

T.C.  
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**AMİNOTİYOFEN TÜREVİ LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE ELEKTROKİMYASAL PESTİSİT SENSÖRÜ UYGULAMASI**

**Abdurrahim TAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL**

**TUNCELİ – 2024**

T.C.  
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMİNOTİYOFEN TÜREVİ LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE ELEKTROKİMYASAL PESTİSİT SENSÖRÜ UYGULAMASI

Abdurrahim TAŞ  
200160001

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL

II. DANIŞMAN  
Doç. Dr. Yeliz İPEK

TUNCELİ – 2024

T.C.  
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMİNOTİYOFEN TÜREVİ LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE ELEKTROKİMYASAL PESTİSİT SENSÖRÜ UYGULAMASI

Abdurrahim TAŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 04/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Özcan  
YALÇINKAYA  
(Gazi Üniversitesi)

BAŞKAN

İmza

Doç. Dr. Berna KOÇAK  
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

İmza

Prof. Dr. Ragıp  
ADIGÜZEL  
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

Bu tez, Enstitümüz Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Altuğ KAZAR

Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Tunceli Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

**Proje No: YLMUB021-27**

**NOT:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı "Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu"ndaki hükümlere tabidir.

04/06/2024

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tez, tarafımda hazırlanmış özgün bir çalışmadır. Çalışmanın hazırlanması, veri toplama ve analiz aşamaları bilimsel etik ilke ve kurallara tam uyum sağlar. Tüm veri ve bilgiler kaynaklarıyla birlikte doğru şekilde oluşturulmuştur. Çalışmamla ilgili olarak herhangi bir zamanda beyanımın aksine bir durumun tespit edilmesi halinde, ortaya çıkabilecek tüm etik ve yasal sonuçları kabul etme taahhüdünde bulunmaktayım.

**İmza**

**Abdurrahim TAŞ**

**Danışman**

**Prof. Dr. Ragıp ADIGÜZEL**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince engin bilgilerinden yararlanma fırsatı veren danıőman hocam Prof. Dr. Ragıp ADIGŪZEL'e teőekkűr ederim.

Çalıőmalarım boyunca desteęini esirgemeyen canım eőim Nazlı YAZIBİLMEZ TAŐ'a ayrıca kızımız Melis Asel TAŐ'a ve oęlumuz Asil Asaf TAŐ'a teőekkűrű bir borç bilirim.

Çalıőmamın organik sentez aőamasında beni yűnlendiren Hitit Ūniversitesi 'nde gűrev yapan Prof. Dr. Naki ÇOLAK'a elektrokimyasal çalıőmalarımın deneysel aőamasında ve sonuçların deęerlendirilmesindeki katkılarından dolayı Munzur Ūniversitesi Őęretim Ūyesi Doç. Dr. Yeliz İPEK'e teőekkűrlerimi sunarım.

**Abdurrahim TAŞ**  
**TUNCELİ-2024**



## İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
TABLolar LİSTESİ .....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	V
SEMBOLLER LİSTESİ .....	VII
KISALTMALAR LİSTESİ .....	VIII
ÖZET .....	IX
ABSTRACT .....	X
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Aminotiyofen Türevi Bileşikler .....	2
1.2. Literatür Araştırması.....	4
<b>2. MATERYAL ve METOD</b> .....	<b>7</b>
2.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar .....	7
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler .....	8
2.3. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları .....	8
2.3.1. 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril ATL'nin hazırlanması .....	8
2.3.1.1. Aminotiyofen komplekslerinin sentezi.....	9
2.3.1.1.1. Co(II) kompleksinin sentezi .....	9
2.3.1.1.2. Cu(II) kompleksinin sentezi .....	9
2.3.1.1.3. Zn(II) kompleksinin sentezi.....	10
2.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Sensör Uygulaması Çalışmaları .....	11
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>13</b>
3.1. FT-IR analizlerinin değerlendirmesi .....	13
3.2. Kütle Analizleri .....	15
3.3. ATL-Zn(II) kompleksinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	16
3.4. Elektronik Spektra ve Magnetik Özellikler .....	17
3.5. TGA Analizleri .....	22
3.6. ATL'nin Elektrokimyasal Davranışı .....	25
3.7. CK Elektrodunun Yüzey Karakterizasyonu ve ATL'nin Sensör Uygulaması.....	26
3.8. ATL-Zn(II) Kompleksi Sensör Uygulaması: .....	29
3.9. ATL-Cu(II) Kompleksi Sensör Uygulaması .....	30
3.10. ATL-Co(II) Kompleksi Sensör Uygulaması .....	33
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>37</b>
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>39</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>1</b>

## TABLÖLAR LİSTESİ

**Tablo 3.1.** Komplekslere ait TGA analiz sonuçları ..... 23

**Tablo 3.2.** Sentezlenen ATL ve kompleksleri ile geliştirilen sistemin karbofuran için elde edilmiş sensör parametreleri (doğrusal çalışma aralığı, LOD ve LOQ) ..... 36



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Tiyofen ve aminotiyofenin yapısı Altın'den uyarlanmışdır .....	3
Şekil 1.2.	Sikloheksanon bileşiğinden aminotiyofen türevi sentez reaksiyonları Altın'den düzenlenmiştir .....	3
Şekil 1.3.	AT grubu içeren Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin sentez yöntemi .....	5
Şekil 1.4.	AT türevi Schiff bazı ve komplekslerinin sentez şeması.....	6
Şekil 2.1.	Gewald 2-Aminotiyofen türevi ATL'nin sentez şeması.....	8
Şekil 2.2.	ATL'nin yapısı.....	9
Şekil 3.1.	ATL'nin FT-IR spektrumu .....	14
Şekil 3.2.	ATL-Zn(II)'nin FT-IR spektrumu .....	14
Şekil 3.3.	ATL-Cu(II)'nin FT-IR spektrumu .....	15
Şekil 3.4.	ATL-Co(II)'nin FT-IR spektrumu.....	15
Şekil 3.5.	ATL-Zn(II)'nin Kütle spektrumu .....	16
Şekil 3.6.	ATL-Cu(II)'nin Kütle spektrumu .....	16
Şekil 3.7.	ATL-Co(II)'nin Kütle spektrumu .....	16
Şekil 3.8.	ATL-Zn(II) kompleksinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	17
Şekil 3.9.	ATL'nin UV-görünür bölge spektrumu.....	19
Şekil 3.10.	ATL-Zn(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu .....	20
Şekil 3.11.	ATL-Cu(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu .....	20
Şekil 3.12.	ATL-Co(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu.....	21
Şekil 3.13.	ATL-Zn(II) kompleksinin önerilen yapısı .....	21
Şekil 3.14.	ATL-Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	21
Şekil 3.15.	ATL-Co(II) kompleksinin önerilen yapısı.....	22
Şekil 3.16.	ATL-Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi.....	24
Şekil 3.17.	ATL-Cu(II) kompleksinin TGA eğrisi .....	24
Şekil 3.18.	ATL-Co(II) kompleksinin TGA eğrisi .....	24
Şekil 3.19.	CKE elektrot kullanarak, 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde ve (-)0,8 V-(+)1,4 V potansiyel aralığında ortama 130 ppm ATL eklenmesiyle elde edilen DV voltamogramları.....	25
Şekil 3.20.	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V-1,8 V potansiyel aralığında ve 10- 1000 mV·s <sup>-1</sup> tarama hızı aralığında elde edilen DV voltamogramları ve log v-log I <sub>p</sub> grafiği (iç grafik) .....	26
Şekil 3.21.	CKE elektrodunun 10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ve 10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> içeren 10 mL çözelti içerisine daldırılarak, 0,0 V-1,4 V potansiyel aralığında ve 5-1000 mV·s <sup>-1</sup> tarama hızı aralığında elde edilen voltamogramlar ve v <sup>1/2</sup> -I <sub>p</sub> grafiği (iç grafik).....	27
Şekil 3.22.	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V-1,4 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0,040-0,600 mmol L <sup>-1</sup> ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik) .....	28
Şekil 3.23.	Karbofuranın kimyasal yapısı.....	28
Şekil 3.24.	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Zn(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V-1,4 V potansiyel aralığında farklı	

	konsantrasyonlarda (0–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik).....	29
<b>Şekil 3.25.</b>	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Zn(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramlarının voltametrik sensör kalibrasyon grafiği.....	30
<b>Şekil 3.26.</b>	130 ppm ATL-Cu(II) kompleksinin 10 mL DMSO/TBAP sistemi içerisinde, 5-1000 $\text{mV s}^{-1}$ tarama hızı aralığında DV voltamogramlarından yararlanılarak elde edilen log v-log $I_p$ grafiği.....	31
<b>Şekil 3.27.</b>	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Cu(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–550 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik).....	32
<b>Şekil 3.28.</b>	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Cu(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–550 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ile elde edilen voltametrik sensör kalibrasyon grafiği.....	33
<b>Şekil 3.30.</b>	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Co(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik).....	35
<b>Şekil 3.31.</b>	CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Co(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ile elde edilen voltametrik sensör kalibrasyon grafiği.....	35

## SEMBOLLER LİSTESİ

<b>A</b>	: Amper
<b>B.M.</b>	: Bohr Manyetonu
<b>cm<sup>-1</sup></b>	: Dalga sayısı
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b>d</b>	: Dublet
<b>E</b>	: Potansiyel
<b>g</b>	: Gram
<b>I</b>	: Akım
<b>λ<sub>max</sub></b>	: Maksimum dalga boyu
<b>M</b>	: Molar
<b>mg</b>	: Miligram
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>μ<sub>eff</sub></b>	: Molar manyetik duyarlılık
<b>mV</b>	: Mili volt
<b>pH</b>	: Hidrojen Potansiyeli
<b>ppm</b>	: Milyonda bir
<b>s</b>	: Singlet
<b>t</b>	: Triplet
<b>δ</b>	: Kimyasal kayma
<b>v</b>	: Gerilme frekansı
<b>V</b>	: Volt
<b>%</b>	: Yüzde

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>AT</b>	: Aminotiyofen
<b>ATL</b>	: Aminotiyofen ligandı
<b>CKE</b>	: Camsı karbon elektrot
<b>DMF</b>	: Dimetilformamit
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>DTA</b>	: Diferansiyel termal analiz
<b>DV</b>	: Döngüsel voltametri
<b>Et<sub>3</sub>N</b>	: Trietilamin
<b>EtOH</b>	: Etanol
<b>FT-IR</b>	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
<b>KDV</b>	: Kare dalga voltametri
<b>L</b>	: Ligand
<b>LOD</b>	: Gözlenebilme sınırı
<b>LOQ</b>	: Tayin sınırı
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>SB</b>	: Schiff bazı
<b>TBAP</b>	: Tetrabütilamonyum perklorat
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik analiz
<b>UV-Gör. Böl</b>	: Ultraviyole görünür bölge
<b>v<sub>a</sub></b>	: Asimetrik gerilme
<b>v<sub>s</sub></b>	: Simetrik gerilme
<b>br</b>	:Broad

## ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak, bir aminotiyofen türevi olan "2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril" (ATL) ligandı literatür yöntemine göre elde edildi. İkinci aşamada, ATL'nin orijinal ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin kimyasal yapıları FT-IR, UV-görünür bölge ve LC-MS kütle analizi gibi spektroskopik yöntemlerin yanı sıra TGA-DTA analizi, magnetik süsseptibilite ve elementel analiz ile aydınlatıldı. Son olarak ATL'nin ve komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonu yapıldı. Ayrıca, karbofuran pestisiti için sensör uygulaması gerçekleştirildi ve çalışıldı.

Elektrokimyasal davranışları incelendiğinde ATL'nin 1,0 V civarında bir tersinmez yükseltgenme piki sergilediği görüldü. ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) komplekslerinin de ATL ile benzer davrandığı ve aynı potansiyelde bir tersinmez yükseltgenme piki sergilediği görüldü. Standart ekleme yöntemi ile sensör ortamına karbofuran pestisiti eklenerek, farklı pestisit konsantrasyonlarında pik akımı ve pik potansiyelindeki değişimler kaydedildi. Farklı karbofuran konsantrasyonları ile pik akımında meydana gelen değişimler amperometrik sensör uygulamasının, pik potansiyelindeki değişimler ise voltametrik sensör uygulamasının datalarını oluşturdu ve elde edilen sonuçlar grafiklerle gösterildi. ATL, ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) kompleksleri kullanılarak çalışılan amperometrik ve voltametrik sensörler için doğrusal çalışma aralıkları, LOD ve LOQ değerleri hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler:** Aminotiyofen türevleri kompleksleri, Karbofuran, Elektrokimyasal analiz Elektrot modifikasyonu, Elektrokimyasal karakterizasyon, Pestisit sensörü

## ABSTRACT

### Synthesis of Aminothiophene Derivative Ligands and their Complexes and Application of Electrochemical Pesticide Sensor

In this study, firstly, a ligand named 2-amino-6-ethyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-c]pyridine-3-carbonitrile (ATL), which is an aminothiophene derivative, was synthesized according to the literature method. In the second stage, original ATL-Co(II), ATL-Cu(II), and ATL-Zn(II) complexes were synthesized. The chemical structures of the complexes were elucidated by spectroscopic methods such as FT-IR, UV-visible, and LC-MS mass analysis, as well as TGA-DTA analysis, magnetic susceptibility, and elemental analysis. Finally, electrochemical characterization of ATL and its complexes was performed. Additionally, sensor application for the pesticide carbofuran was carried out and studied.

When its electrochemical behaviour was examined, it was seen that ATL exhibited an irreversible oxidation peak around 1,0 V. It was observed that ATL-Co(II), ATL-Cu(II) and ATL-Zn(II) complexes behaved similarly to ATL and exhibited an irreversible oxidation peak at the same potential. Carbofuran pesticide was added to the sensor medium using the standard addition method, and the changes in peak current and peak potential at different pesticide concentrations were recorded. The changes in peak current with different carbofuran concentrations constituted the data of the amperometric sensor application, the changes in the peak potential constituted the data of the voltammetric sensor application, and the obtained results were shown with graphics. Linear operating ranges, LOD and LOQ values were calculated for amperometric and voltammetric sensors studied using ATL, ATL-Co(II), ATL-Cu(II) and ATL-Zn(II) complexes.

**Key Words:** Aminothiophene derivatives complexes, Carbofuran, Electrochemical analysis, Electrochemical characterization, Pesticide sensor

## 1. GİRİŞ

Metalik elementlerin en önemli özelliklerinden biri, çeşitli Lewis bazları ile kompleks oluşturan Lewis asitleri olarak davranabilme yetenekleridir. Koordinasyon bileşiği adı verilen bir metal kompleksi, bir veya daha fazla ligand ile bağlanmış merkezi bir metal atomu veya iyonundan oluşmaktadır. Merkezi atom genellikle pozitif yüklü bir geçiş metalini temsil etmektedir. Ligandlar ise, metal ile paylaşılabilir bir veya daha fazla elektron çifti içeren iyonlar veya moleküllerdir. Metal ile ligand arasındaki koordinasyon sonucunda oluşan kompleks bileşik Lewis asit-baz katılma ürünüdür (Kaya, 2008; Ölmez ve Yılmaz, 2008).

Prusya mavisi adı verilen ve ilk koordinasyon bileşiği olarak kayıtlara geçen  $KFe[Fe(CN)_6]$  bileşiği 18. yüzyılın başlarından bu yana bilinmektedir. Bununla birlikte, koordinasyon bileşikleriyle ilgili tepkimelere ilişkin açıklamalar ve bağ kuramları 1893 yılında Werner tarafından ortaya atılmıştır (Gündüz, 1998).

Werner, koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmalarından dolayı 1913 yılında Nobel ödülüne layık görülmüş olup değişik miktarlarda  $NH_3$  ve  $CoCl_3$  bileşiklerinin tepkimeleri sonucu farklı renklere sahip üç ayrı bileşik sentezledikten sonra  $AgNO_3$  çözeltisi ile etkileşimleri sonucunda  $AgCl$  meydana gelip gelmemesi ile birlikte iletkenlik ölçümlerinin karşılaştırmasına göre  $Cl^-$  iyonunun hem koordinasyon küresinde yer aldığını hem de karşıt iyon olarak etki ettiğini belirlemiştir. Sentezlenen bileşiklere ilişkin önerilmiş olan formüllerden biri  $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$  kompleksi olup koordinasyon küresi içerisindeki bir  $Cl^-$  iyonu için merkezi metal iyonu ile ikincil bağlanma küre dışındaki iki  $Cl^-$  için ise birincil bağlanma söz konusudur. Verilen bileşikte köşeli parantezin içerisinde bulunan  $Cl$  ve  $NH_3$  ligandları ile merkezi metal atomu arasında koordine kovalent bağ gerçekleşmiştir (Gündüz, 1998; Kaya, 2008).

Werner, bu çalışma ile birlikte metal ile koordinasyona giren atomik ya da moleküler yapıda olan ligand miktarına koordinasyon sayısı adını vermiştir. Bunun sonucu olarak herhangi bir koordinasyon bileşiminde merkezi atom veya katyona bağlı bulunan atomların sayısına adı geçen bileşimin koordinasyon sayısı adı verilmektedir ve koordinasyon kimyası adlandırması da tam olarak bu sayıdan gelmektedir. Bu alanda göstermiş olduğu başarılarından dolayı 1913 yılında Werner'e Nobel ödülü verilmiştir (Gündüz, 1998; Kaya, 2008; Miessler ve ark., 2002).

Periyodik çizelgede d bloğunda yer almaları sebebiyle geçiş metallere bir den fazla yükseltgenme basamağına sahip olmaları mümkündür. Bununla birlikte, geçiş metal iyonlarının çeşitli iyonlar ve moleküller ile koordinasyona girerek kompleks oluşturabilmeleri söz konusudur. Ayrıca, geçiş metalleri veya kompleksleri katalitik aktivite sergileyebilirler (Tunali ve Özkar, 1999)

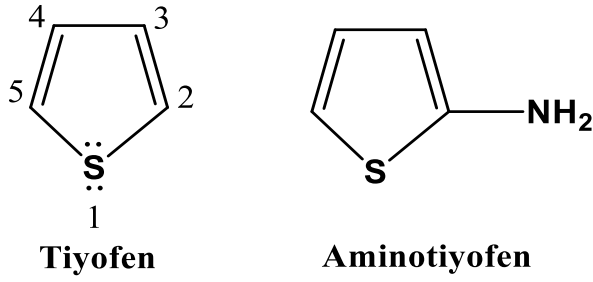
Bu tez çalışması, teknoloji de birçok alanda kullanılmakta olan koordinasyon bileşikleri üzerine yeni komplekslerin sentez ve karakterizasyonu ile birlikte bunların elektrokimyasal sensör uygulamalarını kapsamaktadır. Bununla birlikte bu çalışmanın başlıca ana teması, bir aminotiyofen türe vi olan “2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotieno [2,3-c]piridin-3-karbonitril” (ATL) ligandının yeni Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonundan sonra elektrot modifikasyonları ve elektrokimyasal karakterizasyonları ile pestisit sensörü geliştirmektir.

