

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-FENİL-6H-1,3,4-TİYADİAZİN-2-AMİNİN, SALİSİLALDEHİT
TÜREVLERİ İLE SCHIFF BAZI LİGANDLARININ VE
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hüseyin AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ , 2006

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-FENİL-6H-1,3,4-TİYADİAZİN-2-AMİNİN, SALİSİLALDEHİT
TÜREVLERİ İLE SCHIFF BAZI LİGANDLARININ VE
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hüseyin AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ELAZIĞ , 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**5-FENİL-6H-1,3,4-TİYADİAZİN-2-AMİNİN, SALİSİLALDEHİT
TÜREVLERİ İLE SCHIFF BAZI LİGANDLARININ VE
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hüseyin AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez,/...../2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

Üye : Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye : Doç. Dr. Ayşe AYDOĞDU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun /...../.... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayşegül YAZICI' ya sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm kimya bölümü öğretim üyelerinden sayın Dr. Ahmet ÇETİN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Hüseyin AYDIN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Koordinasyon Bileşikleri	3
2.2. Geçiş Metalleri	6
2.2.1. Değerlik	7
2.2.2. Renk	7
2.3. Schiff Bazları	7
2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi	8
2.3.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi	9
2.3.3. Schiff Bazlarının İzomeri	9
2.3.4. PH'ın Etkisi	9
2.3.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	10
2.4. Schiff Bazlarının Önemi	11
2.5. Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar	12
2.6. Analiz Yöntemleri	13
2.6.1. Elementel Analiz	13
2.6.2. Magnetik Süseptibilite Ölçümleri	13
2.6.3. Infrared Spektroskopisi (IR)	13
2.6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	14
2.6.5. Ultraviyole Spektroskopisi	14
2.6.6. Termal Analiz Yöntemleri	14
3. MATERYAL VE METOD	15
3.1. Kullanılan Materyaller	15
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	15
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.2. Etil Alkolün Saflaştırılması	15
3.3. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-âmin'in sentezi	15
3.4. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol Ligandının (L ¹ H) Sentezi	16

3.4.1.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol Ligandının (L ¹ H), Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	16
3.4.2.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol Ligandının (L ¹ H), Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	16
3.4.3.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol Ligandının (L ¹ H), Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	17
3.5.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol Ligandının (L ² H) Sentezi.....	17
3.5.1.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol Ligandının (L ² H), Ni(II) Kompleksinin Sentezi	17
3.5.2.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol Ligandının (L ² H), Cu(II) Kompleksinin Sentezi	18
3.5.3.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol Ligandının (L ² H), Co(II) Kompleksinin Sentezi	18
3.6.	5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin karakterizasyonu.....	18
3.7.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol Ligandının (L ¹ H) Karakterizasyonu.....	20
3.7.1.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu.....	22
3.7.2.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu.....	23
3.7.3.	4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu.....	23
3.8.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol Ligandının (L ² H) Karakterizasyonu.....	25
3.8.1.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu.....	27
3.8.2.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu.....	28
3.8.3.	4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil} fenol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu.....	28
4.	TARTIŞMA.....	31
5.	KAYNAKLAR.....	34
6.	EKLER.....	36

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin IR spektrumu

Şekil 3.2. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.3. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol'un IR spektrumu

Şekil 3.4. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol'un ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.5. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}^1)_2].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yapısı

Şekil 3.6. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.7. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.8. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.9. 4- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ benzen-1,3-diol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.10. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol'un IR spektrumu

Şekil 3.11. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol'un ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.12. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2].3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yapısı

Şekil 3.13. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.14. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.15. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo.2.1. Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

Tablo 3.1. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin IR spektrumu sonuçları

Tablo 3.2. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol'un IR spektrumu sonuçları

Tablo 3.3. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin IR spektrum sonuçları

Tablo 3 4. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H) Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin Magnetik Susebtibilite, Elementel Analiz, UV sonuçları

Tablo3.5. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin formülü, rengi, verimi ve erime noktası

Tablo 3.6. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Tablo 3.7. 4-brom-2-{(E)-[(5--fenil -6H-1,3,4- tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol'un IR spektrumu sonuçları

Tablo 3.8. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂].H₂O Komplekslerinin IR spektrum sonuçları

Tablo 3.9. 4-brom-2-{(E)-[(5--fenil -6H-1,3,4- tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının (L²H) Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin Magnetik Susebtibilite, Elementel Analiz, UV sonuçları

Tablo 3.10. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂].H₂O Komplekslerinin formülü, rengi, verimi ve erime noktası

Tablo 3.11. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂].H₂O Komplekslerinin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Tablo 3.12. L¹H, L²H ligandlarının komplekslerinin TGA verileri

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

5-FENİL-6H-1,3,4-TİYADİAZİN-2-AMİNİN, SALİSİLALDEHİT TÜREVLERİ İLE SCHIFF BAZI LİGANDLARININ VE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hüseyin AYDIN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2006, Sayfa:39

Bu çalışmada 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ve 4-bromo-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiadiazin-2-il)imino]metil} fenol ligandları sentezlendi. Bu ligandlardan , Ni(II), Cu(II) ve Co(II)' ın metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen bu ligand ve metal komplekslerinin yapıları IR, NMR, erime noktası, elementel analiz, ultraviole görünür bölge spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ve TGA ile karakterize edildi.

Elde edilen sonuçlara göre komplekslerdeki metalin liganda oranı 1:2 bulundu. Deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyum içinde oldukları bulundu.

Anahtar kelimeler: tiyadiazin, metal kompleksleri, schiff bazı

ABSTRACT

Master Of Science Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE LIGANDS OF SALICYLALDEHYDE DERIVATIVES WITH 5-PHENYL-6H-1,3,4-THIADIAZINE-2-AMINE AND ITS COMPLEXES

Hüseyin AYDIN

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

2006,Page:39

In this work, two new ligands containing thiadiazin group, 4-{(E)-[(5-phenyl-6H-1,3,4-thiadiazin-2-yl)imino]methyl}benzene-1,3-diol and 4-bromo-2-{(E)-[(5-phenyl-6H-1,3,4-thiadiazine-2-yl)imino]methyl}phenol have been synthesized. From these ligands, metal complexes of Ni(II), Cu(II) and Co(II) have been synthesized.

The structure of the ligands and complexes have been investigated by instrumental methods, FT-IR, NMR, melting points, elemental analysis, UV-visible spectroscopy and magnetic susceptibility.

According to obtained results it was found that the metal to ligand ratio in the complexes is 1:2 it was found that experimental and theoretical results are in agreement with each other.

Key words: thiadiazin, schiff base, metal complex

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Bu gelişmenin en önemli sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlamasını mümkün kılan yeni teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır.

Bir metal iyonu elektron çifti verebilen ligantlar ile bağ yaptığında meydana gelen bileşiğe “Koordinasyon Bileşiği” veya “Kompleks” adı verilir. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler teşekkül eder. Bu reaksiyon sonunda oluşan koordinasyon bileşiğine “Metal Şelat” adı verilir. Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Halen bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, kükürt ve oksijendir [1]. Elektron alan metalin, elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

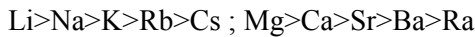
Komplekslerin kararlılığı metal ve ligadların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısıyla ilgili faktörler:

Metalin iyon büyüklüğü

İyonlaşma gerilimi

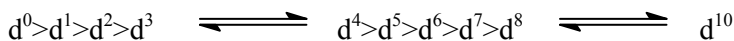
İyonun yükü

Çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı iyonlaşma enerjisinin büyümesi ile artar. +1 ve +2 yüklü iyonlar için;



sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığına etkisinden daha belirgindir [2].

Komplekslerin kararlılığı sadece yük-yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin meydana getirdiği komplekslerin kararlılığı için aşağıdaki sıra geçerlidir:



Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Metal değerliği ne kadar büyük ise koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlıları ve en çok incelenenleridir.

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar iki değerlikli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için bu sıralamanın $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ doğal sıralamasına uyduğunu göstermiştir [3]. Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

Koordinasyon bileşiklerinin oluşum mekanizmalarını, yapılarını ve kararlılıklarını aydınlatmak için spektroskopik, potansiyometrik, analitiksel, sterokimyasal, kinetik ve termal metotlar kullanılmaktadır. Elde edilen güvenilir kantitatif sonuçlar koordinasyonculara yeni sentez ve uygulama alanlarının yolunu açmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Koordinasyon Bileşikleri

Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır [4].

Koordinasyon kimyası bütün kimya dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının gelişmesine bağlı kalmış ve de gecikmiştir. Ayrıca geçen yüzyılın bir ürünü olan Valans Bağ Teorisi de bu bilim dallarının geç gelişmesinin başka bir nedeni olmuştur.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır [4]. Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamadaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanır. A.Werner ve Sophus Mads Jorgensen laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir. $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ amprik formülüne sahip farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak Cl^- ve NH_3 ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yapılan çalışmalarla komplekslerin geometrileri belirlenmiştir. Bu çalışmaların yapıldığı sırada Valans Bağ Teorisi gibi modern teoriler henüz geliştirilmediğinden kompleks oluşumunun açıklanmasında Lewis'in Oktet Kuralı bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu teoriye göre, iki atom arasında iki elektron ortaklaşa kullanılırsa, bir bağ oluşur ve iki atom birbirine bağlanır. Atom etrafında sekiz elektron bulunduğu zaman oktet yapısı tamamlanmış olur. Bu uygulamayı yapan N.V.Sidwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer Lewis bazıdır ve metal iyonları bu elektronları alan birer Lewis asitidir. Kompleks oluşumunu sağlayan kararlılığın ise elektron konfigürasyonunun soygazlara benzemesi ile mümkün olduğu düşünülmüştür.

Komplekslerin geometrileri, yapıları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aydınlatılması için birçok çalışma yapılmıştır. Komplekslerin geometrileri açıklanırken X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılmış ve çalışmalarla geçiş metal komplekslerinin yapılarını, metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı, elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları, ligandların özellikleri, ligandların büyüklükleri ve sterik etkilerinin etkilediği belirlenmiştir.

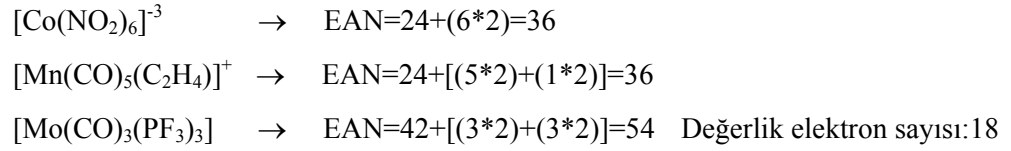
Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuramlar önerilmiştir. Bunlardan Etkin Atom Numarası (EAN) Kuralı ve 18 Elektron Kuralı gözlemlere dayanarak önerilmiştir. Bileşiklerin kararlı olup olmadığını gösteren bu kurallara ancak bazı koordinasyon bileşikleri uymaktadır.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır. Valans Bağ Teorisi (VBT), Kristal Alan Teorisi (KAT) ve Molekül Orbitali Teorisi (MOT). Valans bağ teorisi bugün yalnızca tarihsel önemi vardır. Kristal alan ve molekül orbital teorilerinin ikisi de halen kullanılmaktadır.

a). EAN ve 18 Elektron Kuralı: Lewis tarafından 1916 yılında önerilen ve p bloku elementlerine uygulanan Oktet kuralına benzer şekilde, 1927 yılında Sidgwick tarafından ‘kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur’ şeklinde ‘18 Elektron Kuralı’ adı verilen bir kural önerilmiştir. Geçiş elementlerinin beş tane d, bir tane s ve üç tane p olmak üzere toplam dokuz tane değerlik orbitali bulunduğundan, bu orbitaller toplam 18 tane elektronla tam dolar ve takip eden soygazın elektron yapısına ulaşılır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomunun toplam elektron sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn)’ya eşit olmalıdır. Buna Etkin Atom Numarası (EAN) denir.

Hidrojen, alkil ve aril grubunun etkin atom numarasına katkısı 1 iken Lewis bazlarının (Cl^- , PR_3 , NR_3 ...) 2, nitrozil’in 3, benzenin 6’dır.

