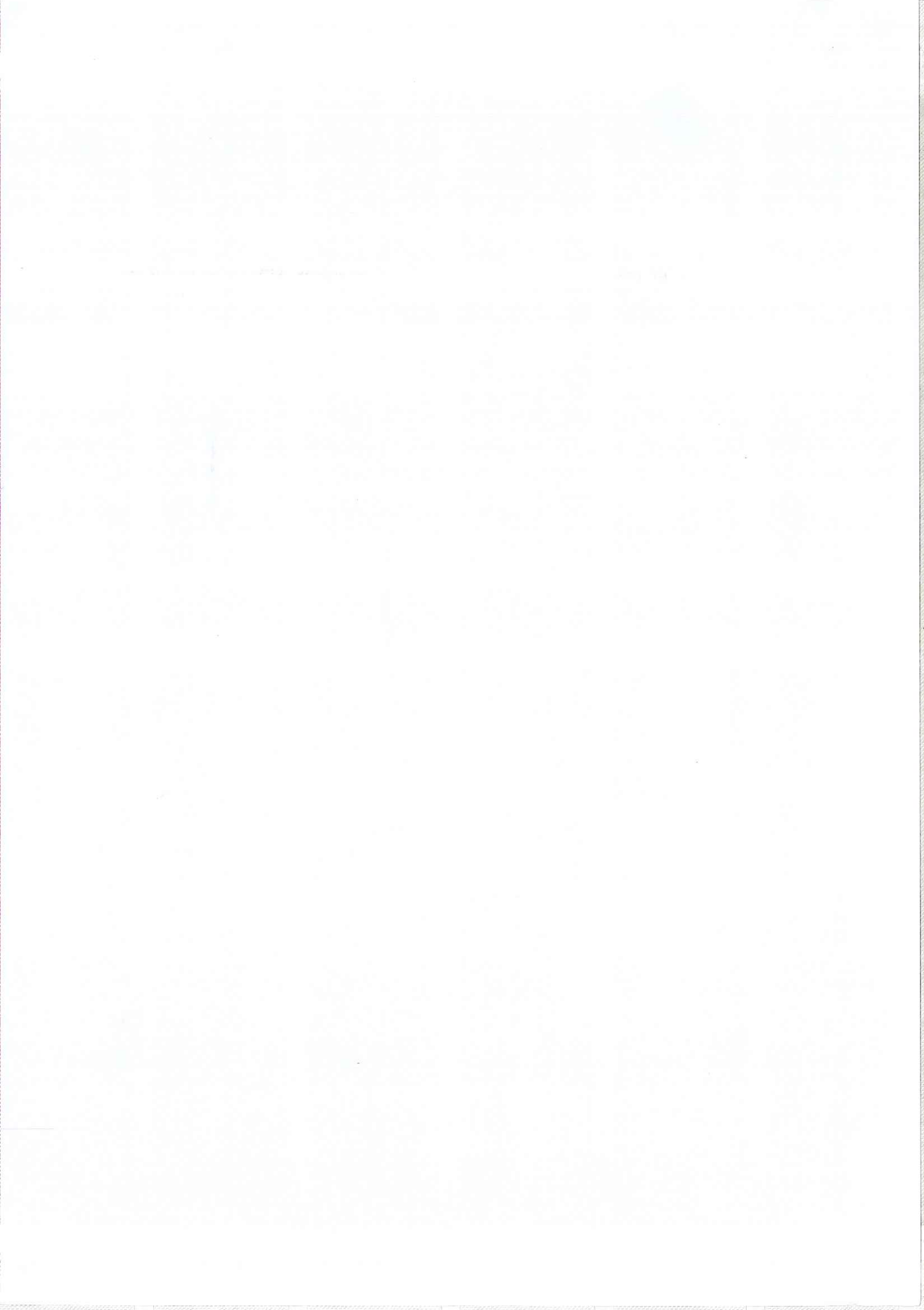


T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

SUBSTİTÜE SALEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

GAMZE ATALMIŞ

Haziran 2014



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

SUBSTİTÜE SALEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

GAMZE ATALMIŞ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN

Haziran 2014

Gamze ATALMIŞ tarafından Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN danışmanlığında hazırlanan “Substitue Salen Komplekslerinin Sentezi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. H. İsmet UÇAN (Selçuk Üniversitesi)

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

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN (Niğde Üniversitesi)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 23/06/2014 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.

Gamze ATALMIŞ



ÖZET

SUBSTITUE SALEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

ATALMIŞ, Gamze
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN

Haziran 2014, 103 sayfa

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4-dihidroksi benzaldehit kullanıldı. 2,4-dihidroksi benzaldehit ile 1,2-fenilendiaminden reaksiyonundan; N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin sentezlendi. N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin ile N-(1-Pirenil) kloroasetamit'ten yeni bir Schiff baz ligandı sentezlendi.

Schiff Bazının Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) asetatları ile beş metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen Sekiz yeni bileşiğin yapıları; Magnetik Susseptibilite, Molar İletkenlik, Elementel Analiz, FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Floresans Spektroskopisi ve TGA yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı..

Anahtar sözcükler: Schiff bazı, Floresans spektroskopisi, 1-aminopren , N-(1-prenil)-2-kloro asetamit, Metal kompleksler.

SUMMARY

SYNTHESIS of SUBSTITUE SALEN COMPLEXES

ATALMIŞ, Gamze

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN

June 2014, 103 pages

In this study 2,4-dihydroxy benzaldehyde was used as a starting material. N,N'-Bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-phenylene-1,2-diamine was synthesized by using 2,4-dihydroxy benzaldehyde and 1,2-phenylenediamine. A new Schiff base ligand was synthesized by reaction with N,N'-Bis(2,4-dihydroxybenzylidene)-phenylene-1,2-diamine and N-(1-pyrenyl) chloroacetamide.

The complexes of Schiff base were synthesized by Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) and Hg(II) acetat salts. As a conclusion of above work, new one ligand and their complexes were characterized by FT-IR, ¹H NMR, UV-Vis, TGA ve Magnetic Susceptibility, fluorescence spectroscopy, elementary analysis.

Keywords: Schiffbase, Fluorescencespektroscopy, 1-aminopyrene , N-(1-pyrenyl)-2-chloro acetamide, Metal Complexes.

ÖN SÖZ

Bu çalışma FEB 2011/38 nolu BAP projesi tarafından desteklenmiştir. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır. Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a teşekkür ederim. Deneysel analizlerim için gittiğim Selçuk Üniversitesi'nde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. A. Nuri KURŞUNLU' ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında ve yürütülmesinde, beni yönlendiren, çalışmalarım süresince benden bilgi, öneri ve hoşgörülerini esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Selma YILDIRIM UÇAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında beni teşvik eden ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. İbrahim Demir'e teşekkür ederim.

Yetişmemde söz sahibi olan Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya Bölüm Başkanı Doç. Dr. Ertuğrul Şahmetlioğlu'na ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni motive eden bütün arkadaşlarıma, ayrıca bu dünyaya gelmemi sağlayan, vatanıma ve milletime yararlı bir birey olarak yetiştiren, ilk adımlarımdan şimdiye kadar tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca beni maddi ve manevi her açıdan destekleyen annem Nihal ATALMIŞ ve babam Yaşar ATALMIŞ'a asla tükenmeyecek saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xii
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	1
1.1.Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	2
1.3 Çalışmanın Amacı	12
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	13
2.1. Schiff bazları.....	13
2.1.1. Schiff bazları ve genel özellikleri.....	13
2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması	16
2.1.3.Schiff bazlarının sentezi	17
2.1.4. Schiff bazı kompleksleri ve spektroskopik özellikleri	18
2.1.5. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları	21
2.2. Floroiyonoforlar.....	22
2.3. Analiz Yöntemleri	23
2.3.1. IR spektroskopisi (Kırmızı Ötesi Spektroskopisi).....	23
2.3.2.Magnetik susseptibilite.....	25
2.3.3.Termogravimetri (TG).....	28
2.3.4. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	31
2.3.5. Ultraviyole(morötesi)/ görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi	33
2.3.6. Florometri.....	34
BÖLÜM III MATERYAL METOT.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	36
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	36

3.2 Metod.....	37
3.2.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin Ligandının sentezi	37
3.2.2 N-(1-pirenil)kloroasetamit'in sentezi	38
3.2.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenilkloroaset-amid) ligandının sentezi	39
3.2.4. N,N'-Bis (2,4-dihidroksibenziliden) – fenilen -1,2 – diamin – bis – N - (1-pirenilkloroaset - amid) ligandının metal komplekslerinin sentezi	40
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Erime noktası, renk ve verim bulgularının değerlendirilmesi	42
4.2. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi	42
4.3. FTIR spektrum bulgularının değerlendirilmesi	43
4.4. UV-Vis spektrumlarının Değerlendirilmesi	45
4.5. Magnetik susceptibilite sonuçlarının değerlendirilmesi	48
4.6. Spektroflorimetrik ölçümlerin değerlendirilmesi	49
4.7. ¹ H-NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi	51
4.8. Kondüktometrik ölçümlerin değerlendirilmesi.....	52
4.9. Termogravimetrik (tga-dta) analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	52
4.10. Ligand ve kompleksler için önerilen yapılar	56
4.10.1. Ligandın yapısı	56
4.10.2. Komplekslerin yapıları	56
BÖLÜM V SONUÇLAR	59
BÖLÜM VI ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Crown eter içeren bileşikler.....	2
Şekil 1.2 Antrasil metil crown eter bileşikleri ve saksitoksin.....	3
Şekil 1.3 Cu(II) kompleksinin kare düzlem yapısı	3
Şekil 1.4 Salen ligandının mangan kompleksi.....	4
Şekil 1.5 Yb(III) ve Nd(III) kompleksleri	4
Şekil 1.6 Kloro-pirenilasetamid bileşiğinin açma-kapama özelliği.....	5
Şekil 1.7 p-ter-butylcalix[4]aren-diaza-crown eter kökenli yeni bir iyonofor	5
Şekil 1.8 Mebendazolün yapısı	6
Şekil 1.9 Beş dişli ligand	6
Şekil 1.10 FC1 ve FC2 ligandlarının sentezine ait reaksiyonlar.....	7
Şekil 1.11 Piren ve antrasen içeren ligandlarının Cu(II) komplekslerindeki renk değişimi	8
Şekil 1.12 Saksitoksin için bazı sentetik kemosensörler	8
Şekil 1.13 Blepharismone'nın floresans özellik gösteren bileşiklerinin sentezlenmesi ..	9
Şekil 1.14 Zayıf monomer emisyonu, güçlü excimer emisyonu	9
Şekil 1.15 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine	10
Şekil 1.16 Dipiren ligandının sentezi.....	10
Şekil 1.17 Azo Bileşiği ve Ni (II), Pb (II), Zn (II) ve Cd (II) kompleksleri	11
Şekil 1.18 $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ komplekslerinin sentezi (M: Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II))	11
Şekil 1.19 Piren içeren salen ligandının Uranil kompleksi.....	12
Şekil 2.1 N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri	13
Şekil 2.2 Schiff bazlarının sentezine ait genel reaksiyon	14
Şekil 2.3 Azometin bağının oluşumu.....	15
Şekil 2.4 Co(II) kompleksinin oluşumu.....	15
Şekil 2.5 Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı.....	16
Şekil 2.6 Schiff bazlarının nükleofilik katılması	17
Şekil 2.7 Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi	19
Şekil 2.8 Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II)'nin binükleer komplekslerinin yapısı	20

Şekil 2.9 N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiaminNi(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı	20
Şekil 2.10 Bazı floresant gruplar	23
Şekil 2.11 Gouy terazisi.....	26
Şekil 2.12 Magnetik süsseptibilite cihazı	26
Şekil 2.13 CuSO ₄ .5H ₂ O'ün bozunma termogramı	28
Şekil 2.14 Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması (Shimadzu)	30
Şekil 2.15 Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler	33
Şekil 2.16 UV spektrometresinin şeması.....	34
Şekil 2.17 Sentezlenen ligand ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.....	45
Şekil 2.18 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil- kloroloroasetamid) Ligand ve kompleksleri'nin çakıştırılmış Ultraviyole (mor ötesi) spekturumu.....	47
Şekil 4.1 Schiff bazı ve metal komplekslerinin Emisyon spekturumları.....	50
Şekil 4.2 Schiff bazı ve metal komplekslerinin TGA termogramı	55
Şekil 4.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenilkloroaset-amid) ligandının yapısı	56
Şekil 4.4 Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı	57
Şekil 4.5 Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı	58
Şekil 4.6 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2 diamin 'in FT-IR spekturumu.....	75
Şekil 4.7 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenilkloroasetamid)'in Co (II) kompleksinin FT-IR s pekturumu.....	76
Şekil 4.8 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroloroasetamid) Co(II) kompleksinin ¹ H-NMR spekturumu.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları.....	43
Çizelge 4. 2 Ligand ve Komplekslerin karakteristik FT-IR bandları (cm-1, KBrPellet)	45
Çizelge4. 3 Ligandların ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumları	47
Çizelge4. 4 Ligand ve Komplekslerin magnetik susceptibilite (BM) değerleri.....	49
Çizelge4. 5 Ligand ve Komplekslerin excimer ve emisyon dalga boyları	50
Çizelge4. 6 Ligand ve Komplekslerin DMSO-d6 daki ^1H NMR spekturumları δ (ppm)	52
Çizelge4. 7 Ligand ve Metal Komplekslerinin Termal Analiz (TG,DTG) Sonuçları ...	55

SİMGE VE KISALTMALAR

ACN	Asetonitril
Ar	Aromatik
°C	Derece Santigrat
DMF	Dimetilformamit
Et ₂ O	Dietil eter
g	Gram
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
IR	Infrared spektroskopisi
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KI	Potasyum iyodür
CCl ₄	Karbontetra klorür
M.A.	Molekül ağırlığı
M	Metal
ml	Mililitre
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorametan
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultraviyole
B.M.	BohrMagneton
B.n	Bozunma Noktası

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli bir yer tutmaktadır. İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından primer amin ve karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmiştir. Bu bileşikler ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır.

Schiff bazları, sürekli bir yenisi sentezlenen geniş bir kimyasal grup olup başlıca sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bazı Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasında önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil vd., 1982; West ve Pannell, 1989). 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan schiff bazının Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin EhrlicAscites Carcinoma virüsüne karşı kanser aktivitesinin oldukça yüksek olduğu fareler üzerinde yapılan çalışmalarla gözlenmiştir (Zishen vd., 1990). Schiff bazlarının La(III) ve Eu(III) kompleksleri antitümör etkisi nedeniyle kanser çalışmalarında kullanılmaktadır (Yang vd., 2000).

Özellikle Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral, antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Reddy ve Reddy, 2000; Azza vd., 2012). Schiff bazı komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği bulunmuştur (Azza vd., 2012).

Ayrıca yaygın olarak polimerizasyon inhibitörleri, antioksidantlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcı ayraçlar ve pestisitlerde kullanılmaktadır (Abbo vd., 2005).

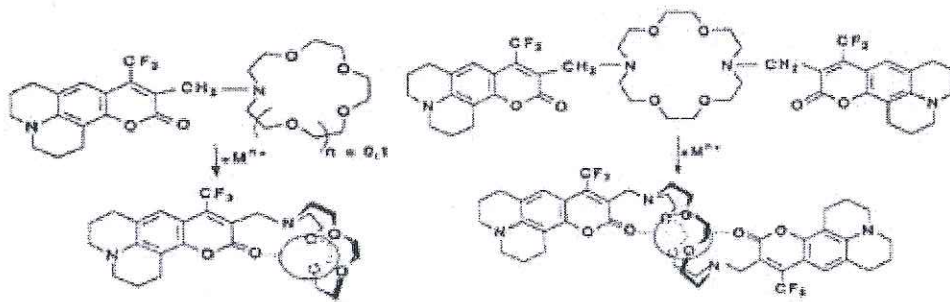
Schiff bazı ligandlarında görülen floresans özelliğın kompleksleşme durumunda metal konsantrasyonuna bağılı olarak düzenli şekilde değışiminin saptanması metal tayininde analitik amaçlarla kullanılmasını sağlamaktadır (Amouya vd.,1990). Bunun yanı sıra, bu tür bileşiklerin, özellikle farmasötik kimyasal maddelerin, haşere öldürücülerin ve bazı

plastik maddelerin hazırlanmasında ara maddeler olarak kullanılmaktadır (Wenwu vd., 2003).

Demetgöl ve ark. 2009 yılında yaptıkları çalışmada, 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, FT-IR, UV-vis, magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelendiği belirtilmiştir (Demetgöl ve ark. 2009).

1.2 Önceki Çalışmalar

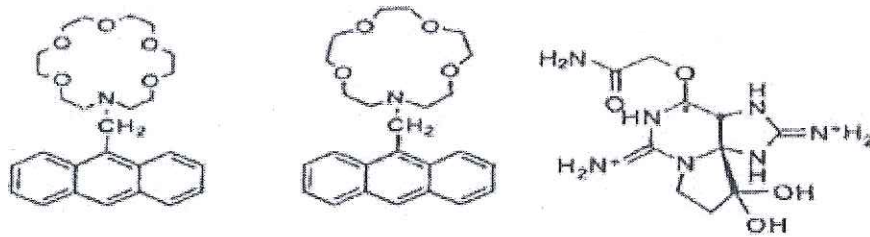
Bourson ve ark., 1993 yılında yaptıkları çalışmalarında; kumarin 153 içeren monoaza-12-crown-4, monoaza-12-crown-5 ve diaza-18-crown-6 makrosiklik bileşiklerinin oluşturduğu floroionoforların özellikleri belirlenmiştir (Şekil 1.2.1.). Bu bileşiklerde crown eter bileşiklerinin azot atomları kumarin ile konjuge olmadığı için fotofiziksel özelliklerin değişimi, kumarin karbonili ile saksitoksin metal arasındaki direkt etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimde katyon bağ yük yoğunluğu çok önemli olduğunu bildirmişlerdir. Bu iyonoforların potasyum ve baryum iyonlarına bağlanması sonucunda floresans kuvantum verimini arttırdığını belirlemişlerdir.(Şekil 1.1) (Bourson vd., 1993).



Şekil 1.1 Crown eter içeren bileşikler

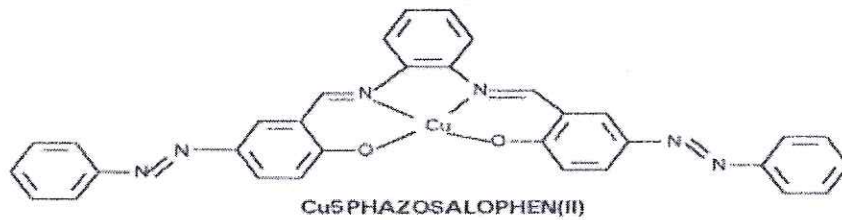
Gawley ve ark., 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada; “Saksitoksin” deniz canlılarından elde edilen nörotoksik bir maddedir. Kimyasal silah yapımında kullanılmaktadır. Saksitoksinin tespiti ve tayini bu nedenle önemlidir. Bu madde için

literatürde bazı antrasilmetil crown eter bileşikleri moleküler sensörler olarak önerilmiştir. Saksitoksin bir guanidinyum iyonudur ve yapılan bir çalışmada guanidinyumların crown eterlere bağlanabilmeleri nedeniyle antrasen ile modifiye olmuş iki crown eterin, (Şekil 1.2) floresans sinyalleri test edilmiştir. Aminometilantrasenler, serbest ligand olarak düşük ışın yayarlar. Çünkü azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından uyarılmış basamaktaki florofora elektron transferi söz konusu olur. Bu da floresansı azaltır. Ortaklanmamış elektronlar bir proton veya bir alkali katyon ile bağlanarak ışına dayalı elektron transferi (PET)'e engel olur ve böylece antrasenin floresansında artışa sebep olur. Bu durum Saksitoksin için şöyle açıklanmıştır: Saksitoksinin sahip olduğu yedi hidrojen atomundan birini crown eter halkasındaki benzilik azot atomlarından birine vererek PET'e engel olmakta ve antrasenin floresansını sağlamaktadır (Şekil 1.2) (Gawley., 1999).



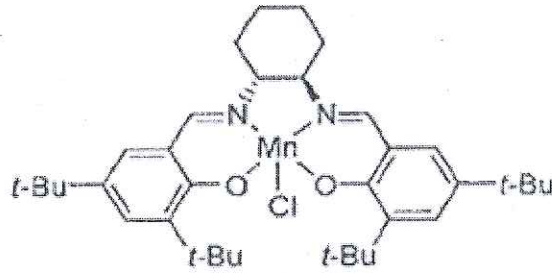
Şekil 1.2 Antrasil metil crown eter bileşikleri ve saksitoksin

Khander ve Nejati, 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada; 5-Fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin ile kondenzasyonu sonucu oluşan Schiff bazından $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile [bis(5-fenilazosalisilaldehit)-etilendiimino] $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksini sentezlemişlerdir. Ligandların ve komplekslerin yapıları UV, ^1H NMR, IR, X-Ray ve Elementel Analiz metodları ile aydınlatılmıştır. $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin geometrik yapısının kare düzlem olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.3) (Khander ve Nejati, 1999).



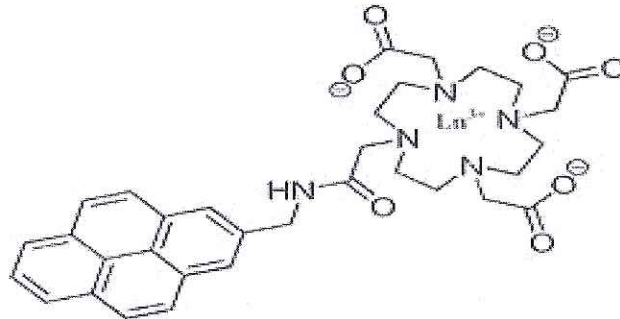
Şekil 1.3 $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinin kare düzlem yapısı

Larrow ve ark., 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; Salen türevli Mn(III) kompleksini ve Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Mn(III) katalizör olarak kullanılmıştır. Metal ve ligand yapısında çeşitli değişiklikler yapmışlardır. Bu bileşiklerden sadece mangan kompleksiiyi sonuç vermiştir. Ligand ve kompleksin yapısı ^1H NMR, IR, ve Elementel Analiz metodları ile aydınlatılmıştır. (Şekil 1.4) (Larrow vd., 2004).



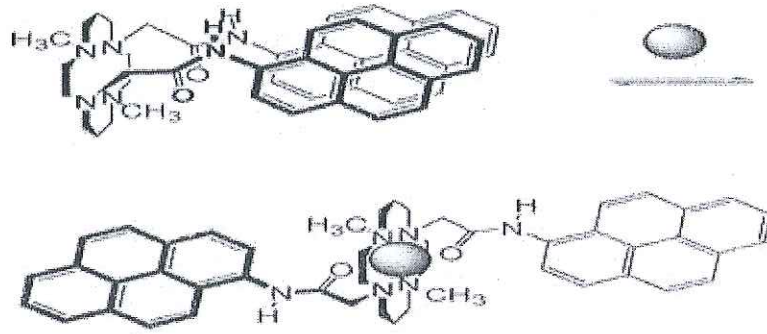
Şekil 1.4 Salen ligandının mangan kompleksi

Faulkner ve ark., 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; N-(1-pyrenyl)-2-chloroacetamide türevleri ile yiterbiyum ve neodmiyum komplekslerini sentezlemişlerdir. Yiterbiyumve neodmiyum elementleri piren kromoforlarının harekete geçmesi sonrasında uyarma ve emisyon davranışı göstermişlerdir. Bu sistemlerdeki enerji taşınması ligand ve kompleks arasındaki bağın özelliğine bağlıdır. Ligandların ve komplekslerin yapıları UV, IR, Florimetre ve Elementel Analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ligandların emisyon dalga boyları 980nm ve 1055 nm de gözlenmiştir (Şekil 1.5) (Faulkner vd., 2004).



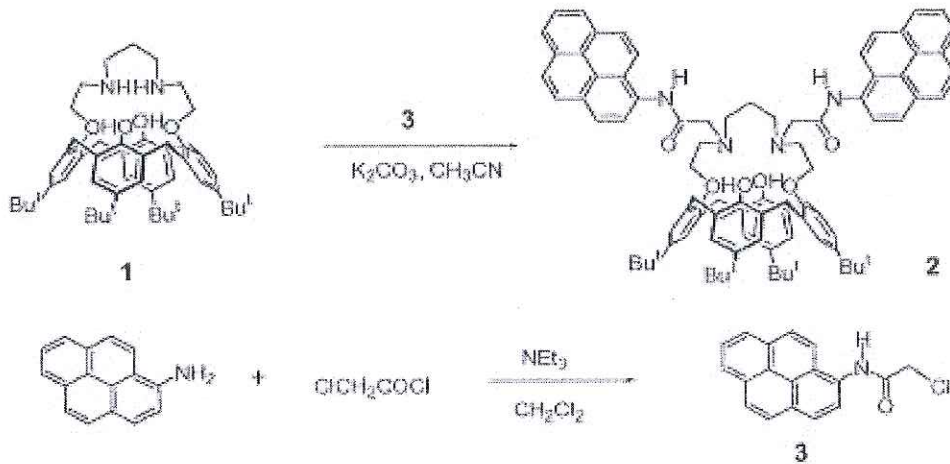
Şekil 1.5 Yb(III) ve Nd(III) kompleksleri

Moon ve ark. 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; Kloro-pirenilasetamidin türevi ile Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinisentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompleksler içerisinde sadece Hg^{+2} ile açma kapama özelliği göstermiştir. Açma kapama davranışının nedeni metal iyonlarının pirenil floroforlarındaki yapı değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Ligand ve komplekslerin yapısı IR, 1H NMR, ^{13}C NMR ve MS ile aydınlatılmıştır (Şekil 1.6.) (Moon vd., 2004).



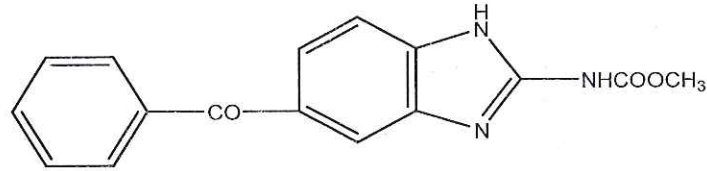
Şekil 1.6 Kloro-pirenilasetamid bileşiğinin açma-kapama özelliği

Kim ve ark, 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; p-ter-butylcalix[4]aren-diaza-crown eter kökenli iki pirenilasetamid fonksiyonel grubuna sahip yeni bir iyonofor ile Hg^{2+} ve Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerden sadece Hg(II) kompleksi açma kapama özelliği göstermiştir. Ligand ve komplekslerin yapısı 1H NMR, ^{13}C NMR ve Florometri ile aydınlatılmıştır (Şekil 1.7) (Kim vd., 2004).



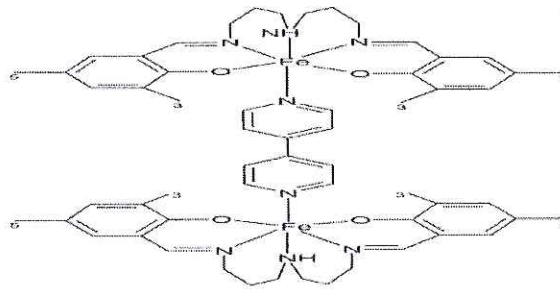
Şekil 1.7 p-ter-butylcalix[4]aren-diaza-crown eter kökenli yeni bir iyonofor

Küçükkolbaşı ve arkadaşları, 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; tabletlerde mebendazol (MBZ) ilaç etken maddesinin tayini için spektrofotometrik bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla, mebendazol ilaç etken maddesinin çeşitli çözücülerde floresansspekturumları alınarak en uygun çözücünün dimetilsülfoksit ve bu çözücü ortamında uyarma (λ_{uy}) ve emisyon (λ_{em}) dalga boylarının sırasıyla 390 nm ve 473,6 nm olduğu belirlenmiştir. Kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve bunların 0,25 mg/L derişim aralığında doğrusal olduğu görülmüştür. Doğrudan kalibrasyon grafiklerinden ve standart katma yöntemiyle vermezol tabletindeki mebendazol miktarı tayin edilmiştir (Şekil 1.8) (Küçükkolbaşı vd., 2004).