Bu amaçla seçilen ligandın yukarıda belirtilen metal komplekslerine yönelik elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucu geliştirilmesi hedeflenen elektrokimyasal sensörler pestisit sensörü olarak kullanıldığında; bu aladaki önemli bir boşluğu doldurarak zaman ve ekonomik yönden avantajlar sağlayacaktır. Bu çalışmanın en önemli hedefi ise toksik etkisi olmayan ve çevresel açıdan risk taşımayan pestisit sensörleri geliştirmektir.

### **1.1. Aminotiyofen Türe vi Bileşikler**

Çeşitli virüs ve bakterilerin canlı metabolizması üzerindeki direncini azaltmak veya tamamen ortadan kaldırabilmek amacıyla yeni ilaçlar üretebilmek için yeni sentez çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Halkalı yapılarda halka üzerinde N, O ve S gibi heteroatomlardan en az birini içeren bileşikler heterosiklik bileşiklerdir. Beş halkalı yapıya sahip olan tiyofen de bir heterosiklik bileşiktir. Tiyofen halkasına ikinci konumdan -NH<sub>2</sub> grubu bağlandığında oluşan bileşik, 2-amino tiyofendir (Şekil 1.1) (Altınar, 2015). Literatür incelendiğinde tiyofen ve aminotiyofen gibi yapısında kükürt içeren bileşiklerin antibakteriyel, antialerjik ve kemoterapetik aktivite gösterdiğinin belirlenmesinden sonra bu tür ligantlar ve komplekslerinin sentezine yönelik oldukça yaygın çalışmaların olduğu görülmektedir (Li, 2010; McKibben ve ark., 1999; Puterová ve ark., 2010).

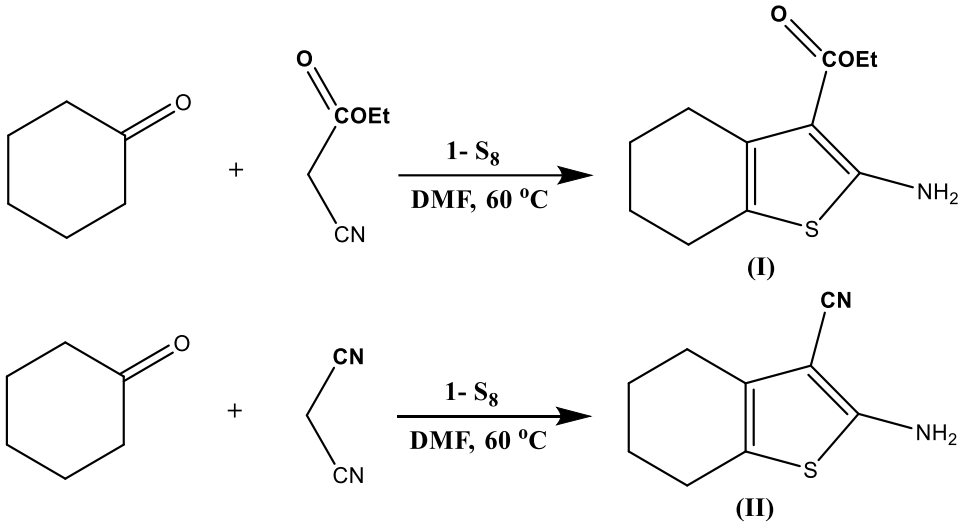
Tiyofenler içerdiği fonksiyonel gruplardan dolayı birçok biyoaktif farmakoforlar ve doğal ürünlerde kilit role sahiptirler. Aynı zamanda sentetik organik kimya için büyük bir öneme sahip temel bileşenler olarak yerini korumaktadırlar (İlçi, 2020)



**Şekil 1.1.** Tiyofen ve aminotiyofenin yapısı Altıner'den uyarlanmıştır (Altıner, 2015)

Gewald ve Schinke, (1966) tarafından bir primer amin olan ve aynı zamanda yapısında kükürt bulunan 2-aminotiyofen türevlerinin sentezine yönelik yapılan çalışmalardan bu yana 2-aminotiyofen türevi bileşikler hem biyolojik aktivite çalışmalarında ve ilaç sanayinde hem de teknolojiye bir çok alanda kullanılmaya devam etmektedir. Bu alandaki çalışmalar biyolojik aktivite gösterebilen, yeni bileşiklerin sentezlenmesi konusunda önemli katkılar sağlamıştır (Mederos ve ark., 1999).

Aminotiyofen türevlerinin elde edilmesine yönelik en önemli yöntemlerden biri, bir sikloheksanon türevi ve etilsianomalonat/malononitril ile birlikte kükürt ve DMF'nin reaksiyonu sonucunda aminotiyofen türevlerinin sentezlenmesidir (Şekil 1.2) (Altıner, 2015; Wang ve ark., 2010).



**Şekil 1.2.** Sikloheksanon bileşiğinden aminotiyofen türevi sentez reaksiyonları Altıner'den düzenlenmiştir (Altıner, 2015)

## 1.2. Literatür Araştırması

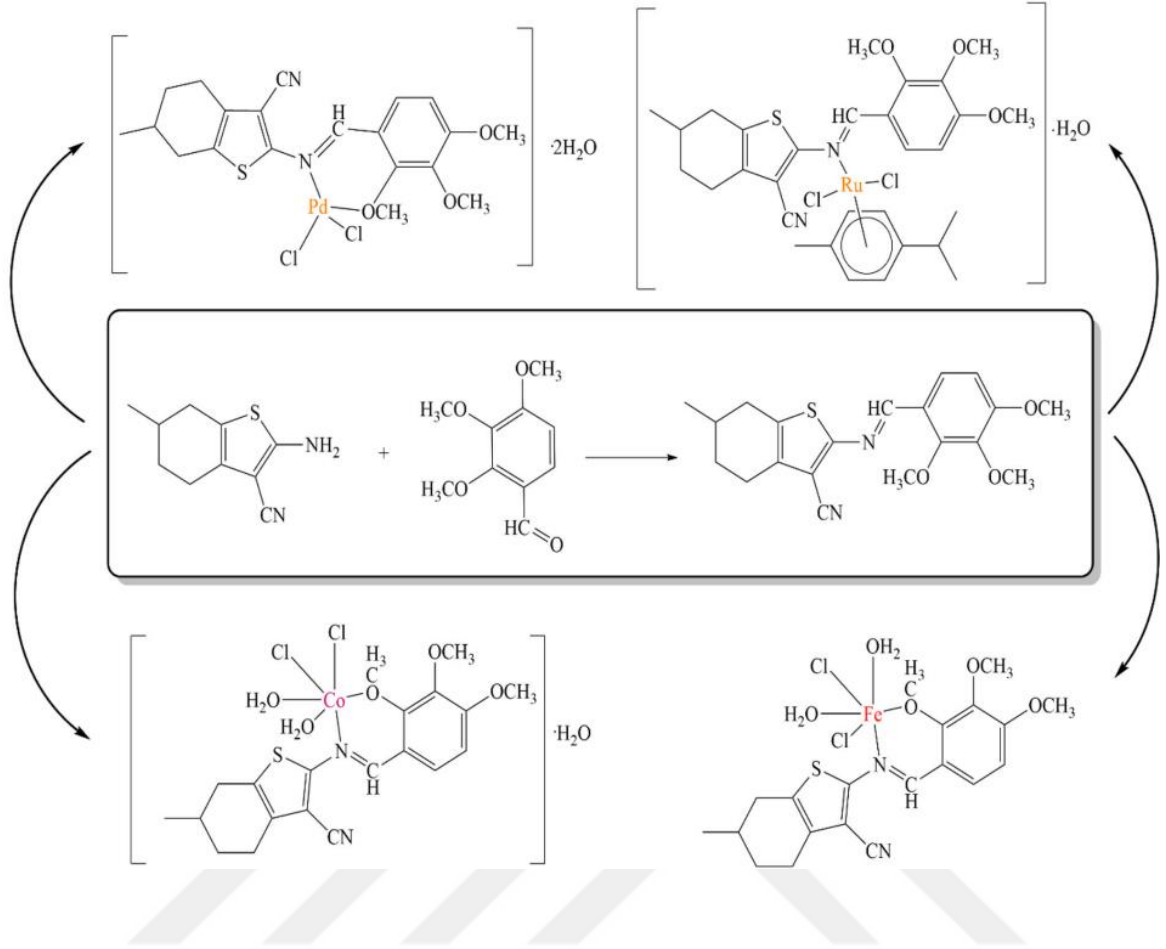
Literatür taraması sonucunda 2-Aminotiyofen türevleri ile ilgili rastlanılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tiyofen ve türevleri, geniş biyolojik aktivitelere sahip önemli bir heterosiklik bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar. Tiyofenler ve tienopiridinler, farmakolojik olarak birçok aktif bileşiğin ve doğal ürünün içinde bulunurlar. Bu sebeple tetrahidrotiyenopiridin türevlerinin farmakoloji ve tıbbi kimya alanında önemli bir yere sahip olup umut verici gelecek vaat etmekte ve sentetik kimyacıların da ilgi odağında yer almaktadırlar (Rossetti ve ark., 2019). Tiyofen halkasının ikinci konumunda  $-NH_2$  grubu bağlı olan bileşikler aminotiyofenler olarak adlandırılırlar (Şekil 1.1). Aminotiyofen türevleriyle ilgili özellikle Schiff bazları ve çeşitli metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olup halen geniş bir yelpazede çalışılmaya devam edilmektedir (Bingöl ve Turan, 2020); (Turan ve ark., 2022).

(More ve ark., 2018) tarafından tiyofen halkasında esterik grup içeren ve fenil halkası bağlı bir aminotiyofen türevi ile 5-bromo/klorosalisilaldehitin tepkimesinden meydana gelen Schiff bazları ile Co(II), Ni(II) Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi sonucunda kompleks oluşması ile biyolojik aktivitenin artış göstermesinin yanı sıra bakır komplekslerinin tüm mikrobiyal türlere karşı üstün biyolojik aktivite sergilediği belirtilmiştir.

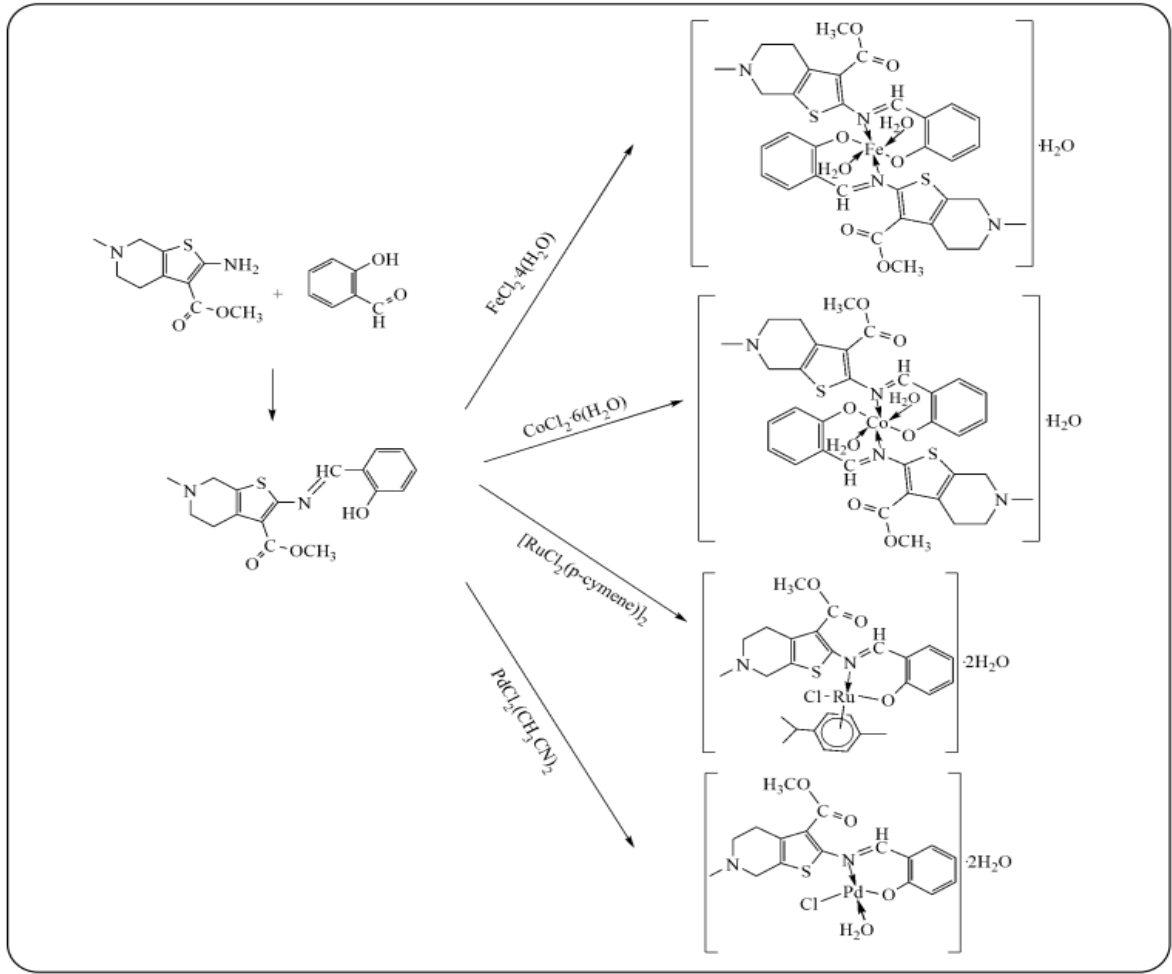
Benzer bir diğer çalışmada (Bootwala ve ark., 2013) Esterik grup içeren bir aminotiyofen türevinin alifatik bir ketondan oluşan üç dişli Schiff bazının bazı birinci sıra geçiş metalleri komplekslerinin genel spektroskopik yöntemlerle yapılarını aydınlatmışlardır. Bu kompleks bileşiklerden Mn(II) ve Zn(II) için tetrahedral, Co(II) ve Ni(II) için oktahedral geometri ve Cu(II) kompleksi için ise dimerik yapı önerilmiş olup komplekslerin idrar yolu enfeksiyonlarına neden olan patojenik suşlara karşı antibakteriyel aktivite açısından etkin olduğunu belirtmişlerdir.

Yine, esterik grup yerine  $-CN$  grubu içeren bir aminotiyofen türevi ligandın 2,3,4-trimetoksibenzaldeit ile verdiği Schiff bazının Ru(II), Pd(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin (Şekil 1.3) antioksidan aktivitelerinin ve GST, AChE ve BChE enzimleri üzerindeki inhibisyon etkilerinin incelenmesine yönelik çalışmalara rastlanılmaktadır (Buldurun ve ark., 2021).



**Şekil 1.3.** AT grubu içeren Schiff bazı ligandı ve komplekslerinin sentez yöntemi (Buldurun ve ark., 2021)

Buldurun, Turan, ve ark., (2022) bir diğer çalışmalarında esterik grup içeren bir amionotiyofen ligandının salisilaldehit ile olan ve üç dişli ligand olarak davranan Schiff bazı komplekslerinin (Şekil 1.4) antimikrobiyal, antioksidan ve antiradikal aktivitelerini incelemişlerdir.



**Şekil 1.4.** AT türevi Schiff bazı ve komplekslerinin sentez seması (Buldurun, Turan, ve ark., 2022)

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan farklı olarak (Khalifa ve ark., 2020) tarafından COOEt, CONH<sub>2</sub> ve CN gibi aktif süstituentlerin elektronca zengin bir heterohalka olan tiyofen halkasına dahil edilmesiyle sentezlenen boyalar ve bunların metal Ag, Au ve Ru) nanopartikül konjugatları duyarlılaştırıcılar olarak kullanılmak suretiyle boyaya duyarlı güneş pilleri üretilmiş ve verimlilik artışı açısından incelenmiştir. İnceleme sonucunda fotovoltaiik performansın önemli ölçüde iyileştirildiği ve bu değişimin, belirtilen organik ve doğal duyarlılaştırıcılar ile karşılaştırıldığında tiyofen piridil yapılarına bağlı amid, metil, amino ve siyano grupları ile TiO<sub>2</sub> gözenekli filmin yüzeyi arasındaki iyi etkileşimden kaynaklandığı belirtilmiştir.

## 2. MATERYAL ve METOD

### 2.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

- **Elementel analiz cihazı:** Leco CHNS-O model 932 elementel analizör. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- **IR spektrofotometresi:** Jasco ATR- FT/IR 6700 Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- **<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrofotometresi:** Bruker GmbH DPX-400 MHz FT, Fırat Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Elazığ
- **UV-görünür bölge spektrofotometresi:** Shimadzu UV 1900i spektrofotometre Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ
- **Magnetik süsseptibilite ölçüm cihazı:** Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1. İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya
- **Termogravimetrik analiz cihazı:** Shimadzu DTG-60 Munzur Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Tunceli
- **Kütle spektrofotometresi:** AGILENT model 1100 MSD kütle spektroskopisi, Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana
- **Erime noktası tayin cihazı:** Thermo-9100. Muş Alparslan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Muş
- **Potansiyostat cihazı:** Ivium Pocketstat potansiyostat/galvanostat, Munzur Üniversitesi, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Laboratuvarı, Tunceli
- **Ultra saf su cihazı:** Millipore Direct-3 QV, Munzur Üniversitesi, Biyoteknoloji Laboratuvarı, Tunceli
- **Etüv:** Nüve EN 018 model cihaz
- **Isıtıcı magnetik karıştırıcı:** Heildoph marka cihaz
- **Elektronik terazi:** Radwak AS 220/C/2
- **Saf su cihazı:** Elga marka cihaz
- **pH-metre:** Ohaus-Starter 2100 marka cihaz
- **UV- Spektrofotometre Küveti:** Quartz Küvet (3 cm<sup>3</sup>)

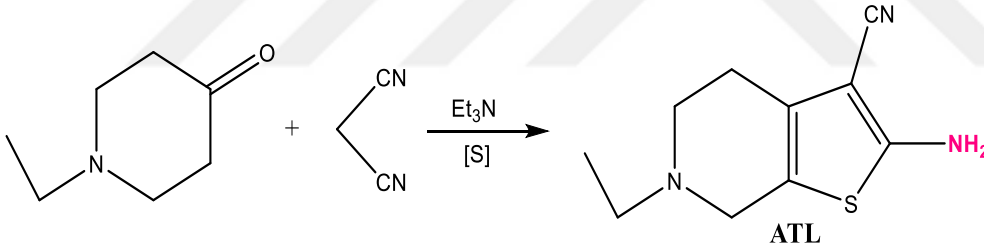
## 2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal sarf malzemeler: Sülfür (Sigma-Aldrich), malononitril (Sigma-Aldrich), 1-etilpiperidin-4-on (Sigma-Aldrich)  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Etanol (Merck),  $\text{Et}_3\text{N}$  (Merck), DMF(Merck), DMSO(Merck), dietil eter(Merck)

## 2.3. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

### 2.3.1. 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril ATL'nin hazırlanması

75 mL lik EtOH içerisinde 1-etilpiperidin-4-on bileşiğinden (1.90 g, 15 mmol) alınıp, üzerine malononitril (0.99 g, 15 mmol), 0.48 g sülfür ve 1.5 mL  $\text{Et}_3\text{N}$  ilave edildi. Karışım  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtılıp aynı sıcaklıkta 48 saat karıştırıldıktan sonra saf su ilave edilmek suretiyle çöken kısım alındı ve EtOH'da kristallendirildi.



