



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SCHIFF BAZI VE SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KUANTUM
KİMYASAL HESAPLAMALARI VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ
ARAŞTIRILMASI

YASEMİN UÇAR

Şubat 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SCHIFF BAZI VE SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KUANTUM
KİMYASAL HESAPLAMALARI VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ
ARAŞTIRILMASI

YASEMİN UÇAR

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Emel BAYOL

Şubat 2019

Yasemin Uçar tarafından Doç. Dr. Emel BAYOL ve Prof. Dr. Fatma Kandemirli danışmanlığında hazırlanan “Schiff Bazı ve Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Elektrokimyasal Davranışının Araştırılması” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Muhsin KARAARSLAN (Aksaray Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Ersen TURAÇ (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Emel BAYOL (Danışman) (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../2019

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yasemin UÇAR



ÖZET

SCHIFF BAZI VE SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARI VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ ARAŞTIRILMASI

UÇAR, Yasemin

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

I. Danışman : Doç. Dr. Emel BAYOL

II. Danışman : Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Şubat 2019, 85 sayfa

Bu çalışmada, N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin Schiff bazı ligandı ve bu ligandın Cd(II), Co(II), Pb(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, SEM, EDX, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA/DTA, UV-Vis, kondüktometrik ölçümler ve floresans çalışmalarıyla belirlenmiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal davranışı LiClO₄ / ACN ortamında platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin 1 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkileri araştırılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian G09W paket programıyla B3LYP metodunda LANL2DZ, DGDZVP ve 6-311G baz setleri kullanılarak yapılmıştır. HOMO-LUMO, ΔE, η, σ, χ, bağ uzunluğu, bağ açısı, mulliken ve natural yükleri hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Schiff bazı metal kompleksi, dönüşümlü voltametre, kuantum kimyasal hesaplama, floresans, molar iletkenlik, FT-IR, SEM, EDX, NMR, TGA/DTA.

SUMMARY

THE INVESTIGATIONS OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF SCHIFF BASES AND METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASES

UCAR, Yasemin

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associated Professor Dr. Emel BAYOL

Co-Supervisor : Professor Dr.Fatma KANDEMİRLİ

February 2019, 85 pages

In this study N,N-bis(salicylidene)-1,2-ethylenediamine Schiff base ligand and Cd(II), Co(II), Pb(II) and Zn(II) complexes of this ligand were synthesized. The structures of ligand and its complexes were determined by FT-IR, SEM, EDX, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA/DTA, UV-Vis, conductometric measurements and fluorescence studies. The electrochemical behavior of the compounds was investigated in the LiClO₄ / ACN medium by the cyclic voltammetry (CV) technique on the platinum electrode surface. The effects of synthesized compounds on corrosion behavior of mild steel in 1 M HCl medium were investigated. Quantum chemical calculations were performed by using Gaussian G09W package program in B3LYP method using LANL2DZ, DGDZVP and 6-311G base sets. HOMO and LUMO, ΔE , η , σ , χ , bond length, bond angle, mulliken and natural charge were calculated.

Keywords: Schiff base metal complex, cyclic voltammogram, quantum chemical calculations, fluorescence, molar conductivity, FT-IR, SEM, EDX, NMR, TGA/DTA.

ÖN SÖZ

Amaç edindiğim bu yolda yanında çalışmaktan onur duyduğum, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, tez çalışmalarım boyunca yönlendirmeleriyle yardımcı olan, karşılaştığım her türlü sıkıntıda çözümler sunan, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş oldukları hoşgörü ve sabırdan dolayı çok değerli ve çok sevdiğim danışman hocalarım, Doç. Dr. Emel Bayol ve Prof. Dr. Fatma Kandemirli'ye, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen Bölümümüz Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ersen Turaç'a, tez çalışmamda floresans spektroskopisi analizinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Orhan Gezici'ye, bilgi birikiminden ve deneyimlerinden yararlandığım değerli arkadaşım Öğretim Görevlisi Esra Klavuz'a, eğitim hayatım ve tez çalışmalarım boyunca sabırla her zaman yanımda olan maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan aileme, bana her zaman güvendikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ÖN SÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xv
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Schiff Bazları.....	2
2.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	4
2.3 Analiz Yöntemleri.....	6
2.3.1 Termal analiz ve uygulama alanları.....	6
2.3.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	6
2.3.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı X ışınları (EDX).....	7
2.3.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	7
2.3.5 Spektroflorimetre.....	7
2.3.6 Dönüşümlü voltametri (CV).....	7
2.3.7 Korozyon.....	9
2.4 Kuantum Kimyasal Hesaplar.....	9
2.4.1 Moleküler modelleme.....	9
2.4.2 Molekül modelleme yöntemleri.....	10
2.4.3 Temel setler.....	14
2.4.4 Gauss view 5.....	17
2.5 Literatür Özeti.....	19
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD.....	26
3.1 Materyal.....	26
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	26

3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	27
3.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler.....	29
3.2 Metod.....	30
3.2.1 N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin sentezi (Salen).....	30
3.2.2 Salen çinko Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenZn).....	30
3.2.3 Salen kurşun Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenPb).....	31
3.2.4 Salen kadmium Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenCd).....	31
3.2.5 Salen kobalt Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenCo).....	31
3.2.6 Elektrokimyasal çalışmalar.....	32
3.2.7 Gaussian bilgisayar paket programı.....	33
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1 Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi.....	34
4.2 Salen ve Metal Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi..	34
4.3 Floresans Spektroskopisi Çalışmalarının Değerlendirilmesi	36
4.4 FT-IR Spektroskopisinin Değerlendirilmesi.....	37
4.5 SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	39
4.6 Termal Analiz Eğrileri.....	40
4.7 Salen ve Metal Komplekslerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	42
4.8 Elektrokimyasal Çalışmalar.....	48
4.9 Salen ve Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	53
4.10 Salen ve Metal Komplekslerinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Hesaplanması.....	54
4.11 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	54
4.12 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	56
4.13 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	57
4.14 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenCo Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	57
4.15 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenPb Metal Kompleksinin	

Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	58
4.16 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	58
4.17 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	58
4.18 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	62
4.19 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	62
4.20 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenCo Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	62
4.21 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenPb Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	63
4.22 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	63
4.23 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	64
4.24 B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	67
4.25 B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	67
4.26 B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi.....	68
4.27 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/6-311G Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	68
4.28 Salen ve Metal Komplekslerinin Teorik ve Deneysel FT-IR Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	70
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	73
KAYNAKLAR.....	74
ÖZ GEÇMİŞ.....	84
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER.....	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Molekül modelleme yöntemi.....	10
Çizelge 2.2.	Atomlar arası etkileşimler.....	11
Çizelge 2.3.	Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler.....	13
Çizelge 4.1.	Salen ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri, erime noktası ve molar iletkenlik değerleri.....	34
Çizelge 4.2.	Salen ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları.....	36
Çizelge 4.3.	Salen ve metal komplekslerinin floresans spektrumları.....	36
Çizelge 4.4.	Salen ve metal komplekslerinin FT-IR verileri.....	37
Çizelge 4.5.	Salen ve metal komplekslerinin ¹ H-NMR spektrum bulguları.....	45
Çizelge 4.6.	Salen ve metal komplekslerinin ¹³ C-NMR spektrum bulguları.....	47
Çizelge 4.7.	Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin impedans, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	52
Çizelge 4.8.	B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri.....	55
Çizelge 4.9.	Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında polarizabilitesi.....	55
Çizelge 4.10.	Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında E _{HOMO} -E _{LUMO} değerleri	56
Çizelge 4.11.	Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında hesaplanan mulliken ve natural yükleri.....	59
Çizelge 4.12.	B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri.....	60
Çizelge 4.13.	Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında E _{HOMO} -E _{LUMO} değerleri.....	61
Çizelge 4.14.	Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında polarizabilitesi.....	61
Çizelge 4.15.	Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında hesaplanan mulliken ve natural yükleri.....	65

Çizelge 4.16. B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri.....	66
Çizelge 4.17. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ değerleri.....	66
Çizelge 4.18. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında polarizabilitesi.....	66
Çizelge 4.19. Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında hesaplanan mulliken ve natural yükleri.....	67
Çizelge 4.20. B3LYP/6-311G metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri.....	68
Çizelge 4.21. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/6-311G metodu gaz fazında $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ değerleri.....	69
Çizelge 4.22. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/6-311G metodu gaz fazında polarizabilitesi.....	70
Çizelge 4.23. Salen ve metal komplekslerinin teorik ve deneysel IR değerlerinin kıyaslanması.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Schiff bazlarının genel yapısı.....	2
Şekil 2.2.	Schiff bazlarının sentez mekanizması.....	2
Şekil 2.3.	Schiff bazı tipleri (a) O-N, (b) O-N-O, (c) O-N-N, (d) S-N-N-S, (e) N-N-N, (f) N-N-N-N, (g) kompartıman, (h) O-N-N-O.....	4
Şekil 2.4.	Dört dişli Salen kompleksi.....	4
Şekil 2.5.	Dört dişli Salen katyonik kompleksi.....	4
Şekil 2.6.	Dört dişli Salen köprülü kompleksi.....	5
Şekil 2.7.	Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler.....	5
Şekil 2.8.	LSV ve CV tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	8
Şekil 2.9.	LSV ve CV’de akımın potansiyel tarama hızı değişimi.....	8
Şekil 2.10.	Sistemi tanımlamada baz seti büyüklüğünün etkisi.....	15
Şekil 2.11.	Bölünmüş valans bant fonksiyonunun yapısı.....	17
Şekil 2.12.	Polarize fonksiyonlar.....	17
Şekil 2.13.	Gaussian paket programları giriş (input) dosyası.....	18
Şekil 3.1.	Etilendiamin.....	26
Şekil 3.2.	Salisilaldehit.....	26
Şekil 3.3.	Salen ve metal komplekslerinin tepkimesi (M: Cd, Co, Pb ve Zn).....	30
Şekil 3.4.	(a) 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde (b) 1×10^{-2} M inhibitör içeren 1 M HCl çözeltilisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri için kullanılan eşdeğer devreler	33
Şekil 4.1.	Salen ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları.....	35
Şekil 4.2.	Salen ve metal komplekslerinin floresans spektroskopisi.....	36
Şekil 4.3.	Salen ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.4.	Schiff bazı ve metal komplekslerinin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.5.	Salen metal komplekslerinin EDX verileri.....	40
Şekil 4.6.	Salen ve metal komplekslerinin DTA ve TGA verileri.....	41
Şekil 4.7.	Salen ligantının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	42
Şekil 4.8.	SalenCd metal kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	43
Şekil 4.9.	SalenCo metal kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	43

Şekil 4.10. SalenPb metal kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.11. SalenZn metal kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.12. Salen ligantının ¹³ C-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.13. SalenCd metal kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.14. SalenCo metal kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.15. SalenPb metal kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.16. SalenZn metal kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.17. 5x10 ⁻³ M Salen ve metal komplekslerinin LiClO ₄ / CH ₃ CN ortamında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı.....	48
Şekil 4.18. Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyo dinamik polarizasyon eğrileri.....	50
Şekil 4.19. Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist diyagramları.....	51
Şekil 4.20. Salen ve metal komplekslerinin moleküllerinin Gaussian G09W paket programıyla hesaplanması.....	53

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
ΔE	Enerji boşluğu
η	Sertlik
Σ	Yumuşaklık
χ	Elektronegatiflik

Kısaltmalar	Açıklama
CH ₃ CN	Asetonitril (ACN)
CV	Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
B3LYP	LYP Korelasyon Enerjili 3 Parametrelili Becke Karma Metodu
B3LYP/LANL2DZ	Temel Set
B3LYP/6-311G	Temel Set
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EDX	Enerji Yayılımı X-Işını Analizi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HOMO	Elektronlar Tarafından Doldurulmuş En Üst Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Elektronlar Tarafından Soldurulmamış En Alt Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
NBO	Natural Yük (Natural Bond Orbital)
Salen	N,N'-bis(salisiliden)-1,2-Etilendiamin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Salen tipi Schiff bazları metal iyonlarıyla fenolik oksijen ve imin azot atomunun koordinasyon bileşiğinin oluşumunda bir veya daha fazla elektron çifti vermesiyle çok kararlı bileşikler oluşturur (Dekar, 2018). Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturması için, azometin grubuna mümkün olduğunca yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gerekli olup bu tercihen hidroksil grubudur (Fındık 2014).

Son yıllarda, Schiff bazları ve metal kompleksleri pek çok bilimsel alanda yaygın kullanımından dolayı tercih edilmektedir. Antifungal, antiviral, antikanser, antibakteriyel, biyosensör, optiksensör, kataliz, analitik kimya ve korozyonu önleme gibi alanlar tercih edilme sebebidir (Ourari, A. vd. 2015).

Schiff bazları elektropolimerizasyonu elektrot yüzeyini modifiye etmek için kullanılan etkin bir yoldur ve modifiye elektrotlar elektrokataliz ve elektroanalizde yaygın uygulama alanları vardır. Çeşitli Salen-metal komplekslerinin oksidatif elektropolimerizasyonu araştırılmış ve polimer filmlerin elektrodepozisyonu ile modifiye edilmiş elektrotların kimyasal tasarımı yaygın olarak geliştirilmiştir (Dekar, 2018).

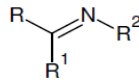
Salisilaldehit ile etilendiamin'den Salen Schiff bazı ligandı sentezlendi ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzları ile metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin kimyasal yapıları floresans, SEM, EDX, TGA/DTA, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibisyon etkisi 1 M HCl ortamında ve dönüşümlü voltametri tekniğiyle elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin bağ açıları, bağ uzunlukları ve yüklerini hesaplamak için kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian G09W paket programında B3LYP metodu ve LANL2DZ, DGDZVP ve 6-311G baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

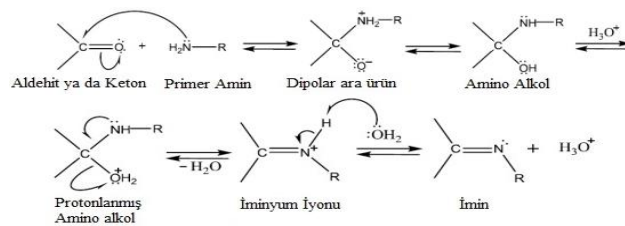
2.1 Schiff Bazları

İlk kez Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından 1864'de primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve C=N grubu içeren ligantlara Schiff bazları denir (Pirbudak, 2016). Schiff bazı bileşiklerini belirtmek için iminler, azometinler, aldiminler, ketiminler ve aniler isimleri de kullanılır. Bu bileşiklere azometinler denmesinin nedeni ise azometin grubunun (C=N) karbonil grubu için (C=O) uygun bir analog olmasıdır (Duman, 2007). Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülü ile gösterilebilir (Şekil 2.1). Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübstütientleridir (Özbülül, 2006). Aminin aldehit ile tepkimesi sonucu oluşan bağ azometin ya da aldimin olarak adlandırılırken, keton ile tepkimesi sonucu oluşan bağ imin ya da ketimin olarak adlandırılır. Eğer iminler anilinden türeyorsa anilinler olarak adlandırılır (Duman, 2007).



Şekil 2.1. Schiff bazlarının genel yapısı

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta, primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinol amin ara bileşiği, ikinci basamaktaysa ara bileşiğin dehidratasyonu sonucu Schiff bazı oluşur. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir (Şekil 2.2).



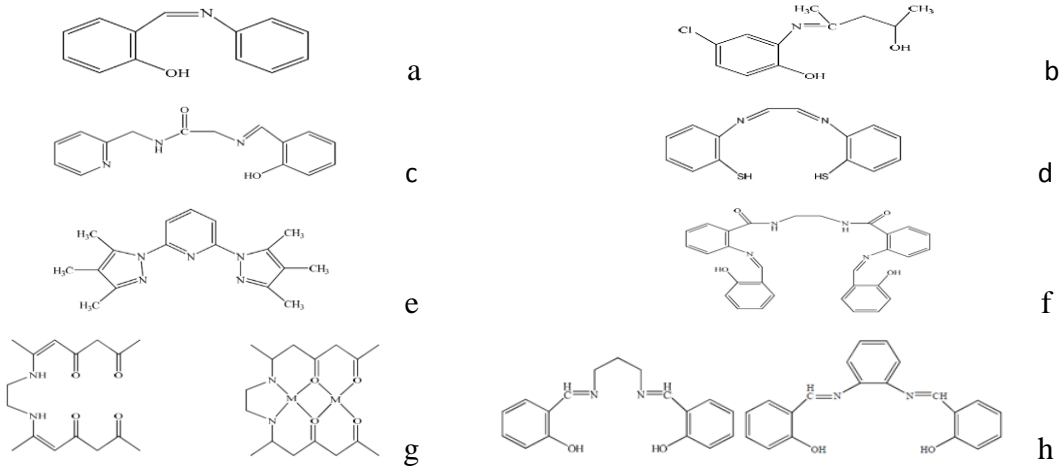
Şekil 2.2. Schiff Bazının sentez mekanizması

Amonyakla elde edilen Schiff bazları dayanıklı olmayıp bekletildiğinde polimerleşebilir. Amonyak yerine birincil aminler kullanıldığı zaman daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'a bağlıdır.

Amin derişimi çok asidik çözeltilerde ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere kıyasla daha zayıf bazlardır. Alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik özelliği sebebiyle hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının ise pH 2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiş olup en uygun pH 3-4 civarındadır (Pirbudak, 2016).

Schiff bazlarının sınıflandırılması

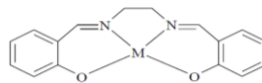
Schiff bazlarının sınıflandırılması bileşikteki donör atomlara göre yapılır. En çok bilinen metal kompleksleri: ON, ONO, ONN, ONNO, SNNS, NNNN donör atom sistemine sahip olanlardır. Salisilaldehit ile anilinden elde edilen iki dişli O-N tipindeki Schiff bazıdır. Metanollü ortamda kararlı olarak elde edilebilmektedir (Şekil 2.3.a). 2-amino-4-klor fenol ile asetilasetondan elde edilen üç dişli ONO tipindeki Schiff bazıdır (Şekil 2.3.b). ONN tipi Schiff bazı N-(glisil)- α -pikolilamin ile salisilaldehitten elde edilen N-(salisilideniminoaset)- α -pikolil bileşiğidir (Şekil 2.3.c). Glioksal ile 2-tiyol anilinden elde edilen 4 dişli SNNS tipindeki Schiff bazıdır (Şekil 2.3.d). 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin (btmpp) molekülü üç dişli NNN tipindeki Schiff bazıdır (Şekil 2.3.e). N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten elde edilen N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin ligandı NNNN tipindeki Schiff bazlarına örnek olarak verilebilir (Şekil 2.3.f). Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitlerine kompartıman tipi Schiff bazı denir. 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Şekil 2.3.g). ONNO tipindeki Schiff bazları ise süstitüe salisilaldehitten oluşur. En yaygın bilineni "Salen"dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyonu ile elde edilen Salen ve benzeri ligandlar "Salen tipi ligandlar" olarak da bilinmektedir. Dört dişli olup geçiş elementleri haricindeki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilirler (Şekil 2.3.h) (Yardan, 2010).



Şekil 2.3. Schiff bazı tipleri (a) O-N, (b) O-N-O, (c) O-N-N, (d) S-N-N-S, (e) N-N-N, (f) N-N-N-N, (g) kompartıman, (h) O-N-N-O.

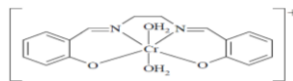
2.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Metallerle kompleks oluşturması C=N grubunun karakteristik özelliklerinden birisidir. C=N grubunun bir diğer özelliği ise metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu yüzden kararlı kompleksler oluşturabilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek ilave bir grubun bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ilave grup tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomuyla dört, beş veya altılı şelat halkası meydana getirebilsin (Özbülül, 2006). 19. yüzyılın ortalarından beri Schiff bazlarının metal kompleksleri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Dört dişli Salen kompleksi

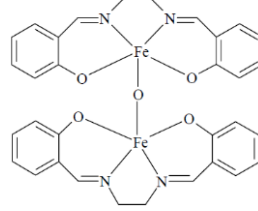
Katyonik komplekslere en iyi örnek olarak $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Dört dişli Salen katyonik kompleksi

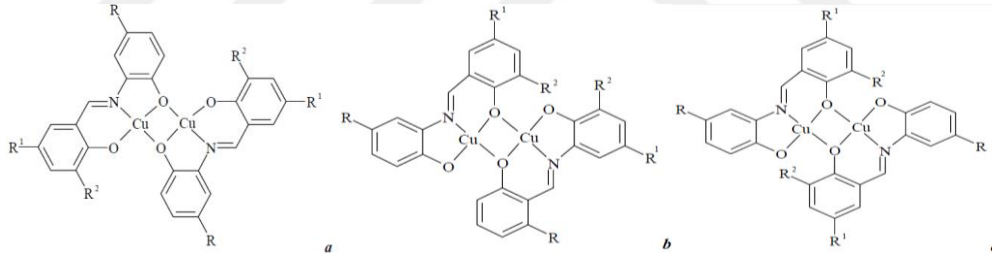
$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

Köprülü komplekslere örnek $[\{\text{Fe}(\text{Salen})\}_2\text{O}]$ kompleksi verilebilir (Şekil 2.6). Bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur.



Şekil 2.6. Dört dişli salen köprülü kompleksi

Geçiş metalleri ile salisilaldehit ve o-aminofenol reaksiyonu sonucu (Şekil 2.7) meydana gelen Schiff bazı üç izomer yapısında binükleer kompleksler oluşturur (Koç, 2006).



Şekil 2.7. Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler

Schiff bazı ve metal komplekslerinin tercih edilme sebepleri

- Ucuz olması
- Kolayca sentezlenmesi
- Kimyasal ve termal kararlılığının oldukça yüksek olmasıdır (Karahana, 2013).

Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları

- Elektronik endüstrisinde

- Plastik sanayinde
- Kozmetikte
- Analitik kimyada
- Antioksidantlarda
- Fotoğraf kimyasalları olarak
- Tatlandırıcı ayıraçlar
- Pestisitlerde
- Kemoterapi alanında
- Boyarmadde endüstrisinde
- Polimer üretiminde
- Metallerin korozyonunu önlemede kullanılır (Özbülül, 2006; Karaca, 2010).

2.3 Analiz Yöntemleri

2.3.1 Termal analiz ve uygulama alanları

Kontrollü olarak sıcaklığın değişimiyle bileşiğin bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesine “Termal Analiz” metodu denir. Termal analiz metotlarından biri olan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) metodu, organik ve inorganik maddeler ısıtıldığında ekzotermik veya endotermik etki gösterirken bu maddelerin bozunmasında meydana gelen kütle kayıplarını ise Termogravimetrik Analiz (TGA) göstermektedir. Erime noktası tayini bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda çok önemlidir. Diferansiyel Termal Analiz metodu ile çok yüksek erime noktasına sahip organik veya inorganik bileşiklerin erime noktası tam olarak belirlenmektedir. İnorganik bileşiklerin yapısındaki suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının belirlenmesinde TGA/DTA kesin sonuç vermektedir (Korkmaz, 2017).

2.3.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Pek çok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin yapısında bu çekirdekler bulunmaktadır. Bu metod ile bir molekülde hidrojen bulunan grupların sayıları yanında komşu olan gruplarda belirlenmektedir (Paşa, 2010).

2.3.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı X ışınları (EDX)

Katı numunenin yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu metotta yüzeyde çeşitli sinyaller oluşturulur. Bu sinyaller geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Taramalı elektron mikroskopisi yüksek çözünürlüklü görüntü oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lensler ile inceltelen elektron demetiyle incelenecek malzemeyi analiz etmede kullanılır (Arslan, 2014). EDX sistemleri, mikroskobun görüntüleme kapasitesinin ilgilenilen örneği tanımladığı Elektron Mikroskobu cihazlarına (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)) cihazlarına eklenmiştir. EDX analizi ile elde edilen veriler, analiz edilen numunenin bileşimini oluşturan elementlere karşılık gelen pikleri gösteren spektrumlardan oluşur.

2.3.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Bir bileşiğin yapısıyla ilgili bilgi sahibi olmak ya da yapısındaki değişiklikleri incelemek için kullanılmaktadır. Bileşiğin yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı hakkında bilgi edinilir. Elde edinilen spektrumlar ile saf bileşiklerin kütüphanedeki spektrumlarıyla karşılaştırılarak bileşiğin analizi yapılmaktadır (Taum, 2019).

