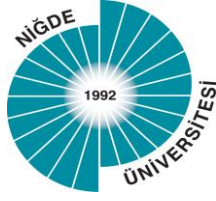


N. BAŞ, 2015



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ SCHİFF BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

NURAY BAŞ

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2015



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

YENİ SCHİFF BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

NURAY BAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. İbrahim DEMİR

Haziran 2015

Nuray BAŞ tarafından Doç. Dr. İbrahim DEMİR danışmanlığında hazırlanan “Yeni Schiff Baz ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN (Aksaray Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİR (Niğde Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN (Niğde 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.

...../...../20...

**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.

Nuray BAŞ



## ÖZET

### YENİ SCHIFF BAZ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

BAŞ, Nuray

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya AnaBilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İbrahim DEMİR

Haziran 2015, 125 sayfa

Bu çalışmada, süstitüe aminler ve 4-dimetilaminobenzaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile iki yeni Schiff bazı (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin, N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin sentezlendi. Süstitüe amin olarak; 4-aminodifenilamin ve 2-amino-4-metiltiyazol kullanıldı. Schiff bazlarının yapıları FTIR, H<sup>1</sup> NMR, UV-Vis Spektrumları, MS, erime noktası tayini ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı.

İki yeni schiff bazının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile 6 metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları FTIR, Magnetik süsseptibilite, UV-Vis Spektrumları, mol oranı yöntemi, erime noktası tayini ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı.

Bu schiff bazlarının ve komplekslerinin termogravimetrik diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yöntemleri ile termal davranışları incelendi. Elde edilen verilerle üzerinde çalışılan Schiff bazlarının parçalanma sıcaklıkları rapor edildi.

*Anahtar Kelime:* Schiff bazı, Ni(II) kompleksi, Cu(II) kompleksi ve Zn(II) kompleksi, TGA/DTA, Magnetik süsseptibilite, Karakterizasyon.

## SUMMARY

### CLARIFICATION NEW SCHIFF BASES AND METAL COMPLEXES SYNTHESIS AND STRUCTURE

BAŞ, Nuray

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associate Professor Dr. İbrahim DEMİR

June 2015, 125 pages

In this study, two new Schiff base; (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimethylamino)benzylidene)-N<sup>4</sup>-phenylbenzene-1,4-diamine, N-(4-(dimethylamino)benzylidene)-4-methylthiazol-2-amine have been synthesized by the condensation reaction two substituted amin namely, 4-aminodiphenylamine and 2-amino-4-methylthiazol with 4-dimethylaminobenzaldehyde. Schiff bases obtained have been characterized by using FTIR, H<sup>1</sup> NMR, UV-Vis Spectral data, MS, melting point determination and conductivity measurements.

Six metal complexes have been synthesized with Ni(II), Cu(II) and Zn(II) acetate salts by two new Schiff base. The synthesized novel compounds structures have been obtained by using FTIR, magnetic susceptibility, UV-Vis Spectral data, mol ratio method, MS, melting point determination and conductivity measurements.

All these Schiff bases and complexes thermal behaviours were investigated with thermogravimetry differential thermal analysis (TG/DTA) methods. From observed data, Schiff bases decomposition temperatures were reported.

*Key Words:* Schiff Bases, Ni(II) complexes, Cu(II) complexes and Zn(II) complexes, Thermal Studies (TG/DTA), Magnetic susceptibility, Characterization

## ÖN SÖZ

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, biyolojik olayların açıklanmasında ve birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Araştırmamızda literatürde sentezlenmemiş olan Schiff bazları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni Schiff bazları ve metal komplekslerinin FTIR, Magnetik Süsebtibilte, UV-Vis, Mol oranı yöntemi, <sup>1</sup>H NMR, MS ve TG/DTA spektrofotometrik yöntemleri ile yapılan analiz sonuçları ve literatür bilgileri dikkate alınarak yapıları aydınlatılmıştır.

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında, beni yönlendiren, tez süresince her türlü desteği sağlayan değerli danışman hocam Doç. Dr. İbrahim DEMİR'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımnda benden bilgi, öneri, hoşgörülerini esirgemeyen, hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR'a, yardımını gördüğüm Arş. Gör. Abdullah Taner BİŞGİN'e sonsuz teşekkür ederim. Aksaray Üniversitesi'nde analizlerim sırasında tüm emeği üzerimde olan Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN'a ve Selçuk Üniversitesi'nde yardım gördüğüm Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Niğde Üniversitesinde çalışmalarım sırasında yardım gördüğüm arkadaşım Kimyager Medine ÇOLAK'a, benden yardımlarını esirgemeyen bütün arkadaşlarıma ayrıca tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca beni maddi ve manevi her açıdan destekleyen aileme asla tükenmeyecek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya FEB 2012/32 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....	xvii
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xviii
BÖLÜM I GİRİŞ .....	1
1.1 Genel Bakış .....	1
1.2 Önceki Çalışmalar .....	5
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER .....	13
2.1 Schiff Bazları .....	13
2.2 Schiff Bazları ve Özellikleri .....	14
2.3 Schiff Bazlarının Sentezleri .....	15
2.4 Schiff Bazların Organik ve İnorganik Katılma Reaksiyonları .....	19
2.4.1 Sodyum hidrojen sülfat reaksiyonundan .....	20
2.4.2 Hidrojen siyanür reaksiyonundan .....	20
2.4.3 Asetofenon reaksiyonundan .....	20
2.4.4 Grignard reaktifi reaksiyonundan .....	21
2.4.5 Aromatik aldehit reaksiyonundan .....	21
2.4.6 Fosforan reaksiyonundan .....	22
2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri .....	22
2.6 Komplekslerin Manyetik Özellikleri .....	24

2.7 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri.....	28
2.7.1 Infrared spektroskopisi (Kırmızı ötesi spektroskopisi).....	28
2.7.2 Termal Özellikler .....	30
2.7.2.1 Termogravimetri (TG) .....	31
2.7.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	31
2.7.3 Kütle spektroskopisi.....	32
2.7.4 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi .....	34
2.7.5 Ultraviyole (morötesi) /görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi .....	35
2.7.5.1 $\pi$ , $\sigma$ ve n orbitalleri arasındaki geçişler .....	36
2.7.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	36
2.7.5.3 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	36
2.7.5.4 $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri .....	37
2.7.5.5 d ve f elektronları içeren kompleksler .....	37
2.7.5.6 Yük aktarım geçişleri.....	38
2.8 Kompleks Bileşiklerde Metal/Ligand Oranının Job's Yöntemi İle Tayini (Mol Oranı Yöntemi) .....	38
2.9 Mikrodalga Isıtma Sisteminin Özellikleri.....	40
2.9.1 Mikrodalga ile gerçekleştirilen sentez yöntemleri.....	41
2.9.2 Mikrodalga ısıtma yöntemi ve geleneksel ısıtma yönteminin kıyaslanması ...	42
2.9.3 Mikrodalga yöntemi ile sentezin avantajları ve dezavantajları.....	42
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD .....	44
3.1 Materyal .....	44
3.1.1 Çalışmada kullanılan cihazlar .....	44
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler .....	45
3.1.2.1 Aminler .....	45
3.1.2.2 Aldehit.....	45

3.1.2.3 Metal tuzları .....	45
3.1.2.4 Çözücüler .....	46
3.1.2.5 Nem alıcı .....	46
3.2 Metod .....	46
3.2.1 Sentezler .....	46
3.2.1.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetillamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) sentezi .....	47
3.2.1.1.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4- diamin metal komplekslerinin sentezi .....	48
3.2.1.2 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) sentezi .....	49
3.2.1.2.1 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2- amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) metal komplekslerinin sentezi.....	50
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA .....	52
4.1 Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi.....	52
4.2 FTIR Spekturumlarının Değerlendirilmesi .....	53
4.2.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ). 53	
4.2.2 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'ın Ni, Cu ve Zn kompleksleri .....	54
4.2.3 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) .....	57
4.2.4 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'ın Ni, Cu ve Zn kompleksleri.....	58
4.3 Kondüktometrik Ölçümler ve Magnetik Süsseptibilite Değerlendirilmesi .....	60
4.4 UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	63
4.4.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) ve kompleksleri.....	63
4.4.2 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) ve kompleksleri.....	65

4.5 Mol Oranı Yöntemi ile L/M Oranının Tespit Edilmesi .....	67
4.5.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) Ni ve Cu kompleksleri .....	67
4.5.2 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) Ni ve Zn kompleksleri.....	69
4.6 <sup>1</sup> H NMR Spektrumlarının yorumlanması .....	70
4.7 Sentezlenen Ligandların Kütle Spektrumlarının (MS) Değerlendirilmesi .....	72
4.8 TG/DTA Ölçümlerinin Yorumları.....	74
4.8.1 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) TG/DTA yorumu .....	74
4.8.2 (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'in metal komplekslerinin TG/DTA yoru.....	75
4.8.3 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) TG/DTA yorumu .....	77
4.8.4 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S)'nin metal komplekslerinin TG/DTA yorumu .....	78
4.9 Ligand ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar.....	81
4.9.1 Ligandların yapıları.....	81
4.9.2 Komplekslerin yapıları.....	82
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	85
BÖLÜM VI ÖNERİLER .....	88
KAYNAKLAR .....	89
EKLER .....	101
EK-A Başlangıç maddesinin IR spektrumu.....	101
EK-B Başlangıç maddesinin IR spektrumu .....	102
EK-C Başlangıç maddesinin IR spektrumu .....	103

ÖZ GEÇMİŞ.....	104
----------------	-----

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin bazı fiziksel özellikleri ..	53
Çizelge 4.2. Ligandların ve komplekslerinin karakteristik FTIR bandları (cm <sup>-1</sup> ,KBr Pellet) .....	60
Çizelge 4.3. Schiff bazları ve komplekslerinin denel verileri.....	61
Çizelge 4.4. Ligandların ve komplekslerinin ABS, λ(nm) değerleri .....	67
Çizelge 4.5. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) Ni(II) kompleksi'nin absorbansı .....	68
Çizelge 4.6. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) Cu(II) kompleksi'nin absorbansı.....	69
Çizelge 4.7. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) Ni(II) kompleksi'nin absorbansı .....	69
Çizelge 4.8. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) Zn(II) kompleksi'nin absorbansı .....	70
Çizelge 4.9. Ligand ve metal komplekslerinin termal analiz (TG/DTA) sonuçları.....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Schiff baz oluşum mekanizması .....	13
Şekil 2.2. H.Schiff tarafından sentezlenen Schiff Bazı metal kompleksi .....	14
Şekil 2.3. Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon .....	14
Şekil 2.4. Schiff bazlarının keto imin, keto enamin ve enol-imin tautomerleşmesi .....	15
Şekil 2.5. Eliminasyon reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi .....	15
Şekil 2.6. Eliminasyon reaksiyonu ile diimin eldesi .....	16
Şekil 2.7. Hidrazon oluşum reaksiyonu .....	16
Şekil 2.8. Azin oluşum reaksiyonu .....	16
Şekil 2.9. Aldehit ile semikarbazitin reaksiyonundan semikarbazon oluşumu .....	16
Şekil 2.10. Semikarbazonların anilin katalizörlüğünde oluşumu .....	17
Şekil 2.11. Schiff bazının $\alpha$ -aminoasit ve o-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan eldesi .....	17
Şekil 2.12. Asetonun anilin ile reaksiyonundan dihidrokinolinin oluşumu .....	17
Şekil 2.13. $\beta$ -aminoketonun oluşum reaksiyonu .....	18
Şekil 2.14. $\alpha$ -bromoketonun alkilaminle reaksiyonu .....	18
Şekil 2.15. Asenaftakinonun o-aminofenol ile reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu ....	18
Şekil 2.16. Enolik yapıli aminlerin moleküller arası halkalaşması .....	19
Şekil 2.17. Aldehitlerin faz-transfer katalizörü kullanılarak alkillenmesi .....	19
Şekil 2.18. Schiff bazlarını kullanarak aldehitin $\alpha$ -karbonunun, ketonun karbonil karbonuna saldırması .....	19
Şekil 2.19. Sodyum $\alpha$ -aminosülfanat .....	20
Şekil 2.20. Schiff bazların HCN ile reaksiyonu .....	20
Şekil 2.21. Nitro bileşiklerinin oluşumu .....	20
Şekil 2.22. Schiff bazı ile asetofenonun kondenzasyonu .....	21
Şekil 2.23. Grignard reaktifini kullanılarak Schiff bazlardan ikincil aminlerin elde edilmesi .....	21
Şekil 2.24. Aromatik aldehidin Schiff baza değişim sırası .....	21
Şekil 2.25. 3-fenil-3-anilino-2,2-dimetilpropilidenanilin oluşumu .....	22
Şekil 2.26. Etilentrifosfaranın Schiff bazla reaksiyonu .....	22
Şekil 2.27. Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali .....	23

Şekil 2.28. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi .....	24
Şekil 2.29. Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak .....	32
Şekil 2.30. Kütle spektrumu grafiği .....	32
Şekil 2.31. CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 'ün kütle spektrumu grafiği .....	33
Şekil 2.32. UV spektroskopisinde elektron geçişleri .....	37
Şekil 3.1. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4- diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'nin oluşum reaksiyon denklemi .....	47
Şekil 3.2. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'nin metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi .....	49
Şekil 3.3. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S)'nin oluşum reaksiyon denklemi .....	50
Şekil 3.4. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S)'nin metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi .....	51
Şekil 4.1. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin'in IR Spektrumu.....	54
Şekil 4.2. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'nin Ni kompleksi'nin IR spektrumu.....	55
Şekil 4.3. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'nin Cu kompleksi'nin IR spektrumu.....	56
Şekil 4.4. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin'in Zn kompleksi'nin IR Spektrumu.....	56
Şekil 4.5. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin IR-Spektumu .....	57
Şekil 4.6. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Ni kompleksi'nin IR spektrumu.....	58
Şekil 4.7. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Cu kompleksi'nin IR spektrumu.....	59
Şekil 4.8. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Zn kompleksi'nin IR spektrumu.....	59
Şekil 4.9. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin (C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) UV Spekturumu .....	63
Şekil 4.10. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4- diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'nin Ni kompleksi'nin UV Spekturumu.....	64
Şekil 4.11. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4- diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'nin Cu kompleksi'nin UV Spekturumu .....	64

Şekil 4.12. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> )'nin Zn kompleksi'nin UV Spekturumu .....	64
Şekil 4.13. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) UV Spekturumu .....	65
Şekil 4.14. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Ni kompleksi'nin UV Spekturumu .....	66
Şekil 4.15. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Cu kompleksi'nin UV Spekturumu .....	66
Şekil 4.16. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Zn kompleksi'nin UV Spekturumu .....	66
Şekil 4.17. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) Ni(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği .....	68
Şekil 4.18. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) Cu(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği .....	68
Şekil 4.19. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) Ni(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği .....	69
Şekil 4.20. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) Zn(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği .....	70
Şekil 4.21. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) H-NMR Spekturumu.....	71
Şekil 4.22. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S) H-NMR Spekturumu .....	72
Şekil 4.23. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin MS Spekturumu .....	73
Şekil 4.24. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin MS Spekturumu....	73
Şekil 4.25. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin(C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> ) TG/DTA termogramı .....	75
Şekil 4.26. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'nin Ni kompleksi'nin TG/DTA termogramı .....	76
Şekil 4.27. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'nin Cu kompleksi'nin TG/DTA termogramı .....	76
Şekil 4.28. (Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4-diamin'nin Zn kompleksi'nin TG/DTA termogramı .....	77

Şekil 4.29. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) TG/DTA termogramı .....	78
Şekil 4.30. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni kompleksi'nin TGA/DTA termogramı .....	78
Şekil 4.31. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Cu kompleksi'nin TG/DTA termogramı .....	79
Şekil 4.32. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Zn kompleksi'nin TG/DTA termogramı .....	80
Şekil 4.33. (Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin ligandının yapısı .....	82
Şekil 4.34. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandının yapısı ...	82
Şekil 4.35. (Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin'in Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı .....	83
Şekil 4.36. (Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin'in Zn(II) kompleksi'nin tetradedral yapısı .....	83
Şekil 4.37. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı .....	83
Şekil 4.38. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı .....	84
Şekil 4.39. (Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin'in Cu(II) kompleksi'nin karedüzlem yapısı .....	84
Şekil 4.40. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni(II) kompleksi'nin karedüzlem yapısı .....	84

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 2.1. Gouy Terazisi .....	26
Fotoğraf 2.2. İnfrared Spektrofotometresi .....	28

## KISALTMALAR VE SİMGELER

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
Ma	Molekül ağırlığı
T	Çözelti geçirgenliği
$\lambda$	Dalga Boyu
C	Magnetik Süseptibilite'de terazinin kalibrasyon sabiti=1,09
L	Örneğin tüp içerisindeki yüksekliği
R <sub>0</sub>	Boş tüp için okunan değer (erg.cm <sup>-1</sup> .G <sup>-2</sup> )
R	Tüp örnek dolu iken okunan değer (erg.cm <sup>-1</sup> .G <sup>-2</sup> )
m	Maddenin net ağırlığı (m <sub>dolu</sub> -m <sub>boş</sub> )
X <sub>g</sub>	Gram süseptibilite (gram duyarlılık cm <sup>3</sup> /g)
X <sub>m</sub>	Molar duyarlılık (cm <sup>3</sup> /mol)
%	Yüzde
0	Orta
m	Meta
p	Para
eV	Elektron-volt
m/z	kütle/yük
M	Metal
R	Radikal grup
T <sub>s</sub>	Referans sıcaklığı
T <sub>c</sub>	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>n</sub>	Numune sıcaklığı
K	Denge sabiti

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TMS	Tetrametilsilan
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	(Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> -fenilbenzen-1,4diamin

$C_{42}H_{42}N_6Ni(NO_3)_2$	(Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> - fenilbenzen-1,4diamin'in Ni kompleksi
$C_{42}H_{42}N_6Cu(CH_3COO)_2$	(Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> - fenilbenzen-1,4diamin'in Cu kompleksi
$C_{42}H_{42}N_6Zn(CH_3COO)_2$	(Z)-N <sup>1</sup> -(4-(dimetilamino)benziliden)-N <sup>4</sup> - fenilbenzen-1,4diamin'in Zn kompleksi
$C_{13}H_{15}N_3S$	N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2 amin
$C_{26}H_{30}N_6S_2Ni(NO_3)_2$	N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2 amin'in Ni kompleksi
$C_{26}H_{30}N_6S_2Cu(CH_3COO)_2$	N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2 amin'in Cu Kompleksi
$C_{26}H_{30}N_6S_2Zn(CH_3COO)_2$	N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2 amin'in Zn kompleksi
e.n	Erime noktası
B.M.	Bohr magnetunu
<sup>13</sup> C NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
MS	Kütle Spektrometresi
GC	Gaz Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
DSC	Dinamik Denge Kontrolü
ABS	Absorbans
PTC	Transfer katalizlenmesi
RF	Romatoit Faktör
TA	Termal Analiz
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
XRD	X ışını kırınım yöntemi

M	Metal
R	Radikal grup
$\Delta G$	Serbest enerji değişimi
EtOH	Etanol
t.b	Termal bozunma
b	Bozunma sıcaklığı
$\mu S$	Mikro simens

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

### 1.1 Genel Bakış

Schiff bazı ligandları ile metal kompleksleri Koordinasyon Kimyasında önemli bir işlevi bulunmaktadır. Özellikle sıvı kristaller ve katalitik işlemler gibi organik kimyada uygulamalarından dolayı bu ligandlar ile geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde bir çok çalışma yapılmaktadır (Sousa-Pedrares vd., 2008).

Schiff bazları ve bu bazların kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önemli bir ivme kazanmıştır. 80'li yılların başlarından günümüze X-ışını difraktometrelerinde yaşanan artış, kompleks bileşiklerin yapılarını aydınlatmayı oldukça kolaylaştırmıştır. Özellikle tek kristal X-ışını tekniğinde, atomların kompleks yapısındaki pozisyonları, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi bir çok özellik gözlemlenebilmektedir. Bu durum kompleks yapılarında daha önce anlaşılamayan çok çekirdeklilik gibi kavramların açığa çıkmasına neden olmuştur (Schiff, 1869; Kurtaran, 2002).

Schiff bazları ve kompleksleri, kimyacılar kadar biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim adamlarının da ilgisini çekmektedir. Literatürde Schiff bazı komplekslerinin biyolojik aktivite, manyetik özellik gibi davranışlarını inceleyen birçok yayın yer almaktadır. (Stibrany vd., 2005; Kurtaran vd., 2005). Canlı yapısında, Schiff bazları üzerinden yürüten birçok biyokimyasal reaksiyon basamağı bilinmektedir (Celebier, 2004). Bu durum, Schiff bazlarının ne derece önemli olduğunu bir kez daha kanıtlamaktadır.

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak birçok Schiff bazı bulunmuştur (Huili ve Chand, 1990; Huili ve Chand, 1991). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha çok aktivite gösterdiği bulunmuştur (Reddy ve Lingappa, 1994).

Bazı Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi (Kuduk ve Trynda, 1994), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için

oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi sırasında (Salman vd., 1991) ve demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması (Gaber vd., 1989) gibi farklı uygulama alanlarının bulunması, bu tür moleküllere olan ilgiyi artırmaktadır.

Schiff bazlarının oldukça geniş çalışma alanları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından dolayı boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Serin ve Gök, 1988). İnhibitör olarak kullanılan Schiff bazlarının, benzen halkası üzerinde bulunan fonksiyonel grupların türüne bağlı olarak inhibisyon etkilerinin değiştiği, korozyon davranışında sıcaklığın etkisi ve diğer termodinamik parametreler tayin edilerek bu bileşiklerin mükemmel inhibitörler olduğu bulunmuştur (Agrawal vd., 2004). Schiff bazlarının inhibisyon etkisinin, sentezinde kullanılan aldehit ve aminlerden olduğu saptanmış, moleküldeki amin grubunun bulunmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığı anlaşılmıştır (Desai vd., 1986).

Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri; hidrojenasyon, hidrasyon, oksidasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, sikloproponasyon, Kharasch katılması, Diels-Alder reaksiyonu, enol-ester sentezi, atom transfer radikal polimerizasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır (Drozdak vd., 2005). Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır. Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III), Ru(III) gibi geçiş metalleri olefinlerin epoksidasyonunda kullanılan başlıca metallerdir (Du ve Yu, 1997). Fakat, bunlar arasında, çevreye daha az zarar verdiklerinden dolayı Mn ve Fe kompleksleri daha fazla tercih edilmektedir (Krishnan ve Vancheesan, 2000).

Schiff bazlarının elektrokimyasal olarak ne türde reaksiyonlar verdiğine dair bir çalışmaya 1932-1970'li yıllar arasında literatürde çok az rastlanmaktadır. İlk izlere 1976-1980 arasında rastlanır. Ancak bu yıllardaki literatürlerde amfiprotik çözücüler kullanıldıklarından bu ilk çalışmalarda reaksiyonların amin ve aldehit ile sonuçlandığı ortaya atılmış ve çok fazlada üstüne düşülmeden öyle bırakılmıştır. Bu maddelerin aprotik çözücülerdeki reaksiyonlarına ilk ciddi elektrokimyasal araştırmalara 1995'ten sonra rastlanmaktadır (Kale, 2004).

Özellikle, salisilaldehitin çok dişli liganları kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleriyle çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır. Sentezledikleri dört dişli Schiff bazı ligandı ile alüminyum iyon-seçici elektrodun performansını değerlendirmişlerdir (Abbaspour vd., 2002). Bu sebeple Schiff bazlı dört dişli ligandların metal kompleksleri anorganik kimyada büyük öneme sahiptir. Dört dişli ligandları içeren Schiff bazlarının metal kompleksleri enzimler için birer model olup, bunun yanında biyolojik aktivite de göstermektedirler. Sterik etkiye sahip salisilaldiminler güçlü birer antioksiyant olup yağların kokuşmasını önlemede sıkça kullanılmaktadır (Taş vd., 2005).

Katı camsı karbon elektrotların elektrokimyadaki kullanımı ve yüzey modifikasyonu son yıllarda gittikçe önemi artmaktadır ve bu konuda farklı amaçlarla birçok çalışma yapılmaktadır. GC elektrot yüzeyinde meydana gelen oksitlenme ve kirlenme nedeniyle elektrot reaksiyonu mekanizması farklı şekilde yürüyebilmektedir. Bunu önlemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilebilmektedir (Agnieszka, 1999; Sarapuu ve Vaik, 2003).

GC elektrodun çeşitli şekillerde modifikasyonu mümkündür. Bunlar, bir katalizörün yüzeye fiziksel adsorpsiyonu ve belirli kimyasal grubun yüzeye bağlandığı kimyasal modifikasyondur. Kimyasal modifikasyon ile daha kararlı ve dayanıklı yüzeyler elde edilebilmektedir. Karbon elektrotların modifikasyonunda en çok başvurulan metot, bir diazonyum tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözeltide bir aril radikali oluşturulması ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Farklı diazonyum tuzları kullanılarak, farklı özelliklere sahip sonsuz sayıda elektrot yapılabilmektedir.

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstride ve biyolojik sistemlerdeki önemi giderek artmaktadır. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler oldukları için boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır (Zeishen vd., 1990). Ayrıca boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha birçok alanda

bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Zeishan vd., 1987; Dığrak vd., 1997).

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok önemlidir. Kanda O<sub>2</sub> taşımada büyük öneme sahip olan hemoglobin, yeşil bitkilerin O<sub>2</sub> üretmesinde klorofil, ayrıca miyoglobin, ftalosiyanin ve vitamin B<sub>12</sub> biyolojik sistemlerdeki önemli koordinasyon bileşikleridir. (Dığrak vd., 1997). Schiff bazları da koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılmakta ve serbest oksijen, askorbik asit, katekol ve aminoasitler gibi biyolojik açıdan önemli moleküllerin oksidasyonunda rol oynamaktadır (Niederhoffer vd.,1984).

Son zamanlarda bazı metal kompleksleri, ilaç sanayisinde, hastalıkların teşhis ve tedavisinde önem kazanmaya başlamıştır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliğinin ortaya çıkarılmasından dolayı bu komplekslere olan ilgi daha da artırmıştır (Scovill vd., 1982; Amirkhanov vd., 1999; Mirabelli vd., 1987; Patel vd., 1989). Ayrıca Schiff bazlarının ve bazı metal komplekslerinin organizmalar için önemli  $\alpha$ -aminoasitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, sahip olduğu antitümör ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeni ile çok geniş biyolojik öneme sahiptirler. Özellikle thiosemicarbazanelerin metallerle verdiği komplekslerin çok geniş biyolojik özellik göstermesi bu tür ligandlara önemli yer kazandırmıştır. Thiosemicarbazane'lar, thiosemicarbazite'lerin uygun keton ve aldehytlerin kondenzasyonundan elde edilen türevlerinin bir sınıfını oluşturur. Metallerle yaptıkları komplekslerin pek çoğunda metale hidrazinik azot atomu ve kükürt atomu üzerinden bağlanırlar. Thiocarbazane'lar grip, tüberküloz, çiçek etkenleri üzerinde etkilidirler. Bu aktivitelerinin biyolojik sistemlerde az miktarda bulunan metal iyonları ile şelat oluşturmalarından kaynaklandığı düşünölmektedir (Franco vd., 2000).

Bunların yanı sıra Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesine sahip olmasından dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. Ayrıca fareler üzerinde yapılan in vivo araştırmalar ise Schiff bazlarının Ascites Carcinoma Virüsüne karşı antikanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir (Patel vd., 1989). Schiff bazlarının platin komplekslerinin antitümöral aktivite nitro ve halo türevlerinin hem antimikrobiyal hem de anti tümöral aktivite gösterdiği bilinmektedir (Kuduk ve Trynda, 1994).

## 1.2 Önceki Çalışmalar

Yıldız ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada fitalosiyanın eldesi, fitalosiyanın ve 2-(3,4-disiyano)etil-N-(3-dimetilaminopropil) karbamatın tetramerizasyonu (halka kapanması) ile ve 4-nitro ftalonitril ve 2-hidroksietil-N-(3-dimetilaminopropil) karbamat nükleofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Elde edilen fitalosiyanın Zn(II), Co(II), Cu(II) ve Mn(II) ile metal kompleksleri sentezleyerek 4 yeni aminopropylamid elde etmişlerdir. Fitalosiyanın UV-Vis spektrumları ile yapısı aydınlatılmıştır. Zn(II) metal kompleksinin su içerisinde yüksek çözünürlüğü olduğu tespit edilmiştir. Fitalosiyanın iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak çözelti içerisinde hareket etmektedir. (Yıldız vd., 2014).

Hamdi Temel ve arkadaşları o-hidroksi-1-naftaldehit ve 1,2-bis(2-amino tiyofenol)etandan Schiff bazı sentezleyerek, ligandın Cu(II), Co(III), Ni(II) and Pd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksleri UV-vis, FTIR, <sup>1</sup>H NMR, MS ve TGA/DTA ile karakterize etmişlerdir. Ligand ve Cu(II) kompleksin DMSO'daki çözeltisiyle siklik voltametri kullanılarak elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Schiff bazı ve Co(III), Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin organik-inorganik hibrit aygıt üretiminde kullanımı ve elektriksel özelliklerini rapor etmişlerdir (Temel vd., 2012).

Kumar ve arkadaşları 5-fenilimidazol-4-karboksaldehit ve O,S içeren hidrazitlerden çıkarak Sb(III) komplekslerini sentezlemiş, bu komplekslerin antibakteriyel ve spektroskopik özelliklerini araştırmışlardır (Kumar vd., 2012).

Canan Selvi ve Dilek Nartop polimer bağlı 4-benzil-oksibenzaldehitten 2-aminofenol, 2-amino-4-klorofenol ve 2-amino-4-metilfenol ile polimerik schiff bazıları ve bunların Cr(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bunları elementel analiz, manyetik ölçümler, FTIR, UV-Vis, TG/DTA ve <sup>1</sup>H NMR ile karakterize etmişlerdir. Bütün bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlardır (Selvi ve Nartop, 2012).

Yan-Feng Li ve arkadaşı Zai-Qun Liu ferrosen Schiff bazlarının DNA oksidasyon hasarlarına karşı, antioksidan özellikleri üzerine çalışmışlardır. Antioksidan özelliği gösteren o-,m-,p- konumlarında -OH grupları bulunan farklı Schiff bazıları sentezlemişlerdir. Bütün ferrosen Schiff bazıları oksidan özellik göstermiştir. Orto

konumundaki ferrosen diğerlerine göre daha zayıf oksidan özelliğinde olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ferrosen grubu taşıyan Schiff bazlarının antioksidan etkinliğinin benzen halkası taşıyan Schiff bazları ile kıyaslandığında daha etkin olduğu görülmüştür (Yan-Feng, 2011).

Asadi tarafından yapılan başka bir çalışmada ise simetrik diamino dört dişli Schiff bazları ve Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini infrared, elektronik, kütle ve <sup>1</sup>H NMR spektrumunda çalışılmıştır. Bu çalışmada ise, ligantlarda gözlemlenen kimyasal kaymanın, komplekslerde gözlenmediği sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum oksijen atomlarının metal iyonlarına bağlandığını doğrulamaktadır. Ayrıca her iki çalışmada da, Schiff baz ligantlarına metal tuz ilave edilmeye başlanmasından itibaren CH=N protonu singlet (iki farklı pik) olarak görülmüştür. Bu durumda protonların aynı manyetik çevreden etkilendiği belirtilmiştir. Kompleksin oluşum denge sabitleri arasında Co>Ni>Zn ve serbest enerjileri ΔG arasında ise; Zn>Ni>Co olduğu belirtilmiştir (Asadi vd., 2011).

Yuyan Wang ve arkadaşları bu radyasyon etkilerini azaltabilecek Schiff bazları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. UV radyasyonu, cildin üst tabakasına nüfus edebilir. Bu da cildin yaşlanmasına ve ciddi cilt kanserlerine neden olarak sağlığa olumsuz bir dizi etki yapabilir. Deriyi bu etkilerden koruyan yüksek UV ışını engelleyici kumaşlar üretilmiştir. Araştırmacılar, azobenzen Schiff bazlarının cis-trans değişikliği ile UV radyasyonunu absorbe edebileceğini; böylece radyasyonun zararlı etkisini dönüştürülebileceğini öne sürmüşlerdir. Selüloz yapısının kimyasal ve morfolojik yapılarını SEM ile incelemişler, fonksiyonel UV korucu özelliklerini tartışmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda mükemmel bir UV koruma özelliğine sahip kumaş elde etmişlerdir. Giyim tekstil pazarında yoğun bir talep karşısında schiff bazlarının işlevsel selüloz kumaşı olarak incelenmesi devam etmektedir (Yuyan, 2011).

Abeer M. Farag ve arkadaşları günümüzde her yıl 600.000 den fazla kişinin ölümüne neden olan bir kanser tipi olan karaciğer kanseri tedavisinde kullanılabilecek Schiff bazı sentezi üzerine çalışmışlardır. Günümüzde kanserli hücrelerin tedavisinde cerrahi işlemler ve kemoterapi ilaçları kullanılmaktadır. Bu ilaçların iyileştirici etkilerinin yanı sıra çok sayıda yan etkisi de vardır. İlaçların bu yan etkilerini azaltmak için yeni metal bazlı antikanser ilaçları üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmada 4-

metil-1,2 ve 4-nitro etilendiamin(en) ligantlarını kullanarak diimin Schiff bazları hazırlanmış ve Cu(II) ile Zn(II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Ligant ve komplekslerin hepatitli hücreler üzerine sitotoksik etkilerini incelemişlerdir. 4 ve 5 nolu komplekslerinin etkilerinin standart fluorosil ilaç ile kıyaslanabilir ölçüde iyi olduğu görülmüştür (Abeer, 2010).

Dhanya Sunil ve arkadaşları çalışmalarında üç farklı Schiff bazının iki farklı konsantrasyonda kanserli fareler üzerinde antikanser etkilerini araştırmışlardır. Salgı bezlerinde ve dokularda görünen bir kanser türüne (EAC) yakalanmış fareler 7 ayrı gruba ayrılmıştır. Üç schiff bazı iki ayrı derişimde kullanılmış, gruplardan birine cis-platin verilmiştir. Sonuçlarda SB-1 ve SB-3 ün 100 mg/kg dozda verildiğinde farelerin yaşam sürelerinin cis-platine yakın bir oranda arttığı gözlenmiştir. Ayrıca farelerin ağırlık azalmaları da cis-platine göre daha azdır. Schiff bazlarının yan etkileri incelenmek üzere histopatolojik çalışmaları da yapılmıştır (Dhanya, 2010).

