyla oluşturulur. Bir analitin bağlanma bölgesi ile etkileşimi, ışık yayan üniteden, floresansın söndürülmesi veya arttırılması yada emisyonun kırmızı/maviye kayması gibi farklı tepkilerle sonuçlanır. Bu floresans tepkileri farklı fotofiziksel mekanizmalar tarafından gerçekleştirilir. Yüksek hassasiyet ve kolay olmaları nedeniyle, metal iyonlarının tespiti için floresan sensörler yaygın olarak kullanılmaktadır (Jain ve Kaur, 2023).



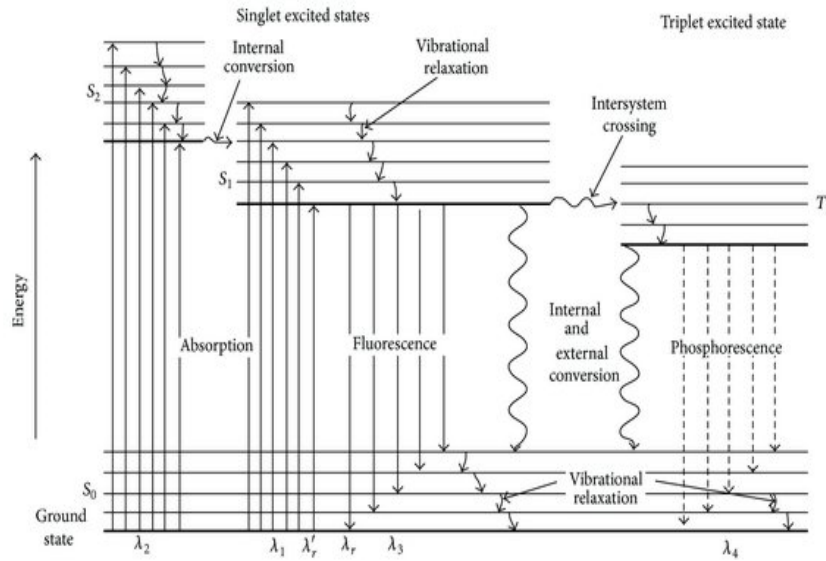
**Şekil 1.9.** Stokes Kayması (Coling ve Kachar, 1998)

Floresans, moleküller arası etkileşimleri incelemek için en hassas ve kolay erişilebilir bir yöntemdir (Sennaroğlu, 2006). Floresans spektroskopisi, son kırk yılda kimya ve biyolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Tıp alanında ve doğa bilimlerinde vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir. Floresanın kullanımı, farklı disiplinlerin geliştirilmesiyle birlikte hızla artmaktadır (Azzaman, 2022). Son yıllarda, floresan prob teknikleri, mükemmel hassasiyeti, ultra yüksek özgülüğü, yüksek uzay-zamansal çözünürlüğü ve invazif olmayan görselleştirmesi nedeniyle güçlü bir ölçüm aracına dönüştürülmüştür (Liu ve ark., 2023).

Floresanın ilk bilimsel tanımı, 18. yüzyılda Sir William Herschel'e dayanmaktadır. Çalışmaları sırasında bitki bazlı bileşikleri çıkarırken ilginç bir olay gözlemlemiştir. Kinin içeren şeffaf çözeltilerin penceresinden gelen UV ışığını mavi ışığa dönüştürdüğünü fark etmiştir (Stokes, 1852).

Floresans ve fosforesans arasındaki en büyük fark, emisyon oranlarıdır: floresans -hızlı ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ), fosforesans – yavaştır ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ). Işığın bir florofordan soğurulması, onun daha yüksek bir titreşim düzeyine ( $S_1$  veya  $S_2$ ) uyarılmasına neden olur. Floresans durumunda, uyarılmış titreşim durumlarının tümü, iç dönüşüm (IC) olarak bilinen  $S_1$ 'in ( $10^{-12} \text{ s}$ ) en düşük titreşim seviyesine hızla geçer. Uyarılmış orbitaldeki elektron, temel durum orbitalindeki ikinci elektronla (zıt dönüşlü) eşlenir. Bu nedenle temel duruma geçiş, dönmeye izin verilir ve ışık emisyonu hızlıdır. Bununla birlikte,  $S_1$ 'deki moleküller, ilk triplet durum  $T_1$ 'e (sistemler arası geçiş) dönüşe maruz kalabilir.  $T_1$ 'den singlet temel

durumuna bu geçiş yasaklanmıştır. Bu nedenle emisyon (fosforesans) daha uzun bir dalga boyundadır (düşük enerji) ve emisyon hızı floresanstan çok daha yavaştır(Altun, 2020).



Şekil 1.10. Jablonski diyagramı (Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules)

Elektronik durumlar tipik olarak  $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$  mertebesindeki enerjilerle ayrılır. Her elektronik durum, molekülün titreşim modlarını temsil eden çok sayıda alt seviyeye bölünmüştür. Titreşim seviyelerinin enerjileri yaklaşık  $100\ \text{cm}^{-1}$  ile ayrılır. Spektrumun mavi-yeşil bölgesine ultraviyole enerjili fotonların elektronik bir geçişi tetiklemesi gerekir (So ve Dong, 2001).

### 1.2.1. Floresanın Tarihiçesi

İlk floresan kemosensör, 1867'de F. Goppelsröder tarafından rapor edilmiş ve güçlü bir floresans morin şelatı oluşturarak alüminyum iyonunun ( $\text{Al}^{+3}$ ) tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu tayin bir dizi floresan kemosensörün geliştirilmesine yol açtı. Aslında, ilk floresan kemosensörler, anyonların veya nötr türlerin saptanmasından ziyade esas olarak metal iyonlarının saptanmasına odaklanılmıştır. Bunun nedeni, sudaki metal iyonlarının seçici bağlanması, anyonlara veya nötr türlere göre önemli ölçüde daha kolay olmasıdır. Bununla birlikte, 1980'den bu yana, modern kemosensörlerin iki önemli ismi olan de Silva ve Czarnik'in ilham verici ve öncü çalışmalarının katalize ettiği alanda dikkat çeken bir büyüme ve gelişme meydana gelmiştir. Mikroskopik görüntüleme teknolojilerindeki hızlı ilerlemeyle birlikte özellikle biyolojik ve/veya çevresel açıdan

önemli kanyonlar, anyonlar, küçük nötr moleküller ve ayrıca biyomakromoleküller (proteinler ve DNA gibi) için floresan kemosensörler geliştirilmiştir. Bir floresan kemosensör tarafından analit saptaması genellikle, şelasyonla indüklenen geliştirilmiş floresan (CHEF), molekül içi yük transferi (ICT), fotoindüklenmiş elektron transferi (PET), agregasyonla indüklenen emisyon (AIE) dahil olmak üzere bir veya daha fazla yaygın fotofiziksel mekanizma yoluyla gerçekleşmektedir. Yüksek hassasiyet düzeyleri ve özellikle *in vivo* görüntüleme uygulamaları için zamansal ve mekansal örnekleme için kullanılabilme yetenekleri nedeniyle, floresan kemosensörler biyoloji, fizyoloji, farmakoloji ve çevre bilimleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır. İki veya çok fotonlu uyarımın ve yüksek ve süper çözünürlüklü floresan mikroskopinin ortaya çıkmasıyla, *in vivo* biyolojik uygulamalar için son derece hassas ve seçici kemosensörlere olan ihtiyacın giderek artmıştır (Wu ve ark., 2017).

Sinyalleme alt birimi tarafından yayılan sinyalin doğasına bağlı olarak kemosensörler üç kategoriye ayrılabilir: (i) renk değişimine eşlik eden farklı yük transfer süreçleri yoluyla elektronik özelliklerdeki değişikliklerle ilgili olan kolorimetrik sensörler (ii) elektrokimyasal sensörler, sinyal üretimini tetikleyen redoks potansiyelindeki değişikliği içerir (iii) florojenik sensörler süreçler (Kumari ve ark., 2023).

### **1.2.3. Floresan Mekanizması**

Floresan yanıtı oluşturmak için kullanılacak floresan mekanizmaları; PET (Fotoindüklü Elektron Transferi), FRET (Förster Rezonans Enerji Transferi), ICT (İç Yük Transferi), şelasyonla güçlendirilmiş floresans (CHEF), uyarılmış hal intramoleküler proton transferi (ESIPT) ve eksimer-eksiplex oluşumu (Kumari ve ark., 2023), toplanma kaynaklı lüminesans (AIE)'tir (Zhu ve ark., 2023).

#### **1.2.3.1. PET (Fotoindüklü Elektron Transferi)**

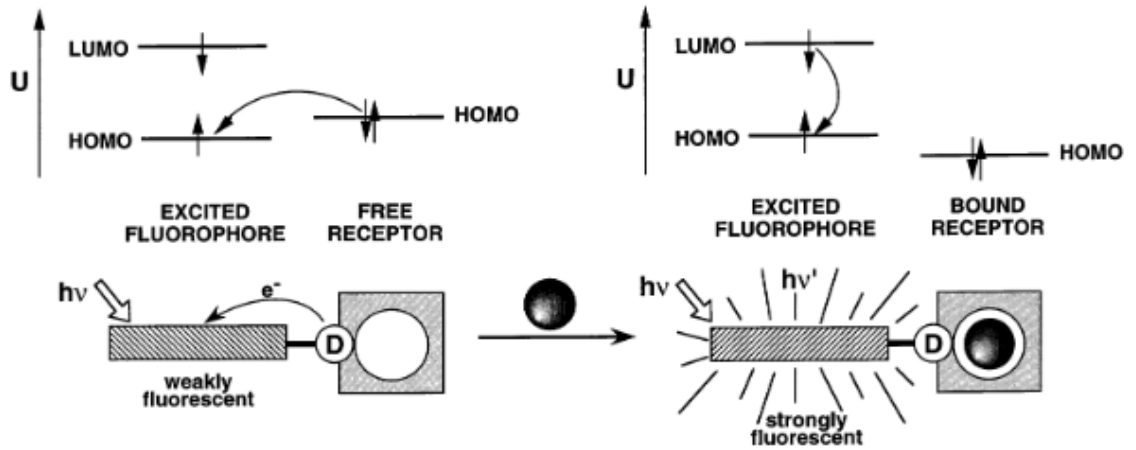
PET, floresans sensörlerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tipik bir PET sensöründe aromatik bir florofor, bir alifatik amine kovalent olarak bağlanır. Amin protonlanmazsa floroforu söndürür. Aminin protonlanması, elektron verme yeteneğini azaltır, böylece floresans yoğunluğu artar. Bazen PET söndürmeye yol açar (Kumar ve ark., 2022).

PET, floresan algılama sisteminin floresan söndürmesine yol açan ana ışınımsız yoldur (Gong ve ark., 2023). En yaygın bir florofor elektronik olarak bir reseptör ile zayıf bir şekilde bağlanır. Böylece iki modül fotokimya ve supramoleküler kimya alanlarında bireysel özelliklerini nicel olarak korur. İki modül, uyarılmış floroforun, örneğin reseptörden florofora bir elektron transfer etmek için yeterli enerjiye sahip olacağı şekilde seçilir. Bu, uyarılmış durum enerjisinin sırasıyla reseptör ve floroforun oksidasyon ve indirgeme potansiyellerinin modüllerinin toplamından daha büyük olduğu anlamına gelir (Daly ve ark., 2015). Tipik PET tabanlı floresan problemler, bir floroforun konjuge olmayan bir bağlayıcı tarafından bir tanıma/aktive edici gruba bağlandığı çok bileşenli sistemlerdir. PET tabanlı floresan problemler, düşük floresan arka planları ve hedefe yönelik önemli floresan artışı nedeniyle hücre görüntüleme ve hastalık teşhisi için güçlü araçlardır (Niu ve ark., 2023).

Floroforun uyarılması üzerine, en yüksek dolu moleküler yörüngedeki (HOMO) bir elektron, en düşük boş moleküler yörüngeye (LUMO) yükseltilir. Bu PET'in donörün HOMO'sundan (serbest katyon reseptörüne ait olan) HOMO'ya geçmesini sağlar. Florofor, floresansının söndürülmesine neden olur. Katyon bağlanması üzerine donörün redoks potansiyeli yükseltilir, böylece ilgili HOMO'nun enerjisi floroforunkinden daha düşük olur; sonuç olarak PET artık mümkün değil ve floresan söndürme bastırılır. Başka bir deyişle, katyon bağlanması üzerine floresans yoğunluğu artar. PET sensörlerinin çoğunda katyon reseptörü, söndürücü görevi gören alifatik veya aromatik aminleri içerir. Gerçekte, PET'in amino gruplarından aromatik hidrokarbonlara kadar yer alabileceği, dolayısıyla aromatik hidrokarbonların floresansının söndürülmesine neden olabileceği uzun zamandır keşfedilmiştir. Çoğu PET floresan sensörü bu şemaya dayanmaktadır, ancak diğer PET mekanizmaları geçiş metali iyonları ile gerçekleşebilir. Aslında, 3d metaller redoks aktivitesi sergiler ve florofordan bağlı metal iyonuna (veya tersi) elektron transferi meydana gelebilir (Valeur ve Leray, 2000). Floresanstan sorumlu olan optik sensörlerde gerçekleşen foto indüklenmiş elektron transferi (PET) işlemi şu şekilde açıklanabilir: Floresan prob, bir reseptör ve bir florofordan oluşur; burada serbest reseptör, elektron donörü, florofor ise elektron alıcısı olarak görev yapar. Böylece serbest reseptörden florofora elektron transferi gerçekleşir ve bu da floroforun uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, elektronun, PET'in gerçekleşmesi için yer sağlayan florofor içindeki en yüksek dolu moleküler yörüngeden (HOMO) en düşük boş moleküler yörüngeye (LUMO) aktarılmasına neden olur. Analit iyonunun yokluğunda, serbest



reseptörün HOMO'su florofordan daha yüksek enerji seviyesindedir, dolayısıyla serbest reseptörün HOMO'sundan floroforun HOMO'suna elektron transferi gerçekleşir. Bu elektron transfer işlemi, uyarılmış elektronun florofor içinde LUMO'dan HOMO'ya düşmesini engelleyecektir ve dolayısıyla hiçbir floresans gözlenmez. Analit iyonunun varlığı durumunda bağlı reseptörün HOMO'su, floroforun HOMO'sundan daha düşük enerji seviyesindedir (Şekil 1.11) (Garg ve ark., 2022).

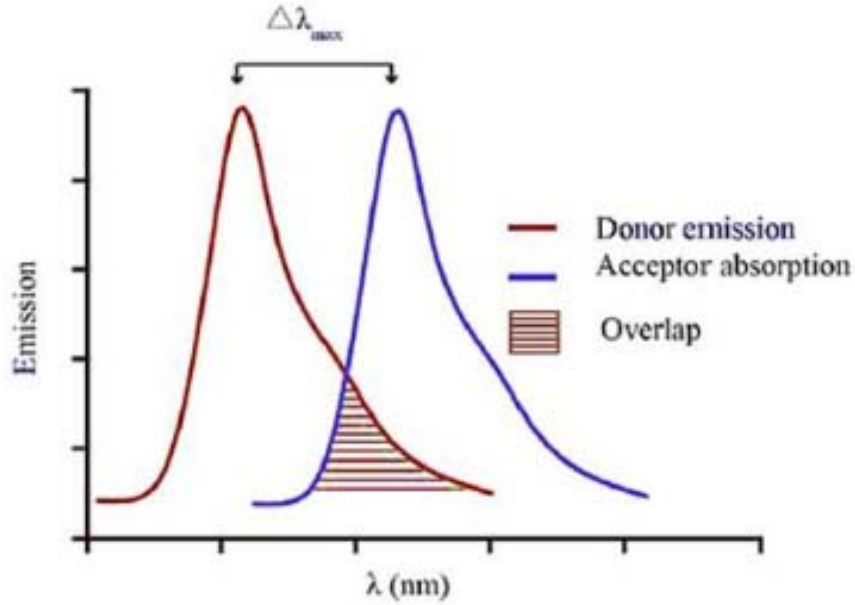


Şekil 1.11. Floresan PET sensörleri ile katyon tanıma prensibi (Garg ve ark., 2022)

### 1.2.3.2. Floresans Rezonans enerji transferi (FRET)

Floresans rezonans enerji transferi (FRET) olarak adlandırılan bu yöntem, iki molekül arasında meydana gelen bir kuantum olgusudur. Uyarıma, bir foton emisyonu olmadan dipol-dipol etkileşimi yoluyla bir donörden bir alıcı florofora aktarılır. Sonuç olarak, verici molekülün floresansı söndürülür ve alıcı molekül uyarılır. FRET meydana geldiğinde donör floresansının yoğunluğu, ömrü ve kuantum etkinliği azalır ve alıcının floresans yoğunluğu artar (Didenko, 2001) .

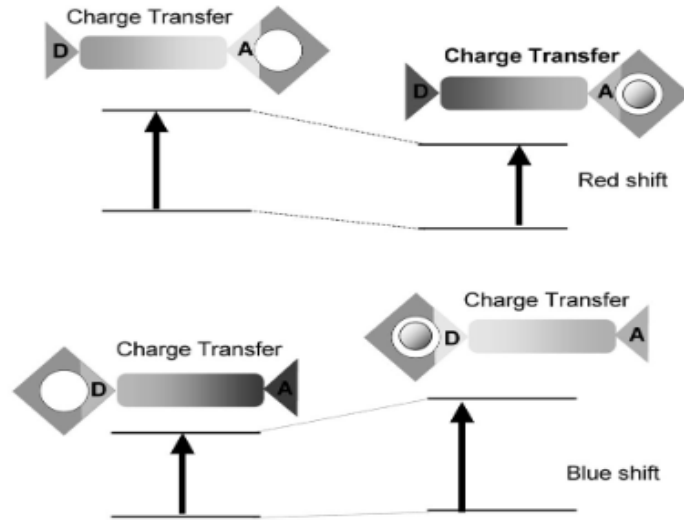
Organik boyalar, floresan proteinler, kemilüminesan substratlar, flüoresan polimerler ve ayrıca spektral benzerliklere sahip yarı iletken nanopartiküller, karbon nanotüpler (CNT'ler) gibi, ve 0-10 nm gibi yakın bir mesafede bulunurlar. Alıcı molekülün transfer işlemine dahil olması için floresan olması gerekmez. FRET gereksinimleri Şekil 1.12'de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Floresans rezonans enerji transferi (FRET)

### 1.2.3.3. Işıklı indüklenen yük transfer sensörleri PCT

Işıklı indüklenen yük transferi (PCT) reaksiyonları, geniş öneme sahip birçok biyolojik ve kimyasal reaksiyonda esastır; doğal fotosentez olarak DNA lezyonlarının onarımı Organik güneş pillerinde fotoelektrik dönüşüm,ve kirleticilerin fotodegradasyonu Özellikle, bitkilerdeki doğal fotosentezde Fotoindüklü yük transfer süreci, enerjii bizim için yararlı bir biçimde üretmemize ve depolamamıza izin verebilecek verimli bir güneş enerjisi dönüşüm prosedürü için mükemmel bir plan sağlar. Bu, güneş enerjisinin elektrik akımına başarılı bir şekilde dönüştürülmesi için oldukça duyarlı, optoelektronik akıllı malzemelerin yaratılmasına yardımcı olmuştur. Güneş enerjisi dönüşümü süreci, fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı kolay elde edilebilen, bol miktarda bulunan, ucuz ve çevre dostu bir yenilenebilir enerji kaynağıyla değiştirmek konusunda da oldukça faydalı olabilir. Yüksek yük taşıyıcı hareketliliği ve uzun ömürlü singlet uyarılmış durumları nedeniyle, Fotoindüklü yük transfer sürecini araştırmak için sıklıkla piren bazlı küçük modellenmiş sistemler kullanılır (Basuroy ve ark., 2023). Işıklı uyarılmış bir elektronun elektron açısından zengin bir kısımdan elektron eksikliği olan bir tarafa hareket etmesini ifade eden foto indüklenen yük transferi (PCT), fotoluminesans sensörler için iyi çalışılmış bir tasarım ilkesidir (Şekil 1.13) (Huang ve ark., 2022).