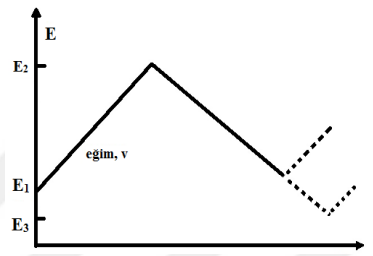
2.3.5 Spektroflorimetre

Floresans ölçümlerinin yapıldığı cihaza spektroflorimetre denir. Küvetteki çözeltilerden 180 ve 800 nm arasında bir ışın geçer. Sonra 90 derecelik bir açıdan örnek tarafından yayılan ışık ölçülür. Bir uyarım spektrumu ve bir de emisyon spektrumu ölçülmektedir. Çözeltinin konsantrasyonu, emisyonun yoğunluğuyla doğru orantılıdır (Skoog, 1998).

2.3.6 Dönüşümlü voltametri (CV)

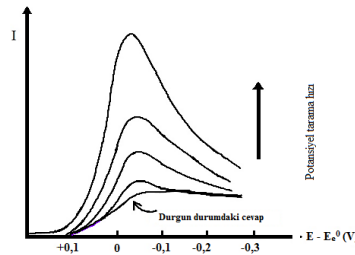
Elektrokimyasal tekniklerden en yaygın kullanılanıdır. Dönüşümlü voltametri potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zamanla değişmesine tarama hızı denir. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.8'de

verilmiştir. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) metodunda potansiyel tarama E_1 başlangıç potansiyeliyle E_2 potansiyeli arasında yapılır. Dönüşümlü voltametri (CV) ise E_2 potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne ters yönde tarama yapılır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyelinde de sonuçlanabilir. İleri taramada indirgenme olmuş ise ters taramada yükseltgenme meydana gelmektedir. Doğrusal taramalı voltametri analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Dönüşümlü voltametri tekniği daha çok elektrot mekanizmalarının incelenmesi, adsorpsiyon olayının araştırılması ve kinetik çalışmalar için kullanılmaktadır.



Şekil 2.8. LSV ve CV tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaştığında madde indirgenmeye başlar. Elektrot negatif potansiyele doğru tarandığı zaman yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyük ise, akımı elektrot yüzeyine difüzyon ile gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaştığından difüzyon hızı ve akım azalır. Ag / AgCl elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogram Şekil 2.9'daki gibi pik şeklinde görülecektir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısıyla elde edilen pik akımının büyüklüğü değişir (Arslan, 2014).



Şekil 2.9. LSV ve CV'de akımın potansiyel tarama hızı değişimi

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile;

- Bir sistemin hangi potansiyelerde ve kaç kez indirgenip yükselttiğini,
- Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,
- Oluşan ürünlerin kararlılığını,
- Elektrot tepkimesine giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıkları anlaşılmaktadır.

2.3.7 Korozyon

Metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimine korozyon denir. Metal ve alaşımların çevresi ile etkileşmesiyle fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi olayıdır (Erbil, 1984).

Korozyonu önlemede çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. İnhibitör, korozif ortama eklendiğinde korozyon hızını azaltan maddelerdir. Anodik ve / veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltmaktadır (Üneri, 1984).

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. En çok kullanılan korozyon hızı belirleme yöntemleri; Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, lineer polarizasyon direnci yöntemi ve alternatif akım (AC) impedansı yöntemidir (Erbil, 1987; Malgaç, 2013).

2.4 Kuantum Kimyasal Hesaplar

2.4.1 Moleküler modelleme

Bir molekülün veya moleküler sistemin incelenmesinde iki temel yöntem vardır.

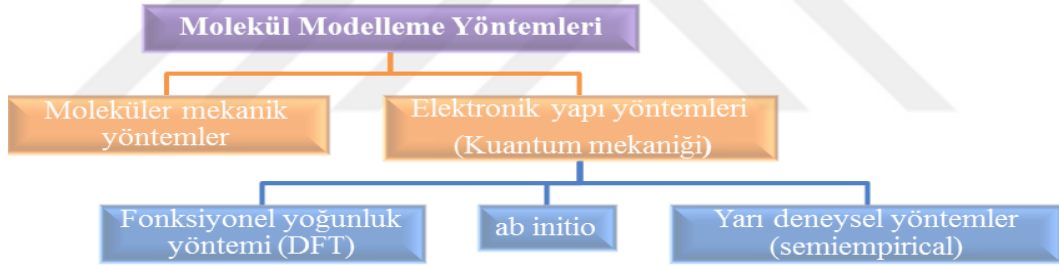
- 1) Deneysel Yöntemler
- 2) Teorik Yöntemler

- a) Analitik
- b) Moleküler modelleme

Moleküler modelleme fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayi ve malzeme bilimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarıyla bilgisayarda hesaplanmasına moleküler modelleme denir. Bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı, enerjisi, dipol momenti, iyonizasyon potansiyeli ve elektrostatik potansiyel molekülün fiziksel özellikleridir. Bu özellikleri hesaplamak için sistemin enerjisinin analitik ifadesi bilinmesi gerekir. Molekülün toplam enerjisi (ET);

- Moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji (E_e),
- Molekülde bulunan atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi (E_t),
- Molekülün dönmesinden kaynaklanan döngü enerjisi (E_d) .

2.4.2 Molekül modelleme yöntemleri



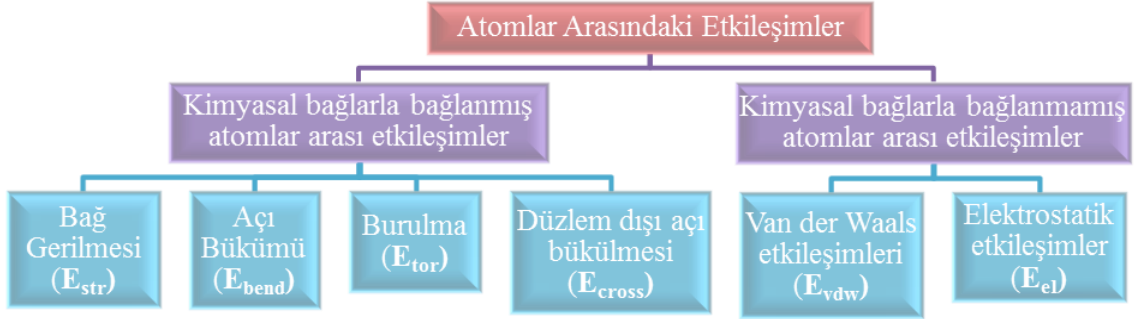
Çizelge 2.1. Molekül modelleme yöntemi

Moleküler modelleme kullanılan iki yöntem bulunmaktadır (Çizelge 2.1). Bir moleküler yapının enerjisini hesaplamak ve geometrik optimizasyonunu elde etmede kullanılan her iki yöntemde benzer hesaplamalar yapar. Moleküllerin özelliklerini ve yapılarını tahmin etmede moleküler mekanik yöntemlerde klasik fizik yasaları kullanılırken elektronik yapı yöntemlerinde ise kuantum mekanik yasalarını kullanır (Eren, 2014).

Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler sistemleri modellemek için klasik mekanik metotları kullanılan bu yöntemde, sistemin enerjisi molekül içi (bağ gerilmesi, aç bükümü, burulma ve düzlem dışı aç

bükülmesi) ve moleküller arası etkileşimleri (Vander Waals ve elektrostatik etkileşimler) içeren kuvvet alanları kullanılarak hesaplanır (Çizelge 2.2).



Çizelge 2.2. Atomlar arası etkileşimler

Molekül elektronları hesaba katılmadığından elektronik etkileşmelerin ağırlıkta olduğu kimyasal problemlerle ilgili hesaplamaları içermemesi ve parametreleri için Ab-initio veya deneysel verilere ihtiyaç duyması moleküler mekanik yöntemlerin bir dezavantajıdır. Molekülü oluşturan atomların birer küre ve aralarındaki bağları yay olarak düşünüldüğün dolayı kütle-yay sistemi olarak kabul edilir. Moleküler mekanik yöntemlerde AMBER, CHARM, MODEL, HYPERCHEM, QUANTA, SYBYL, ALCEMY, MMx ve OPLS programları kullanılır (Keçel, 2005).

Elektronik yapı yöntemleri (Kuantum mekaniği)

Elektronik yapı yöntemlerinin amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder. Çok küçük sistemler için hesapların yapılması çok zor olduğundan elektronik yapı yöntemlerinde bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklerle molekülün fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir. Bu hesaplamalarda:

- Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- Dalga fonksiyonu için uygun matematiksel fonksiyon seçilir ve fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.

- Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisinin en düşük değeri hesaplanır.

Yarı-ampirik yöntemler (Yarı deneysel yöntemler)

Yarı-ampirik yöntemlerde bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayanan parametrelerden yararlanır. İlgilenilen molekül için çok sayıda deneysel veri kullanır. Yarı ampirik yöntemlerin temelinde PMO (Pertürbasyon Moleküler Orbital) teorisi ve Hückel teorisi vardır. Hückel metodu yalnızca konjuge, düzlemsel π -sistemlerinde kullanılır. Bu teori düzlemsel olmayan moleküllerde de uygulanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Pariser-Parr-Pople (PPP) metodu ile SCF teorisi kullanılarak birçok yarı-deneysel yöntem ortaya çıkmıştır (Eren, 2014). Sadece 10 element için geçerli olan bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de yetersizdir. Diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek diatomik parametreler kullanıldığından oldukça zordur. (Köksoy, 2008; Bilkan, 2013). Bazı önemli yarı deneysel metotlar Çizelge 2.1’de verilmiştir (Gece, 2010).

Ab-initio yöntemler

Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab-initio yöntemler deneysel parametrelerden yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. İlgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların ve çekirdeklerin kütesini kullanır (Eren, 2014; Bahat, 2000). En önemli dezavantajı hesaplama süresinin çok uzun olmasıdır (Bilkan, 2013). Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçlara sebep olur (Köksoy, 2008).

Fonksiyonel yoğunluk yöntemleri (DFT)

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilmiş bir yöntemdir. DFT’nin temel prensibi, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı olmasıdır. Bu fikir Hohenberg ve Kohn’un 1964

yılında bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğuyla göstermeleri ile ortaya çıkmıştır (Eren, 2014).

Çizelge 2.3. Yarı-ampirik hesaplamalarda kullanılan yöntemler

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap, INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap; Özellikle singlet ve triplet yarılımlarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO; Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir. C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azdır. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanıldığından yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydır.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap; Farklı atomlarda orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap; NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özelliklerde iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model 1; MNDO'nun yeniden parametrize edilmiş, çekirdek itme terimlerindeki değişimleri içeren bir sürümüdür. MNDO yönteminden daha doğru olmasına rağmen, AM1 yöntemi fosfor-oksijen bağlarını, nitro bileşikleriyle peroksit bağlarını hesaplayamaz.
PM3	(Parametrizasyon modeli, sürüm 3): MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. Çok sayıda element için parametreleri aynı anda optimize edebilen bir yaklaşımdır. İşlevsel olarak AM1 yöntemine benzer olup bazı önemli düzeltmeler mevcuttur.
PM5	MNDO yönteminin beşinci parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı ampirik yöntemlerdendir.
PM6	Birçok element için parametrelili hale getirilmiştir. (H-Ba ve Lu-Bi) Diğer yöntemlerden daha fazla negatif büyüklüğe sahiptir.

Yoğunluk fonksiyon teorisini hesap kolaylığı açısından kullanışlı olması, 3-boyutlu elektronik yoğunluk dağılımı (r)'nin 3N-boyutlu dalga fonksiyonu Ψ 'ye göre daha kolay ifade edilebilmesi, periyodik sistemlerden ziyade çok atomlu periyodik olmayan

sistemleri de hesaplayabilmesi, manyetik özellik gösteren katılara da spin polarize etki hesabının ilave edilerek uygulanabilmesi diğer teorilerden ayıran bazı özelliklerdir (Sakarya, 2015). DFT metotlarının üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılmasıyla elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha uyumlu olmasıdır. Bu yöntemde daha az hesaplama gerektirmektedir. En çok kullanılan metod ise BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP'nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP metodudur (Pir Gümüş ve Atalay, 2017). Yoğunluk Fonksiyon Teorisi enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisindeki üç temel kavram:

Elektron yoğunluğu (ρ): Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur. $\rho=r$ ile gösterilir.

Homojen elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının sisteme düzgün dağılmış N tane elektron ve sistemi nötrleştirecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Enerji ifadeleri yoğunluk fonksiyon teorisi modellerinden elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu düşünülerek $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı ve elektron yoğunluğunun ($\rho=n/V$) sabit olduğu kabul edilmiştir.

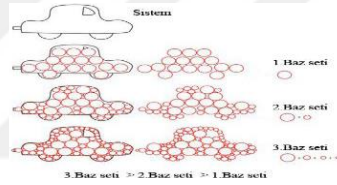
Fonksiyonel: Bağımsız bir x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir. $f(x)$ ile gösterilir. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise F x'e bağımlı bir fonksiyonel denir. $F[f]$ ile gösterilir (Gözdaş, 2013; Sakarya, 2015; Özdemir, 2007).

Yoğunluk fonksiyon teorisinin (DFT) önemli özellikleri

1. Orijinal yoğunluk fonksiyon teorisi bir taban durum teorisidir.
2. Açık durumlu sistemlere ve manyetik özellikli katılara da uygulanabilir.
3. Uyarlanmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilir.
4. Hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
5. Yoğunluk fonksiyon teorisi hem lokalize hemde delokalize fonksiyonlarını kullanabilmektedir (Yapıörer, 2010).

2.4.3 Temel setler Temel setler atomik orbitaller için tanımlanmıştır. Ama molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil ve yük bakımından önemli

değişiklikler olduğundan özel tanımlamaları gerektirdiği için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set oluşturulur. Geliştirilmiş temel setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, moleküler yük dağılımında bulunan komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar. Roothan Hartree Fock 1951 yılında orbitallerin bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonlarının yazılabileceğini ortaya koymuştur (Ateş Tezer, 2011). Baz seti fonksiyonları küresel simetriyi sağlayacak ve bütün elektronları içine alabilecek minimum sayıdadır. Yani molekül orbitallerin esnekliği minimum seviyededir. Daha büyük baz setleri kullanılırsa, varyasyonla enerji minimizasyonu sırasındaki bulunacak uygun katsayıların sayısı artacağından, moleküler orbitaller daha iyi tanımlanabilir. Bu sayede temel kümeler geliştirilerek moleküle daha çok esneklik kazandırılır. Böylece sistem daha doğru modellenir ve yapılan hesaplamalarda daha doğru sonuçlar elde edilebilir (Şekil 2.10) (Bayrakdar, 2015).



Şekil 2.10. Sistemi tanımlamada baz seti büyüklüğünün etkisi

Yalnız bir orbitali temsil eden fonksiyonlara baz fonksiyonu denir. Moleküler hesaplamalarda atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonları ikiye ayrılır. Bunlar;

1. Slater tipi orbital (STO)
2. Gaussian tipi orbital (GTO)

Atomun bütün orbitallerini temsil eden baz fonksiyonları kümesine de baz seti denir. Baz setleri iki ana grupta incelenmektedir. Bunlardan ilki küçük ölçekli baz setleri (Minimal Basis Sets), diğeri ise genişletilmiş baz setleri (Extended Basis Sets)'dir. Küçük ölçekli baz setlerinde her bir atomik orbital yalnızca bir baz fonksiyonuyla temsil edilirken, genişletilmiş baz setlerinde ise bir orbital birden fazla baz fonksiyonla temsil edilmektedir (Kılınç, 2010).

1.Minimal Temel Set: STO ve GTO fonksiyonlarının karışımıyla elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi. STO-NG baz setlerinde atomik orbitali temsil eden

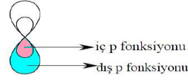
bir STO, N tane Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonundan oluşturulmaktadır. Dolayısıyla her orbital bir baz fonksiyonu ile temsil edildiğinden orbitallerin toplam sayısı ile baz fonksiyonlarının sayısı birbirine eşittir. Bu tip temel setlere bir tek STO'ya karşılık geldiğinden tek zetalı temel setler de denir. Bu tür temel setler küresel simetrik dağılımları çok iyi tanımlayabilirken, atom merkezli oldukları için moleküldeki çekirdekler arasındaki farklı elektron dağılımlarını çok iyi temsil edememektedirler.

2.Genişletilmiş Baz Setleri

Bütün Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri: Küçük ölçekli baz setlerinin, hesaplamalarda karşılaşılan eksikliklerini gidermek için geliştirilmiş olan baz setleridir. Bu baz setlerinde farklı zetalı STO'ların lineer kombinasyonu ile temsil edilen herhangi bir atomik orbital GTO'lar cinsinden ifade edilmektedir. Şayet atomik orbital iki farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise iki zetalı (Double-Zeta Basis Set), üç farklı zetalı STO'nun lineer kombinasyonu ile temsil edilmekte ise üç zetalı (Triplet-Zeta Basis Set) baz setleri vb. şekilde ifade edilmektedir. Bu tip baz setlerinde s, p, d tipi atomik orbitaller aynı tipte çok sayıda Gaussiyen ilkel fonksiyonun lineer kombinasyonu kullanılarak SCF hesaplamalarıyla belirlenir ve daha sonra moleküler hesaplamalarda kullanılmak üzere CGF'ler oluşturulur. Bu tip baz setleri hesaplamalarda hassasiyeti artırırken, daha fazla hesaplama süresi ve hafıza gerektirir.

Değerlik Orbitalleri Çok Zetalı Olan Baz Setleri: Bütün orbitalleri çok zetalı olan baz setlerinde karşılaşılan hesaplama süresi ve hafızayla ilgili sıkıntıları azaltmak için geliştirilmiş baz setleridir. Bu baz setleri literatürde n-ijG veya n-ijkG şeklindeki bir notasyonlarla verilmektedir. n iç kabuk orbitallerini temsil eden baz fonksiyonundaki Gaussiyen ilkel fonksiyonlarının sayısını vermektedir. İlk notasyondaki ij değerlik orbitallerinin iki zetalı, ikinci notasyondaki ijk ise değerlik orbitallerinin üç zetalı olduğunu göstermektedir. Her iki notasyondaki ij ve ijk' lar değerlik orbitallerindeki CGF'lerin içerdiği ilkel fonksiyonların sayısını göstermektedir (Kılınç, 2010).

1. Split-Valence Temel Set: GTO fonksiyonlarının kullanılmasıyla elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Bölünmüş valans bant fonksiyonunun yapısı

2. Polarizasyon Fonksiyonları: Polarizasyon temel kümeleriyle elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Polarize fonksiyonlar

3. Difüze Fonksiyonları: Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanmasıyla elde edilmiştir. 6-31+G*, 6-31+G** gibi. Atomlar birbirine yaklaştığı zaman diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine neden olur. Kutuplanma etkisini giderebilmek için eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir. Molekülün temel durumuna göre uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemede kullanılan dağınık fonksiyonlara difüze fonksiyonları denilmektedir (Ateş Tezer, 2011).

4. Los Alamos Ulusal Laboratuvarı (LANL) etkin çekirdek potansiyelleri: Pseudo potansiyeli uygun değerlik baz setiyle birlikte çeşitli elementler için geçerlidir. ECP ve değerlik baz setinin genel kombinasyonu Çift Zeta'nın (DZ) ikinci özelliği olduğundan "LANL2DZ" olarak adlandırılır. LANL2 ECP H-Ne elementleri için tanımlanmamış olup Dunning (D95V) tarafından geliştirilen tüm elektron değerlik çift zeta baz setleri bu elementler için kullanılmıştır. Na-Kr elementleri için ECP parametleri tüm elektronlar relativistik olmayan Hartree-Fock hesaplamalarında atomik dalga fonksiyonlarından elde edilerek türetilmiş, Rb-Bi ağır elementleri içinse relativistik Hartree-Fock hesaplamaları kullanılmıştır (Zipse, 2018).

2.4.4 Gauss view 5

Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian

çıktılarını görselleştirmek için Gauss view 5 programı kullanılır. Gauss view molekülleri görsel hale getirip istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçlar grafiksel olarak incelenebilmektedir (Şekil 2.13) (Eren, 2014).

```

| Entering Gaussian System, Link 0=g09
Input=salen-1.com
Output=salen-1.log
Initial command
/share/apps/g09/11.exe /home/fatma/Desktop/yasemin/lan12dz/1/Gau-
2378.inp -saddkr~/home/fatma/Desktop/yasemin/lan12dz/1/
Entering Link 1 = /share/apps/g09/11.exe FID= 23787.
Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2010,
Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on
the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.),
the Gaussian(R) 94 system (copyright 1990, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.),
the Gaussian 84(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon
University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983,
Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered
trademark of Gaussian, Inc.

This software contains proprietary and confidential information,
including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

This software is provided under written license and may be
used, copied, transmitted, or stored only in accord with that
written license.

The following legend is applicable only to US Government
contracts under FAR:

RESTRICTED RIGHTS LEGEND

Use, reproduction and disclosure by the US Government is
subject to restrictions as set forth in subparagraph (a)
and (b) of the Commercial Computer Software - Restricted
Rights clause in FAR 52.227-19.

Gaussian, Inc.
340 Quinipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492

Warning: This program may not be used in any manner that
competes with the business of Gaussian, Inc. or will provide
assistance to any competitor of Gaussian, Inc. The licensee
of this program is prohibited from giving any competitor of
Gaussian, Inc. access to this program by using this program.
The user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged in the
business of providing computer software in the field of
computational chemistry and represents and warrants to the
licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc. and that
it will not use this program in any manner prohibited above.

Cite this work as:
Gaussian 09, Revision B.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian,
A. F. Izmaylov, J. Blizins, G. Sheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,
K. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, E. Ishida, T. Nakajima,
Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,
J. E. Peralta, F. Ogilvie, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,
K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,
K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,
C. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
R. L. Martin, K. Morokuma, G. Zakrzewski, G. A. Voth,
P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprago, A. D. Daniels,
O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,
and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

*****
Gaussian 09: EM64L-G09RevB.01 12-Aug-2010
*****
*****
$chk=salen-1.chk
$mpio=shared=32
Will use up to 32 processors via shared memory.
$mem=800MB
*****
# opt Exec=norman b3lyp/lan12dz geom=connectivity volume
-----
1/14=-1,18=20,19=15,26=3,38=1,57=2/1,3;
2/9=110,12=9,17=6,18=9,40=2/2;
3/5=6,6=3,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-5/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
6/7=2,9=2,10=2,28=1,44=1/1,4;
7//1,2,3,16;
2/9=110/2;
55//55;
2/9=110/2;
3/5=6,6=3,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-5/1,2,3;
4/5=6,16=3/2;
5/5=2,38=5/2;
7//1,2,3,16;
1/14=-1,18=20,19=15/3(-5);
6/7=2,9=2,10=2,19=2,28=1,44=1/1,4;
9/9=9/9;
-----
555555
Symbolic S-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
O -3.0775 -1.25027 -2.37664
O -2.6867 -1.25027 -1.19255
N -1.44881 2.06066 -0.36842
N -1.5042 3.12846 0.10346
C -0.67024 3.20895 0.10631
C -0.74824 0.18836 -0.433
C -1.9821 1.2628 0.48738
C -1.15473 1.15449 -0.62033
C -2.77812 0.09947 -0.07304
C -2.0682 0.06062 -0.19616
C -3.32379 -0.77135 1.03472
C 3.13913 -1.05882 -1.88066
C -3.01949 -0.17957 -1.28301
M -3.29915 -0.17741 1.02023
C -4.07993 -1.88243 0.65342
C 3.93896 -2.06450 -0.38454
C -3.772 -1.28337 -1.72277
C 4.11077 -0.88408 3.7232
C -4.30288 -2.13799 -0.69954
C 4.44933 1.97795 0.91379
H -1.1733 4.1177 -0.23667
H 0.01991 3.24438 3.20669
H 0.62393 3.07716 -1.59042
H 1.22549 4.14308 -0.28499
H -1.69953 1.41168 1.56531
H 1.7208 1.13448 -1.69195
H -2.99914 0.50081 -2.01036
H 3.02058 0.97624 1.81679
H -4.9005 -2.3103 -0.41
H 4.19347 -2.89927 -1.02861
H -4.48845 -0.81849 2.73627
H 4.48845 -0.81849 2.73627
H 5.0902 2.76126 1.29594
H 3.0913 2.4633 2.4633
H -3.47216 -1.13281 2.97227

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Benny optimization.
Initialization pass.

-----
| Initial Parameters |
| (Angstroms and Degrees) |
-----
| Name Definition Value Derivative Info.
-----

```

Şekil 2.13. Gaussian paket programları giriş (input) dosyası

2.5 Literatür Özeti

Fuentealba ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada, Schiff bazı kompleksi vasıtasıyla iki redoks merkezi arasındaki elektronik iletişimi bir dizi etilendiimin-bis(1-ferrosenil-1,3-bütandionat)'ın Zn(II) 1, Cu(II) 2, Ni(II) 3 ve Co(II) 4 kompleksleriyle araştırmışlardır. 1 ve 2 numaralı kompleksin dönüşümlü voltametri deneylerinde iki elektronlu tersinir oksidasyon piki görülürken, 3 ve 4 numaralı komplekslerde ise sırasıyla iki ve üç tek elektronlu oksidasyon prosesi gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, ferrosenil gruplarının demir atomları arasında bazı elektronik etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Model kompleksler üzerinde yapılan DFT hesaplamaları incelenen tüm bileşikler için ilk iki elektronun uzaklaşmasının, zayıf eşleşmiş ferrosenil uçlarındaki demir merkezlerinin oksidasyon işlemlerine karşılık geldiğini göstermektedir. İki demir merkezi arasındaki elektronik iletişim 1'den 4'e doğru artmıştır. Son olarak, UV-Görünür spektrumlarında gözlemlenen bantların yeniden indekslenmesini, TDDFT hesaplamalarını kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Fuentealba vd., 2013).