Şekil 1.8 Mebendazolün yapısı

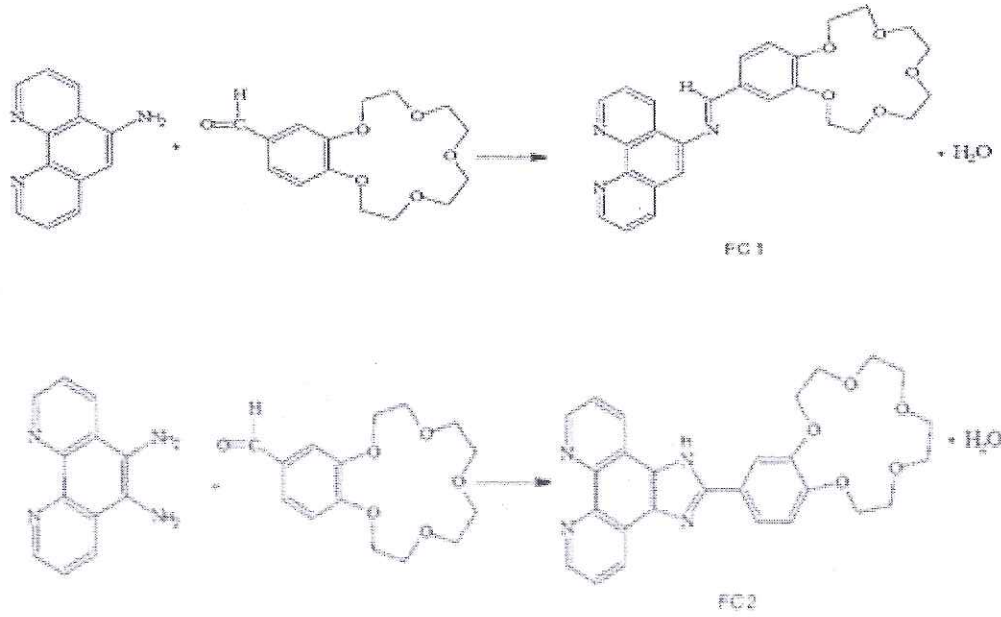
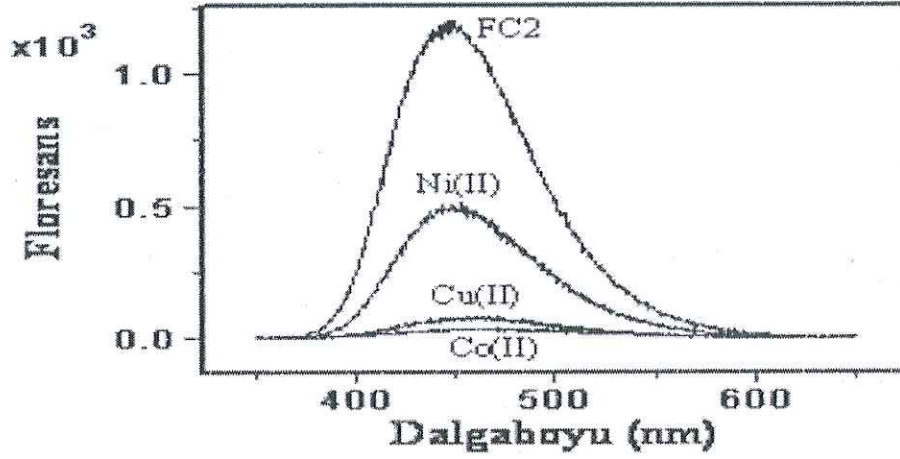
Boca ve arkadaşları, 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada; mononükleer bir dizi altı koordinatlı Fe(III) kompleksleri ve binükleeraltı koordinatlı Fe(III) komplekslerini sentezlemiş ve bunların manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Sıcaklıkla değişen komplekslerin manyetik momentlerini gözlemlemişler ve magnetik parametrilerini hesaplamışlardır (Şekil 1.9) (Boca vd., 2005).



Şekil 1.9 Beş dişli ligand

Erden ve Özyiğit, 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada; 5-Amino-1,10-fenantrolin (FC1) ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolin (FC2) ligandlarını ve bu ligandlarında Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} komplekslerini sentezlemişlerdir. FC1 ligandı zayıf floresans özellik gösterirken FC2 ligandı kuvvetli floresans özellik göstermiştir. Bunun nedeni ise 5,6-

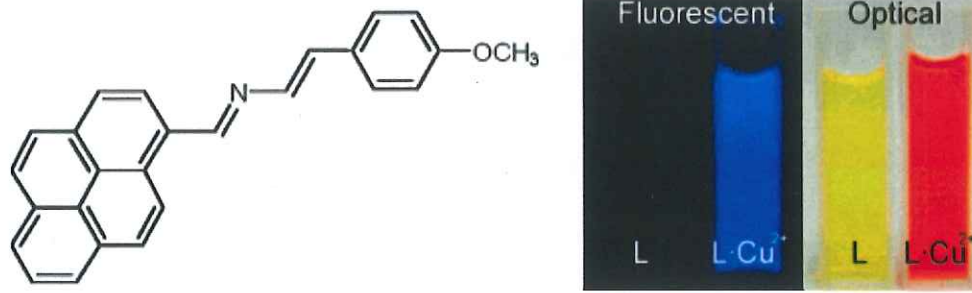
diamino-1,10-fenantrolin FC2 şiddetli floresans özellik göstermesi imadozal halkasının oluşmasından kaynaklanmaktadır. FC2 ligandının metal komplekslerinde en güçlü sönmöllemeyi Co^{2+} kompleksi yapmıştır. Ni^{2+} kompleksi ise en zayıf sönmölleme yapmıştır. Cu^{2+} kompleksinin karalılığı ise Co^{2+} kompleksine yakın olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.10) (Erden ve Özyiğit., 2005).



Şekil 1.10 FC1 ve FC2 ligandlarının sentezine ait reaksiyonlar

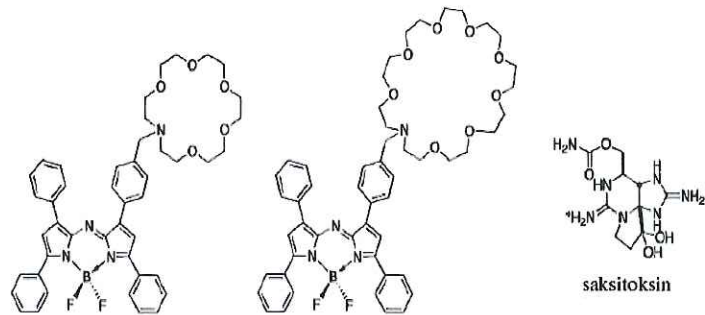
Martinez ve ark., 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada; 1,4-disubstituted 2-aza-1,3-butadien ve Cu^{+2} , Hg^{+2} ve Zn^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Cu^{+2} ve Hg^{+2} 'nin insan organizması üzerindeki zararlarını incelemişlerdir. Ligandın ve komplekslerin

insan organizması üzerindeki zararlarını incelemişlerdir. Ligandın ve komplekslerin yapısı UV ve Florometrimetodları ile aydınlatılmıştır. Cu^{+2} kompleksinin uyarma dalga boyu 370 nm de gözlenmiştir (Şekil 1.11) (Martinez, 2006).



Şekil 1.11 Piren ve antrasen içeren ligandlarının Cu(II) komplekslerindeki renk değişimi

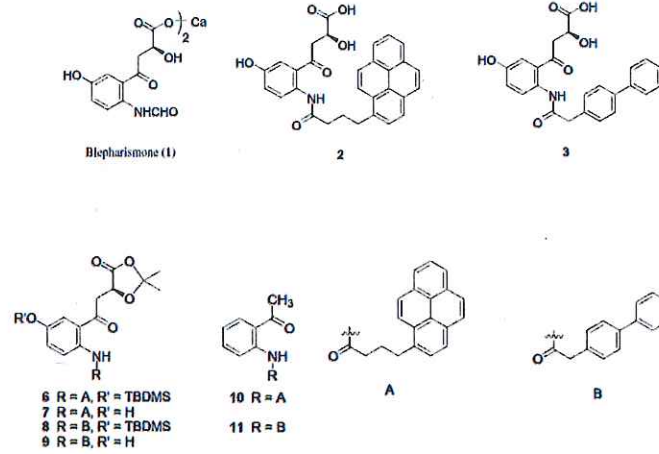
Gawley ve ark., 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada; saksitoksin için yeni kemosenörler (Şekil 1.12) belirlenmiştir. Bu sensörün çalışması PET mekanizmasına dayanır. Saksitoksinin crown eterle etkileşmesi ışına dayalı elektron transferi (PET) işleminin azalmasına sebep olur. PET'in azalması floresansın artmasına sebep olur. Sensörün bor atomu taşıyan kısmı floresansın görünür bölgeye kaymasını sağlar (Şekil 1.12) (Gawley., 2007).



Şekil 1.12 Saksitoksin için bazı sentetik kemosenörler

Uruma ve ark, 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada; Blepharismone floresans türevli, N-bifemlasetil-blepharismone bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin inhibitör ve

Floresans özelliklerini incelemiştirler. Blepharismone, piren ve bifenil gruplarının emisyon dalga boyları sırasıyla; 484 nm, 400 nm ve 310 nm 'de gözlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis, MS ve Elemental Analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır (Şekil 1.13) (Uruma vd., 2007).



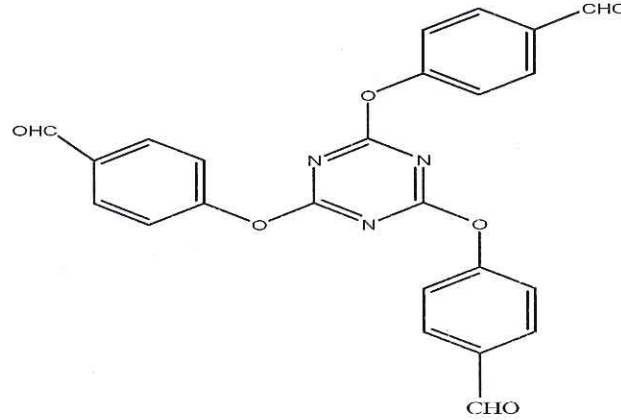
Şekil 1.13 Blepharismone'nin floresans özellik gösteren bileşiklerinin sentezlenmesi

Zhou ve ark., 2010 yılında yaptıkları çalışmada; piren içeren azadien ligandını ve Hg^{+2} kompleksini sentezlemişlerdir. Hg^{+2} kompleksine kapama özelliği göstermiştir. Ligand metal bağlanmadan önce zayıf monomer emisyonu gösterirken metal bağlandıktan sonra güçlü excimer emisyonu göstermiştir. ^1H NMR, UV ve Florimetri ile ligand ve metal kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 1.14) (Zhou vd., 2010).



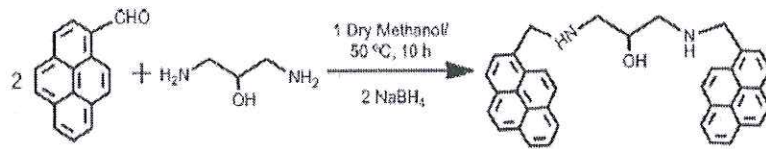
Şekil 1.14 Zayıf monomer emisyonu, güçlü excimer emisyonu

formylphenox)-1,3,5-triazin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapısı TGA, elemental analiz, manyetik süsseptibilite, LC-MS, ICP-AES, ^1H NMR ve FTIR ile aydınlatılmıştır. Tüm komplekslerin tripodal ve trinükleer olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.15) (Koç vd., 2010).



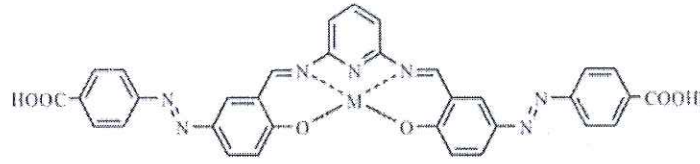
Şekil 1.15 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine

Chandrasekhar ve ark., 2011 yılında yaptıkları çalışmada; piren türevli yeni bir ligand ve bu ligandında Cu^{+2} , Hg^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir. Hg(II) ve Cu(II) komplekslerine ait uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 377 ve 460 nm’de keskin bir pik şeklinde görülmüştür. Ligand ve komplekslerin yapısı UV ve Florimetri ile aydınlatılmıştır (Şekil 1.16) (Chandrasekhar vd., 2011).



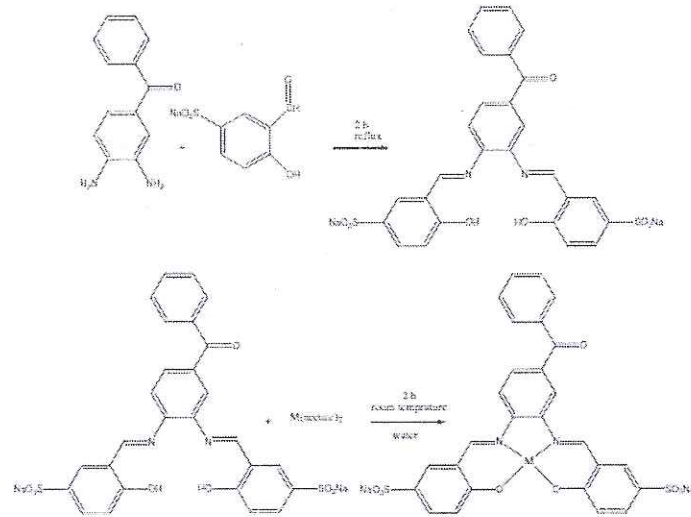
Şekil 1.16 Dipiren ligandının sentezi

Kakanejadifard ve ark., 2013 yılında yaptıkları çalışmada; yeni bir Schiff bazı ve Ni(II) , Pb(II) , Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, UV-vis ve Elemental Analiz metodları ile aydınlatılmıştır. Azo bileşikleri ve metal kompleksleri biyolojik reaksiyonlarda ve protein sentezinde kullanılmıştır (Şekil 1.17) (Kakanejadifard vd., 2013).



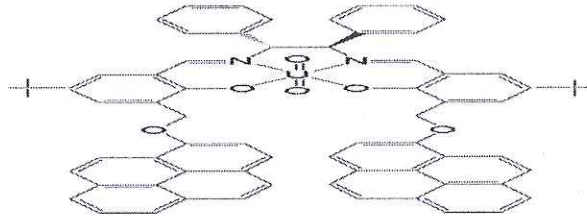
Şekil 1.17 Azo bileşiği ve Ni (II), Pb (II), Zn (II) ve Cd (II) kompleksleri

Asadi ve ark., 2013 yılında; yeni suda çözülebilen $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ ligandını ve Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarını; IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis ve Elemental Analiz ile aydınlatılmıştır. İnsan kanında bulunan albumin (HSA) ile komplekslerin bağlanma mekanizmalarını floresans spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. HSA ortalama agregasyon sayısı, bağlayıcı sabitlerini de bu yöntem ile tespit etmişlerdir (Şekil 1.18) (Asadi vd., 2013).



Şekil 1.18 $\text{Na}_2[\text{M}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]$ komplekslerinin sentezi (M: Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II))

Brancatelli ve ark., 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada; Piren içeren salen ligandının Uranil kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleksin yapısı X-ray, ESI-MS, UV-Vis ve Florimetri ile aydınlatmışlardır. Piren grubu içeren ligandın emisyonu 375-450 nm arasında görülmüştür (Şekil 1.19) (Brancatelli vd., 2013).



Şekil 1.19 Piren içeren salen ligandının Uranil kompleksi

1.3 Çalışmanın Amacı

Schiff bazları anorganik, organik, analitik kimyada büyük öneme sahip olup, üzerinde her geçen gün daha çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmanın amacı disubstitue piren grupları içeren salen komplekslerini sentezlemek ve bazı özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmada 2,4-dihidroksi benzaldehit'den çıkılarak, N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin sentezlendi, N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin ile N-(1-Pirenil)kloroasetamit'ten yeni bir Schiff baz ligandı; sentezlendi.

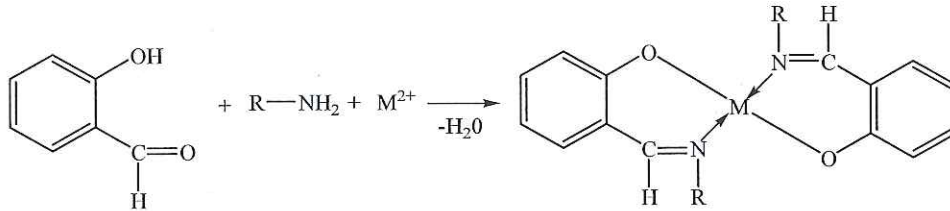
Bu ligandında Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) asetatları ile beş metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen Sekiz yeni bileşiğin yapıları; Magnetik Susseptibilite, Molar İletkenlik, Elementel Analiz, FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Floresans Spektroskopisi ve Termal Analiz yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff bazları

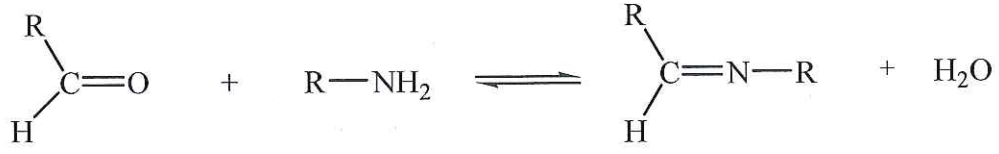
Primer aminlerin uygun reaksiyon şartlarında Aldehit ve ketonlarla kondensasyonu sonucunda meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunduran bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunduran bileşiklere “Azometin yada imin bileşikleri” ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel guruba da “Azometin Gurubu” denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). 1930 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Şekil 2.1) (Schiff, 1869).



Şekil 2.1 N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri

2.1.1. Schiff bazları ve genel özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da arilsüstitüentini taşıyan schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır. Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan, N-alkil veya N-arilsüstitüe imin yapısındaki schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildirler. Özellikle düşük pH'larda denklem 2,2 de gösterildiği gibi kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Schiff bazlarının sentezine ait genel reaksiyon

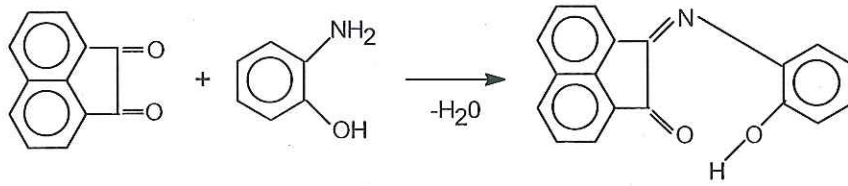
Reaksiyon iki yönlüdür ve denge, genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron çifti içeren ve elektronegatif bir atom bulunan aminlerle (örneğin: hidroksilaminin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığında, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları sebebiyle Schiff bazlarının sentezlenmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı sentezlenirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan diaril ve alkilarilketiminlerin hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkilketiminlerden daha az dayanıklıdır (Pratt vd., 1961).

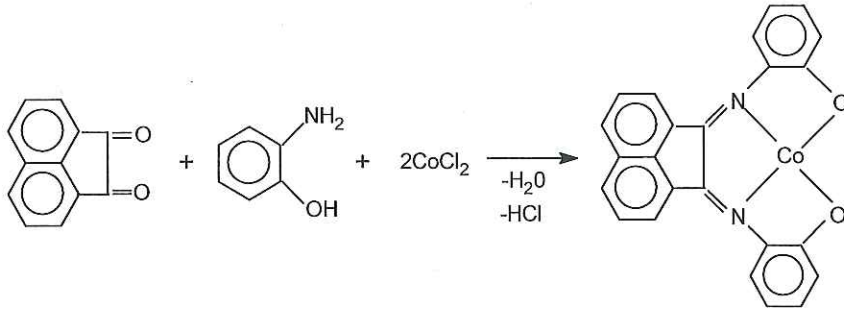
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir substitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt, 1961, Mokhles, 2001).

Aldehitler primer aminlerle kolayca schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için 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 gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Billman, 1958, Patai, 1970).

Bir α -Diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturduğu şekil 2.3 de gösterilmiştir. Aynı reaksiyon Co^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeni ile asenaftakinondaki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür (Bıçak 1980) (Şekil 2.4).

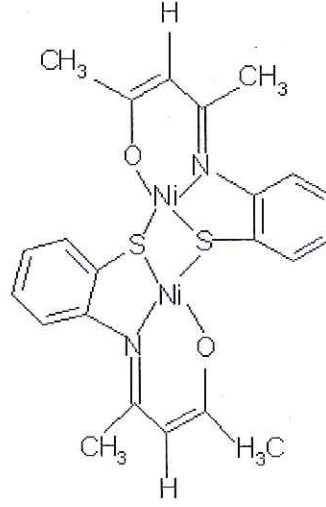


Şekil 2.3 Azometin bağının oluşumu



Şekil 2.4 Co(II) kompleksinin oluşumu

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin ve ark. 2001) (Şekil 2.5).



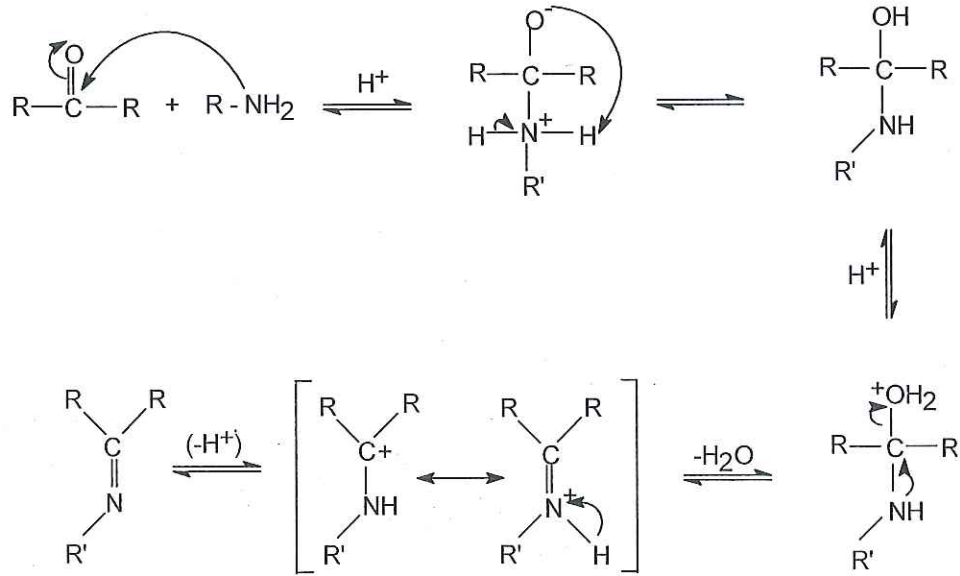
Şekil 2.5 Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran komplekslerin yapısı

2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması; ilk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin asidik ortamda, karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır, protonlaşmış -OH grubu su olarak ayrılır. İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. $\text{pH} < 3$ olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki (pH 3-4 arası) pH tır. Bu pH nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (Şekil 2.6) (Uyar, 1988).

Nükleofilik katılma:



Şekil 2.6 Schiff bazlarının nükleofilik katılması

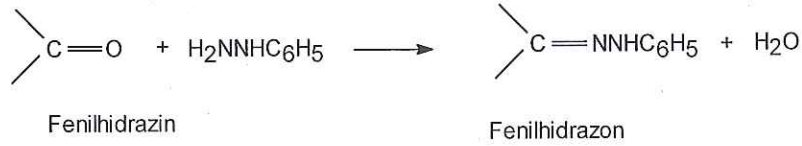
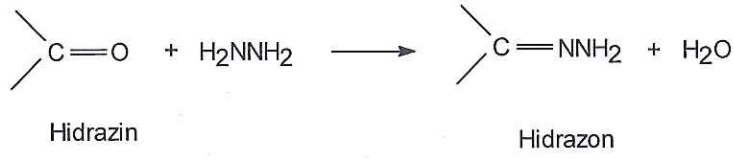
Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbozonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark; schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

2.1.3. Schiff bazlarının sentezi

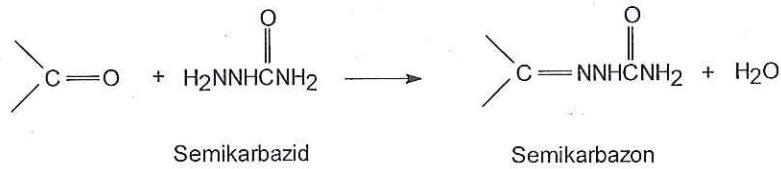
Aldehit ve ketonların aminler ile reaksiyonundan



Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonlarından Hidrazon ve Fenilhidrazonların elde edilmesi

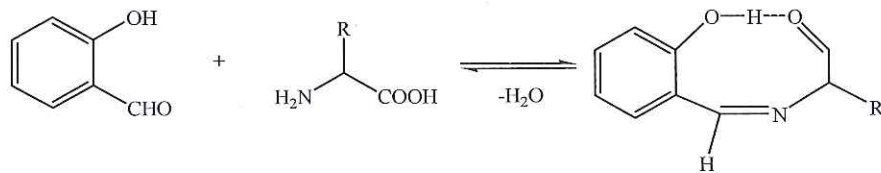


Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından Semikarbazonların elde edilmesi



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

α -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi H köprüsü bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Gerngross ve Olcay, 1963).

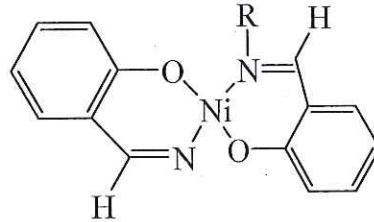


2.1.4. Schiff bazı kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir çift elektron taşıması, azometin grubunun elektron verici olmasına, yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece

bir Lewis bazı olan azometin grubu çiftlenmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşiklerini oluşturmaktadır.

Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyona girerek kararlı kompleksler oluşturmaları 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) halkalar ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek salisilaldoksim kompleksleridir (Bekaroğlu ve Sarıkahya, 1974; Demirhan,1999). Bu kompleksler suda çok az çözünürler (Şekil 2.7).



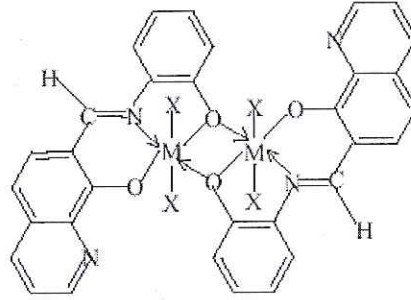
Şekil 2.7 Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

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

Nikel $3d^8 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi yöntem magnetik süsseptibilite ölçümüdür. Ni^{+2} , Pd^{+2} ve Pt^{+2} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler. Bu metal iyonlarının dörtlü koordinasyon yapabilmeleri için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyon girerse, böyle bir kompleks kare düzlem ve diyamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral ve paramagnetik bir kompleks olacaktır (Bıçak, 1980).

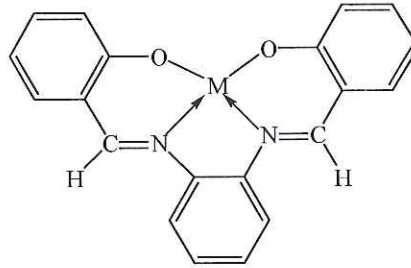
Kobalt $3d^7 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Kobalt atomu nikel atomundan sadece bir eksik elektrona sahiptir ve dsp^2 hibrit orbitalleri ile bağ yapan $Co(II)$ iyonunun kompleksleri karedüzlem ve bir tane çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için bu kompleksler paramagnetiktirler. $Co(II)$ nin sp^3 hibritorbitalleri ile oluşturduğu

tetrahedral komplekslerde ise üç tane çiftleşmemiş paralel spinli elektron bulundurduğu için paramagnetiktirler. Kobalt(III)'ün d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise çiftleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral Co(III) kompleksleri diamagnetiktir. 7-Formil-8-hidroksikinolinin 2-amainofenol ile sentezlenen Schiff bazının Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral yapılara örnek olarak verilebilir (Sonbati ve Bindary, 2000) (Şekil 2.8) .



