

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) METALLERİNİN N₂O₂ TİPİ
SCHIFF BAZLARI İLE OLUŞTURDUKLARI
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Emine Gülhan BAKIRDERE

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Mehmet KAYA

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) METALLERİNİN N₂O₂ TİPİ
SCHIFF BAZLARI İLE OLUŞTURDUKLARI
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Emine Gülhan BAKIRDERE

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı

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

Danışman:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

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

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	V
TABLoların LİSTESİ	VIII
SİMGELERİN LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
TEŞEKKÜR	XIII
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1. Schiff Bazları	2
2.2. Schiff Baz Sentezleri	3
2.2.1. Aldehit ve Ketonların Aminlerle Kondenzasyonu.....	3
2.2.1.1. Primer Aminlerle	3
2.2.1.2. Amonyakla.....	6
2.2.1.3. Sekonder Aminlerle	7
2.2.2. Aldehit ve Ketonların Amino Gruplarıyla Kondenzasyonu	7
2.2.2.1. Oksijen Bağlı Amino Grupları.....	7
2.2.2.2. Azot Bağlı Amino Grubu.....	8
2.2.2.2.1. Hidrazinle Reaksiyonlar	8
2.2.2.2.2. Süstitüe Hidrazinlerle Reaksiyonlar	10
2.2.2.2.3. Osazonlar ve Benzer Bileşikler.....	11
2.2.2.3. Diğer Amino Grupları.....	12
2.3. Schiff Bazlarının Bazlık Özellikleri.....	13

2.3.1. Bazik Kuvvetler	13
2.4. Schiff Bazlarının Hidrojen Bağı Özellikleri	15
2.5. Schiff Bazlarının Metallerle Verdiği Kompleksler	15
2.5.1. Salisilaldimin ve İlgili Bileşiklerin Kompleksleri	16
2.5.2. Hidroksiasetofenon Kompleksleri	17
2.5.3. 2- Aminobenzilidenimin ve Bağlı Kompleksler	18
2.6. Schiff Bazların Biyolojik Önemi	19
2.7. Bazı Geçiş Metallerinin Özellikleri	20
2.8. Fiziksel Karakterizasyonda Kullanılan Teknikler	21
2.8.1. Manyetik Moment.....	21
2.8.2. Termal Analiz	22
2.8.3. UV-VIS Spektrofotometri.....	22
2.8.4. Infrared Spektrofotometri	23
2.8.5. İletkenlik Ölçümleri.....	23
2.8.6. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR).....	24
2.9. Son Yıllarda Schiff Bazlarla Yapılan Çalışmalar	24
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1.Kullanılan Kimyasallar	31
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aparatlar	32
3.3. Deneysel Bölüm.....	32
3.3.1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L^1H).....	32
3.3.1.1. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi	33
3.3.1.2. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol) Nikel(II)'in Sentezi.....	33
3.3.1.3. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol) Bakır(II) Kompleksinin Sentezi	34

3. 3. 1. 4. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol) Çinko(II) Kompleksi 'nin Sentezi	35
3. 3. 2. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) ligandının Sentezi.....	35
3. 3. 2. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi	36
3. 3. 2. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi	36
3. 3. 2. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol) Bakır (II) Kompleksinin Sentezi	37
3. 3. 2. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol) Çinko (II) Kompleksinin Sentezi	38
3. 3. 3. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandının Sentezi.....	38
3. 3. 3. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi	39
3. 3. 3. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi	39
3. 3. 3. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol) Bakır (II) Kompleksinin Sentezi	40
3. 3. 3. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol) Çinko (II) Kompleksinin Sentezi	41
3. 3. 4. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L^4H) ligandının Sentezi	41
3. 3. 4. 1. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	42
3. 3. 4. 2. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi.....	42
3. 3. 4. 3. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen) Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	43

3. 3. 4. 4. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen) Çinko (II) Kompleksinin Sentezi.....	44
3. 3. 5. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L ⁵ H) ligandının Sentezi.....	44
3. 3. 5. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol) Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	45
3. 3. 5. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol) Nikel (II) Kompleksinin Sentezi.....	45
3. 3. 5. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol) Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	46
3. 3. 5. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol) Çinko (II) Kompleksinin Sentezi.....	47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
4. 1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L ¹ H) Ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	48
4. 2. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L ² H) ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu	57
4. 3. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L ₃ H) ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	66
4. 4. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L ⁴ H) ligandı ve ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu	74
4. 5. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L ₅ H) ligandı ve Bu Liganttan Elde Edilen Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu	81
SONUÇLAR.....	90
KAYNAKLAR	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L^1H).....	32
Şekil 2. L^1H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	33
Şekil 3. L^1H Ligandının Ni (II) Kompleksi	34
Şekil 4. L^1H Ligandının Cu (II) Kompleksi.....	34
Şekil 5. L^1H Ligandının Zn (II) Kompleksi.....	35
Şekil 6. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) ligandı.....	36
Şekil 7. L^2H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	36
Şekil 8. L^2H Ligandının Ni (II) Kompleksi.	37
Şekil 9. L^2H Ligandının Cu (II) Kompleksi.....	37
Şekil 10. L^2H Ligandının Zn (II) Kompleksi.....	38
Şekil 11. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandı.....	39
Şekil 12. L^3H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	39
Şekil 13. L^3H Ligandının Ni (II) Kompleksi.	40
Şekil 14. L^3H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	40
Şekil 15. L^3H Ligandının Zn (II) Kompleksi.....	41
Şekil 16. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L^4H).....	42
Şekil 17. L^4H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	42
Şekil 18. L^4H Ligandının Ni (II) Kompleksi	43
Şekil 19. L^4H Ligandının Cu (II) Kompleksi.....	43
Şekil 20. L^4H Ligandının Zn (II) Kompleksi.....	44
Şekil 21. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L^5H) ligandı.	45
Şekil 22. L^5H Ligandının Co (II) Kompleksi.....	45
Şekil 23. L^5H Ligandının Ni (II) Kompleksi	46
Şekil 24. L^5H Ligandının Cu (II) Kompleksi.....	46

Şekil 25. L^5H Ligandının Zn (II) Kompleksi.....	47
Şekil 26. L^1H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, M=Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II).....	48
Şekil 27. L^1H ligandının IR spektrumu.....	48
Şekil 28. L^1H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	49
Şekil 29. L^1H ligandının 1H -NMR spektrumu.	50
Şekil 30. Zn (L^1) ₂ kompleksinin 1H -NMR spektrumu.	51
Şekil 31. L^1H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.	52
Şekil 32. L^1H (Kırmızı), Co(L^1) ₂ (Mavi), Ni(L^1) ₂ (Eflatun), Cu(L^1) ₂ (Pembe) ve Zn(L^1) ₂ (Siyah) örneklerinin UV spektrumları	53
Şekil 33. L^1H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.....	56
Şekil 34. L^2H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, M=Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II).....	57
Şekil 35. L^2H ligandının IR spektrumu.....	57
Şekil 36. L^2H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	58
Şekil 37. Ni(L^2) ₂ kompleksinin kurutulmadan alınan IR spektrumu.	59
Şekil 38. Ni(L^2) ₂ kompleksinin 100 °C de kurutulduktan sonra alınan IR spektrumu	60
Şekil 39. L^2H ligandının 1H -NMR spektrumu.	60
Şekil 40. L^2H (Mor), Co(L^2) ₂ (Mavi), Ni(L^2) ₂ (Yeşil), Cu(L^2) ₂ (Siyah) ve Zn(L^2) ₂ (Kahverengi) örneklerinin UV spektrumları.....	62
Şekil 41. L^2H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.....	65
Şekil 42. L^3H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, M=Co (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II).....	66
Şekil 43. L^3H ligandının IR spektrumu.....	66
Şekil 44. L^3H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	67
Şekil 45. L^3H ligandının 1H -NMR spektrumu	68
Şekil 46. L^3H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	69

Şekil 47. L^3H (Mavi), $Co(L^3)_2$ (Siyah), $Ni(L^3)_2$ (Yeşil), $Cu(L^3)_2$ (Kırmızı) ve $Zn(L^3)_2$ (Mor) örneklerinin UV spektrumları	70
Şekil 48. L^3H ligandı ve komplekslerinin TGA termogramları	73
Şekil 49. L^4H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co$ (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II).....	74
Şekil 50. L^4H ligandının IR spektrumu.....	74
Şekil 51. L^4H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	75
Şekil 52. L^4H ligandının 1H -NMR spektrumu	76
Şekil 53. L^4H ligandının ^{13}C -NMR spekturumu.	77
Şekil 54. L^4H (Eflatun), $Co(L^4)_2$ (Siyah), $Ni(L^4)_2$ (Yeşil), $Cu(L^4)_2$ (Mavi) ve $Zn(L^4)_2$ (Kırmızı) örneklerinin UV spektrumları.....	78
Şekil 55. L^4H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.....	81
Şekil 56. L^5H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co$ (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II).....	82
Şekil 57. L^5H ligandının IR spektrumu.....	82
Şekil 58. L^5H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.....	83
Şekil 59. L^5H ligandının 1H -NMR spektrumu	84
Şekil 60. L^5H ligandının ^{13}C -NMR spekturumu	85
Şekil 61. L^5H (Mor), $Co(L^5)_2$ (Mavi), $Ni(L^5)_2$ (Yeşil), $Cu(L^5)_2$ (Siyah) ve $Zn(L^5)_2$ (Kahverengi) örneklerinin UV spektrumları.....	86
Şekil 62. L^5H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.....	89

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri	14
Tablo 2. (L ¹ H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	49
Tablo 3. (L ¹ H) ligandı ve Zn (L ₁) ₂ kompleksinin ¹ H-NMR spektrum verileri	51
Tablo 4. L ¹ H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları	54
Tablo 5. L ¹ H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.	54
Tablo 6. (L ² H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	58
Tablo 7. (L ² H) ligandının ¹ H-NMR spektrum verileri.....	61
Tablo 8. L ² H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları	63
Tablo 9. L ² H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri	63
Tablo 10. (L ³ H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	67
Tablo 11. (L ³ H) ligandının ¹ H-NMR spektrum verileri.....	69
Tablo 12. L ³ H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları	71
Tablo 13. L ³ H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.	72
Tablo 14. (L ⁴ H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	75
Tablo 15. (L ⁴ H) ligandının ¹ H-NMR spektrum verileri.....	77
Tablo 16. L ⁴ H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları	79
Tablo 17. L ⁴ H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri	80
Tablo 18. (L ₅ H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.....	83
Tablo 19. (L ⁵ H) ligandının ¹ H-NMR spektrum verileri.....	85
Tablo 20. L ⁵ H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları	87
Tablo 21. L ⁵ H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri	88

SİMGELER LİSTESİ

R	: Alkil
ν	: Frekans
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrad
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin
cal	: Kalori
λ	: Dalga boyu
mL	: Mililitre
β	: Beta
BM	: Manyetik Moment
mmol	: Milimol
pH	: Asitlik
ppm	: Milyonda bir
nm	: Nanometre
D	: Dötero
o	: Orto
p	: Para
σ	: Sigma
m	: Meta
π	: Pi
δ	: Sigma
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi

KISALTMALAR LİSTESİ

AcO	: Asetat
Ar	: Aril
BM	: Bohr Magneton
But	: Bütil
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero Dimetil Sülfoksit
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
D ₂ O	: Döteryum Oksit
EtOH	: Etil alkol
EDTA	: Etilendiamin Tetra Asetikasit
EtO	: Etoksi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
IR	: İnfrared Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
L	: Ligand
M	: Metal
MeO	: Metoksi
MA	: Molekül Ağırlığı
RF	: Radyo Frekansı
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
UV-Vis	: Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi

ÖZET

Doktora Tezi

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) METALLERİNİN N₂O₂ TİPİ SCHIFF BAZLARI İLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Emine Gülhan BAKIRDERE

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 97

Bu çalışmada, aromatik aldehytler olarak bilinen 3-metoksi-5-nitro salisilaldehit, 3-metoksi-5-bromosalisilaldehit, 3-bromo-5-klorosalisilaldehit, 2-hidroksinaftaldehit ve 3,5-di-klorosalisilaldehit'in parafenilendiamin ile reaksiyonundan beş yeni schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Bu ligantlar 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L¹H), 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L²H), 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L³H), 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L⁴H) ve 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L⁵H) dır. Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² iyonlarının asetat tuzları ile etil alkolde reaksiyonundan 20 farklı kompleks sentezlenmiştir. Sentez boyunca reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ve FTIR kullanılarak kontrol edilmiştir. Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerin yapıları Elementel Analiz, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-VIS, Manyetik Süsseptibilite ve Termogravimetrik Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Metal/Ligand oranının tüm komplekslerde 1:2 olduğu ve tüm Schiff bazlarının imin yapısındaki azot ve karbonil grubundaki oksijen atomlarını kullanarak 2 dişli ligand olarak reaksiyon verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, geçiş metalleri, N₂O₂ tipi kompleksler.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPLEXES PRODUCED FROM N₂O₂ TYPE SCHIFF BASES WITH Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn(II) METALS

Emine Gülhan BAKIRDERE

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

2008, Page: 97

In this study, five new Schiff bases were synthesized by the reactions of 3-methoxy-5-nitrosalicylaldehyde, 3-methoxy-5-bromosalicylaldehyde, 3-bromo-5-chlorosalicylaldehyde and 3, 5-dichlorosalicylaldehyde known as aromatic aldehydes with paraphenylendiamine. These ligands are 2-((E)-(4-Aminofenilimino)methyl)-6-Methoxy-4-nitrofenol (L¹H), 2-((E)-(4-Aminofenilimino)methyl)-4-Bromo-6-Methoxyfenol (L²H), 2-((E)-(4-Aminofenilimino)methyl)-6-Bromo-4-Chlorofenol (L³H), 1-((E)-(4-Aminofenilimino)methyl)naftalen (L⁴H) ve 2-((E)-(4-Aminofenilimino)methyl)-4,6-dichlorofenol (L⁵H). 20 different complexes were synthesized using acetate forms of Co⁺², Ni⁺², Cu⁺² and Zn⁺² and these ligands mentioned above. Throughout the synthesis, reactions were checked out by Thin Layer Chromatography and FTIR. The structures of ligands and complexes obtained were identified using Elemental Analysis, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-VIS, Magnetic Susceptibility and Thermogravimetric Analysis as techniques. It was investigated that the ratios of Metal/Ligand in all complexes were 1:2 and all of the Schiff bases reacted as bidentate ligands using their imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms.

Keywords: Schiff bases, transition metal, N₂O₂ type complexes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında yardım, hoşgörü ve desteklerini benden esirgemeyen, tezim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Mehmet KAYA' ya en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca deneylerimin başladığı ilk günden itibaren bilgi, destek ve deneyimlerini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Erdal CANPOLAT'a teşekkürü bir borç biliyorum.

Tezimin deneysel kısımlarında laboratuvar imkanlarını kullanmamda yardımlarını benden esirgemeyen ODTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. O. Yavuz ATAMAN' a saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneylerim esnasında karşılaştığım zorlukları aşmamda görüş ve önerilerinden yararlandığım ODTÜ Kimya Bölümünden saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Cihangir TANYELİ, Prof. Dr. Özdemir DOĞAN, Prof. Dr. Engin Umut AKKAYA ve Prof. Dr. Metin BALCI' ya şükranlarımı sunuyorum. Elementel analiz deneylerindeki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Fırat AYDIN' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Özellikle tezimin yazım aşamasında büyük desteklerini gördüğüm sevgili arkadaşlarım Tuğba Nur ALP, Üftade MUŞKARA, Şefika EROĞLU, Betül ARI, Selin BORA, Ahmet YILDIRAN, Özlem GÖÇMEN, Sibel AKSU, Pelin ÖZCAN, Metin AK ve Serdar ATILGAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarımın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen sevgili eşim Sezgin BAKIRDERE'ye teşekkürü bir borç biliyorum.

Bu tez, FÜBAP 1276 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Kurulu'su'na desteklerinden ötürü teşekkürü bir borç biliyorum.

1. GİRİŞ

Anorganik kimya, periyotlar çizelgesindeki yüzü aşkın elementin özellik ve davranışlarını inceleyen bir bilim dalıdır. Elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik nedeniyle, kapsamı çok geniş alana yayılmış bulunan anorganik kimyanın sınırlarını belirlemek çok güçtür. Bu güçlük, bilim ve teknolojiadaki hızlı gelişmenin anorganik kimyaya getirdiği değişiklik ve yeniliklerden de kaynaklanmaktadır [1]. Özellikle Birinci Dünya Savaşı esnasında organik maddelere duyulan ihtiyaç, araştırmaların bu alana yönelmesine neden olmuştur [2]. Anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı koordinasyon kimyasıdır. Bunun nedeni; yeni teorilerin ortaya çıkması ve koordinasyon bileşiklerinin geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır [1, 2]. Koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, tıpta, ilaç sanayisinde, polimer teknolojisinde, boya sanayinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana olan ilgiyi artırmıştır [3, 4].

Schiff bazları da koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların pirimer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur ve oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır [3]. Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur [3]. Özellikle son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgisi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır [3].

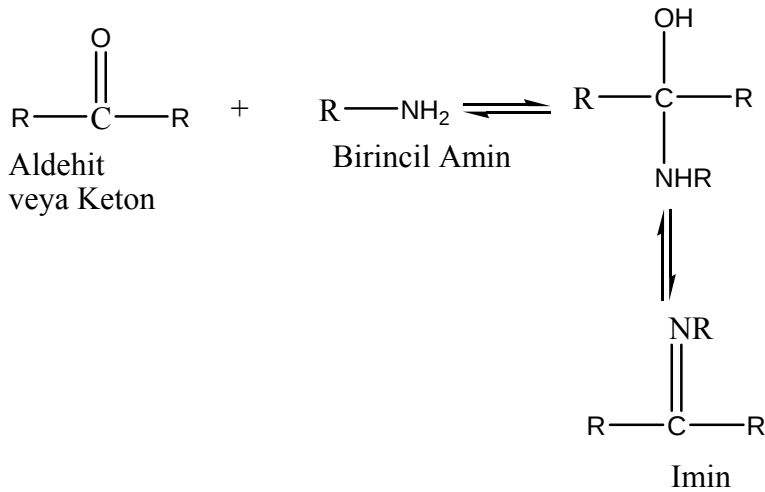
Bu çalışmada, aromatik aldehit (3-metoksi-5-nitro salisilaldehit, 3-metoksi-5-bromsalisilaldehit, 3-bromo-5-klorsalisilaldehit, 2-hidroksinaftaldehit, 3,5-di-klorsalisilaldehit) ile 1,4-fenilendiamin bileşiğinin reaksiyonundan beş yeni schiff bazı ligandı ve bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları ile de 20 tane kompleksi sentezlendi. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapıları Elementel Analiz, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS, Manyetik süsseptibilite ve Termogravimetrik Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları adını Hugo SCHIFF ' ten alan azot-karbon çift bağ içeren fonksiyonel bir gruptur. Bu azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grup bağlıdır. Genel olarak Schiff bazları $R_1R_2C=N-R_3$ formülüyle gösterilir. R_3 'ün aril ya da alkil grubu olması Schiff bazını daha kararlı bir imin yapar. Elde edilen imin yapılarının termodinamik, elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri yapısal olarak birbirinden farklılıklar içerir [5]. Nitekim alifatik aldehytlerin Schiff bazları nispeten daha kararsızdır ve kolayca polimerleşirler ve etkili konjuge sistemine sahip olan aromatiklerin aldehytleri daha kararlıdır [6-7]. Schiff bazları sentezi için değişik yöntemler kullanılmaktadır. Schiff bazı bir karbonil bileşiği'ne (Aminotiyoller, o-amino fenoller, amino asitler, amino alkoller, v.b) aromatik bir amin grubunun (asetil aseton, salisilaldehit v.b) katılmasıyla sentezlenebilir [5].

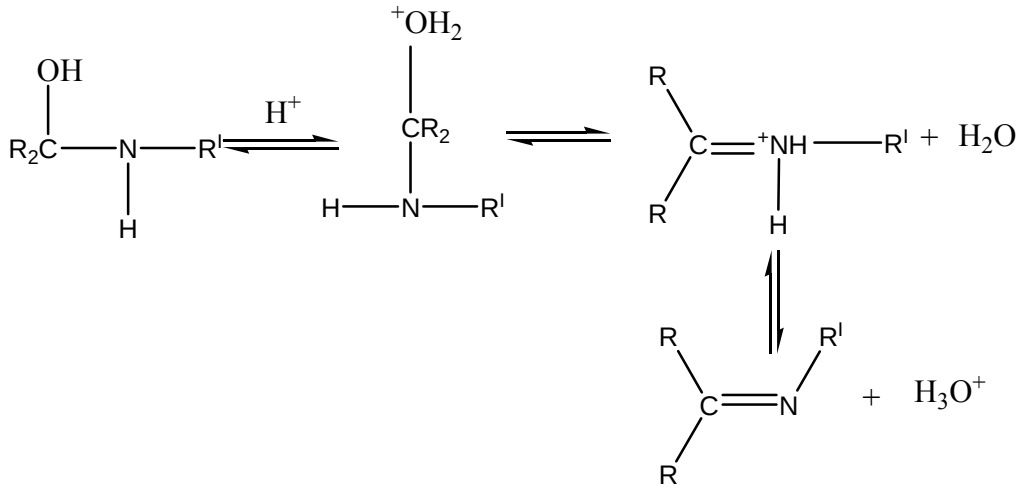
Aldehit veya ketonlardan Schiff bazı oluşumu tersinir bir tepkimedir ve genellikle asit-baz katalizörlüğünde veya ısıtma eşliğinde gerçekleşir [8].



Oluşum genellikle ürünün ayrılmasıyla, suyun uzaklaşmasıyla ya da her ikisiyle de olabilir. Birçok Schiff bazı seyreltik asit veya bazlar ile aldehytlere, ketonlara ve iminlere geri hidroliz edilebilir. Schiff bazının oluşum mekanizması karbonil grubuna nükleofilik eklenmesi şeklinde bir değişimdir. Bu durumda nükleofil amindir. Mekanizmanın ilk bölümünde amin, aldehit veya ketonla tepkimeye girerek kararsız bir bileşik oluşturur ve bu bileşiğe karbinolamin adı verilir. Karbinolamin, asit veya baz katalizörlüğünde bir yol takip ederek suyu kaybeder. Karbinolamin bir tür alkol olduğundan, asit katalizörlüğünde bir dehidrasyona uğrar [8].

Tipik olarak karbinolaminin su kaybına uğradığı reaksiyon basamağı Schiff baz oluşumunda hız belirleyici basamaktır ve bu yüzden tepkime asit tarafından katalizlenir. Aminler bazik bileşikler olduğundan asit derişimi çok yüksek olamaz. Eğer amin protonlanır ve ve nükleofilik yapı bozulursa, tepkime sola doğru kayar ve karbinolamin oluşumu gözlenmez. Bu yüzden birçok Schiff baz sentezi zayıf asidik pH değerlerinde en iyi gerçekleşir.

Karbinolaminlerin dehidrasyonu aynı zamanda baz tarafından da katalizlenir. Bu tepkime alkil halojenürlerin E₂ elemesine benzer fakat güçlü bir tepkime değildir. Bu dehidrasyon anyonik ortam sayesinde iki basamakta gerçekleşir [8].



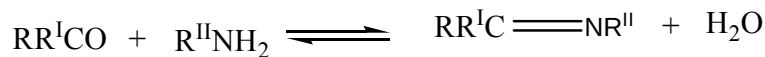
Schiff bazı oluşumu gerçekten ardışık iki tür, katılma ve ayrılma, tepkimeleri sonucu gerçekleşir [8, 9].

2.2. Schiff Baz Sentezleri

2.2.1. Aldehit ve Ketonların Aminlerle Kondenzasyonu

2.2.1.1. Primer Aminlerle

Primer aminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu ilk olarak Schiff [10] tarafından açıklanmıştır ve kondenzasyon ürünleri çoğu kez Schiff bazları olarak adlandırılmaktadır. Deney koşulları, aşağıda görülen dengenin yönünü belirleyen amin ve özellikle karbonil bileşiklerinin doğasına bağlıdır.



Genellikle, oluşan suyun distilasyon ya da azeotrop bir çözücü kullanımıyla uzaklaştırılması tavsiye edilir [11-12]. Bu diatril ya da arilalkil ketonları için gereklidir; fakat aldehitler ve dialkil ketonlar genellikle aminlerle, oluşan su uzaklaştırılmadan da reaksiyona sokulurlar. Aromatik aldehitler uygun koşullar altında ve uygun bir çözücünde düşük sıcaklıklarda reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda, aminin para pozisyonundaki elektron çekici substituentler reaksiyonun hızını düşürür, aldehitin üzerindeki ise reaksiyon hızını artırır [8, 13].

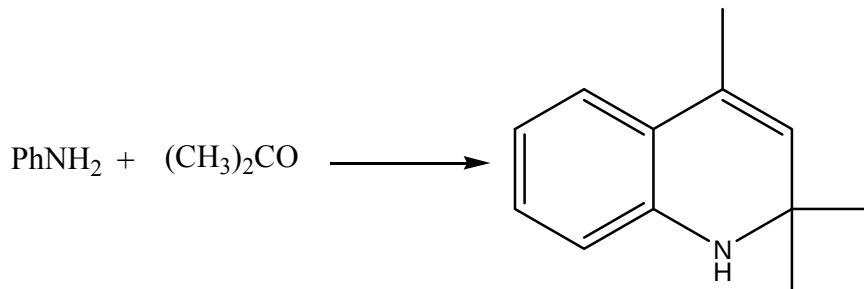
Ketonlarla, özellikle aromatik olanlarıyla, oluşan suyun uzaklaştırılmasına ek olarak; yüksek sıcaklıklar, uzun reaksiyon süreleri ve katalizör genelde gerekmektedir.

Reaksiyon asit katalizlidir. Bununla birlikte, asidik ortamda kolaylıkla aldolize olmayan aldehit ve ketonlar, güçlü asidik katalizörlerin (derişik protonik asitler [14], BF_3 [15], ZnCl_2 [12,14,16-18] ya da POCl_3 [19]) varlığında aminlerle reaksiyona girebilirler. Metil ketonlar için sadece zayıf asit kullanılması yeterlidir. Asit-katalizli aldolizasyona daha az duyarlı olan metilen ketonlar için katalizör olarak kuvvetli asit kullanılmalıdır. Ultraviole ışımalarının aldehitlerden azometin oluşumunu katalizlediği belirtilmektedir [17].

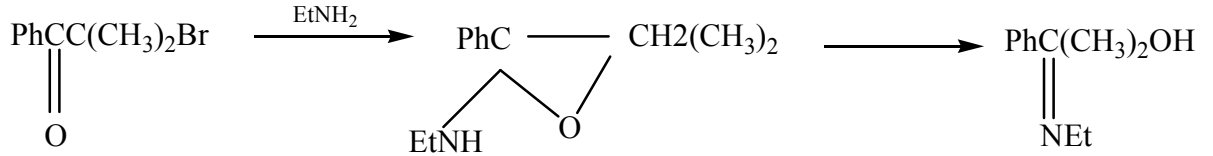
Aromatik aldehitler ve alifatik ya da aromatik ketonlar aminlerle oldukça kararlı azometin türlerini verirler. Bununla birlikte, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-$ grubu içeren primer aldehitlerden oluşan azometinler kolaylıkla aldol-tipi kondenzasyona uğrarlar. Sonuçta bu tip aldehitlerin aminlerle reaksiyonunda genellikle polimerler oluşur [20]. Kondenzasyon dimer ya da trimer basamağında sonlanabilir.

Aynı ürünler anilinin aldol ile reaksiyonundan da elde edilebilir. Ayrıca asimetrik aldol reaksiyonları yardımıyla da benzer ürünler elde edilebilir. Diğer aldehitler de benzer dimerleri verirler [10,21]. Azometinleri, doymamış α,β imin oluşturmeyen sekonder aldehitler, monomerik imin verirler. Primer alifatik aldehitler 0°C 'de çeşitli aminlerle azometinleri verirler [22,23].

İzopropiliden aminler; DMF'de çözünen, gümüş iyodürlü amin hidroiyodat'ın bir kompleksinin kullanıldığı Kuhn [24] metoduyla kolaylıkla hazırlanabilir. Aseton ve 2 bütanon aromatik aminlerle reaksiyona girerek aşağıdaki aromatik yapıları verirler.

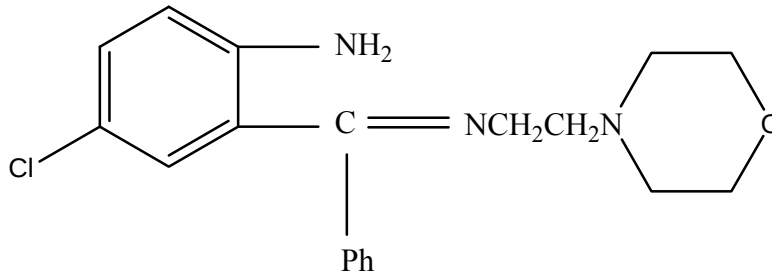


Doymamış α,β -ketonların aminlerle ya da amonyakla reaksiyonundan azometinler oluşmaz. Fakat bunun yerine β -amino keton oluşturmak için çifte bağa eklenirler [25]. α -Bromo ketonlar alkil aminlerle α -hidroksi imin vermek üzere reaksiyona girerler; epoksitler bu reaksiyon sırasında ara ürün olarak oluşurlar [26].

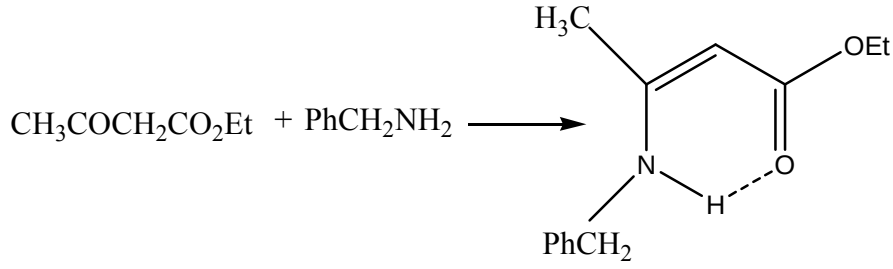


Formaldehitin aminlerle reaksiyonu incelenmiştir [27]. $\text{N}=\text{CH}_2$ fonksiyonel grubu polimerizasyona karşı duyarlıdır ve izole durumlar dışında [22,28], sadece s-triazin yapısına sahip trimerler (örneğin $\text{R}_3\text{CN}=\text{CH}_2$) ya da doğrusal polimer elde edilebilir. Metileniminlerin ise ara ürün olduğu öne sürülmektedir [27]. α -Amino asitlerin Schiff bazları izolasyon için yeteri kadar kararlı değildir. Bununla birlikte, o-hidroksibenzaldehit'ten türetilenler ve benzer aldehytler şelat oluşumuyla kararlı hale gelebilir ve izole edilebilirler [29].

Azometinlerin oluşumunda, anti ve syn izomerlerin her ikisi de oluşabilir. Bununla birlikte, aralarındaki enerji farkının düşük olması nedeniyle saf izomerin izolasyonu imkânsızdır; sadece birkaç tane denenmiş istisna vardır.



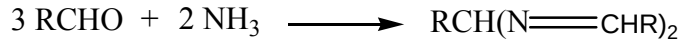
Bunlar konfigürasyonları UV, IR, NMR spektrumlarıyla gösterilmiş iki izomerdir [30]. Azometinin bir amin ve bir aldehit ya da ketonun kondenzasyonu ile oluşmasına rağmen, tautomerik enamin daha kararlıdır ve tercihen elde edilir. Molekül içi şelat oluşumuyla kararlı hale gelen enaminler buna örnek verilebilir [31].



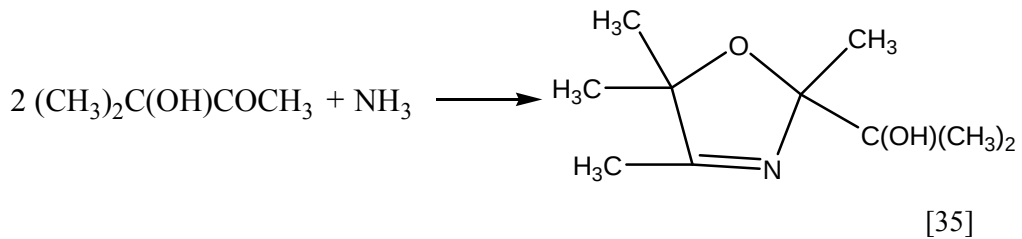
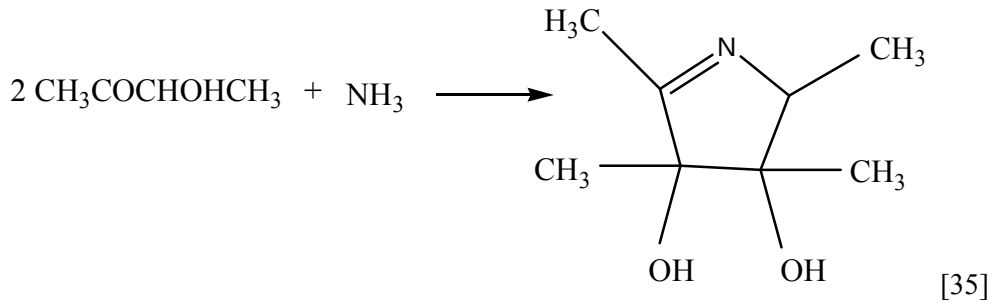
2.2.1.2. Amonyakla

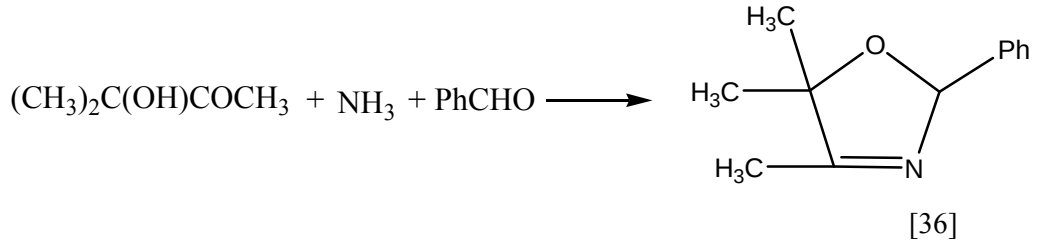
Amonyak, formaldehitte ya da primer alifatik aldehyitlerle azometin oluşturmaz [27]. Fakat ‘aldehit amonyak’ katılma bileşiği ya da polimeri oluşturur. Bunlardan en iyi bilineni hegzametilen tetramin’dir.

Aromatik ve sekonder ya da tersiyer alifatik aldehyitlerin 3 molü 2 mol amonyakla kondenzasyon ürününi oluştururlar [10,32]:



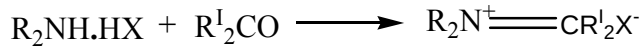
Aromatik ketonlar amonyakla zor koşullar altında iminleri verirler. Örneğin mutlak amonyağın erimiş ketonla kaynatılmasıyla [33], reaktiflerin alkol çözeltilerinin kurşun tüplerde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla [10], yüksek sıcaklıklarda AlCl_3 ‘ün katalizör olarak kullanılmasıyla ya da $300\text{-}400^\circ\text{C}$ ’de NH_3 ile ketonu ThO_2 ’den geçirerek iminler elde edilebilir. Amonyum tuzları (örneğin tiyosiyanat) reaktif ketonlarla reaksiyonlarda amonyak kaynağı olarak davranır [10,34]:





2.2.1.3. Sekonder Aminlerle

Sekonder aminlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu, yeniden düzenlenme gerçekleşmeden azometin oluşumuna izin vermez. Fakat bir amin tuzu bir aldehit ya da bir ketonla muamele edilirse immonium tuzu elde edilebilir:



Azometin perkloratlar diğer tuzlara göre daha az higroskopik, izole etmesi ve kristallendirmesi daha kolaydır. Amin perkloratlar bu reaksiyon için tercih edilirler [37]. Benzer reaksiyonlar heterosiklik aminlerde de gözlenir [38]. Floroboratlar çok uygun olmamasına rağmen daha az patlayıcıdır ve kullanılması daha güvenlidir [10,37].

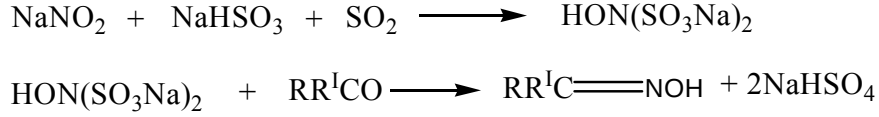
2.2.2. Aldehit ve Ketonların Amino Gruplarıyla Kondenzasyonu

2.2.2.1. Oksijen Bağlı Amino Grupları

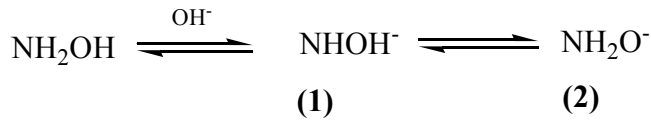
Bu kondenzasyonlarda oksimler, O-alkil oksimler ve C=N-O grubunun halkalı sistemin bir parçası olduğu bileşikler oluşur. Reaksiyon genellikle aminlerle meydana gelen reaksiyonlara göre daha kolaydır ve daha az etkin koşul gerektirir. Buradaki denge, oksim oluşumu yönündedir. Serbest formlarında duyarlı ve çözünmüş halde bulunan hidroksilamin ve türevleri, kendi tuzları olarak kullanılır. Daha sonra bunlar baz ilavesiyle, bazik iyon değiştiricilerle [39] veya reaksiyonu piridinde [10] gerçekleştirerek tamamen ya da kısmen nötralize edilir. Bu şekilde elde edilen oksimlerin farmakolojide kullanım alanları çok yaygındır [40].

Reaksiyon ortamının bazlık derecesi büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağımlılığı nötrale yakın pH'larda bir maksimum gösterir. Hidroksilamin hidroklorüre ya da sülfata sulu baz ilavesi optimuma yakın bir pH'da tampon etkisi gösterir. Bazen reaksiyon bir tampon çözeltisinde gerçekleştirilir [10].