Simetrik olmayan tetradentate Schiff baz ligant türevlerinin Ni(II) ve Co(II) ile kompleksleşmesinin sentezi, tanımlama ve termodinamik çalışmalar FTIR, <sup>1</sup>H NMR, UV-Vis ve kütle spektrometresiyle araştırılmıştır. <sup>1</sup>H NMR incelemesinde, Ni(II) komplekslerinin CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> çözücülerinde diamanyetik davranış sergilediği görülmüştür. Metal iyonları bağlanmış ve protonlandırılmış OH (ve NH veya SH) gruplarında, OH ve amin protonlarının komplekste kaybolduğu sonucuna varılmıştır. Serbest ve bağlı ligand spektrumlarının karşılaştırılmasından, Azometin ve aromatik proton rezonanslarının, Ni komplekslerinde yukarı alana kaydığı görülmüştür (Asadi vd., 2010).

Yankey, tez çalışmasında imidazol türevi aldehitlerden çıkararak elde ettiği Schiff bazlarının Pd(II), V(III) ve Cr(III) komplekslerini sentezleyerek Pd(II) kompleksinin Heck eşleşmesi için katalitik aktivitesini, V(III) ve Cr(III) komplekslerinin ise etilen polimerizasyonu ve yüksek olefin oligomerizasyonu için prekatalitik aktivitelerini araştırmışlardır (Yankey, 2010).

Demetgül ve arkadaşlarının 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde ettikleri üç farklı Schiff Bazı ligandını analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II)

komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FTIR, UV-Vis, magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de araştırıldığı belirtilmiştir (Demetgül vd., 2009).

Dolaz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada N,N'-bis[(3,4-dikloro) metiliden] sikloheksan-1,4-diamin (L) ve Cu(II), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri hazırlanmış, analitik ve spektroskopik metotlarla araştırılmıştır. Analitik veriler metal kompleksinin bileşiminin  $[M_2L(Cl)_4(H_2O)_2]$  şeklinde olduğunu göstermiştir, burada L Schiff bazı ligandır. Veriler bütün komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir. Metal komplekslerin elektrokimyasal özellikleri metal iyonlarının anodik ve katodik bölgelerde indirgenme ve yükseltgenmelerinden dolayı tersinir, tersinmez ve yarı-tersinir redoks dalgalarına bağlı olduğu söylenmiştir (Dolaz vd., 2009).

Arun ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, 3-hidroksikuinoksalin-2-karboksialdehit ve 2,3-diaminomaleonitrilin kondenzasyon reaksiyonundan halkalı bir bisazometin Schiff bazı sentezlemiştir.  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, HPLC ve FTIR çalışmaları bileşiğin iki ana tautomerik formlarda oluştuğunu ortaya koymuştur. Bileşiğin dönüşümlü voltametik analizlerini 1:1 metanol-THF çözeltisinde araştırılmıştır. Bileşiğin termal analizlerini TG/DTA ve DSC kullanarak yürütmüşlerdir (Arun vd., 2009).

Yong-chun Liu ve Zheng-yin Yang 8-hidroksikinolin-2-karbaldehit ile 4 çeşit arilhidrazinlerden Schiff bazı ve bunların  $b^{+3}$  komplekslerini sentezleyerek, X-ray, kütle,  $^1H$  NMR, FTIR ve UV ile karakterize etmişlerdir. Ligandların ve  $b^{+3}$  komplekslerinin DNA bağlanma çalışmaları ile antioksidant etkilerini araştırmışlardır. Bu bileşiklerin calf thymus DNA ile interkalasyon ile bağlandıklarını, bununla birlikte Yb(III) komplekslerinin DNA'ya bağlanma eğilimlerinin ligandlardan daha etkili olduğu, ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin potansiyel anti kanser ilacı olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin süperoksit ve hidroksil radikali için antioksidant özelliklerini incelemeleri sonucunda ligandların ve komplekslerin güçlü antioksidant etki gösterdikleri, b(III) komplekslerinin hidroksi radikalini temizlemesinde ligandlardan daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir (Liu ve Yang, 2009).

Dede ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada yeni dimin-dioksim ligandı içeren homo ve heterodinükleer bakır kompleksleri sentezlemiş ve bu sentezlenen bileşiklerle katalitik aktivite, DNA' nın bölünmesi çalışmaları ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapmıştır. Bakır metalinin diğer geçiş metallerine göre daha da etkili bir şekilde ligandlara tutunduğunu bulmuştur (Dede<sup>b</sup> vd., 2009).

Lee ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarında, triptaminden, üç yeni ligand ile metal bağ içeren bir pridilalkilamin veya imidazolalkilamin bağlı bir indol süstitüenti hazırlayıp X-ray kristalografi ile karakterize etmişlerdir. Elektrokimyayı, bakırın ve indol redoks merkezinin ortak etkilerini belirlemek için kullanılmışlardır (Sang-Tae vd., 2009).

Yong Li ve Zheng-yin Yang hesperetin ve benzoil hidrazinden sentezledikleri Schiff bazı ve Cu(II) ile Zn(II) komplekslerini karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin elemental analiz, molar iletkenlik, <sup>1</sup>H NMR, kütle, UV-Vis ve FTIR analizlerini yapmışlardır. Ligand ve komplekslerin DNA bağlanma çalışmaları için ultraviyole absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve viskozite ölçümlerini yapmışlardır. Yaptıkları deneylerde ligand ve komplekslerin DNA ile interkalasyon olarak bağlandığı, komplekslerin ligandtan daha iyi DNA ile bağlandığını tespit etmişlerdir. Bunun yanında OH ve O<sub>2</sub> baskılama oranını incelemişlerdir. Komplekslerin ligandın % 50 inhibisyonundan daha çok antioksidant etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Li ve Yang, 2009).

Dede ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; N<sub>4</sub> donör (verici) içeren dört dişli schiff bazı ligandlarının 12 adet homo ve hetero-nükleer bakır(II) kompleksleri birkaç basamakta hazırlanmıştır. Komplekslerin bağ yapıları ve karakterizasyonu elementel analiz, FTIR, molar iletkenlik, magnetik moment ölçümleri ve termal analiz tarafından bulunmuştur. Bunların yanı sıra üç schiff bazı ligandı <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Bütün Bakır(II) komplekslerinin paramagnetik ve DMF içerisindeki molar iletkenliklerinin gösterdiği gibi 1:2 komplekslerinin elektrolitik olduğu görülmüştür. Çok güçlü anti-feromagnetik etkileşimlerinden dolayı di ve tri nükleer komplekslerin magnetik moment değerleri normalden aşağıda bulunmuştur (Dede<sup>a</sup> vd., 2009).

Zhang ve grubu, ONONO tipi ligandın homo iki çekirdekli nikel (II) kompleksini sentezlemişler ve kompleksin yapısını tek kristal XRD yöntemiyle aydınlatmışlardır. Kompleks ve ligandın FTIR spektrumları incelendiğinde ligandda  $1605\text{ cm}^{-1}$  olan C=N titreşiminin frekansının komplekste  $1569\text{ cm}^{-1}$ 'e düştüğü gözlenmiştir. Buna neden olarak, Ni (II) iyonlarının C=N üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması gösterilebilir. Komplekste her iki nikel atomu kare düzlem koordinasyonuna sahiptir (Zhang vd., 2008).

Mitra Ghassemzahed ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; 4-amino-5-etil-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-tion(AETT, L1) ile metanol içindeki 2-tiofen karbaldehit'in reaksiyonundan HL 1a schiff bazı sentezlemişlerdir. Etanol içerisindeki  $\text{AgNO}_3$  ile L1'in verdiği iyonik kompleks  $[(\text{Ag}(\text{L1})\text{NO}_3)_2]_n$  oluşmuştur. HL 1a ile metanol ve asetonitril çözeltisi içerisindeki  $(\text{PPh}_3)_2\text{AgNO}_3$ 'ün tepkimesi sonucu iyonik kompleks olan  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ag}(\text{HL1a})_2]\text{NO}_3$   $\text{CH}_3\text{CN}$  oluşurken metanol ve sodyum asetat içerisindeki  $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$  ile de nötral kompleks olan  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{L1a})_2]$  4MeOH oluşmuştur. Bütün ürünler İnfrared spektroskopisi, elementel analiz ve X-ray difraksiyonu ile bulunmuştur (Ghassemzahe vd., 2008).

Sousa-Pedrares ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada yeni bir Schiff bazı ligandı, 2-piridinkarbaldehit-(2'-aminosülfonilbenzoil)hidrazon (HL), hazırlanıp, karakterize edilmiş ve koordinasyon özellikleri çalışılmıştır.  $[\text{ML}_2]$  kompleksleri, (M = Co, Ni, Cu, Zn ve Cd), ligandın asetonitril çözeltisi içeren bir hücrede anodik metalin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle sentezlemişlerdir. Bileşikler mikroanaliz, FTIR, NMR ve UV-Vis spektroskopi, kütle spektrometri ve X-ray difraksiyon ile tespit edilmiştir (Sousa-Pedrares vd., 2008).

Mülazımoğlu ve Mercimek'in 2008 yılında yaptıkları çalışmada, yeni bir Schiff bazı ligandını; 4-[(2-hidroksietilimino)metil]benzen-1,3-diol etanolamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit reaksiyonu ile sentezleyip ve yapıyı elementel analiz, FTIR,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatmışlardır (Mülazımoğlu vd., 2008).

Bao-dui Wang ve arkadaşları 6-hidroksi-3-karbaldehit kromon (CDC) ve etilendiaminin kondesyanonundan Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazının Sm(III), La(III) ve

Eu(III) nadir toprak elementleriyle komplekslerini sentezleyerek, ligandla birlikte elementel analiz, molar iletkenlik, kütle,  $^1\text{H}$  NMR, TG/DTA, UV-Vis, floresans spektroskopisi ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. Bileşikler Hep G2 kanser hücresi ile in vitro koşullarda biyolojik teste tabi tutulmuşlardır. Sonuçlar göstermiş ki ligand Hep G2 kanser hücresine karşı önemli sitotoksik aktivite göstermiştir. Spektrometrik titrasyonlar, viskosite ölçümleri ve etidyum bromür deneyleri sonuçlarında Sm(III) ve Eu(III) komplekslerinin calf tyhmus DNA ile güçlü etkileştiğini ve bunun büyük ihtimalle interkalasyon mekanizması olduğunu belirtmişlerdir. DNA ile ligand ve Sm(III) ve Eu(III) komplekslerinin etkileşimi sırasıyla  $4.88 \times 10^6$ ,  $9.28 \times 10^6$ ,  $8.40 \times 10^6$   $\text{M}^{-1}$  bulunmuştur (Wang vd., 2008).

Demir ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, 1,3-diaminopropan (HL) ile isonitroso-p-kloroasetofenon'un kondenzasyonu ile halkalı bir ligand sentezlemişlerdir. HL ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri hazırlanıp tüm bileşiklerin 25 °C de dönüşümlü voltametri ile elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. Voltamogramlar 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  potansiyel tarama hızı ile kaydedilmiştir.  $\text{H}_2\text{L}$  ligandı ve CuL, CoL, NiL, ve ZnL komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını DMSO çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile araştırmışlardır (Demir vd, 2008).

Yong Li ve arkadaşları naringenin ve etilendiaminden Schiff bazı ile  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin elementel analiz, molar iletkenlik, kütle,  $^1\text{H}$  NMR, FTIR ve UV-Vis ile karakterize etmişlerdir. DNA bağlanma çalışmaları için absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve etidyum bromür deneyleri ve viskosite çalışmalarından yararlanmışlardır. Sonuçlar ligand ve komplekslerinin DNA ile bağlanabileceklerini göstermiştir. Cu(II) kompleksinin bağlanma eğiliminin diğer iki kompleksten ve ligandtan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca OH ve  $\text{O}_2$  baskılama oranını belirlemişlerdir. Komplekslerin ligandın % 50 inhibisyonundan daha çok antioksidant etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Li vd., 2008).

Şerbetçi ve Alkan'ın (2008) yaptıkları çalışmada, 1,10-fenantrolin-5,6-dion sentezlenmiş ve imin ve imidazol reaksiyonlarıyla 4-(1H-İmidazol[4,5-f] [1,10] Fenantrolin-2il)N,N-Dimetilbenzenamin ligandı sentezlenerek bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) asetatlarla kompleksleri hazırlanmıştır. Kompleks ve

ligandın yapıları elementel analiz, UV-Vis, FTIR, NMR, TGA/DTA ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile bulmuşlardır (Şerbetçi ve Alkan, 2008).

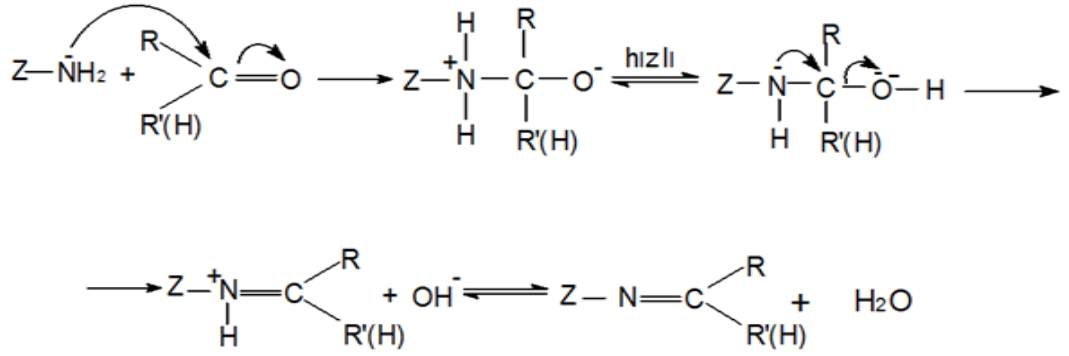
Yan-hua Li ve arkadaşları naringenin ve benzoil hidrazinden Schiff bazı ile  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksleri elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR, FTIR, UV-Vis, molar iletkenlik ve termal analiz ile karakterize etmişlerdir. Spektrofotometrik metodlarla ligand ve komplekslerin süperoksit ve hidroksil radikallerini baskılama oranını araştırmışlardır. Bu bileşiklerin yüksek aktivitede hidroksil ve süperoksit baskılayıcı olduklarını tespit etmişlerdir. DNA bağlanma çalışmalarında  $\text{Cu(II)}$  ve  $\text{Zn(II)}$  kompleksler için ultraviyole spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve viskosite çalışmalarından yararlanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre ligand ve komplekslerin DNA ile interkalasyon modunda bağlanabileceğini tespit etmişlerdir. Ancak komplekslerin bağlanma eğilimlerinin ligandan daha fazla olduğunu belirlemişlerdir (Li vd., 2008; Li vd., 2007).

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Schiff Bazları

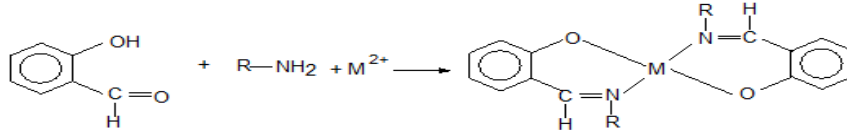
İlk kez 1860 de Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bu ligandlara ‘Schiff Bazları’ denir (Orgel, 1960). Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere ‘Azometin Bileşikleri’ ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel gurubu da ‘Azometin Gurubu’ olarak adlandırılır.



Şekil 2.1. Schiff baz oluşum mekanizması

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon ortamının susuz olması reaksiyonun tamamlanabilirliğini sağlamaktadır.

Schiff bazların yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranış gösterirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelmektedir. Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda eser miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri yine ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).

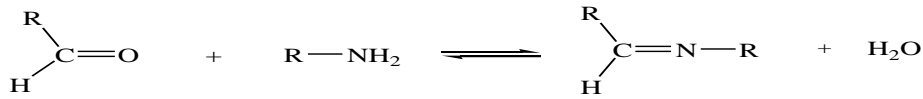


**Şekil 2.2.** H.Schiff tarafından sentezlenen Schiff Bazı metal kompleksi

## 2.2 Schiff Bazları ve Özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



**Şekil 2.3.** Schiff bazlarının oluşumuna ait genel reaksiyon

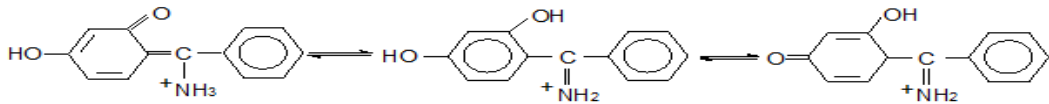
Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidroksilamin, semikarbazit, hidrazin vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir (Pratt ve Kamlet, 1961).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edilmesinde, reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekmektedir.

Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Cotrell, 1959). Ultraviyole ışığının da aldehitlerden schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır (Taylor ve Fletcher, 1961). Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonun da ise aldehitin para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür (Reddeilen, 1910; Pratt ve Kamlet, 1961).

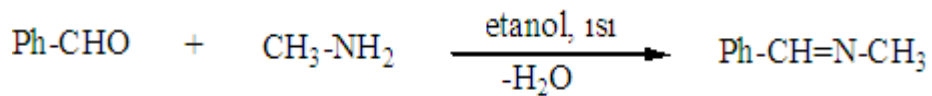
Bunların yanı sıra azometin gurubunun reaktivitesinin indüktif etki ile değiştiğinde belirlenmiştir. Orto- ve para- sübstitüe diaril ketiminler, hidrolize karşı, daha dayanıklıdır. Bunun nedeni ise fenol-imin tautomerizmi olduğu kabul edilmektedir. Alifatik  $\beta$ -diketon mono azometinli türevleri, keto imin, keto enamin ve enol-imin olmak üzere üç tautomeri şeklindedir.



Şekil 2.4. Schiff bazlarının keto imin, keto enamin ve enol-imin tautomerleşmesi

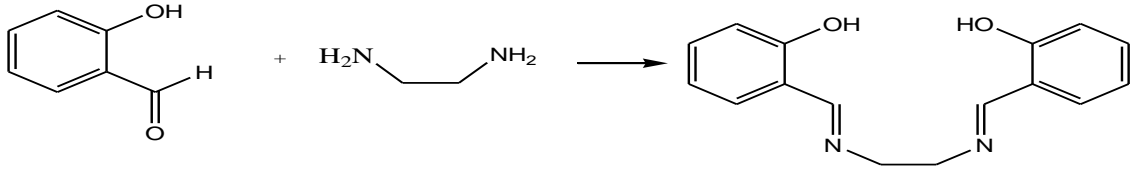
### 2.3 Schiff Bazlarının Sentezleri

Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon reaksiyonlarına girerler. Bunun için amin ve aldehiti veya ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.



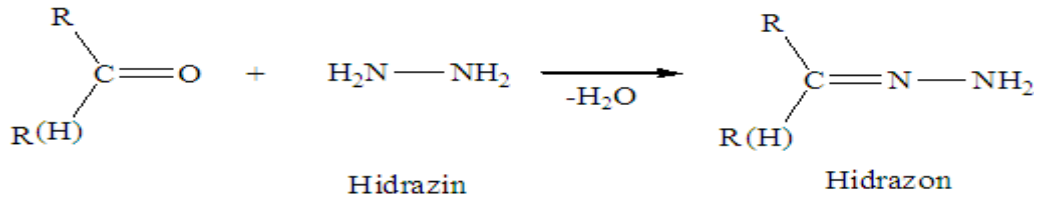
Şekil 2.5. Eliminasyon reaksiyonu ile Schiff bazı eldesi

Şekil 2.5’deki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir.

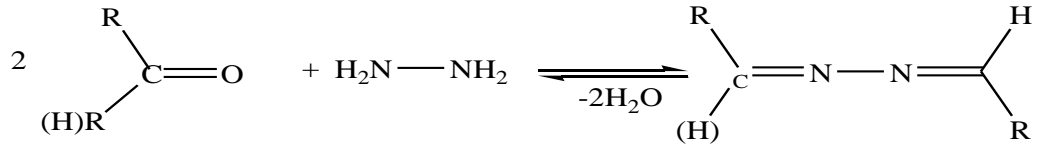


Şekil 2.6. Eliminasyon reaksiyonu ile diimin eldesi

Bir amin türevi olan hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazon ve azinler oluşmaktadır.

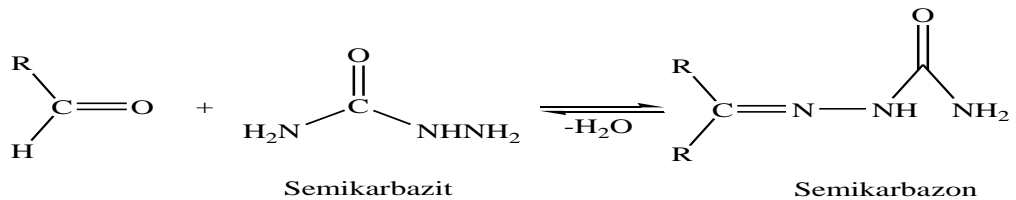


Şekil 2.7. Hidrazon oluşum reaksiyonu



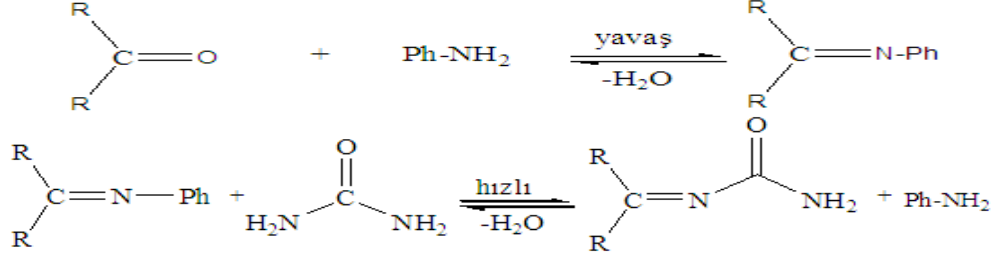
Şekil 2.8. Azin oluşum reaksiyonu

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitler karbonil bileşikleriyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Şekil 2.9. Aldehit ile semikarbazitin reaksiyonundan semikarbazon oluşumu

Keton ve semikarbazitlerin reaksiyonuyla semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma, semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır.



**Şekil 2.10.** Semikarbazonların anilin katalizörlüğünde oluşumu

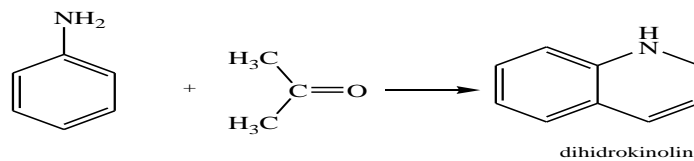
Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun, azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

$\alpha$ -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi H köprüsü bağları nedeniyle kararlı olduğundan dolayı sentezlenebilmektedir (Gerngros ve Olcay, 1963).



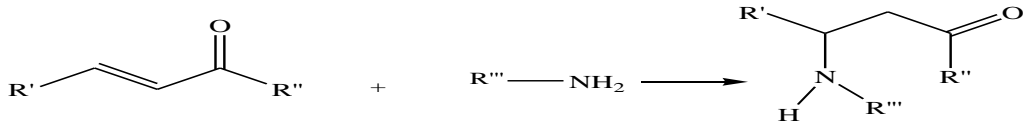
**Şekil 2.11.** Schiff bazının  $\alpha$ -aminoasit ve o-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan eldesi

Küçük molekülü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirir (Öztürk, 1998). Örnek olarak asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi gösterilebilir.



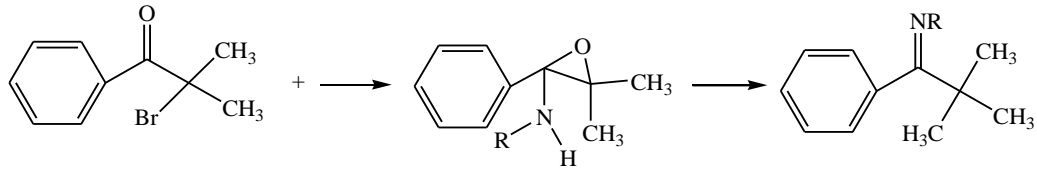
**Şekil 2.12.** Asetonun anilin ile reaksiyonundan dihidrokinolinin oluşumu

$\alpha$  -  $\beta$  doymamış ketonlar ise aminlerle veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu  $\beta$  -aminoketonları verirler.



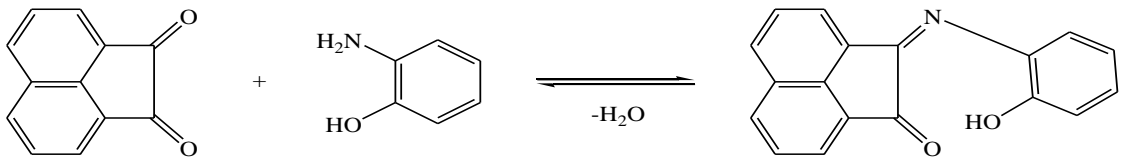
**Şekil 2.13.**  $\beta$  -aminoketonun oluşum reaksiyonu

$\alpha$ -bromoketonlar alkilaminlerle  $\alpha$ -hidroksiimininleri vermek üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon epoksit ara kademesi üzerinden yürümektedir.



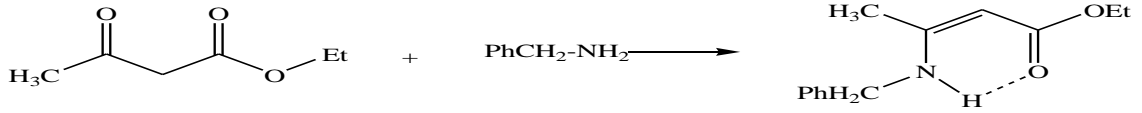
**Şekil 2.14.**  $\alpha$ -bromoketonun alkilaminle reaksiyonu

Bir  $\alpha$ -diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisi içerisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde, karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturmaktadır (Bıçak, 1980).



**Şekil 2.15.** Asenaftakinonun o-aminofenol ile reaksiyonundan Schiff bazı oluşumu

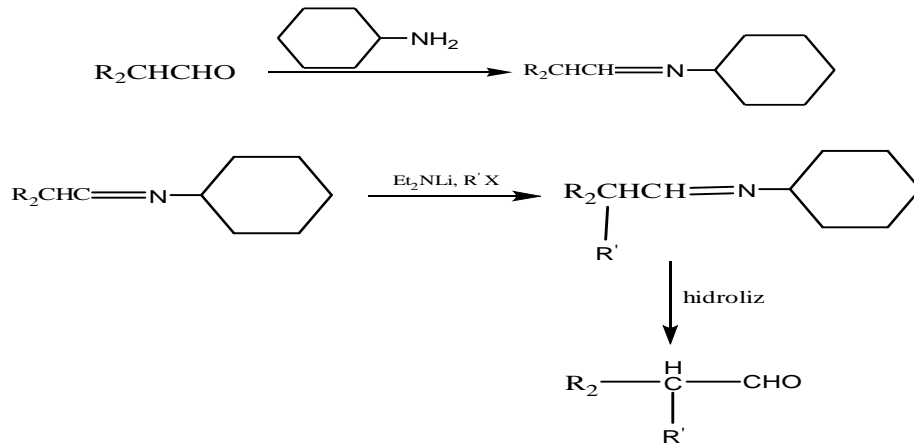
Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitte veya ketonla kondenzasyonundan elde edilmesine rağmen, birkaç durumda tautomerik enolik aminler daha karardır ve sadece birisi tercihli olarak elde edilebilir. Örneğin enolik yapılu aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler (Patai, 1970).



Şekil 2.16. Enolik yapılı aminlerin moleküller arası halkalaşması

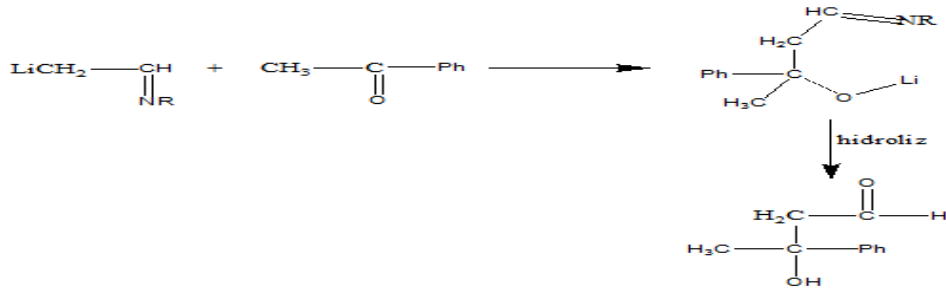
## 2.4 Schiff Bazların Organik ve İnorganik Katılma Reaksiyonları

Aldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu hızlı alkol kondenzasyonu verdiği için doğrudan alkilasyonu mümkün değildir. Aldehitler bir tane  $\alpha$ -hidrojene içerdikleri zaman faz-transfer katalizörü kullanılarak alkillenmeleri mümkündür (Dietl ve Brannack, 1973).



Şekil 2.17. Aldehitlerin faz-transfer katalizörü kullanılarak alkillenmesi

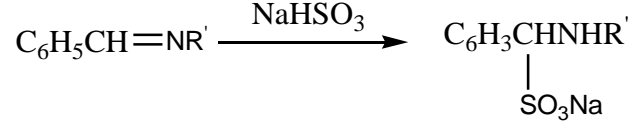
Schiff bazlarını kullanarak aldehitin  $\alpha$ -karbonunun, ketonun karbonil karbonuna saldırması mümkün olabilir.  $\text{LiN}(\text{izo-Pr})_2$  baz olarak davranır.



Şekil 2.18. Schiff bazlarını kullanarak aldehitin  $\alpha$ -karbonunun, ketonun karbonil karbonuna saldırması

### 2.4.1 Sodyum hidrojen sülfat reaksiyonundan

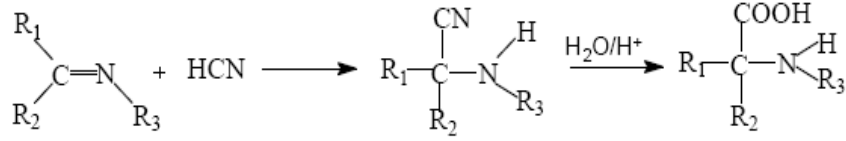
Sodyum bisülfat bir sodyum  $\alpha$ -aminosülfanat vermek için azometan bileşikleri ile reaksiyon verirler.



Şekil 2.19. Sodyum  $\alpha$ -aminosülfanat

### 2.4.2 Hidrojen siyanür reaksiyonundan

Schiff bazları HCN ile reaksiyona girerek nitril türevlerini meydana getirirler ve bunların hidroliziyle  $\alpha$ -amino asitleri oluştururlar.

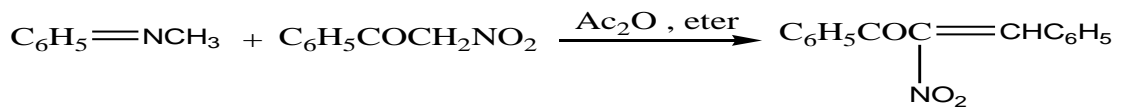


$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{Alkil}, \text{Aril}, \text{OH}, \text{NHAr}$  olabilir.

Şekil 2.20. Schiff bazların HCN ile reaksiyonu

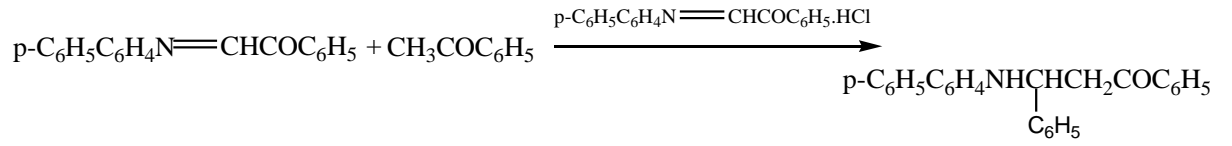
### 2.4.3 Asetofenon reaksiyonundan

N-benzildienmetilamin %48'lik bir içerikte nitro bileşiklerin oluşturulmasında, hazırda bulunan asetik anhidrit ve eterin içerisindeki nitro asetofenon N-benzildienmetilamin ile reaksiyon verir.



Şekil 2.21. Nitro bileşiklerinin oluşumu

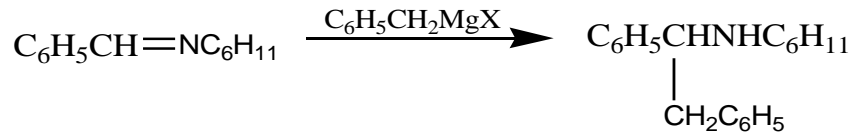
Schiff bazı ile asetofenonu kondense etmek için ondan türemiş amino ketonu ile amino hidrokloritle katalizlenir.



Şekil 2.22. Schiff bazı ile asetofenonun kondenzasyonu

#### 2.4.4 Grignard reaktifi reaksiyonundan

Bush'un, Moffet'in ve Campall'ın klasik çalışmalarını temel alarak, çeşitli ikincil aminler Grignard reaktifleri kullanılmasıyla hazırlanır. Schiff baz çözeltisine aşırı Grignard reaktifi ilave edilir ve oluşan kompleksin bozunmaması için buz ve hidroklorik asit katılır. Bu reaksiyonda ara ürünler tanımlanamamıştır.



Şekil 2.23. Grignard reaktifini kullanılarak Schiff bazlardan ikincil aminlerin elde edilmesi

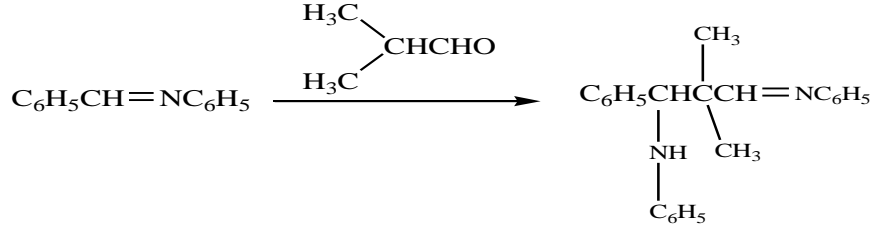
#### 2.4.5 Aromatik aldehit reaksiyonundan

Schiff baz, tam alkol veya alkol-toluen içerisinde bulunan aromatik aldehitlerle karıştırıldığında, schiff bazın aldehit bileşiği değişir. Aromatik aldehitin Schiff baza kolayca değişmesi şu sırayla olur;



Şekil 2.24. Aromatik aldehidin Schiff baza değişim sırası

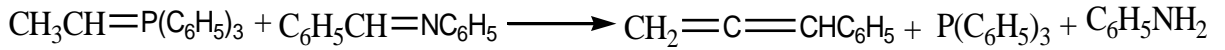
2-metilpropanal kullanılırsa, benzilidianilin ile aldehit reaksiyona girerse kayma ürünü olarak 3-fenil-3-anilio-2,2-dimetilpropilidenanilin meydana gelir (Gerngros ve Olcay, 1963).