Şekil 2.8 Co(II), Mn(II), Fe(III) ve Ni(II)'nin binükleer komplekslerinin yapısı

Çinko ve Civa II B grubu metallere aittir ve d^{10} elektron dizilişine sahiptir. d-orbitallerinin tamamen dolu olması nedeniyle, bileşiklerinde en fazla +2 yükseltgenme basamağında olabilirler ve diamanyetik özellik gösterirler. Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diamagnetik kompleksler oluştururlar. Bakır $3d^9 4s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Cu(II) kompleksi ise karedüzlem yapıda ve paramagnetiktir (Şekil 2.9) (Mokhles vd., 2001).



Şekil 2.9 N,N'-bis(salisilaldehit)-o-fenilendiamin Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarda metal-oksijen (M-O) titreşim bandları $500-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı $420-440\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Burger, 1973). Metal-azot (M-N) koordinasyon bağının titreşimleri amin komplekslerinde $500-650\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkar (Djebbar,2000). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur. Su molekülü koordinasyon halinde ise titreşim bantları $650-880\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü, kristal suyu halinde ise, zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri $3350-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimleri $1630-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar (Bekaroğlu, 1980).

α -Diketonlar ile β -merkaptotilamin reaksiyonu sonucu oluşan schiff bazının Ni(II) kompleksinin IR spektrumunda titreşim bantları: C=N 1660 cm^{-1} de, Ni-S 430 cm^{-1} , C-S 670 cm^{-1} , Ni-N 500 cm^{-1} ortaya çıkmıştır (Thompson, 1964).

Schiff bazının(5-Fenilazo-salisilaldehitin etilendiamin) IR spektrumlarında titreşim bandları O-H 345 cm^{-1} de, C-H_{arom} 3050 cm^{-1} de, C-H_{alif} $2900-2950\text{ cm}^{-1}$ de, C=O 1666 cm^{-1} de, C=N 1640 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır. Cu(II) kompleksininIR spektrumunda ise C=N 1630 cm^{-1} , C-H_{alif} 2930 cm^{-1} , C-H_{arom} 3060 cm^{-1} de titreşim bandları gözlenmiştir. Ligandın ^1H NMR spektrumundaprotonlarının kimyasal kaymaları; O-H 13.8ppm (s,2H), CH=N 8.5 ppm, -CH₂ 4.04 ppm de (s,4H) gözlenmiş ve Cu(II) kompleksinin geometrik yapısının kare düzlem olduğu bildirilmiştir (Khandar ve Nejati, 2000).

2.1.5. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiffbazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiffbazlarının yapılarında bulunan gruptan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Scovil vd., 1982; West ve Pannell, 1989).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Singh ve Rana, 1986), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan vd., 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar (Öztürk, 1998).

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman vd., 1979; McLachlan vd., 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazlı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

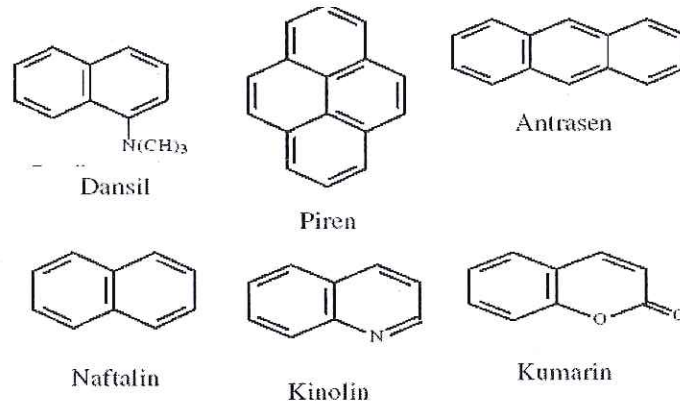
1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984).

Bleomisin (Kane ve Hecht, 1994), pirol (Borah vd., 1998), tiyoeter (Dülger vd., 2000), oksim (Sağlam vd., 2002), peptit (Garcia vd., 2003), imidazol (Gonzalez-Alvarez vd., 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

2.2. Floroiyonoforlar

İyon bağlama özelliği gösteren moleküllere "iyonofor" maddeler denir. Eğer bir iyonoforafloresans grup dahil edilirse oluşan bileşik "floroiyonofor" olarak adlandırılır ve katyonun moleküle bağlanması üzerinden floresans özellik gösteren grubun floresans özelliklerindeki değişimin takibi ile kompleks oluşumunun incelenmesi mümkündür. Bu anlamda floroiyonoforları iyon tayinlerinde kullanılabilen moleküler sensörler olarak düşünebiliriz. Makrosiklik bileşikler de bu moleküler sensörlerin iyon bağlayıcı kısımlarını oluşturur. Moleküler sensörlerin iyonofor kısımları olarak crown eterler,

kriptandlar ve kaliksarenler kullanılabilir. Bu tür bileşikler supramoleküler kimyanın çalışma konusu olmuştur. Floresans özellik taşıyan bazı bileşik sınıfları floroionoforların yapısında sinyal üretici olarak kullanılır. Bu türden bileşikler genellikle konjuge çifte bağlar taşıyan organik bileşiklerdir. Bunlara örnek olarak piren, antrasen, naftalin, kinolin, kumarin ve dansil gibi bileşikler verilebilir (Şekil 2.15.). Bu bileşiklerin çeşitli substitue olmuş halleri makrohalkalara bağlandığında floresentsensörler elde edilir (Şekil 2.10) (Beer vd., 1999).



Şekil 2.10 Bazı floresant gruplar

2.3. Analiz Yöntemleri

2.3.1. IR spektroskopisi (Kırmızı Ötesi Spektroskopisi)

Kırmızı ötesi ışıması, elektromagnetik 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 kalitatifdir.

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.

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımalarının enerjisi, molekuldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarmada yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bandları olarak görülen titreşmeler, moleküdeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Titreşme sırasında dipol momenti değişikliği varsa titreşme uyarması kırmızı ötesi soğurmasına yol açar. 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. Tabi bandların yerini saptarken soğurma frekanslarını etkileyen etkenleri, örneğin hidrojen bağı, alifatik veya aromatik bileşikler vb daima göz önüne almak gerekir (Durmuş, 2001 ve Erdik, 1993). Schiff bazlarının IR spektrumlarında başlıca üzerinde durulması gereken pikler C=N esneme titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşim pikleridir. Ayrıca hidrojen bağları sonucu meydana gelen halkaların halka deformasyon titreşimleri sayılabilir.

Schiff bazlarında C=N esneme titreşimleri genellikle $1600-1670\text{ cm}^{-1}$ de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik görülmüştür (Durmuş, 2001 ve Atakol 1986).

Koordinasyon bileşiklerinde koordinasyon bağlarına ait titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır(II) ve demir(II) nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve asetilasetonun kendisinde görülmüştür. Bu titreşimlerin $600-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu söylenmiştir (Nakamoto, 1982).

Schiff bazı komplekslerinin IR spektrumlarının incelenmesi sonucunda bazı karakteristik piklerin kaybolduğu, bazılarının yerinin kaydığı ve bazı yeni piklerin

ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Schiff bazlarının karakteristik C=N titreşim piklerinde kompleks oluşumu ile $10-25\text{cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayısına kayma olduğu görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kompleks oluşumu ile azometin grubunun çifte bağının elektron yoğunluğunu azalmaktadır. Bu gözlem kompleks oluşumu için alınan kriterlerden bir tanesidir.

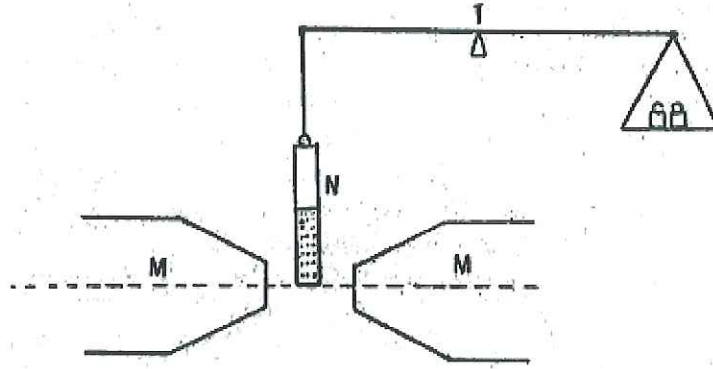
2.3.2.Magnetik susseptibilite

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 arttıkça paramanyetik özellik artar. Manyetik değerlilikleri pozitif değerlidir (Angelici vd., 1982).

Koordinasyon bileşikleri genelde iki tür manyetik özellik gösterir, bunlar paramanyetizma ve diamanyetizmadır. Paramanyetizma eşleşmemiş elektronlar sonucu oluşur. Paramanyetizmaya, hem eşleşmemiş elektron spinlerinin hem de 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.

Geçiş metal komplekslerinin manyetik süsseptibilitelerinin tespitinde, çok çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlardan bazıları Gouy metodu, Faraday metodu ve NMR'dır. Son iki teknik mikro tekniklerdir ve 50 mg'dan daha az maddeler için çalışılmaktadır. Son yıllarda D. F. Evans tarafından geliştirilmiş yeni tip magnetik süsseptibilite 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 yada itilir. Çekim paramanyetik alandan kaynaklanır, diamanyetik örnekler ise itilir. Bu yöntem, bir maddenin havadaki ve magnetik alandaki ağırlıklarının farklı olması esasına dayanır. Bu nedenle magnetiksüsseptibilitesi ölçülecek madde iyice toz edilip N tüpüne sıkıştırılarak doldurulur. Tüp önce boş tartılır ve magnetik alan uygulandıktan sonra tartım alınır. Numunenin alan içindeki ve alan dışındaki ağırlıkları bulunur (Gündüz vd., 1993).



Şekil 2.11 Gouy terazisi



Şekil 2.12 Magnetik süsseptibilite cihazı

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 içine asılmış bir magnetin manyetik alanının örnek tarafından etkilenmesinden sonra manyetik alanını eski haline getirmek için gereken değişimi ölçer. Gram

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

süsseptibilite hesabı;

X_g : Gram süsseptibilite, (gram duyarlılık cm^3/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)

$$X_M = X_g \cdot M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı(g/mol)

X_M : molar duyarlılık(cm^3/mol)

Manyetik moment hesabı;

$$\mu = 2,828\sqrt{X_M \cdot T}$$

μ : manyetik moment (BM)

T : mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

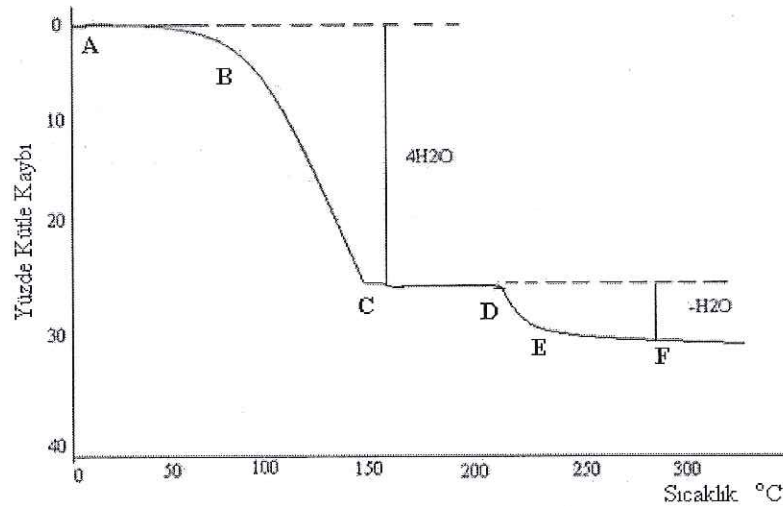
$$\mu_s = \sqrt{n \cdot (n + 2)}$$

μ_s : spin manyetik moment

n: tek elektron sayısı

2.3.3.Termogravimetri (TG)

Termogravimetride; numune, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken kütlesi zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklığa karşı grafiği çizilir. Bu grafiklere kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram adı verilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışması olayıdır. Bir termogramda ordinatta yüzde kütle kaybı, apsiste ise zaman veya sıcaklık bulunur. Örneğin; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tipindeki bir bileşiğin bozunma termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı taktirde alınan sonuç; Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ’ün bozunma termogramı

Şekil 2.13’deki termogramın ısıtma hızının $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olduğu ve hava atmosferinde gerçekleştirildiği farzedilmektedir. AB arasında madde kararlıdır, kütle kaybı söz konusu değildir. BC arasında bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bir termogramda bu kütle azalması $100\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ise suyun buharlaşmasına karşılıktır. Dolayısıyla BC arasında numunedeki suyun buharlaştığını söyleyebiliriz. CD bölgesinde CuSO_4 bileşiği bulunur ve kararlıdır. CuSO_4 bileşiği DE arasında bozunur ve bir kütle azalması daha meydana gelir. Analiz hava atmosferinde yapıldığından ve havada CuO_2 oluşumu çok kolay olduğundan son ürünün metal oksit’e dönüştüğü düşünülür. Burada şekilden de

anlaşılacağı gibi termogramdaki ilk omuz oluşan ikinci omuzun 4 katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünden 4 su molekülünün ayrıldığını daha sonraki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Bu da bize sonuçta $4\text{H}_2\text{O}$ molekülü ile tek H_2O molekülünün CuSO_4 farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık artırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce $2\text{H}_2\text{O}$ molekülü, daha sonra tekrar $2\text{H}_2\text{O}$ molekülü ve son olarak ta tek H_2O molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Bu da bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve herbirinin birbirine eşit olması gerekmektedir. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

Termogramdaki bu değişik basamaklardan yararlanarak orijinal madde, ara ve son ürünler tahmin edilerek maddenin bozunma yüzdesi veya bozunma kesri hesaplanabilir. Termogramlar, tek bir ısıtma hızında ya da birden fazla ısıtma hızında kaydedilebilir.

Termogramlardan yararlanarak termal enerjinin, numunenin kütesine nasıl etki ettiği saptanabilir; numunenin, ara ürünün ve eğer varsa artığın bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca, elde edilen termogramlar ile kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiği de aydınlatılabilir.

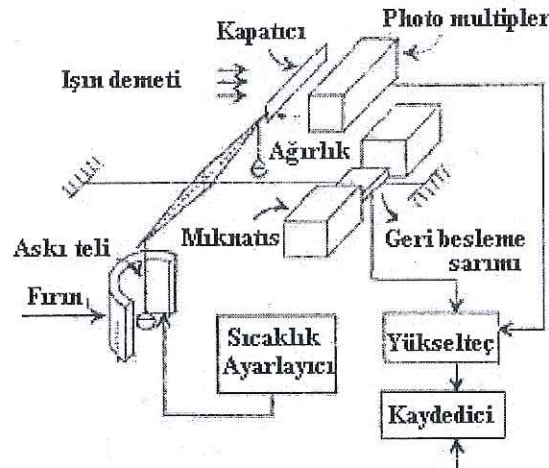
Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütesinde bir değişim oluşturması gerekir. Ancak enerji değişimine sebep olan dönüşümler mutlaka bir kütle değişimi yaratmayabilir. Böyle durumlarda termogravimetrik incelemede hiçbir şey gözlenemez. Kütle değişiminin sebebi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşmasıdır. Genellikle uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışması kütle değişimine yol açar. Kütle değişimine yol açmayan faz değişimleri termogravimetri (TG) ile incelenemez. Termogravimetri kurutma işlemleri, bozunma reaksiyonları, inert atmosferlerde piroliz veya oksijen / azot / hava içinde oksidatif enerji kaybıyla ilgili ve stokiyometrik olarak meydana gelen bozulmaların aydınlatılmasında kullanılabilir. Modern termogravimetri

cihazlarında elde edilen termogramların türev eğrileri alınarak daha kesin sonuçlar elde edilebilmektedir.

Bir termogravimetri cihazındaki başlıca bileşenler şunlardır;

1. Analitik terazi, 2. Fırın, 3. İnert gaz temin etme sistemi, 4. Mikro bilgisayar, 5. Gaz süpürme sistemi (isteğe bağlı)

Genellikle termogravimetri cihazlarında kütle ölçümünde kullanılan otomatik tartım mekanizmasında bir fotoselden yararlanılır. Bunlar optik sensörlü termogravimetri cihazlarıdır. Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.14 Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması (Shimadzu)

Termogravimetrik analizde numune, fırın içinde özel bir kroze (Platin) içinde belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Bu sırada sürekli olarak kütlesi kaydedilir. Böyle bir sistemde bir kaynaktan çıkan ışın demeti ince bir delikten geçirilerek bir çift fotosel üzerine düşürülür. Terazı dengedeysen fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti eşittir. Terazinin dengesi bozulduğunda terazinin ucundaki ışın kapatıcı ve üzerindeki yarık yer değiştirir.

Dolayısıyla fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti değişir. Bu değişim sinyali elektronik devrede yükseltgenir ve kaydediciye gönderilir. Bu sinyal doğrudan numunedeki kütle değişiminin bir ölçüsüdür. Bu fark sinyali aynı zamanda terazi koluna tutturulmuş olan

hareketli sarıma gönderilerek terazinin tekrar denge konumuna gelmesi sağlanır. Termogravimetri cihazında en çok 5-20 mg aralığında çalışan termo-teraziler kullanılır. Terazinin yalnızca numune kabı ve tutucusu fırının içinde bulunur, diğer kısımları izole edilmiştir.

Termogravimetri cihazında kullanılan fırınların sıcaklık aralığı genellikle oda sıcaklığı ile 1500°C arasındadır. Isıtma veya soğutma hızları ise 200°C/dak'ya kadar çıkabilmektedir. Ama genelde 5-25°C/dak'lık ısıtma hızları kullanılır. Termal analiz cihazları, fırından sürekli gaz akışını sağlayabilirler. Termogravimetri cihazında duruma göre fırına gönderilecek gaz seçilir. İnert bir atmosfer için N₂ veya Argon, yükseltgen bir atmosfer için hava veya oksijen gazları kullanılabilir.

Termogravimetri analizleri vakumda veya yüksek basınçlarda da gerçekleştirilebilir. Termogravimetride numunenin sıcaklığını ölçen termočiftler iki türlü kullanılabilir. 1-Termočiftlerin doğrudan numune içine daldırılmasıdır, ancak termočiftler numunenin bozunmasına, kirlenmesine veya hatalı tartımlara yol açabilir. 2-Termočiftin numune kabına olabildiğince yakın yerleştirilmesidir. Numune ve termočift arasındaki sıcaklık farkı, ısıtma hızına, gaz atmosferinin termal iletkenliğine ve gaz akış hızına bağlıdır (Gündüz, 2002).

2.3.4. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesine (Al₂O₃) aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Numune ve referans maddesi, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır (Gündüz, 2002).

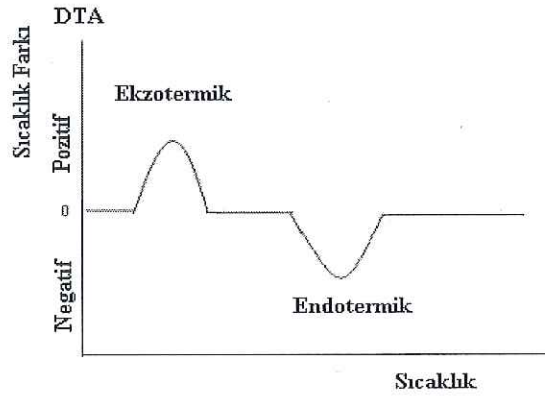
DTA'da numunenin ve termal olarak inert olan referansın içine birer diferansiyel termočift daldırılır ve sıcaklık ölçümü gerçekleştirilir. Numunenin ve referans madde ile sıcaklıkları denk olduğunda net voltaj çıkışı sıfırdır. Bu iki maddenin sıcaklıkları farklıyken ise sistemin voltaj farkı doğrudan sıcaklık farkının ölçüsüdür. Bu sıcaklık farkının zamana veya maddelerden birinin sıcaklığına karşı değişimini gösteren grafik DTA termogramını oluşturur. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal değişim, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride bir maksimum oluşturur. Bu

maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında fikir yürütülür. Bir DTA termogramında ordinatta sıcaklık farkı, apsiste ise zaman ya da sıcaklık yer alır (Yıldız vd., 1993).

Eğer, fırın, numune ve referans madde içindeki ısı akışı aynı ise, sıcaklık farkı sıfırdır ve kaydedici cihaz ana hattı çizer. Eğer, numunede ısı değişimi mevcutsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeden farklı olur ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkı dağılımına bağlıdır ve termal sürecin yapısını gösterir.

DTA hem nitel hemde nicel analizde kullanılabilir; piklerin gözlendiği sıcaklık ve pik şekilleri numunenin bileşiminin tespiti için kullanılırken, pik alanları da tepkime ısı ve madde miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, numunenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenmektedir. Eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında yardımcı olmaktadır.

DTA ısıнын absorplandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Endotermik prosesler negatif, ekzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olurlar.



Şekil 2.15 Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler

2.3.5. 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 yöntemle moleküler absorpsiyon veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir.

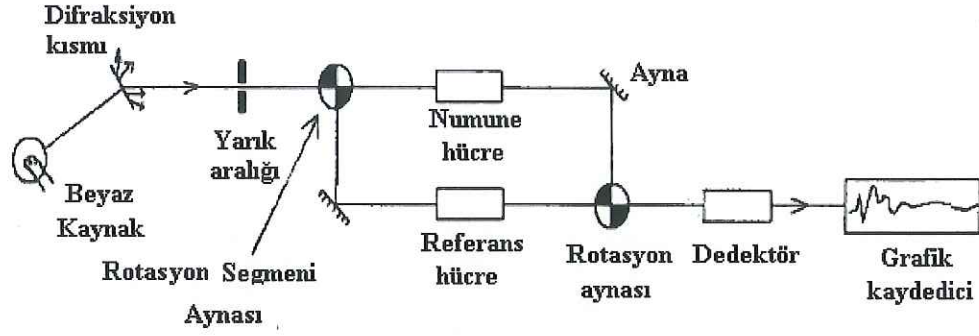
Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (ABS) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler 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.

2.3.5.1. Ultraviyole -Visible spektrometrenin çalışma prensibi

Genellikle iki kaynaklı (lambalı) sistemler kullanılmaktadır. Bu lambalar UV dalga boyu ara-

lığında ışınım yapmaktadır. Hidrojen ve döteryum boşalım lambaları ve tungsten-halojen boşalım lambalarıdır. Kaynaktan çıkan ışın dalga boylarına ayrılır, yani difraksiyona

uğrar. Daha sonra çok küçük yarık aralığından monokromatik ışına indirgeme olur. UV spektrumu için hücreler kuvarz'dan yapılmıştır (Skoogvd., 1986).



Şekil 2.16 UV spektrometresinin şeması



Şekil 2.17 UV-Visible spektrofotometre

2.3.6. Florometri

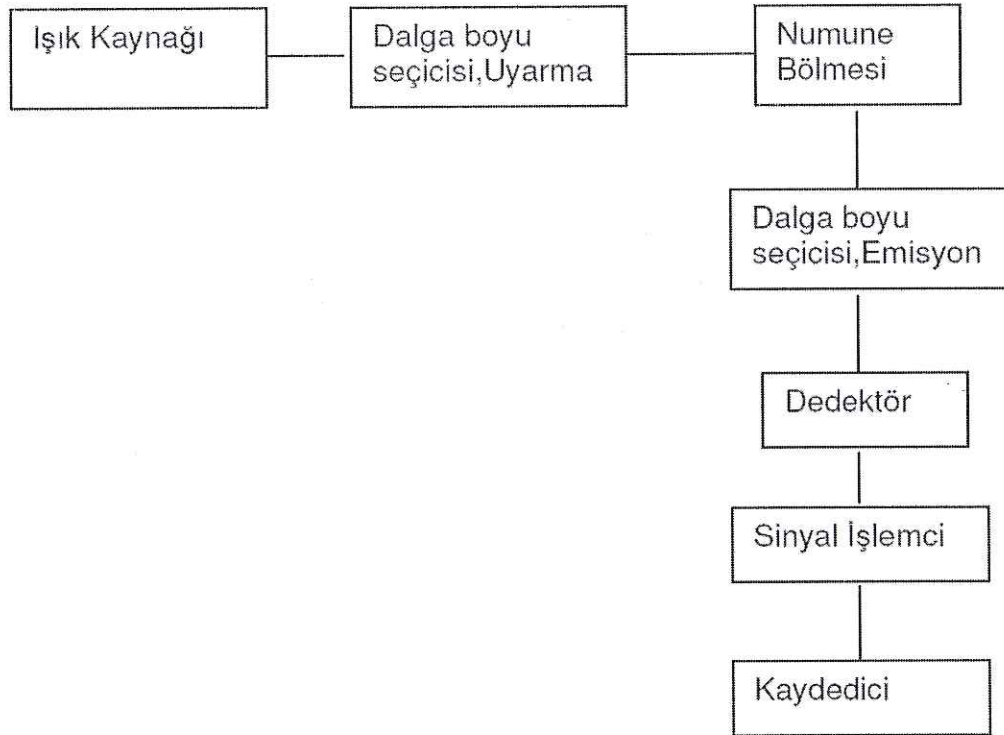
UV ve görünür bölgede ışık yayan bir ışık kaynağından gelen ışık, monokromatörden geçtikten sonra numuneye gönderilir. Numuneden yayılan emisyon, genellikle ışık kaynağına göre 90° lik bir açıdan toplanarak dedektöre gönderilir. Böylece ışık kaynağından gelen ışığın dedektöre ulaşması engellenir.

Floresans fotometrelerinde ışık kaynağı olarak en yaygın kullanılan lamba civa buhar lambasıdır. Bu lamba 254, 302, 313, 546, 578, 691 ve 773 nm'lerde çizgi ışınması yapar.

Sürekli ışık kaynağı olarak ksenon ark lambaları yaygın olarak kullanılır. Bu ışık kaynaklarının yanında çeşitli tipte lazerler de uyarma kaynağı olarak kullanılırlar.

Uyarma ve emisyon dalga boylarının seçimi için monokromatörler de kullanılır. Dalga boyu seçicisi olarak monokromatör kullanılan cihazlar spektrofiorimetre olarak isimlendirilir. Daha basit cihazlarda filtreler de kullanılmıştır. Floresans ölçümlerinde cam veya kuvartsdan yapılmış numune hücreleri kullanılır. Lüminesans şiddeti genellikle düşük olduğundan ölçülebilmeleri için yükseltmeleri gerekir. Bu amaçla amplifikatörler ve dedektör sistemi olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Floresansın ölçüldüğü dalga boyu sabit tutulup uyarma dalga boyunun taranması ile elde edilen spektruma uyarma spektrumu, uyarma dalga boyunun sabit tutulup emisyon dalgaboyunun tarandığı spektruma emisyon spektrumu denir. Fotolüminesans ölçümü için kullanılan genel bir cihaz seması, Şekil 2.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Bir spektro florimetrenin bileşenleri

BÖLÜM III

MATERYAL METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR): IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan WATTSON 1000 model FTIR spektrofotometresi ile çekilmiştir.

¹H NMR Analizleri: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü BRUKER 400 MHz Ultrashield ve Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü VARIAN 400 MHz model cihaz ile çekilmiştir.

Florometri Analizleri: Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Perkin Elmer LS 55 spectrofluorimeter cihazı ile yapılmıştır.

TGA ve DTA ölçümleri: Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Shimadzu TGA-50 model Termal Analiz Cihazı ile yapılmıştır.

Magnetik Susseptibilite: Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Sherwood Scientific MX1 model Gouy Magnetik Susseptibilite terazisi ile yapılmıştır.

Elementel Analiz: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan LECO, CHNS -932 model cihaz ile yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Fluka, Merck, Sigma ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir.