Sodyumnitrit ve sodyumbisülfıt çözeltilerinden SO₂ geçirilmesiyle kolaylıkla hazırlanabilen sodyumhidroksilamindisülfonat izolasyona gerek duymadan sıklıkla kullanılır [41].



Beklenen reaksiyon çok yavaş olduğu için [42], oksimler iyi verimlerle elde edilebilirler. Oksimlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği farklı çalışmalar mevcuttur [43]. Reaksiyon geri dönüşümlü gerçekleştiğinden, bu koşullardaki serbest hidroksilaminin bozulması nedeniyle daha düşük verimler elde edilir. Çok kuvvetli bazik ortamlarda hidroksilaminin ketonlarla reaksiyonu normal amino-karbonil kondenzasyonundan farklı olan bir mekanizmayı başlatır. Burada, etkin madde muhtemelen **1** ya da **2** anyonudur [44];



Kuvvetli asit ortamında kararlı olan ketonlar sıcak (190-200 °C) polifosforik asitte nitrometan ile olan reaksiyonunda oksimleri verir [45]. Nitrometan formik asite ve hidroksilamine hidroliz olur ve daha sonra ketonlarla oksim oluşturur. Oksimler anti ve syn olmak üzere iki konfigürasyonda izole edilebilir. Birinin ya da diğerinin izolasyonu reaksiyon koşullarının değiştirilmesiyle elde edilebilir.

2.2.2.2. Azot Bağlı Amino Grubu

2.2.2.2.1. Hidrazinle Reaksiyonlar

Hidrazinle karbonil gruplarının reaksiyonunda, bir ya da iki uygun amino grubu sırasıyla hidrazon veya azin oluşturmak üzere kondenze olur.

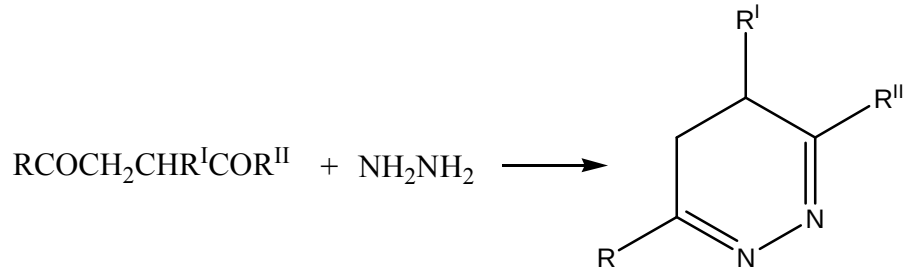
Aldehitler ve dialkil ketonlar, suda ya da alkolde çalkalanarak kolaylıkla reaksiyona girerler. Çoğu durumda sadece azinler elde edilir. Hidrazon elde edebilmek için reaksiyon aşırı hidrazin varlığında gerçekleştirilir. Alternatif olarak; hidrazonlar, azin üzerine hidrazin ilavesiyle de hazırlanabilirler [46]. Benzaldehit ya da elektron verici substituentlerle substitue olmuş benzaldehitten elde edilmiş hidrazonlar daha kararsızdır ve azinler alkol çözeltilerinden

yavaş yavaş çöktürülürler. p-Dimetilaminobenzalhidrazon kararlıdır ve az miktar asit ilavesiyle azin oluşturulur [10,46].

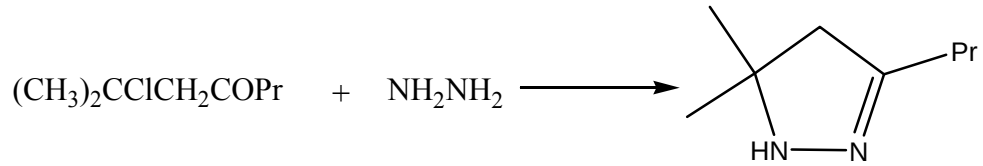
Alkolde ya da asetik asitte hazırlanan aril alkil ketonlar, asit katalizörü olmadan hidrazon oluştururlar. Bu yapılar mineral asit varlığında ise azin oluştururlar [47,48].

Diaril ketonlar daha zor şartlar gerektirir [10,49]. Bazı durumlarda su uzaklaştırma ajanının eklenmesi ya da reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda yapılması gerekir [10,50]. Genellikle sadece hidrazonlar elde edilir; fakat yüksek sıcaklıklarda basınçlı kaplarda azin de elde edilebilir [47]. Azin, hidrazondan hazırlanabilir. Bununla birlikte alkol çözeltisini asitlendirip oda sıcaklığında bırakarak [51] ya da aşırı keton varlığında hidrazon sıcak ortamda geri soğutucu altında [10,52,53] hazırlanabilir. Son metot olarak, azin karışımları da hazırlanabilir [10,53].

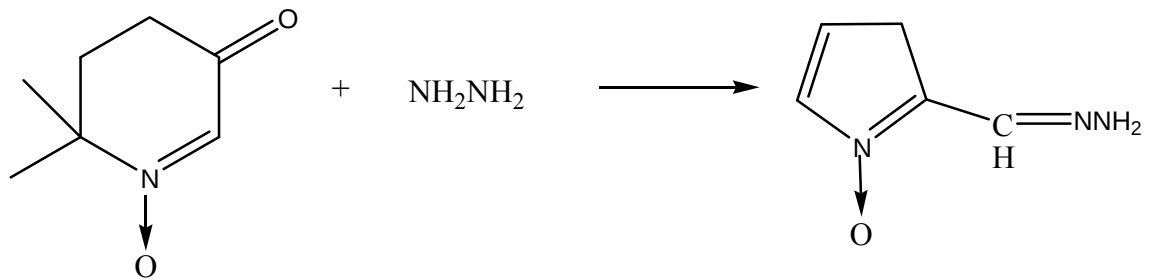
β -Diketonlar ve hidrazinlerden monohidrazonlar meydana gelirken [54], γ -diketonlardan bir iç halkalı azin olan 4,5-dihidropiridazin türevi meydana gelir:



Cis-1,2-siklopropan dikarboksaldehit hidrazin ile azin benzer bir trimer oluştururlar [55]. β -haloketonlar hidrazinle 5 üyeli halkalı hidrazon oluştururlar [56]:

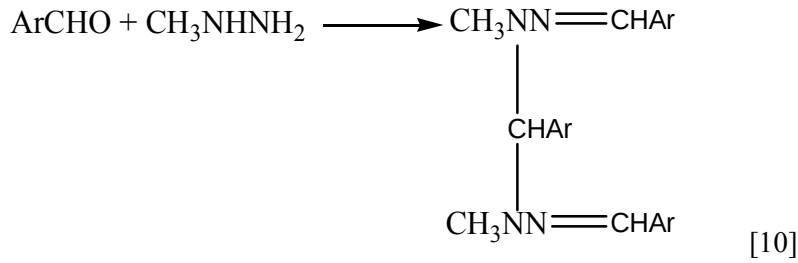
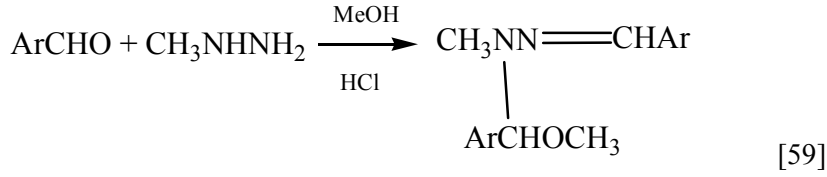


Halkalı ketonitronlar hidrazinle hidrazon oluşturmak üzere reaksiyona girerler [57]:



2.2.2.2.2. Sübstütie Hidrazinlerle Reaksiyonlar

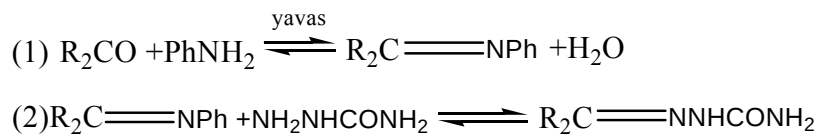
Alkil ve N,N-dialkilhidrazinlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonu genellikle normal substitue hidrazonları oluşturur [10,58]. Aromatik aldehitlerden elde edilen alkil hidrazonların N-hidrojeni yapıya sıkı sıkıya bağlı değildir. Aldehitin aşırı olduğu durumda diğer aldehit molekülünün karbonil grubuna eklenir. Ürün ise deney koşullarına bağlıdır:



Çok sayıda aril hidrazon karbonil bileşiklerinin tanınması için hazırlanır. Özellikle nitro sübstütie fenilhidrazonlar, hidrolize karşı çok kararlıdır.

Diğer aminlerle olduğu gibi aril hidrazinlerin formaldehitte reaksiyonları metilen hidrazinleri vermez. p-Tolihidrazinin asetik asitte formaldehitdimeriyle birlikte N-metilen-p-tolilhidrazin oluşturduğu belirtilmiştir [60]. Aynı reaktifler suda ve etanolde [60] metilhidrazin ve aromatik aldehitlerden [10] analog ürünler verirler.

Semikarbazid ve tiyosemikarbazid de aynı zamanda karbonil reaktifi olarak kullanılır. Semikarbazonlar genellikle benzer oksim ya da hidrazonlardan daha kolay hidroliz olurlar. Oksim oluşumunda olduğu gibi, semikarbazonların oluşumu içinde optimum bir pH değeri vardır [61]. Keton ve semikarbazidten elde edilen semikarbazon oluşumunu anilin katalizler [62]. Burada, mekanizma asit katalizörlü semikarbazon oluşumundan farklıdır. İlk olarak, semikarbazid ile daha sonra yer değiştirdiğinde anil yapısı oluşur.



Schiff bazları üzerine semikarbazid etkisinin hızı, serbest karbonil üzerine olanından daha hızlıdır. Sebep ise muhtemelen benzer karbonil bileşikleriyle karşılaştırılınca azometinlerin yüksek orandaki bazzlığıdır.

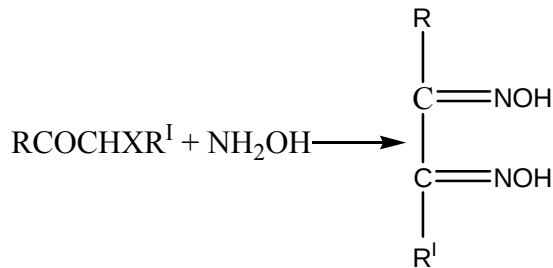
2.2.2.2.3. Osazonlar ve Benzer Bileşikler

Fischer tarafından şeker osazonlarının ilk izolasyonundan itibaren yapıları ve oluşum mekanizması çoğu kimyacının ilgisini çekmiştir.

Osazonlar α -diketon üzerine aşırı süstitüe hidrazinin etkisiyle hazırlanabilirler. Fakat çoğu durumda α -hidroksi, α -metoksi, α -asetoksi ya da α -dimetilamino ketonlardan da hazırlanmaktadır.

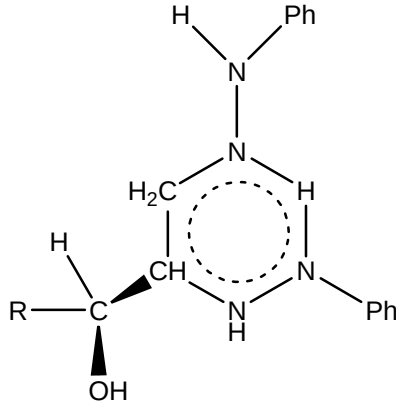
Aril hidrazin ile α -hidroksi keton ya da aldehitin reaksiyonu aril hidrazon, osazon ya da her ikisinin bir karışımının oluşumuna neden olabilir. Sonuçlar deney koşullarına, reaktif miktarına ve hem hidrazinin hem de karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır. Hidrazonlar aynı zamanda nötür sulu ya da alkol çözeltilerinde de oluşabilir [63,64]. Alkol ya da suda süstitüent, elektron çekici grup (nitro, karboksi, karboetoksi, bromo) ise süstitüe fenil hidrazin, hem aldoz hem de ketozlarla hidrazon verir. Eğer substituent elektron itici grupsa (metil, metoksi), hidrazonlar ketozlardan değil, sadece aldozlardan elde edilir. Fenilhidrazin her iki tip ile de reaksiyona girer [64]. Genellikle hidrazonlar kuvvetli asit varlığında elde edilir. Asetik asit gibi orta kuvvetteki asidik ortamda, osazonlar ve hidrazonlar elde edilebilir. Asetik asit-su karışımlarında, HOAc derişimi ne kadar yüksek olursa osazonun hidrazona dönüşüm oranı o kadar büyük olur [65].

Kloral ve dikloroasetaldehit [10], α -metoksi keton [66] ve α -dimetilaminoketon gibi aril hidrazinlerle osazon verir. Benzer bir reaksiyonla, α -halo keton hidroksilaminle glioksim oluşturur [67]:



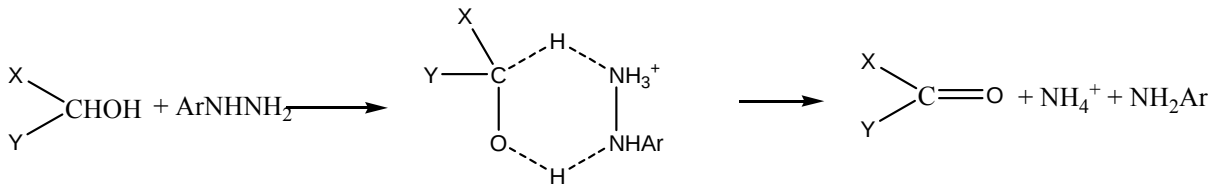
Florlanmış ketonlar amino alkol oluşturmak için C=N [68] bağı oluşumu olmadan sadece C=O bağına katılma verirken, alkilaminler α -bromo ketonlarla α -hidroksi imin oluştururlar [10].

Osazonun yapısı incelenmiştir [69,70]. Şu anda kabul görmekte olan yapısı ilk olarak Fieser [71] tarafından önerilmiştir ve daha sonra kimyasal, spektral (UV, NMR), polarografik metotlar [70,72] ve X-ışınları analizleri ile yapısı aydınlatılmıştır:



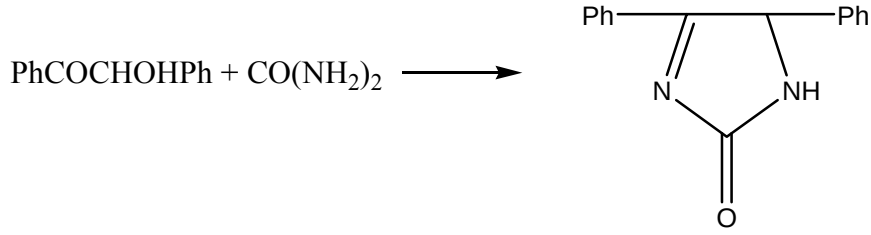
Bu aromatik yapı aynı zamanda şeker ve osazonun spektral ve kimyasal özellikleri arasındaki farklılıkları da açıklamaktadır [70].

Osazon oluşumuna ilişkin ilgi çekici kısım, aril hidrazin ile hidroksi grubunun oksidasyon mekanizmasıdır. Aril hidrazinlerin, aldehit veya keton vermek üzere en az bir aromatik substituent içeren primer ve sekonder alkolü yükseltgediği bilinmektedir. Oksidasyona benzer bir mekanizma gerçekleşmektedir:



2.2.2.3. Diğer Amino Grupları

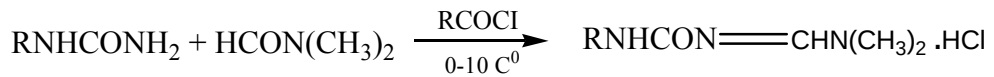
Aldehit ve ketonlar; karbamat, NH_2NHCOOR [73], aminoguanidin [74], sülfen-amid [75], nitramin [76], kloramin [10], fosfinik asit hidrazid [77] ve triazan türevleri [10] bileşikleriyle reaksiyon verirler. Birkaç amidik amino grubu ile karbonil grubunun kondenzasyonu rapor edilmiştir. Üre glioksalon türevi oluşturmak üzere benzoin ile reaksiyona girmektedir [78].



Sülfonamidler Levis asitlerinin (ZnCl_2 ya da AlCl_3) [79] etkisiyle aldehitlerle tepkimeye girerler.



Amidik NH_2 grubuyla amidik karbonil grubunun ilginç bir tepkimesi bilinmektedir. Üre, çeşitli açıl klorürleri varlığında dimetilformamid ile tepkime verir [80].



2.3. Schiff Bazlarının Bazlık Özellikleri

Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ve çift bağın genel elektron verici özelliğinden dolayı azometin grubu içeren tüm bileşikler bazik özellik gösterir. Bu yapıların bazik özelliği, konjuge kation oluşturmak için Lowry-Bronsted asitten bir proton almasıyla, oksijen ya da azot atomuna direk olarak bağlı bir hidrojen atomu içeren hidrojen bağlı bileşik oluşturma eğilimiyle ve koordinasyon bileşiği oluşumunda metal atomuna elektron çifti verilmesinde Lewis baz olarak hareket etmesiyle açıkça görülmektedir.

Yukarda belirtilen özellikler birbirine çok bağlı olsa da birbirleri arasında ilişki kurmak şu an itibarıyla güçtür. $\text{C}=\text{N}$ çift bağı içeren çeşitli grupların davranışları bazik özellikleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir [10].

2.3.1. Bazik Kuvvetler

Bir bazın gücü normal olarak pK_a değerinin büyüklüğüyle açıklanır. Bilindiği gibi asitlik sabiti $\text{pK}_a = -\log K_a$ formülü kullanılarak hesaplanabilir. Formüldeki K_a asit çözünme sabitidir. Baz ne kadar güçlüyse pK_a değeri o kadar yüksektir. Örneğin; amin yapılarının pK_a değerleri, birincil ve ikincil alkil amin grupları için 10-11 arasında değişirken aril aminler için

bu değer 4-5 arasındadır. Amonyagın ise 9.2 civarında bir pKa değerine sahip olduğu bilinmektedir.

pKa değerlerinin ölçümlerinde çoğu azometin bileşiği kararsız olmasına rağmen bazı bileşiklerin yapısında bulunan azometin gruplarının bazik karakterinin kuvvetli oluşundan ötürü tayin edilebilmektedir. Bu amaçla en çok incelenen yapılar $\text{Ph}_2=\text{NH}$ gösterimiyle tanımlanan difenilketimin bileşikleri ve $\text{PhCH}=\text{NBut}$ şeklinde ifade edilen benziliden-t-bütilamin yapılarıdır. Tablo 1’ de bu türde bazı bileşiklerin pKa değerleri verilmektedir.

Tablo 1. Azometin grubu içeren bazı bileşiklerin pKa değerleri.

Bileşik	pKa	Kaynak
Difenilketimin	7.18	[81]
2, 4-Dimetoksidifenilketimin	8.30	[81]
Asetoksim	0.99	[82]
2-metoksidifenilketimin	7.29	[81]
4-hidroksidifenilketimin	6.45	[81]
2,4-dihidroksi-6-metildifenilketimin	6.75	[81]
2,4,6-trihidroksidifenilketimin	5.20	[81]
2-metildifenilketimin	6.79	[81]
2-metoksi-4-hidroksidifenilketimin	5.99	[81]
4-hidroksi difenilketimin	6.45	[81]
p-klorobenziliden-t-bütilamin	6.50	[83]
p-klorobenzilidenanilin	2.80	[84]

Süstitüe difenilketimin türevlerinin pKa değerleri üzerine bir sonuca varmak oldukça güçtür. Çünkü veriler arasında anormallikler oldukça fazladır. Difenilketimin oldukça zayıf bir bazdır. Bu yapının pKa değerinin 2-hidroksi ve 2,4,6-trihidroksidifenilketiminden düşük olması 2-hidroksi grubunun bazlık gücünde bir düşüşe neden olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, 2,4-dihidroksi-6-metildifenilketimin neredeyse 2-metildifenilketimin kadar güçlü bir bazdır. 2-metoksi grubu bazlık gücünü hafifçe artırıyor görünmesine rağmen 2-metoksi-4-hidroksidifenilketimin 4-hidroksi difenilketimin’ den daha zayıf bir bazdır. Gruba bağlanan halojen süstitüentler ise elektron yoğunluğunu azaltarak bazlık gücünü düşürürler. Difenilketiminin yapısında bulunan fenil grubu ile metoksi grubunun yer değiştirmesi ile oluşan

imino metoksimetilbenzenin bazlık gücündeki azalma, halkaya bir halojen atomu katılması sebebiyle oluşan bazlık gücündeki azalmaya benzer bir durumdur [10].

Benziliden-t-butilamin ve türevlerinin pKa değerlerindeki sistematik değişimler gözlemlenmiştir. Bu yapıda baziklik 4-metil ve 4-metoksi gruplarının varlığıyla artmıştır. Bu da azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırmıştır. Bazlık gücü artırılmasına rağmen yapıda bulunan ve elektron yoğunluğunu çekme eğilimi olan nitro veya halojeno süstitüentleri tarafından elektron miktarı azaltılmıştır [10]. Bu etkiler, metil grubun etkisinin daha az beyan edildiği durumlar haricinde, anilin türevleri için de benzerdir [85]. Güçlü elektron çekici grupların varlığı, p-klorobenzilidenanilin yapısının bazlık gücünü açıklamaktadır.

2.4. Schiff Bazlarının Hidrojen Bağı Özellikleri

Azometin içeren aprotik çözücüler içinde azot atomunun üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin hidrosiklik bileşiklerle hidrojen bağı bileşikler oluşturmak için etkileşime girmeye eğilimi bilinmektedir. Bu da azometin yapılarının bazik özellik gösterdiğinin bir kanıtıdır. Benzilidenanilin ve p-nitrofenol bileşiklerinin CCl_4 içindeki reaksiyonu sonucunda oluşan bileşik buna örnek olarak verilebilir [10].

Weinstein ve McImrich 4-ve 4'-süstitüentlerinin kompleks oluşumunda denge sabitleri üzerine etkilerini inceleyen ilginç bir çalışmaları vardır. Yapılan çalışmada; monosüstitüe türevlerinin her birinde, Hammett σ sabitlerinin farklı değerlere değiştiğinden ötürü bağlanma sabitleri aşamalı düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Bağlanma sabitlerinden elde edilen ΔS° değerleri ve bunların sıcaklıkla değişimi, ΔS° değerlerinin bağlanma sabitlerinin değerleri düştükçe daha yüksek negatif değerlere doğru kaydığının bir göstergesidir. Diğer taraftan, ΔH° değerlerinin bu diziler sonucunda çokça değişmediği gözlenmiştir. Bu metot doğru ve detaylı analiz için uygun data değerlendirmesi sağlamadığından bu sonuçlar sadece bir belirteç olarak alınmalıdır [10].

2.5. Schiff Bazlarının Metallerle Verdiği Kompleksler

$C=N$ bağı içeren ve bazik özellik gösteren bileşiklerin en belirgin karakteristik yönü metallerle farklı kompleksler oluşturmalarıdır. Koordinasyon bileşikleri halinde seriler oluşturacak şekilde birçok kompleks sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir [10].

Bazı temel metaller vardır ki yaşayan organizmalar, onlarsız fonksiyonlarını sürdüremezler. Bu metaller arasında 'yaşam metalleri' de denilen Na, Mg, K ve Ca dördlüsü bir 'ada' oluşturmaktadır. Geçiş metalleri arasından da V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn eser ve

ultra eser miktarda bulunmakta ve canlılar sisteminde moleküler seviyede hayati rol oynamaktadırlar. Jorensen ve Werner 'in çalışmasından sonra Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde merkezi bir yer almıştır [86].

Pfeiffer ve çalışma arkadaşları, salisilaldehitlerin ve süstitüe salisilaldehitlerden türettikleri Schiff bazları ve bunlardan sentezledikleri bir dizi kompleksleri yayınlamışlardır [87]. Bukhari de Schiff bazlarının metallerle verdiği komplekslerle ilgili bir tez hazırlamıştır [88].

C=N grubunun bazik gücü, tek başına metal iyonlarıyla kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmak için yeterli değildir. Bu yüzden C=N grubuna yakın bölgelerde, kompleks oluşumunu kolaylaştıracak grupların varlığı istenir. Hidroksil yapısı bu gruplara örnek olarak verilebilir. Bu şekilde var olan ligantlar yardımıyla 5-6 halkalı metal kompleksleri elde edilebilmektedir. Bu amaçla en yaygın kullanılan, bileşik salisilaldimin ve onun hidroksil içeren türevleridir [10].

2.5.1. Salisilaldimin ve İlgili Bileşiklerin Kompleksleri

Salisilaldimin yapısının oluşturduğu kompleksler, metal iyonlarıyla uygun Schiff bazı bileşikleri arasındaki reaksiyonların alkol ortamında uygun pH elde etmek üzere NaOH ilavesiyle elde edilir. Ancak bu koşullarda N-alkilsalisilaldiminler hidrolize olma eğilimindedirler. Bu olumsuz durum, salisilaldimin yapısının reaksiyonun aminin fazlasının ilave edildiği sistemde riflaks edilmesiyle bertaraf edilebilir. Bu prosedür, bu komplekslerden çok sayıda sentezleyen Schiff tarafından kullanılmıştır. Koordinasyon bileşiklerinden olan yapılar, divalent metal iyonlarıyla salisilaldimin türevlerinin oluşturduğu ligantlar arasında elde edilir ve değişik geometrik yapılara sahiptirler. Bu dağılımın nedeni, sadece yapıdaki divalent iyonlarının doğası gereği değil; aynı zamanda azot atomu üzerindeki substituentlerin ve eğer varsa salisilaldimin molekülünün aromatik halkası üzerindeki substitientlerin doğasına bağlı olarak değişir [10].

Bu bileşiklerin yapılarını incelemeye kullanılan önemli yöntemlerden biri manyetik suseptibilite ölçümleridir. Ni^{2+} , Pd^{2+} ve Pt^{2+} iyonlarının hepsi en son tabakalarında 8 tane d elektronu bulundurmaktadırlar. Dolayısıyla, Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri oluştururken iki tane alternatif yapı ortaya çıkabilir. Eğer dsp^2 hibrit orbitallerini kullanırlarsa oluşan geometri karedüzlem yapıda olur ve d alt-kabuğundaki elektronlardan hepsi eşleşir ve hiçbir eşleşmemiş elektron bulunmaz. Sonuçta, elde edilen bileşikler diamanyetik olur. Alternatif olarak, kompleks oluşumunda sp^3 hibrit orbitalleri de kullanılabilir, ancak bu durumda d orbitallerinde 2 tane eşleşmemiş elektron bulunur ve bileşikler paramagnetik olur.

Kobalt atomu nikel atomundan bir tane daha az elektron içerir. Bu sebepten ötürü karedüzlem dsp^2 Co(II) komplekslerinde bir tane eşleşmemiş elektron bulunur. Buna karşın tetrahedral sp^3 komplekslerinde 3 tane ortaklanmamış elektron bulunur. Buna rağmen oktahedral Co(III) d^2sp^3 komplekslerinde hiç eşleşmemiş elektron çifti bulunmaz ve bu yapılar diamanyetiktir [10]. Bunun yanısıra, bakır atomu nikel atomundan bir tane daha fazla elektrona sahiptir. Dolayısıyla Cu(II) nin hem karedüzlem hem de tetrahedral komplekslerinde bir tane eşleşmemiş elektron bulunur. Zn^{2+} en son kabuğunda dolu $3d^{10}$ elektron grubuna sahiptir. Bu sebepten ötürü bu metal iyonu genelde sp^3 hibrit orbitallerini kullanma ve tetrahedral diamagnetik kompleksler oluşturma eğilimindedir.

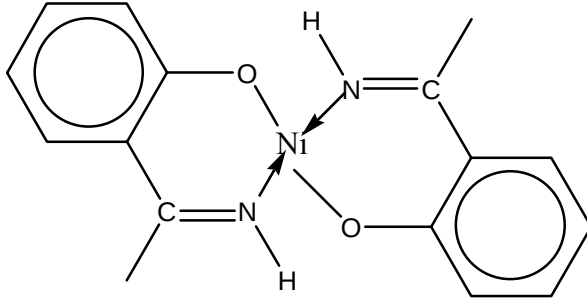
Salisilaldimin yapısının Ni(II) ve Pd(II) ile oluşturduğu komplekslerin hepsi karedüzlem yapıya sahiptirler. Elde edilen bu tür kompleksler diamagnetiktirler ve trans izomer yapısındadırlar [89-92]. Bu durum N-hidroksil türevleri için de geçerlidir. Sübstitüe gruplar içermeyen salisilaldiminin kompleksleri bu sebepten ötürü sıfır dipol momentine sahip olmalıdır.

Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) komplekslerinde azot atomu üzerinde metil, etil ve n-bütül gruplarına benzer büyük sübstitüenlerin bulunması durumunda grup içerisinde yer değiştirme eğilimleri oluşur [93,94].

X-ışını difraksiyonu tekniği yapı aydınlatılmasında kullanılabilen yöntemlerden birisidir. X-ışın difraksiyonu çalışmaları, bir N-fenil içeren yapılarda molekülün karedüzlem yapısının bozulabileceğini göstermiştir [95-97]. Katı fazda N-aril-salisilaldimin ligantlarının Ni(II) ile oluşturduğu komplekslerin hepsi ya diamanyetiktir ya da hepsi paramagnetiktir. N-fenil, N-o-tolil-, N- α -naftil, N-2,4-dimetilfenil ve N-2,5-dimetilfenil türevlerinin hepsi diamanyetik katı komplekslerin ortaya çıkmasına sebep olmakta; buna karşılık N-m-tolil ve N-m-klorofenil komplekslerinden oluşan bileşiklerin herikisi de paramanyetik özellik göstermektedir. N-fenil- veya p-substite N-fenilsalisilaldimin komplekslerinin hepsi paramanyetiktir. Bu yapılar ancak 70 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda tetrahedral yapıda olabilirler. Buna karşılık N-m-tolil ve N-m-klorofenilsalisilaldimin Ni(II) kompleksleri daha fazla paramanyetik özellik gösterirler [10].

2.5.2. Hidroksiasetofenon Kompleksleri

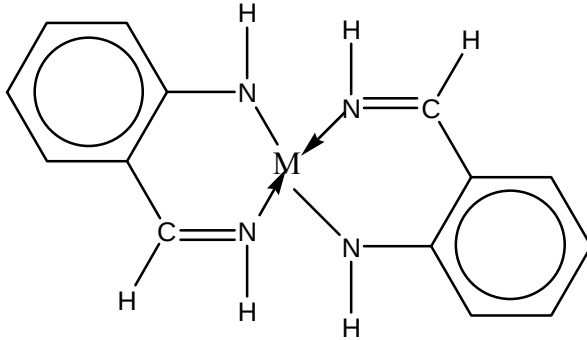
Bazı çalışmalarda 7-metil türevli salisilaldimin kompleksleri yapılmıştır. Ni(II) nin yeşil-sarı renkli kompleksi ile 2-hidroksiasetofenon konsantre sulu amonyak çözeltisinde ısıtılırsa, koyu kırmızı bis(2- hidroksiasetofenon-imino)nikela dönüştürülür. Bu kompleks ve N-hidroksi ve N-metil türevleri başlangıçta oluştukları gibi diamanyetiktir.



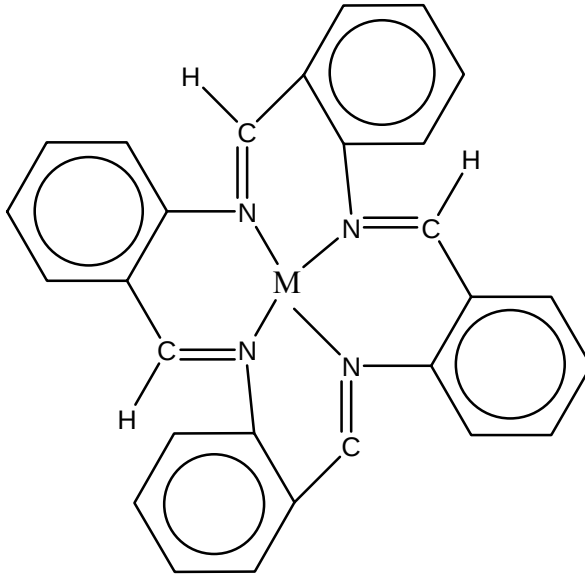
Ancak, $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de bisfenilde riflaks edildiklerinde paramanyetik izomerlerine geçerler [98]. Bu izomerler kloroformda kolayca çözünür ve bu çözelti üzerinden kristallendiğinde tekrar diamanyetik yapı verir. Manyetik momentleri $80\text{ }^{\circ}\text{K}$ de 1.3-1.6 B.M. den $350\text{ }^{\circ}\text{K}$ de 2.5-3.0 B.M. değerine yükselir ve bu da beklenen tetrahedral Ni(II) yapısına yaklaştığını gösterir. Birbirlerinden farklıdır ve düzlemsel yapıların kararlılıklarındaki azalmanın nedeni çok açık belli değildir [10].

2.5.3. 2- Aminobenzilidenimin ve Bağlı Kompleksler

2-Aminobezaldehit' den elde edilen metal komplekslerinin sayısı literatürde çok azdır [10].



Benzer tipteki bileşikler 2- aminobezaldehitin saf alkolde ve Ni(II) ve Cu(II) iyonları arasında kendi kendine yoğunlaşmasıyla oluşmaktadır. Böyle elde edilen ürünler yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi kompleksler olarak belirtilmiş ve tuz olarak ayrıştırılabilmektedir [10].



Elde edilen bu kompleksler sıcak mineral asitlerden hatta derişik nitrik asitten etkilenmezler. Perklorat, tetrafloroborat ve tetrafenilboratın nikel komplekslerinin hepsi diamanyetiktir. Buna karşılık nitrat ve tiyosiyanatın hepsi paramanyetiktir ve manyetik momentleri 3.2 B.M. dir. Klorit ve bromitin oda sıcaklığında manyetik momentleri sırasıyla 1.68 ve 1.47 dir. Bu değerler ortalama değerler olarak kabul edilmektedir. Sıcaklıkla değişimleri şöyle tahmin edilmektedir: Eşleşmemiş elektronu bulunmayan singlet enerji temel enerji düzeyi ile ve iki tane eşleşmemiş elektronu olan triplet enerji düzeyi arasındaki termal dağılımlar bakımından açıklanabilir. Bu iki enerji seviyesi arasındaki entalpi değişimleri klorit ve bromit için sırasıyla 800 ve 700 cal/mol olarak hesaplanmıştır [99]. Ancak anyonların doğasının, katyonların yapısı üzerinde neden bu kadar derin etki gösterdikleri ise bu makalenin basım tarihi olan 1964 yılına kadar açıklanamamıştır.

2.6. Schiff Bazların Biyolojik Önemi

Schiff bazları, enzimlerin karbonil ve azot gruplu substratlarla etkileşimini içeren çeşitli enzimatik reaksiyonlarda önemli ara maddelerdir [100]. Biyokimyasal proseslerin en öncelikli çeşitlerinden biri olan katalitik mekanizmalarda Schiff bazı yapılarının aktivitesi şöyle izah edilebilmektedir: Enzimin yapısında bulunan 1. dereceden bir amin süstratı karbonil grubuyla reaksiyona girerek Schiff baz oluşturur. Moleküler modeller yardımıyla yapılan sterokimyasal araştırmalar [101] gösteriyor ki proteinlerin amino grupları kullanılarak oluşan Schiff bazları, bazın oksijen atomları ile peptit gruplarının N atomları arasında yük transferi olacak şekilde geriye eğilebilirler. Buradan yola çıkarak amino asitlerden elde edilen piridoksal Schiff bazları

hazırlanmış ve çalışılmıştır. Amino asitlerden elde edilen Schiff bazları, biyolojik açıdan çok önemli ligandlardır. Bu ligandların geçiş metalleriyle kompleksleri önemli enzim modelleridir. Bu ligandların ani gelişimi, koordinasyon kimyası alanında geniş araştırmalara yol açmıştır [88].

Bazı polimerik Schiff bazlarının antitümör aktivitesi gösterdiği rapor edilmiştir [102]. Schiff bazlar en yüksek derecede hidroloze uğrar ve suda çözünürlüğü pH=5 de göstermiştir. Suda çözünürlük arttıkça Schiff bazlarının asidik tümörlere karşı antitümör etkisi dikkate değer şekilde artmıştır. Schiff baz yapılarının diğer önemli bir rolü de transminasyondur [103]. Transminazlar mitokondride ve ökaryotik hücrelerin sitozollarında bulunur.

Geçiş metal iyonları çalışmalarının alkali metallere göre avantajı; eşlenmemiş elektronların varlığına bağlı olarak geniş fiziksel tekniklerin var olmasıdır. Bu teknikler arasında UV- görünür bölge spektroskopisi, ESR spektroskopisi ve manyetik hassasiyet sayılabilir. Bu teknikler ve NMR gibi methodların yardımıyla geçiş metal iyonlarının birçok enzimatik reaksiyonlardaki rolü aydınlatılmıştır [8].

2.7. Bazı Geçiş Metallerinin Özellikleri

Kobalt elementi periyodik tabloda VIII B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Kobalt atomu nikel atomundan bir tane daha az elektron içerir. Bu sebepten ötürü karedüzlem dsp^2 Co(II) komplekslerinde bir tane eşleşmemiş elektron bulunur. Buna karşın tetrahedral sp^3 komplekslerinde 3 tane ortaklanmamış elektron bulunur. Buna rağmen oktahedral Co(III) d^2sp^3 komplekslerinde hiç eşleşmemiş elektron çifti bulunmaz ve bu yapılar diamanyetikdir [10].

Artan oksidasyon basamağı ile kararlılıkta düşüş hali birçok elementte olduğu gibi nikel elementi içinde geçerlidir. Nikelle alakalı olarak steriokimyada karmaşık bir düzen vardır. Bu elementin yüksek oksidasyon halleri zamanla önem kazanmaktadırlar. Nikel (I) ve nikel (II) türleriyle ilgili çalışmalar bu iki oksidasyon halinin nikel içeren metalloenzimlerde yer almasından dolayı artış göstermektedir. [8].