**Şekil 2.25.** 3-fenil-3-anilio-2,2-dimetilpropilidenanilin oluşumu

#### 2.4.6 Fosforan reaksiyonundan

Etilentrifosfaranın Schiff bazla reaksiyonu %62 miktarındaki fenilalen’de oluşmaktadır. Reaksiyonu aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir;



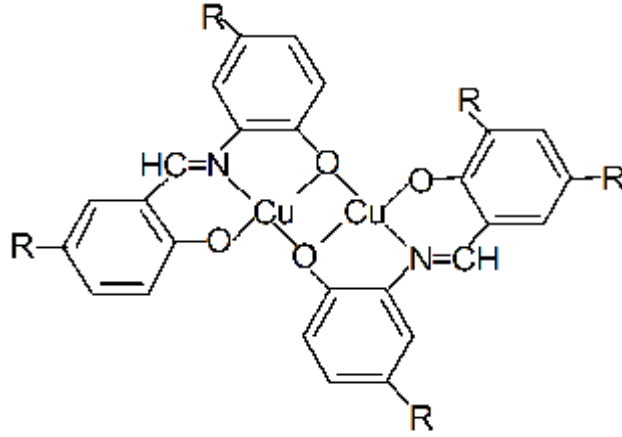
**Şekil 2.26.** Etilentrifosfaranın Schiff bazla reaksiyonu

#### 2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff Bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff Bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup da genelde bir hidroksil grubu olmalıdır. Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff Bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir.

Kompleks bileşiklerin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff Bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “şelat“ denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Aromatik aminlerin Schiff Bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı

olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde, polimerler için anti-statik madde olarak (Allan ve McCloy, 1992) ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Jack-Bean'in yaptığı çalışmada üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde eser miktarda Schiff Bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmanga vd., 1992).



**Şekil 2.27.** Schiff Bazı bakır kompleksinin bi nükleer hali

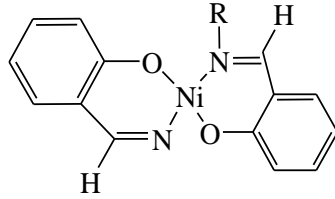
Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff Bazları incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür.

Schiff Bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından dolayı boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff Bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması incelenmektedir (Scovill vd., 1982). Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir (Wasiak ve Urbaniak, 1997).

## 2.6 Komplekslerin Manyetik Özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici olmasına, yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur.

Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin: fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları oluşmaktadır. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan vd., 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünürler.



Şekil 2.28. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları karedüzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki süstitüentlerin karakterlerine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susseptibilite ölçümüdür.  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  ve  $Pt^{2+}$  iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler. Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer  $dsp^2$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse, böyle bir kompleks kare düzlem ve diyamanyetik olacaktır. İyonlar  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde tetrahedral ve paramanyetik bir kompleks oluşur (Demirhan vd., 1997).

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektrona sahiptir ve  $sp^3$  hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diyamanyetik kompleksler oluşturur (Mokhles, 2001).

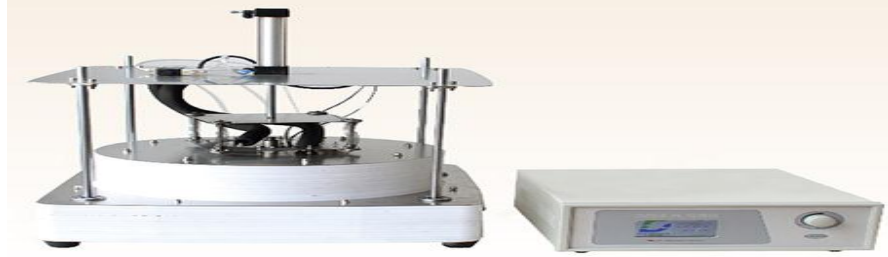
Bütün maddeler manyetik özelliğe sahiptir. Yani manyetik alan maddelere bazı yönlerden etki eder. Maddelerin manyetize olabilme kapasitesi veya bir maddeye manyetik alan tarafından etki eden kuvvetin ölçüsü manyetik duyarlılık ile verilir. Manyetik alan tarafından zayıfça itilen maddelere diamanyetik madde adı verilir. Diamanyetik maddelerin elektronları eşleşmiş ve manyetik duyarlılıkları negatif değerlidir. Bazı maddeler ise manyetik alan tarafından çekilir bu maddelere paramanyetik maddeler denir. Paramanyetizim eşleşmemiş özelliğin bir ölçüsüdür. Tek elektron sayısı artıkça paramanyetik özelliği artar. Manyetik değerlilikleri pozitif değerlidir.

Koordinasyon bileşikleri genelde iki tür manyetik özellik gösterir, bunlar paramanyetizma ve diamanyetizmadır. Paramanyetizma eşleşmemiş elektronlar sonucu oluşur. Paramanyetizmaya, hem eşleşmemiş elektron spinlerinin hemde orbital hareketlerinin katkıları vardır. Paramanyetik madde, manyetik alanda farklı enerjili orbitallerdeki eşleşmemiş elektronların manyetik alanın etkisiyle tek enerjili bir orbitalde toplanmasıyla manyetik alanın içine çekilir. Aynı işlem diamanyetik madde ile tekrarlandığında madde manyetik alanın dışına itilir. Paramanyetik momentin sürekli var olmasına karşılık, diamanyetik moment, manyetik alan uygulandığında ortaya çıkar (Gündüz, 1993).

Geçiş metal komplekslerinin magnetik süseptibilitelerinin tespitinde, çok çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlardan bazıları Gouy metodu, Faraday metodu ve NMR'dır. Son iki teknik mikro tekniklerdir ve 50mg'dan daha az maddeler için çalışılmaktadır. Son yıllarda D.F.Evans tarafından geliştirilmiş yeni tip magnetik süseptibilite terazisi kullanılmaktadır. Bu terazi ayrı bir magnet veya güç kaynağı gerektirmemekte ve kolayca taşınabilmektedir. Bu teraziden dijital değerler okunur, katıların yanı sıra sıvı ve çözeltiler için de kullanılır.

Gouy metodunda örnek bir terazi vasıtasıyla manyetik iki kutup arasına asılır ve terazi örneğin kütlesinde olan değişimi ölçer. Çünkü, örnek manyetik alan tarafından çekilir ya da itilir. Çekim paramanyetik alandan kaynaklanır, diamanyetik örnekler ise itilir. Bu yöntem, bir maddenin havadaki ve manyetik alandaki ağırlıklarının farklı olması esasına dayanır. Bu nedenle magnetik süseptibilitesi ölçülecek madde iyice toz edilip N tüpüne sıkıştırılarak doldurulur. Tüp önce boş tartılır ve manyetik alan uygulandıktan sonra

tartım alınır. Numunenin alan içindeki ve alan dışındaki ağırlıkları bulunur (Gündüz, 1993).



**Fotoğraf 2.1.** Gouy Terazisi

Evans terazisinde de gouy metoduna benzer bir alet söz konusudur. Burada örnekler üzerine manyetik alanın uyguladığı kuvveti ölçmek yerine asılmış bir magnet üzerine örneğin uyguladığı eşit ve zıt kuvvet ölçülür. Evans terazisi, akımdaki değişimi ölçer. Terazi içinde asılmış bir magnetin manyetik alanının örnek tarafından etkilenmesinden sonra manyetik alanını eski haline getirmek için gereken değişimi ölçer. Evans terazisi için kütle manyetik süseptibilitesi eşitlik 2.1’de  $X_g$ , eşitlik 2.2’de molar duyarlılık ve eşitlik 2.3’de manyetik moment verilmiştir.

$$X_g = \frac{C.L.(R-R_0)}{m.10^9} \quad (2.1)$$

$X_g$ =gram süseptibilite, (gram duyarlılık  $\text{cm}^3/\text{g}$ )

L=numunenin uzunluğu (cm)

R=tüp numune ile doldurulduğunda okunan değer ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$ )

$R_0$ =boş tüp için okunan değer ( $\text{erg.cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$ )

m=numunenin kütlesi (g)

C=terazinin kalibrasyon sabiti (1,09)

$$X_m = X_g.M_a \quad (2.2)$$

$M_a$ =numunenin molekül ağırlığı (g/mol)

$X_m$ =molar duyarlılık ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$$\mu = 2,8228 \cdot \sqrt{X_m \cdot T} \quad (2.3)$$

$\mu$ =manyetik moment (BM)

T=mutlak sıcaklık ( $^{\circ}$ K)

### **Hesaplama**

$C_{42}H_{42}N_6Ni(NO_3)_2$  kompleksi için deney verileri;

L=1,3 cm

$m = (m_{\text{dolu}} - m_{\text{boş}}) = 0,5598 - 0,6067 = 0,0488$  g

$m_a = 813,54$  g/mol

R=85

$R_0 = -33$

T=298,15  $^{\circ}$ K

$$X_g = \frac{C \cdot L \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^9}$$

$$X_g = \frac{1,09 \cdot 1,3 \cdot (85 - (-33))}{(0,5598 - 0,5235) \cdot 10^9}$$

$$X_g = 4,60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$X_m = X_g \cdot M_a$$

$$= 4,6062 \cdot 10^{-6} \cdot 813,54$$

$$= 3,74 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\mu = 2,8228 \cdot \sqrt{X_m \cdot T}$$

$$\mu = 2,8228 \cdot \sqrt{0,00374 \cdot 298,15}$$

$$\mu = 2,99 \text{ BM}$$

Tüm kompleksler için magnetik süsseptibilite sonuçları ve yorumları Bölüm IV (BULGULAR ve TARTIŞMA)'te Çizelge 4.3'te verilmiştir.

## 2.7 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

### 2.7.1 Infrared spektroskopisi (Kırmızı ötesi spektroskopisi)

Kırmızı ötesi ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalga arasında bulunur ve dalga boyu  $12500-400\text{ cm}^{-1}$  bölgesine yakın kırmızı ötesi,  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kırmızı ötesi ve  $400-20\text{ cm}^{-1}$  bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Kırmızı ötesi spektrumları bize iki türlü bilgi vermektedir ve çoğunlukla bu bilgiler kalitatiftir. Bunlardan birincisi organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların tespit edilmesini sağlar. İkinci olarak iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı hakkında bilgi verir. Yani bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir (Durmuş, 2001; Erdik, 1993).

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarda yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar.



**Fotoğraf 2.2.** İnfrared Spektrofotometresi

Sonuç olarak, organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandları vardır. Belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bandları ise tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet) aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. 2200-3700  $\text{cm}^{-1}$  X-H bağları bölgesi, 2300-1900  $\text{cm}^{-1}$  ikili bağlar bölgesi, 1570-700  $\text{cm}^{-1}$  tekli bağlar bölgesi(parmak izi)dir. Bu gruplar hangi bölgede olursa olsun, kırmızı ötesi spektrumda bu bandlar görülür. Tabii bandların yerini saptarken soğurma frekanslarını etkileyen etkenleri, örneğin hidrojen bağı, alifatik veya aromatik bileşikler vb daima göz önüne almak gerekir (Durmuş, 2001; Erdik, 1993).

Schiff bazlarının infrared (IR) spektrumlarında görülen başlıca karakteristik pikler C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan OH frekansındaki kaymalar, göz önüne alınması gereken özelliklerdir (Atakol, 1986; Durmuş, 2001).

Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri genellikle 1610-1640  $\text{cm}^{-1}$  görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik gözlenir. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise 1600-1627  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan 10-25  $\text{cm}^{-1}$ 'de dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağı elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait olan titreşim piki olduğu sanılmaktadır (Durmuş, 2001). Genellikle 3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun hidrojen bağı vermeye yatkın olmasından dolayı 2700  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülür. Ayrıca Schiff

bazlarına metal bağlanması durumunda ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kriterdir (Patai, 1970).

### 2.7.2 Termal Özellikler

Bir maddenin veya o maddenin türevlerinin belirli bir sıcaklık altında fiziksel özelliklerinde (ağırlık, enerji, manyetik özellik vs.) meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Son yıllarda bu yöntemler endüstride, eczacılıkta, inorganik, organik, plastik, metalik, polimerik, seramik, cam minarel analizleri, silikat, kil, ferrit, alaşım, ilaç gibi çeşitli inorganik maddelerin ve değişik katalizörlerin analizleri ve yapı saptaması, ısı özelliklerinin belirlenmesi, organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma sıcaklıklarının saptanmasında, kalite kontrol araştırmalarında kullanılır (Toğrul, 1995).

Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimini (TGA), referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkına (DTA) aynı anda ölçmektedir. TGA/DTA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon, korozyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir.

TGA ile kimyasal ve doğal lif esaslı tekstil malzemelerinin (lif, iplik, kumaş) ısıya ve alev dayanıklılığı kalite kontrol amacı ile test edilebilmektedir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukta tayin eder. Ayrıca kristallenme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir.

Isı etkisi, numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi Termogravimetri'nin ve Diferansiyel Termal Analiz'in temelini oluşturur. TG numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğrayamadığına ve bu kaybın miktarına gösterirken, DTA ve DSC reaksiyonun endotermik mi ve ekzotermik mi olduğunu, aktarılan ısı miktarlarının ölçülmesine imkan verir (Koç, 2006).

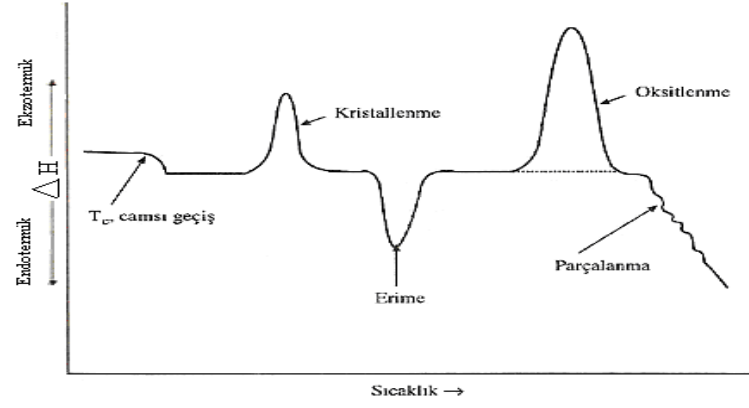
### 2.7.2.1 Termogravimetri (TG)

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe “termogram” veya “termal bozunma eğrisi” denir (Yıldız vd., 1993). Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez (Gündüz, 2002).

### 2.7.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA’da numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi, eş zamanlı ve aynı şartlarda olmak üzere bir fırında ısıtılır. Bu sırada fırın sıcaklığının mümkün olduğu kadar lineer artması sağlanır. Numune ve referans maddesinin içinde birer termal çift bulunur. Termal çiftler birbirine bağlanırken numune ve referans maddeleri arasındaki potansiyel farkını ve dolayısıyla sıcaklık farkını ölçecek şekilde birbirlerine ters bağlanırlar (Gündüz, 2002).

Numunenin sıcaklığıyla ( $T_n$ ), referansın sıcaklığı ( $T_s$ ) arasındaki  $\Delta T$  farkı, devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece Şekil 2.29’daki gibi bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogramda, bir polimer bozunma sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlangıçta bir sıcaklık  $\Delta T$  düşmesi görülmektedir. Bu sıcaklık düşmesi birçok polimerde görülen camsı geçişten ileri gelir. Camsı geçiş sıcaklığından hemen önce cam gibi amorf ve sert olan polimer, bu sıcaklıkta lastik gibi esnek hale gelir. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_c$ ) ile gösterilir. Esnekliği meydana getiren özellik yumak halinde olan polimer moleküllerinin birbiriyle uyumlu halde uzayıp kısılmasıdır (Yıldız vd., 1993).

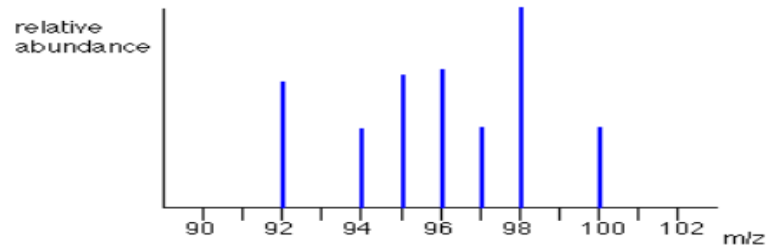


**Şekil 2.29.** Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterilmesi

### 2.7.3 Kütle spektroskopisi

Kütle spektrometrisi yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu denir.

Bir maddenin kütle spektrumunun elde edilebilmesi için bunun önce gaz fazına geçirilmesi ve daha sonra iyonlaştırılması gerekir. Örnek önce kütle spektrometresinin vakum altında tutulan giriş kısmına gönderilir ve madde gaz fazında değilse, ısıtılarak gaz fazına geçmesi sağlanır. Gaz haline getirilmiş maddenin molekülleri ince bir delikten difüzyon ile iyonlaşma bölgesine sızarlar.



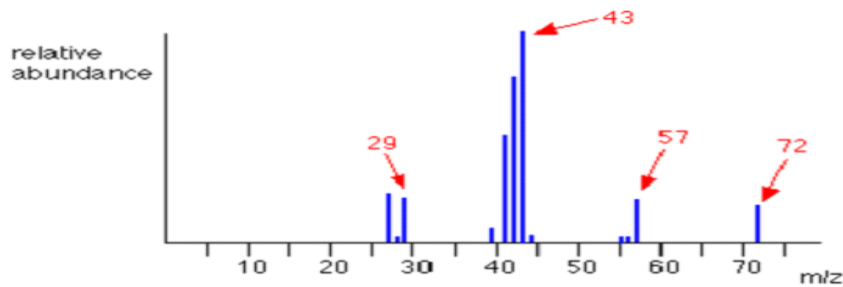
**Şekil 2.30.** Kütle spektrumu grafiği

Örneğin türüne göre çeşitli iyonlaştırma yöntemleri uygulanır. En çok uygulanan iyonlaştırma yönteminde örnek, ısıtılmış bir flamandan yayılan ve elektrik alanından geçirilerek hızlandırılan 50-80 eV'luk bir enerjiye sahip elektron demetiyle bombardımanla iyonlaştırılır.

Kütle spektrometresinde iyonlaştırma bölgesinde elde edilen iyonlar, elektrikle yüklü plakalara doğru çekilerek hızlandırılır, kütle ayırıcısına gönderilir. Kütle ayırıcıları, manyetik, uçuş zamanlı, dört kutuplu ve iyon siklotron rezonanslı olmak üzere dört türdür. En çok kullanılan kütle ayırıcısı, manyetik ayırıcıdır. Kütle spektrometresinde kütle ayırıcısından geçen iyonlar dedektör tarafından algılanır.

Kütle spektrometresinde iyonları algılamak üzere kullanılan dedektörlerin en basiti, Faraday kabıdır. Bu dedektörde bir iletken kap, spektrometrenin öteki kısımlarına göre negatif bir potansiyelde tutulur ve böylece bu kaba doğru çekilen pozitif yüklü iyonlar elektrik akımı oluştururlar. Kütle spektrometresinde hem pozitif hem de negatif iyonlar incelenebilir, ancak pozitif iyonların incelenmesi daha yaygın bir uygulamadır. Kütle spektrometresinde, belli koşullarda elde edilen ve parçalanma ürünlerini içeren kütle spektrumu aynı koşullarda elde edilmiş spektrumlarla karşılaştırılarak molekülün nitel analizi yapılır (Skoog vd., 1998).

Kütle spektrumunda ölçülen en şiddetli pik, temel pik adını alır ve bu parçalanma ürünleri içinde en kararlı iyonla aittir. Öteki piklerin bağıl şiddetleri bu pike göre hesaplanır. Kütle spektrometresinde gözlenen piklerin yüksekliği örnekte bulunan maddenin derişimi ile doğru orantılı olduğundan bu yöntem, nicel analiz amacıyla da kullanılır. Bu yöntemle nicel analiz,  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  g gibi çok az örnek miktarı ile ve büyük bir duyarlılıkla yapılır. Kütle spektrometresi ile, alkaloidler, terpenler, steroidler, ilaçlar, petrol ürünlerinin nitel ve nicel analizi yapılabilir. Yöntem, adli tıpta ve uyuşturucu madde analizinde sık kullanılır. Gaz haline getirilmesi zor olan veya ısıtılınca bozunmaya uğrayan bileşiklerin kütle spektrometrik analizi için uygulanacak bir yöntem, bu bileşikleri belli moleküllerle tepkimeye sokarak uçucu özelliği olan ürünlere dönüştürmektir. (Skoog vd., 1998).



Şekil 2.31. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>'ün kütle spektrumu grafiği

#### 2.7.4 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR yönteminin temeli çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Bu yöntemde ışın enerjisi elektronlar tarafından değil çekirdek tarafından absorplanmaktadır. Atomda bulunan çekirdek kendi eksenini etrafında bir dönme hareketi yapar. Çekirdek pozitif yüklü olduğu için çekirdeğin sahip olduğu yükte bu dairesel yörüngede hareket eder. Bu yörüngesel hareket elektrik akımı oluşturur. Her elektrik akımı çevresinde manyetik bir alan oluşturur. Çekirdek kendi eksenini etrafında döndüğü için açısal momentuma da sahiptir.

NMR spektrofotometresi; kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı ve kaydedici olmak üzere dört ana bölümden oluşmaktadır.

Örnek (proton içeren herhangi bir bileşik) homojen alan içerisine koyulur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Manyetik alanda proton farklı enerji seviyelerine dağılır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafında sinyal olarak kaydedilir.

Bir NMR spekturumu; NMR spektrumunda kaç çeşit proton olduğunu, sinyal gruplarının yerleri protonun türünü (aromatik, alifatik, olefinik), sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliği, sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesler ve sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu, protonların sayıları hakkında bizlere bilgi verir (Brown, 1998).

Schiff bazlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken birkaç önemli pik vardır. İmin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Ayrıca Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleri de oldukça önemlidir. İmin grubunun azot atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşse bile azometin protonuna ait pikin yeri neredeyse hiç değişmemekte veya büyük kimyasal kayma

değerine doğru biraz oynamaktadır. Koordinasyon oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve -OH grubuna ait hidrojen atomu ortamdaki ayrılmış ise oluşan kompleksin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pike rastlanmayacaktır. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile kompleks spektrumu karşılaştırılırken, -OH, -SH gibi donör grupların piklerinin kaybolması kompleks oluşumunu kanıtlayan bir durumdur (Balcı, 2004).

### **2.7.5 Ultraviyole (morötesi) /görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi**

Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya absorpsiyon denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem moleküler absorpsiyonu veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (ABS) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumalarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun  $n \rightarrow \sigma^*$  elektron geçişine ait bant olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapılabilmektedir.

UV/GB bölgesindeki geçişler organik moleküllerde ;  $\pi$ ,  $\sigma$  ve n orbitalleri arasındaki geçişler, koordinasyon komplekslerinde d ve f orbitalleri arasındaki geçişler, hem

organik moleküller hemde komplekslerde; yük aktarım geçişleri olmaktadır (Karapınar, 2004).

#### **2.7.5.1 $\pi$ , $\sigma$ ve n orbitalleri arasındaki geçişler**

Organik bileşiklerde 185 nm'den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır; bağ elektronları ( $\pi$  ve  $\sigma$  bağ orbitellerindeki elektronlar).

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşı bağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır:  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### **2.7.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri**

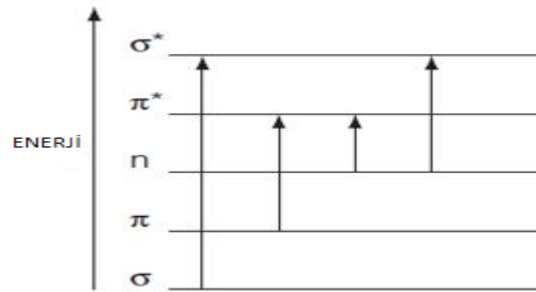
Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır (Erdik vd., 2001).

#### **2.7.5.3 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri**

Bir molekülde  $\sigma$  bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  gösterebilen metan ( $\text{CH}_4$ )'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan dolayı, bunun uyarılması daha az enerji ister (Khan vd., 1990).

#### 2.7.5.4 $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de  $\pi$  orbitalini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin molar absorptiveleri çoğu kez düşük olup, genellikle  $10-100 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  aralığında yer alırlar; buna karşılık  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasında rastlar (Uçan ve Mercimek, 2005).



Şekil 2.32. UV spektroskopisinde elektron geçişleri

#### 2.7.5.5 d ve f elektronları içeren kompleksler

Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya GB de absorpsiyon gösterirler, geçiş metallerinin spektral özellikleri 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. İlk iki geçiş metalleri serisindeki 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile birinde görünür ışığı absorplama eğilimindedirler. Örneğin, su ile kompleks yapan bakır (II) iyonu soluk mavi rengine karşılık, amonyak ile kompleks yapan bakır(II) iyonu koyu mavi renktedir.

Geçiş metal iyonlarının renklerini ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan daha basit olanı “ kristal alan kuramı” olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitalleri arasındaki geçişler, GB de absorpsiyon verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklerde oluşlarını açıklamaktadır (Gök ve Bekaroğlu, 1981).

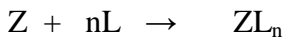
### 2.7.5.6 Yük aktarım geçişleri

Analitik amaçlar doğrultusunda yük-aktarım absorpsiyonu gösteren türler özel bir öneme sahiptir. Çünkü bunların molar absorptiviteyi çok yüksektir. Bir inorganik kompleks, yük-aktarım absorpsiyonu gösterir. Bir kompleksin yük aktarım absorpsiyonu olabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron verici diğerinin ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda ışın absorpsiyonu elektron vericiden elektrton alıcının orbitaline geçişine ilşkindir (Karapınar, 2004).

### 2.8 Kompleks Bileşiklerde Metal/Ligand Oranının Job's Yöntemi İle Tayini (Mol Oranı Yöntemi)

Koordinasyon kimyası çoğunlukla çözeltilerde oluşan kompleksleşme reaksiyonlarına dayanır. Örneğin sulu ortamda  $Ni^{2+}$  ve  $NH_3$ 'ün etkileşmesinden  $(Ni(NH_3)_3(H_2O)_5)^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$  ve  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  bileşimli kompleksler oluşur. Ancak, bu iyonlardan sadece  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  elde edilmiştir. Spektroskopik ve potansiyometrik incelemelere göre çözeltilerde diğer kompleks iyonların varlığı şüphelidir. Moleküler arası etkileşmeler zayıf olduğu için oluşan kompleksler her zaman izole edilemez. Geçiş metal iyonları ile ligandlar arasında bağ oluşumu oldukça ekzotermiktir. Buna rağmen, çözeltilerde oluşan bu ürünlerin hepsini çözeltilerden kristallendirmek her zaman mümkün değildir. Onların bileşimi diğer tekniklerle ayrıca tayin edilmelidir.

M ve L'den meydana gelen bir bileşik için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunursa L/M oranı yani kompleksin bileşimi "Sürekli Değişme Yöntemi" veya "Job's Yöntemi" ile belirlenebilir. Yöntem;

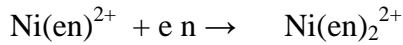
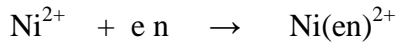


denge denklemindeki  $n$ 'in tayini ile ilgilidir.

Bu deneyde Z;  $Ni^{2+}$ , L ise etilendiamin (en) ligandıdır. Hem  $Ni^{2+}$  hem  $[Ni(en)_n]^{2+}$  kompleks ürün spektrumunun görünür bölgesinde absorpsiyona sahiptir ancak spektrumları farklıdır.

Deneyde değişik miktarda  $Ni^{2+}$  ve en içeren bir seri çözeltilerin verilen bir dalga boyunda absorpsiyon şiddeti ölçülür. Bu absorpsiyon çözeltideki  $[Ni(en)_n]^{2+}$ 'nin derişimi ile ilgilidir. Çözeltiler,  $Ni^{2+}$  ve en derişiminin toplamı bütün çözeltilerde aynı olacak şekilde hazırlanır. Yukarıdaki denge reaksiyonu için denge sabiti çok büyük olduğu zaman denge sağa doğru kayar.  $[Ni(en)_n]^{2+}$ 'in absorpsiyon şiddeti çözeltideki en derişimi  $Ni^{2+}$ 'nin  $n$  katı kadar büyük olduğu zaman en büyük olacaktır. Çözeltide yeterli derişimde  $ZL_n$  kompleksi varsa doğru absorbans değerleri elde edilebilir. Bu yüzden  $[Ni(en)_n]^{2+}$  için maksimum absorpsiyon ölçülen bir çözeltide en/ $Ni^{2+}$  oranının bilinmesiyle  $[Ni(en)_2]^{2+}$ 'nin bileşimini ve  $n$  değeri tayin edilebilir.

$Ni^{2+}$  en sisteminde  $[Ni(en)]^{2+}$ ,  $[Ni(en)_2]^{2+}$ ,  $[Ni(en)_3]^{2+}$ ,  $[Ni(en)_4]^{2+}$  gibi kompleks iyonlar da bulunabilir. Bu deneyin amacı; çözeltide bu türlerden hangisinin gerçekten bulunduğunu tayin etmektir. Çözeltide oluşabilecek dengeler aşağıdaki gibidir:



Denge sabiti değerleri çözeltide başlıca hangi türlerin olacağını tayin eder. Böylece eğer  $K_2$ ,  $K_1$  den çok büyük ise çözeltide hiç  $[Ni(en)]^{2+}$  bulunmayacak ve Job's metodu ile  $[Ni(en)]^{2+}$  nin varlığı belirtilemez.  $[Ni(en)_2]^{2+}$  iyonu belirlenecektir. Benzer şekilde  $K_3$ 'ün  $K_1$  ve  $K_2$  ye göre bağlı büyüklüğü hangi türlerin çözeltide karakterize edileceğini belirler. Job's metodunun sınırlamalarından biri  $Z$  ve  $L$  den oluşan bir çözeltide yukarıdaki denge eşitliğindeki gibi tek bir dengenin olmasıdır.  $Ni^{2+}$  ve en etkileşiminin potansiyometrik çalışmalarından  $K_1$ ,  $K_2$  ve  $K_3$  değerleri bulunmuş ve onlar gerçekte oldukça büyük faktörlerle ayrılır. Job's metodu böyle bir sistemde kompleks bileşiminin tayinine izin verse de birbirini izleyen  $K$  değerlerinin bilinmediği sistemlerde, yanlış ve hatalı sonuçlar elde edilebilir. Bunun için bu metod nispeten basit sistemlere uygulamakla sınırlandırılmıştır. Bu deneyin amacı; yukarıdaki denge eşitliğinde verilen  $ZL_n$  kompleksindeki  $n$  değerini;  $Z$  ve  $L$  nin değişik miktarlarını içeren,  $Z$  ile  $L$  nin aynı toplam konsantrasyondaki bir seri çözeltilerinin spektrofotometrik absorpsiyonundan tayin etmektir. Her çözeltilerin verilen dalga boyundaki absorbansı, çözeltideki  $L$  nin mol

kesri,  $X$ 'e karşı grafiğe geçirilirse  $ZL_n$  in bileşimine karşı gelen mol kesrinde maksimum bir absorbans görülür. Böylece  $n$  tayin edilir (Gündüz, 1993).

## 2.9 Mikrodalga Isıtma Sisteminin Özellikleri

Mikrodalga ısıtma sistemi reaksiyonlara enerji sağlama açısından geleneksel ısıtma sistemine alternatif bir yöntem olarak tasarlanmıştır. Mikrodalga ısıtma sistemi katı ya da sıvı bazı bileşiklerin ısıyı elektromanyetik enerjiye dönüştürme özelliklerini kullanmaktadır.

Geleneksel ısıtma sisteminin aksine mikrodalga ısıtma sistemi moleküllerin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Polaritesi düşük ve yüksek mertebenden kristalimsi maddeler mikrodalga ışınını daha az absorblarken, dielektrik sabiti yüksek bileşiklerin mikrodalga ışınını absorblama eğilimi yüksektir. Mikrodalga ışının kullanımı absorpsiyon ve enerji iletimi ile geleneksel ısıtma sisteminden farklı olduğundan kimyada yeni konseptler oluşturmuştur. Ayrıca mikrodalğanın başka bir üstünlüğü ise örnek şekli ve ebatlarının da farklı bir etkiye sahip olmasıdır ve bu etki bazı reaksiyonların üzerinde merite artırıcı etkiye sahiptir.

Elektromanyetik ısıtma sisteminin iki önemli parametresi girişim derinliği ve örneğin şeklidir. Girişim derinliği materyalin dielektrik özelliklerine ve elektromanyetik radyasyonun dalga boyuna bağlıdır. Mikrodalga bölgesindeki dalga boyu yüksek sıcaklığa ihtiyaç duymadan eş zamanlı olarak maddenin ısıtılmasına olanak sağlar ve ısıtma sistemi sadece maddenin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Bu tip ısıtma sistemi mikrodalga ve RF bölgesinde sadece elektromanyetik ısıtma sistemiyle gerçekleştirilir. Diğer elektromanyetik ışınım şekilleri çok küçük girişim derinliğine sahip olmaktadır ve infrared bölgesinde olduğu gibi termal iletkenlik sınırlayıcı faktördür.

Küresel maddelerin merkezlerinde bir elektromanyetik alan toplanır. Daha kompleks numuneler için, oluşturulan maddelerde diğerlerine kıyasla elektromanyetik alanın dağılımı daha kompleks olabilir. Yüzey alanı daha büyük olan silindirik şişeler de mikrodalga uygulamaları için en uygun materyallerdir.

Siklokatalıma reaksiyonları yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri gibi sert reaksiyon şartları gerektirmektedir. Bu şartlar hassas reaktifler ya da reaksiyonlar için uygun değildir. Bütün bu problemlere klasik yöntemin aksine mikrodalga ile hızlı ısıtma sistemi uygun bir çözüm olmuştur. Mikrodalga destekli siklokatalıma reaksiyonları büyük başarıyla gerçekleştirilmiştir (Tietze ve Kettschau, 1998). Ek olarak bu yöntem hem uygun mikrodalga ekipmanları ve cam malzemeler hem de yeni deneysel bakış açısı gerektirir.