Al-Mogren ve Alaghaz'ın 2013 yılında yaptıkları çalışmada, metanol ortamında salisilaldehit ve 4-klorofenil-2-aminotiyazol (2:1)'ün kondenzasyonu ile salisiliden-4-klorofenil-2-aminotiazol (L) ve iki değerli metal tuzlarının $[\text{Ni}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, ve $[\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (2:1) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu ligant ve metal komplekslerini IR, MS, UV-Vis, ^1H ve ^{13}C -NMR, ESR (Elektron Spin Rezonans), XRD (X Işını Difraktometresi), CV, termal analiz, manyetik subsebilite, molar iletkenlik ölçümleri ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Model çalışmalarından ligandın ve komplekslerin geometrik yapısını doğrulamak için bağ uzunluğu, bağ açısı, çekirdek-çekirdek etkileşimi, ısı oluşumu, elektronik enerji, bağlayıcı enerji, HOMO - LUMO ve dipol momentini hesaplamışlardır. Antibakteriyel sonuçlar kadminyum kompleksinin nikel(II) ve bakır (II) kompleksinden daha fazla aktivite sergilediğini göstermiştir (Al-Mogren ve Alaghaz, 2013).

Barwiolek ve arkadaşların 2017 yılında yaptıkları çalışmada, (1R,2R)(-)-sikloheksandiamin ve farklı aldehitlerden türetilmiş optikçe aktif Schiff bazları ile Ag(I) komplekslerini elde etmiş ve katı halde ve çözeltilerde ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve UV-Vis, floresans ve IR spektroskopisi ile yapılarını karakterize etmişlerdir. (1R,2R)(-)-chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂ (4)'in X-ray kristal yapısı çözülmüştür.

Ayrıca (1R,2R)(-)-chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂'in kristal yapısındaki intermoleküler etkileşimler 3D Hirshfeld yüzeyler ve 2D parmak izi alan grafikler kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen komplekslerin floresans malzemeler olarak kullanımını test etmek üzere Si(111)'de ince tabakaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Gümüş(I) komplekslerinin ince tabakaları Si(111)'de spin kaplama metodu kullanılarak biriktirilmiş ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM/EDS), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve floresans spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. [Ag(1R,2R)(-)-chxn(5-Br-3OCH₃baH)₂NO₃] (4a) kompleksi ligant (4) ile karşılaştırıldığında floresans yoğunluğunun önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Gümüş kompleks çözeltilerinin floresansı 395 ve 470 nm arasında gözlenmiştir. Gümüş(I) tabakalar için intraligant geçişlerden (uyarım dalga boylarına bağlı), en yoğun bantlar 390 ve 560 nm arasında gözlenmiştir. 1100 rpm veya 2000 rpm/dak ve 30 s sürede elde edilen katmanlar için kaydedilen floresan bantların yoğunluğu en yüksek bulunmuştur (Barwiolek vd., 2017).

Ramezani ve arkadaşları 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada, iki yeni floresans heterosiklik Schiff bazı ligantı sentezlemiş ve IR, kütle, NMR spektrumu ve elementel analizle karakterize etmişlerdir. NOESY (Nükleer Aşırı Kullanım Etkisi Spektroskopisi) deneyinin sonuçları Schiff bazlarının E konfigürasyonunu doğrulamıştır. İki dişli ligantların koordinasyonunda Co(II) katyonuyla koyu yeşil kompleksler oluşmuştur. Komplekslerin yapısını analitik veriler, spektral ve Job's metoduyla doğrulamışlardır. Schiff bazı ligantlarını ve kobalt kompleksini UV-Vis ve floresans spektroskopisiyle spektral olarak karakterize etmişlerdir. Kompleksin renginin ana sebebi olarak ligant üzerindeki p orbitalden Co(II)'in d-orbitaline etkili bir elektron yük transferi önerilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin HOMO ve LUMO sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı, geometrisi ve spektral özellikleri üzerine daha fazla fikir edinmek için DFT metodunu kullanmışlardır. DFT ile hesaplanan spektral özellikler deneysel değerler ile iyi uyum sağlamış, kobalt kompleksleri için optimize geometrilerin uygunluğunu doğrulamıştır (Ramezani vd., 2018).

Gondia ve Sharma 2018 yılında yaptığı çalışmada, Schiff bazı ligantı N,N-bis(salicylidene)-(3,3'-diaminobenzidine) ve onun Zn komplekslerini sentezlemişlerdir. Çinko metal iyonuyla Schiff bazı ligantının koordinasyonu N-azometin üzerinden OH grubunun deprotonasyonu ile meydana geldiği görülmüştür. Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumundaki önemli bantların yanı sıra nükleer

manyetik rezonans piklerinin de ligant ve kompleksinin yapısındaki ilişkisini tartışmışlardır. Absorpsiyon ve floresans gibi optik özellikleri moleküler orbitaller arasındaki geçişin yanı sıra kuantum verimi hakkında fikir edinmek için çalışmışlardır. Kompleksin renk koordinatları mavi bölgede görülmüştür. HOMO - LUMO enerji boşluğunu çeşitli parametreleri belirlemede kullanmışlardır. Kompleksin termal kararlılığını belirlemek için oda sıcaklığı ile 500 °C arasında termal çalışmalar da yapmıştır (Gondia ve Sharma, 2018).

Vlad ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, 5-metil-salisilaldehit'in 1,3-bis (3-aminopropil) tetrametildisiloksan ile ligandı sentezlemiş, ardından Cu(II), Mn(II) veya Ni(II) asetat tuzlarının eklenmesiyle üç mononükleer komplekslerinin oluşumu sağlamıştır. Metal komplekslerinin moleküler yapıları X-ray tek-kristal kırınım analizi, FT-IR ve UV-vis spektroskopisi ve elementel analizi ile belirlenmiştir. X-ışını tek kristal kırınım çalışması, metal iyonlarının tetrahedral koordinasyon geometrisini kanıtlamıştır. Tüm komplekslerin, aromatik halkalar arasındaki π - π istiflenme etkileşimleri veya zayıf C-H...O moleküller arası bağlantılar yoluyla dimerlerle birleştiği bulunmuştur. Fotofiziksel özellikler Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde emisyonun arttığını ve spin-yasak elektronik geçişleri nedeniyle Mn(II) kompleksinin floresansının zayıfladığını göstermiştir (Vlad vd., 2018).

Tyagi ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, iki yeni H₂L¹ ve H₂L² Schiff bazı ligantı 1,2,4-triazolün amin türevi ile 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit'in kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Ligant:metal molar oranı 1:1 kullanılarak, sentezlenen Schiff bazlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini hazırlamışlardır. Sentezlenen metal kompleksleri ve Schiff bazlarının yapısı ¹H-NMR, UV-Vis, IR, kütle spektroskopisi ve molar iletkenlik yöntemleriyle belirlenmiştir. Komplekslerin termal kararlılığı TGA ile çalışılmıştır. 1- 4 metal komplekslerinin floresans söndürme mekanizması Zn(II) ve Cu(II) kompleksi BSA'ya (sığır serum albümün) daha güçlü bağlandığını göstermiştir. DFT çalışmalarında metal kompleksleri ve Schiff bazının geometrileri 6-31+g(d,p) baz seti kullanılarak enerjiye göre optimize edilmiştir. Spektral veriler ligantların binegatif üç dişli gibi davrandığını göstermiştir. Spektral çalışmalardan TGA ve DFT verilerinden Zn(II) kompleksleri için tetrahedral, Cu(II) kompleksleri için kare düzlemsel ve Co(II), Ni(II) kompleksleri için oktahedral geometride olduğu belirlenmiştir. İnsan meme kanser hücre çizgisi (MCF-7) ve

hepatoselüler karsinom hücre çizgisi (Hep-G2) antikanser aktiviteye karşı taranmıştır. Sonuçlar metal komplekslerinin serbest ligant ile karşılaştırıldığında hücre çizgilerinin çoğalarak sitotoksiteyi arttırdığını göstermiştir (Tyagi vd., 2016).

Dekar ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, yeni bir oksovanadyum kompleksi olan VOL'u, 5-bromo-salisilaldehit ve o-fenilendiamin'in kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazı ligantından sentezlemişlerdir. Tüm bileşiklerin yapısını ¹H-NMR, IR spektra, UV-Vis spektroskopisi, elemental analiz ve kütle spektroskopisiyle karakterize etmişlerdir. Molar iletkenlik verileri metal kompleksinin elektrolit olmadığını ortaya çıkarmıştır. Ligant ve kompleksinin termal analiz teknikleri (TGA/DTA) gerçekleştirilmiştir. Serbest ligant ve karşılık gelen vanadyum kompleksi için önerilen yapılar geometri optimizasyon ve konformasyon analizini kullanarak doğrulanmıştır. VOL kompleksinin katı haldeki yapısı tek kristal X-Ray kırınım analiziyle belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ile hem ligant hemde kompleks için benzer elektrokimyasal davranışlar elde edilmiştir. Kompleks, hidrodinamik voltagram ile tutarlı olarak VO^{IV}/VO^V redoks sürecine karşılık gelen 606 mV/SCE'de metal bazlı bir elektron yarı tersinir redoks çifti vermiştir. Dönüşümlü voltametri tarama hızıyla artan ek pikler ligantın ardaşık tek elektron indirgenmesine bağlanmıştır. Schiff bazı kompleksi VOL oksovanadyumun katalitik etkinliği sikloheksanın oksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörün etkinliği oksidanın doğasından etkilenmiştir. Sonuçlar uygun koşullarda sikloheksan için son derece aktif ve seçici olduğunu göstermiştir (Dekar vd.,2018).

Vlasenko ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada, tosilamino ile fonksiyonelleştirilmiş pirazolün N, N, S üç dişli temel yapısı olan N-[2-[[3-metil-1-fenil-5-tiyokso-pirazol-4-ilidenmetil]amino]fenil]-4-metilbenzensülfonamid (H₂L) Schiff bazı ile 2-amino-1-etilbenzimidazol (L¹)'den Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Ni(II) şelatlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Bileşikler elemental analiz, FT-IR, ¹H-NMR, X-ray absorpsiyon spektroskopisi ve manyetik ölçümleriyle karakterize edilmiştir. [Ni(L)L¹] nikel kompleksinin kristal yapısı 2-amino-1-etilbenzimidazol'un ko-ligant pridin türü endosiklik azot atomuyla koordine olduğunu göstermiştir. Şelatların UV-Vis spektrumlarında gözlemlenen elektronik geçişlerin belirlenmesi ve doğası zamana bağlı (TD) DFT hesaplamalar kullanılarak analiz edilmiştir (Vlasenko vd., 2017) .

Alaghaz ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, azo boya Schiff bazı ligantının Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pt(IV) mononükleer kompleksini sentezlemişlerdir. Bu dokuz metal kompleksinin elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, IR, UV-Vis, sıcaklık analizi ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle, SEM, TEM, EDX, XRD spektral çalışmaları yapılmıştır. Bütün komplekslerin DMF çözücündeki molar iletkenlik ölçümleri komplekslerin elektrolitik olmadığını göstermiştir. Kare düzlemsel, dört koordinat olan Cu(II) kompleksi dışında bütün komplekslerin yüksek spin tipi ve altı-koordinat oktahedral geometriye sahip olduğu bulunmuştur. Kuantum kimyasal hesaplamalar, ligant ve komplekslerinin uygun geometrisini bulmak için yarı-ampirik metodla gerçekleştirilmiştir. Moleküler modellemede azo boya Schiff baz ligand HL ve metal (II / III / IV) komplekslerinin geometrileri 6-31G temel seti kullanılarak enerjiye göre optimize edilmiştir. Bu ligant ve metal komplekslerinin vitro antimikrobiyel aktivitesi için taraması yapılmıştır (Alaghaz vd., 2015).

Asadi ve arkadaşları 2014 yılında yayımladıkları çalışmada, nano uranil Schiff bazı komplekslerinin sentezinde yeni bir metot sunmuşlardır. Bu metotla yaklaşık 24 saat boyunca seyreltik Schiff bazı çözeltilisine seyreltik uranil(VI) asetat çözeltilisinin yavaşça eklenmesiyle nano uranil(VI) Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir. Nano uranil kompleksleri ve Schiff bazı ligantlarının karakterizasyonu ¹H-NMR, IR, UV-vis spektroskopisi, elemental analiz kullanılarak yapılmıştır. Schiff bazı ligantları bir mol 3,4-diaminobenzofenon ve iki mol salisilaldehit veya substitute salisilaldehitin (3-OMe, 4-OMe, 5-OMe, 5-Br, 5-Cl) kondenzasyonu ile sentezlenmiştir. Uranil(IV) kompleksinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametrde incelenmiştir. Oksidasyon potansiyelleri ile Schiff baz ligandları üzerindeki substituentlerin elektron çekme karakteristikleri arasında korelasyon 5 MeO<H<5Br5-Cl eğilime göre gözlemlenmiştir. Ayrıca Schiff bazının substitute gruplarının pozisyonunun anodik potansiyeller üzerindeki etkisi 5-OMe < 3-OMe < 4-OMe şeklindedir (Asadi vd. 2014).

Montazerozohor ve Sedighipoor 2012 yılında yayımladıkları çalışmada, ZnLX₂ (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻ ve N₃⁻) genel formülüyle bilinen yeni bir Schiff bazı ligantı olan bis((E)3-(2-nitrofenil)-2-propenal)propan-1,2-diimin (L) ve çinko komplekslerinin sentezi, spektroskopisi, elektrokimyasal davranışı ve teorik araştırması yapılmıştır. Ligant ve komplekslerinin yapıları elemental analizi, molar iletkenlik, UV-görünür

spektra, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektra ile tanımlanmıştır. Komplekslerin iletkenlik ölçümlerinden elektrolit olmadığı ve moleküler olduğu bulunmuştur. Spektrel veriler, ligand ve anyonların (X^-) çinko iyon merkezine koordinasyonunu göstermiştir. Ligand ve komplekslerin elektrokimyasal davranışı, serbest ligand ile ilgili olarak komplekslerin farklı redoks davranışlarını sergileyen döngüsel voltametri tekniği ile araştırılmış, böylece ligand ve kompleksler sırasıyla yarı tersinir ve tersinmez elektron transfer süreci göstermiştir. Ligand ve komplekslerinin moleküler yapıları UB3LYP/LANL2MB/teori setiyle optimize edilmiştir. Buna göre optimize yapıların HF-enerji, Gibbs serbest enerji, entalpi, seçilen bağ uzunluğu, bağ açıları ve dönme açıları gibi bazı teorik termodinamik ve / veya yapısal parametreleri bulunmuştur (Montazerzohor ve Sedighipoor, 2012).

Naskar ve arkadaşlarının 2010 yılında yayımladıkları çalışmada, N,N'-dipiridoksiletilediimin (L^1H_2) ve N,N'-dipiridoksil-1,3-propandiimin (L^2H_2) piridoksal Schiff bazı ligantlarının iki mononükleer Cu(II) kompleksi, $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_{1.25}\text{Cl}_{0.75}\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (1) ve $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (2), araştırılmıştır. Ayrıca her iki kompleksin X-ray kristal yapıları araştırılmıştır. Her iki kompleksinde piridoksal azot atomları protonlu kalmıştır. Katı haldeki dört dişli Schiff bazı ligandı 1'de neredeyse düzlemsel, 2'de ligand konformasyon tersine çevrilmiş bir şemsiye gibidir. Dönüşümlü voltametri deneylerinde Cu(III) ve Cu(I) komplekslerinin Salen türü analoglarından daha kolay elde edilebilir olduğu bulunmuştur. Piridoksal Schiff bazı kompleksleri salisilaldehit Schiff bazı kompleksleriyle karşılaştırıldığında oksidatif elektropolimerizasyonu daha dirençli bulunmuştur (Naskar vd., 2010).

Neelakantan ve arkadaşları 2008 yılında yayımladığı çalışmada, Glisilin (gly), l-alanin (ala), l-fenilalanin (pal) amino asitleri ve o-ftalaldehit (opa)'dan türetilmiş Schiff bazıyla metal kompleksleri sentezlenmiştir. Metal iyonları N_2O_2 donör ligantlarıyla dört dişli veya altı dişli koordinasyon oluşturmuş ve bunların yapısı elemental analiz, molar iletkenlik, manyetik momentler, IR, elektronik, $^1\text{H-NMR}$ ve EPR spektral çalışmalarla aydınlatılmıştır. Elemental analiz sonuçlarından stokiyometrinin 1:1 (metal:ligant) olduğu anlaşılmıştır. EPR çalışmalarından spin-Hamilton ve bağ parametreleri hesaplanmıştır. 300 K ve dondurulmuş DMSO'da (77 K) bakır kompleksleri için hesaplanan g-değerlikleri $d_{x^2-y^2}$ orbitalindeki eşleşmemiş elektronun varlığını belirtmiştir. Metal-ligant bağ parametreleri değerlendirildiğinde güçlü σ düzlemi ve π

bağları göstermiştir. Metal komplekslerinin kristal yapısı ve morfolojisi X-ray kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikrofrafı (SEM) analizleriyle doğrulanmıştır. Araştırılan Cu(II) / Mn(II) / VO(II) komplekslerinin DMSO'da hazırlanan çözeltisinde +1.5 V ile -1.5 V potansiyel aralığında incelenen dönüşümlü voltametrisinde metal merkezli elektroaktivite sergiledikleri belirlenmiştir. Cu(II) kompleksi için elde edilen elektrokimyasal veriler liganın Cu(II) iyonları etrafında yapısal değişikliğini açıklamıştır. Komplekslerin biyolojik aktivitesi sekiz bakteri ve üç mantar üzerine test edilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri kontrol grubuyla karşılaştırıldığında aktivitenin arttığı görülmüştür. Opapal Schiff bazının metal kompleksleri aerobik koşullar altında dana timus DNA (CT DNA) ile DNA bölünme aktiviteleri için değerlendirilmiştir. Cu(II) ve VO(II) kompleksleri oksidantın varlığında daha belirgin aktivite göstermiştir (Neelakantan vd. 2008).

BÖLÜM III

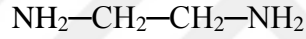
MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

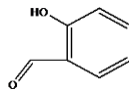
Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı.

Etilendiamin: Merck firmasından temin edildi [(8.00947.0500): 60,10 g/mol, 0,90 kg/L] . Schiff bazlarının sentezinde amin olarak kullanıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Etilendiamin

Salisilaldehit: Merck firmasından temin edildi [(8.00640.1000): 122,12 g/mol, 1,17 kg/L] . Schiff bazlarının sentezinde aldehit olarak kullanıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Salisilaldehit

Zn(CH₃COO)₂.2H₂O: Merck firmasından temin edildi (219,49 g/mol). Schiff bazı çinko kompleksi sentezinde kullanıldı.

Pb(CH₃COO)₂.3H₂O: Merck firmasından temin edildi (379,34 g/mol). Schiff bazı kurşun kompleksi sentezinde kullanıldı.

Co(CH₃COO)₂.4H₂O: Merck firmasından temin edildi (249,08 g/mol). Schiff bazı kobalt kompleksi sentezinde kullanıldı.

Cd(CH₃COO)₂·2H₂O: Labochemie firmasından temin edildi (266,52 g/mol). Schiff bazı kadminyum kompleksi sentezinde kullanıldı.

LiClO₄: Sigma Aldrich firmasından temin edildi (106.39 g/mol). Dönüşümlü voltametri tekniğinde iletkenliği sağlamak amacıyla kullanıldı.

CH₃CN: Merck firmasından temin edildi [(1.00030.2500):41,05 g/mol, 0,786 kg/L]. Çözücü olarak kullanıldı.

HCl: Merck firmasından temin edildi [(1.00314.2500): 1,19kg/L]. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanıldı.

Metanol: Merck firmasından temin edildi [(1.06007.2500):32,04 g/mol, 0,79 kg/L]. Sentez aşamasında kullanıldı.

Azot gazı: Elektrokimyasal deneylerde inert ortam sağlamak için kullanılmıştır.

Elektrotlar

Çalışma elektrodu: Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Dönüşümlü voltametri deneylerinde 1x1 cm boyutlarında saf platin çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Korozyon hızı belirleme deneylerinde yüzey alanı 0,785 cm² olan yumuşak çelik çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

Karşı elektrot: Karşı elektrot olarak 1x1 cm boyutlarında saf platin kullanıldı.

Referans elektrot: Potansiyel ölçümleri için referans elektrot olarak Gümüş/gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Enerji dağılımlı X ışınları (EDX): Sentezlenen bileşiklerdeki elementlerin elde edilmesinde, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Analiz Biriminde bulunan Zeiss EVO 40 model taramalı elektron mikrokobu kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Sentezlenen bileşikler oluşturulan elementlere karşılık gelen piklerin elde edilmesinde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Analiz Biriminde bulunan Zeiss EVO 40 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Analitik terazi: Kimyasal maddelerin tartılmasında Scaltec SBA 31 marka, 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

Ultrasonik banyo: Yapılan deneylerde Schiff bazlarının daha hızlı çözünmesinde ve platin elektrodun yüzeyinin temizlenmesinde ALEX marka ultrasonik banyo kullanıldı.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR): Sentezlenen bileşiklerin yapısının aydınlatılmasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Analiz Biriminde bulunan Bruker VERTEX 70 cihazı kullanıldı.

Erime noktası tayin cihazı: Bölümümüzde bulunan maksimum 400 °C'e kadar ölçüm yapabilen ve 1°C'e duyarlı Electrothermal marka A9100 model cihaz Sentezlenen Schiff bazının erime sıcaklığının belirlenmesinde kullanıldı.

Distile su cihazı: Çalışmalarda bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Termal Marka M 113500D model 3 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

Kondüktometre: Çalışmalarda bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan WTW marka LF 330/SET model kondüktometre cihazı kullanıldı.

Isıtıcı manyetik karıştırıcı: Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak için bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Etüv: Sentezlenen bileşiklerin kurutulmasında NÜVE marka FN 400 model etüv kullanıldı.

Epoksi: Ticari epoksi, elektrodun çözeltiyle temas etmeyen bölümünü kapatmak için kullanıldı.

Poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici: Ticari poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici, elektrotları gömmek için kullanıldılar.

^{13}C Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (^{13}C -NMR): Sentezlenen Schiff bazlarının yapısının aydınlatılmasında Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker 400 cihazı kullanıldı.

^1H Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (^1H -NMR): Sentezlenen bileşiklerin yapısının aydınlatılmasında Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker 400 cihazı kullanıldı.

Termogravimetrik analiz: Sentezlenen bileşiklerin yapısının aydınlatılmasında Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Perkin Elmer Diamond cihazı kullanıldı.

Floresans spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin floresans spektroskopisinin belirlenmesinde bölümümüzde bulunan Hitachi marka 7100 model cihaz kullanıldı.

Elektrokimyasal analizör: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 660B model analizör elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

Elektrikli mekanik parlaticılı zımpara cihazı: Özel olarak imal ettirilmiş olup üzerinde çeşitli kalınlıklarda zımpara kâğıdı yerleştirilebilen dönen bir çark bulunmaktadır. Elektrodun çözeltiliyle temas eden yüzeyini parlatmak amacıyla kullanıldı.

Gaussian bilgisayar paket programı: Tepkime mekanizmasını aydınlatmak ve bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları gaz ve su fazları için Gaussian G09W programı kullanıldı.

3.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Payreks cam beher: Elektrokimyasal ölçümlerde 150 mL'lik beherler kullanıldı.

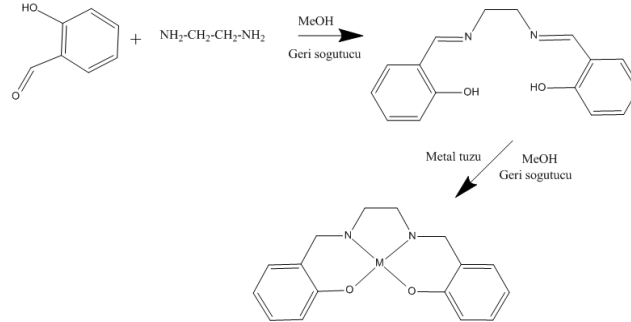
Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanmasında ve seyrelmesi için 50-1000 mL'lik payreks cam balon jojeler kullanıldı.

