

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**2-AMİNOTİYOFENOL İLE DİALDEHİTLERDEN
SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ
METALLERİ İLE KOMPLEKSLERİNİN ELDESİ,
KARAKTERİZASYONU VE
EKSTRAKSİYONUNDA UYGULAMALARI**

HÜSEYİN ALP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DİYARBAKIR

ARALIK-2006

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Hüseyin ALP tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof.Dr. Feyzan AKŞEN


Üye : Doç.Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye :Doç.Dr. Hamdi TEMEL (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 22/12/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

29.12./2006


Prof. Dr. Neometin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Doç.Dr. Hamdi TEMEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Değerli hocam Doç.Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na çalışmalarım da bilgi ve desteğini eksik etmediğinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgilerini desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, Dr. Salih İLHAN ve Yrd.Doç.Dr. Recep TÜMERDEM'e ve elektro kimyasal çalışmalarımın her aşamasında yardımcı olan Doç. Dr. İsmail YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

AAS Ölçümlerimin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Remziye GÜZEL, IR spektrumlarımın çekilmesinde yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Ahmet KILIÇ hocama teşekkür ederim.

Değerli arkadaşım Y.Lisans Öğrencisi Hakan YAKUT'a yardımları ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı DÜAPK-06-EF-11 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
AMAÇ.....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları.....	1
1.2. Temel Hal Terim Sembolleri.....	2
1.2.1. Seçim veya Hund Kuralları.....	3
1.3. Elektronik Spektrumda d-d Geçişleri.....	5
1.3.1. d^1, d^4, d^6 ve d^9 İyonlarının Elektron Geçişleri.....	6
1.3.2. d^2, d^3, d^7 ve d^8 İyonlarının Elektron Geçişleri.....	7
1.4. Hidrojen Bağı.....	9
1.5. Çözücü Ekstraksiyonu.....	10
1.5.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri.....	11
1.5.1.1. Faz Kuralı.....	12
1.5.1.2. Dağılma Kuralı.....	12
1.5.1.3. Dağılma Oranı.....	14
1.5.2. Yüzde Ekstraksiyon.....	16
1.6. Job Yöntemi.....	16
1.7. Manyetik Süseptibilite Ölçümleri.....	18
1.8. Sentezlenen Maddeler ve Şekilleri.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.3. Metod.....	29
4. DENEYSEL KISIM VE BULGULAR	30
4.1. Dietilen Glikol Ditosilatın Sentezi.....	30
4.2. 1,4-Bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın Sentezi.....	30
4.3. 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Sentezi.....	31

4.4. Tiyo Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi.....	31
4.4.1. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın sentezi (L ¹).....	31
4.4.2. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın sentezi (L ²).....	32
4.5. Tiyo Schiff Bazlarının Komplekslerinin Sentezi.....	33
4.5.1. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin Sentezi [Cu(L ¹)].....	33
4.5.2. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(L ¹)].....	33
4.5.3. N, N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Sentezi Kompleksinin [Co(L ¹)].....	34
4.5.4. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi [La(L ¹)(NO ₃)].....	35
4.5.5. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Sentezi [Cu(L ²)].....	36
4.5.6. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin Sentezi [Ni(L ²)].....	37
4.5.7. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Sentezi [Zn(L ²)].....	37
4.5.8. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi [La(L ²)(NO ₃)].....	38
4.6. L ¹ ve L ² Ligandları için Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	39
4.6.1. Sürenin Etkisi.....	39
4.6.2. pH'nın Etkisi	41
4.6.3. Dağılma Oranı.....	44
4.6.4. Ligand Derişiminin Etkisi.....	45
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
5.1. L ¹ için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	48
5.2. L ² için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	53
5.3. [Cu(L ¹)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	58