### **2.9.1 Mikrodalga ile gerçekleştirilen sentez yöntemleri**

Mikrodalga yöntemi uzun reaksiyon sürelerine sahip ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyan reaksiyonların hızlanmasını, ürünün daha az bozunmasını ve daha iyi verim istediğimiz termal reaksiyonlarda ve denge reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Ancak bu yöntemin kullanımını sınırlandıran bazı durumlar mevcuttur. Örneğin bu yöntemde çözücülerin kaynama noktalarına çok hızlı bir şekilde ulaşıldığı için bazen patlamalar meydana gelmektedir. Bu sorunu çözebilmek için reaksiyonlar genellikle teflondan yapılan, mikrodalga geçirgen, 250°C ısıya ve 80 psi basınca dayanıklı reaksiyon kaplarında gerçekleştirilmektedir ve küçük miktarlardaki maddeler ile çalışma olanağı sağlamaktadır. Bunlar mikrodalga verimini düşüren çok ciddi sınırlamalardır. Sonuçların tekrarlığının olmaması ve sıcaklık kontrolü diğer önemli sınırlamalardır.

Pelle Lidström adlı bilim adamının 1994-2000 yılları arasındaki literatürleri tarayarak yaptığı araştırma sonuçlarına göre geleneksel ısıtma yöntemlerinin kullanıldığı reaksiyonları mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirmek mümkün olmaktadır (Lidström vd., 2001). Numunelerin hazırlanış şekillerine göre mikrodalga yöntemi ile çalışabilecek birkaç ortam önerilmiştir.

Çözücü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilecek ise çözelti fazında yada polimer destekli katı fazda gerçekleştirilebilmektedir. Çözücü kullanılmayan reaksiyonlar gerçekleştirilecek ise üç çeşit reaksiyon ortamı hazırlanabilmektedir; mikrodalgayı soğuran inorganik katı destekler üzerinde adsorblanmış reaksiyon karışımları, faz transfer katalizlenmesi (PTC) ile gerçekleşen reaksiyonlar ve temiz saf reaktantlar arasındaki reaksiyonlar olmaktadır (Danks, 1999).

### **2.9.2 Mikrodalga ısıtma yöntemi ve geleneksel ısıtma yönteminin kıyaslanması**

Genelde bir çok organik reaksiyon geleneksel ısıtma yöntemleri ile ısıtılmaktadır. Bu yöntem reaksiyon kabının ısıtılmasını da içerdiği için enerjiyi sisteme transfer etmede yavaş ve yetersiz bir yöntemdir. Numunenin merkezinde istenilen sıcaklığa ulaşmak çok zaman almaktadır. Bu da numune içerisinde ısı farklılıklarının oluşmasına yol açar ve özellikle kap yüzeyinde substratın ve reaktifin bozunmasına yol açabilmektedir.

Mikrodalga ısıtmasını gerçekleştirebilmek için ise, ilk şart reaksiyon karışımındaki bileşenlerden birinin mikrodalgayı absorblamasıdır. İkinci olarak, reaksiyonun gerçekleştiği kap mikrodalga geçirgen maddelerden yapılmalıdır; örn. borosilikat camı, kuvarz yada teflon gibi. Bu şekilde mikrodalgalar kap duvarlarından geçer ve sadece ısıtılacak madde ile etkileşir. Reaksiyon kabını ısıtmaz. Hem enerji hem de ısı tasarrufu yapılır. Eğer aparatlar titiz bir şekilde tasarlanmış ise örnek içindeki sıcaklık artışı homojen olacaktır. Buda daha az yan ürün oluşumuna ve/ veya ürün bozunmasına yol açacaktır. Bu yöntemde kaynama daha erken başlar ve atmosferik basınçta bile çözücünün çok üzerinde süper ısıtma mümkündür. Sıcaklıktaki her 10°C' lik artış reaksiyon hızının yaklaşık iki katına çıkmasına neden olmaktadır (Fini ve Breccia, 1999). Basınçlı sistemlerde reaksiyon sıcaklığı kullanılan çözücünün kaynama noktasının 100°C üzerine bile çıkabilmektedir. Mikrodalga yönteminde reaksiyon kabının duvarlarının etkisi en aza inmektedir. Bu durumda "özel mikrodalga etkileri" olarak bilinen etkilerin gözlenmesine yol açmaktadır.

### **2.9.3 Mikrodalga yöntemi ile sentezin avantajları ve dezavantajları**

Mikrodalga yöntemin avantajlarından birincisi çözücüsüz sentez yöntemlerinin uygulanabilmesidir. Çözücü içermeyen teknikler sayesinde güvenlik sorunu ortadan kaldırılmıştır ve bu yüzden çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon çözücüsüz şartlarda gerçekleştirildiğinde reaktantlar hemen mikrodalga ışınlarını absorblar ve bu sayede mikrodalgaların etkisi artırılmış olur, katı destekler etkili bir şekilde kullanılabilmiştir Mikrodalgaların organik sentezlerdeki kullanımının sağladığı en önemli avantaj reaksiyon hızını arttırarak reaksiyon sürelerini bir hayli kısaltmasıdır. Isı ve enerji tasarrufu sağlar, kullanımı kolaydır, kimyasal verim yüksektir, ürünler saf bir şekilde elde edilir.

Mikrodalga yöntemin dezavantajları kontrolünün zor olması, iyi dizayn edilmemiş ev tipi fırınlarının kullanılmasından dolayı deney sonuçlarının tekrar edilir olmaması, mikrodalga ısıtma yönteminin temeli çok iyi anlaşılamadığı için patlamaların meydana gelmesidir. Ancak organik sentezler için tasarlanan ticari mikrodalga fırınlarının yaygınlaşması ve çözücü içermeyen tekniklerin geliştirilmesi ile 1990'ların ortalarından itibaren çıkarılan yayınların sayısı çok fazla artmıştır (Danks, 1999).

## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Çalışmada kullanılan cihazlar

**FTIR Spektrofotometresi:** IR spektrumları Aksaray Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka spektrofotometresi ile çekilmiştir.

**Nükleer Magnetik Rezonans:**  $^1\text{H}$  NMR Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  model 1605 FTIR spektrofotometre ile çekildi.

**Kütle Spektrometresi:** Sentezlenen bileşiklerin Kütle spektrumları İleri Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan marka Agilent Kütle Spektrometre model 60 cihazı ile yaptırılmıştır.

**TG/DTA Spektroskopisi:** Sentezlenen bileşiklerin TG/DTA analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Setaram Labsys marka ve ÜSKİM'de Perkin Emler markasında yaptırılmıştır.

**Magnetik Süsseptibilite:** Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Sherwood Scientific Cambridge Science Park Mx1 model Gouy Magnetik Süsseptibilite terazisinde yapıldı.

**Mikro Dalga:** Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Arçelik MD 554 Microwave oven kullanılmıştır.

**Kondüktometre:** Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan WTW LF model 330 Kondüktometre ile ligand ve komplekslerin molar iletkenliği ölçüldü.

**UV-Visible Spektrometre:** Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka 160-A UV-Visible spektrofotometre ile çekilmiştir.

### **3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler**

#### **3.1.2.1 Aminler**

4-amino-difenilamin ( $C_{12}H_{12}N_2$ ) (Ma:184,24g/mol), (e.n=69 °C), (Merck)

Renk=Siyah

2-amino-4 metiltiyazole ( $C_4H_6N_2S$ ) (Ma:114,17g/mol), (e.n=47 °C), (Merck)

Renk=Bal Sarısı

#### **3.1.2.2 Aldehit**

4-dimetilaminobenzaldehit ( $C_9H_{11}NO$ ) (Ma:149,19 g/mol), (e.n=72 °C), (Merck)

Renk=Beyaz-Krem

#### **3.1.2.3 Metal tuzları**

Nickel(II)-nitrat-hexahydrat ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (Ma:290,81 g/mol), (Merck)

E.n= 56 °C

Renk= Yeşil

Copper(II)-acetat krist. ( $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ ) (Ma:199,65 g/mol), (Merck)

E.n= 115°C

Renk= Yeşil

Zinc(II)-acetat.krist. ( $(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$ ) (Ma:219,50 g/mol), (Merck)

E.n= 237°C

Renk= Beyaz

### 3.1.2.4 Çözücüler

Etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) (Ma:46,07 g/ml), (Merck)

Metilen klorür (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Ma: 84,93 g/mol), (Merck)

DMSO (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S0 (Ma:78,12 g/ml), (Merck)

DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH (Ma:73,09 g/ml), (Merck)

Kloroform;(CHCl<sub>3</sub>) (Ma:119,38 g/ml), (Merck)

Karbon tetra klorür;(CCl<sub>4</sub>) (Ma:153,84 g/ml), (Merck)

Hekzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) (Ma:86,18 g/ml), (Merck)

Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) (Ma:43,05 g/ml), (Merck)

Su (H<sub>2</sub>O) (Ma:18 g/mol), (Niğde Üniversitesi Organik Laboratuvarı)

### 3.1.2.5 Nem alıcı

Molecular sieves 4A; 1 Na<sub>2</sub>O: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2.0 ± 0.1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O (Merck)

## 3.2 Metod

### 3.2.1 Sentezler

Bu çalışmada yeni schiff bazı eldesinde mikrodalga ışınlama yöntemi Rao, K.J. ve Vaidhyathan yöntemleri (Rao vd., 1999) kullanılarak 4-dimetilaminobenzaldehitten çıkılarak sentezlenmiştir.

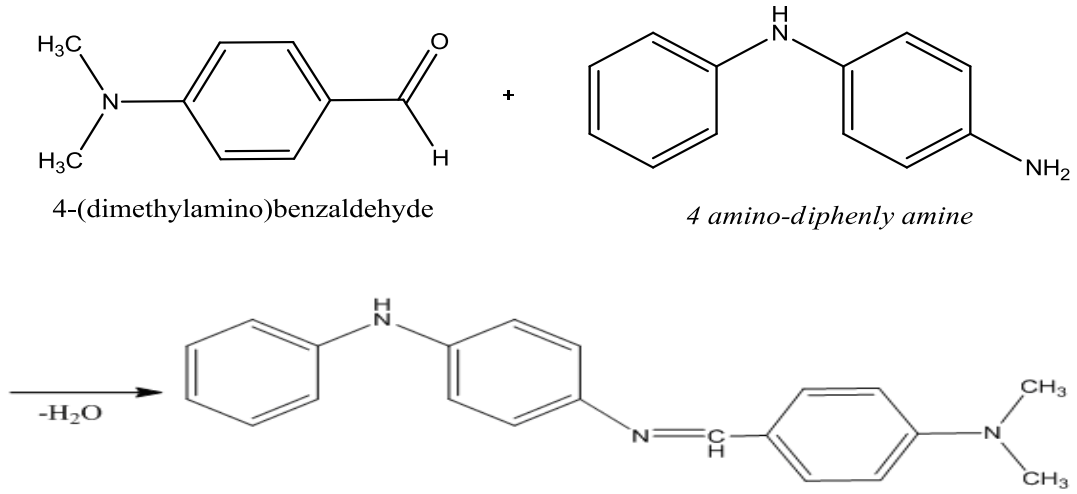
Yeni schiff bazı ve altı metal kompleksi Deepa Sinha ve Anjani K.Tiwarinin'nin yöntemleri (Deepa vd., 2008) kullanılarak, bölümümüz kimya laboratuvarlarında 4-dimetilaminobenzaldehitten çıkılarak sentezlenmiştir.

4-dimetilaminobenzaldehit ile 4-aminodifenilamin ve 2-amino-4-metiltiyazole'den iki yeni ligand; (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) sentezlendi. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin 'den üç yeni Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal kompleksleri, N-(4-(dimetilamino) benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'den de üç yeni Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal kompleksleri

sentezlendi. Sentezlenen yeni ligandların yapıları; FTIR,  $H^1$  NMR, UV-Vis, Kondüktometre, TG/DTA, MS ve yeni komplekslerin yapıları FT-IR, Magnetik süsseptibilite, UV-Vis, Mol oranı yöntemi, Kondüktometre, TG/DTA spektroskopik yöntemleriyle aydınlatıldı. Bileşiklerin erime noktası, renkleri verimleri ve bazı çözücülerdeki çözünürlükleri tespit edildi.

### 3.2.1.1.(Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4diamin ( $C_{21}H_{21}N_3$ ) sentezi

0,6775 mmol (0,1022g) 4-dimetilaminobenzaldehyt ve 0,6775 mmol (0,125g) 4-amino-difenilamin'den alınarak bir krozede çözücü olmadan karıştırıldı. Hazırlanan karışım 2-3 dakika arasında, 750 W güç ayarında ve  $360^\circ C$ 'de mikro dalga ışınlamaya maruz bırakılmıştır. Gaz çıkışı gözlenildi. Elde edilen ürün metilen klorürle yıkandı ve açık havada kurutulmaya bırakıldı (Rao vd., 1999).



**Şekil 3.1.** (Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ )'nin oluşum reaksiyon denklemi

#### **Ligandın fiziksel özellikleri:**

Verim: 0.1993g (%93) E.N.:  $156^\circ C$  Renk: Koyu Yeşil

Bu bileşik, DMSO ( $CH_3$ ) $_2$ SO, kloroform ( $CHCl_3$ ), etil alkol ( $C_2H_6O$ ) ve metilen klorür ( $CH_2Cl_2$ ) çözünürken, hekzan ( $C_6H_{14}$ ) da az çözüdü.

### 3.2.1.1.1. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin metal komplekslerinin sentezi

100 mL'lik bir balon içerisine (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'den 0,74 mmol (0,2334g) alınarak 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 0,37 mmol (0,1076g) (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 15 mL alkoldeki çözeltisi, sıcak su banyosunda ısıtılıp, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks vakum altında süzöldü. Alkol ile 2 defa yıkayıp etüvde kurutuldu. Sırası ile (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'den 0,67 mmol (0,2104g) 25 mL'lik etanoldeki çözeltisi ile (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu.H<sub>2</sub>O 0,34 mmol (0,0679g) 15 mL'deki çözeltisi ve (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'den 0,63 mmol (0,198g) ile 25 mL'ik etanoldeki çözeltisi ile (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.Zn.H<sub>2</sub>O 0,32 mmol, (0,0703g) 15 mL'deki çözeltisi 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleksler vakum altında süzöldü. Alkol ile 2 defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen komplekslerde; Ni(II) kompleksi Cu(II) kompleksi ve Zn(II) kompleksi meydana gelmiştir (Deepa vd., 2008).

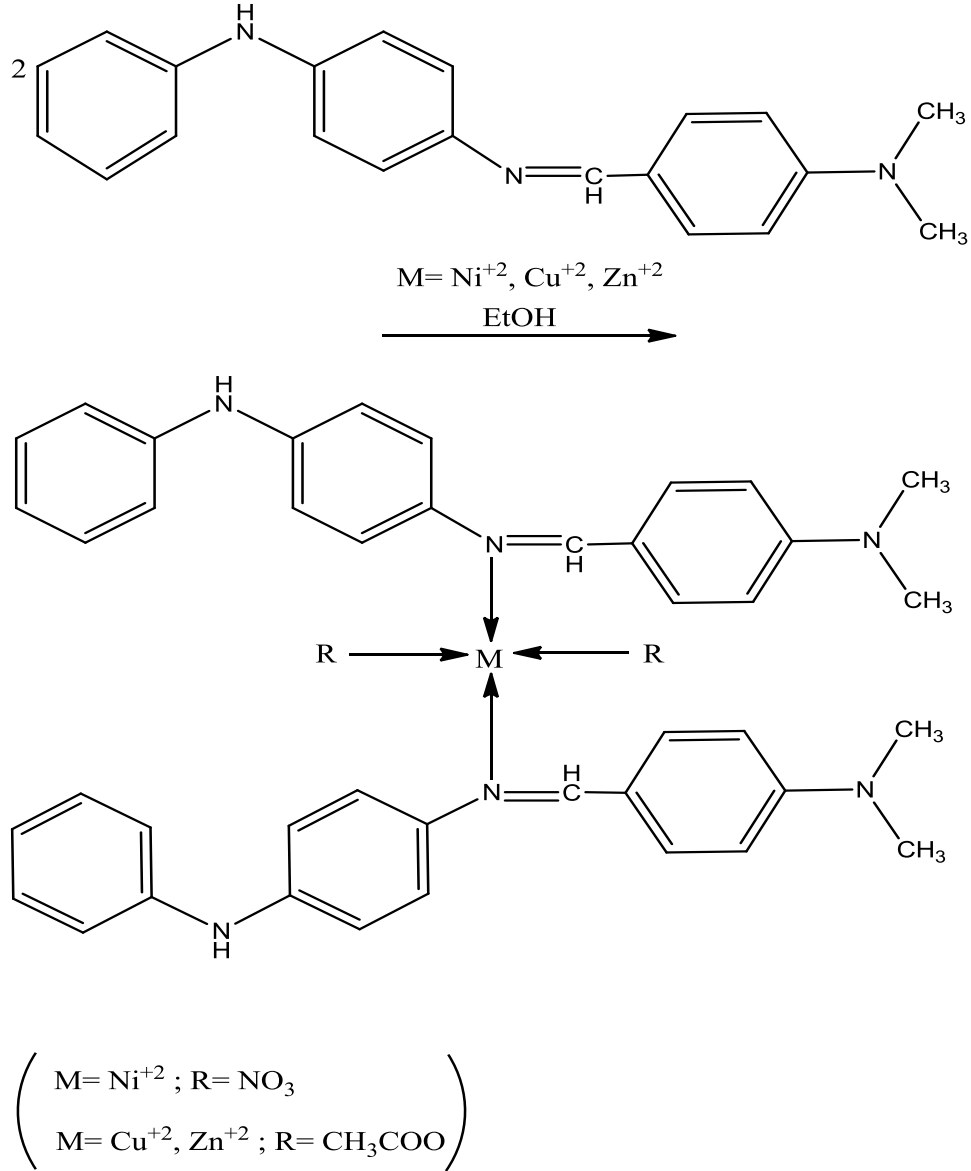
#### **Komplekslerin fiziksel özellikleri:**

Verim: Ni kompleksi; 0,2436g (%82) e.n: 220 °C

Cu kompleksi; 0,2096g (%76) e.n: 185 °C

Zn kompleksi; 0,1925g (%74) e.n: 195 °C

Kompleksler, Etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH, DMSO (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, asetonitril (CH<sub>3</sub>CN)'de çözünenken, su (H<sub>2</sub>O), hekzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) ve karbon tetra klorür; (CCl<sub>4</sub>) 'de çözünenmedi.



**Şekil 3.2.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'nin metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi

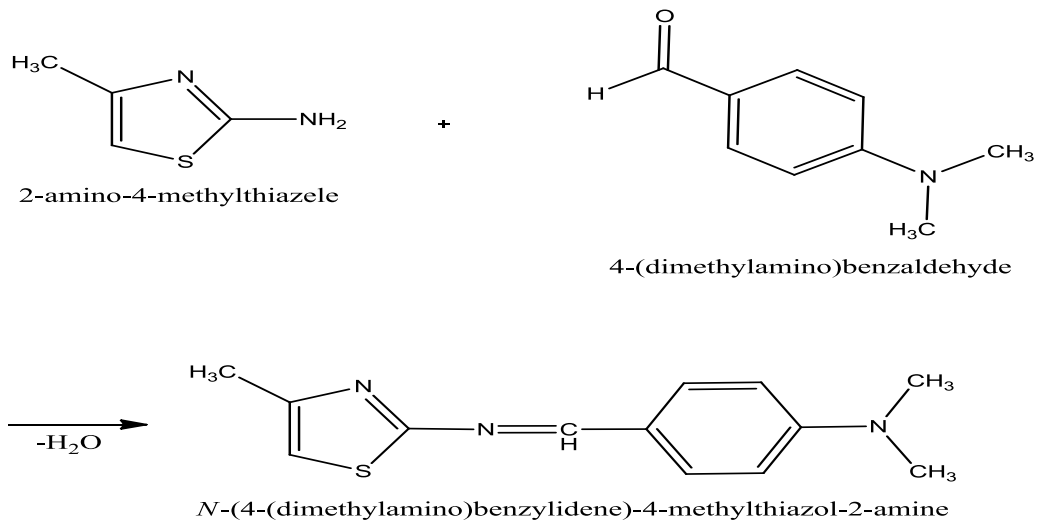
### 3.2.1.2 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) sentezi

100 mL'lik balon içerisine 0,8375 mmol (0,125g) 4-dimetilaminobenzaldehyt alınarak 10 mL distile etanolde çözüldü. Üzerine 20-30 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0,8375 mmol (0,0957g) 2-amino-4 metiltiyazole 5 mL'lik etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 7 saat karıştırmaya devam edildi (reaksiyon ilerleme basamakları TLC ile kontrol edildi). Oluşan katı madde vakum altında süzülüp alkol ile iki defa yıkandı ve kurutuldu. Etil alkolde tekrardan kristallendirilerek oda sıcaklığında kurutuldu (Deepa vd., 2008).

### Ligandın fiziksel özellikleri:

**Verim:** 0.1769g (%86)    **t.b:** 140 °C    **Renk:** Kahverengi

Bu bileşik, DMSO (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH, kloroform;(CHCl<sub>3</sub>), etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) ve metilen klorür (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) çözünürken, karbon tetra klorür; (CCl<sub>4</sub>)’de çözünmedi.

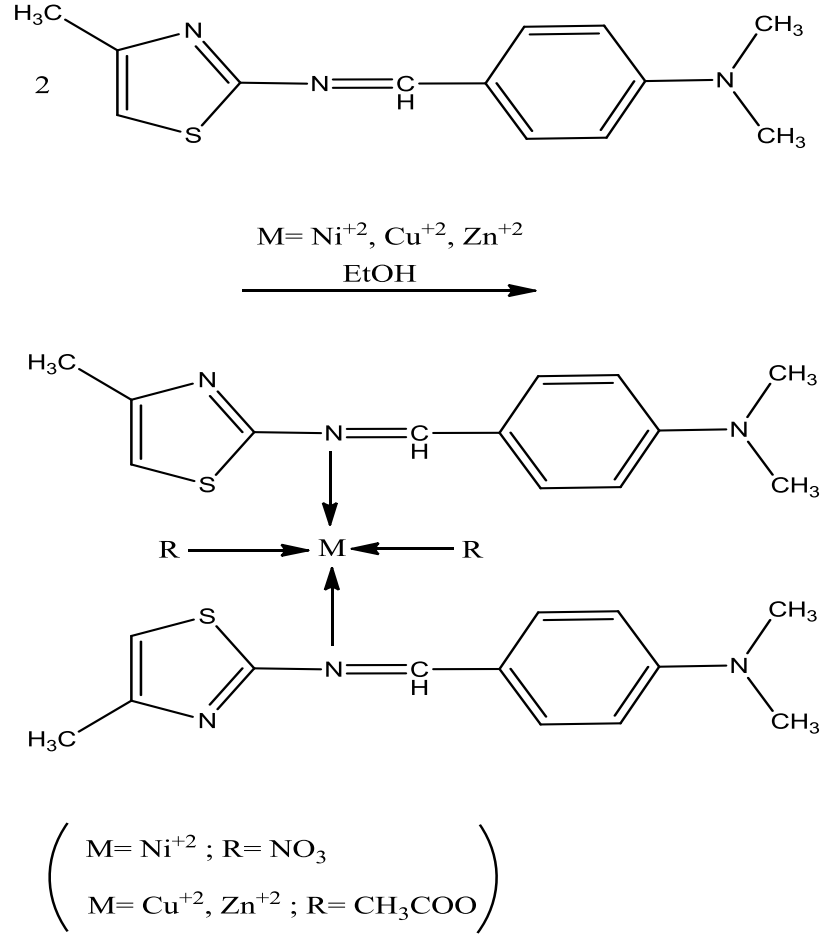


**Şekil 3.3.** *N*-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S)’nin oluşum reaksiyon denklemi

#### **3.2.1.2.1 *N*-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) metal komplekslerinin sentezi**

100 mL’lik bir balon içerisine *N*-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin’den 0,68 mmol (0,168g) alınarak 30 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 0,34 mmol (0,098g) (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 25 ml alkoldeki çözeltisi, sıcak su banyosunda ısıtılıp, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks vakum altında süzöldü. Alkol ile 2 defa yıkayıp etüvde kurutuldu. Sırası ile *N*-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin’den (1,05 mmol) 1,332 g 30 mL’lik etanoldeki çözeltisi ile (CH<sub>3</sub>·COO)<sub>2</sub>Cu·H<sub>2</sub>O 0,53 mmol (0,1058 g) 25 mL deki çözeltisi ve *N*-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin’den 0,65 mmol (0,159g) ile 30 mL’lik etanoldeki çözeltisi ile (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·Zn·H<sub>2</sub>O 0,325 mmol (0,073 g) 25 mL’deki çözeltisi 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan

kompleksler vakum altında süzöldü. Alkol ile 2 defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen komplekslerde; Ni(II) kompleksi Cu(II) kompleksi Zn(II) kompleksi meydana gelmiştir (Deepa vd., 2008).



**Şekil 3.4.** N-(4-(dimetilamino)benzyliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S)'nin metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi

### **Komplekslerin fiziksel özellikleri:**

Verim: Ni kompleksi; 0,1782g (%78) e.n: 180 °C

Cu kompleksi; 0.2631g.(%74) e.n: 190 °C

Zn kompleksi; 0.1575g (%72) e.n: 165 °C

Kompleksler, etil alkol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), DMF (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH, DMSO (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) çözünürken, su (H<sub>2</sub>O), hekzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) ve karbon tetra klorür (CCl<sub>4</sub>)' de çözünmedi.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada iki yeni schiff bazı ve üçer metal kompleksi, literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. 4-dimetilaminobenzaldehit ile 4-aminodifenilamin ve 2-amino-4-metiltiyazole aminlerinin kondenzasyon reaksiyonundan iki yeni ligand; (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>), N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) bu ligandların da Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni ligandların yapıları; FTIR, H<sup>1</sup> NMR, UV-Vis, Kondüktometre, TG/DTA, MS ve yeni komplekslerin yapıları FTIR, Magnetik süsseptibilite, UV-Vis, Mol oranı yöntemi, Kondüktometre, TG/DTA spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

#### 4.1 Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Başlangıç maddeleri, sentezlenen ligand ve komplekslerinin; erime noktaları, renkleri, kapalı formülleri ve verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Rao vd.,’e (1999) yönteminde verim çok yüksek çıkmıştır. Mikrodalgaların organik sentezlerdeki kullanımının sağladığı en önemli avantaj reaksiyon hızını artırarak reaksiyon sürelerini bir hayli kısaltmasıdır. Isı ve enerji tasarrufu sağlar, kullanımı kolaydır, kimyasal verim yüksek ve ürün saf bir şekilde elde edildi (Fini ve Breccia, 1999).

Sentezlenen iki ligand hem Rao vd.,’e (1999) hemde Deepa vd.,(2008) yöntemi ile denenmiştir. Sentez sonunda (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin sentezi Rao vd.,’e (1999) yöntemine göre elde edilirken N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin çok yüksek sıcaklıkta bozunduğundan Deepa vd.,(2008) yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. İki ligandın da tüm metal kompleksleri de denenmiş bu iki yöntemden sadece Deepa vd.,(2008) yöntemi ile sentezlenebilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Mol Ağırlığı(g/ml)	Renk	Erime Noktası (°C)	Verim (%)
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	315,41	Yeşil	156	93
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	813,54	Kahverengi	220	82
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	812,47	Koyu yeşil	185	76
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	813,31	Koyu turuncu	195	74
C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	245,35	Kahverengi	140 <sup>b</sup>	86
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	673,39	Kırmızı-kahve	180	78
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	672,33	Yeşil	190	74
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	674,17	Turuncu	165	72

**b: bozunma sıcaklığı**

## 4.2 FTIR Spekturumlarının Değerlendirilmesi

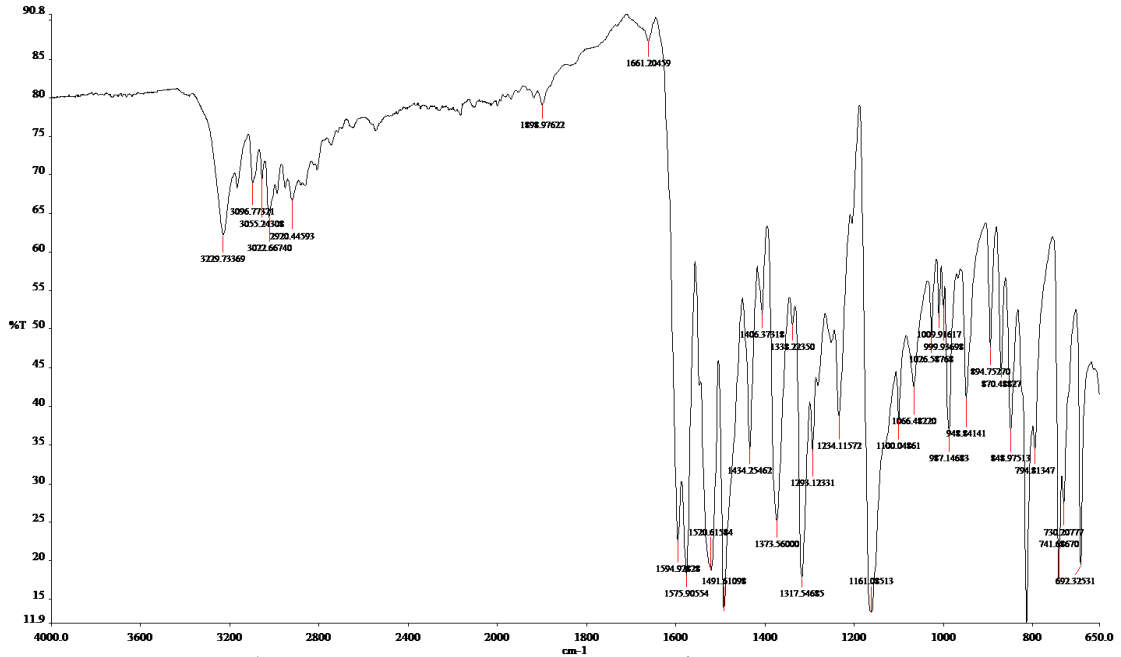
Sentezlenen iki yeni ligandın ve bu ligandların metal komplekslerinin FTIR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2’de verilmiştir. Başlangıç maddelerinin IR Spekturumları EKLER’de (Ek-1) verilmiştir.

### 4.2.1 (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)

Başlangıç maddelerinden 4-dimetilaminobenzaldehit’de bulunan (C=O) 1659 cm<sup>-1</sup> ve 4 aminodiphenlyamin’de bulunan (N-H) 3400 cm<sup>-1</sup> iken ligand oluşumunda bu pikler kaybolmuştur. Bu da bize gösteriyor ki ligand oluşumunda en önemli şeyin benzaldehitteki karbonil grubunu ve amindeki amin grubunun kaybolmasıdır. (Erdik, 2007).

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin’nin azometin grubuna ait (C=N) gerilmesi 1594 cm<sup>-1</sup>’de görülmüştür. 3229 cm<sup>-1</sup>, de gözlenen keskin pik sekonder (N-H) bağlarını göstermektedir. 1575-1491 cm<sup>-1</sup> de gözlenen çoklu pikler aromatik yapıdaki (C=C) bağlarını, 3096 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen pik aromatik halkadaki (C-H) bağlarını göstermektedir. Alifatik (C-H) 2920 cm<sup>-1</sup>’de görülmektedir. (Erdik, 2007). Alifatik (C-N) titreşimi 1066 cm<sup>-1</sup>’de keskin pik olarak görülmektedir. 1491-1315 cm<sup>-1</sup>,

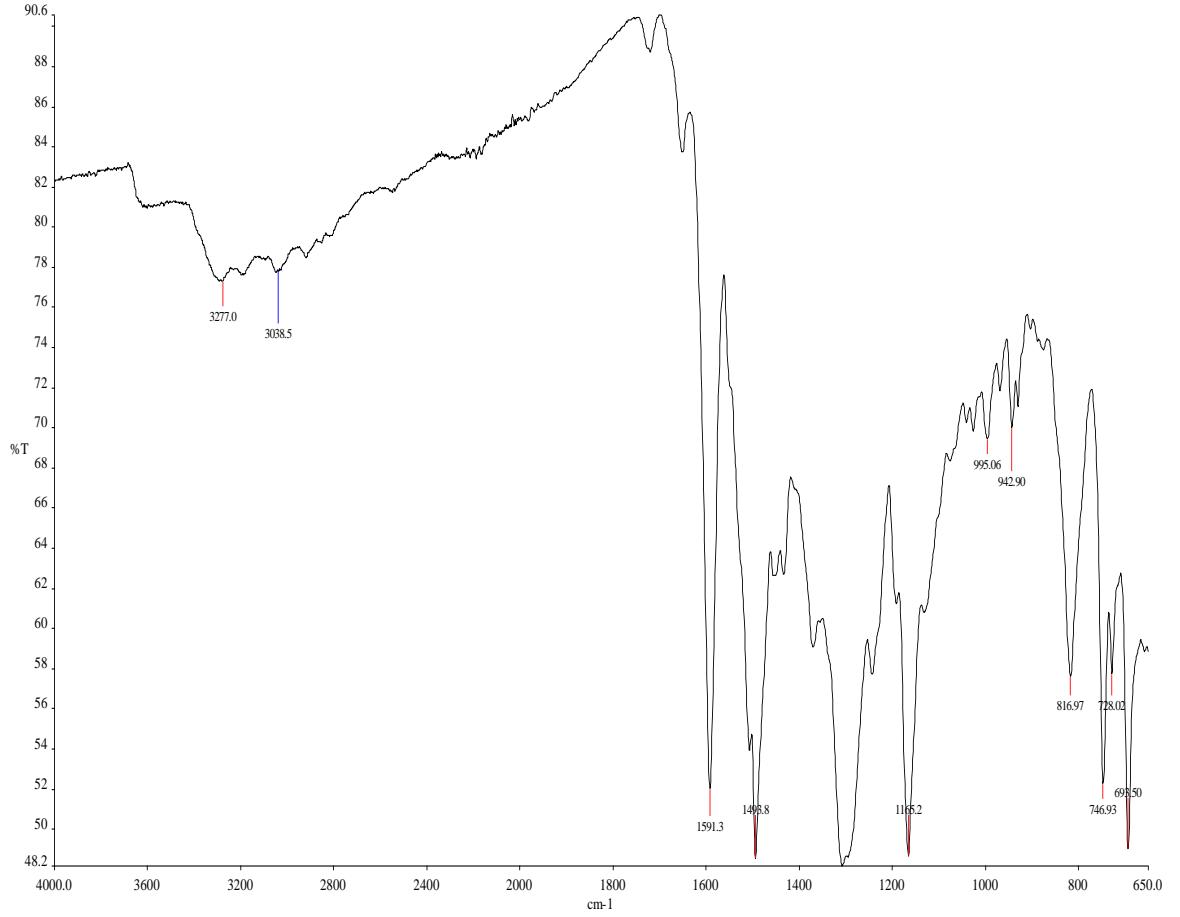
794-692  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır (Deepa vd., 2008).