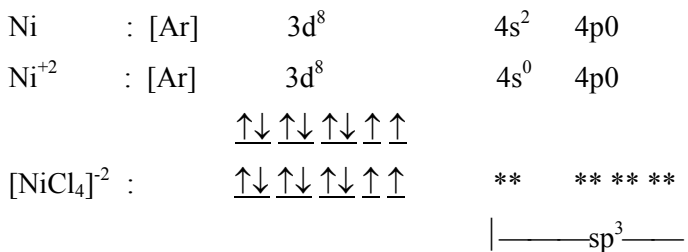
Örnek:



b). Valans Bağ Teorisi (VBT): Valans Bağ Teorisi 1931’de Linus Pauling tarafından geliştirilmiştir. Kurama göre ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinde ligandlardan geldiği varsayıldığından bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Merkez atomunda da hibritleşmenin olduğu kabul edilir. Komplekslerin oluşumu bir seri teorik ve matematiksel basamakla açıklanır. Buna göre ligantların etkisinde kalan merkez atomu atomik orbitalleri, ligant sayısı kadar merkez orbital oluşturacak şekilde melezleşir. Bu elektronca boş melez orbitaller, uzayda belirli doğrultularda yönlendirilerek ele geçecek bileşiğin geometrisini de tayin eder ve σ -bağı vermek üzere ligant orbitalleriyle girişim yaparak kompleksi oluşturur [5].

Örnek:

$[\text{NiCl}_4]^{-2}$ kompleksine VBT’yi uygulayalım.



VBT, komplekslerin magnetik özelliklerini açıklamasına rağmen komplekslerin yapılarını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlikler;

-Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.

-Geometrinin belirlenmesinde manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık vermektedir.

-Komplekslerin karakteristik özelliklerinden olan renkleri ve spektroskopik özellikleri hakkında hiçbir açıklamasının olmamasıdır.

c). Kristal Alan Teorisi (KAT): 1929 yılında H.Bethe ve 1932’de J.H.Van Vleck Kristal Alan Kuramını geliştirmişlerdir. KAT’a göre komplekslerde merkez atomu ile ligandlar arasındaki etkileşim tümüyle elektrostatiktir. Ligandalar, eksi yüklü noktalar. Kompleksteki kimyasal bağlar iyonik karakterdedir. KAT’a göre, her ligant etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Bu ligantlar merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini iteceklerinden, 4 ligant tetrahedral veya kare düzlem, 6 ligant ise oktahedral geometri elektriksel alan oluşturacaklardır.

Alanda meydana gelen yarılmalardan dolayı Kristal alan yarıma enerjisi (10 Dq) söz konusudur. Kristal alan yarıma enerjisini koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu, ligantlar ve spektrokimyasal seri etkilemektedir. Değişik simetrilerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyeleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

Koordinasyon	Geometri	dz^2	dx^2-y^2	dxy	dzy	dxz
2	Lineer	+10,28	-6,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Trigonal Düzlem	-3,21	+5,46	+5,46	-3,86	-3,86
4	Tetrahedral	-2,67	-2,67	+1,78	+1,78	+1,78
4	Kare Düzlem	-4,28	+2,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	Trigonal Bipiramit	+7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
5	Kare Piramit	+0,86	-9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	Oktahedral	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00

Bu veriler incelendiğinde alan etkisi ile bazı d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi ile kompleks oluşumunda enerjinin düşebileceği kolayca anlaşılabilir. Bu da kompleksin kararlılığının belli bir enerji ile ifade edilmesini doğurur.

Kristal alandaki bir iyonun elektron dizilişinde eşit şiddetli küresel alandaki sisteme göre gözlenen kararlılığa kristal alan kararlılık enerjisi (KAKE) denir. Bu enerji ne kadar büyükse kompleks o kadar karardır. Komplekslerde KAKE arttıkça termodinamik kararlılık da artar. KAKE, bileşiklerin örgü enerjisi, hidrasyon enerjisi, iyon yarıçapı, oluşum sabiti, indirgenme potansiyelleri gibi büyüklükleri etkiler.

Kristal alan teorisinin başarısız/yetersiz kaldığı durumlarda vardır. KAT, metal ile ligant arasındaki π -etkileşimini kabul etmez. $M \rightarrow L$ veya $L \rightarrow M$ karakterli yük aktarım spektrumlarını KAT açıklayamaz. NMR ve ESR çalışmaları, ligantlar üzerinde değişik miktarda tek elektron yoğunluğu bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç, elektronların ortaklaşa kullanıldığını yani kovalent karakterli bağların oluştuğunu gösterir. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ kompleksinde Ni ve CO sıfır yükseltgenme basamaklı olduğundan metal-ligant etkileşimi elektrostatik değildir. Spektrokimyasal seride negatif yüklü ligantların (OH⁻), nötral moleküllerden (H₂O gibi) daha kuvvetli olması gerekir. Oysa H₂O ligandı, birçok negatif yüklü liganttan daha kuvvetlidir. Spektrokimyasal seri, sadece elektrostatik yaklaşımla açıklanamamaktadır.

d). Molekül Orbitali Teorisi (MOT): Metal ve ligantlar arasında kovalent bağ oluştuğunu kabul eder. Ligantlar ile merkez atomu etkileştikten sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Molekül orbitali kuramı, Kristal alan kuramından daha kapsamlıdır. Molekül orbitali kuramında bağ yapan molekül orbitallerine elektron yerleşmesi moleküle kararlılık kazandırır. MOT enerji diyagramında, kompleksin altı tane bağ yapan molekül orbitali (a_{1g}, e_g, t_{1u}) ve altı tane de bağa karşı molekül orbitali ($a_{1g}^*, e_g^*, t_{1u}^*$)'dır. Bağ yapan altı molekül orbitaline 12 elektron yerleşirse molekül kararlılık kazanır.

2.2. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[\text{Ar}] 3d^n 4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[\text{Kr}] 4d^n 5s^2$ ve $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^n 6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinkinden daha yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve üçüncü sıra metallerin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır [6].

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikle bulunabilir.
2. Bileşikleri genelde renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

2.2.1. Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin; mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, skandiyum yalnızca +3, çinko ise yalnızca +2 değerliğindedir [6].

2.2.2. Renk

Geçiş metallerinin hidratlanmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ gök mavisi, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ soluk pembe, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ yeşil renktedir. Çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir [6].

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. D-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genellikle yasaklı geçişlerdir. Onun içinde ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere neden olur.

2.3. Schiff Bazları

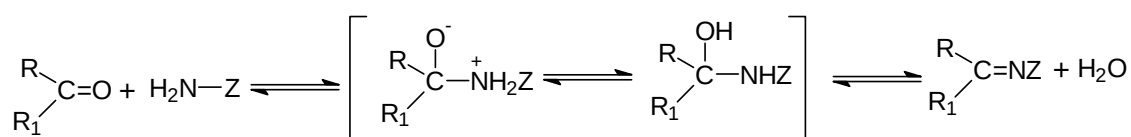
Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir[7]. Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. Bu tür bileşiklere Schiff bazları (imin) adı verilir. Bu bağa da azometin bağı denir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [8]. Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları NH_2 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ve CN^- gibi küçük moleküllü ligandları kullanmak zorundaydılar. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($-\text{C}=\text{N}$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün

olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [9].

Schiff bazları $R-CH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R, R_1 alkil veya alkil sübstütentleridir [10].

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinol amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmasının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



R, R_1 ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır [11].

2.3.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonununundan oluşan N-alkil ve aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

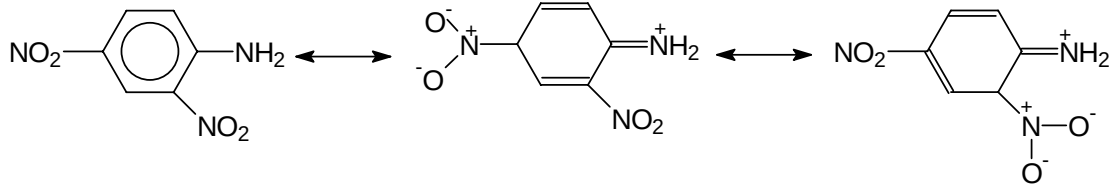
α - pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehytler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehytler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehytler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehytler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehytler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehytlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar [12].

2.3.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO₂ gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır [13].



Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler [12].

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan (-OH⁻ gibi) reaksiyon hızı yükselir.

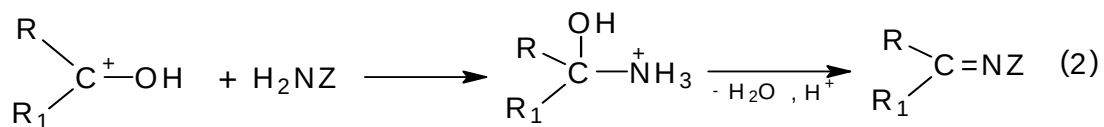
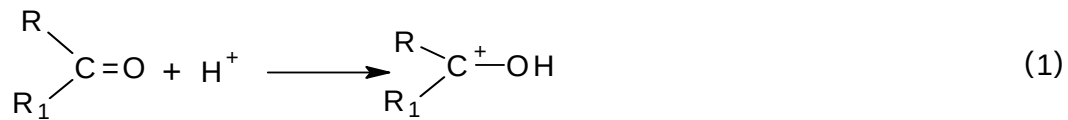
2.3.3. Schiff Bazlarının İzomerleri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerine karşın olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti-izomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır.

Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır [12].

2.3.4. pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma–ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağıllığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.

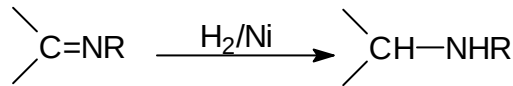


Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofil proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez.

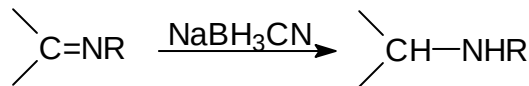
İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar ($pH = 3-4$ 'de çalışmalıdır).

2.3.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

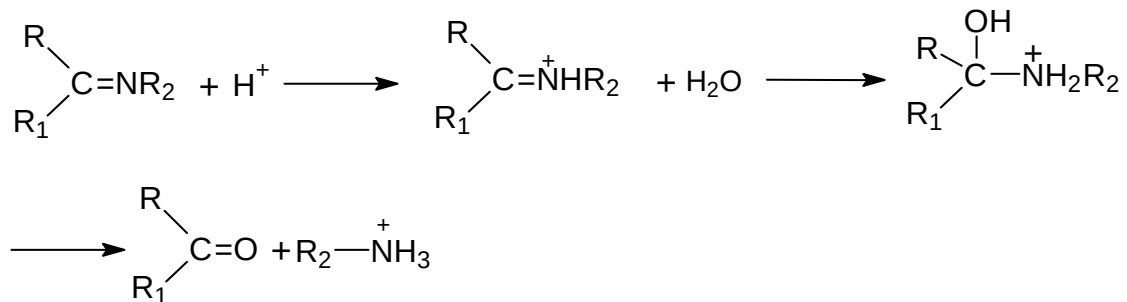
- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



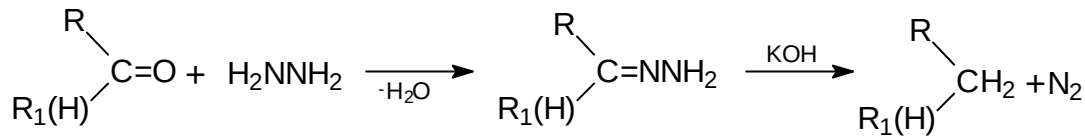
- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



- Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [14].



2.4. Schiff Bazlarının Önemi

Schiff bazları, bazı ilaçların hazırlanmasında, boyar maddelerin üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, kozmetik, polimer üretiminde, analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir [15,18].

Ayrıca Salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-R ve N-Ar salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir [19].

Kemoterapik özelliği nedeniyle ilaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en çok önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktiviteleridir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmakolojik aktiviteye sahiptirler.

Schiff bazları, genelde renkli ve saydam katılardır. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılabilir. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe artan öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [20,21].

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungisid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilir [22].

2.5. Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar

İlk kez 1864'te H. Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan elde edilen ve o zamandan beri Schiff bazları (iminler) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlanmıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır;

Heterosiklik bileşikler, özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri antitümör fungicidal, baktericidal ve antiviral aktivite gibi. Potansiyel tedavi yöntemlerinde kullanımı için üzerinde çokça çalışılan bileşiklerdir. Metal komplekslerinin ve bunların ligandlarının azalan veya artan biyolojik aktiviteleri Bakır(II) ve Çinko(II) metalleri için rapor edilmiştir [23].

Son yıllarda Schiff bazların metal kompleksleri kimyasında önemli gelişmeler olmuştur. Schiff bazı kompleksleri birçok reaksiyon için katalizör görevini görür. Biyolojik işlemler ve biomoleküllerin yapılarının aydınlatılmasında biyolojik model olarak kullanılmıştır. Üstelik bunlar metal kompleksleri ile artan bir aktivite gösteren ilaçların yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Bunların DNA ile etkileştikleri rapor edilmiştir. Birçok Schiff bazı komplekslerinin tümör büyümesini azalttığı rapor edilmiştir [24].