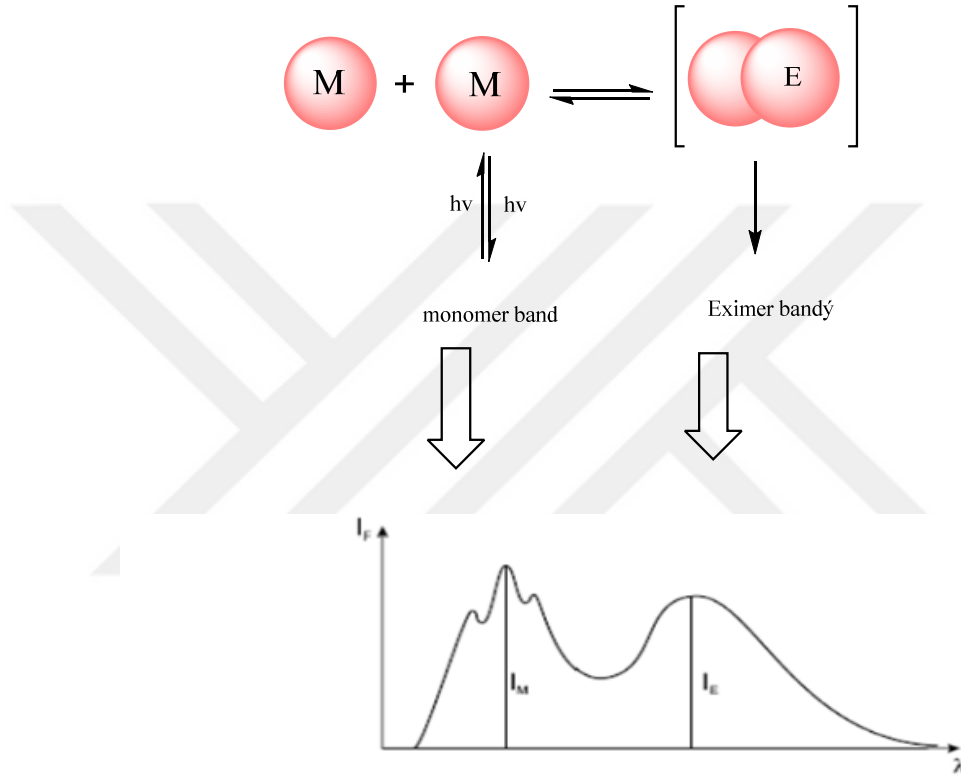


Şekil 1.13. PCT mekanizması (Leray ve Valeur, 2009).

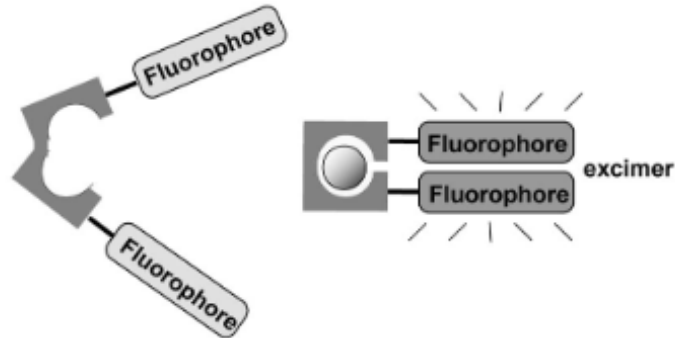
#### 1.2.3.4. Excimer bazlı katyon sensörleri

Antrasen ve piren gibi çeşitli floroforlar, uyarılmış durumun ömrü boyunca uyarılmış bir molekül diğerine yaklaşabildiğinde eksimer (uyarılmış dimer) oluşturabilirler. Daha sonra bir monomer bandıyla çift floresans ve daha uzun dalga boylarında eksimer oluşumu nedeniyle bir geniş bant gözlenir (Şekil 1.14). Monomer ve eksimer emisyonuna karşılık gelen floresans yoğunluklarının moleküler hareketlilik ve 'mikro viskozite' üzerindeki orandır. Bir floroiyanofor, karşılıklı mesafeleri katyon kompleksleşmesinden etkilenen iki florofor içerdiğinde, bu katyonun tanınması monomer/eksimer floresans-yoğunluk oranıyla izlenebilir. Katyon bağlanması eksimer oluşumunu destekleyebilir veya engelleyebilir. Her durumda, kendi kendine kalibrasyon ölçümüne izin veren böyle bir oranmetrik yöntem, pratik uygulamalar için büyük ilgi görmektedir (Valeur ve Leray, 2000). Floresan problemlerle moleküler izleme alanı, üretim kolaylığı, tahribatsızlık, hızlı tepki, düşük maliyet, toksik iyonlara karşı yüksek hassasiyet ve seçicilik nedeniyle çevre, biyoloji ve malzeme bilminde yavaş yavaş sıcak bir nokta haline gelmiştir. Gerçek zamanlı örnek analizi, biyolojik floresans görüntüleme, moleküler kataliz ve mantık kapısı yapımında potansiyel uygulamaları nedeniyle metal katyonları için floresan dedektörleri geliştirmek için büyük çaba sarf edilmektedir. Bu amaçla, Schiff bazı türevleri iyon tanımda, özellikle de floresan kemosensörlerin geliştirilmesinde çok önemli bir rol oynar. Bu bileşikler, kolay hazırlanma yöntemleri, bulunabilirlikleri ve hemen hemen her metal iyonu ile kompleks oluşturma yetenekleri

nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir (Alkhatib ve Alsulami, 2023). Eksimerler uyarılmış durumda dimerdir ve piren veya antrasen gibi birçok florofofor, eksimerler oluşturabilir. Eksimere karşılık gelen floresans bandı, monomerinkinden daha yüksek dalga boylarında bulunur. Bu eksimer oluşumuna dayalı floroionoforun arkasındaki prensip Şema 1.15'de verilmektedir. Bir floroionofor, karşılıklı ayrılması katyon kompleksleşmesinden etkilenen iki florofofor içerdiğinde, katyon bağlanması, monomer/eksimer floresans-yoğunluk oranı ölçülerek izlenebilir (Leray ve Valeur, 2009).



Şekil 1.14. Eksimer oluşum mekanizması



Şekil 1.15. Bir eksimer floriyoiyonoforun arkasındaki prensip (Leray ve Valeur, 2009)

#### 1.2.4. Floresans Uygulama Alanları

Floresans spektroskopisi, kimya ve biyokimya disiplinlerinde moleküler yapı ve fonksiyon çalışmaları için teorisi ve metodolojisinden geniş ölçüde yararlanan analitik bir tekniktir. Floresan, kullanılan en eski analitik yöntemlerden biri olmasına rağmen, son zamanlarda gıda teknolojisi ile ilgili biyoloji biliminde bir araç olarak oldukça popüler hale gelmiştir (Karoui ve Blecker, 2011). Son zamanlarda, 1,8-naftalimite dayanan duyarlı floresan problemler, mükemmel lüminesans performanslarından dolayı biyomedikal alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Han ve ark., 2023).

Floresan kimyasal sensörler, bir analite yanıt olarak floresans karakteristik özelliklerinde değişiklik gösteren moleküllerdir. Doğaya bağlı olarak bu sensörler katyonlar, anyonlar, nötr moleküller veya gazlar gibi farklı türdeki analitleri tespit edebilir. Schiff bazlı floresan sensörler, bağlanma bölgelerinin sayısı nedeniyle diğer bileşiklere göre farklı türdeki katyonları tespit edebilir. Metal katyonun verimli bir şekilde bağlanabildiği ve stabil bir kompleks oluşturabildiği benzersiz boşluk boyutları mevcuttur. Diğer yapısal faktörler arasında iyonun boyutu ve yükü, elektron konfigürasyonu ve Schiff bazıdaki hem katyon hem de donör bölgelerin sert ve yumuşak asit-baz özellikleri yer alır (Kumari ve ark., 2023).

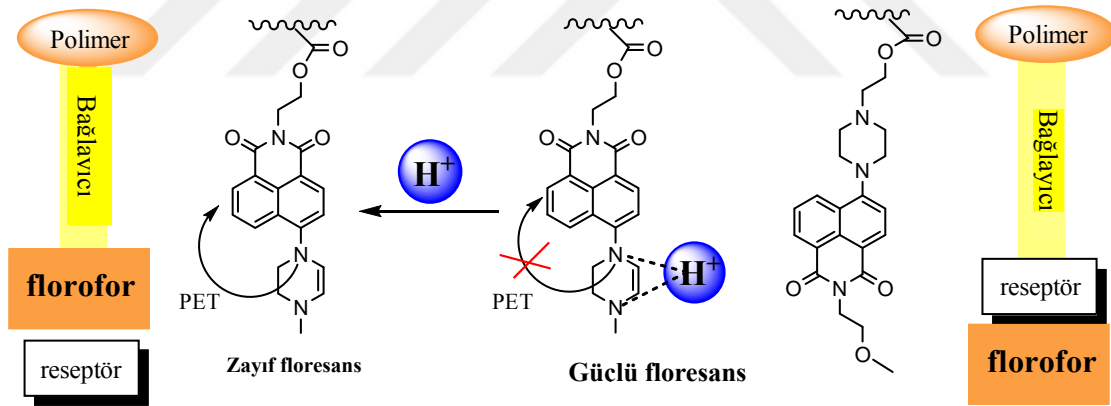
#### 1.3. 1,8-Naftalimit

1,8-naftalimit, yüksek kuantum verimi (Fu ve ark., 2017), güçlü absorpsiyon (Shen ve ark., 2022), iyi fotostabilite ve büyük Stokes kayması gibi mükemmel optik özelliklerinden dolayı kolorimetrik floresans tespiti ve canlı hücre görüntüleme yaygın olarak kullanılmaktadır (Fu ve ark., 2017). Günümüzde 1,8-naftalimit türevleri, polimer endüstrisinde renklendiriciler, lazer boya ve floresans hücre yapıcılar ve anti-kanser ajanları da dahil olmak üzere biyomedikal amaçlar için problemler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Shen ve ark., 2022). 1,8-naftalimit türevleri, polimerlerin renklendirilmesi ve beyazlatılması, potansiyel fotobiyokimyasal birimler, biyolüminesans etiketleme, ışık yayan diyotlar, floresan dedektörler ve anahtarlar, elektrolüminesans malzemeler ve sıvılar gibi optik, elektriksel ve biyolojik yönleri içeren birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Jain ve Kaur, 2023).

1,8-naftalimit geniş bir türeğe sahiptir ve antikanser ve floresan hücrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Güçlü fotostabilite, kolay kullanımı nedeniyle görüntüleme alanları çeşitli fonksiyonel grupların tanıtılması ve yeni yapıların oluşturulması terapötik, düşük sitotoksikite, güçlü emici ve renkli boyalardır. Yüksek fotokimyasal kararlılıklarından tam anlamıyla yararlanmak için büyük miktarda foto kararlı sensörler tasarlanmıştır ve 1,8-naftalimitlere bağlı olarak sentezlenmiştir. Örneğin Bosch, metal katyonları ve protonları tespit etmek için 1,8-naftalimitlerle yüksek düzeyde fotostabil floresan sensörler geliştirmiştir. 1,8-naftalimit bazlı sensörlerin olağanüstü derecede yüksek fotostabilitesi, yüksek  $\pi$ -konjuge makrosiklik ve güçlü floresan tepkisi nedeniyle son derece kararlı yapılarına bağlanabilir. Bu nedenle, 1,8-naftalimit bazlı floresan problemlerin gerçek zamanlı ve uzun vadeli mitokondri takibi için uygun olduğu makul bir şekilde tahmin edilebilir (Huang ve ark., 2015).

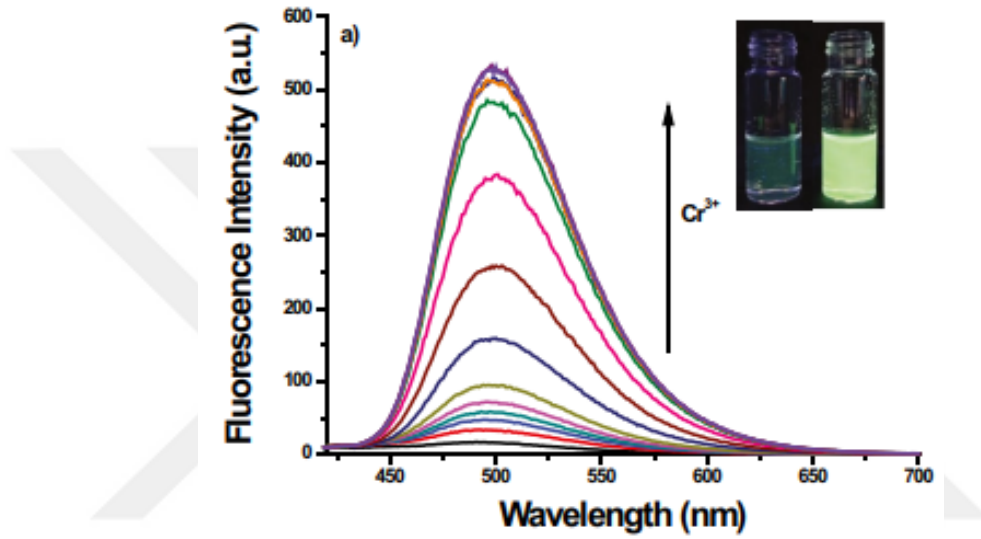
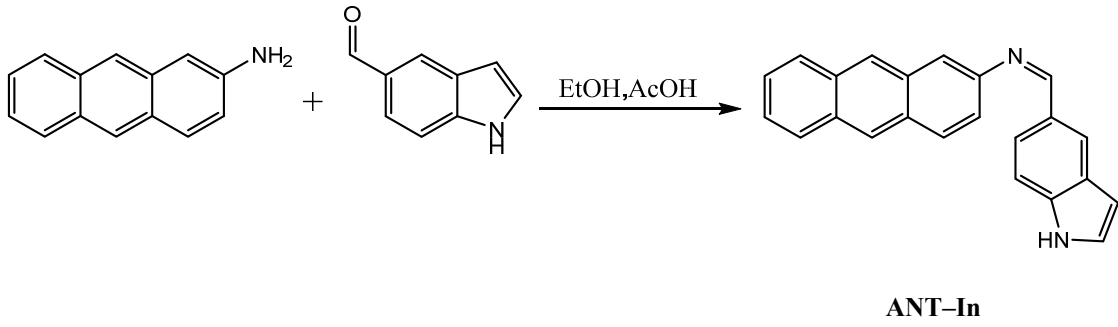
## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Oshchepkov ve ark. yaptıkları çalışmada, özellikle algılayıcı polimerlerin üretiminde naftalimit bazlı sensörlerin kullanılmasına odaklanmışlardır. Analiz edilen literatür verilerinden anlaşılacağı gibi, fonksiyonel algılayıcı polimerleri tasarlamak için iki ana yöntem uygulamışlardır. İlk yöntemde, florofor polimer matrisinde kovalent olarak immobilize edilir ve genellikle radikal polimerizasyon aşamasında meydana gelir. Bu yöntem, polimetakrilik asitin çeşitli esterleri, N,N,-dimetilakrilamid ve karşılık gelen 1,8-naftalimitin alil veya metakrilik türevlerini içerir. Diğer bir yaklaşım, akseptör molekülün polimere kovalent bağlanmasına dayanmaktadır. Bu tür polimerler örneğin politefen, kitosan, aminoselüloz lifleri olabilir. Bu durumda, floroforun kovalent olarak bağlanması, triazol oluşumu ile tıklama reaksiyonları kullanılarak veya peptid sentezi yoluyla gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.1.) (Oshchepkov ve ark., 2021).



Şekil 2.1. Algılama mekanizmasını gösteren renk kodlu modüllere sahip floresan polimer sensörler

2023 yılında Suna ve ark., sulu ortamda krom (III) iyonlarını ( $Cr^{3+}$ ) yüksek hassasiyet ve seçicilikle tespit etmek için indol ANT-In ünitesine sahip, antrasen içeren basit bir floresan probu tasarlayıp üretmişlerdir. Probu piyasada bulunan iki kimyasalın (2-aminoantrasen ve indol-5-karboksaldehit) karıştırılmasıyla tek adımda sentezlenmişlerdir. ANT-In kullanarak, kısa yanıt süresi (1 dakikadan az) ve düşük tespit limiti ile gerçek su örneklerinde krom (III) iyonlarının varlığını başarıyla belirlemişlerdir (Şekil 2.2) (Suna ve Gunduz, 2023).