Bakır I B grubu elementleri arasında yer alır. Bazı açılardan tipik bir geçiş metali olmasına rağmen özellikleri açısından farklıdır. Bakır normal koşullar altında 0, 1, 2 olmak üzere 3 oksidasyon basamağında da bulunabilir. Bakır(0) (bakır metali) reaksiyona girmez ve bu özelliğinden ötürü su borularında kullanılır. Buna rağmen oksijenin ve güçlü kompleks oluşturan ligandların varlığında bakır(0) kolaylıkla çözünür. Bakır(0)' ın terin yapısında bulunan aminoasitler tarafından çözünmesi ve bakır aminoasit kompleksinin absorpsiyonu ünlü bir bakır halkalaşma mekanizmasıdır. Bakır(I) genel olarak tetrahedral ya da oktahedral türler oluşturur. Bakır(I), tiol ya da tioüre gibi yumuşak ligandlarla kompleks oluşturmadığı sürece sulu çözeltilerde dayanıksızdır. Bakır(I)' ın tayini bakır(II) den daha zordur ve bakır(I)' ın insan

vücudundaki rolü daha az bilinmektedir [8]. Bakırın en yaygın oksidasyon hali bakır(II) dir. Yapısal olarak d^9 iyonu olduğu için kompleksleri sıklıkla bozulmuş geometridedir. Bu durum eşit olmayan bağ uzunluklarına sebep olur. Komplekslerinin yüksek dayanıklılığından dolayı bakır miktarının doğal sıvılarda düşük tutulması gerekir. Aksi taktirde Cu^{+2} , Mn^{+2} ya da Zn^{+2} gibi diğer geçiş metalleriyle yer değiştirir. Ayrıca, bakır(II) klasik örneği bakır asetat olan dimerik türler oluşturur. Karboksilat gruplarıyla köprü kurularak oluşan dimerik kompleksler doğada da bulunur.

Çinko elementi periyodik tabloda IIB grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Bakır(II) ile benzer boyuttadır ve kompleks oluşumunda bakır(II) ile yarışabilir. Buna rağmen bakır(II) den farklı olarak çinko kolaylıkla indirgenemez. Katalitik reaksiyonlarda lewis asidi olarak etki gösterir. d^{10} iyonu olan çinko, tetrahedral ya da oktahedral geometriyi tercih eder [104].

2.8. Fiziksel Karakterizasyonda Kullanılan Teknikler

2.8.1. Manyetik Moment

Geçiş metal komplekslerinin elektronik yapısını incelemek için manyetik moment çok elverişli bir metoddur. Bu yöntem metal komplekslerinin sterokimyası ve bağ yapısı hakkında önemli bilgiler sağlar. Koordinasyon komplekslerinin manyetik özellikleri, ligandların metal iyonları üzerindeki spektroskopik etkisine dayanır [88].

Gouy metodu manyetik momenti ölçmenin en basit yoludur. Bu yöntemde, manyetik alan uygulanmasıyla meydana gelen tartımlar arasındaki farklar kullanılarak manyetik moment ölçümü yapılır. Kalibrasyonda kullanılan kimyasallar, genelde kolay hazırlanabilen ve manyetik moment ölçümünde zorluklarla karşılaşmayan maddelerden seçilir. Kalibrantların bozunmasına ve nemi tutmasına izin vermeden saklanması gerekir. 20 °C deki süsseptibiliteleri sırayla 16.44×10^{-6} ve 11.03×10^{-6} c.g.s birimdir. Sıcaklıktaki her birim artış süsseptibilitede 0.05×10^{-6} den 0.04×10^{-6} lık bir düşüşe sebep olabilir.

Manyetik özellik gösteren her madde manyetik alandan etkilenir. Uygulanan manyetik alanda düşüş varsa bu madde diyamagnetiktir. Uygulanan manyetik alanda artış varsa madde paramanyetiktir. Bir maddenin molar süsseptibilitesi; bileşikte bulunan atom, iyon ve moleküllerin süsseptibilitesinin cebirsel toplamıdır. Bir bileşikteki paramanyetik metal iyonun süsseptibilite/gr atom'u hesaplamak için bileşiğin molar süsseptibilitesi hesaplanır ve bileşikteki diğer atom iyonlar için diyamanyetik düzeltmeler yapılır. Diyamanyetik düzeltmeler çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Basit moleküllerde Paskal sabitleri kullanılabilir [105].

Basit Cu (II) komplekslerinin manyetik momentleri genellikle 1.70-2.20 BM arasındadır [106]. Bu değerler sterokimyadan ve çok düşük sıcaklıklar hariç (<5 °K) sıcaklıktan bağımsızdır.

2.8.2. Termal Analiz

Elde edilen komplekslerin geçiş basamağındaki ağırlık kaybından hareketle kompleks sterokimyasının belirtilmesinde kullanılan tekniklerden biri de termal analiz tekniğidir. Birçok laboratuvar da sıklıkla kullanılan teknikler arasında Termogravimetri (TG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Scanning Kalorimetri (DSC) bulunmaktadır [107].

Bu yöntem kullanılarak kütledeki değişiklik sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Geçiş basamağında meydana gelen kütledeki bu değişiklik sayesinde kalitatif tayin yapılabilmektedir. TG sayesinde zaman ve sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybı kayıt altına alınır. Burada meydana gelen kütle kaybı, dehidratasyon veya bozunmadan kaynaklanabilir.

2.8.3. UV-VIS Spektrofotometri

UV-VIS Spektrofotometri tekniği geçiş metal komplekslerinin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden birisidir. Geçiş metallerinin spektrası ortaklanmamış elektronların temel halden uyarılmış hale geçmesine bağlıdır. Geçiş metallerinin birçoğu renklidir. Bu renk görünür bölgedeki d-d geçişlerden kaynaklanmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin elektronik yapıları molekül orbital teorisiyle açıklanır. Metal–ligand arasındaki koordinasyon bağı d-elektronlarının merkez atomdan liganda kaymasını sağlar [108]. Ligandların, metal iyonlarının d orbitallerinin enerjileri üstünde etkisi vardır. Bu etki geçişleri de etkilemektedir. Oktahedral, kare düzlem ve tetrahedral alanlar d orbitallerinin enerjilerini etkiler. Dolayısıyla metal iyon kompleksinin geometrisinin de d-d geçişlerinde önemli etkisi vardır. Sonuç olarak, geçişler hakkındaki spektral veriler komplekslerin yapısı hakkında bize önemli bilgiler verir.

Her bir metal türünün oluşturduğu komplekslerin UV-VIS bölgede verdiği sinyaller yapıdaki geçiş ve renklenmeden kaynaklanır. Her bir metal türü farklı renklerde kompleksler oluşturabilmektedirler. Cu(II) kompleksleri genellikle mavi ve yeşil renktedir. Buna aykırı olarak güçlü ultraviyole ve yük geçişi mavi ve görünür spektruma karışırsa rengin kahverengi ya da kırmızı görünmesini sağlar. Bakır 600- 900 nm arasında d-d bandına sahip olduğu için mavi veya yeşil renge sahiptir [109].

2.8.4. Infrared Spektrofotometri

Infrared Spektrofotometrisi hem kalitatif hem de kantatif analiz için çok güçlü bir yöntemdir. Herhangi bir maddenin infrared spektrumu bilinen grup frekanslarından yola çıkarak bulunur. Karışımlarda ve saf maddelerdeki fonksiyonel grupları bulmak için bileşikleri karşılaştırmak ve maddeleri tanımlamak için en yaygın araçtır.

Infrared spektrumları moleküldeki atom gruplarının eğilme ve gerilme titreşim hareketlerini içerir. İnfrared ışıması elektronları uyaracak kadar güçlü değildir. Fakat atomların veya atom gruplarının kendi bağları etrafında daha hızlı titreşim yapmasını sağlamaktadır. Her bileşik, spektrumun belirli bir bölgesindeki enerjiyi absorplar. Fonksiyonel grupların infrared spektrumu çok daha karmaşıktır. Kırmızı ötesi spektrumunda fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500 cm⁻¹ bölgesine fonksiyonel grup bölgesi denir. Kırmızı ötesi ışıması elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga sayısı 12500-20 cm⁻¹ olan ışımadır. 12500- 4000 cm⁻¹ bölgesine yakın kırmızı ötesi, 4000-400 cm⁻¹ bölgesine kırmızı ötesi ve 400-20 cm⁻¹ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir [110].

2.8.5. İletkenlik Ölçümleri

İletenlik elektrolitlerin elektrik akımın iletebilme gücü olarak tanımlanabilir. İletkenlik, direncin tam tersidir. Birimi Ohm⁻¹ dir.

$$\Lambda = 1/ R$$

$$\Lambda = \text{iletkenlik}$$

$$R = \text{Direnç}$$

Konsantrasyon arttıkça iletkenlik azalır ya da tam tersi, iletkenlik arttıkça konsantrasyon azalır. Seyrelme arttıkça iletkenlik de artar. Çünkü iyonik hareketlilik artar ve interiyonik etkileşimler azalır. Sıcaklık arttıkça iletkenlik de artar. Sıcaklıktaki her bir derece artış için iletkenlikteki artış % 2-3 dür. Sıcaklık arttıkça iyonların hızı da artar, böylelikle elektrot etrafında daha çok iyon toplanır. Ayrıca sıcaklığın artması ile iyonların elektrot etrafında hareketi kolaylaşır. Bütün anlatılanlar sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığına bir kanıttır [88].

2.8.6. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)

NMR spektroskopisi tekniği moleküler yapıların ışığın belirli bölgesini soğurması üzerine kurulu bir tekniktir. Radyo dalgası bölgesinde bulunan elektromagnetik ışının soğrulması sonucu elde edilen karakteristik sinyaller sayesinde yapısal aydınlatma işlemi kolaylıkla yapılabilir. Hem atom numaraları hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç yapıların spin kuantum sayıları sıfırdan farklıdır. Bu atomların çekirdekleri küçük bir mıknatıs gibi davranır yani manyetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda çekirdekler her yönde yönelirler. Güçlü bir manyetik alanda ise çekirdekler alana aynı veya zıt yönde yönelirler. Bu yönelmeler, sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelirler. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır. Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışıması soğrulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçer. Yüksek enerji durumundan tekrar düşük enerjili duruma döner. Soğrulan rf ışımalarının frekansı, uygulanan manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta dinamik bir denge kurulur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı (NMR) denir [110].

2.9. Son Yıllarda Schiff Bazlar ile Yapılan Çalışmalar

Schiff bazlarının tıp uygulamalarının artmasıyla bu alanda yapılan yayın sayısında da belirgin bir artış tespit edilmiştir. Yayın yılı göz önünde bulundurularak yapılan çalışmalardan bir kısmı aşağıda verilmiştir.

1-fenil-3-metil-4-benzol-5-pyrazolon (PMBP) ve diethentriaminden türetilen Schiff bazlarını kullanarak nikel kompleksleri elde edilmiştir. Oktahedral yapı halinde elde edilen $[\text{NiL}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı X-ışını difraksiyon tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır. Zn^{2+} varlığında elde edilen kompleksin floresan özellik gösterdiği tespit edilmiştir [111].

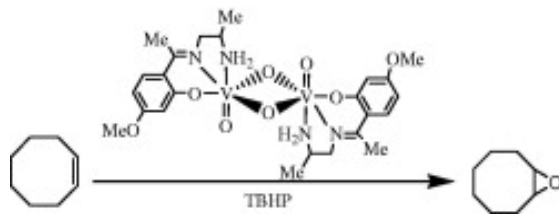
Reaksiyonlar sonucu elde ettikleri *N,n'*-bis((4,4'-dietilmino)salisiliden)-1,2-fenilendiamin (H_2L^3) ligandı kullanarak çinko kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen kompleksin karakterizasyonu FTIR, UV-VIS, tek kristal X-Işımları teknikleri kullanılarak yapılmıştır. X-ışınları yöntemi, yapıda bulunan çinko atomlarının fenolatın yapısında bulunan 2 oksijen atomu, imin grubunun yapısında bulunan 2 azot atomu, asetatın yapısında bulunan 1 oksijen atomu tarafında koordinasyona girdiği tespit edilmiştir. Yapıda bulunan 2 asetatın 3 tane çinko atomuyla koordinasyona girdiği ve koordinasyonda Zn-O-C-O-Zn köprüsünün bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve zaman

bağımlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) kullanılarak yapı aydınlatılması yapılmıştır. Teorik verilerin deneysel sonuçları desteklediği tespit edilmiştir [112].

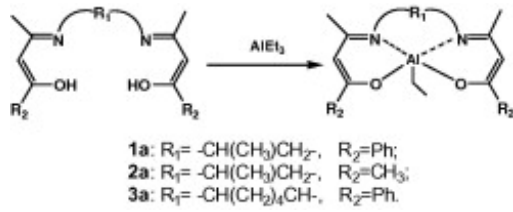
O-fenilendiamin yapısından elde edilen Schiff bazını kullanarak Mangan (II) ve Bakır (II) kompleksleri sentezlemiştir. Elde edilen komplekslerin karakterizasyonu FTIR, UV-VIS, TG, Manyetik ölçümler kullanarak yapılmıştır. Elde edilen kompleksler $[MnL(H_2O)_n]$ ve $[CuL](H_2O)_n$ yapısında olup, $n = 0-2$ aralığındadır. Elde edilen komplekslerin antifungal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla *Candida* genus (*C. albicans*, *C. glabrata*, *C. tropicalis* ve *C. parapsilopsis*), *Aspergillus* (*A. fumigatus*, *A. terreus* ve *A. flavus*), *Scedosporium* genus (*S. apiospermum* ve *S. prolificans*) ve dermatophytes (*M. gypseum*, *M. persicolor*, *T. mentagrophytes*, *M. canis* ve *T. tonsurans*) mantarlarıyla çalışılmıştır [113].

P-fenilendiamin ve aromatik aldehytlere kondenzasyon reaksiyonları sonucunda $[M_1; N,N'$ -p-fenilenbis(salisilideneimin)) ve etilendiamin ($M_2; N,N'$ -p-etilenbis(salisilidenimin)) komplekslerini sentezlenmiştir. Monomerlerin polikondenzasyon reaksiyonlarıyla alkali ortamda $90^\circ C$ de poli-(N,N' -p-fenilenbis(salisilideneimin)) ve poli-(N,N' -p-etilenbis(salisilidenimin)) polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen polimerlerin metal kompleksleri polimerlerin metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Monomerler ve elde edilen polimerlerin yapısı UV-VIS, FT-IR, 1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Polimerlerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile oluşturdukları komplekslerin karakterizasyonunda UV-VIS, FT-IR, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), termogravimetrik teknikler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen komplekslerin dimerik yapıda olduğu tespit edilmiştir [114].

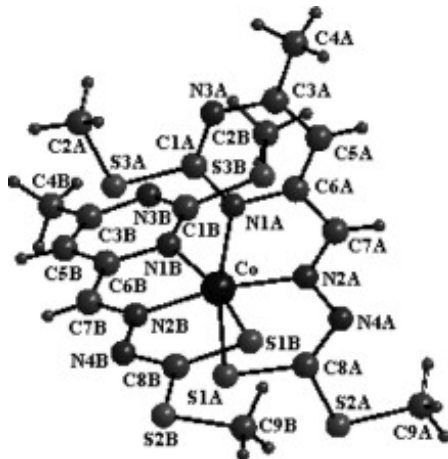
1,2-propilendiamin ve 2'-hidrokso-4'-metoksiasetofenon türlerinin kondenzasyonları sonucu elde edilen Schiff bazları ile vanadyum (V) reaksiyona sokularak tridentat kompleks elde edilmiştir. FT-IR, 1H ve ^{13}C NMR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak yapı aydınlatılması yapılmıştır. Yapının tek kristal X-ışını görüntüsü alınmış ve elde edilen yapının 6 koordinasyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir [115]:



NNOO-tetradental enolik Schiff bazları, L_1 = bis(benzoylacetone)propan-1,2-diimin, L_2 = bis(acetilaseton)-propan-1,2-diimin, L_3 = bis-(asetilaseton)sikloheksan-1,2-diimin kullanılarak hazırlanmıştır. Yapısal doğrulama, tek kristal X-Işınları tekniği kullanılarak yapılmıştır. Alüminyum komplekslerinin 5 koordinasyonlu olduğu ve Al atomunun kompleksin merkezine yerleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen komplekslerin geometrisi trigonal bipiramit ve karepiramit olarak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmadaki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir [116]:



2-S-metilmerkaptto-6-metilprimidin-4-karbaldehid ve S-metil/ S-benzil ditiyokarbazit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucunda, 3 dişli ligandlar olan S-metil-3-((2-S-metil-6-metil-4-primidil)metil)ditiokarbazit [HL^1] ve S-benzil-3-((2-S-metil-6-metil-4-primidil)metil)ditiokarbazit [HL^2] türleri elde edilmiştir. HL^1 ligandının Co(III) ve Mn(II) kompleksleri ile HL^2 ligandının Mn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elementel analiz, spektroskopik teknikler, manyetik süseptibilite ölçümleri yardımıyla yapıların aydınlatılması gerçekleştirilmiştir. Yapı aydınlatılmasından sonra kompleksin merkezinde bulunan metal atomunun oktahedral geometride ligandlara bağlandığı tespit edilmiştir. Elde edilen kompleks yapısı aşağıdaki şekilde görüldüğü gibidir [117]:



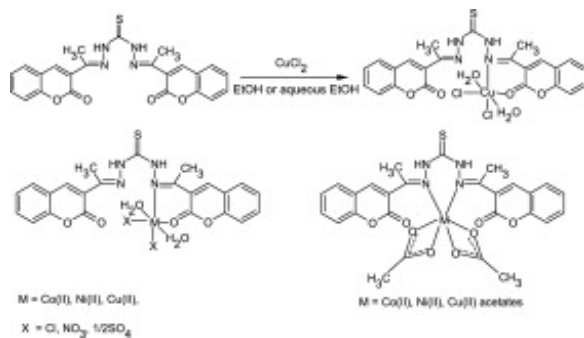
6 adet mononükleer $[M(L^1)_2(H_2O)_4]$ ($M = Co(II)$, $M = Mn(II)$, $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]$, $[Cu(L^1)_2(H_2O)(Py)_2]$, $[Cu(L^3)(H_2O)Cl] \cdot H_2O$, ve $[Co(Sal)(H_2O)(Py)_3] \cdot 2ClO_4 \cdot H_2O$ kompleksleri

üretmiş ve karakterizasyonu X-Işınları Difraksiyonu tekniği kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen komplekslerin olefinlerin oksitlenme işlemlerinde katalitik aktiviteye sahip oldukları tespit edilmiştir. Yapılan çalışmadaki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir [118]:



4,6-diasetilresorsinol' ün 3-amino-1-propanol (3-AP) ve 1,3-diaminopropan (DAP) ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda H_4L_a ve H_2L_b ligandları elde edilmiştir. Elementel analiz, FT-IR, Kütle, 1H NMR ve elektronik spektra teknikleri kullanılarak yapı aydınlatılması yapılmıştır. Bakır(II), nikel(II), kobalt(II), çinko(II), cadmium(II), demir(III), krom(III), vanadyum(IV) ve uranyum(VI) kompleksleri hazırlanmıştır. Yukarda belirtilen karakterizasyon teknikleri kullanılarak komplekslerin yapısal aydınlatılması yapılmıştır [119].

Bazı metallerin tiyokarbohidrazon ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ligand N,N' -tiyokarbohidrazit yapısının 3-asetilkumarin ile kondenzasyonundan elde edilmiştir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin bis(3-asetilkumarin)tiyokarbohidrazon ligandı ile reaksiyonu sonucu kompleksler elde edilmiştir. Elde edilen ligandların karakterizasyonu FT-IR, 1H NMR, EPR ve UV-VIS spektrometre teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen yapıların oktehdral veya bozulmuş oktehdral olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen komplekslerin dimetilformamid ve DMSO çözücülerinde çözündüğü tespit edilmiştir. Ehrlich Ascites Carcinoma model kullanılarak yapılan aktivite testinde, aktifliklerinin iyi olduğu belirlenmiştir. Yapılan bakteri ve mantar çalışmalarında, sentezlenen komplekslerin anti-yapıda olduğuna karar verilmiştir. Yapılan çalışmadaki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir [120]:



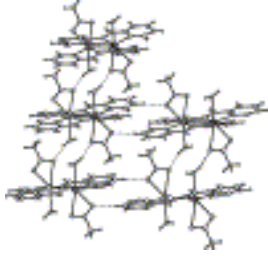
Kobalt(II) ve bakır(II) metallerinin valin ligandı ile verdiği kompleksler yapılmıştır. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR ve X-Işınlari tekniği kullanılarak yapılmıştır. Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*, methicillin-resistant *S. aureus*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*), gram negatif bakteriler (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris* and *Enterobacter aerogenes*) ve patojenik fungi (*Candida* spp., *Cryptococcus neoformans*, *Rhodotheca glutinis*, *Saccharomyces cerevisia*, *Aspergillus* spp., *Rhizopus nigricans*) kullanılarak, elde edilen komplekslerin biyolojik aktiflikleri tespit edilmiştir. Bakırın oluşturduğu kompleksin gram pozitif bakterilerin büyümesinde inhibitör etki oluşturduğu tespit edilmiştir [121].

Schiff bazları kullanarak rutenyum kompleksleri sentezlemiştir. Kompleksler genel olarak $[RuX(EPh_3)(L)_2]$ (E = P veya As, X = Cl veya Br ve L = O, N donör) şeklinde gösterilmiştir. Elde edilen kompleksler elementel analiz, manyetik süsseptibilite, FT-IR, UV-VIS ve voltametri teknikleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Yapılan çalışmadaki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir [122]:

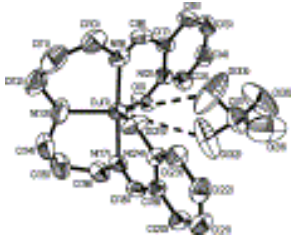


3-hidroksisalisiliden-p-aminoasetofenonoksim ligandı kullanılarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlemiştir. Stokiyometrik olarak metal ile ligand 1:2 oranında reaksiyon vermişlerdir. Çift dişli ligandın fenolik grup üzerindeki oksijen ve azometin grubu üzerindeki azot atomundan bağlandığı tespit edilmiştir. Elde edilen komplekslerin yapısı IR, ¹³C-NMR, TGA, manyetik süsseptibilite ve elemental analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır [123].

Üç dişli bir ligand olan *N*-2-piridinilmetiliden-2-hidroksi-fenilamin ligandı ile nikel, çinko ve kadmium metal tuzlarının reaksiyonu sonucu $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{L})] \cdot (\text{ClO}_4) \cdot 0.16(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{ZnLZn}(\text{OOCCH}_3)_4\text{ZnL}]$ ve $[\text{Cd}_2\text{L}_2(\text{OCH}_3\text{CO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksleri sentezlenmiştir. Kompleks oluşumunda kullanılan ligand, piridin-2-karboksaldehit ile 2-aminofenol arasında 1:1 oranında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. IR, UV-VIS, ^1H -NMR, floresans, elektrokimyasal and manyetik süsseptibilite ölçümleri kullanılarak yapısal aydınlatma yapılmıştır. Ayrıca kompleksin yapısı tek kristal X-Işınları kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Nikel kompleksinin oktahedral yapıda olduğu bulunmuştur. Nikel kompleksi floresans özellik göstermezken diğer 2 metal kompleksi floresans özellik göstermiştir. Çinko kompleksinin floresans spektrumu 630 nm de, nikel kompleksinin ise 630 nm’ de tespit edilmiştir. Yapısal görünüm aşağıda görülmektedir [124]:



Bakır (II) kompleksi Schiff bazları kullanılarak sentezlenmiş ve yapısı X-Işınları, elektron spektroskopisi, IR ve elektron paramanyetik spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Schiff bazı ligandını, 2-piridinkarboksaldehit N-oksit ile dipropilentriamin (L^1) ve trietilentetramin (L^3) reaktiflerinin reaksiyonu ile elde etmiştir. $[\text{CuL}^2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır. Aydınlatılan kompleksin yapısal özelliklerini içeren şekil aşağıda görülmektedir [125]:



P-aminoasetofenonoksim ve 5-klorosalisilaldehit arasında meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen ligant kullanılarak Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapı aydınlatmasını, IR, UV-VIS, TGA ve NMR kullanılarak yapılmıştır. Yapısal aydınlatma sonucunda komplekslerin tetrahedral yapıya sahip

olduğunu tespit edilmiştir. Kompleks oluşumu esnasında ligantta bulunan CN ve CO bağlarının kullanıldığı yargısına varılmıştır [126].

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. Kullanılan Kimyasallar

1. 3-Metoksi-5-nitrosalisilaldehit: L^1H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
2. 3-Metoksi-5-bromsalisilaldehit: L^2H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
3. 3-Brom-5-kloralisilaldehit: L^3H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
4. 2-Hidroksi-1-naftaldehit: L^4H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Aldrich firmasından temin edilmiştir.
5. 3,5-Dikloralisilaldehit: L^5H Schiff bazının sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
6. 1,4-Fenilendiamin tüm Schiff bazı ligandlarının sentezinde kullanılmıştır
7. Kobalt(II)asetattetrahidrat $[Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O]$: Schiff bazı komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
8. Nikel(II)asetattetrahidrat $[Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O]$: Schiff bazı komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
9. Bakır(II)asetatmonohidrat $[Cu(AcO)_2 \cdot H_2O]$: Schiff bazı komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
10. Çinko(II)asetatdihidrat $[Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O]$: Schiff bazı komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
11. Etil alkol: Ligandların ve komplekslerin sentezinde, kristallendirilmesinde ve yıkanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
12. Dimetilsülfoksit (DMSO): UV-Vis spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
13. KBr Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin IR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
14. P.T.S.A Schiff bazı ligandlarının sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

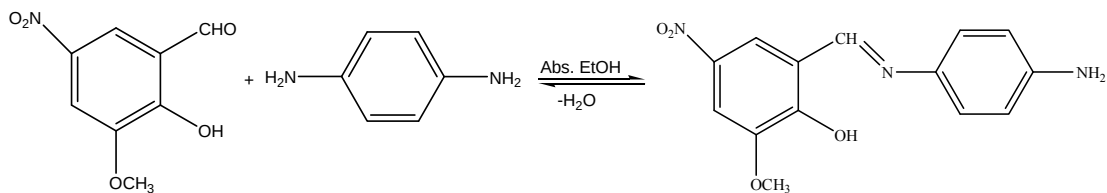
3. 2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Aparatlar

1. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker DPX-400, 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresi ile DMSO- d_6 kullanılarak ODTÜ Kimya Bölümünde yapılmıştır.
2. IR spektrumları FTIR spektrofotometresi ile KBr disk kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Ligandların ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınırken, komplekslerden diamagnetik olan Zn(II) komplekslerinininkiler alınmıştır. Diğer metal kompleksleri paramanyetik olduklarından NMR spektrumları alınmamıştır.
3. Magnetik süsseptibilite ölçümleri Fırat Üniversitesi Kimya bölümündeki Sherwood Scientific MK1 model Magnetik süsseptibilite cihazı ile oda şartlarında yapılmıştır.
4. UV spektrumları Shimadzu UV Probe 2. 1 model Ultraviyole-visible spektrofotometresi ile 10^{-2} - 10^{-5} M'lık konsantrasyonlarda DMSO kullanılarak Fırat Üniversitesi'nde yapılmıştır.
5. TGA termogramları Fırat Üniversitesi Kimya Bölümündeki Shimadzu TGA-50 model Termal analiz cihazı ile 25-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızı ile azot atmosferinde ve platin kap kullanılarak yapılmıştır.
6. Beher, erlen, balon joje ve diğer cam malzemeler pyrex marka olarak kullanılmıştır.

3. 3. Deneysel Bölüm

3. 3. 1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L^1H)

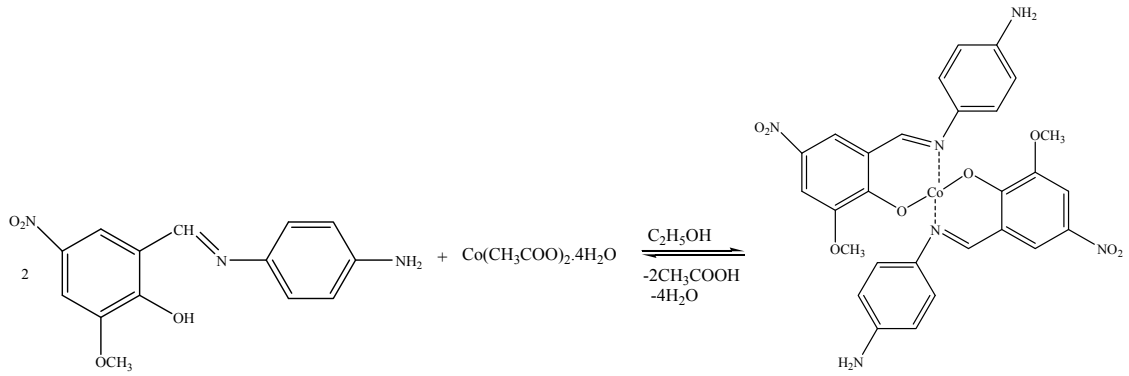
3-Metoksi-5-nitro salisilaldehid (10 mmol, 1,97 g) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu maddeler üzerine 25 mL etil alkolde çözülmüş 1,4-fenilendiamin (20 mmol, 2.16 g) yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 $^{\circ}\text{C}$ de 1 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen vişne renkli ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietileter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (M.A.= 287.27 g/mol), verim = % 48.95.



Şekil 1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L^1H).

3. 3. 1. 1. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol)Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (0.287 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen kobalt(II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}N_6O_8Co$ (M.A.= 631.46 g/mol), verim = % 53.74.



Şekil 2. L¹H Ligandının Co (II) Kompleksi.

3. 3. 1. 2. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol)Nikel(II)'in Sentezi

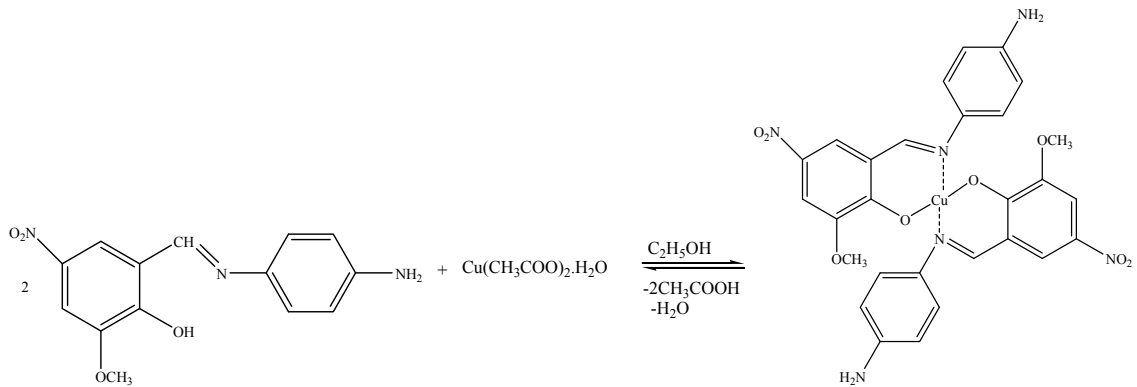
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (0.287 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen nikel(II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}N_6O_8Ni$ (M.A.= 631.23 g/mol), verim = % 41.25.



Şekil 3. L¹H Ligandının Ni (II) Kompleksi.

3. 3. 1. 3. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol)Bakır(II) Kompleksinin Sentezi

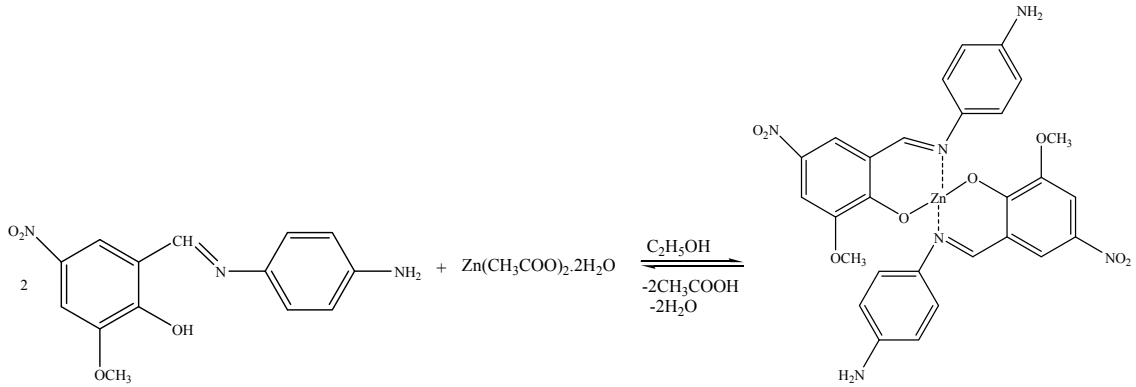
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (0.287 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen bakır (II) asetat monohidrat (0.10 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cu}$ (M.A.= 636.08 g/mol), verim = % 51.71.



Şekil 4. L¹H Ligandının Cu (II) Kompleksi.

3. 3. 1. 4. Bis(2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol)Çinko(II) Kompleksi 'nin Sentezi

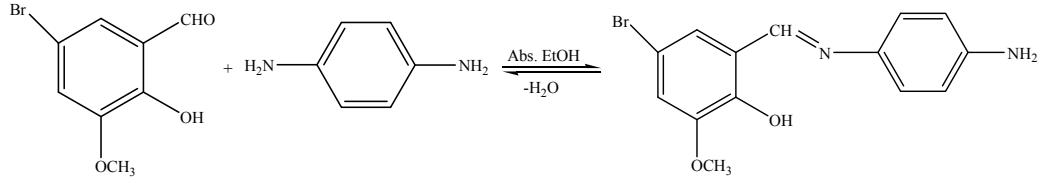
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (0.287 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen çinko(II) asetat dihidrat (0.110 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}N_6O_8Zn$ (M.A.= 637.91 g/mol), verim = % 39.15.



Şekil 5. L^1H Ligandının Zn (II) Kompleksi.

3. 3. 2. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) ligandının Sentezi

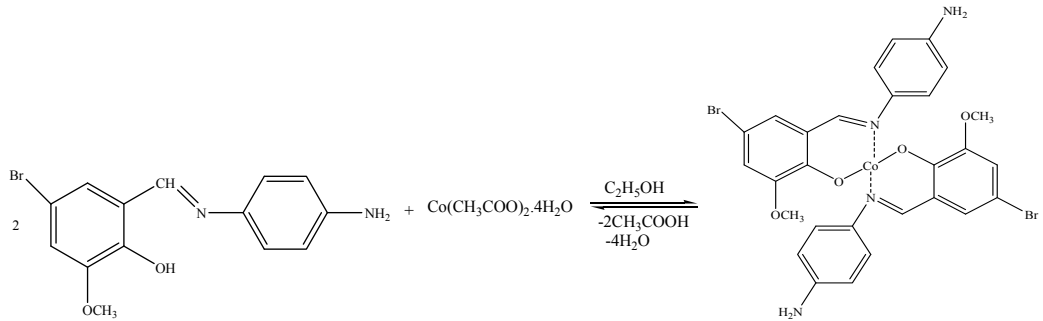
3-Metoksi-5-bromsalisilaldehid (10 mmol 2.31 g) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu maddeler üzerine 25 mL etil alkolde çözülmüş 1,4-fenilendiamin (20 mmol, 2.16 g) yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C de 1 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen koyu turuncu renkli ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietileter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ (M.A.= 321.16 g/mol), verim = % 71.22.



Şekil 6. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) ligandı.

3. 3. 2. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol)Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (0.321 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen kobalt(II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}O_4N_4BrCo$ (M.A.= 698.93 g/mol), verim = % 44.12.

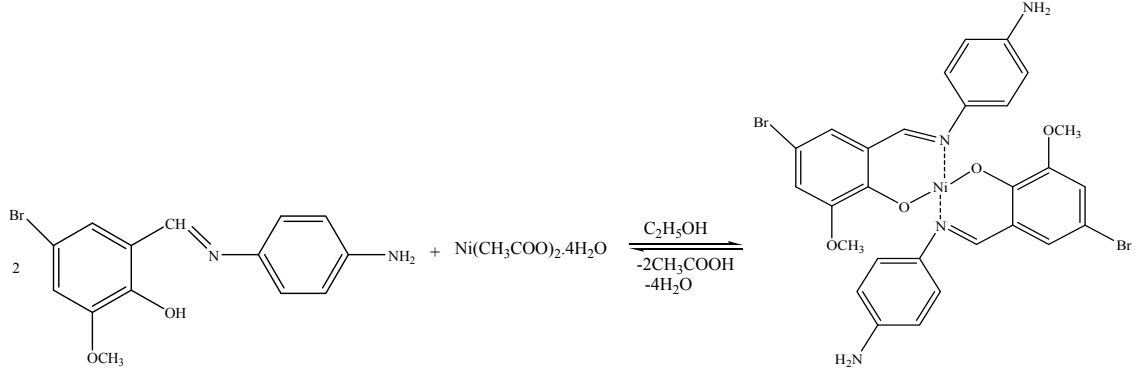


Şekil 7. L^2H Ligandının Co (II) Kompleksi.

3. 3. 2. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol)Nikel(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (0.321 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen nikel(II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece

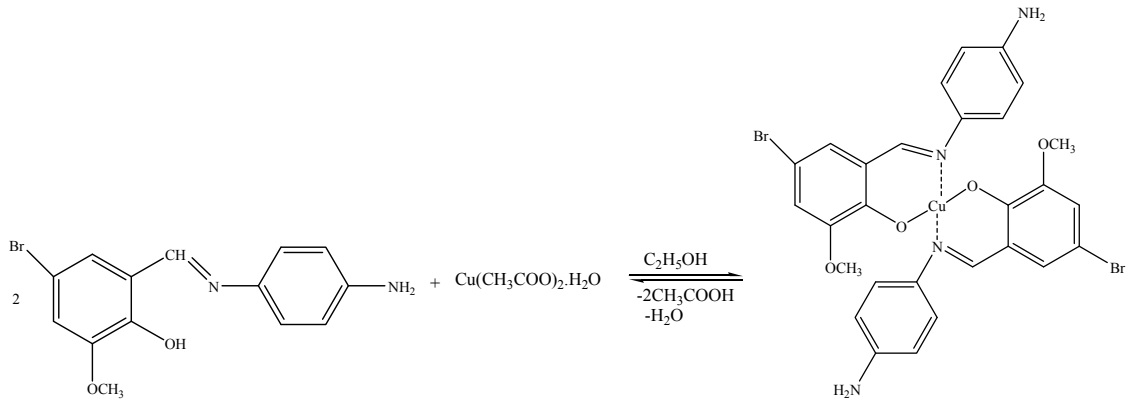
bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}O_4N_4BrNi$ (M.A.= 698.70 g/mol), verim = % 50.42.