N-(2-hidroksibenzil)-glisinamit (Hsglym) nin Bakır(II) kompleksleri ilginç magnetik özelliklerin sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda güçlü antiferromagnetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir [25].

Pandeya ve arkadaşları isatin türevlerinin Schiff bazlarını sentezlediği bir çalışmada bunların agar dilution metodunu kullanarak antifungal ve antibakterial aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir [26].

Kobalt Schiff bazı kompleksleri yükseltgenme reaksiyonları için enantioselektif ve asimetric katalizör olarak kullanılırlar. Bio organik kimya alanında Schiff bazı kompleksleri antiviral, antibakterial, antitümör alanında yüksek aktivite özellikleriyle önemli bir yere sahiptir [27].

Azot ve Kükürt içeren heterosiklik bileşikler biyolojik aktivite gösteren metal komplekslerin sentezinde önemli bir yere sahiptir. Sulfa ilaçlarının biyolojik aktivitesi bu ligandların türevlerinden sentezlendiği uzun zamandan beri bilinmektedir. Sulfa ilaçları ile aldehit, keton ve bunların türevlerinden oluşan kondenzasyon ürünleri çok iyi biyolojik aktivite gösterirler. Üstelik kompleks oluşum yeteneği oldukça iyidir. Bu ilaçların aktiviteleri metal iyonları ile oluşum komplekslerinde daha da artmaktadır [28].

2.6. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

2.6.1. Elementel analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğinin, özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

2.6.2. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri

Manyetik süsseptibilite maddelerin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur [30].

Manyetik süsseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metodlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

2.6.3. Infrared Spektroskopisi (IR)

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 vb) moleküler hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir.

Infrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır.

Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin molekülerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışın absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür, buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküller de dipol momenti değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

2.6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Bu çekirdekler pek çok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin de yapısında bulunur.

Bu metodla bir molekülde hidrojen ihtiva eden grupların sayıları yanında buna komşu olan gruplar da tespit edilmektedir. Az da olsa kantitatif amaçlar için de kullanılmaktadır. Kantitatif amaçlarda az kullanılmasının nedeni çok pahalı ve ancak yüzde 5-10'luk numunelere uygulanabilir olmasıdır. Metodun dezavantajı katı ve akıcılığı az olan numunelere uygulanamamasıdır.

2.6.5. Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (ϵ veya $\log \epsilon$) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya $\log \lambda_{\text{mak}}$) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (< 200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

2.6.6. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısıнын izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları, termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) dır.

a). Termogravimetri (TG): Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütleindeki değişim ölçümüdür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TG ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır.

b). Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyon olarak çizilmesi ile elde edilir.

c). Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde, örneğe veya bir elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Therma Electron Corporation Helios α UV Spektrofotometresi
2. Magnetik süsseptibilite (Christon)
3. Perkin Emler Precisely FT-IR Spektrofotometresi
4. Elementel Analiz Cihazı (Leco 932 CHNS-O)
5. Varian AS (400 MHz) ^1H -NMR Spektrofotometresi
6. TGA cihazı (SHIMAZU Marka TGA-50)
7. Magnetik ve Mekanik Karıştırıcılar
8. Etüv
9. Elektronik terazi
10. Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler ve beherler.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

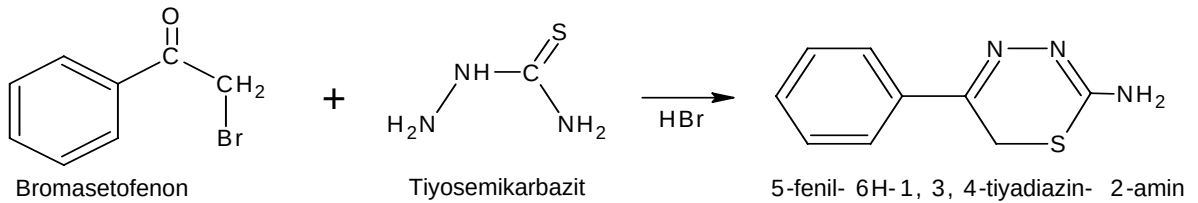
Bromasetofenon, tiyosemikarbazit, 2,4-dihidroksibenzaldehid, 5-bromo-2-hidroksi benzaldehit, HCl, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, metansulfonoik asit, n-hekzan, dietil eter, dioksan, benzen, karbon tetraklorür, aseton, metil alkol, kloroform, DMF, etil alkol.

3.2. Etil alkolün saflaştırılması

500 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 °C’de kristal suyu tamamen uzaklaşana kadar kurutuldu. 1000 ml etil alkol üzerine ilave edilerek 1 gün bekletilip süzüldü. Önce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daha sonra metalik Na ile destile edilerek saflaştırıldı.

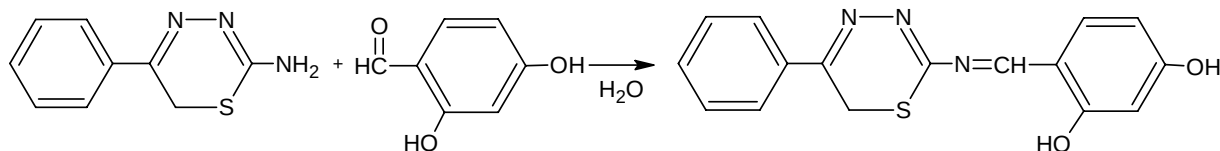
3.3. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin’in sentezi

0,04 mol (7,96 g) Bromasetofenon ve 0,04 mol (3,72 g) tiyosemikarbazit karışımı üzerine 100 ml HCl (Merck) ilave edildi. Reaksiyon karışımı ilk beş dakikada açık yeşil, ikinci beş dakikada açık sarı, üçüncü beş dakikada ise koyu yeşil (siyaha yakın) bir renk aldı. Çözelti berraklaşınca kadar reflaks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımında çözünmeyen kısım uzaklaştırıldı. Homojen kısım soğumaya bırakıldı, oluşan katı süzüldü sıcak etanol ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı.



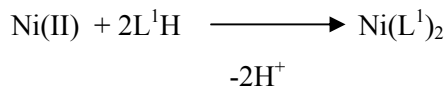
3.4. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H) Sentezi

0,001 mol (0,275 g) 5 fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin bileşiği 15 ml mutlak etanolda çözüldü. Bu çözelti üzerine 2,3 parça p-toluen sülfonik asit ilave edildi. 0,001 mol (0,138 g) 2,4-dihidroksi benzaldehitin 5 ml mutlak etanoldaki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücünün bir kısmı ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra karışım suda çöktürülüp süzülde, etanol de kristallendirildi.



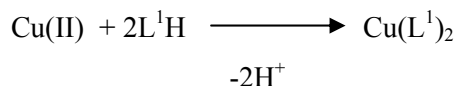
3.4.1. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H), Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0,002 mol (0,622 g) 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandı (L¹H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,001 mol (0,059 g) Nikel(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.



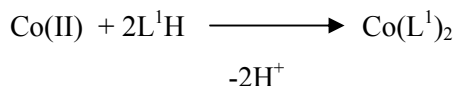
3.4.2. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H), Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0,002 mol (0,622 g) 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandı (L¹H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,001 mol (0,0635 g) Bakır(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.



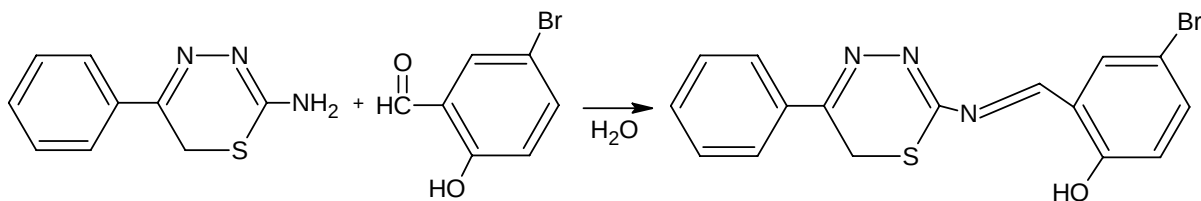
3.4.3. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H), Co(II) Kompleksinin Sentezi

0,002 mol (0,622 g) 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandı (L¹H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.001 mol (0.059 g) Kobalt(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.



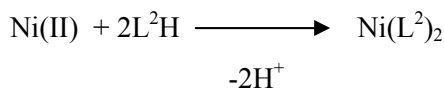
3.5. 4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının (L²H) Sentezi

0,001 mol (0,275 g) 5 fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin 15 ml mutlak etanolda çözüldü. Bu çözelti üzerine 2,3 parça p-toluensülfonik asit ilave edildi. Daha sonra 0,001 mol (0,201 g) 5-brom salisilaldehitin 10 ml mutlak etanoldaki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek 24 saat reflaks edildi. Çözücünün bir kısmı ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra karışım suda çöktürülüp süzülde, etanolda kristallendirildi.



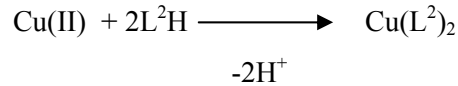
3.5.1. 4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının (L²H) Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0,002 mol (0,748 g) 4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol ligandı (L²H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.001 mol (0.059 g) Nikel(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.



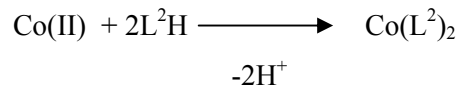
3.5.2. 4-brom-2-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının (L²H) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0,002 mol (0,748 g) 4-brom-2-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol ligandı (L²H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.001 mol (0,0635 g) Bakır(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.

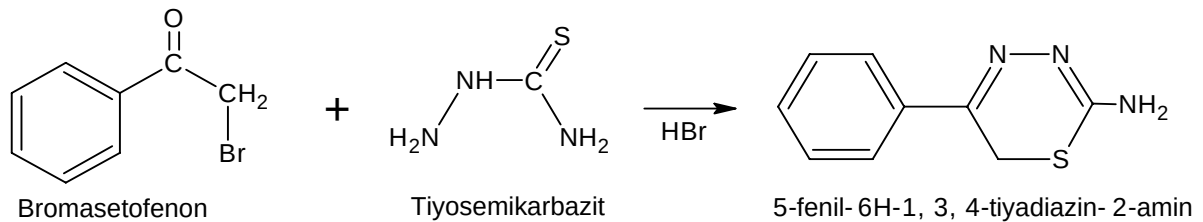


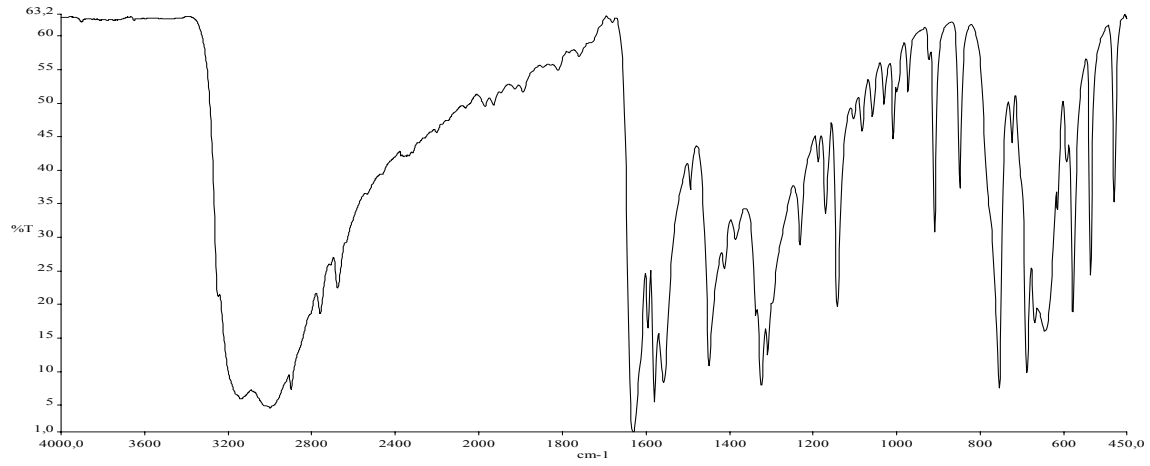
3.5.3. 4-brom-2-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının (L²H) Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.002 mol. (0.748 g) 4-brom-2-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol ligandı (L²H) 50 ml etil alkolde ısıtılarak çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.001 mol (0.059 g) Kobalt(II) asetat tuzunun 10 ml etil alkoldeki çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek geri soğutucu altında 2 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan çökelek, su ve alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu.