Şekil 4.1. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in IR Spektrumu

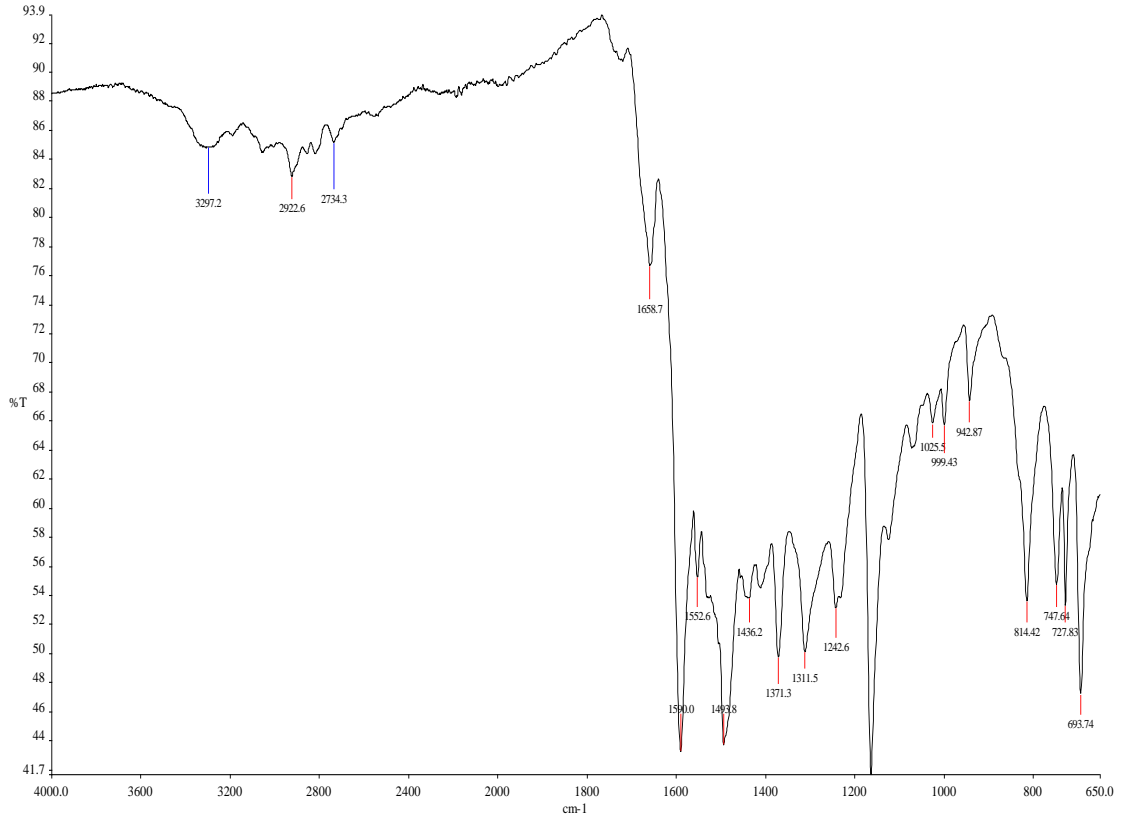
#### 4.2.2 (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'nin Ni, Cu ve Zn kompleksleri

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'nin 1594  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen (C=N) bağı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla 1591  $\text{cm}^{-1}$ , 1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1592  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin pik olarak görülmüştür. Bu kayma, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermiştir (Barandika vd., 1999).

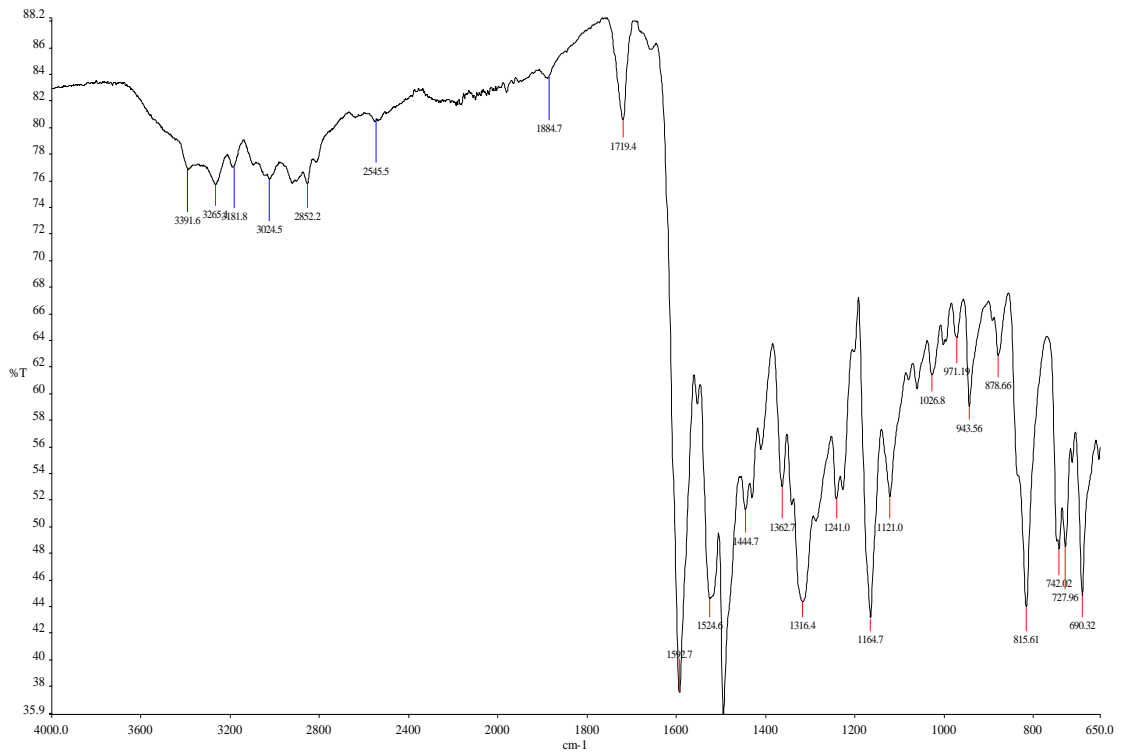


**Şekil 4.2.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin' nin Ni kompleksi'nin IR spektrumu

Komplekslerin sekonder (N-H) bağları Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 3277 cm<sup>-1</sup>, 3297 cm<sup>-1</sup> ve 3265 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, alifatik C-H gerilme bantları; 2916cm<sup>-1</sup>, 2922 cm<sup>-1</sup>, 2852 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Komplekslerde aromatik (C=C) gerilme titreşimleri Ni(II)'de (1493-1438 cm<sup>-1</sup>), Cu(II)'de (1552-1493 cm<sup>-1</sup>), Zn(II)'de (1524-1444 cm<sup>-1</sup>)'de gözlenmiştir. Komplekslerde alifatik (C-N) titreşimleri Ni(II)'de 995 cm<sup>-1</sup>, Cu(II)'de 1025 cm<sup>-1</sup>, Zn(II)'de 1026 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Komplekslerde bulunan aromatik halkadaki (C-H) bağları ise Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 3078 cm<sup>-1</sup>; 3048 cm<sup>-1</sup> ve 3024 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. (Erdik, 2007). Ni(II)'de 1416-1307 cm<sup>-1</sup>, 816-728 cm<sup>-1</sup>, Cu(II)'de 1436-1311 cm<sup>-1</sup>, 814-727 cm<sup>-1</sup> ve Zn(II)'de 1436-1311 cm<sup>-1</sup>, 814-727 cm<sup>-1</sup> arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır (Deepa vd., 2008).



**Şekil 4.3.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in Cu kompleksi'nin IR spektrumu

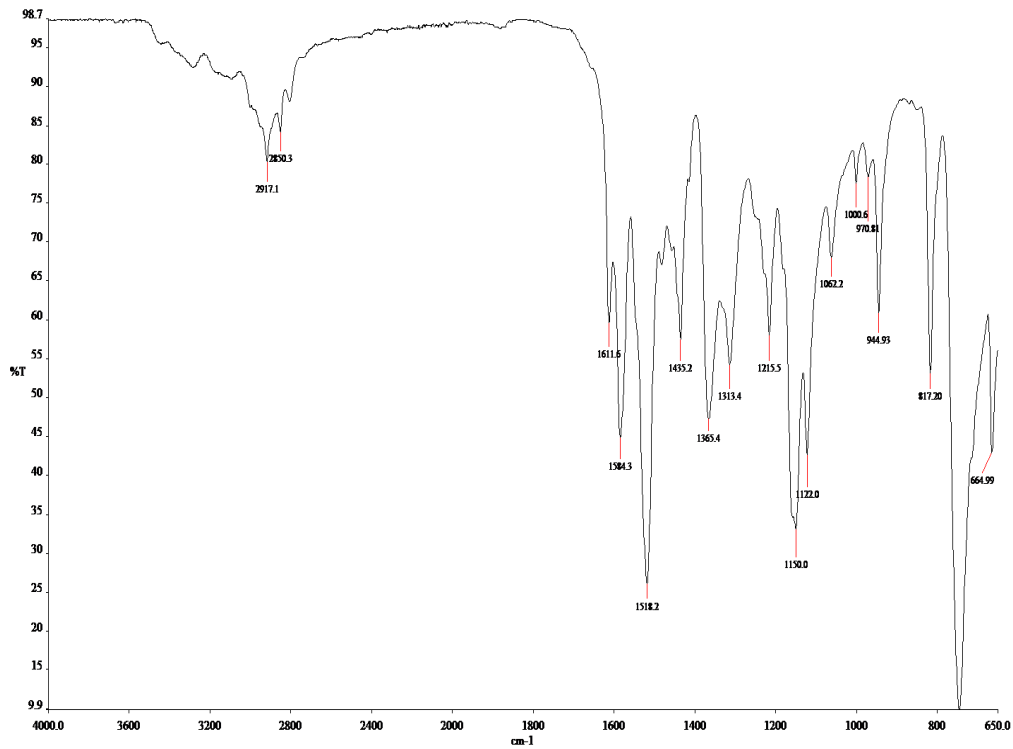


**Şekil 4.4.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in Zn kompleksi'nin IR spektrumu

#### 4.2.3 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ )

Başlangıç maddelerinden 4-dimetilaminobenzaldehit'te bulunan (C=O)  $1659\text{ cm}^{-1}$  ve 2-amino 4-metiltiyazole'de bulunan (N-H)  $3340\text{ cm}^{-1}$  iken ligand oluşumunda bu pikler kaybolmuştur. Bu da bize gösteriyor ki ligand oluşumunda en önemli şeyin benzaldehitteki karbonil grubunu ve amindeki amin grubunun kaybolmasıdır (Erdik, 2007).

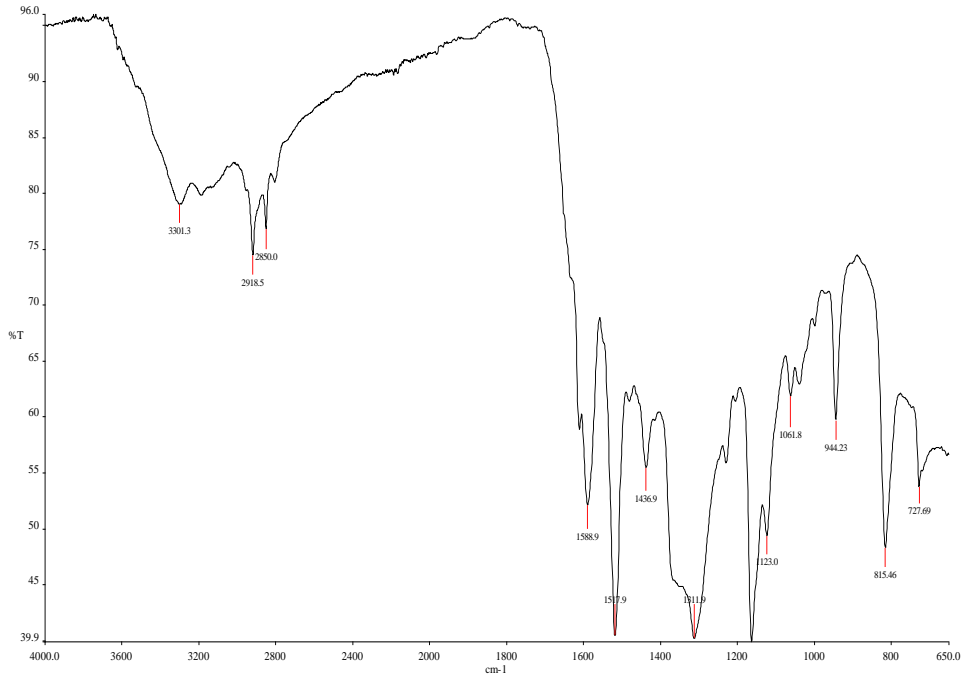
N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin azometin grubuna ait (C=N) gerilmesi  $1584\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pik halinde görülmüştür.  $3200\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pik sekonder (N-H) bağlarını göstermektedir.  $1518\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen çoklu pikler aromatik yapıdaki (C=C) bağlarını  $2917\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik alifatik (C-H) bağlarını göstermektedir.  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halkadaki (C-H) bağlarını göstermektedir. Alifatik (C-N) titreşimi  $1062\text{ cm}^{-1}$  de zayıf pik olarak görülmektedir. (C-S)  $664\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Erdik,2007).  $1435\text{-}1313\text{ cm}^{-1}$ ,  $817\text{-}664\text{ cm}^{-1}$  arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır (Deepa vd., 2008).



Şekil 4.5. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin IR-Spektumu

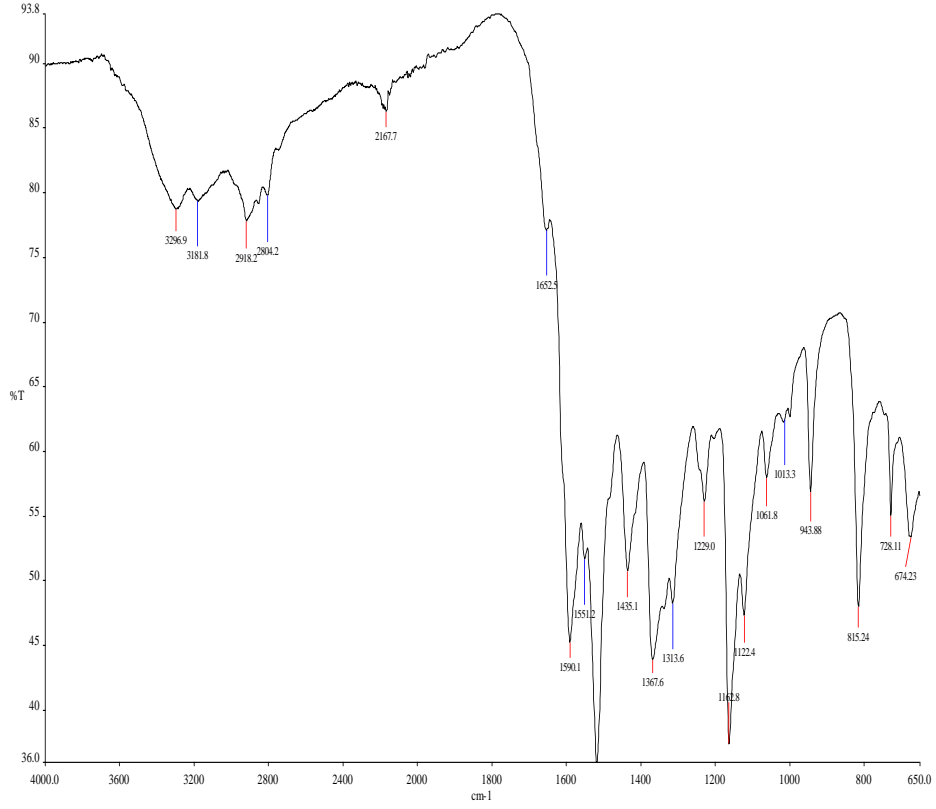
#### 4.2.4 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni, Cu ve Zn kompleksleri

N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'de  $1584\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen (C=N) bağı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde sırasıyla  $1589\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1588\text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pik olarak görülmüştür. Bu kayma, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermiştir (Barandika vd., 1999).

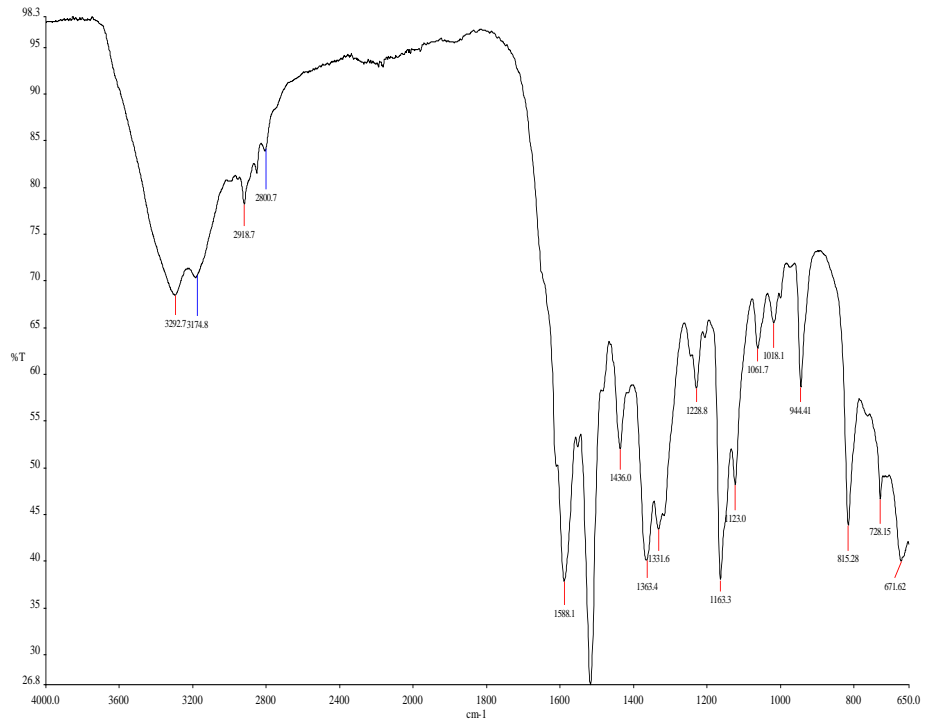


**Şekil 4.6.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni kompleksi'nin IR spektrumu

Komplekslerin sekonder (N-H) gerilme bantları Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için  $3301\text{ cm}^{-1}$ ,  $3296\text{ cm}^{-1}$  ve  $3292\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, alifatik C-H gerilme bantları;  $2919\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $2919\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Komplekslerde aromatik (C=C) gerilme titreşimleri Ni(II)'de ( $1517\text{-}1436\text{ cm}^{-1}$ ), Cu(II)'de ( $1551\text{-}1435\text{ cm}^{-1}$ ), Zn(II)'de ( $1512\text{-}1436\text{ cm}^{-1}$ )'de gözlenmiştir. Komplekslerde (C-N) titreşimleri Ni(II)'de  $1062\text{ cm}^{-1}$ , Cu(II)'de  $1062\text{ cm}^{-1}$ , Zn(II)'de ise  $1062\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Komplekslerde bulunan aromatik halkadaki (C-H) bağları ise Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla  $3007\text{ cm}^{-1}$ ;  $3044\text{ cm}^{-1}$  ve  $3017\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. (Erdik, 2007). Ni(II)'de  $1400\text{-}1311\text{ cm}^{-1}$ ,  $815\text{-}727\text{ cm}^{-1}$ , Cu(II)'de  $1412\text{-}1313\text{ cm}^{-1}$ ,  $815\text{-}728\text{ cm}^{-1}$  ve Zn(II)'de  $1426\text{-}1331\text{ cm}^{-1}$ ,  $815\text{-}728\text{ cm}^{-1}$  arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır (Deepa vd., 2008).



**Şekil 4.7.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Cu kompleksi'nin IR spektrumu



**Şekil 4.8.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Zn kompleksi'nin IR spektrumu

**Çizelge 4.2.** Ligandların ve komplekslerinin karakteristik FTIR bandları (cm<sup>-1</sup>,KBr Pellet)

Bileşikler	v(C=N)	v(N-H)	v(C=C <sub>arom.</sub> )	v(C-H <sub>arom.</sub> )	v(C-H <sub>alif.</sub> )	v(C-N <sub>alif.</sub> )
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	1594	3229	1575-1491	3096	2920	1066
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1591	3277	1493-1438	3078	2916	995
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1590	3297	1552-1493	3048	2922	1025
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1592	3265	1524-1444	3024	2852	1026
C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	1584	3200	1518-1435	3054	2917	1062
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1589	3301	1517-1436	3007	2919	1062
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1590	3296	1551-1435	3044	2918	1062
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1588	3292	1512-1436	3017	2919	1062

### 4.3 Kondüktometrik Ölçümler ve Magnetik Süseptibilite Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin 1x10<sup>-4</sup> M etanol çözeltisinde ve 25 °C 'de yapılan kondüktometrik ölçüm sonuçları (µS) ve magnetik süseptibilite sonuçları (B.M.), geometrik yapıları Çizelgede 4.3'de verilmiştir. Ligand ve komplekslerinin iletkenlik değerleri hesaplandığında (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'nin 0,1 µS, Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla; 1,4 µS, 0,5 µS, 0,4 µS hesaplanırken N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin 0 µS, Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla; 2,7 µS, 0,3 µS, 0,4 µS olarak hesaplanmıştır. (İletkenlik; iyonların, elektronların hareketleri sonucu ortaya çıkmaktadır). Hesaplanan bu değerler ligand ve komplekslerinin elektrolit olmadığını göstermiştir.

Komplekslerin yapılarını belirlerken özellikle, magnetik özelliklerinden yararlanılır. Numunelerin manyetik duyarlılıkları ölçümleri Sherwood Scientific Cambridge Park Mx1 model Gouy Terazisinde yapıldı. Havanda ince toz haline getirilen numuneleri boyu 6 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks camdan yapılmış duyarlılık tüpü içine,numune boyu 1,5 cm'den az olmak şartıyla konuldu. Sonra tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve değer sabitlenene kadar beklenildi, ölçümler kaydedildi. Bu ölçümlerden komplekslerin B.M. değerleri hesaplandı. Sentezlenen

metal komplekslerin Bohr Magneton cinsinden magnetik moment değerleri izelge 4.3'te verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Schiff bazları ve komplekslerinin denel verileri

Bileşikler	İletkenlik (μS)	Geometrik Yapı	B.M.
C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	0,1	-	-
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4	Tetrahedral	2,99
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,5	Kare düzlem	1,76
C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,4	Tetrahedral	Dia
C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	0	-	-
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,7	Tetrahedral	2,86
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,3	Kare düzlem	1,75
C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0,4	Tetrahedral	Dia

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ligandının Ni<sup>+2</sup> kompleksi oda sıcaklığında magnetik momenti 2,99 B.M. olarak ölçülmüştür. Bulunan değer ise beklenildiği gibi d<sup>8</sup> sisteminde iki eşlenmemiş elektrona tekabül eden 2,82 B.M. değerine yakındır. Literatürler ile karşılaştırıldığında hibritleşmenin sp<sup>3</sup>, kompleksin tetrahedral geometride ve paramanyetik olduğu sonucuna varılmıştır (Uçan vd., 1998; Bıçak, 1980).

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ligandının Cu<sup>+2</sup> kompleksi için oda sıcaklığındaki magnetik momenti 1,76 B.M. olarak saptanmıştır. Bu değer ise bize d<sup>9</sup> sisteminde bir eşlenmemiş elektrona tekabül eden 1,73 B.M. değerine yakındır. Literatürler ile karşılaştırıldığında kompleksin kare düzlem yapıya sahip ve paramanyetik olduğu düşünölmektedir (Khandar ve Nejati, 2000).

N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Ni<sup>+2</sup> metal kompleksi oda sıcaklığında magnetik momenti 2,86 B.M. olarak ölçülmüştür. Bulunan değer beklenildiği gibi d<sup>8</sup> sisteminde iki eşlenmemiş elektrona tekabül eden 2,82 B.M.

değerine yakındır. Literatürler ile karşılaştırıldığında hibritleşmenin  $sp^3$ , kompleksin tetrahedral geometride ve paramanyetik olduğu sonucuna varılmıştır (Uçan vd., 1998; Bıçak, 1980).

N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin  $Cu^{+2}$  kompleksi için oda sıcaklığındaki magnetik momenti 1,75 B.M. olarak saptanmıştır. Bu değer ise bize  $d^9$  sisteminde bir eşlenmemiş elektrona tekabül eden 1,73 B.M. değerine yakındır. Literatürler ile karşılaştırıldığında kompleksin kare düzlem yapıya sahip ve paramanyetik olduğu düşünülmektedir (Khandar ve Nejati, 2000).

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ ) ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin  $Zn^{+2}$  elektron dizilişe bakacak olursak d orbitallerinin metalde dolu olduğu görülür, elektronlarının hepsi eşleşmiştir bu yüzden diamanyetik özellik gösterirler. Literatürler ile karşılaştırıldığında yapının tetrahedral olduğu düşünülmektedir (Tunalı ve Özkar, 1993).

Ligandların metal kompleksleri oluşurken ligandlarda bulunan azotlar üzerinden (2 tane azot atomu) ve diğer ikisi metal tuzlarındaki  $CH_3COO$  ya da  $NO_3$  üzerinden bağlanma gerçekleşmiştir, koordinasyon sayısı 4'tür. Koordinasyon sayısı 4 olan komplekslerde yapı tetrahedral ya da kare düzlem olabilir (Demirhan vd., 1997).

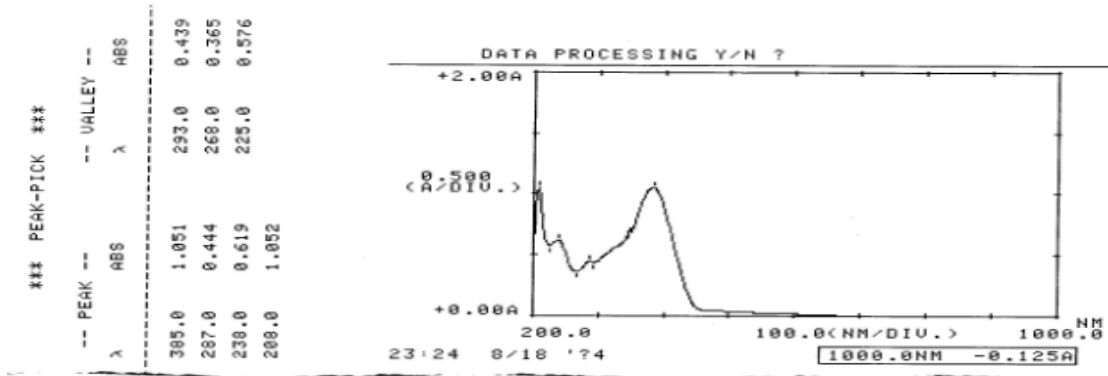
(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ ) ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) ligandlarının  $Ni^{+2}$  metal kompleksi yapılarının tetrahedral;  $Cu^{+2}$  metal kompleksi yapılarının ise kare düzlem olduğu konusunda açıklama getirecek olursak; yapılan magnetik süsseptibilite sonuçlarından Ni(II) ve Cu (II) kompleksler için B.M. değerleri hesaplandı ve bu değerler ile literatürdeki B.M değerleri karşılaştırılarak yapı belirlendi (Bölüm II'de hesaplamalar anlatıldı) Zn(II) komplekslerinin ise teorikte diamanyetik özellik gösterdiği ve tetrahedral yapıda olduğu literatürler doğrultusunda belirlendi.

#### 4.4 UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

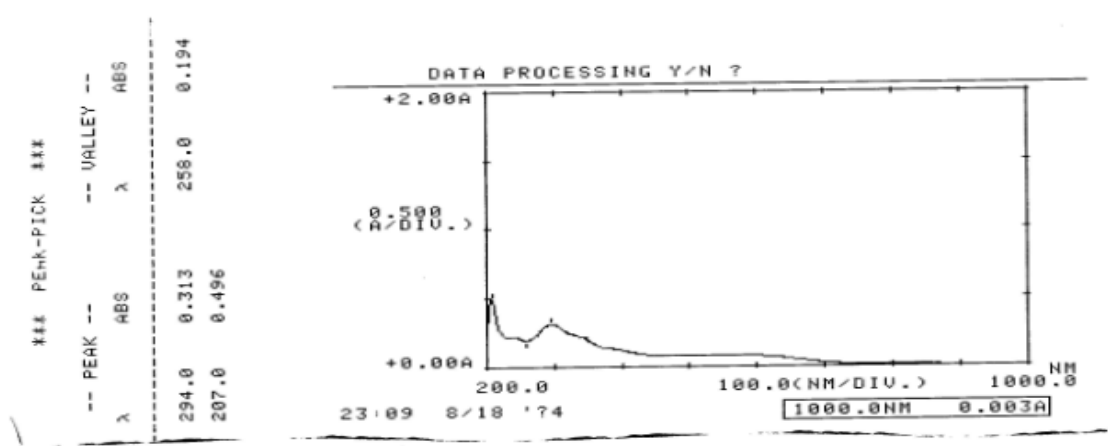
Ligandın ve komplekslerin spektrumları  $1.10^{-4}$  molarlık etanol çözeltileri hazırlanarak çekilmiş ve absorban's'a karşı dalga boyu (200-800 nm aralığında) grafikleri alınmıştır.

##### 4.4.1 (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) ve kompleksleri

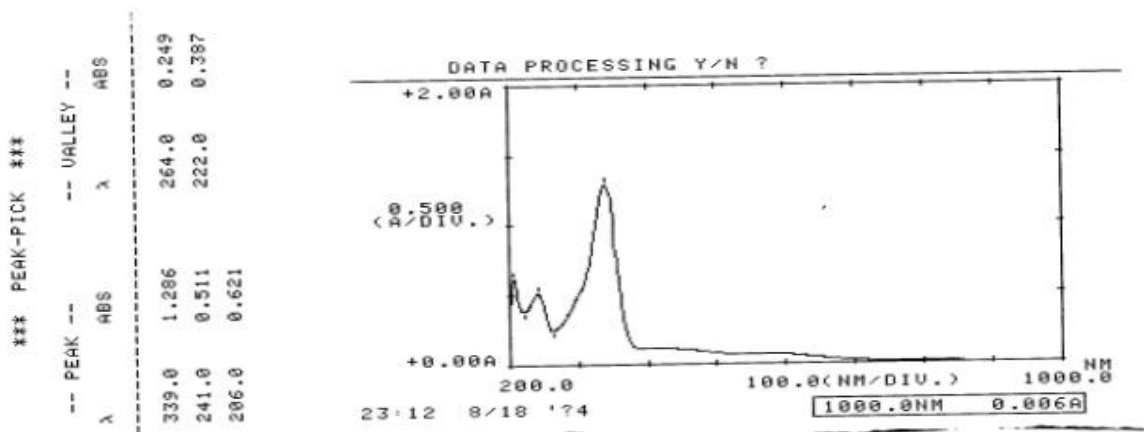
Schiff bazının, benzen halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan aromatik bandı 293 nm gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı 385 nm de ortaya çıkmıştır (Khan vd., 1990). Komplekslerin UV-Visible spektrumlarında, L $\rightarrow$ M geçişleri Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 294 nm, 339 nm 384 nm'de gözlenmiştir. Komplekslerdeki azometine ait (C=N) karakteristik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 258 nm, 264 nm ve 263 nm'de gözlenmiştir. Liganda 385 nm'de gözlenen (C=N)  $\pi \rightarrow \pi^*$  olan geçişin, kompleks oluşumundan sonra aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandaki C=N grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Ayrıca komplekslerde benzen halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan aromatik bandı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 207 nm, 241nm ve 239 nm'de gözlenmiştir (Erdik vd., 2001).



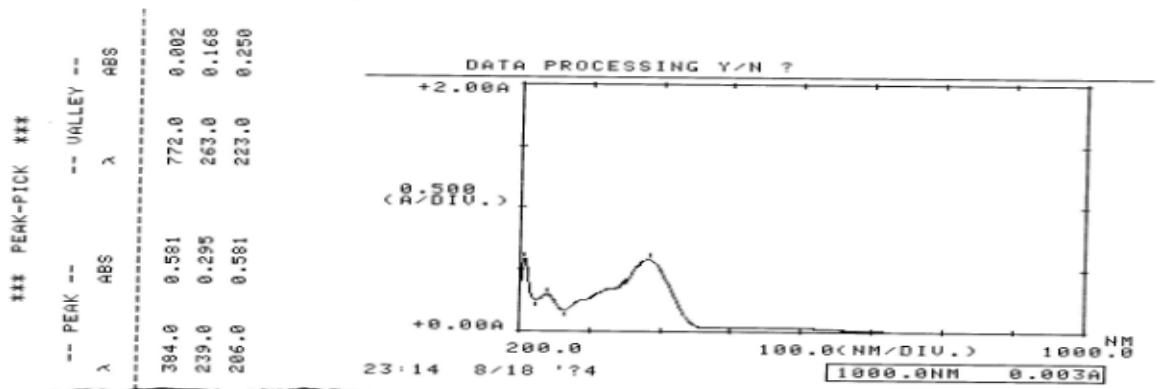
Şekil 4.9. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) UV Spektrumu



Şekil 4.10. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'nin Ni kompleksi'nin UV Spekturumu



Şekil 4.11. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'nin Cu kompleksi'nin UV Spekturumu

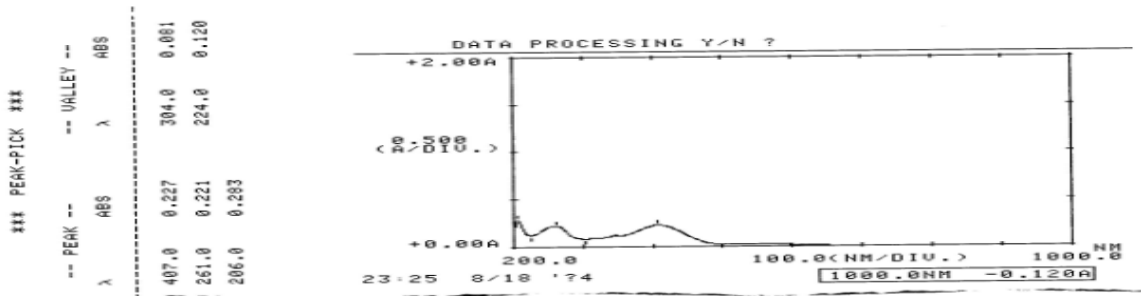


Şekil 4.12. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'nin Zn kompleksi'nin UV Spekturumu

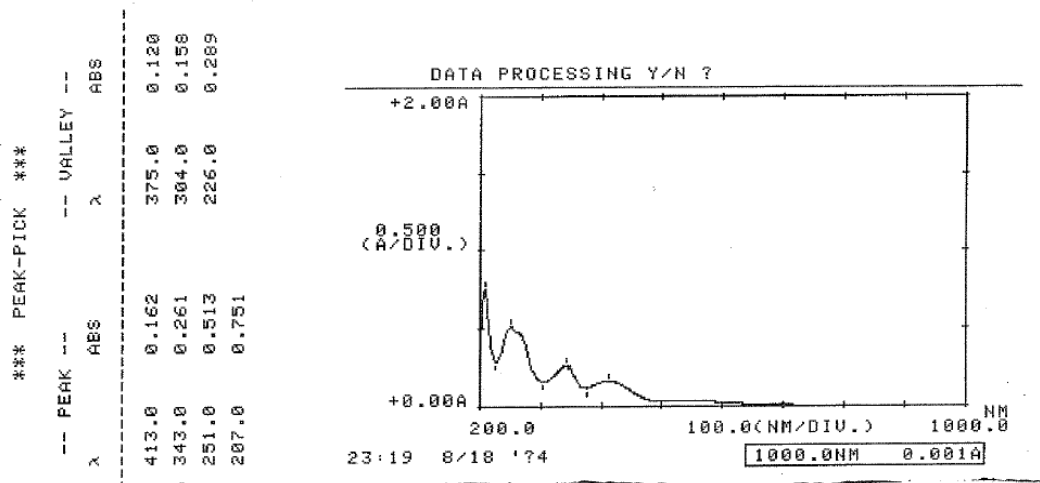
#### 4.4.2 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) ve kompleksleri

Schiff bazının, benzen halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan aromatik bandı 261 nm gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı 304 nm de ortaya çıkmıştır (Khan vd., 1990). Ayrıca ligandın azometin grubuna ait (C=N) karakteristik  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı 407 nm’de gözlenmiştir. Komplekslerin UV-Visible spektrumlarında, L→ M geçişleri Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 375 nm, 363 nm ve 376 nm’de gözlenmiştir. Komplekslerdeki azometine ait (C=N) karakteristik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri için sırasıyla 251 nm, 265 nm ve 266 nm’de gözlenmiştir. Liganda 304 nm’de gözlenen (C=N)  $\pi \rightarrow \pi^*$  olan geçişin, kompleks oluşumundan sonra yukarı alana kaydığı gözlenmiştir. Bu kaymalar ligandaki C=N grubunun azot atomu, metal iyonları ile koordinasyonda yer almıştır. Komplekslerde benzen halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan aromatik bandı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 207 nm, 241 nm ve 239 nm’de gözlenmiştir (Erdik vd., 2001). Ayrıca komplekslerde azometin grubuna ait (C=N) karakteristik  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş bandı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 413 nm, 411 nm ve 413 nm’de gözlenmiştir (Uçan ve Mercimek, 2005).

