



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİFENİLAMİN TEMELLİ SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ
VE METAL İYONLARINA KARŞI SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURDAN GİRGİN

Tez Danışmanı

PROF. DR. DİĞDEM ERDENER ÇIRALI

ÇANAKKALE-2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİFENİLAMİN TEMELLİ SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
METAL İYONLARINA KARŞI SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURDAN GİRGIN

Tez Danışmanı

PROF. DR. DİĞDEM ERDENER ÇIRALI

ÇANAKKALE-2023

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Nurdan GİRGIN
29/08/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI' ya teŐekkürlerimi sunarım. Floresans çalışmalarında katkı sunan Prof. Dr. İsmet KAYA'ya ayrıca teşekkür ederim. Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve desteğini hiç eksik etmeyen sevgili eŐim Evren GİRĐİN'e ve sevgili çocuklarıma teşekkür ederim. Hayatımın her anında benimle olan, sonsuz güvenlerini hissettiğim annem ve babama sonsuz teŐekkürlerimi sunarım. Bu çalıŐmamı babam Ahmet KURU ve annem Fatma KURU' ya hediye ediyorum.

Nurdan GİRĐİN

29/08/2023

ÖZET

TRİFENİLAMİN TEMELLİ SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE METAL İYONLARINA KARŞI SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nurdan GİRGIN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI

29/08/2023, 41

Bu çalışmada; çevresel ve biyolojik etkiye sahip metal iyonlarını belirlemek için kemosensör reseptörler olarak, trifenilamin temelli yeni Schiffbazları **1**, **2** ve **3** sentezlendi. Reseptör bileşikler **1**, **2** ve **3**, 4-(difenilamino)benzaldehit, 4,4-diformiltrifenilamin ile 4-fenoksianilin ve 4-metoksianilin'in reaksiyonlarından elde edildi. Elde edilen Schiff bazlarının yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Yapıları aydınlatılan Schiff bazlarının Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ag⁺ gibi metal iyonlarına karşı sensör özellikleri floresans spektroskopisi ile incelendi. Reseptör **1** bileşiğinin Ag⁺ iyonuna karşı sensör özelliği gösterdiği bulundu. Ayrıca bileşik **1**'in çalışılan tüm metal iyonlarının bulunduğu ortamda bile, Ag⁺ iyonuna karşı seçici olduğu ve diğer iyonların girişim yapmadığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Trifenilamin, Schiff bazı, iyon sensörü, floresans

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME TRIPHENYLAMINE-BASED SCHIFF COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THE SENSOR PROPERTIES AGAINST METAL IONS

Nurdan GİRGIN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemistry Department

Master's Thesis

Advisor: Prof. Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI

29/08/2023, 41

In this study, novel triphenylamine-based Schiffbases **1**, **2** and **3** were synthesized as chemosensory receptors to detect metal ions with environmental and biological effects. The receptor compounds **1**, **2** and **3** were obtained from the reactions of 4-(diphenylamino)benzaldehyde, 4,4-diformyltriphenylamine with 4-phenoxyaniline and 4-methoxyaniline. The structures of the obtained Schiff bases were elucidated by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. The sensor properties of the Schiff bases against metal ions such as Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ag⁺ were investigated by fluorescence spectroscopy. It was found that receptor **1** compound showed sensor properties against Ag⁺ ion. It was also observed that compound **1** was selective towards Ag⁺ ion even in the presence of all the metal ions studied and that other ions did not interfere.

Keywords: Triphenylamine, Schiff base, ionsensor, fluorescence

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ	
	1
İKİNCİ BÖLÜM	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	
	3
2.1. Schiff Bazları.....	
2.1.1. Genel Özellikler.....	3
2.1.2. Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	4
2.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması.....	6
2.1.4. Schiff Bazlarının Hazırlanma Metodları.....	7
2.1.5. Schiff Bazlarının Uygulamaları.....	8
2.1.6. Trifenilamin.....	9
2.2. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi.....	10
2.2.1. Lüminesans Spektroskopisi.....	10
2.2.2. Floresans ve Fosforesans.....	11
2.2.3. Kemosensörler.....	13
2.2.4. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Kullanım Alanları.....	15
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM	
MATERYAL YÖNTEM	
	20
3.1. Malzemeler.....	
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	20

3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	20
3.2 Yöntem	20
3.2.1 Schiff Bazlarının Sentezi.....	20
3.2.1.1 Bileşik 1' in Sentezi.....	20
3.2.1.2. Bileşik 2' nin Sentezi.....	21
3.2.1.3. Bileşik 3' ün Sentezi.....	22
3.2.2. İyon Sensörü Çalışmaları.....	22
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	
ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları.....	
4.1.1 FT-IR Spektroskopisi.....	23
4.1.2. NMR Spektroskopisi.....	25
4.2. Floresans Çalışmaları.....	29
BEŞİNCİ BÖLÜM	
SONUÇ ve ÖNERİLER	
KAYNAKÇA.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	I

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
EtOH	Etil alkol
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
M	Molar
°C	Santigrat derece
λ	Dalga boyu
ppm	Milyonda bir birim

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektroskopik verileri.	24



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Schiff Tarafından Sentezlenen Schiff Bazı Kompleksi	4
Şekil 2	Genel sentez gösterimi	5
Şekil 3	Schiff Bazı Reaksiyon Mekanizmasının Katılma Basamağı	6
Şekil 4	Schiff Bazı Reaksiyon Mekanizmasının Ayrılma Basamağı	7
Şekil 5	Temel ve uyarılmış singlet triplet gösterimi	11
Şekil 6	Absorpsiyon, floresans ve fosforesans için Jablonski Diyagramı (Skoog vd., 1998).	12
Şekil 7	Konuk olarak da adlandırılan bir analitin, konak olarak da bilinen bir kemosensör tarafından bağlanmasını	14
Şekil 8	Bileşik 1'in Sentez Şeması	21
Şekil 9	Bileşik 2' nin Sentez Şeması	21
Şekil 10	Bileşik 3' ün sentez şeması	22
Şekil 11	Bileşik 1' in FT-IR spektrumu	23
Şekil 12	Bileşik 2' nin FT-IR spektrumu	24
Şekil 13	Bileşik 3' ün FT-IR spektrumu	24
Şekil 14	Bileşik 1' in ¹ H-NMR spektrumu	25
Şekil 15	Bileşik 1'in ¹³ C-NMR spektrumu	26
Şekil 16	Bileşik 2' nin ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 17	Bileşik 2'nin ¹³ C-NMR spektrumu	27
Şekil 18	Bileşik 3'ün ¹ H-NMR spektrumu	28
Şekil 19	Bileşik 3'ün ¹³ C-NMR spektrumu	29
Şekil 20	Bileşik 1'in serbest halde ve metal iyonları eklendikten sonra vermiş olduğu floresans spektrumları	30
Şekil 21	Çeşitli metal iyonları varlığında Bileşik 1- Ag ⁺ kompleksinin girişim grafikleri	30

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Schiff bazları, aldehitlerin veya ketonların aminler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerdir ve karbon-azot çift bağına (-C=N-) sahiptirler. İlk olarak 1864 yılında Alman kimyager ve Nobel Ödülü sahibi Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Aldehitlerin ve aminlerin reaksiyonu ile oluşan bağa azometin veya aldimin denir. Ketonlar ve aminlerin reaksiyonu ile oluşan bağ ya imin ya da ketimin olarak adlandırılır (Karaca, 2018).

Çok çeşitli kullanım alanına sahip Schiffbazları (iminler) kolay sentezlenebilmeleri ve kararlı yapıda olmaları sebebiyle ilgi duyulan bileşikler arasına girmeyi başarmışlardır. Aromatik primer aminlerden türetilen Schiff bazları basit şartlarda yüksek verimle elde edilmişlerdir (Bhagat, 2013; Yang, 2006). Schiff bazları antifungal, anti-enflamatuar, antibakteriyel, antimalaryal, antiproliferatif, antiviral, antikanser, antipiretik ve herbisidal etkiler gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergiler (Przybylski, 2009; Holla vd., 2003). Schiff bazları katalizör, organik sentezlerde ara ürün, boya (Abuamer vd., 2014), pigment, polimer stabilizatörleri ve korozyon inhibitörleri (Sunitavd., 2012) gibi çeşitli uygulamalara sahiptir.

1937'de Pfeiffer, Schiff bazlarını koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanan ilk kişi oldu (Pfeiffer vd., 1937). Bir metal atom veya iyonunun bir ya da daha fazla ligand ile oluşturduğu bileşikler koordinasyon bileşikleri olarak tanımlanır. Schiff bazları elektron verme yeteneklerinden dolayı koordinasyon kimyasında kullanılmaktadırlar (Reddy vd., 2011). Bir koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında, Schiff bazları metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti bağışlar. Schiff bazları metal iyonları ile bağ oluşturma konusunda çok güçlü bir yeteneğe sahiptir (Gondia ve Sharma, 2019). Schiffbazları metal iyonları ve özellikle geçiş metalleriyle sağlam kompleksler oluşturabilme yeteneğinden dolayı bu metallerin tayininde tercih edilen ligand olarak kullanılmaktadır.

Doğal olarak oluşan elementlerin yaklaşık %80'i metaldir. Metallerin çoğu insan ve hayvanların biyolojik süreçlerinde önemli bir rol oynar. Ancak bu metallerin hem eksiklikleri hem de aşırı alımları vücut üzerinde toksik etkilere yol açabilir. İnsanlar su, hava ve gıda dahil olmak üzere farklı kaynaklar yoluyla hem temel hem de temel olmayan metallere maruz kalırlar. Zamanla insan vücudu metal yüklerini biriktirir ve

konsantrasyonları birikerek artar. Sonuç olarak sinirlerin, kemiklerin, akciğerlerin ve enzimlerin proteinlerinin yapısı bozularak işlevlerini yerine getirmeleri engellenir. Su kaynaklarının endüstriyel atıklarla karışan ağır metal iyonları ile kirlenmesi günümüzün önemli çevre sorunlarından biridir. İçme suyunda ve endüstriyel atıklarda eser miktarda bulunan metallerin, özellikle de ağır metallerin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (Köstekçi, 2017).

Schiff bazlarının bir kısmı düşük floresans veya fosforesans özelliğe sahip olmalarına karşın çeşitli metal iyonlarıyla oluşturdukları şelat moleküllerinin floresans şiddetlerinin arttığı belirlenmesiyle birçok metal iyonunun florimetrik tayininde kullanılmıştır(Wang vd., 2016) Maddenin floresans özelliğine dayanan tayin metodu florimetri veya floresans spektroskopisi olarak adlandırılır. Florimetrik metodların seçicilikleri yüksektir. Bazı açılardan absorpsiyon spektroskopisi ile benzer özellikler taşısa da, bu yöntemin hassasiyeti daha üstündür. Maddelerin tayini milyonda birden daha az bir hassasiyetle gerçekleştirilir (Kılıç, 2011)

Bu çalışmada, trifenilamin temelli bazı Schiff bazları sentezlenerek spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatıldı. 4-(Difenilamino)benzaldehit ve 4,4-diformyltrifenilamin ile 4-fenoksianilin ve 4-metoksianilin'in etanoldeki kondenzasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarının yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak belirlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının sensör özellikleri Cu²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ag⁺ gibi metal iyonlarına karşı floresans spektroskopisi ile incelendi.

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

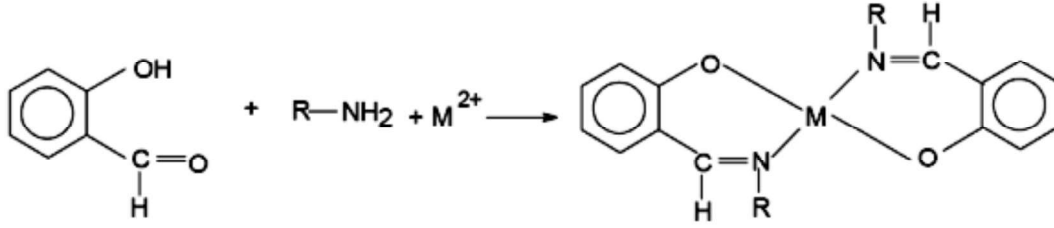
2.1. Schiff Bazları

2.1.1. Genel Özellikler

Schiff bazları ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş, daha sonra bu sentez ile Nobel Ödülü kazanmıştır (Schiff, 1869). İminler olarak da bilinen Schiff bazları, primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen bileşiklerdir (Değirmencioğlu, 2010). Aldehit ile reaksiyona girdiğinde oluşturduğu bağa azometin veya aldimin, ketonlarla reaksiyona girdiğinde ise oluşturduğu bağa imin veya ketimin denir (Karaca, 2018).

Karbon ve azot atomları arasında çift bağ (C=N) bulunan bu moleküller zayıf bazik özelliklere sahiptir. Azot atomu iyi bir donör atomdur. Verici atom olarak azot atomu oldukça iyidir. Azot atomunun metal atomuna bir yada daha fazla sayıda elektron vermesiyle kompleks oluştururlar (Değirmencioğlu, 2010). Schiff bazlarının, azot atomuna yakın bulunan -SH veya -OH gibi grupların varlığında metallere çok halkalı kompleksler oluşturması muhtemeldir. Bu komplekslerde metalleri bulunduran 3, 4 veya 5 üyeli halka teşekkül edebilir (Patai, 1970). Schiff bazları kolay sentezlenebilmeleri ve kararlı yapılar olmaları sebebiyle ilgi duyulan bileşiklerdir, $RCH=NR'$ ile formüle edilirler. $R'CH=R$ formülü ile gösterilirler. Formül, R ve R' olarak belirtilen alkil veya aril süstitüentleri içerir. Genellikle Kristal yapıya sahip olmalarından dolayı keskin erime noktaları vardır. Tuz oluşturmaları düşüktür. Kuvvetli asitlerde çözünmeleri mümkündür (Erdik, 1987).

Pfeiffer 1933 yılında Schiff bazlarını bir ligand olarak kullanmıştır (Pfeifer, 1932). Schiff, salisilaldehidi bir alkol veya sulu alkol ortamında az miktarda sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında bir alifatik primer amin ve geçiş metalleri ile ısıtarak N-alkil salisil aldiminlerin metal komplekslerini elde eden ilk kişidir (Schiff, 1869).