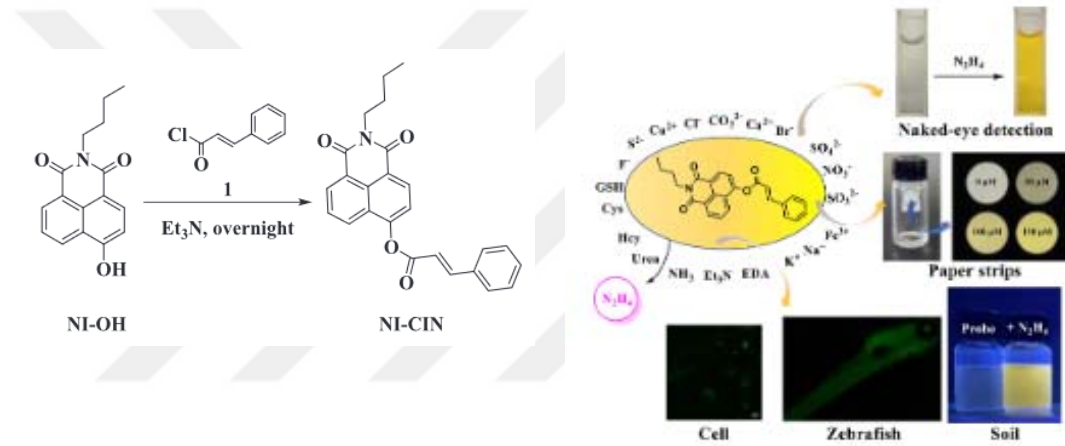
**Şekil 2.2.** ANT-In bileşiminin sentez şeması ve  $\text{Cr}^{3+}$  varlığında pH=7,0'da 7:3  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$ 'te ANT-In'in ( $10 \mu\text{M}$ ) floresans titrasyon spektrumları

2024 yılında Chen, A. ve arkadaşları 1,8-naftalimit grubu taşıyan glikopolimerik nanopartikül tasarlamışlar, sentezlemişler ve bunları kanser hücrelerini görüntüleme uygulamışlardır. Amfipatik glikopolimerlerin, glikoz parçalarının ve fenilboronik asit modifikasyonunun ikili tümör hedefleme etkileri sayesinde, kendi kendine birleşerek tekdüze boyuttaki fonksiyonel nanopartiküllere dönüşebildiğini ve kanser hücrelerini normal hücrelere göre çok daha hızlı bir şekilde etkili bir şekilde tanıyabildiğini bildirmişlerdir. 1,8-naftalimit bazlı entegre floroforun, pH'a duyarlılık, geliştirilmiş suda çözünürlük ve biyouyumluluk ile hücre görüntüleme için AIE etkisi gösterdiğini, modifikasyondan sonra yoğun glikoz parçası ve bor esterinin ikili tümör hedefleme etkileri nedeniyle elde edilen glikopolimerlerin, normal hücrelere göre çok daha hızlı bir boyama oranıyla kanser hücreleri için yüksek afinite gösterdiğini; bunun da kanser teşhisi



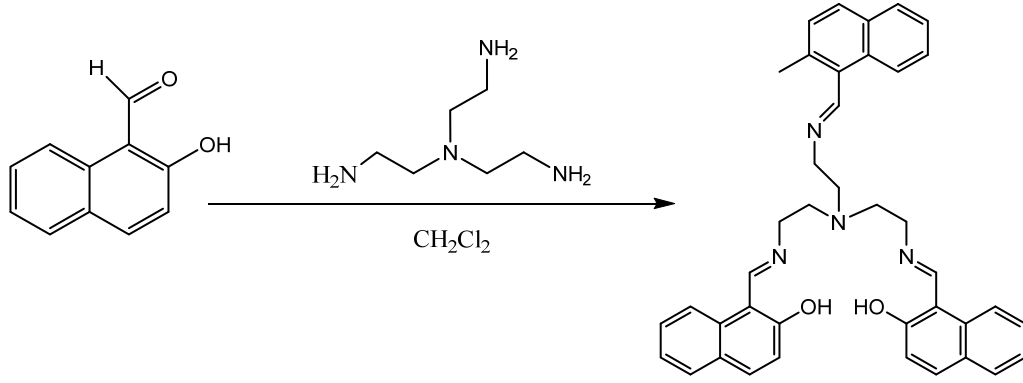
ve tedavisi için büyük bir potansiyele işaret ettiğini belirtmişlerdir (**Şekil 2.3.**) (Suna ve Gunduz, 2023).

2024 yılında Lu, G ve arkadaşları, sinamoil grubuyla sabitlenmiş 1,8-naftalimite dayalı hidrazin için yeni bir floresan probu NI-CIN geliştirmişlerdir. Hidrazin ilavesi üzerine, 556 nm'de önemli bir floresans artışı, 4 dakika içinde, renksizden parlak sarıya doğru belirgin bir renk değişimiyle gözlenebildiğini ve çıplak gözle kolaylıkla gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, NI-CIN probu, gerçek su ve toprak numunelerinde eser miktarda hidrazinin pratik olarak tespit edilmesi için de kullanmışlardır. Canlı HepG-2 hücrelerinde ve zebra balığında hidrazinin biyogörüntüleme çalışmalarını yapmışlardır (**Şekil 2.4**) (Lu ve ark., 2024).



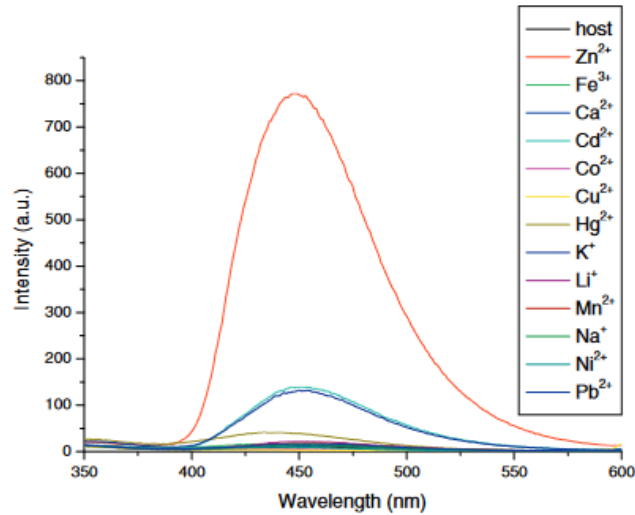
**Şekil 2.4.** NI-CIN probunun sentez şeması ve hidrazin ile etkileşimlerinin görüntüleri

Hsieh, W. H. ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada çinko iyonu için bir Schiff bazlı floresan sensörü, basit bir Schiff bazı tipi floresan reseptörü hazırlamışlardır ve ağır metal iyonlarına karşı floresan özelliklerini incelemişlerdir. Reseptör 1,  $Zn^{+2}$  iyonunun mevcudiyetinde yüksek seçiciliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir (**Şekil 2.5**) (Hsieh ve ark., 2012).



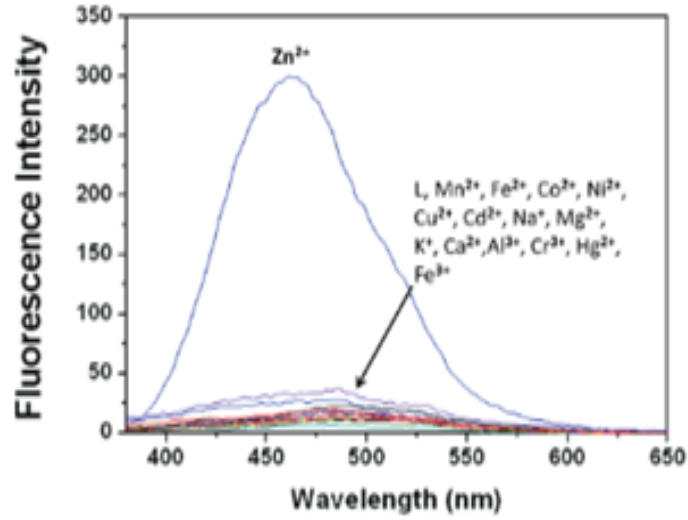
**Şekil 2.5.** Reseptör 1 sentezi

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, tek başına reseptör 1, 308 nm'de uyarıldığında 450 nm'de çok zayıf, tek bir floresan emisyon bandı gözlemişlerdir. Floresan şiddetinde  $Zn^{2+}$  dışındaki diğer katyonların ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$ ) eklenmesiyle zayıf değişiklikler gözlemişlerdir.  $Zn^{2+}$  eklendikten sonra, reseptör 1'de belirgin bir floresan artışı görmüşlerdir.



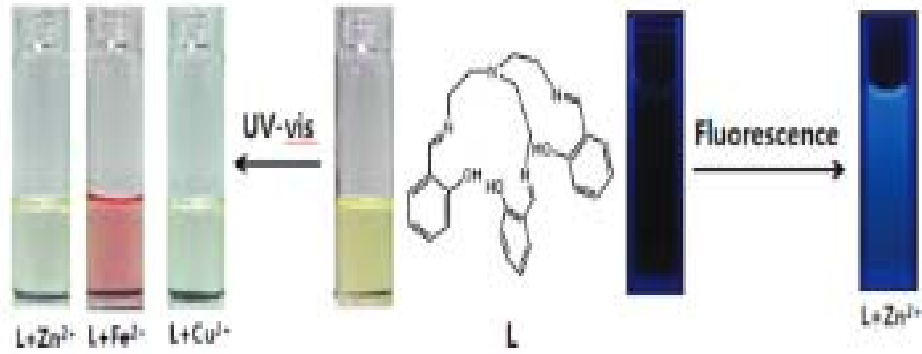
**Şekil 2.6.** Reseptör 1'in değişik metal iyonları ile etkileşimi sonucu elde edilen floresans spektrumu

Kim ve arkadaşları 2013 yılında sulu çözeltide florojenik ( $Zn^{2+}$ ) ve kromojenik ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$ ) yöntemlerle biyolojik olarak önemli üç metal iyonunu aynı anda algılayabilen bir sensör sentezlemişlerdir (Şekil 2.7) (Kim ve ark., 2013).



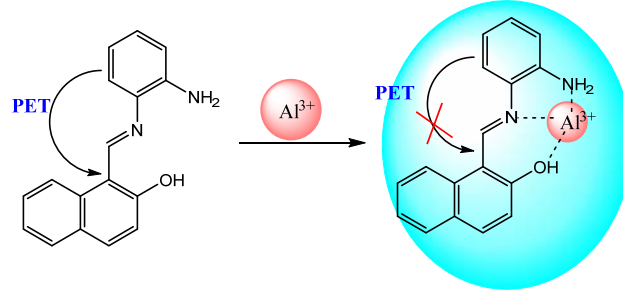
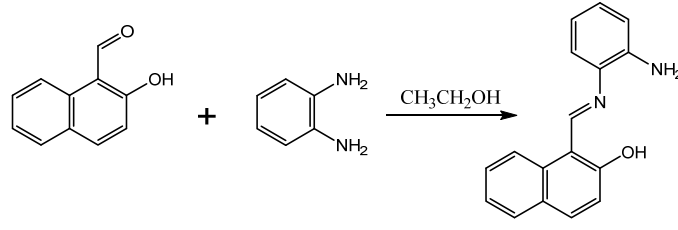
Şekil 2.7.  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Na^{+}$ , metal tuzlarının ( $10 \mu M$ ) eklenmesinden önce ve sonra L'nin ( $10 \mu M$ ) floresan spektrumları

L- $Zn^{+2}$  kompleksi floresana sahip olduğunu, ancak L- $Cu^{+2}$  kompleksinin floresan olmadığını ve bu nedenle L- $Zn^{+2}$  ve L- $Cu^{+2}$  kompleks çözeltilerini floresan spektroskopisi kullanılarak ayırt edilebildiğini bildirmişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. L'nin  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  ile florometrik ve kolorimetrik değişimleri

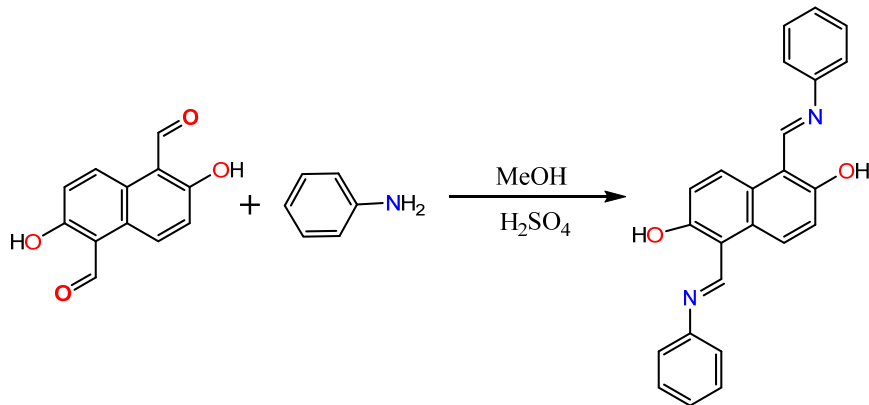
Zhou, J. ve ark. 2016 yılında, 2-hidroksi-1-naftaldehit içeren  $Al^{+3}$  için diğer iyonlara göre ( $Hg^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ) yüksek bir seçicilik sergileyen PET mekanizmasına dayanan çok basit bir L-floresans sensörü sentezlemiştir.



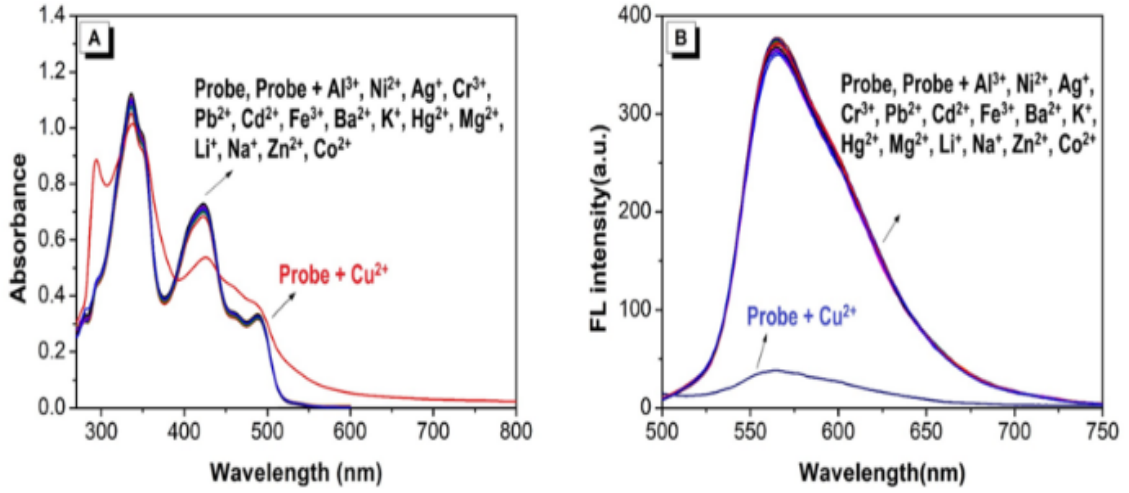
Şekil 2.9. L-floresans sensörü sentezi ve PET mekanizmasının gösterilişi

Ayrıca bu bileşiğin, gerçek su numunelerinde  $Al^{+3}$  tespitinde iyi bir lineer özellik gösterdiğini bildirmişlerdir. Bunun yanında, canlı hücrelerde  $Al^{+3}$ 'ü duyarlı bir şekilde saptamak için L kullanmışlar ve sonuç olarak, L'nin su ve hücrelerde  $Al^{+3}$  için mükemmel bir floresans kemosensörü olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 2.9) (Zhu ve ark., 2016).

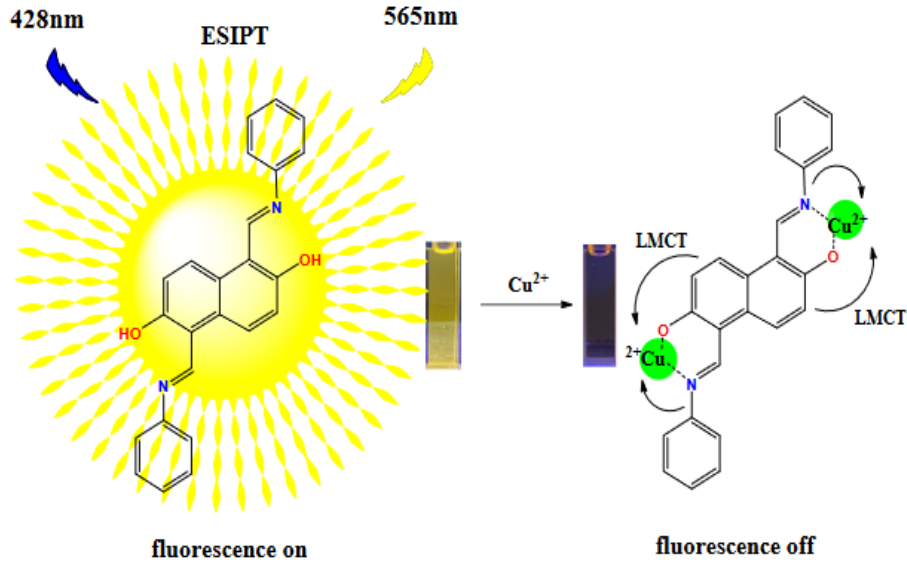
2021'de Zhang, X. ve meslektaşları, bir naftalin dialdehit bileşiğine bağlı iki anilin birimine dayanan  $Cu^{+2}$  için seçici özellikte olan basit bir bileşik sentezlemişlerdir (Şekil 2.10, Şekil 2.11, Şekil 2.12) (Zhang ve ark., 2021)..



Şekil 2.10. Schiff-bazlı L için sentetik yol



Şekil 2.11.(A) Farklı metal iyonları ile etkileşime giren floresans probu L'nin UV-vis ve(B) Floresans spektrumları ( $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 428/565$  nm).

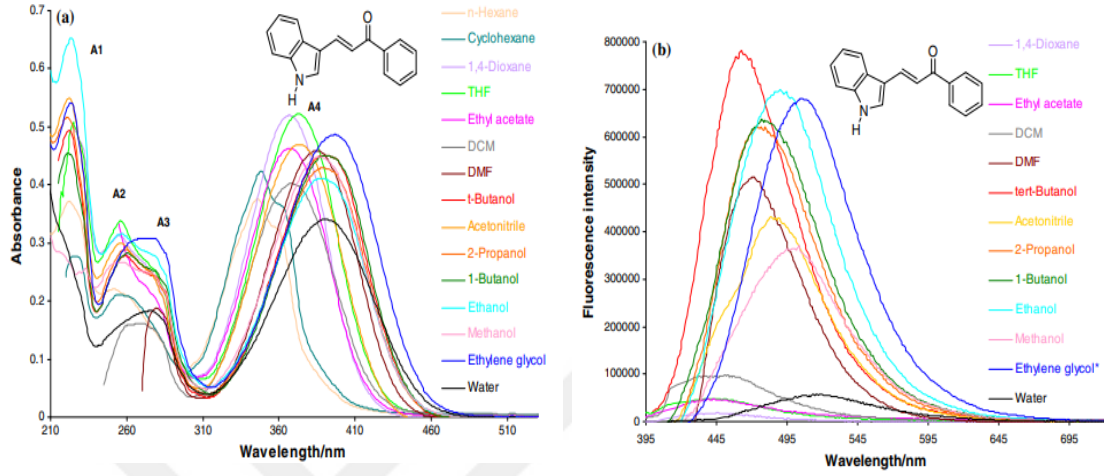


Şekil 2.12. Bakır iyonlarının tespiti için olası tanıma mekanizması süreci (Zhang ve ark., 2021).

Bakır (II) iyonlarının mevcudiyetinde, prob çözeltisinin,  $1,64 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  kadar düşük bir algılama sınırıyla, gün ışığı altında sarıdan kahverengiye ve UV lambası ışıması altında parlaktan karanlığa bariz bir renk değişimi gösterdiğini bildirmişlerdir (Şekil 2.12) (Zhang ve ark., 2021).

Saroj, 2011 yılında bir dizi 3-(1'H-Indol-3'-il)-1-fenilprop-2-en-1-on ve türevlerinin fotofiziksel özellikleri farklı çözücülerde incelemişlerdir. Emisyon ve floresans spektrumları üzerindeki çözücü etkilerini incelemişlerdir. Gözlemlenen uyarılmış durum dipol momentinin bu yapının temel durum dipol momentinden daha büyük olduğunu bildirmişlerdir. Solvatokromik Stokes kaymalarının mikroskobik çözücü

polarite parametresi (ENT) ile korelasyonunun, toplu çözücü polarite fonksiyonları kullanılarak elde edilenden daha üstün olduğunu bulmuşlardır (Şekil 2.13).



Şekil.2.13. İndol türevlerinin yapısı ve spektrumları

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda oldukça fazla kullanım alanına sahip olan naftalimit bileşik sınıfına metal sensörü olabilecek 2-hidroksinaftil ve indol gruplarının imin bağları ile bağlı olduğu yeni naftilmid türevlerinin sentezi ve bu bileşiklere metal iyonlarının etkisini incelemek için bu çalışma planlanmıştır.