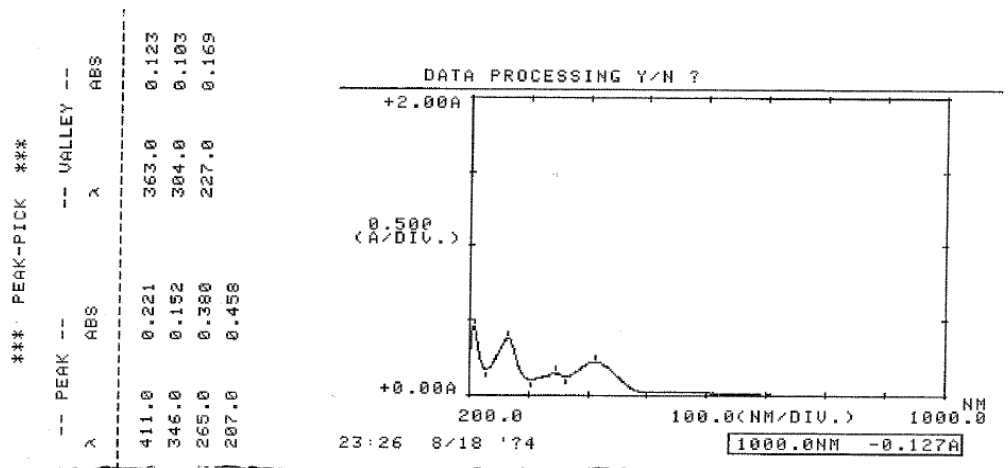
Tüm komplekslere ait UV-Vis spektrumlarında, kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlı ipuçları verecek olan d-d geçişlerine karşılık gelen bandlar çok zayıf olmaları nedeniyle görülememiştir. UV-Vis bölgedeki yük transfer bandları ile liganda ait olan bandlar genellikle çakışır olmaları nedeniyle d-d geçişleri görülmemiştir. Kompleks yapılarının aydınlatılmasında UV-Vis spektrumlarında yeterince yararlanılamamıştır (Gök ve Bekaroğlu, 1981).



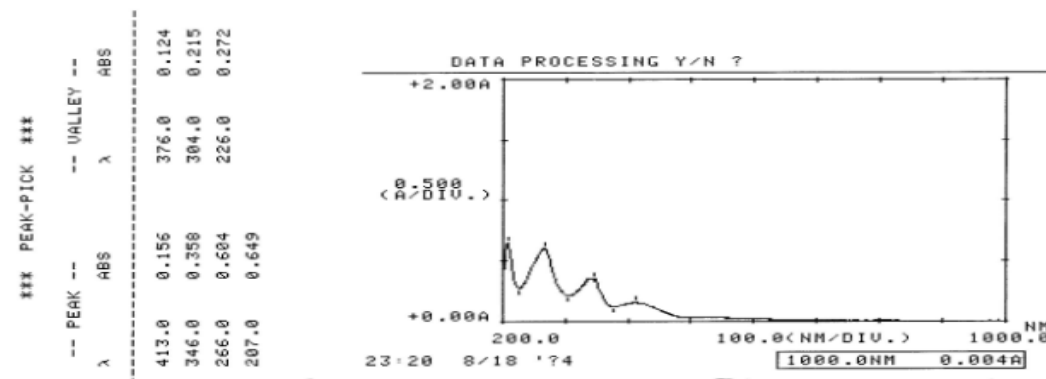
**Şekil 4.13.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) UV Spektrumu



Şekil 4.14. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni kompleksi'nin UV Spektrumu



Şekil 4.15. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Cu kompleksi'nin UV Spektrumu



Şekil.4.16. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Zn kompleksi'nin UV Spektrumu

**Çizelge 4.4.** Ligandların ve komplekslerinin ABS,  $\lambda$ (nm) değerleri

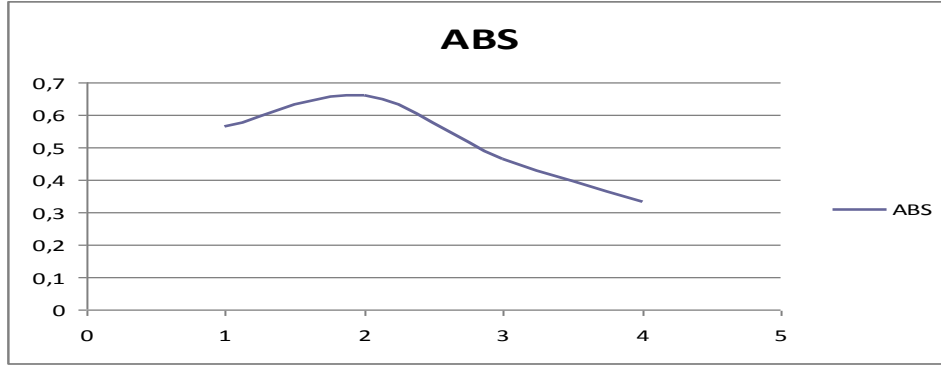
Bileşik	$\pi \rightarrow \pi^*$ bnzn $\lambda$ (nm)/ABS	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ (nm)/ABS	L/M $\lambda$ (nm)/ABS	$n \rightarrow \pi^*$ (C=N) $\lambda$ (nm)/ABS
$C_{21}H_{21}N_3$	293 / 0,439	385 / 1,051	-	-
$C_{42}H_{42}N_6Ni(NO_3)_2$	207 / 0,496	258 / 0,194	294 / 0,313	-
$C_{42}H_{42}N_6Cu(CH_3COO)_2$	241 / 0,511	264 / 0,249	339 / 1,286	-
$C_{42}H_{42}N_6Zn(CH_3COO)_2$	239 / 0,295	263 / 0,168	384 / 0,581	-
$C_{13}H_{15}N_3S$	261 / 0,221	304 / 0,081	-	407 / 0,227
$C_{26}H_{30}N_6S_2Ni(NO_3)_2$	251 / 0,513	343 / 0,261	375 / 0,120	413 / 0,162
$C_{26}H_{30}N_6S_2Cu(CH_3COO)_2$	265 / 0,380	346 / 0,152	363 / 0,123	411 / 0,221
$C_{26}H_{30}N_6S_2Zn(CH_3COO)_2$	266 / 0,604	346 / 0,358	376 / 0,124	413 / 0,156

#### 4.5 Mol Oranı Yöntemi ile L/M Oranının Tespit Edilmesi

Bu yöntemde ligand derişiminin değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalga boyunda absorbanslar ölçüldü. Bu değerler  $n_L/n_M$  oranına karşı grafiğe geçirildi. Oluşan eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirildi. Kesim noktasındaki  $n_L/n_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir.

##### 4.5.1 (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ ) Ni ve Cu Kompleksleri

Kesim noktasındaki  $n_L/n_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Ni(II) komplekslerinin  $n_L/n_M$  oranı yaklaşık 2 (iki) çıkmış ve stokiyometri bir metal iki ligand olarak belirlenmiştir.

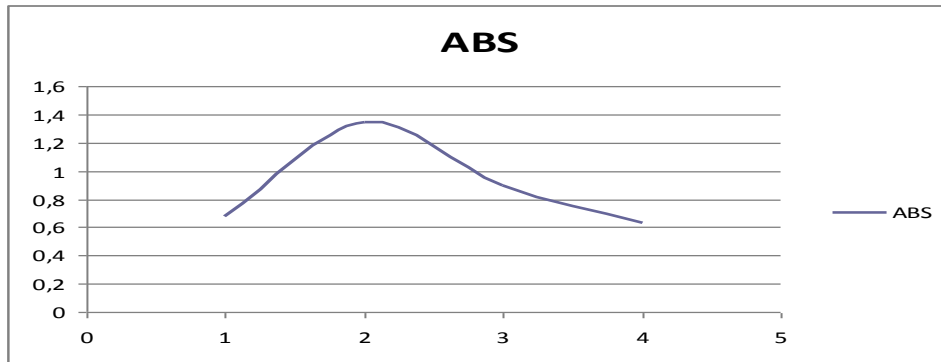


**Şekil 4.17.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) Ni(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği

**Çizelge 4.5.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) Ni(II) kompleksi'nin absorbanı

Ni metali	L/M	Absorbans (258 nm)
1		0,566
2		0,660
3		0,464
4		0,333

Kesim noktasındaki  $n_L/n_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Cu(II) komplekslerinin  $n_L/n_M$  oranı yaklaşık 2 (iki) çıkmış ve stokiyometri bir metal iki ligand olarak belirlenmiştir.



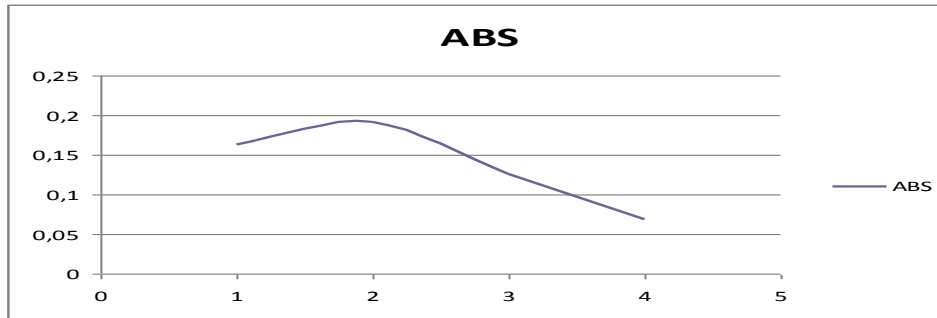
**Şekil 4.18.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) Cu(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği

**Çizelge 4.6.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)  
Cu(II) kompleksi'nin absorbanısı

Cu metali L/M	Absorbans (339 nm)
1	0,679
2	1,346
3	0,893
4	0,633

#### 4.5.2. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) Ni ve Zn Kompleksleri

Kesim noktasındaki  $n_L/n_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Ni(II) komplekslerinin  $n_L/n_M$  oranı yaklaşık 2 (iki) çıkmış ve stokiyometri bir metal iki ligand olarak belirlenmiştir.

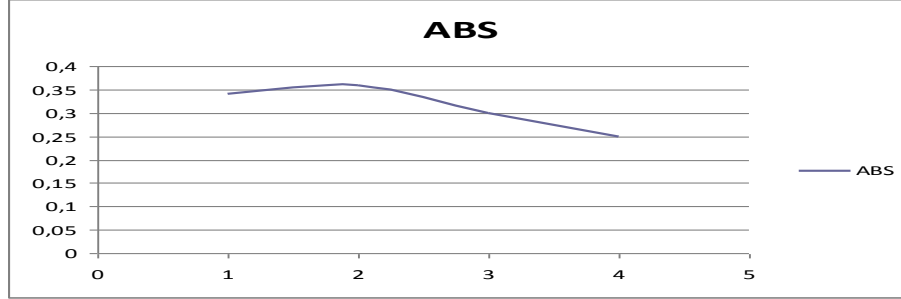


**Şekil 4.19.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) Ni(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği

**Çizelge 4.7.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S) Ni(II) kompleksi'nin absorbanısı

Ni metali L/M	Absorbans (343 nm)
1	0,163
2	0,191
3	0,126
4	0,068

Kesim noktasındaki  $n_L/n_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Zn(II) komplekslerinin  $n_L/n_M$  oranı yaklaşık 2 (iki) çıkmış ve stokiyometri bir metal iki ligand olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.20.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) Zn(II) kompleksi'nin L/M oranının grafiği

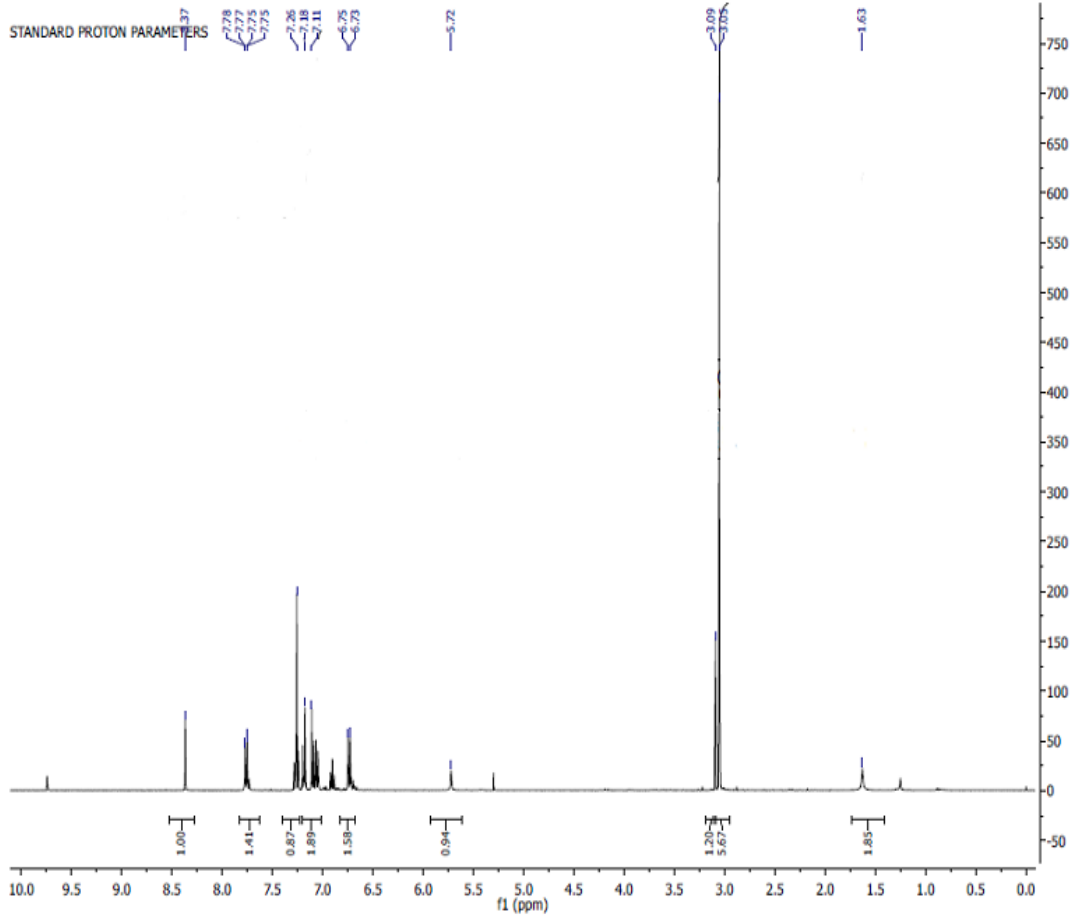
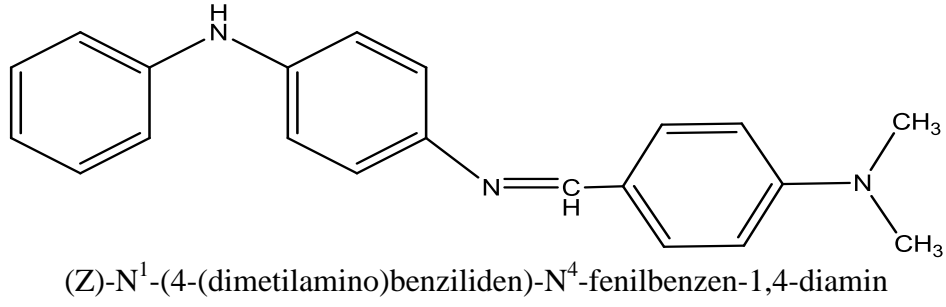
**Çizelge 4.8.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) Zn(II) kompleksi'nin absorbansı

Zn metali	L/M	Absorbans (266 nm)
1		0,341
2		0,338
3		0,300
4		0,249

#### 4.6. $^1H$ NMR Spektrumlarının yorumlanması

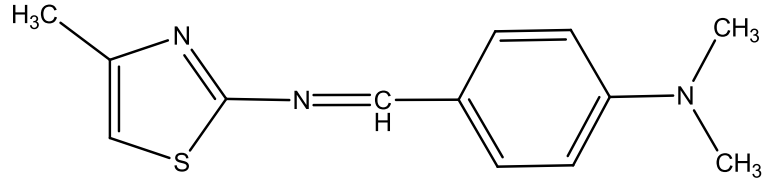
Sentezlenen (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in kloroform( $CHCl_3$ ) içerisinde alınan  $^1H$  NMR Spektrumları Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de görülmektedir.

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ )'nin  $^1H$  NMR spektrumunu incelendiğinde 1,63 ppm'deki TMS standart maddesine, 7,26 ppm'deki  $CHCl_3$  çözücüsüne, 6,73-7,78 ppm'de aromatik CH protonlarına, 5,72 ppm'de aromatik C-NH protonlarına, 3,09 ppm'de N- $CH_3$  protonlarına ve 8,37 ppm'de N=CH protonlarına ait pikler yapı ile uyum içerisindedir (Nelson vd., 1981).

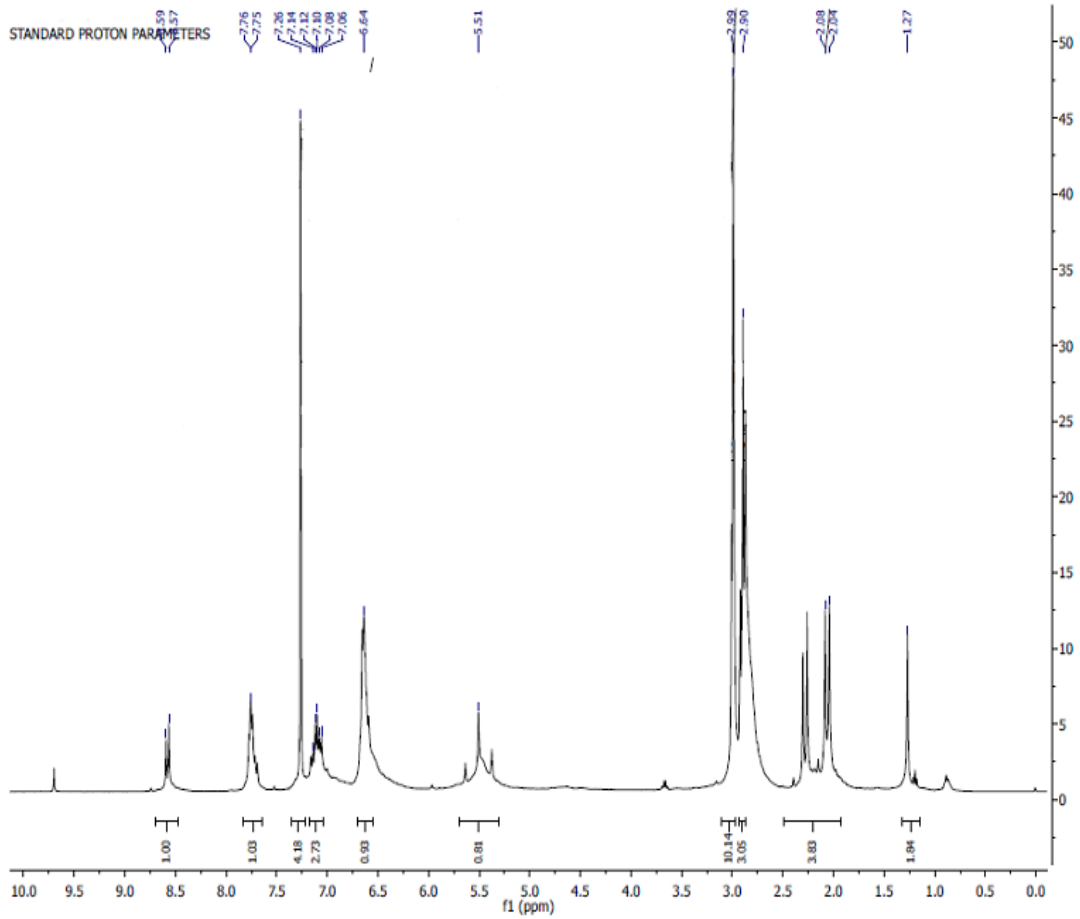


**Şekil 4.21** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)  
H-NMR Spektrumu

N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin(C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S)'nin H NMR spektrumu incelendiğinde 1,27 ppm'deki TMS standart maddesine, 7,26 ppm'deki CHCl<sub>3</sub> çözücüsüne, 6,64 -7,76 ppm'de aromatik CH protonlarına, 2,90 ppm'de N-CH<sub>3</sub> protonlarına, 2,08 ppm'de aromatik C-CH<sub>3</sub> protonlarına ve 8,57 ppm'de N=CH protonlarına ait pikler yapı ile uyum içerisindedir (Nelson vd., 1981).



N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin

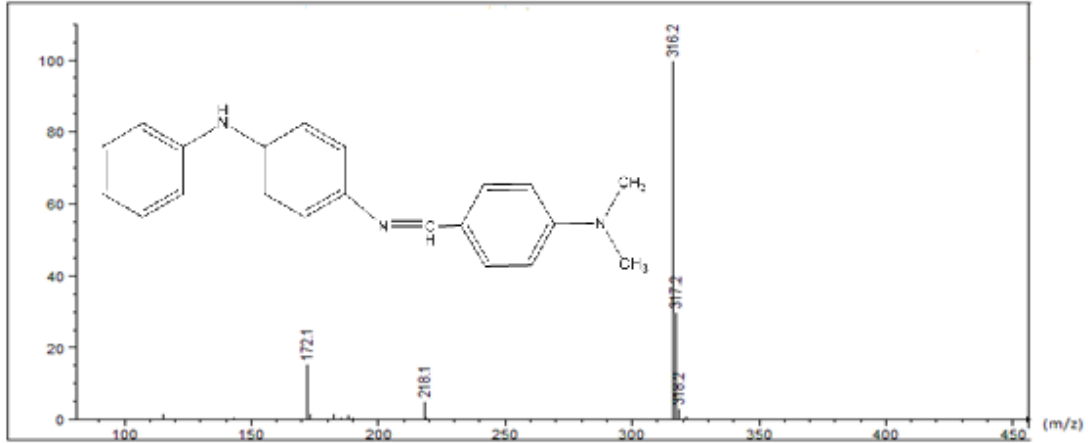


Şekil 4.22 N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) H-NMR Spektrumu

#### 4.7. Sentezlenen Ligandların Kütle Spektrumlarının (MS) Değerlendirilmesi

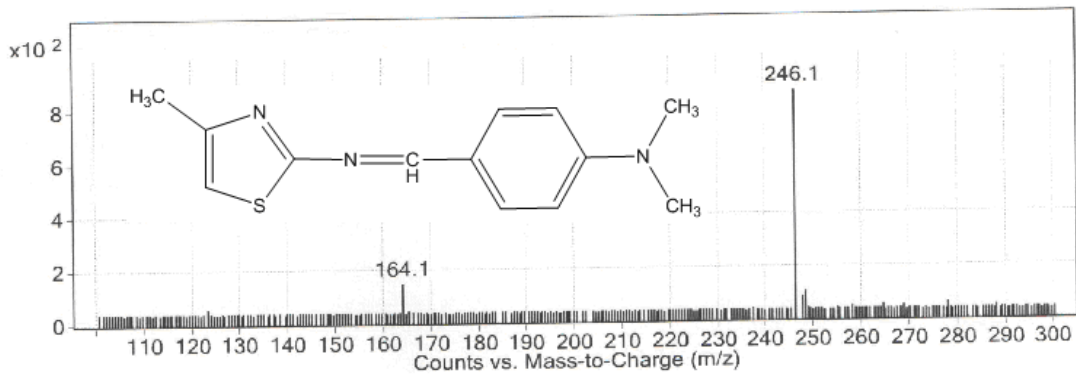
(Z)- $N^1$ -(4-(dimetilamino)benziliden)- $N^4$ -fenilbenzen-1,4-diamin( $C_{21}H_{21}N_3$ ) ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) sentezlenen ligandların kütle spektrumları incelendiğinde sonuçların tamamı bileşiklerin yapısını doğrulamaktadır. Sentezlenen bileşiklerin alınan Kütle Spektrumları Şekil. 4.23 ve Şekil. 4.24'teki gibidir.

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) kütle spektrumlarına bakıldığında m/z 316, [C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>,%100], [M<sup>+</sup>317,%28] olduğu sentezlenmek istenen bileşiğin sentezinin gerçekleştiği kütle spektrumu ile kanıtlanmıştır. Ayrıca fragmentasyonu incelendiğinde ise m/z 172,1 [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>,%18], m/z 218,1 [C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>,%5] yapıyla uyum halindedir.



**Şekil 4.23.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin MS Spektrumu

N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandının kütle spektrumlarına bakıldığında m/z 245 [M<sup>+</sup>246,1 C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S,%100] olduğu sentezlenmek istenen bileşiğin sentezinin gerçekleştiği kütle spektrumu ile kanıtlanmıştır. Ayrıca fragmentasyonu m/z 164,1 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>,%18] incelendiğinde ise yapıyla uyum halindedir.



**Şekil. 4.24.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin MS Spektrumu

#### 4.8. TG/DTA Ölçümlerinin Yorumları

Ligand ve metal komplekslerinin termogravimetrik analizleri 10-1100 °C sıcaklıkları arasında ve N<sub>2</sub> atmosferinde (gaz akış hızı 1000 ml/dk) °C/dk ısıtma hızında, platin kroze içerisinde, referans ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eşliğinde yapılmıştır. Ligandların ve metal komplekslerinin benzer basamaklar üzerinden ilerlediği görülmektedir. Metal komplekslerinde genellikle 1050 °C'de maddelerin parçalanması tamamlanmamıştır ve TG hesaplarına göre komplekslerde kalıntı olarak metal kalıntısının kaldığı anlaşılmıştır.

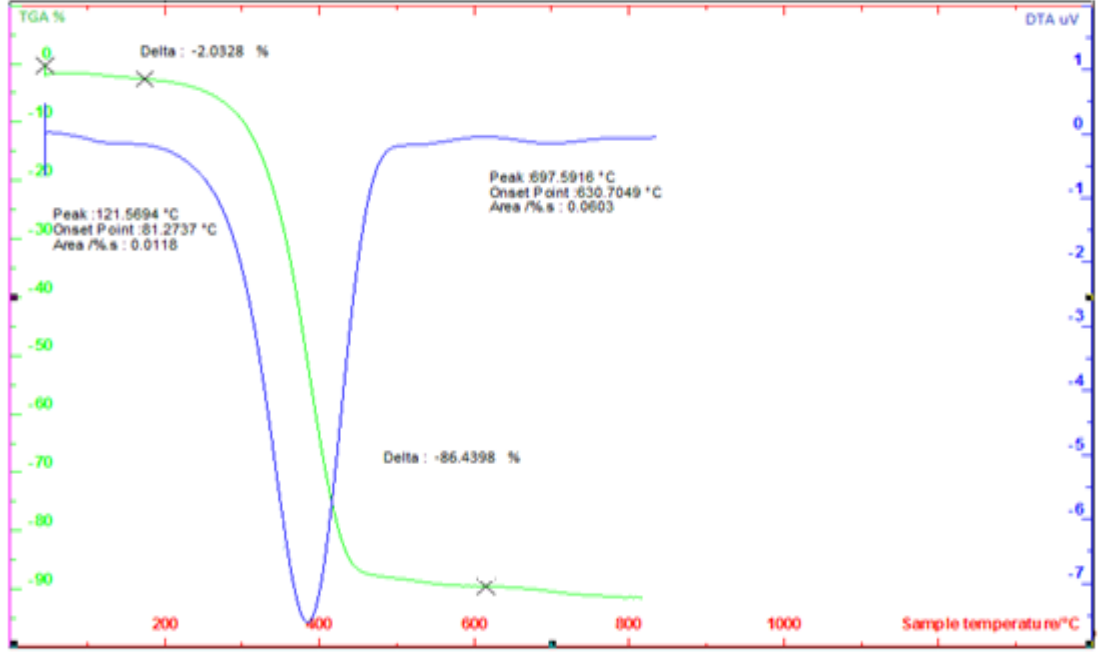
Ligand ve komplekslerin TG/DTA termogramları incelendiğinde, önerilen kütle fragmentlarının teorik ve deneysel değerleri birbirine çok yakındır. Komplekslerin bozunma yüzdeleri karşılaştırıldığında en az bozunma % 71,39 ile Zn kompleksinde görülürken, en fazla bozunma % 92,84 ile Ni kompleksinde gözlenmiştir.

Ligandların ve metal komplekslerinin termal bozunmaları (erime ve bozunma sıcaklıkları), bu bozunmaların kaç basamakta gerçekleştiği ve her basamaktaki % kütle kayıpları TGA-DTA termogramlarında Şekil.4.25, Şekil.4.26, Şekil.4.27, Şekil.4.28, Şekil.4.29, Şekil.4.30, Şekil.4.31, ve Şekil.4.32'de gösterilmektedir. Ayrıca ligand ve metal komplekslerinin termal bozunma sonuçları Çizelge 4.9'da toplu halde verilmiştir.

##### 4.8.1. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)

##### TG/DTA yorumu

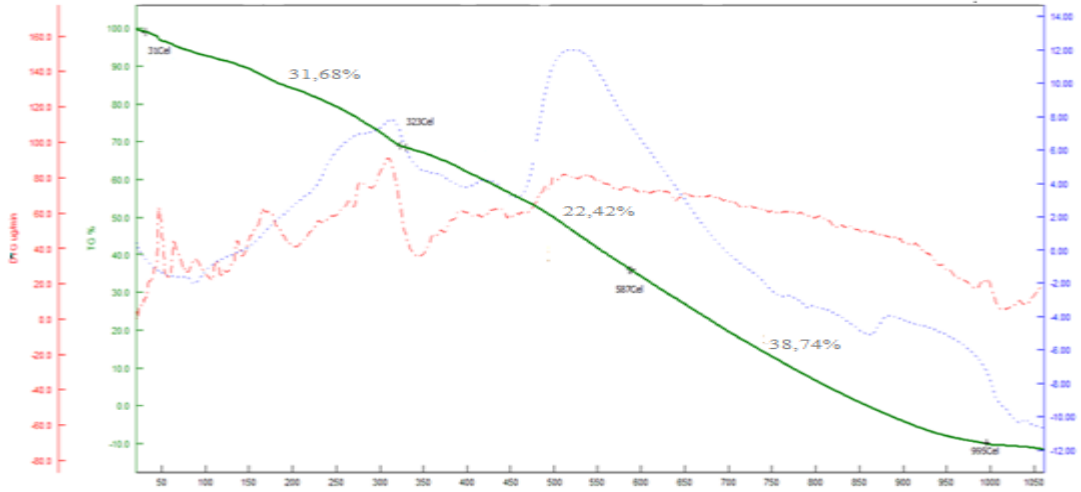
C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> genel formülüne sahip ligandın TG/DTA spektrumunu incelendiğinde 50-697 °C sıcaklığında % 88,47'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub> ayrılan grubuna ait olduğu tespit edilmiş olup yapı ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur (hesaplanan kütle kaybı % 88,14). TG/DTA spektrumdan anlaşılacağı üzere sentezlenmiş olan ligandın kararlı bir yapıya sahip olduğu ve büyük bir kısmının parçalanmadan bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin(C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>) TG/DTA termogramı

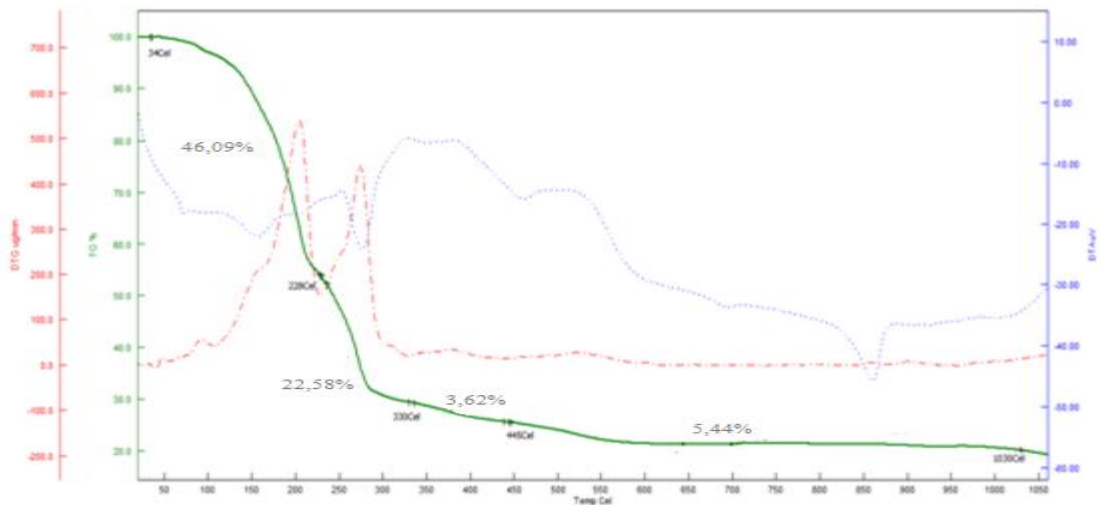
#### 4.8.2 (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4 diamin (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)'in metal komplekslerinin TG/DTA yorumu

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> genel formülüne sahip kompleks 30-1000 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur. 30-323 °C aralığındaki % 31,68'lik kütle kaybının C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 31,63). 323-587 °C aralığındaki % 22,42'lik kütle kaybının C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 22,38). 587-995°C aralığında ise % 38,74'lük kütle kaybının C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>'e ait olduğu tespit edilmiştir (hesaplanan kütle kaybı % 38,77). Toplam bozunma % 92,84'dür. Ni kompleksinin %7,16'lık kısmının 30-1000 °C aralığındaki incelenen termal bozunması sonucunda kalıntı olarak NiO olarak kaldığı düşünülmüştür.