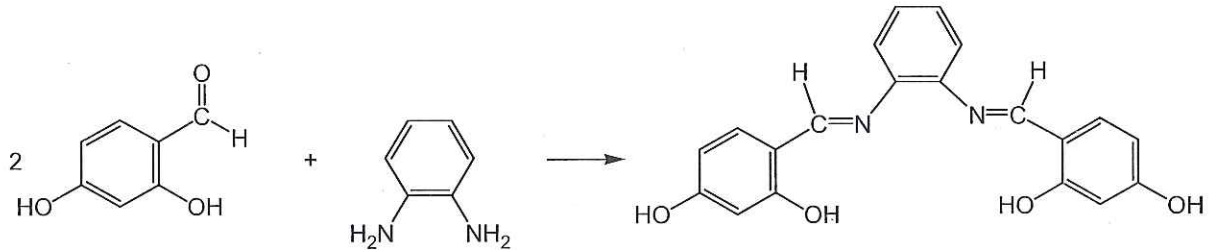
3.2 Metod

Bu çalışmada, 8 bileşik bölümümüz kimya laboratuvarlarında 2,4-dihidroksibenzaldehit'den çıkılarak sentezlenmiştir. N-(1-pirenil)kloroasetamit literatürde verilen yöntemler kullanılarak yeniden sentezlendi (Faulkner vd., 2004).

Bu çalışmada 2,4-dihidroksi benzaldehit' den çıkılarak, N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin sentezlendi, N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden) fenilen-1,2-diamin ile N-(1-Pirenil)kloroasetamit'ten yeni bir Schiff baz ligandı; sentezlendi.

Bu ligandında Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Hg(II) asetatları ile beş metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen Sekiz yeni bileşiğin yapıları; Magnetik Susseptibilite, Molar İletkenlik, Elementel Analiz, FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Floresans Spektroskopisi ve Termal Analiz yöntemleriyle aydınlatıldı.

3.2.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin Ligandının sentezi



250 mL'lik bir balonda, 2 mmol (0,276g) 2,4-dihidroksibenzaldehit 20 mL metil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 1 mmol (0,108g) fenilendiaminin 10 mL alkoldeki çözeltisi, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Dört saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında koyu sarı renkli madde oluşmaya başladı. Karıştırma işlemine bir saat daha devam edildi. Katı madde süzülerek metil alkolle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklorometan-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Ebrahimi'nin yöntemine göre sentezlenmiştir (Ebrahimi, 2013).

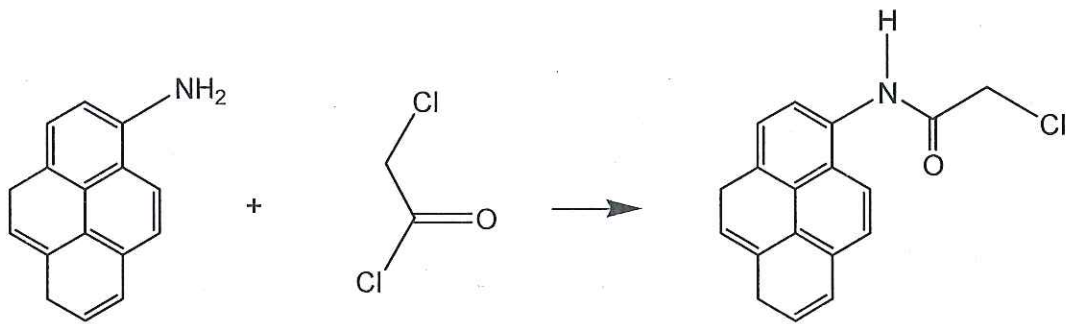
Bileşğin fiziksel özellikleri

Verim: 0,68 g (%97) e.n.: 224 °C

Etanol, Metanol, DMSO, DMF, eter, aseton ve diklorometanda çözünür. Su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

¹H NMR (DMSO-d₆ δ. ppm): 13.40 (1H, s, OH), 10.28 (1H, s, CH=N), 7.43-6.28 (10H, m, ArH). IR (KBr, cm⁻¹): 3356 (-OH), 3062 (-CH_{Arom}), 2973 (-CH_{Alif}), 1624 (C=N).

3.2.2 N-(1-pirenil)kloroasetamit'in sentezi



250 mL'lik bir balon içerisine geri soğutucu altında 0.69 mmol (96 µL) kuru trietilamin alınarak üzerine 0.46 mmol (100 mg) 1-aminopirenin 10 mL THF deki çözeltisi magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Karışım azot atmosferi 0°C'ye kadar soğutuldu. Daha sonra üzerine yavaş yavaş 0.55 mmol (44 µL) kloroasetil klorür'ün 10 mL THF deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Elde edilen açık gri katı madde 10 ml DCM ile yıkandı. Daha sonra sırası ile 20 ml su, 10 ml amonyum klorür ve 10 ml sodyum klorür ile yıkandı. MgSO₄ ile kurutuldu. Katı madde (%2 metanol, %98 DCM) kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Faulkner'in yöntemine göre sentezlenmiştir (Faulkner, 2004).

Bileşğin fiziksel özellikleri

Verim: 0,098 g (%98) e.n.: 237 °C

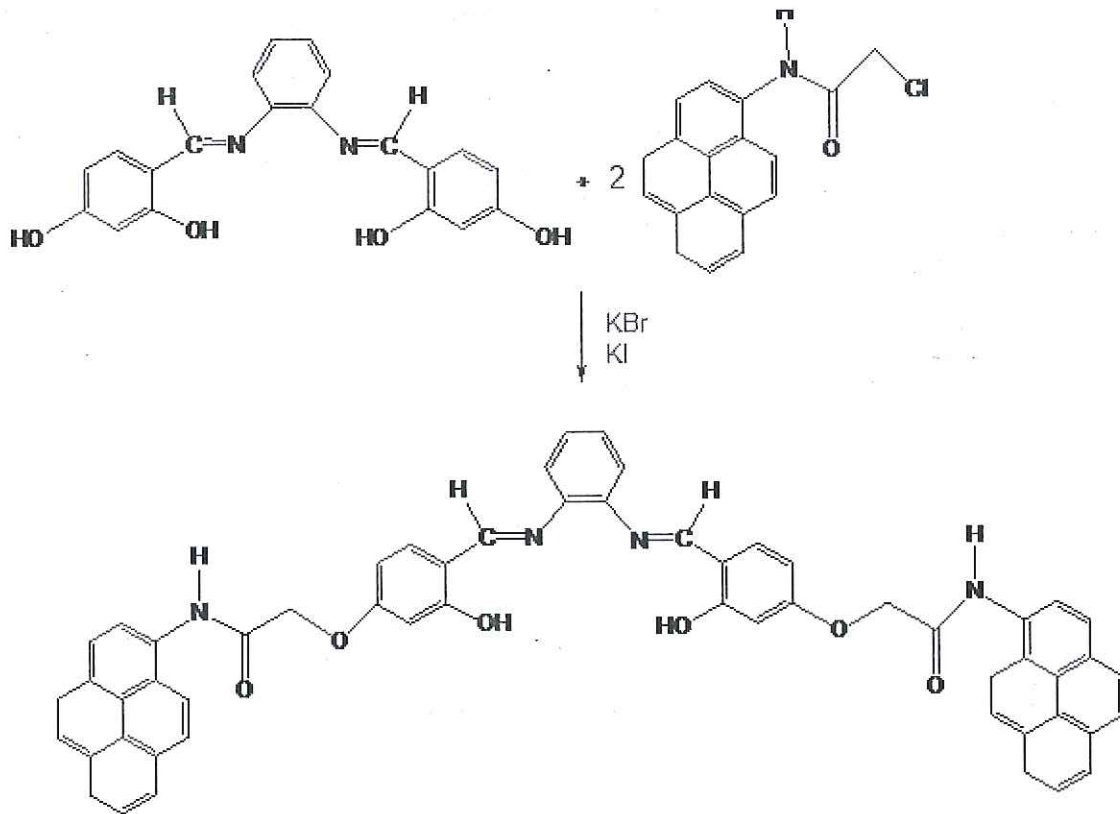
Etanol, Metanol, DMSO, DMF, THF, eter ve diklorometanda çözünür. Su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

Etanol, Metanol, DMSO, DMF, THF, eter ve diklorometanda çözünür. Su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

¹HNMR (DMSO-d₆ δ. ppm):10.68 (1H, s, NH), 8.07-8.32 (9H, m, ArH), 4.54 (2H, s, CH₂).

IR (KBr, cm⁻¹): 3237 (-NH), 3038 (-CH_{Arom}), 2958 (-CH_{Alif}), 1664 (C=O).

3.2.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenilkloroasetamid ligandının sentezi



250 mL'lik bir balon içerisine N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin 0,1 mmol (0,0348 g) alınarak 50 mL asetonitrilde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine sırası ile 0,5 mmol (0,0691g) K₂CO₃, 0,22mmol (0,065g) N-(1-Pirenil)kloroasetamid ve 0,22mmol (0,037g) KI magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Azot atmosferi altında karıştırma işlemine 48 saat devam edildi. Çözelti evaporatörde uçuruldu ve Yeşilimsi kahverengi katı DCM ile çözüldü. 1 N HCl ile extrakte edilip vakumda kurutuldu. Su ile yıkanıp vakumda kurutuldu. Katı madde (%75 DCM, %98 hekzan)

40

Komplekslerin fiziksel özellikleri :

DMSO, DMF'de çözünür. Su, hekzan etanol, eterve CCl₄'de çözünmez.

C₅₆H₃₈N₄O₆Co: Renk: Bordo, verim: 0,054 g (%88), b.n.: 280 °C, ¹H NMR (DMSO-d₆ δ. ppm): 10.70 (1H, s, NH), 9.60 (1H, s, CH=N), 8.87-7.08 (26H, m, ArH), 4,54 (2H, s, CH₂). IR(KBrpellet, cm⁻¹) : 3411 (-NH), 3036 (-CH_{Arom}), 2957 (-CH_{Alif}), 1663 (C=O), 1609 (C=N), 520 (M-N), 450 (M-O). UV-Vis (λ_{max} , nm) : 281, 339

C₅₆H₃₈N₄O₆Ni: Renk: Kahverengi, verim: 0,051g (%83), b.n.: 290 °C, IR (KBr, cm⁻¹) : 3414 (-NH), 3042 (-CH_{Arom}), 2959 (-CH_{Alif}), 1663 (C=O), 1604 (C=N), 503 (M-N), 450 (M-O). UV-Vis (λ_{max} , nm): 282, 346

C₅₆H₃₈N₄O₆Cu: Renk: Yeşil, verim: 0,065 g (%85), b.n.: 302 °C, IR (KBr, cm⁻¹) : 3414 (-NH), 3042 (-CH_{Arom}), 2918 (-CH_{Alif}), 1662 (C=O), 1602 (C=N), 501 (M-N), 450 (M-O). UV-Vis (λ_{max} , nm): 284, 339

C₅₆H₃₈N₄O₆Zn: Renk: Sarı: 0,054g (%80), b.n.: 300 °C, ¹H NMR (DMSO-d₆ δ. ppm): 10.71 (1H, s, NH), 10.61 (1H, s, CH=N), 8.97-6.27 (26H, m, ArH), 4,56 (2H, s, CH₂). IR (KBr, cm⁻¹): 3413 (-NH), 3042 (-CH_{Arom}), 2918 (-CH_{Alif}), 1663 (C=O), 1608 (C=N), 517 (M-N), 493 (M-O). UV-Vis (λ_{max} , nm): 284, 339

C₅₆H₃₈N₄O₆Hg: Renk: Açık turuncu, verim: 0,054 (%77), b.n.: 255 °C, IR (KBr, cm⁻¹) : 3413 (-NH), 3042 (-CH_{Arom}), 2957 (-CH_{Alif}), 1662 (C=O), 1613 (C=N), 492 (M-N), 453 (M-O). UV-Vis (λ_{max} , nm) : 282, 346

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Substitüe salophen komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2-diamin ile N-(1-pirenil) kloroasetamid reaksiyonundan 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) ligandı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları; UV-Vis, IR, Elementel Analiz, Florometri, TGA ve DTA, bu yöntemlere ek olarak ligandın, Co(II) ve Zn(II) nin yapıları; ¹H NMR ile, komplekslerin yapıları ise magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca ligand ve komplekslerin spektrofotometrik özellikleri de incelenmiştir. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

4.1. Erime noktası, renk ve verim bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen altı bileşiğin; erime noktaları, renkleri ile verimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi sentezlerde verimler çok yüksek olmuştur. Dağılım aralığı %77 - %95 dir. En düşük verim Hg(II) kompleksinin sentezinde, en yüksek verim ise % 95 ile ligandın sentezinde olmuştur. Erime noktalarını incelediğimizde ligandın erime noktası 245 °C de gözlenirken, komplekslerin erime noktaları ligandın erime noktasından daha yüksek çıkmıştır. Komplekslerde bozunma noktalarının dağılım aralığı 255 - 302 °C de olmuştur. N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenilkloroaset-amid) Etanol, Metanol, DMSO, DMF, aseton, etil asetat, asetonitrilde çözünür. Eter ve diklorometanda biraz çözünür. Su, hekzan ve CCl₄'de çözünmez.

4.2. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen Altı bileşiğin C, H ve N miktarları hesaplanarak Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bileşiklerin karbon miktarının dağılım aralığı %63.18-%77.74, hidrojeninki %3.23-%4.27, azotunki %5.78-%6.37 arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan, karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge

incelendiğinde, Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları, hesaplanan, C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları görülecektir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Molekül Kütlesi	E.N B.N	Renk	Veri m %	Hesaplanan(Bulunan) %		
					C	H	N
$C_{56}H_{38}N_4O_6$	862.00	245	Yeşilimsi Kahve	95	77.96 (77.74)	4.18 (4.21)	6.50 (6.37)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Co$	918.93	280	Bordo	88	73.13 (72.91)	3.92 (4.24)	6.09 (6.01)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Ni$	918.69	290	Kahverengi	83	73.15 (72.99)	3.92 (4.27)	6.10 (5.98)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Cu$	923.50	302	Yeşil	85	72.78 (73.03)	3.90 (4.02)	6.06 (5.86)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Zn$	925.00	300	Sarı	80	72.65 (72.41)	3.89 (3.97)	6.05 (5.78)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Hg$	1060.00	255	Açık Turuncu	77	63.40 (63.18)	3.40 (3.23)	5.28 (5.16)

4.3. FTIR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen sekiz yeni bileşiğin FTIR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2 de verilmiştir. Örnek olarak da N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin -bis-N-(1-pirenil kloroasetamid)'e ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. Diğer bileşiklere ait spektrumlar, Ek II de verilmiştir.

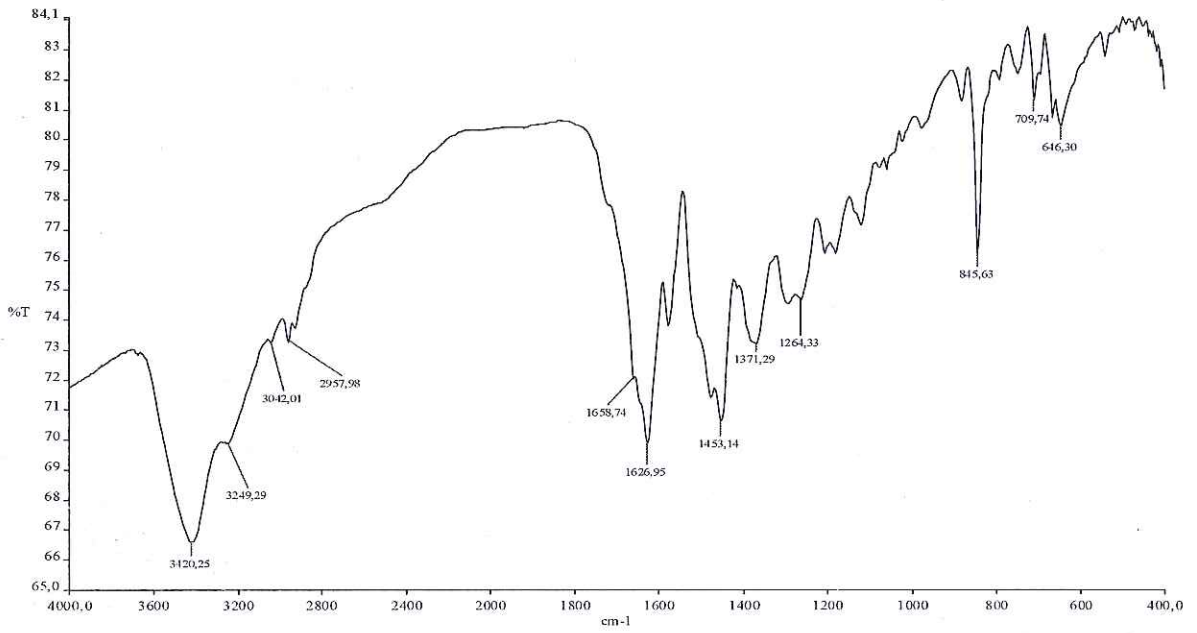
N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)fenilen-1,2-diamin'in azometin grubuna ait C=N gerilmesi 1624 cm^{-1} de keskin pik halinde görülmüştür. O-H gerilmesine ait pik ise 3356 cm^{-1} de, Aromatik C-H gerilme titreşimi 3062 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimleri de 2973 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ebrahimi ve arkadaşları, ligandın azometin grubuna ait C=N gerilmesinin 1614 cm^{-1} de , O-H gerilmesine ait pikin ise 3417 cm^{-1} de ortaya çıktığını bildirmişlerdir (Ebrahimi vd., 2013).

N-(1-Pirenil)-2-kloroasetamid'in N-H titreşimine ait pik 3237 cm^{-1} de, C-H aromatik gerilme titreşimi 3038 cm^{-1} de, C-H alifatik gerilme titreşimi 2958 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait pik 1664 cm^{-1} de, C-Cl titreşimine ait pik ise 709 cm^{-1} de gözlenmiştir. Uruma ve arkadaşları, C=O gerilmesine piki 1654 cm^{-1} de gözlemişlerdir (Uruma vd., 2006).

N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) ligandının, O-H gerilmesine ait pik 3420 cm^{-1} de, N-H titreşimine ait pik 3249 cm^{-1} de, C-H aromatik gerilme titreşimi 3042 cm^{-1} de, C-H alifatik gerilme titreşimleri 2957 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait pik 1658 cm^{-1} de, azometin grubuna ait C=N gerilmesine ise 1626 cm^{-1} de keskin pik halinde görülmüştür. Koç ve arkadaşları, O-H gerilmesine ait piki 3425 cm^{-1} de, N-H titreşimine ait piki 3258 cm^{-1} de, C=O gerilmesine ait piki 1690 cm^{-1} de, azometin grubuna ait C=N gerilmesini ise 1551 cm^{-1} de gözlemişlerdir (Koç vd., 2011).

Komplekslerdeki N-H titreşimine ait pikler $3414\text{-}3411\text{ cm}^{-1}$ de, C-H aromatik gerilmesine ait pik $3042\text{-}3036\text{ cm}^{-1}$ de, C-H alifatik gerilme titreşimleri $2959\text{-}2918\text{ cm}^{-1}$ de, C=O gerilmesine ait pik $1663\text{-}1662\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. Komplekslerdeki Azometin grubuna ait C=N gerilmesine ait pikler $1613\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. Kompleks oluşumunda, piklerin düşük alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona katıldığını göstermiştir. Ligandın O-H gerilmesine ait pik 3420 cm^{-1} de görülürken, komplekslerde görülmeyen bu pikler metal iyonunun fenolik oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir ve fenolik oksijene ait C-O gerilmesine ise $1200\text{-}1183\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.

Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı, metal-azot bağları için $520\text{-}492\text{ cm}^{-1}$ ve metal-oksijen için $493\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ olmuştur. Ligand da görülmeyen bu pikler, kompleks oluşumu sırasında metal iyonlarının azot ve oksijen üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Kakanejadifard ve arkadaşları, metal-azot bağlarını için $440\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ ve metal-oksijen bağlarını ise $563\text{-}667\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemişlerdir. (Kakanejadifard vd., 2013).



Şekil 4.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2diamin-bis-N-(1-pirenilkloroaset-amid) FTIR spektrumu

Çizelge 4. 2 Ligand ve komplekslerin karakteristik FT-IR bandları (cm⁻¹, KBr Pellet)

Bileşikler	v(O-H)	v(N-H)	v(C-H _{arom})	v(C-H _{alif})	v(C=O)	v(C=N)	v(M-N)	v(M-O)
C ₁₈ H ₁₂ CINO		3237	3038	2958	1664			
C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₄	3356		3062	2973		1624		
C ₅₆ H ₃₈ N ₄ O ₆	3420	3249	3042	2957	1658	1626		
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Co		3411	3036	2957	1663	1609	520	450
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Ni		3413	3042	2959	1663	1604	503	453
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Cu		3414	3042	2918	1662	1602	501	450
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Zn		3413	3042	2918	1663	1608	517	493
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Hg		3413	3042	2957	1662	1613	492	453

4.4. UV-Vis spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen altı bileşiğin (bir ligand ve beş kompleks) elektronik absorpsiyon (UV-Vis) spektral verileri değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.3 de verilmiştir. Ligand ve komplekslerin UV-Vis Spektrumları 25 °C de 1x10⁻⁴ M DMSO-d₆ çözeltisinde yapıldı. Ligandın(N,N'-bis(2,4-dihidroksi-benziliden)fenilen-1,2- diaminbisN(pirenilkloroben-

zenve piren halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatikbandları sırası ile 279 ve 311nm' de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 345nm' de ortaya çıkmıştır. Martinez ve arkadaşları, benzen ve piren halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandları sırası ile 256 ve 331 nm' de gözlemişlerdir. (Martinez, 2010).

Co(II) kompleksinin UV-Vis spektrumda, benzen ve piren halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandlar 281 ve 327nm'de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 339 nm'de ortaya çıkmıştır. Co(II) komplekslerinin d-d geçişleri 454, 509 nm de gözlenmiştir.

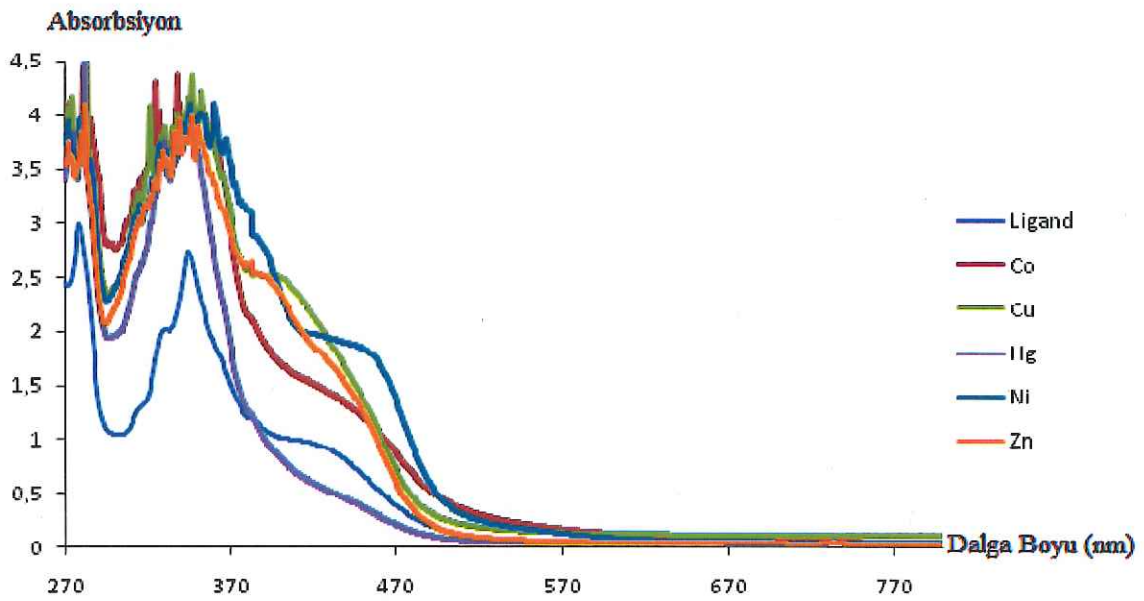
Ni(II) kompleksinin UV-Vis spektrumda, benzen ve piren halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandlar 282 ve 327nm' de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 346 nm' de ortaya çıkmıştır. Ni(II) komplekslerinin d-d geçişleri ise 404, 475 nm de gözlenmiştir. Pedras ve arkadaşları, Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandını 365 nm de gözlemişlerdir (Pedras, 2007).

Cu(II) kompleksinin UV-Vis spektrumda, benzen ve piren halkasının $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandları 284 ve 322nm'de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 339 nm'de ortaya çıkmıştır. Cu(II) kompleksinin d-d geçişleri 469 ve 514 nm de gözlenmiştir Şahin ve arkadaşları, piren halkasının $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandı 360nm' de gözlemişlerdir. Cu(II) kompleksinin d-d geçişlerini ise 453 nm de gözlemişlerdir (Şahin, 2013).

Zn(II) kompleksinin UV-Vis spektrumda, benzen ve piren halkasının $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandlar 282ve 327 nm'de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 347 nm'de ortaya çıkmıştır. $L \rightarrow M$ geçişleri ise 413 ve 421 nm de gözlenmiştir. Zn(II) metali d^{10} elektron dizilişine sahip olduğundan dolayı d-d geçişleri gözlenmemiştir.

Hg(II) kompleksinin UV-Vis spektrumda, benzen ve piren halkasının $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandları 282 ve 331nm'de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait

(C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 346 nm'de ortaya çıkmıştır. $L \rightarrow M$ geçişleri ise 413 ve 474 nm'de gözlenmiştir. Hg (II) metali d^{10} elektron dizilişine sahip olduğundan dolayı d-d geçişleri gözlenmemiştir. Ahamed ve arkadaşları piren halkasının $\pi-\pi^*$ geçişin den kaynaklanan aromatik bandı 340 nm'de gözlemişlerdir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $n-\pi^*$ geçiş bandı ise 372 nm'de, $L \rightarrow M$ geçişleri ise 446 ve 525 nm'de gözlemişlerdir. (Ahamed, 2011).



Şekil 4.2 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil- kloroloroasetamid) Ligand ve Kompleksleri'nin çıkarılmış Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu

Çizelge4. 3 Ligandların ve metal komplekslerinin UV-vis spektrumları

	λ maxnm (Molar Absorbsiyon Katsayısı (€) (L/mol.cm))					
$C_{56}H_{38}N_4O_6$	279 (29882)	284 (24697)	311 (11683)	345 (27447)		
$C_{56}H_{36}N_4O_6Co$	281 (44366)	327 (40346)	339 (41123)	378 (22531)	454 (11693)	509 (36970)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Ni$	282 (40938)	327 (40831)	346 (41123)	404 (22044)	475 (11906)	
$C_{56}H_{36}N_4O_6Cu$	284 (47177)	322 (40831)	339 (41123)	441 (16371)	469 (18060)	514 (20600)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Zn$	282 (40938)	327 (35709)	347 (39853)	383 (2644)	413 (20064)	421 (18623)
$C_{56}H_{36}N_4O_6Hg$	282 (47306)	331 (37695)	346 (38888)	387 (11210)	413 (16597)	474 (19280)

4.5. Magnetik susseptibilite sonuçlarının değerlendirilmesi

Kompleksin geometrik yapıları hakkında bilgi edinmek için kullanılan yöntemlerden biri magnetik susseptibilite ölçümleridir. Sentezlenen komplekslerin magnetik ölçümleri Bölüm 3.2.2’de anlatıldığı şekilde yapıp deneysel ve teorik magnetik momentler Bohr magnetonu (B.M.) cinsinden Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Cu(II) kompleksinin manyetik moment değeri 1.82 BM olarak ölçülmüştür. Bu değer beklenildiği gibi bir eşleşmemiş elektrona karşılık gelen d^9 metal iyonları için hesaplanan 1.73 BM değerine yakındır (Tunalı ve Özkar, 1993). Cu(II) kompleksinin geometrik yapısını tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ya da kare düzlem geometriye sahip olup olmadığını manyetik süsseptibilite sonuçlarıyla kesin bir şekilde söyleyebilmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin manyetik süsseptibilite sonuçlarına bakarak ortaklanmamış tek elektrona sahip olduğunu, bu durumda dsp^2 ya da sp^3 hibritleşmesi yapabileceğini söyleyebiliriz (Tümer vd., 1997). Fakat Schiff bazı Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğu literatürlerde belirtilmiştir (Mokhles ve Elzاهر, 2001, Khander ve Nejati, 2000).