Şekil 1. Metal Schiff Bazı kompleksi eldesi

Schiff bazları avantajlı kenetleyicilerdir çünkü kolayca sentezlenebilirler, yapısal çeşitlilik sergilerler ve yapıları üzerindeki sterik ve elektronik kontrollerin hafifletilmesine izin verirler (Eman, 2016). Çok yönlü sentezleri ve ortak çözücülerde iyi çözünürlükleri sebebiyle ‘Ayrıcalıklı ligandlar’ olarak kabul edilirler ve yaygın biçimde kullanılırlar (Ummer vd., 2016). Schiff bazı bileşiklerinde, biyolojik etkinlik için C=N bağı biyolojik aktivite için önemlidir. C=N bağındaki azot atomu normal hücre işlemlerine müdahale edebilir ve bileşenlerin oluşumunda rol oynayabilir(Shanty vd., 2017).

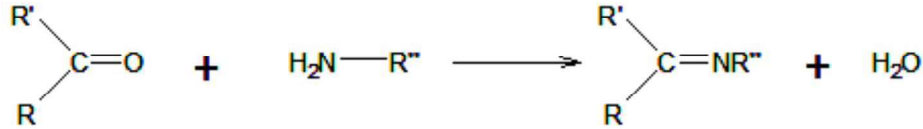
Schiff bazları suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. Karbonil ve amin bileşiğindeki gruplar ne kadar elektron çekici ve rezonansa sahip iseler Schiff bazları da o kadar karardır. Alifatik aldehitlerle elde edilen Schiffbazları kararsız olup kolaylıkla polimerleşebilirler. Aromatik aldehitler konjuge sisteme sahip olduklarından elde edilen Schiffbazları daha kararlı yapıya sahiptirler. Geçiş elementleri ve metallerle, iki veya üç dişli Schiff baz ligandları oldukça kararlı kompleksler oluşturabilir (İskender, 2010). Yapılarında birden fazla donör atom içeren Schiff bazları, bir metal atomu içeren dört ila altı üyeli bir halka yapısı ile kararlı kompleksler oluşturabilir. Salisilaldehidin Schiff bazı kompleksleri buna örnek verilebilir.

Schiff bazlarının elektronik yapısını açıklamak için kristalografik, spektroskopik ve hesaplamalı metodlarıyla birlikte yapılan çalışmalar son zamanlarda yaygınlaşmıştır (Eryılmaz vd., 2016; Tarı vd., 2016; Kaştas vd., 2017; Kaştas vd., 2019).

2.1.2. Schiff Bazlarının Hazırlanması

Schiff bazları, birincil aminler ile aromatik veya alifatik aldehitler veya ketonlar arasındaki kondensasyon reaksiyonundan elde edilir. Karbonil bileşikleri ve primer aminler

oda sıcaklığında, farklı çözücüler ile geri soğutucu ortamında reaksiyona sokularak farklı türde Schiff bazı bileşikleri elde edilir (Vanlı, 2017). Schiff bazları aminotioller, o-amino fenoller, aminoalkoller veya α -amino asitlere salisilaldehit ya da benzer bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilebilir (Özelcanat, 2008).



Şekil 2. Genel sentez gösterimi

Schiff bazı bileşiklerini elde etmek için çoğunlukla reaksiyonlarda amin bileşikleri olarak alkil aminler, aminoasitler ve diaminler kullanılırken, karbonil bileşiği olarak da salisilaldehit, , pridoksal, β -diketonlar, diasetil piridin, , piridin-2-aldehit, o-hidroksi naftaldehit, prüvik asit, diformilenol, 4-propanoil, prazolen gibi bileşikler kullanılır (Hadjoudisvd., 1979). Yapıdaki R ve R' gruplar ne kadar rezonansa sahip ve elektron çekici iseler Schiff bazı o kadar kararlı olur. Schiff bazı oluşumunda reaksiyonun verim ve dengesini etkileyen faktörler; ortamın sıcaklığı, katalizör, çözücü ve kimyasal özellikleridir. Aromatik amin ve aromatik aldehitin reaksiyonunda, reaksiyon hızını etkileyen faktör bileşiklerin orto ve para konumundaki süstitüentlerdir (Balkan vd., 1986). Primer aminler kullanılarak sentezlenen Schiff bazları, amonyak kullanılarak sentezlenen bileşiklerden daha karardır. Amonyak başlangıçlı bileşikler bekleme sonucu polimerleşebilirler (Graham Solomons vd., 2016).

Sekonder aminlerin aldehitlerle reaksiyonundan da imin eldesi gerçekleşmektedir. Bu bileşiklerdeki azot atomu kuarternier olduğundan iminyum tuzları olarak adlandırılırlar (Fessenden, 1990). Alifatik aminler aromatik aminlerden daha bazik özellik gösterirler. Bu sebeple çoğunlukla sentezlerde alifatik aminler kullanılmaktadır (Vanlı, 2017).

Düşük veya yüksek pH ortamında Schiff bazı reaksiyonu yavaş yürürken, pH 4-5 aralığı en uygun ortamdır. Asit katalizörlüğünün gerekliliği reaksiyon mekanizması incelendiğinde anlaşılabilir. İkinci basamakta alkol grubu (-OH) asit tarafından

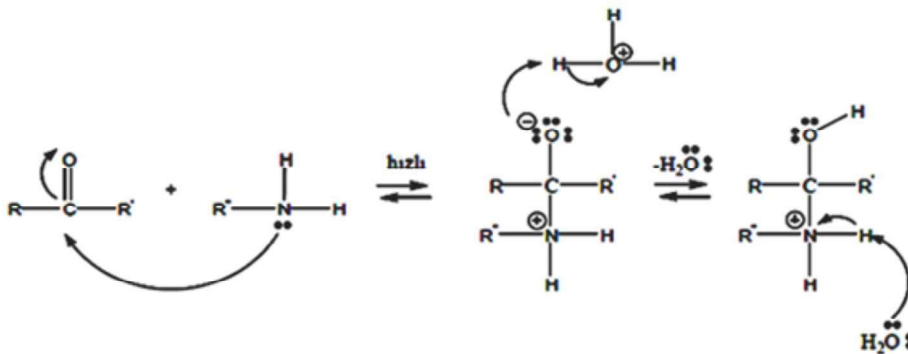
protonlanarak, kolay ayrılabilen su molekülünü oluşturur. Asitlik düşük olduğunda amino alkol derişimi azalacağından reaksiyon hızı düşer. Asitlik yüksek ise de ilk basamakta amin grubu önemli oranda protonlanır ve nükleofil derişimini azaltır (Uyar, 1998).

Sulu çözeltilerde, Schiff bazlarının reaksiyon dengesi hidrolize doğru güçlü bir kayma eğilimine sahiptir. Reaksiyon, suyun damıtma yoluyla elimine edilebildiği çözücülerde gerçekleştirilir. Schiff bazları, (-OH) gibi bir grup Schiff bazındaki azot atomuna yakın olduğunda hidrolize karşı daha fazla direnç gösterir (İskender, 2010). Aldehitler α -süstitüe taşıyor ise aminlerle elde edilecek bileşikler dimerizasyon veya polimerizasyona uğrayabilecekleri için başarılı reaksiyon vermezler. α - süstitüenti dallanmış olan alifatik aldehitler, aminler ile verimi iyi kondenzasyon verirler. Tersiyer alkil grubu içeren aminlerle alifatik aldehitlerin kondenzasyonu başarılıdır. İminler, tersiyer alifatik aldehitler tarafından oda sıcaklığında yüksek verimle oluşturulur. Aromatik aldehitler kolayca reaksiyona girer ve reaksiyon ortamından suyu uzaklaştırmaya gerek yoktur.

Primer aminler ile aldehitler kolay reaksiyon verirken, ketonlarda katalizör, uygun pH, sıcaklık ve çözücü gibi faktörler ayarlanarak reaksiyon ortamı oluşturulmalıdır (Uçan, 2002). İmin bağları birçok kimyasal reaksiyonda da oluşmaktadır. Çünkü enzimler genel olarak bir aldehit ya da keton ile yapılarındaki $-NH_2$ gruplarıyla reaksiyona girerler (Graham Solomons ve Fryle, 2002).

2.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyon Mekanizması

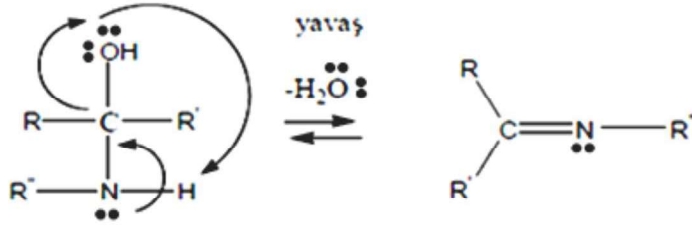
Schiff bazlarının oluşumu iki basamaklı reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir.



Şekil 3. Schiff Bazı Reaksiyon Mekanizmasının Katılma Basamağı

1. Basamak: Katılma

İlk aşama, karbonil bileşiğinin karbon atomuna protonlanmamış bir amin grubunun eklenmesini içerir ve karbonilamin adı verilen bir ara bileşiğin oluşumuna yol açar. Bu katılma reaksiyonu sırasında, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonu, amin grubunun çekirdek seven azot atomu tarafından saldırıya uğrar. Bu saldırı azot atomunun bir proton kaybetmesine neden olurken, bir proton da oksijen atomuna aktarılır.



Şekil 4. Schiff Bazı Reaksiyon Mekanizmasının Ayrılma Basamağı

2. Basamak: Ayrılma

Karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu yani protonlanmış hidroksil grubunun su olarak ayrılması gerçekleşir.

2.1.4. Schiff Bazlarının Hazırlanma Metodları

Birincil aminlerin Aldehit ve Ketonlar ile Reaksiyonları

Alifatik/aromatik aldehitler veya ketonlar ile aromatik/alifatik primer aminler arasındaki reaksiyon suyun eliminasyonu ile sonuçlanır. Schiff bazları hidrolize olabilen bileşiklerdir. Reaksiyon susuz bir ortamda gerçekleştirilmelidir (Öztürk, 1998).

Aromatik amin para konumunda elektron çeken bir gruba sahip olduğunda reaksiyon hızı azalır. Öte yandan, aromatik aldehit para konumunda elektron çeken bir gruba sahip olduğunda reaksiyon hızı artar. İkincil alifatik aldehitler ve aminler hızla iminler oluştururken, üçüncül alifatik ve aromatik aldehitler oda sıcaklığında aminlerle aminasyona uğrar. Aromatik aldehitler doğrudan iminler oluşturur. Aynı primer amin ile

reaksiyonlar söz konusu olduğunda, hem alifatik hem de aromatik aldehit ve ketonlar şu şekilde sıralanır: aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton. Aldehitlerle karşılaştırıldığında, ketonlarla reaksiyonlar daha yüksek sıcaklıklar, daha uzun reaksiyon süreleri, asidik katalizörler ve susuz ortam gerektirir.

2.1.5. Schiff Bazlarının Uygulamaları

Schiff bazları çeşitli uygulamaları olan çok yönlü bileşiklerdir. 1980'lerde Schiff bazları ve metal kompleksleri tıpta ve analitik kimyada yaygın olarak kullanılmaktaydı. Önemleri nedeniyle Schiff bazları ilaç sentezi, boya üretimi, elektronik, plastik üretimi, tarım, kozmetik, polimerler, analitik kimya ve sıvı kristal endüstrisi gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır (Birbiçer, 1998).

Schiffbazları kimyasal katalizde, tıp ve eczacılıkta, biyolojik sistemlerde ve kimyasal analizlerde kullanımlarının yanında boyar madde de, ilaç sektöründe, polimer sanayinde, tıp, tarım, roket yakıtı ve biyolojik olayların açıklanmasında dikkati çeken bileşiklerdir. Kükürt içeren Schiff bazı komplekslerinin anti kanser özelliği keşfedilmiştir.

Schiff bazı kompleksleri antitümör özellikleri nedeniyle tıpta önem kazanmıştır. Kanserle mücadelede potansiyel kullanımları üzerine çalışmalar yapılmıştır (Scovill vd, 1982; West ve Pannell, 1989). Kimyasal reaksiyonlarda substratlara oksijen taşımak için aromatik amin Schiff bazı kompleksleri kullanılmaktadır (Trafder ve Miah, 1986). Ayrıca, kemoterapide potansiyel kullanımları için çalışılmaktadırlar (Singh ve Rana, 1986).

Schiff bazlarının antioksidanlar, antifungaller, antibakteriyeller, antiviraller ve antikanser ajanlar olarak biyolojik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Schiff bazları, Afkhami vd. (2009) ve Marahel vd. (2011) tarafından bildirildiği üzere, analitik ligandlar olarak metal iyonlarını tespit etmek için kullanılmıştır.

Moleküler mıknatıs moleküllerin tasarımında, biyomimetik modelleme uygulamalarında ve sıvı kristaller konusunda Schiffbazları önem kazanmıştır (Nath ve Saini, 2011). Schiff bazları katalizörler, organik sentezlerde ara maddeler, boyalarda kullanılmaktadır (Abuamer vd., 2014). Ayrıca pigmentler, korozyon inhibitörleri ve polimer stabilizatörleri olarak kullanılır (Sunita vd., 2012).

Konjuge Schiff bazları, organik ve perovskit güneş pillerinde, organik alan etkili transistörlerde ve elektrokromik cihazlarda kullanımlarını sağlayan optoelektrik özelliklere sahiptir. (Hindson vd., 2009; Sicard vd., 2013). Schiff bazları, metal iyonlarının florimetrik tayininde ve biyoluminesansta uygulama alanı bulmaktadır.

Bu maddeler yağlayıcılar, kauçuk üretimi, elektronik, pestisit üretimi, parfümeri, amino asit sentezi, radyoizotop zenginleştirme, korozyon önleme, katyon taşıyıcı malzemeler ve iyon seçici elektrotlar dahil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır.