**Şekil 2.1.** Gewald 2-Aminotiyofen türevi ATL'nin sentez şeması (Altiner, 2015; Oduncu, 2024)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ , **MA:** 207.30 g/mol. **E.N:** 98-100  $^\circ\text{C}$ . **Renk:** Açık kahverengi.

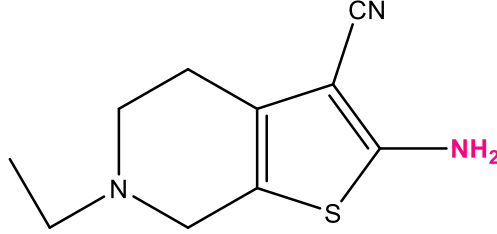
**Elementel Analiz:** Hesaplanan: C: 57.94, H: 6.32, N:20.27, S: 15.47. Bulunan: C, 57.62; H, 6.48; N, 20.41; S, 15.30.

**IR (ATR,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ):** 3353, 3315, 3204 ( $-\text{NH}_2$ ), 2953, 2853 ( $-\text{CH}$ , Alif.), 2205 (CN), 1674, 1647, 1522 ( $\text{C}=\text{C}$ , Ar.), 765 ( $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ , tiyofen halkası).

**$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm):** 4.30 (s, 2H,  $-\text{NH}_2$  br), 1.20 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.52 (DMSO), 3.40 (s, 1H, **HDO**), 3.61 (t, 2H,  $-\text{CH}_2$ , piperidin halkası), 4.07 (q, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.18 (s, 2H,  $-\text{CH}_2$ ),

$^{13}\text{C}$  APT NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 83.17-164.22 (tiyofen halkası ve  $-\text{CN}$ ), 24.38-61.51 (piridin halkası ve  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 40.18 (DMSO) 15.02 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )

UV-Vis. (EtOH) ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm): 279, 290, 311



ATL: 2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril

Şekil 2.2. ATL'nin yapısı

### 2.3.1. ATL kompleks bileşiklerinin sentezi

#### 2.3.1.1. ATL-Co(II) kompleksinin sentezi

100 mL'lik hacme sahip iki boyunlu cam balon içerisine ATL (0.21 g, 1.0 mmol) eklenip 15 mL sıcak EtOH'da çözüldü. Refluks halindeki açık sarı renkli çözelti üzerine damlatma hunisi ile 5 mL DMF'de çözülen eflatun renkli  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.25 g, 1.0 mmol) çözeltisi ilave edildi. Kiremit rengine dönüşen karışım 6 saat refluks edilerek çözücünün yarıya kadar uzaklaşması beklendi. Karışıma saf su ilave edilerek (1:4) çöktürüldü. Sarı yeşil rengindeki çökelek süzülükten sonra sıcak saf su-EtOH karışımı ve eterle birkaç defa yıkanarak 60 °C daki etüvde kurutuldu.

#### 2.3.1.2. ATL-Cu(II) kompleksinin sentezi

İki boyunlu ve 100 mL hacmindeki cam balona ATL'den (0.21 g, 1.0 mmol) eklendikten sonra 15 mL sıcak EtOH' da çözüldü. Refluks halindeyken çözelti üzerine damlatma hunisi kullanılarak 5 mL DMF'de çözülen turkuaz renkli  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.25 g, 1.0 mmol) çözeltisi ilave edildi. Kahverengine dönüşen karışım 6 saat süre ile refluks edildi. Karışımdaki EtOH tamamen uzaklaştıktan sonra saf su ilave edilmek suretiyle (1:4) çöktürüldü. Kahverengi çökelek süzülerek önce sıcak saf su ve alkol karışımı ile daha sonra eter ile birkaç kez yıkanarak sıcaklığı 60 °C'a ayarlanan etüvde kurutuldu.

### 2.3.1.3. ATL-Zn(II) kompleksinin sentezi

100 mL hacimli iki boyunlu cam balona ATL (0.21 g, 1.0 mmol) eklenerek 15 mL sıcak EtOH içerisinde çözüldü. Refluks halindeki çözelti üzerine damlatma hunisi yardımıyla 5 mL EtOH'da çözülen  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.3 g, 1.0 mmol) ilave edildi. Karışım sarı kahverengine dönüştü 6 saat refluks edildikten sonra çözücüsü yarıya kadar uzaklaştırılıp saf su ile (1:4) çöktürüldü. Sarı kahverengindeki çökelek süzülüp ilk önce sıcak saf su-alkol karışımı ile daha sonra ise birkaç defa eter ile yıkanıp 60 °C'daki etüvde kurutuldu.

**[CoL(AcO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]:** C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S: M<sub>A</sub>: 438,36 g/mol). **Verim:** % 75. **E.N:** 317 °C da bozunma. **Renk:** Açık kahverengi.

**Elementel Analiz:** (Hesaplanan): C: 38.36, H: 5.75, N: 9.59, S: 7.31. (Bulunan): C: 38.20, H: 5.62, N: 9.68, S: 7.12

**IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3386, 3313, 3301 (-NH<sub>2</sub>) (-OH/H<sub>2</sub>O), 3301, , 2978, 2835 (-CH, Alif.), 2198 (CN), 1683, 1644, 1522 (C=C, Ar), 1623  $\nu_a$ (COO), 1425  $\nu_a$ (COO), 798 (koordine OH/H<sub>2</sub>O), 765 (C-S-C, tiyofen), 582, 516 (M-O), 497, 468 (M-N),  $\mu_{eff}$  (B.M.): 4.53.

**UV-Vis. (EtOH) ( $\lambda_{max}$ , nm):** 295, 341, 635

**MS [ESI+]:**  $m/z$  437.06 (teorik), 437.20 (deneysel) [M-H]<sup>+</sup> (Exact mass:438.07)

**[CuL(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].1.5H<sub>2</sub>O.DMF:** C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8.5</sub>S<sub>2</sub>: M<sub>A</sub>: 503.04 g/mol). **E.N.:**333 °C da bozunma. **Renk:** kahverengimsi yeşil

**Elementel Analiz:** (Hesaplanan): C: 31.04, H: 5.41, N: 11.13, S: 12.72. (Bulunan): C: 31.16, H: 5.32, N: 11.25, S: 12.59

**IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3384, 3314 3202 (-NH<sub>2</sub>), 1680, 1646, 1522 (C=C, Ar), 1163, 1094,1042, 1013, 614 (tek dişli SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 875 (koordine -OH/H<sub>2</sub>O), 765 (C-S-C, tiyofen), 572, 535 (M-O), 500, 473 (M-N).  $\mu_{eff}$  (B.M.): 1.76.

**UV-Vis. ( $\lambda_{max}$ , nm):** 294, 340.8, 628

**MS [ESI+]:**  $m/z$  501.05 (teorik), 501.15 (deneysel) [M-H]<sup>+</sup> (**Exact mass: 502.06**)

**[ZnL(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]:** C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>9</sub>SZn: M<sub>A</sub>: 450.73 g/mol). **Verim:** % 81. **E.N:** 295 °C da bozunma. **Renk:** Açık sarı kahverengi

**Elementel Analiz:** (Hesaplanan): C: 26.65, H: 4.25, N: 15.54 S: 7.11. (Bulunan): C: 26.73, H: 4.35, N: 15.65, S: 6.97

**IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3390, 3315, 3202 (-NH<sub>2</sub>), 2974, 2861 (-CH, Alif.), 2198 (CN), 1682, 1644 (C=C, Ar), 1035 (NO), 843 (koordine OH/H<sub>2</sub>O) 765 (C-S-C, tiyofen), 582 525 (M-O), 445 (M-N).  $\mu_{\text{eff}}$  (B.M.): Dia.

**<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm):** 4.31 (s, 2H, -NH<sub>2</sub> br).

**UV-Vis. (DMSO) ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm):**296, 340

**MS [ESI+]:**  $m/z$  451.74 (teorik), 452.04 (deneysel) [M+H]<sup>+</sup> (Exact mass:449.02)

#### 2.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Sensör Uygulaması Çalışmaları

Elektrokimyasal ölçümler Ivium Pocketstat potansiyostat/galvanostat empedans analizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Millipore Direct-3 QV'den elde edilen ultra saf su, elektrot yüzeylerinin temizlenmesi ve stok çözeltilerinin hazırlanması için kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE, CHI104), referans elektrot olarak 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> KCl içeren bir Ag/AgCl referansı (MF-2052, BASI) ve yardımcı elektrot olarak bir Pt tel elektrot içeren üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Bu çalışmada hazırlanan aminotiyofen ligandı ATL, ATL-Zn(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Co(II) komplekslerinin karbofuran pestisiti (HPC, CASno: 1563-66-2, %99,95 saflıkta) için elektrokimyasal sensör olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sentezlenen kompleksler, oda sıcaklığında (25°C), elektrokimyasal saflıkta 0,10 mol L<sup>-1</sup> konsantrasyonda tetrabütülamonyumperklorat (TBAP) içeren 10 mL dimetilsülfoksit (DMSO) elektrolitik çözelti içerisinde çözüldürülmüştür. Madde çözüldükten sonra döngüsel voltametri (DV) ve kare dalga voltametrisi (KDV) teknikleri ile maddenin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek ve çalışma elektrodunun elektroaktif yüzey alanını hesaplamak için DV tekniği kullanıldı. Geometrik hesaplama yoluyla yüzey alanı 0,071 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmış olmakla birlikte elektrokimyasal tekniklerle de gerçek aktif yüzey alanı hesaplandı. Bunun için 10 mL, 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (potasyum ferrisiyanür) ve 10<sup>-1</sup> mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> (potasyum nitrat) içeren elektrolitik çözelti kullanılmıştır. 5 mV s<sup>-1</sup>, 10 mV s<sup>-1</sup>, 25 mV s<sup>-1</sup>, 50 mV s<sup>-1</sup>, 75 mV s<sup>-1</sup>, 150 mV s<sup>-1</sup>, 250 mV s<sup>-1</sup>, 500 mV s<sup>-1</sup> ve 1000 mV s<sup>-1</sup> tarama hızları için ayrı ayrı döngüsel voltametri tekniği kullanılarak ölçümler yapıldı. KDV tekniği ise sensör

ölçümleri için daha hassas ve etkili analiz yapmamıza olanak tanıdığı için sensör çalışmalarında bu teknik tercih edildi.

0-1,6 V potansiyel aralığında 5 ila 1000 mV s<sup>-1</sup> arasında döngüsel voltametri tekniği ile tarama hızı değiştirilerek elde edilen voltamogramlar kullanılarak 430 ppm ATL'in elektrokimyasal davranışları incelendi. Tarama hızının logaritması (log v) ile tepe akımının logaritması (log I<sub>p</sub>) arasındaki ilişki incelendi. log v - log I<sub>p</sub> grafiğinin eğimi 0,5 olduğunda elektrokimyasal reaksiyon difüzyon kontrollüdür, eğim 1 ise adsorpsiyon kontrollü reaksiyon meydana gelmiştir (Laviron, 1979). Elde edilen eğim değerine göre elektrokimyasal tepkinin difüzyon kontrollü mü yoksa adsorbsiyon kontrollü mü olduğu belirlenmiştir.

Elektrokimyasal sensör çalışmalarında sentezlenen kompleksler, oda sıcaklığında (25°C), elektrokimyasal saflıkta 0,10 mol·L<sup>-1</sup> konsantrasyonda tetrabütülamonyumperklorat (TBAP) içeren 10 mL DMSO içerisinde çözündürülmüştür. Ardından sistemin KDV voltamogramları kaydedilmiştir. Her ölçüm arasında 30 s bekleme ve karıştırma yapıldığında ölçüm sonuçlarının tutarlı olduğu ve sistemin dengede olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal analizi yapılacak olan karbofuran analitik saflıktaydı. Elektrokimyasal hücre içerisine önceden ultra saf su çözücüsü kullanılarak hazırlanan 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki karbofuran stok çözeltisinden 5 µL eklenerek KDV voltamogramı kaydedildi. Karbofuran miktarı yavaş yavaş artırılarak ATL'in yükseltgenme pikinin akım değerinde değişim durana kadar pestisit eklenmeye ve KDV voltamogramları kaydedilmeye devam edildi. Bu veriler kullanılarak analiz sisteminin gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) hesaplandı. Aynı işlemler ATL-Zn(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Co(II) kompleksleri ile de tekrarlandı.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. FT-IR analizlerinin değerlendirilmesi

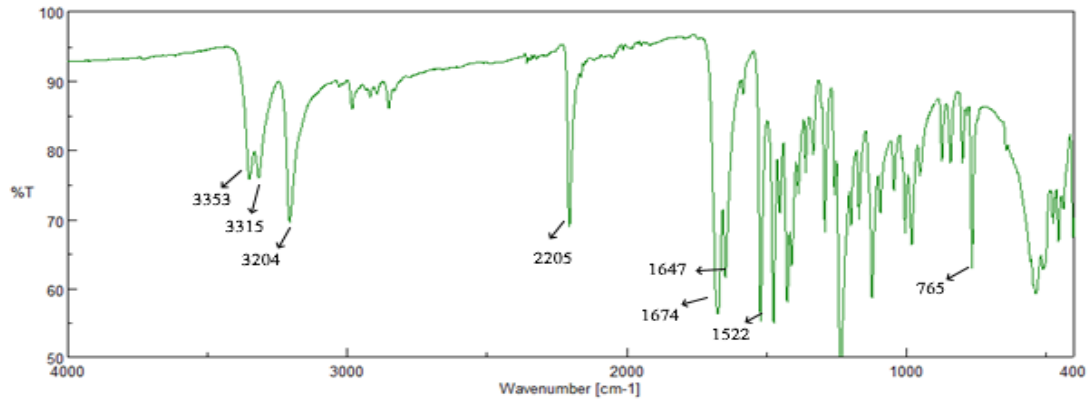
Bu çalışmada FT-IR spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında olmak üzere ATR tekniğine göre çekilmiştir. ATL'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.1) başlıca spesifik pikler asimetrik ve simetrik ( $-\text{NH}_2$ ) gerilme titreşimleri 3353, 3315, 3204  $\text{cm}^{-1}$  de, (CN) gerilme titreşim bandı 2205  $\text{cm}^{-1}$  de ve tiyofen halkasına ait C-S-C bandı ise 765  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiş olup literatür ile örtüşmektedir (Altınar, 2015; Oduncu, 2024).

ATL-Zn(II) kompleksinin IR spektrumunda (Şekil 3.2) ATL'de 3353  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen  $\nu_a(\text{NH}_2)$  titreşimine ait bant 3390  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu değişme koordinasyonun  $-\text{NH}_2$  üzerinden gerçekleştiğinin delilidir (Ferrari ve ark., 2000). Bununla birlikte genellikle 1380  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen  $\text{NO}_3^-$  iyonuna ait NO gerilme titreşimi liganda 1385, 1359 ve 1331  $\text{cm}^{-1}$  de bulunan bantlardan dolayı kapanmış olabileceği ve bunun yanı sıra komplekste 1035  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen bandın NO titreşim bandına ait olduğu düşünülmektedir (Gupta ve ark., 2006). Nitrat kompleksinin IR spektrumunda üçlü bir set halinde 1415, 1310 ve 1031  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan NO gerilmesine ait bantların  $\text{NO}_3^-$  ligandının koordinasyona girdiğinin delili olduğunu ifade etmişlerdir. Kompleksin spektrumunda 843  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan zayıf ve geniş bandın koordinasyona giren ( $\text{M-OH}_2$ ) titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Literatür verilerine göre ( $\text{M-OH}_2$ ) titreşim bandının 859-815  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlendiği rapor edilmektedir (Buldurun, Aras, ve ark., 2022; Turan ve ark., 2021). Son olarak 582 ve 525  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan bantların M-O bağlarına; 445  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen yeni bandın ise M-N bağına karşılık geldiği söylenebilir. Literatürde M-O ve M-N titreşimlerine karşılık gelen bantlarının sırasıyla 588-501 ve 491-457  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlendiği belirtilmektedir (Buldurun, Turan, ve ark., 2022).

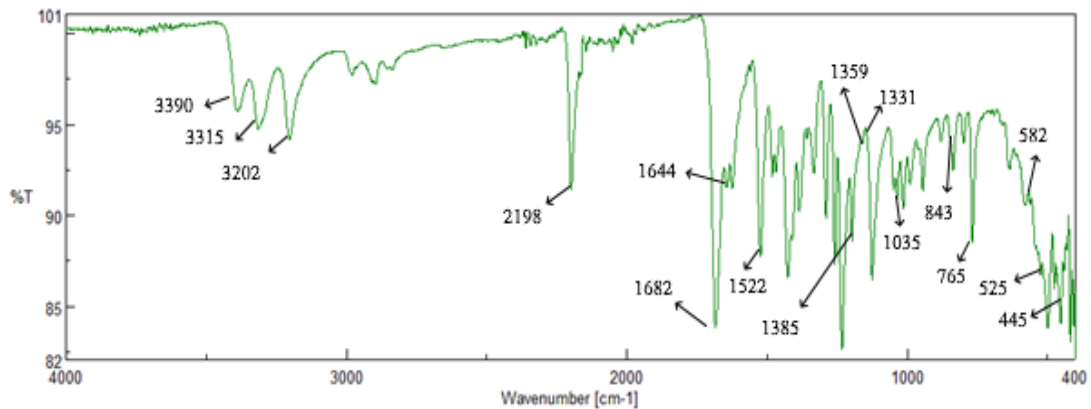
ATL-Cu(II) kompleksine ait IR spektrumunda ise, (Şekil 3.3)  $\nu_a(\text{NH}_2)$  titreşim bandı yüksek frekansa kayarak 3384  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Frekanstaki bu kayma  $-\text{NH}_2$  grubunun metal iyonu ile koordinasyona girdiğine delil olarak gösterilmektedir. (Ferrari ve ark., 2000). Bununla birlikte 1163, 1094, 1042, 1013 ve 614  $\text{cm}^{-1}$  gözlenen titreşim bantlarının  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonunun tek dişli ligand olarak davrandığını göstermektedir (Adıgüzel, 2008; Masoud ve ark., 2008; Nakamoto, 2009). Ayrıca, 875  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan zayıf ve geniş bant literatüre göre koordinasyona giren ( $\text{M-OH}_2$ ) titreşimine delil olarak

gösterilebilir (Buldurun, Aras, ve ark., 2022). M-O ve M-N titreşim bantları ise, sırasıyla 572, 535 ve 500, 473  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir (Buldurun, Turan, ve ark., 2022).