Üç eşleşmemiş elektron bulunduran d^7 elektron konfigürasyonundaki Co(II)’nin paramagnetik ve terahedral yapıdaki kompleksler için hesaplanan magnetiksüsseptibilite değeri 3.87 BM dir(Tunalı ve Özkar,1997). Çizelge 4.4 de verilen Co(II) kompleksinin magnetik susseptibilitesi 3.92 BM bulunmuştur. Görüldüğü gibi deneysel veriler teorik bulgular ile uyum içindedir.

d^8 yapısındaki Ni(II) kompleksi magnetik susseptibilite ölçümleri sonucunda Diamagnetik ve karedüzlem kompleks oluşturmuştur. Zn(II) ve Hg (II) d^{10} elektron konfigürasyonuna sahip olduğundan tetrahedral yapıda diamagnetik kompleksler oluşturur (Tunalı ve Özkar, 1993). d^{10} elektron konfigürasyonunda olan metal iyonlarının kompleksleri diamagnetik olduklarından magnetik susseptibilite ölçümleri yapılmamıştır.

Çizelge 4. 4 Ligand ve komplekslerin magnetik susseptibilite (BM) değerleri

Bileşikler	dOrbitali Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	Eşleşmemiş Elektron Sayısı (n)	μ_s Hesaplanan (B.M)	μ_s Bulunan (B.M)
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ Co	d ⁷	Tedrahedral	3	3,87	3,92
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ Ni	d ⁸	Karedüzlem	0	0	Diamagnetik
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ Cu	d ⁹	Karedüzlem	1	1,73	1,82

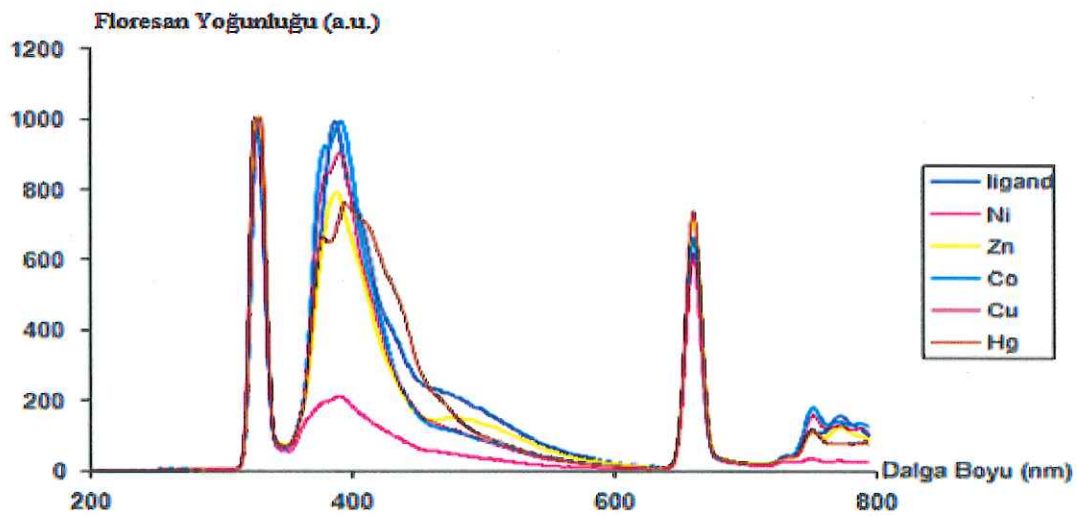
4.6. Spektroflorimetrik ölçümlerin değerlendirilmesi

Sentezlenen altı bileşiğin Floresans spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.5 de verilmiştir. Ligand ve komplekslerin 25 °C de 5x10⁻⁶ M DMSO-d₆ çözeltisinde 200-800 nm dalga boyu aralığında uyarma ve emisyon spektrumları alındı. DMSO-d₆ çözücü ortamında Ligand (L) bileşiğine ait uyarma (λ_{uy}) ve emisyon (λ_{em}) dalga boyları sırasıyla 388 nm ve 473 nm de gözlenmiştir. Xie ve arkadaşları, Liganda ait uyarma (λ_{uy}) ve emisyon (λ_{em}) dalga boylarını sırasıyla 385 nm ve 480 nm de gözlemişlerdir. (Xie, 2007).

Co(II) ve Cu(II) komplekslerine ait uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 393, 392 ve 472, 461 nm'de görülmüştür. Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinde ise uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 389, 395 ve 464, 461 nm'de ortaya çıkmıştır. Ni(II) kompleksine ait uyarma ve emisyon dalga boyu ise 391 ve 480 nm'de gözlenmiştir. Kim ve arkadaşları, Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II), Mg (II), K(II), Hg(II) komplekslerine ait uyarma dalga boylarını 375-392 nm aralığında gözlemişlerdir. Emisyon dalga boylarını ise 440-460 nm'de gözlemişlerdir. (Kim, 2004).

Çizelge4. 5 Ligand ve komplekslerin excimer ve emisyon dalga boyları

Bileşikler	λ_{ex}	λ_{em}
$C_{56}H_{38}N_4O_6$	388	473
$C_{56}H_{36}N_4O_6Co$	393	472
$C_{56}H_{36}N_4O_6Ni$	391	480
$C_{56}H_{36}N_4O_6Cu$	392	461
$C_{56}H_{36}N_4O_6Zn$	389	464
$C_{56}H_{36}N_4O_6Hg$	395	461



Şekil 4.3 Schiff bazı ve metal komplekslerinin emisyon spektrumları

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi en güçlü sönmeyi Ni^{2+} kompleksi göstermektedir ve onu Hg^{2+} Zn^{2+} ve Cu^{2+} kompleksi izlemektedir. En zayıf sönmeye etkisi ise hemen hemen ligandın floresans şiddetine yakın olan Co^{2+} kompleksinde ortaya çıkmıştır. Bu verilere göre; ligand en kararlı kompleksi Ni^{2+} iyonu ile ve en zayıf kompleksi Co^{2+} iyonu ile vermektedir (Erden, 2005). Schiff bazı komplekslerinin sönmeye etkisi $Ni > Hg > Zn > Cu > Co$ sırasında azalmaktadır (Brancatelli, 2013).

4.7. ¹H-NMR spektrum bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen beş bileşiğin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumları değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.5' de verilmiştir. Örnek olarak da N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2 diamin -bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2' de görülmektedir. Bu spektrum üzerinde, bileşiklerin protonlarına ait kimyasal kayma değerleri not edilmiştir.

¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, 1,2-Fenilimino-2,4-dihidroksibenzaldehit bileşiğindeki -OH protonunun δ 13.40 ppm de singlet bir pik olarak görülürken, (-N=CH) Azometin grubundaki protonu ise δ 10.28 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 7.43-6.48 ppm de multiplet olarak gözlenmiştir. Arun ve arkadaşları çalışmalarında, ¹H-NMR spektrumlarında (>C=N-) protonlarının kimyasal kayması 8.98 ppm'de, C-H_{arom} 7.86-7.26 ppm'de, gözlendiğini rapor etmişlerdir (Arun vd., 2009).

N-(1-Pirenil)-2-kloroasetamid bileşiğindeki N-H protonu δ 10.68 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise δ 8.32-8.07 ppm de multiplet, CH₂ protonları ise δ 4.54 ppm de görülmüştür. Faulkner ve arkadaşları çalışmalarında, N-H protonu δ 10.60 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise δ 8.0- 8.4 ppm de multiplet, CH₂ protonlarının ise δ 4.23 ppm de gözlendiğini rapor etmişlerdir (Faulkner vd., 2004).

N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2 diamin -bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) bileşiğindeki, -OH protonu δ 13.50 ppm de singlet, N-H protonuna ait pik ise δ 10.69 ppm de singlet, (-N=CH) Azometin grubundaki proton ise δ 10.61 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 8.31-6.68 ppm de multiplet, CH₂ protonları ise δ 4.55 ppm olarak gözlenmiştir. İlhan ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarında, ¹H-NMR spektrumunda ligand protonlarının kimyasal kaymalarının; CH=N 10.4 ppm'de, C-H_{arom} 7.1-8.0 ppm'de gözlendiğini bildirmişlerdir (İlhan vd., 2007).

N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) bileşiğinin, Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin N-H protonlarına ait pikler sırası ile δ 10.70, 10.71 ppm de singlet, -N=CH protonları ise 9.60, 10.61 ppm de singlet, aromatik halkaya ait protonlar ise 8.97-6.27 ppm de multiplet, CH₂ protonları ise δ 4.56, 4.56

ppm de görülmüştür. Komplekslerde -OH piklerinin kaybolması, metal iyonlarının oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. Park ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarında, ^1H -NMR spektrumunda kimyasal kaymaların; $\text{CH}=\text{N}$ 8.86 ppm'de, aromatik halkaya ait protonlar ise 8.68-7.89 ppm de multiplet CH_2 protonları ise 4.55 ppm'de gözlemlendiğini bildirmişlerdir (Park vd., 2012).

Çizelge 4. 6 Ligand ve komplekslerin DMSO- d_6 daki ^1H NMR spekturumları δ (ppm)

Bileşikler	OH	N-H	C-H(arom)	N=CH	CH_2
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	13.40 (s,1H)		7.43-6.28 (m,10H)	10,28 (s,1H)	
$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClNO}$		10,68 (s,1H)	8.32-8.07 (m,9H)		4,54 (s,2H)
$\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	13.50 (s,1H)	10,69 (s,1H)	8.31-6.68 (m,28H)	10,61 (s,1H)	4,55 (s,2H)
$\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{Co}$		10,70 (s,1H)	8.87-7.08 (m,26H)	10,60 (s,1H)	4,54 (s,2H)
$\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$		10,71 (s,1H)	8.97-6.27 (m,26H)	10,61 (s,1H)	4,56 (s,2H)

4.8. Kondüktometrik ölçümlerin değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 'lık DMSO çözeltisinde 25°C de yapılan kondüktometrik ölçümlerinde, Ligandın iletkenlik değeri $24.4 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin iletkenlik değerleri sırasıyla 1.2, 1.7, 2.4 $\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, 2.5 ve 0.9 $\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir.

4.9. Termogravimetrik (tga-dta) analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Metal komplekslerin termogravimetrik analizleri, 50°C ile 900°C arasında ve azot atmosferi altında (gaz akış hızı 100 mL/dk) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $^\circ\text{C/dak}$ olarak arttırılmıştır. Şekil 4.4 de komplekslerin TGA termogramı verilmektedir. Ayrıca komplekslerin termal bozunma sonuçları Çizelge 4.7'de toplu halde verilmiştir.

Komplekslerin TGA ve DTA termogramları incelendiğinde, termal bozunmalarının benzer basamaklar üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Önerilen kütle fragmantlarının teorik ve deneysel değerleri birbirine çok yakındır. Komplekslerin bozunma yüzdeleri karşılaştırıldığında en az bozunma % 55.56 ile Cokompleksinde görülürken, en fazla bozunma % 74.65 ile Cu kompleksinde gözlenmiştir.

Co(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 50-350 °C aralığında birinci basamakta toplam % 18.58 'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında 2CO, N₂, C₇H₃'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 18.60). Son basamaktaki bozunma 350-900 °C arasında gerçekleşmiş ve yapıdan % 36.98'lik kütle ayrılmıştır. Bununda C₂₇H₁₆'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 37.02). Toplam bozunma % 55.56'dır. Co kompleksinin termal bozunması sonunda CoO'in bozunmadan kaldığı görülmüştür. (Amer vd., 2013).

Ni(II) kompleksinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir. 50-360 °C aralığında birinci ve ikinci basamakta toplam % 20.74'lık kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında 2CO, 2N₂, C₆H₆'ya ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 20.68). Son basamakta gerçekleşen termal bozunma 360-900 °C aralığında olup % 44.98'lik kütle kaybı yapıdan C₃₃H₁₇'in ayrıldığını göstermektedir (hesaplanan kütle kaybı %44.95). Toplam bozunma % 55.72'dir. 50 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin 3 basamakta gerçekleşen termal bozunmasının sonunda NiO bozunmadan kalmıştır (Abou-Hussein vd., 2012).

Cu(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 50-370 °C arasında birinci basamakta toplam % 30.47'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında 2CO, O₂, 2N₂C₁₀H₁₇ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 30.43) .

Son basamaktaki bozunma 350-900 °C arasında gerçekleşmiştir. %44.18 lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybın C₃₂H₁₈ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 44.29). Toplam bozunma % 74.65'dir. Bozunma sonunda kalıntı olarak CuO kalmıştır. (Abou-Hussein vd., 2012).

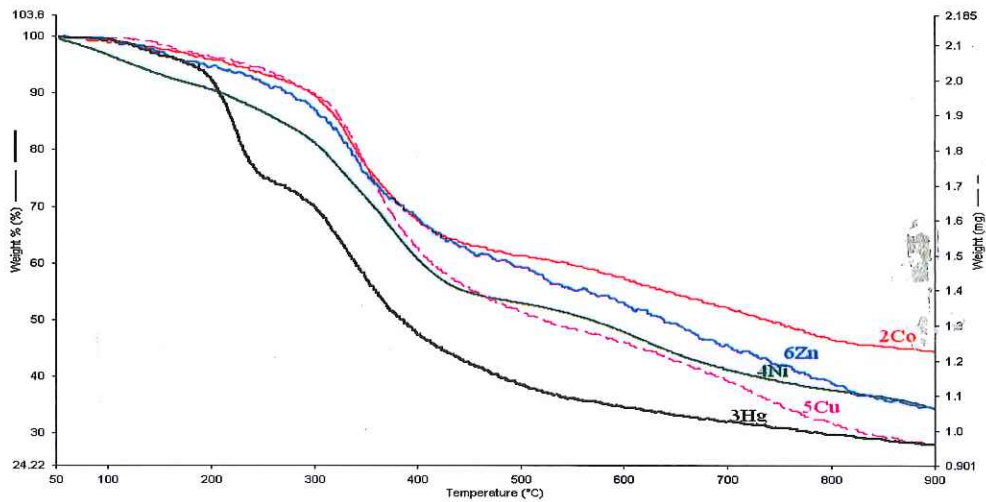
Zn(II) kompleksinin termal bozunması iki basamakta gerçekleşmiştir. 60-340 °C aralığında birinci basamakta toplam % 36.17'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında 2CO , 2N_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}$ 'ya ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 36.22). Son basamaktaki bozunma 340-900 °C arasında gerçekleşmiş ve yapıdan % 29.55'lik kütle kaybı olmuştur. Bununda C_{22}H_9 'a ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 29.51). Toplam bozunma % 65.72'dir. Zn(II) kompleksinin ZnO kısmının bozunmadan kaldığı görülmüştür. (Sharayby vd., 2006).

Hg kompleksinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir. 50-300 °C aralığında birinci ve ikinci basamakta toplam % 23.92'lik kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kaybında 2CO , 2N_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ 'ya ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı %24.05). Son basamaktaki bozunma 300-900 °C arasında gerçekleşmiş ve yapıdan % 48.42'lik kütle ayrılmıştır. Bununda $\text{C}_{32}\text{H}_{18}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$ 'e ait olduğu düşünülmektedir (hesaplanan kütle kaybı % 48.39). Toplam bozunma % 72.34'dür. Hg kompleksinin 300-900 °C aralığında incelenen termal bozunması sonucunda kalıntı olarak HgO kaldığı düşünülmüştür (Kianfar vd., 2012).

Çizelge4. 7Ligand ve metal komplekslerinin termal analiz (TG,DTG) sonuçları

Bileşikler	TG aralığı (°C)	n ^a	% Bulunan (hesaplanan) Kütle Kaybı	% Bulunan (hesaplanan) Toplam Kütle Kaybı	Değişim
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Co	50-350	1	18.58 (18.60)	55.56 (55.62)	2CO, N ₂ , C ₇ H ₁₃ Moleküllerinin Kaybı
	350-900	1	36.98 (37.02)		C ₂₇ H ₁₆ 'nın Kaybı
			44.44 (44.38)		Ligandın Bozunmasından Kalan CoO
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Ni	50-200	2	20.74 (20.68)	65.72 (65.63)	2CO, 2N ₂ , C ₆ H ₆ Moleküllerinin Kaybı
	360-900	1	44.98 (44.95)		C ₃₃ H ₁₇ 'nın Kaybı
			34.28(34.37)		Ligandın Bozunmasından Kalan CuO
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Zn	60-340	1	36.17 (36.22)	65.72 (65.73)	2CO, 2N ₂ , C ₁₆ H ₁₅ O molekülünün kaybı
	340-900	1	29.55 (29.51)		C ₂₂ H ₉ 'nın Kaybı
			34.28 (34.27)		Ligandın Bozunmasından Kalan ZnO
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Hg	50-300	2	23.92 (24.05)	72.34 (72.44)	2CO, 2N ₂ , C ₁₀ H ₇ O Moleküllerinin Kaybı
	300-900	1	48.42 (48.39)		C ₆ H ₇ O ₂ 'nın Kaybı
			27.66 (27.56)		Ligandın Bozunmasından Kalan HgO
C ₅₆ H ₃₆ N ₄ O ₆ Cu	50-370	1	30.47 (30.43)	74.65 (74.72)	2CO, O ₂ , 2N ₂ , C ₁₀ H ₁₇ moleküllerin kaybı
	370-900	1	44.18 (44.29)		C ₃₃ H ₁₃ 'nın kaybı
			25.35 (25.28)		Ligandın Bozunmasından Kalan CuO

n^a: Bozunma Numarası



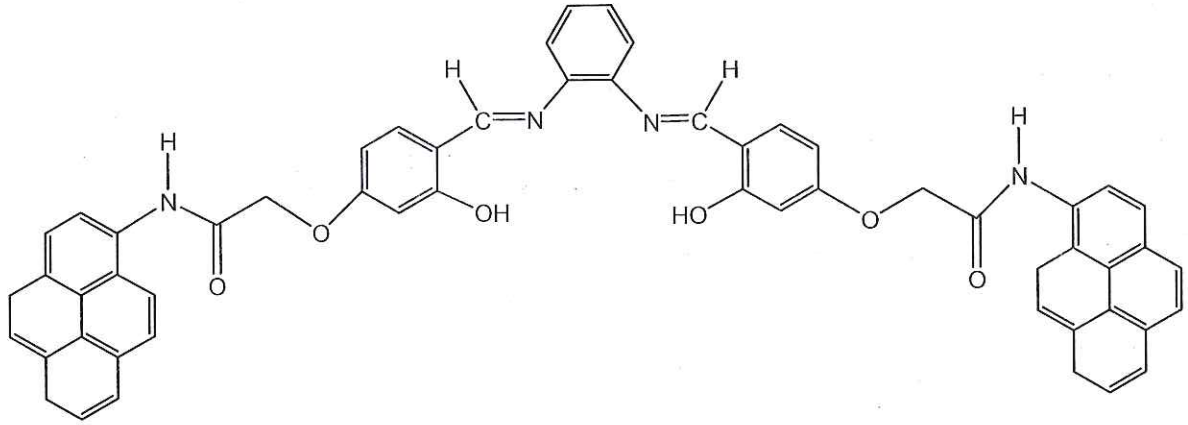
Şekil 4.4 Schiff bazı ve metal komplekslerinin TGA termogramı

4.10. Ligand ve kompleksler için önerilen yapılar

¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, Termal Analiz, MagnetikSüsseptibilite, Floresans Spektroskopisi, Elementel Analiz verileri ve literatür bilgileri dikkate alınarak yeni bileşikler ligand ve kompleksler için yapılar önerilmiştir.

4.10.1. Ligandın yapısı

2,4-dihidroksibenzaldehit ile N-(1-pirenil)kloroasetamitten sentezlenen ve literatürde bulunmayan ligandın yapısı Şekil 4.5’ de önerilmiştir.



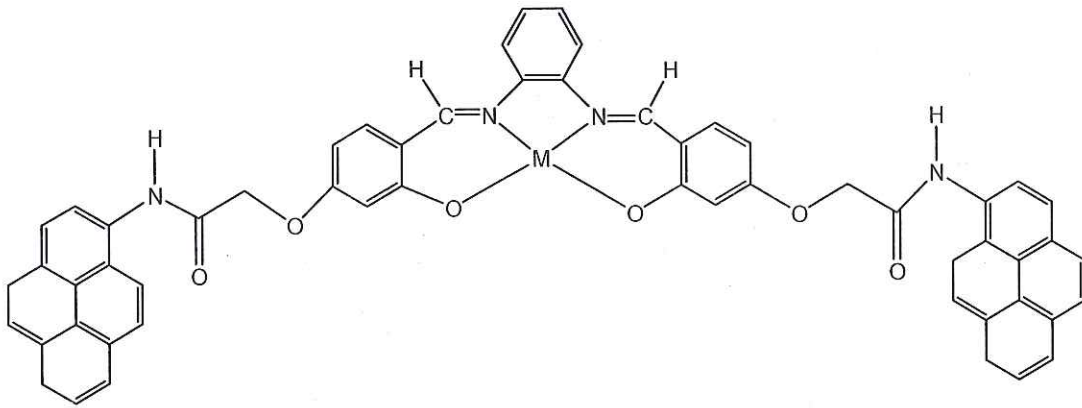
Şekil 4.5 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2-diamin-bis-N-(1-pirenilkloroasetamid) ligandının yapısı

4.10.2. Komplekslerin yapıları

Sentezi yapılan ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Hg(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında IR spektrumları, magnetik sussptibilite ve elementel analiz sonuçlarından faydalanılmıştır. Komplekslerin yapıları aydınlatıldığında iki farklı yapı olduğu göze çarpmaktadır:

Bunlardan birincisi Cu(II) kompleksine ait kare düzlem yapıdır. Bu yapıda; metal/ligand oranı 1/1 dir. Bakır(II) komplekslerinin yapısı, literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Kakanejadifard vd., 2013). Ligandların Cu(II) komplekslerine ait önerdiğimiz kare düzlem yapı Şekil 4.6 da görülmektedir. Metal iyonu; fenolik oksijen,

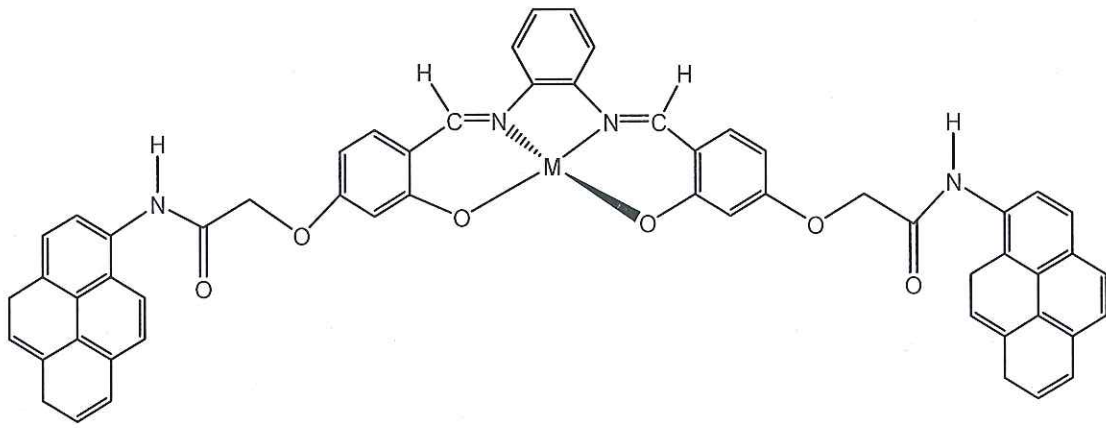
imin grubunun azot atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekslere ait FT-IR spektrumlarında metal-oksijen titreşim bandları 450 cm^{-1} 'de, metal-azot bağının titreşim bandları 501 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ni(II) kompleksinde kare düzlem yapıda olduğu magnetik süsseptibilite sonucundan anlaşılmıştır. Metal iyonu azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Ni(II) kompleksine ait FT-IR spektrumunda metal-azot bağının titreşim bandı 503 cm^{-1} 'de görülmüştür. M-O titreşim bandı 453 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



M= Ni(II), Cu(II)

Şekil 4.6 Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapısı

Co(II) kompleksinin tetrahedral yapıda olduğu magnetik süsseptibilite sonucundan anlaşılmıştır. Co(II) kompleksinin yapısı, literatürlerde görülen yapılar ile uyum içerisindedir (Tunalı ve Özkar,1997). Bu yapı Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Metal iyonu azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekse ait FT-IR spektrumlarında M-N titreşim bandı 520 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. M-O titreşim bandı ise 450 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. d^{10} elektron konfigürasyonunda olan metal iyonlarının Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri diamagnetik olduklarından magnetik süsseptibilite ölçümleri yapılmamıştır. Bu yapılar Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Metal iyonları azot atomları ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir. Sentezi yapılan komplekslere ait FT-IR spektrumlarında M-N titreşim bandları 517 cm^{-1} ve 492 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. M-O titreşim bandları 493 cm^{-1} ve 453 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



M= Co(II), Zn(II) ve Hg(II)

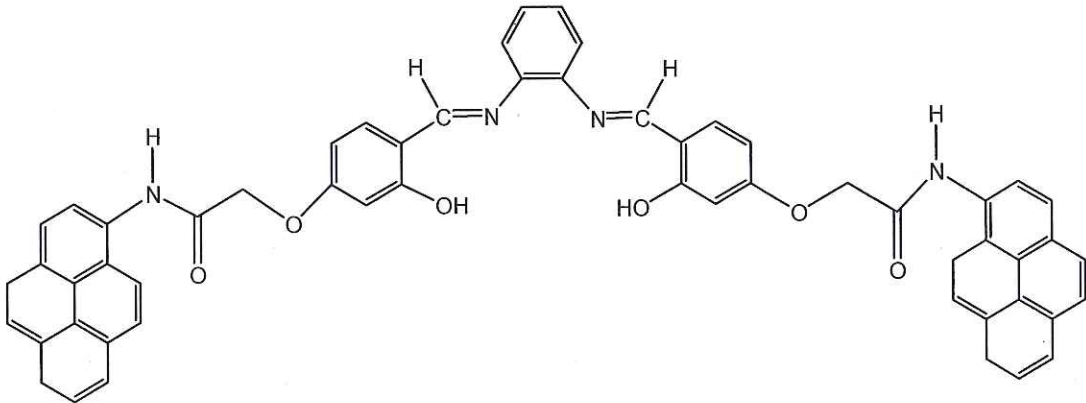
Şekil 4.7 Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin tetrahedral yapısı

BÖLÜM V

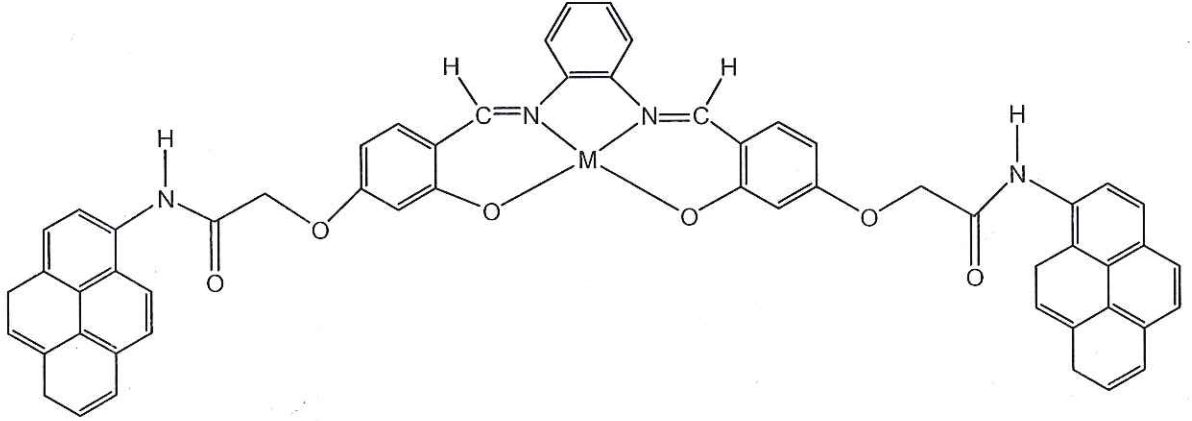
SONUÇLAR

Bu çalışmada 2,4-dihidroksi benzaldehit' den çıkılarak, N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2-diamin sentezlendi, N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)fenilen-1,2-diamin ile N-(1-Pirenil)kloroasetamid'ten yeni bir Schiff bazı ligandı (N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2 diamin -bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) ve bu ligandında Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin karakterizasyonu spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Ligandların ve metal komplekslerinin UV-Vis, IR, Elementel Analiz, Florometri, TGA ve DTA yöntemleriyle, bu yöntemlere ek olarak ligandın yapısı ¹HNMR ve komplekslerin yapıları magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

- 1) Erime noktaları incelendiğinde, ligandın 245 °C'de komplekslerinde ise 280-302 °C aralığında olmuştur. C₅₆H₃₈N₄O₆ ligand DMSO, DMF, etanol, eter ve diklorometanda çözünürken, su, hekzan ve CCl₄'de çözünmemiştir.
- 2) Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları hesaplanan C, H ve N miktarlarını doğrulamıştır.
- 3) FT-IR, ¹H-NMR, magnetik susseptibilite ve UV-Vis bulguları ile literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Ligandın yapısının aşağıdaki şekilde olduğu sonucuna varılmıştır.