2.1.6. Trifenilamin

Trifenilamin (C_6H_5)₃N formülüne sahip, karakteristik kokusu olan, beyazdan renksiz değişen toz halinde, suda çözünürlüğü zayıf olan organik bir bileşiktir. Bazik özellik göstermezler. Trifenilamin, Merz ve Weith tarafından 1873 yılında, potasyum ve bromobenzen ile difenilamin veya anilin kullanılarak ilk kez sentezlenmiştir (Merz vd., 1873). 1907 yılında, Goldberg ve Nimerovsky difenilamin ve iyodobenzen kullanarak Ulmann reaksiyonunu nicel bir verimde trifenilamin elde etmek için gerçekleştirmişlerdir (Goldberg vd., 1907). Daha sonra Ulmann ve Hartwig-Buchwald gibi aril-aril bağ oluşum reaksiyonları geliştirilmiştir. Bunlar çeşitli fonksiyonelleştirilmiş triarilaminleri sentezlemek için kullanılmıştır (Hartwig, 1998; Evano vd., 2008). Temelinde trifenilamin bulunan bileşikler elektrolüminesans ve elektriksel iletkenlik gösterirler. İyi elektron verici özelliğe sahiptirler. Trifenilamin yapısındaki üç fenil grubu ile azot arasında sürekli devam eden konjügasyon vardır (Sekar, 2016).

Son yıllarda düzlemsel olmayan, elektronca zengin trifenilamin ve türevleri kullanılarak yıldız şekli moleküller ve molekül içi yük transferine sahip (ICT) trifenilamin içeren bileşikler sentezlenmektedir. Donör-akseptör sistemlerinde, molekül içi yük transferi (ICT) için, donör olarak, iyi elektron verici ve düzlemsel olmayan yapısı nedeniyle, trifenilamin tercih edilmektedir. Donör-akseptör olarak trifenilamin içeren bileşikler, floresan boyalar olarak görüntüleme sistemlerinde, aktif bileşenler olarak OLED'lerde, hassaslaştırıcılar olarak DSSC'de ve optik malzemeler olarak NLO sistemlerinde kullanılmıştır. Son yıllarda trifenilamin bazlı bileşiklerin kemosensör olarak kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Keleş, 2019).

2.2. Moleküler Lüminesans Spektroskopisi

2.2.1. Lüminesans Spektroskopisi

Bir malzemenin atomik veya moleküler halde, bir kaynaktan uyarılmasıyla, kendine özgü dalga boyunda, ışık yayması olayına lüminesans denir. Bu olay 3 şekilde gerçekleşebilir.

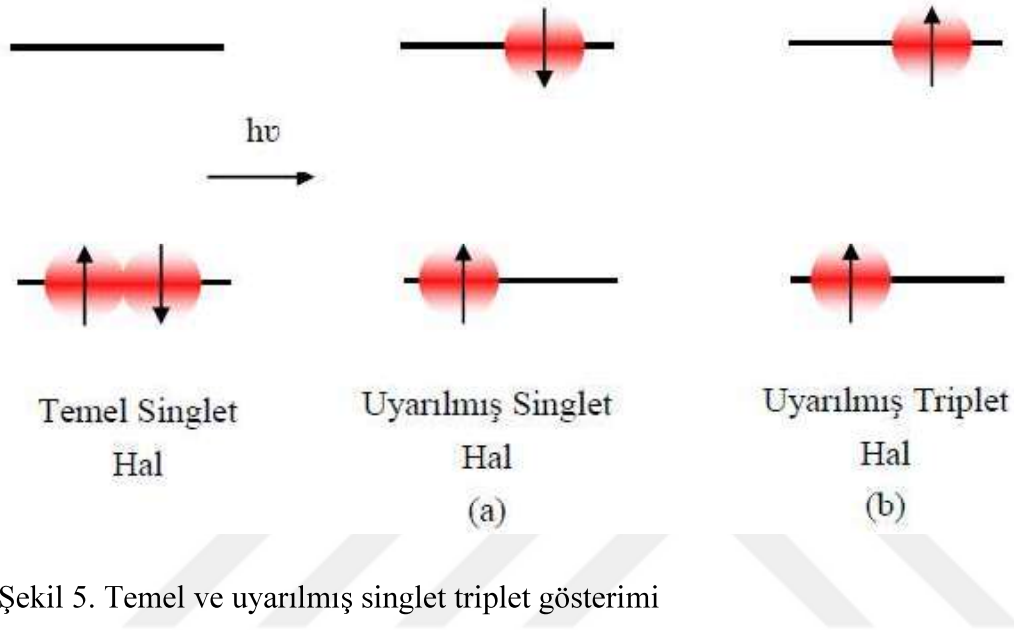
- 1) Termolüminesans: Bu lüminesansta madde termal olarak ısıtma veya soğutma yapılarak uyarılır.
- 2) Kemilüminesans: Maddenin kimyasal tepkimede tepkime enerjisi ile uyarıldığı lüminesanstır.
- 3) Fotolüminesans: Maddenin uyarılmasının ışık ile yapıldığı lüminesans türüdür. İki şekilde gerçekleşir.
 - A) Floresans: Maddenin ışık ile uyarılması süresince karakteristik dalga boyundaki ışını yayma olayıdır. Kaynaktan gelen ışık kesildiğinde lüminesans son bulur.
 - B) Fosforesans: Kaynaktan gelen ışık kesildiğinde lüminesans olayının bir süre devam ettiği fotolüminesans olayıdır.

Uyarım kaynağından maddeye ultraviyole, görünür ışık ve bazen de kızılötesi radyasyon yayılır. Madde radyasyonu absorbe eder. Daha sonra floresan ve fosforesans yayar. Maddeye ait kalitatif ve kantitatif bilgilere maddenin uyarılma sonucu sahip olduğu enerjii, ilk haline dönme sırasında, gösterdiği davranışlar incelenerek ulaşılabilir (Gündüz, 2002). Madde uyarılmış halden temel hale dönerken sahip olduğu enerjii paket olarak yayar. Bu yayılma emisyon spektrumuna sebep olmaktadır (Çınar, 1994).

Lüminesans, bir molekül ultraviyole veya görünür bölge ışığını absorbe ettiğinde, düşük enerjili işgal edilmiş bir orbitaldeki bir elektronun daha yüksek enerjili boş bir orbital için uyarılmasına neden olduğunda meydana gelir (Turro, 1978).

Molekül kararsız olan uyarılmış halden, aldığı enerjii geri yayarak temel hale dönmek ister. Molekülün temel hale dönmesi iki yolla gerçekleşir. Sistem ışısız geçiş yaparak aldığı enerjii çevresine ısı olarak verir ve moleküllerin kinetik enerjilerini artırır. Ya da ışımali geçiş olarak floresans veya fosforesans yapar (Gündüz,2002).

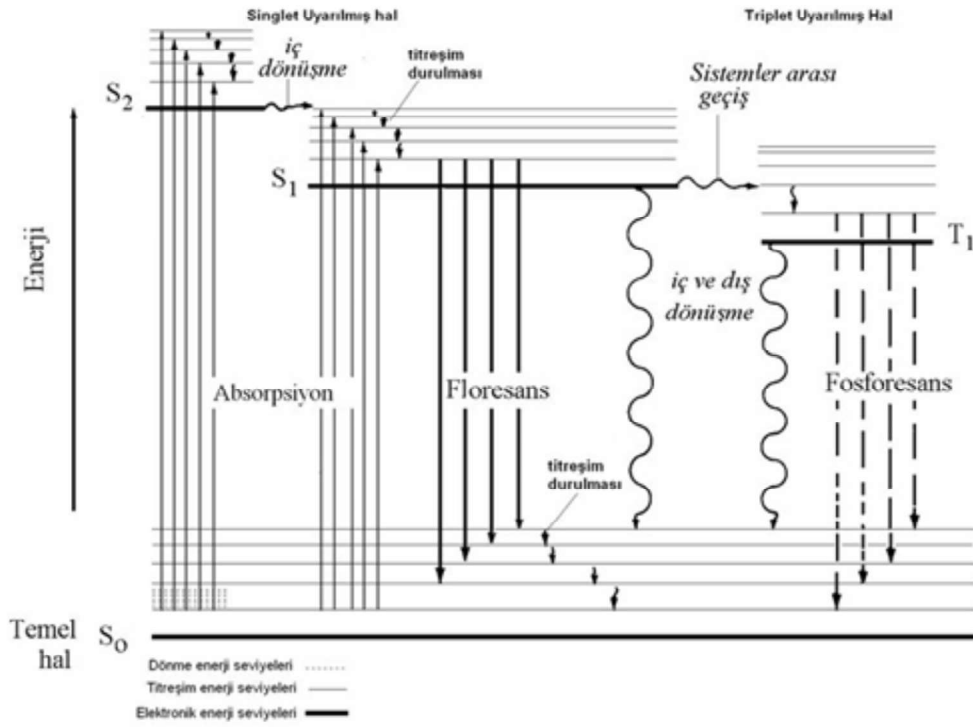
Floresans, singlet uyarılmış durumdan singlet temel duruma elektronik geçişler sırasında meydana gelirken, fosforesans triplet uyarılmış durumdan singlet temel duruma elektronik geçişler sırasında meydana gelir. Singlet uyarılmış durumdayken, elektron spinleri zıt yönlere yönelir; diğer yandan, triplet uyarılmış durumdayken, elektron spinleri paralel olarak yönlendirilir (Turro, 1978).



Şekil 5. Temel ve uyarılmış singlet triplet gösterimi

2.2.2. Floresans ve Fosforesans

Molekül ve atomların çoğu oda sıcaklığında temel halde bulunurlar. Maddelerin ışığı absorplaması ile madde uyarılmış hale geçer. Uyarılmış hal kararsız bir durum olduğu için madde temel hale dönmek ister. Alınan enerji ile fotofiziksel ve fotokimyasal aşamalar meydana gelebilir. Fotofiziksel aşamalar Jablonski diyagramı ile açıklanmaktadır.



Şekil 6. Absorpsiyon, floresans ve fosforesans için Jablonski Diyagramı (Skoog vd., 1998).

Bir molekül uyarıldığında kararsız bir duruma geçer. Temel hale dönmek ister ve aldığı enerjii iki yolla vererek kararlı haline geri döner.

1) Işımalı işlemler

Absorpsiyon, bir moleküldeki bir elektronun singlet temel durumdan singlet uyarılmış duruma geçişini ifade eder. Bu geçişe spektroskopik olarak izin verilir. Bu geçiş yaklaşık 10^{-15} saniye boyunca gerçekleşir.

Floresans, bir molekülün enerjisini singlet uyarılmış durumdan singlet temel duruma bıraktığı olay olarak tanımlanır. Yayılan ışığın enerjisi absorbe edilen ışığın enerjisinden daha düşüktür ve yayılan ışık daha uzun dalga boyuna sahiptir.

Fosforesans, bir molekülün triplet uyarılmış durumdan singlet temel duruma geçtikten sonra enerjisini çevresine yayması olayıdır. Fosforesans 10^{-6} ila 1 saniye arasında bir zaman diliminde gerçekleşir. Triplet durum, uyarılmış bir singlet durum içerir. Singlet temel durumundan uyarılmış triplet durumuna doğrudan geçiş oldukça düşük bir olasılığa sahiptir.

2) Işımasız işlemler

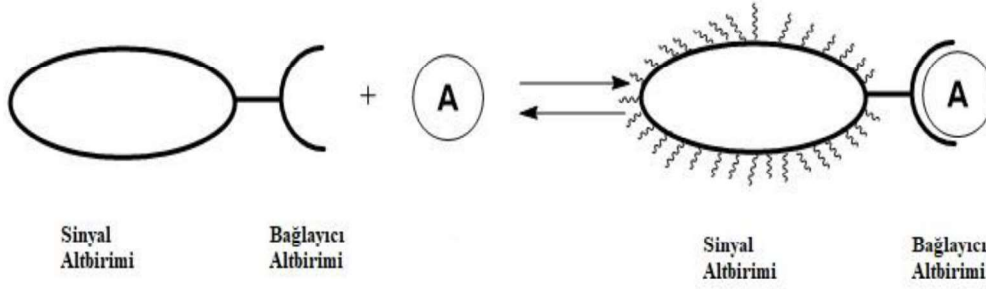
a) İç dönüşüm (ışımasız geçiş): Bu geçişte molekül uyarılmış singlet halden temel hale ışımasız olarak geçebilmektedir. Sahip olduğu enerjiyi moleküller arası çarpışmalarla ısı olarak verir.

b) Sistemler arası geçiş: Yasaklanmış bir geçiş olup ışımasız gerçekleşir. Molekülün singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış hale geçmesi ve uyarılmış triplet halden singlet temel hale dönüşü sırasındaki geçiştir. Elektron yön değiştirir. 10-10-10-8 saniyelik zaman aralığında gerçekleşmektedir.

Fotokimyasal aşamalar genellikle uyarılmış hal üzerinden gerçekleşmektedir. Uyarılmış molekül sahip olduğu enerjiyi, ortamdaki diğer moleküle vererek enerji yükünü hafifletir ve kendi ışımasız olarak temel hale döner. Diğer molekül uyarılmış olur. Enerji transferi ışımaya şeklinde gözlenmez. Bu şekilde uyarılma enerjisinin bir başka moleküle verilerek, molekülün temel hale ışımasız olarak geçmesi olayına sönme olayı denir. Sönme olayı bimoleküler bir aşama olduğundan iki molekülün birbiriyle etkileşimi önemlidir. İki molekül arasındaki çarpışmalar kompleks oluşumuna neden olabilir (Lakowicz, 2007).

2.2.3. Kemosensörler

Kemosensörler, analit ile etkileşime girdiğinde algılanabilir bir değişim sergileyen moleküllerdir. Spektroskopik olarak algılanabilir değişiklikler fark edilir. Sensör molekülü, analit ile etkileşime girdiğinde spektroskopik özelliklerinde bir değişikliğe uğrar. Analitin belirlenmesi bu değişimin analiz edilmesini içerir. Sensör için, belirli bir analit için seçicilik gereklidir. Sensör analitin varlığını göstermeli ve konsantrasyonunun izlenmesini sağlamalıdır. Cambridge tanımı yaygın olarak kemosensörler için en uygun tanım olarak kabul edilmektedir. Kimyasal sensörler, karmaşık örneklerde bile belirli bileşiklerin veya iyonların varlığını anında tespit edip rapor edebilen küçük cihazlardır (Wolfbeis, 1991).



Şekil 7. Konuk olarak da adlandırılan bir analitin, konak olarak da bilinen bir kemosenör tarafından bağlanması

Kemosensörler üç bileşenden oluşur. Bu bileşenler, analiti tanıyabilen oldukça seçici bir kimyasal reseptör, kemosenör ve analit etkileşimini fiziksel bir değişime dönüştüren bir sinyal birimi ve bu değişimi ölçmek için bir yöntem içerir. Bağlanma bölgelerine göre sensörler iki gruba ayrılabilir: elektronik ve optik (Prodi, 2000). Elektronik sensörler elektrokimyasal özellikleri değiştirerek sinyal üretirken, optik sensörler optik özellikleri değiştirir.