5.4. [Ni(L ¹)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	61
5.5. [Co(L ¹)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	65
5.6. [La(L ¹)(NO ₃)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	68
5.7. [Cu(L ²)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	71
5.8. [Ni(L ²)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	74
5.9. [Zn(L ²)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	78
5.10. [La(L ²)(NO ₃)] için Spektroskopik Sonuçlar ve Yorumlar.....	82
5.11. L ¹ ve L ² Ligandlarının Cu(II) ve Ni(II) İyonları ile Ekstraksiyonu Sonuç ve yorumları.....	85
5.12. Metal Komplekslerinin Elektrokimyasal Davranışları.....	86
5.12.1 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi Elektrokimyasal Davranışı	86
5.12.2 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışı.....	89
6. KAYNAKLAR.....	91
7. TABLO LİSTESİ.....	94
8. ŞEKİL LİSTESİ.....	95
9. ÖZGEÇMİŞ.....	99

AMAÇ

1869 yılında H. Schiff tarafından sentezlenen ilk Schiff bazından bu yana Schiff bazları ve kompleksleri organik ve anorganik kimyada önemi gittikçe artan bir bileşik sınıfını oluşturmaktadır. Schiff bazlarının ve komplekslerinin bu denli önemli bir sınıf oluşturması biyolojik aktivitelerinin olması, bazı endüstriyel ve biyokimyasal reaksiyonlarda katalitik etki göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca tiyo Schiff bazları ve kompleksleri de bu özellikleri göstermektedir. İlaveten oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonlarında rol oynamaktadırlar ve kemoterapik özelliklerde göstermektedir.

Schiff bazları çözücü ekstraksiyonu yönteminde ligand olarak kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu, basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı diğer ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada amacımız iki yeni tiyo Schiff bazı sentezleyip, bunların metal komplekslerini hazırlayıp karakterize etmek, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmak ve yeni tiyo Schiff bazlarının çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle bakır(II) ve nikel(II) iyonlarına karşı ekstraksiyon miktarını belirleyip literatüre katkıda bulunmaktadır.

ÖZET

Bu çalışmada, yeni tiyo Schiff bazları, N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(karboksaldehit fenoksi)bütan (L^1) ve N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-bis(formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan (L^2) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) ve La(III) kompleksleri hazırlandı. Ligandların ve komplekslerin yapıları FTIR, Elemental Analiz, Magnetik Süsebtibilite, UV-vis, Kondüktometrik ölçümleri, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve siklik voltametri verilerinden yararlanılarak karakterize edildi.

Sentezlenen ligandlar ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden organik çözücüye ekstraksiyonu yapıldı.

I. Aşamada sentezlenen ligandlar ile metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon üzerine süresinin etkisini çalışmak için, 15, 30, 45, 60 ve 120 dakikalar seçildi. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimleri AAS ile ölçüldü ve ekstrakte edilen metal yüzdeleri hesaplandı.

II. Aşamada L^1 ve L^2 ligandları ile metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine pH'ının etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 3-10 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için asetik asit-sodyum asetat ve sodyum karbonat-sodyum bikarbonat tampon çözeltileri kullanıldı. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen metal yüzdeleri hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon deneyleri sonucunda sayfa 45' deki denklemden yararlanılarak, $\log H_2L$ ye karşı $\log D$ nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden birleşme oranı ve kayma değerlerinden de $\log K_{ext}$ sabitleri elde edildi.

Anahtar Kelimeler: 2-aminotiyofenol, tiyo Schiff bazları, tiyo Schiff bazı kompleksleri, çözücü ekstraksiyonu, elektronik geçişler, siklik voltametri.

SUMMARY

In this study, new thio Schiff bases, N,N'-bis(2-aminothiophenol)-1,4-bis(carboxylidene phenoxy)butane (L^1) and N,N'-bis(2-aminothiophenol)-1,7-bis(formylphenyl)-1,4,7-trioksaheptane (L^2) were synthesized. Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) and La(III) complexes with Schiff bases were prepared. The structure of the ligands and their complexes were determined by FTIR, elemental analyses, magnetic susceptibility, conductance measurements, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and cyclic voltammetry.