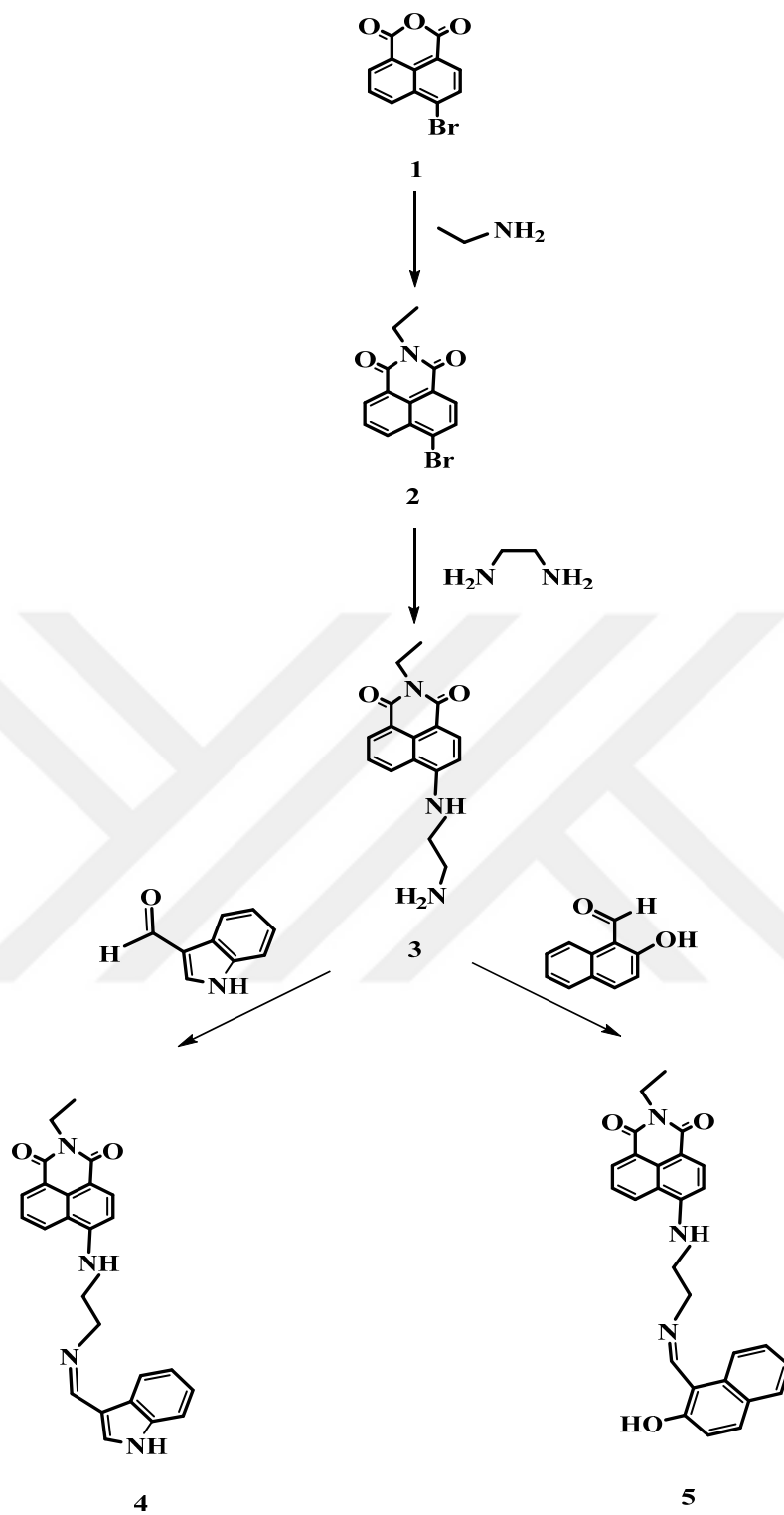
### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Erime noktası tayininde SRS marka erime noktası tayin cihaz kullanıldı.  $^1\text{H}$  NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$  ve DMSO içinde Varian 400 MHz spektrometre ile alındı. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresinde kaydedildi. Floresans spektrumları Perkin Elmer LS55 spektrometresi, UV-Vis. ölçümleri Perkin Elmer UV-visible spektrometresi ile kaydedildi. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla ( $\text{SiO}_2$ , Merck 60 F<sub>254</sub>) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından alındı. Tüm sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma cihazıyla saflaştırılan saf su ile hazırlanmıştır.

#### 3.2. Kimyasal Sentezler ve Karakterizasyon

Bu çalışmada yer alan bileşikler literatürdeki metotlara göre hazırlanmıştır. Aşağıda bu bileşiklerin genel sentez prosedürleri verilmiştir (**Şema 1**).

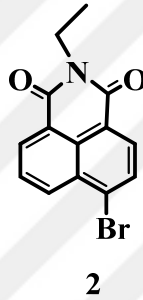


Şema 1. Naftalimit türevli Schiff baz bileşiklerinin sentez şeması



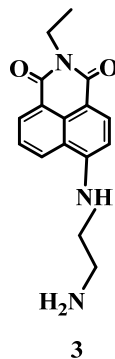
### 3.2.1. 4-Bromo-N-etil-8-naftalimit (2)

4- Bromo-1,8-naftalik anhidrit (2,00 g, 7.2 mmol) ve etilamin (%70 sulu) (0,69 mL, 8,66 mmol) 100 mL dioksan içerisinde 7 saat kaynatıldı. Çözelti su içerisine alındı, çöken katı madde süzüldü ve su ile yıkandı, kurutuldu. Verim (89%). E.n.: 161-162 °C (lit. E.n. 160-162 °C,(Gunnlaugsson ve ark., 2005); IR (cm<sup>-1</sup>): 1671 (C=O). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,33 (3H, t, *J* = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub>), 4,23 (2H, q, *J* = 7,0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7,83 (1H, dd, *J* = 7,8 ve 8,0 Hz, Ar-H), 8,02 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, Ar-H), 8,40 (1H, d, *J* = 8,0 Hz, Ar-H), 8,54 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, Ar-H), 8,64 (1H, d, *J* = 7,5 Hz, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 13,52; 35,84; 122,39; 123,25; 128,17; 128,19; 128,96; 130,27; 130,63; 131,18; 131,22; 132,04; 133,24; 163,43; 163,46.



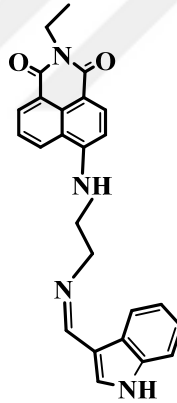
### 3.2.2. 4-Bromo-N-etil-8-naftalimit (2) ile etilendiaminin etkileştirilmesi (3)

2 numaralı bileşik (2,0 g, 6,57 mmol) 10 mL etilendiamin içerisinde çözüldü. 80°C'de 18 saat boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı su içerisine alınır. Çöken madde süzüldü ve su ile yıkandı ve kurutuldu. Katı madde kloroformdan kristallendirildi. Verim (80%). E.n. 173-175 °C. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,31 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,38-1,50 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,17 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3,41 (q, 2H, *J* = 5,6 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4,22 (q, 2H, *J* = 7,0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6,15 (s, 1H, NH), 6,69 (d, 1H, *J* = 8,4 Hz, Ar-H), 7,61 (t, 1H, *J* = 8,4 Hz, Ar-H), 8,16 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz, Ar-H), 8,45 (d, 1H, *J* = 8,0 Hz, Ar-H), 8,58 (1H, d, *J* = 8,5 Hz, Ar-H).



### 3.2.3. 4 Numaralı Bileşimin Sentezi

3 numaralı amin türevinin (0,75 g, 2,29 mmol) 10 mL etanoldeki çözeltisine indol-3-karbaldehit (0,33g, 2,29 mmol) 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve 24 saat kaynatıldı. Oluşan sarı çökelek süzüldü etanol ile yıkandı 4 numaralı Schiff baz türevi elde edildi. Verim (%70), E.n: 235-237 °C; IR (cm<sup>-1</sup>) 1677 cm<sup>-1</sup> C=O , 1641 cm<sup>-1</sup> C=N; <sup>1</sup>H NMR(DMSO) δ: 1,17 (t, 3H, *J* = 7,0 Hz, CH<sub>3</sub>), 3,70-3,78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,85-3,90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,50 (q, 2H, *J*=7,0 Hz, CH<sub>2</sub>), 6,98 (d, 1H, *J*=9,0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7,08 (t, 1H, *J* = 6,0 Hz, Ar-H), 7,17 (t, 1H, *J* = 8,0 Hz, Ar-H), 7,41 (d, 1H, *J* = 9,0 Hz, Ar-H), 7,64-7,75 (m, 2H, Ar-H, NH), 7,80-7,93 (m, 1H, Ar-H), 8,21-8,27 (m, 2H, Ar-H), 8,44 (d, 1H, *J* = 10,0 Hz, Ar-H), 8,48 (s, 1H,CH=H), 8,70 (d, 1H, *J* =9,0 Hz, Ar-H), 11,47 (s, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR(DMSO) δ:13,77; 34,70; 44,70; 60,14; 104,79; 108,12; 112,18; 114,83; 12057; 120,73;122,25; 122,36; 122,89; 124,54; 124,68; 125,41; 128,89; 129,84; 131,03; 131,59; 134,58; 137,42; 151,22; 157,66; 163,15; 164,00.

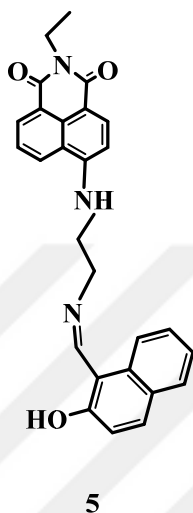


4

### 3.2.4. 5 Numaralı Bileşimin Sentezi

3 numaralı amin türevinin (0,75 g, 2,29 mmol) 10 mL etanoldeki çözeltisine 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,40 g, 2,29 mmol) 10 mL etanoldeki çözeltisi ilave edildi ve 24 saat kaynatıldı. Oluşan sarı çökelek süzüldü etanol ile yıkandı 5 numaralı Schiff baz türevi elde edildi. Verim (%75), E.n: 270-272 °C; IR (cm<sup>-1</sup>) 1685 cm<sup>-1</sup> C=O , 1632 cm<sup>-1</sup> C=N; <sup>13</sup>C NMR(DMSO) δ:13,77; 34,75; 44,00; 49,73; 104,84; 106,34; 108,83; 118,83; 120,73; 122,44; 122,60; 124,93; 125,64; 125,91; 128,21; 128,90; 129,28; 129,77; 131,10; 134,49; 134,69; 137,58; 150,86; 160,00; 163,18; 163,97; 177,63; <sup>1</sup>H NMR(DMSO) δ: 1,18 (t, 3H,

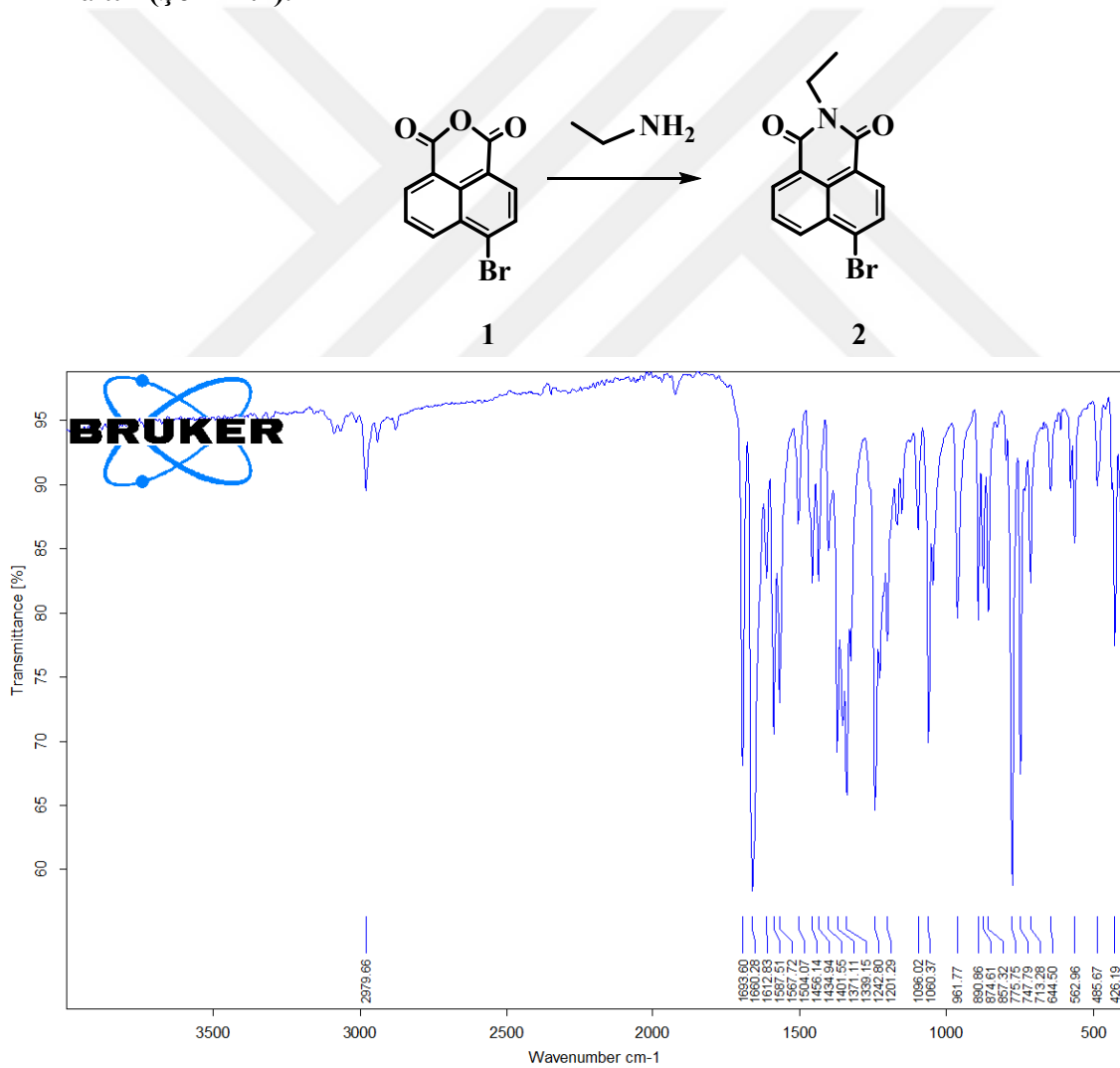
$J = 7,0$  Hz, CH<sub>3</sub>), 3,72-3,79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,95-4,08 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,69 (d, 1H,  $J = 12,0$  Hz, CH<sub>2</sub>), 6,95 (d, 1H,  $J = 12,0$  Hz, NH), 7,15 (t, 1H,  $J = 9,0$  Hz, Ar-H), 7,33 (t, 1H,  $J = 7,0$  Hz, Ar-H), 7,56-7,72 (m, 3H, Ar-H), 7,87-7,94 (m, 2H, Ar-H, CH=N), 8,26 (d, 1H,  $J = 11,0$  Hz, Ar-H), 8,42 (d, 1H,  $J = 8,0$  Hz, Ar-H), 8,68 (d, 1H,  $J = 7,0$  Hz, Ar-H), 9,04 (d, 1H,  $J = 11,0$  Hz, Ar-H), 14,0 (s, 1H, OH)



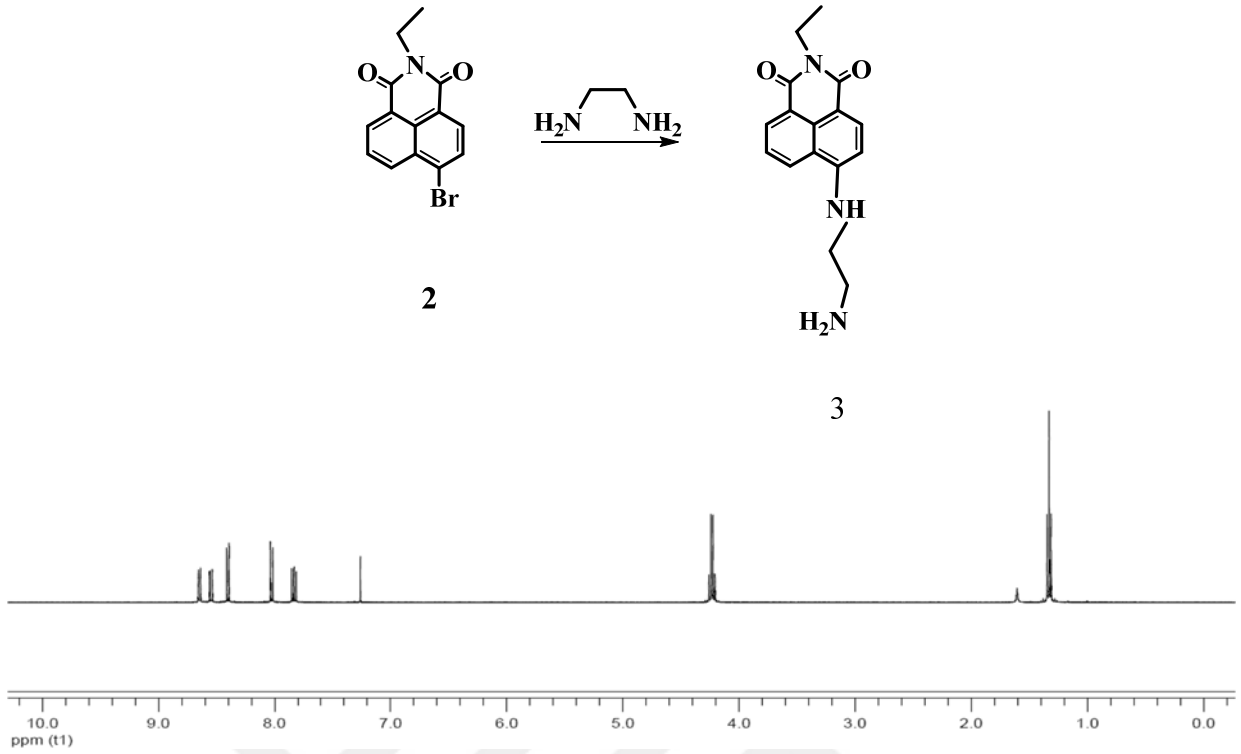
## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Bileşiklerinin Karakterizasyonu

4-Bromo-1,8-naftalik anhidrit (**1**) bileşiği 1,4-dioksan içerisinde sulu etilamin çözeltisi ile etkileştirilerek %70 verimle **2** numaralı bileşik elde edildi (Garg ve ark., 2022). Bileşiğin IR spektrumunda  $1693\text{ cm}^{-1}$  de karbonil grubuna ait band gözlenmektedir (**Şekil 4.1**). Bu bileşiğin  $^1\text{H NMR}$  spektrumunda 1,33 ppm deki triplet pik  $\text{CH}_3$  grubuna, 4,23 ppm deki pik  $\text{CH}_2$  grubuna ve 7,83 ile 8,64 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara aittir (**Şekil 4.2**).