Elektronik sensörler ayrıca aşağıdaki beş türe ayrılabilir

İyon seçici elektrotlar

Alan etkili cihazlar

Elektro-aktif sensörler

Biyolojik sensörler

Mikro elektrotlar

Optik sensörler iki kısma ayrılır;

a)Kromojenikkemosensörler: Bu sensörler analit ile etkileşimi sonucu oluşan sinyali renk değişikliği olarak veren organik boyar maddelerdir.

b)Florojenikkemosensörler: Bu sensörler analit ile etkileşimi sonucu oluşan sinyali floresan değişiklik ile gösterirler. En yaygın kullanılan sensörlerdir. Yüksek duyarlılık, yüksek hız ve yüksek güvenlik avantajlarına sahiptir. Yüksek duyarlılık bu sensörlerin biyolojik sistemlerde kullanılmasını sağlar. Bu sensörler tehlikeli maddeler üretmedikleri veya numuneleri etkilemedikleri/hasar vermedikleri için kullanımları güvenlidir (De Silva, 1997).

Tıbbi ve çevresel alanlarda analit konsantrasyonunun izlenmesi önemlidir. Analit belirlenmesi hakkında çok sayıda metot bulunmaktadır. Bu yöntemlerde numune miktarı fazla kullanılmakta ve masraflı olmaktadır. Bu sebeple moleküler sensörler önemli bir yere sahiptir (De Silva, 1997). Kemosensörlerde optik absorpsiyon, lüminesans ve redoks potansiyeli gibi tekniklerin yanı sıra kırılma indisi ve optik parametrelere dayalı sensörler de geliştirilmiştir (McDonagh, 2008).

Endüstriyel ve tarımsal işlemler sonrası iyonların çevreye karışması, kontrolünün yapılmaması yıkıcı sonuçlara yol açacağından, iyonların tespit edilmesi hayati önem taşımaktadır. Katyonlar ve anyonların ağır sanayi ve tarımda yaygın kullanılmasından dolayı kemosensörlerin kullanımı önem kazanmıştır. İyonları tespit etmenin ucuz, güvenilir ve basit yolları için araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan araştırmalar, yeni seçici iyon alıcısı sistemleri, sensörler, çevresel iyileştirme teknikleri ve kimyasal türlerin seçici olarak ayrılması ve ekstraksiyonu için yöntemler geliştirmeyi amaçlamaktadır. Kemosensör çalışmaları, içme suyundaki klorür ve topraktaki nitrat seviyelerinin izlenmesini kolaylaştırmıştır.

2.2.4. Moleküler Floresans Spektroskopisinin Kullanım Alanları

Uygulama alanlarında, spektroflorimetrisinin, kromatografi ve elektroforez için kullanılan cihazlara dedektör olarak eklenmesi kolaylık sağlamıştır. Organik ve anorganik maddelerin tayinlerinde floresans yöntemlerinin kullanılması, biyokimya ve çevre kirliliği analizlerinde büyük öneme sahiptir. Moleküler floresans spektroskopisi, uranyum tuzlarının belirlenmesi için nükleer araştırmalarda, çevresel ve biyolojik numuneler içinde, B1 ve B2 vitaminleri ile inorganik iyonların eser bileşen miktarlarının analizinde kullanılmaktadır.

Floresans özelliğe sahip maddeler karakteristik olarak belli bir dalga boyundaki ışını yayarlar. Bundan faydalanılarak kalitatif analiz yapılırken, floresans şiddeti ve konsantrasyon arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak kantitatif analizler de yapılmaktadır. Kantitatif analizler için floresans şiddeti ile konsantrasyon arasındaki ilişkiden faydalanılır.

Florimetrik yöntemler kullanılarak birçok enzimin etkinlikleri ölçülmektedir. Diğer yöntemlerle tayin edilemeyen çok düşük konsantrasyondaki bileşiklerin tayini floresans

yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Birçok elementin hassas şekilde tayinleri yapılmaktadır (Başoğlu, 2014).

Schiffbazları düşük floresans ve fosforesans özellik gösterirler. Fakat metal iyonları ile oluşturdukları şelatların floresans şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sebeple, Schiff birçok metal iyonunun florimetrik tayininde kullanılmıştır. Literatür araştırmalarına bakıldığında bu alanda çok çalışma mevcuttur (Wang vd., 2016).

Fang vd. (2020) Zn^{2+} iyonu için seçici, kumarine dayalı bir Schiff bazı olan CHB (2-okso-2H-kromen-3-karbohidrazid) probu tasarlayıp, sentezlemişlerdir. CHB probu 2-hidroksi benzaldehit, dietilmalonat ve hidrazin hidrat kullanılarak sentezlenmiştir. CHB probu, Zn^{2+} ve çeşitli anyon ve katyonlarla floresan uygulamaları yapılmış ve Zn^{2+} iyonu için seçici bir floresan probu olduğu gözlemlenmiştir. CHB probunun diğer anyon ve katyonlara göre Zn^{2+} iyonu için hassas ve seçici olduğu ortaya konulmuştur.

Juan vd. (2021) karışık solventte (DMSO/ H_2O , V/V=9:1), Zn^{2+} iyonu için seçiciliğe sahip, oksim ve salisilaldehitten, bir Schiff bazı floresan probunu (SW) tasarlayıp, sentezlemişlerdir. SW probun sentezinde O-benzilhidroksilamin, 4- aminoasetofenon ve salisilik aldehit kullanılmıştır. Floresan yöntemiyle SW probunu on beş metal katyonuna (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) tepkisi incelenmiş ve SW probunun, Zn^{2+} iyonu için seçici olduğu sonucuna varılmıştır.

Karuppusamy vd. (2021) Ag^+ iyonunun seçici tanınması için, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol ve 2,2'-bitiyofen-5-karbaldehit kullanılarak yeni bir Schiff baz probu BTMyi ($CH_3CN:H_2O$, 7:3, v/v) ortamında sentezlemişler. BTM probu, Ag^+ iyonunun seçiciliği için diğer metal iyonlarına karşı çıplak göz testi ve UV-Vis absorpsiyon çalışmalarla incelenmiştir. Yarı sulu ortamda ($CH_3CN:H_2O$, 7:3, v/v) Ag^+ iyon çözeltisi işlendiğinde, rengi soluk sarıdan renksiz dönerken, diğer metal iyonlarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Gözle görülen renk değişimi UV-Vis çalışmalarıyla desteklenerek doğrulanmıştır. Diğer metal iyonlarında (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Li^+ , Pb^{2+} , Th^{4+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}) herhangi bir spektral değişim gözlenmemiştir. Bu çalışma ile BTM probunun yarı sulu ortamda Ag^+ iyonuna karşı seçici ve duyarlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kang vd. (2018) gümüş ve sülfid dedektörü olarak, Oktopamin ve 4-dimetilaminosinamaldehit ile sensör 1 olarak tanımladıkları çok işlevli bir kemosensör

sentezlemişlerdir. Sensör 1 in florometrik yeteneklerini araştırmak için çeşitli metal iyonlarına (Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+}) karşı seçicilik deneyi uygulanmıştır. Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının sensör 1' in floresan yoğunluğunu azalttığı ve Cu^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} ve Hg^{2+} nin sensör 1' in floresan yoğunluğunu söndürdüğü gözlenmiştir. Sadece Ag^+ 449 nm' den 488 nm' ye batokromik bir kayma göstermiştir. Diğer metal iyonlarında spektral değişimler olmamış ya da çok az olmuştur. Sonuçlar ışığında Ag^+ iyonunun tespiti için sensör 1' in seçici bir floresan sensörü olarak kullanılabilceği ortaya konmuştur.

Erdener vd. (2020) Cr^{3+} iyonu tespiti için trifenilamin ve tiyofen birimleri içeren yeni bir floresan sensör sentezlemişlerdir. TPA-Th' nin farklı metal katyonlarına (Mn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ve Cr^{3+}) karşı floresan ölçümleri yapılmış ve Cr^{3+} iyonueklenmesiyle bir floresan artışı gözlenmiştir. Metal içermeyen TPA-Th' in emisyon yoğunluğu Cr^{3+} 'ün eklenmesiyle 59 kat artmıştır. Bu çalışma ile TPA-Th' in sulu çözeltide Cr^{3+} için seçici bir sensör olabileceği ortaya konmuştur.

Raju vd. (2019) Schiffbazı L, sulu ortamda ninhidrinin 4-amino antipiren ile yoğunlaştırılmasından elde edilmiş ve çeşitli metal katyonlarına (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Ru^{3+} ve Cr^{3+}) karşı kolorimetrik davranışları incelenmiştir. Schiffbazının sahip olduğu pembe renk Cr^{3+} 'ün eklenmesiyle renksiz dönüşmüş, diğer metal iyonları varlığında değişiklik gözlenmemiştir.

Congliu vd. (2020) Al^{3+} tespiti için, kromonbazlı yeni bir floresan probu L' yi (7-metoksikromon-3-karbaldehi(3'4'5-trimetoksibenzoil) hidrazon) tasarlayıp sentezlemişlerdir. L' nin floresan özellikleri çeşitli metal iyonlarına (Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Al^{3+}) karşı incelenmiştir. L yalnızca Al^{3+} ile çalışıldığında 480 nm' de floresan artışı göstermiş ve renksizden üçlü sarıya bir renk değişikliği gözlenmiştir.

Zeng vd. (2019) Al^{3+} tespiti için naftaldehit-benzotiyazolkonjüge sensör olan, kemosensör Z yi sentezlemişlerdir. Kemosensör Z' ye çeşitli metal iyonları varlığında floresan seçicilik deneyleri uygulanmıştır. Z probu çözeltisine test edilen metal iyonlarının eklenmesiyle, sadece alüminyum iyonlarında 465 nm' de bir artış gözlemişlerdir. Kemosensör Z' nin DMF/ H_2O ' de (v/v, 4/6) ortamda Al^{3+} tespiti için oldukça seçici ve

hassas olduğunu ortaya koymuşlar. Gerçek su numunelerinde Al^{3+} kantitatif analizini gerçekleştirmişlerdir.

Chang vd. (2019) Ca^{2+} tespiti için, kumarin bazlı floresan sensör olarak CPM'yi sentezlemişlerdir. CPM sensörünün çeşitli metal iyonlarına (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ag^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mg^{2+}) karşı floresan spektrumları alınmıştır. Ca^{2+} iyonu ile CPM'nin floresans spektrumunda değişim gözlenmiştir.

Zheng vd. (2013) Ca^{2+} iyonunun tespiti için rodamin ve kumarin bazlı yeni bir kemosensör sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiği (7-Hidroksi-metilkumarin-8-karbaldehit-(rodamin) hidrazon) Ca^{2+} için asetonitrilde floresans kemosensörü için araştırmışlardır. Asetonitrilde bileşik floresans özellik göstermezken Ca^{2+} iyonunun eklenmesiyle floresans emisyon yoğunluğu $\lambda_{em}=500\text{ nm}$ de 64 kat artma göstermiştir.

Yang vd. (2021) Cu^{2+} yi görsel ve hassas seçebilen, yeni bir Schiffbazı floresan probu olan HBN 'yi (1-[[[(1H-1,3-benzodiazol-2-il)imino]metil]naftalen-2-ol) sentezlemişlerdir. HBN'nin floresan seçicilik deneyinde çeşitli metal katyonlar (Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ni^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cs^{2+} , Fe^{2+} ve Hg^{2+}) ve anyonlar (Cl^- , F^- , I^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}) araştırılmış, sensör HBN'nin yalnızca Cu^{2+} 'ye karşı floresan yoğunluğunda önemli bir azalma gözlenmiştir.

Chiou vd. (2020) sulu çözeltilerde Cu^{2+} iyonuna karşı renk değişikliği ve seçicilik gösterebilen prob FLyi tasarlayıp sentezlemişlerdir. UV/VIS ve floresan ölçümleriyle DMSO/su (2/8, v/v) içindeki metal iyonlarına karşı FL probunun kemosensör davranışlarını araştırmışlardır. FL probunun floresans çalışmalarında Cu^{2+} ilavesinde belirgin bir floresan söndürme gözlenmiştir. Cu^{2+} içeren FL prob çözeltilerinde çıplak gözle tespit edilebilen sarıdan turuncuya bir renk değişimi gözlenmiştir. Diğer iyonların ilave edilmesiyle floresan söndürme ve renk değişimi gözlenmemiştir. FL probunun çevresel analizlerde çıplak gözle Cu^{2+} tespitinde kullanılabilecek bir prob olduğunu ortaya koymuşlardır.

Robina vd. (2020) Fe^{2+} iyonunu diğer metal iyonlarından seçici olarak algılayan 3,4-diaminobenzofenon ve 2-hidroksi-1-naftaldehit kullanarak, floresans ve kolorimetrik sensör prob 1 i sentezlemişlerdir. Kolorimetrik tanımlamada prob 1 çözeltilerine Fe^{2+} iyonu eklenmesi üzerine çözeltilerin rengi açık sarıdan kahverengiye değişim göstermiştir.

Floresans çalışmalarında prob 1'in çeşitli metal iyonlarına karşı (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) floresan davranışı incelenmiş, prob 1 çözeltisine Fe^{2+} eklenmesi sonucu floresans yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Diğer iyonların ilave edilmesiyle floresans yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. Prob 1'in sulu çözeltilerde Fe^{2+} iyonu için kemosensör olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır.

Krisfian vd. (2021) vanilin ve sülfanilik asit kullanarak diazolama reaksiyonu yoluyla L1 bileşimini sentezlemişler ve L1 ile anilin arasında nükleofilik katılma reaksiyonuyla L2 bileşimini sentezleyerek Fe^{3+} iyonlarının tespit edilmesi ve miktarının belirlenmesi amacıyla kemosensör ajan olarak değerlendirmişlerdir. L2 bileşimi kullanılarak Fe^{3+} iyonlarının tespiti için seçicilik çalışmaları diğer metal iyonları (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , ve La^{3+}) varlığında floresans spektrumları alınarak değerlendirilmiştir. Diğer metal iyonları ile ilk emisyon yoğunluğunda değişim gözlenmezken, Fe^{3+} iyonları emisyon yoğunluğunda söndürme göstermiştir. Bu sonuca dayanarak L2 bileşiminin gerçek numune analizinde Fe^{3+} iyonlarının tespiti için yüksek seçiciliğe sahip bir kemosensör ajan olduğunu ortaya koymuşlardır.