Payreks geri soğutucu: Çözeltileri kaynama esnasında çözücünün uçmasını engellemek için içinden su geçirilerek yoğunlaştırma ile geri kazanımı sağlamada kullanıldı.

3.2 Metod

3.2.1 N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin sentezi (Salen)

Çalışılan Salen Schiff bazı, etilendiamin ve salisilaldehit'in kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. 1,3 mL etilendiamin 20 ml metanolde çözülmüş ve 3,9 mL salisilaldehit 20 mL metanolde çözüldükten sonra magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 50 °C'de 4 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sarı renkli Schiff bazı süzülmüştür. Süzülen Salen Schiff bazı metanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Şekil 3.3'te Salen Schiff bazı ve metal komplekslerinin tepkimesi verilmiştir. Benzer sentezler literatürde de bulunmaktadır (Bilgiç, 2008; Nworie F.S, 2016).



Şekil 3.3. Salen ve metal komplekslerinin tepkimesi (M: Cd, Co, Pb ve Zn)

3.2.2 Salen çinko Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenZn)

0,268 g Salen hassas teraziyle tartılarak bir balona aktarılmıştır. Üzerine 15 mL metanol ilave edilerek magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 50 °C'de karıştırılarak çözülmüştür. 0,219 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ hassas teraziyle tartılarak bir behere aktarılmış ve 2 mL metanolde çözülmüştür. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisi Salen

çözeltilisinin içerisine magnetik karıştırıcıda damla damla ilave edilmiştir. Karışım 4 saat boyunca magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 24 Saat buzdolabında bekletildikten sonra çökme gerçekleşmiş ve süzümüştür. Süzülen Schiff bazı metal kompleksi metanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Açık sarı renkte SalenZn Schiff bazı metal kompleksi elde edilmiştir.

3.2.3 Salen kurşun Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenPb)

0,268 g Salen hassas teraziyle tartılarak bir balona aktarılmıştır. Üzerine 19,5 ml metanol ilave edilerek magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 50 °C'de karıştırılarak çözülmüştür. 0,379 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ hassas teraziyle tartılarak bir behere aktarılmış ve 3 ml metanolde çözülmüştür. $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ çözeltilisi Salen çözeltilisinin içerisine magnetik karıştırıcıda damla damla ilave edilmiştir. Karışım 4 saat boyunca magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 48 saat buzdolabında bekletildikten sonra gerçekleşmiş ve süzümüştür. Süzülen Schiff bazı metal kompleksi metanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Koyu sarı renkte SalenPb Schiff bazı metal kompleksi elde edilmiştir.

3.2.4 Salen kadmiyum Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenCd)

0,268 g Salen hassas teraziyle tartılarak bir balona aktarılmıştır. Üzerine 15 mL metanol ilave edilerek magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 50 °C'de karıştırılarak çözülmüştür. 0,266 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ hassas teraziyle tartılarak bir behere aktarılmış ve 2 mL metanolde çözülmüştür. $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltilisi Salen çözeltilisinin içerisine magnetik karıştırıcı üzerinde damla damla ilave edilmiştir. Karışım 4 saat boyunca magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 24 Saat buzdolabında bekletildikten sonra çökme gerçekleşmiş ve süzümüştür. Süzülen Schiff bazı metal kompleksi metanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Parlak sarı renkte SalenCd Schiff bazı metal kompleksi elde edilmiştir.

3.2.5 Salen kobalt Schiff bazı metal kompleksinin sentezi (SalenCo)

0,268 g Salen hassas teraziyle tartılarak bir balona aktarılmıştır. Üzerine 15 mL metanol

ilave edilerek magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 50 °C’de karıştırılarak çözülmüştür. 0,249 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hassas teraziyle tartılarak bir behere aktarılmış ve 2 mL metanolde çözülmüştür. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi Salen çözeltisinin içerisine magnetik karıştırıcıda damla damla ilave edilmiştir. Karışım 4 saat boyunca magnetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 24 Saat buzdolabında bekletildikten sonra çökme gerçekleşmiş ve süzölmüştür. Süzölen Schiff bazı metal kompleksi metanol ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Yeşil renkte SalenCo Schiff bazı metal kompleksi elde edilmiştir.

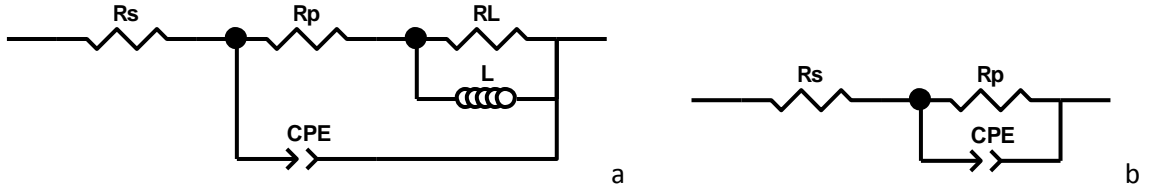
3.2.6 Elektrokimyasal çalışmalar

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SalenCd, SalenCo, SalenPb ve SalenZn monomerlerinin 5×10^{-3} M 50 mL çözeltileri asetonitril (CH_3CN) hazırlanmıştır. Destek elektrolit olarak 0,1 M lityum perklorat (LiClO_4) ilave edilmiştir. Çözünmenin daha homojen olması için ultrasonik banyoda da bekletilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrodu Pt, referans elektrodu Ag/AgCl olacak şekilde düzenek kurulmuş ve çözeltinin olduğu behere daldırılmıştır. 30 dk Azot gazı geçirilmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0 - 1,6 V aralığında 50 mV/s tarama hızında 20 segmentte CV alınmıştır.

Yumuşak çeliğin korozyon davranışı üç elektrot tekniği ile 298 K’de 1,0 M HCl ortamında ve bu ortama inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimlerde Salen Schiff bazı ve metal kompleksleri olan SalenCd, SalenCo, SalenPb ve SalenZn ilave edilerek yapıldı.

Alternatif akım (AC) impedans yönteminde 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 1×10^{-2} Hz frekans aralığında impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. EIS sonuçlarına göre Şekil 3.4’de verilen iki çeşit eşdeğer devre modeli önerilmiştir.

Lineer polarizasyon direnci yönteminde 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV’luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuş ve bu grafiklerden lineer polarizasyon direnci değerleri hesaplanmıştır.



(R_s : Çözelti direnci, R_p : Polarizasyon direnci, CPE: Film kapasitansı, L: İndüktans ve R_L : indüktif direnç)

Şekil 3.4. (a) 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde (b) 1×10^{-2} M inhibitör içeren 1 M HCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri için kullanılan eşdeğer devreler

Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi yönteminde yumuşak çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-300 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+300 mV) tarama yapıldı. Katodik Tafel eğrilerinden korozyon akım yoğunluğu değerleri hesaplandı.

3.2.7 Gaussian bilgisayar paket programı

Tepkime mekanizmasını aydınlatmak ve elektroda tutunacak bölgeleri saptamak için bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları gaz ve su fazları için Kastamonu Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği bölümü teorik kimya laboratuvarında bulunan Gaussian G09W programı kullanılarak yapıldı. DFT'nin B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr Exchange) modelinin 6-31G(d,p), DGDVZG ve LANL2DZ temel setleri kullanıldı.






BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff Bazı ve metal komplekslerinin renkleri ve erime noktası değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Salen Schiff bazı 112 °C ve SalenCd kompleksi 155 °C’de erirken, SalenCo 256 °C, SalenPb 346 °C ve SalenZn 330 °C’de bozunmuştur. Benzer sonuçlar literatürde de verilmiştir (Anusha, 2018). Molar iletkenlik ölçümleri asetonitril (CH₃CN) ile hazırlanmış 10⁻⁴ M’lık çözeltilerde yapılmıştır. Molar iletkenlik değerleri Salen için 38 S.cm².mol⁻¹ iken SalenCd metal kompleksinde 62 S.cm².mol⁻¹, SalenCo metal kompleksinde 58 S.cm².mol⁻¹, SalenPb metal kompleksinde 20 S.cm².mol⁻¹ ve SalenZn metal kompleksinde 32 S.cm².mol⁻¹ bulunmuştur. Bu düşük iletkenlik değerleri bileşiklerin elektrolit olmadığını göstermektedir.

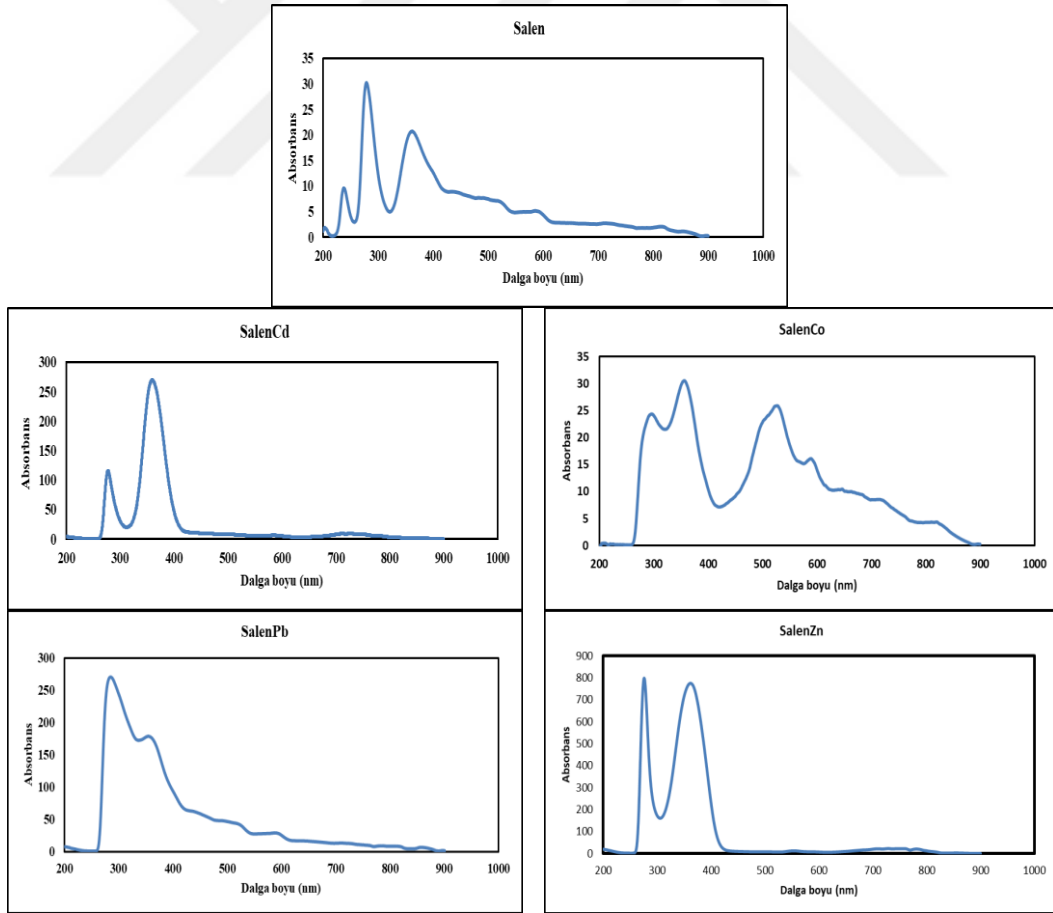
Çizelge 4.1. Salen ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri, erime noktası ve molar iletkenlik değerleri

Bileşikler	Renk		Erime noktası	Molar İletkenlik
Salen	Sarı		112 °C	38 S.cm ² .mol ⁻¹
SalenCd	Parlak sarı		115 °C	62 S.cm ² .mol ⁻¹
SalenCo	Yeşil		256 °C’de bozundu	58 S.cm ² .mol ⁻¹
SalenPb	Koyu Sarı		346 °C’de bozundu	20 S.cm ² .mol ⁻¹
SalenZn	Açık sarı		395 °C’de bozundu	32 S.cm ² .mol ⁻¹

4.2 Salen ve Metal Komplekslerinin UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Salen ve metal komplekslerinin UV spektrumları, 1x10⁻⁴ M derişimde CH₃CN ile hazırlanmış çözeltilerde ölçülmüştür. Dalga boyuna karşı absorbands değişimini veren

spektrumlar Şekil 4.1’de ve absorbans bantları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Salen’in UV spektrumunda, 237 nm ve 279 nm’de görünen bandlar fenil halkasının $\pi-\pi^*$ geçişlerini, 362 nm’deki bant ise azometin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerini temsil eder. Fenil halkasının $\pi-\pi^*$ geçişleri metal kompleksleri olan SalenCd’da 278 nm, SalenCo’da 286 nm, SalenPb’da 285 nm ve SalenZn’da 278 nm’de görülmektedir. Azometin grubundaki $n-\pi^*$ geçişleri ise SalenCd’da 360 nm, SalenCo’da 367 nm, SalenPb’da 354 nm ve SalenZn’da 362 nm’de görülmektedir. Metal komplekslerinde bu bandların metal iyonu ile azometin grubundaki azot atomunun koordinasyonundan dolayı farklı dalga boylarına kaydığı gözlenmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar verilmektedir (Gondia, 2018). Ayrıca SalenCo kompleksinde 500 nm üzerindeki bantlar Salen’den metale doğru olan yük transferine ait d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Cd, Zn ve Pb komplekslerinde 500 nm dolayındaki pikler d-d geçişinin düşük yoğunluğundan dolayı görünmemiştir. Literatürde de benzer sonuçlar verilmektedir (Khalil, 2012).



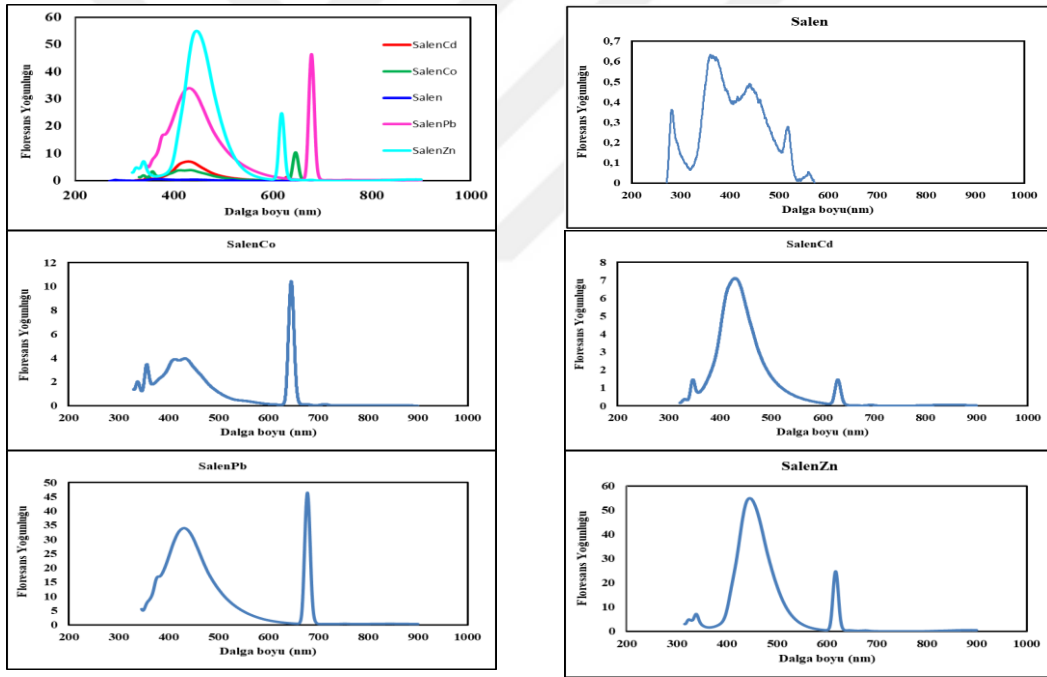
Şekil 4.1. Salen ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.2. Salen ve metal komplekslerinin UV-Vis spektrumları

	$\pi-\pi^*$ (Fenil) nm	$n-\pi^*$ (Azometin) nm	d-d nm
Salen	237, 279	362	-
SalenCd	278	360	-
SalenCo	286	367	527, 590
SalenPb	285	354	-
SalenZn	276	362	-

4.3 Floresans Spektroskopisi Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Salen ve metal komplekslerinin floresans özellikleri, oda sıcaklığında CH_3CN 'de araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Salen ve metal komplekslerinin floresans spektroskopisi

Çizelge 4.3. Salen ve metal komplekslerinin floresans spektrumları

Bileşik	λ_{eks}	λ_{ems}	Floresans şiddeti
Salen	270	282	365
SalenCd	322	350	424
SalenCo	330	337	646
SalenPb	346	430	680
SalenZn	316	322	444

Salen 270 nm'de uyarıldığında 365 nm'de bir maksimum emisyon piki görülmüştür. Genellikle, Schiff bazlarında ligand $\pi-\pi^*$ geçişlerine bağlı olarak floresans gösterir. SalenCd, SalenCo, SalenPb ve SalenZn kompleksleri 322, 330, 346, 316 nm'de uyarıldığında 424, 646, 680 ve 444 nm'de floresans emisyon bantları göstermiştir. Azot içeren bileşiklerde metal iyonlarının floresans emisyonunu arttırdığı gözlenmiştir. Komplekslerin floresans emisyon şiddeti liganttan daha yüksektir. Yoğunluktaki bu artış ligantın metal iyon merkezine şelatından dolayıdır. Ligantın metal iyonu üzerinden kompleks şelatlanması kompleksin sertliğinde bir artışla sonuçlanır ve dolayısıyla enerji kaybı azalır. Literatürde de benzer sonuçlar verilmektedir (Ayoub, 2018). Gondia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da komplekslerin floresans emisyon şiddeti liganttan daha yüksektir (Gondia, 2018).

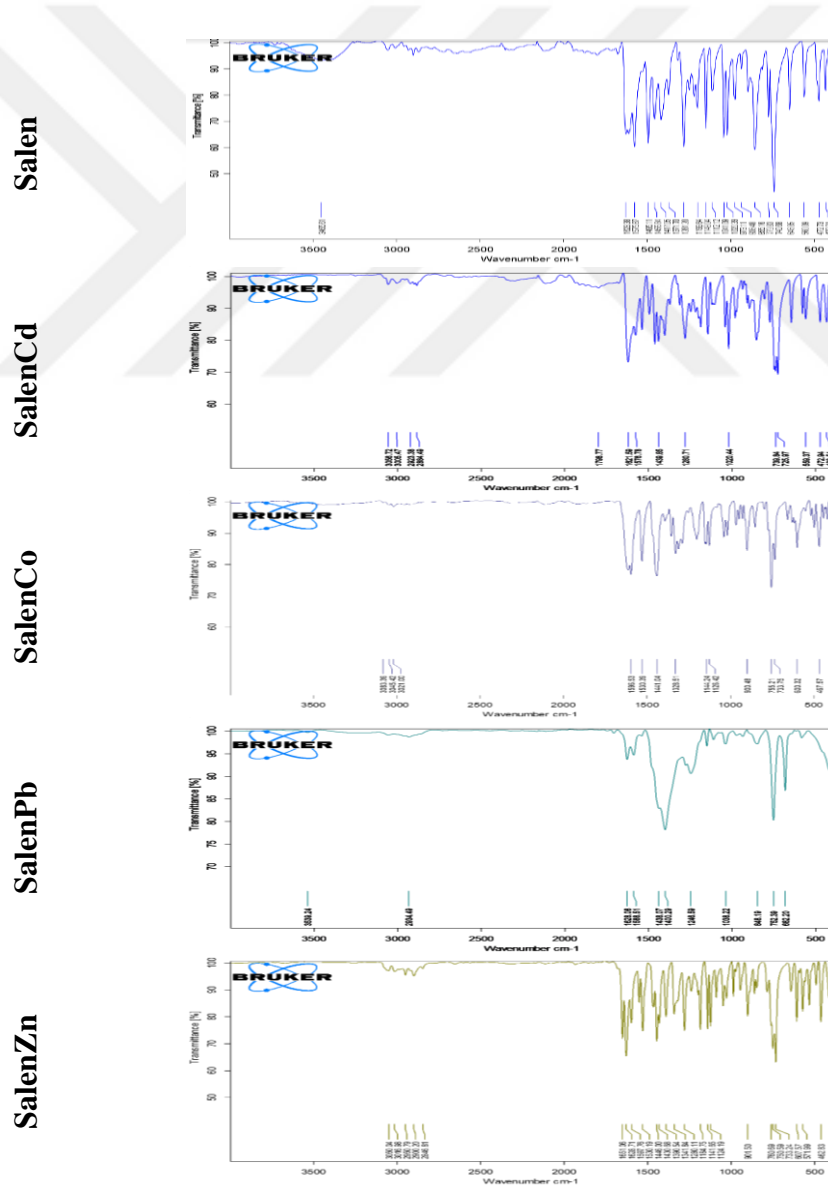
4.4 FT-IR Spektroskopisinin Değerlendirilmesi

Çizelge 4.4. Salen ve metal komplekslerinin FT-IR verileri

Bileşik	C=N	ArCH aromatik	ArCH*	C-C aromatik	C-H alifatik	OH	Ar-O
Salen	1628	3050	742	1460	2900	3455	1281
SalenCd	1621	3056	725	1402	2922	-	1280
SalenCo	1596	3045	754	1440	3021	-	1328
SalenPb	1627	3057	752	1400	2934	-	1246
SalenZn	1651	3062	733	1446	2950	-	1280

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumu Şekil 4.3'te bu spektrumlardan elde edilen veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Salen'de azometin grubu absorpsiyon bandı 1628cm^{-1} iken kompleksleri olan SalenCd'da 1621cm^{-1} , SalenCo'da 1596cm^{-1} , SalenPb'da 1627cm^{-1} ve SalenZn'da 1651cm^{-1} 'de görülmüştür. Frekanslardaki bu değişimler imin azot atomunun metal iyonları ile koordine olduğunu göstermektedir. Salen'de ArCH grubunun absorpsiyon bandı 3050cm^{-1} iken kompleksleri olan SalenCd'da 3056cm^{-1} , SalenCo'da 3045cm^{-1} , SalenPb'da 3057cm^{-1} ve SalenZn'da 3062cm^{-1} 'de görülmüştür. Salen'de ArCH* absorpsiyon bandı 742cm^{-1} ve kompleksleri olan SalenCd'da 725cm^{-1} , SalenCo'da 754cm^{-1} , SalenPb'da 752cm^{-1} ve SalenZn'da 733cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Salen'in C-C aromatik grubunun absorpsiyon bandı 1460cm^{-1} ve kompleksleri olan SalenCd'da 1402cm^{-1} , SalenCo'da 1440cm^{-1} , SalenPb'da 1400cm^{-1} ve SalenZn'da

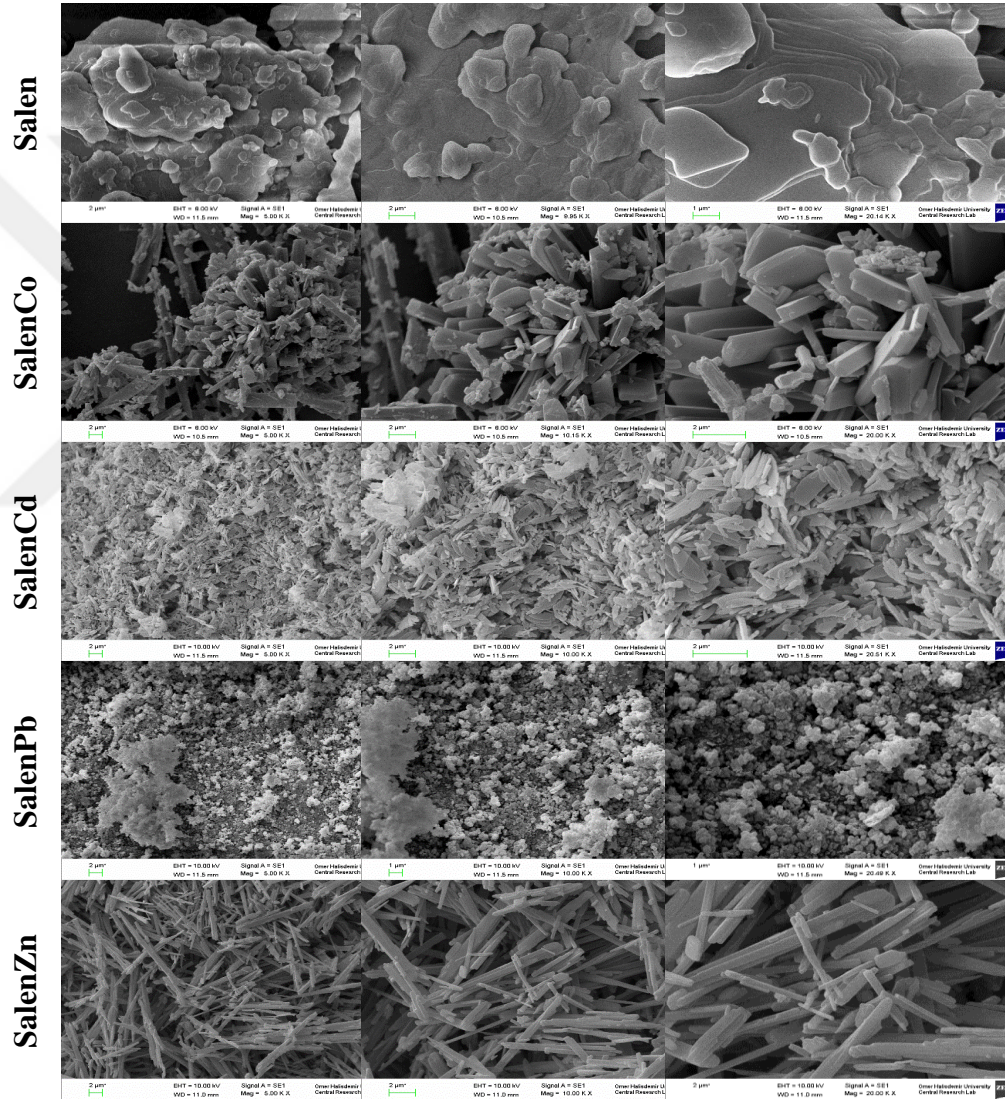
1446 cm^{-1} dolayında görülmüştür. Salen'in C-H alifatik grubunun absorpsiyon bandı 2900 cm^{-1} ve kompleksleri olan SalenCd'da 2922 cm^{-1} , SalenCo'da 3021 cm^{-1} , SalenPb'da 2934 cm^{-1} ve SalenZn'da 2950 cm^{-1} görülmüştür. Spektrumda Ar-O'ya ait pikin Salen'de 1281 cm^{-1} 'de görülen titreşimin komplekslerde SalenCd'da 1280 cm^{-1} , SalenCo'da 1328 cm^{-1} , SalenPb'da 1246 cm^{-1} ve SalenZn'da 1280 cm^{-1} olması metallerin oksijenlerden bağlandığını göstermektedir. Salen Schiff bazında 3455 cm^{-1} 'de görülen OH grubuna ait absorpsiyon bandının metal komplekslerinde görülmemesi metallerle kompleks oluşturduğunun kanıtıdır. Schiff bazları ve metal kompleksleriyle ilgili benzer FT-IR bulguları literatürle uyumludur (Çelikkbilek, 2011; Karaca, 2018; Köse, 2013).