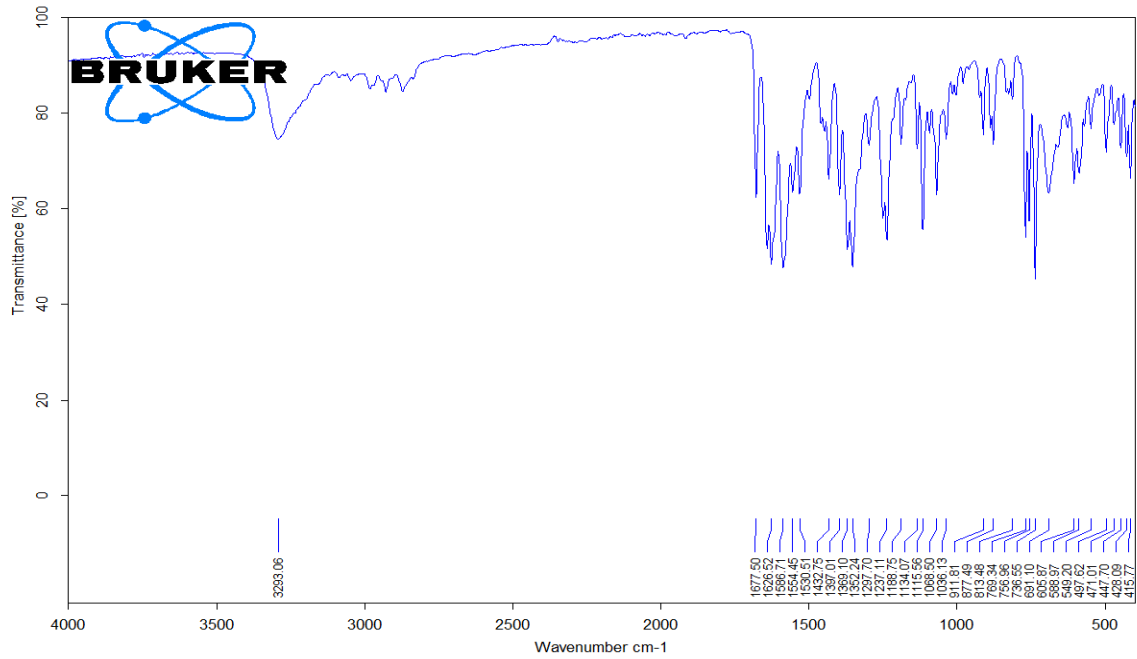


**Şekil 4.1.** 4-Bromo-N-etil-1,8-naftalimit bileşiğine ait FTIR spektrumu

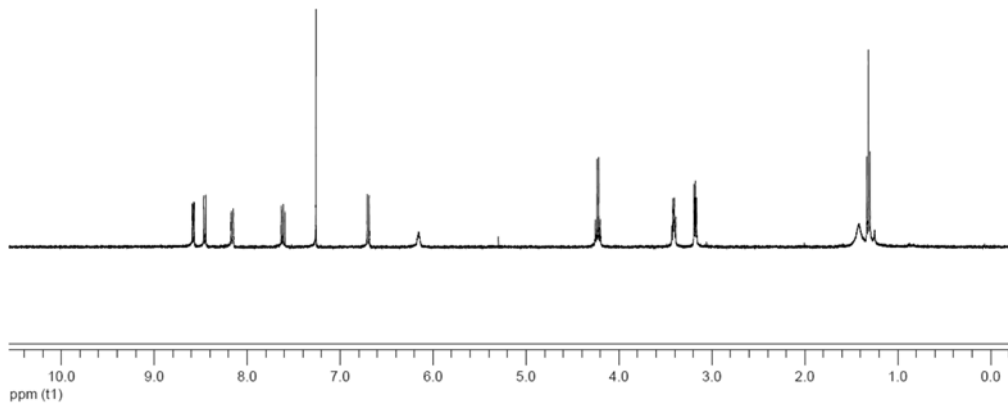


Şekil 4.2. 2 numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

2 numaralı bileşik etilendiamin içerisinde 18 saat ısıtılarak % 80 verimle 3 numaralı bileşik elde edildi (Singh ve ark., 2010). Bileşiğin IR spektrumunda  $1677\text{ cm}^{-1}$  de karbonil grubuna ait band gözlemlendi (Şekil 4.3). Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 1,38-1,50 ppm arasında  $\text{NH}_2$  grubuna ait geniş bir singlet pik,  $\text{CH}_2$  gruplarına ait 3,17 ppm de triplet ve 3,41 ppm de multipler pikler gözlemlendi (Şekil 4.4).



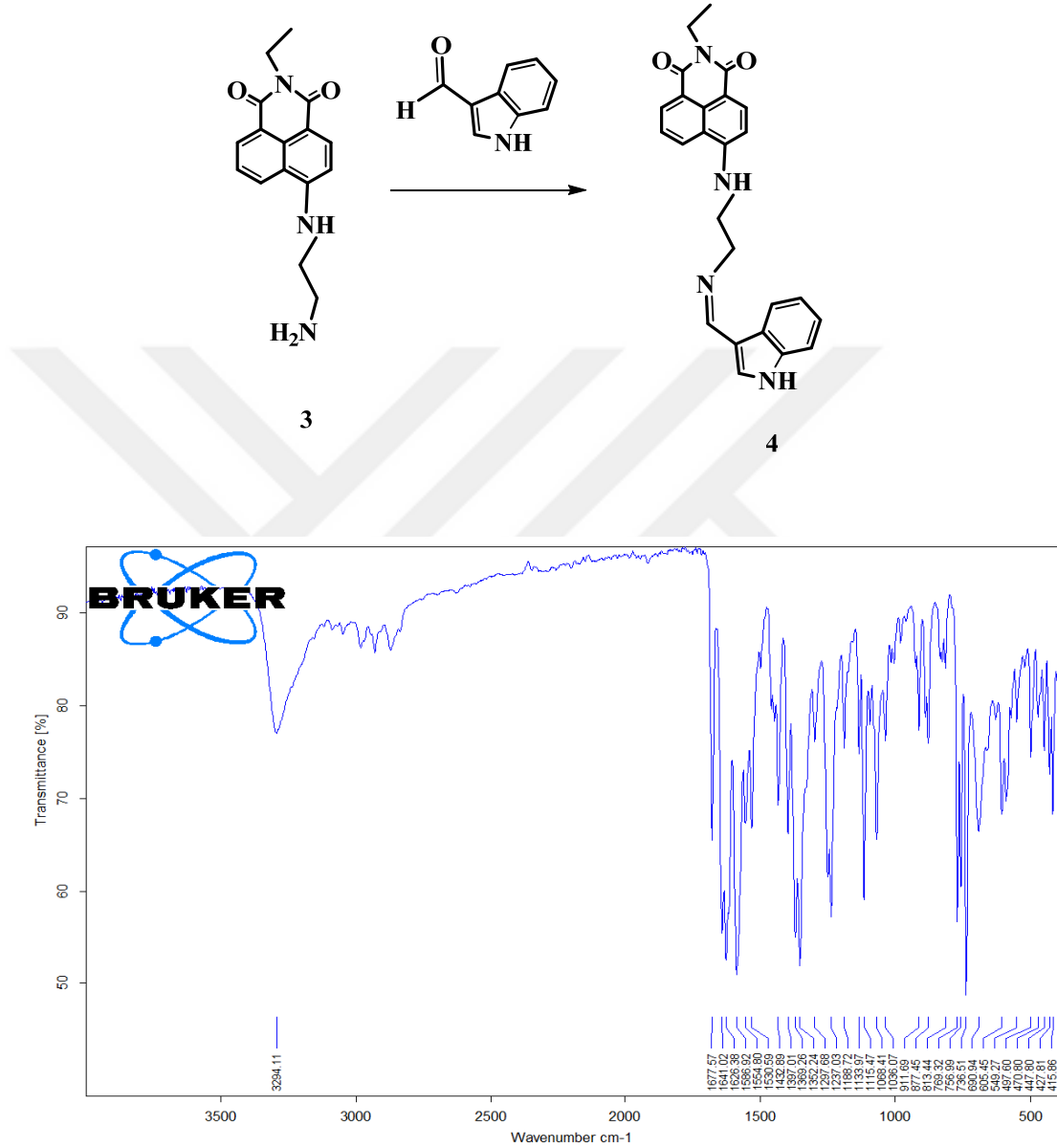
Şekil 4.3. 3 numaralı bileşiğe ait FTIR spektrumu



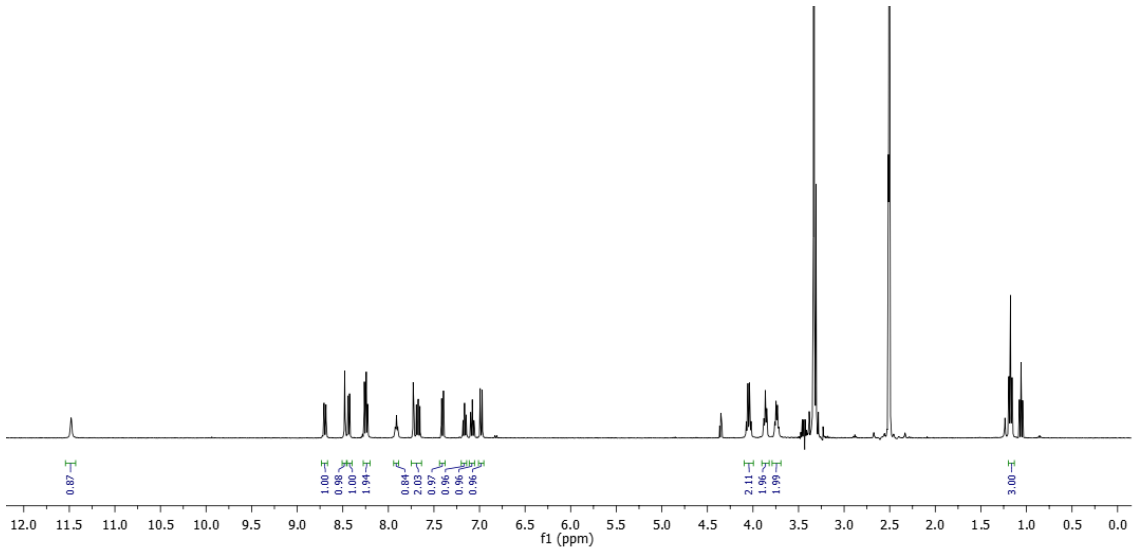
Şekil 4.4. 3 numaralı bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

3 numaralı amin türevli naftalimit bileşiği indol-3-karbaldehit bileşiği ile etanol içerisinde etkileştirilerek Schiff baz türevli 4 numaralı bileşiğe dönüştürüldü. Bu bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 8.5 ppm de gözlenen singlet pik imin protonuna aittir. 11.5 ppm de gözlenen bir protonluk singlet pik indol grubundaki NH protonuna aittir (Şekil 4.6). Bileşiğin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda karbon atomlarına ait 25 pik gözlemlendi (Şekil 4.7). IR spektrumunda 1677 ve 1641 cm<sup>-1</sup> de gözlenen C=O ve C=N gruplarına ait banlar

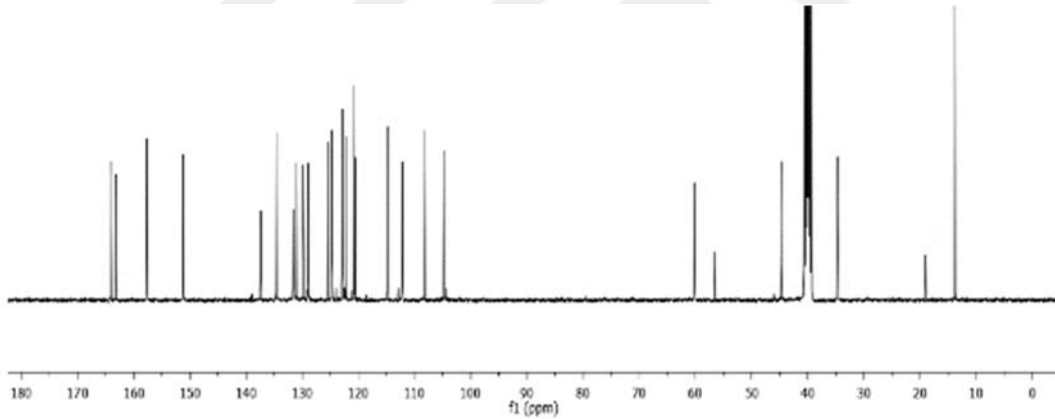
sentezlenen Schiff baz türevli naftalimit yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.5) (Sahin ve Yilmaz, 2012).



Şekil 4.5. 4 numaralı bileşiğe ait FTIR spektrumu



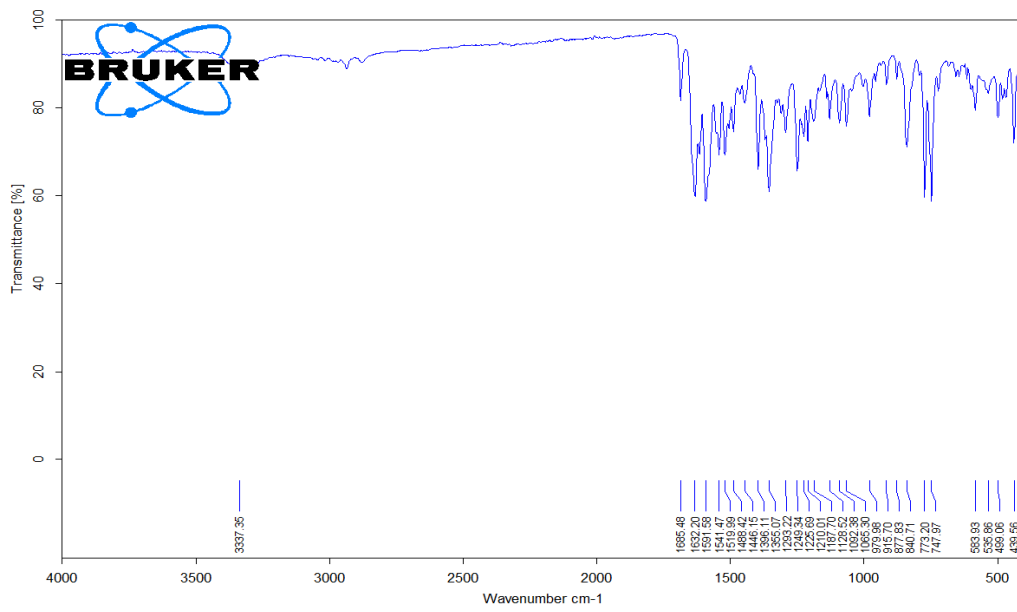
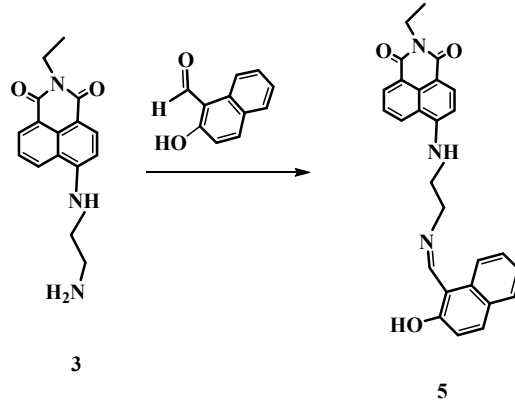
Şekil 4.6. 4 numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



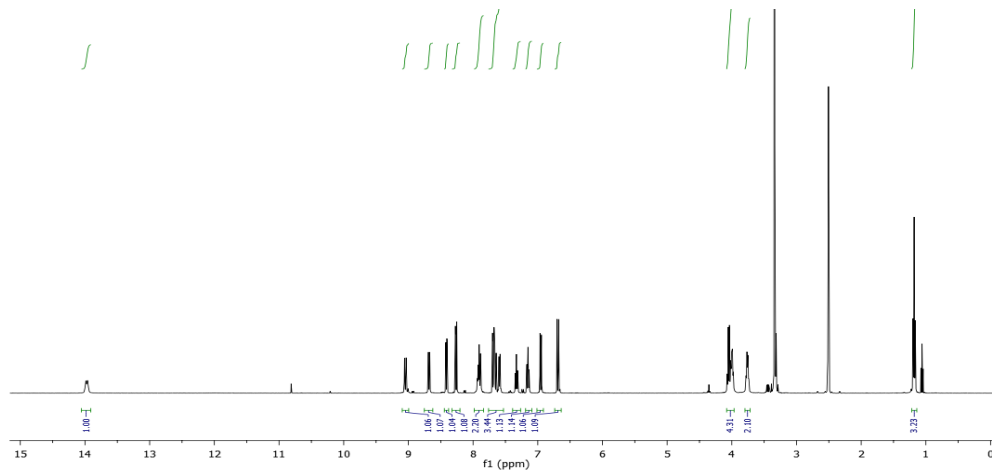
Şekil 4.7. 4 numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

3 numaralı amin türevli naftalimit bileşiği 2-hidroksi-1-karbaldehit bileşiği ile etanol içerisinde etkileştirilerek Schiff baz türevli 5 numaralı bileşiğe dönüştürüldü. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7,94 ppm civarında gözlenen singlet pik imin protonuna aittir. 14,0 ppm de gözlenen bir protonluk singlet pik naftil grubundaki OH protonuna aittir (Şekil 4.9). Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda karbon atomlarına ait 27 pik gözlemlendi (Şekil 4.10). IR spektrumunda 1685 ve 1632  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen C=O ve C=N grubuna aittir bandlar sentezlenen Schiff baz türevli naftalimit yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.8) (Sahin ve Yilmaz, 2012).

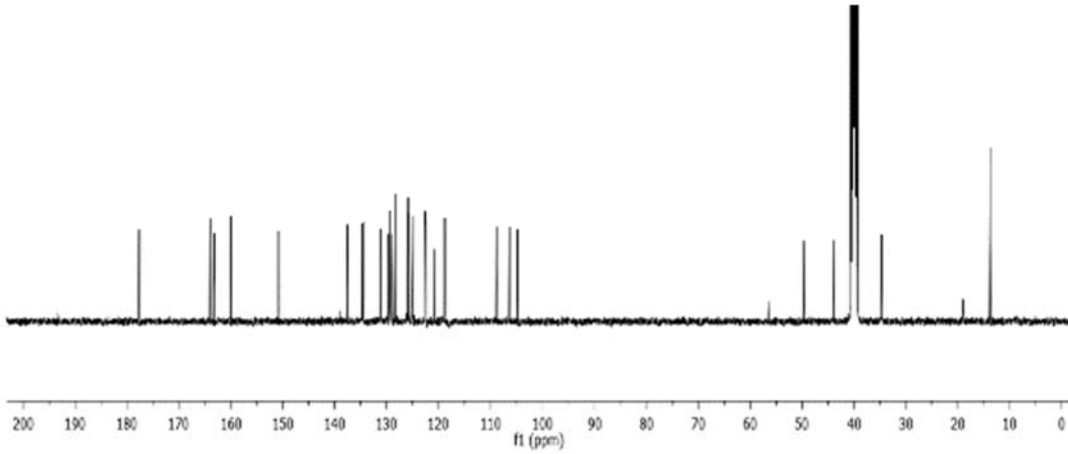




Şekil 4.8. 5 numaralı bileşiğe ait FTIR spektrumu



Şekil 4.9. 5 numaralı bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 4.10. 5 numaralı bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

## 4.2. Spektroskopik Ölçümler

### 4.2.1. Katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması

Metal ligand etkileşimi, UV-Vis spektrofotometrede alınan absorpsiyon spektrumları ve spektrofotometrede alınan floresans spektrumları ile incelendi. Absorpsiyon ve floresans çalışmaları için DMF: H<sub>2</sub>O (4:1) de  $1.10^{-2}$  M metal perklorat çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler absorbans ölçümlerinde kullanıldı. Ayrıca absorbans ve floresans ölçümleriyle kararlılık sabiti ve kompleks bileşimi hesapları yapıldı.