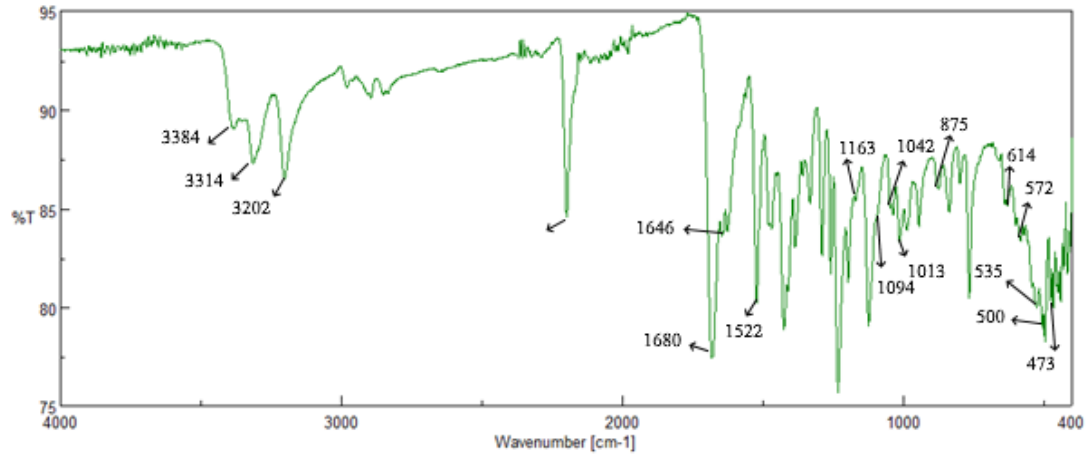
ATL-Co(II) kompleksinin kırmızı ötesi spektrumunda (Şekil 3.4)  $\nu_a(\text{NH}_2)$  titreşim bandı yüksek frekansa kayarak 3386  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Frekanstaki bu kayma  $-\text{NH}_2$  grubunun metal iyonu ile koordinasyona girdiğine delil olarak gösterilmektedir (Ferrari ve ark., 2000). Bununla birlikte, literatürde  $\text{AcO}^-$  iyonunun tek dişli ligand olarak davrandığına delil olarak gösterilen  $\nu_a(\text{COO})$  ve  $\nu_s(\text{COO})$  titreşimlerinin sırasıyla 1610 ve 1400  $\text{cm}^{-1}$ ' civarında gözlendiği bildirilmiştir (Sujamol ve ark., 2011; Turan ve ark., 2015). Komplekse ait spektrumda ise bu bantlar 1623 ve 1425  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiş olup  $\text{AcO}^-$  iyonu tek dişli ligand olarak metal iyonu ile koordinasyona girmiştir. Diğer taraftan 798  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen zayıf ve geniş bandın koordinasyona giren ( $\text{M-OH}_2$ ) titreşimine ait olduğu düşünülmektedir (Buldurun, Aras, ve ark., 2022; Turan ve ark., 2021). Son olarak, 582, 516 ve 497, 468  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen titreşim bantlarının sırasıyla M-O ve M-N titreşimlerine ait olduğu söylenebilir (Buldurun, Turan, ve ark., 2022).



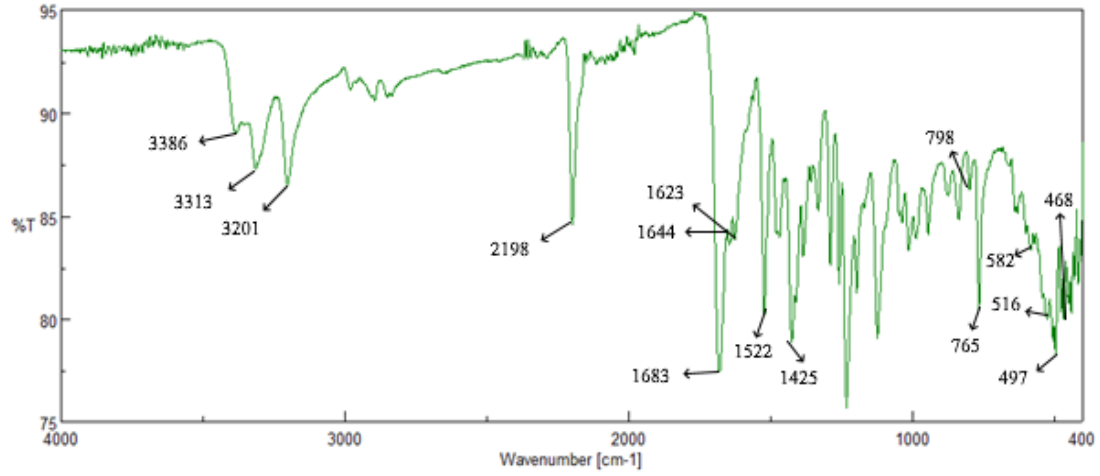
Şekil 3.1. ATL'nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.2. ATL-Zn(II)'nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.3. ATL-Cu(II)'nin FT-IR spektrumu

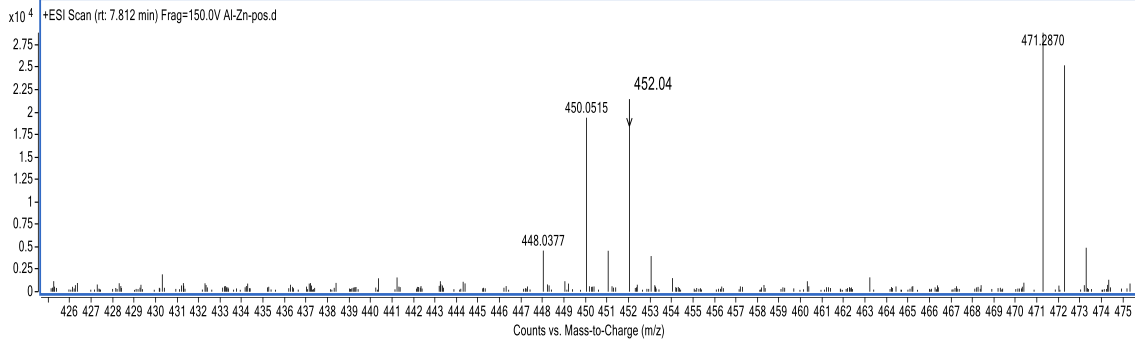


Şekil 3.4. ATL-Co(II)'nin FT-IR spektrumu

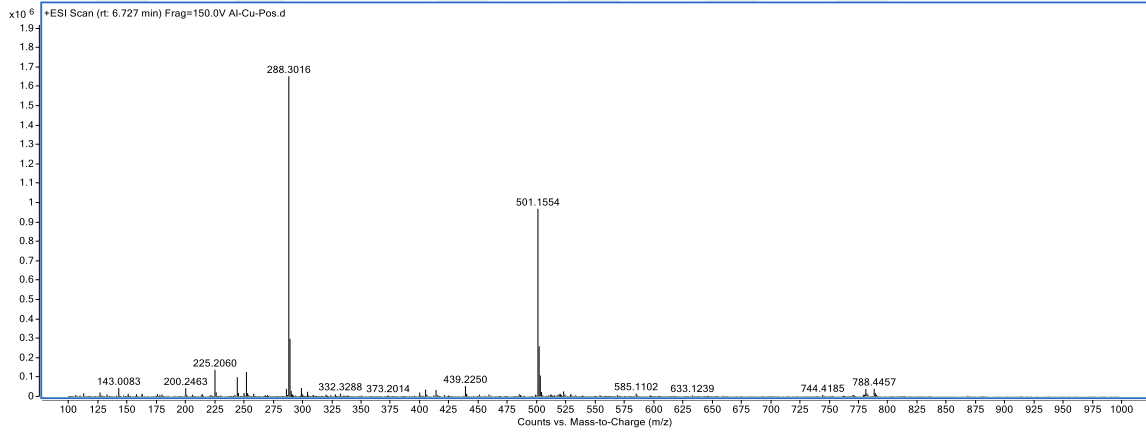
### 3.2. Kütle Analizleri

Sentezlenen komplekslerin formülleri LC/MS kütle spektrumlarının yanı sıra, FT-IR, TGA-DTA analizi ve elementel analiz sonuçları birlikte değerlendirilmek suretiyle tespit edilmiştir. Komplekslerin kütle spektrumlarında bolluk oranı en yüksek pikler esas alınmıştır. Elde edilen bulgulara göre, ATL-Zn(II) kompleksine ait kütle spektrumunda Şekil 3.5' de görüldüğü gibi moleküler iyon piki  $m/z$  452.04 (451.74, hesaplanan)  $[M+H]^+$  olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, ATL-Cu(II) ve ATL-Co(II) kompleksleri için kütle spektrumlarında ise moleküler iyon piki sırasıyla  $m/z$  501.15, (501.05, hesaplanan)  $[M-H]^+$  ve  $m/z$  437.20, (437.06, hesaplanan)  $[M-H]^+$  olarak belirlenmiştir (Ilhan ve ark., 2007)

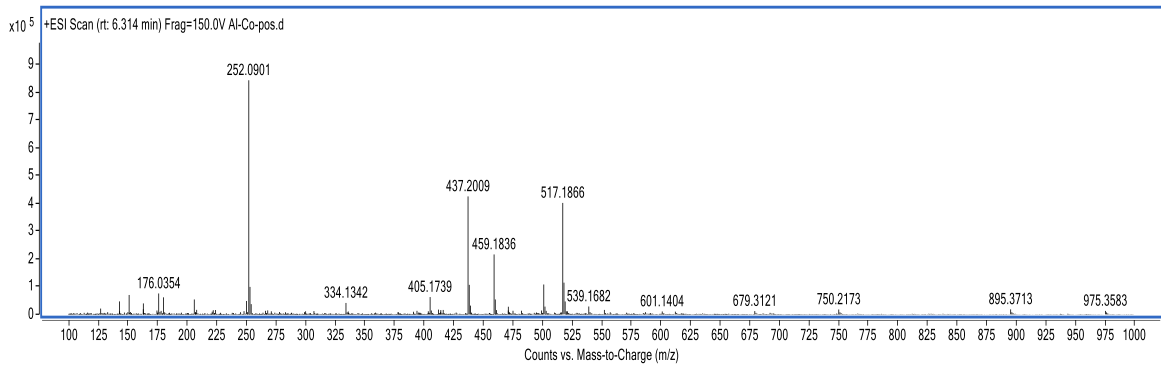
Bakır ve kobalt komplekslerinin kütle spektrumları sırası ile şekil 3.6 ve şekil 3.7’ de verilmiştir



Şekil 3.5. ATL-Zn(II)'nin Kütle spektrumu



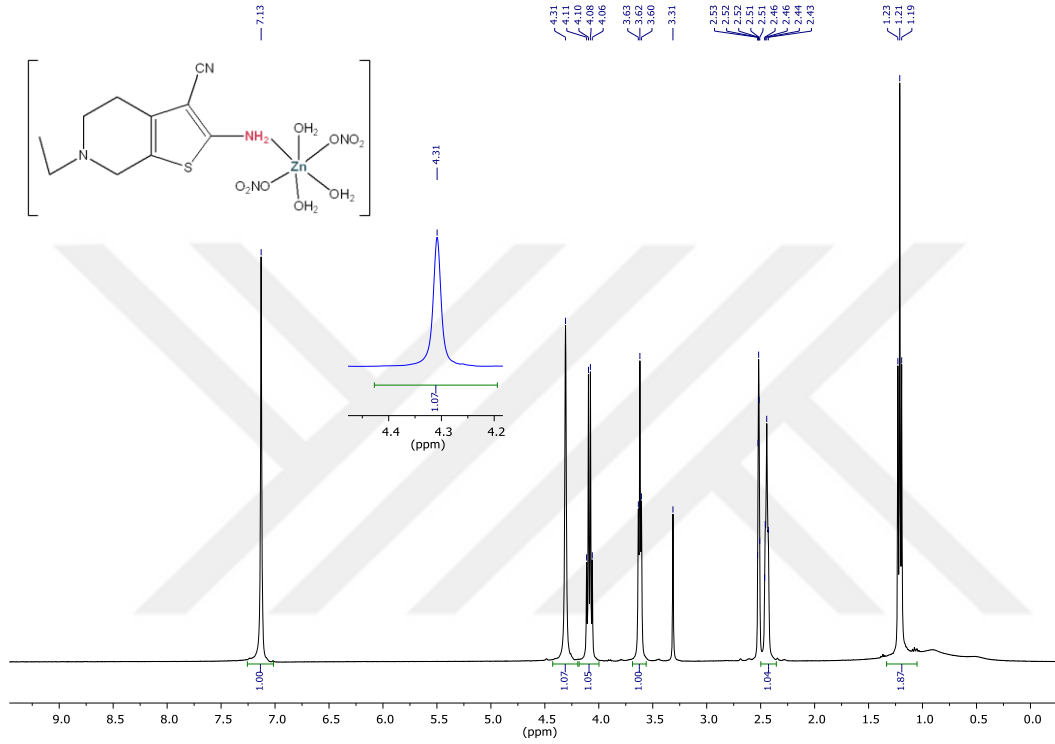
Şekil 3.6. ATL-Cu(II)'nin Kütle spektrumu



Şekil 3.7. ATL-Co(II)'nin Kütle spektrumu

### 3.3. ATL-Zn(II) kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

ATL'nin proton NMR spektrumunda deneysel bölümde verildiği gibi 4.30 ppm de gözlenen tekli -NH<sub>2</sub> pikinin ATL-Zn(II) kompleksine ait proton NMR spektrumunda 4.31 ppm' de gözlenmiş olması koordinasyonun -NH<sub>2</sub> grubu N atomu üzerinden gerçekleştiğine delil olarak gösterilebilir (Adiguzel ve ark., 2011). Çinko kompleksinin proton NMR spektrumu Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8. ATL-Zn(II) kompleksinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

### 3.4. Elektronik Spektra ve Magnetik Özellikler

Elektronik absorpsiyon spektroskopisi bulguları yardımıyla komplekslerde meydana gelen elektronik geçişler incelenerek ligandın seçilen metal iyonları ile koordinasyon veren gruplar ve dörnor atomları tespit edilmiştir.

Magnetik süsseptibilite ölçümlerinden metal iyonları ile ligand arasında oluşan komplekslerin geometrilerinin belirlenmesinde faydalanılarak ATL-Cu(II) kompleksinin kare düzlem, ATL-Co(II) ve ATL-Zn(II) komplekslerinin ise oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir.

ATL ile birlikte ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) komplekslerinin DMSO ortamındaki 10<sup>-3</sup> M'lık çözeltileri hazırlanarak 800-200 nm aralığında UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür.

ATL'nin UV görünür bölge spektrumunda (Şekil 3.9) ortaklaşmamış elektronlar ve tiyofen halkasından kaynaklanan  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler 279-311 nm aralığında gözlenmiştir (Oduncu, 2024).  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi tiyofen halkasından,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişleri ise tiyofen halkasında bulunan S atomu ve  $-\text{NH}_2$  grubu N atomundan kaynaklanmaktadır.

Komplekslerin elektronik spektrumları ATL'nin spektrumu ile karşılaştırılarak absorptans değerlerindeki değişimler ile birlikte meydana gelen yeni absorptanslar kaydedilerek deneysel bölümde verilmiştir.

ATL-Zn(II) kompleksine ait UV görünür bölge spektrumunda (Şekil 3.10)  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorptans piki 290 nm'den 296 nm'ye kaymıştır. Bu durum kompleks oluşması sırasında  $-\text{NH}_2$  grubu N atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması ile açıklanabilir.

Buna ilave olarak 340 nm'de gözlenen absorptans pikinin ise (L→M) yük transfer geçişine ait olduğu söylenebilir. Literatürde oktahedral çinko komplekslerinde 351-400 nm aralığında gözlenen absorptans pikinin yük aktarım bantlarına karşılık geldiği belirtilmektedir (Oduncu, 2024; Turan ve ark., 2014).

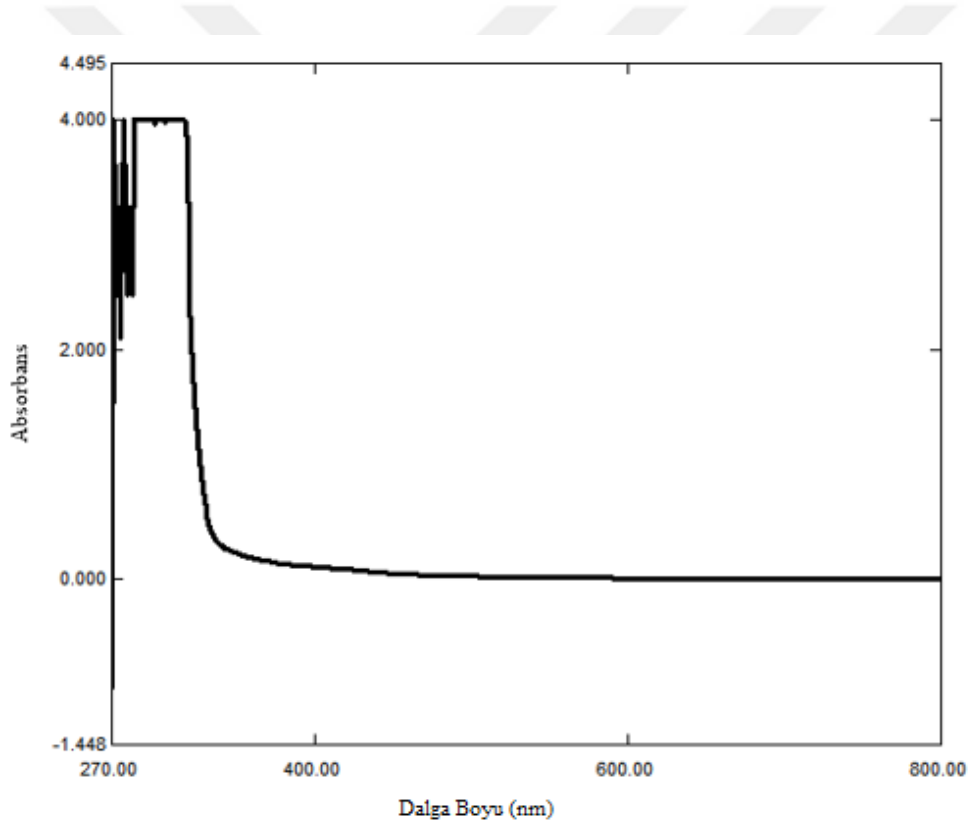
ATL-Cu(II) kompleksinin UV görünür bölge spektrumunda (Şekil 3.11)  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen absorptans piki 294 nm'de gözlenmiştir. Bu değişim kompleksleşme ile  $-\text{NH}_2$  grubu N atomunun elektron yoğunluğundaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Buna ilaveten (L→M) yük aktarım geçişine ait absorptans piki 341 nm'de gözlenmiştir (Turan ve ark., 2014).