3.6. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin karakterizasyonu

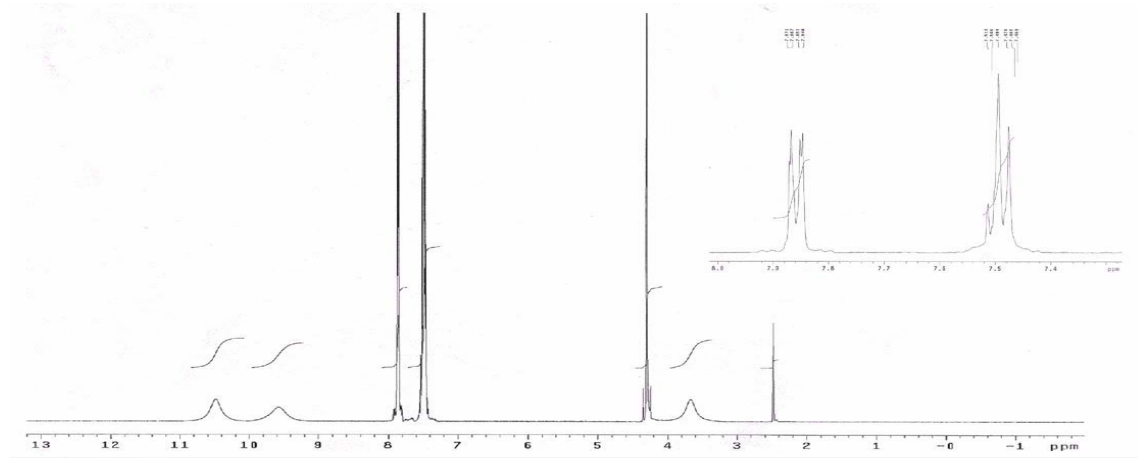




Şekil 3.1. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin IR spektrumu

Tablo 3.1. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin IR spektrumu sonuçları

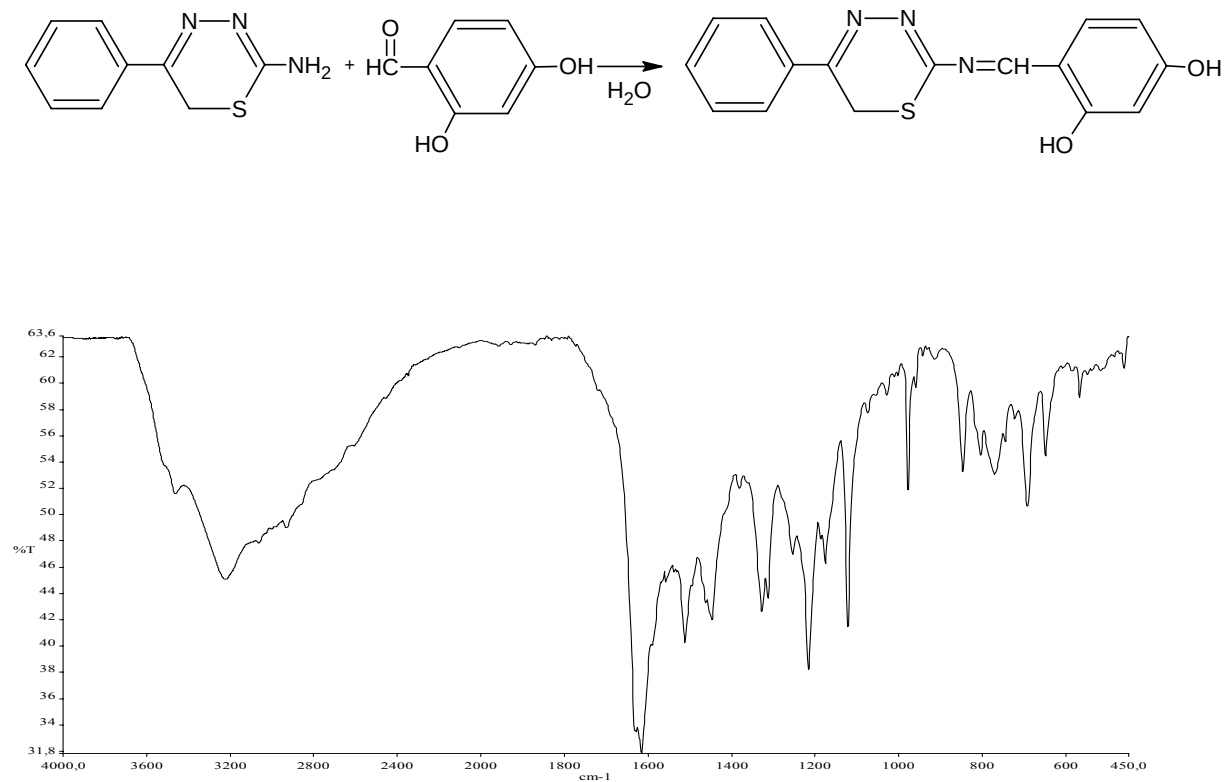
Frekans (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
3250-3120	NH ₂
3035-3010	ArC-H
2970-2890	AlC-H
1630	C=N
694	C-S-C



Şekil 3.2. 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-aminin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ10.49 (br, 2H, NH₂), 7.46-7.87 (m, 5H, Ar.CH), 4.30 (s, 2H, C-CH₂-S).

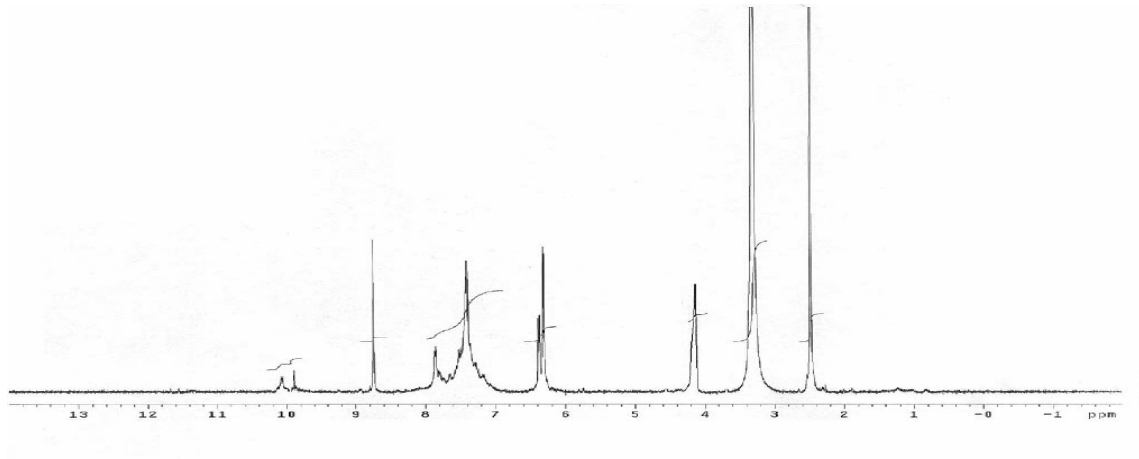
3.8. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H) Karakterizasyonu



Şekil 3.3. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol'un IR spektrumu

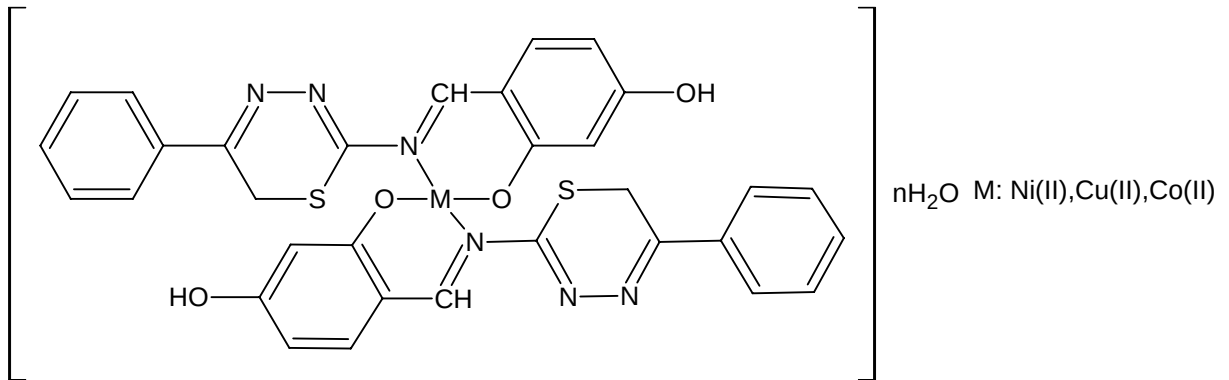
Tablo 3.2. 4-{{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol'un IR spektrumu sonuçları

Frekans (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar
3456	OH (orto)
3280-3160	OH (para)
3064-3010	ArC-H
2948-2910	AlC-H
1630	C=N (halka)
1615	C=N
1220	C-OH(fenolik)



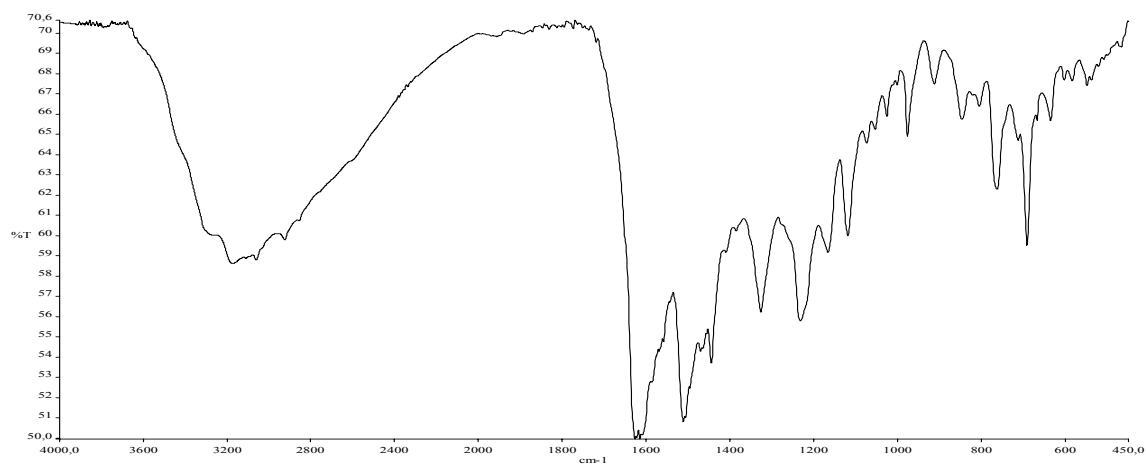
Şekil 3.4. 4-[(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil]benzen-1,3-diol'un ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 10.09 (br, 1H, o-OH), 9.89 (br, 1H, p-OH), 8.74 (s, 1H, N=CH), 7.34-7.87 (m, 5H, fenil CH), 6.31-6.39 (m, 3H, salisil CH), 4.19 (s, 2H, C-CH $_2$ -S).

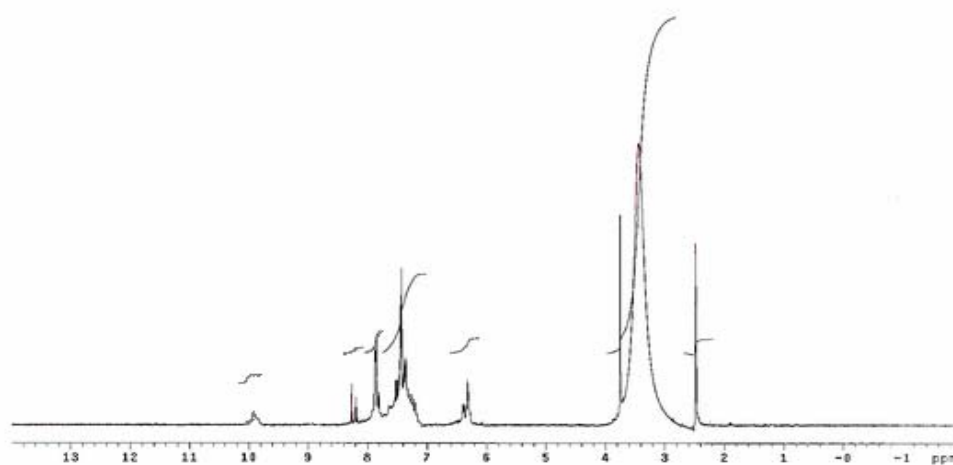


Şekil 3.5. $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yapısı

3.7.1 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu



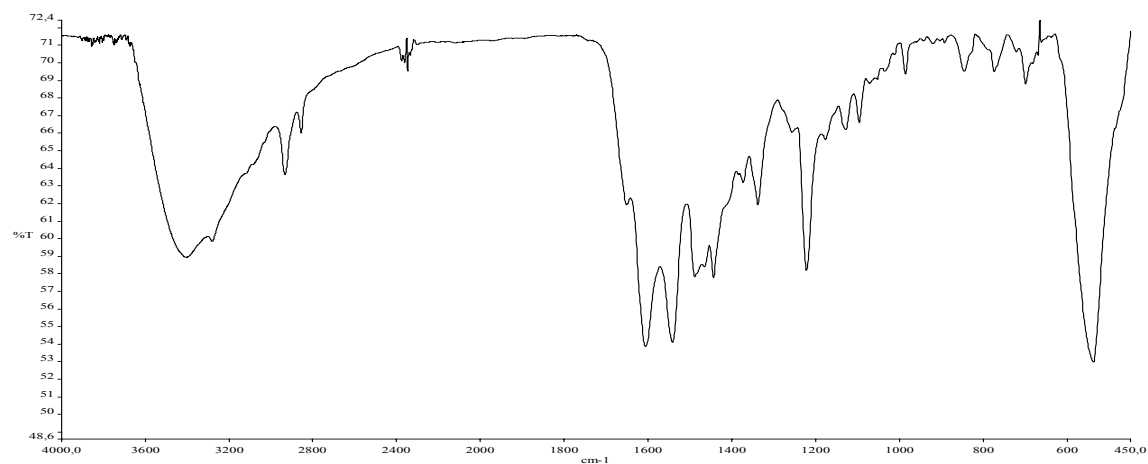
Şekil 3.6. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.7. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Ni kompleksinin ¹H-NMR spektrumu