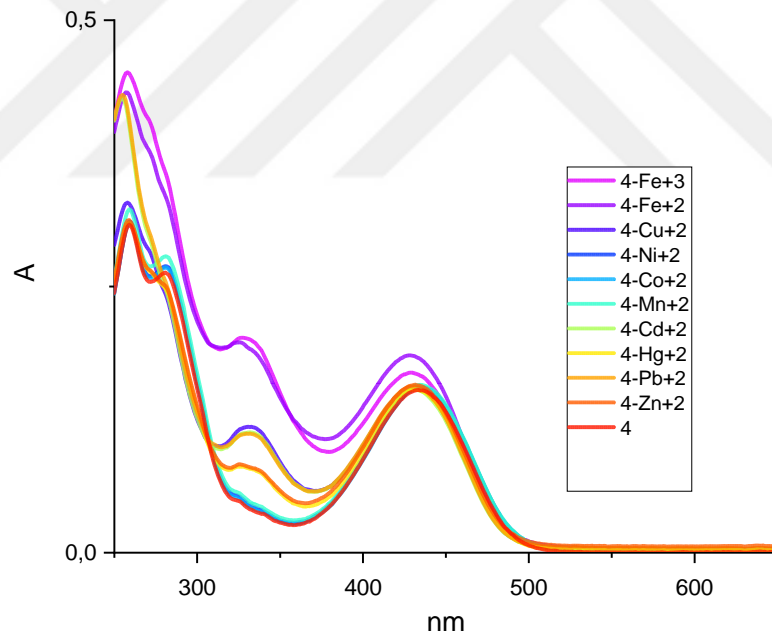
### 4.2.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

Absorpsiyon ve floresans spektrumlarının ölçülmesi için ligandların çözeltileri DMF: H<sub>2</sub>O (4:1) çözücü karışımında  $1.10^{-5}$  M olarak hazırlandı.

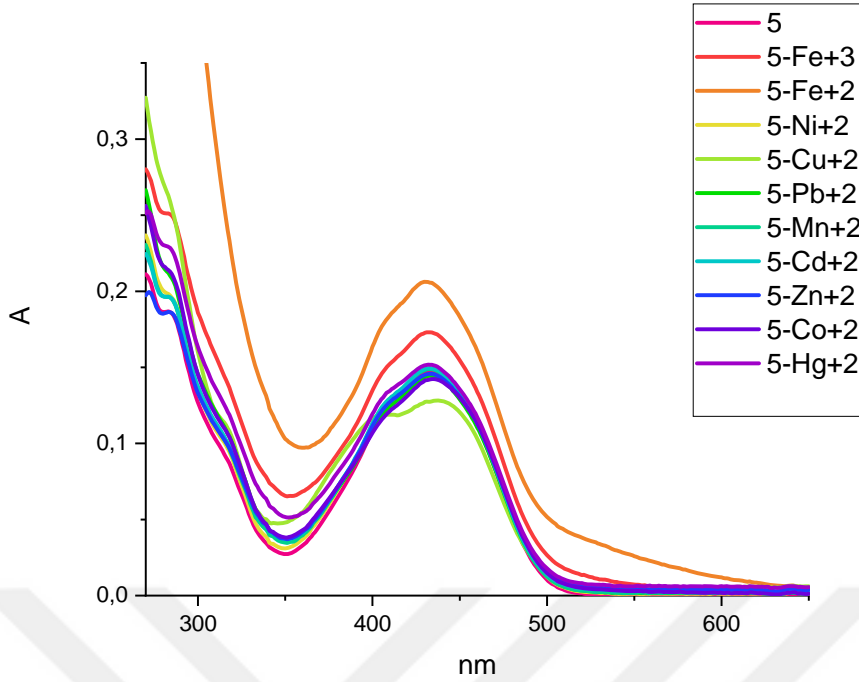
### 4.2.3. Absorpsiyon ölçümleri

2 mL  $1.10^{-5}$  M ligand çözeltilisine 2 mL  $1.10^{-4}$  M metal perklorat (Pb<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Cd<sup>+2</sup>) çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dak. çalkalandı, oluşan çözeltinin absorpsiyon spektrumu alındı.

Sentezlenen **4** ve **5** numaralı bileşikler ve bu bileşiklerin çözeltilerine metal çözeltileri ilave edilerek hazırlanan çözeltiler UV-Vis. Spektrofotometrede 200-800 nm dalgaboyu aralığında spektrumları taratıldı. **4** numaralı bileşiğin UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 262 nm ve 438 nm'de muhtemel düşük enerjili olan  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Elde edilen spektrumda görüldüğü gibi **4** numaralı bileşiğin 323 nm de bir absorpsiyon bandı yok iken  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının varlığında bu dalgaboyunda yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıktığı gözlemlendi. En yüksek absorpsiyon bandının ise  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonları ile oluştuğu gözlemlendi (**Şekil 4.11**). **5** numaralı bileşiğin UV-Vis. spektrumu incelendiğinde 276 nm ve 440 nm'de muhtemel düşük enerjili olan  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon bandı gözlenmektedir (**Şekil 4.12**). Elde edilen spektrumda görüldüğü gibi  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının varlığında **5** numaralı bileşiğin 440 nm de absorpsiyon şiddetinde değişim olduğu gözlemlendi (Nguyen ve ark., 2021).

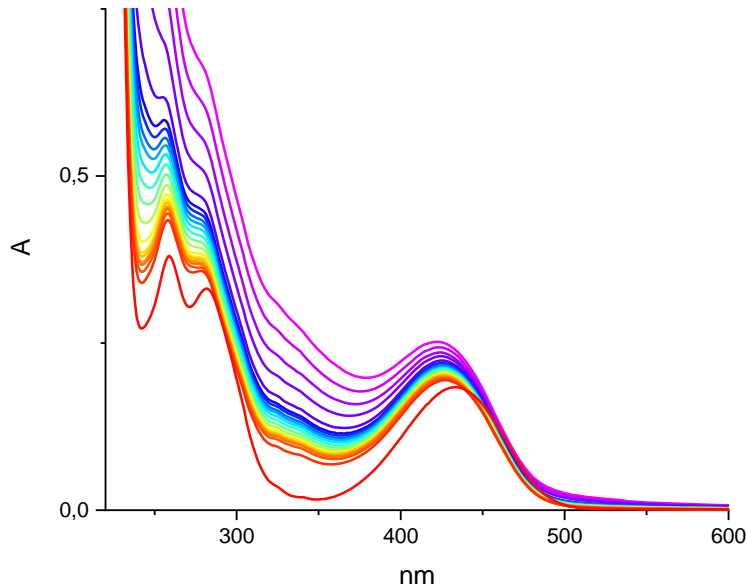


**Şekil 4.11.** **4** numaralı bileşiğin ( $1 \cdot 10^{-5}$  M, DMF:  $H_2O$  (4:1)) değişik metal iyonları varlığındaki UV-Vis. spektrumu

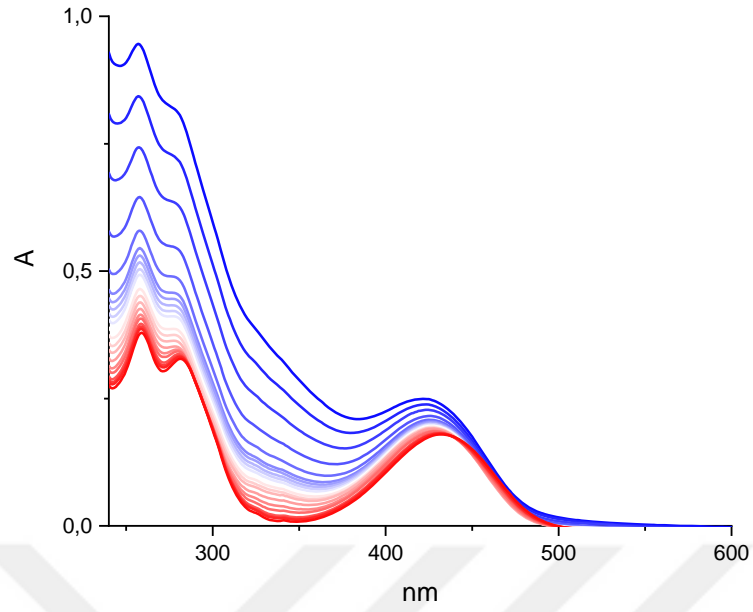


**Şekil 4.12.** 5 numaralı bileşiğin ( $1.10^{-5}$  M, DMF: H<sub>2</sub>O (4:1)) değişik metal iyonları varlığındaki UV-Vis. spektrumu

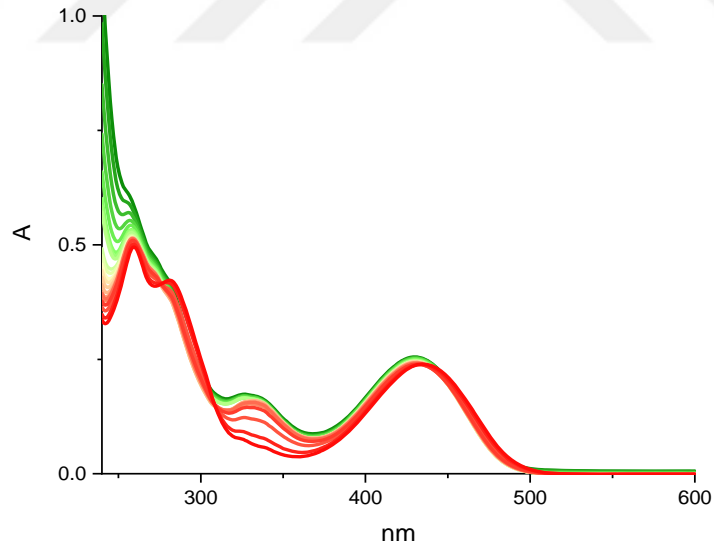
4 numaralı Schiff baz bileşiğinin üzerine artan konsantrasyonlarda Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonları eklenerek alınan UV-Vis spektrumlarında absorbansta düzenli artışların olduğu gözlemlendi (Şekil 4.13., Şekil 4.14. ve Şekil 4.15).



**Şekil 4.13.** Artan konsantrasyonlarda Fe<sup>+2</sup> (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle 4 numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) UV-Vis. spektrumundaki değişimler

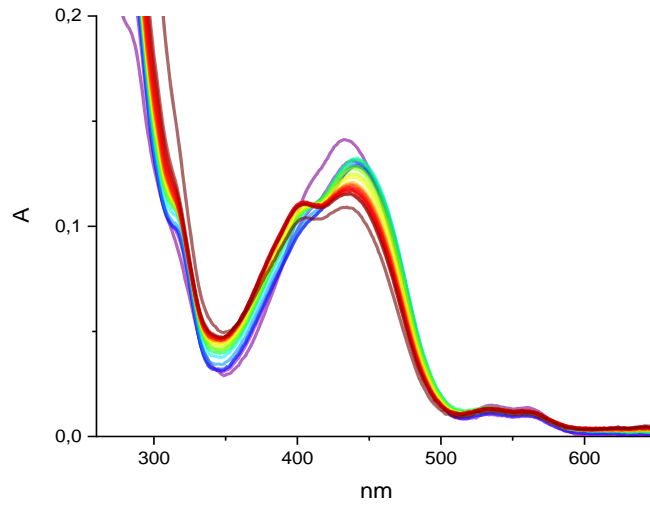


**Şekil 4.14.** Artan konsantrasyonlarda  $\text{Fe}^{+3}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **4** numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) UV-Vis. spektrumundaki değişimler

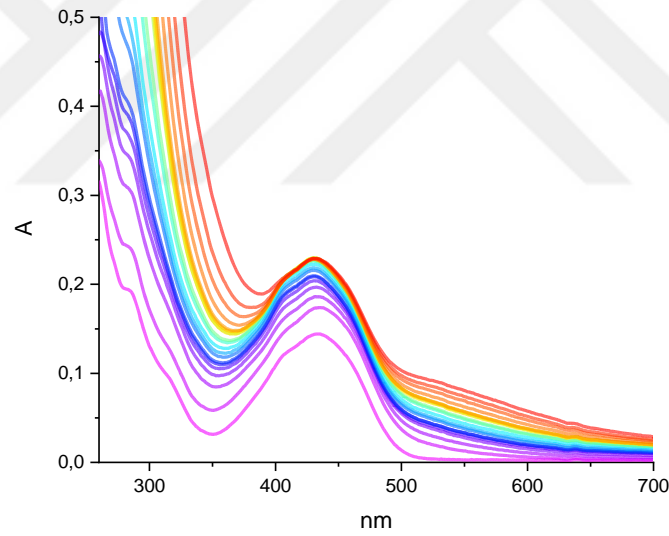


**Şekil 4.15.** Artan konsantrasyonlarda  $\text{Cu}^{+2}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **4** numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) UV-Vis. spektrumundaki değişimler

**5** numaralı Schiff baz bileşiğinin üzerine artan konsantrasyonlarda  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları eklenerek alınan UV-Vis spektrumlarında absorbansta  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu için düzenli azalma  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu için düzenli artışların olduğu gözlemlendi (Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.).



**Şekil 4.16.** Artan konsantrasyonlarda  $\text{Cu}^{+2}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **5** numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) UV-Vis. spektrumundaki değişimler

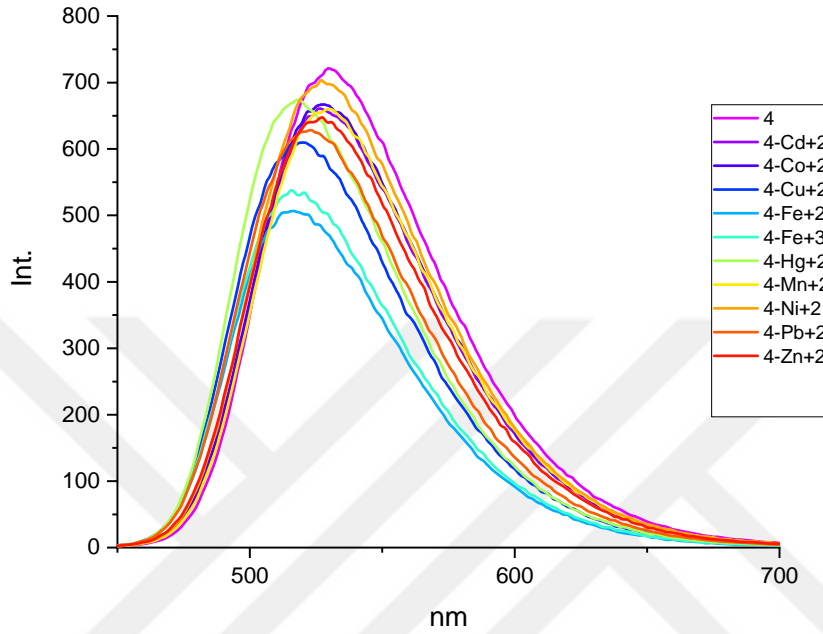


**Şekil 4.17.** Artan konsantrasyonlarda  $\text{Fe}^{+2}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle **5** numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) UV-Vis. Spektrumundaki değişimler

#### 4.2.4. Spektroflorimetrik ölçümler

Spektroflorimetrik ölçümler 3 mL  $1.10^{-5}$  M ligand çözeltisine 50 equiv. metal perklorat ( $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dak. çalkalandı. Spektroflorimetrik ölçümler sonucunda **4** numaralı bileşiğin  $\lambda_{\text{ex}} = 440$  nm de uyarıldığı zaman 520 nm emisyon bandı verdiği gözlemlendi. Bu

bileşiğin çözeltilisine metal iyonları ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında ise  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları varlığında emisyon şiddetinin en fazla azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.18). Diğer metallerin varlığında ise emisyon şiddetinde küçük değişiklikler gözlemlendi (Şekil 4.19).



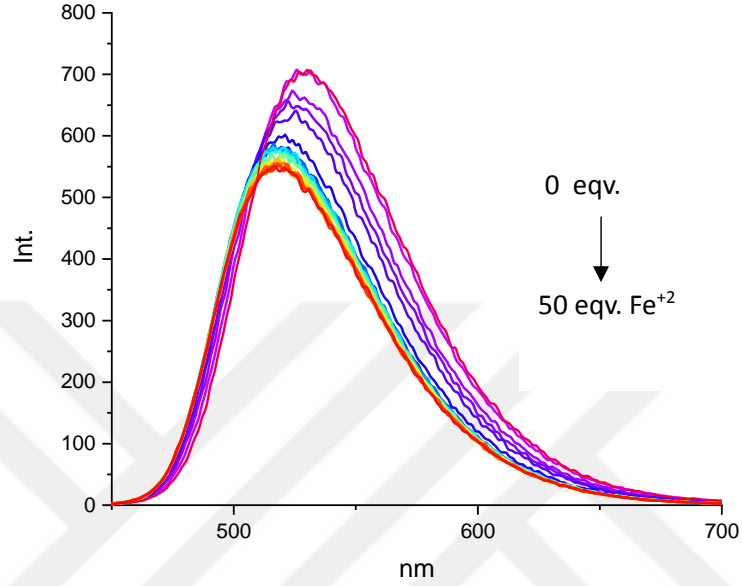
Şekil 4.18. 4 numaralı indol türevli Schiff baz bileşiğinin ( $1 \cdot 10^{-5}$  M, DMF:H<sub>2</sub>O (4:1)) değişik metal iyonları varlığındaki floresans spektrumu ( $\lambda_{\text{ex}}=440$  nm)



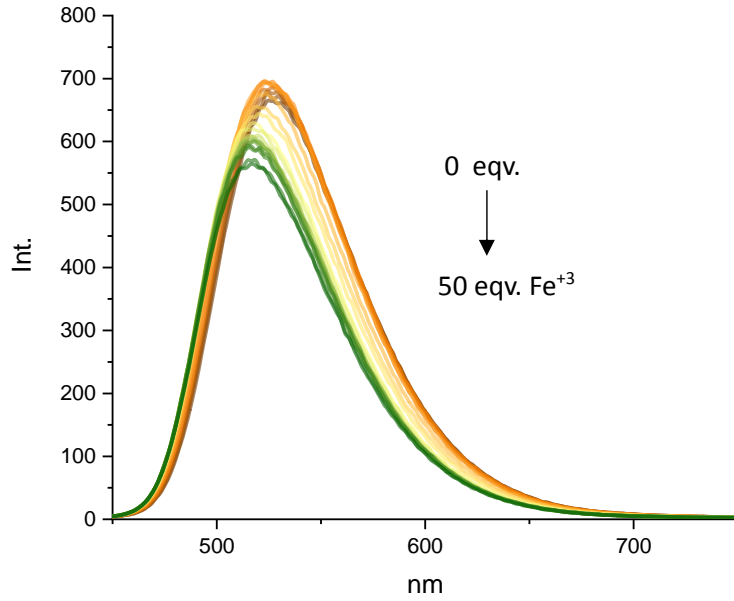
Şekil 4.19. Değişik metal iyonlarının 4 numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

Her iki ligandın spektroskopik ölçümleri sonucunda emisyon şiddetinde en fazla arttıran iyonlar için farklı konsantrasyonlarda iyon ilave edilerek floresans spektrumları

taratıldı. Buna göre 4 numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları eklenerek floresans spektrumu alındığında (Şekil 4.20, Şekil 4.21) artan  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları miktarı ile bileşik 4'ün 520 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak azalış olduğu gözlenmiştir.