Azadbaht vd. (2020) Mg^{2+} iyonları için floresans kemosensör olarak naftolbazlı yeni bir reseptör olan H_2L bileşimini sentezlemişlerdir. Bileşimin sentezini, *N,N'*-bis(2-aminofenil)-1,2-etandiamin ve salisilaldehidin etanol içinde yoğunlaştırılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Floresans spektroskopisini kullanarak H_2L bileşiminin çeşitli metallere (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+) karşı bağlanma davranışlarını incelenmişlerdir. Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları ile önemli spektral değişiklik gözlenmezken, Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^+ iyonları ilave edildiğinde bir floresans söndürme gözlenmiştir. Mg^{2+} iyonları ilavesiyle, floresan yoğunluğunda büyük bir artış gözlenmiştir.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda; 4-(difenilamino)benzaldehit (%99,5, Aldrich), 4-metoksianilinin (%99, Merck), 4,4'-(diformiltrifenilamin (%99, Merck), 4-fenoksianilin (%99, Merck), Dimetilsülfoksit (%99,5, Merck), etanol (%99, Merck), TLC alüminyum tabanlı silika plakalar (Merck, Kieselgel 60 F 254) kullanıldı. Tüm kimyasallar saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

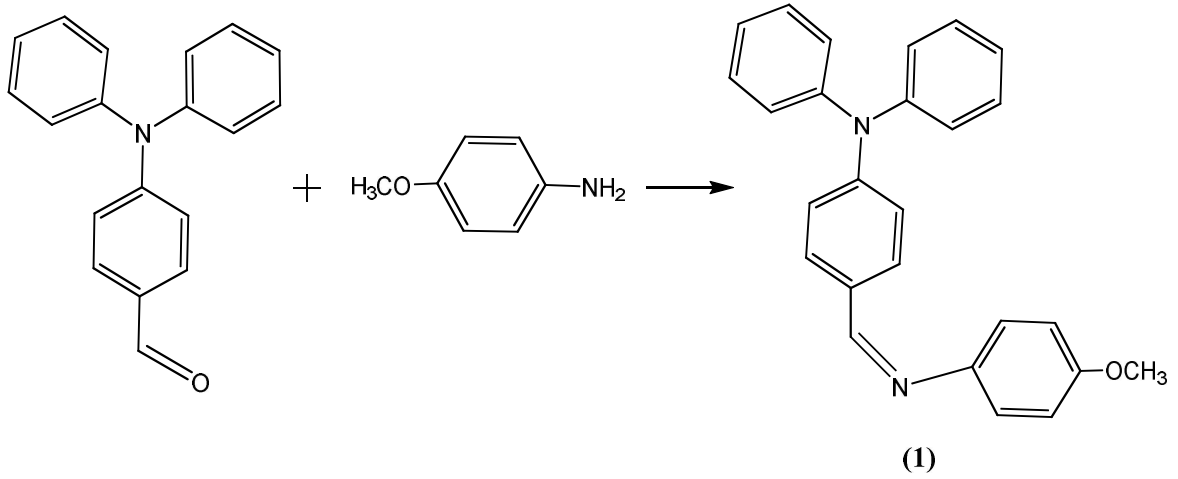
Bileşiklerin FT-IR spektrumları, ATR örnekleme aparatı ile donatılmış bir PerkinElmer Frontier FT-IR / FIR / MIR cihazı kullanılarak 4000 cm^{-1} ila 500 cm^{-1} arasında kaydedilmiştir. NMR spektrumları Agilent 600 MHz and 150 MHz Premium COMPACT NMR Magnet cihazı ile kaydedildi. Floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301PC Spektrofotometre cihazı ile alındı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

4-((4-Metoksifenilimino)metil)-N,N-difenilbenzenamin Sentezi (Bileşik 1)

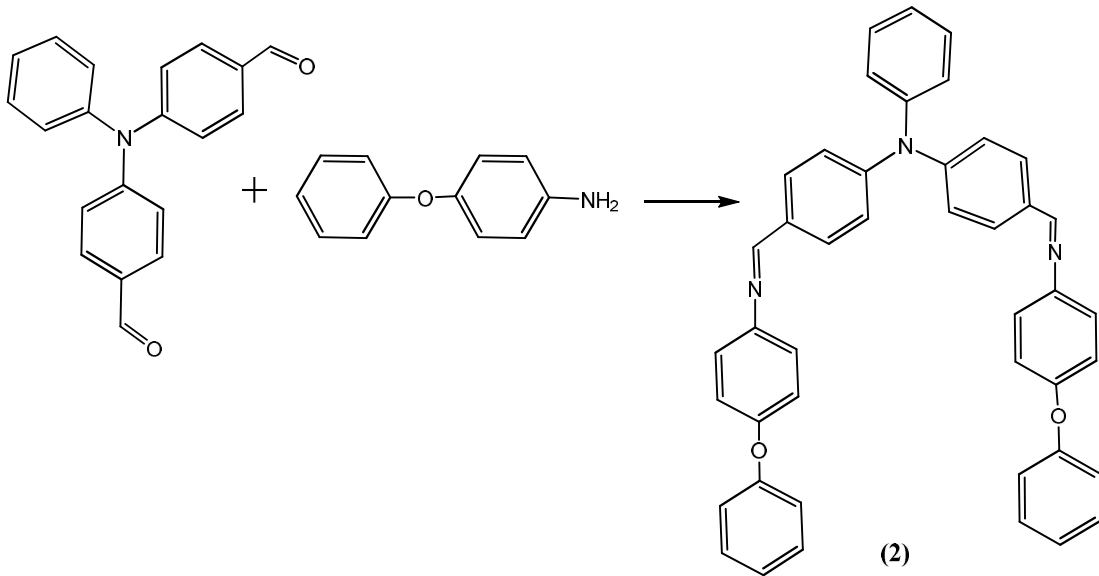
4-(Difenilamino)benzaldehitin (0.1 g , $6.71 \times 10^{-4}\text{ mol}$) 30 mL etanoldeki çözeltisi tek ağızlı bir balona konularak üzerine 4-metoksianilinin (0.0451 g , 3.67×10^{-4}) 20 mL etanoldeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca geri soğutu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi. İnce tabakada çıkış maddelerinin görülmemesi üzerine reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ürün süzülerek çözeltiden ayrıldı ve havada kurutuldu.



Şekil 8. Bileşik 1' in sentezi

4-((4-Fenoksifenilimino)metil)-N-(4-((4-fenoksimetilimino)metil)fenil)-N-fenilbenzamin Sentezi (Bileşik 2)

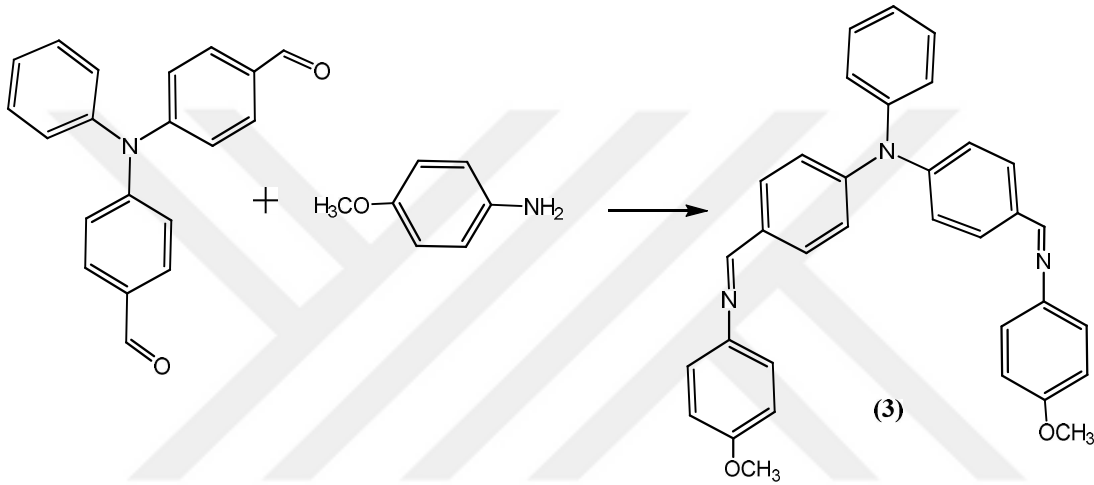
Tek ağızlı bir balona 4,4'-diformiltrifenilaminin (0,05 g, $1,6 \times 10^{-4}$ mol) 30 mL etanoldeki çözeltisi konuldu ve üzerine 4-fenoksianilin (0,0615 g, $3,2 \times 10^{-4}$ mol) 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. İnce tabakada çıkış maddelerinin görülmemesi üzerine reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ürün süzülerek çözülden ayrıldı ve havada kurutuldu.



Şekil 9. Bileşik 2' nin sentezi

4-((4-Metoksifenilimino)metil)-N-(4-((4-metoksifenilimino)metil)fenil)-N-fenilbenzenamin Sentezi (Bileşik 3)

Tek ağızlı bir balona 4,4'-diformiltrifenilaminin (0,05 g, $1,6 \times 10^{-4}$ mol) 30 mL etanoldeki çözeltisi konularak üzerine 4-metoksianilin (0,0409 g, $3,2 \times 10^{-4}$ mol) 20 mL etanol'deki çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. İnce tabakada çıkış maddelerinin görülmemesi üzerine reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ürün süzülerek çözülden ayrıldı ve havada kurutuldu.



Şekil 10. Bileşik 3' ün sentezi

3.2.2. İyon Sensörü Çalışmaları

Farklı metal tuzlarının sudaki stok çözeltilerinin derişimleri 1mM olacak şekilde ve sentezlenen reseptör bileşiklerin DMSO'daki çözeltilerinin derişimleri 1mM olacak şekilde stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra reseptör bileşikleri 1, 2 ve 3'ün çözeltilerinden 2'şer mL ve her bir metalin çözeltilerinden'de 2 mL alınarak spektrofotometrenin küvetine konulduktan sonra floresans ölçümleri yapıldı.

Reseptör ve ölçülen metal iyonunun bulunduğu ortama diğer metal katyonları ilave edilerek diğer metal iyonları ile rekabet ve girişimi incelendi.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

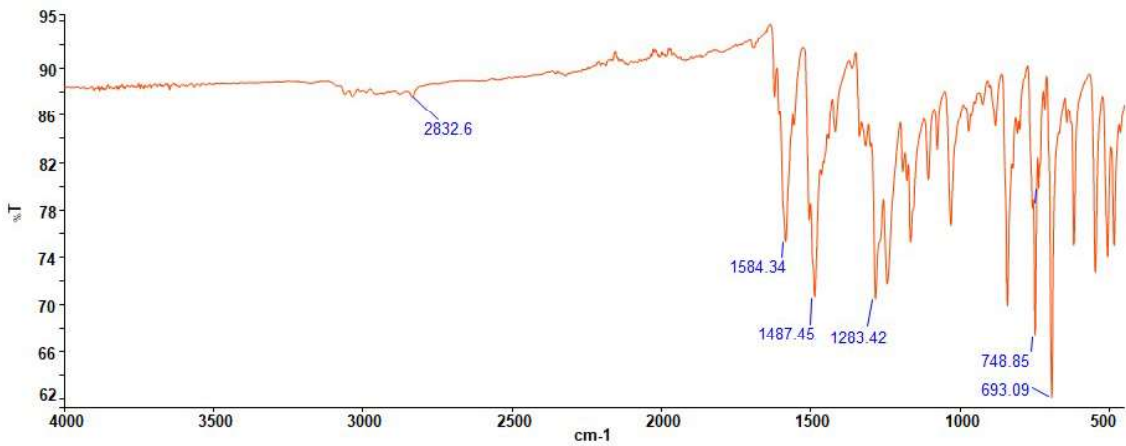
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları

4.1.1. FT-IR Spektroskopisi

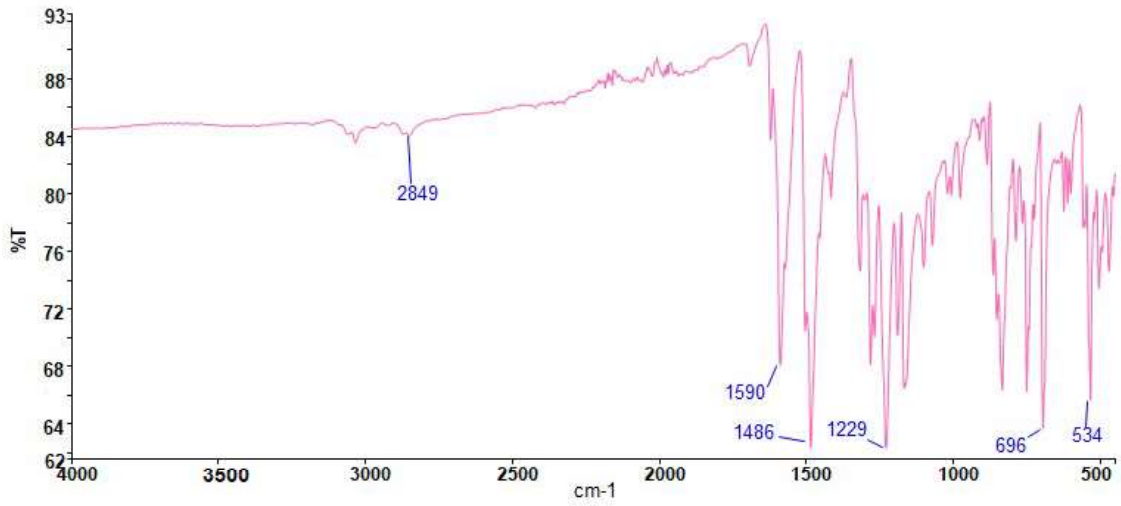
Bileşik 1'in IR spektrumunda 1584 cm^{-1} 'deki keskin pik, Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N gerilme titreşiminin varlığını gösterir. Yine 3031 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H, 2832 cm^{-1} deki pik alifatik C-H, 1487 cm^{-1} 'deki pik C=C ve 1283 cm^{-1} de gözlenen pikler C-O-C eterik gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşik 2'nin IR spektrumunda 1590 cm^{-1} 'deki keskin pik, Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N gerilme titreşiminin varlığına gösterir. Yine aromatik C-H pik 3035 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} C=C ve 1283 cm^{-1} ' deki pikler C-O-C eterik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