Ayrıca, 628 nm'de gözlenen absorptans kompleksin kare düzlem geometriye sahip olduğuna delil olarak gösterilebilir. Literatürde tek çekirdekli Cu(II) kompleks bileşiklerinin elektronik spektrumunda 580-600 nm aralığında gözlenen absorptans piklerinin kare düzlem geometriye karşılık geldiği ifade edilmektedir (Turan ve ark., 2015). Kompleksin 1.76 B.M. olarak ölçülen  $\mu_{\text{eff}}$  değerinin eşleşmemiş bir elektrona karşılık gelen 1.73 değerine çok yakın olması da kompleks geometrisinin kare düzlem ve paramagnetik özelliğe sahip olduğunu desteklemektedir (Turan ve ark., 2015).

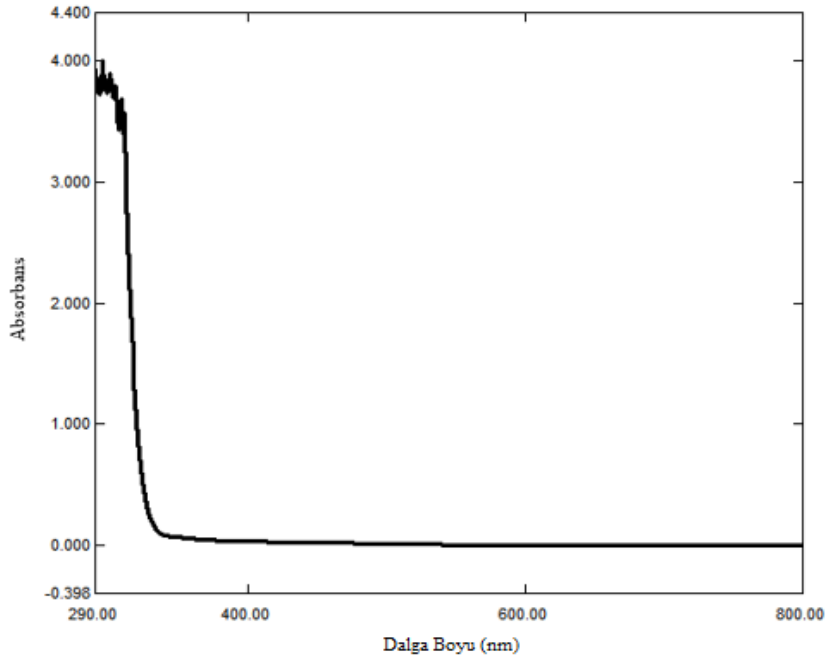
ATL-Co(II) kompleksinde ise (Şekil 3.12), 299 nm'de gözlenen absorptans pikinin  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık geldiği söylenebilir. Absorbansta meydana gelen bu değişim yine aynı şekilde koordinasyona giren  $-\text{NH}_2$  grubu N atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasına bağlanabilir. 340.8 nm'de gözlenen absorptansın (L→M) yük aktarım geçişine ait olduğu düşünülmektedir (Turan ve ark., 2014).

Ayrıca, 635 nm’de gözlenen absorbans izinli d-d geçişini çağrıştırmakla birlikte metal iyonu çevresinde oktahedral geometri sergilediği ve kompleksin yüksek spinli oktahedral geometriye sahip olduğu söylenebilir. Bunların yanı sıra, kompleksin  $\mu_{\text{eff}}$  değerinin 4.53 B.M. olarak bulunması eşleşmemiş üç elektrona karşılık gelen 3.87 değeri ile karşılaştırıldığında kompleksin paramagnetik özellikte ve yüksek spinli oktahedral geometriye sahip olduğunu söylemek mümkündür (Akdeniz, 2022; El-Baradie ve ark., 2014).

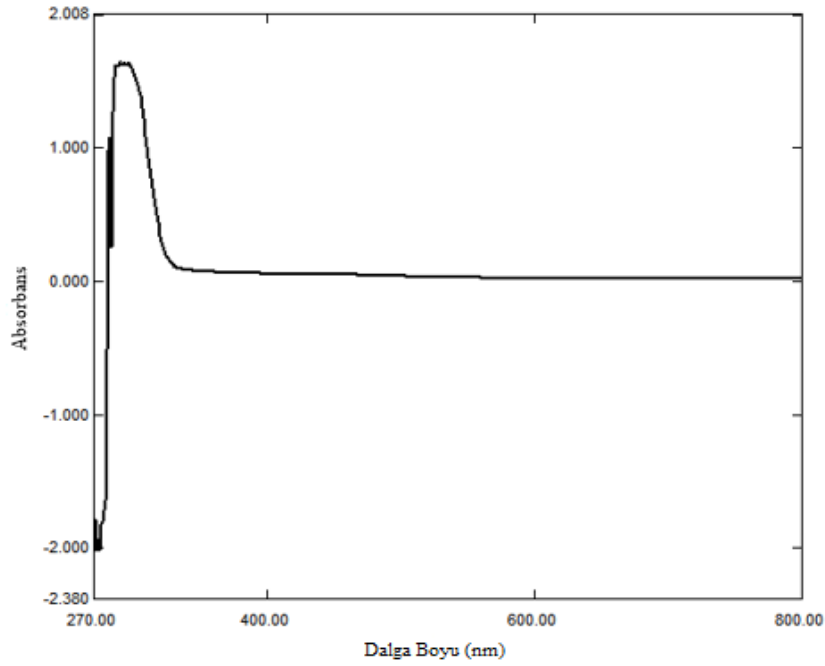
Elde edilen bulguların değerlendirilmesi sonucunda çinko, bakır ve kobalt komplekslerine ait önerilen açık yapılar sırası ile şekil 3.13, şekil 3.14 ve şekil 3.15’ de verilmiştir.



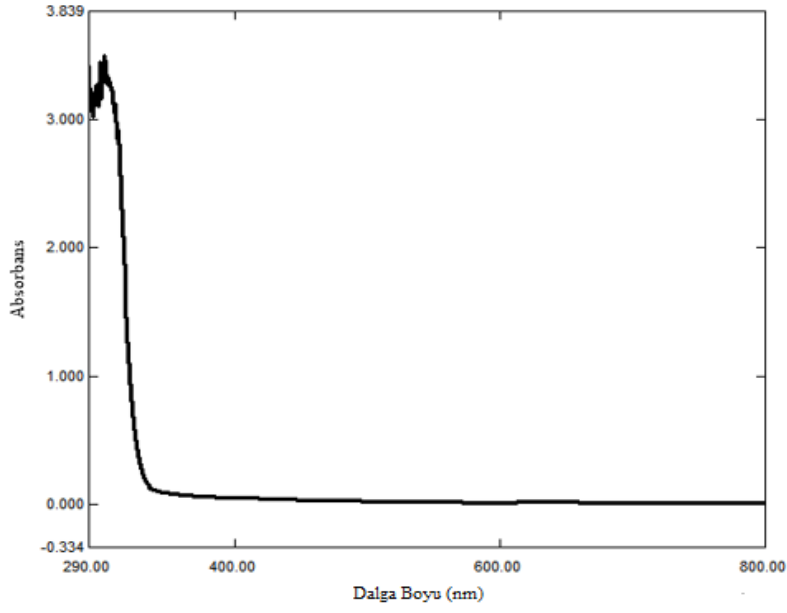
Şekil 3.9. ATL'nin UV-görünür bölge spektrumu



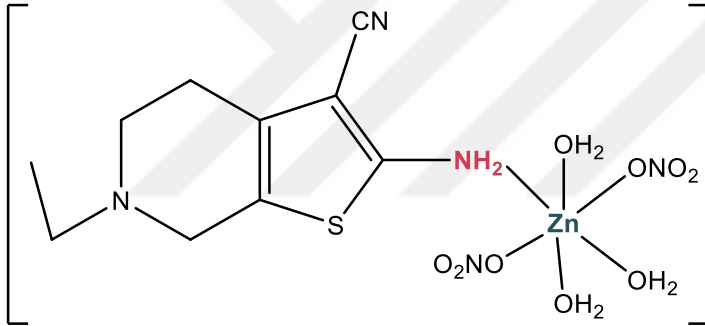
Şekil 3.10. ATL-Zn(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu



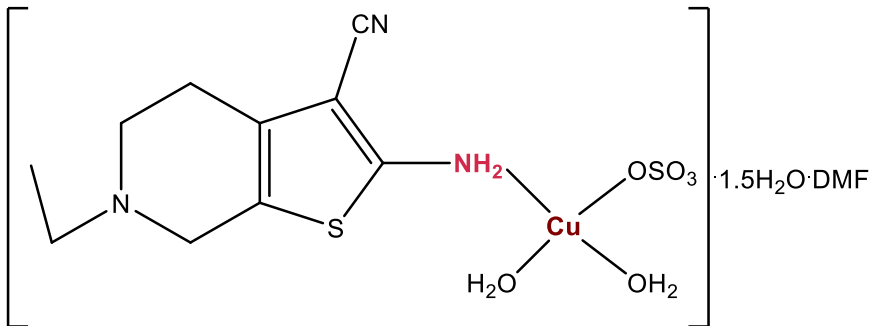
Şekil 3.11. ATL-Cu(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu



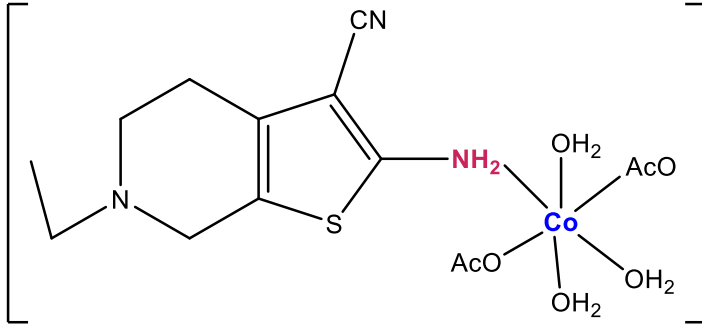
Şekil 3.12. ATL-Co(II) kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 3.13. ATL-Zn(II) kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 3.14. ATL-Cu(II) kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 3.15. ATL-Co(II) kompleksinin önerilen yapısı

### 3.5. TGA Analizleri

Komplekslerin TGA-DTA eğrileri 25-900 °C aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızında azot atmosferinde kaydedildi. Elde edilen bulgulara göre çinko kompleksi tek basamakta, bozunurken, kobalt ve bakır kompleksleri iki basamakta bozunma göstermiştir (Tablo 3.1).

ATL-Zn(II) kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 3.16) 194-500 °C aralığında % 78.75 lik kütle kaybına (teorik: %78.39) karşılık gelen yaklaşık 194 °C’ de 3 mol koordinasyon H<sub>2</sub>O’su ve 2 mol NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun ayrılması ile başlayıp peş peşe devam eden bozunma sonucunda C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S formülüne sahip ATL’den C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> grubunun ayrılması ile geriye %21.25 değerine karşılık gelen kalıntı olarak (teorik: %21.61) ZnS kalmıştır. Literatürde NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun 220-350 °C arasında uzaklaştığına dair çalışmalar yer almaktadır. Ayrıca koordinasyon suyunun 320 °C’ ye kadar uzaklaştığı belirtilmektedir (Adıgüzel, 2008; İlhan ve ark., 2007). Deneysel bulguların literatür ile örtüştüğü görülmektedir.

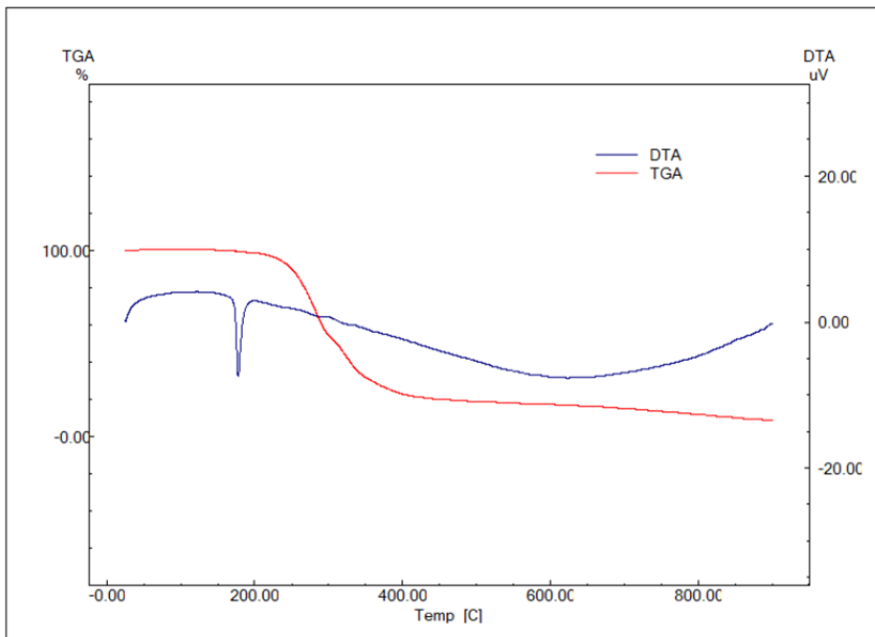
ATL-Cu(II) kompleksine ait TGA eğrisinde (Şekil 3.17) ilk basamaktaki bozunmanın 138-265 °C aralığında % 19.50 değerindeki kütle kaybı ile (teorik: 19.90) 1.5 mol H<sub>2</sub>O (kristal suyu) ve 1 mol DMF’ye karşılık geldiği belirlenmiştir. Literatürde yapısında DMF bulunan komplekslerin TGA eğrisinde DMF’ nin 217 °C’ ye kadar uzaklaştığına dair çalışmalara rastlanılmaktadır (Adıgüzel, 2008). Uzaklaşmanın 138 °C’ de başlaması DMF’ nin kaynama noktasının yüksek olması (153 °C) nedeniyle kristal suyunun yapıdan ayrılma sıcaklığını yükseltmiş olabileceği düşünülmektedir. 265-480 °C aralığında gerçekleşen ikinci basamaktaki bozunmada ise, %26.50 lik kütle kaybına (teorik: 26.25) karşılık gelen 2 mol H<sub>2</sub>O (koordinasyon suyu) ile 1 mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonunun

uzaklaştığı belirlenmiştir. Kalıntı olarak geriye %54.00 değerine karşılık gelen (teorik: 53.85)  $C_{10}H_{13}N_3$  ve  $CuS$ 'nin kaldığı tespit edilmiştir (Adıgüzel, 2008; Bingöl ve ark., 2020; Dönmez, 2013).

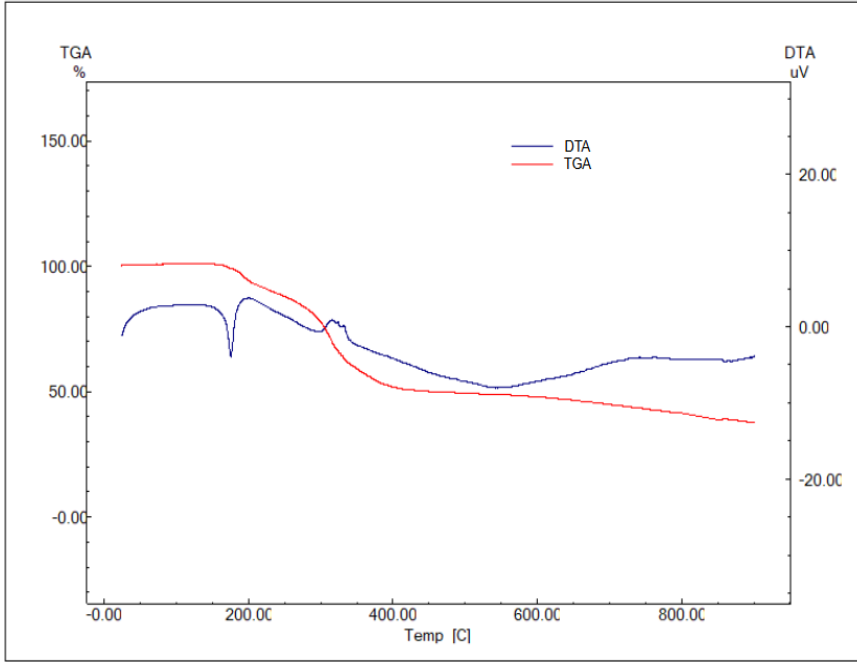
ATL-Co(II) kompleksinin TGA eğrisinde (Şekil 3.18) ilk basamakta gerçekleşen bozunmanın 170-375 °C aralığında % 39.16 değerindeki kütle kaybına (teorik: 39.26) karşılık gelen 3 mol  $H_2O$  (koordinasyon suyu) ve 2 mol  $AcO^-$ 'ye karşılık geldiği belirlenmiştir. Literatürde çeşitli metal iyonlarına tek dişli ligand olarak bağlanan  $AcO^-$  anyonunun 160-395 °C aralığında asetik asit molekülü olarak buharlaştığına dair çalışmalar bulunmaktadır (Khedr ve Draz, 2010). İkinci basamakta 375-820 °C aralığında gerçekleşen bozunmanın ise %39.86 değerindeki kütle kaybına (teorik: 39.98) tekabül eden  $C_{10}H_{13}N_3$  organik kısmın uzaklaşmasına ait olduğu düşünülmektedir. Geriye kalan kalıntının ise %20.98 lik kütleyle (teorik: 20.76) karşılık gelen  $CoS$ 'ye ait olduğunu söylemek mümkündür.