Şekil 8. L^2H Ligandının Ni (II) Kompleksi.

3. 3. 2. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol)Bakır(II) Kompleksinin Sentezi

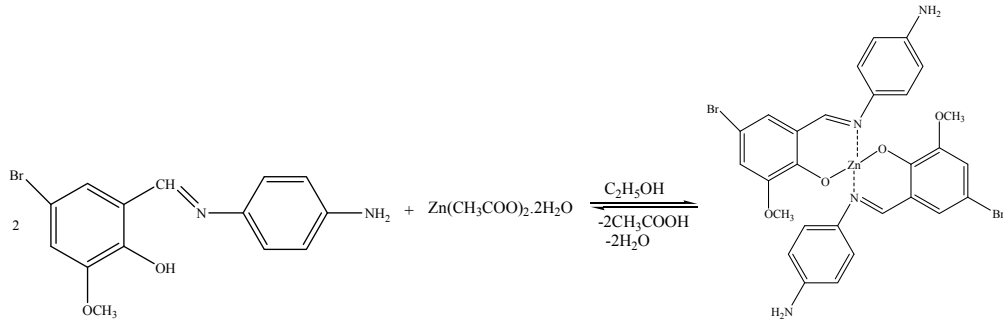
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (0.321 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen bakır (II) asetat monohidrat (0.10 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}O_4N_4BrCu$ (M.A.= 703.55 g/mol), verim = % 40.65.



Şekil 9. L^2H Ligandının Cu (II) Kompleksi.

3. 3. 2. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol)Çinko(II) Kompleksinin Sentezi

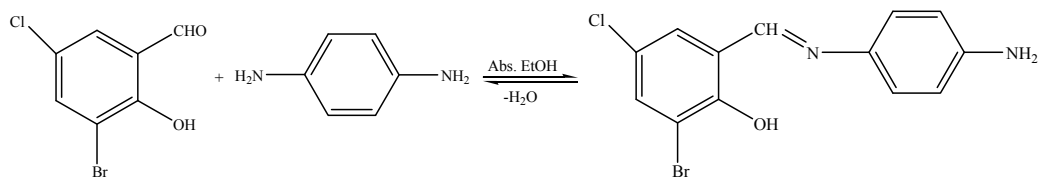
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (0.321 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen çinko (II) asetatdihidrat (0.110 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{28}H_{24}O_4N_4BrZn$ (M.A.= 705.38 g/mol), verim = % 56.43.



Şekil 10. L^2H Ligandının Zn (II) Kompleksi.

3. 3. 3. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandının Sentezi

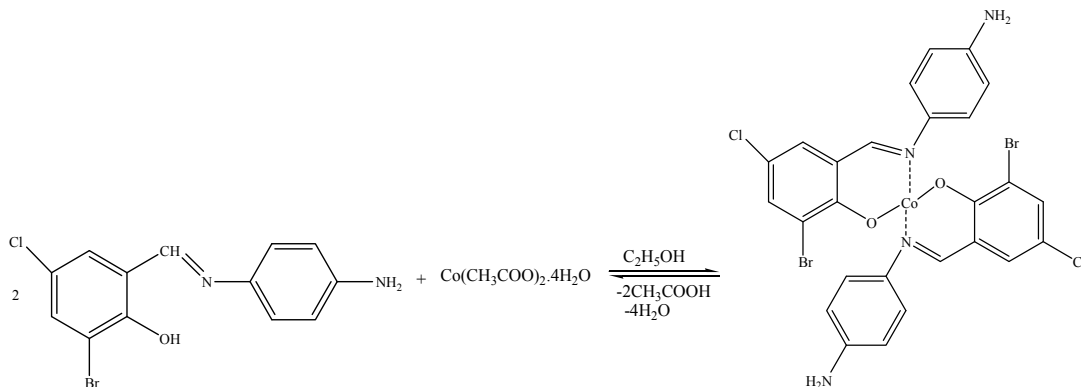
3-Brom-5-klor salisilaldehid (10 mmol 2.36 g) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu maddeler üzerine 25 mL etil alkolde çözülmüş 1,4-fenilendiamin (20 mmol, 2.16 g) yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C de 1 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen turuncu renkli ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietileter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{13}H_{10}ON_2ClBr$ (M.A.= 325.58 g/mol), verim = % 60.56.



Şekil 11. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandı.

3. 3. 3. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol)Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (0.326 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen kobalt (II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_2Br_2Co$ (M.A.= 708.07 g/mol), verim = % 44.23.

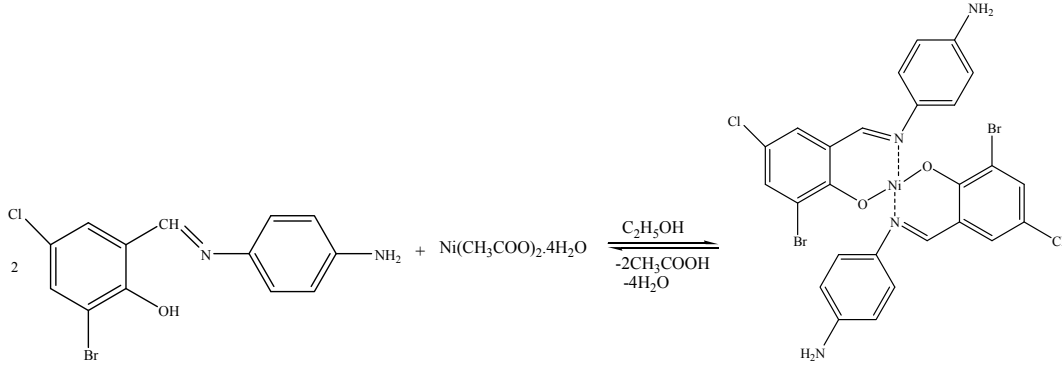


Şekil 12. L^3H Ligandının Co (II) Kompleksi.

3. 3. 3. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol)Nikel(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (0.326 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen nikel (II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında

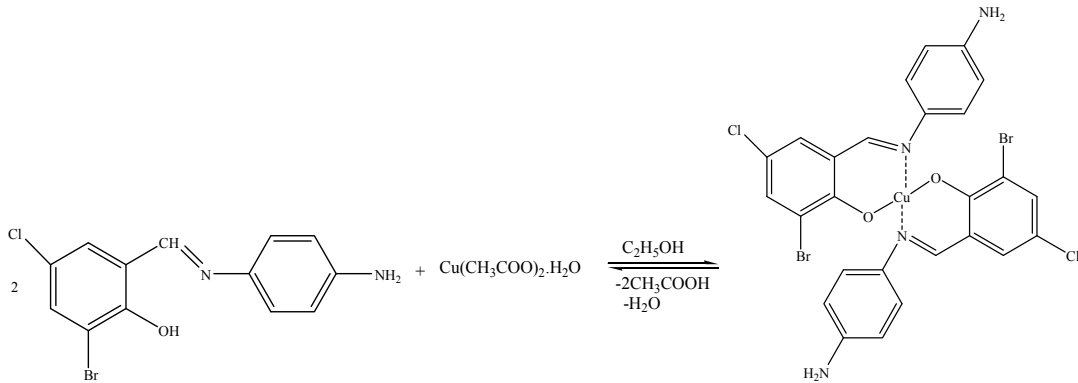
60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_2Br_2Ni$ (M.A.= 707.84 g/mol), verim = % 44.16.



Şekil 13. L^3H Ligandının Ni (II) Kompleksi.

3. 3. 3. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol)Bakır(II) Kompleksinin Sentezi

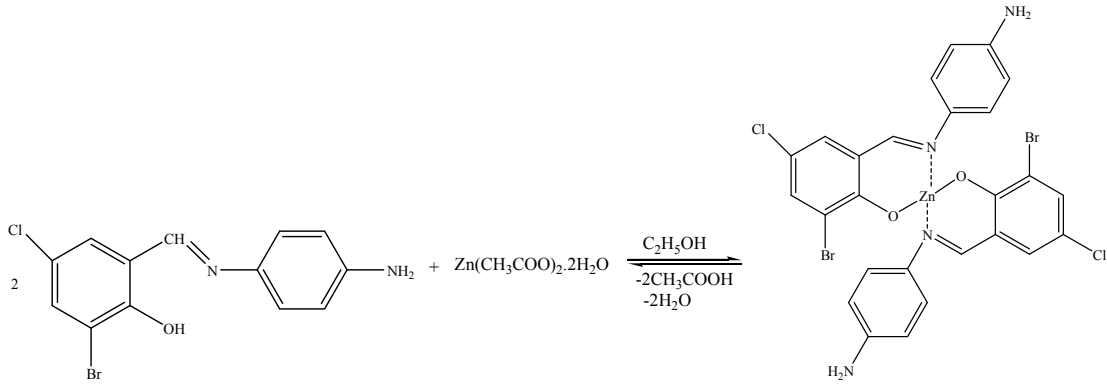
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (0.326 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen bakır(II) asetat monohidrat (0.10 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_2Br_2Cu$ (M.A.= 712.69 g/mol), verim = % 49.13.



Şekil 14. L^3H Ligandının Cu (II) Kompleksi.

3. 3. 3. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol)Çinko(II) Kompleksinin Sentezi

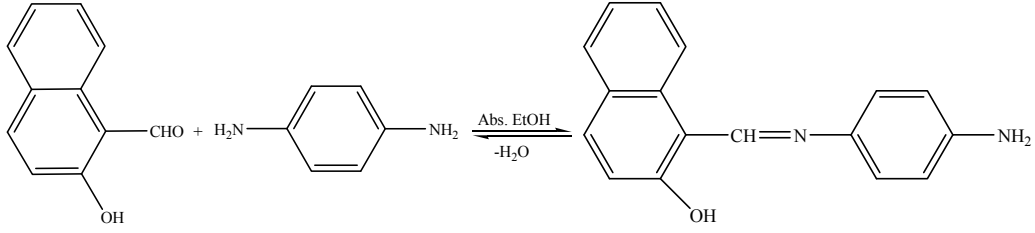
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (0.326 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen çinko(II) asetat dihidrat (0.110 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_2Br_2Zn$ (M.A.= 714.52 g/mol), verim = % 53.21.



Şekil 15. L^3H Ligandının Zn (II) Kompleksi.

3. 3. 4. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L^4H) ligandının Sentezi

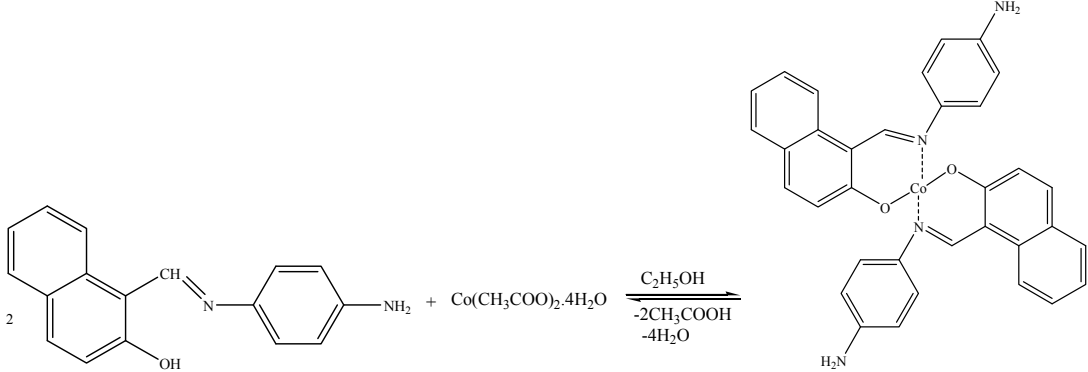
2-Hidroksi-1-naftaldehit (10 mmol 1.72 g) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu maddeler üzerine 25 mL etil alkolde çözülmüş 1,4-fenilendiamin (20 mmol, 2.16 g) yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C de 1 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen sarımtırak renkli ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietileter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{17}H_{13}ON_2$ (M.A.= 261.29 g/mol), verim = % 71.18.



Şekil 16. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L^4H).

3. 3. 4. 1. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen)Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi

1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (1 mmol 0.261 g) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen kobalt(II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{34}H_{24}O_2N_4Co$ (M.A.= 578.9 g/mol), verim = % 35.44.

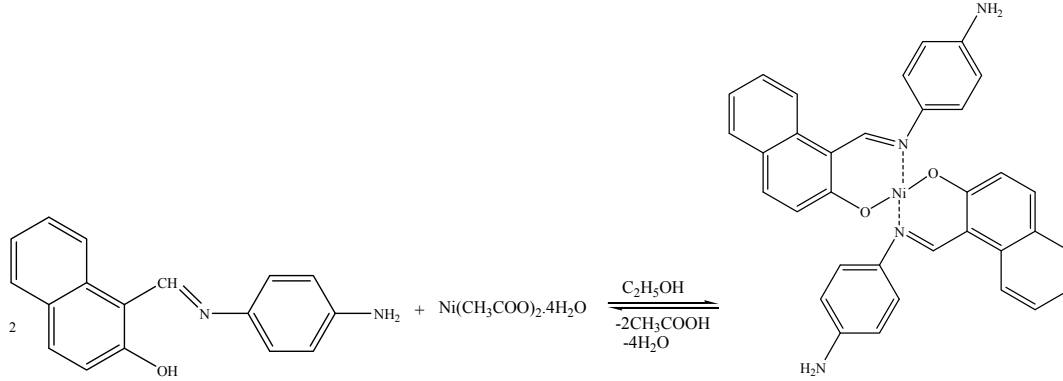


Şekil 17. L^4H Ligandının Co (II) Kompleksi.

3. 3. 4. 2. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen)Nikel(II) Kompleksinin Sentezi

1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (1 mmol 0.261 g) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen nikel(II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa

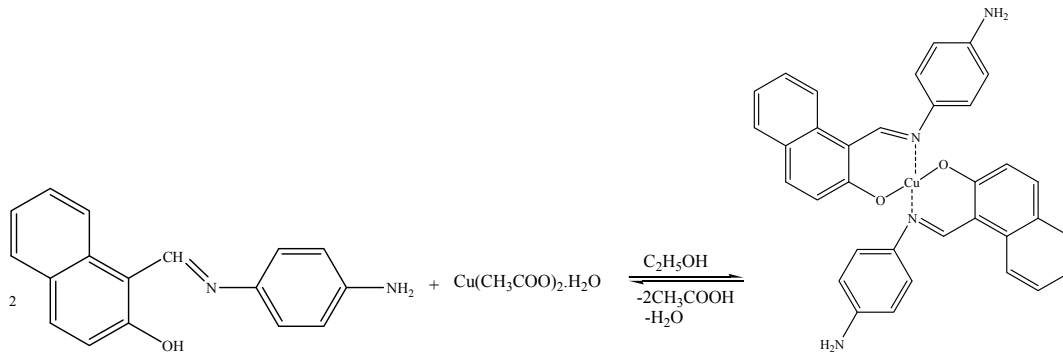
yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{34}H_{24}O_2N_4Ni$ (M.A.= 578.70 g/mol), verim = % 53.19.



Şekil 18. L^4H Ligandının Ni (II) Kompleksi.

3. 3. 4. 3. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen)Bakır(II) Kompleksinin Sentezi

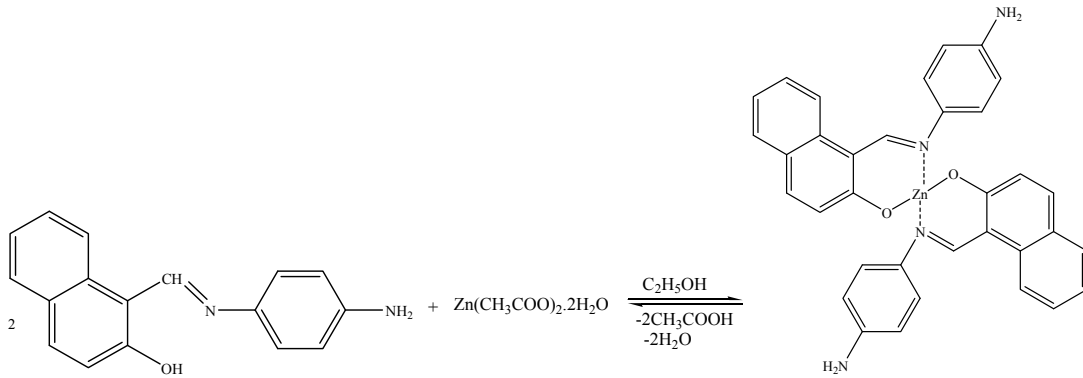
1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (1 mmol 0.261 g) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen bakır(II) asetat monohidrat (0.10 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{34}H_{24}O_2N_4Cu$ (M.A.= 583.5 g/mol), verim = % 51.73.



Şekil 19. L^4H Ligandının Cu (II) Kompleksi.

3. 3. 4. 4. Bis (1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen)Çinko(II) Kompleksinin Sentezi

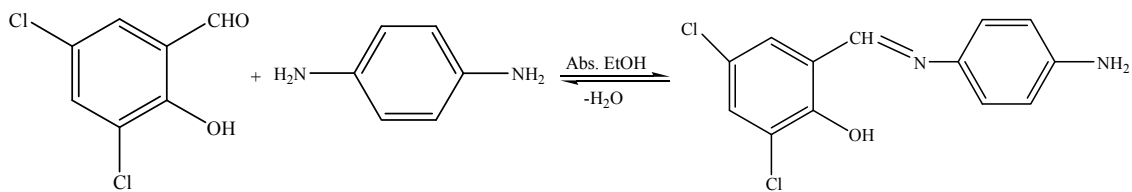
1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (1 mmol 0.261 g) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen çinko(II) asetat dihidrat (0.110 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{34}H_{24}O_2N_4Zn$ (M.A.= 585.40 g/mol), verim = % 56.11.



Şekil 20. L^4H Ligandının Zn (II) Kompleksi.

3. 3. 5. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L^5H) ligandının Sentezi

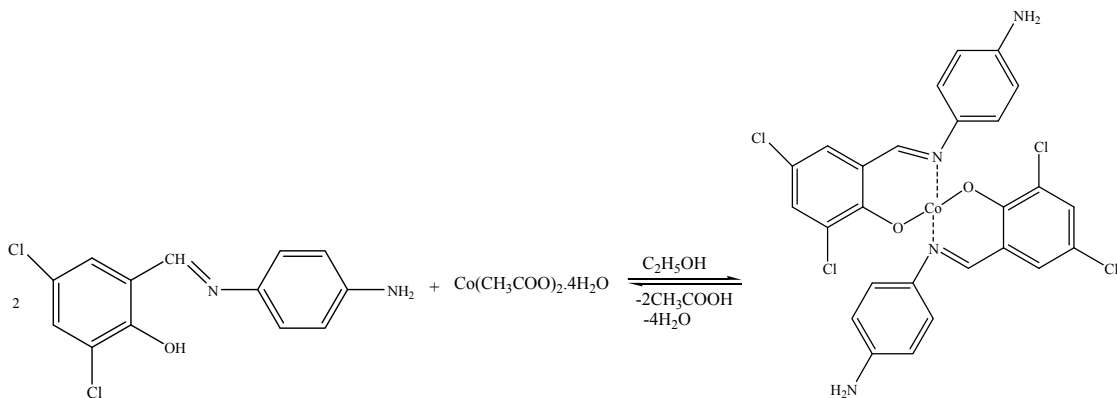
3,5-Diklorsalisilaldehit (10 mmol 1.81 g) ve (0.01 g) *p*-toluen sülfonik asit 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu maddeler üzerine 25 mL etil alkolde çözülmüş 1,4-fenilendiamin (20 mmol, 2.16 g) yavaş yavaş damlatılarak geri soğutucu altında 60 °C de 1 saat karıştırıldı. IR ile aldehit'in karbonil piki takip edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen kırmızı-turuncu renkli ürün bir gece boyunca bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Ürün sıcak saf su, etil alkol ve dietileter ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$ (M.A.= 281.13 g/mol), verim = % 61.42.



Şekil 21. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L^5H) ligandı.

3. 3. 5. 1. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol)Kobalt(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (0.281 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen kobalt(II) asetat tetrahidrat (0.125 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Co$ (M.A.= 619.17 g/mol), verim = % 36.51.

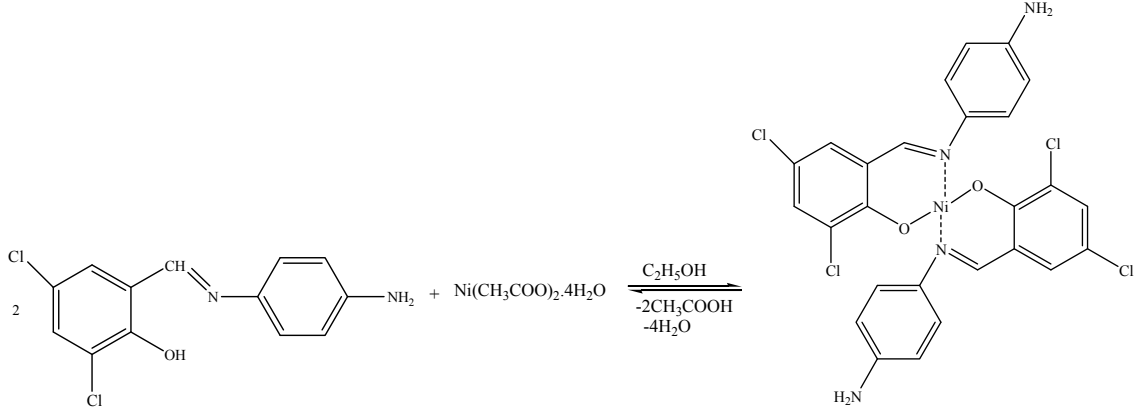


Şekil 22. L^5H Ligandının Co (II) Kompleksi.

3. 3. 5. 2. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol)Nikel(II) Kompleksinin Sentezi

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (0.281 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen nikel(II) asetat tetrahidrat (0.124 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60

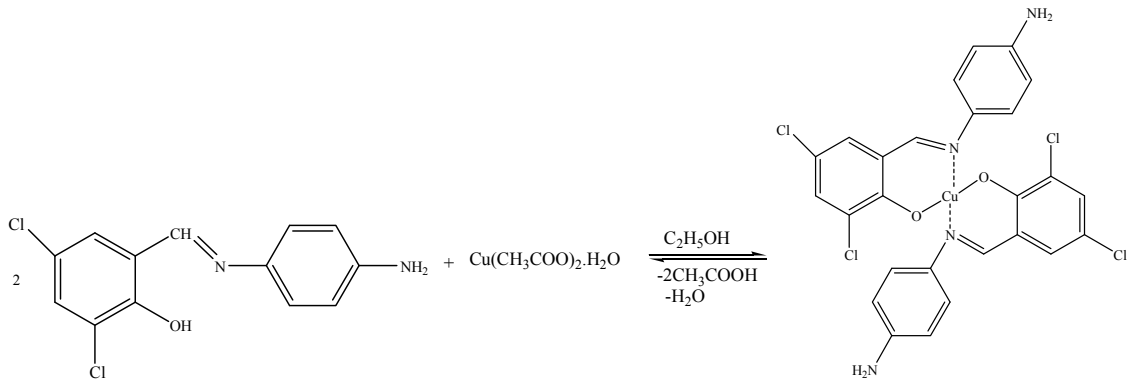
$^{\circ}\text{C}$ de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Ni}$ (M.A. = 618.94 g/mol), verim = % 61.05.



Şekil 23. L^5H Ligandının Ni (II) Kompleksi.

3. 3. 5. 3. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol)Bakır(II) Kompleksinin Sentezi

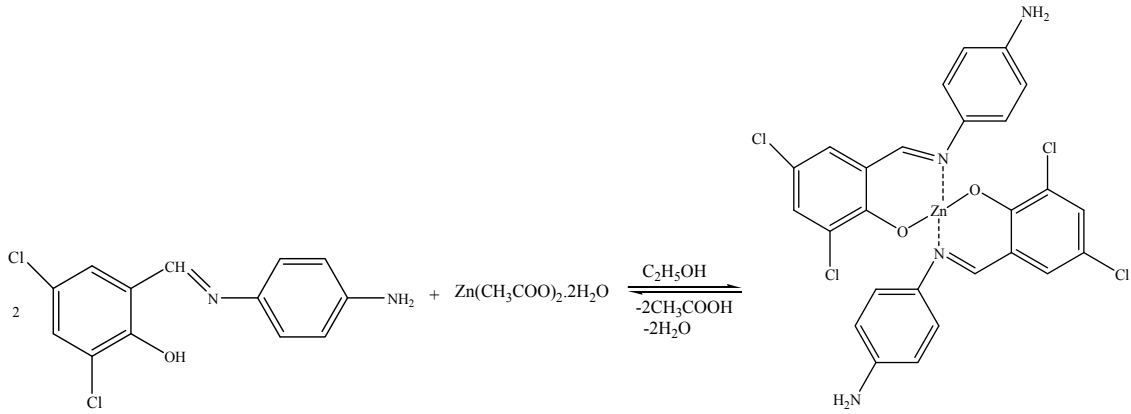
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (0.281 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen bakır(II) asetat monohidrat (0.10 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60°C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Cu}$ (M.A. = 623.79 g/mol), verim = % 52.35.



Şekil 24. L^5H Ligandının Cu (II) Kompleksi.

3. 3. 5. 4. Bis (2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol)Çinko(II) Kompleksinin Sentezi

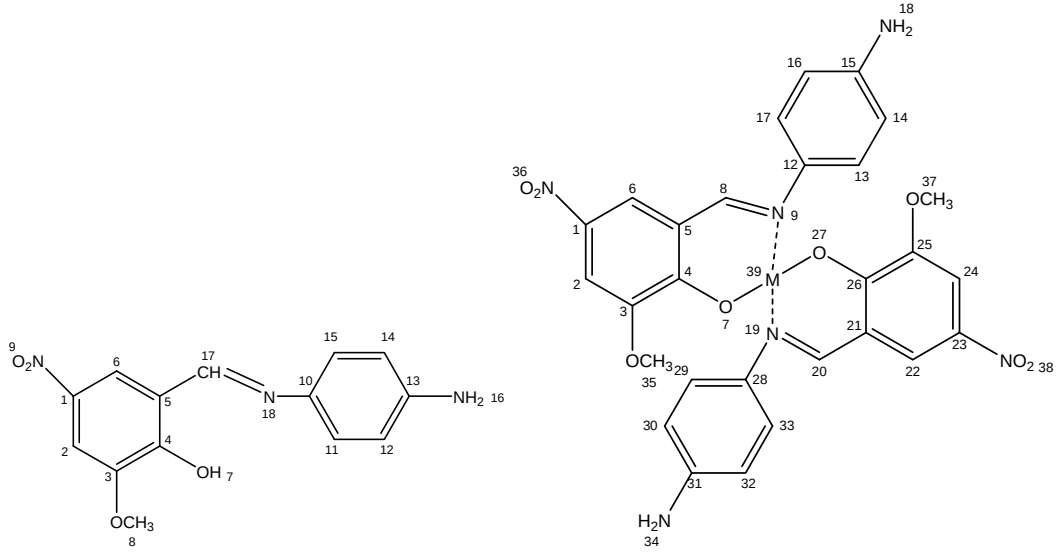
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (0.281 g, 1.00 mmol) 25 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltiye 25 mL etil alkolde çözülen çinko(II) asetat dihidrat (0.110 g, 0.50 mmol) damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında 60 °C de bir saat devam edildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ürün sıcak saf su, etilalkol ve dietileter kullanılarak birkaç defa yıkandı. Elde edilen madde kristallendirilemedi. Ürün vakum altında kurutuldu ve desikatörde muhafaza edildi. $C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Zn$ (M.A.= 625.62 g/mol), verim = % 55.54.



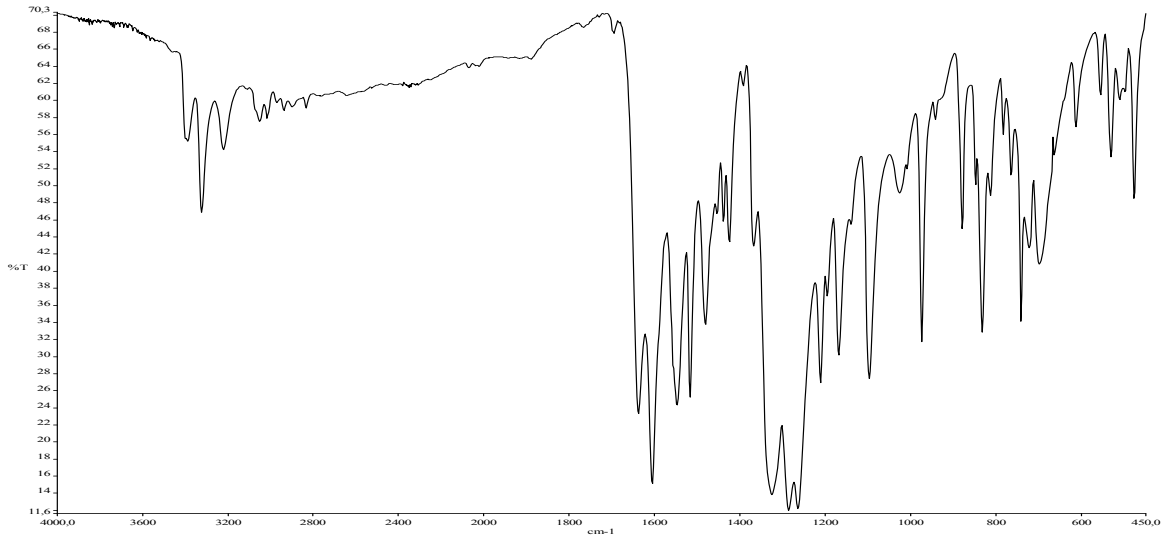
Şekil 25. L^5H Ligandının Zn (II) Kompleksi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4. 1. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L^1H) Ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu

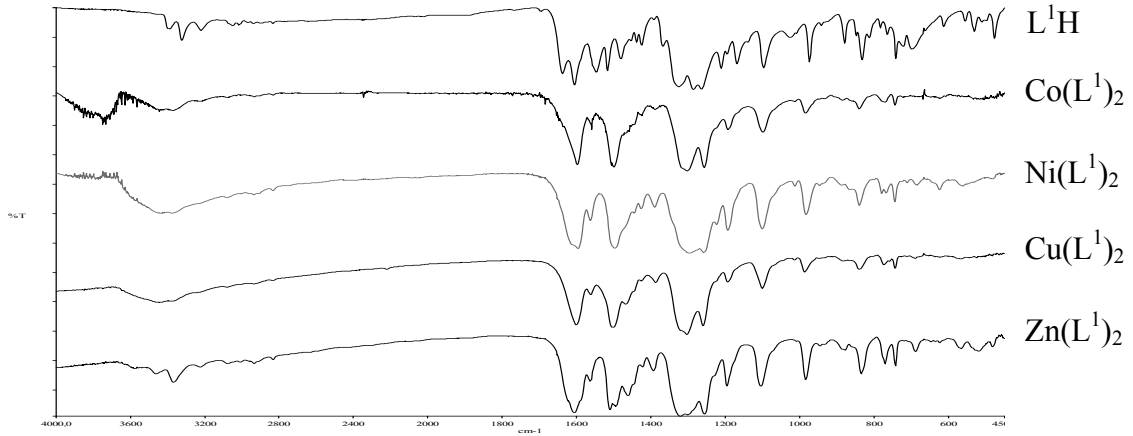


Şekil 26. L^1H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, M=Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II).



Şekil 27. L^1H ligandının IR spektrumu.

L^1H ligandının infrared spektrumları incelendiğinde 1606 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. Yine spektrum incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait 3325 ile 3390 cm^{-1} 'de ikili bir pik gözlenmiştir. L^1H ligandının IR spektrumunda gözlenen, 3052 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2939 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1548 cm^{-1} 'deki pik $C=C$ gerilme titreşimine ve 1265 cm^{-1} 'deki pik fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [127, 128]. Ayrıca fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir spektrum beklenirken $3200-3350\text{ cm}^{-1}$ civarında keskin bir pikin gözlenmesi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir [110]. Molekül içi hidrojen bağı ile çoğunlukla beşli ve altılı bir halka oluşur ve altılı halka oluşması durumunda hidrojen bağı çok şiddetlidir [110]. Ligandın IR spektrum pikleri Tablo 2' de görülmektedir.



Şekil 28. L^1H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.

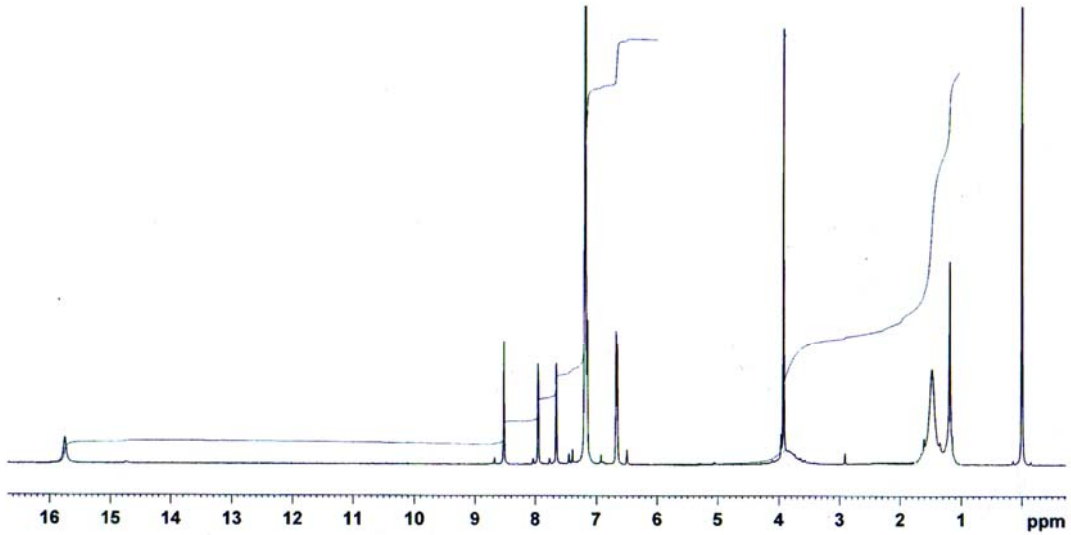
Tablo 2. (L^1H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.

Bileşik	$\nu(O-H)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O)$
L^1H	3200-3350	3390, 3325	1606	1265
$Co(L^1)_2$	-	3100, 3400	1598	1257
$Ni(L^1)_2$	-	2900, 3682	1596	1258
$Cu(L^1)_2$	-	3447, 3543	1602	1260
$Zn(L^1)_2$	-	3466	1607	1257

L^1H ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde ligantta 1606 cm^{-1} civarında gözlenen $C=N$ gerilme titreşimine ait pik sırasıyla

1598, 1596, 1602, 1607 cm^{-1} frekanslarına kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesiyle açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca 1265 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks bileşiklerin spektrumlarında kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonunun atması fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [129]. Kompleksler biraz nem içerdiğinden L^1H ligandındaki O-H gerilme titreşimine ait bölgede yavan bir band gözlenmiştir. Nitekim bu olayı test etmek için $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ kompleksinin kurutulmamış ve 100 °C de kurutulmuş örneklerine ait IR spekturumlarında bu fark net olarak görülmüştür (Şekil 37, 38). Ayrıca bu durumu TGA termogramları da desteklemektedir.

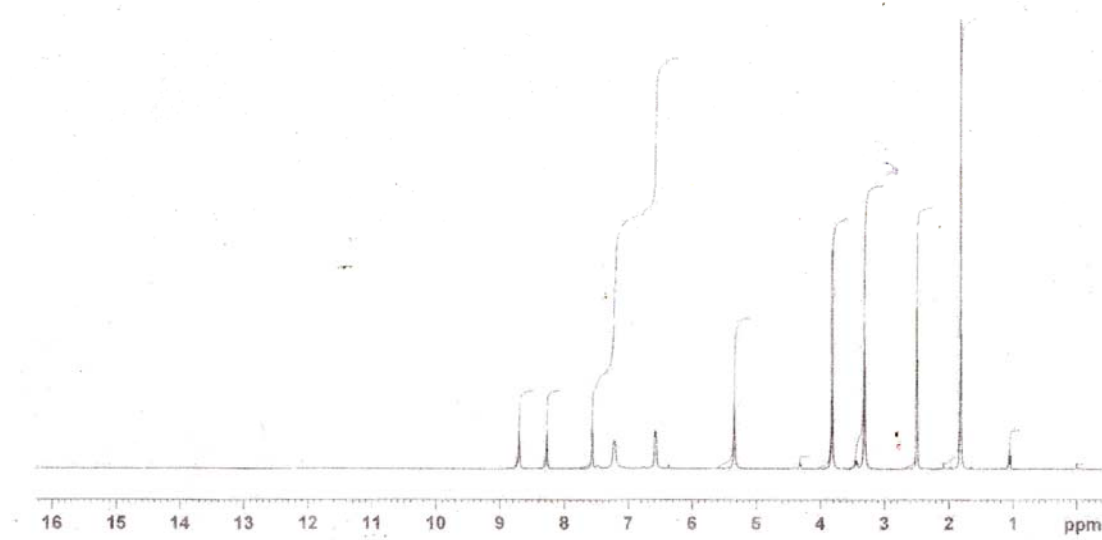
L^1H ligandının CDCl_3 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 29. L^1H ligandının ^1H -NMR spektrumu.