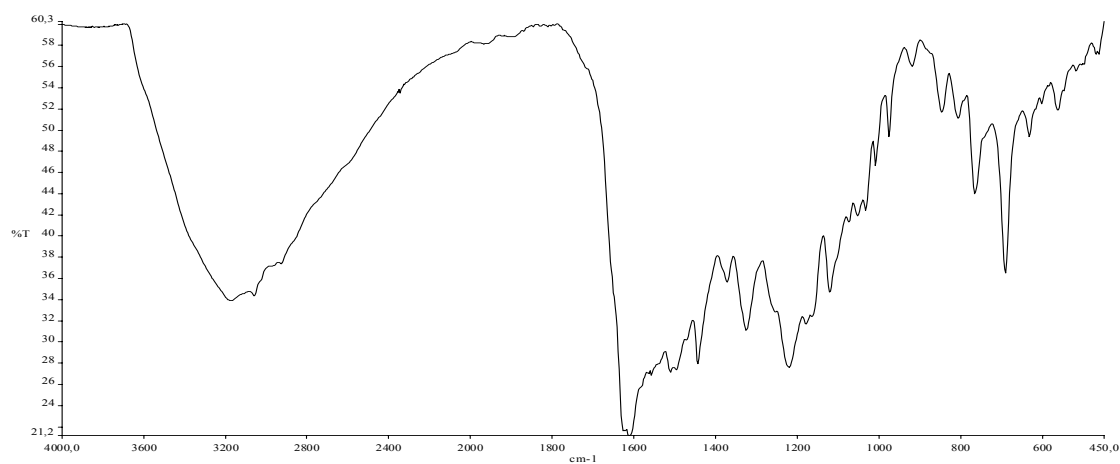
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ9.90 (br, 1H, OH), 8.26 (s, 1H, N=CH), 7.04-8.00 (m, 5H, fenil CH), 6.27-6.60 (m, 3H, salisil CH), 3.89 (s, 2H, C-CH₂-S).

3.7.2. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.8. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu

3.7.3. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.9. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

Tablo 3.3. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin IR spektrum sonuçları

Kompleksler	v(O-H) gerilmesi	v(C-H) Aromatik	v(C-H) Alifatik	v(C=N) gerilmesi	v(C-OH) Fenolik	v(C-S-C) gerilmesi
[Ni (L ¹) ₂].2H ₂ O	3318-3140	3045	2948	1613	1230	704
[Cu (L ¹) ₂].2H ₂ O	3400-3150	3055	2970	1606	1232	745
[Co (L ¹) ₂].H ₂ O	3370-3180	3060	2985	1610	1229	708

Tablo 3 4. 4-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının (L¹H) Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin Magnetik Susebtibilite, Elementel Analiz, UV sonuçları

Bileşik adı	µeff B.M Teorik(Deneysel)	Elementel Analiz% Hesaplanan(Bulunan)				UV (nm)
		C	H	N	S	
L ¹ H	—	61.72 (61.72)	4.21 (4.12)	13.50 (13.92)	10.30 (10.64)	290, 365, 550
[Ni (L ¹) ₂].2H ₂ O	Dia.	53.63 (53.72)	3.91 (3.94)	11.74 (11.75)	8.94 (8.77)	280, 350, 550
[Cu (L ¹) ₂].2H ₂ O	1.73 (2.15)	53.31 (53.35)	3.88 (3.76)	11.66 (11.57)	8.89 (8.44)	275, 290, 550
[Co (L ¹) ₂].H ₂ O	1.73 (1.76)	55.04 (55.69)	3.72 (3.78)	12.04 (12.65)	9.17 (9.72)	290, 340, 550

Tablo3.5. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin formülü, rengi, verimi ve erime noktası

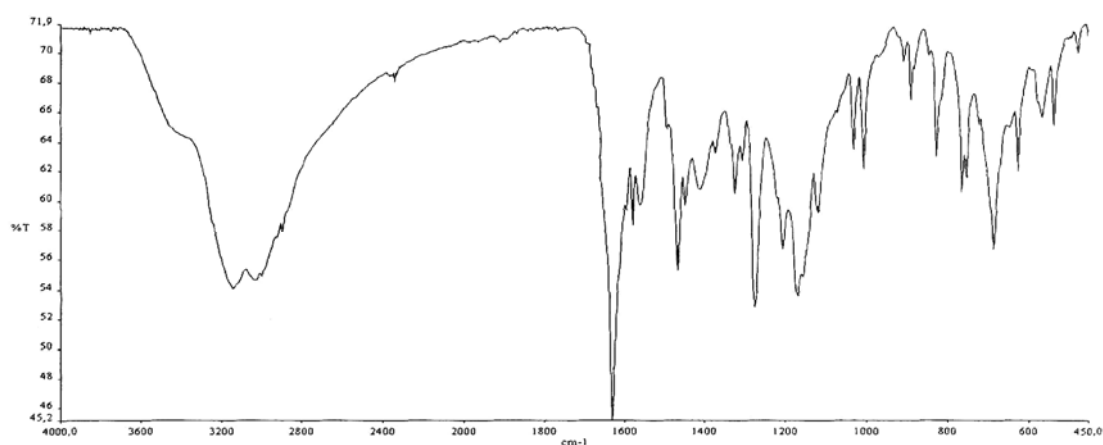
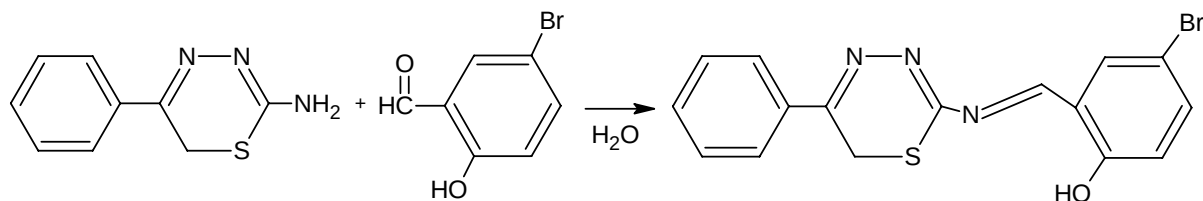
Bileşikler	Formülü ve Molekül ağırlığı	Renk	Verim(%)	Erime noktası (°C)
L ¹ H Ligandı	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ S 311,36 gr/mol	Tuğla kırmısı	48	151
[Ni (L ¹) ₂].2H ₂ O	NiC ₃₂ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₆ 715,42 gr/mol	Açık kahverengi	60	210-213
[Cu (L ¹) ₂].2H ₂ O	CuC ₃₂ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₆ 720,27 gr/mol	Kahverengi	54	>350
[Co (L ¹) ₂].H ₂ O	CoC ₃₂ H ₂₆ N ₆ S ₂ O ₅ 697,65 gr/mol	Koyu kahverengi	66	>350

Tablo 3.6. L¹H Ligandı ile [Ni (L¹)₂].2H₂O, [Cu (L¹)₂].2H₂O, [Co (L¹)₂].H₂O Komplekslerinin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Çözücüler	L ¹ H	[Ni (L ¹) ₂].2H ₂ O	[Cu (L ¹) ₂].2H ₂ O	[Co (L ¹) ₂].H ₂ O
Aseton	+++	+++	+	++
n-Hekzan	-	-	-	-
Karbontetraklorür	+	++	-	-
Benzen	++	+++	-	-
Kloroform	+++	+++	-	++
Dietil eter	+++	++	-	+
DMF	+++	+++	++	+++
1,4-Dioksan	+	+++	+	+++
Alkol	++	++	+	++

(+): az çözündü, (++): daha fazla çözündü, (+++): tam çözündü, (-): çözünmedi.

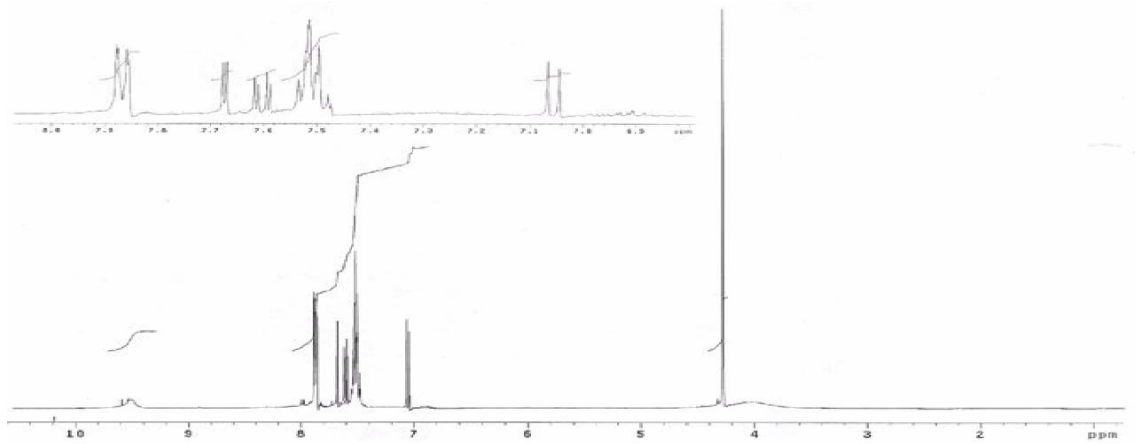
3.8. 4-brom-2-*{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}*fenol Ligandının (L²H) Karakterizasyonu



Şekil 3.10. 4-brom-2-*{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4- tiyadiazin-2-il)imino]metil}* fenol'un IR spektrumu

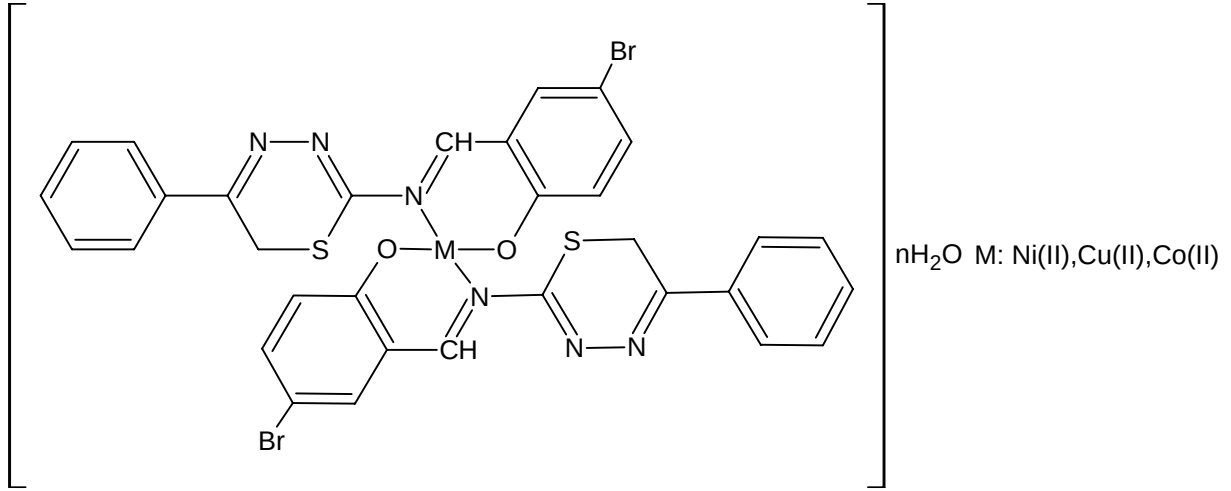
Tablo 3.7. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol'un IR spektrumu sonuçları

Frekans (cm^{-1})	Fonksiyonel Gruplar
3340-3160	OH
3073-3012	ArC-H
2980-2900	AlC-H
1630	C=N
1210	C-OH(fenolik)



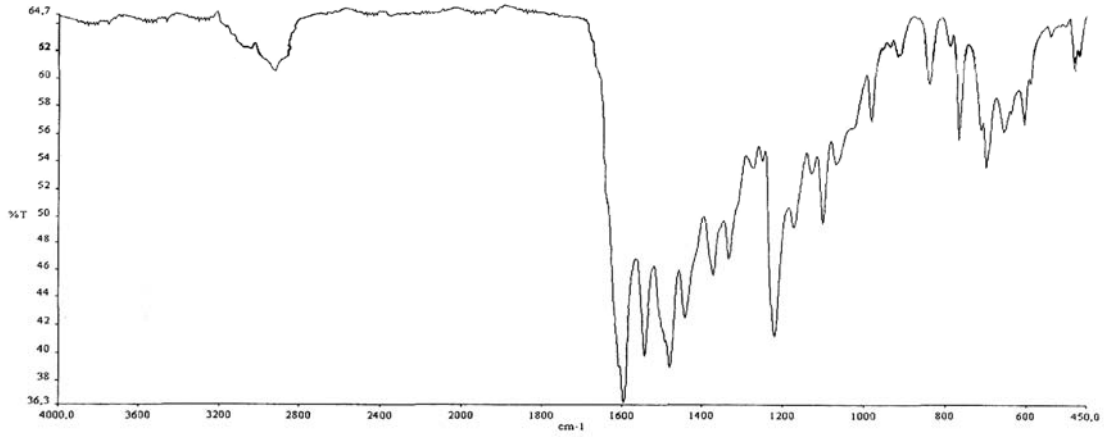
Şekil 3.11. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino}]metil\}$ fenol'un 1H -NMR spektrumu

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 9.56 (br, 1H, OH), 7.90-7.42 (m, 8H, Ar.CH ve CH=N), 7.04 (s, 1H, Ar.Br-C-CH), 4.27 (s, 2H, C-CH₂-S).