**Tablo 3.1.** Komplekslere ait TGA analiz sonuçları

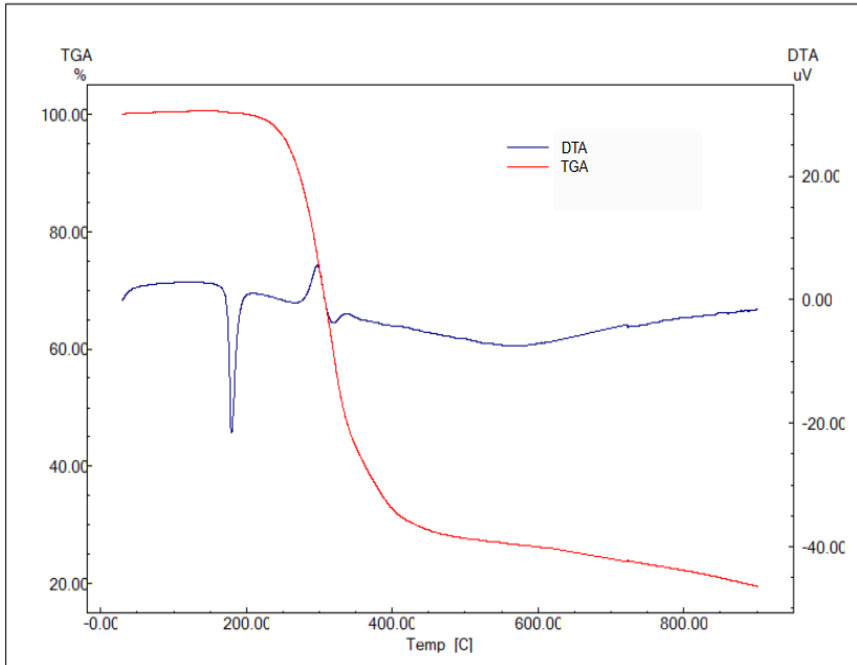
Kompleks Mol Kütle $g\ mol^{-1}$	Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı %		Ayrılan Grup	Kalıntı % Deneysel (Teorik)
		Deneysel	(Teorik)		
$[ZnL(NO_3)_2(H_2O)_3]$ 450.73	194-500	78.75	(78.39)	$3H_2O+2NO_3+C_{10}H_{13}N_3$	ZnS 21.25 (21.61)
$[CuL(SO_4)(H_2O)_2] \cdot 1.5H_2O \cdot DMF$ 503.04	138-265 265-480	19.50 26.50	(19.90) (26.25)	$1.5H_2O+DMF$ $2H_2O+SO_4^{2-}$	$C_{10}H_{13}N_3+CuS$ 54.00. (53.85)
$[CoL(AcO)_2(H_2O)_3]$ 438.36	170-375 375-820	39.16 39.86	(39.26) (39.98)	$3H_2O + 2AcO^-$ $C_{10}H_{13}N_3$	$CoS$ 20.98 (20.76)



Şekil 3.16. ATL-Zn(II) kompleksinin TGA eğrisi

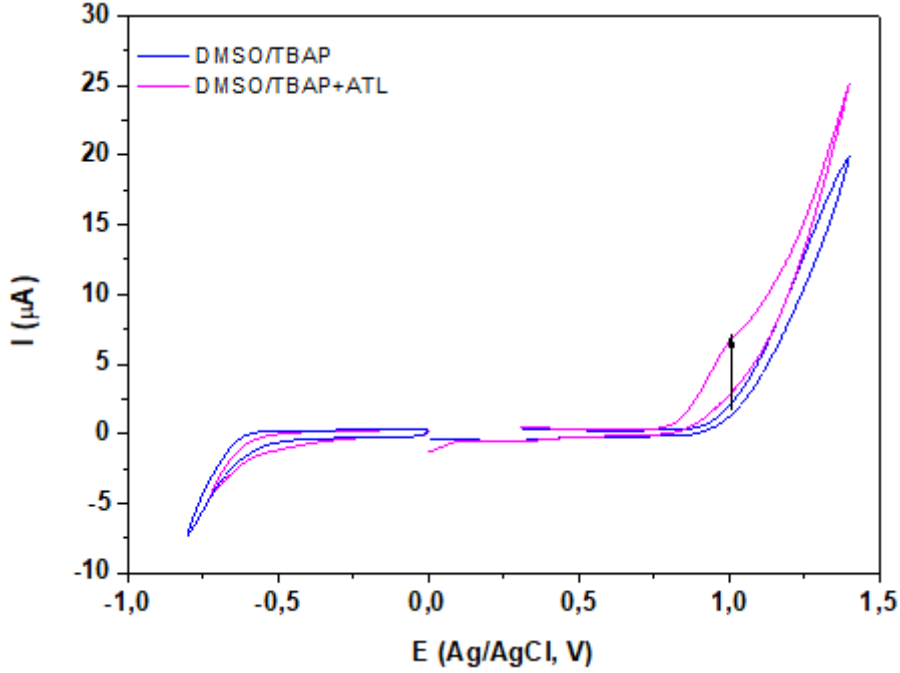


Şekil 3.17. ATL-Cu(II) kompleksinin TGA eğrisi



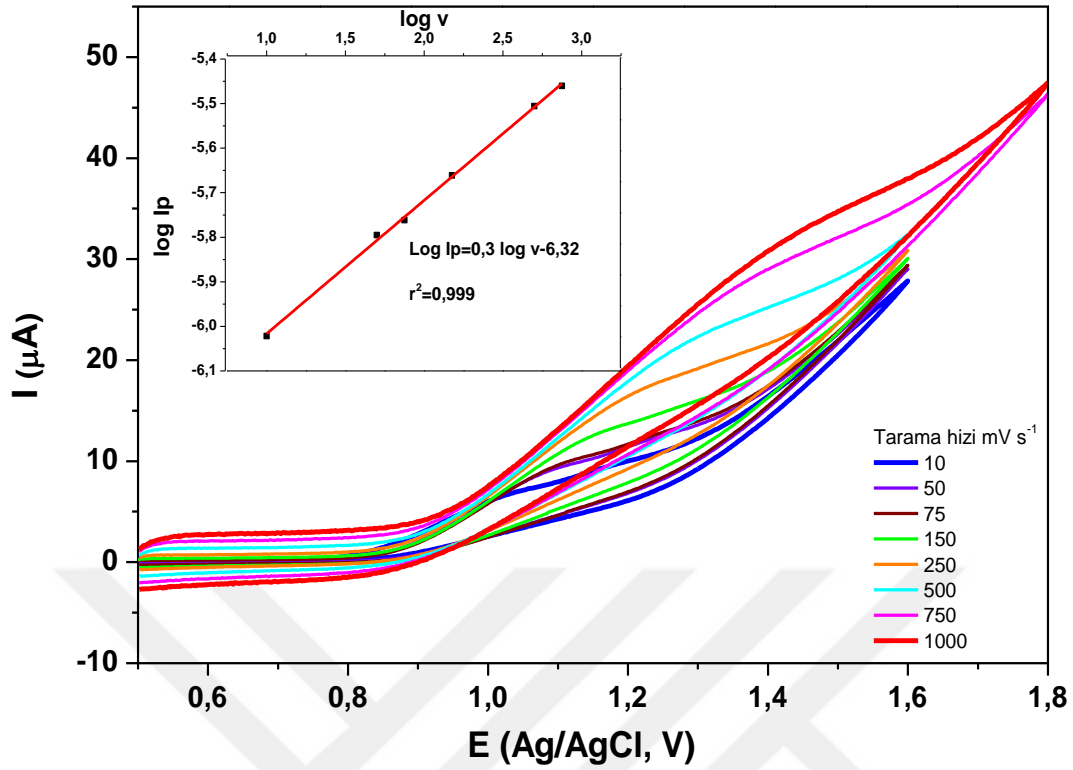
Şekil 3.18. ATL-Co(II) kompleksinin TGA eğrisi

### 3.6. ATL'nin Elektrokimyasal Davranışı



**Şekil 3.19.** CKE elektrot kullanarak, 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde ve (-)0,8 V-(+)1,4 V potansiyel aralığında ortama 130 ppm ATL eklenmesiyle elde edilen DV voltamogramları

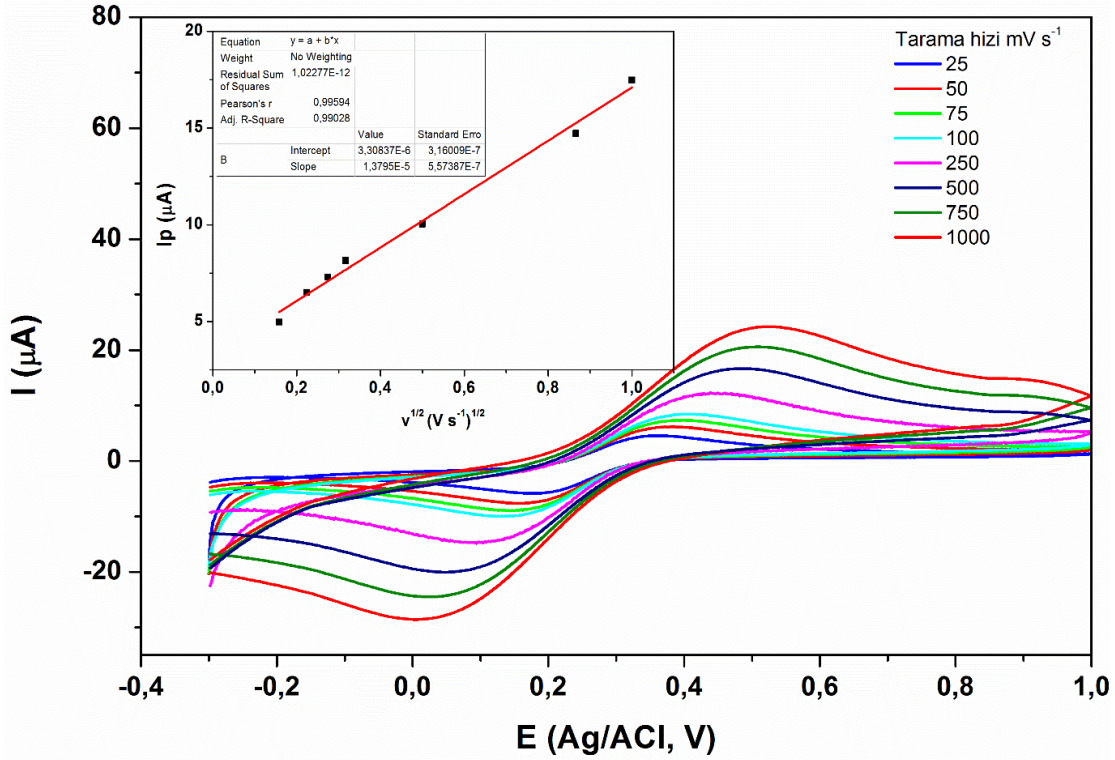
Elde edilen döngüsel voltamogramlarda 1,0 V'da bir yükseltgenme piki görüldü. Yükseltgenme pikinin amino veya tiyofen grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen redoks tepkimesi tersinmezdi. Tarama hızı  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ - $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  arasında değiştirilerek elde edilen voltamogramlar kullanılarak çizilen  $\log v$ - $\log I_p$  grafiğine bakıldığında eğim değerinin 0.5'e yakın olduğu görüldü (Şekil 3.20). Bu durum yükseltgenme tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu ve yükseltgenme sonrası elektrot yüzeyinde adsorbsiyon olmadığını gösterdi.



**Şekil 3.20.** CKE elektrodunun, 130 ppm ATL içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V–1,8 V potansiyel aralığında ve 10–1000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızı aralığında elde edilen DV voltamogramları ve  $\log v$ – $\log I_p$  grafiği (iç grafik)

### 3.7. CK Elektrodunun YüzeY Karakterizasyonu ve ATL'nin Sensör Uygulaması

CKE'un elektroaktif yüzey alanını hesaplamak için, elektrodunun  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  içeren 10 mL çözelti içerisinde daldırılarak, 0,0 V–1,4 V potansiyel aralığında ve 25–1000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızı aralığında elde edilen  $v^{1/2}$ – $I_p$  grafiği çizildi (Şekil 3.21).



**Şekil 3.21.** CKE elektrodunun  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$  içeren 10 mL çözelti içerisine daldırılarak, 0,0 V–1,4 V potansiyel aralığında ve 5–1000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  tarama hızı aralığında elde edilen voltamogramlar ve  $v^{1/2}$ – $I_p$  grafiği (iç grafik)

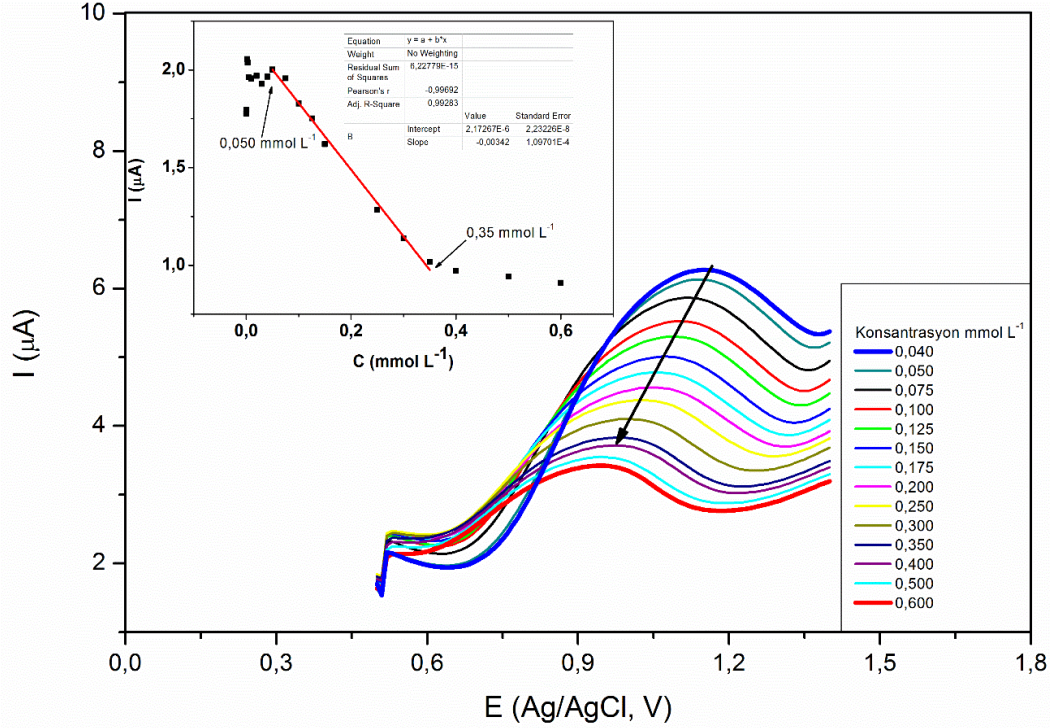
Elde edilen sonuçlar Randles–Sevcik denkleminde (Eşitlik 1) kullanılarak (Bard ve ark., 2022) elektrodun aktif yüzey alanı hesaplandı.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A C n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

$I_p$ : Pik akımı (A), A: Elektroaktif alan ( $\text{cm}^2$ ), C:  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  çözeltisinin molar konsantrasyonu ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), n: Redoks reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ( $n=1$ ), D:  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  redoksunun difüzyon katsayısı ( $D=7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) ve v: Tarama hızı ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Randles–Sevcik'e göre hesaplanan CKE aktif yüzey alanı  $0,29 \text{ cm}^2$ 'dir.

CKE elektrodunun, 130 ppm ATL içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V–1,4 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (C: 0,040–0,600  $\text{mmol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları Şekil 3.22'de verildi. Voltamogramlar incelendiğinde; ATL'nin 1,1 V civarında görülen yükseltgenme piki ortamdaki karbofuran pestisitinin miktarıyla orantılı olarak azaldığı ve yükseltgenme potansiyelinde de kayma olduğu görüldü. Şekil 3.22 iç grafik bu voltamogramlardan

okunan C-İp dataları kullanılarak çizildi. 0,05 mmol L<sup>-1</sup>-0,35 mmol L<sup>-1</sup> karbofuran konsantrasyonu aralığında pik akımında doğrusal bir azalma görüldü. Bu doğrusal azalma aralığı geliştirilen sensörün çalışma aralığı olup, bu aralık dışında kalan konsantrasyonlarda pik akımında kayda değer belirgin bir değişiklik olmadığı belirlendi.



**Şekil 3.22.** CKE elektrodunun, 130 ppm ATL içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V–1,4 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0,040–0,600 mmol L<sup>-1</sup>) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik)

ATL'nin elektroaktif olduğu düşünülen amino gruplarının ortamda bulunan karbofuran molekülünün çift bağ içeren oksijen atomları (Şekil 3.23) ile etkileşime girdiği ve ATL yükseltgenmesini inhibe ettiği düşünülmektedir.