L^1H ligandının ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 15.70 ppm' deki pik OH grubu (H_7) protonuna aittir. Bu singletin D_2O ilavesi ile kaybolması da bunu desteklemektedir. Yine 8.52 ppm de ki bir protonluk singlet olarak gözlenen pik, yapıda bulunan $-\text{CH}=\text{N}$ (H_{17}) protonuna işaret etmektedir [130]. 3.90 ppm deki üç protona eşdeğer üçüncü singlet H_8 ($-\text{OCH}_3$) protonuna aittir. Aromatik halka protonlarına ait pikler ise 6.68-7.95 ppm arasında gözlenmiştir [131]. Aromatik hidrojenlere ait pikler incelendiğinde tek protona eşdeğer iki singlet (H_2 ve H_6) sırasıyla 7.65, 7.95 ppm ve iki protona eşdeğer farklı kimyasal kaymalara sahip iki dublet (H_{12} , H_{14} ve H_{11} , H_{15}) sırasıyla 6.68, 7,17 ppm de gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında

proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. L^1H ligandında 15.70 ppm de gözlenen O-H grubuna ait pikin çinko kompleksinin DMSO- d_6 de alınan 1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi ve $-CH=N$ (H_{17}) protonuna ait singletin 8.70 e kayması, ligandın metalle imin grubundaki azot atomu ve aldehit grubundaki oksijen atomu ile koordinasyona girdiğini gösterir [132].



Şekil 30. $Zn(L^1)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrumu.

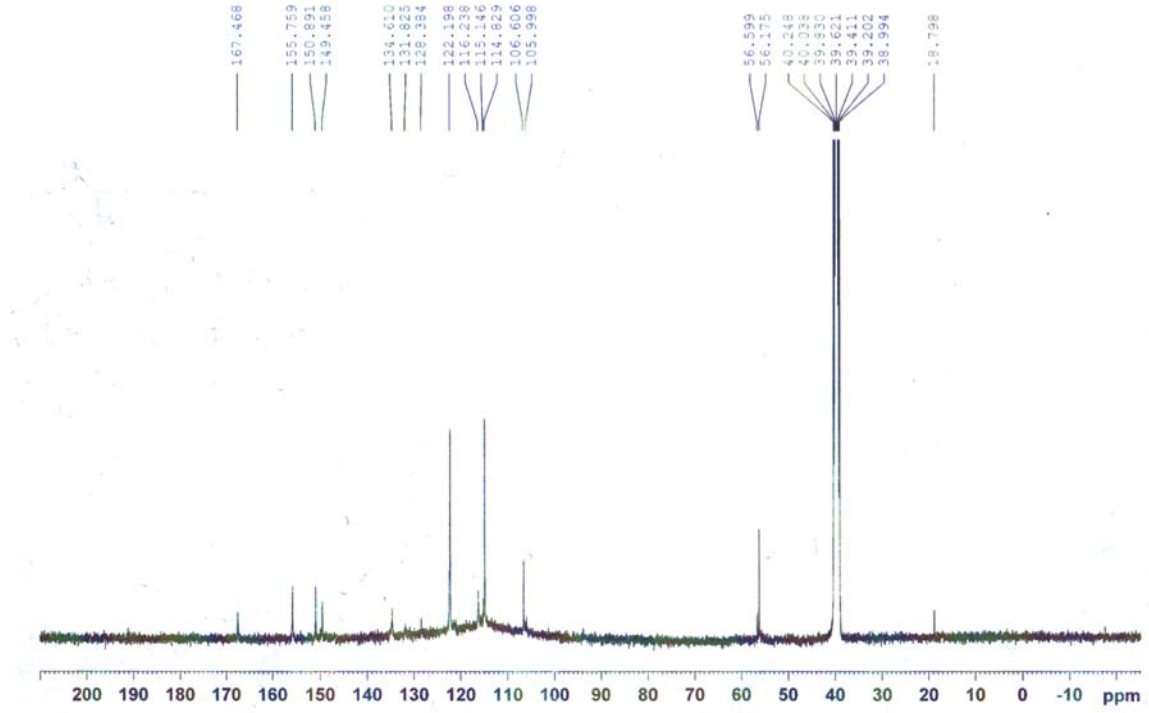
Tablo 3. (L^1H) ligandı ve $Zn(L^1)_2$ kompleksinin 1H -NMR spektrum verileri.

	H_7 (-OH)	H_{17} (-CH=N)	H_8 (-OCH ₃)	Aromatik-H
L^1H	15.70 (1H, s)	8.52 (1H, s)	3.90 (3H, s)	7.95 (1H, s), 7.65 (1H, s), 6.68 (2H, d), 7.17 (2H, d)
$Zn(L^1)_2$	—	8.70 (2H s)	3.90 (6H, s)	8.20 (2H, s), 7.50 (2H, s), 6.50 (4H, d), 7.10 (4H, d),

s = singlet; d = dublet

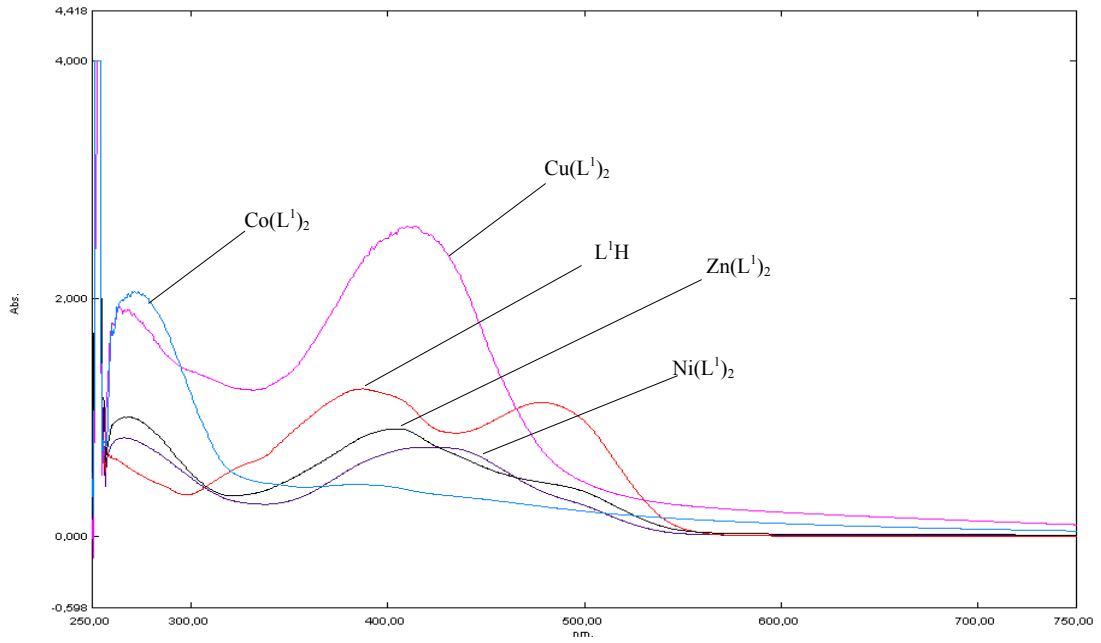
L^1H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; C_{12} - C_{14} ve C_{11} - C_{15} karbonlarının pikleri sırasıyla 114.83 ve 122.20 ppm’de gözlenmiştir. 56.18 ppm gibi çok yüksek alanda çıkan pik ise oksijen atomu üzerindeki C_8 karbonuna aittir. C_{13} ve C_{10} karbonlarına ait pikler sırasıyla 155.76 ve 128.38’ ppm’de gözlenmiştir. İmin (C_{17}) karbonuna ait pik 150.89 ppm’de ve OH grubuna bağlı C_4 karbonuna ait pik ise 167.46 ppm de gözlenmiştir [133,134]. Diğer aromatik

halka karbonlarına ait C₁, C₂, C₃, C₅, C₆, pikler ise sırasıyla 149.46, 116.24, 134.61 128.38 ve 106.61, ppm’de gözlenmiştir.



Şekil 31. L¹H ligandının ¹³C-NMR spektrumu.

L¹H ligandı ve bu ligandın komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. 450-750 nm bölgesi, komplekslerin hem yüksek hem de düşük derişimlerinde elde edilen spektrumları büyütülerek ayrıntılı olarak incelenmiş, yapıda d-d geçişlerinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Liganttan elde edilen spektrum ile komplekslerden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak kompleks oluşumuyla ilgili bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 32. L¹H, Co(L¹)₂, Ni(L¹)₂, Cu(L¹)₂ ve Zn(L¹)₂ örneklerinin UV spektrumları.

L¹H ligandının DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltisinin spektrumu incelendiğinde yaklaşık 265 nm civarında keskin bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [135]. C=N grubunun yapısında var olan çift bağlardaki elektronlar arasındaki geçişten kaynaklandığı düşünülen bu pik aynı zamanda yapı için karakteristiktir. Ayrıca, yaklaşık 380-385 nm’de gözlenen yayvan pik -CH=N- grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Ligandın -CH=N- grubunun yapısında bulunan çift bağ elektronları ile C=N grubundaki azot atomunun yapısında bulunan ortaklaşmamış elektronlar arasındaki geçişten kaynaklanan bu pikte yapı için karakteristiktir.

L¹H ligandında 265 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde de yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Bu pikde herhangi bir kayma tespit edilmemiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında, komplekslerden elde edilen spektrumlardan bu bölgede elde edilen absorbans değerlerinde, liganttan elde edilen absorbansa oranla artma ve azalmalar tespit edilmiştir. Bunun yanında ligand spektrumunda 380-385 nm’ de bulunan CH=N grubuna ait olduğu düşünülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan pik, Co(L¹)₂ kompleksinde 390-395 nm dalga boylarına, Ni(L¹)₂ kompleksinde 402-410 nm dalga boylarına, Cu(L¹)₂ kompleksinde 390-394 nm dalgaboylarına ve Zn(L¹)₂ kompleksinde 388-393 nm dalgaboyları civarına kaymıştır. Bu kaymanın sebebi bağlanmanın -CH=N grubundaki azot atomu üzerinden olmasıdır. Ligand spektrumunda 498 nm’de tespit edilen pik, Co(L¹)₂ ve Cu(L¹)₂ komplekslerinde kaybolmuştur. Ni(L¹)₂ ve Zn(L¹)₂ komplekslerinin spektrumlarında ise bir omuz şeklinde çok az da olsa tespit edilmiştir. Ayrıca Ni(L¹)₂ kompleksinde 453 nm civarında çıkan pik $^3T_1 \rightarrow ^3A_2$ geçişine işaret

etmektedir. Elde edilen bu verilere dayanarak, kompleksten elde edilen spektrumların liganttan elde edilen spektrumdan farklılık gösterdiği ve ligandın yapısında belirgin bir değişimin olduğu söylenebilir.

L¹H ligandının Co ve Cu ile verdiği komplekslerin UV spektrumlarında beklenen, d-d geçişinden kaynaklanan pike rastlanmamıştır.

L¹H ligandının ve komplekslerinin elementel analiz sonuçları, L¹H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 4. L¹H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları.

	C		H		N	
	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %
L ¹ H	58.53	58.39	4.56	4.40	14.60	13.98
Co(L ¹) ₂	53.25	52.92	3.83	3.70	13.30	12.95
Ni(L ¹) ₂	53.27	52.65	3.83	3.90	13.30	12.85
Cu(L ¹) ₂	52.87	53.00	3.80	3.65	13.21	13.27
Zn(L ¹) ₂	52.71	53.12	3.79	3.40	13.18	13.92

2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Metoksi-4-nitrofenol (L¹H) ligandı ve bu ligandın Co, Ni, Cu ve Zn komplekslerinin tespit edilen fiziksel özellikleri Tablo 5’ de verilmiştir.

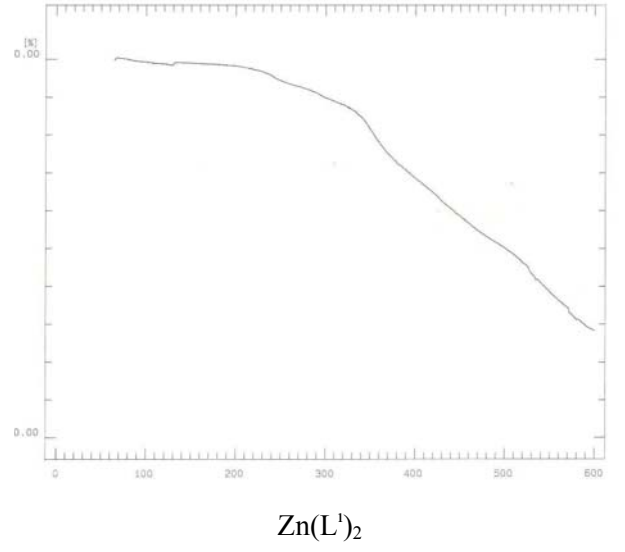
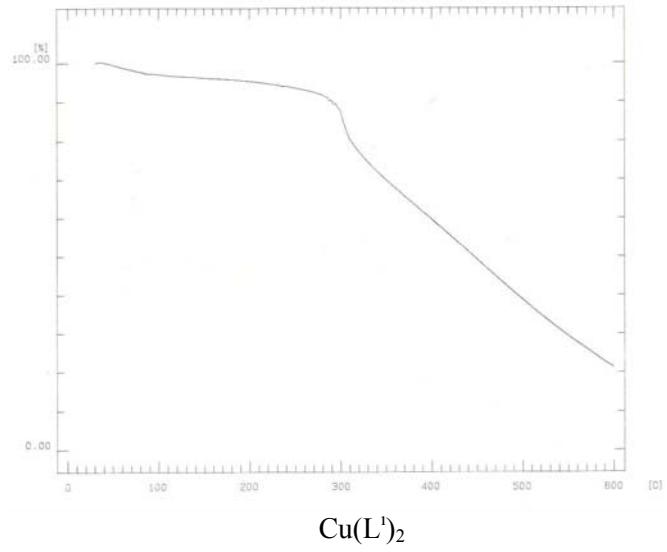
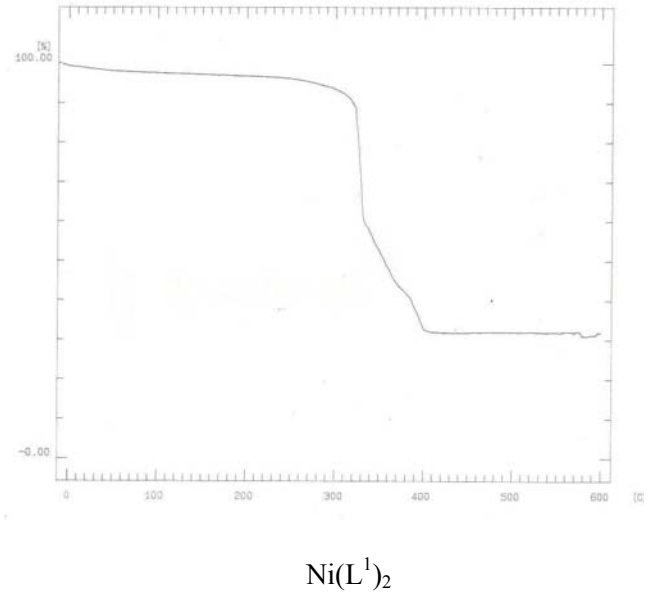
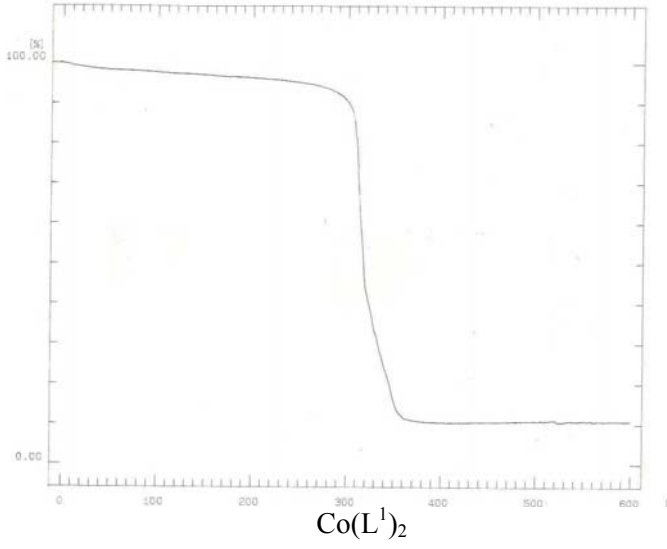
Tablo 5. L¹H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.

	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı, g/mol	Renk	Verim, %	Manyetik Süsseptibilite
L ¹ H	C ₁₄ H ₁₃ O ₄ N ₃	287.27	Vişne	48.95	—
Co(L ¹) ₂	C ₂₈ H ₂₄ O ₈ N ₆ Co	631.46	Koyu kahve	53.74	4.08
Ni(L ¹) ₂	C ₂₈ H ₂₄ O ₈ N ₆ Ni	631.23	Koyu Yeşil	41.25	2.82
Cu(L ¹) ₂	C ₂₈ H ₂₄ O ₈ N ₆ Cu	636.08	Koyu Yeşil	51.71	1.77
Zn(L ¹) ₂	C ₂₈ H ₂₄ O ₈ N ₆ Zn	637.91	Açık Sarı	39.15	Dia.

L¹H ligandından elde edilen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite ölçümleri sayesinde kompleks geometrisi önerilebilmektedir. Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin

paramagnetik ve Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.08 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.82 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer Ni(II) kompleksinin oluşturduğu kompleksin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.77 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bir elektrona karşılık gelen bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu(II) kompleksinin karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir. Diamanyetik olan Zn(II), d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriye sahiptir [136].

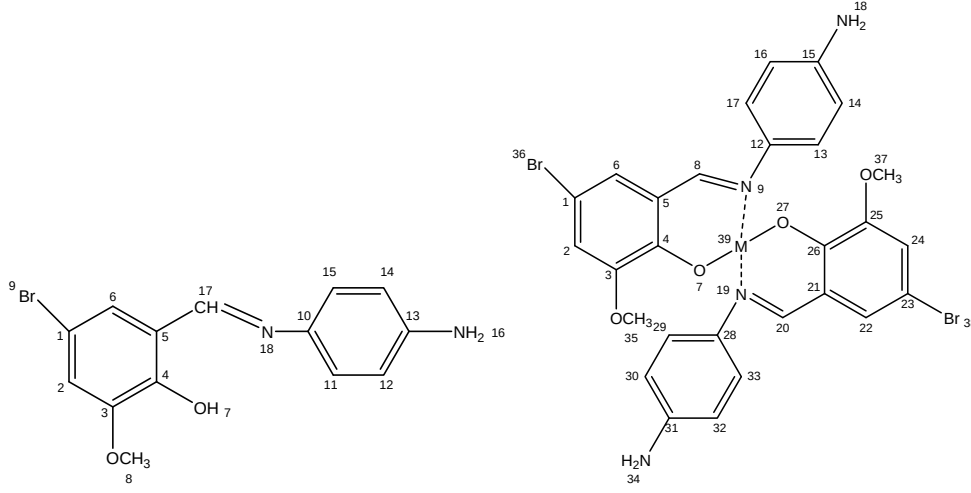
L_1H ligandından elde edilen komplekslerin TGA verileri Şekil 33’ de görülmektedir.



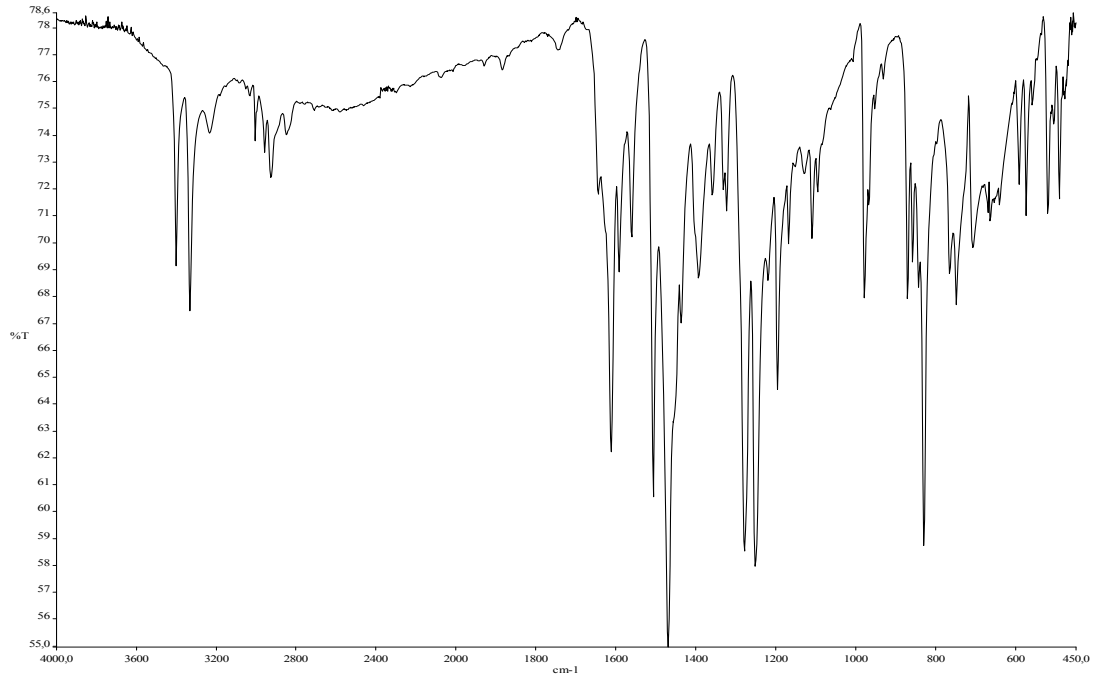
Şekil 33. L^1H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.

L^1H ligandının komplekslerinin TGA verilerinden elde edilen termogramlarında 25-230 °C aralığında kayda değer herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir [136]. Fakat TGA termogramlarında bazı komplekslerde nemden kaynaklanan 25-100 °C sıcaklık aralığında az bir kütle kaybı (%1-2) vardır. Nitekim IR değerleri de bunu doğrulamaktadır (Şekil 37, 38). Bu durum elemental analiz sonuçlarını değiştirecek büyüklükte değildir.

4. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) Ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu

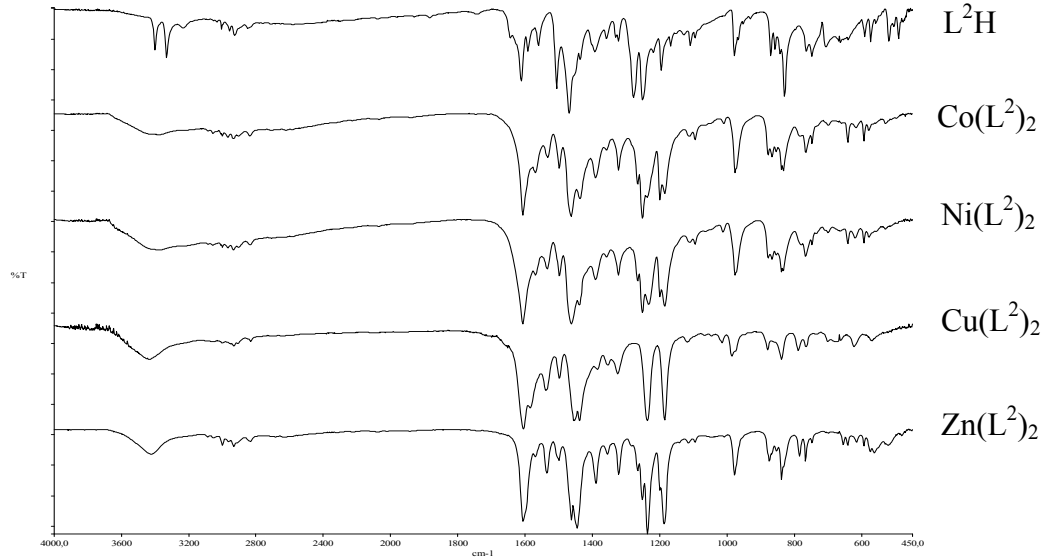


Şekil 34. L^2H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$.



Şekil 35. L^2H ligandının IR spektrumu.

L^2H ligandının infrared spektrumları incelendiğinde 1612 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. Yine spektrum incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait 3333 ile 3205 cm^{-1} 'de ikili bir pik gözlenmiştir. L^2H ligandının IR spektrumunda gözlenen diğer pikler ise, $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2927 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1561 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1279 cm^{-1} 'deki pik fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [127, 128]. Ayrıca fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir spektrum beklenirken $3200-3350\text{ cm}^{-1}$ civarında keskin bir pikin gözlenmesi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir [110]. Molekül içi hidrojen bağı ile çoğunlukla beşli ve altılı bir halka oluşur ve altılı halka oluşması durumunda hidrojen bağı çok şiddetlidir [110]. Ligandın IR spektrum pikleri Tablo 6' da görülmektedir.

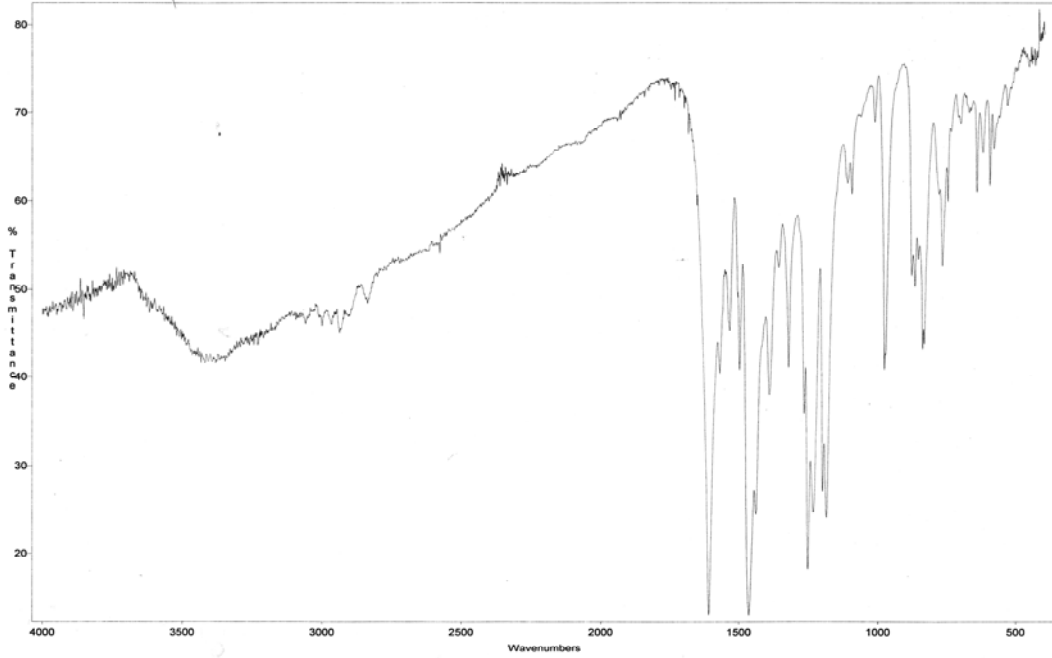


Şekil 36. L^2H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.

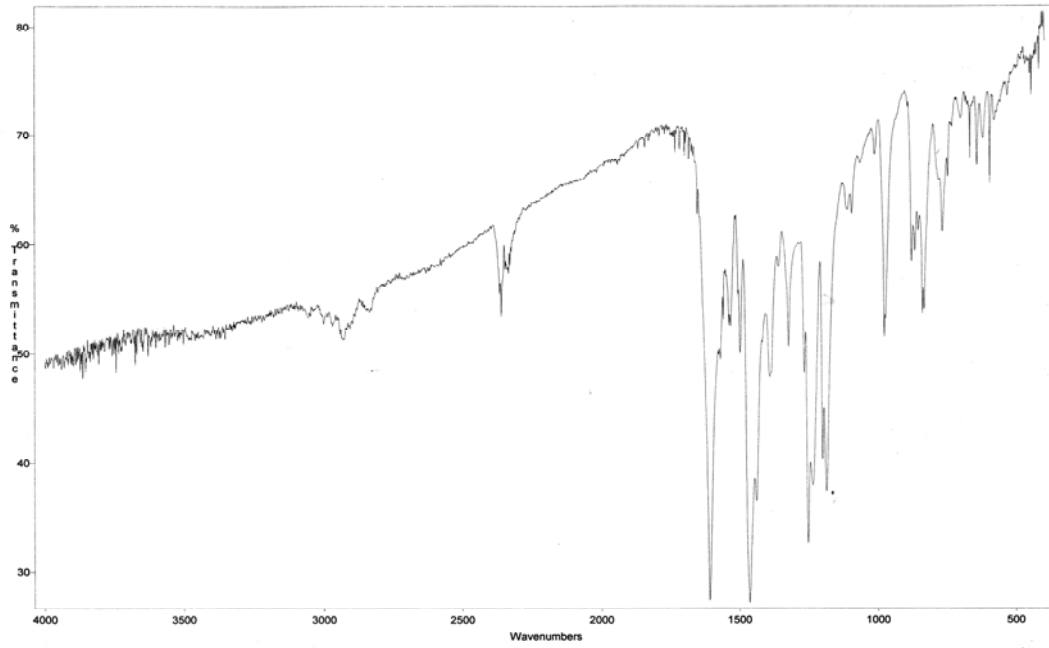
Tablo 6. (L^2H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^2H	3200-3350	3234, 3333	1612	1279
$\text{Co}(L^2)_2$	-	3377	1607	1266
$\text{Ni}(L^2)_2$	-	3377	1608	1266
$\text{Cu}(L^2)_2$	-	3435	1606	1238
$\text{Zn}(L^2)_2$	-	3421	1607	1252

L^2H ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde ligantta 1612 cm^{-1} 'de gözlenen $C=N$ gerilme titreşimine ait pik sırasıyla 1607, 1608, 1606, 1607 cm^{-1} frekanslarına kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesiyle açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Kompleksler biraz nem içerdiğinden L^2H ligandındaki O-H gerilme titreşimine ait bölgede yavan bir band gözlenmiştir. Nitekim bu olayı test etmek için $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kurutulmamış ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuş örneklerine ait IR spekturumlarında bu fark net olarak görülmüştür (Şekil 37, 38). Ayrıca bu durumu TGA termogramları da desteklemektedir.



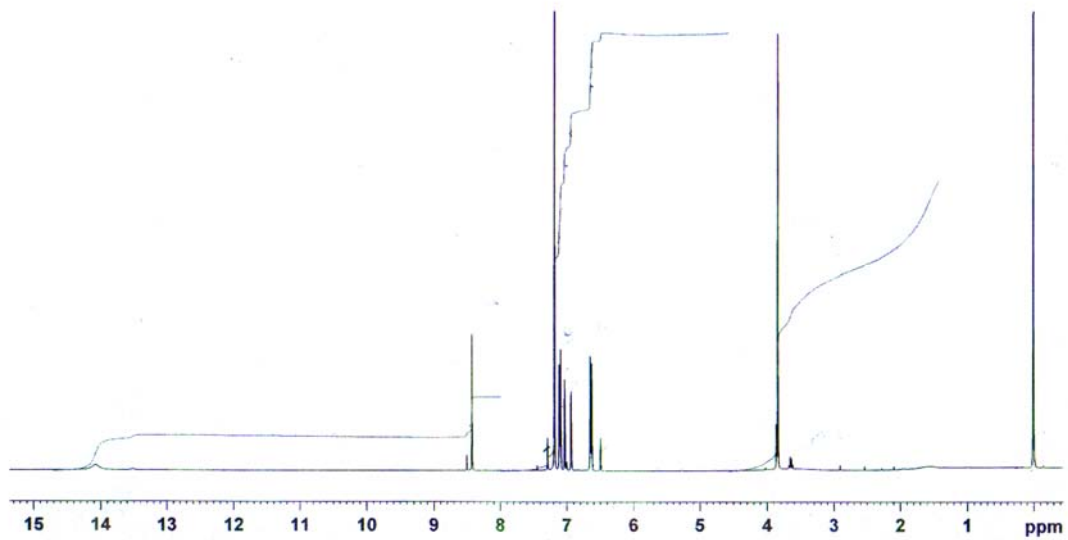
Şekil 37. $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kurutulmadan alınan IR spektrumu.



Şekil 38. Ni(L²)₂ kompleksinin 100 °C de kurutulduktan sonra alınan IR spektrumu.

Aynı band komplekslerdeki N-H pikini de net olarak görmemize engel olsada 3377, 3435, 3421 cm⁻¹ deki pikler liganttan gelen N-H pikine işaret etmektedir. Buna ilave olarak ligantta 1279 cm⁻¹'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks bileşiklerin spektrumlarında kayma göstermiştir. Bu kayma kompleks oluşumu sırasında protonununu atmış fenolik oksijenin metal iyonları ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir [129].

L²H ligandının CDCl₃ çözücüsünde alınan ¹H-NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 39. L²H ligandının ¹H-NMR spektrumu.

L^2H ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde 14.10 ppm’ deki pik OH protonuna aittir. Bu singletin D_2O ilavesi ile kaybolması da bunu desteklemektedir. Yine 8.40 ppm’ deki bir protonluk singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan $-CH=N$ (H_{17}) grubunun protonuna işaret etmektedir [130]. 3.80 ppm deki üç protona eşdeğer üçüncü singlet ($-OCH_3$) (H_8) protonuna aittir. Aromatik halka protonlarına ait pikler ise 6.50–7.20 ppm arasında gözlenmiştir [131]. Aromatik hidrojenlere ait pikler incelendiğinde tek protona eşdeğer iki singlet (H_2 ve H_6) sırasıyla 6.91, 7.03 ppm ve iki protona eşdeğer farklı kimyasal kaymalara sahip iki dublet (H_{12} , H_{14} ve H_{11} , H_{15}) sırasıyla 6.62, 7.10 ppm’ de gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. L^2H ligandının diamanyetik kompleksi olan çinko kompleksinin $DMSO-d_6$ de iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR spektrumları alınamamıştır. Benzer çözünme problemi ligantta da görüldüğünden ligandın ^{13}C -NMR spektrumuda alınamamıştır.

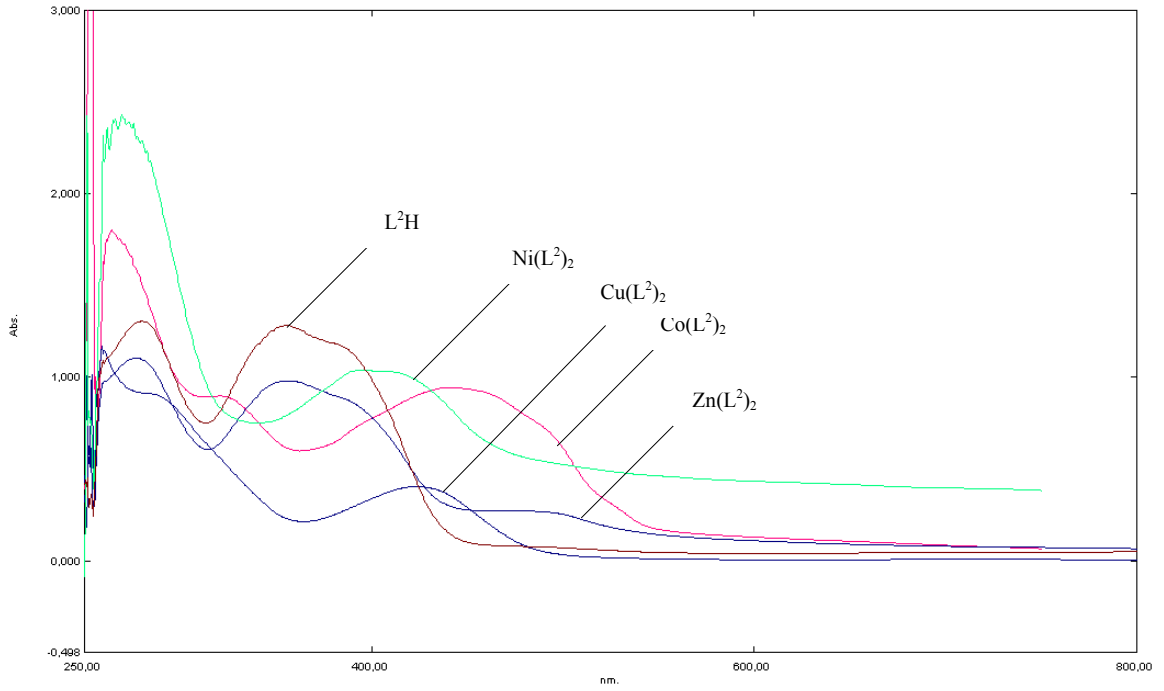
Tablo 7. (L^2H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri.

	-OH	-CH=N	-OCH ₃	Aromatik-H
L^2H	14.10 (1H, s)	8.40 (1H, s)	3.80 (3H, s)	6.91 (1H, s), 7.03 (1H, s), 6.62 (1H, d), 7.10 (1H, d)

s = singlet; d = dublet

L^2H ligandı ve bu ligandın komplekslerinin UV-Vis spektrumları $DMSO$ çözeltisinde alınmıştır. 450-750 nm bölgesi, komplekslerin hem yüksek hem de düşük derişimlerinde elde edilen spektrumları büyütülerek ayrıntılı olarak incelenmiş, yapıda d-d geçişlerinin olup olmadığı tespit edilmiştir.

Liganttan elde edilen spektrum ile komplekslerden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak kompleks oluşumuyla ilgili bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 40. L^2H , $Co(L^2)_2$, $Ni(L^2)_2$, $Cu(L^2)_2$ ve $Zn(L^2)_2$ örneklerinin UV spektrumları.

L^2H ligandının DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltisinin spektrumu incelendiğinde yaklaşık 290 nm’de keskin bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [135]. $C=N$ grubunun yapısında var olan çift bağlardaki elektronlar arasındaki geçişten kaynaklandığı düşünülen bu pik aynı zamanda yapı için karakteristiktir. Ayrıca yaklaşık 383 nm’de gözlenen yayvan pik $-CH=N$ grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Ligandın $-CH=N$ grubunun yapısında bulunan çift bağ elektronları ile $C=N$ grubundaki azot atomunun yapısında bulunan ortaklaşmamış elektronlar arasındaki geçişten kaynaklanan bu pik de yapı için karakteristiktir.

L^2H ligandında 270 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band bu liganttan elde edilen komplekslerde de yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Bu pikte $Co(L^2)_2$, $Ni(L^2)_2$ ve $Zn(L^2)_2$ komplekslerinde az da olsa kayma gözlenirken $Cu(L^2)_2$ kompleksinde herhangi bir kayma tespit edilmemiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında, komplekslerden elde edilen spektrumlardan bu bölgede elde edilen absorbans değerlerinde, liganttan elde edilen absorbansa oranla artma ve azalmalar tespit edilmiştir. $Co(L^2)_2$ ve $Cu(L^2)_2$ spektrumunda tespit edilen omuz şeklindeki pik ligand spektrumunda tespit edilememiştir. Bu da komplekslerin oluşumunun bir kanıtı olarak gösterilebilir. Bunun yanı sıra ligant spektrumunda 383 nm’ de bulunan $CH=N$ grubuna ait olduğu düşünülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan pik, $Co(L^2)_2$ kompleksinde 450 nm dalga boyu, $Ni(L^2)_2$ kompleksinde 400 nm dalga boyu, $Cu(L^2)_2$ kompleksinde 415 nm dalga

boyu ve $\text{Zn}(\text{L}^2)_2$ kompleksinde 386 nm dalga boyuna kaymıştır. Bu kaymanın sebebi bağlanmanın $-\text{CH}=\text{N}$ grubundaki azot atomu üzerinden olmasıdır.