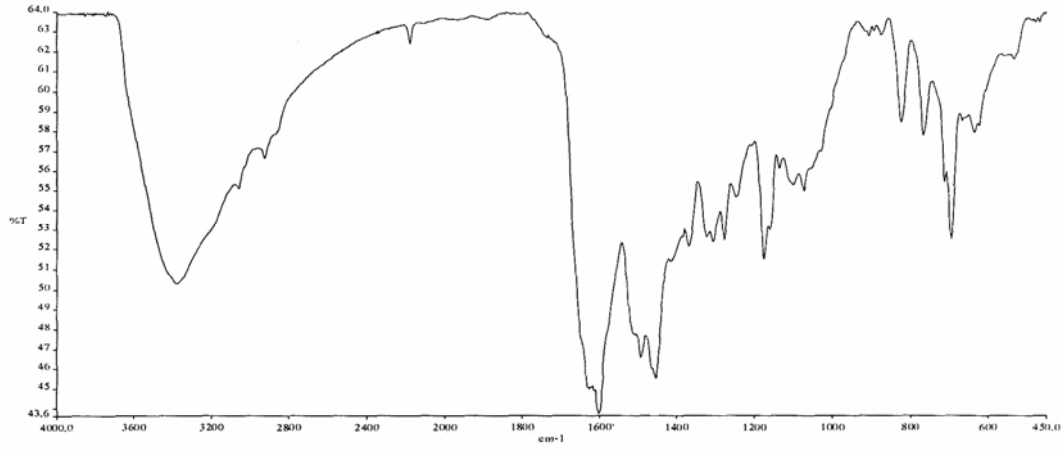
Şekil 3.12. $[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ komplekslerinin yapısı

3.8.1. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu



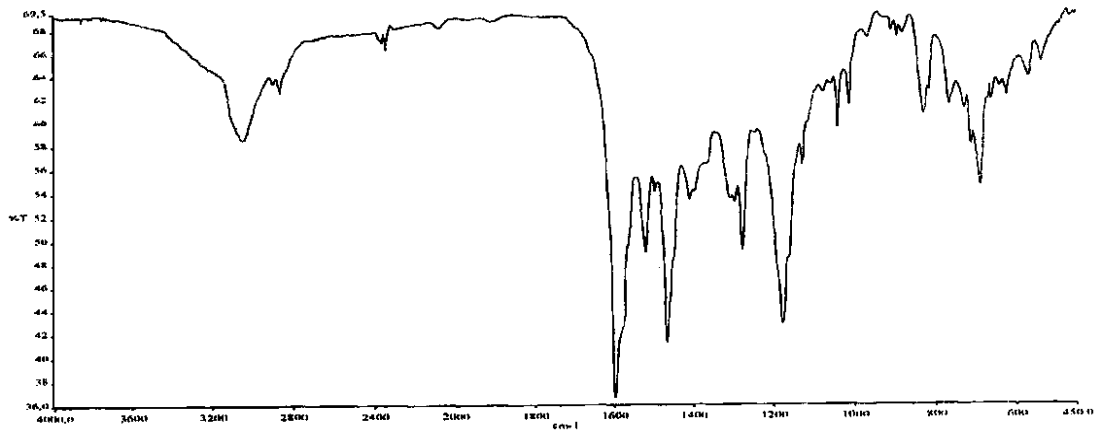
Şekil 3.13. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il})\text{imino}]\text{metil}\}$ fenol ligandının Ni kompleksinin IR spektrumu

3.8.2. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino]metil\}$ fenol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.14. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino]metil\}$ fenol ligandının Cu kompleksinin IR spektrumu

3.8.4. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino]metil\}$ fenol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.15. 4-brom-2- $\{(E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il)imino]metil\}$ fenol ligandının Co kompleksinin IR spektrumu

Tablo 3.8. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂] Komplekslerinin IR spektrum sonuçları

Kompleksler	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-H})$ Aromatik	$\nu(\text{C-H})$ Alifatik	$\nu(\text{C=N})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-OH})$ fenolik	$\nu(\text{C-S-C})$ gerilmesi
[Ni (L ²) ₂]	—	3065	2925	1600	1219	700
[Cu (L ²) ₂].3H ₂ O	3380	3050	2930	1602	1225	698
[Co (L ²) ₂]	—	3080	2920	1600	1220	705

Tablo 3.9. 4-brom-2- $\{ (E)-[(5\text{-fenil-}6H\text{-}1,3,4\text{-tiyadiazin-}2\text{-il})\text{imino}] \text{metil} \}$ fenol Ligandının (L²H) Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin Magnetik Suseptibilite, Elementel Analiz, UV sonuçları

Bileşik adı	μ_{eff} B.M Teorik(Deneysel)	Elementel Analiz% Hesaplanan(Bulunan)				UV (nm)
		C	H	N	S	
L ² H	—	51.35 (51.85)	3.23 (3.13)	11.23 (11.33)	8.57 (8.57)	330, 460, 550
[Ni (L ²) ₂]	2.82 (2.55)	47.69 (47.83)	2.73 (2.55)	10.43 (10.87)	7.95 (7.55)	390, 410, 550
[Cu (L ²) ₂].3H ₂ O	1.73 (1.81)	44.44 (44.64)	3.00 (3.24)	9.72 (9.81)	7.40 (7.55)	250, 335, 550
[Co (L ²) ₂]	3.87 (4.74)	47.67 (46.88)	2.73 (2.74)	10.43 (10.61)	7.94 (7.99)	385, 400, 550

Tablo 3.10. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂] Komplekslerinin formülü, rengi, verimi ve erime noktası

Bileşikler	Formülü ve Molekül ağırlığı	Renk	Verim(%)	Erime noktası (°C)
L ² H Ligandı	C ₁₆ H ₁₂ BrN ₃ SO 374.25 gr/mol	Tuğla kırmızısı	42	130-133
[Ni (L ²) ₂]	NiC ₃₂ H ₂₂ N ₆ S ₂ O ₂ 805.2 gr/mol	Koyu kahverengi	64	>350
[Cu (L ²) ₂]. 3H ₂ O	CuC ₃₂ H ₂₈ N ₆ S ₂ O ₅ 864.05 gr/mol	Kirli sarı	68	>350
[Co (L ²) ₂]	CoC ₃₂ H ₂₂ N ₆ S ₂ O ₂ 805.43 gr/mol	Açık kahverengi	52	161-163

Tablo 3.11. L²H Ligandı ile [Ni (L²)₂], [Cu (L²)₂].3H₂O, [Co (L²)₂] Komplekslerinin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

Çözücüler	L ² H	[Ni (L ²) ₂]	[Cu (L ²) ₂].3H ₂ O	[Co (L ²) ₂]
Aseton	+++	++	+++	++
n-Hekzan	-	-	-	-
Karbontetraklorür	-	-	-	-
Benzen	+	++	++	+++
Kloroform	++	+	+++	+
Dietil eter	-	+	-	+
DMF	+	++	+++	++
1,4-Dioksan	+++	++	+	+++
Alkol	++	+	++	+

(+): az çözündü, (++) : daha fazla çözündü, (+++) : tam çözündü, (-) : çözünmedi.

Tablo 3.12. Komplekslerin TGA verileri

Bileşik	Kütle Kaybı Teorik (deneysel)	Sıcaklık Aralığı (°C)
[Ni (L ¹) ₂].2H ₂ O	5.03 (4.23)	25-130
[Cu (L ¹) ₂].2H ₂ O	4.96 (4.07)	25-125
[Co (L ¹) ₂].H ₂ O	2.58 (3.32)	25-110
[Cu (L ²) ₂].3H ₂ O	6.25 (5.81)	25-115

4. TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk basamağında daha önce sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiyazin-2-amin'in sentezi ile başlanmış ve daha sonra her iki ligandın sentezinde bu madde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. İkinci basamakta 4-[(E)-[(5-fenil-6H-1,3,5-tiyadiyazin-2-il)imino]metil} benzen-1,3-diol ligandı (L^1H) ile 4-bromo-2-[(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiyazin-2-il)imino]metil} fenol ligandı (L^2H) sentezlenmiştir. Üçüncü basamakta bu ligandlar ile Ni(II), Cu(II), Co(II) metallerinin asetatları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edilmiştir. Son basamakta sentezlenen ligandlar ve komplekslerin yapıları; elementel analiz, manyetik süsseptibilite, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, erime noktası, TGA ve elektronik absorpsiyon spektral verileri birlikte kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen Ni(II), Cu(II), Co(II) komplekslerinin yapılarının sırasıyla; $[Ni(L^1)_2].2H_2O$, $[Cu(L^1)_2].2H_2O$, $[Co(L^1)_2].H_2O$; $[Ni(L^2)_2]$, $[Cu(L^2)_2].3H_2O$, $[Co(L^2)_2]$ sonucuna varılmıştır. Koordinasyon küresi dışındaki kristal suların sayısı TGA ölçümlerindeki ağırlık kayıplarından bulunmuş sonuçlar elementel analiz sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

Sentezlenen ligandların ve komplekslerin çözünürlüğü araştırılmış ve genel olarak L^1H ligandı ve kompleksleri için DMF, aseton ve 1,4-dioksanın iyi çözücüler olduğu tespit edilmiştir (Tablo:3.6.), (Tablo:3.11.)

5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiyazin-2-amin IR spektrumu incelendiğinde N-H, Aromatik C-H, Alifatik C-H, C=N ve C-S-C gruplarının gerilme titreşim bantları sırasıyla 3250-3120, 3035-3010, 2970, 1630 ve 694 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle uyum içindedir [31]. Yine bu maddelerin 1H -NMR spektrumunda aromatik C-H protonları, çevrelerinin farklı olması nedeniyle 3 protona ve 2 protona karşı gelecek şekilde 7,5-7,9 ppm'de iki singlet halinde gözlenmiştir. Alifatik CH_2 protonları 4,1ppm'de singlet ve NH_2 protonları ise 3,5 ppm'de yayvan bir şekilde gözlenmiştir. Analiz sonuçları ve spektrumlar bu madde için önerilen yapının uygunluğunu desteklemektedir. Ayrıca ^{13}C -NMR spektrumunda çevrelerinin farklı olması nedeniyle 6 karbona ait pik gözlenmektedir. İnce tabaka kromatografisinde dioksan-aseton (1:5) karışımında tek madde olarak gözlenmiştir.

L^1H ligandının oluşması ile IR spektrumunda 3456-3160 cm^{-1} gözlenen geniş bant OH gerilme, 1630 cm^{-1} de gözlenen keskin bant azometin grubuna ait ($CH=N$) gerilme titreşimi ve 1220 cm^{-1} de gözlenen pik ile fenolik C-OH eğilme titreşimi göstermektedir.