Şekil 4.3. Salen ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

4.5 SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

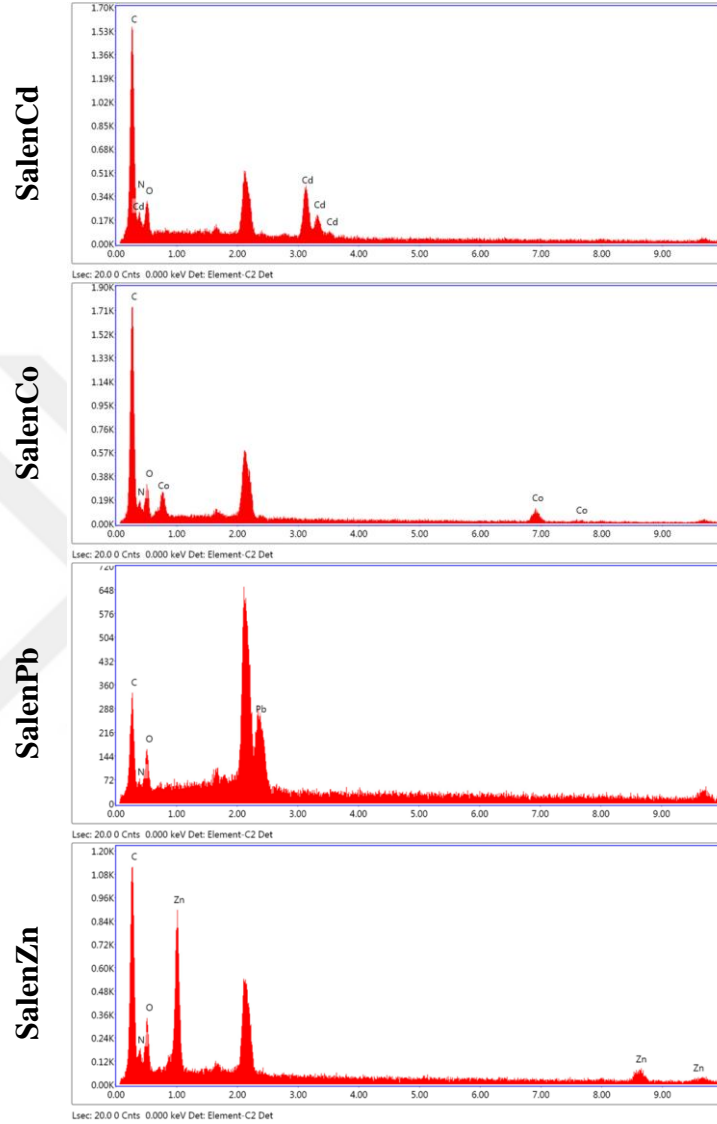
Salen, SalenCo, SalenCd, SalenPb ve Salen Zn'nun SEM resimleri, Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Salen'in SEM mikrografı, komplekslerden önemli ölçüde farklıdır. Salen'in mikrografı, düz tabaka tabaka şeklinde görülmektedir. SalenCo metal kompleksi geniş çubuksu, SalenCd metal kompleksi yapraksı, SalenPb metal kompleksi süngerimsi ve SalenZn metal kompleksi çubuk yapı göstermektedir.



Şekil 4.4. Schiff bazı ve metal komplekslerinin SEM görüntüleri

Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ile elde edilen sonuçlar kobalt, kadmiyum, kurşun, çinko, karbon, azot ve oksijen elementleri ile ilgili bilgiler Şekil 4.5'te

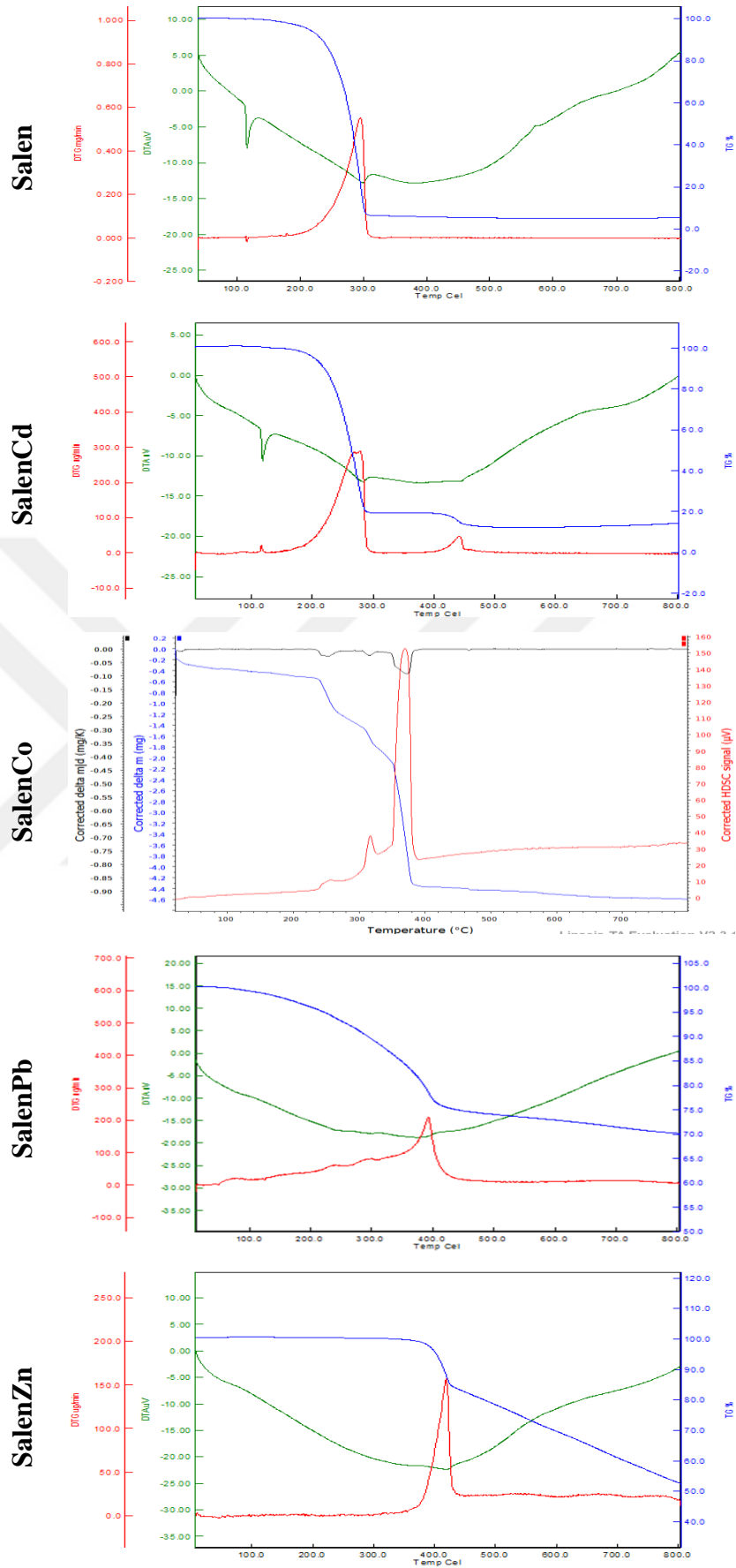
verilmiştir. EDX ile elde edilen sonuçlar metal komplekslerinde SalenCd’da C, N, O ve Cd, SalenCo’da C, N, O ve Co, SalenPb’da C, N, O ve Pb ve SalenZn’da ise C, N, O ve Zn elementlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.5. Salen metal komplekslerinin EDX verileri

4.6 Termal Analiz Eğrileri

Su moleküllerinin merkez metal iyonunun koordinasyon küresi içinde veya dışında olup olmadığı ve bu komplekslerin termal bozunmasına genel bir şema önermek amacıyla Schiff bazı ve metal komplekslerinin termal özellikleri termogravimetrik analizler TGA ve DTA ölçümleri ile araştırılmıştır.

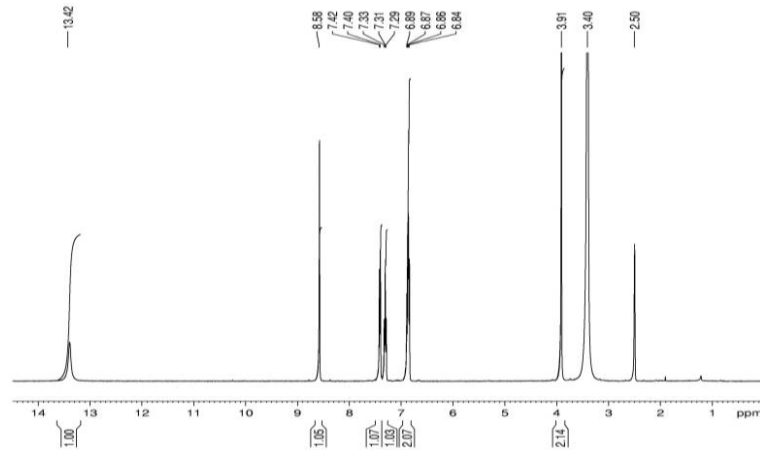


Şekil 4.6. Salen ve metal komplekslerinin DTA ve TGA verileri

Salen'in DTA eğrisinde 116 °C'de gözlenen endotermik pik, ligandın bu sıcaklıkta sıvı faza geçtiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Salen 252 °C'e kadar kararlıdır. SalenCd kompleksine ait DTA eğrisinde 118 °C'de gözlenen endotermik pik, bileşiğin bu sıcaklıkta sıvı faza geçtiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. SalenCd 273 °C'e kadar kararlıdır. SalenCo kompleksinde ilk bozunma 260 °C'de olmaktadır. SalenPb kompleksinde ilk bozunma 351 °C'de olmaktadır. SalenZn kompleksinde ilk bozunma 417 °C'de olmaktadır (Şekil 4.6). TGA termogramlarına göre çalışılan komplekslerde yüksek sıcaklıklarda görülen fazla kalıntı kararlı şelat oluşumundan dolayı termal kararlılığını gösterir. Benzer termal analiz eğrileri literatür ile uyumludur (Fetoh, 2019; Yahaya vd. 2019).

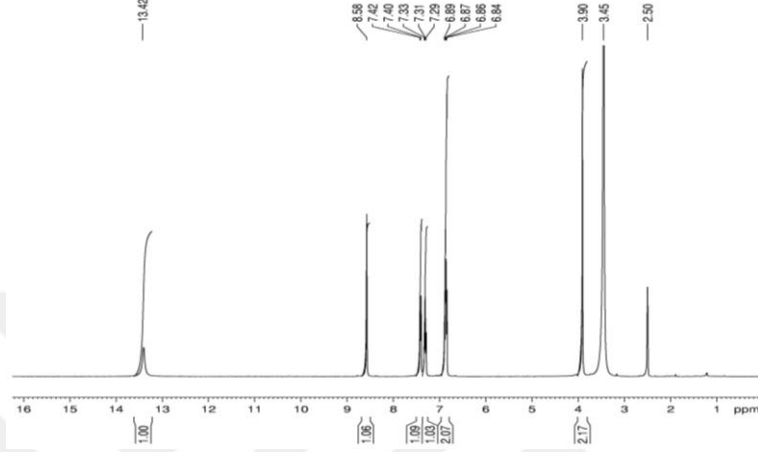
4.7 Salen ve Metal Komplekslerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Salen ligantının ¹H-NMR spektrumunda en çok dikkat çeken pik 8,58 ppm civarında gözlenen C=N grubuna ait proton pikidir. Singlet olarak gözlenen bu pik spektrumun en şiddetlisi olmakla beraber Schiff bazlarının karakteristik piklerinden biridir. Ayrıca OH piki molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 13,42 ppm değerinde gözlenmiştir (Şekil 4.7). CH₂ grubuna ait pik 3,40 ppm - 3,91 ppm'de, Ar-H pikleri 6,84 ppm - 7,42 ppm aralığında gözlenmiştir (Çizelge 4.5). 2,50 ppm'deki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir.



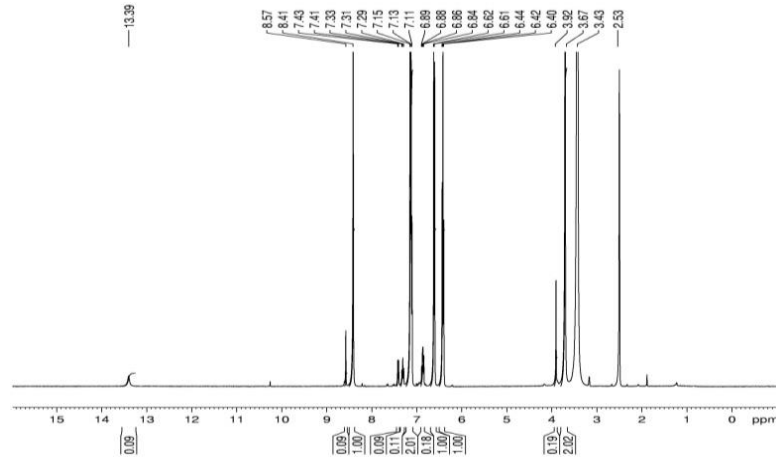
Şekil 4.7. Salen ligantının ¹H-NMR spektrumu

SalenPb kompleksinde 8,58 ppm'de C=N grubuna ait protonun piki, 13,42 ppm'de CO-M piki, 3,45 ppm - 3,90 ppm'de CH₂ piki, 6,84 ppm - 7,42 ppm aralığında Ar-H piki gözlenmiştir (Çizelge 4.5). 2,50 ppm'deki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. SalenPb metal kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Salen ligandında C=N grubuna ait protonun piki 8,58 ppm değerinde gözlenirken SalenZn kompleksinde 8,57 ppm değerine kaymıştır (Şekil 4.11). Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğinin ve imin azotunun koordinasyona katıldığının göstergesidir. 13,39 ppm'de CO-M piki, 3,43 ppm - 3,92 ppm aralığında CH₂ piki, 6,40 ppm - 7,43 ppm aralığında Ar-H piki gözlenmiştir. 2,50 ppm'deki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir (Çizelge 4.5).

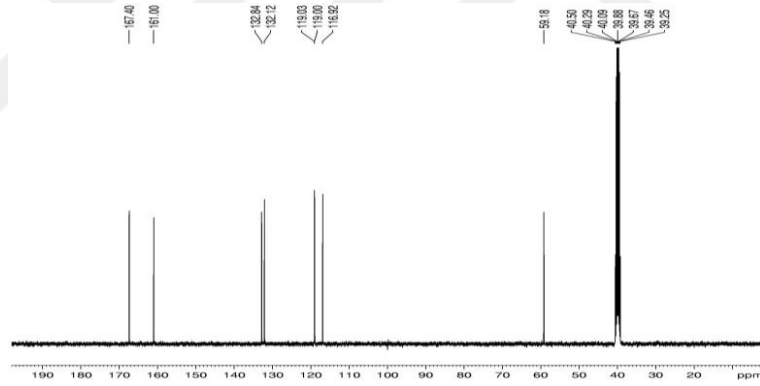


Şekil 4.11. SalenZn metal kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.5. Salen ve metal komplekslerinin ¹H-NMR spektrum bulguları

	CH ₂	Ar-H	C=N	CO-(H veya M)
Salen	3,40 - 3,91	6,84 – 7,42	8,58	13,42
SalenCo	3,46 – 4,19	6,03 – 7,79	8,20	11,54
SalenCd	3,39 – 3,92	6,84 – 7,42	8,61	13,42
SalenPb	3,45 – 3,90	6,84 – 7,42	8,58	13,42
SalenZn	3,43 – 3,92	6,40 – 7,43	8,57	13,39

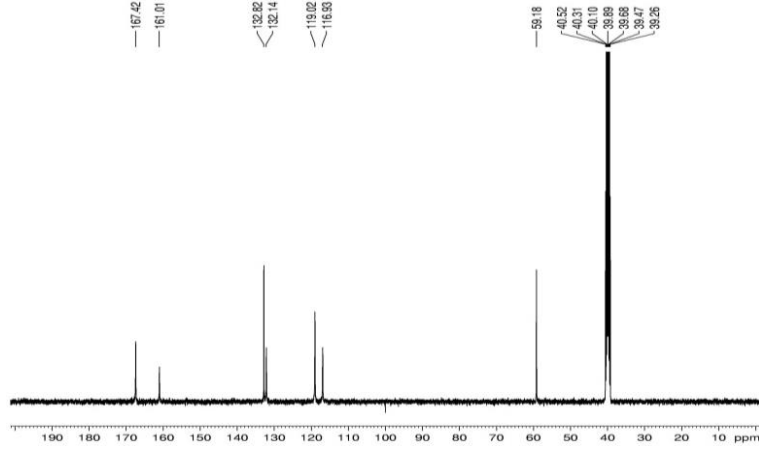
Schiff bazlarında karakteristik pik olan C=N grubuna ait karbon piki kimyasal kayma değerleri 150 ile 200 ppm değerleri arasında gözlenmektedir. Salen ligandında bu değer 161,00 ppm değerinde ortaya çıkmıştır (Şekil 4.12). 59,18 ppm aralığında CH₂ karbon piki, 116,92 ppm - 132,84 ppm aralığında Ar-C'larına ait pik ve 167,40 ppm'de C-OH karbon piki görülmektedir. 39,25 ppm - 40,50 ppm aralığındaki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir (Çizelge 4.6). Sentezlenen Salen ve metal komplekslerinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde yapıda 8 adet C atomu bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. Salen ligantının ¹³C-NMR spektrumu

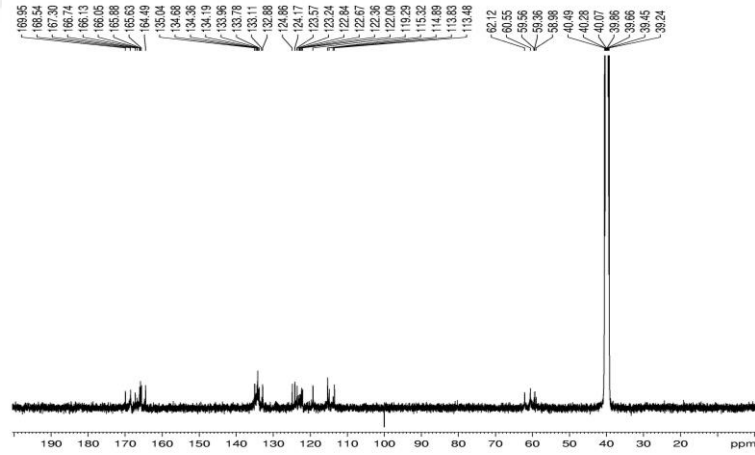
SalenCd metal kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde C=N grubuna ait karbon piki 167,42 ppm değerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13). Salen ligantına göre daha yüksek alanda çıkan bu değer kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. 59,18 ppm aralığında CH₂ karbon piki ve 116,93 ppm - 132,82 ppm aralığında Ar-C'a ait pik görülmektedir (Çizelge 4.6). 39,26 ppm - 40,52 ppm aralığındaki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir.

SalenCo metal kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde C=N grubuna ait karbon piki 169,95 ppm değerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14).



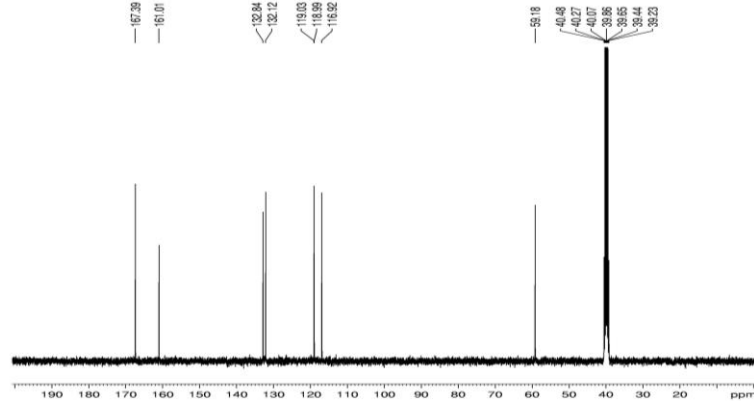
Şekil 4.13. SalenCd metal kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

Salen ligantına göre daha yüksek alanda çıkan bu değer kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. 58,98 ppm - 62,12 ppm aralığında CH_2 karbon piki ve 113,48 ppm - 135,04 ppm aralığında Ar-C'a ait pik görülmektedir (Çizelge 4.6). 39,24 ppm - 40,49 ppm aralığındaki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir.

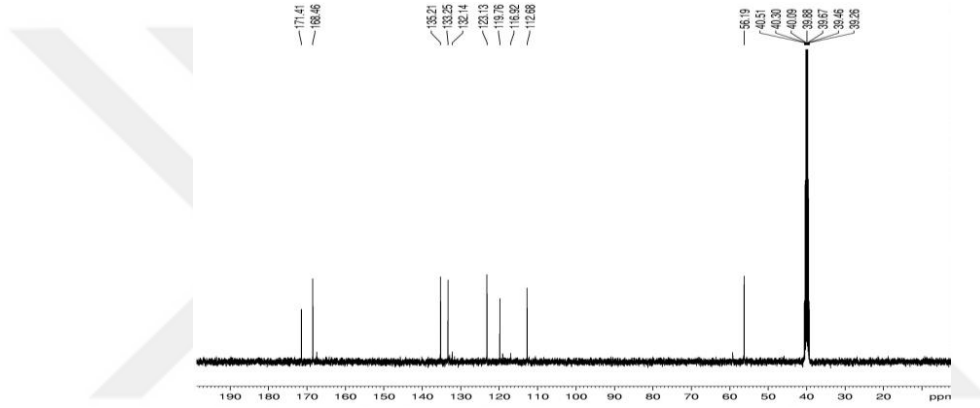


Şekil 4.14. SalenCo metal kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

SalenPb metal kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait karbon piki 167,39 ppm değerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). Salen ligantına göre daha yüksek alanda çıkan bu değer kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. 59,18 ppm aralığında CH_2 karbon piki ve 116,92 ppm - 132,84 ppm aralığında Ar-C'a ait pik görülmektedir (Çizelge 4.6). 39,23 ppm - 40,48 ppm aralığındaki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir.