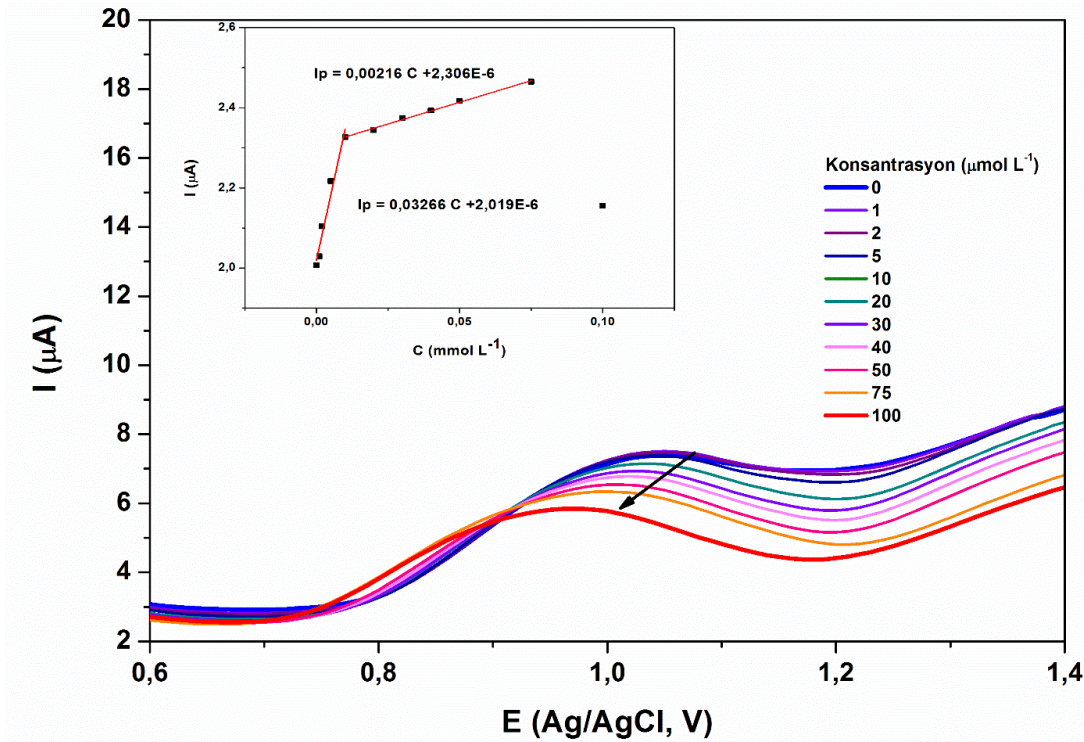


**Şekil 3.23.** Karbofuranın kimyasal yapısı.

130 ppm ATL içeren DMSO/TBAP elektrolitik çözelti sisteminde 0,05 mmol L<sup>-1</sup>-0,35 mmol L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında karbofuran için sensör uygulaması gerçekleştirilmiş olup, gözlenebilme sınırı (LOD) 26,5 µmol L<sup>-1</sup> ve tayin sınırı (LOQ) 88,3 µmol L<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

ATL'nin ATL-Zn(II), ATL-Co(II) ve ATL-Cu(II) kompleksleri için de sensör uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

### 3.8. ATL-Zn(II) Kompleksi Sensör Uygulaması

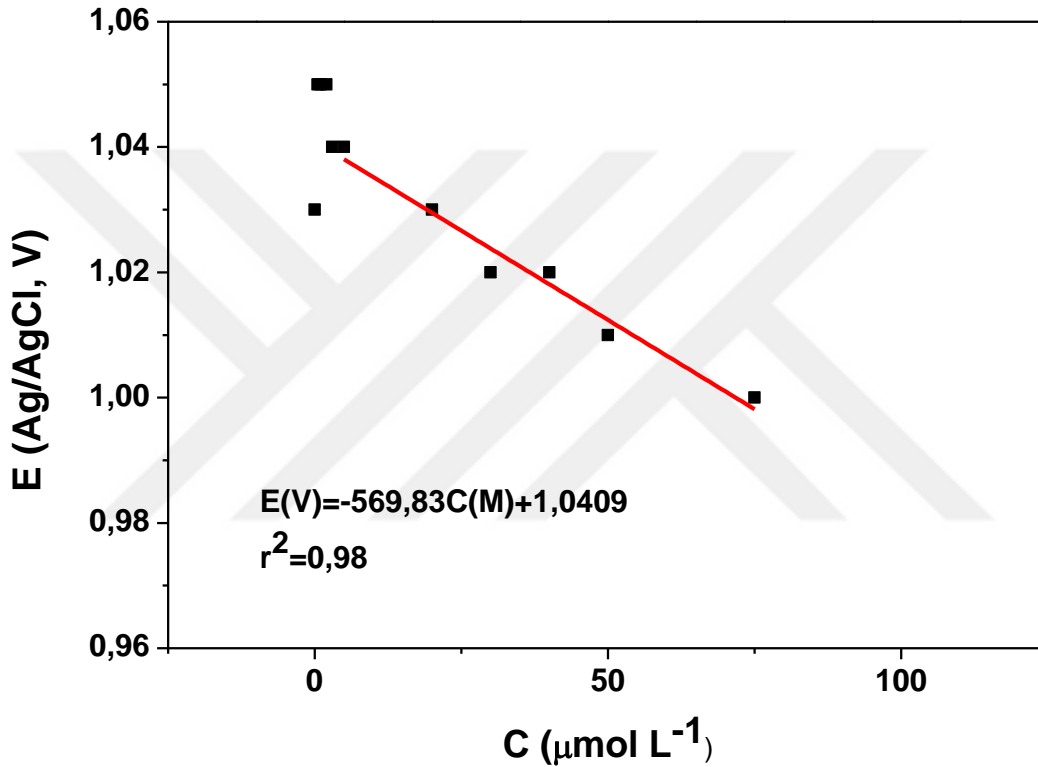


Şekil 3.24. CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Zn(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,4 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–100 µmol L<sup>-1</sup>) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik)

İki doğrusal çalışma aralığı saptandı. Birinci doğrusal çalışma aralığı 10-30 µmol L<sup>-1</sup> aralığında, ikinci doğrusal çalışma aralığı ise 30-75 µmol L<sup>-1</sup> aralığına olup, birinci doğrusal çalışma aralığı için yapılan hesaplamalarda LOD1; 2,8 µmol L<sup>-1</sup> ve LOQ1; 8,3 µmol L<sup>-1</sup> bulundu. İkinci doğrusal çalışma aralığı için LOD2; 41,9 µmol L<sup>-1</sup> ve LOQ2; 139,8 µmol L<sup>-1</sup> olarak elde edildi. Çalışma aralığı genel olarak bakıldığında iki doğrusal

çalışma alanını da kapsayacak şekilde 10-75  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olarak düşünülebilir. Bununla birlikte LOD 2,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve LOQ 8,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ 'dir.

Yükseltgenme pikinin potansiyel değeri, artan karbofuran konsantrasyonu ile birlikte azalma gösterdi. Elde edilen konsantrasyon-pik potansiyeli kalibrasyon grafiği (C-E grafiği) Şekil 3.25'de gösterildi. Geliştirilen sensör sisteminin doğrusal çalışma aralığı 15-75  $\mu\text{mol L}^{-1}$  olup, voltametik olarak LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 14,6  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve 48,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$  dir.

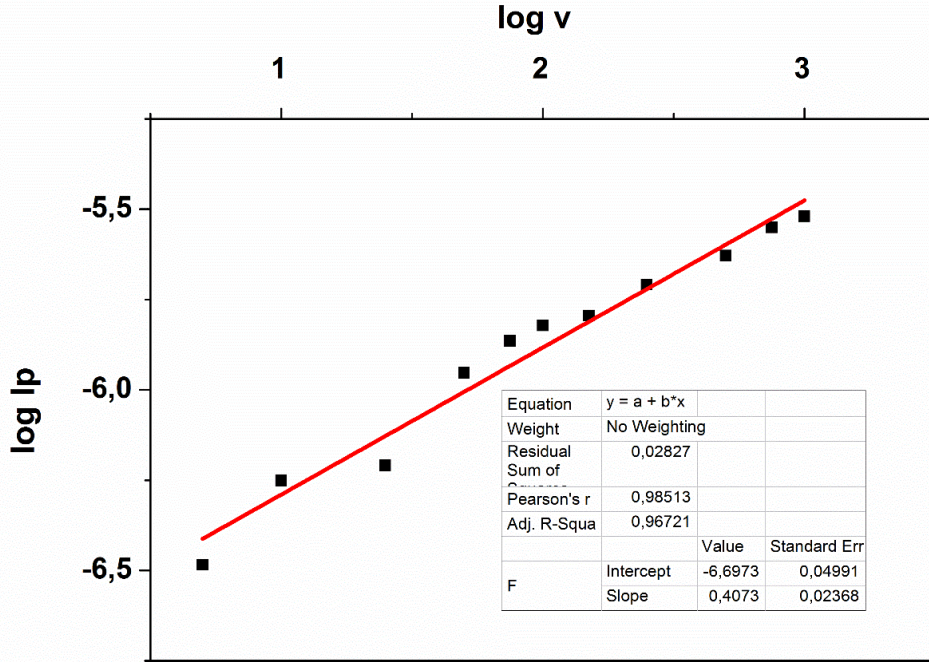


Şekil 3.25. CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Zn(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V-1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0-100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramlarının voltametik sensör kalibrasyon grafiği

### 3.9. ATL-Cu(II) Kompleksi Sensör Uygulaması

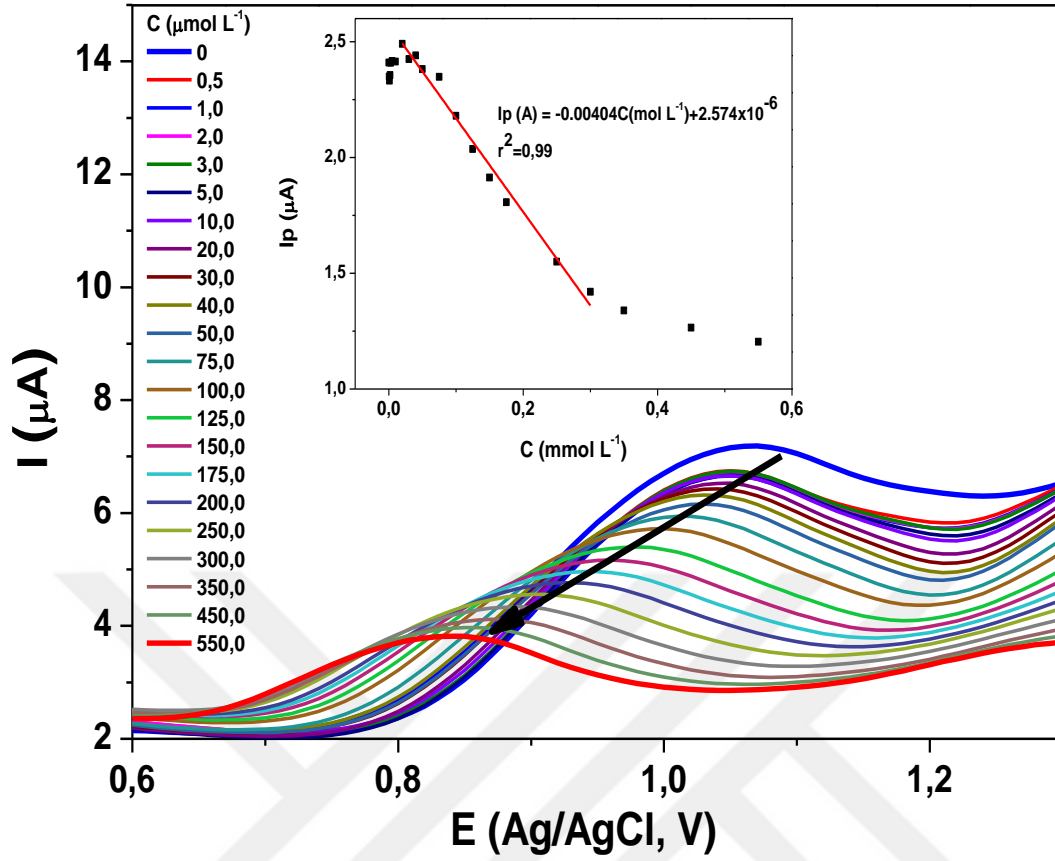
ATL-Cu(II) kompleksinin elektrokimyasal davranışları incelendiğinde, ATL'de olduğu gibi 1,0 V potansiyelde bir adet tersinmez yükseltgenme piki gösterdi. ATL-Cu(II)'nun farklı tarama hızlarında nasıl davrandığını gözlemlemek için 5-1000  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızı aralığında tarama hızı değiştirilip, DV tekniği ile kaydedilen voltamogramlardan (Şekil 3.26) elde edilen log v-log  $I_p$  grafiğinin eğiminin 0,4 olduğu

görüldü. Bu sonuç, ATL-Cu(II) kompleksinin yükseltgenme tepkimesi ile elektrot yüzeyinde adsorblanmadığını ve tepkimenin difüzyon kontrollü olduğunu ifade eder.

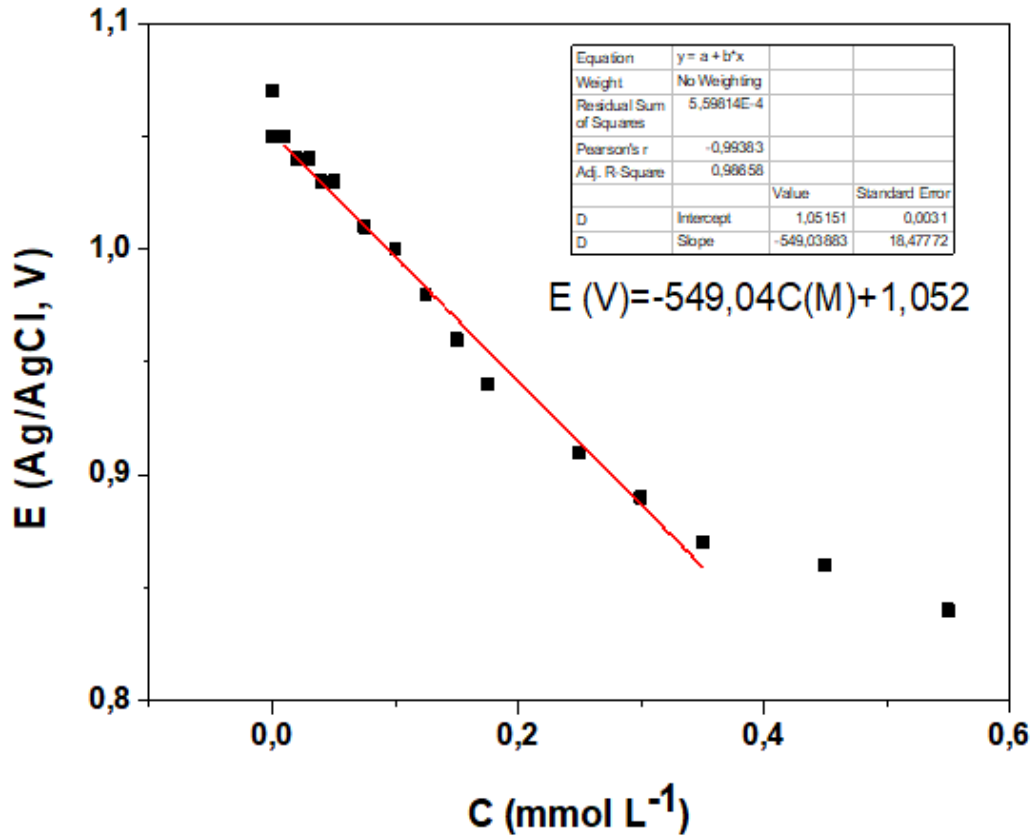


**Şekil 3.26.** 130 ppm ATL-Cu(II) kompleksinin 10 mL DMSO/TBAP sistemi içerisinde, 5-1000 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı aralığında DV voltamogramlarından yararlanılarak elde edilen log v-log Ip grafiği

CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Cu(II) kompleksi içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,5 V–1,4 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0,5–550 µmol L<sup>-1</sup>) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon doğrusu Şekil 3.27’de verildi. Voltamogramlar incelendiğinde; ATL-Cu(II) kompleksinin 1,0 V civarında görülen yükseltgenme piki, ortamdaki karbofuran pestisitinin konsantrasyonundaki artışla ters orantılı olarak azaldı ve yükseltgenme potansiyelinde de 0,0 V yönünde kayma olduğu görüldü (Şekil 3.28). Şekil 3.27 iç grafik bu voltamogramlardan okunan konsantrasyona karşı pik akımı (C-*I*<sub>p</sub>) değerleri kullanılarak çizildi. 0 µmol L<sup>-1</sup>-550 µmol L<sup>-1</sup> karbofuran konsantrasyonu aralığında pik akımında doğrusal bir azalma görüldü. Bu doğrusal azalma aralığı geliştirilen sensörün çalışma aralığı olup, bu aralık dışında kalan konsantrasyonlarda pik akımında kayda değer belirgin bir değişiklik olmadığı belirlendi. Şekil 3.27, iç grafikte görüldüğü gibi, sistemin doğrusal çalışma aralığı 25 µmol L<sup>-1</sup>-300 µmol L<sup>-1</sup> karbofuran konsantrasyonu aralığındadır. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 22,4 µmol L<sup>-1</sup> ve 74,8 µmol L<sup>-1</sup>.



Şekil 3.27. CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Cu(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–550  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik)



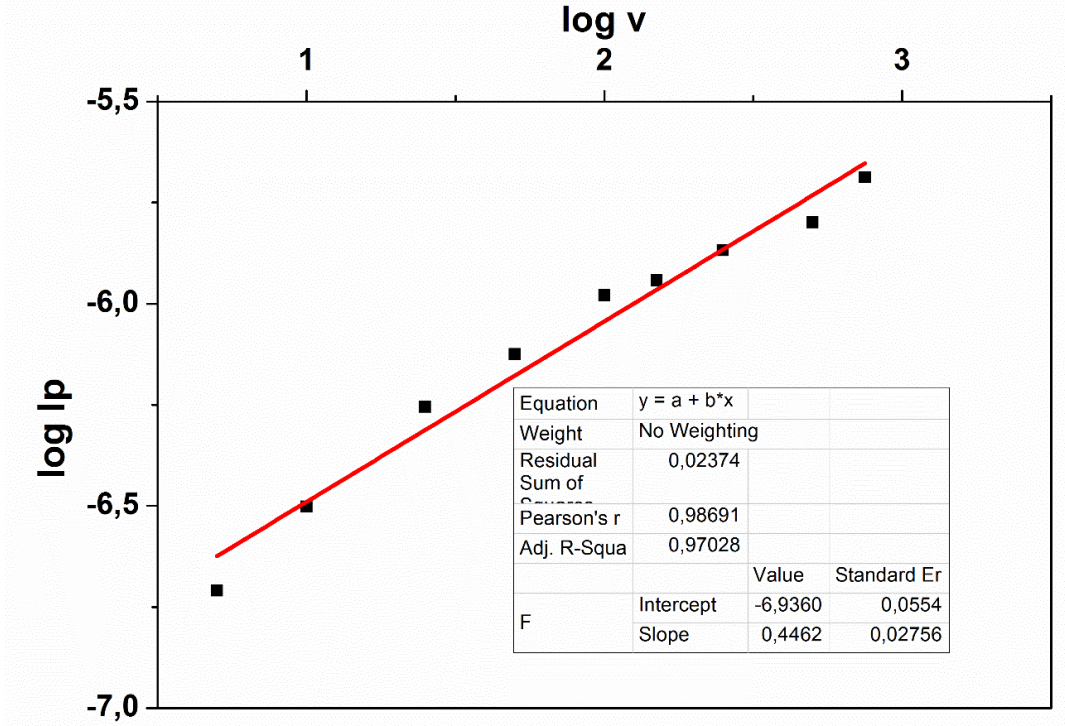
**Şekil 3.28.** CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Cu(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–550  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ile elde edilen voltametrik sensör kalibrasyon grafiği

ATL-Cu(II) içeren DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi sistemi ile yapılan titrasyon işleminde değişen karbofuran konsantrasyonu ile sadece akım değil pik potansiyeli de değişmiştir. Bu durumda hem amperometrik hem de voltametrik bir sensör olarak kullanılması mümkün olabilmektedir. Voltametrik sensör için yapılan hesaplamalarda doğrusal çalışma aralığı 25-350  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , bu çalışma aralığı için LOD 15,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ve LOQ 50,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  hesaplandı.