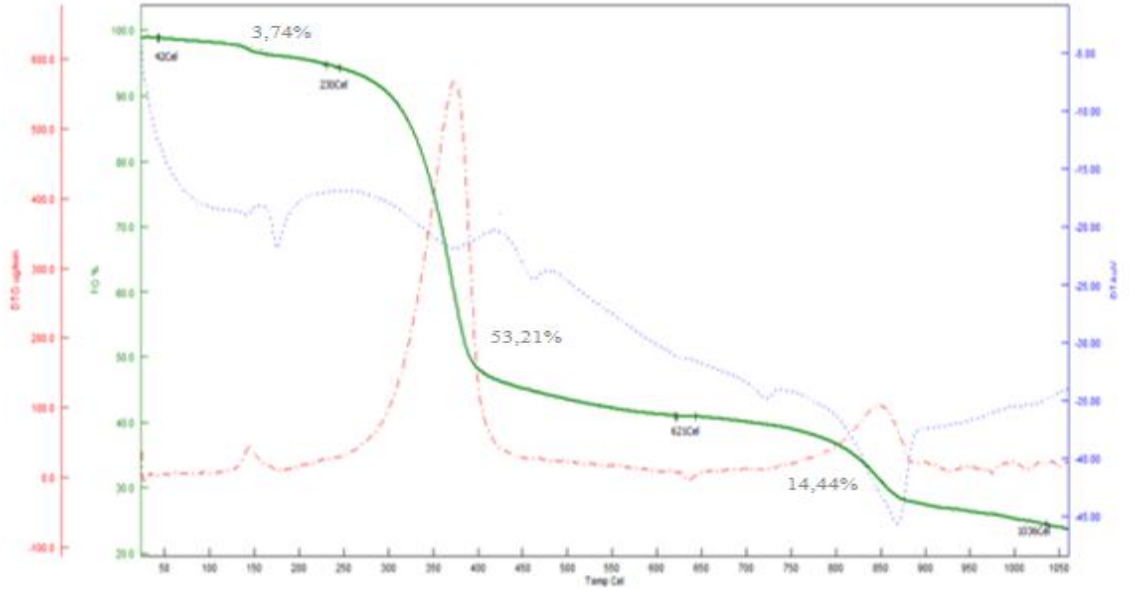
**Şekil 4.26.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in Ni kompleksi'nin TG/DTA termogramı

$C_{42}H_{42}N_6Cu(CH_3COO)_2$  genel formülüne sahip kompleks 30-1050 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 34-228 °C aralığındaki % 46,09'luk kütle kaybının  $C_{21}H_{21}N_3(CH_3COO)$  olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 46,12). 228-330 °C aralığındaki % 22,58'lik kütle kaybının  $C_{12}H_{10}N_2$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 22,52). 330-1030 °C aralığındaki son iki basamakta toplamda % 9,06'lık kütle kaybının  $C_2H_6$ ,  $CO_2$ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 9,11). Toplam bozunma % 77,73'tür. 10°C'den 1050 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin dört basamakta bozunmasının sonunda %22,27'lik  $C_8H_8NCu$  kalıntısı kalmıştır.



**Şekil 4.27.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in Cu kompleksi'nin TG/DTA termogramı

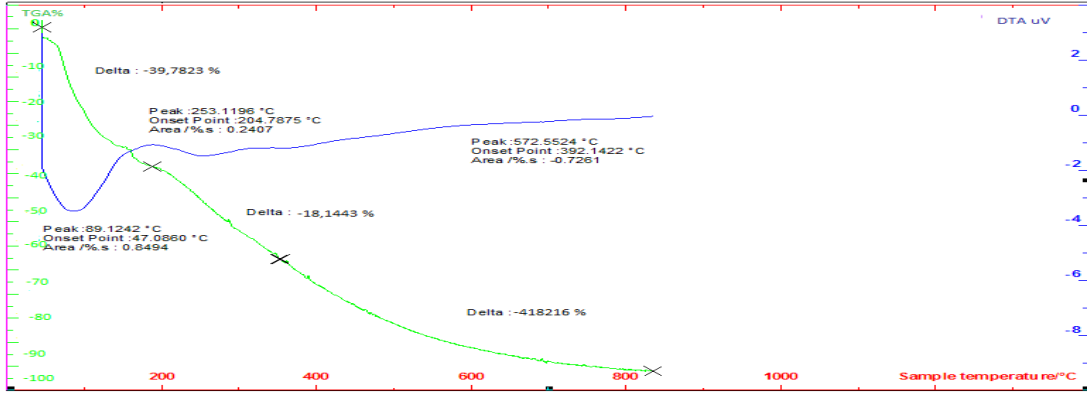
$C_{42}H_{42}N_6Zn(CH_3COO)_2$  genel formülüne sahip kompleks 40-1050 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur. 42-621 °C aralığında birinci ve ikinci basamakta toplam % 56,95'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında  $C_2H_6$ ,  $C_{21}H_{21}N_3(CH_3COO)_2$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 56,91). 621-1036 °C aralığındaki % 14,44'lük kütle kaybının  $C_7H_5N_2$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 14,38). Toplam bozunma % 71,39'tür. 10°C'den 1100°C'ye kadar ısıtılan kompleksin üç basamakta bozunmasının sonunda %28.6'luk  $C_{12}H_{10}NZn$  kalıntısı kalmıştır.



**Şekil 4.28.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'nin Zn kompleksi'nin TG/DTA termogramı

#### 4.8.3. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) TG/DTA yorumu

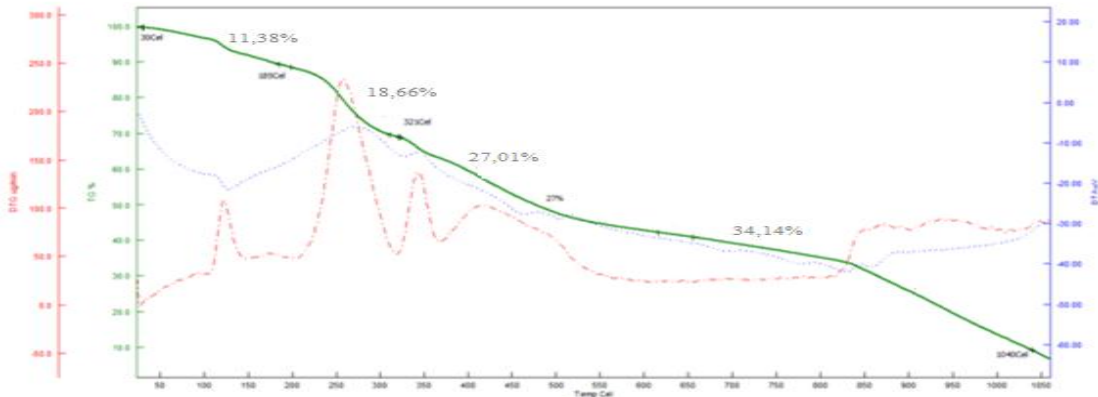
$C_{13}H_{15}N_3S$  genel formülüne sahip ligandın TG/DTA spektrumu incelendiğinde 50-900 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur. 50-253 °C aralığındaki % 39,78'lik kütle kaybının  $C_4H_4NS$  olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 39,66). 253-573 °C aralığındaki % 18,14'lük kütle kaybının  $C_2H_6N$  olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 18,05). 573-850°C aralığında ise % 41,82'lik kütle kaybının  $C_7H_5N$ 'e ait olduğu tespit edilmiştir (hesaplanan kütle kaybı % 41,86). 50-900°C'ye kadar ısıtılan ligandın üç basamakta % 99,74 bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.29. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ ) TG/DTA termogramı

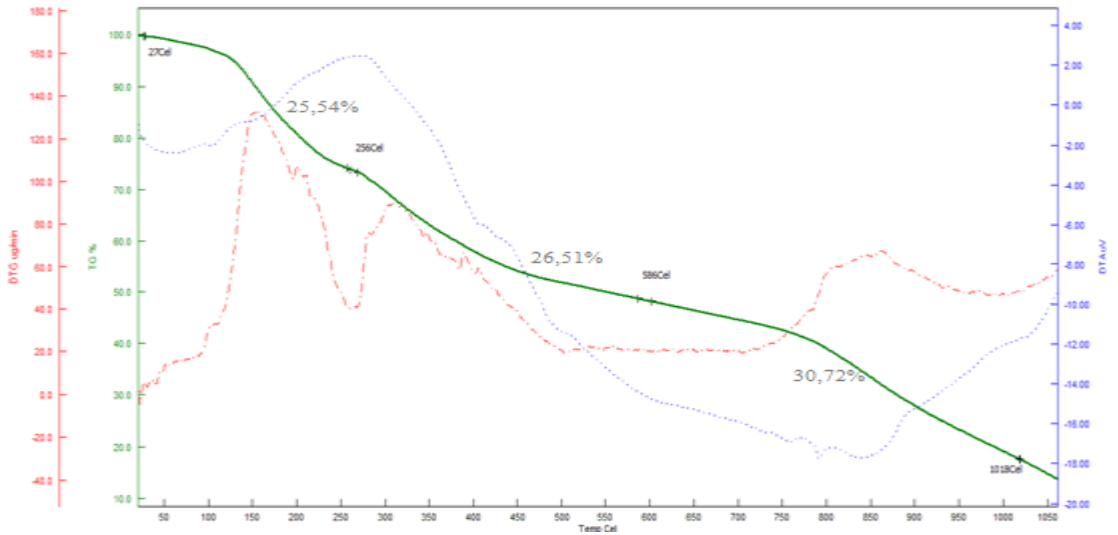
#### 4.8.4. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin( $C_{13}H_{15}N_3S$ )'nin metal komplekslerinin TG/DTA yorumu

$C_{26}H_{30}N_6S_2Ni(NO_3)_2$  genel formülüne sahip kompleks 30-1050 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 30-185 °C aralığındaki % 11,38'lik kütle kaybının  $CH_3(NO_3)$ , olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 11,44). 185-321 °C aralığındaki % 18,66'lik kütle kaybının  $C_5H_5N_2S$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 18,52). 321-616 °C aralığındaki % 27,01'lik kütle kaybının  $C_8H_{10}N(NO_3)$ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 27,06). 616-1040 °C aralığındaki % 34,14'lük kütle kaybının  $C_{12}H_{12}N_3S$ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 34,19). Toplam bozunma % 91,19'dur. Ni kompleksinin % 8,81'lik kısmınının 30-1050 °C aralığındaki incelenen termal bozunması sonucunda kalıntı olarak NiO olarak kaldığı düşünülmüştür.



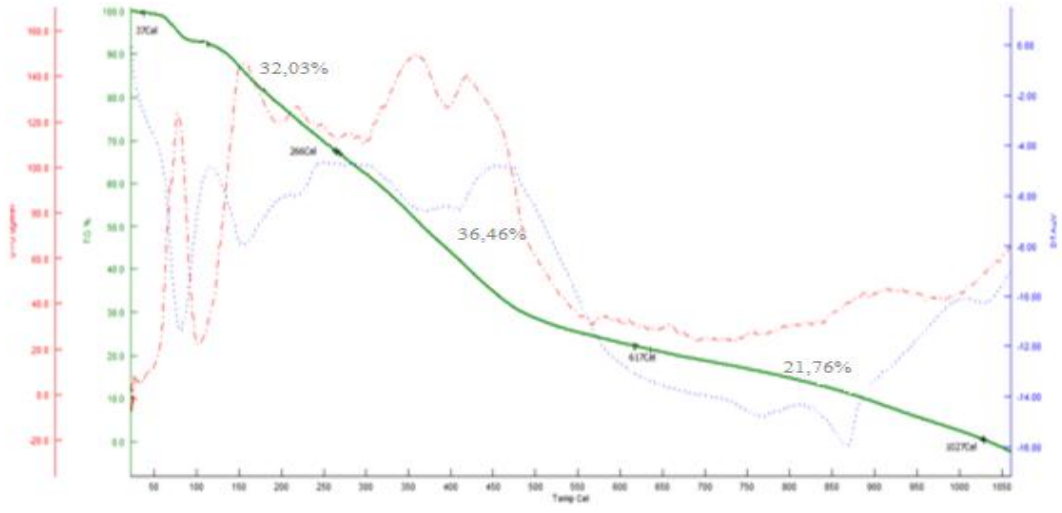
Şekil 4.30. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Ni kompleksi'nin TGA/DTA termogramı

$C_{26}H_{30}N_6S_2Cu(CH_3COO)_2$  genel formülüne sahip kompleks 20-1050 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur. 27-256 °C aralığında % 25,54'lük kütle kaybının  $C_4H_4N_2S(CH_3COO)$ 'ya ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 25,48) 256-586 °C aralığındaki % 26,51'lik kütle kaybının  $C_8H_{10}N(CH_3COO)$  ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 26,54). 586-1018 °C aralığındaki % 30,72'lik kütle kaybının  $C_{11}H_9N_3S$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 30,65). Toplam bozunma % 82,77'dir. 10°C'den 1100°C'ye kadar ısıtılan kompleksin üç basamakta bozunmasının sonunda %17,23'lük  $C_3H_7NCu$  kalıntısı kalmıştır.



**Şekil 4.31.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Cu kompleksi'nin TG/DTA termogramı

$C_{26}H_{30}N_6S_2Zn(CH_3COO)_2$  genel formülüne sahip kompleks 20-1050 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur. 37-266 °C aralığında % 32,03'lük kütle kaybının  $C_4H_4NS(CH_3COO)_2$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 32,09). 266-617 °C aralığındaki % 36,46'lık kütle kaybının  $C_{13}H_{15}N_3S$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 36,38). 617-1027 °C aralığındaki % 21,76'lık kütle kaybının  $C_9H_{11}N_2$ 'ye ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 21,79). Toplam bozunma % 90,25'tir. Zn kompleksinin %9,75'lik kısmının 20-1050 °C aralığındaki incelenen termal bozunması sonucunda kalıntı olarak ZnO olarak kaldığı düşünülmüştür.



**Şekil 4.32.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin Zn kompleksi'nin TG/DTA termogramı

**Çizelge 4.9.** Ligand ve metal komplekslerinin termal analiz (TG/DTA) sonuçları

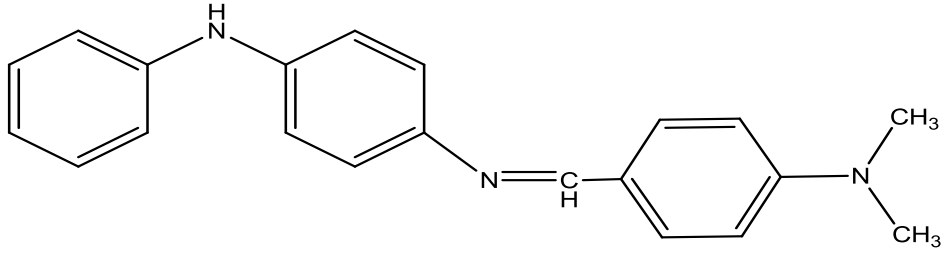
Bileşikler	TG aralığı (°C)	Basamak Sayısı	% Bulunan (hesaplanan) Kütle Kaybı	Değişim
$C_{21}H_{21}N_3$	50-121 121-697	2	88,47 (88,14)	$C_{19}H_{21}N_2$ 'nin Kaybı
$C_{26}H_{30}N_6S_2Ni(NO_3)_2$	30-323	1	31,68 (31,63)	$C_{19}H_{11}N(NO_3)_2$ 'nin Kaybı
	323-587	1	22,42 (22,38)	$C_{12}H_{10}N_2$ 'nin Kaybı
	587-995	1	38,74 (38,77)	$C_{21}H_{21}N_3$ 'ün Kaybı
	-	-	7,16 (7,22)	NiO (Kompleksin Kalıntısı)
$C_{42}H_{42}N_6Cu(CH_3COO)_2$	34-228	1	46,09 (46,12)	$C_{21}H_{21}N_3(CH_3COO)$ 'nun Kaybı
	228-330	1	22,58 (22,52)	$C_{12}H_{10}N_2$ 'nin Kaybı
	330-445 445-1030	2	9,06 (9,11)	$C_2H_6$ , $CO_2$ Moleküllerinin Kaybı
	-	-	22,27 (22,25)	$C_8H_8NCu$ (Kompleksin Kalıntısı)
$C_{42}H_{42}N_6Zn(CH_3COO)_2$	42-230 230-621	2	56,95 (56,91)	$C_2H_6$ , $C_{21}H_{21}N_3(CH_3COO)_2$ Moleküllerinin Kaybı
	621-1036	1	14,44 (14,38)	$C_7H_5N_2$ 'nin Kaybı
	-	-	28,61 (28,71)	$C_{12}H_{10}NZn$ (Kompleksin Kalıntısı)
$C_{13}H_{15}N_3S$	50-253	1	39,78 (39,66)	$C_4H_4NS$ 'nin Kaybı
	253-573	1	18,14 (18,05)	$C_2H_6N$ 'nin Kaybı
	573-850	1	41,82 (41,86)	$C_7H_5N$ 'nin Kaybı
$C_{26}H_{30}N_6S_2Ni(NO_3)_2$	30-185	1	11,38 (11,44)	$CH_3(NO_3)$ 'ün Kaybı
	185-321	1	18,66 (18,52)	$C_5H_5N_2S$ 'in Kaybı
	321-616	1	27,01 (27,06)	$C_8H_{10}N(NO_3)$ 'ün Kaybı
	616-1040	1	34,14 (34,19)	$C_{12}H_{12}N_3S$ 'nin Kaybı
	-	-	8,81 (8,79)	NiO (Kompleksin Kalıntısı)
$C_{26}H_{30}N_6S_2Cu(CH_3COO)_2$	27-256	1	25,54 (25,48)	$C_4H_4N_2S(CH_3COO)$ 'nun Kaybı
	256-586	1	26,51 (26,54)	$C_8H_{10}N(CH_3COO)$ 'nun Kaybı
	586-1018	1	30,72 (30,65)	$C_{11}H_9N_3S$ 'nin kaybı
	-	-	17,23 (17,33)	$C_3H_7NCu$ (Kompleksin Kalıntısı)
$C_{26}H_{30}N_6S_2Zn(CH_3COO)_2$	37-266	1	32,03 (32,09)	$C_4H_4NS(CH_3COO)_2$ 'nin Kaybı
	266-617	1	36,46 (36,38)	$C_{13}H_{15}N_3S$ 'nin Kaybı
	617-1027	1	21,76 (21,79)	$C_9H_{11}N_2$ 'nin Kaybı
	-	-	9,75 (9,74)	ZnO (Kompleksin Kalıntısı)

#### 4.9 Ligand ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

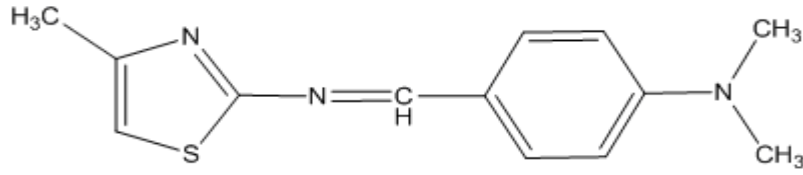
Bölüm 4.2-4.8'de elde edilen FTIR, Magnetik Süsebtibilite, UV-Vis, Mol oranı yöntemi,  $^1H$  NMR, MS ve TG/DTA analiz sonuçları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için aşağıdaki yapılar önerilmiştir.

##### 4.9.1 Ligandların yapıları

4-dimetilaminobenzaldehit ile 4-aminodifenilamin ve 4-dimetilaminobenzaldehit ile 2-amino-4-metiltiyazole (1:1 oranında) reaksiyona sokulmasıyla elde edilen literatürde bulunmayan iki ligandın yapısı aşağıdaki gibi önerilmiştir.



**Şekil 4.33.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ligandının yapısı

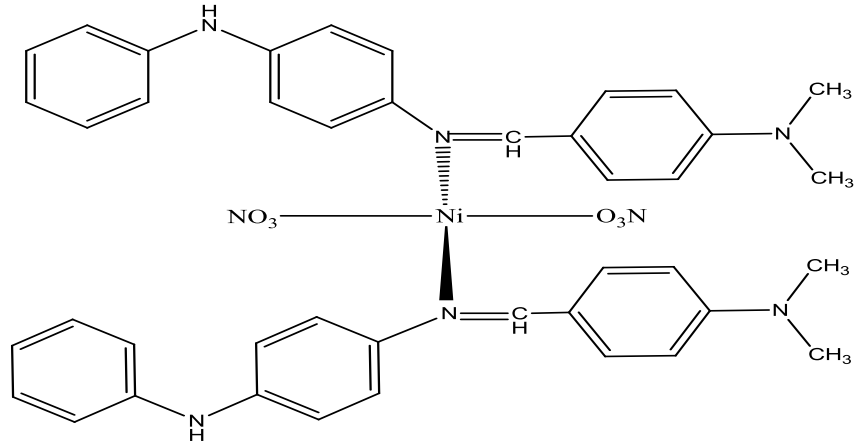


**Şekil 4.34.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandının yapısı

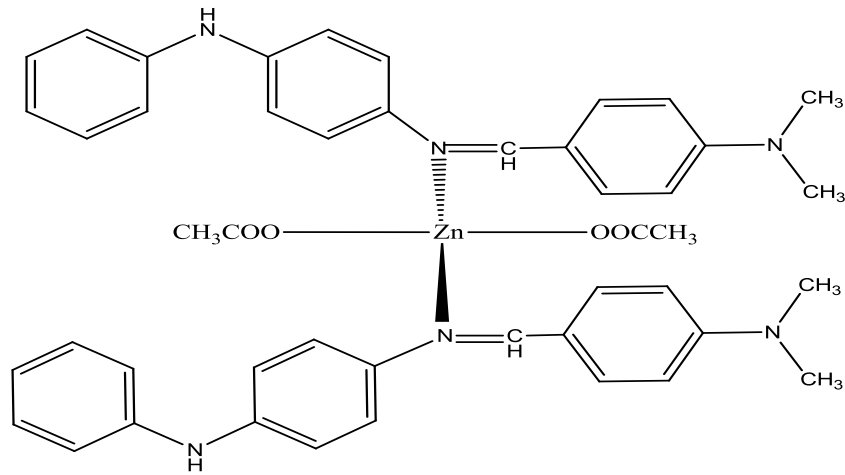
#### 4.9.2. Komplekslerin yapıları

Sentezi yapılan (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandlarının Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri elde edilmiştir.

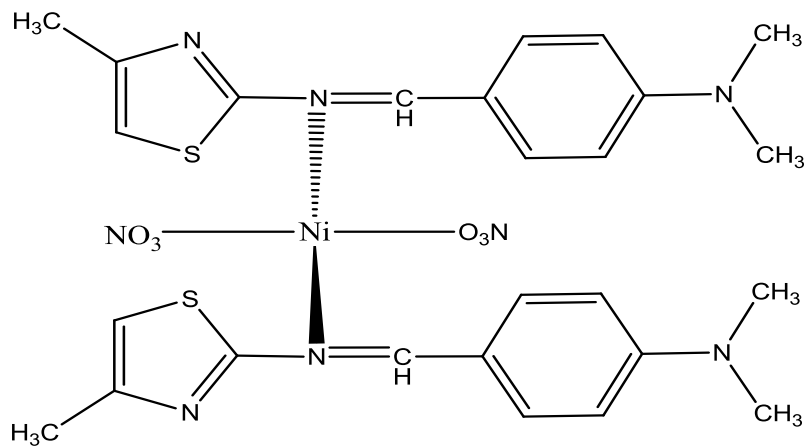
(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ve N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandlarının Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri tetrahedral yapıda çıkmaktadır. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1/2 dir. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerin yapısı literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Uçan vd., 1998; Tuncalı ve Özkar, 1993). Ni(II) ve Zn(II) komplekslerine ait önerdiğimiz tetrahedral yapı Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de görülmektedir.



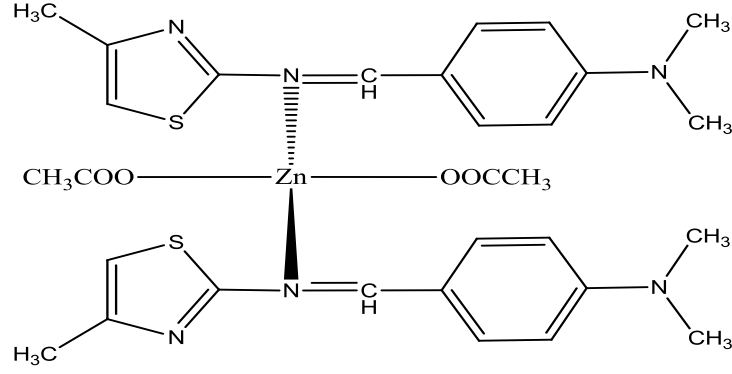
Şekil 4.35. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'ın Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı



Şekil 4.36. (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'ın Zn(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı

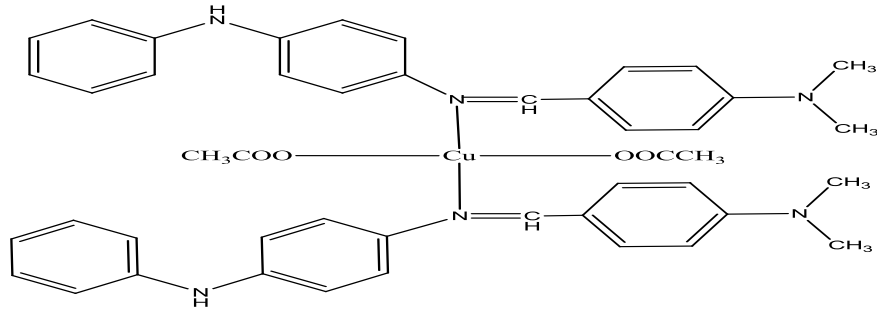


Şekil 4.37. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'ın Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı

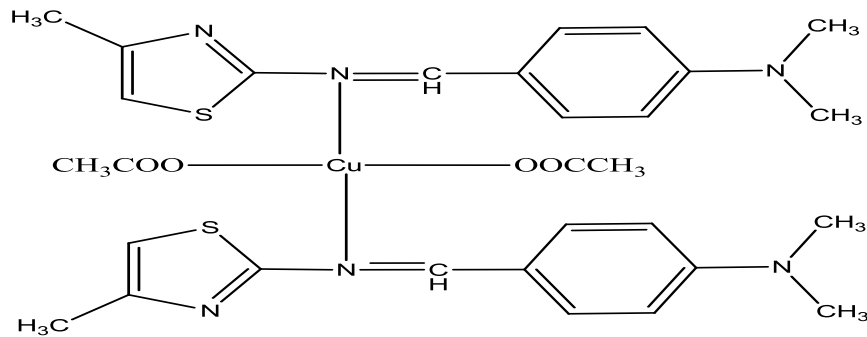


**Şekil 4.38.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni(II) kompleksi'nin tetrahedral yapısı

(Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin ve N-(4-(dimetil amino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin ligandlarının Cu(II) kompleksleri karedüzlem yapıda çıkmaktadır. Cu(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1/2 dir. Cu(II) komplekslerin yapısı literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Khandar ve Nejati, 2000). Cu(II) komplekslerine ait önerdiğimiz karedüzlem yapı Şekil 4.39 ve 4.40'ta görülmektedir.



**Şekil 4.39.** (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in Cu(II) kompleksi'nin karedüzlem yapısı



**Şekil 4.40.** N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'in Ni(II) kompleksi'nin karedüzlem yapısı

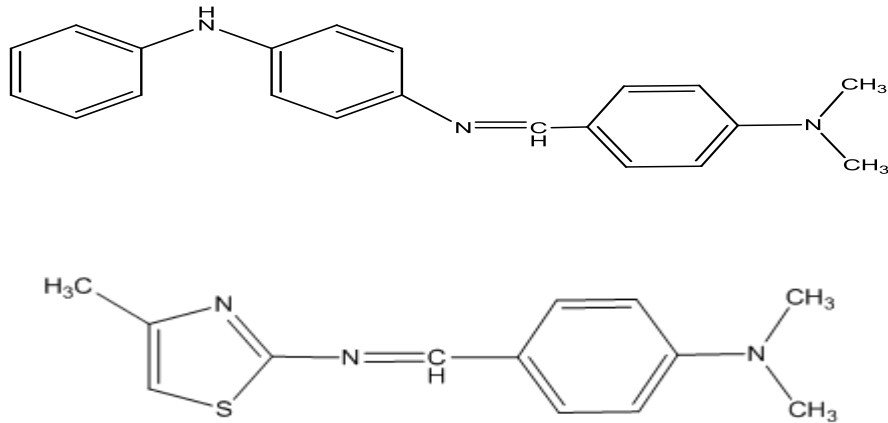
## BÖLÜM V

### SONUÇLAR

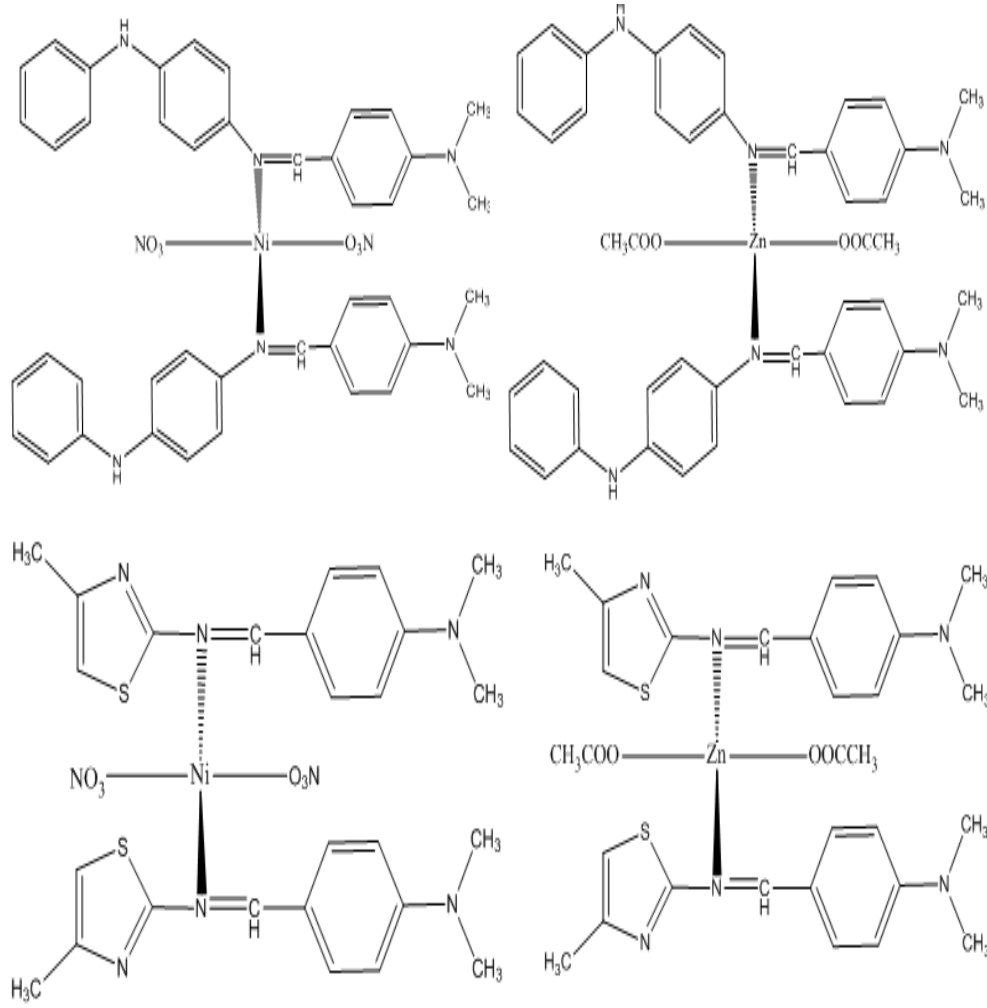
Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada sırasıyla iki yeni Schiff bazı ve altı yeni metal kompleksi literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. 4-aminodifenilamin ve 2-amino-4-metiltiyazole aminleri ile 4 dimetilaminobenzaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile literatürde bulunmayan iki yeni ligand ve bu ligandlarında Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen iki yeni ligandın yapıları FTIR,  $H^1$  NMR, UV-Vis Spektrumları, MS, TG/DTA, erime noktası tayini ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen altı yeni metal kompleksinin yapıları ise FTIR, Magnetik süsseptibilite, UV-Vis Spektrumları, mol oranı yöntemi, TG/DTA, erime noktası tayini ve iletkenlik ölçümleri ile yapısı aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları ve literatür bilgileri de dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

1) Erime noktaları incelendiğinde, (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'nin ligandının 156 °C'de komplekslerin ise 185-220 °C aralığında olmuştur. N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin Feniliminoindol-3-karbaldehit ligandı 140 °C'de komplekslerinin ise 165-190 °C aralığında olmuştur.