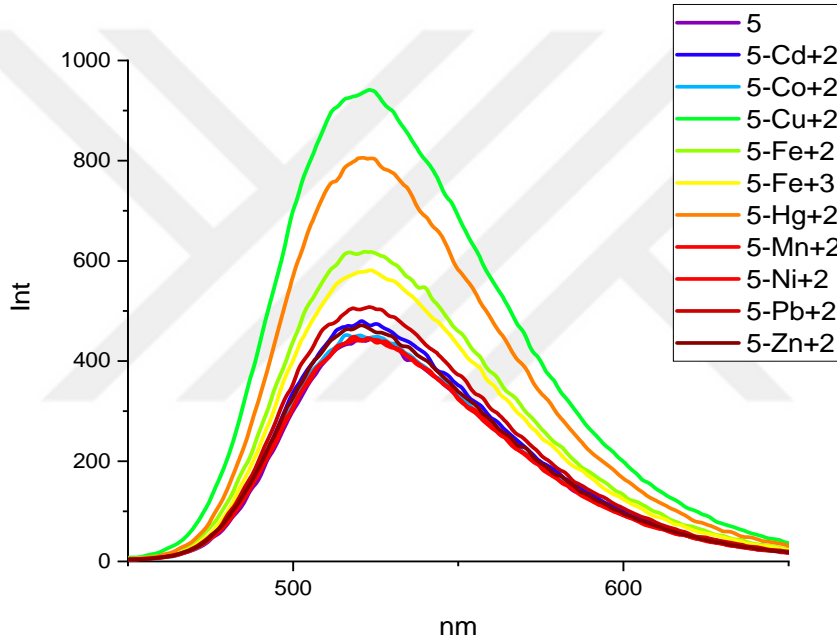
Şekil 4.20. Artan konsantrasyonlarda  $\text{Fe}^{+2}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle 4 numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) floresans spektrumundaki değişimler ( $\lambda_{\text{ex}}=440$  nm)



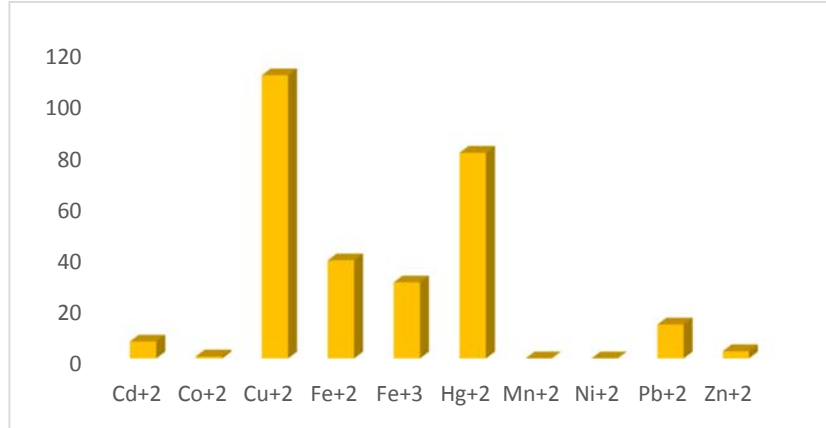
Şekil 4.21. Artan konsantrasyonlarda  $\text{Fe}^{+3}$  (0-50 equiv) iyonu ilavesiyle 4 numaralı bileşiğin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) floresans spektrumundaki değişimler ( $\lambda_{\text{ex}}=440$  nm)



Spektroflorimetrik ölçümler 3 mL  $1.10^{-5}$  M ligand çözeltisine 50 eqv. metal perklorat ( $Pb^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$ ) çözeltisi tuzlarının çözeltileri eklenerek oda sıcaklığında 3-4 dak. çalkalandı. Spektroflorimetrik ölçümler sonucunda 5 numaralı bileşiğin  $\lambda_{ex}=425$  nm de uyarıldığı zaman 525 nm emisyon bandı verdiği gözlemlendi. Bu bileşiğin çözeltisine metal iyonları ilave edilip tekrar spektrum taratıldığında ise  $Cu^{+2}$  ve  $Hg^{+2}$  iyonları varlığında emisyon şiddetinin en fazla artış gözlemlendi (Şekil 4.22-4.23). Diğer metallerin varlığında ise emisyon şiddetinde küçük değişiklikler gözlemlendi.

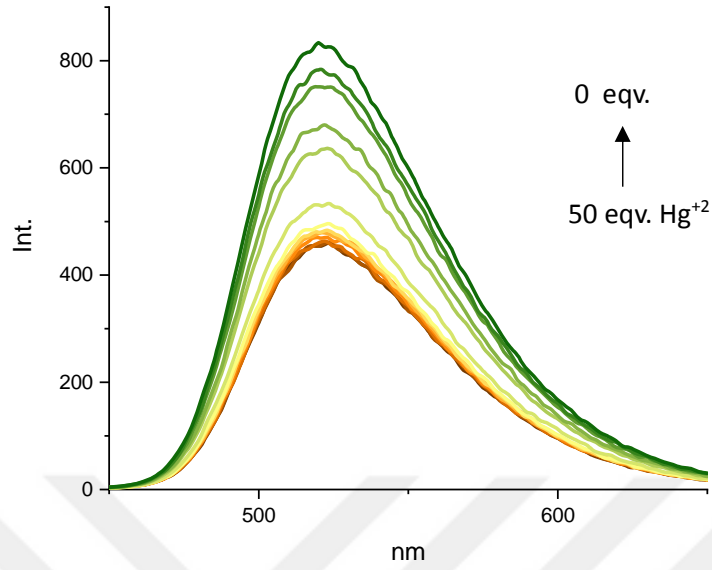


Şekil 4.22. 5 numaralı bileşiğin ( $1.10^{-5}$  M, DMF:H<sub>2</sub>O (4:1)) değişik metal iyonları varlığındaki floresans spektrumu ( $\lambda_{ex}=425$  nm)

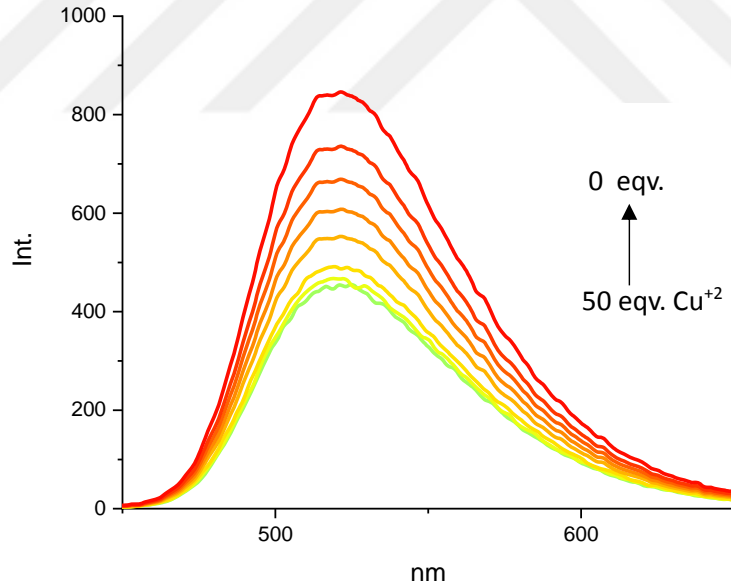


**Şekil 4.23.** Değişik metal iyonlarının **5** numaralı bileşiğin floresans şiddeti üzerindeki etkisi.

**5** numaralı bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$  iyonları eklenerek floresans spektrumu alındığında artan  $\text{Hg}^{+2}$  iyonları miktarı ile **5** numaralı bileşiğin 525 nm'deki emisyon şiddetinde orantılı olarak artış olduğu gözlenmiştir (**Şekil 4.24**). Bu bileşiğin üzerine artan konsantrasyonlarda  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları eklenerek floresans spektrumu alındığında ise (**Şekil 4.25**) artan  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları miktarı ile **5** numaralı bileşiğin 525 nm'deki emisyon şiddetinde önce orantılı olarak azalma sonra orantılı olarak artış olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.24.** Farklı konsantrasyonlarda  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (0-50 equiv) ın ilavesiyle **5** numaralı bileşiğin ( $1.10^{-5}$  M, DMF:H<sub>2</sub>O (4:1)) floresans spektrumundaki değişmeler ( $\lambda_{\text{ex}}=425$  nm)

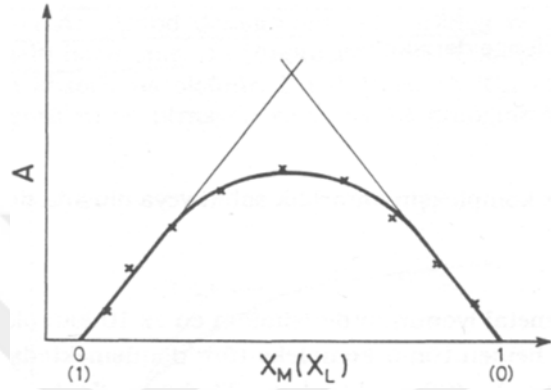


**Şekil 4.25.** Farklı konsantrasyonlarda  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  (0-50 equiv) ın ilavesiyle **5** numaralı bileşiğin ( $1.10^{-5}$  M, DMF:H<sub>2</sub>O (4:1)) floresans spektrumundaki değişmeler ( $\lambda_{\text{ex}}=425$  nm)

#### 4.2.5. Kompleks bileşiminin tayini

Kompleks yapıların bileşimlerinin tesbit edilmesinde bazı spektrofotometrik analizler kullanılmaktadır. Komplekslerde metal-ligand oranının belirlenmesinde

kullanılan metotlardan biri Job Metodu'dur. Bu metoda göre absorbanlar veya emisyonlar, metal iyonunun (katyonun) veya ligandın mol kesrine (X) karşı grafiğe geçirilir (**Şekil 4.26**). Elde edilen grafikte maksimum absorban veya emisyon karşılık gelen mol kesirlerinin oranı 0,5 ise ML, 0,33 ise ML<sub>2</sub> kompleksi olduğu anlamına gelir (Seçilmiş, 2004).



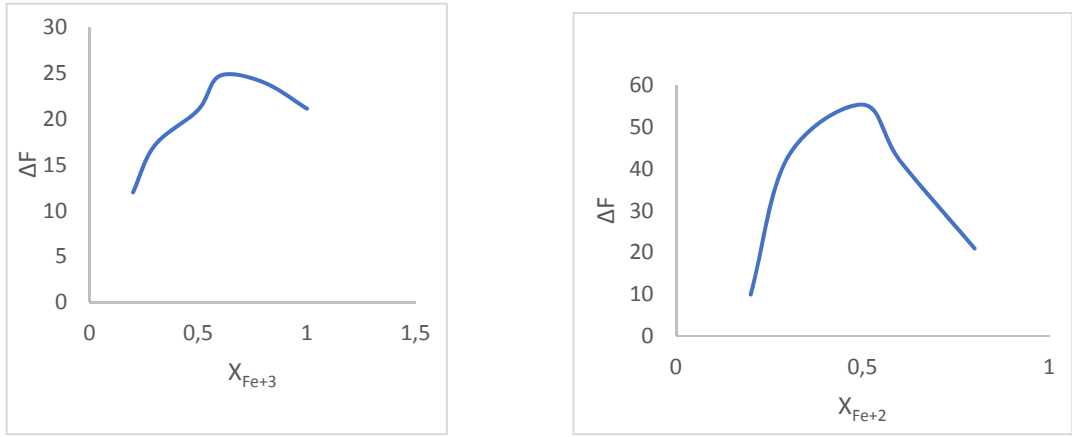
**Şekil 4.26.** Job Metodu ile elde edilen grafik

Ligand-metal iyonu arasındaki bağlanma sabiti ise spektroskopik veriler ile Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak belirlendi (Benesi ve Hildebrand, 1949).

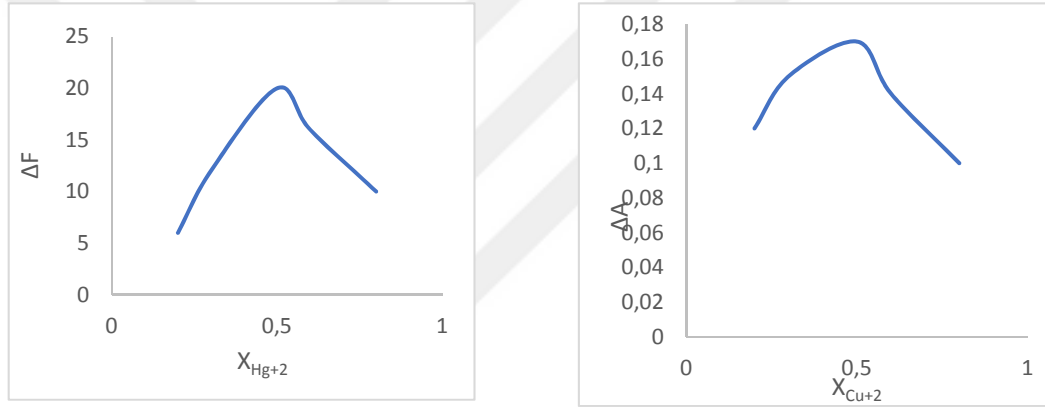
Benesi-Hildebrand eşitliği;

$$1/(I-I_0) = 1/[K(I_{\max}-I_0)[M]^n] + 1/(I_{\max}-I_0)$$

şeklinde olup, I<sub>0</sub>, I ve I<sub>max</sub> sırasıyla iyon yokluğunda, belirli bir iyon konsantrasyonunda ve iyonun komple bir etkileşim konsantrasyonunda ligand molekülün floresans şiddetidir. [M], metal iyon konsantrasyonu ve n ise reseptör molekül ve metal iyonu için etkileşim stokiyometrisidir.

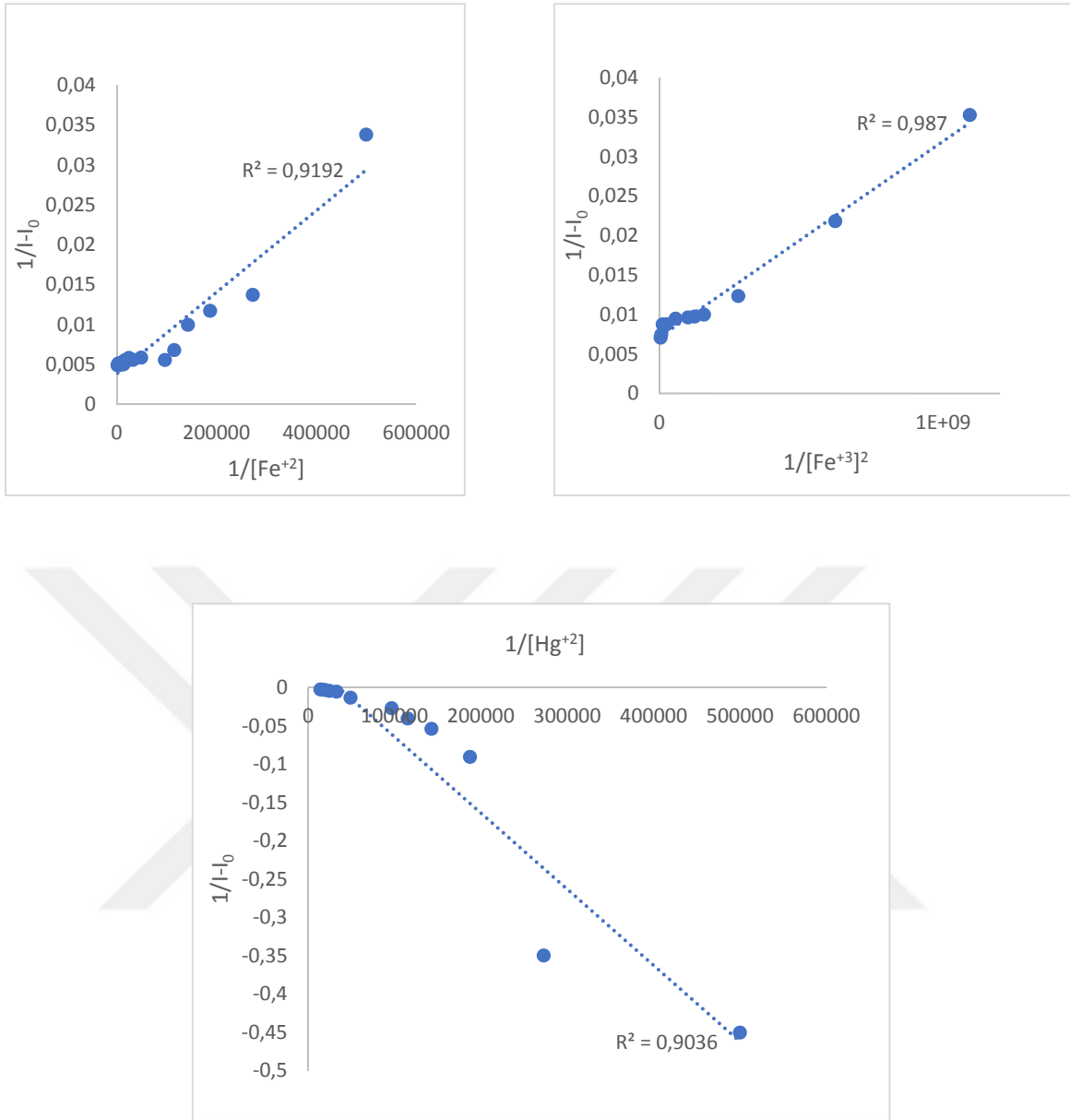


**Şekil 4.27.** 4 numaralı bileşiğin  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonları varlığında emisyonlara karşılık katyonun mol kesrine ait grafikler



**Şekil 4.28.** 5 numaralı bileşiğin  $Hg^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonları varlığında emisyon ve absorbanza karşılık katyonun mol kesrine ait grafikler

**Şekil 4.27** ve **Şekil 4.28**'de 4 ve 5 numaralı bileşikler ile bu ligandların emisyon şiddetini değiştiren komplekslerin stokiyometrisini bulmak için yapılan ölçümlerden faydalanılarak çizilen grafik görülmektedir. Sonuçlar göre 4 numaralı bileşik  $Fe^{+3}$  iyonu ile 1:2,  $Fe^{+2}$  iyonu ile 1:1 oranında, 5 numaralı bileşiğin  $Hg^{+2}$  iyonu ve  $Cu^{+2}$  iyonu ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğunu göstermektedir. Benesi Hildebrand grafikleri ile de bu sonuçlarla örtüşmektedir.