Şekil 4.15. SalenPb metal kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.16. SalenZn metal kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu

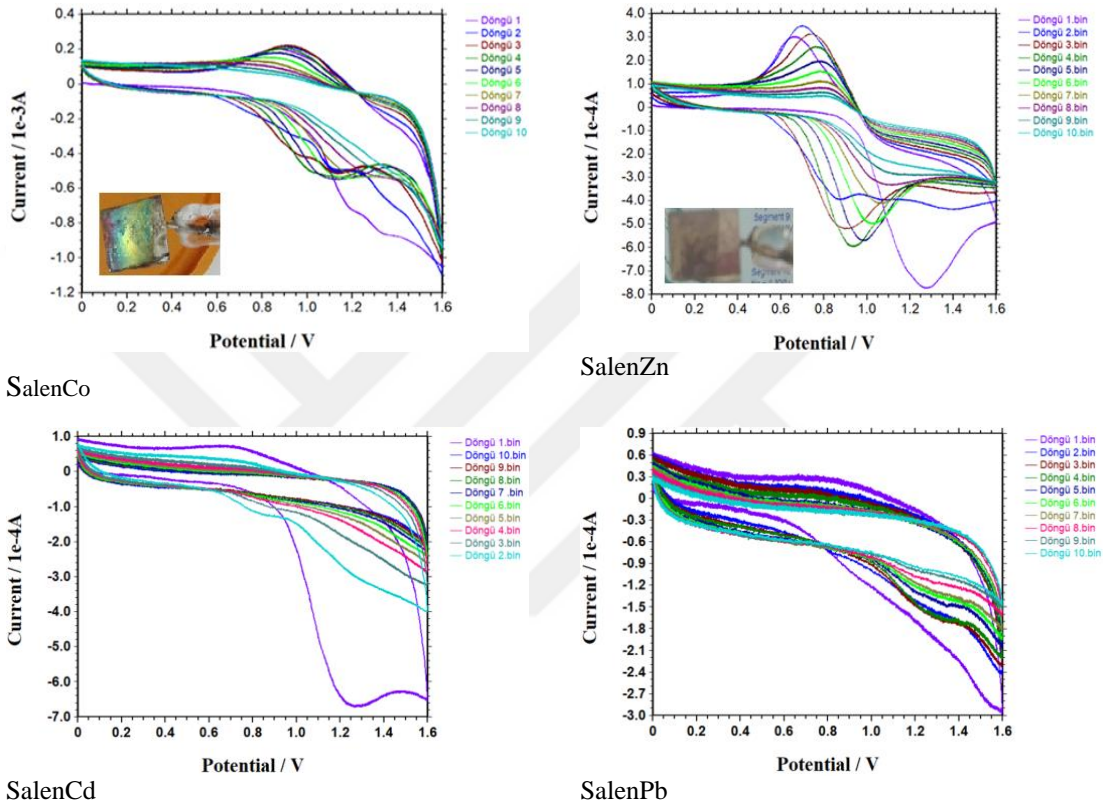
SalenZn kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde C=N grubuna ait karbon piki 171,41 ppm değerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.16). Salen ligantına göre daha yüksek alanda çıkan bu değer kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. 56,19 ppm aralığında CH_2 karbon piki ve 112,68 ppm - 135,21 ppm aralığında Ar-C'a ait pik görülmektedir (Çizelge 4.6). 39,26 ppm - 40,51 ppm aralığındaki pik çözücü olarak kullanılan DMSO'ya aittir.

Çizelge 4.6. Salen ve metal komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrum bulguları

	CH_2	Ar-C	C=N	C-OH
Salen	59,18	116,92 – 132,84	161,00	167,40
Salen Cd	59,18	116,93 – 132,82	167,42	-
Salen Co	58,98 – 62,12	113,48 – 135,04	169,95	-
Salen Pb	59,18	116,92 – 132,84	167,39	-
Salen Zn	56,19	112,68 – 135,21	171,41	-

4.8 Elektrokimyasal Çalışmalar

Platin elektrot üzerinde 0,1 M LiClO₄ içeren CH₃CN inert ortamında Schiff bazı – metal kompleksi için elektrokimyasal davranışı incelendi. Schiff bazı metal komplekslerine ait dönüşümlü voltametri grafikleri Şekil 4.17’de verildi.

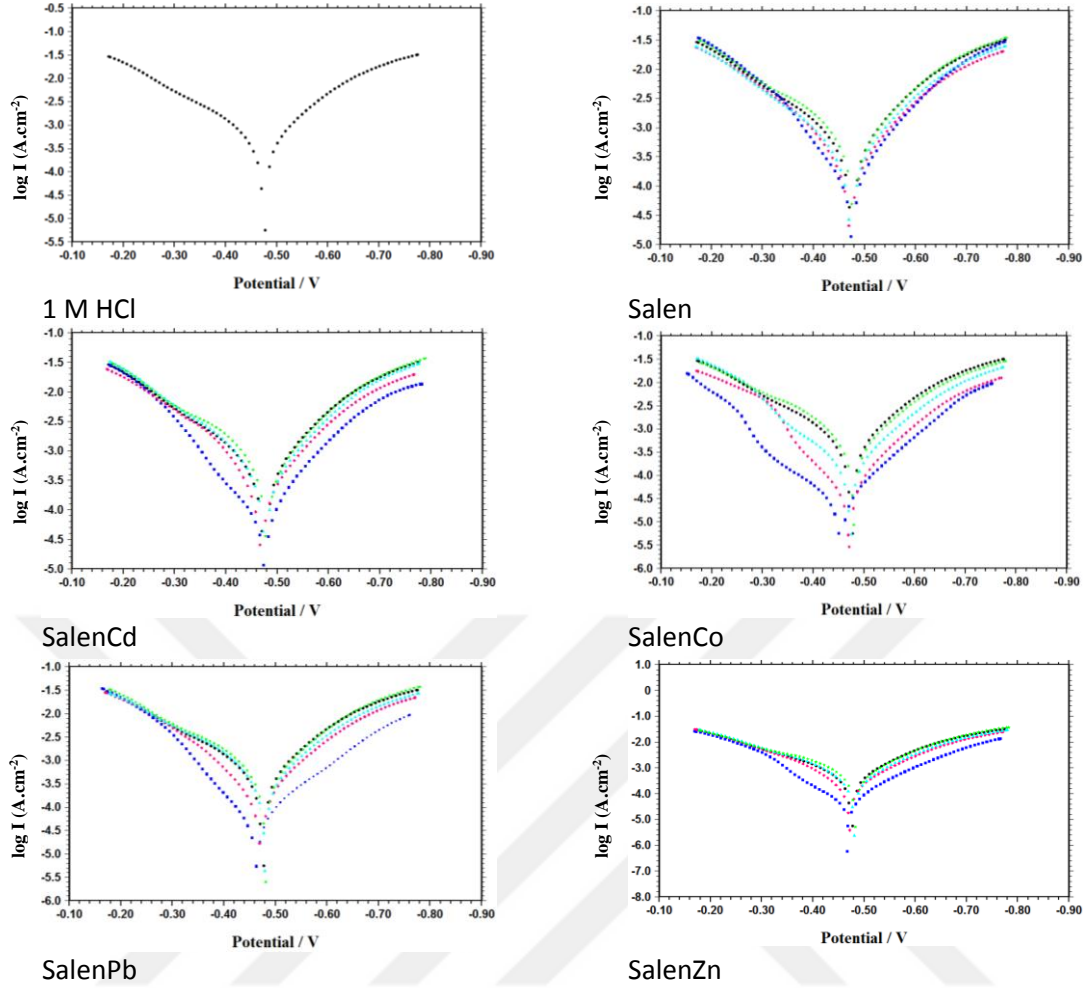


Şekil 4.17. 5×10^{-3} M Salen ve metal komplekslerinin LiClO₄/CH₃CN ortamında 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

SalenCo içeren ortamda birinci taramada anodik pik 1,189 V iken katodik pik 0,891 V, ikinci taramada anodik pik 1,113 V iken katodik pik 0,901 V, üçüncü taramada anodik pik 1,136 V iken katodik pik 0,925 V, dördüncü taramada anodik pik 1,144 V iken katodik pik 0,901 V olmuştur. Anodik pik her döngüden sonra biraz daha negatife kaymış, katodik pik potansiyeli fazla değişmemiştir. Şekil 4.17’de resimde SalenCo’ın platin yüzeyinde mavi sarı renkte biriktiği görülmektedir. Pik akım yoğunluğu iki, üç ve dördüncü döngüye kadar artarken ilerleyen döngülerde elektrot yüzeyinde biriken filmin yapısından dolayı azalmıştır. Elektrot yüzeyinde oluşan mavi sarı film daha sonraki anodik veya katodik taramalarla çözünmediğinden SalenCo filminin platin elektrot

yüzeyinde sürekli biriktiği sonucuna varılmıştır. SalenZn içeren ortamda birinci taramada anodik pik 1,275 V iken katodik pik 0,666 V, ikinci taramada anodik pik 0,875 V iken katodik pik 0,703 V, üçüncü taramada anodik pik 0,898 V iken katodik pik 0,742 V, dördüncü taramada anodik pik 935 V iken katodik pik 0,757 V olmuştur. Anodik pik birinci döngü sonrası negatife kayarken ilerleyen döngülerde pozitif kaymış, katodik pik potansiyeli pozitif kaymıştır. Şekil 4.17’de resimde SalenZn’un platin yüzeyinde yeşil renkte olduğu görülmektedir. Pik akım yoğunluğu iki, üç ve dördüncü döngüye kadar artarken ilerleyen döngülerde elektrot yüzeyinde biriken filmin yapısından dolayı azalmıştır. Elektrot yüzeyinde çökelen yeşil film daha sonraki anodik veya katodik taramalarla çözünmediğinden SalenZn filminin platin elektrot yüzeyinde sürekli biriktiği sonucuna varılmıştır. SalenCd ve SalenPb içeren ortamda döngü sayısının artmasıyla platin elektrot yüzeyinde herhangi bir birikme görülmemiştir (Şekil 4.17).

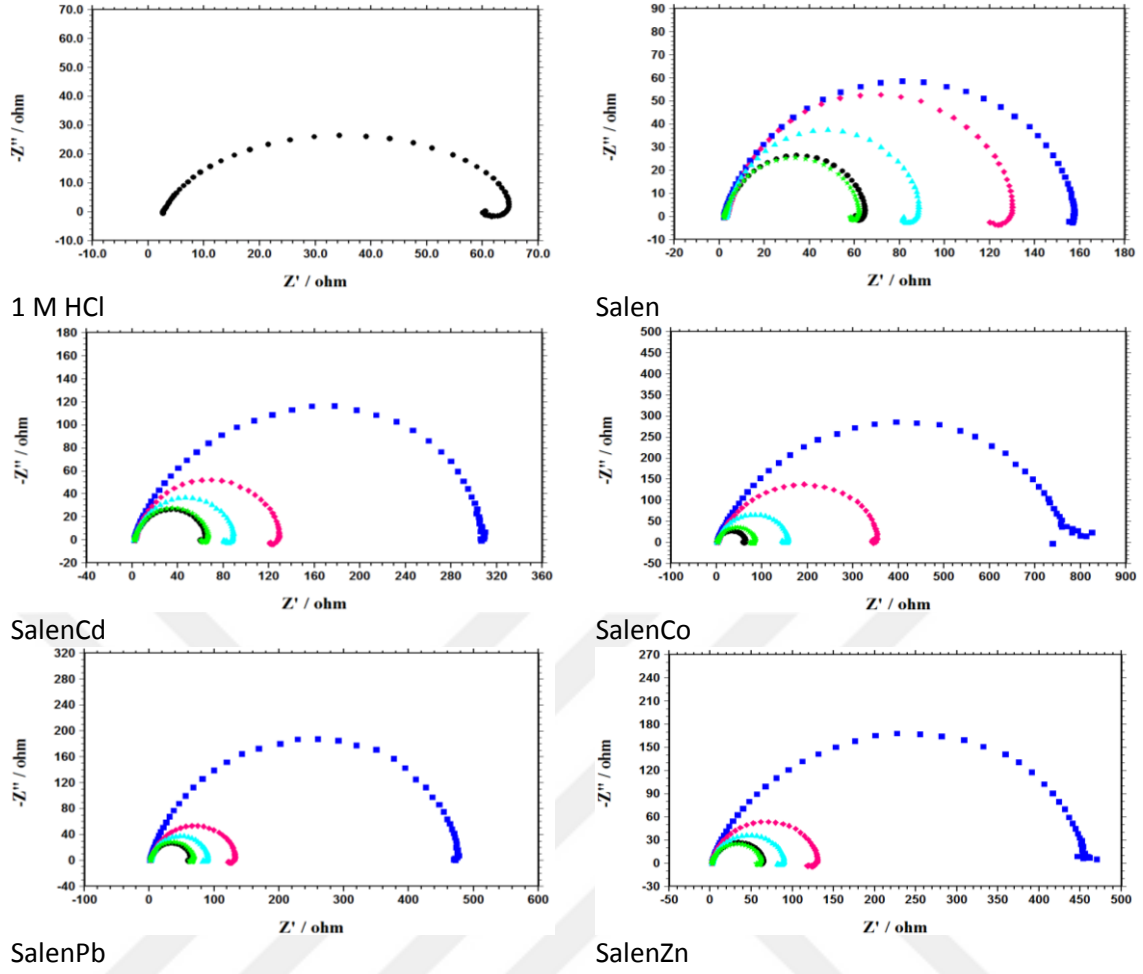
Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.18’de verilmiştir. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden karbon çeliğinin 1 saat sonunda doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K’de -0,478 V iken ortama inhibitör eklendiğinde E_{kor} değerleri genel olarak daha pozitif potansiyellere kaymıştır. İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $414 \mu A/cm^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça i_{kor} değeri azalmıştır (1×10^{-5} M Salen, Salen Cd ve SalenZn hariç). İnhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri 1×10^{-2} M SalenCo içeren ortamda % 91,8 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 119,8 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda biraz düşmüştür. İnhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir. Asidik ortamda inhibitör derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenle inhibitörlerin HCl’li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir. Akım yoğunluğunun - 0,350 V’a kadar azaldığı ve bu potansiyelden sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım yoğunluğu değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım yoğunluğu değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu potansiyel desorpsiyon potansiyelidir.



Şekil 4.18. Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (• 1 M HCl ■ 1×10^{-2} M ◆ 1×10^{-3} M ▲ 1×10^{-4} M ★ 1×10^{-5} M)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenle, karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; 1,0 M HCl ve $1,0 \times 10^{-5}$ M, 1×10^{-4} M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı ve metal komplekslerini içeren 1,0 M HCl ortamlarında bir saat bekleme süreleri sonunda impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir.

Şekil 4.19’da net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamdakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır (1×10^{-5} M Salen, Salen Cd ve SalenZn hariç).



Şekil 4.19. Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist diyagramları
 (• 1 M HCl ■ 1×10^{-2} M ◆ 1×10^{-3} M ▲ 1×10^{-4} M ★ 1×10^{-5} M)

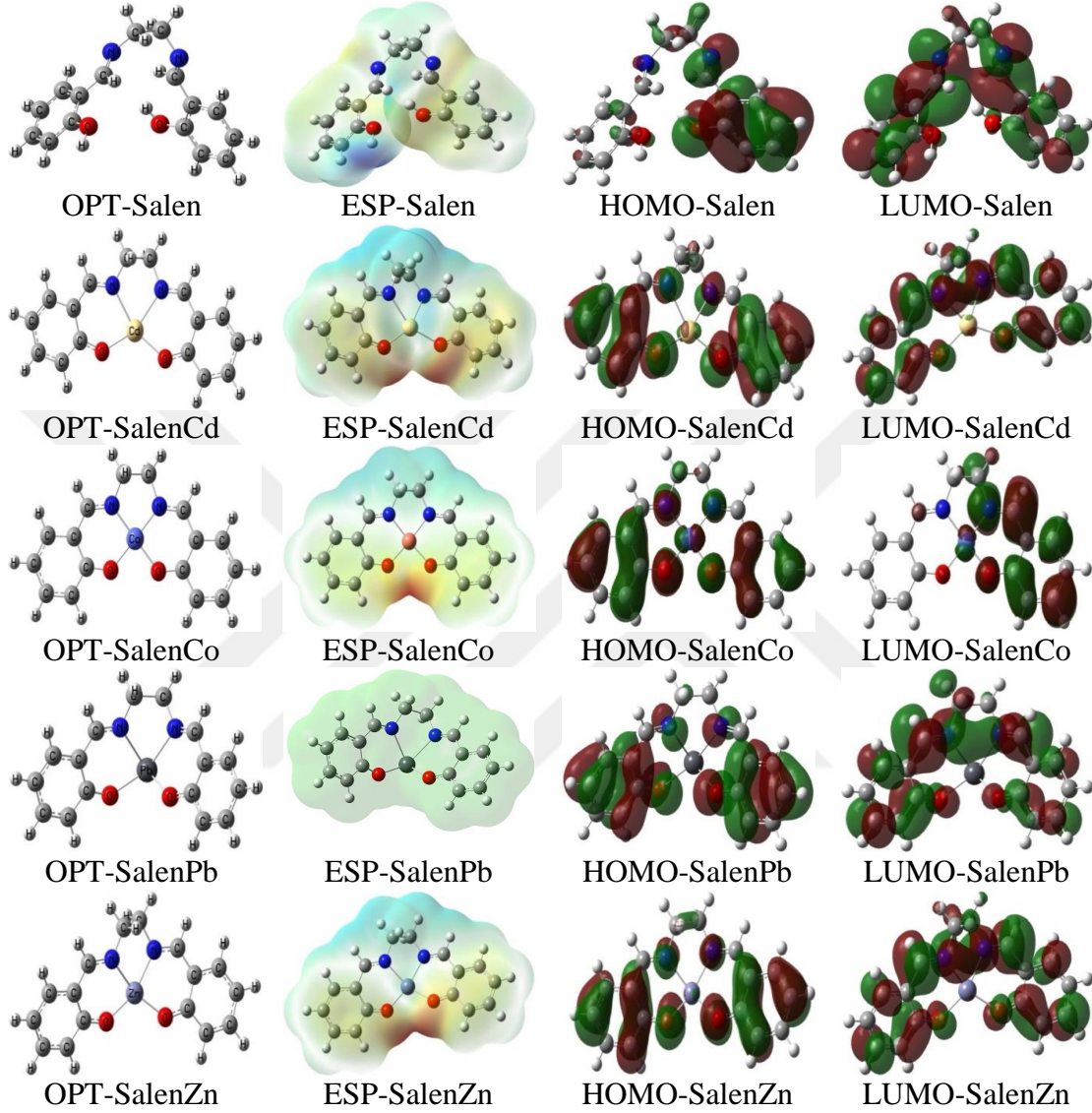
İnhibitörsüz ortamda ve 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M inhibitör içeren ortamlarda indüktif lup görülürken 1×10^{-2} M inhibitör içeren ortamlarda görülmemektedir. CPE ve n değeri inhibitörsüz ortamda $312 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 0.85 iken özellikle yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda azalmıştır. Bu sonuçlar elektrot yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorplanarak metal/çözelti arayüzeyindeki koruyucu tabakanın arttığını göstermektedir. İnhibitör etkinliğinin artış sırası en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda $\text{SalenCo} > \text{SalenZn} > \text{SalenPb} > \text{SalenCd} > \text{Salen}$ olmuştur.

Benzer sonuçlar lineer polarizasyon direnci yöntemiyle hesaplanan polarizasyon direncinden ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle hesaplanan korozyon akım değerlerinden de bulunmuştur. Bulunan sonuçlar bir sonraki bölümde kuantum kimyasal parametrelerden hesaplanan ΔE değerleriyle de uyumludur.

Çizelge 4.7. Değişik derişimlerde Schiff bazı ve metal kompleksleri içeren veya içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin impedans, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

	Derişim	E_{kor} (V)	R_{ip} ($\Omega.cm^2$)	$\dot{i}E$ (%)	\dot{i}_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\dot{i}E$ (%)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F/cm^2$)	n	R_L ($\Omega.cm^2$)	L (H)	$\dot{i}E$ (%)
1 M HCl		-0,478	59,70	-	414,0	119,8	-	2,43	61,70	312,0	0,85	3,50	1,0	-
Salen	1×10^{-5}	-0,478	68,30	12,6	493,0	100,7	-19,1	2,3	56,50	375,8	0,88	5,40	7,0	-9,2
	1×10^{-4}	-0,476	83,20	28,3	291,7	112,0	29,5	3,1	78,50	236,9	0,89	8,60	13	21,4
	1×10^{-3}	-0,471	118,5	49,7	192,4	117,9	53,5	3,5	118,5	254,8	0,86	10,9	29	47,9
	1×10^{-2}	-0,451	220,2	72,8	145,0	114,9	64,9	4,1	215,9	216,6	0,78	-	-	71,4
SalenCo	1×10^{-5}	-0,477	71,40	16,5	349,0	102,1	15,7	2,9	74,60	273,9	0,86	10,2	15	17,3
	1×10^{-4}	-0,473	143,7	58,5	155,4	100,0	62,5	2,1	148,4	249,7	0,82	19,6	10	58,4
	1×10^{-3}	-0,467	357,2	83,3	60,00	110,0	85,5	4,2	343,0	152,9	0,80	28,2	23	82,0
	1×10^{-2}	-0,453	837,6	91,8	25,10	118,4	93,9	3,0	780,3	136,3	0,78	-	-	92,1
SalenCd	1×10^{-5}	-0,479	61,20	2,60	546,5	109,6	-32	2,4	58,90	294,3	0,88	6,20	9,0	-4,8
	1×10^{-4}	-0,475	80,10	25,5	280,3	110,4	32,3	2,2	80,10	276,4	0,86	9,40	13	22,9
	1×10^{-3}	-0,468	92,60	35,6	179,6	112,9	56,6	3,3	117,0	235,7	0,87	10,9	32	47,2
	1×10^{-2}	-0,471	306,9	80,6	117,4	109,6	71,7	2,3	307,7	163,1	0,82	-	-	79,9
SalenZn	1×10^{-5}	-0,482	58,10	-2,7	451,0	104,4	-8,9	2,4	55,00	293,0	0,87	6,20	5,0	-12,3
	1×10^{-4}	-0,480	73,80	19,1	295,5	107,2	28,6	2,4	80,10	233,1	0,87	9,40	10	22,9
	1×10^{-3}	-0,469	118,5	49,7	177,1	114,3	57,2	2,2	117,0	186,0	0,88	14,1	18	47,2
	1×10^{-2}	-0,467	471,0	87,3	56,00	118,4	86,5	2,6	455,3	136,3	0,82	-	-	86,4
SalenPb	1×10^{-5}	-0,480	62,80	5,00	383,4	125,7	7,40	2,0	61,20	258,6	0,88	7,00	8,0	-0,8
	1×10^{-4}	-0,478	73,80	19,1	290,4	111,5	29,8	2,6	80,90	207,6	0,88	8,60	14	23,7
	1×10^{-3}	-0,472	121,7	51,0	184,7	115,8	55,4	2,7	120,9	229,3	0,86	11,7	27	49,0
	1×10^{-2}	-0,461	456,9	86,9	55,60	113,5	86,6	2,0	477,3	151,6	0,84	-	-	87,1

4.9 Salen ve Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi



Şekil 4.20. Salen ve metal komplekslerinin moleküllerinin Gaussian G09W paket programıyla hesaplanması

HOMO ve LUMO ve elektrostatik yük haritası Şekil 4.20’de görülmektedir. Elektrostatik potansiyel çizimine göre yeşil - kırmızı doğrultusunda elektron yoğunluğu artar. Yani çizimlerde kırmızıyla gösterilen noktalar elektronca zengindir. Ayrıca HOMO orbitallerinin konumu da etkileşim için bir göstergedir. Tepkimeler HOMO ve LUMO orbitalleriyle gerçekleştiğinden, HOMO - LUMO orbitallerinin konumlandığı atomlar tepkime verme eğilimindedir (Şekil 4.20).

4.10 Salen ve Metal Komplekslerinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Hesaplanması

B3LYP metodunda LANL2DZ, DGDZVP ve 6-311G baz setleri kullanılarak gaz ve su fazlarında gerçekleştirilmiştir. Mulliken yüklerinin hesaplaması koordinasyon esnasında hangi atomlar üzerinde nasıl bir yük dağılımının olduğunu anlaşılmasını sağlamaktadır. Elektronegatif atomların bağlı olduğu karbon atomlarında kısmi pozitif yüklenme (eğer aromatik halkaya bağlı değilse) dolayısıyla elektronegatif atomlarda da kısmi negatif yük dağılımı olması olağandır. Atomik orbitallerden bağ orbitalleri oluşması sırasındaki enerji düşüşü o bağın kuvveti hakkında bilgi vermektedir. Enerji düşüşü ne kadar fazla ise oluşacak bağ o kadar kararlı, dolayısıyla da kuvvetli olacaktır (Köksoy, 2008).