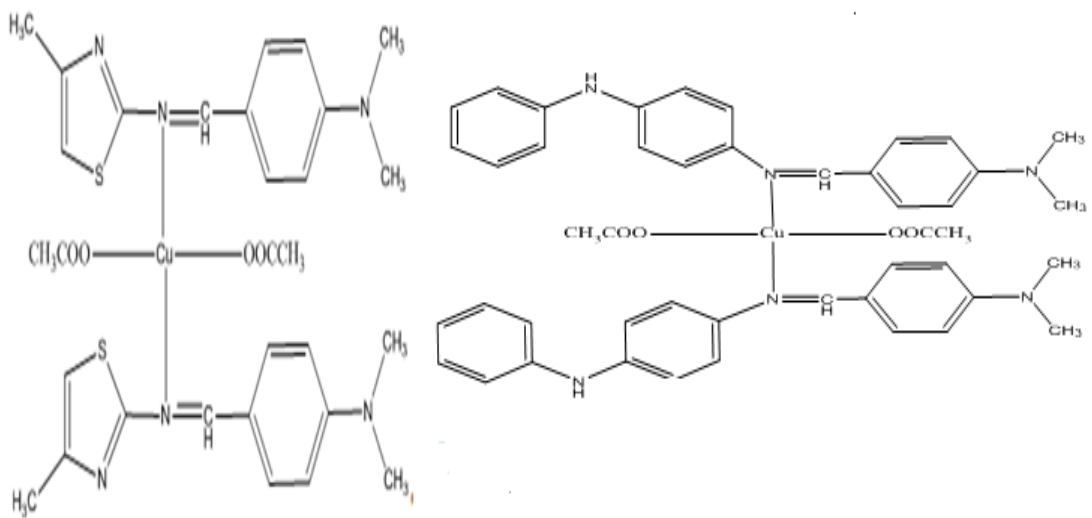
2) Sentezlenen ligandların FTIR, UV-Vis,  $^1H$  NMR, MS ve TG/DTA; komplekslerin ise FTIR, UV-Vis, mol oranı yöntemi ve TG/DTA analiz sonuçları ve literatür bilgileri de dikkate alınarak ligandlar ve kompleksleri için yapısal formüller önerilmiştir. Ligandların yapılarının aşağıdaki şekilde olduğu sonucuna varılmıştır.



3) Ligandların Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral olarak önerilmiştir.



4) Ligandlarının Cu(II) komplekslerinin yapıları katedüzlem olarak önerilmiştir.



5) Ligand ve komplekslerin kondüktometrik ölçümlerine bakıldığında elektrolit olmadığı bulunmuştur.

6) Ligandların sentezinde iki farklı metod uygulanmaktadır.

Birincisi (Z)-N<sup>1</sup>-(4-(dimetilamino)benziliden)-N<sup>4</sup>-fenilbenzen-1,4-diamin'in sentezinde mikrodalga kullanılarak (Rao vd., 1999) 2,5 dk ve %93 verim

İkincisi ise N-(4-(dimetilamino)benziliden)-4-metiltiyazol-2-amin'nin sentezinde klasik metod (Deepa vd., 2008) yaklaşık 7 saat ve %86 verimle

## BÖLÜM VI

### ÖNERİLER

- 1) Yaptığımız çalışmadan yararlanılarak; 4 dimetilaminobenzaldehit'in farklı amin gruplarıyla kondenzasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazları ve farklı metallerle kompleksleri sentezlenip literatüre yeni ligandlar ve kompleksler kazandırılabilir.
- 2) Süstitüe grupların ve metallerin termal kararlılığa nasıl etkiğini anlamak için yapıların X-ray'leri çekilebilir.
- 3) Bu çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerin biyolojik aktiviteleri araştırılabilir.
- 4) Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin yine son yıllardaki artan çalışmalar olarak anti-bakteriyel etkilerine bakılabilir.
- 5) Sentezlenen komplekslerin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
- 6) Yeni sentezlenen ligandın değişik bir yöntem olan mikro dalga fırında daha yüksek verimlere ulaşarak sentezlenebilir.
- 7) Özellikle asimetric Schiff Bazları ve metal komplekslerinin katalitik aktivitelerinden dolayı birçok çalışmada katalizör olarak kullanılabilirler. Bu özelliklerinden faydalanılarak hidrojenasyon, oksidasyon, epoksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlarda kullanılabilirler.

## KAYNAKLAR

Abbaspour, A., Esmailbeig, A.R., Jarrahpour, A.A., Khajeh, B. and Kia, R., “Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base”, *Talanta* 58(2), 397-403, 2002.

Abeer, M. “Synthesis, Characterization and in vitro Cytotoxic Properties of some Novel Schiff Base Metal Complexes in Hep G2 Cells”, *World Applied Sciences Journal* 11(10), 1196-1209, 2010.

Agnieszka, J., “Modified electrode surfaces for catalytic reduction of carbondioxide”, *Analytica Chem. Acta* 396, 1-12, 1999.

Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K., “Schiff bases of ethylenediamin as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid”, *Corrosion Science* 46(3), 633-651, 2004.

Amirkhanov, V.M., Bundya E.A., Trush V.A., Ovchynnikov V.A. and Zaitsev V.N., “Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II), and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs”, *5<sup>th</sup> International symposium on applied bioinorganic chemistry*, s.13-17, Greece 1999.

Arun, V., Robinson, P.P., Manju, S., Leeju, P., Varsha, G. and Digna, V., “A novel fluorescent bisazomethine dye derived from 3-hydroxyquinoxaline-2 carboxaldehyde and 2,3-diaminomaleonitrile”, *Dyes and Pigments* 82, 268–275, 2009.

Asadi, M., Esmail Zadeh, S. and Mohammadi, K., “Nickel (II) and Copper (II) Complexes Derived From Nnos Donor Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, And Thermodynamic Studies”, *Phosphorus, Sulfur And Silicon* 185, 1445-1454, 2010.

Asadi, M., Sepehrpour, H. and Mohammadi, K. "Tetradentate Schiff Base Ligands Of 3,4-Diaminobenzophenone: Synthesis, Characterization and Thermodynamics Of Complex Formation With Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Metal Ions", *J. Serb. Chem. Soc* 76, 63-74, 2011.

Atakol, O., O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1986.

Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, İkinci basım, *ODTÜ Yayıncılık*, 2004.

Barandika, M.G., Cortes, R., Lezema, L., Urtiaga, M.K., Arriortua, and Rojo, "Synthesis and magnetostructural characterization of two ferromagnetic nickel(II) dimers", *3. Chem. Soc., Dalton Trans* 2971-2976, 1999.

Bıçak, N., 1,2-Asenaftendion'un primer aminlerle doğrudan ve metal iyonları varlığındaki reaksiyonları, Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1980.

Brown, M., Thermal Analysis and Calorimetry, *Handbook of Elsevier Science B.V., The Netherlands*, 1998.

Çelebier M., Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, 2004.

Costmanga J., Vargas, A., Latorre and G. Mena, *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67-88 1992.

Cotrell T. L., "The Strength of Chemical Bonds", 2<sup>nd</sup> and London, *ButterWorths*, 1959.

Danks, T. N., "Microwave assisted synthesis of pyrroles", *Tetrahedron Letters* 40, 3957-3960, 1999.

Dede<sup>a</sup>, B., Karipcin F. and Cengiz M., “Novel homo- and hetero- nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, Solvent-extraction and catalase-like activity studies”, *Journal of Hazardous Materials* 127, 1148-1156, 2009.

Dede<sup>b</sup>, B., Özmen, İ., Karipcin, F. and Cengiz, M., “Homo and Heteropolynuclear Copper(I) Complexes Containing A New Diimine–Dioxime Ligand and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Characterization, Solvent-Extraction Studies, Catalase-Like Functions and Dna Cleavage Abilities” *Application Organometal Chemistry* 23, 512–519, 2009.

Deepa, S., Anjani, K. T., Sweta, S., Gauri, S., Pushpa, M., Harish, C. and Anil K. M., “Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde”, *European Journal of Medicinal Chemistry* 43, 160-165, 2008.

Demetgül, C., Karakaplan, M., Serin, S. ve Dığrak, M., “Synthesis, Characterization, and biological properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) Complexes of Schiff Bases Derived from 4-aminobenzylamin” *Journal of Coordination Chemistry* 62(21), 3544-3551, 2009.

Demir, I., Şahmetlioğlu, E., Çelik, G. Y. and Ünal, M., “Synthesis, electrochemical, and antibacterial activity of some novel N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ligand derivatives” *Russian Journal of General Chemistry* 78(7), 1458–1462, 2008.

Demirhan, F., Sarıkahya, F. and Sarıkahya, Y., Reactions of tin (IV) tetrachloride with some transition metal ion Schiff base complexes. Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.* İzmir, 1997.

Desai, M. N., Desai, M.B., Shah, C.B. and Desai, S.M., “Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions”, *Corrosion Science* 26, 827, 1986.

Dhanya S., “In vivo anticancer and histopathology studies of Schiff bases on Ehrlich ascitic carcinoma cells”, *Arabian Journal of Chemistry* 6(1), 25-33, 2010.

Dığrak, M., Selvi, S., Ahmedov, M.A. ve Bağcı, E., 1,5-dien-3ol'lerin antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi. **XII. Ulusal Kimya Kongresi**, Kongre Özetler Kitabı, Y.Y Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Van, s. 677, 1997.

Dietl, H. K., Brannack, K. C., "Tetrahedron Lett", **Annual Reports in Organic Synthesis** s.1273, 1973.

Dolaz, M., McKee, V., Gölcü, A. and Tümer, M., "Synthesis, structural characterization, thermal and electrochemical studies of the N,N\_-bis[(3,4 dichlorofenil)metilidene] cyclohexane-1,4-diamin and its Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal complexes", **Spectrochimica Acta Part A** 71, 1648-1654, 2009.

Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan,V. and Verpoort, F., "Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligandsas efficient catalysts for organic and polymer syntheses", **Coordination Chemistry Reviews** 249, 3055–3074, 2005.

Du, X. D. and Yu, X. D., "Synthesis of catalytically active polymer-bound Schiff base manganese complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins", **Journal of Polymer Science** 35, 3249-3254, 1997.

Durmuş, S., Heterotriniükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi Doktora Tezi, **A.Ü. Kimya Bölümü**, Ankara, 2001.

Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, **Gazi büro kitapevi**, Ankara, 1993.

Erdik, E., M. Obalı, N. Yüksekışık, A. Öktemer, T. Pekel, E. İhsanoğlu, Denel Organik Kimya, **Ankara Üniversitesi Basım Evi**, 4. Baskı, 732-755, 2001.

Erdik, E., Denel Organik Kimya 4. Baskı (Genişletilmiş), **Gazi Kitapevi**, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ocak, 2007.

Fini, A. and Breccia, A., "Chemistry by microwaves," **Pure Appl. Chem.**, 71, 573-579, 1999.

Franco, E., Lopez, E., Mendiola, M.A. and Sevilla, M.T., "Synthesis, spectroscopic and cyclic voltammetry studies of copper(II) complexes with open chain, cyclic and a new macrocyclic thiosemicarbazones", **Polyhedron** 441-451, 2000.

Gaber, M., Issaf, R. M., Aly, A. and Ayad, M. I., "Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamins", **Thermochimica Acta** 155, 309-316, 1989.

Gerngros, O. and Olcay, A., "Synthese des Benzylidenglycinathylesters und bemerkungen zur stabilitat der azomethin gruppe in Schiffschen basen", **European Journal of Inorganic Chemistry** 96, 2550-2555, 1963.

Ghassemzahed, M., Fallahnedjad L., Majid M.H., Bernhard N., "Synthesis, characterization and crystal structure of new silver(I) and palladium(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties" **Polyhedron** 27, 1655-1664, 2008.

Gök, Y. and Bekaroğlu, Ö., "The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Vic-Dioximes Synth. React", **Inorg. Met-Org.Chem.** 11, 621, 1981.

Gündüz, T., İnrümentel Analiz, 3 Baskı, **Bilge Yayıncılık (Tercüme ve Dağıtım)**, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 1993.

Gündüz, T., İnrümentel Analiz. **Gazi Kitabevi**, Ankara, 2002.

Huili, C. and Chand, T.C., "Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer", **Part I., J. Polym. Sci.** 28, 3625-3638, 1990.

Huili, C. and Chand, T.C., "Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer", **Part II Eur". Polym. J.** 27(1), 35-39, 1991.

Kale, C., On tipindeki Schiff bazlarının susuz çözücülerde bazı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *A.Ü. Kimya Bölümü*, Ankara, 2004.

Karapınar, N., Oksimlerin Bazı Analitik Uygulamalarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*, Konya., 2004.

Khan, T.M.M., Srinivas, D., Kureshy, R.I. and Khan, N.I., “Synthesis, characterization, and EPR studies of stable ruthenium(III) Schiff bazse chloro and carbonly complexes”, *Inorg. Chemistry* 29, 2320-2326, 1990.

Khandar, A. and Nejati, K., “Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldehyde” *Polyhedron* 19, 607-613, 2000.

Koç, Z. E., “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, *Selçuk Üniversitesi*, 2006.

Krishnan, R. and Vancheesan, S., “Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 157, 15-24, 2000.

Kuduk, J. and Trynda, L., “Impact of K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin”, *J. of Inorg. Biochem* 53(4), 249-260, 1994.

Kumar G., Singh V., Singh K., Ahmad I., Yadav D.S., Kumar A. and Shishodia N., “Sb(III) Complexes derived from 5-fenil-1-H-imidazole-4-carbaldehyde and O or S containing dihydrazide with their antibacterial and spectroscopic studies”, *IOSR Journal of Pharmacy* 2, 45-49, 2012.

Kurtaran, R., “Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*, 2002.

Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namlı, H. and Atakol, O., “Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex: [NiLPb(SCN)<sub>2</sub>(DMF)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>, is-[1-N,N<sub>0</sub>-bis(salicylidene)-1,3-propanediamin ato-aqua-nickel(II)](thiocyanato)(1-thiocyanato)(1-N,N<sub>0</sub> dimetil forma mide) lead(II) ]”, *Journal of Inorganic Biochemistry* 99, 1937-1944, 2005.

Li, T. R., Yang, Z. Y. and Wang, B. D., “Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of Naringenin Schiff Base and Its Cu(II), Ni(II), Zn(II) Complexes”, *Chem. Pharm. Bull.* 55(1) 26-28, 2007.

Li, Y., Yang, Z. Y. and Li, T. R. "Synthesis, Characterization, Antioxidative Activity and DNA Binding Properties of the Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) Complexes with 1,2-Di(4'-iminonaringenin)ethane", *Chem. Pharm. Bull.*, 56(11), 1528-1534, 2008.

Li, Y. and Yang, Z. Y., “DNA binding affinity and antioxidative activity of copper(II) and zinc(II) complexes with a novel hesperetin Schiff base ligand”, *Inorganica Chimica Acta* 62(13): 4823–4831, 2009.

Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J., “Microwave assisted organic synthesis – a review,”, *Tetrahedron* 57, 9225-9283, 2001.

Liu, Y.C. and Yang, Z.Y., “Crystal structures, antioxidation and DNA binding properties of Yb(III) complexes with Schiff-base ligands derived from 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde and four arylhydrazines”, *Biometals* 22(5), 733–751 2009.

Mirabelli, C.K., Hill D.T., Faucette L.F., McCabe F.L., Girard G.R., Bryan D.B., Sutton, B.M., Bartus, J.O., Crooke, S.T. and Johnson, R.K., “Antitumor activity of bis(difenil phosphino) alkanes, their gold(I) coordination complexes, and related compounds”, *J. Med. Chem.*, 30, 2181-90, 1987.

Mokhles, M., “Spectroscopic Characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II). J. Of the Chinese Chem”, *Society* 48, 153-158, 2001.

Mülazımoğlu, A. E., Mülazımoğlu, İ.E., Mercimek, B., “Synthesis Characterization, Modification and Investigation of Electrochemical Behaviors of 4-[ (2-Hydroxyethylimino)Metil]Benzen-1,3-Diol”, Selçuk Üniversitesi, *Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi* 26, 167-176, 2008.

Nelson, S., Knox, V. C. and McCann, M., “Metal-ion-controlled transamination in the synthesis of macrocyclic Schiff base ligands. Part 1. Reactions of 2,6-diacetyl pyridine and di-carbonyl compounds with 3,6-dioxaoctane-1,8-diamin”, *J.Chem. Soc. Dalton Trans* 1669-1677, 1981.

Niederhoffer, E.C., Timmons, J.H. and Martel, A.G., “Thermodynamics of oxygen binding in natural and synthetic dioxygen complexes” *Chem. Rev.* 84-137 1984.

Orgel, L. E., An Introduction to The Transition-Metal Chemistry, *Ligand Field*, 300, 1960.

Öztürk, N.S., Değişik piridin aldehitler ile çeşitli anilinlerden türeyen Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması, Doktora Tezi, *İÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1998.

Patai, S., “The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond”, *Interscience Publisher* London, 360, 1970.

Patel, V. K., Vasanwala, A. M. and Jejurkar, C. R., “Synthesis of mixed Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) and their spectral, magnetik and antifungal studies”, *Indian Journal of Chemistry* 28, 719-721, 1989.

Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., “Reaction rates by distillation. IX the condensation of anilines with benzaldehydes”, *J. Of Org. Chem.* 26, 4026-4032, 1961.

Rao, K.J., Vaidhyathan, B., Ganguli, M. and Ramakrishnan, P.A., “Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves”, *Chem. Mater* 11, 882-895, 1999.

Reddeilen G., “Die Katalytische Wirkungsweise des Zinchlorids bei der Kondensation Aromatischer Ketone mit Amin”, *Chem. Ber* 43, 2476, 1910.

Reddy, K.H. and Lingappa, Y., “Synthesis and characterization of copper(II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases”, *Ind. J Chem* 33, 919-923, 1994.

Salman, S. R., Farrant, R.D. and Lindon, J.C., “Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance”, *Spectroscopy Letters* 24(9), 1071-1078, 1991.

Sang-Tae L., Craig, D. C. and Colbran, S. B., “Copper(II) complexes of ligands derived from tryptamin”, *Polyhedron* 28, 1097–1102, 2009.

Sarapuu, A. and Vaik H., "Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone modified glassy carbon electrodes in alkaline solution", *Jorurnal Of Electro Analytical Chemistry* 541(11), 23-29, 2003.

Schiff H., “Untersuchungen Über Salicinderivative”, *Annalender Chemie* 150, 193, 1869.

Scovill J. P., Klayman, D. and Franchino, F., “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents”, *Journal of Medicinal Chemistry* 25, 1261-1264, 1982.

Selvi, C. and Nartop, D., “Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95, 165–171, 2012.

Serin, S. ve Gök, Y., “Hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin tekstil boyamacılığında kullanilabilirliğinin incelenmesi”, *Doğa* 12, 325-331, 1988.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman T.A., “Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing”, *Fifth Edition*. 1998.

Sousa-Pedrares A., Garcia V. J. A., Camina, N., Romero, J., Duran, M. L. and Sousa, A., “Electrochemical synthesis and crystal structure of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes with 2-pyridinecarbaldehyde-(20-aminosulfonylbenzoyl) hydrazone”, *Polyhedron* 27, 3391-3397, 2008.

Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J. and Potenza J. A., “Structural and Spectroscopic Features of Mono and Binuclear Nickel(II) Complexes with etradentate N(amin)<sub>2</sub>S(thiolate)<sub>2</sub>Ligation” *Inorg. Chem.* 44, 8234, 2005.

Şerbetçi, Z. ve Alkan, C., “Synthesized and haracterization of the 4-(1H Imidazole[4,5-F] [1,10]Phenanthroline-2-H)-N,N'-Dimetilbenzenamin Ligand and its Metal Complexes”, *Science and Eng. Journal of Firat Univ* 20(1), 91-97, 2008.

Taş, E., Kılıç, A., Aslanoğlu, M., Kaplan, Ö., İlhan, S. and Ulusoy, M., “Dört dişli salisilaldimin Schiff bazı ligandları ile bunların Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve redoks özellikleri” *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, s. 328, Kuşadası, 2005.

Taylor M. E. and Fletcher T. J., “Derivatives of Fluorene XIII. Formation of 9-Arilmino Compounds in Presence of Boron Trifluoride”, *J. Of Org. Chem*, 26, 940, 1961.

Temel, H., Paşa, S., Ocak, Y.S., Yılmaz, I., Demir, S. ve Özdemir, I., “Synthesis, characterization, electrochemical behaviors and applications in the Suzuki–Miyaura cross coupling reactions of N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thio Schiff base ligand and its Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) complexes and their usage in the fabrication of organic–inorganic hybrid devices” *Applied Organometallic Chemistry* 161(23-24), 2765, 2012.

Tietze, L.F. and Ketschau, G., *Hetero Diels-Alder Reactions in Organic Chemistry*, in *Topics, Current Chemistry*, 190, 1-121, 1998.

Toğrul, T., *İnstrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi*, Ankara, 101-117, 1995.

Uçan, H.İ., Karataş, İ., İrez, G., Deveci, M.A. and Mercimek, B., “The Synthesis of Four New Schiff Bases and Some of Their Transition Metal Complexes”, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 27, 455, 1998.

Uçan, S. Y., Mercimek, B., Synthesis and characterization of new Schiff bases and their cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), cadmium(II) and mercury(II) complexes, *Synth. React. Inorg*”, *Met.-Org. and Nano-Metal Chem.* 35,417-421, 2005.

Yan, F. L., “Ferrocenyl Schiff base as novel antioxidant to protect DNA against the oxidation amage”, *Elsevier China*, 2011.

Yankey, M., “Imidazolyl- and Pyrazolyl-Salicylalimine Transition Metal Complexes and Their Applications in Olefin Transformation Reactions”, *Faculty of Science of the University of Johannesburg* 2010.

Yıldız, A., Genç, Ö. and Bektaş, S., Enstrümental Analiz, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 1993.

Yıldız, S.Z., Çolak, S. ve Tuna, M., “Non-ionic peripherally substituted soluble phthalocyanines: Synthesis Characterization and investigation of their solution properties”, *Journal of Molecular Liquids* 195,22-29,2014.

Yuyan W., “Peparation and UV-protective properties of functional cellulose fabrics based on reactive azobenzen Schiff base derivative”, *Elsevier*, China, 2011.

Wang, B.D., Yang, Z.Y., Qin, D.D. and Chen, Z.N., “Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA-binding properties of the Ln(III) complexes with ethylenediiminobi(6hydro xychromone -3-carbaldehyde) Schiff-base” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194 (1), 49–58, 2008.

Wasiak, W. and Urbaniak, W., “Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups” *Journal of Chromotography A* 757, 137-143, 1997.

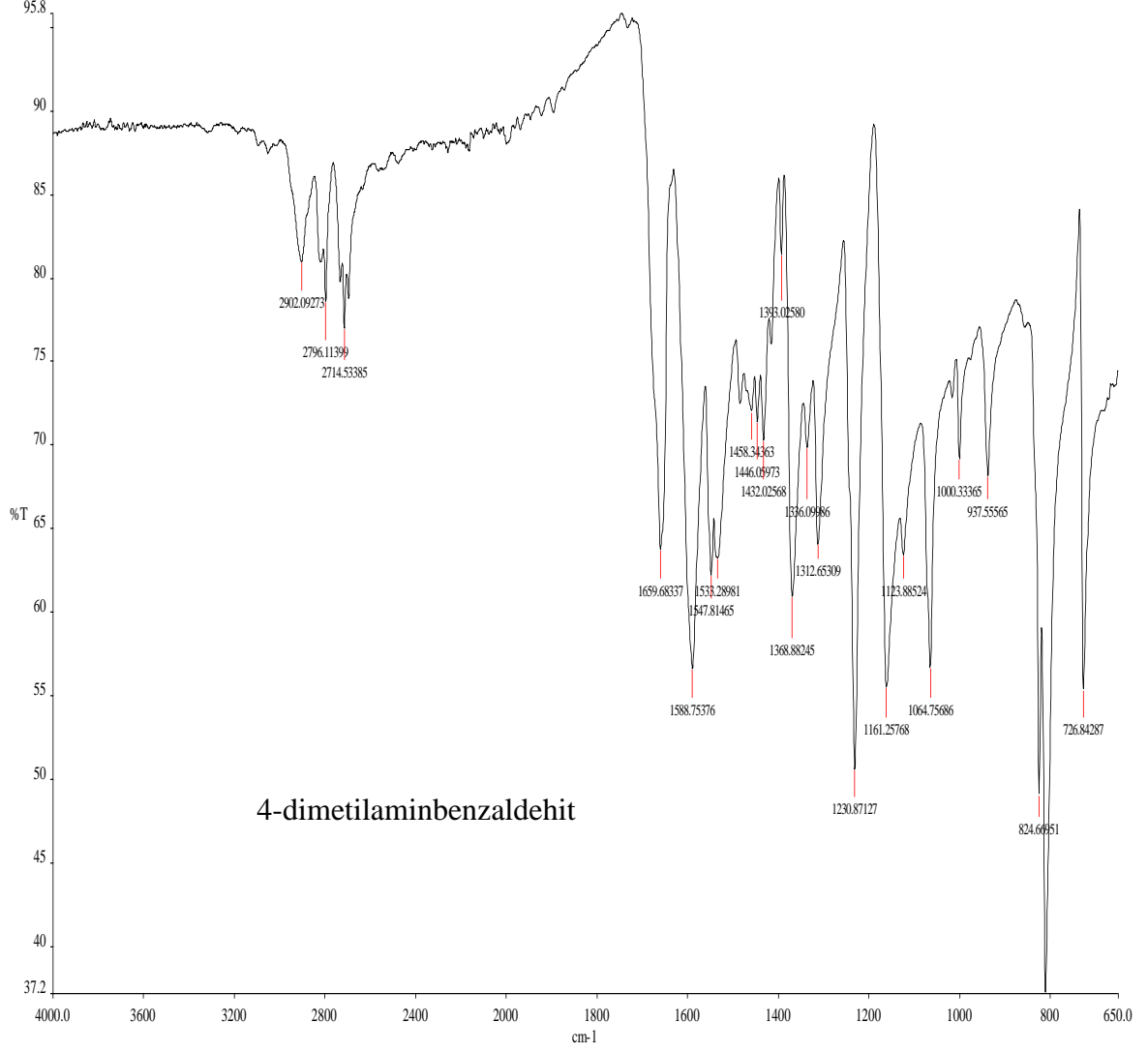
Zeishen, W., Huixia, W., Zenhuan, Y. and Changhai, H., **XXV. International Conference** on Coordination Chemistry, Book of Abstracts, s. 663. 1987.

Zeishen, W., Zigi, G. and Zenhuan, Y., “Synthesis, characterization and anticancer activity of L – alanin Schiff base complexes of cooper ( II ), zinc(II), and cobalt (II)”, **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem** 20 (3), 335 – 344, 1990.

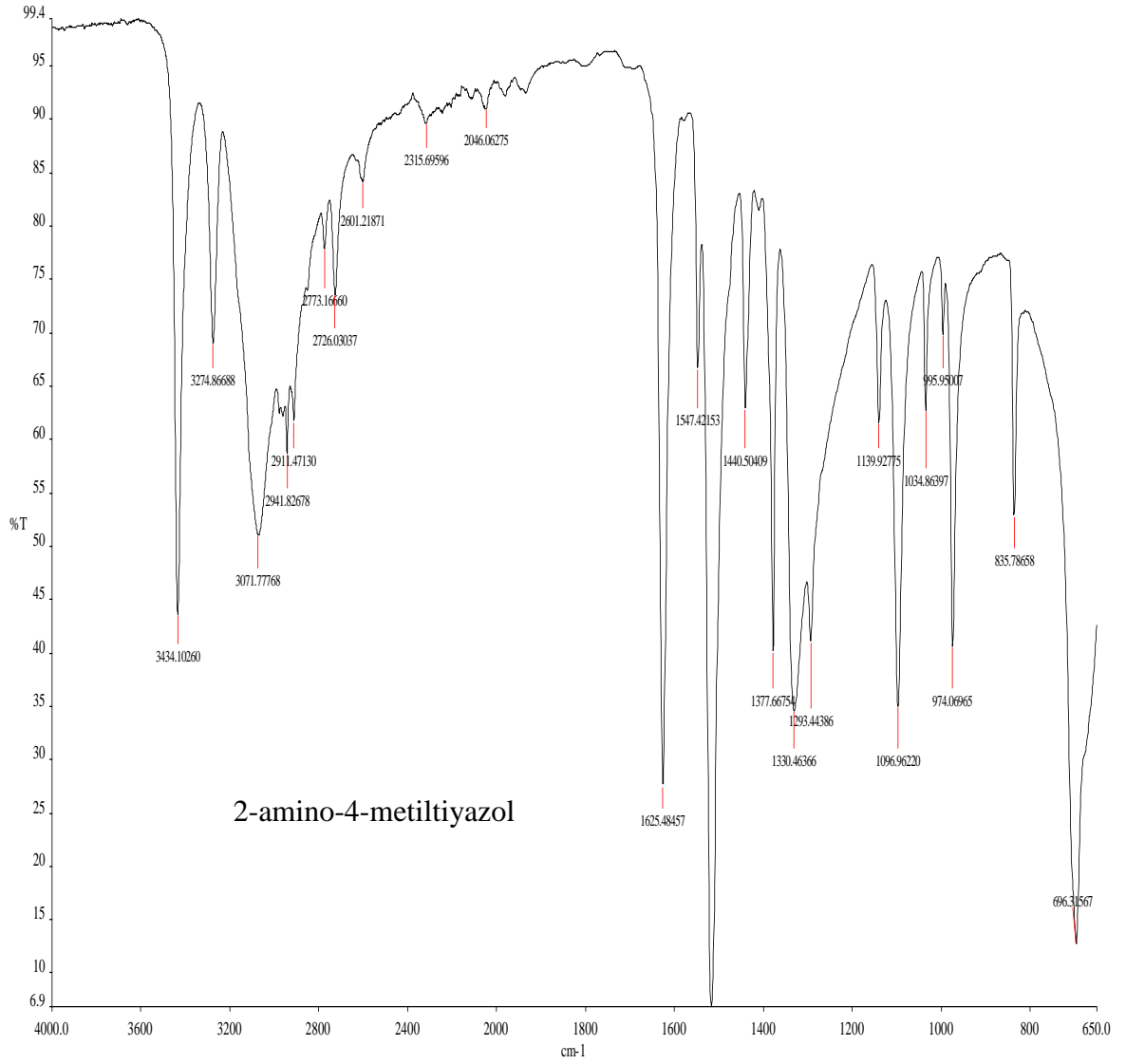
Zhang Q., Zhu B., Lindoy L. and Wei G., “Dinuclear nickel(II) complex of a N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-donor Schiff base derived from acetylacetone and 1,3-diamino-2-hydroxypropane”, **Inorg. Chem. Comm.** 11, 678-680 2008.

## EKLER

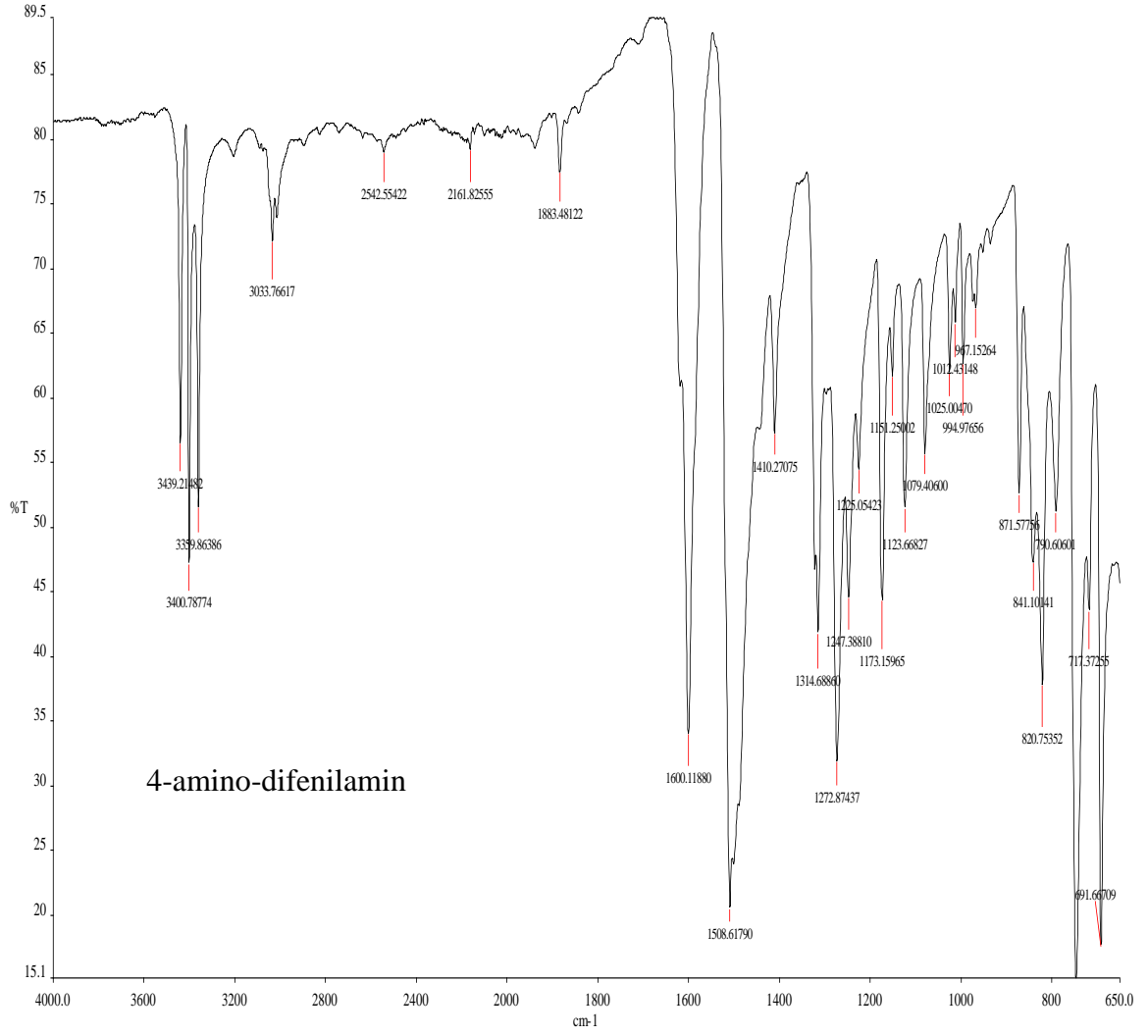
### EK-A Başlangıç maddesinin IR spektrumu



## EK-B Başlangıç maddesinin IR spektrumu



## EK-C Başlangıç maddesinin IR spektrumu



## ÖZ GEÇMİŞ

Nuray BAŞ 30.01.1987 tarihinde Kuveyt’de doğdu. İlk orta ve lise öğretimini Adana’da tamamladı. 2007 yılında girdiği Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nden Haziran 2011’de mezun oldu. 2011 yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Pedagoji Eğitimini ise Haziran 2014’de tamamladı. 2012-2014 tarihleri arasında Niğde Plastik A.Ş.’de Kimyager olarak çalıştı. Mart 2015’de başladığı Niğtaş Mikronize Kalsit San. Ve Tic. Ltd. Şti.’de Kimyager olarak çalışmaya devam etmektedir.