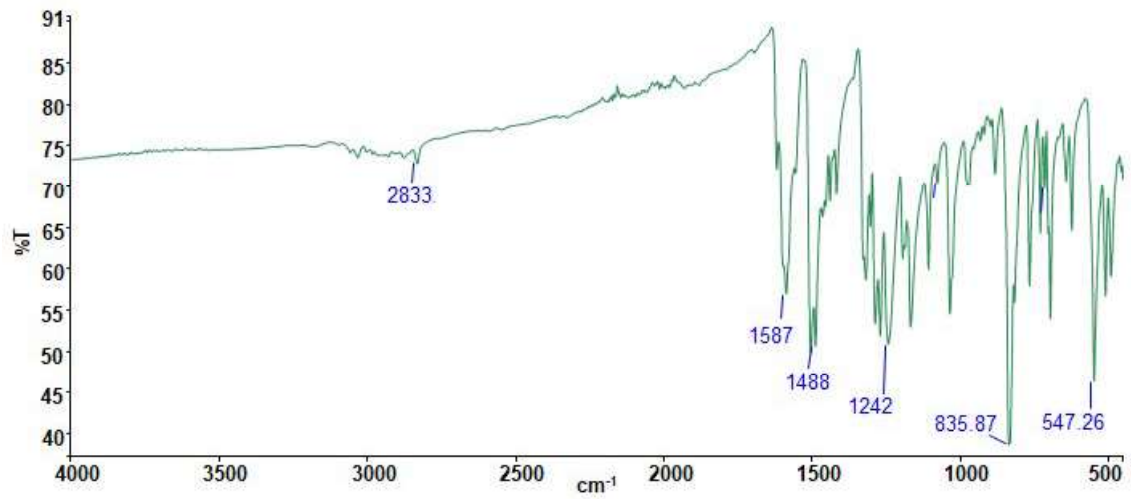
Bileşik 3'ün IR spektrumunda 1587 cm^{-1} 'deki keskin pik, Schiff bazı oluşumunu gösteren C=N gerilme titreşiminin varlığını gösterir. Yine 3062 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C-H, 1488 cm^{-1} C=C ve 1242 cm^{-1} de gözlenen pikler C-O-C eterik gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 11. Bileşik 1'in FT-IR spektrumu.



Şekil 12. Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 13. Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu.

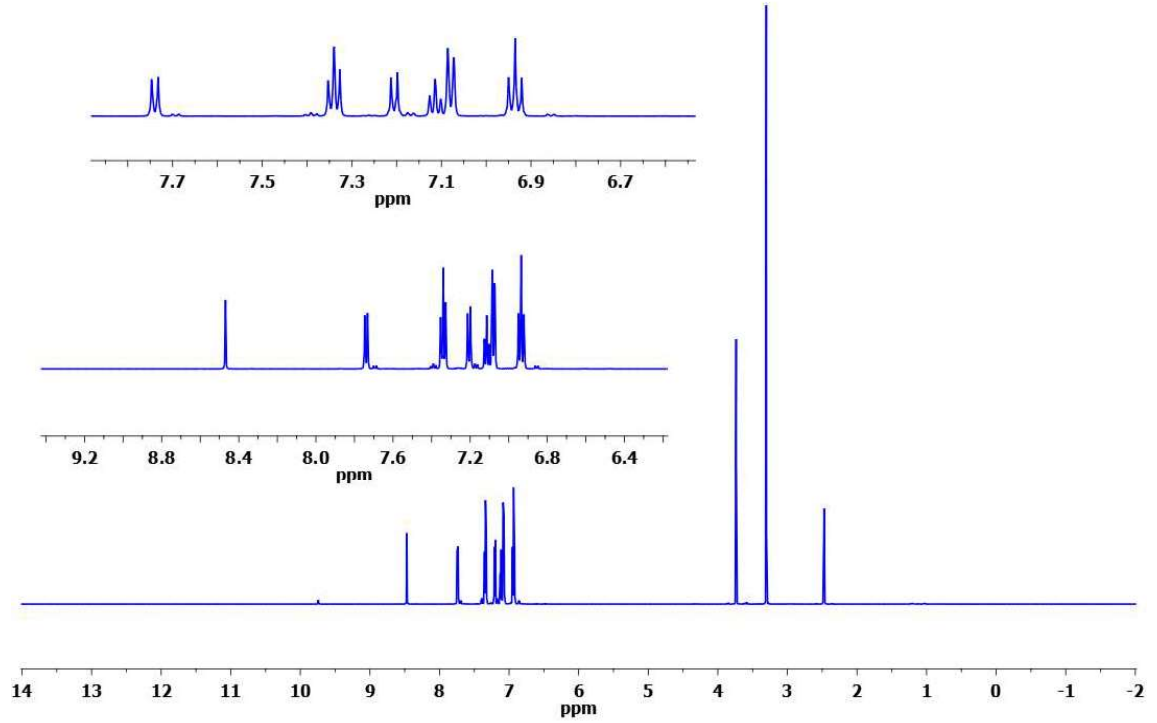
Tablo 1.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri

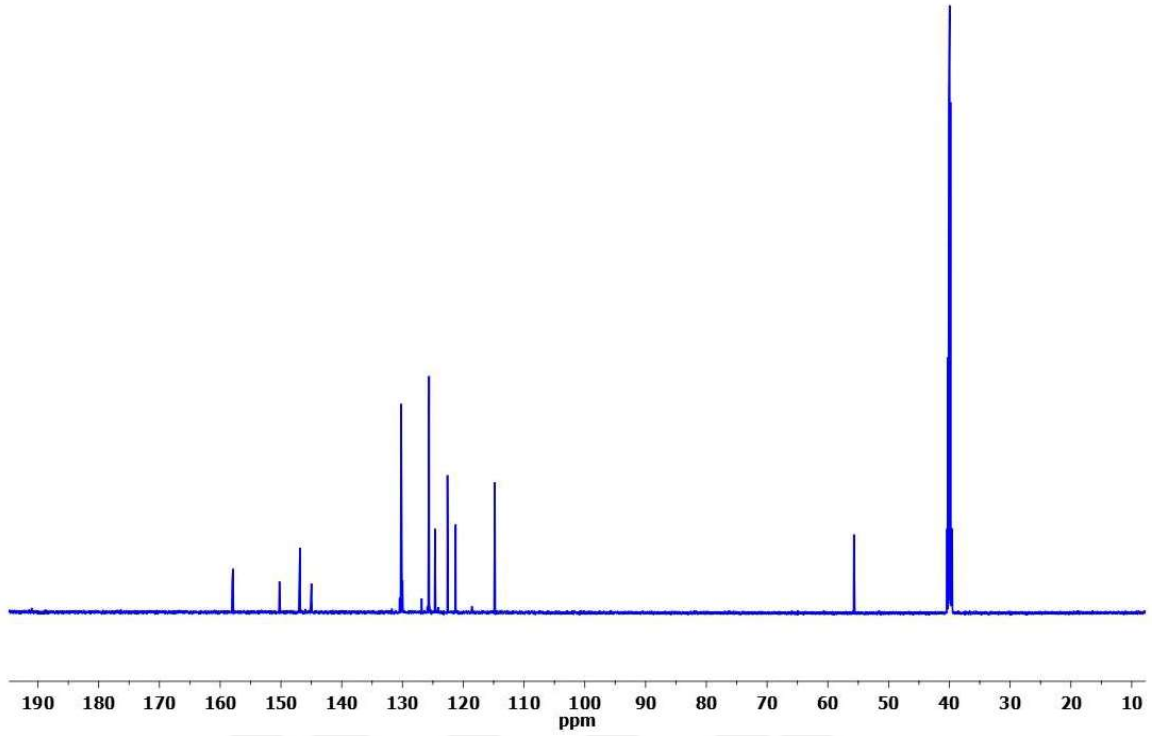
Bileşik	(Aromatik C-H)	(Alifatik C-H)	(C=N)	(C=C)	(C-N)
1	3031 cm ⁻¹	2832 cm ⁻¹	1584 cm ⁻¹	1487 cm ⁻¹	1283 cm ⁻¹
2	3035 cm ⁻¹	-	1590 cm ⁻¹	1486 cm ⁻¹	1229 cm ⁻¹
3	3062 cm ⁻¹	2833 cm ⁻¹	1587 cm ⁻¹	1488 cm ⁻¹	1242 cm ⁻¹

4.1.2. NMR Spektroskopisi

Bileşik 1' e ait ^1H -NMR spektrumunda karakteristik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonuna ait pik 8.47 ppm' de gözlemlenirken, $-\text{OCH}_3$ grubuna ait tekli pik 3.73 ppm' de gözlemlendi. Aromatik protonlara ait çoklu pikler ise 7.74-6.93 ppm aralığında gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumunun yanı sıra ^{13}C -NMR spektrumu ile de Schiff bazının oluşumu doğrulandı. ^{13}C -NMR spektrumunda $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait pik $\delta = 165.55$ ppm' de gözlemlenirken, 56,74-138,38 ppm aralığında gözlenen 14 adet pikin önerilen yapı ile uyumlu olduğu belirlendi.

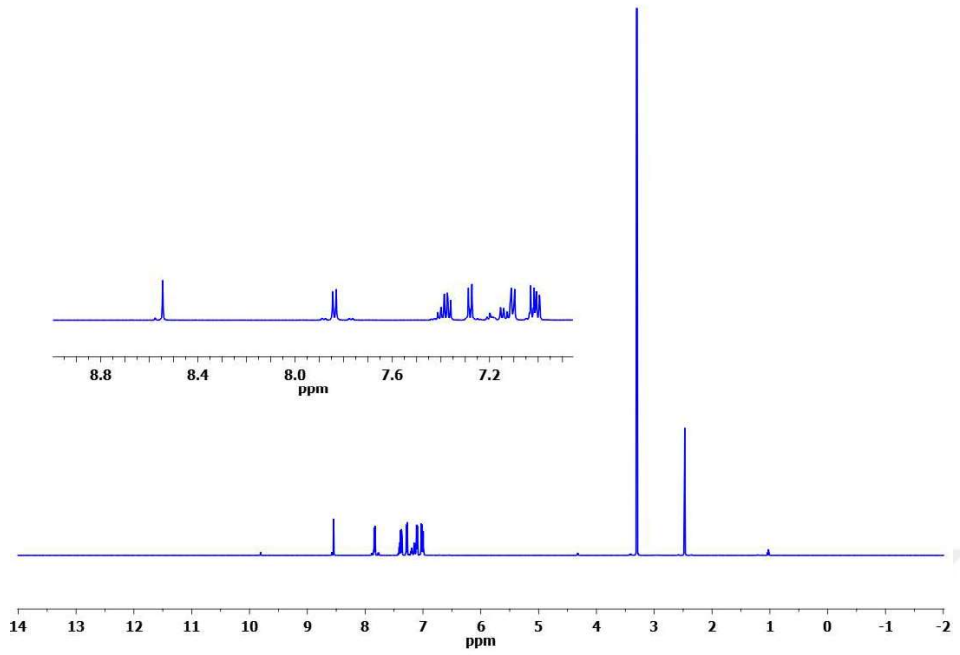


Şekil 14. Bileşik 1'in ^1H -NMR spektrumu

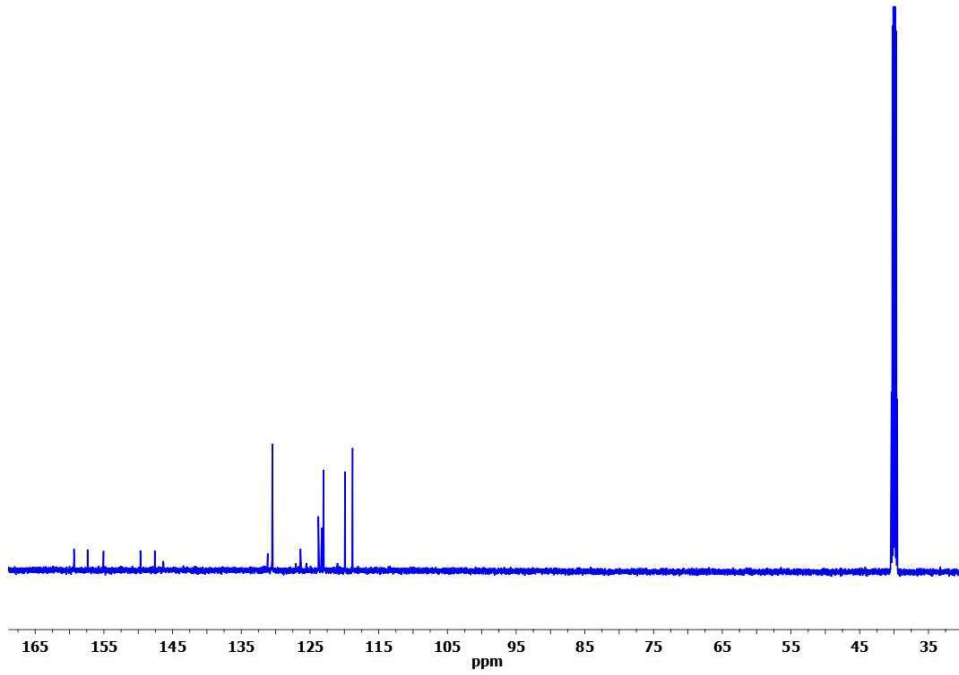


Şekil 15. Bileşik 1'in ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumunda karakteristik imin (H-C=N) protonuna ait pik 8.54 ppm' de gözlemlenirken, aromatik protonlara ait çoklu pikler ise 7.84-7.0 ppm aralığında gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumunun yanı sıra ^{13}C -NMR spektrumu ile de Schiff bazının oluşumu doğrulandı. ^{13}C -NMR spektrumunda C=N grubuna ait pik $\delta = 165.55$ ppm' de gözlemlenirken, 56,74-138,38 ppm aralığında gözlenen 17 adet pik in önerilen yapı ile uyumlu olduğu belirlendi.