L^1H IR spektrumunda 1630 cm^{-1} de gözlenen azometin grubunun kompleks oluşumuna katılmasıyla bu bandın daha düşük enerjiye doğru kaydığı tesbit edilmiştir. Ni(II) kompleksinde 1613 cm^{-1} 'e, Cu(II) kompleksinde 1606 cm^{-1} 'e ve Co(II) kompleksinde ise 1610 cm^{-1} 'e kaydığı tesbit edilmiştir. Ayrıca L^1H ligandında fenolik C-OH gerilme titreşimi 1220 cm^{-1} de gözlenen bant, kompleks oluşumu sırasında kaybolmuş, bu da kompleks oluşumu sırasında fenolik OH'ın protonunu vererek metal iyonu ile (O-M) koordinasyonu oluşturduğu görülmektedir. Yine ligantda 1220 cm^{-1} de gözlenen ve fenolik C-OH gerilme titreşimi için karakteristik olan bant, kompleks yapılarında yüksek enerjiye doğru kaymıştır. Bu da kompleks oluşumunun oksijen üzerinden gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Komplekslerin 3400 cm^{-1} civarındaki geniş bantlar hidrate su molekülleri için karakteristik olan O-H gerilme titreşimleridir.

L¹H ligandının ¹H-NMR spektrumunda O-H protonları 10,09 ppm'de gözlenmiştir. H-C=N protonu ise 8,74 ppm'deki pike atıf edilmiştir. 7,34-7,84 ppm'deki pikler aromatik protonlara, 4,19 ppm'deki pik ise tiyadiazin halkasındaki CH₂ protonlarına ait sinyallerdir (Şekil:3.4.).

Komplekslerin mağnetik süsseptibilite ölçümleri sonucunda [Ni (L¹)₂].2H₂O nun diamagnetik, [Cu (L¹)₂].2H₂O ve [Co (L¹)₂].H₂O nun ise paramagnetik oldukları tespit edilmiştir (Tablo:3.4.). Paramanyetik komplekslerin mağnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 2,15 B,M ve 1,76 B,M olarak ölçülmüştür. Mağnetik süsseptibilite ve elementel analiz sonuçları göz önüne alınarak L¹H ligandının Ni(II) ve Co(II) ile dsp² hibritleşmesi sonucu karedüzlem, Cu(II) ile ise sp³ ve dsp² hibritleşmesi sonucu tetrahedral ve karedüzlem yapı önerilmiştir.

L¹H ligandının mononükleer Ni(II), Cu(II), ve Co(II) komplekslerinde metal ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. TGA ölçümlerinde 600 °C ye kadar çıkılabilmiş ve 150 °C ye kadar olan kütle kayıplarından [Ni (L¹)₂].2H₂O kompleksi için 25-130 °C de teorik/deneysel kütle kaybı 5,03/4,23 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yapıda 2 mol kristal suyunun bulunduğunu desteklemektedir. [Cu (L¹)₂].2H₂O kompleksi için 25-125 °C de teorik/deneysel kütle kaybı 4,96/4,07 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yapıda 2 mol kristal suyunun bulunduğunu desteklemektedir. [Co (L¹)₂].H₂O kompleksi için 25-110 °C de teorik/deneysel kütle kaybı 2,58/3,32 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yapıda 1 mol kristal suyunun bulunduğunu desteklemektedir.

L²H 5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-amin bileşiğinin 5-brom-2-hidroksi benzaldehit ile kondenzasyonundan elde edilmiştir. Bu ligandın IR spektrumunda 3340-3160 cm⁻¹ de gözlenen geniş band OH gerilme titreşimi, 1630 cm⁻¹ de gözlenen keskin pik azo metin grubuna ait (CH=N) gerilme titreşimini ve 1210 cm⁻¹ de gözlenen pik ile fenolik C-OH eğilme titreşimine atıf edilmiştir. Bu bantların varlığı schiff bazının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo:3.7.).

L²H ligandının ¹H-NMR spektrumunda O-H protonları 9,56 ppm de gözlenirken H-C=N protonu ve aromatik CH protonları 7,42 ve 7,90 ppm de gözlenmiştir. Br elektron çekici grup olduğundan halkanın elektron yoğunluğunu azaltarak H-C=N protonunu daha düşük ppm'e kaydırmıştır. 4,27 ppm de ise tiyadiazin halkasındaki protonlara ait sinyaller gözlenmiştir.

L²H ligandının da Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleri elde edilmiştir. Bu komplekslerin IR spektrum değerleri (Tablo:3.8.) de, elementel analiz ve magnetik süsseptibilite ve UV değerleri (Tablo:3.9.) da verilmiştir.

L²H ligandının IR spektrumunda 1630 cm⁻¹ de gözlenen C=N grubuna ait pikin komplekslerde daha zayıf alana kayması metalin azometin grubundaki (N=CH) azot atomu üzerinde şelat oluşturduğunu göstermektedir. Yani azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri metal atomuna verilerek koordine kovalent bağ meydana gelmiştir. Aynı zamanda ligand ta 1210 cm⁻¹ de gözlenen C-OH 'a ait gerilme titreşiminin Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerine sırasıyla; 1219, 1225, 1220 cm⁻¹ de gözlenmesi fenolik OH grubunun protonunu vererek metal iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir. Cu(II) komplekslerinde OH grubuna ait gerilme titreşimlerinin kaybolmaması Cu(II) kompleksinde kristal suyunun varlığına işaret eder. Ancak Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin yapısında

kristal suyunun bulunmaması nedeniyle 3000-3400 cm^{-1} bölgesinde OH grubuna ait titreşim bandı gözlenmemektedir.

Bu ligandın komplekslerinin magnetik süsseptibilite değerleri hesaplanmış ve komplekslerin geometrileri tesbit edilmeye çalışılmıştır. (Tablo:3.9.) daki mağnetik süsseptibilite değerleri Ni(II) kompleksi için 2,55 BM, Cu(II) kompleksi için 1,81 BM ve Co(II) kompleksi için 4,74 BM olarak ölçölmüştür. Bu değerler sırasıyla Ni(II) için 2 elektrona, Cu(II) kompleksi için 1 elektrona ve Co(II) kompleksi için 3 elektrona eşdeğer paramanyetik oldukları anlaşılmaktadır. Elementel analiz sonuçlarında göz önünde bulundurularak her üç kompleksinde sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral geometriye sahip olduklarını göstermektedir.

L^2H ligandının Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin mononökleer olduğu ve metal ligand oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için 25-115 $^\circ\text{C}$ de teorik/deneysel kütle kaybı 6,25/5,81 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar yapıda 3 mol kristal suyunun bulunduğunu desteklemektedir.

Aletin yüksek sıcaklıklara çıkmaması nedeniyle (800 $^\circ\text{C}$) atık miktarı hesaplanamamıştır.

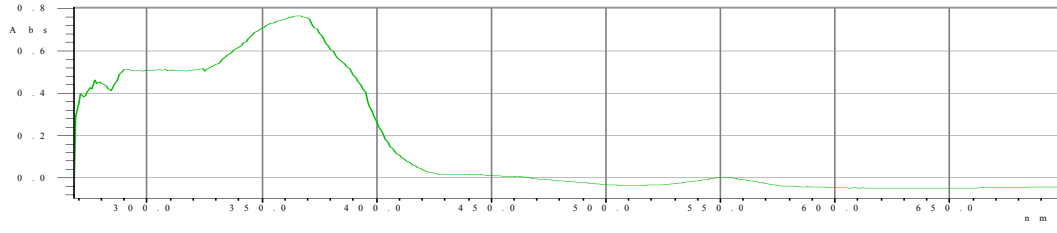
Sonuç olarak bu çalışmada iki yeni ligand sentezlenmiştir. Bu ligandlardan elde edilen altı kompleksin manyetik süsseptibilite yapılmış, hesaplanan manyetik momentler deneysel ile karşılaştırılmış ve elementel analiz sonuçları da göz önünde bulundurularak yapıları tayin edilmiştir. Yapı tayininde spektroskopik ölçüm sonuçları ve TGA da önerilen yapıları desteklenmektedir.

5. KAYNAKLAR

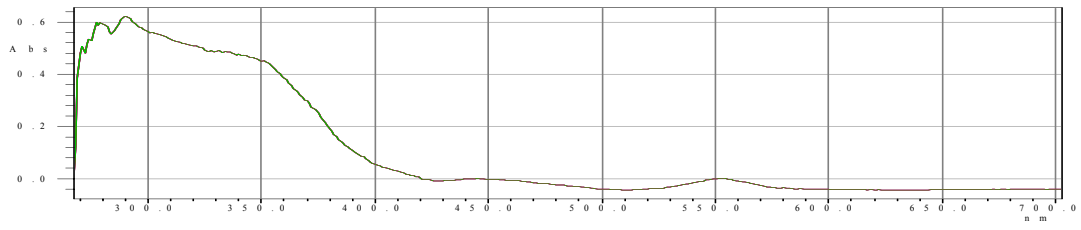
1. Black, D.S.C. and Hartson, A.J., 1973, Ligand Design and Synthesis, Coord. Chem. Rev., 9, 3-4.
2. Basalo, F. And Matoush W.R., Amer J., 1953, Chemistry soc. 75, 5663-5666.
3. Havyalı, Z.,1992, Ankara Üniversitesi 6-12.
4. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
5. Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1999, Koordinasyon Bileşikleri, Anorganik Kimya, 263-286.
6. Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No:185, 263-266.
7. Tüzün, C., 1996, Organik Kimya, Ankara, 545-547.
8. Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
9. Pauling, L., 1960, The Nature of The Chemical Bond, Cornel University Press, Ithaco, N. Y., 145.
10. Boztepe, H., 1999, Anorganik Kimya Prensip ve Uygulamaları, Çukurova Ün. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Adana.
11. Griffith, J. S. and Orgel, L. E., 1960, An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Mathuen, London.
12. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., Chemistry of The Elements, Pergamon Pres, Elmford, N.Y., 1077p.
13. Klonberg, F., Muetterties, E.L. and L.J., 1968, Inorganic Chemistry, 7, 2273.
14. Miessler, G. L. and Terr, D. A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.
15. Helmut, S., 1976 Metal Ions in Biological Systems, Marcel dekker Inc., New York, 5, 2-50 p.
16. Bush, D.H.,1967, Helv. Chem. Acta, 171.
17. Patai, S., 1970, Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, New York, 238-247 p.
18. Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, J. Am. Chem. Soc., 102(19), 6075-6082.
19. Murthy, A.S.N. and Reddy, A.R., 1981, Proc. Indian Acad. Chem. Sci., 90, 519.
20. Burger, K., 1973, Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon Pres, New York.
21. Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., ve Kunt, G., 1997, XI. Kimya Kongresi, 494 p.
22. Yazıcı, A. ve Karabağ, E.T., 1988,Aminoasitlerden Türeyen Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Araştırılması.İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bitirme Projesi.
23. Yu, Q., Ji, H., Zhu Li, G., Zhang Xiu, Q., Bian He, D., Lian, H., 2006, Jornal of Molecular Structure 794, 71-76.
24. Jian, L., Tingting, L., Sulan, C., Xin, W., Lei, L., Yongmei, W., 2006, Journal of İnorganic Biochemistry (inpress).
25. Xiaobai, W., Jun, D., Jogadose, J. V., 2006, İnorganica chimica acta 359, 3481-3490.
26. Pandega, S. N. , Srinam, D. , Nath, G. Declercg, E. , 1999 Europa Journal of Pharmaceutial Scinences, 9, 25-31.