L^2H ligandının $\text{Co}(\text{L}^2)_2$ kompleksinin elektronik spekturumunda 490 nm'deki pik $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (F), 525 nm' deki pik ise $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (P) geçişine işaret etmektedir. L^2H ligandının $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ kompleksinin UV spekturumunda ise 380 nm'de gözlenen pik $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2$ geçişine işaret etmektedir. Ayrıca 278 nm'deki pikde yük aktarım geçişine işaret etmektedir. L^2H ligandının $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksinde ise d-d geçişinden kaynaklanan pik gözlenememiştir.

L^2H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları, L^2H ligandının $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ iyonları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 8. L^2H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları.

	C		H		N	
	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %
L^2H	52.55	52.00	4.08	4.40	8.72	8.13
$\text{Co}(\text{L}^2)_2$	48.11	48.65	3.46	3.70	8.01	7.90
$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$	48.13	48.65	3.46	3.90	8.02	8.50
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	47.80	47.41	3.44	3.65	8.00	8.27
$\text{Zn}(\text{L}^2)_2$	47.67	46.98	3.43	3.40	7.94	7.49

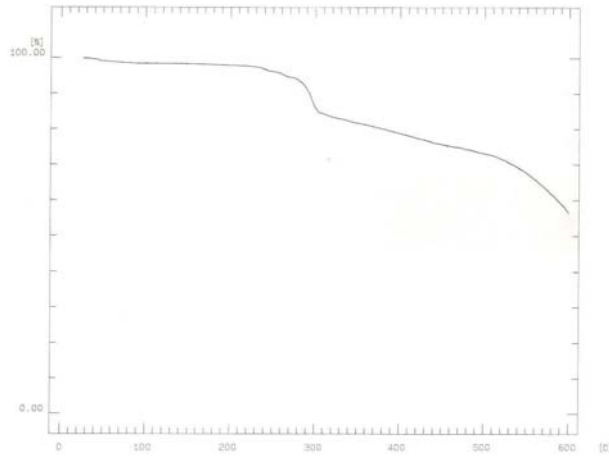
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4-Bromo-6-Metoksifenol (L^2H) ligandı ve bu ligandın $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ komplekslerinin tespit edilen fiziksel özellikleri Tablo 9' da görülmektedir.

Tablo 9. L^2H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.

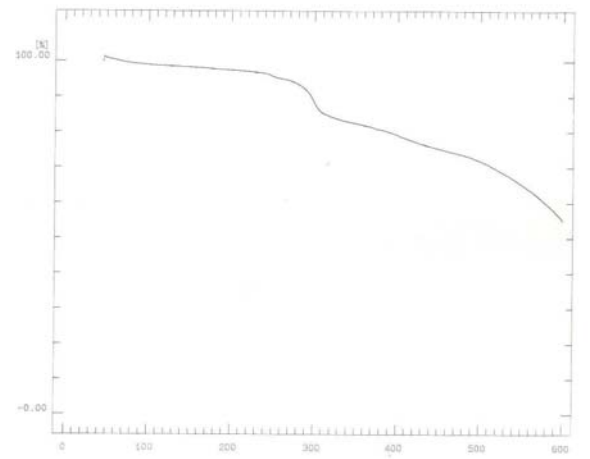
	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı, g/mol	Renk	Verim, %	Manyetik Suseptibilite
L^2H	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$	321.16	Koyu Turuncu	71.22	-
$\text{Co}(\text{L}^2)_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrCo}$	698.93	Yeşil	44.12	3.92
$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrNi}$	698.70	Yeşil	50.42	2.92
$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrCu}$	703.55	Koyu Yeşil	40.65	1.96
$\text{Zn}(\text{L}^2)_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4\text{BrZn}$	705.38	Açık Sarı	56.43	Dia.

L^2H ligandından elde edilen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite ölçümleri sayesinde kompleks geometrisi önerilebilmektedir. Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin paramagnetik ve Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.92 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.92 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.96 B.M. olarak tespit edilmiştir. 1 elektrona karşılık gelen bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu(II) kompleksinin karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir. Diamanyetik olan Zn(II), d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriye sahiptir [136].

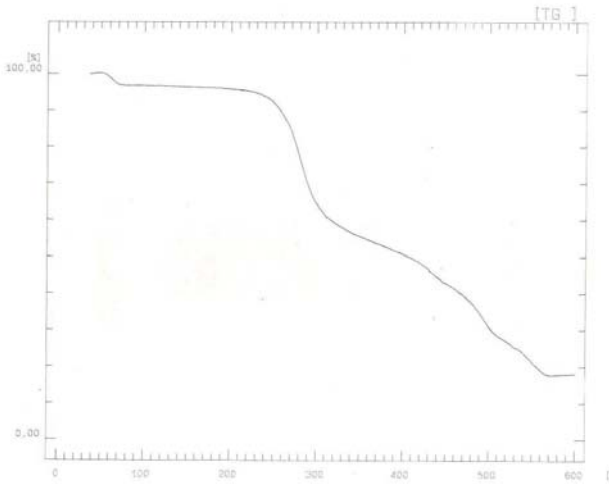
L^2H ligandından elde edilen komplekslerin TGA verileri Şekil 41' de görülmektedir.



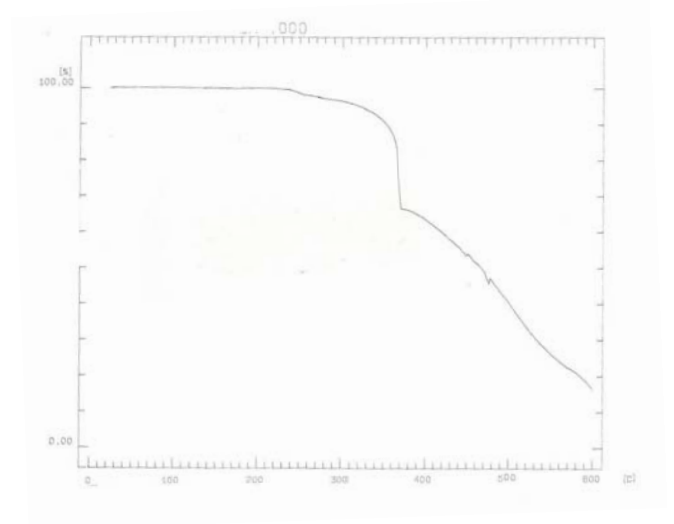
$\text{Co}(\text{L}^2)_2$



$\text{Ni}(\text{L}^2)_2$



$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$

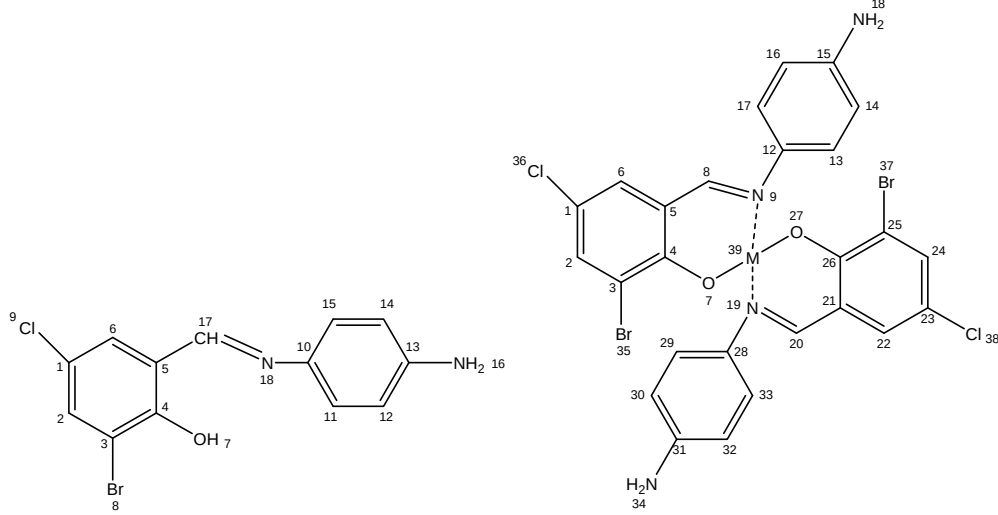


$\text{Zn}(\text{L}^2)_2$

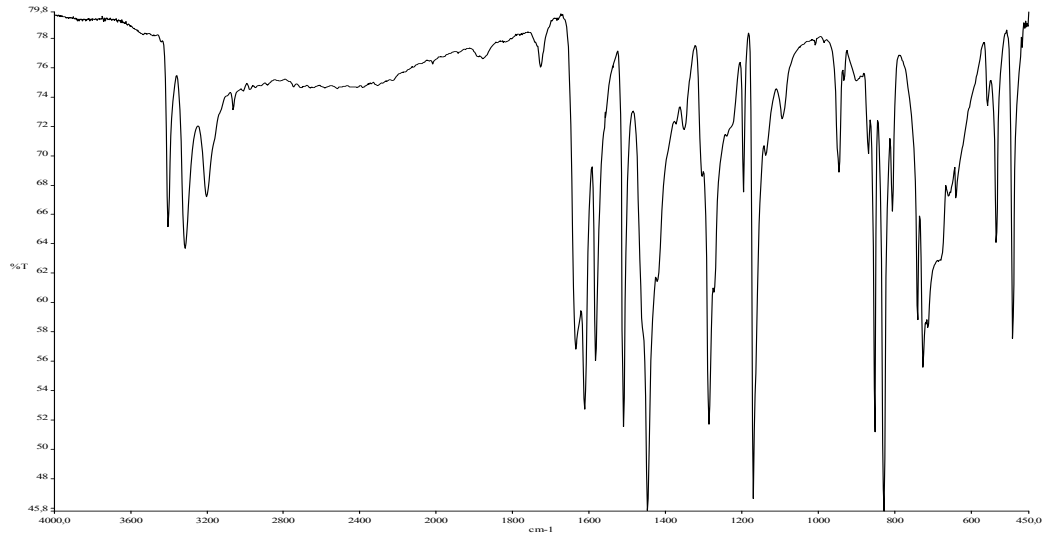
Şekil 41. L^2H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.

L^2H ligandının komplekslerinin TGA verilerinden elde edilen termogramlarında 25-230 °C aralığında kayda değer herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon ve kristal suyunun olmadığını göstermektedir [136]. Fakat TGA termogramlarında bazı komplekslerde nemden kaynaklanan 25-100 °C sıcaklık aralığında az bir kütle kaybı (% 2-3) vardır. Nitekim IR değerleri de bunu doğrulamaktadır (Şekil 37, 38). Bu durum elementel analiz sonuçlarını değiştirecek büyüklükte değildir.

4. 3. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu



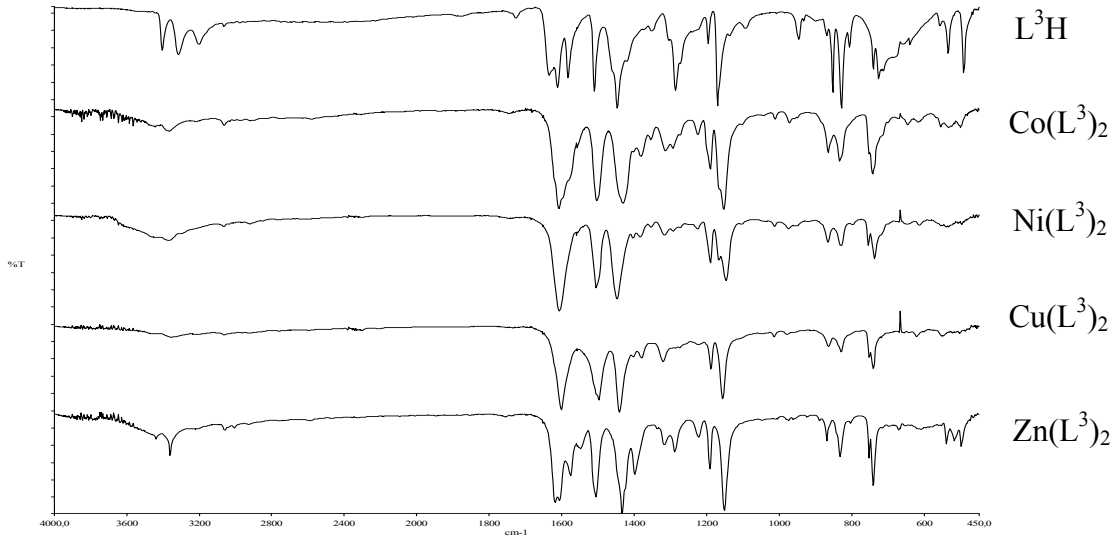
Şekil 42. L^3H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$.



Şekil 43. L^3H ligandının IR spektrumu.

L^3H ligandının infrared spektrumları incelendiğinde 1612 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. Yine spektrum incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait 3317 ile 3204 cm^{-1} 'de ikili bir pik gözlenmiştir. L^3H ligandının IR spektrumunda gözlenen, 3007 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2927 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1583 cm^{-1} 'deki pik

C=C gerilme titreşimine ve 1287 cm^{-1} 'deki pik fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [127-128]. Ligandın IR spektrum pikleri Tablo 10' da görülmektedir. Ayrıca fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir spektrum beklenirken $3200\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ civarında keskin bir pikin gözlenmesi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir [110]. Molekül içi hidrojen bağı ile çoğunlukla beşli ve altılı bir halka oluşur ve altılı halka oluşması durumunda hidrojen bağı çok şiddetlidir [110].



Şekil 44. L^3H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.

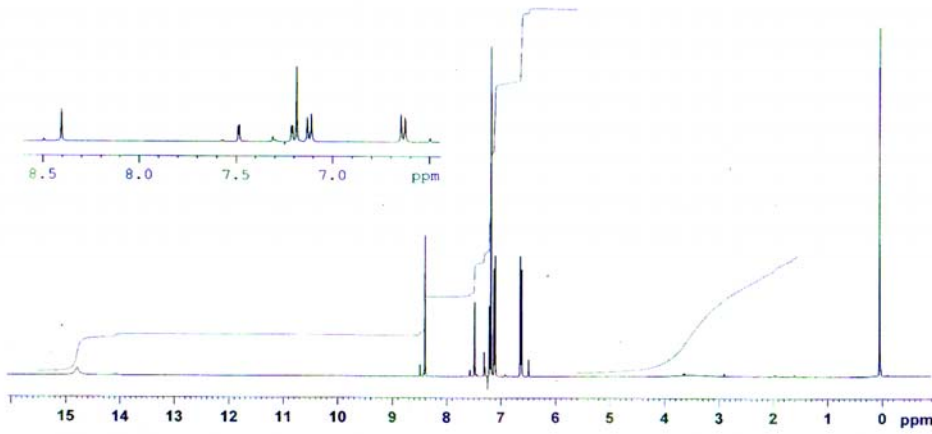
Tablo 10. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L^3H	3200-3350	3317, 3204	1612	1287
$\text{Co}(L^3)_2$	-	3367	1608	1315
$\text{Ni}(L^3)_2$	-	3368	1607	1317
$\text{Cu}(L^3)_2$	-	3351	1602	1320
$\text{Zn}(L^3)_2$	-	3361	1619	1317

L^3H ligandının Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde ligantta 1612 cm^{-1} civarında gözlenen C=N gerilme titreşimine ait pik sırasıyla 1608, 1607, 1602, 1619 cm^{-1} frekanslarına kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesiyle açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal

iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca 1287 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik C-O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks bileşiklerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijen arasında koordinatif bağlar oluşturduğunun açık bir göstergesi olarak kayma göstermiştir [129]. Kompleksler biraz nem içerdiğinden L^3H ligandındaki O-H gerilme titreşimine ait bölgede yavan bir band gözlenmiştir. Nitekim bu olayı test etmek için $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kurutulmamış ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuş örneklerine ait IR spektrumlarında bu fark net olarak görülmüştür (Şekil 37, 38). Ayrıca bu durum TGA termogramları da desteklemektedir.

L^3H ligandının $CDCl_3$ çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 45. L^3H ligandının 1H -NMR spektrumu.

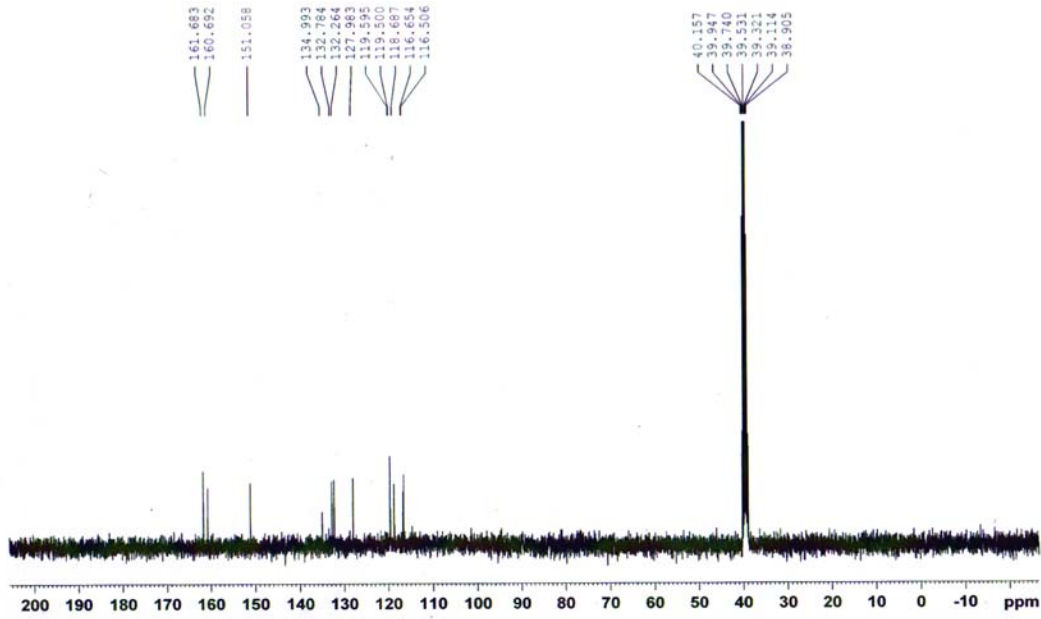
L^3H ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde 14.10 ve 8.40 ppm'de bir protonluk singlet gözlenmiştir. 14.10 ppm'deki fenolik -OH grubu (H_7) protonuna işaret eder. Bu singletin D_2O ilavesi ile kaybolması da bunu desteklenmektedir. 8.40 ppm'de ki bir protonluk singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan $-CH=N$ (H_{17}) protonuna işaret etmektedir [130]. Aromatik halka protonlarına ait pikler ise 6.50-7.30 ppm arasında gözlenmiştir [131]. Aromatik protonlara ait pikler incelendiğinde tek protona eşdeğer iki singlet (H_2 ve H_5) 7.22, 7.48 ppm'de ve iki protona eşdeğer farklı kimyasal kaymalara sahip iki dublet (H_{11} , H_{15} ve H_{12} , H_{14}) 7.11, 6.64, ppm'de gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. L^3H ligandının diamanyetik kompleksi olan çinko kompleksinin $DMSO-d_6$ de iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Tablo 11. (L^3H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri.

	H_7 (-OH)	H_{17} (-CH=N)	Aromatik H ler
L^3H	14.10 (1H s)	8.40 (1H s)	7.22 (1H s), 7.48 (1H s), 6.64 (2H d), 7.11 (2H d)

s = singlet; d = dublet

L^3H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.

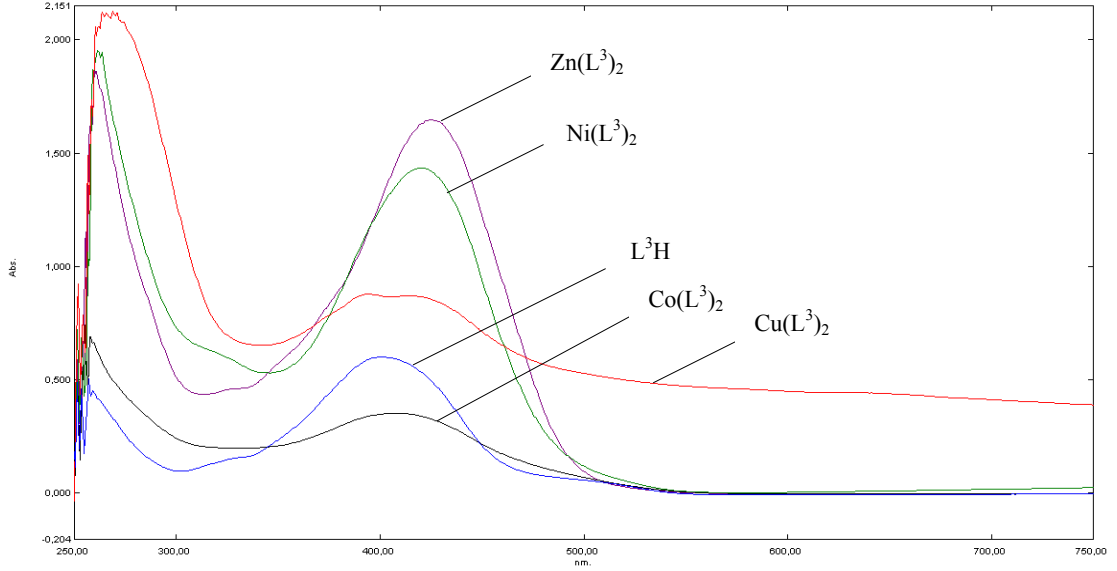


Şekil 46. L^3H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

Öngürülen ligandın yapısında onüç karbon atomu yerine onbir karbon atomuna ait pik görülmüştür. Bunun nedeni; C_{11} ile C_{15} nın ve C_{12} ile C_{14} in kimyasal eşdeğer olmasıdır. Bu karbonların piki sırasıyla 127.98 ve 119.50 ppm’de tespit edilmiştir. C_{10} ve C_{13} karbonlarına ait pikler sırasıyla 151.06 ve 134.99 ppm’ de gözlenmiştir. İmin karbonu olan C_{17} karbonuna ait pik 161.68 ppm’de [133], aldehitten gelen aromatik halkadaki C_1 , C_2 , C_6 , C_5 ve C_3 karbonlarına ait pikler ise sırasıyla 132.26, 132.78, 118.68, 116.65, 116.51 ppm’ de gözlenmiştir. OH bağlı C_4 karbonuna ait pik 160.69 ppm’ de gözlenmiştir [134].

L^3H ligandı ve bu liganttan elde edilen komplekslerin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. 450-750 nm bölgesi, komplekslerin spektrumları büyütülerek ayrıntılı olarak incelenmiş, yapıda d-d geçişlerinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Liganddan elde edilen

spektrum ile komplekslerden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak kompleks oluşumuyla ilgili bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 47. L^3H , $Co(L^3)_2$, $Ni(L^3)_2$, $Cu(L^3)_2$ ve $Zn(L^3)_2$ örneklerinin UV spektrumları.

L^3H ligandının DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltisinin spektrumu incelendiğinde yaklaşık 265 nm civarında keskin bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [135]. $C=N$ grubunun yapısında var olan çift bağlardaki elektronlar arasındaki geçişten kaynaklandığı düşünülen bu pik aynı zamanda yapı için karakteristiktir. Ayrıca yaklaşık 400 nm civarlarında gözlenen yayvan pik $-CH=N$ grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Ligandın $-CH=N$ grubunun yapısında bulunan çift bağ elektronları ile $C=N$ grubundaki azot atomunun yapısında bulunan ortaklaşmamış elektronlar arasındaki geçişten kaynaklanan bu pikde yapı için karakteristiktir.

L^3H ligandında 265 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band bu liganttan elde edilen komplekslerde de yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. Bu pikde herhangi bir kayma tespit edilmemiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında, komplekslerden elde edilen spektrumlardan bu bölgede elde edilen absorbans değerlerinde, liganttan elde edilen absorbans değerine oranla artma ve azalmalar tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ligand spektrumunda 400 nm’ de bulunan $-CH=N$ grubuna ait olduğu düşünülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan pik, $Co(L^3)_2$ kompleksinde 402-405 nm dalga boyu, $Ni(L^3)_2$ kompleksinde 410 nm dalga boyu, $Cu(L^3)_2$ kompleksinde 401-403 nm dalgaboyu ve $Zn(L^3)_2$ kompleksinde 410 nm dalgaboyuna kaymıştır. Bu kaymanın sebebi bağlanmanın $-CH=N$ grubundaki azot atomu üzerinden olmasıdır.

L^3H ligandının $Ni(L^3)_2$ kompleksinin büyütülmüş UV spekturumunda 634 nm’de gözlenen pik $^3T_1 \rightarrow ^3T_1 (P)$ geçişine, 687 nm’deki pik ise $^3T_1 \rightarrow ^3T_2$ geçişine işaret etmektedir. d-d geçişinin bu bölgede gözlenebilmesi kompleks oluşumunun diğer bir kanıtıdır. Ayrıca ligandın 325 nm dolaylarında ortaya çıkan omuz şeklindeki pik $Co(L^3)_2$ ve $Cu(L^3)_2$ komplekslerinde kaybolmuştur. Elde edilen bu verilere dayanarak, kompleksten elde edilen spektrumların liganttan elde edilen spektrumdan farklılık gösterdiği ve ligandın yapısında belirgin bir değişimin olduğu söylenebilir.

L^3H ligandının $Co(II)$ ve $Cu(II)$ ile verdiği komplekslerin UV spektrumlarında beklenen, d-d geçişinden kaynaklanan pike rastlanamamıştır.

Teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları Tablo 12’ de görülmektedir. L^3H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları, L^3H ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 12. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları.

	C		H		N	
	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %
L^3H	47.95	48.21	3.09	2.88	8.61	8.29
$Co(L^3)_2$	44.10	43.66	2.56	2.67	7.91	7.68
$Ni(L^3)_2$	44.11	44.93	2.56	2.43	7.92	8.29
$Cu(L^3)_2$	43.81	43.33	2.54	2.35	7.86	7.43
$Zn(L^3)_2$	43.70	43.12	2.54	2.82	7.84	8.07

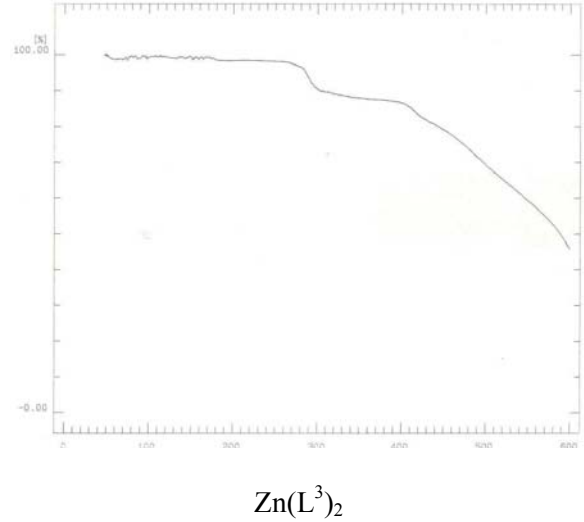
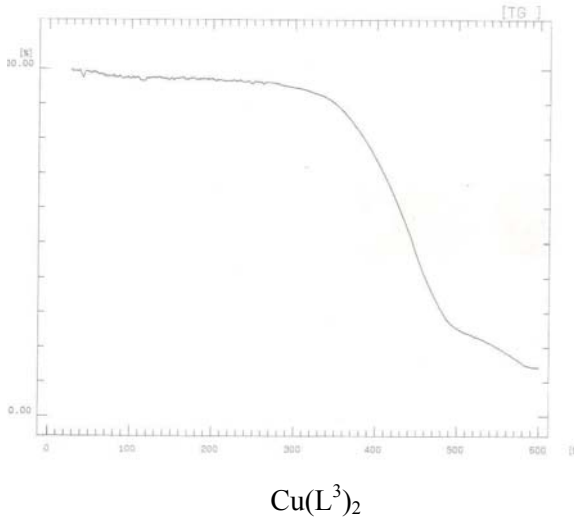
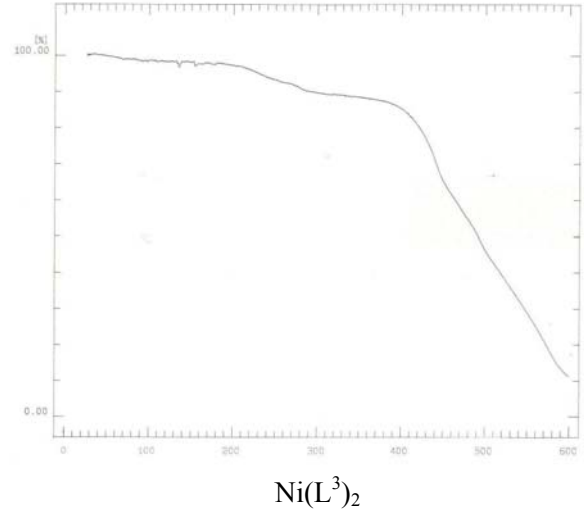
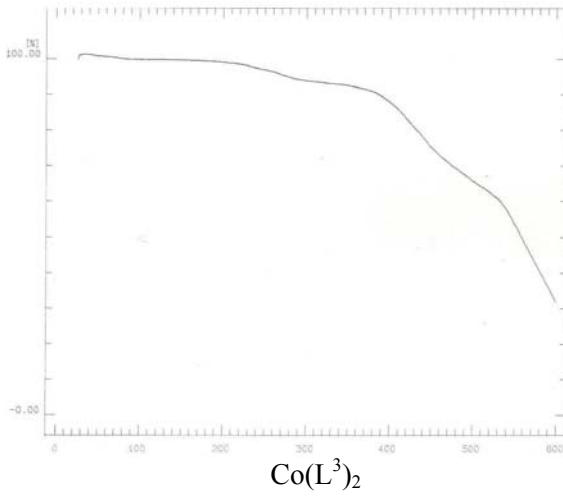
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-6-Bromo-4-Klorofenol (L^3H) ligandı ve bu ligandın $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin tespit edilen fiziksel özellikleri Tablo 13’ de görülmektedir.

Tablo 13. (L^3H) ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.

	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı, g/mol	Renk	Verim, %	Manyetik Suseptibilite
L^3H	$C_{13}H_{10}ON_2ClBr$	325.58	Turuncu	60.56	-
$Co(L^3)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4ClBrCo$	708.07	Kahverengi	44.23	4.05
$Ni(L^3)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4ClBrNi$	707.84	Yeşil	44.16	2.97
$Cu(L^3)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4ClBrCu$	712.69	Siyah	49.13	1.80
$Zn(L^3)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4ClBrZn$	714.52	Sarı	53.21	Dia.

L^3H ligandan elde edilen $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin manyetik süsseptibilite ölçümleri sayesinde kompleks geometrisi önerilebilmektedir. Elde edilen komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ komplekslerinin paramagnetik ve $Zn(II)$ kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. $Co(II)$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.05 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan $Co(II)$ kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. $Ni(II)$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.97 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer $Ni(II)$ kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. $Cu(II)$ kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.80 B.M. olarak tespit edilmiştir. 1 elektrona karşılık gelen bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip $Cu(II)$ kompleksinin karedüzlem veya tetrahedral geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. $Cu(II)$ kompleksinin dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir. Herhangibir manyetik momente sahip olmayan $Zn(II)$, d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriye sahiptir [136].

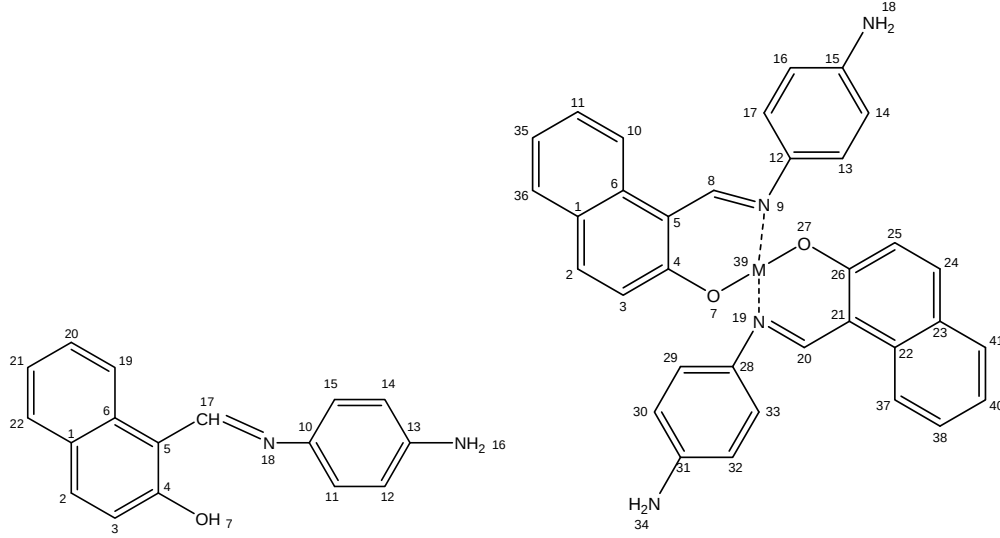
L^3H ligandından elde edilen komplekslerin TGA verileri Şekil 48’ de görülmektedir.



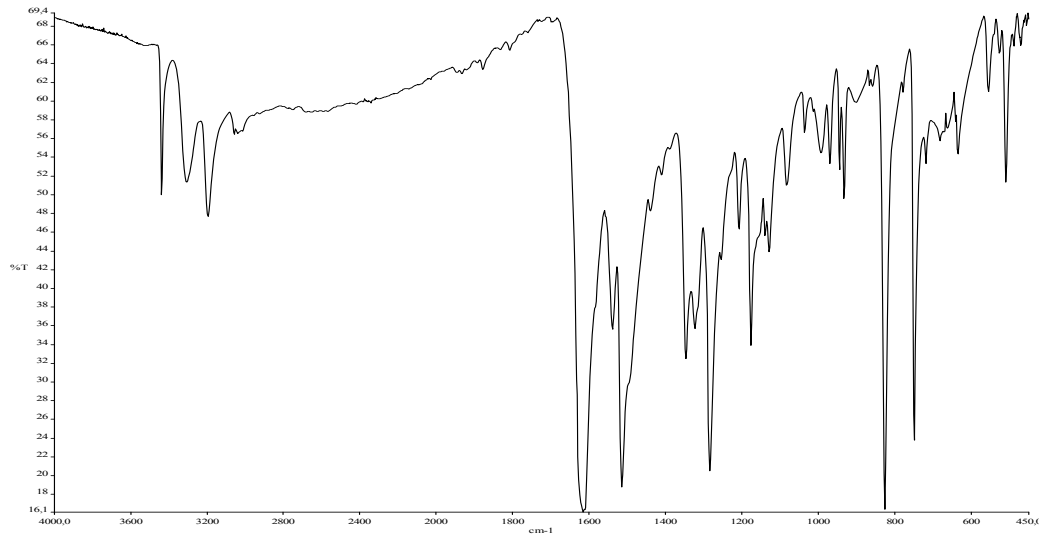
Şekil 48. L³H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.

L³H ligandının komplekslerinin TGA verilerinden elde edilen termogramlarında 25–230 °C aralığında kayda değer herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir [136]. Fakat TGA termogramlarında bazı komplekslerde nemden kaynaklanan 25–100 °C sıcaklık aralığında az bir kütle kaybı (% 2–3) vardır. Nitekim IR değerleri de bunu doğrulamaktadır (Şekil 37, 38). Bu durum elementel analiz sonuçlarını değiştirecek büyüklükte değildir.

4. 4. 1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L^4H) ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu



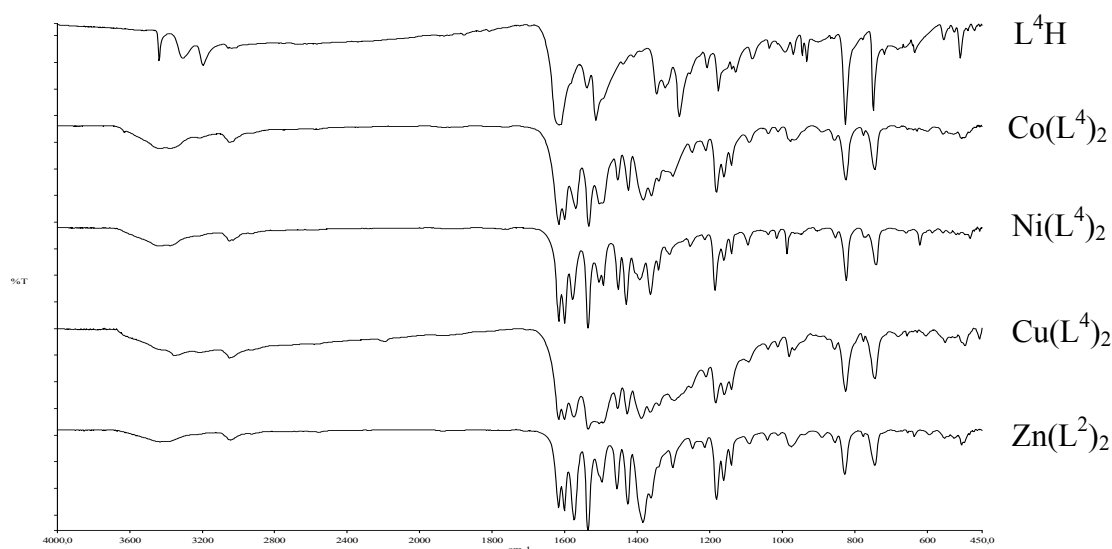
Şekil 49. L^4H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$.



Şekil 50. L^4H ligandının IR spektrumu.