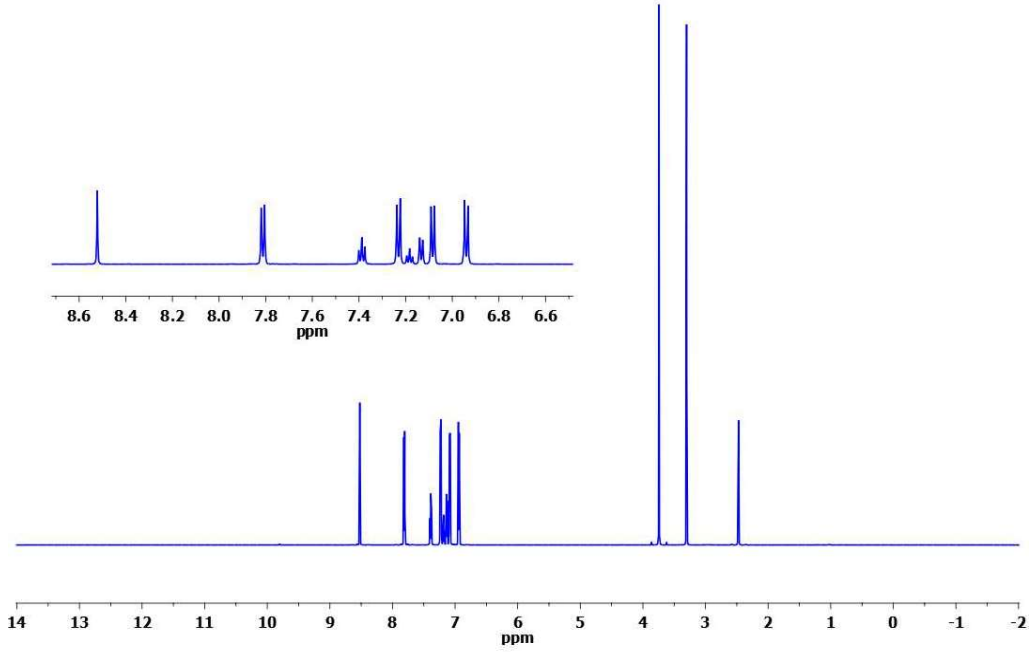
Şekil 16. Bileşik 2'nin ^1H -NMR spektrumu



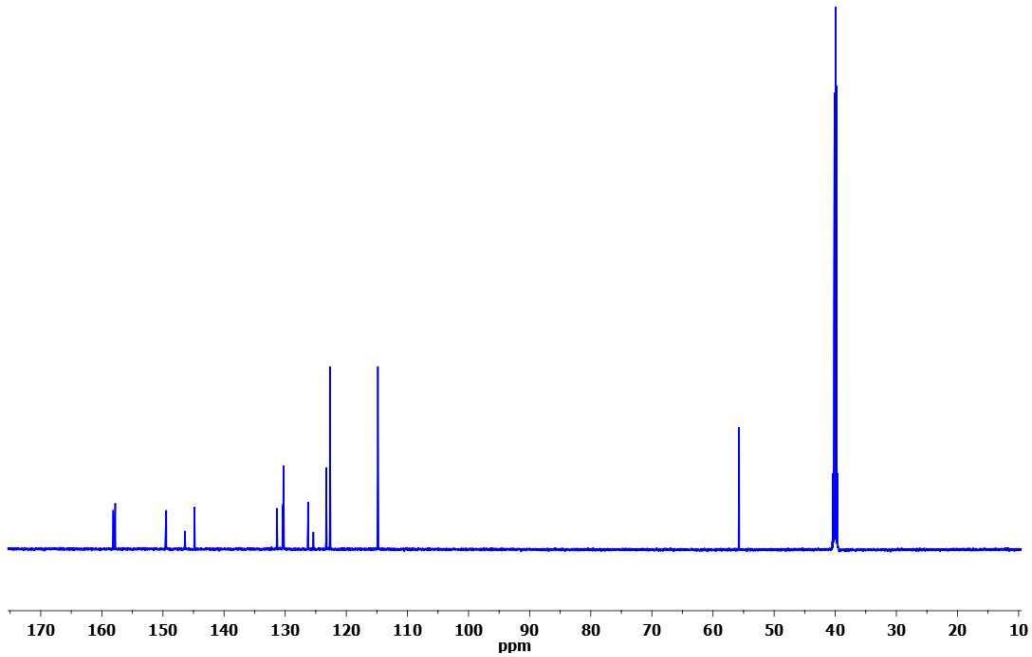
Şekil 17. Bileşik 2'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumunda karakteristik imin ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) protonuna ait pik 8.52 ppm' de gözlemlenirken, $-\text{OCH}_3$ grubuna ait tekli pik 2.47 ppm' de gözlemlendi. Aromatik protonlara ait çoklu pikler ise 7.8-6.93 ppm aralığında gözlemlendi. ^1H -NMR

spektrumunun yanı sıra ^{13}C -NMR spektrumu ile de Schiff bazının oluşumu doğrulandı. ^{13}C -NMR spektrumunda C=N grubuna ait pik $\delta = 165.55$ ppm' de gözlemlenirken, 56,74-138,38 ppm aralığında gözlenen 13 adet pikin önerilen yapı ile uyumlu olduğu belirlendi.



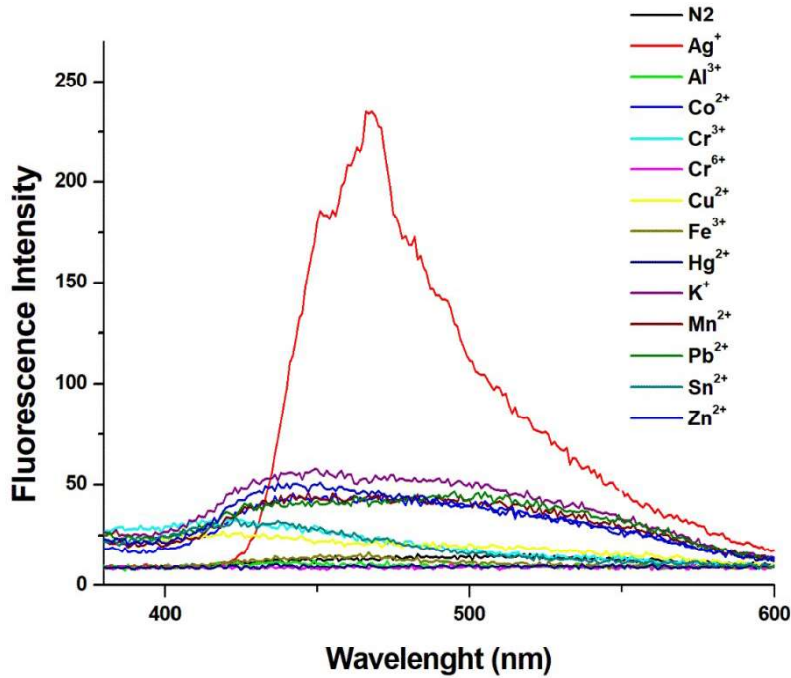
Şekil 18. Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu



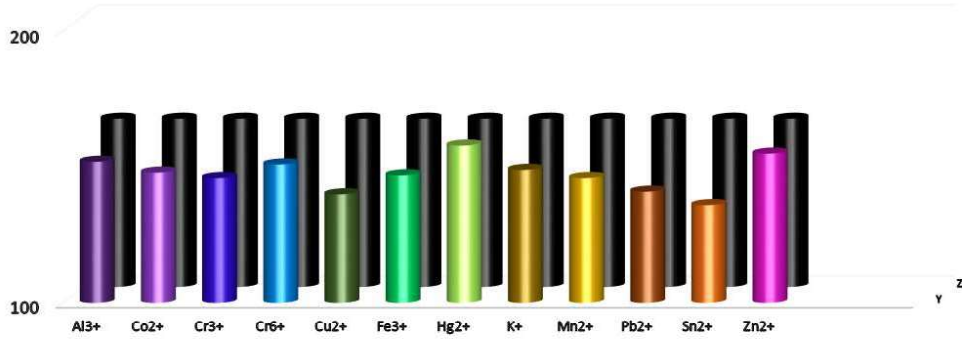
Şekil 19. Bileşik 3'ün ^{13}C -NMR spektrumu

4.2. Floresans Çalışmaları

Yapısı doğrulanan bileşiklerin çeşitli metal iyonlarına karşı floresans algılama seçiciliği DMSO: H₂O (v/v, 1:1) ortamında araştırıldı. İlk olarak sentezlenen her bileşiğin floresans yoğunluğu belirlendi, tüm bileşiklerin floresans yoğunluğu C=N izomerizasyonu ve uyarılmış durum molekül içi proton transferi nedeniyle düşük gözlemlendi ($\lambda_{ex}=320$ nm). Daha sonra çeşitli metal katyonları ilave edilerek floresans yoğunlukları incelendi. Bileşik 2 ve 3' e metal çözeltilerinin ilavesi ile floresans yoğunluklarında herhangi bir değişim gözlemlenmedi. Ancak bileşik 1' e Ag⁺ ilavesinden sonra floresans yoğunluğunun 11 kat arttığı belirlendi (Şekil 20). Diğer metal katyonlarının ilavesi ile dikkate değer bir değişim gözlemlenmedi. Ag⁺ iyonu ile birlikte diğer rekabetçi metal katyonları da bileşik 1 çözeltisine ilave edilerek, diğer metal iyonlarının girişim etkisi kontrol edildi. Şekil 21' de görüldüğü gibi, diğer metal katyonlar ile Ag⁺ iyonunun aynı ortamda bulunmasının Ag⁺'nin seçiciliğine dikkate değer ölçüde etkisi olmadığı belirlendi.



Şekil 20. Bileşik 1'in serbest halde ve metal iyonları eklendikten sonra vermiş olduğu floresans spektrumları, DMSO/ H₂O (1:1, v:v, $\lambda_{ex}=320$ nm, slit aralığı= 5 nm).



Şekil 21. Çeşitli metal iyonlarının varlığında reseptör bileşik 1 ile Ag⁺ iyonunun girişim grafikleri ($\lambda_{ex}=320$ nm, slit aralığı= 5 nm)



BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Trifenilamin temelli yeni Schiffbazları **1**, **2** ve **3**, 4-(difenilamino)benzaldehit, 4,4-diformiltrifenilamin ile 4-fenoksianilin ve 4-metoksianilin'in reaksiyonlarından etanol ortamında sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile incelendi. Spektroskopik sonuçlardan elde edilen bileşiklerin yapılarının hedeflenen bileşiklerin yapıları ile aynı olduğu sonucuna varıldı.

Sentezlenen reseptör **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin ayrı ayrı çeşitli metal iyonlarına karşı sensör yetenekleri floresans spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelendi. Floresans spektroskopisi sonuçlarına göre reseptör bileşik **1** Ag⁺ iyonuna karşı sensör özelliği gösterirken, diğer reseptör bileşikler **2** ve **3**'ün göstermediği belirlendi. Reseptör bileşikler **2** ve **3**'ün Ag⁺ iyonunda dâhil olmak üzere çalışılan diğer iyonların hepsine benzer tepki göstermişlerdir.

Bileşiklerin molekül yapıları dikkate alındığında, Bileşik **2**'nin ayrıldığı, fakat bileşik **2** ile bileşik **3**'ün daha benzer yapılar olduğu görülmektedir. Bileşik **1** de bir imin grubu var iken bileşik **3** de ikinci bir aynı imin grubu bulunmaktadır. İkinci bir imin grubunun olması bileşiğin Ag⁺ iyonuna karşı sensör özelliğini kaybetmesine neden olmuştur.

Tabiki burada asıl olan bileşik **1**'in çalışılan metal iyonları arasında sürpriz bir şekilde sadece Ag⁺ iyonuna karşı seçicilik özelliği göstermesidir. Bilindiği üzere ağır metal iyonlarının tanınması için birçok reseptör ve floresan sensörler için stratejiler geliştirilmektedir. Bir çalışmada (Deems vd., 2020) bir dizi metal iyonu Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ve Ag⁺'nin kumarin floroforu bağlanmasının floresan tepkileri incelenmiştir. Bu çalışmada test edilen daha ağır ve daha büyük metal iyonları için, floresans yoğunluklarının florofor ile π kontakları oluşturma yeteneği ile uyumlu olduğu bulunmuş ve söndürme sırası, Cd²⁺ < Pb²⁺ < Hg²⁺ < Ag⁺ şeklinde bulunmuştur. Bu sıralamaya göre Cd²⁺ güçlü bir floresans etkisi gösterirken, Ag⁺ floresansın tamamen sönmesine neden olmuştur. Kumarin floroforu zayıf bir π kontaktörü olduğundan, sadece Ag⁺'nin floresanı söndürdüğü ifade edilmiştir.

Floresansın söndürülmesi, metal iyonu ile sensörün floroforu arasında kompleksleşme ile π kontakları (etkileşimleri) oluşturma yeteneği ile ilgilidir. Bizim

çalışmamızda sentezlediğimiz reseptör **1** bileşiği ise yukarıda verilen çalışma sonucunun, tam aksi yönünde bir etki göstererek, sadece Ag^+ iyonu floresansı güçlendirirken diğer iyonlar zayıflatmıştır. Buradan bizim çalışmamızda sentezlediğimiz reseptör **1** bileşiğinin Ag^+ iyonu ile arasında çok kuvvetli π etkileşimi oluşturduğu sonucunu çıkarabiliriz. Buna neden ise trifenilamin halkalarının çok kuvvetli π delokalizasyonu sonucu Ag^+ iyonu ile etkileşime girmesidir. Bileşik **2** ve **3** deki floroforların Ag^+ iyonunu seçmemesinin nedeni olarak bu bileşiklerde yapıya fazladan giren imin gruplarının trifenilamin halkasındaki çok kuvvetli π delokalizasyonunu engellediği, hatta elektronları imin grublarına doğru çekilmesine neden olduğundan kaynaklandığı söylenebilir.

Ayrıca çalışılan diğer metal iyonlarının bulunduğu ortamda da reseptör bileşik **1**'in Ag^+ iyonuna karşı seçici davrandığı ve diğer iyonların girişim yapmadığı gözlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerden elde edilen veriler, koordinasyon kimyasına, organik kimyaya, spektroskopiye ve yeni sensör bileşiklerin tasarlanmasına katkı sunacaktır.