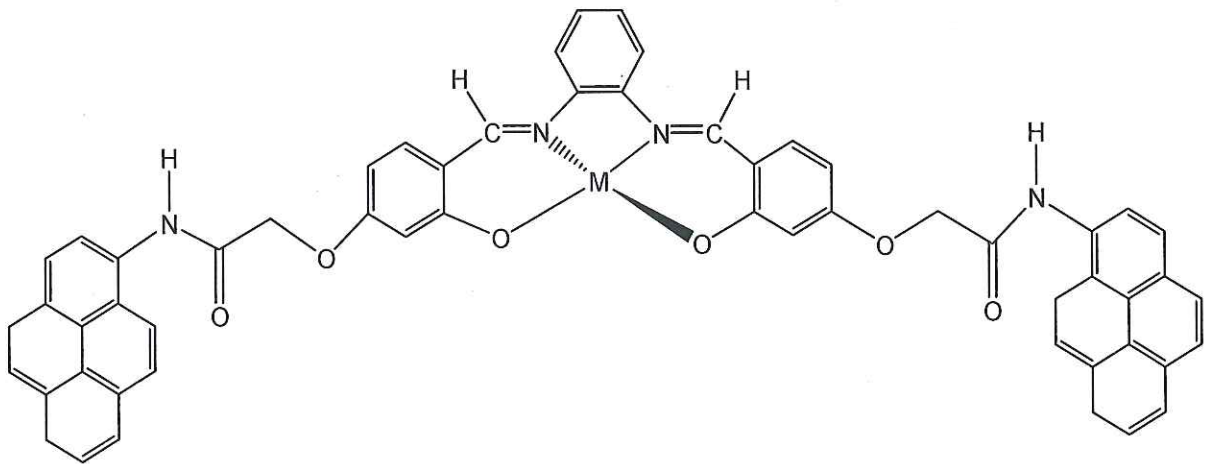


4) Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapıları kare düzlem olarak önerilmiştir. Bu yapıda metal iyonu azot ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.



M= Cu(II), Ni(II)

5) Co(II), Zn(II) ve Hg(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral olarak önerilmiştir. Metal iyonu azot ve oksijen atomları üzerinden koordinasyona girmiştir.



M= Co(II), Zn(II) ve Hg(II)

BÖLÜM VI

ÖNERİLER

Bu çalışmada; N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2-diamin ile N-(1-Pirenil) kloroasetamit reaksiyonundan yeni bir bileşik N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)-fenilen-1,2 diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

- 1) Bu çalışmada kullanılan aminlerden farklı amin bileşikleri bağlanarak bileşikler sentezlenmesini, bu çalışmada kullanılan geçiş metallerinden farklı metaller kullanarak yeni kompleksler elde edilmesini,
- 2) Bu çalışmada sentezlenen ligand ve komplekslerin farklı derişimlerde konsantrasyonları alınıp florometrik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenebilir.
- 3) Bu çalışmada, sentezlenen ligand ve komplekslerin, antimikrobiyal ve antitümer etkisinin olup olmadığı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Ancin, N., Öztaş, S. G., Tüzün M., *Journal of molecular structure* 606, 45-50, 2002.
- Abbo H.S., Titinchi S.J.J., Prasad R., Chand S., "Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts", *Journal Molecular Catalys A: Chemistry*, 225, 225-232, 2005.
- Ahamed, B. N., Ghosh, P., "An integrated system of pyrene and rhodamine-6G for selective colometric and fluorometric sensing of mercury(II) ", *Inorganica Chimica Acta* 372, 100-107, 2011.
- Allan, J.R., Gardner, A.R., "Mecloy, B., "Smith W.E., Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6- Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene", *Thermoch. Acta*, 208, 125-131, 1992.
- Amer, S., El-Wakiel N., El-Ghamry H., "Synthesis, spectral, antitumor and antimicrobial studies on Cu(II) complexes of purine and triazole Schiff base derivatives", *Journal of Molecular Structure* 1049, 326-335, 2013.
- Arun, V., Robinson, P.P., Manju, S., Leeju, P., Varsha, G., Digna, V. ve Yusuff, K.K.M., "A novel fluorescent bisazomethine dye derived from 3-hydroxyquinoxaline-2 carboxaldehyde and 2,3-diaminomaleonitrile", *Dyes and Pigments* 82, 268-275, 2009.
- Asadi, M., Asadi, Z., Synthesis, Sadi B. S., Zarei L., Baigi, M. F., Amirghofran Z., "Characterization and the interaction of some new watersoluble metal Schiff base complexes with human serum albumin", *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 122, 118-129, 2014.
- Atakol, O., O,O'-dihidroksi schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi, Doktora Tezi, A.U. Kimya Bölümü, Ankara, 1986.

Azza A.A. Abou-Hussein, Wolfgang L., "Synthesis, spectroscopic and biological activities studies of acyclic and macrocyclic mono and binuclear metal complexes containing a hard-soft Schiff base" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 596-609, 2012.

Brancatelli, G., Pappalardo A., Sfrassetto, G.T. ve Notti A., "Mono- and dinuclear uranyl(VI) complexes with chiral Schiff base ligand", *Inorganica Chimica Acta* 396, 25-29, 2013.

Bekaroğlu, Ö. "Koordinasyon Kimyası", İ.Ü., Kimya Fak. Yayını, İstanbul, 1972.

Boca R., Fukuda Y., Gembicky M., Jarosciak R., Linert W., Renz F., Yuzurihara J., "Spin crossover in mononuclear and binuclear iron III/complexes with pentadentate Schiff-base ligands", *Received 28 March 2000; in final form 9 June 2000 Chemical Physics Letters* 325, 411-419, 2000.

Borah, S., Melvin, M.S., Lindquist, N. ve Manderville, R.A., "Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid", *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4557-4562, 1998.

Bourson, J., Pouget J. ve Valeur B., "Ion-responsive fluorescent compounds effect of cation binding on the photophysical of coumarin linked to monoaza- and diazacrown ethers", *J. Phys. Chem.* 97, 4552-4557, 1993.

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

Bilman, J. H. Ve Tai, K. M. "Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and structurally related compounds", *J. Of Org. Chem.* 23, 535-539, 1958.

Chao, H., Ye, B. H., Zhang, Q. L. ve Ji, L. N., "A luminescent pH sensor based on a diruthenium(II) complex: 'off-on-off' switching via the protonation/deprotonation of an imidazole-containing ligand", 338-340, 1999.

Chandrasekhar, V., Pandey, M., D., “ Fluorescence sensing of Cu^{+2} and Hg^{+2} by a dipyrrene ligand involving an excimer-switch off mechanism”, *Tetrahedron Letters* 52, 1938-1941, 2011.

Choi, Y., Park, J. and Jeon, S., “Electrocatalytic reduction of dioxygen at carbon electrodes modified with Co(II)-Schiff base complexes in various pH solutions”, *Electroanalysis*, 11, 134-138, 1999.

Demetgöl, C., Karakaplan, M., Serin, Diğrak, M., *Journal of Coordination Chemistry* 62, 3544-3551, 2009.

Demirhan, F., Sarıkahya, F ve 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, 1999.

Durmuş, S., “Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi”, Doktora Tezi, A.U. Kimya Bölümü, Ankara, 2001.

Dülger, S., Sağlam, N., Beldüz A.O., Güner, S. ve Karaböcek, S., “DNA Cleavage by Homo- and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety. Biomaterials”, *J. Inorg. Biochem.*, 13, 261-265, 2000.

Ebrahimi, H. P., Hadi J.S., Abdulnabi Z.A., Bolandnazar Z., “Spectroscopic, thermal analysis and DFT computational studies of salen-type Schiff base complexes”, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117 485–492, 2014.

Erden, İ ve Özyiğit İ. E., ”Examination of Fluorescence Properties of Imizadole and Schiff Base Ligands Derived From 1,10-Phenanthroline”, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2005.

Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi büro kitapevi, 82-181, 1993.

El-Sonbati A.Z. and El-Bindary A.A., *Polish J. Chem.* 74, 621-630, 2000.

Gawley, R. E., Mao, H., Haque, M. M., Thome, J. B. ve Pharr, J. S., “Visible fluorescence chemosensor for saxitoxin”, *J. Org. Chem.* 72, 2187-2191, 2007.

Garcia-Raso, A., Fiol, J.J., Adrover, B., Moreno, V., Mata, I., Espinosa, E., Molins ve E., Synthesis, "Structure and Nuclease Properties of Several Ternary Copper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline", *J. Inorg. Biochem.*, 95 77-86, 2003.

Gawley, R. E., Zhang, Q., Higgs, P. I. ve Leblanc R. M., "Anthracylmethyl crown ethers as fluorescence of saxitin", *Tetrahedron Letters* 40 , 5461-5465, 1999.

Gerngros, O., Olcay, A., "Synthese des Benzylidenglycinathylesters und bemerkungen zur stabilitat der azomethin gruppe in Schiffschen basen" 96, 2550-2555, 1963.

Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., del Olmo, M., Liu- Gonzalez ve M., Sanz, "Nuclease Activity of [Cu(sulfathiazolato)2(benzimidazole)2]2MeOH. Synthesis, Properties and Crystal Structure", *J. Inorg. Biochem.*, 89, 29-35, 2002.

Gündüz, T., İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık Tercüme ve Dağıtım, 3.Baskı, 352-355, 1993.

Gündüz, T., İnrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 1357s, Ankara, 2002.

İlhan, S., Temel, H., Yılmaz, İ., Şekerci, M., "Synthesis, structural characterization and electrochemical studies of new macrocyclic Schiff base containing pyridine head and its metal complexes", *Journal of Organometallic Chemistry* 692, 3855–3865, 2007.

J. H. Kim, Ah- Ran Hwang ve S.-K Chang., "Hg(II)- selective fluoroionophore of p-tert- butylcalix [4] arene diaza- crown ether having pyrenylacetamide subunits" *Tetrahedron Letters* 45, 7557- 7561, 2004.

Kane, S.A., Hecht, M.S., "Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin. Prog. Nucleic Acid Res.", *Mol. Bio* 49, 313-352, 1994.

Kakanejadifard, A., Esna-ashari F., Hashemi P., Zabardasti, A., "Synthesis and characterization of an azo dibenzoic acid Schiff base and its Ni(II), Pb(II), Zn(II) and Cd(II) complexes", *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 106, 80–85, 2013.

Khandar, A. A. Ve Nejati K., "Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylaldehyde Schiff base ligands. Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{PHAZOSALTNPCHCl}_3$, *Polyhedron* 19, 2000.

Kılıç, A., Taş, E., Deveci, B., Yılmaz, İ., "Synthesis, electrochemical and in situ spectroelectrochemical studies of new transition metal complexes with two new Schiffbases containing $\text{N}_2\text{O}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ donor groups", *Polyhedron* 26, 4009–4018, 2007.

Koç, Z. E. ve Uysal, Ş., "Synthesis and characterization of tripodal Oxy- Schiff base (2, 4, 6 -Tris (4-Carboxymethylenephénylimino- 4'-formylphenoxy)- 1, 3, 5 -triazine) and the thermal ve magnetic properties of its Fe(III)/ Cr (III) complexes", *J Inorg Organomet Poly*, 2011.

Küçükkolbaşı, S., Gündüz, B., Kılınc E., Gazi Üniversitesi, *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi* Cilt 24, Sayı 3, 159-174, 2004.

Larrow, J. F. Ve Jacobsen, E. N. " Processes catalyzed by chiral (Salen) metal complexes topics organomet chem ", *USA Department of Chemistry and Chemical Biology*, 123-152, 2004.

Martinez R., Espinosa A., Tarraga A., Molina P., "A new bis(pyrenyl)azadiene-based probe for the colorimetric and fluorescent sensing of Cu(II) and Hg(II) ", *Tetrahedron* 66 , 3662–3667, 2010.

Meltzler, D. E., *Biochemistry The Chemical Reactions of Living Cells*, Elsevier, 1997.

McLachlan, G.A., Muller, J.G., Rokita, S.E., Burrows, C., "Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes", *Inorg. Chim. Acta*, 251(1-2), 193-199, 1996.

Mokheles, 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.

Moon, S- Youn., Youn N. J., Park S. M. ve Chang S. K., "Diametrically disubstituted cyclam derivative having Hg (II) – Selective fluoroionophoric behaviors" *J. Org. Chem.* **70**, 2394- 2397, 2004.

Nakamoto, K., "The infrared spectra of inorganic and complex molecules" *J. Wiley and Sons. Inc.*, first edition, 1982.

Öztürk, N.S., "Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması", *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, İstanbul, 1998.

Patai, S., "The Chemistry of carbon-nitrogen double bond", *Interscience Publisher*, 360, London, 1970.

Park G., Park K. ve Lee C., "Pyrrole-Strapped Calix[4]pyrroles Bearing Pyrene Moiety: Synthesis and Anion Binding Property", *Received October 2*, 2012.

Pedras B., Santos H. M., Fernandes L., Covelo B., Tamayo A., Bertolo E., Capelo J. L., Aviles T., Lodeiro C., "Sensing metal ions with two new azomethine-thiophene pincer ligands (NSN): Fluorescence and MALDI-TOF-MS applications", *Inorganic Chemistry Communications* **10**, 925-929, 2007.

Pfeiffer, A., "Tricyclisch orthokondensierte nebenvalevzringe", *Liebigs Annalen der Chemie.*, 492, 81-127, 1932.

Pratt, E. F. ve Kamlet, M. J., "Reaction rates by distillation. IX the condensation of anilines with benzaldehydes" *J. Of Org. Chem.* **26**, 4029-4032, 1961.

Pope, L.E., Sigman, D.S., "Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. Proc", *Natl. Acad. Sci USA*, **81**, 3-7, 1984.

Reddy, K.H., Reddy, P.S., "Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline", *Transition Met. Chem.*, **25**, 505-510, 2000.

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek ve S., Beldüz, A.O., "Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand. Biometals", *J. Inorg. Biochem.*, 15, 357-365, 2002.

Serin, S., "1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geo-metrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları", *K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Trabzon, 1980.

S. Faulkner, M. -C. Carrie, Simon J. A. Pope, J. Squire, A.Beeby ve P. G. "Sammes. Pyrene- sensitised near - IR luminescence from ytterbium and neodymium complexes" *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1405- 1409, 2004.

Schiff, H., "Unter suhungen über salicin derivate", *Annalen der Chemie* 150, 193-200, 1869.

Scovill, J.P., "Klayman, D.L., Franchino, C.F., 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents", *J. Med. Chem.*, 25, 1261-1264, 1982.

Sharaby, C. M., "Synthesis spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N'-(4-methoxy-1,2,5- thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde", *Spectrochimica Acta Part A* 66, 1271-1278, 2006.

Skoog, D.A. Principles of Instrumental Analysis, *Thomson Learning Publications*, 1986.

Singh, D.P., "Rana, V.B., Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines", *Transition Met. Chem.*, 11, 23-26, 1986.

Sigman, D.S., "Graham, D.R., D'Aurura ve V., Stern, A.M. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase", *I. J. Biol. Chem.*, 254, 12269- 12272, 1979.

Şahin, Ö., "Synthesis and spectral properties of pyrene based calix [4] arene", *Journal of Molecular Structure* 1041, 175-182, 2013.

Trafder, M.T.H., "Miah, M.A.L., "Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands", *Inorg. Chem.*, 25, 2265-2268, 1986.

Tunalı, N. K. ve Özkar, S. " Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayını, Ankara, 1993.

Uçan, Y. S., Doktora Tezi, "İminooksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin incelenmesi ", Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2002.

Uruma, Y., Sugiura, M., Harumoto T., Usuki Y. ve Lio H., "Synthesis of fluorescent molecular probes specific for the receptor of blepharismone, a mating-inducing pheromone of the ciliate *Blepharisma japonicum*", *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15 , 1622-1627, 2007.

Uyar, T., Organik Tepkimeler, Okan Yayıncılık, Ankara, 1988.

Wenwu, Q., Yanling, Z., Weisheng, L. ve Minyu, T., "Synthesis and Infrared and Fluorescence Spectral Properties of Luminescent Terbium and Europium Complexes with Open-chain Carboxylate Crown Ethers", *Spectrochemical Acta Part A* 59, 3085-3092, 2003.

West, D.X., Pannell, L.K., "Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4- Dimethyl Derivative", *Transition Met. Chem.*, 14 , 457-462, 1989.

Yang, Z. Y., Yang, R. D. Li, F. S ve Yu, K. B., *Polyhedron* 19, 2599-2604, 2000.

Yıldız, M., Ünver, H., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T. N., "Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene] 2,5-dichloroaniline", *Cryst. Res. Technol.* 41, 600-606, 2006.

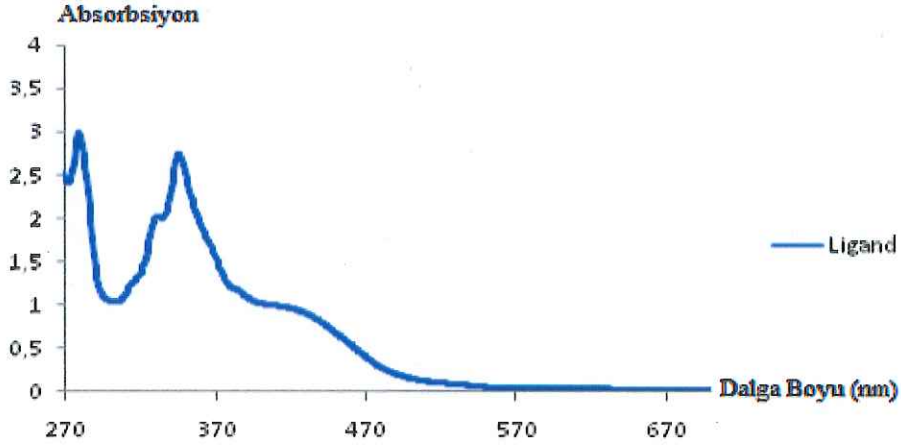
Zhou, Y., Zhu, C.-Y., Gao, X.-S., You, X.-Y. ve Yao, C., "Hg⁺² Selective Ratiometric and "Off-On" Chemosensor Based on the Azadiene-Pyrene Derivative" *Received April 4, 2010*

Zishen, W. Zigi, G. Zhenhuan, Y., "Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of Cu(II), Zn(II) ve Co(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 20,335-344, 1990.

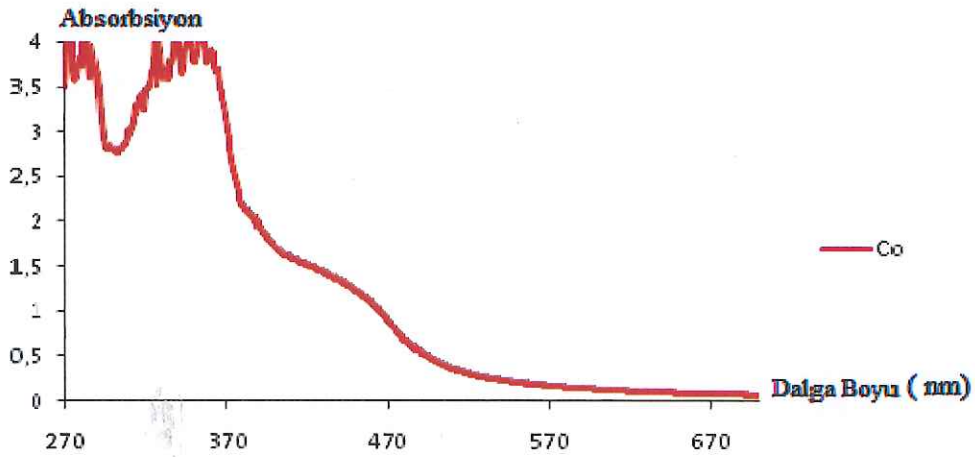
Xie, J., Menand, M., Maisonneuve S., M, Remi., " Synthesis of Bispyrenyl Sugar-Aza-Crown Ethers as New Fluorescent Molecular Sensors for Cu(II)", *J. Org. Chem.* 72, 5980-5985, 2007.

EKLER

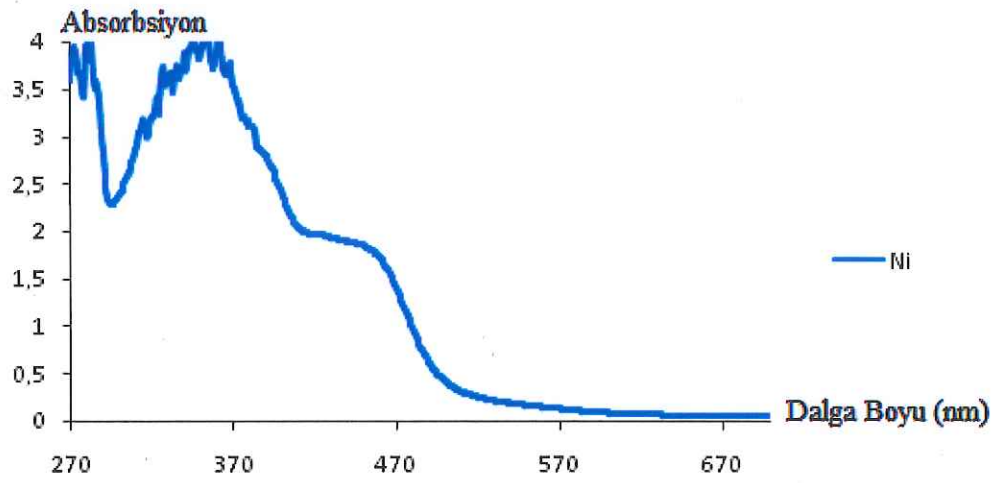
EK-A Ligand ve komplekslerin UV-visible spektrumları



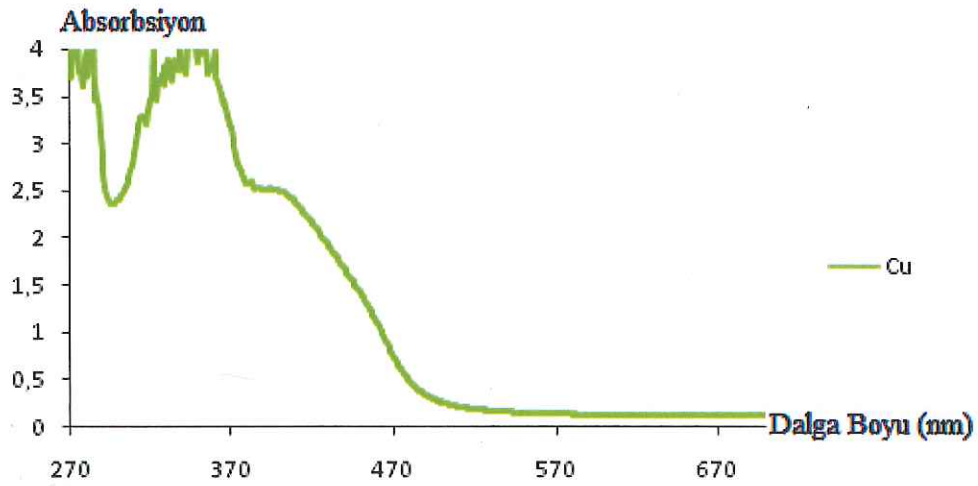
Şekil 1.1 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)'in Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu



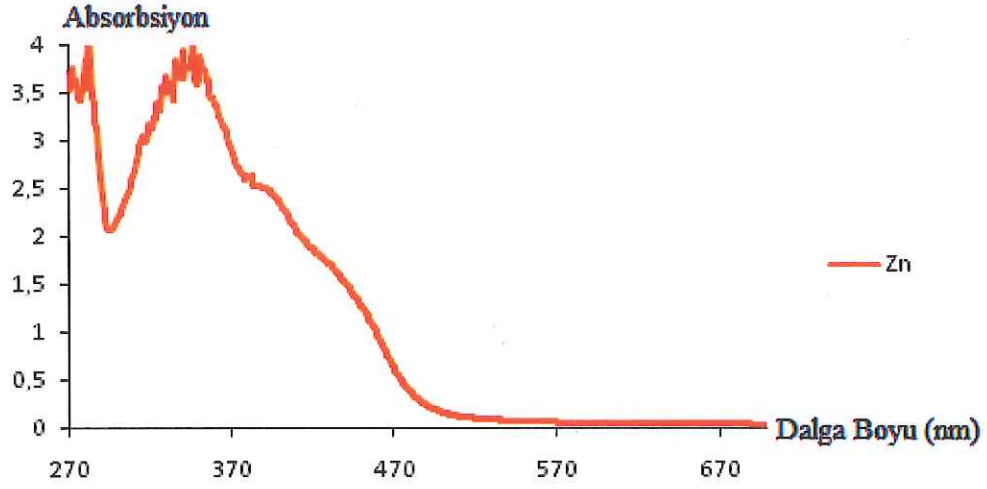
Şekil 1.2 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Co(II) Kompleksi'nin Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu



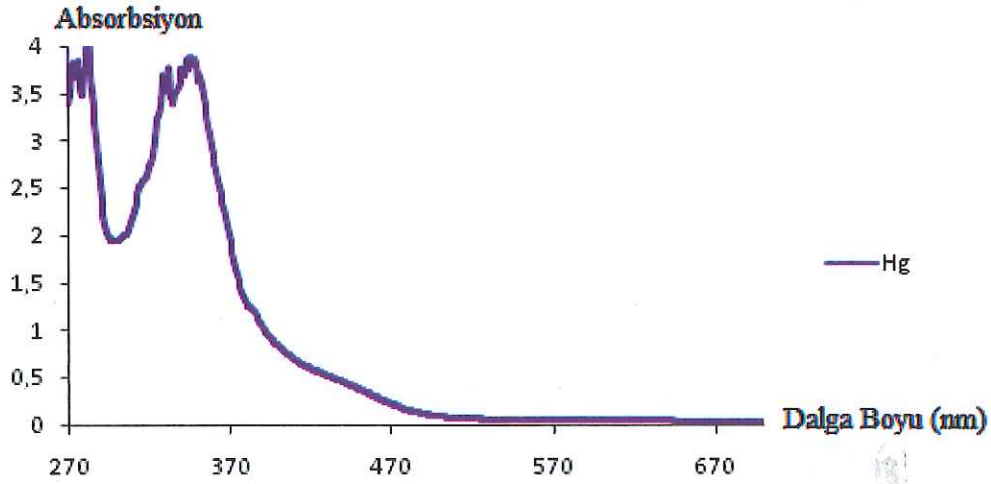
Şekil 1.3 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Ni (II)
Kompleksi'nin Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu



Şekil 1.4 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) Cu (II)
Kompleksi'nin Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu

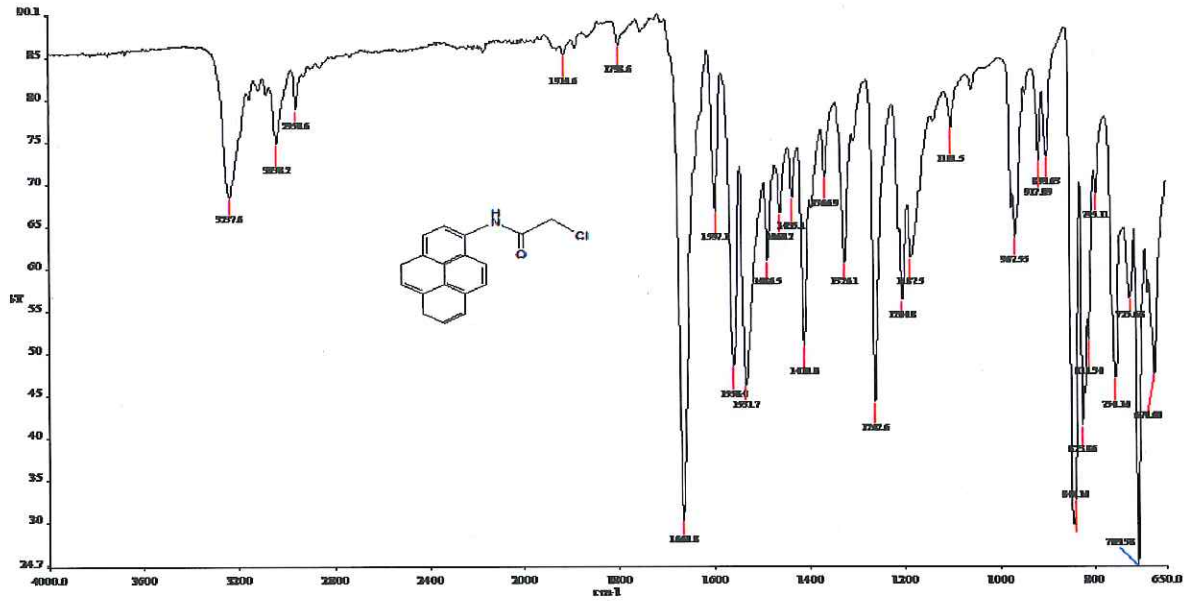


Şekil 1.5 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Zn (II)
Kompleksi'nin Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu

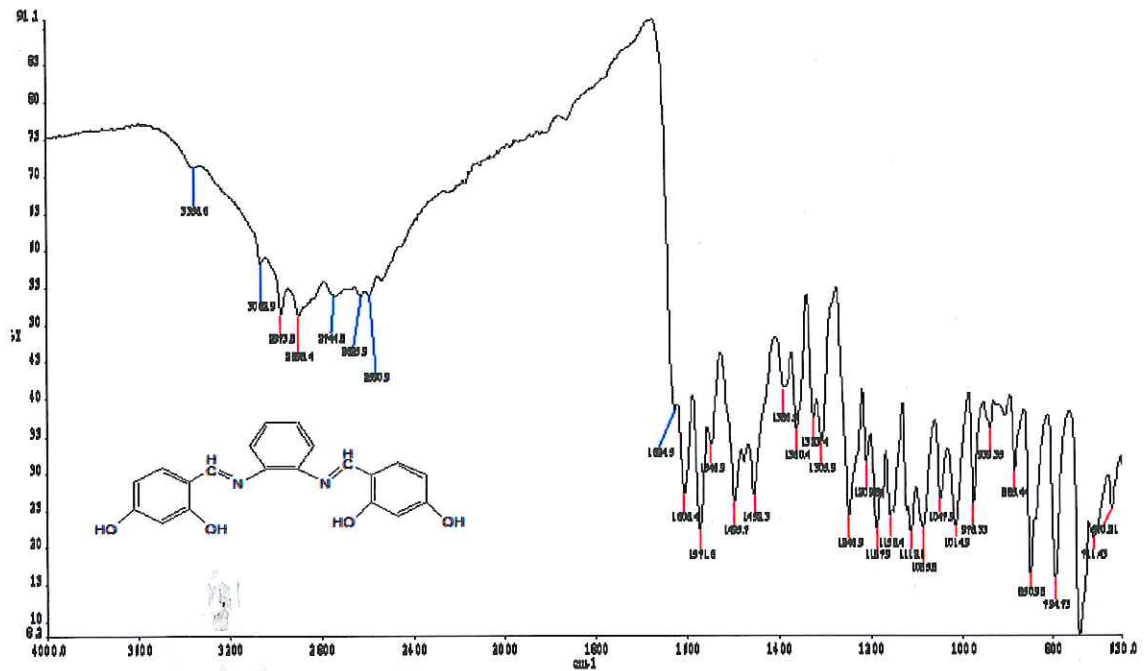


Şekil 1.6 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Zn (II)
Kompleksi'nin Ultraviyole (mor ötesi) Spekturumu

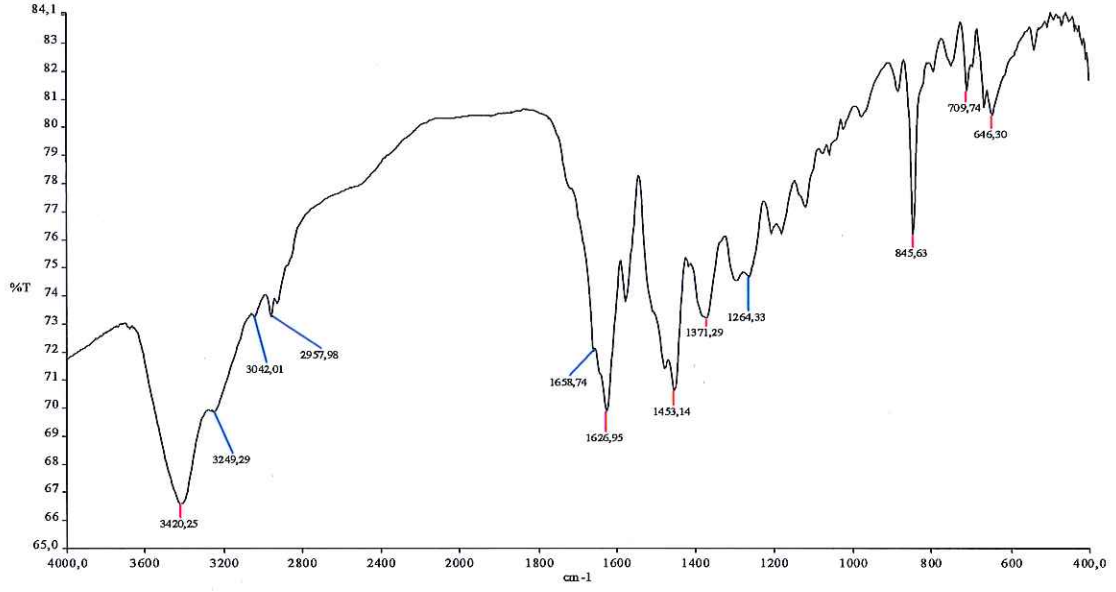
EK-B Ligand ve komplekslerin IR spektrumları



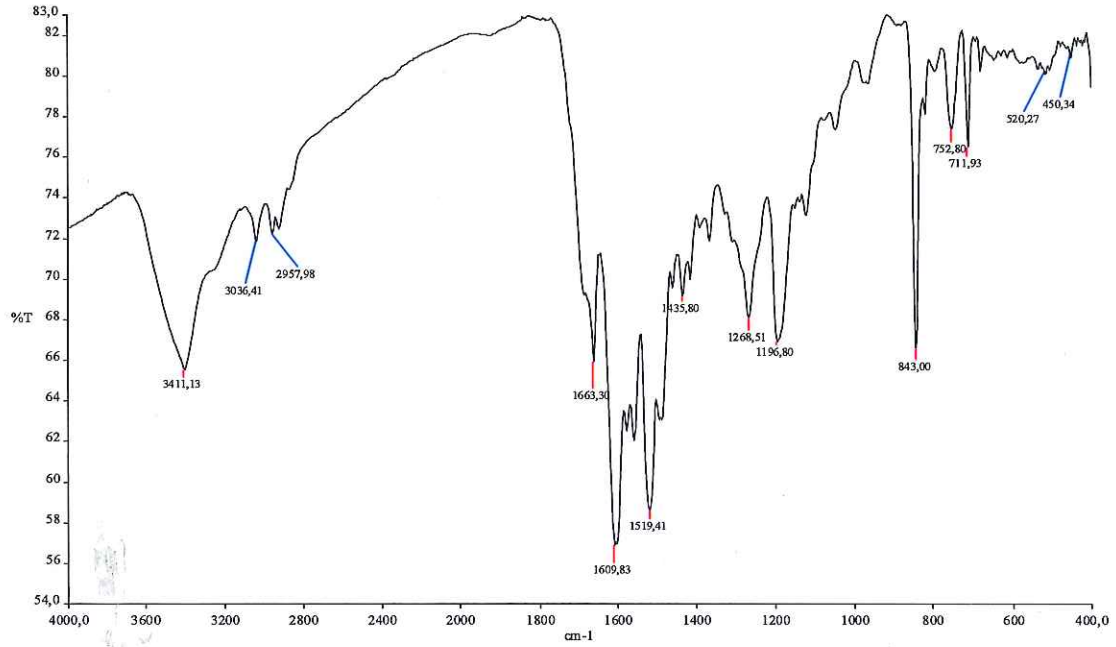
Şekil 2.1 N-(1-Pirenil)kloroasetamit'in FT-IR Spekturumu



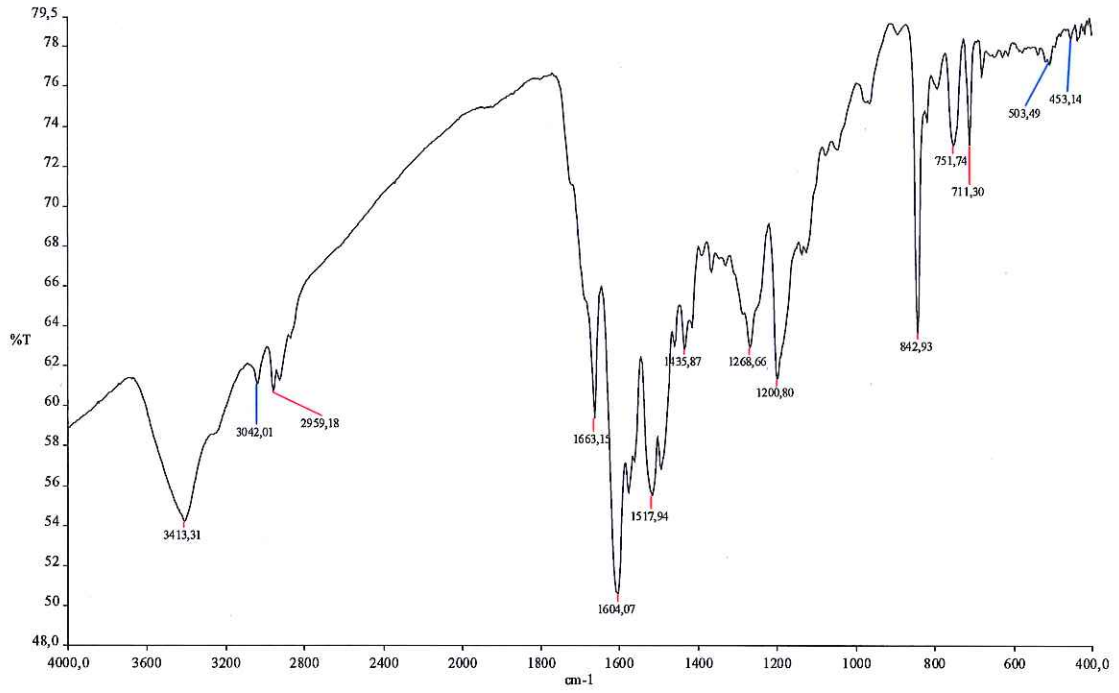
Şekil 2.2 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)- fenilen-1,2 diamin 'in FT-IRspekturumu



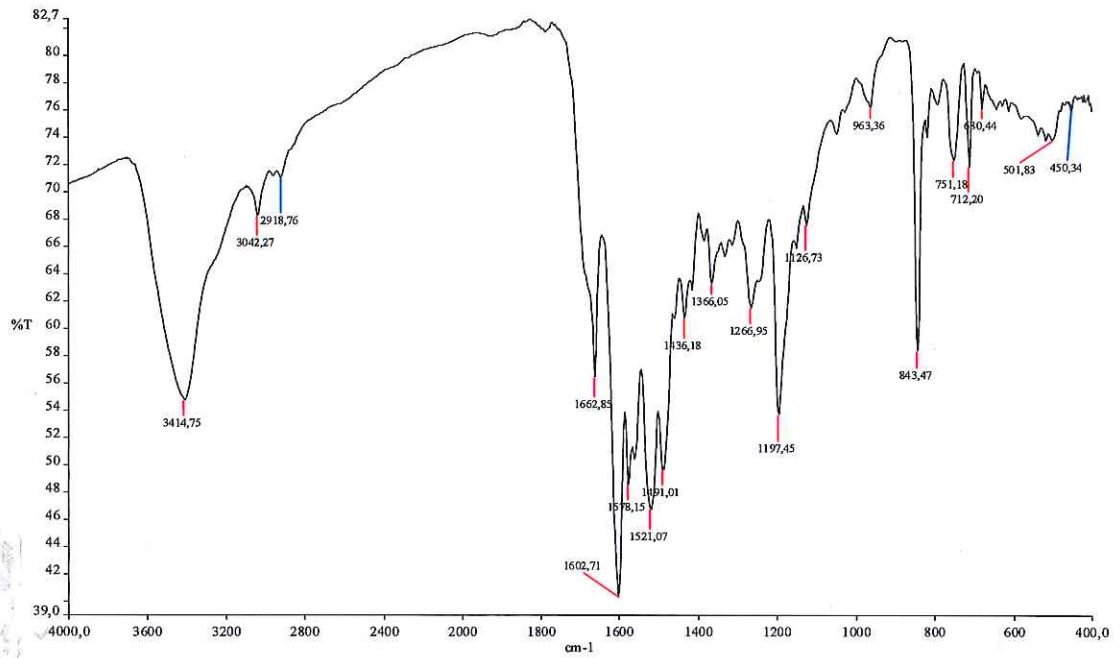
Şekil 2.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksibenziliden)fenilen-1,2diamin-bis-N-(1-pirenilkloroasetamid) FTIR spekturumu



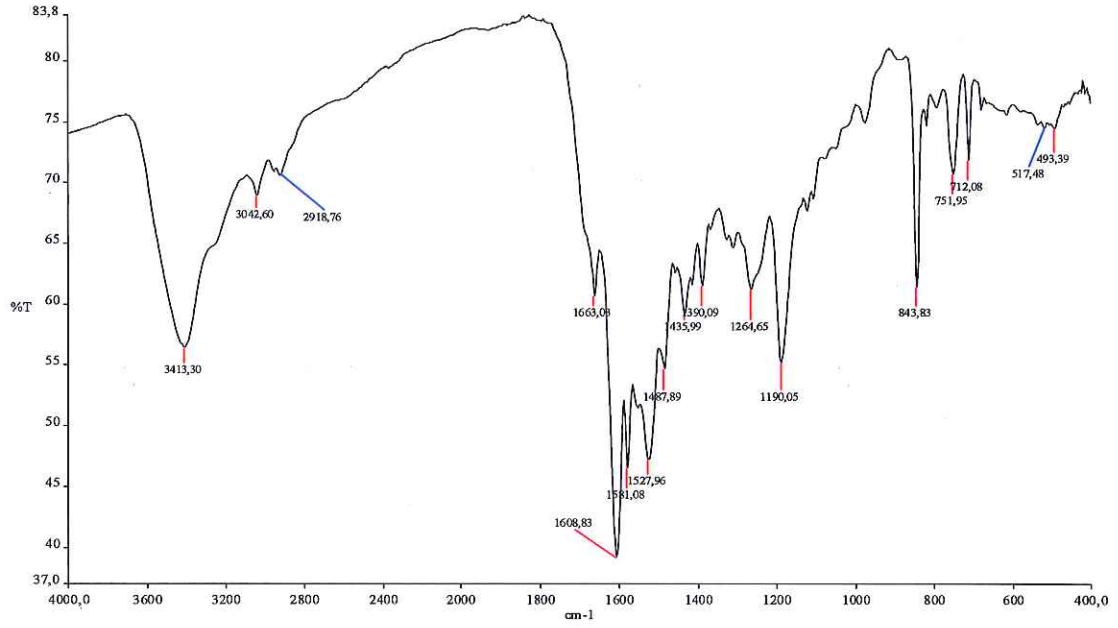
Şekil2.4 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenilkloroasetamid)'in Co (II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



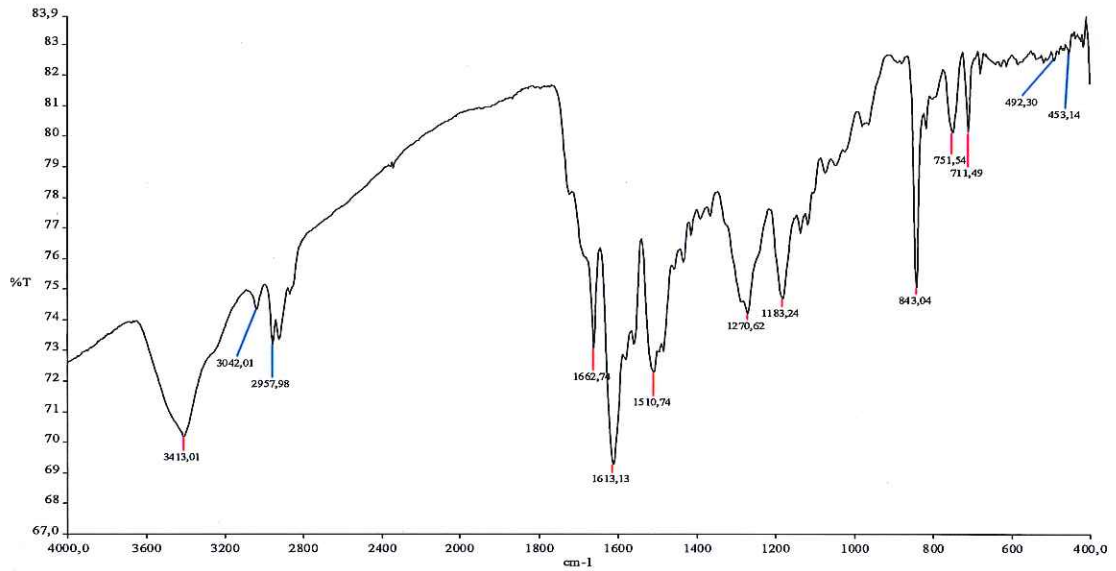
Şekil 2.5 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)'in Ni (II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



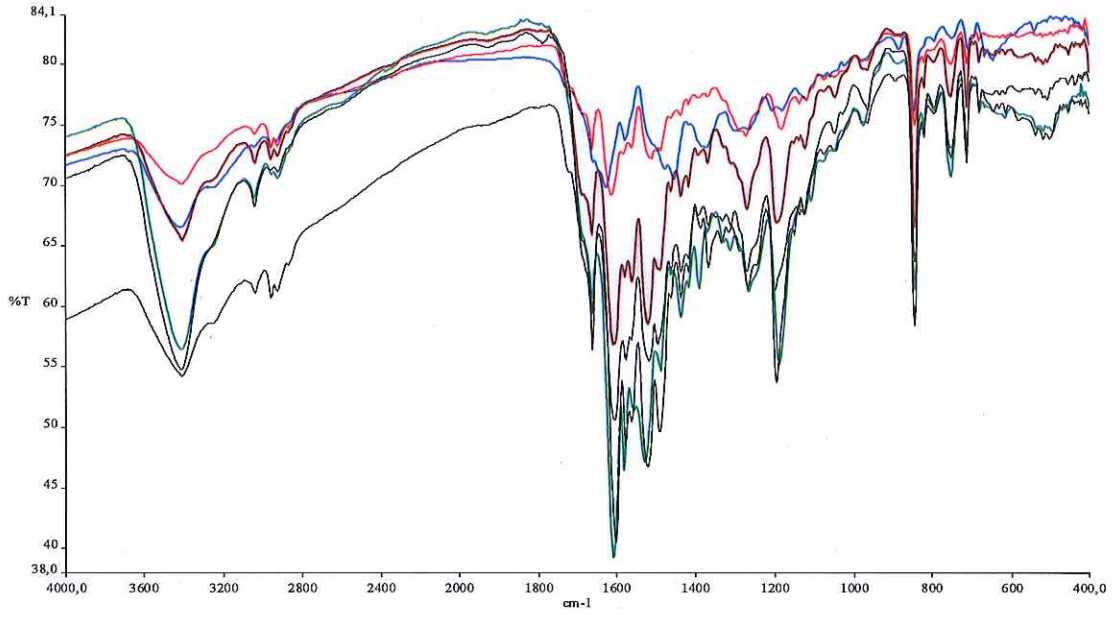
Şekil 2.6 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)'in Cu (II) kompleksinin FT-IR Spekturumu



Şekil 2.7 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloasetamid)'in Zn (II) kompleksinin FT-IR Spekturumu

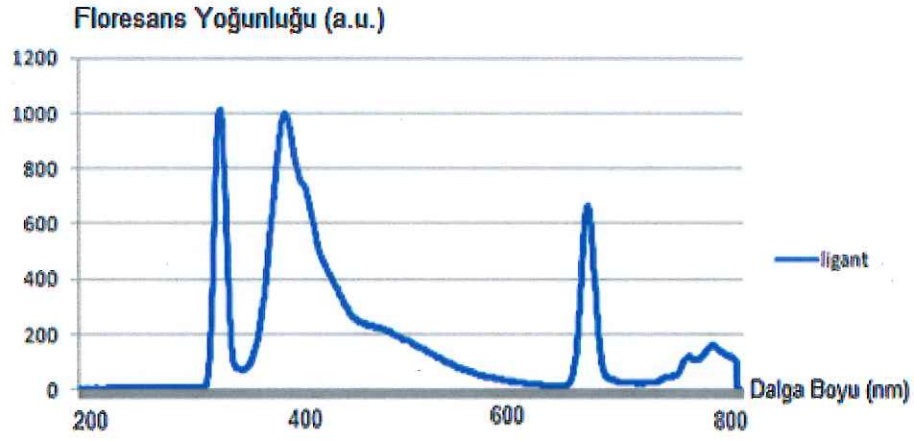


Şekil 2.8 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehit-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)'in Hg (II) kompleksinin FT-IR Spekturumu

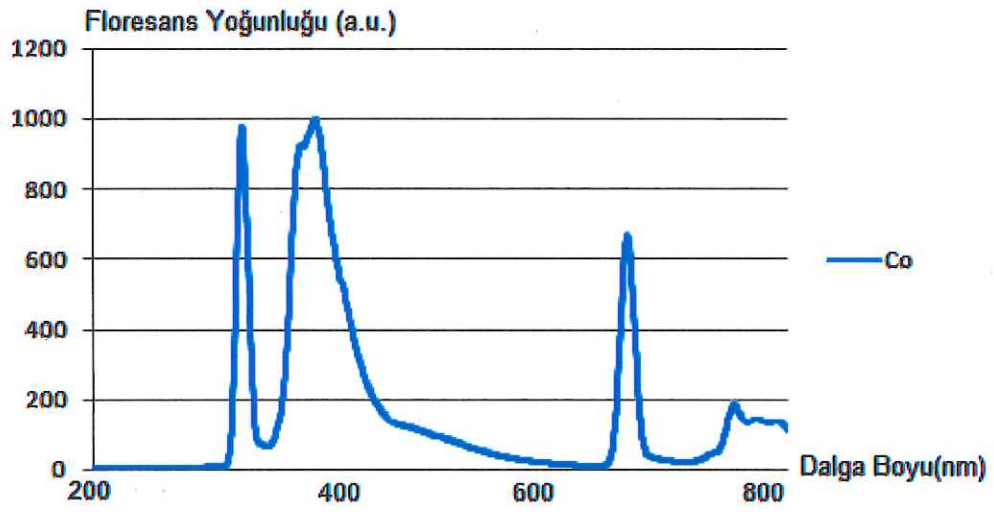


Şekil 2.9 1,2-Fenilimino-2,4-benzaldehyt-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid) Ligand ve Kompleksleri'nin çakıştırılmış FT-IR SpekturumuSpekturumu

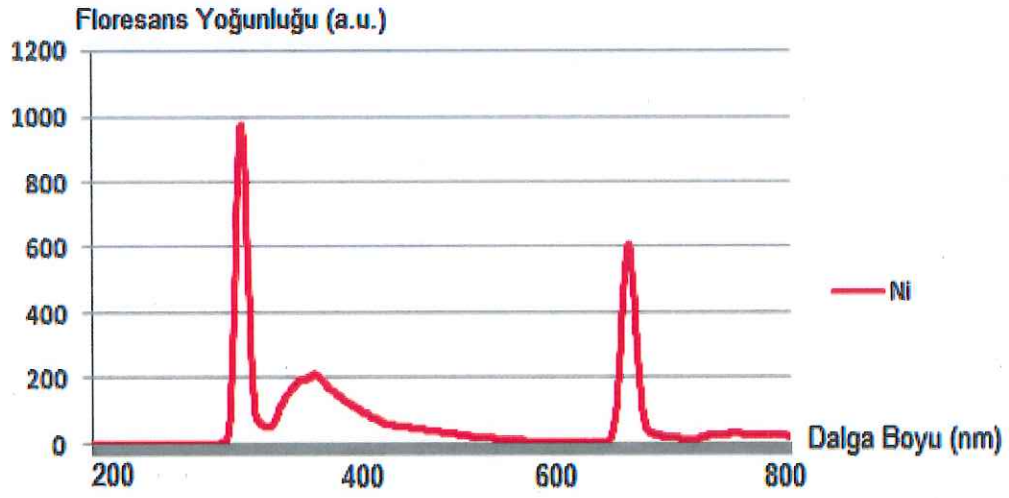
EK-C Ligand ve komplekslerin spektrofotometrik ölçüm ve grafikleri



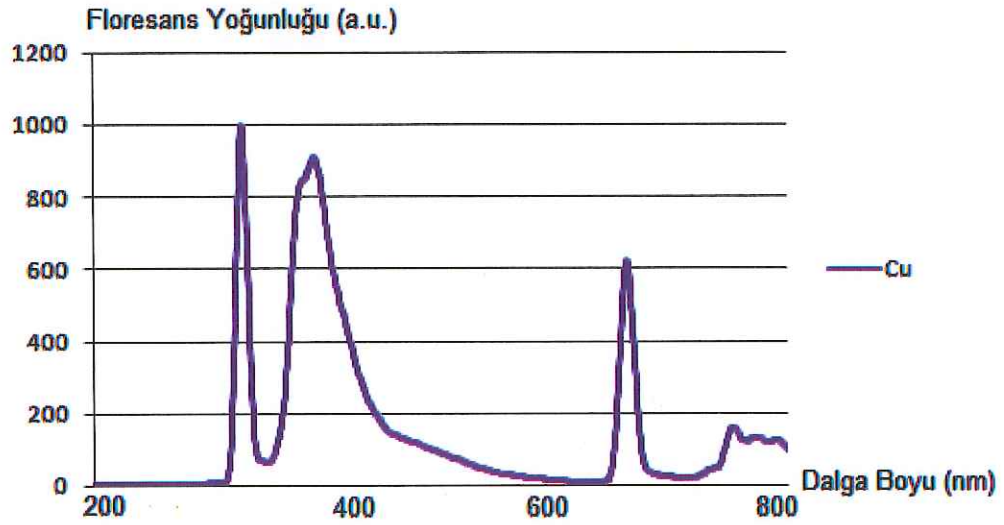
Şekil 3.1 200-800 nm arasında ligandın emisyon spektrumu: $2.58 \times 10^{-5} \text{M}$.