27. Khandar, A. E., Shaabai, B., Belaj, F., Bakhtirari, A., 2006, *Polhedron* 25, 1893-1990.
28. Mohamed, G. G., Sharaby, C. M., 2006, *Spectrochimica Acta Part A* xxx, xxx-xxx.
29. Wu, Z.S., Gui, Z.Q. and Yen, Z.H., 1990, Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-Alanine Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20(3), 335-344.
30. Yılmaz, E., 2000, Bazı Birinci Sıra Geçiş Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
31. Yazıcı A., Akgün F., 2006 Synthesis and characterization of two new schiff base ligands and their complexes with cobalt (II), nickel (II) and copper (II), *Transition metal chemistry* 31, 152-156

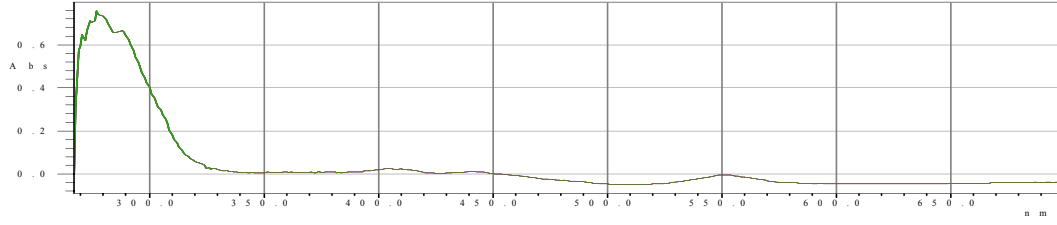
6. EKLER



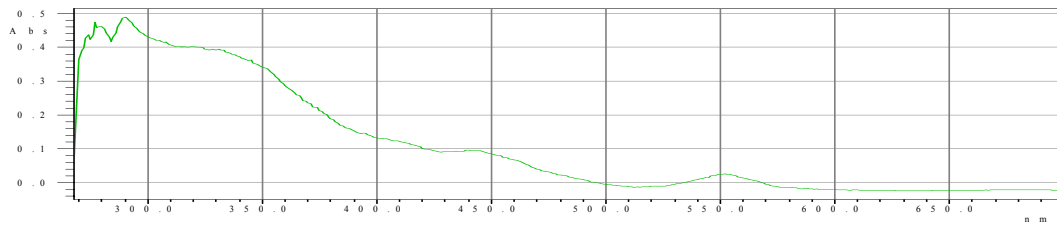
4-[(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}benzen-1,3-diol Ligandının UV Spektrumu



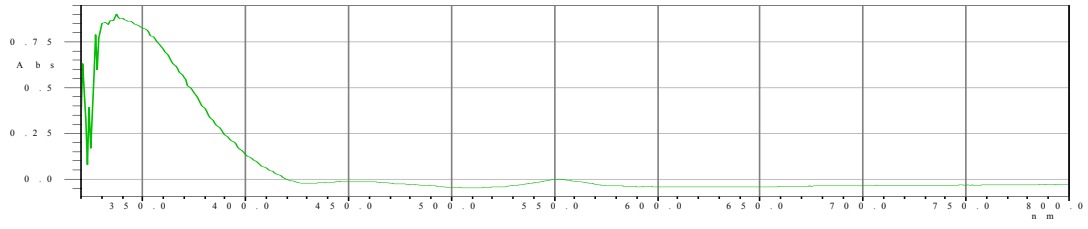
[Ni (L¹)₂].2H₂O Kompleksinin UV spektrumu



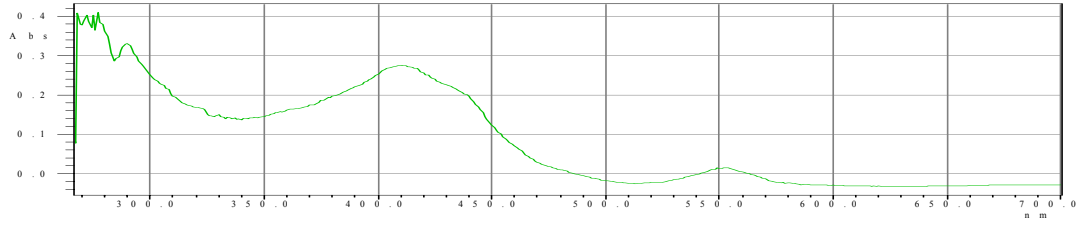
[Cu (L¹)₂].2H₂O Kompleksinin UV spektrumu



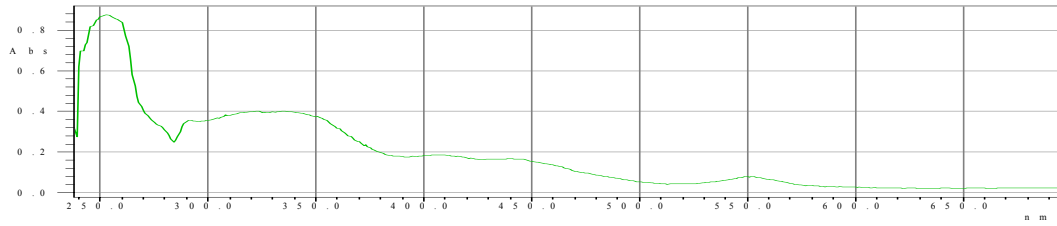
[Co (L¹)₂].H₂O Kompleksinin UV spektrumu



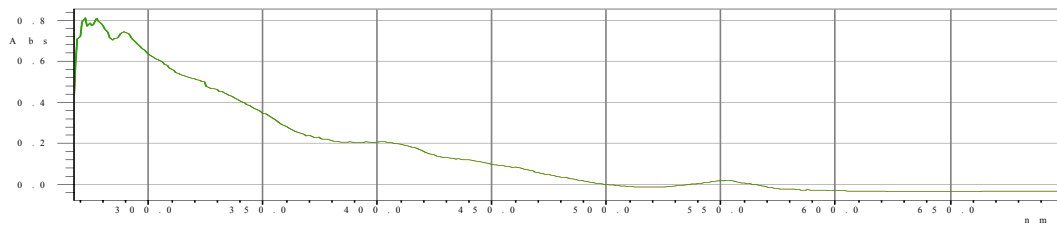
4-brom-2-{(E)-[(5-fenil-6H-1,3,4-tiyadiazin-2-il)imino]metil}fenol Ligandının UV Spektrumu



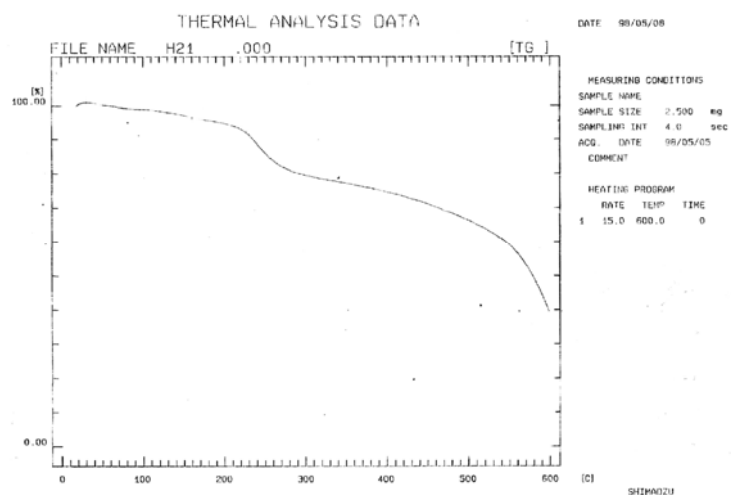
[Ni (L^2)₂] Kompleksinin UV spektrumu



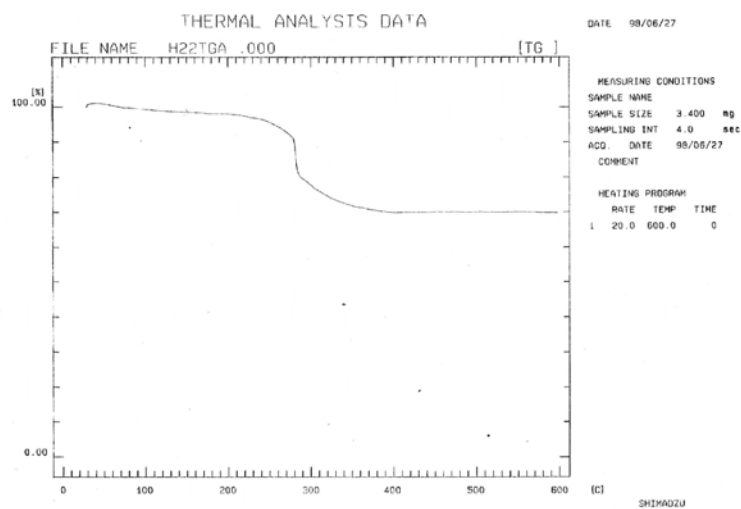
[Cu (L^2)₂].3H₂O Kompleksinin UV spektrumu



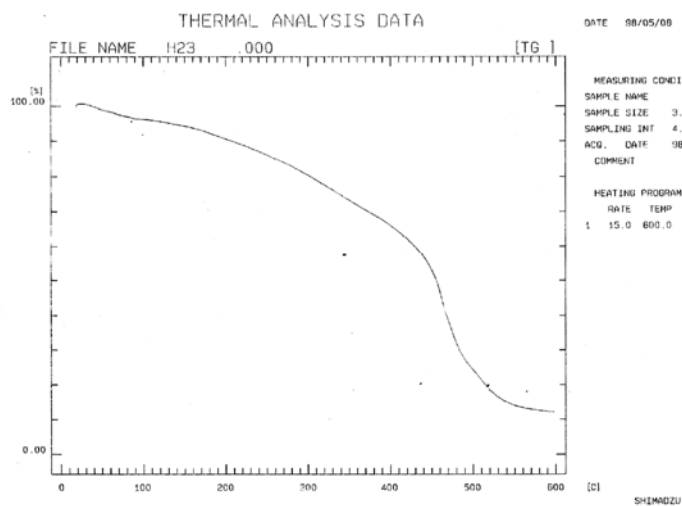
[Co (L^2)₂] Kompleksinin UV spektrumu



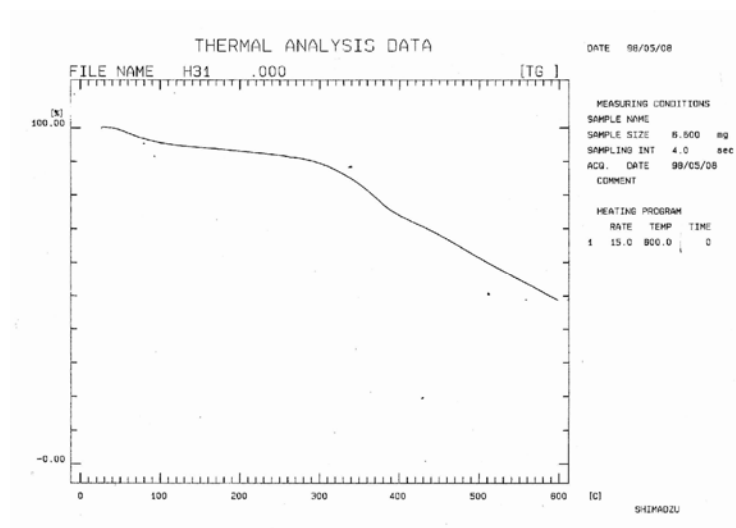
[Ni (L¹)₂].2H₂O Kompleksinin TGA spektrumu



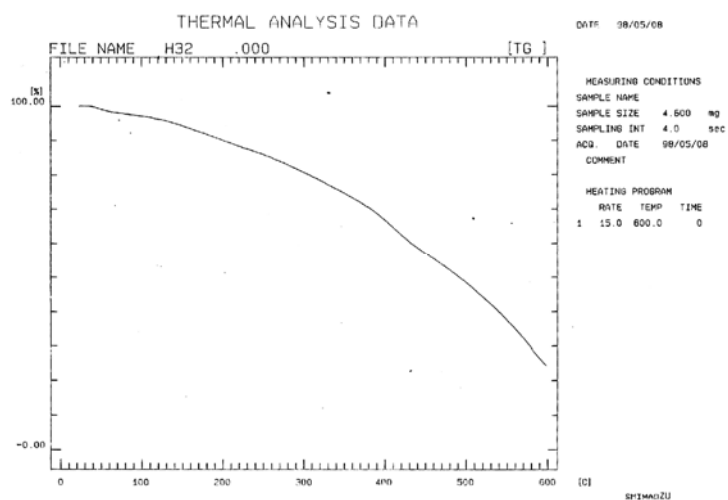
[Cu (L¹)₂].2H₂O Kompleksinin TGA spektrumu



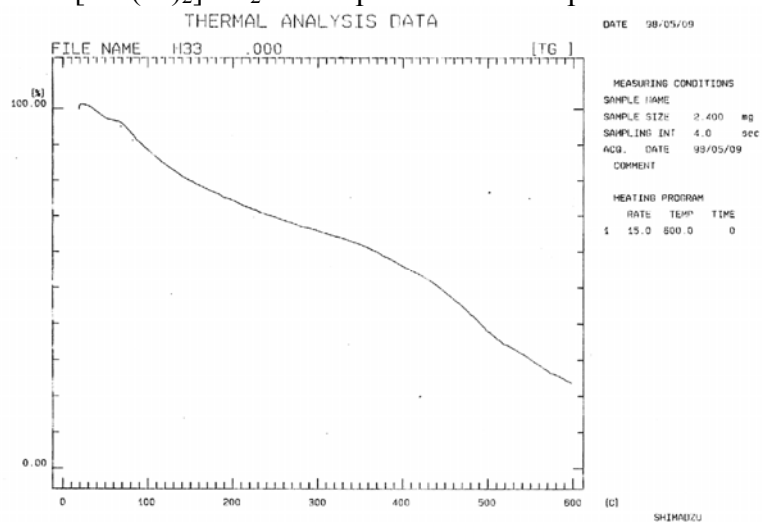
[Co (L¹)₂].H₂O Kompleksinin TGA spektrumu



$[\text{Ni}(\text{L}^2)_2]$ Kompleksinin TGA spektrumu



$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin TGA spektrumu



$[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$ Kompleksinin TGA spektrumu