KAYNAKÇA

- Abuamer, K.M., Maihub, A.A., El-Ajaily, M.M., Etorki, A.M., Abou-Krishna, M.M., Almagani, M.A. (2014). "The Role of Aromatic Schiff Bases in the Dyes Techniques". International Journal of Organic Chemistry, 04(01), 7-15.
- Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K. (2004). "Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid". Corrosion Science, 46(3), s. 633-651.
- Alvero, A.B., Chen, W., Sartorelli, .C., Schwartz, P., Rutherford, T., & Mor, G. (2006). "Triapine (3-amino- 2-carboxaldehyde thiosemizarbazone) Induces Apoptosis in Ovarian Cancer Cells". Journal of the Society Gynecology Investigation, 13, s. 145-152.
- Başıoğlu, A. (2014). Azaflavanon -3-ol Bileşiği ile Yeni Bir Spektroflorimetrik Demir Tayini Metodunun Geliştirilmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Trabzon
- Bhagat, S., Sharma, N. ve Chundawat, T. S., Synthesis of some salicylaldehyde-based schiff bases in aqueous media, Journal of Chemistry, (2013), Article ID 909217.
- Birbiçer, N. (1998). Suda çözünebilir boyar maddelerin metal komplekslerinin sentezi ve boyar madde özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Adana.
- Çınar, Z. (1994). Kuantum Kimyası (210). İstanbul: Çağlayan Kitap Evi.
- Deemsa , J.C., Reibenspiesb, J.H., Leea, H.S., Hancock, R.D. (2020). "Strategies for a fluorescent sensor with receptor and fluorophore designed for the recognition of heavy metal ions" Inorganica Chimica Acta, 499 (2020) 11918.
- Değirmencioğlu, S.M. (2010). Bazı Schiff Bazlarının Antibakteryal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.

- De Silva, A.P., Gunaratne, H.Q.N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A.J.M., Rademacher, J.T. ve Rice, T.E. (1997). *Chemosensors for Ion Molecule Recognition* (147). New York: Kluwer Academic Publishers.
- Eman, T.S. (2016). "Preparation and Characterization of new Schiff base Derived from Pyridine and its metal complexes". *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, 3 (4), s. 118-123.
- Erdik, E. (1987). *Denel Organik Kimya*. Ankara: Ankara Üniversitesi Yayınları.
- Eryılmaz, S., Gül, M., İnkaya, E., İdil, Ö. VE Özdemir, N. (2016). "Synthesis, crystal structure analysis, spectral characterization, quantum chemical calculations, antioxidant and antimicrobial activity of 3-(4-chlorophenyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanobenzo (d) isoxazole". *Journal of Molecular Structure*, 1122, s. 219-233.
- Evano, G., Blanchard, N. and Toumi, M. (2008). "Copper-mediated coupling reactions and their applications in natural products and designed biomolecules synthesis". *Chemical reviews*, 108(8), s. 3054-3131.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. (1990). *Organik Kimya* (16-192.7). Güneş Kitabevi.
- Goldberg, I. and Nimerovsky, M. (1907). "ber Triphenylamin Und Triphenylamin-Carbonsaure". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40: 2448-2452.
- Gondia, N., Sharma, S. (2019). "Comparative optical studies of naphthalene based Schiff base complexes for colour tunable application". *Materials Chemistry and Physics*, 224, 314-319.
- Graham Solomons, T. ve Fryhle, C. (2002). *Organik Kimya* (Birinci Baskı). İstanbul: Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y.).
- Graham Solomons, T.W., Fryle, C.B., Snyder, S.A. (2016). *Organik Kimya* (1. Baskı, 741-742). İstanbul: Literatür (Uyanık, C.)
- Gündüz, T. (2002). *İnstrümental Analiz* (Altıncı Baskı, 1357). Ankara: Gazi Kitap Evi Tic. Ltd. Şti.

- Hadjoudis, E., Moustakali, M.I., and Xexakis, J. (1979). "Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines". *Srael J.Chem*, 21. S. 202-207.
- Hartwig, J.F. (1998). "Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: Scope and mechanism". *Angewandte Chemie International Edition*, 37(15), s. 2046-2067.
- Hindson, J.C., Ulgut, B., Friend, R.H., Greenham, N.C., Norder, B., Kotlewski, A., Dingemans, Dingeman, T.J. (2009). "Aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications". *J. Mater.Chem*, 20, s.937-944.
- Holla, BS., Veerendra, B., Shivnanda, M.K., and Poojary, B. (2003). "Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles". *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38;759
- İskender, A. (2010). 4-METİL Fenol Esaslı Polidentat Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Alkan Oksidasyonu, Elektokimyasal ve Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.
- İskender, A. (2010). 4-METİL Fenol Esaslı Polidentat Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Alkan Oksidasyonu, Elektokimyasal ve Mikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen B ilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Kamboj, M., Shayoraj., Mohan, B., Saini, M., Virender., Kumar, A. (2022). "Colorimetric and fluorescent Schiff base sensors for trace detection of pollutants and biologically significant cations: A review (2010-2021)". *Microchemical Journal*, 181. (<https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107798>).
- Kang, J.H., Chae, J.B., Kim, C. (2018). "A multi-functional chemosensor for highly selective ratiometric fluorescent detection of silver(I) ion and dual turn-on fluorescent and colorimetric detection of sulfide". *Royal Society Open Science*. (<https://doi.org/10.1098/rsos.180293>).

- Karaca E. Ö., “Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, *Politeknik Dergisi*, 21(1): 245-249, (2018).
- Karuppusamy, P., Sarveswari, S. (2021). “Bis-Thiophene based colorimetric chemosensor for selective recognition of silver in semi-aqueous medium”. *Inorganic Chemistry Communications*, 131. (<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108789>).
- Kaştas, Ç.A., Kaştas, G., Güder, A., Gür, M., Muğlu, H.ve Büyükgüngör, O. (2017). “Investigation of two o-hydroxy Schiff bases in terms of prototropy and radical scavenging activity”. *Journal of Molecular Structure*, 1130, s. 623-632.
- Kaştas, G.ve Kaştas, Ç.A. (2019). “Scrutinizing the two new o-hydroxy Schiff bases from the point of tautomeric behavior and non-covalent interactions (H-bond, Br...Br, $\pi\cdots\pi$ and CH... π) in their supramolecular architectures”. *Journal of Molecular Structure*, 1184, s. 427-434
- Kaya, İ., Erdener, D., Kolcu, F. (2020). “A Schiff base based on triphenylamine and thiophene moieties as a fluorescent sensor for Cr(III) ions: Synthesis, characterization and fluorescent applications”. *Inorganica Chimica Acta*, 509 . (<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119676>).
- Kılıç, N. (2012). Trietilamin Türevlerinin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Lakowicz, J.R. (2007). *Principles of Fluorescence Spektroskopy* (980). Springer Science-Business Media.
- Li, J., Zhang, S.Z., Guo, G., Jia, H.R., Güneş, Y.X. (2021). “ A high selective “turn-on fluorescent chemosensor for detection of Zn²⁺ in aqueous media”. *Chemical Papers*, 75, s. 4697-4706.
- Li, T.R., Yan, M.H., Yang, Z.Y., An, J.M. (2013). “A novel off-on fluorescence chemosensor for Ca²⁺ based on Rhodamine-Coumarin Schiff base derivative”. *Journal of Luminescence*, 139, s. 79-83. (<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.019>).

- Lintang, H.O., Wahyuningsih, T.D., Purwono, B., Yuliati, L., Kurniawan, Y.S., Priyanga, K.T.A. (2021). "Novel luminescent Schiff's base derivative with an azo moiety for ultraselective and sensitive chemosensor of Fe³⁺ ions. *Luminescence*, 36(5), s. 1239-1248. (<https://doi.org/10.1002/bio.4049>).
- Menati, S., Koolivand, M., Azadbaht, R. (2021). "Salicylimine-based fluorescent chemosensor for magnesium ions in aqueous solution". *Inorganica Chimica Acta*, 514. (<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120021>).
- McDonagh, C., Burke, C.S., and MacCraith, B.D. (2008). "Optical chemical sensors". *Chemical reviews*, 108(2), s. 400-422.
- Merz, V. and Weith, W. (1873). "Vermischte Mittheilungen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6(2), 1511-1520.
- Nath, M., Saini, P.K. (2011). "Chemistry and Applications of Organotin (IV) Complexes of Schiff Bases". *Chem Inform*, 40, s. 7077-7121.
- Niederhoffer, E.C., Timmons, J.H., Martel, A.G. (1984). *Chem. Rev*, 84-137.
- Nur Köstekçi, H. (2017). Yeni Sentezlenen Bazı Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Floresans Özellikleri İncelenerek Sularda Metal Analizinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Özbülbül, A. (2006). Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü. Adana.
- Öztürk, N.S. (1998). Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Doktora Tezi. İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Patai, S. (1970). *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. pp. 238-247.
- Pfeifer. (1932). Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Ann. Chem.* 492, 81-127.

- Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. And Thielert, H. (1937). “Innere Komplexalze der Aldimun und Azzoreihe”. 149, 217-296.
- Sahoo, S.K., Tharakeswar, Y., Kumar, S.A., Kumar, R.S., Raju, V. (2019). “Development of highly selective chemosensor for chromium(III) estimation in aqueous environment”. *Inorganic Chemistry Communications*, 101, s. 74-80. (<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.011>).
- Sarapuu, A. and Vaik, K. (2003). “Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinonemodified glassy carbon electrodes in alkaline solution *J. Electroanal. Chem.*, 541, s. 23-29.
- Savalia, R.V., Patel, A.P., Trivedi, P.T., Gohel, H.R., & Khetani, D.B. (2013). “Economic Synthesis of Schiff Base of Salicylaldehyde by Microwave Irradiation”. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3, s. 97-99.
- Reddy, P.R., Shilpa, A., Raju, N., Raghavaiah, P. (2011). “Synthesis, structure, DNA binding and cleavage properties of ternary amino acid Schiff base-phen/bipy Cu (II) complexes”. *J Inorg Biochem*, 105: 1603-1612.
- Schiff, H. (1869). “Untersuchungen Uber Salicin Derivate”. *Eur. J. Org. Chem.*, 150, s. 193-200.
- Sekar, N. (2016). “Aggregation induced wmissive carbazolbased push pull NLOphores: Synthesis, photophysical properties and DFT studies”. *Dyes and Pigments*, 124, s. 82-92.
- Shanty, A.A., Philip, J.E., Sneha, E.J., Kurup, M.R., Balachandran, S., Mohanan, P.V. (2017). “Synthesis, characterization and biological studies of Schiff bases derived from heterocyclic moiety”. *Bioorganic Chemistry*, 70, s.67-73.
- Sicard, L., Navarathne, D., Skalski, T., Skene, W.G. (2013). “On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices”. *Adv. Funct. Mater*, 23, s. 3549-3559.

- Scovill, JP. Klayman, DL. Franchino, CF. (1982). "2-Acetylpyridine thiosemicarbazones 4.complexes with transition-metals as antimalarial and antileukemic agents". J. Med. Chem, 25,10, 1261-4.
- Singh, DP., Rana, VB. (1986). "Dinuclear trivalent chromium, manganese, iron and cobalt complexes bridges by aromatic diamines". Transition Met. Chem, 11, 1, 23-6.
- Skoog, D. A., Holler, F.J. ve Nieman, T. A. (1998). Moleküler Lüminesans Spektroskopisi. Enstrümental Analiz İlkeleri (1. Baskı, böl.15, ss.356-371). Ankara, Türkiye: Bilim Yayıncılık.
- Sunita, M., Padmaja, M., Anupama, B., Kumari, C.G. (2012). "Synthesis Characterization, DNA Binding and Cleavage Studies of Mixed-Ligand Cu(II) Complexes of 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine". Journal of Fluorescence, 22(3), s. 1003-1012.
- Tabassum, S., Arjmand, F., Alsalmeh, A., Khani R.A., Zehra, S., Kouser, R. (2021). "Turn-on" benzophenone based fluorescence and colorimetric sensor for the selective detection of Fe²⁺ in aqueous media: Validation of sensing mechanism by spectroscopic and computational studies. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 247. (<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119156>).
- Tarı, G.Ö., Ceylan, Ü., Ađar, E. ve Eseci, H. (2016). "Crystal structure, spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of 5-(diethylamino)-2-((3-nitrophenylimino) methyl) phenol". Journal of Molecular Structure, 1126, s. 83-93.
- Trafder, MTH., Miah, MAL. (1986). Novel peroxo complexes of zirconium containing organic-ligands". Inorg. Chem, 25, 13, 2265-8.
- Turro, N.J. (1978). Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cummings Publishing Company (286 s). New York.
- Uçan, S. Y. (2002). "Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi". Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8 (1), s. 621-629.
- Uyar, T. (1998). Organik Tepkimeler. Ankara: Okan Yayıncılık.

- Ummer, M.R., Dharmasivam, M., Azees, K.H., Rakesh, P.N., Mukesh, D., Aziz, K.R. (2016). "New pyridazinbased binuclear nichel (II), copper (II) and zinc (II) complexes as prospective anticancer agents". *New Journal of Chemistry*, 40, s. 2451-2465.
- Vanlı, E. (2017). *Dipikolilamin Grubu Taşıyan Floresans Schiff Bazlarının İyon Sensörü Özellikleri ve Cu(II) iyonunun Spektroflorometrik Tayini*. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- West DX, Pannell LK. (1989). "Transition-metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetrypyridine N-oxide 2. The N-4dimethyl derivate". *Transition Met. Chem*, 14, 6, 457-62
- Wolfbeis, O.S. (1991). *Fiber optic chemical sensors and biosensors (Vol.1)* CRC.
- Wu, A.T., Huang, A.Y., Wan, C.F., Yan, H., Chiou, Y.R. (2020). "A Schiff-based fluorescence sensor for the detection of Cu²⁺ and its application in living cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 390. (<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112326>).
- Xu, K., Yang, H., Li, B., Chang, Y., Yao, K. (2019). "A novel coumarinbased fluorescent sensor for Ca²⁺ and sequential detection of F⁻ and its live cell imaging". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 216, s. 385-394. (<https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.035>).
- Yang, Z. ve Sun, P. (2006). "Compare of three ways of synthesis of simple Schiffbase, Molbank". Article ID M514.
- Yang, Z.Y., Liu, K., Li, T.R., Liu, L.M., Liu, C. (2020). "A simple fluorescent-colorimetric probe for selective switch-on detection of Al³⁺ in ethanol". *Inorganica Chimica Acta*, 502. (<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119327>).
- Yanfang, S., Hulalai, W., Hui, B. (2020). "A coumarin-based turn-on chemosensor for selective detection of Zn(II) and application in live cell imaging". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228. (<https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117746>).

Zhao, L.,Liang, N.,Wu,Y., Yang, X., Pan, W. (2021). “AIE-ESIPT based colorimetric and “off-on-off” fluorescence Schiff base sensor for visual and fluorescent determination of Cu²⁺ in an aqueous media”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 420. (<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113506>).