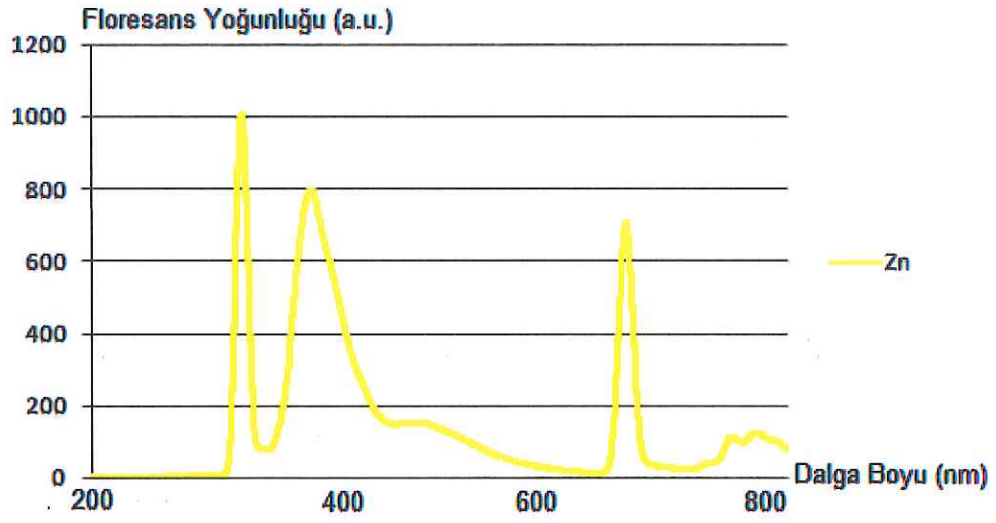
Şekil 3.2 200-800 nm arasında Co(II) kompleksinin emisyon spektrumu : $2.58 \times 10^{-5} \text{M}$.



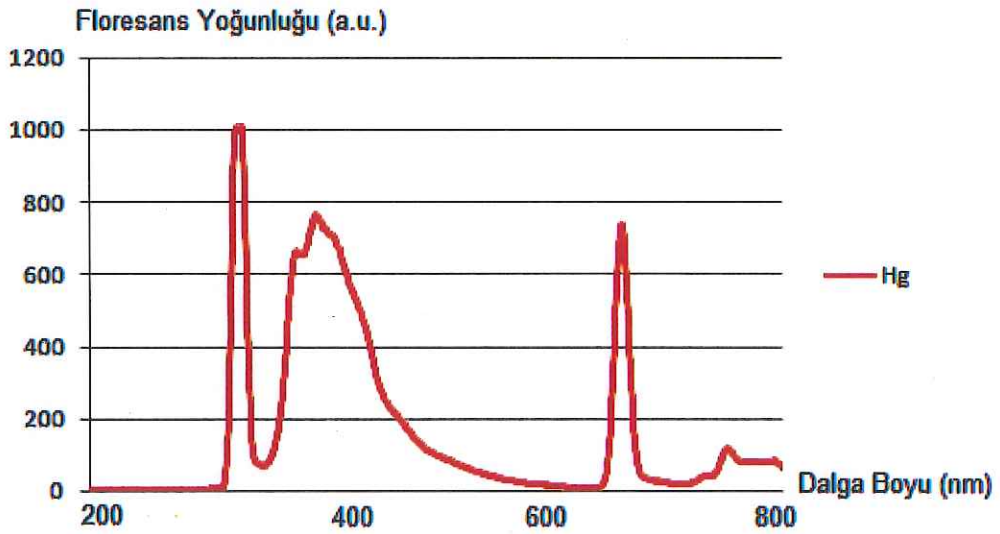
Şekil 3.3 200-800 nm arasında Ni(II) kompleksinin emisyon spektrumu: $2.58 \times 10^{-5} \text{M}$.



Şekil 3.4 200-800 nm arasında Cu(II) kompleksinin emisyon spektrumu: $2.58 \times 10^{-5} \text{M}$.

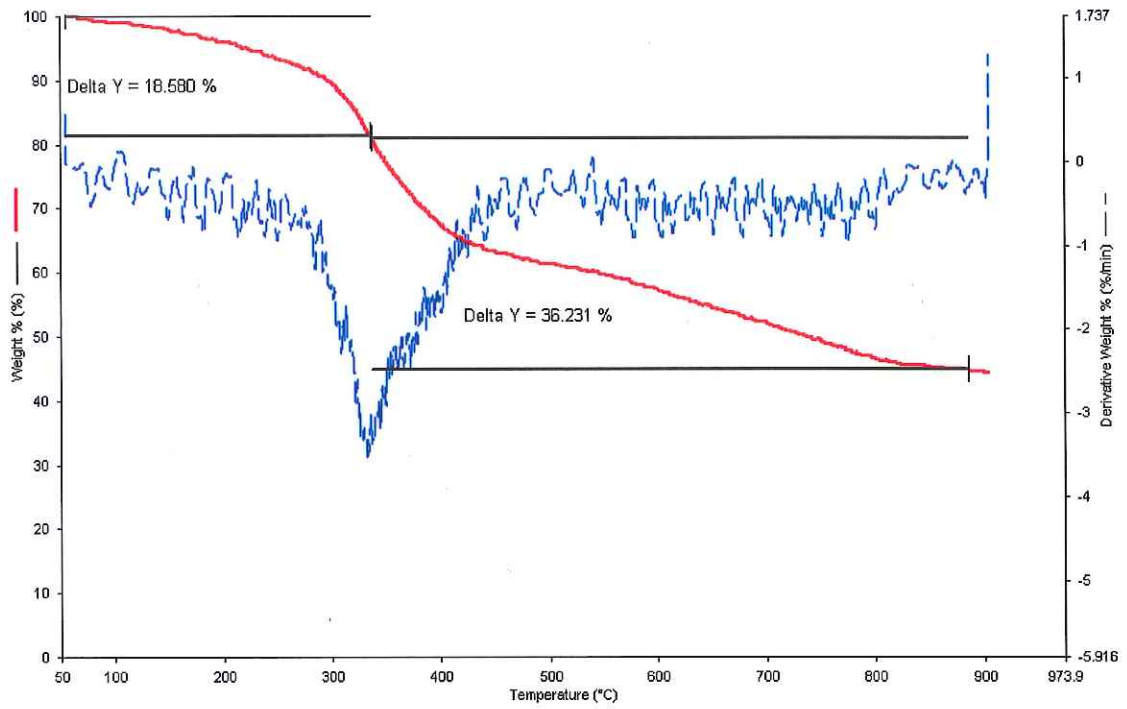


Şekil 3.5 200-800 nm arasında Zn(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumu: $2.58 \times 10^{-5} \text{ M}$.

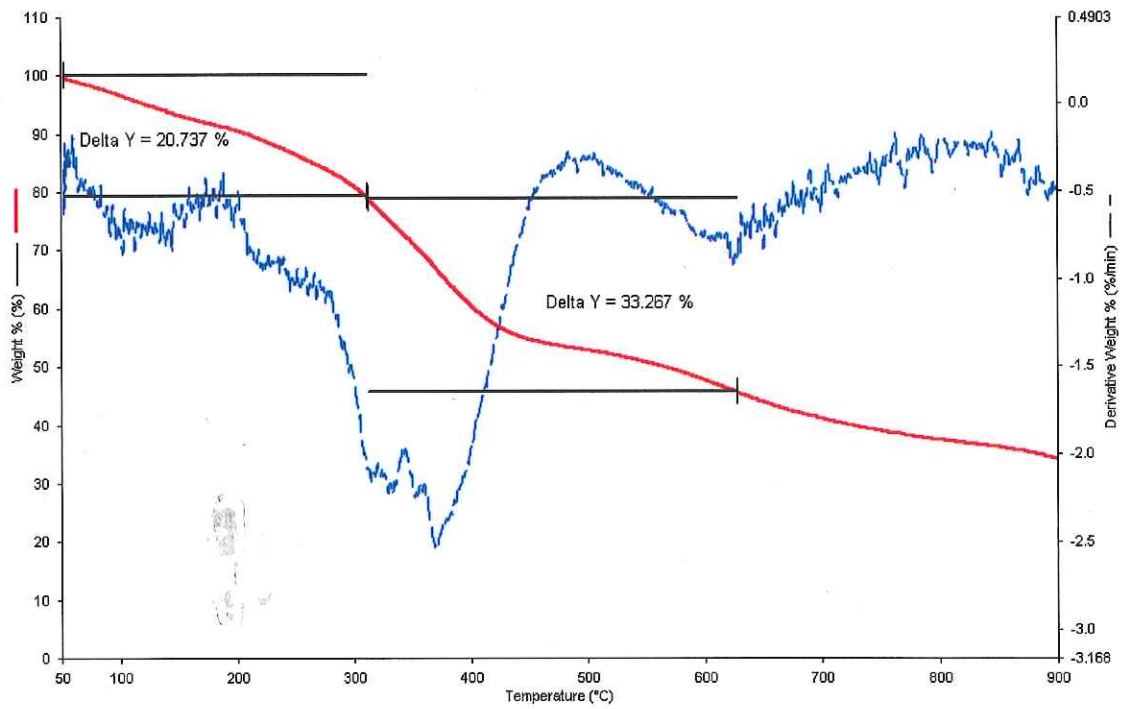


Şekil 3.6 200-800 nm arasında Hg(II) kompleksinin emisyon spektrumu: $2.58 \times 10^{-5} \text{ M}$.

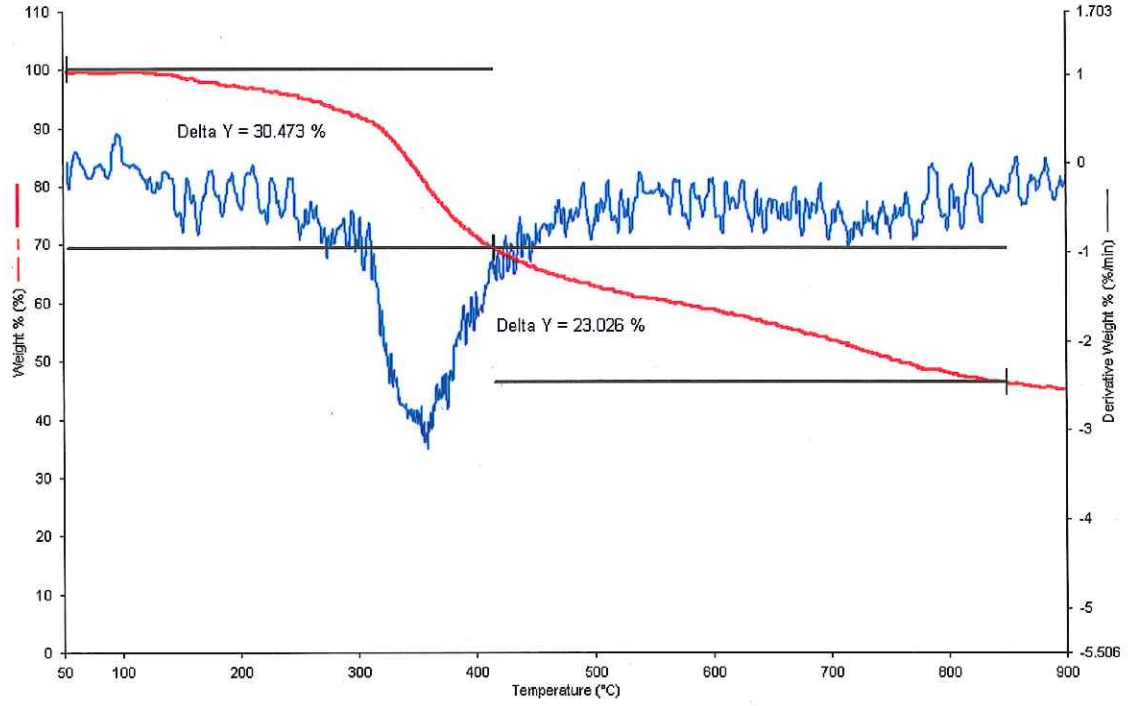
EK-D Komplekslerin TGA/DTA termogramları



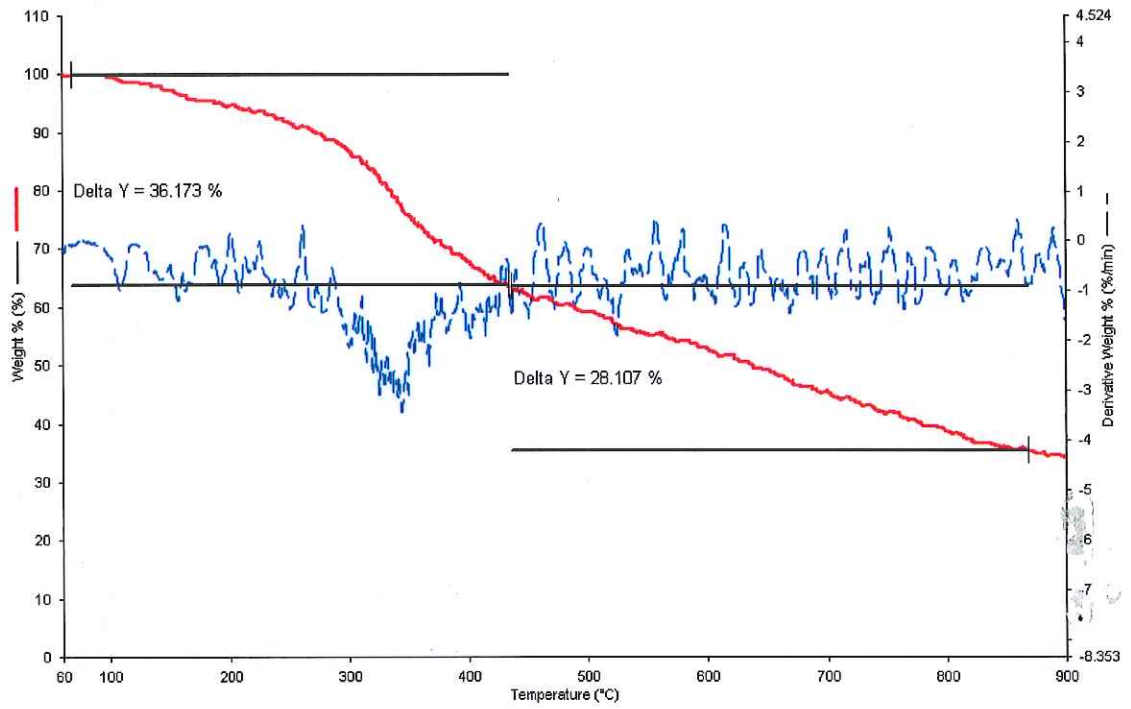
Şekil 4.1 Co(II) kompleksinin TGA/DTA termogramı



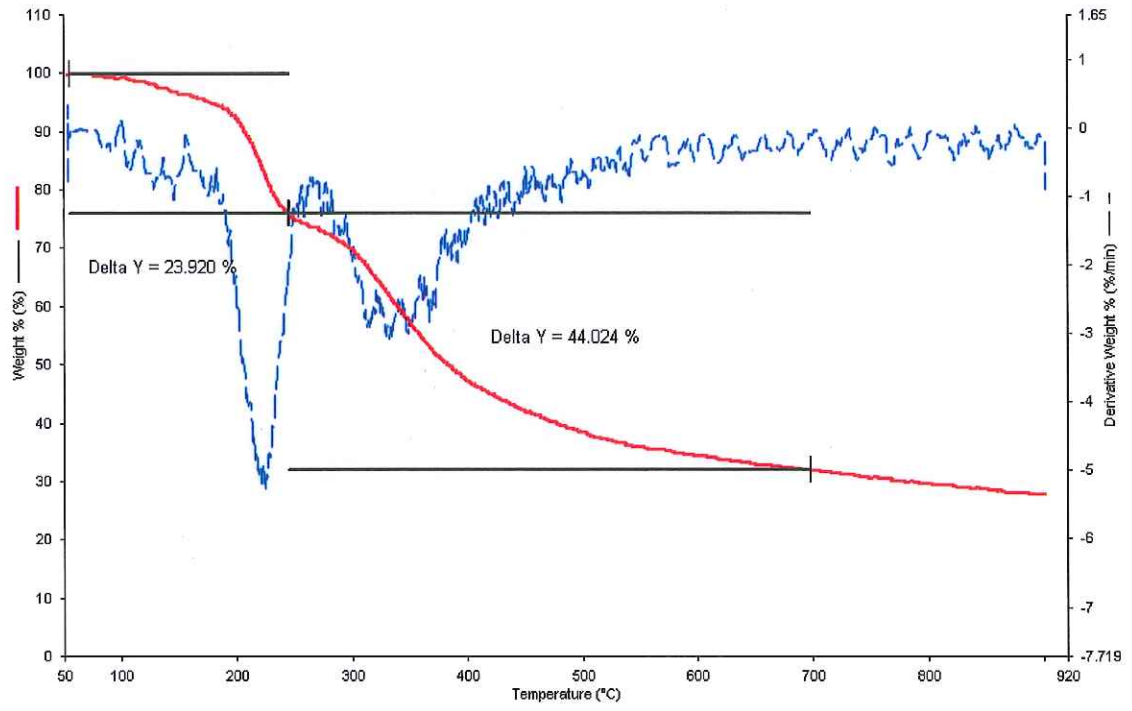
Şekil 4.2 Ni(II) kompleksinin TGA/DTA termogramı



Şekil 4.3 Cu(II) kompleksinin TGA/DTA termogramı



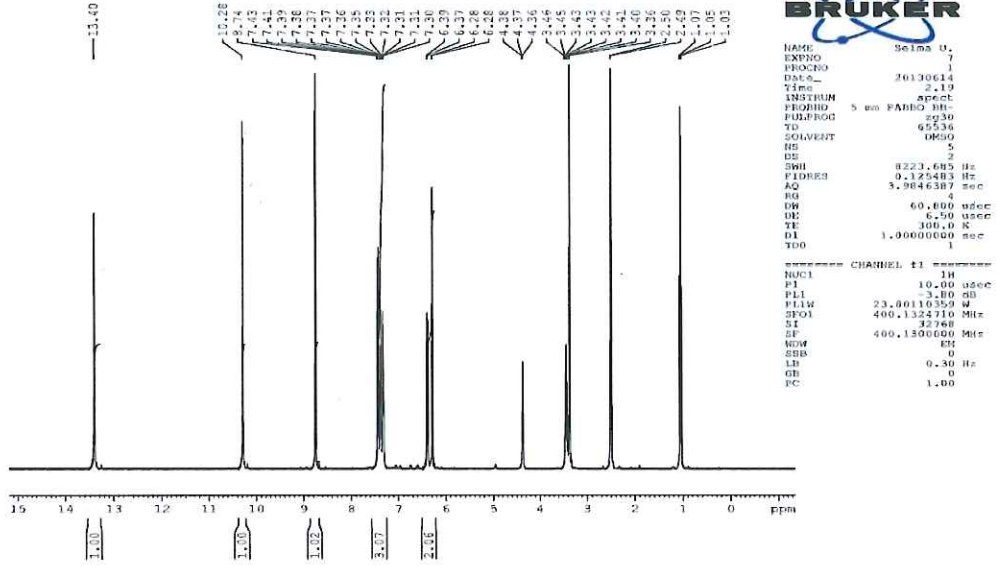
Şekil 4.4 Zn(II) kompleksinin TGA/DTA termogramı



Şekil 4.5 Hg(II) kompleksinin TGA/DTA termogramı

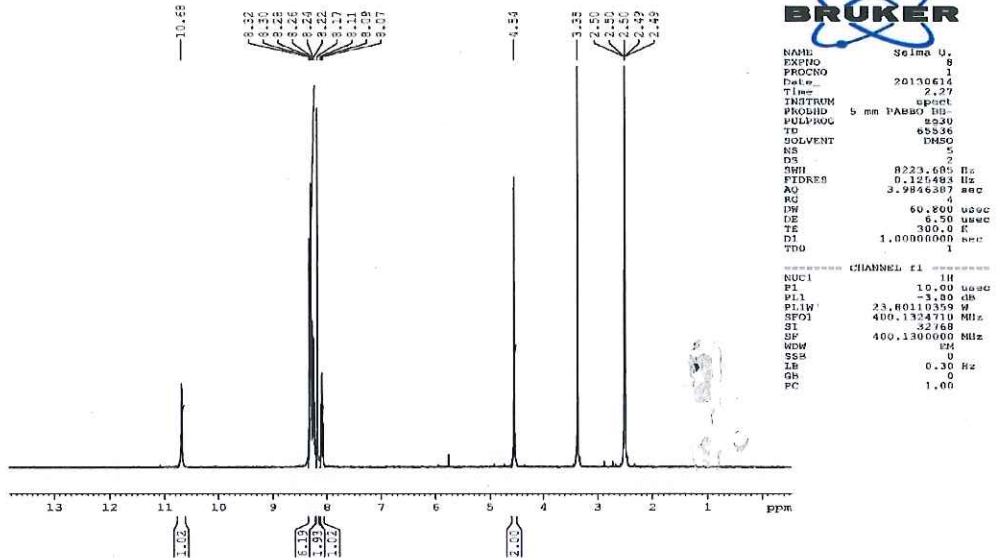
EK-E Ligand ve Komplekslerin ^1H -NMR Spektrumları

No:1

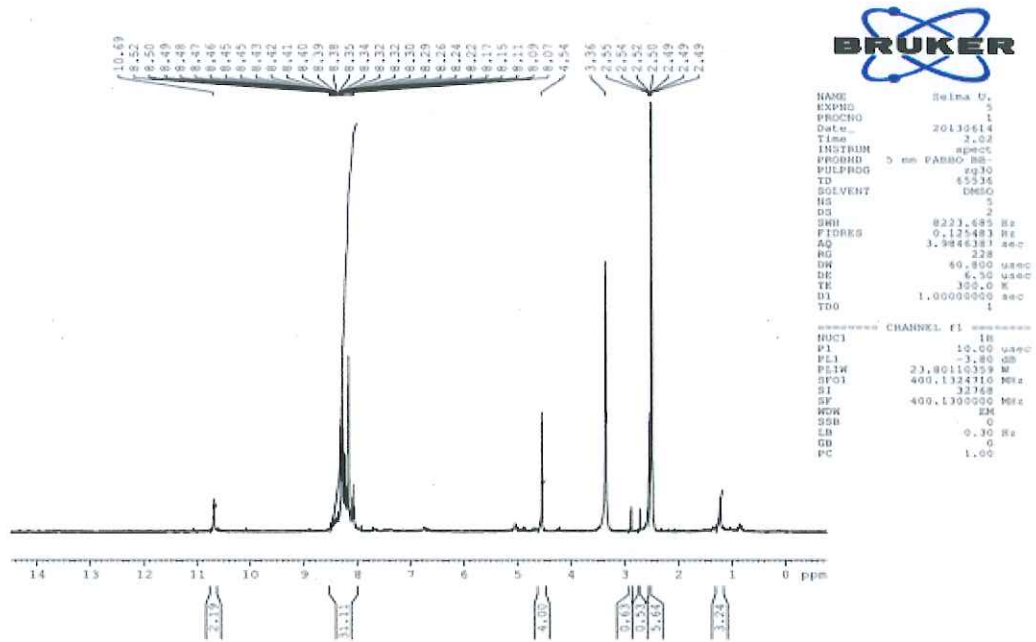


Şekil 5.1 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin'in ^1H -NMR spekturumu

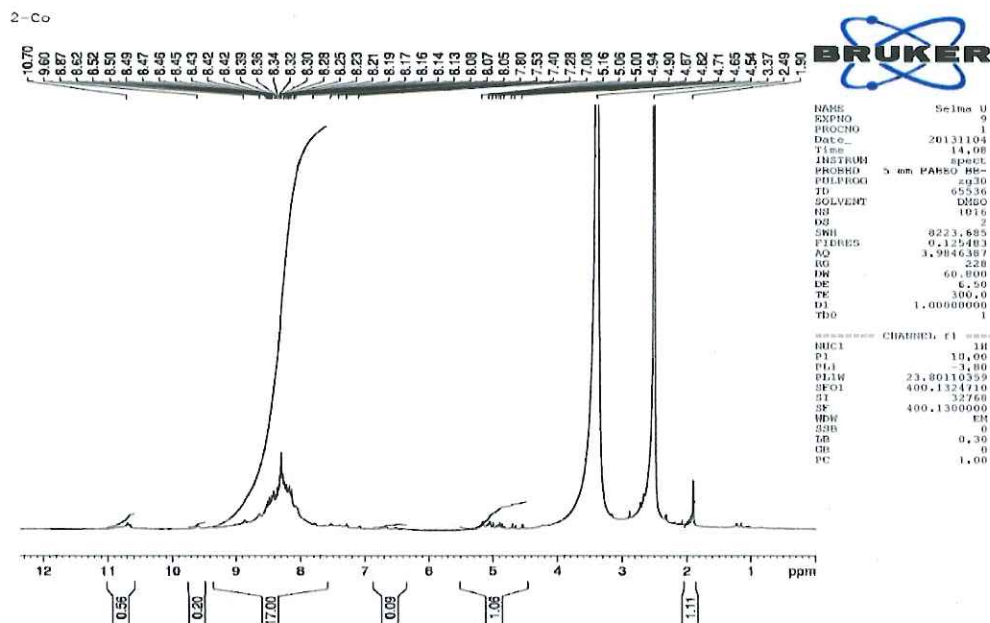
NO:2



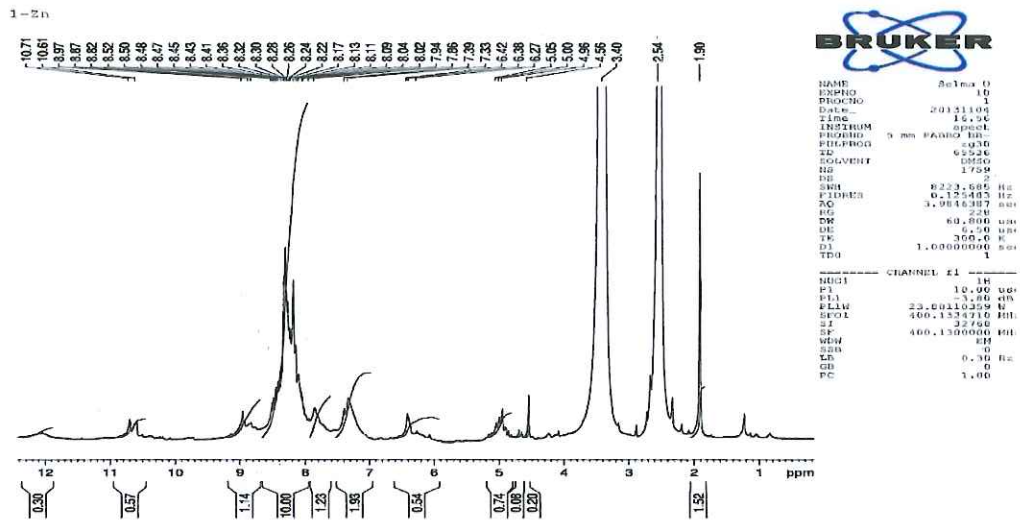
Şekil 5.2 N-(1-Pirenil) kloroasetamit'in ^1H -NMR spekturumu



Şekil 5.3 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)'in ^1H -NMR spekturumu



Şekil 5.4 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Co(II) kompleksinin ^1H -NMR spekturumu



Şekil 5.5 N,N'-Bis(2,4-dihidroksi benziliden)-fenilen-1,2 diamin-bis-N-(1-pirenil-kloroasetamid)Zn(II) kompleksinin ^1H -NMR spekturumu

ÖZGEÇMİŞ

Gamze ATALMIŞ 01.11.1987 tarihinde Ankara' da doğdu. İlk orta ve lise öğretimini Ankara' da tamamladı. 2006 tarihinde girdiği Niğde Üniveristesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Haziran 2010' da mezun oldu. 2010-2011 yılları arasında Niğde üniversitesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans' a başladı. 2010-2011 tarihleri arasında Niğde Teknico Boyada kimyager olarak çalıştı. 2011-2012 Bor Endüstri Meslek Lisesi'nde vekil öğretmen olarak görev aldı.2012-2013 yılında ise Niğ-gaz tesisinde sorumlu müdür olarak çalıştı.