L^4H ligandının infrared spektrumları incelendiğinde 1616 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. Yine spektrum incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait 3317 ile 3204 cm^{-1} 'de ikili bir pik gözlenmiştir. L^4H ligandının IR spektrumunda gözlenen diğer pikler, 3059 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2566 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1538 cm^{-1}

¹'deki pik C=C gerilme titreşimine ve 1284 cm⁻¹'deki pik fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [127, 128]. Ligandın IR spektrum pikleri Tablo 3' de görülmektedir. Ayrıca fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi 3200–3500 cm⁻¹ aralığında yayvan bir spektrum beklenirken 3200–3350 cm⁻¹ civarında keskin bir pikin gözlenmesi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir [110]. Molekül içi hidrojen bağı ile çoğunlukla beşli ve altılı bir halka oluşur ve altılı halka oluşması durumunda hidrojen bağı çok şiddetlidir [110].



Şekil 51. L⁴H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.

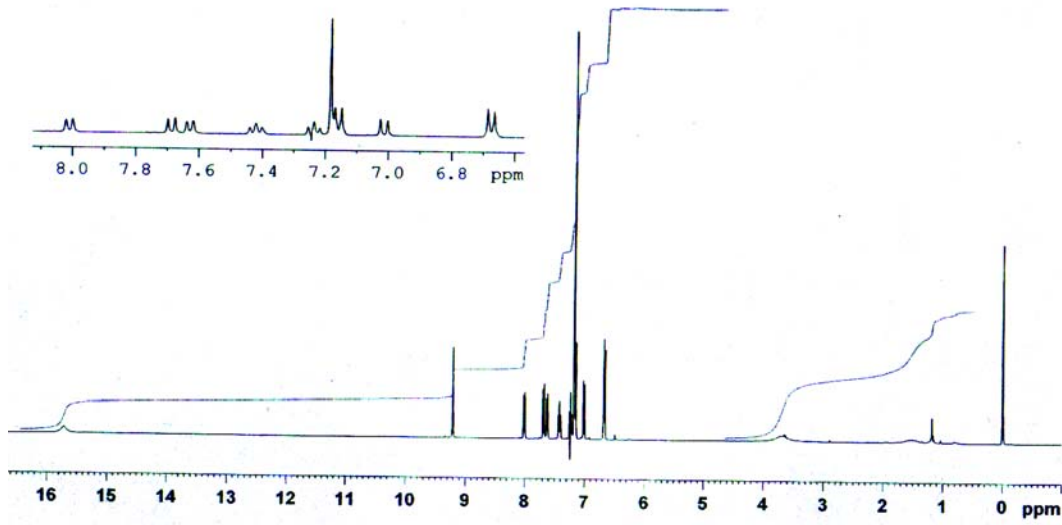
Tablo 14. (L⁴H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O})$
L ⁴ H	3200-3350	3317, 3204	1616	1285
Co(L ⁴) ₂	-	3437	1617	1302
Ni(L ⁴) ₂	-	3437, 3434	1618	1312
Cu(L ⁴) ₂	-	3359	1617	1297
Zn(L ⁴) ₂	-	3436	1618	1304

L⁴H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde ligandda 1616 cm⁻¹ civarında gözlenen C=N gerilme titreşimine ait pik sırasıyla 1617, 1617.6, 1617, 1618 cm⁻¹ frekanslarına kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesiyle açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca 1284 cm⁻¹'de gözlenen ve fenolik C-

O gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks bileşiklerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijen arasında koordinatif bağlar oluşturduğunun açık bir göstergesi olarak kayma göstermiştir [129]. Kompleksler biraz nem içerdiğinden L^4H ligandındaki O-H gerilme titreşimine ait bölgede yavan bir band gözlenmiştir. Nitekim bu olayı test etmek için $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kurutulmamış ve 100 °C de kurutulmuş örneklerine ait IR spektrumlarında bu fark net olarak görülmüştür (Şekil 37, 38). Ayrıca bu durum TGA termogramlarında desteklemektedir.

L^4H ligandının $CDCl_3$ çözücüsünde alınan 1H -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 52. L^4H ligandının 1H -NMR spektrumu.

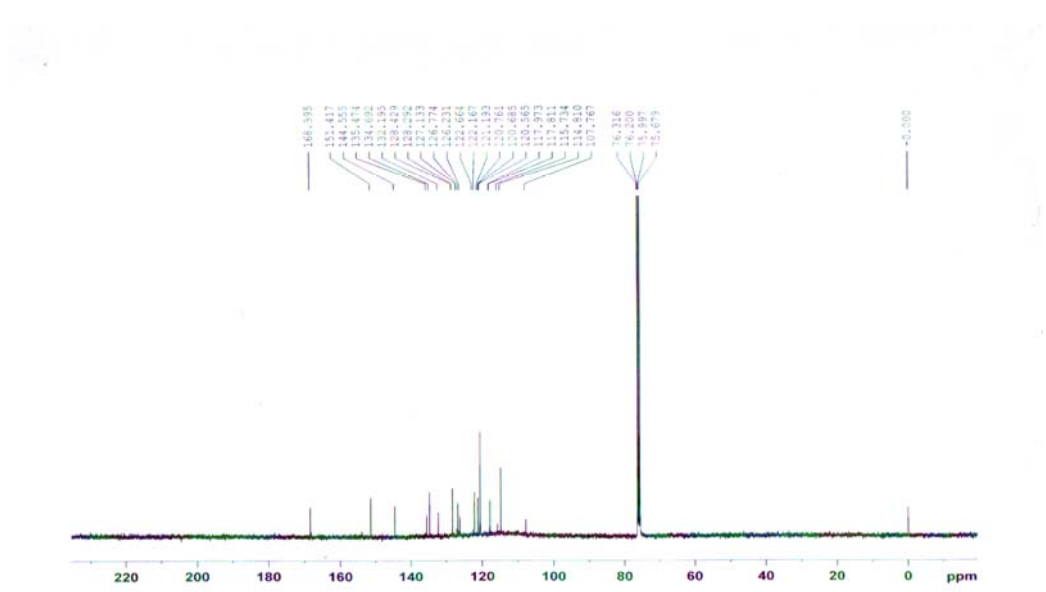
L^4H ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde 15.7 ppm’ deki fenolik OH grubu (H_7) protonuna işaret eder. Bu singletin D_2O ilavesi ile kaybolması bunu desteklenmektedir. Yine 9.20 ppm de ki bir protonluk singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan $-CH=N$ imin (H_{17}) protonuna işaret eder [130]. Aromatik halka protonlarına ait pikler ise 6.60-8.00 ppm arasında gözlenmiştir [131]. Aromatik hidrojenlere ait pikler incelendiğinde iki protona eşdeğer farklı kimyasal kaymalara sahip iki dublet (H_{12} , H_{14} ve H_{11} , H_{15}) 6.66, 7.01 ppm’ de gözlenmiştir. 2-hidroksinaftaldehitten gelen tek protona eşdeğer dört dublet (H_2 , H_{22} , H_{19} , ve H_3) sırasıyla 8.00, 7.7, 7.61 ve 7.15 ppm’de, bir protona eşdeğer iki triplet (H_{20} , H_{21}) 7.42 ve 7.24 ppm’de gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. L^4H ligandının diamagnetik kompleksi olan çinko kompleksinin $CHCl_3-d_6$, $DMSO-d_6$, aseton- d_6 gibi dötero çözücülerde çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Tablo 15. (L^4H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri.

	H_7 (-OH)	H_{17} (-CH=N)	Aromatik H ler
L^4H	15.70 (1H s)	9.20 (1H s)	8.0 (1H d), 7.7 (1H d), 7.61 (1H d), 7.15 (1H d), 6.66 (2H d), 7.01 (2H d), 7.42 (1H t), 7.24 (1H t)

s = singlet; d = dublet

L^4H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.

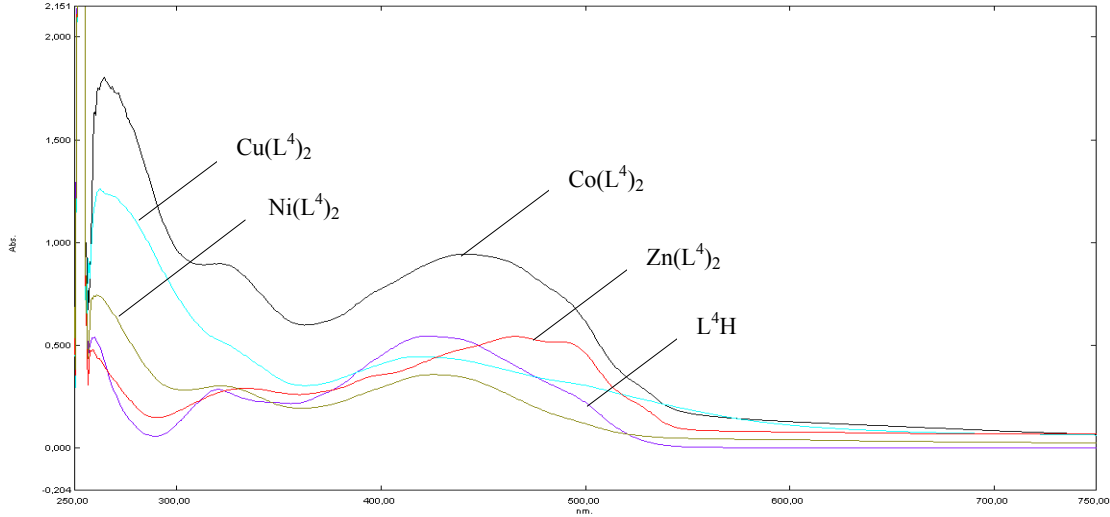


Şekil 53. L^4H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

L^4H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; Öngörülen ligandın yapısında onyeddi karbon atomu yerine onbeş karbon atomuna ait pik tespit edilmiştir. Bunun nedeni; C_{12} ile C_{14} ve C_{11} ile C_{15} karbonlarının kimyasal eşdeğer olmasıdır. Bu karbonların piki sırasıyla 114.80 ve 117.81 ppm'de elde edilmiştir. C_{13} ve C_{10} karbonlarına ait pikler sırasıyla 151.43 ve 144.56 ppm'de gözlenmiştir. İmin (C_{17}) karbonuna ait pik 168.36 ppm'de, OH' ın bağlı olduğu C_4 karbonu 153.91 ppm'de [133, 134], aldehitten gelen aromatik halka üstündeki C_1 , C_2 , C_3 , C_5 , C_6 , C_{19} , C_{20} , C_{21} ve C_{22} karbonlarına ait pikler ise sırasıyla 126.24, 128.29, 120.57, 107.78, 132.20, 122.18, 122.67, 121.19 ve 126.77 ppm'de gözlenmiştir.

L^4H ligandı ve bu ligandın komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. Ligandların ve komplekslerin spektrumları alınırken öncelikle yüksek konsantrasyonlarda (10^{-2} M) spektrumlar alınmıştır. 450-750 nm bölgesi, komplekslerin spektrumları büyütülerek ayrıntılı olarak incelenmiş, yapıda d-d geçişlerinin olup olmadığı

tespit edilmiştir. Liganttan elde edilen spektrum ile komplekslerden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak kompleks oluşumuyla ilgili bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 54. L^4H , $Co(L^4)_2$, $Ni(L^4)_2$, $Cu(L^4)_2$ ve $Zn(L^4)_2$ örneklerinin UV spektrumları.

L^4H ligandının DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltisinin spektrumu incelendiğinde yaklaşık 260 nm civarında keskin bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [135]. $C=N$ grubunun yapısında var olan çift bağlardaki elektronlar arasındaki geçişten kaynaklandığı düşünülen bu pik aynı zamanda yapı için karakteristiktir. Ligantdan elde edilen spektrumun 315 nm civarında elektron transferinden kaynaklanan bir pik gözlenmiştir. Bu pikin şiddeti düşük olup 260 nm deki pikin yanında bir omuz şeklinde ortaya çıkmıştır. Ayrıca yaklaşık 420 nm tespit edilen yayvan pik $-CH=N$ grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Ligandın $-CH=N-$ grubunun yapısında bulunan çift bağ elektronları ile $C=N$ grubundaki azot atomunun yapısında bulunan ortaklaşmamış elektronlar arasındaki geçişten kaynaklanan bu pikte yapı için karakteristiktir.

L^4H ligandında 260 nm'de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde yaklaşık aynı yerde gözlenmiştir. $Cu(L^4)_2$ ve $Ni(L^4)_2$ komplekslerinden elde edilen spektrumlar incelendiğinde ligantta 260 nm de tespit edilen sinyalde azda olsa kayma tespit edilmiştir. $Co(L^4)_2$ ve $Zn(L^4)_2$ komplekslerinde herhangi bir kayma tespit edilmemiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında, komplekslerden elde edilen spektrumlardan bu bölgede elde edilen absorbans değerlerinde, liganttan elde edilen absorbansa oranla artma ve azalmalar tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ligand spektrumunda 420 nm'de bulunan $-CH=N$ grubuna ait olduğu düşünülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan pik, $Co(L^4)_2$ kompleksinde 450 nm dalga boylarına, $Ni(L^4)_2$ kompleksinde 425 nm dalga boylarına, $Cu(L^4)_2$ kompleksinde 410 nm dalga boylarına ve

Zn(L⁴)₂ kompleksinde 480 nm dalga boyları civarına kaymıştır. Bu kaymanın sebebi bağlanmanın -CH=N- grubundaki azot atomu üzerinden olmasıdır.

L⁴H ligandının Ni(L⁴)₂ kompleksinin UV spekturumunda 580 nm civarında gözlenen pik ³T₁→³T₁ (P) geçişine, 680 nm civarındaki pik ise ³T₁→³T₂ geçişine, Cu(L⁴)₂ kompleksinde 600 nm civarındaki yayvan pik E→T₂ geçişine, Co(L⁴)₂ kompleksinin 425 nm civarındaki pik ⁴A₂→⁴T₁ (P), 530 nm civarındaki pik ⁴A₂→⁴T₁ geçişine işaret etmektedir. d-d geçlerinin gözlenebilmesi kompleks oluşumunun diğer bir kanıtıdır.

Teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları Tablo 16’ da görülmektedir. L⁴H ligandının komplekslerinin elementel analiz sonuçları, L⁴H ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 16. L⁴H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları.

	C		H		N	
	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %
L ⁴ H	78.14	77.60	5.02	5.25	10.72	11.22
Co(L ⁴) ₂	70.46	70.10	4.17	3.87	9.67	9.59
Ni(L ⁴) ₂	70.49	71.13	4.18	4.24	9.67	9.94
Cu(L ⁴) ₂	69.91	69.41	4.14	4.24	9.59	9.96
Zn(L ⁴) ₂	69.69	68.96	4.13	4.01	9.56	9.27

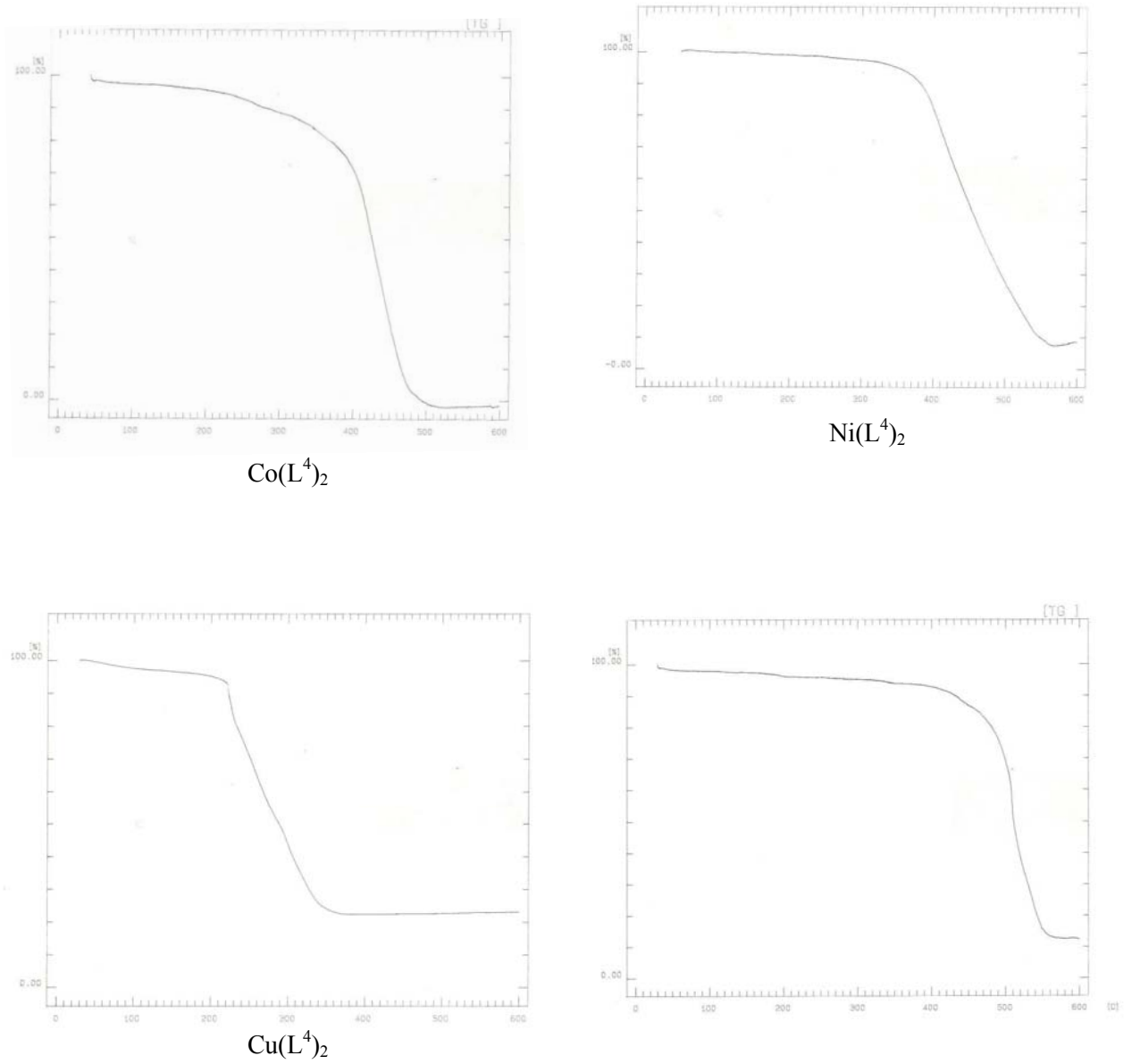
1-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)naftalen (L⁴H) ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin tespit edilen fiziksel özellikleri Tablo 17’ de görülmektedir.

Tablo 17. L⁴H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.

	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı, g/mol	Renk	Verim, %	Manyetik Suseptibilite
L ⁴ H	C ₁₇ H ₁₃ ON ₂	261.29	Sarı	71.18	-
Co(L ⁴) ₂	C ₃₄ H ₂₄ O ₂ N ₄ Co	578.90	Siyah	35.44	3.97
Ni(L ⁴) ₂	C ₃₄ H ₂₄ O ₂ N ₄ Ni	578.70	Koyu Yeşil	53.19	2.86
Cu(L ⁴) ₂	C ₃₄ H ₂₄ O ₂ N ₄ Cu	583.50	Koyu Yeşil	51.73	1.84
Zn(L ⁴) ₂	C ₃₄ H ₂₄ O ₂ N ₄ Zn	585.40	Sarı	56.11	Dia.

L⁴H ligandından elde edilen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin magnetik süsseptibilite ölçümleri sayesinde kompleks geometrisi önerilebilmektedir. Elde edilen komplekslerin magnetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin paramagnetik ve Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 3.97 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d⁷ konfigürasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.86 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.84 B.M. olarak tespit edilmiştir. 1 elektrona karşılık gelen bu değerden d⁹ konfigürasyonuna sahip Cu(II) iyonunun karedüzlem mi yoksa tetrahedral mi geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir. Herhangibir magnetik momente sahip olmayan Zn(II), d¹⁰ konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [136].

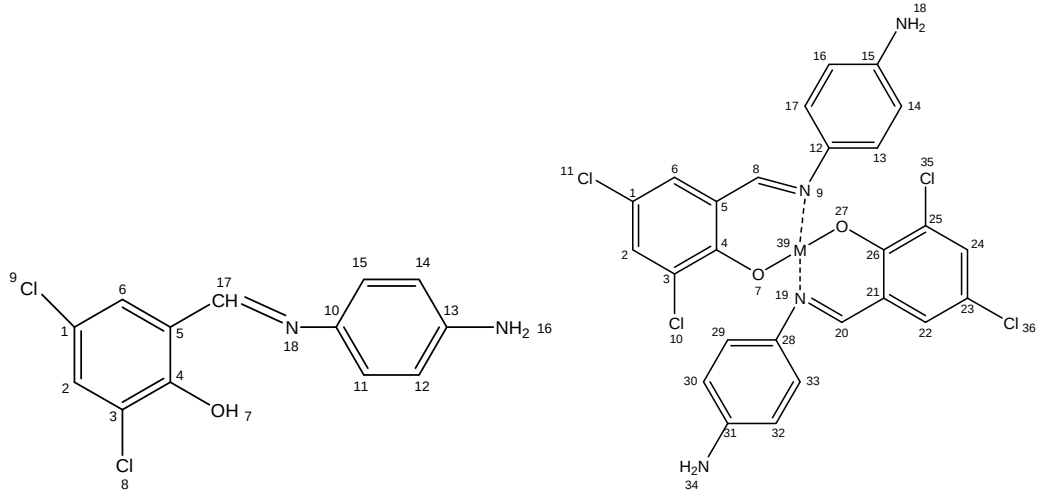
L⁴H ligandından elde edilen komplekslerin TGA verileri Şekil 55’ de görülmektedir.



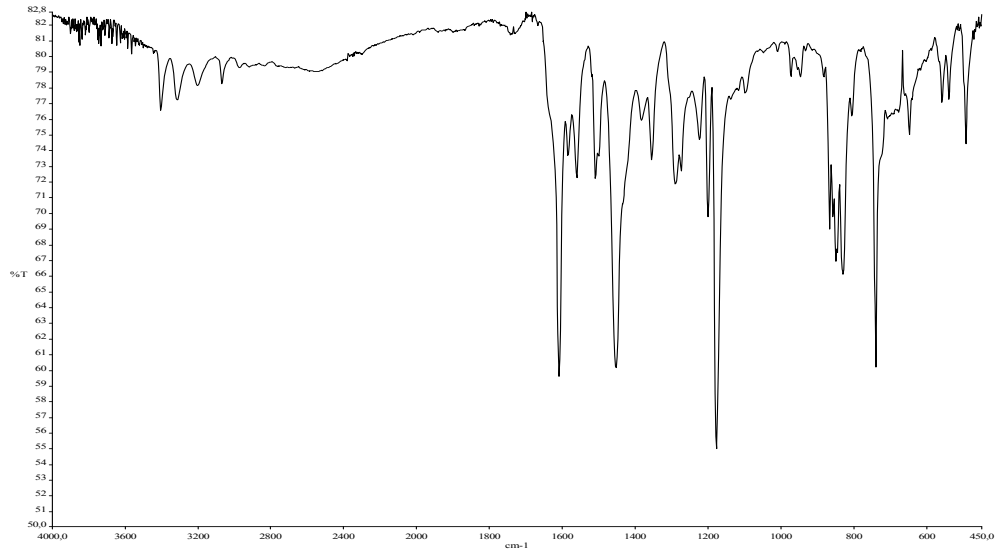
Şekil 55. L^4H ligandından elde edilen komplekslerinin TGA termogramları.

L^4H ligandının komplekslerinin TGA verilerinden elde edilen termogramlarında 25–230 °C aralığında kayda değer herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir [136]. Fakat TGA termogramlarında bazı komplekslerde nemden kaynaklanan 25–100 °C sıcaklık aralığında az bir kütle kaybı (% 2–3) vardır. Nitekim IR değerleride bunu doğrulamaktadır (Şekil 37, 38). Bu durum elementer analiz sonuçlarını değiştirecek büyüklükte değildir.

4. 5. 2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L^5H) ligandı ve Co, Ni, Cu ve Zn Komplekslerinin Karakterizasyonu

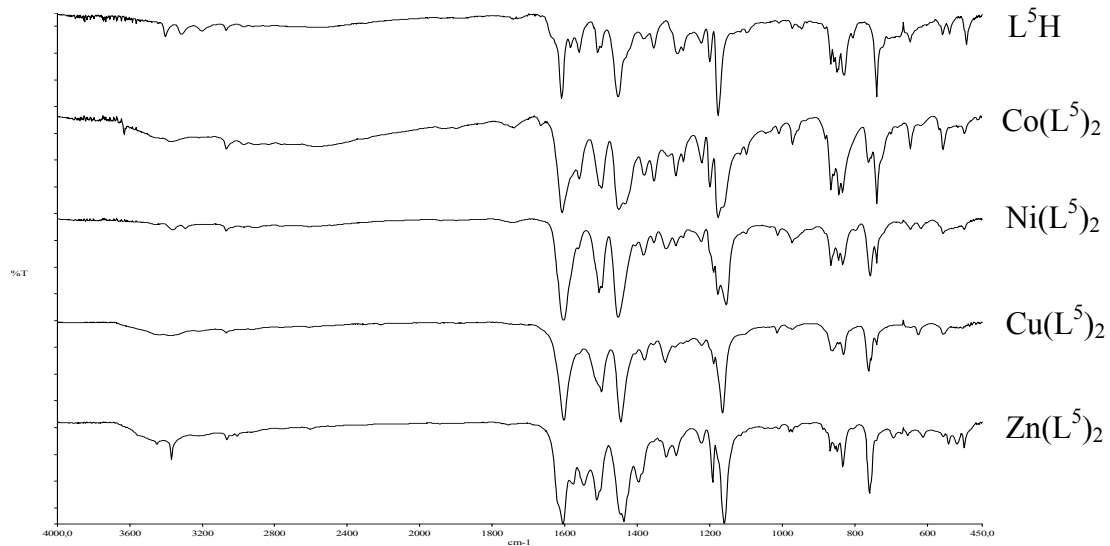


Şekil 56. L^5H ligandı ve komplekslerinin numaralandırılmış gösterimi, $M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$.



Şekil 57. L^5H ligandının IR spektrumu.

L^5H ligandının infrared spektrumu incelendiğinde 1609 cm^{-1} 'de keskin bir pik gözlenmektedir. Bu pik yapıda $-CH=N$ (imin) grubunun varlığına işaret etmektedir. Yine spektrum incelendiğinde N-H gerilme titreşimine ait 3315 ile 3190 cm^{-1} 'de ikili bir pik gözlenmiştir. L^5H ligandının IR spektrumunda gözlemlenen, 2990 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine, 2890 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine, 1585 cm^{-1} 'deki pik $C=C$ gerilme titreşimine ve 1290 cm^{-1} 'deki pik fenolik C-O gerilme titreşimine aittir. Bu sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir [127, 128]. Ayrıca fenolik O-H grubuna ait O-H gerilme titreşimi $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir spektrum beklenirken $3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ civarında keskin bir pikin gözlenmesi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir [110]. Molekül içi hidrojen bağı ile çoğunlukla beşli ve altılı bir halka oluşur ve altılı halka oluşması durumunda hidrojen bağı çok şiddetlidir [110]. Ligandın IR spektrum pikleri Tablo 18' de görülmektedir.



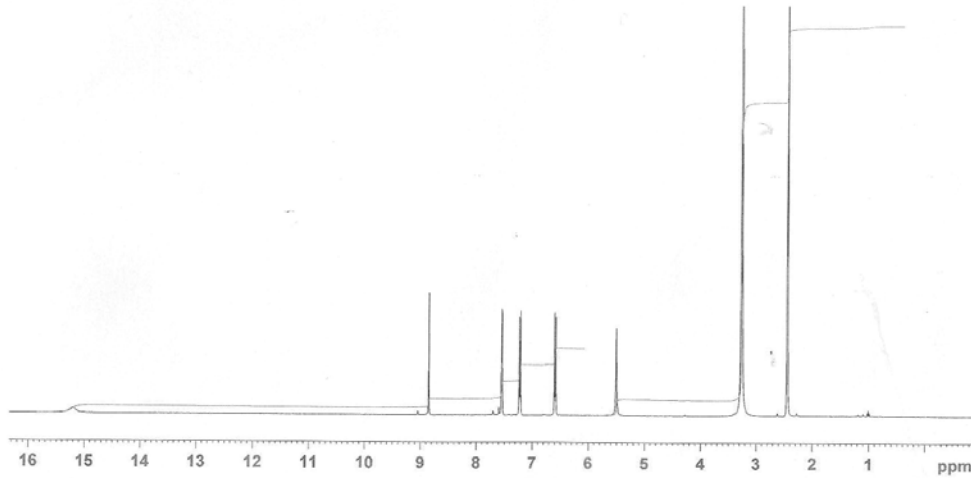
Şekil 58. L^5H ligandı ve komplekslerinin IR spektrumları.

Tablo 18. (L^5H) ligandı ve komplekslerinin karakteristik IR spektrum verileri.

Bileşik	$\nu(O-H)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O)$
L^5H	3200-3350	3315, 3190	1609	1290
$Co(L^5)_2$	-	3400	1608	1294
$Ni(L^5)_2$	-	3367	1607	1295
$Cu(L^5)_2$	-	3446	1602	1323
$Zn(L^5)_2$	-	3372	1609	1293

L^5H ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde ligandda 1609 cm^{-1} civarında gözlemlenen $C=N$ gerilme titreşimine ait pik sırasıyla 1608 , 1607 , 1602 , 1609 cm^{-1} frekanslarına kaymıştır. Gözlenen bu kayma yapıda bulunan azometin grubundaki azot atomunun kompleks oluşumu esnasında metal ile koordinasyona girmesiyle açıklanabilir. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronlarını metal iyonuna vererek metal ile koordinasyona girmiştir. Ayrıca 1290 cm^{-1} 'de gözlenen ve fenolik $C-O$ gerilme titreşimi için karakteristik olan band, kompleks bileşiklerin spektrumlarında metal iyonlarıyla fenolik oksijen arasında koordinatif bağlar oluşturduğunun açık bir göstergesi olarak kayma göstermiştir [129]. Ancak bakır kompleksinde $C-O$ piki zayıflayarak omuz şeklinde başka bir pik içine kayma göstermiştir. Kompleksler biraz nem içerdiğinden L^1H ligandındaki $O-H$ gerilme titreşimine ait bölgede yavan bir band gözlenmiştir. Nitekim bu olayı test etmek için $Ni(L^2)_2$ kompleksinin kurutulmamış ve $100\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuş örneklerine ait IR spekturumlarında bu fark net olarak görülmüştür (Şekil 37, 38). Ayrıca bu durum TGA termogramlarında desteklemektedir.

L^5H ligandının $DMSO-d_6$ alınan 1H -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.



Şekil 59. L^5H ligandının 1H -NMR spektrumu.

L^5H ligandının 1H -NMR spektrumu incelendiğinde 15.30 ppm ' deki fenolik OH grubu (H_7) protonuna işaret eder. Bu singletin D_2O ilavesi ile kaybolması da bunu desteklemektedir. Yine 7.60 ppm ' de ki bir protonluk singlet olarak gözlenen pik yapıda bulunan $-CH=N$ imin (H_{17}) protonuna işaret eder [130]. Aromatik hidrojenlere ait pikler incelendiğinde iki protona eşdeğer farklı kimyasal kaymalara sahip iki dublet (H_{12} , H_{14} ve H_{11} , H_{15}) 6.60 , 7.25 ppm 'de

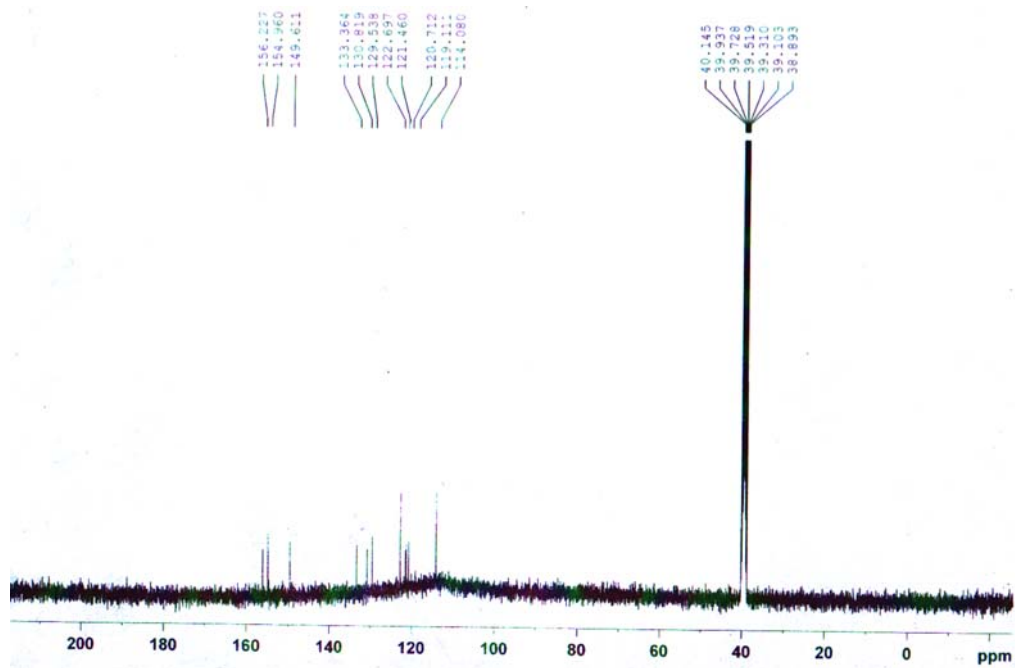
gözlenmiştir. 3,5-diklorsalisilaldehitten gelen tek protona eşdeğer iki singlet (H_2 ve H_6) 5.60, 8.9 ppm' de gözlenmiştir. İntegral oranları dikkate alındığında proton sayıları öngörülen yapıyla uyum halindedir. L^5H ligandının diamagnetik kompleksi olan çinko kompleksinin $CHCl_3-d_6$, $DMSO-d_6$ aseton- d_6 da iyi çözünmemesi nedeniyle 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Tablo 19. (L^5H) ligandının 1H -NMR spektrum verileri.

	H_7 (-OH)	H_{17} (-CH=N)	Aromatik H ler
L^5H	15.30 (1H s)	7.60 (1H s)	5.60 (1H s), 8.90 (1H s), 7.25 (2H d), 6.60 (2H d)

s = singlet; d = dublet

L^5H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu aşağıda görülmektedir.

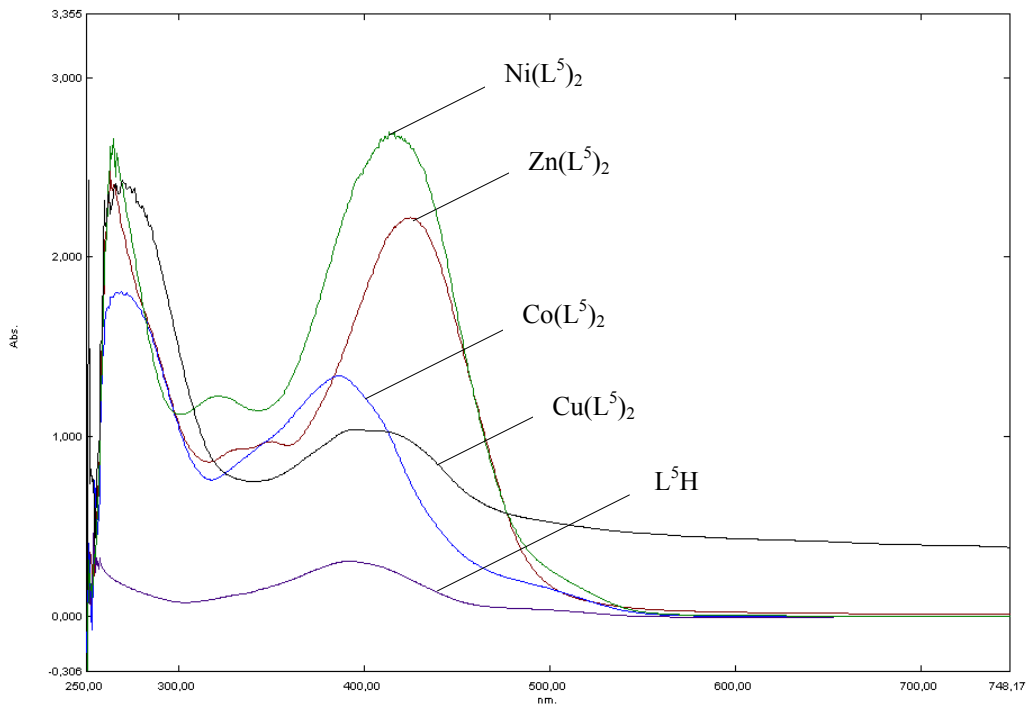


Şekil 60. L^5H ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

Öngörülen ligandın yapısında onüç karbon atomu yerine onbir karbon atomuna ait pik görülmesinin nedeni C_{14} ile C_{12} karbonlarının ve C_{11} ile C_{15} karbonlarını kimyasal eşdeğer olmasıdır. Bu karbonların piki sırasıyla 114.08 ve 120.71 ppm' de tespit edilmiştir. C_{13} ve C_{10} karbonlarına ait pikler sırasıyla 154.96 ve 149.61 ppm' de gözlenmiştir. İmin karbonu olan C_{17} karbonuna ait pik 156.22 ppm' de [133], aldehitten gelen aromatik halka üstündeki C_1 , C_2 , C_3 ,

C₅, C₆ karbonlarına ait pikler ise sırasıyla 121.46, 122.69, 120.71, 119.11, 121.26 ppm’de gözlenmiştir. Ayrıca OH bağlı C₄ karbonuna ait pik 133.36 ppm’ de gözlenmiştir [134].

L⁵H ligandı ve bu ligandın komplekslerinin UV-Vis spektrumları DMSO çözeltisinde alınmıştır. Ligandların ve komplekslerin spektrumunu alınırken öncelikle yüksek konsantrasyonlarda (10⁻² M) spektrumlar alınmıştır. 450-750 nm bölgesi, komplekslerin hem yüksek hemde düşük derişimlerinde elde edilen spektrumları büyütülerek ayrıntılı olarak incelenmiş, yapıda d-d geçişlerinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Liganddan elde edilen spektrum ile komplekslerden elde edilen spektrumlar karşılaştırılarak kompleks oluşumuyla ilgili bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 61. L⁵H, Co(L⁵)₂, Ni(L⁵)₂, Cu(L⁵)₂ ve Zn(L⁵)₂ örneklerinin UV spektrumları.