4.11 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

Salen ligantında N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4706 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2963 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2949 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4702 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,4702 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,4027 Å'dur. SalenCd metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4773 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3132 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3132 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4773 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3323 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3323 Å'dur. SalenCo metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4847 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3224 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3224 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4847 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3290 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3290 Å'dur. SalenPb metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4929 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3180 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3083 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4668 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3289 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3356 Å'dur. SalenZn metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4764 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3149 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3149 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4764 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3307 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3307 Å'dur.

B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak gaz fazında hesaplanan (Çizelge 4.8) Salen ligantının $E_{LUMO}=-0,0568$ au, $E_{HOMO}=-0,2273$ au, $\Delta E=0,1705$ au, $\eta=0,0852$ au, $\sigma=11,7247$ au ve $\chi=-0,1421$ au olarak hesaplanmıştır. SalenCd metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0636$ au, $E_{HOMO}=-0,1999$ au, $\Delta E=0,1363$ au, $\eta=0,0681$ au, $\sigma=14,6735$ au ve

$\chi=-0,1318$ au olarak hesaplanmıştır. SalenCo metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0642$ au, $E_{HOMO}=-0,1977$ au, $\Delta E=0,1334$ au, $\eta=0,0667$ au, $\sigma=14,9823$ au ve $\chi=-0,131$ au olarak hesaplanmıştır. SalenPb metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0648$ au, $E_{HOMO}=-0,2005$ au, $\Delta E=0,1357$ au, $\eta=0,0678$ au, $\sigma=14,7362$ au ve $\chi=-0,1327$ au olarak hesaplanmıştır. SalenZn metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0668$ au, $E_{HOMO}=-0,2021$ au, $\Delta E=0,1353$ au, $\eta=0,0676$ au, $\sigma=14,7819$ au ve $\chi=-0,1344$ au olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri

	LUMO	HOMO	ΔE	η	Σ	χ
Salen	-0,0568	-0,2273	0,1705	0,0852	11,7247	-0,1421
SalenCd	-0,0636	-0,1999	0,1363	0,0681	14,6735	-0,1318
SalenCo	-0,0642	-0,1977	0,1334	0,0667	14,9823	-0,131
SalenPb	-0,0648	-0,2005	0,1357	0,0678	14,7362	-0,1327
SalenZn	-0,0668	-0,2021	0,1353	0,0676	14,7819	-0,1344

B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında Salen'in polarizabilitesi 192,23, SalenCd 232,08, SalenCo 243,32, SalenPb 240,01 ve SalenZn 255,01 olarak hesaplanmıştır. Polarizabiliteleri sırasıyla SalenCo > SalenPb > SalenCd > SalenZn > Salen olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında polarizabilitesi

	Exact				
	Salen	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn
Gaz	192,23	232,08	243,32	240,01	225,01

Salen ve metal komplekslerinin molekülleri HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodu ve LANL2DZ baz seti ile hesaplanmıştır. Gaz fazında Salen'in E_{HOMO} değeri -0,2273 au, E_{LUMO} değeri -0,0568 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,17 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,22 au civarındadır. SalenCd metali ile reaksiyona girdiğinde oluşan SalenCd Schiff bazı metal

kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,1999 au, E_{LUMO} değeri -0,0636 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,14 au civarındadır. SalenCo Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,1977 au, E_{LUMO} değeri -0,0642 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,14 au civarındadır. SalenPb Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2005 au, E_{LUMO} değeri -0,0648 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,14 au civarındadır. SalenZn Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2021 au, E_{LUMO} değeri -0,0668 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,14 au civarındadır. Salen ve metal komplekslerinin $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ değerleri

	Salen	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn
LUMO+5	0,0383	0,0123	0,0257	0,0225	0,0305
LUMO+4	0,0326	0,0079	0,0071	0,0166	0,0210
LUMO+3	0,0002	0,0041	0,0049	0,0080	0,0074
LUMO+2	-0,0083	-0,0060	-0,0318	0,0059	0,0058
LUMO+1	-0,0489	-0,0564	-0,0623	-0,0539	-0,0584
LUMO	-0,0568	-0,0636	-0,0642	-0,0648	-0,0668
HOMO	-0,2273	-0,1999	-0,1977	-0,2005	-0,2021
HOMO-1	-0,2343	-0,2058	-0,2118	-0,2024	-0,2073
HOMO-2	-0,2438	-0,2401	-0,2363	-0,2418	-0,2419
HOMO-3	-0,2453	-0,2460	-0,2394	-0,2455	-0,2474
HOMO-4	-0,2485	-0,2476	-0,2438	-0,2472	-0,2521
HOMO-5	-0,2548	-0,2502	-0,2489	-0,2509	-0,2523

4.12 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

Salen molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan O_1 ve O_2 atomları negatif yüklü olup NBO yükleri sırasıyla -0,7398 e^- ve -0,7349 e^- dir. Elektronegatif olan N_3 ve N_4 atomları negatif yüklü olup NBO yükleri

sırasıyla -0,5043 \bar{e} ve -0,4817 \bar{e} 'dir. C₅ (-0,2153 \bar{e}), C₆ (-0,2155 \bar{e}), C₉ (-0,1311 \bar{e}) ve C₁₀ (-0,1546 \bar{e}) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir.

4.13 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenCd molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Cd₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8605 \bar{e}) ve O₂ (-0,8605 \bar{e}) bağlandığından NBO yükü 1,4858 \bar{e} olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6684 \bar{e}) ve N₄ (-0,6684 \bar{e}) atomları Cd₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2052 \bar{e}), C₆ (-0,2052 \bar{e}), C₉ (-0,1888 \bar{e}), C₁₀ (-0,1888 \bar{e}) ve C₁₁ (-0,1784 \bar{e}) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir. Negatif yüke sahip atomlar metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksi oluşmuştur.

4.14 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenCo Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenCo molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Co₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,6445 \bar{e}) ve O₂ (-0,6445 \bar{e}) bağlandığından NBO yükü 0,7262 \bar{e} olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,5465 \bar{e}) ve N₄ (-0,5465 \bar{e}) atomları Co₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2020 \bar{e}), C₆ (-0,2020 \bar{e}), C₉ (-0,1803 \bar{e}), C₁₀ (-0,1803 \bar{e}) ve C₁₁ (-0,1798 \bar{e}) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir. Negatif yüke sahip atomlar metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksi oluşmuştur.

4.15 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenPb Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenPb molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Pb₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8660 e) ve O₂ (-0,8752 e) bağlandığından NBO yükü 1,4616 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6581 e) ve N₄ (-0,6424 e) atomları Pb₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2146 e), C₆ (-0,2131 e), C₉ (-0,1859 e), C₁₀ (-0,1847 e) ve C₁₁ (-0,1768 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomlar metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksi oluşmuştur.

4.16 B3LYP/LANL2DZ Metodu Gaz Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenZn molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Zn₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8373 e) ve O₂ (-0,8373 e) bağlandığından NBO yükü 1,3999 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6736 e) ve N₄ (-0,6736 e) atomları Zn₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür (Bilkan 2013). C₅ (-0,2027 e), C₆ (-0,2027 e), C₉ (-0,1887 e), C₁₀ (-0,1887 e) ve C₁₁ (-0,1783 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşmuştur.

4.17 Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında kuantum kimyasal hesaplama bulguları ve değerlendirilmesi

Salen ligantında N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4733 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2978 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2962 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4728 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,4002 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,4012 Å'dur.

Çizelge 4.11. Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/LANL2DZ metodu gaz fazında hesaplanan Mulliken ve Natural yükleri

	Salen		SalenCd		SalenCo		SalenPb		SalenZn	
	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge
M			1,4858	1,0242	0,7262	0,5111	1,4616	1,0562	1,3999	1,0739
O₁	-0,7398	-0,4821	-0,8605	-0,5405	-0,6445	-0,4345	-0,8660	-0,5740	-0,8373	-0,5612
O₂	-0,7349	-0,4667	-0,8605	-0,5405	-0,6445	-0,4345	-0,8752	-0,5816	-0,8373	-0,5612
N₃	-0,5043	-0,0927	-0,6684	-0,2381	-0,5465	-0,2519	-0,6581	-0,2690	-0,6736	-0,3001
N₄	-0,4817	-0,0625	-0,6684	-0,2381	-0,5465	-0,2519	-0,6424	-0,2317	-0,6736	-0,3001
C₅	-0,2153	-0,3757	-0,2052	-0,3554	-0,2020	-0,3281	-0,2146	-0,3335	-0,2027	-0,3427
C₆	-0,2155	-0,3909	-0,2052	-0,3554	-0,2020	-0,3281	-0,2131	-0,3988	-0,2027	-0,3427
C₇	0,1077	-0,2932	0,1636	-0,2532	0,1562	-0,2085	0,1678	-0,2016	0,1696	-0,2412
C₈	0,0935	-0,2787	0,1636	-0,2532	0,1562	-0,2085	0,1569	-0,2633	0,1696	-0,2412
C₉	-0,1316	0,2853	-0,1888	0,2985	-0,1803	0,2946	-0,1859	0,2832	-0,1887	0,3007
C₁₀	-0,1546	0,2806	-0,1888	0,2985	-0,1803	0,2946	-0,1847	0,2919	-0,1887	0,3007
C₁₁	0,3632	0,1763	-0,1784	0,2075	-0,1798	0,2428	-0,1768	0,2216	-0,1783	0,2152
C₁₂	0,3610	0,1326	0,4313	0,2075	0,4164	0,2428	0,4287	0,2149	0,4318	0,2152

SalenCd metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4797 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3069 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3069 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4797 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3348 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3348 Å'dur. SalenPb metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4958 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3126 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3051 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4730 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3391 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3450 Å'dur. SalenZn metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4794 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3079 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3079 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4794 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3388 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3388 Å'dur.

Çizelge 4.12. B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri

	LUMO	HOMO	ΔE	η	σ	χ
Salen	-0,0631	-0,2363	0,1732	0,0866	11,5433	-0,1497
SalenCd	-0,0571	-0,201	0,1439	0,0719	13,8966	-0,129
SalenCo	-0,0696	-0,2108	0,1412	0,0706	14,1612	-0,1402
SalenPb	-0,0698	-0,2101	0,1402	0,0701	14,2571	-0,14
SalenZn	-0,0646	-0,2075	0,1428	0,0714	13,9967	-0,136

B3LYP metodu LANL2DZ baz seti kullanılarak su fazında hesaplanan (Çizelge 4.12) Salen ligantının $E_{LUMO}=-0,0631$ au, $E_{HOMO}=-0,2363$ au, $\Delta E=0,1732$ au, $\eta=0,0866$ au, $\sigma=11,5433$ au ve $\chi=-0,1497$ au olarak hesaplanmıştır. SalenCd metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0571$ au, $E_{HOMO}=-0,201$ au, $\Delta E=0,1439$ au, $\eta=0,0719$ au, $\sigma=13,8966$ au ve $\chi=-0,129$ au olarak hesaplanmıştır. SalenCo metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0696$ au, $E_{HOMO}=-0,2108$ au, $\Delta E=0,1412$ au, $\eta=0,0706$ au, $\sigma=14,1612$ au ve $\chi=-0,1402$ au olarak hesaplanmıştır. SalenPb metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0698$ au, $E_{HOMO}=-0,2101$ au, $\Delta E=0,1402$ au, $\eta=0,0701$ au, $\sigma=14,2571$ au ve $\chi=-0,14$ au olarak hesaplanmıştır. SalenZn metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0646$ au, $E_{HOMO}=-0,2075$ au, $\Delta E=0,1428$ au, $\eta=0,0714$ au, $\sigma=13,9967$ au ve $\chi=-0,136$ au olarak hesaplanmıştır.

Salen ve metal komplekslerinin molekülleri HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodu ve LANL2DZ baz seti ile hesaplanmıştır. Su fazında Salen'in E_{HOMO} değeri -0,2363 au, E_{LUMO} değeri -0,0631 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,17 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı

0,18 au civarındadır. Salen Cd metali ile reaksiyona girdiğinde oluşan SalenCd Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2010 au, E_{LUMO} değeri -0,0571 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,14 au civarındadır. HOMO - LUMO'sunun tekrar uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır. SalenCo Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2108 au, E_{LUMO} değeri -0,0696 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,14 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır. SalenPb Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2101 au, E_{LUMO} değeri -0,0698 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,14 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır. SalenZn Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2075 au, E_{LUMO} değeri -0,0646 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,14 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır. Salen ve metal komplekslerinin E_{HOMO} - E_{LUMO} değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında E_{HOMO} - E_{LUMO} değerleri

	Salen	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn
LUMO+5	0,0324	0,0241	0,0169	0,0175	0,0315
LUMO+4	0,0269	0,0069	-0,0046	0,0112	0,0210
LUMO+3	-0,0105	0,0031	-0,0066	-0,0021	0,0002
LUMO+2	-0,0115	0,0026	-0,0413	-0,0049	-0,0016
LUMO+1	-0,0575	-0,0510	-0,0673	-0,0586	-0,0568
LUMO	-0,0631	-0,0571	-0,0696	-0,0698	-0,0646
HOMO	-0,2363	-0,2010	-0,2108	-0,2101	-0,2075
HOMO-1	-0,2390	-0,2054	-0,2238	-0,2124	-0,2139
HOMO-2	-0,2536	-0,2361	-0,2453	-0,2502	-0,2434
HOMO-3	-0,2556	-0,2439	-0,2472	-0,2554	-0,2522
HOMO-4	-0,2583	-0,2484	-0,2577	-0,2568	-0,2560
HOMO-5	-0,2588	-0,2514	-0,2600	-0,2613	-0,2601

Çizelge 4.14. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ su fazında polarizabilitesi

	Salen	SalenCd	SalenCo	Exact SalenPb	SalenZn
Water	258,71	305,19	330,96	328,35	296,54

B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında Salen'in polarizabilitesi 258,71, SalenPb 328,35,

SalenCo 330,96, SalenCd 305,19 ve SalenZn 296,54 olarak hesaplanmıştır. Polarizabiliteleri sırasıyla SalenPb > SalenCo > SalenCd > SalenZn > Salen olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14).

4.18 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

Salen molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.15'te verilmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan O₁ ve O₂ atomları negatif yüklü olup NBO yükleri sırasıyla -0,7571 e⁻ ve -0,7502 e⁻'dir. Elektronegatif olan N₃ ve N₄ atomları negatif yüklü olup NBO yükleri sırasıyla -0,5194 e⁻ ve -0,5054 e⁻'dir. C₅ (-0,2157 e⁻), C₆ (-0,2164 e⁻), C₉ (-0,1431 e⁻) ve C₁₀ (-0,1598 e⁻) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir.

4.19 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenCd molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.15'te verilmiştir. Cd₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8834 e⁻) ve O₂ (-0,8834 e⁻) bağlandığından NBO yükü 1,5948 e⁻ olup pozitiftir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6385 e⁻) ve N₄ (-0,6385 e⁻) atomları Cd₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2090 e⁻), C₆ (-0,2090 e⁻), C₉ (-0,1915 e⁻) ve C₁₀ (-0,1915 e⁻) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşturmuştur.

4.20 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenCo Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenCo molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.15'te verilmiştir. Co₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,7024 e⁻) ve O₂ (-0,7025 e⁻) bağlandığından NBO

yükü 0,7247 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,5304 e) ve N₄ (-0,5304 e) atomları Co₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2038 e), C₆ (-0,2038 e), C₉ (-0,1818 e) ve C₁₀ (-0,1818 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşmuştur.

4.21 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenPb Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenPb molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.15'te verilmiştir. Pb₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8950 e) ve O₂ (-0,9032 e) bağlandığından NBO yükü 1,4743 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6505 e) ve N₄ (-0,6418 e) atomları Pb₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,2164 e), C₆ (-0,2157 e), C₉ (-0,1904 e) ve C₁₀ (-0,1858 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşmuştur.

4.22 B3LYP/LANL2DZ Metodu Su Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenZn molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/LANL2DZ yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.15'te verilmiştir. Zn₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8729 e) ve O₂ (-0,8729 e) bağlandığından NBO yükü 1,4556 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6505 e) ve N₄ (-0,6505 e) atomları Zn₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür (Bilkan 2013). C₅ (-0,2067 e), C₆ (-0,2067 e), C₉ (-0,1886 e), C₁₀ (-0,1886 e) ve C₁₁ (-0,1783 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşmuştur.

4.23 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

Salen ligantında N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4536 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2797 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2780 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4530 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3752 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3755 Å'dur. SalenCd metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4591 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2967 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2967 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4591 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3075 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3075 Å'dur. SalenPb metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4929 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3180 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3083 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4668 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3289 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3356 Å'dur. SalenZn metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4581 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2981 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2981 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4581 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3064 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3064 Å'dur. B3lyp/dgdzvp metodunda SalenCo metal kompleksi hesaplanamamıştır.

B3LYP metodu DGDZVP baz seti kullanılarak gaz fazında hesaplanan (Çizelge 5.16) Salen ligantının E_{LUMO}=-0,0584 au, E_{HOMO}=-0,2299 au, ΔE=0,1715 au, η=0,0857 au, σ=11,6618 au ve χ=0,1441 au olarak hesaplanmıştır. SalenCd metal kompleksinin E_{LUMO}=-0,0646 au, E_{HOMO}=-0,2043 au, ΔE=0,1397 au, η=0,0698 au, σ=14,3163 au ve χ=0,1344 au olarak hesaplanmıştır. SalenZn metal kompleksinin E_{LUMO}=-0,068 au, E_{HOMO}=-0,2067 au, ΔE=0,1387 au, η=0,0693 au, σ=14,4196 au ve χ=0,1373 au olarak hesaplanmıştır. SalenCo ve SalenPb metal kompleksleri B3LYP metodu DGDZVP baz seti kullanılarak hesaplanamamıştır.

Gaz fazında Salen'in E_{HOMO} değeri -0,2299 au, E_{LUMO} değeri -0,0584 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,17 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,18 au civarındadır. Salen Cd metali ile reaksiyona girdiğinde oluşan SalenCd Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2043 au, E_{LUMO} değeri -0,0646 au, uyarılmış enerji bant aralığı 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır.

Çizelge 4.15. Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/LANL2DZ metodu su fazında hesaplanan Mulliken ve Natural yükleri

	Salen		SalenCd		SalenCo		SalenPb		SalenZn	
	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge
M			1,5948	2,0347	0,7247	1,0059	1,4743	2,4533	1,4556	1,8954
O₁	-0,7571	-0,8833	-0,8834	-1,3427	-0,7024	-1,1940	-0,8950	-1,5046	-0,8729	-1,3278
O₂	-0,7502	-0,8795	-0,8834	-1,3427	-0,7025	-1,1942	-0,9032	-1,5205	-0,8729	-1,3278
N₃	-0,5194	-0,7677	-0,6385	-1,0665	-0,5304	-0,5997	-0,6505	-1,1559	-0,6505	-1,0858
N₄	-0,5054	-0,7638	-0,6385	-1,0665	-0,5304	-0,5993	-0,6418	-1,1471	-0,6505	-1,0858
C₅	-0,2157	0,4237	-0,2090	0,4380	-0,2038	0,3940	-0,2164	0,4241	-0,2067	0,4382
C₆	-0,2164	0,4157	-0,2090	0,4380	-0,2038	0,3940	-0,2157	0,4003	-0,2067	0,4382
C₇	0,1045	0,6578	0,1537	1,0245	0,1684	0,7142	0,1734	0,9933	0,1704	1,0360
C₈	0,1017	0,6847	0,1537	1,0245	0,1683	0,7139	0,1638	0,9786	0,1704	1,0360
C₉	-0,1431	-0,3060	-0,1915	-0,7327	-0,1818	-0,6122	-0,1904	-0,7411	-0,1886	-0,7293
C₁₀	-0,1598	-0,3548	-0,1915	-0,7327	-0,1818	-0,6121	-0,1858	-0,6868	-0,1886	-0,7293
C₁₁	0,3609	0,6791	0,4116	0,9219	0,3989	0,9327	0,4120	0,9850	0,4113	0,9065
C₁₂	0,3585	0,7018	0,4116	0,9219	0,3989	0,9326	0,4088	0,9686	0,4113	0,9065

Çizelge 4.16. B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri

	LUMO	HOMO	ΔE	η	σ	χ
Salen	-0,0584	-0,2299	0,1715	0,0857	11,6618	0,1441
SalenCd	-0,0646	-0,2043	0,1397	0,0698	14,3163	0,1344
SalenZn	-0,068	-0,2067	0,1387	0,0693	14,4196	0,1373

Çizelge 4.17. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ değerleri

	Salen	SalenCd	SalenZn
LUMO+5	0,0361	0,0129	0,0239
LUMO+4	0,0296	0,0038	0,0223
LUMO+3	-0,0029	0,0029	0,0028
LUMO+2	-0,0092	-0,0223	0,0025
LUMO+1	-0,0513	-0,0572	-0,0603
LUMO	-0,0584	-0,0646	-0,0680
HOMO	-0,2299	-0,2043	-0,2067
HOMO-1	-0,2353	-0,2099	-0,2104
HOMO-2	-0,2484	-0,2489	-0,2470
HOMO-3	-0,2555	-0,2496	-0,2512
HOMO-4	-0,2568	-0,2532	-0,2568
HOMO-5	-0,2612	-0,2585	-0,2649

SalenZn Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2067au, E_{LUMO} değeri -0,0680 au, uyarılmış enerji bant aralığı 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde hesaplanan enerji farkı 0,15 au civarındadır. Salen ve metal komplekslerinin $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında polarizabilite değerleri Salen 202,58, SalenCd 241,61 ve SalenZn 233,77 olarak hesaplanmıştır. Polarizabiliteleri sırasıyla SalenCd > SalenZn > Salen olduğu görülmektedir (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında polarizabilitesi

	Exact
Salen	202,58
SalenCd	241,61
SalenZn	233,77

4.24 B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında Salen Ligantının Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

Çizelge 4.19. Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında hesaplanan Mulliken ve Natural yükleri

	Salen		SalenCd		SalenZn	
	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge	Natural Charge	Mulliken Charge
M			1,4334	1,4764	1,3461	1,3715
O₁	-0,7313	-0,6502	-0,8571	-1,0199	-0,8344	-0,9955
O₂	-0,7281	-0,6527	-0,8571	-1,0199	-0,8344	-0,9955
N₃	-0,5197	-0,6276	-0,6743	-0,9448	-0,6815	-0,9374
N₄	-0,4998	-0,6106	-0,6743	-0,9448	-0,6815	-0,9374
C₅	-0,1774	0,3757	-0,1693	0,3894	-0,1656	0,3799
C₆	-0,1784	0,3664	-0,1693	0,3894	-0,1656	0,3799
C₇	0,1427	0,5222	0,1974	0,9267	0,2042	0,9202
C₈	0,1293	0,5501	0,1974	0,9267	0,2042	0,9202
C₉	-0,1424	-0,2252	-0,2024	-0,6169	-0,2051	-0,6183
C₁₀	-0,1637	-0,2744	-0,2024	-0,6169	-0,2051	-0,6183
C₁₁	0,3903	0,5044	0,4679	0,7466	0,4700	0,7387
C₁₂	0,3887	0,5188	0,4679	0,7466	0,4700	0,7387

4.25 B3LYP/DGDGZVP Metodu Gaz Fazında SalenCd Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural (NBO) Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenCd molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/DGDVZP yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.19’da verilmiştir. Cd₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8571 e) ve O₂ (-0,8571 e) bağlandığından NBO yükü 1,4334 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6743 e) ve N₄ (-0,6743 e) atomları Cd₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür. C₅ (-0,1693 e), C₆ (-0,1693 e), C₉ (-0,2024 e) ve C₁₀ (-0,2024 e) atomlarının NBO yükleri ise negatifdir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşmuştur.

4.26 B3LYP/DGDZVP Metodu Gaz Fazında SalenZn Metal Kompleksinin Mulliken ve Natural Yüklerinin Değerlendirilmesi

SalenZn molekülünün Mulliken ve NBO yükleri B3LYP/DGDZVP yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküle ait yükler Çizelge 4.19’da verilmiştir. Zn₃₅ atomu elektronegatifliği yüksek olan O₁ (-0,8344 e) ve O₂ (-0,8344 e) bağlandığından NBO yükü 1,3461 e olup pozitifdir. Elektronegatif olan N₃ (-0,6815 e) ve N₄ (-0,6815 e) atomları Zn₃₅ atomuna bağlandığı için negatif yüklüdür. Metal atomu pozitif, Oksijen ve Azot atomları negatif yüklüdür (Bilkan 2013). C₅ (-0,1656 e), C₆ (-0,1656 e), C₉ (-0,2051 e) ve C₁₀ (-0,2051 e) atomlarının NBO yükleri ise negatiftir. Negatif yüke sahip atomların metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olması bağ oluşturma özelliğinden dolayı metal kompleksleri oluşturmuştur.