**Şekil 4.29.** 4 numaralı bileşiğin  $Fe^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  komplekslerine ait, 5 numaralı bileşiğin  $Hg^{+2}$  komplekslerine ait Benesi-Hildebrand grafikleri

4 ve 5 numaralı bileşiklerin emisyon şiddetini en fazla değiştirdiği metal iyonları olan  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitlerini hesaplamak için  $1/I-1_0$  a karşı  $1/[M]$  grafikleri çizildi. Bu grafiği çizmek için kullanılan veriler florimetrik titrasyon ölçümlerinden elde edildi. Elde edilen grafiklerden (Şekil 4.29) kararlılık sabiti hesaplandı (Çizelge 4.1). Buna göre 5 numaralı bileşiğin  $Hg^{+2}$  iyonu ile yaptığı kompleksin 4 numaralı bileşiğin  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ile yaptığı komplekslere göre daha kararlı olduğu kararlılık sabitlerinden anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.1.** Kompleks kararlılık sabitleri

	<b>İyon</b>	<b>Kararlılık sabiti (<math>\log \beta</math>) (M)<sup>-1</sup></b>
<b>4</b>	Fe <sup>+3</sup>	8,55 ± 0,10
	Fe <sup>+2</sup>	4,88 ± 0,10
<b>5</b>	Hg <sup>+2</sup>	10,48 ± 0,10

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

- Bu tezde indol ve 2-hidroksinaftil grupları taşıyan naftalimit türevli iki yeni Schiff baz bileşiği (4 ve 5) sentezlendi.
- Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT IR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri ile aydınlatıldı.
- 4 ve 5 numaralı bileşiklerin spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- Bu bileşiklerin  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  iyonları varlığında spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümleri yapıldı.
- 4 numaralı bileşiğin  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde en fazla azalma gözlemlendi.
- 5 numaralı bileşiğin  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$  iyonları ile etkileşimi sonucunda emisyon şiddetinde en fazla artış gözlemlendi.
- 4 numaralı bileşik  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu ile 1:2,  $\text{Fe}^{+2}$  iyonu ile 1:1 oranında, 5 numaralı bileşiğin  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$  iyonları ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır. Benesi Hildebrand grafikleri de bu sonuçlarla örtüşmektedir.
- 4 ve 5 numaralı bileşiklerin  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  iyonları ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri hesaplandı.

### 5.2 Öneriler

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 4 numaralı bileşiğin  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları için, 5 numaralı bileşiğin ise  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Hg}^{+2}$  iyonlarının tayin edilmesinde kullanılabileceği görülmektedir. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar metal sensörler alanında yapılacak olan bilimsel çalışmalara katkıda bulunacaktır.



## KAYNAKLAR

- Al Zoubi, W., 2013, Biological activities of Schiff bases and their complexes: a review of recent works, *International Journal of Organic Chemistry*, 2013.
- Al Zoubi, W., Al-Hamdani, A. A. S. ve Kaseem, M., 2016, Synthesis and antioxidant activities of Schiff bases and their complexes: a review, *Applied Organometallic Chemistry*, 30 (10), 810-817.
- Alkhatib, F. M. ve Alsulami, H. M., 2023, Synthesis, characterization, DFT calculations and biological activity of new Schiff base complexes, *Heliyon*, 9 (8).
- Altun, H. Y., 2020, Shedding new light on intracellular signaling pathways-establishing live-cell fluorescence imaging techniques using genetically encoded fluorescent biosensors.
- Altuner, E. E., TATLI, H. N. ve TEKELİ, Y., 2023, Investigation of Spectrofluorimetric and Electrochemical Properties of Schiff Bases and Metal Complexes, *Journal of Kocaeli Health and Technology University*, 1 (1), 20-31.
- Arulmurugan, S., Kavitha, H. P. ve Venkatraman, B., 2010, Biological activities of Schiff base and its complexes: a review, *Rasayan J Chem*, 3 (3), 385-410.
- Ashraf, M. A., Mahmood, K., Wajid, A., Maah, M. J. ve Yusoff, I., 2011, Synthesis, characterization and biological activity of Schiff bases, *IPCBE*, 10 (1), 185.
- Azzaman, M., 2022, Synthesis of coumarin-schiff base derivatives and investigation photochemical properties.
- Basuroy, K., Velazquez-Garcia, J. d. J., Storozhuk, D., Henning, R., Gosztola, D. J., Thekku Veedu, S. ve Techert, S., 2023, Axial vs equatorial: Capturing the intramolecular charge transfer state geometry in conformational polymorphic crystals of a donor–bridge–acceptor dyad in nanosecond-time-scale, *The Journal of Chemical Physics*, 158 (5).
- Benesi, H. A. ve Hildebrand, J., 1949, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (8), 2703-2707.
- Beran, B., 2023, 4-Hidroksi Salisilaldehit ile İzoforondiaminin Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu, Biyolojik Aktiviteleri ve Kurumsal Çalışmaları., 66.
- Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boubli, A., Darwish, A. S., Lemaoui, T., Verma, R. ve Benguerba, Y., 2023, Schiff bases and their metal complexes: a review on the history, synthesis, and applications, *Inorganic Chemistry Communications*, 110451.
- Chauhan, V., Kumar, V., Tyagi, S. K., Kumar, D. ve Kumar, K., 2023, A REVIEW: THE BIOLOGICAL ACTIVITIES OF SCHIFF BASES.
- Coling, D. ve Kachar, B., 1998, Principles and application of fluorescence microscopy, *Current protocols in molecular biology*, 44 (1), 14.10. 11-14.10. 11.
- Daly, B., Ling, J. ve De Silva, A. P., 2015, Current developments in fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors and switches, *Chemical Society Reviews*, 44 (13), 4203-4211.
- Didenko, V. V., 2001, DNA probes using fluorescence resonance energy transfer (FRET): designs and applications, *Biotechniques*, 31 (5), 1106-1121.
- Fu, Y., Fan, C., Liu, G. ve Pu, S., 2017, A colorimetric and fluorescent sensor for Cu<sup>2+</sup> and F<sup>-</sup> based on a diarylethene with a 1, 8-naphthalimide Schiff base unit, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 295-303.
- Garg, N., Deep, A. ve Sharma, A. L., 2022, Recent trends and advances in porous metal-organic framework nanostructures for the electrochemical and optical sensing of heavy metals in water, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-25.
- Gong, W.-J., Nan, H.-R., Peng, H.-B., Wang, Y.-Q., Dong, Z.-M., Zhang, Z.-B., Cao, X.-H. ve Liu, Y.-H., 2023, A ratiometric fluorescent sensor for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> detection based on Ag<sup>+</sup>-modified

- gold nanoclusters hybrid via photoinduced electron transfer (PET) mechanism, *Microchemical Journal*, 190, 108725.
- Gunnlaugsson, T., Kruger, P. E., Jensen, P., Tierney, J., Ali, H. D. P. ve Hussey, G. M., 2005, Colorimetric "naked eye" sensing of anions in aqueous solution, *The Journal of organic chemistry*, 70 (26), 10875-10878.
- Gupta, K. C. ve Sutar, A. K., 2008, Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (12-14), 1420-1450.
- Hamad, R. A., 2022, ANTIBACTERIAL EFFECTS OF SOME FLUORINATED HYDRAZINE BASED SCHIFF BASES ON *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Escherichia coli*.
- Han, C., Sun, S.-B., Ji, X. ve Wang, J.-Y., 2023, Recent advances in 1, 8-naphthalimide-based responsive small-molecule fluorescent probes with a modified C4 position for the detection of biomolecules, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 117242.
- Heffern, M. C., Yamamoto, N., Holbrook, R. J., Eckermann, A. L. ve Meade, T. J., 2013, Cobalt derivatives as promising therapeutic agents, *Current opinion in chemical biology*, 17 (2), 189-196.
- Hsieh, W. H., Wan, C.-F., Liao, D.-J. ve Wu, A.-T., 2012, A turn-on Schiff base fluorescence sensor for zinc ion, *Tetrahedron letters*, 53 (44), 5848-5851.
- Huang, K.-Y., Huang, X., Fang, X.-Y., Cheng, S., Sun, W.-M., Noreldeen, H. A., Zhang, Q., Deng, H.-H. ve Chen, W., 2022, De novo design of a photoluminescent sensor for baicalin detection via regulating molecule-like charge transfer of gold nanocluster, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 368, 132197.
- Huang, S., Han, R., Zhuang, Q., Du, L., Jia, H., Liu, Y. ve Liu, Y., 2015, New photostable naphthalimide-based fluorescent probe for mitochondrial imaging and tracking, *Biosensors and Bioelectronics*, 71, 313-321.
- Jain, N. ve Kaur, N., 2023, Smartphone coupled, solution, solid and vapour phase sensing of nerve agent mimic by 1, 8-naphthalimide derived Schiff base, *Results in Optics*, 12, 100466.
- Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N. ve Saini, V., 2013, Schiff bases: a versatile pharmacophore, *Journal of Catalysts*, 2013.
- Kanwal, A., Parveen, B., Ashraf, R., Haider, N. ve Ali, K. G., 2022, A review on synthesis and applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes, *Journal of Coordination Chemistry*, 75 (19-24), 2533-2556.
- Karaca, F., 2010, Yeni tip asimetric Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Karatağ, E., 2023, Tiyofen içeren Schiff bazı polimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*.
- Karoui, R. ve Blecker, C., 2011, Fluorescence spectroscopy measurement for quality assessment of food systems—a review, *Food and Bioprocess technology*, 4, 364-386.
- Kim, K. B., Kim, H., Song, E. J., Kim, S., Noh, I. ve Kim, C., 2013, A cap-type Schiff base acting as a fluorescence sensor for zinc (II) and a colorimetric sensor for iron (II), copper (II), and zinc (II) in aqueous media, *Dalton Transactions*, 42 (47), 16569-16577.
- Kostova, I. ve Saso, L., 2013, Advances in research of Schiff-base metal complexes as potent antioxidants, *Current medicinal chemistry*, 20 (36), 4609-4632.
- Kumar, H. N., Nagaraju, D., Yhobu, Z., Shivakumar, P., Kumara, K. M., Budagumpi, S. ve Praveen, B., 2022, Recent advances in on-site monitoring of heavy metal ions in the environment, *Microchemical Journal*, 107894.
- Kumara, T., Sunil, K., Arunkumar, B. ve Patil, S., 2020, Formulation and evaluation of multipurpose topical cream by using natural Schiff base active ingredients, *AIP Conference Proceedings*.
- Kumari, N., Singh, S., Baral, M. ve Kanungo, B., 2023, Schiff bases: a versatile fluorescence probe in sensing cations, *Journal of Fluorescence*, 1-35.

- Leray, I. ve Valeur, B., 2009, Calixarene-based fluorescent molecular sensors for toxic metals, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009 (24), 3525-3535.
- Li, X., Zhang, D., Liu, Z., Xu, Y. ve Wang, D., 2018, Synthesis, characterization of a ternary Cu (II) Schiff base complex with degradation activity of organophosphorus pesticides, *Inorganica Chimica Acta*, 471, 280-289.
- Liu, S.-Z., Xu, J.-H., Ma, Q.-J., Wang, B.-Y., Li, L.-K., Zhu, N.-N., Liu, S.-Y. ve Wang, G.-G., 2023, A naphthalimide-based and Golgi-targetable fluorescence probe for quantifying hypochlorous acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 286, 121986.
- Liu, X. ve Hamon, J.-R., 2019, Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 94-118.
- Lu, G., Yu, S., Duan, L., Meng, S., Ding, S. ve Dong, T., 2024, New 1, 8-naphthalimide-based colorimetric fluorescent probe for specific detection of hydrazine and its multi-functional applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 305, 123450.
- More, G., Bootwala, S., Shenoy, S., Mascarenhas, J. ve Aruna, K., 2018, Synthesis, Characterization and In vitro Antitubercular and Antimicrobial Activities of new Aminothiophene Schiff Bases and their Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) Metal Complexes, *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2).
- Mukhtar, S. S., Hassan, A. S., Morsy, N. M., Hafez, T. S., Hassaneen, H. M. ve Saleh, F. M., 2021, Overview on synthesis, reactions, applications, and biological activities of Schiff bases, *Egyptian Journal of Chemistry*, 64 (11), 6541-6554.
- Nartop, D., Özkan, E. H., Gündem, M., Çeker, S., Ağar, G., Öğütçü, H. ve Sarı, N., 2019, Synthesis, antimicrobial and antimutagenic effects of novel polymeric-Schiff bases including indol, *Journal of Molecular Structure*, 1195, 877-882.
- Nguyen, Q. T., Pham Thi, P. N. ve Nguyen, V. T., 2021, Synthesis, characterization, and in vitro cytotoxicity of unsymmetrical tetradentate Schiff base Cu (II) and Fe (III) complexes, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2021, 1-10.
- Niu, H., Liu, J., O'Connor, H. M., Gunnlaugsson, T., James, T. D. ve Zhang, H., 2023, Photoinduced electron transfer (PeT) based fluorescent probes for cellular imaging and disease therapy, *Chemical Society Reviews*.
- Noser, A. A., Abdelmonsef, A. H., El-Naggar, M. ve Salem, M. M., 2021, New amino acid Schiff bases as anticancer agents via potential mitochondrial complex I-associated hexokinase inhibition and targeting AMP-protein kinases/mTOR signaling pathway, *Molecules*, 26 (17), 5332.
- Odularu, A. T., 2023, Ease to Challenges in Achieving Successful Synthesized Schiff Base, Chirality, and Application as Antibacterial Agent, *BioMed Research International*, 2023.
- Oshchepkov, A. S., Oshchepkov, M. S., Oshchepkova, M. V., Al-Hamry, A., Kanoun, O. ve Kataev, E. A., 2021, Naphthalimide-Based Fluorescent Polymers for Molecular Detection, *Advanced Optical Materials*, 9 (6), 2001913.
- Özbülbül, A., 2006, Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2-3.
- Raczuk, E., Dmochowska, B., Samaszko-Fiertek, J. ve Madaj, J., 2022, Different Schiff bases—structure, importance and classification, *Molecules*, 27 (3), 787.
- Rauf, A., Shah, A., Munawar, K. S., Khan, A. A., Abbasi, R., Yameen, M. A., Khan, A. M., Khan, A. R., Qureshi, I. Z. ve Kraatz, H.-B., 2017, Synthesis, spectroscopic characterization, DFT optimization and biological activities of Schiff bases and their metal (II) complexes, *Journal of Molecular Structure*, 1145, 132-140.
- Reena, V., Kumar, K. S., Shilpa, T., Aswati Nair, R., Bhagyasree, G. ve Nithyaja, B., 2023, Photocatalytic and enhanced biological activities of schiff base capped fluorescent CdS nanoparticles, *Journal of Fluorescence*, 1-14.

- Sahin, O. ve Yilmaz, M., 2012, Synthesis and fluorescence sensing properties of a new naphthalimide derivative of calix [4] arene, *Tetrahedron letters*, 53 (18), 2319-2324.
- Seçilmiş, H., 2004, Zirkonyumun 2-(5-Brom-2-Piridilazo-5-Dietilaminofenol) ve florür ile verdiği kompleksin ters-faz sıvı kromatografik davranışının incelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi*.
- Sennaroğlu, M., 2006, Molecular Recognition Using Fluorescence Spectroscopy, *Marmara Üniversitesi (Turkey)*.
- Shamsipur, M., Ghiasvand, A. R., Sharghi, H. ve Naeimi, H., 2000, Solid phase extraction of ultra trace copper (II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base, *Analytica Chimica Acta*, 408 (1-2), 271-277.
- Shen, Q., Kong, X., Li, K., Wan, T., Dong, J. ve Wu, H., 2022, A highly sensitive fluorescent 1, 8-naphthalimide Schiff base probe for detection of Hg<sup>2+</sup>, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 69 (6), 960-967.
- Singh, N., Kaur, N., McCaughan, B. ve Callan, J. F., 2010, Ratiometric fluorescent detection of Cu (II) in semi-aqueous solution using a two-fluorophore approach, *Tetrahedron letters*, 51 (26), 3385-3387.
- So, P. T. ve Dong, C. Y., 2001, Fluorescence spectrophotometry, *e LS*.
- Stokes, G. G., 1852, XXX. On the change of refrangibility of light, *Philosophical transactions of the Royal Society of London* (142), 463-562.
- Subasi, N. T., 2022, Overview of Schiff Bases, In: Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry, Eds: IntechOpen, p.
- Suna, G. ve Gunduz, S., 2023, An anthracene and indole-based fluorescent probe for the detection of chromium (III) ions in real water samples, *Journal of Fluorescence*, 33 (1), 185-190.
- Tidwell, T. T., 2008, Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of  $\beta$ -lactam synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (6), 1016-1020.
- Türkmenoğlu, M., 2023, Synthesis, characterization of N2O2 TYPE novel schiff base ligands and their complexes and investigation of effects as drug precursor, 67.
- Uçar, Y., 2019, Schiff bazı ve Schiff bazı metal komplekslerinin kuantum kimyasal hesaplamaları ve elektrokimyasal davranışının araştırılması, 102, 102545320.
- Valeur, B. ve Leray, I., 2000, Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coordination Chemistry Reviews*, 205 (1), 3-40.
- Wu, D., Sedgwick, A. C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J. ve James, T. D., 2017, Fluorescent chemosensors: the past, present and future, *Chemical Society Reviews*, 46 (23), 7105-7123.
- Yazici, A. ve Karabağ, E., 1988, Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması, *Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*.
- Zhang, X., Shen, L.-Y., Zhang, Q.-L., Yang, X.-J., Huang, Y.-L., Redshaw, C. ve Xu, H., 2021, A simple turn-off Schiff base fluorescent sensor for copper (II) ion and its application in water analysis, *Molecules*, 26 (5), 1233.
- Zhu, J., Zhang, Y., Wang, L., Sun, T., Wang, M., Wang, Y., Ma, D., Yang, Q. ve Tang, Y., 2016, A simple turn-on Schiff base fluorescence sensor for aluminum ion, *Tetrahedron letters*, 57 (31), 3535-3539.
- Zhu, M., Sun, L., Liu, X., Pang, X., Fan, F., Yang, X., Hua, R. ve Wang, Y., 2023, A reversible CHEF-based NIR fluorescent probe for sensing Hg<sup>2+</sup> and its multiple application in environmental media and biological systems, *Science of The Total Environment*, 874, 162460.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı**  
**Uyruğu**

### EĞİTİM

**Derece**  
Lise

Üniversite

Yüksek Lisans :  
Doktora :

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

**Arapça ve İngilizce**

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

**Asmaa Najat Jamal JAMAL**, Vildan MUTLU TAM, Özlem ŞAHİN, Synthesis And Investigation Spectroscopic Properties Of Naphthalimide Derived Schiff Base Compounds With Fluorecent Properties Group, 4. Uluslararası Acharaka Fen Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler Kongresi, Temmuz, 2023.

Vildan MUTLU TAM, **Asmaa Najat Jamal JAMAL**, Özlem ŞAHİN, Synthesis and Characterization of 4-Sulfo-1,8 Naphtalimide Potassium Salt With 3- (Methylthio)propyl Group, 4. Uluslararası Acharaka Fen Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler Kongresi, Temmuz, 2023.