L⁵H ligandının DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltisinin spektrumu incelendiğinde yaklaşık 260 nm civarında keskin bir band gözlenmiştir. Bu band $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinden kaynaklanmaktadır [135]. C=N grubunun yapısında var olan çift bağlardaki elektronlar arasındaki geçişten kaynaklandığı düşünülen bu pik aynı zamanda yapı için karakteristiktir. Ayrıca yaklaşık 400 nm tespit edilen yayvan pik -CH=N- grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Ligandın -CH=N- grubunun yapısında bulunan çift bağ elektronları ile C=N grubundaki azot atomunun yapısında bulunan ortaklaşmamış elektronlar arasındaki geçişten kaynaklanan bu pikte yapı için karakteristiktir.

L^5H ligandında 260 nm’de gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan band komplekslerde gözlenmiştir. Bu pikte, kompleks spektrumları incelendiğinde büyük dalga boylarına doğru kaymalar tespit edilmiştir. Pik şiddetleri dikkate alındığında, komplekslerden elde edilen spektrumlardan bu bölgede elde edilen absorbans değerlerinde, ligandan elde edilen absorbansa oranla pik şiddetlerinde artmalar tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ligand spektrumunda 400 nm’ de bulunan $-CH=N$ grubuna ait olduğu düşünülen $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan pik, $Co(L^5)_2$ kompleksinde 380 nm dalga boylarına, $Ni(L^5)_2$ kompleksinde 405 nm dalga boylarına, $Cu(L^5)_2$ kompleksinde 408 nm dalgaboylarına ve $Zn(L^5)_2$ kompleksinde 435 nm dalgaboyları civarına kaymıştır. $Cu(L^5)_2$ kompleksinde pikin maksimumunda küçükte olsa bir yarımla tespit edilmiştir. Bu kaymanın sebebi bağlanmanın $-CH=N$ grubundaki azot atomu üzerinden olmasıdır.

Ayrıca $Zn(L^5)_2$ kompleksinin spektrumunda, liganda gözlenmeyen 350-360 nm dalga boylarında omuz şeklinde yeni pikler gözlenmiştir. UV spektrumlarında beklenen, d-d geçişinden kaynaklanan piklerden, L^5H ligandının $Co(L^5)_2$ kompleksinin UV spekturumunda 375 nm civarında gözlenen pik $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P), geçişine, 630 nm civarındaki pik $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (F) geçişine, 700 nm deki pik ise $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ geçişine işaret etmektedir. $Ni(L^5)$ kopleksinde 425 nm deki pik $^3T_1 \rightarrow ^3A_2$ geçişine, $Cu(L^5)$ kompleksinde ise $E \rightarrow T_2$ geçişine işaret etmektedir. Bu durum kompleks oluşumunu desteklemektedir.

Elde edilen bu verilere dayanarak, kompleksten elde edilen spektrumların liganattan elde edilen spektrumdan farklılık gösterdiği ve ligandın yapısında belirgin bir değişimin olduğu söylenebilir.

L^5H ligandı için teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları Tablo 20’ de görülmektedir. L^5H ligandından elde edilen komplekslerin elementel analiz sonuçları, L^5H ligandının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ tuzları ile metal:ligand oranı 1:2 olacak şekilde ürünler oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 20. L^5H ligandı ve komplekslerinin teorik ve deneysel olarak bulunan elementel analiz sonuçları.

	C		H		N	
	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %	Teorik, %	Deneysel, %
L^5H	55.54	55.48	3.59	3.05	9.97	10.06
$Co(L^5)_2$	50.43	49.95	2.93	2.55	9.05	8.45
$Ni(L^5)_2$	50.45	50.66	2.93	2.74	9.05	9.53
$Cu(L^5)_2$	50.06	49.67	2.91	2.63	8.98	9.01
$Zn(L^5)_2$	49.91	49.53	2.90	2.41	8.96	9.16

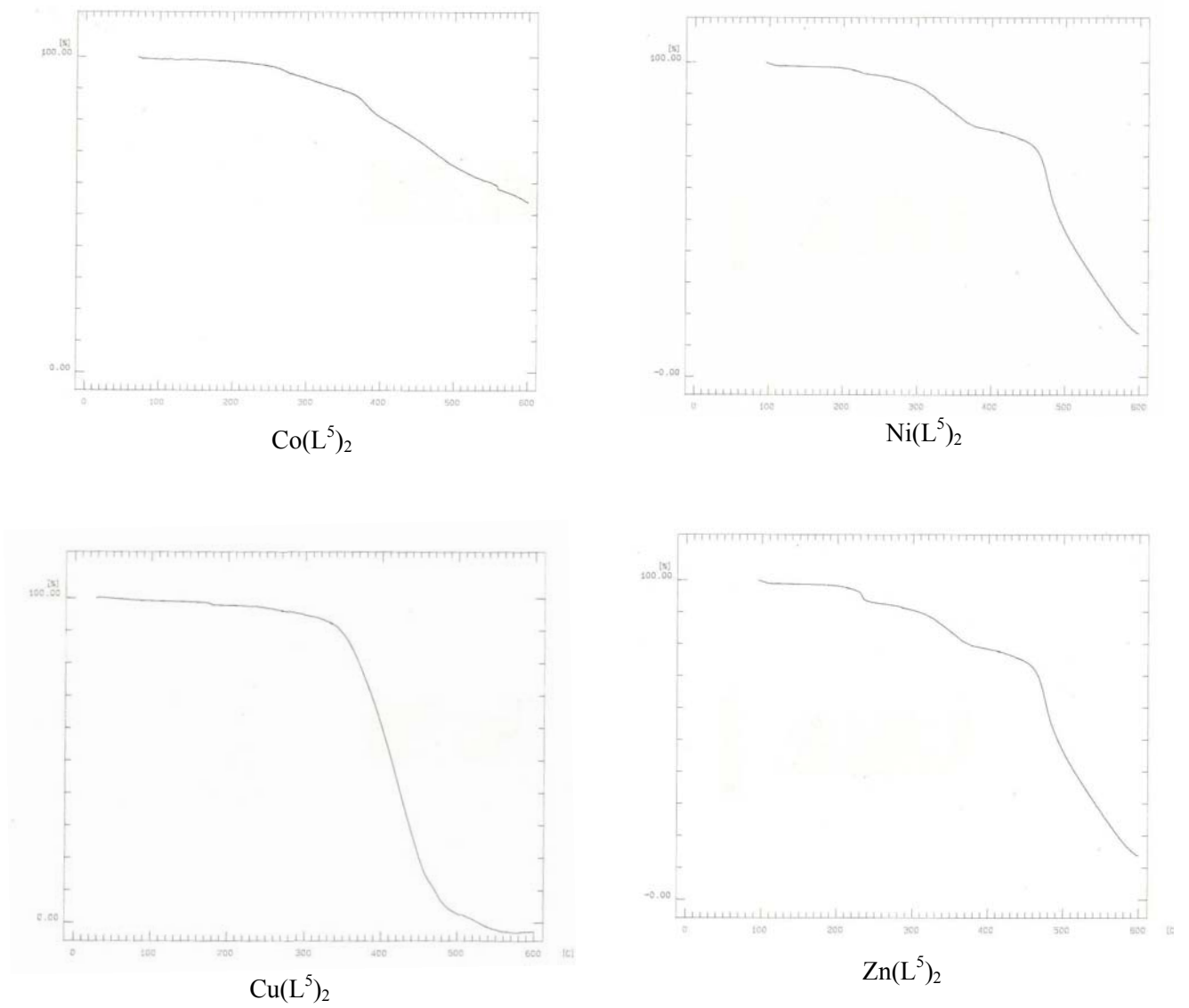
2-((E)-(4-Aminofenilimino)metil)-4,6-diklorofenol (L^5H) ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin tespit edilen fiziksel özellikleri Tablo 21’ de gösterilmektedir.

Tablo 21. L^5H ligandı ve komplekslerinin fiziksel verileri.

	Kapalı Formül	Molekül ağırlığı, g/mol	Renk	Verim, %	Manyetik Süsseptibilite
L^5H	$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$	281.13	Turuncu	61.42	-
$Co(L^5)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Co$	619.17	Açık Kahverengi	36.51	4.45
$Ni(L^5)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Ni$	618.94	Kahverengi	61.05	2.82
$Cu(L^5)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Cu$	623.79	Siyah	52.35	1.77
$Zn(L^5)_2$	$C_{26}H_{18}O_2N_4Cl_4Zn$	625.62	Sarı	55.54	Dia.

L^5H ligandından elde edilen Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin manyetik süsseptibilite ölçümleri sayesinde kompleks geometrisi önerilebilmektedir. Elde edilen komplekslerin manyetik süsseptibilite değerleri Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin paramagnetik ve Zn(II) kompleksinin diamagnetik olduğunu göstermektedir. Co(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 4.45 B.M. olup 3 elektrona tekabül etmektedir. Bu değer bize d^7 konfigürasyonuna sahip olan Co(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri 2.82 B.M. olup 2 elektrona karşılık gelmektedir. Bu değer Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Cu(II) kompleksi için ölçülen μ_{eff} değeri ise 1.77 B.M. olarak tespit edilmiştir. 1 elektrona karşılık gelen bu değerden d^9 konfigürasyonuna sahip Cu(II) kompleksinin karedüzlem yoksa tetrahedral geometride olduğunu tespit etmek mümkün değildir. Cu(II) kompleksinin dört koordinasyonlu olduğu söylenebilir. Diamanyetik olan Zn(II), d^{10} konfigürasyonuna sahip olduğu için tetrahedral geometriyi tercih etmektedir [136].

L^5H ligandından elde edilen komplekslerin TGA verileri Şekil 62’ de görülmektedir.



Şekil 62. L^5H ligandından elde edilen komplekslerin TGA termogramları.

L^5H ligandınının komplekslerinin TGA verilerinden elde edilen termogramlarında 25–230 °C aralığında kayda değer herhangi bir kütle kaybı olmaması, komplekslerde koordinasyon ve kristal suyun olmadığını göstermektedir [136]. Fakat TGA termogramlarında bazı komplekslerde nemden kaynaklanan 25–100 °C sıcaklık aralığında az bir kütle kaybı (% 2–3) vardır. Nitekim IR değerleride bunu doğrulamaktadır (Şekil 37, 38). Bu durum elementel analiz sonuçlarını değiştirecek büyüklükte değildir.

SONUÇLAR

Sonuç olarak; 3-metoksi-5-nitro salisilaldehit, 3-metoksi-5-bromosalisilaldehit, 3-brom-5-klor salisilaldehit, 2-hidroksinaftaldehit ve 3,5-di-klor salisilaldehitin parafenilendiamin ile reaksiyonundan beş yeni Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Elde edilen bu ligantlar ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin etil alkolde 20 farklı kompleksi sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazları ve komplekslerin yapıları Elementel Analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-VIS, Manyetik Süsseptibilite ve Termogravimetrik Analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen verilerden Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapıda olduğuna, Cu^{+2} komplekslerinin ise koordinasyon sayısının 4 olduğuna karar verilmiştir. Metal/Ligand oranının tüm komplekslerde 1:2 olduğu ve tüm Schiff bazlarının imin yapısındaki azot ve karbonil grubundaki oksijen atomları ile metal atomuna bağlandığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Tunalı, N.K., Özkar, S., 1999, Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
2. Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.
3. Tuna, S., 2004, Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Kobalt (II), Ni (II), Cu (II) ve Zn (II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
4. Tunçel, M., 2001, Naftilamin Türevi Schiff Bazlarının Sentezi, Metal Kompleksleri ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
5. Bazzicalupi, C., Bencini, A., Bianchi, A., Faggi E., Giorgi, C., Santarelli, S. and Valtancoli, B., 2007, Coordination Properties of Polyamine-macrocycles Containing Terpyridine Units, *Coord. Chem. Rev.*, doi:10.1016/j.ccr.2007.07.024.
6. Strianese, M., Lamberti, M., Mazzeo, M., Tedesco, C. and Pellecchia, C., Polymerization of Ethylene and Propene Promoted by Binaphthyl-bridged Schiff Base Complexes of Titanium, 2006, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 258 (1-2), 284-291.
7. Munir, C., Yousof, S.M. and Ahmed, N., 1985, Synthesis, Characterization and Pharmacological Properties of a Complex of Antibiotic Ampicilli, *J. Chem. Soc. Pak.*, 7 (4), 301-307.
8. Rauf, A., 2005, Synthesis and biological studies of some shiff base compounds and their transition metal complexes, Doktora of Philosophy, Bahauddin Zakariya Üniversitesi Department of Chemistry, Pakistan.
9. Loudon, G.M., 2002, Organic Chemistry, Addison-Wesley, California, Edition 4. , 874 p.
10. Patai, S., 1970, The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, The Hebrew University Jerusalem, Israel.
11. Moffett, R. B. and Hoehn, W. M., 1947, Analgesics. 2. The Grignard Reaction with Schiff Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (7), 1792-1794.
12. Grewe, R., Hamman, R., Jacobsen, G., Nolte, E. and Reicke, K. , 1953, Die Darstellung Von Oktahydro-Isochinolin-Derivaten Durch Ringschluss, *Ann. Chem.*, 581 (2), 85-116.
13. Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., 1961, Reaction Rates by Distillation .9. of Anilines with Benzaldehydes, *J. Org. Chem.*, 26 (10), 4029.
14. Billman, J. H. and Tai, K. M., 1958, Reduction of Schiff Bases .2. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds, *J. Org. Chem.*, 23 (4), 535-539.
15. Taylor, M. E. and Fletcher, T., 1961, Derivatives of Fluorene .13. Formation of 9-Arylimino Compounds in Presence of Boron Trifluoride, *J. Org. Chem.*, 26, 940.
16. Yearwood, B., Parkin, S. and Atwood, D. A., 2002, Synthesis and Characterization of Organotin Schiff Base Chelates, 333 (1), 124-131.
17. Kolsa, J., 1954, *Arch. Chem.*, 287, 62.
18. Reeves, R. L., 1966, In *Gheistry of the Carbonyl Group* (Ed. S. Patai), InterScience, 567 p.
19. Curtin, D. Y. and Hausser, J. W., 1961, Dependence of Cis Effect on Ring Size-Magnitude of Steric Interaction of Phenyl Rings in Cis-1,2-Diphenylcyclopentane and Demonstration of Restricted Rptation, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (23), 3474.
20. Wagner, E. C., 1954, A Rationalization of Acid-Induced Reactions of Methylene-Bis-Amines, Methylene-Amines and of Formaldeyde and Amines, *J. Org. Chem.*, 19 (12), 1862-1881.
21. Soloshonok, V. A., Avilov, D. V. and Kukhar, V. P., 1996, Asymmetric aldol reactions of trifluoromethyl ketones with a chiral Ni(II) complex of glycine: Stereocontrolling effect of the trifluoromethyl group, *Tetrahedron*, 52 (38), 12433-12442.
22. Hurwitz, M. D., 1952, U. S. Pat. 2, 582, 128; *Chem. Abstr.*, 46, 8146.

23. Tiollais, R., 1947, Sur Les Aldimes Derivees Des Aldehydes Acycliques .1. Preparation et Proprietes Physiques Dalminies.1., Bull. Soc. Chim. France, 14 (7-8), 708-716.
24. Kuhn, R. and Schretzmann, H., 1957, Silberjoid-Komplexe Von Ammoniumjodiden und Ihre Verwendung zur Darstellung von Schiffschen Basen, Chem. Ber., 90, 557-564.
25. Cromwell, N.H., 1946, The Reaction of Unsaturated Ketones and Derivatives with Amino Compounds-Amino Ketones, Chem. Rev., 38 (1), 83-137.
26. Stevens, C.L., Blumbergs, P. and Munk, M., 1963, Reactions of Alpha-Bromo Ketones with Primary Amines, J. Org. Chem., 28 (2), 331.
27. Samal, S., Acharya, S., Dey, R. K. and Ray, A. R., 2002, Talanta, Synthesis and Metal ion Uptake Studies of Chelating Resins Derived from Formaldehyde-furfuraldehyde Condensed Phenolic Schiff Bases of 4,4'-diaminodiphenylether and o-hydroxyacetophenone, 57 (6), 1075-1083.
28. Angyal, S.J., Barlin, G.B. and Wailes, P.C., 1951, Fluorene-2-Aldehyde, J. Chem. Soc., 3512-3513.
29. Gerngross, O. and Olcay, A., 1963, Synthese Des Benzylidenglycin-Athylestes und Bemerkungen Zur Stabilitat Der Azomethingruppe in Schiffschen Basen, Chem. Ber., 96 (10), 2550.
30. Bell, S.C., Conklin, G.L. and Childress, S.J., 1963, Separation of Ketimine Isomers, J. Am. Chem. Soc., 85 (18), 2868.
31. Schad H.P., 1955, Die Struktur Der Isomeren Beta-Benzylamino-Crotonsaure-Athylester, Helv. Chim. Acta, 38 (5), 1117-1120.
32. Clark J.W. and Wilson A.L., 1943, U.S. Pat., 2, 319,848; 1943, Chem. Abstr., 37, 6275.
33. Harris, G. H., Harriman, B.R. and Wheeler, K. W., 1946, The Alkaline Hydrolysis of Fluorenone-Spirohydantoin, J. Am. Chem. Soc., 68 (5), 646-648.
34. Kabas, G., 1967, A Novel Condensation Reaction of Alpha Beta-Unsaturated Cyclic Ketones with Ammonium Thicyanate, J. Org. Chem., 32 (1), 218.
35. Gaines, J. R. and Lidel, D. D., 1963, Reactions of Alpha-Hydroxy Ketones with Ammonia, J. Org. Chem., 28 (4), 1032.
36. Gaines J. R. and Hansen G. R., 1964, J. Heterocyclic Chem., 1, 96.
37. Leonard, N.J. and Paukstelis, J. V., 1963, Direct Synthesis of Ternary Iminium Salts by Combination of Aldehydes or Ketones with Secondary Amine Salts, J. Org. Chem., 28 (11), 3021.
38. Tas, E., Ucar, I., Kasumov, V. T., Kilic, A. and Bulut, A., 2007, Synthesis, Spectroscopic and Structural Studies of New Schiff Bases Prepared from 3,5-**But**₂-salicylaldehyde and Heterocyclic Amines: X-ray Structure of N-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1-ethylcarboxylato-4-aminopiperidine, Spectrochim. Acta A., 63 (8), 463-468.
39. Dokic, S. and Cakara, M., 1964, Kem. Ind. (Zagreb), 13, 261; 1964, Chem. Abstr., 61, 10545.
40. Jaroš, F., Straka, T., Dobešová, Z., Pintérová, M., Chalupský, K., Kuneš, J., Entlicher, G. and Zicha, J., 2007, Vasorelaxant Activity of Some Oxime Derivatives, Eur. J. Pharmacol., 575 (1-3), 122-126.
41. Koopman, H., 1961, Investigation on Herbicides .4. The Synthesis of 2,6-Dichlorobenzonitrile, Rec. Trav. Chim., 80 (9-10), 1075-1083.
42. Greer, F. and Pearson, D. E., 1955, The Beckmann Rearrangement .7. Isolation and Rearrangement of 2,4,6-Trimethylacetophenone Oxime, J. Am. Chem. Soc., 77 (24), 6649-6650.
43. Ryan, G., James, U.H.P. and Jones, H. F., 1987, Electrochemistry of Cobalt Mixed Schiff base/oxime Chelates, J. Organomet. Chem., 330 (1-2), 185-199.
44. Pearson, D.E. and Keaton, O. D., 1963, Lethargic Reactions .1. Preparation of Hindered Oximes, J. Org. Chem., 28 (6), 1557.

45. Anet, F. A. L., Bavin, P.M.G. and Dewar, M. J. S., 1957, The Reaction of Nitromethane with Fluorene and Benzophenone in Polyphosphoric Acid, *Can. J. Chem.*, 35 (2), 180-182.
46. Hinman, R. L., 1960, The Ultraviolet Absorption Spectra of Hydrazones of Aromatic Aldehydes, *J. Org. Chem.*, 25 (10), 1775-1778.
47. Blout, E.R., Eager, V.W. and Gofstein, R. M., 1946, Absorption Spectra .4. Ketazines, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (10), 1983-1986.
48. Fleming, I. and Harley-Mason, J., 1961, Geometrical Isomerism in an Azine, *J. Chem. Soc.*, 5560.
49. Hüttel, R., Riedl, J., Martin, M. and Franke, K., 1960, Umsetzung Von Acetylenderivativen Mit Disubstituierten Diazomethanverbindungen, *Chem. Ber.*, 93 (6), 1425-1432.
50. Smith L. I. and Howard K. L., 1955, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 3, 351.
51. Szmant, H.H. and McGinnis, C., 1950, Meta-trifluoromethylphenyl Substituted Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (7), 2890-2892.
52. Goetz, H. and Jüds, H., 1966, Ladungsverteilung und Reaktivität Phosphororganischer Verbindungen .V. Dipolmomente Molekülspektren Von Triarylphosphazinen, *Ann. Chem.*, 698, 1.
53. Braun, R.A. and Mosher, W.A., 1958, 2-Diphenylacetyl-1,3-indandione 1-Hydrazone – A New Reagent For Carbonyl Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (12), 3048-3050.
54. Cava, M.P., Little, R.L. And Napier, D.R., 1958, Condensed Cyclobutane Aromatic Systems .5. The Synthesis of Some Alpha-diazoindanones – Ring Contraction in the Indane Series, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (9), 2257-2263.
55. Maier, G. and Sayrac, T., 1968, 3,4-Diazanorcaradiene and Its Alkyl Substituted Derivatives, *Chem. Ber.*, 101 (4), 1354.
56. Mashchetyakov, A.P., Petrova, L.V. and Gluchovtsev, V.G., 1961, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 114; 1961, *Chem. Abstr.*, 55, 17526.
57. Brown, R.F.C., Subrahmanyam, L. and Whittle, C.P., 1967, Cyclic Nitrones .I. Reactions of Alpha-Keto Nitrones at Nitro Carbon, *Australian J. Chem.*, 20 (2), 339.
58. Wiley, R.H. and Irick, G. , 1959, Methyl and Dimethylhydrazones, *J. Org. Chem.*, 24 (12), 1925-1928.
59. Howard, J.C., Gever, G. and Wei, P.H., 1963, Alkyl-(Alkoxyalkyl-)Hydrazones, *J. Org. Chem.*, 28 (3), 868.
60. Leonte, (1958), M. Anal. Stiint. univ., "Al. I. Cuza, Iasi.," Sect. I, 4197; *Chem. Abstr.*, 56, 4645 (1962).
61. Figeys, H.P. and Nasielski, J., 1966, Etude Du Mécanisme De La Réaction De Formation De Semicarbazones En Solution Méthanolique . Mise En Évidence D'une Réaction Parasite Et Origine Du pH optimum De Réactivité, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 75 (9-10), 601.
62. Cordes, E.H. and Jencks, W.P., 1962, Nucleophilic Catalysis of Semicarbazone Formation by Anilines, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (5), 826.
63. Stroh, H.H. and Golücke, P., 1967, Kondensation Von Carbonylverbindungen Mit Hydrazinen – Die Geschwindigkeit Der Reaktion Von Zuckern Mit Arylhydrazinen, *Z. Chem.*, 7 (2), 60.
64. Stroh, H.H., 1958, Zur Kondensation Von Carbonylverbindungen Mit Hydrazinen .2. Einfluss Der Substituenten Auf Die Reaktion Substituierter Phenylhydrazine Mit Zuckern, *Chem. Ber.*, 91 (12), 2645-2656.
65. Stroh, H.H. and Ihlo, B., 1963, Zur Kondensation Von Carbonylverbindungen Mit Hydrazinen, .8. Über Die Bildung Und Konstitution Der Reaktionsprodukte Von Zuckern Und Tolyhydrazinen, *Chem. Ber.*, 96 (3), 658.
66. Adkins, H. and Rossow, A.G., 1949, 2,4-Dinitrophenylhydrazones of Methoxycyclohexanone and Methylcyclohexanone, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (11), 3836-3836.

67. Belcher, R., Hoyle, W. and West, T.S., 1958, The Synthesis of Vic-dioximes From Symmetrical Ketones, *J. Chem. Soc.*, 2743-2745.
68. Gambaryan, N.P., Rokhlin, E.M., Zeifman, Yu.V., Ching-Yun, C. and Knunyants, J.L., 1966, Reactions of Carbonyl Group in Fluorinated Ketones, *Angew. Chem. (Intern. Ed. Engl.)*, 5 (11), 947.
69. Henseke, G. and Binte, H.J., 1958, *Chimia*, 12, 103.
70. Mester, L., 1965, Structure of Sugar Phenyllosazones, *Angew. Chem. (Intern. Ed. Engl.)*, 4 (7), 574.
71. Fieser, L. and Fieser M., 1944, *Organic Chemistry*, D. C. Heath, Boston, 353p.
72. Mester, L., Moczar, E. and Parello, J., 1965, Structure of Sugar Osazones, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (3), 596.
73. Robjhon, N. and Bornstroff, H.D., 1953, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3865.
74. Ueda, T. and Furukawa, M., 1964, Synthesis + Antiviral Effects of 3-Amino-6-alkyl-as-triazin-5-ol Derivatives, *Chem. Pharm. Bull.*, 12 (1), 100.
75. Kaminsky, D., Shavel, J.Jr and Meltzer, R.I., 1967, Fischer Indole Like Synthesis – An Approach to Preparation of Benzofurans and BenzoThiophenes, *Tetrahedron Letters* (10), 859.
76. Suggitt, J.W., Myers, G.S. and Wright, G.F., 1947, Furfuralnitrimine, *J. Org. Chem.*, 12 (3), 373-378.
77. Tomasche, G. and Geissler, G., 1967, Zur Reaktion Von Diphenylphosphinsaure-Hydrazid Mit Beta-Ketoestern, *Chem. Ber.*, 100 (3), 919.
78. Corson, B.B. and Freeborn, E., 1943, *Org. Synth, Coll. Vol.2*, 231.
79. Abrashanowa, J.E., 1957, *J. Gen. Chem. (Russ.)*, 27, 1993.
80. Thinius, K. and Lahr, W., 1966, Darstellung Von Kondensationsprodukten Aus Harnstoff Oder Seinen Derivaten Und Dimethylformamid, *Z. Chem.*, 6 (8), 315.
81. Culbertson, J. B., 1951, Factors Affecting The Rate of Hydrolysis of Ketimines, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (10), 4818-4123.
82. Wood, J.K., 1903, *J. Chem. Soc.*, 83, 568.
83. Cordes, E. H. and Jencks, W. P., 1963, Mechanism of Hydrolysis of Schiff Bases Derived From Aliphatic Amines, *J. Am.Chem. Soc.*, 85, 2843.
84. Cordes, E. H. and Jencks, W. P., 1962, On Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis, *J. Am.Chem. Soc.*, 84 (5), 832.
85. Smith, J.W., *The Chemistry of the Amino Group* (Ed. S. Patai), Interscience, London, 1968, 185p.
86. Basolo, F. and Janhson, R. C., 1964, *Coordination Chemistry: The chemistry of metal complexes*, W. A. Benjamin. inc., 8p.
87. Pfeiffer, P. and Saure, S., 1941, *Chem. Ber.*, 74, 935.
88. Bukhari, H. I., 2002, Preparation, Charectrization and Biological Evaluation of Schiff-Bases Metal Complexes of Some Drug Substances, *Doktora of Philosophy*, Bahauddin Zakariya University, Department of Chemistry, Pakistan.
89. Stewart, J. M. and Lingafelter, E. C., 1959, The Crystal Structure of Bis-Salicylaldiminato-Nickel (II) and Copper (II), *Acta. Cryst.*, 12 (11), 842-845.
90. Stackelberg, M. V., 1947, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 253, 136.
91. Simonsen, S.H. and Pfluger, C.E., 1957, The Unit-cell Dimensions and Space Groups of Nickel (II), Copper (II), and Palladium (II) Salicylimines, *Acta. Cryst.*, 10 (7), 471-471.
92. Tischenko, G.N., Zorkii, P. M. and Porai-Koshits, M.A., 1961, *Zh. Strukt. Khim.*, 2, 434.
93. Frasson, E., Panattoni, C. and Sacconi, L., 1964, X-Ray Studies of Bis-N-Alkylsalicylaldiminates of Bivalent Metals .3. Structure of Bis-N-Buthylsalicylaldimine-Palladium, *Acta Cryst.*, 17 (5), 477.

94. Frasson, E., Panattoni, C. and Sacconi, L., 1959, Studies in Coordination Chemistry .5. Structure of the Diamagnetic Bis-(N-Methylsalicylaldimine)-Nickel(II) Complex, J. Phys. Chem., 63 (11), 1908-1911.
95. Wei, L., Stogsdill, R. M. and Lingafelter, E. C., 1964, Crystal Structure of Bis-(N-Phenylsalicylaldiminato)Copper(2), Acta Cryst., 17 (8), 1058.
96. Holm, R. H. and Swaminathan, K., 1962, Studies on Nickel(II) Complexes .3. Bis-(N-Arylsalicylaldimine) Complexes, Inorg. Chem., 1 (3), 599.
97. Sacconi, L. and Ciampolini, M., 1963, Occurance of Paramagnetic Tetrahedral Forms of N-Arylsalicylaldiminonickel(II) Complexes in Solution at Elevated Temperatures, J. Am. Chem. Soc., 85 (12), 1750.
98. Harris, C.M., Lenzer, S.L. and Martin, R. L., 1961, A Chemical and Magnetic Study of Some Bivalent Nickel Complexes, Australian J. Chem., 14 (3), 420.
99. Holt, S.L., Bouchard, Jr. R. C. and Carlin, R.L., 1964, Nickel(2) in Weak Tetragonal Field, J. Am. Chem. Soc., 86 (3), 519.
100. Lehlinger, A. L., 1975, Biochemistry, 2.cdn. world publisher P. 85, 220, 563 and 564.
101. Otto, P., Ladik, J., Laki, K. and Szent-Gyorgyi, A., 1978, Internal Charge-Transfer in Proteins to Schiff Bases of Their Lysine Side-Chains, Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 75 (8), 3548-3550.
102. G. Georgiev, Dokl. Bolg. Akad. Nauk, 1981, 34 (2) ,189
103. Braunstein, A. E., 1973, Amino Group Transfer' Boyer. in P.D.(ed.) The enzymes' 3. ed. Vol. 9, Pt. B, Acad. Pres N. Y. adn definitiv review of transamination reactions, 379p.
104. Bertini, I., Luchinat, C. and Scozzafa, A., 1982, Carbonic-Anhdrase-an Insight into the Zinc-Binding Site and Into the Active Cavity Through Metal Substitution, Struct. Bond., 48, 45-92.
105. Earnshaw, A., 1968, Introduction to Magnetochemistry, Acad Press, New York.
106. Lewis, J. and Wilkins, R.G., 1960, Modern Coordination Chemistry (Principles and Methods), Interscience Publishers inc., New York.
107. Mackenzie, R. C., 1969, Note Nomenclature in Thermal Analysis Nomenclature, Talanta, 16 (8), 1227-1230.
108. Pitt, C.G. and Fowler, M.S., 1967, Electronic Absorption Spectra of Aminosilanes, J. Am. Chem. Soc., 89 (25), 6792.
109. Hathaway, B.J., 1971, Stereochemistry and Electronic Properties of Cu (II) on, ' Essays in Chemistry', Acad. Press London, 2, 61.
110. Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Ankara üni. Fen Fakültesi, 2. Baskı.
111. Wang, Y. and Yang, Z. Y., 2008, Crystal Structure of Ni(II) Complex and Fluorescence Properties of Zn(II) Complex with the Schiff Base Derived from Diethenetriamine and PMBP, J. Lumin., 128 (3), 373-376.
112. Yu, T., Zhang K., Zhao, Y., Yang, C., Zhang, H., Qian, L., Fan, D., Dong, W., Chen, L. and Qiu, Y., 2008, Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Properties of an Aromatic Bridged Schiff Base Ligand and its Zinc Complex, Inor. Chim. Acta, 361 (1), 233-240.
113. Belaid, S., Landreau, A., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., Bouet, G. and Bouchara, J. P., 2008, Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of a Series of Manganese(II) and Copper(II) Complexes with Ligands Derived from Reduced N,N'-O-phenylenebis(salicylideneimine), J. Inorg. Biochem, 102 (1), 63-69.
114. Tunçel, M., Özbülbul, A. and Serin, S., 2008, Synthesis and Characterization of Thermally Stable Schiff Base Polymers and Their Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes, Reak. Func. Poly., 68 (1), 292-306.
115. Rayatii S., Sadeghzadeh, N. and Khavasi, H. R., 2007, A new di-μ-oxo bis[oxovanadium(V)] Complex Containing Schiff Base Ligand Derived from 1,2-

- diaminopropane and 2'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone: Synthesis, Structure and Catalytic Properties, *Inorg. Chem. Commun.*, 10 (12), 1545-1548.
116. Pang, X., Chen, X., Du, H., Wang, X. and Jing, X., 2007, Enolic Schiff-base Aluminum Complexes and Their Application in Lactide Polymerization, *J. Organomet. Chem.*, 692 (25), 5605-5613.
 117. Roy, S., Mandal, T. N., Barik, A. K., Gupta, S., Butcher, R. J., Nethaji, M. and Kar, S. K., 2007, Syntheses, Characterization and X-ray Crystal Structures of Co(III) and Mn(II) Complexes of Pyrimidine Derived Schiff Base Ligands, *Polyhedron*, In press.
 118. Pramanik, A., Abbina, S. and Das, G., 2007, Molecular, Supramolecular Structure and Catalytic Activity of Transition Metal Complexes of Phenoxy Acetic Acid Derivatives, *Polyhedron*, 26 (18), 5225-5234.
 119. Emara, A.A., Saleh, A. A. and Adly, O. M. I., 2007, Spectroscopic Investigations of New Binuclear Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from 4,6-diacetylresorcinol and 3-amino-1-propanol or 1,3-diamino-propane, *Spectrochim. Acta A.*, 68 (3), 592-604.
 120. Sathisha, M.P., Shetti, U. N., Revankar, V.K. and Pai, K. S. R., 2007, Synthesis and Antitumor Studies on Novel Co (II), Ni (II) and Cu (II) Metal Complexes of bis(3-acetylcoumarin)thiocarbohydrazone, *Eur. J. Med. Chem.*, In press.
 121. Lv, J., Liu, T., Cai, S., Wang, X., Liu, L. and Wang, Y., 2006, Synthesis, Structure and Biological Activity of Cobalt (II) and Copper (II) Complexes of Valine-derived Schiff Bases, *J. Inorg. Biochem.*, 100 (11), 1888-1896.
 122. Venkatachalam, G. and Ramesh, R., 2006, Ruthenium(III) bis-bidentate Schiff Base Complexes Mediated Transfer Hydrogenation of Imines, *Inorg. Chem. Commun.*, 9, 703.
 123. Canpolat, E., Tuna, S. and Kaya, M., 2006, Complexes of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) with 3-hydroxysalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime, *Polish J. Chem.*, 80 (2), 227-234.
 124. Majumder, A., Rosair, G. M., Mallick, A., Chattopadhyay, N. and Mitra, S., 2006, Synthesis, Structures and Fluorescence of Nickel, Zinc and Cadmium Complexes with the N,N,O-Tridentate Schiff Base N-2-pyridylmethylidene-2-hydroxy-phenylamine, *Polyhedron*, 25 (8), 1753-1762.
 125. Boča, M., Izakovič, M., KICKELBICK, G., Valko, M., Renz, F., Fuess, H. and Matuzsná, K., 2005, Structure of the Copper (II) Perchlorate Complex with Schiff Base Ligand Containing Pyridine N-oxide Fragments and Propylene Bridges: Solvatochromic Effect, *Polyhedron*, 24 (15), 1913-1921.
 126. Canpolat, E., 2005, Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff Bases Ligands (Part 8): Synthesis and Characterization of a New 5-chlorosalicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *Polish J. Chem.*, 79 (4), 619-625.
 127. Amer, S.A., Gaber, M. and Issa, R.M., 1988, Synthesis and Properties of the Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetridentate Schiff Bases, *Polyhedron*, 7 (24), 2635-2640.
 128. Brown, J.F., 1955, The Infrared Spectra of Nitro and Other Oxidized Nitrogen Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23), 6341-6351.
 129. Saxena, A. and Tandon, J.P., 1984, Structural Features of Some Organotin (IV) Complexes of Semi-Semicarbazone and Thio-Semicarbazones, *Polyhedron* 3 (6), 681-688.
 130. Nelson, S.M., Knox, C.V., McCann M. and Drew, M.G.B., 1981, Metal-Ion-Controlled Transamination in the Synthesis of Macrocylic Schiff-Base Ligands .1. Reactions of 2,6-Diacetylpyridine and Dicarbonyl-Compounds with 3,6-Dioxaoctane-1,8-Diamine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (8), 1669-1677.

131. Canpolat, E. and Kaya, M., 2003, The Synthesis and Characterization of a Novel (E,E)-dioxime and its Mononuclear Complexes Containing 1,3-dioxolane Moieties, *Polish J. Chem.*, 77 (8), 961-967.
132. Huang, Y.H., Shen, H.Y. and Long, S, 2002, Synthesis, Characterization, and Biological Activities of Schiff Base Complexes Derived from Methyl-substituted Salicylaldehyde and D-glucosamine, ML₂ (M = Cu(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II); L = 3- or 4-methylsalicylaldehyde D-glucoseimine), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 32 (9), 1611-1624.
133. Emara, A.A.A., 1999, Novel Asymmetric Tetradentate Schiff Base Ligands Derived from 6-Methyl-3-Formyl-4-Hydroxy-2-(1H)-Quinolone and their Metal Complexes, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 29 (1), 87-103.
134. Levy, G.C. and Nelson G.L., 1972, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York.
135. Rasmussen, J.C., Toftlund, H., Nivorzhkin, A.N., Bourassa, J. and Ford, P.C., 1996, Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate N,S Schiff Base Ligands. X-ray Crystal Structure of Cu₄(L)₂ (L=N,N'-(2,2'-diphenyl)-bis(1,3-diphenyl-4-iminomethyl-5-thiopyrazole)) *Inorg. Chim. Acta.*, 251 (1-2), 291-298.
136. Canpolat, E., 2003, İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.