### 3.10. ATL-Co(II) Kompleksi Sensör Uygulaması

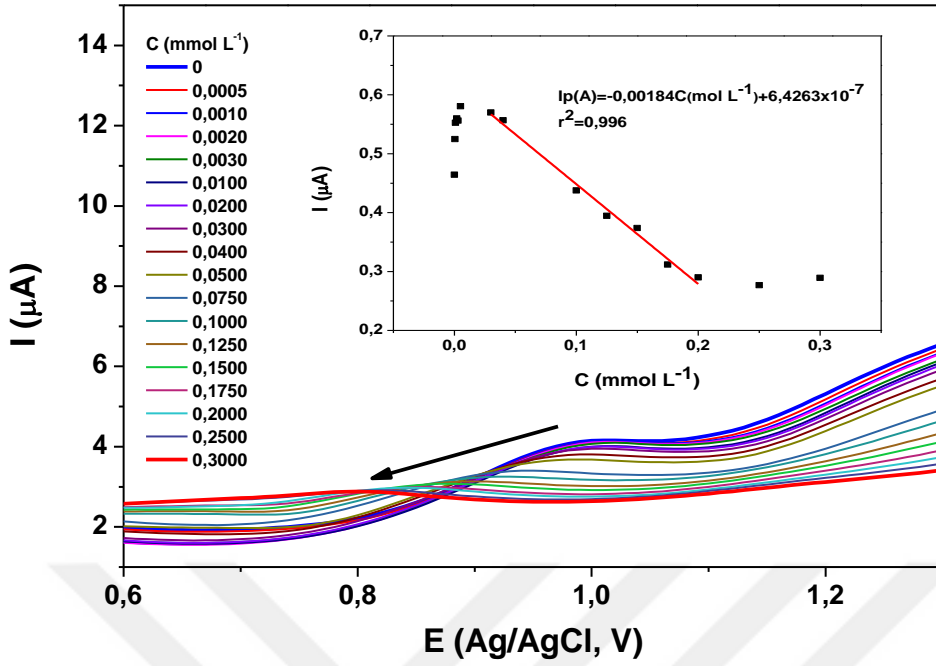
ATL-Co(II) kompleksinin elektrokimyasal davranışları incelendiğinde, ATL'de olduğu gibi 1,0 V potansiyelde bir adet tersinmez yükseltgenme piki verdi. ATL-Co(II)'nun farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal tepkisini incelemek için 5-750  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızı aralığında tarama hızı değiştirilip, DV tekniği ile kaydedilen

voltamogramlardan elde edilen  $\log v$ - $\log I_p$  grafiğinin (Şekil 3.29) eğiminin 0,45 olduğu görüldü. Bu sonuç, ATL-Co(II) kompleksinin CKE elektrot üzerinde difüzyon kontrollü olarak yükseltgenme tepkimesi gerçekleştirdiğini gösterir.



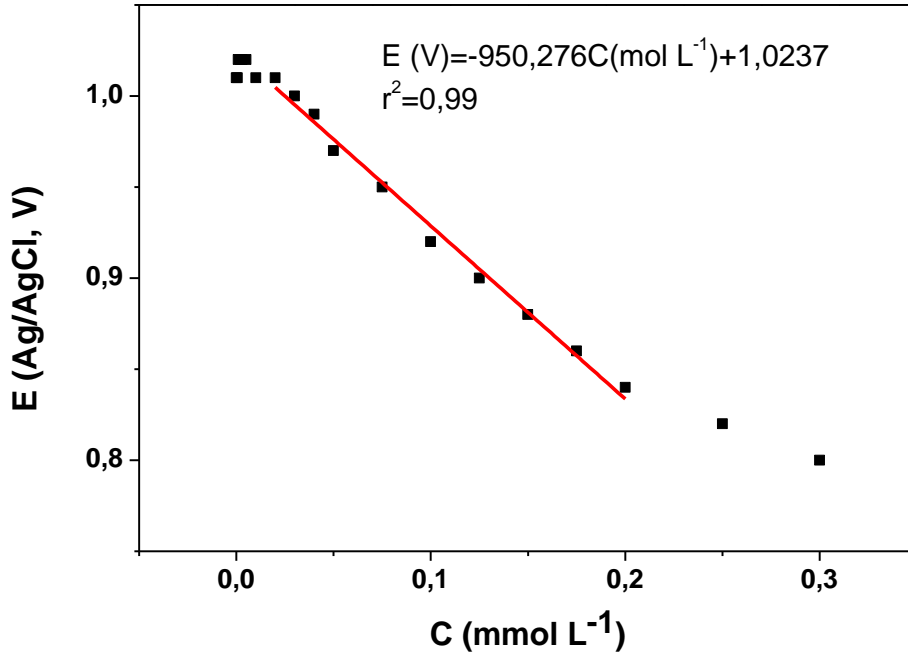
**Şekil 3.29.** 130 ppm ATL-Co(II) kompleksinin 10 mL DMSO/TBAP sistemi içerisinde, 5-750  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızı aralığında DV voltamogramlarından yararlanılarak elde edilen  $\log v$ - $\log I_p$  grafiği

ATL-Co(II) içeren DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi sistemi ile yapılan titrasyon işleminde değişen karbofuran konsantrasyonu ile ATL-Zn(II) ve ATL-Cu(II) kompleksinde olduğu gibi pik potansiyeli de değişmiştir. Voltametrik bir sensör için yapılan hesaplamalarda doğrusal çalışma aralığı  $20\text{-}200 \mu\text{mol L}^{-1}$ , bu çalışma aralığı için LOD  $8,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  ve LOQ  $29,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  hesaplandı.



Şekil 3.30. CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Co(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–300  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen KDV voltamogramları ve kalibrasyon grafiği (iç grafik)

Değişen potansiyel değerlerine karşılık konsantrasyon grafiği Şekil 3.31’de gösterildi.



Şekil 3.31. CKE elektrodunun, 130 ppm ATL-Co(II) içeren 10 mL DMSO/TBAP elektrolitik çözeltisi içerisinde, 0,6 V–1,3 V potansiyel aralığında farklı konsantrasyonlarda (0–300  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) karbofuran pestisiti ile elde edilen voltamogramları ile elde edilen voltametric sensör kalibrasyon grafiği

Sensör uygulamaları sonucu elde edilen veriler ile yapılan hesaplamalarla bulunan LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.2.'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.2.** Sentezlenen ATL ve kompleksleri ile geliştirilen sistemin karbofuran için elde edilmiş sensör parametreleri (doğrusal çalışma aralığı, LOD ve LOQ)

<b>Amperometrik analiz</b>	<b>Algılayan madde</b>	<b>Doğrusal çalışma aralığı (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>
	ATL	50 -350	26,5	88,3
	ATL-Zn(II)	8-75	2,8	9,3
	ATL-Cu(II)	25-300	22,4	74,8
	ATL-Co(II)	50-200	49,2	164,1
<b>Voltametrik analiz</b>	ATL	30-350	9,9	49,9
	ATL-Zn(II)	15-75	14,6	48,7
	ATL-Cu(II)	20-350	15,2	50,5
	ATL-Co(II)	20-200	8,8	29,2

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrokimyasal karakterizasyon ve pestisit sensörü uygulamalarını incelemek amacıyla, bir AT türevi olan “2-amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril” ATL'nin  $[\text{CoL}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{CuL}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  ve  $[\text{ZnL}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  kapalı formülleri ile gösterilen yeni ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) kompleksleri sentezlendi.

ATL'nin yapısı literatüre uygun olarak elementel analiz yönteminin yanı sıra, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) komplekslerinin yapısal karakterizasyonu ise FT-IR, kütle ve UV-görünür bölge spektroskopik yöntemleri, TGA-DTA analizi, elementel analiz ve magnetik duyarlılık ölçme yöntemleri ile yapıldı. ATL-Cu(II) kompleksi paramagnetik özellikte olup kare düzlem geometriye sahiptir. ATL-Co(II) ve ATL-Zn(II) komplekslerinin her ikisi de oktahedral geometriye sahip olmakla birlikte çinko kompleksi diamagnetik özellik göstermektedir. Ayrıca, tüm komplekslerde metal:ligand (M:L) bağlanma oranı (1:1) olarak belirlenmiştir.

ATL elektrokimyasal pestisit analizi çalışmasında amperometrik sensör olarak  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ - $350 \mu\text{mol L}^{-1}$  gibi geniş bir çalışma aralığı sunmuş olmakla birlikte ligandın çeşitli metaller ile elde edilen kompleksleri için de çalışma aralığı en fazla  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  olduğu görüldü. Farklı olarak doğrusal çalışma aralığının konsantrasyonu ATL'ye göre azalmış olup, en düşük değer  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  olarak saptandı. En düşük LOD ve LOQ değerlerine ise yine ATL-Zn(II) kompleksi ile ulaşıldı. Voltametrik sensör olarak en geniş çalışma aralığı  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ - $350 \mu\text{mol L}^{-1}$  aralığında olmak üzere ATL-Cu(II) kompleksi ile elde edildi. En düşük LOD ve LOQ değerlerine ise ATL-Co(II) kompleksi ile ulaşıldı. Bunda Co elementinin katalitik etkisinin rolü olduğu düşünülmektedir. Yükseltgenme reaksiyonunu katalizlemesi sonucu, reaksiyon daha düşük potansiyelerde gerçekleşebilmekte ve bu da pik potansiyelinin  $0,0 \text{ V}$ 'a doğru kaymasına neden olmaktadır. Pik potansiyelindeki bu belirgin kayma ise ATL-Co(II) kompleksi ile oluşturulan sensörün LOD ve LOQ değerlerini oldukça düşürmüştür.

Yeni Sentezlenen ATL-Co(II), ATL-Cu(II) ve ATL-Zn(II) kompleksleri hem amperometrik hem de voltametrik sensör olarak kullanıma açıktır. Bu kompleksler kullanılarak yapılacak daha ileri sensör çalışmaları için, çalışma elektrodu üzerine

immobilize edilerek karbofuran pestisiti için sensör parametreleri incelenebilir ve çeşitli sebzelerden elde edilen ekstraktlarda karbofuran analizi gerçekleştirilebilir.



## 5. KAYNAKLAR

- Adiguzel, R., Esener, H., Ergin, Z., Aktan, E., Sekerci, M.,** 2011. Synthesis and characterization of novel Ni(II), Cu(II) and Cd(II) complexes of 4-(2-chlorophenylazo)-1H-pyrazole-3, 5-diamine. *Asian Journal of Chemistry*, 23(4): 1846-1850.
- Adigüzel, R.,** 2008. Heteroatom içeren ligandların metal komplekslerinin sentezi ve kompleksleşmeye yüzey aktif madde misellerinin etkisinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akdeniz, A.,** 2022. Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalizör etkisinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muş.
- Altner, S.** 2015. Amino tiyofen bileşiklerinden imin bileşiklerinin sentezlenmesi ve spektroskopik olarak incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., White, H. S.,** 2022. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons.
- Bingöl, M., Turan, N.,** 2020. Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities. *Journal of Molecular Structure*, 1205: 127542.
- Bootwala, S., Tariq, M., Somasundaran, S., Aruna, K.,** 2013. Synthesis, spectroscopic and biological characterization of some transition metal complexes with ethyl 2-[[[(2E, 3 Z)-4-hydroxypent-3-en-2-ylidene]amino]-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate. *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 3: 345-354.
- Buldurun, K., Aras, A., Turan, N., Turkan, F., Adiguzel, R., Bursal, E.,** 2022. Synthesis and characterization of azo dye complexes as potential inhibitors of acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and glutathione s-transferase. *ChemistrySelect*, 7(40): e202203365.
- Buldurun, K., Turan, N., Bursal, E., Aras, A., Mantarcı, A., Çolak, N., Gülçin, İ.,** 2021. Synthesis, characterization, powder X-ray diffraction analysis, thermal stability, antioxidant properties and enzyme inhibitions of M(II)-Schiff base ligand complexes. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(17): 6480-6487.
- Buldurun, K., Turan, N., Savci, A., Alan, Y., Colak, N.,** 2022. Synthesis, characterization, X-ray diffraction analysis of a tridentate Schiff base ligand and its complexes with Co (II), Fe (II), Pd (II) and Ru (II): Bioactivity studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(8):2635-2649.
- Dönmez, M.,** 2013. Yeni tiyosemikarbazon ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- El-Baradie, K., El-Sharkawy, R., El-Ghamry, H., Sakai, K.,** 2014. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadrag azodyes and their application for wastewater treatment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121: 180-187.
- Ferrari, M. B., Capacchi, S., Reffo, G., Pelosi, G., Tarasconi, P., Albertini, R., Lunghi, P.,** 2000. Synthesis, structural characterization and biological activity of p-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazones and of a nickel complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 81(1-2): 89-97.
- Gewald, K., Schinke, E.,** 1966. Heterocyclen aus CH-aciden nitrilen, X. notiz zur reaktion von acetone mit cyanessigester und schwefel. *Chemische Berichte*, 99(8): 2712-2715.
- Gupta, L. K., Bansal, U., Chandra, S.,** 2006. Spectroscopic approach in the characterization of the copper(II) complexes of isatin-3, 2'-quinolyl-hydrazones and their adducts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(2), 463-466.
- Gündüz, T.,** 1998. *Koordinasyon kimyası: Gazi Kitabevi, Ankara*
- İlçi, E.,** 2020. Aminotiyofen grubu içeren amit bileşiklerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması. *Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çorum.*
- Ilhan, S., Temel, H., Yılmaz, I., Şekerci, M.,** 2007. Synthesis and characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 2, 6-diaminopyridine and 1, 7-bis (2-formylphenyl)-1, 4, 7-trioxaheptane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes. *Polyhedron*, 26(12):, 2795-2802.
- Kaya, C.,** 2008. *İnorganik Kimya Cilt 2: 3. Baskı Palme Yayıncılık, Ankara, 527s*
- Khalifa, M. E., Almalki, A. S., Merazga, A., Mersal, G. A.,** 2020. Design, molecular modeling and synthesis of metal-free sensitizers of thieno pyridine dyes as light-harvesting materials with efficiency improvement using plasmonic nanoparticles. *Molecules*, 25(8): 1813.
- Khedr, A. M., Draz, D. F.,** 2010. Synthesis, spectroscopic, and thermal analyses of trinuclear Mn (II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) complexes with some sulfa derivatives. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(8): 1418-1429.
- Laviron, E.** 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 101(1): 19-28.
- Li, J. J.,** 2010. *Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications: Springer Science, Business Media.*

- Masoud, M. S., Amira, M. F., Ramadan, A. M., El-Ashry, G. M.,** 2008. Synthesis and characterization of some pyrimidine, purine, amino acid and mixed ligand complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(1): 230-238.
- McKibben, B. P., Cartwright, C. H., Castelhana, A. L.,** 1999. Practical synthesis of tetrasubstituted thiophenes for use in compound libraries. *Tetrahedron letters*, 40(30): 5471-5474.
- Mederos, A., Domínguez, S., Hernández-Molina, R., Sanchiz, J.N., Brito, F.,** 1999. Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamines. *Coordination Chemistry Reviews*, 193: 857-911.
- Miessler, G. L., Tarr, D. A., Karacan, N., Gürkan, P.,** 2002. *İnorganik kimya*. 3. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara, 708s.
- More, G., Bootwala, S., Shenoy, S., Mascarenhas, J., Aruna, K.,** 2018. Synthesis, characterization and in vitro antitubercular and antimicrobial activities of new aminothiophene Schiff bases and their Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal complexes. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(2): 800-812.
- Nakamoto, K.,** 2009. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry: John Wiley & Sons.
- Oduncu, B. A.** 2024. 2-Amino-6-etil-4,5,6,7-tetrahidrotieno[2,3-c]piridin-3-karbonitril sentezi, salisilaldehit türevleri ile kenetlenmesi; Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve bazı biyolojik aktivitelerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Munzur Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tunceli.
- Ölmez, H., Yılmaz, V. T.,** 2010. *Anorganik kimya: Temel kavramlar*. 5. Baskı, MKM Yayıncılık, Bursa, 516s.
- Puterová, Z., Krutošiková, A., Végh, D.,** 2010. Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes. *Arkivoc*, 2010: 209-246.
- Rossetti, A., Bono, N., Candiani, G., Meneghetti, F., Roda, G., Sacchetti, A.,** 2019. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel chiral 2-amino-4, 5, 6, 7-tetrahydrothieno [2, 3-c] pyridine derivatives. *Chemistry & Biodiversity*, 16(6): e1900097.
- Sujamol, M., Sindhu, Y., Athira, C., Mohanan, K.,** 2011. Synthesis, characterization, thermal decomposition studies and dyeing properties of some novel transition metal complexes of an azo derivative formed from 2-aminothiophene. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56: 1276-1283.
- Tunali, N., Özkar, S.,** 2011. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi, Ankara, 496s.

- Turan, N., Buldurun, K., Adiguzel, R., Aras, A., Turkan, F., Bursal, E.,** 2021. Investigation of spectroscopic, thermal, and biological properties of Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, and Ru<sup>II</sup> complexes derived from azo dye ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1244: 130989.
- Turan, N., Buldurun, K., Türkan, F., Aras, A., Çolak, N., Murahari, M., Mantarçı, A.,** 2022. Some metal chelates with Schiff base ligand: Synthesis, structure elucidation, thermal behavior, XRD evaluation, antioxidant activity, enzyme inhibition, and molecular docking studies. *Molecular Diversity*, 26: 2459–2472.
- Turan, N., Gündüz, B., Körkoca, H., Adigüzel, R., Çolak, N., Buldurun, K.,** 2014. Study of structure and spectral characteristics of the zinc(II) and copper(II) complexes with 5, 5-dimethyl-2-(2-(3-nitrophenyl) hydrazono) cyclohexane-1, 3-dione and their effects on optical properties and the developing of the energy band gap and investigation of antibacterial activity. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(1): 65-75.
- Turan, N., Körkoca, H., Adigüzel, R., Çolak, N., Buldurun, K.,** 2015. Synthesis, structural characterization and biological activity of novel cyclohexane-1, 3-dione ligands and their metal complexes. *Molecules*, 20(5): 9309-9325.
- Wang, T., Huang, X.-G., Liu, J., Li, B., Wu, J.-J., Chen, K.-X., Zeng, B.-B.,** 2010. An efficient one-pot synthesis of substituted 2-aminothiophenes via three-component Gewald reaction catalyzed by L-proline. *Synlett*, 2010: 1351-1354.

## ÖZGEÇMİŞ