4.27 Salen ve Metal Komplekslerinin B3LYP/6-311G Metodu Gaz Fazında Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

Salen ligantında N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4536 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,2797 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,2780 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4530 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3752 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3755 Å’dur. SalenZn metal kompleksinde N₃-C₅ bağ uzunluğu 1,4697 Å, N₃-C₇ bağ uzunluğu 1,3063 Å, N₄-C₈ bağ uzunluğu 1,3064 Å, N₄-C₆ bağ uzunluğu 1,4698 Å, O₁-C₁₁ bağ uzunluğu 1,3212 Å, O₂-C₁₂ bağ uzunluğu 1,3211 Å’dur. B3LYP/6-311G metodunda SalenCd, SalenCo ve SalenPb metal kompleksleri hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.20. B3LYP/6-311G metodu gaz fazında Salen ve metal komplekslerinin elektronik parametreleri

	LUMO	HOMO	ΔE	η	σ	χ
Salen	-0,0547	-0,2308	0,1761	0,0880	11,3572	-0,2582
SalenZn	-0,0666	-0,2023	0,1357	0,0678	14,7384	-0,2356

B3LYP metodu 6-311g baz seti kullanılarak gaz fazında hesaplanan (Çizelge 4.20) Salen ligantının $E_{LUMO}=-0,0547$ au, $E_{HOMO}=-0,2308$ au, $\Delta E=0,1761$ au, $\eta=0,0880$ au,

$\sigma=11,3572$ au ve $\chi=-0,2582$ au olarak hesaplanmıştır. SalenZn metal kompleksinin $E_{LUMO}=-0,0666$ au, $E_{HOMO}=-0,2023$ au, $\Delta E=0,1357$ au, $\eta=0,0678$ au, $\sigma=14,7384$ au ve $\chi=-0,2356$ au olarak hesaplanmıştır. SalenCd, SalenCo ve SalenPb metal kompleksleri B3LYP metodu 6-311g baz seti kullanılarak hesaplanamamıştır.

Çizelge 4.21. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/6-311G metodu gaz fazında $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ değerleri

	Salen	SalenZn
LUMO+5	0,0221	0,0293
LUMO+4	0,0184	0,0258
LUMO+3	0,0014	0,0115
LUMO+2	-0,0044	0,0110
LUMO+1	-0,0501	-0,0585
LUMO	-0,0547	-0,0666
HOMO	-0,2308	-0,2023
HOMO-1	-0,2355	-0,2063
HOMO-2	-0,2482	-0,2336
HOMO-3	-0,2496	-0,2503
HOMO-4	-0,2541	-0,2533
HOMO-5	-0,2563	-0,2544

Salen ve metal komplekslerinin molekülleri HOMO ve LUMO enerji değerleri B3LYP metodu ve 6-311G baz seti ile hesaplanmıştır. Gaz fazında Salen'in E_{HOMO} değeri -0,2308 au, E_{LUMO} değeri -0,0547 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,17 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,18 au civarındadır. Salen ile Zn metali reaksiyona girdiğinde oluşan SalenZn Schiff bazı metal kompleksinin E_{HOMO} değeri -0,2023 au, E_{LUMO} değeri -0,0666 au, uyarılmış enerji bant aralığı ise 0,13 au civarındadır. HOMO-1 – LUMO+1'in uyarılması halinde ise hesaplanan enerji farkı 0,14 au civarındadır. Salen ve metal kompleksinin $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. B3lyp/6-311g metodunda SalenCd, SalenCo ve SalenPb metal kompleksleri hesaplanamamıştır.

B3LYP/DGDVZP metodu gaz fazında Salen'in polarizabilitesi 198,76 ve SalenZn 224,46 olarak hesaplanmıştır. Polarizabiliteleri sırasıyla SalenCd > SalenZn > Salen olduğu görülmektedir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Salen ve metal komplekslerinin B3LYP/6-311G metodu gaz fazında polarizabilitesi

	Exact
Salen	198,76
SalenZn	224,46

4.28 Salen ve Metal Komplekslerinin Teorik ve Deneysel FT-IR Sonuçlarının Karşılaştırılması

Salen ve metal komplekslerinin IR spektrumlarının karşılaştırılması için bilgisayar ortamında Gaussian 09W paket programında LANL2DZ metodu kullanılarak bu moleküller optimize edildi ve titreşim frekansları hesaplanmıştır.

Deneysel olarak IR değerlerinin kıyaslanması 4.4 FT-IR Spektroskopisinin değerlendirilmesi kısmında ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve açıklamaları yapılmıştır. Burada da kullanılan hesaplama yöntemide deneyselle uyum içerisindedir. Salen ve metal komplekslerinin IR değerleri birbiriyle uyushmaktadır (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23. Salen ve metal komplekslerinin teorik ve deneysel IR değerlerinin kıyaslanması

Salen	Deneysel IR				Salen	LANL2DZ				İşaretleme
	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn		SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn	
3051	3056	3083	3539	3050	3718	3234	3237	3236	3235	OH gerilme
2900	3005	3045	2934	3016	3713	3234	3237	3236	3235	OH gerilme
-	2923	3021	-	2950	3242	3222	3223	3222	3222	OH gerilme
-	2884	-	-	2900	3236	3192	3195	3222	3193	OH gerilme
-	-	-	-	2846	3216	3170	3113	3192	3171	OH gerilme
-	-	-	-	-	3103	3088	3113	3093	3098	OH gerilme
-	-	-	-	-	3087	3068	3108	3071	3079	OH gerilme
-	-	-	-	-	3084	3039	3091	3042	3058	OH gerilme
-	-	-	-	-	3005	3038	3044	3033	3057	OH gerilme
-	-	-	-	-	2998	3022	3038	3027	3031	OH gerilme
-	-	-	-	-	2981	-	-	3015	3021	OH gerilme
2349	1798	1596	1628	1651	1681	1665	1661	1670	1669	C-H bükülme
-	-	-	-	-	1680	1655	1658	1652	1658	C=N gerilme
-	-	-	-	-	1664	1644	1636	1651	1643	C=N gerilme
1628	1621	1530	1588	1628	1654	1569	1598	1636	1570	C=C gerilme
1575	1576	-	-	1597	1635	1565	1565	1572	1566	C=C gerilme
-	-	-	-	1530	1620	-	-	1569	-	C=C gerilme
-	-	-	-	-	1529	1508	1528	1520	1509	C=C gerilme
-	-	-	-	-	1517	1497	1511	1503	1508	C=C gerilme
-	-	-	-	-	1511	1497	1488	1499	1499	C=C gerilme
-	-	-	-	-	1510	1476	1473	1477	1481	C=C gerilme
-	-	-	-	-	1491	1466	-	1467	1468	C=C gerilme
1495	1439	1441	1438	1446	1481	1439	1427	1443	1433	C-H bükülme

Çizelge 4.23. (Devam)

Deneysel IR					LANL2DZ					İşaretleme
Salen	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn	Salen	SalenCd	SalenCo	SalenPb	SalenZn	
1416	-	1328	1400	1430	1425	1405	1419	1429	1407	C-H bükülme
-	-	-	1246	1390	1368	1376	1369	1410	1378	C-H bükülme
-	-	-	-	1341	1339	1338	-	1403	1368	C-H bükülme
-	-	-	-	-	1333	-	-	1346	1343	C-H bükülme
-	-	-	-	-	-	-	-	1332	-	C-H bükülme
1281	1280	1144	1038	1280	1292	1273	1273	1270	1266	C-O gerilme
1041	1020	1126	-	1184	1274	1238	1261	1252	1241	C-O gerilme
-	-	-	-	1141	1268	1199	1198	1244	1246	C-O gerilme
-	-	-	-	1124	1177	1153	1159	1199	1199	C-O gerilme
-	-	-	-	-	1170	1064	1119	1153	1154	C-O gerilme
-	-	-	-	-	1103	1049	1093	1150	1058	C-O gerilme
-	-	-	-	-	1052	1022	1041	1074	1046	C-O gerilme
-	-	-	-	-	-	-	1007	1009	1019	C-O gerilme
855	739	900	848	901	806	919	921	945	919	C=C bükülme
740	725	755	752	760	799	791	808	917	797	C=C bükülme
656	559	733	682	750	791	789	790	902	789	C=C bükülme
560	472	600	-	733	461	774	778	795	773	C=C bükülme
472	433	467	-	607	-	653	650	790	655	C=C bükülme
-	-	-	-	571	-	612	612	789	618	C=C bükülme
-	-	-	-	462	-	-	494	788	468	C=C bükülme
-	-	-	-	-	-	-	-	657	-	C=C bükülme
-	-	-	-	-	-	-	-	619	-	C=C bükülme
-	-	-	-	-	-	-	-	598	-	C=C bükülme
-	-	-	-	-	-	-	-	577	-	C=C bükülme

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Salisaldehyt ve etilendiamin'den N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin Schiff bazı ligandı ve bu ligandın Cd(II), Co(II), Pb(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiş, farklı analiz yöntemleriyle yapıları aydınlatılmış, elektrokimyasal ve kuantum kimyasal çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, SEM, EDX, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA/DTA, UV-Vis, kondüktometrik ölçümler ve floresans yöntemiyle araştırılmıştır.
- FT-IR spektrumunda Salen Schiff bazının karakteristik piki C=N 1628 cm⁻¹'de görülürken komplekslerde bu pik değerlerinde kaymalar olmuştur. Salen ligantında 3455 cm⁻¹'de görülen OH piki Salen-metal komplekslerinde görülmemiştir.
- ¹H-NMR spektrumlarında Salen ligantında C=N grubuna ait protonun pikinin metal komplekslerinde kayması kompleksleşmenin gerçekleştiğinin ve imin azotunun koordinasyona katıldığının göstergesidir.
 - Düşük iletkenlik değerleri bileşiklerin elektrolit olmadığını göstermiştir.
 - Dönüşümlü voltametri tekniğiyle SalenCo ve SalenZn filmi platin elektrot yüzeyinde oluşmuştur.
 - Sentezlenen bileşikler 1 M HCl içeren ortamlarda yumuşak çeliğin korozyonunu çalışılan en düşük derişim hariç olmak üzere inhibe etmiştir.
 - Floresans spektrumlarında metal iyonlarının floresans emisyonunu artırdığı gözlenmiştir.
 - Kuantum kimyasal hesaplamalarda Salen ve metal komplekslerinin molekülleri için en uygun metod B3LYP/LANL2DZ baz setidir.
 - Mulliken yük değerlerine göre azot ve oksijen atomlarının tümünün negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.
 - Salen ve metal komplekslerinin deneysel ve teorik FT-IR sonuçları birbiriyle uyuşmaktadır.

KAYNAKLAR

Anusha, A., Raj I.S. and Raj A.G., “Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes of Zr(IV) and Th(IV) using (DFMPM) and L-alanine”, *IJESI*, 2319 – 6734, 2018.

Alaghaz, A.N.M.A., Zayed, M.E. and Alharbi, S.A., “Synthesis, spectral characterization, molecular modeling and antimicrobial studies of tridentate azo-dye Schiff base metal complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1084, 36 – 45, 2015.

Al-Mogren, M. and Alaghaz, A., “Synthesis, spectral and quantum chemical calculations of mononuclear nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of new Schiff–base ligand”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 8669 – 8685, 2013.

Arslan, E., “Bakırın korozyonuna kendi kendine biriken 4-(2-aminofeniltiyo)-5-(5-merkaptopentiltiyo) ftalonitril filminin inhibisyon etkisinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Osmaniye, s.31-36, 2014.

Asadi, Z., Asadi, M., Firuzabadi, F.D. and Shorkaei, M.R., “New method in synthesis of nano uranyl(VI) Schiff base complexes: characterization and electrochemical studies”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 4227–4232, 2014.

Asniza, M., Issam, A.M. and Khalil, A.H.P.S., “Synthesis and characterization of a new heterocyclic azo pigment”, *Sains Malay*, 40(7): 765–770, 2011.

Ateş Tezer, D., “Bazı gerilimli halkalı allenlerin VCD ve NMR spektrumlarının hesapsal yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, s.13-14, 2011.

Ayoub, M.A., “Some new metal(II) complexes based on bis-Schiff base ligand derived from 2-acetyethiophine and 2,6-diaminopyridine: syntheses, structural investigation, thermal, fluorescence and catalytic activity studies”, *J. Mol. Struct.*, 1163, 379-387, 2018.

Barwiolek, M., Sawicka, J., Babinska, M., Wojtczak, A., Surdykowski, A., Szczesny, R. and Szlyk, E., “Synthesis, spectroscopic characterization, fluorescence properties of new silver(I) complexes with optically active Schiff bases and their application in thin layers deposition” *Polyhedron*, 135, 153–160, 2017.

Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.44-51, 2000.

Bayrakdar, A., “Yeni floresan esaslı azokaliks[4]arenlerin sentezi ve Ab-initio yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, s.51-52, 2015.

Bilkan, M.T., “2,2'-Dipyridilamine molekülü ve onun paladyum, platin bileşiklerinin deneysel ve teorik titreşim spektroskopisi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.22-23, 2013.

Bilgiç, R., “Schiff bazlarının Bor bileşikleriyle verdiği komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, s.56, 2008.

Çekirdek, P., “Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.18-20, 2005.

Çelikkbilek Ş., “s-Triazin merkezli Schiff bazlarının sentezi ve bazı metal komplekslerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.28, 2011.

Değirmencioğlu, S.M., “Bazı Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.2, 2010.

Dekar, S., Ouari, K., Bendia, S., Hannachi, D. and Weiss, J., “Mononuclear oxovanadium(IV) Schiff base complex: synthesis, spectroscopy, electrochemistry, DFT calculation and catalytic activity” *J. Organomet. Chem.*, 866, 165-176, 2017.

Duman H., 1,10-Fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s.3, 2007.

Eren B., “Aminotoluen molekülünün hesapsal yöntemlerle reaksiyon kinetiğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, s.22-47, 2014.

Erbil, M., korozyon inhibitörleri ve inhibitör etkinliklerinin saptanması, *Segem*, Ankara, s.3–146, 1984.

Erbil, M., Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi, Doğa, TU Kim. D.C., 11/3, 100–111, 1987.

Fatih Tezcan, F., Yerlikaya, G., Mahmood, A. and Kardaş G., "A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies", *J. Mol. Liq.*, 269, 398–406, 2017.

Fetoh,A., Asla, K.A., El-Sherif, A.A., El-Didamony, H. and El-Reash, G.M.A, “Synthesis, structural characterization, thermogravimetric, molecular modelling and biological studies of Co(II) and Ni(II) Schiff bases complexes”, *J. Mol. Struct.*, 1178, 524-537, 2019.

Fındık, M., “Organometalik ferrosen uçlu Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.1, 2014.

Fuentealba, M., Garland, M.T., Carrillo, D., Manzur, C., Hamon, J.R. and Saillard, J.Y., “Theoretical and electrochemical studies on organometallic symmetrical Schiff base complexes of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II)”, *hal-00861819*, 77, 2013.

Gece, G.E., “Korozyon inhibitörü olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin inhibisyon etkinliklerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s.22, 2010.

Gondia, N.K. and Sharma, S.K., “Spectroscopic characterization and photophysical properties of Schiff base metal complex”, *J. Mol. Struct.*, 1171, 619-625, 2018.

Göver, T., “6-(Ferrosenil)hegzantiyol’ün altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal etkisinin ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.12-15, 2011.

Gözdaş, Ö., “Acacetin molekülünün geometrik yapısı ve titreşim frekanslarının deneysel ve teorik incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir*, s.28, 2013.

Karaca, F., “Yeni tip asimetrik Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s.1-3, 2010.

Karaca, E.Ö., “Yeni Schiff bazı bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, *J. of Polytechnic*, 21(1):245-249, 2018.

Karahan, A., Yardan, A., Yahsi, Y., Kara, H. ve Kurtaran, R., “N₂O₂ tipi Schiff bazı ligandı ile sentezlenen Cu(II) kompleksinin X-ışını yapısı ve termal özelliği”, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 8 (2): 163-174, 2013.

Keçel, S.,”Kinaldin (Qinaldine) molekülünün titreşimsel spektrumunun, kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile yorumlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *İsantanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s.4-34, 2005.

Keşan, G., Bilge, M. and Parlak, C., “Theoretical investigation of vibrational frequencies of [Au(Br)₄]⁻”, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 14. Cilt, 2. Sayı, s.116-118, 2010.

Khalil, M.M.H., El Ghandoor, H., Zidan, H. M. and Ismail, M. I. M., “Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 5734 – 5745, 2012.

Kılınç, A., “Bazı oksim bileşiklerinin geometri optimizasyonu hesaplamalarında en uygun Gaussian baz setlerinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.29-38, 2010.

Koç, Z.E., “Tripodal Schiff bazı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.12-24, 2006.

Korkmaz, H., “Değişik Schiff bazıları ve metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.15-16, 2017.

Köksoy, B., “Bazı isatin-3-tiyosemikarbazon ve türevlerinin metal komplekslerinin sentezi ve kuantum kimyasal hesaplanması”, Yüksek Lisans, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2008.

Köse, D., “Manyetik nanopartikül destekli katalizör sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s.43-48, 2013.

Ma, L., Liu, G., Pu, S., Zheng, C. and Fan C., “Solvent-dependent selective fluorescence sensor for Zn²⁺ and Al³⁺ based on a new diarylethene with a salicylal Schiff base group”, *Tetrahedron*, 73, 1691-1697, 2017.

Malgaç, D., “Asidik ortamda bazı Schiff bazlarının karbon çeliği yüzeyinde oluşturduğu koruyucu filmin elektrokimyasal karakterizasyonunun araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 1, 2013.

Montazerozohori, M. and Sedighipoor, M., “Synthesis, spectral identification, electrochemical behavior and theoretical investigation of new zinc complexes of bis((E) 3-(2-nitrophenyl)-2-propenal) propane-1,2-diimine”, *Spectrochim Acta A*, 96, 70–76, 2012.

Naskar, S., Naskar, S., Mayer-Figge, H., Sheldrick, W.S. and Chattopadhyay, S.K., “Synthesis, X-ray crystal structures, spectroscopic and cyclic voltammetric studies of Cu(II) Schiff base complexes of pyridoxal”, *Polyhedron*, 30, 529–534, 2011.

Neelakantana, M.A., Rusalraj, F., Dharmarajaa, J., Johnsonrajaa, S., Jeyakumar, T. and Pillai M.S., “Spectral characterization, cyclic voltammetry, morphology, biological activities and DNA cleaving studies of amino acid Schiff base metal(II) complexes”, *Spectrochim Acta A*, 71, 1599–1609, 2008.

Nworie, F.S., “Bis(salicylidene)ethylenediamine(Salen) and Bis(salicylidene)ethylenediamine metal complexes: from Structure to Biological Activity”, *JAPLR*, Volume 3 Issue 6 , 2016.

Ourari, A., Messali, S., Bouzerafa, B., Ouennoughi, Y., Aggoun, D., Mubarak, M.S., Strawsine, L.M. and Peters, D.G., “Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of a cobalt(II) salen-like complex”, *Polyhedron*, 97, 197–201, 2015.

Özbülbül A., Oligofenol esaslı yeni tip oligomer Schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s.1-5, 2006.

Özdemir, M. “Benzensülfonik asit hidrazit’in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2007.

Paşa, S., Tiyo Schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, s.3-49, 2010.

Pirbudak, G., Bazı Schiff baz bileşiklerinin elektronik ve fotofiziksel özellikleri üzerine incelemeler, Yüksek Lisans Tezi, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bitlis, s.1-15, 2016.

Pir Gümüş, H. ve Atalay, Y., “3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10.16984/saufenbilder.306864, 2017.

Pir Gümüş, H., Tamer, Ö., Avcı, D. ve Atalay, Y., “4-(Metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün teorik olarak incelenmesi”, *SAÜ Fen Bil Der*, s. 303-311, 2015.

Ramezani, S., Pordel M. and Davoodnia, A., “Synthesis, characterization and quantum-chemical investigations of new fluorescent heterocyclic Schiff-base ligands and their cobalt(II) complexes”, *Inorg. Chim. Acta*, s.1, 2018.

Sakarya, H., “Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 2,2'-Ethylenedianiline molekülünün FT-IR, FT-Raman ve NMR hesaplarının deneysel ve teorik çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Ahi Evran Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Kırşehir, s.39, 2015.

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, 5th Ed., Çev: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, 1998.

Şahin, M., “Kitosanın Schiff baz türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.139, 2007.

Taum, “Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi”, Erciyes Üniversitesi teknoloji araştırma ve uygulama merkezi, <http://taum.erciyes.edu.tr/ftirn.html>, Ocak 2019.

Tyagi, P., Tyagi, M., Agrawal, A., Chandra, S., Ojha, H. and Pathak, M., “Synthesis, characterization of 1,2,4-triazole Schiff base derived 3d-metal complexes: induces cytotoxicity in HepG2, MCF-7 cell line, BSA binding fluorescence and DFT study”, *Spectrochim Acta A*, 171, 246–257, 2017.

Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, *Segem*, Ankara, s. 121, 1984.

Uçar, A., “Ferrosen türevli Schiff bazlarının sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s.68, 2014.

Uluçay, İ.E., “Doğal bileşikler usnik asit ve naringenin silica-jele bağlanması ve metal komplekslerinin sentezlenmesi: katı faz ekstraksiyon özellikleri ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis, s.22, 2013.

Vlad, A., Avadanei, M., Shova, S., Cazacu, M. and Zaltariov, M.F., “Synthesis, structural characterization and properties of some novel siloxane-based bis-Schiff base copper(II), nickel(II) and manganese(II) complexes”, *Polyhedron*, 146, 129–135, 2018.

Vlasenko, V.G., Garnovskii, D.A., Aleksandrov, G.G., Makarova, N.I., Levchenkov, S.I., Trigub, A.L., Zubavichus, Ya.V. , Uraev, A.I., Koshchienko, Y.V. and Burlov A.S., “Mixed ligand metal-complexes of tridentate N, N,S pyrazole containing Schiff base and 2-amino-1-ethylbenzimidazole: Synthesis, structure, spectroscopic studies and quantum-chemical calculations”, *Polyhedron*, 133, 245–256, 2017.

Yahaya, I., Chemchema, M., Aydiner, B., Seferoğlu, N., Tepe, F.E., Açık, L., Aytuna Cercie, N., Türk, M. and Seferoğlu, Z., “Novel fluorescent coumarin-thiophene-derived Schiff bases: synthesis, effects of substituents, photophysical properties, DFT calculations, and biological activities”, *J. Photoch Photobio A*, 368, 296–306, 2019.

Yalçınkaya S. ve Çakmak, D., “N,N'-bis(salisiliden)-2-aminobenzilaminonikel(II) Kompleksinin poli(pirol-ko-o-anisidin) kompozit filmlerinin yüzeyine immobilizasyonu ve NO²⁻ iyonu tayini”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (6), 1377~1388, 2017.

Yang, Y.S., Ma, S.S., Zhang, Y.P., Ru, J.X., Liu, X.Y. and Guo, H.C., “A novel biphenyl-derived salicylhydrazone Schiff base fluorescent probes for identification of Cu²⁺ and application in living cells”, *Spectrochim Acta A*, 199, 202–208, 2018.

Yapıörer, E., “TeO₂ kristalinin lineer ve lineer olmayan optic özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s.24, 2010.

Yardan, A., “Çok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri (M=Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, s.13-17, 2010.

Zhu, J., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, T., Tang, Y., Huang, Y., Yang, Q., Ma, D., Wang, Y. and Wang M., “A Schiff base fluorescence probe for highly selective turn-on recognition of Zn²⁺”, *Tetrahedron Lett*, 58, 365–370, 2017.

Zipse, “Los Alamos Ulusal Laboratuvarı (LANL) etkin çekirdek potansiyelleri” <https://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/teaching/computational-chemistry-2/topics/los-alamos-national-laboratory-lanl-effective-core-potentials/>, Kasım 2018.



ÖZ GEÇMİŞ

Yasemin UÇAR, 12.08.1987 tarihinde Ankara'da doğdu. 2005 yılında girdiği Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Büro Yönetimi Ve Sekreterlik Bölümü'nden 2007'de mezun oldu. 2010 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Niğde Üniversitesi Et Ve Et Ürünleri Teknolojisinden mezun oldu. 2012 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü'nden 2016 yılında üçüncülükle mezun oldu. Bitirme tezini Fizikokimya-Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna Cinclidotus Pachylomoides ekstraktının etkisi'ni Doç. Dr. Emel BAYOL ile çalıştı. Aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladı.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası sözlü bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Uçar, Y., Bayol, E. ve Kandemirli, F., “Synthesis, characterization, electrochemical studies and quantum chemical calculations of zinc(II) and cobalt(II) complexes of Salen Schiff base ligand, ”, *5th International Symposium on Multidisciplinary Studies*, Ankara, s. 451, 16-17 November, 2018.