There were investigated the extraction of copper(II) and nikel(II) ions from aqueous phase to organic phase with the synthesized ligands.

In the first step, the effect of time on ligand and metal ions extractions were investigated. 15, 30, 45, 60 and 120 minutes were chosen in order to study the effect of time on extraction. After the extraction process the concentrations of metal ions left in aqueous phase were measured by AAS and the percentages of metal was calculated.

In the second step, in order to investigate the effect of pH on the extraction of metal ions with L^1 and L^2 ligand, the aqueous phase of pH was changed between 3-10. To keep the medium pH constant during the extraction time acetic acid-sodium acetate and sodium carbonate-sodium bicarbonate buffer solutions were used. After the extraction process the concentrations of metal ions left in aqueous phase were measured by AAS the percentages of extracted Cu(II) and Ni(II) were calculated.

By using equation (page 45) which was obtained from the extraction experiments the $\log H_2L$ value was plotted against $\log D$ and linear line was obtained. The combination ratio was calculated from slope. The $\log K_{\text{ext}}$ constant was obtained from the shift value.

Key words : 2-aminothiophenol, thio Schiff bases, thio Schiff base complexes, solvent extraction, electronic transitions, cyclic voltammetry.

1.GİRİŞ

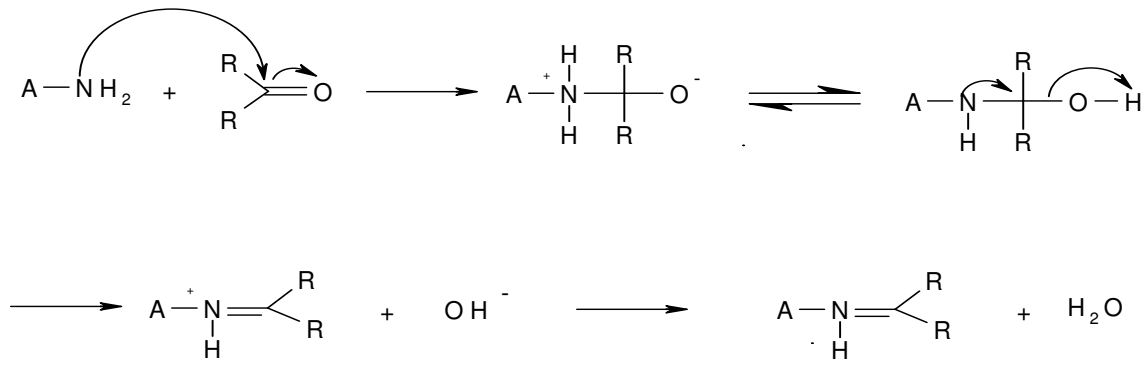
Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondensasyon ürünleridir. Reaksiyon sonunda oluşan C=N çift bağına, azometin bağı denir.

Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş [1] ve Pfeiffer tarafından ilk defa ligand olarak kullanılmıştır[2]. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN^{-1} , $C_2O_4^{-2}$, H_2O , NH_3 v.b.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri yapılmıştır. Schiff bazları ligandları, yapısında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli (polidentant) ligand olarak hareket edebilirler[3-5].

$N_2S_2O_2$ altı dişli ve N_2S_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır[6-7]. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Ayrıca elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri yüksektir[8]. Tiyo Schiff bazlarının antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur[9]. Bazı tiyo Schiff bazı komplekslerinin değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin tiyo Schiff bazlarının organoantimon(III) kompleksleri biyolojik aktivite ve kemoterapik özellikler gösterdiği saptanmıştır[10]. Schiff bazlarının lantanit komplekslerinin polimerizasyon reaksiyonların da katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir[11-13]. Ayrıca tiyo Schiff bazlarının rutenyum kompleksleri de antibakteriyel özellik göstermektedir[14].

1.1. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu oluşan maddeler Schiff bazı olarak bilinir.



Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar. Merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda OH ve SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir[15].

1.2. Temel Hal Terim Sembolleri

Atomların enerji seviyeleri (toplam açısal momentum), sahip oldukları elektronlara göre (sayı, spin, vs.) sembollerle gösterilebilir. Bir atomdaki herhangi bir elektronu dört kuantum numarası ile tanımlanabilir[16,17]. Bunlar:

n (baş kuantum sayısı), ($n=1,2,3,4,\dots$)

l (açısal momentum katsayısı), ($l=0,1,2,3,4,\dots,n-1$)

m_l (yörünge magnetik momenti kuantum sayısı), ($-l, l-1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l+1, l$)

m_s (spin magnetik momenti kuantum sayısı) ($m_s = \pm 1/2$)

Bir atom veya iyonun kuantum durumlarını veya toplam açısal momentumu tanımlayabilmek için Russel-Sanders terim sembolleri kullanılmaktadır. Bu terim sembolleri

$$^{2S+1}L_J$$

şeklinde gösterilir. Semboldeki

$2S+1$ – üst takısına multiplisite/çoğalabilirlik

$S=\sum_i s_i$ – toplam spin kuantum sayısı

$L=\sum_i m_{li}$ – toplam yörünge açısal momentumu kuantum sayısı

J – toplam açısal momentum sayısı

Terim sembollerinin sayısal değerleri hesaplanırken bazı durumlara dikkat etmek gerekir.

Göz önünde bulundurulmuş yörünge,

- 1) Elektronlar tarafından yarısından azı doldurulmuş ise $J = |L-S|$
- 2) Yarısından fazlası doldurulmuş ise $J = |L+S|$ olacak şekilde hesaplanır.
- 3) $L = S$ ise eş enerjili düzeylerin sayısı S ile verilir.
- 4) $L > S$ ise eş enerjili düzeylerin sayısı $2S+1$
- 5) $L < S$ ise eş enerjili düzeylerin sayısı $2L+1$ ile verilir.

Aşağıda toplam açısal momentumun değerine göre kullanılacak semboller verilmektedir[16,17].

Sembol	S	P	D	F	G	H
L	0	1	2	3	4	5

1.2.1. Seçim veya Hund Kuralları

1. Dolmamış yörünge için elektron dizilişi yazılır. Bunun için baş (n) ve diğer (l, m_l, m_s) kuantum sayıları yazılır.

2. Bir yörünge için m_l değerleri, eksi işaretliden başlayarak yatay sıra halinde soldan sağa doğru yazılır. Örneğin d yörüngesi için bu sıra aşağıdaki gibidir.

-2	-1	0	+1	+2
----	----	---	----	----

3. Hund kurallarına göre elektronlar artı işaretliden başlayarak orbitallere yerleştirilir. Bu yerleştirme elektronların spinleri dikkate alınarak yapılır.

Spin yukarı $+\frac{1}{2}$ veya \uparrow ve spin aşağı $-\frac{1}{2}$ veya \downarrow rakam veya simgeler ile gösterilir. Örneğin d^7 yörüngesindeki elektronlar için yerleşim aşağıdaki gibidir;

-2	-1	0	+1	+2
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

4. Temel hal terim sembolünün en büyük L kuantum sayısını bulmak için eşleşmemiş elektronların m_l değerlerinin cebirsel toplamı alınmalıdır. ($L = \sum_{i=1}^n m_{li} = 0+1+2 = 3$). Yukarıdaki şekilden bu değer $L = 3$ olarak bulunur. L nin bu değeri için F sembolü kullanılır.

5. Eşleşmemiş elektronların toplam sayısı $+ \frac{1}{2}$ ile çarpılarak en büyük $S = \sum_{i=1}^n s_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ değeri elde edilir ve multiplisite, $2S+1 = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$ olarak hesaplanır. Multiplisitesi $(2S+1)$ maksimum olan terim en düşük enerji seviyesini gösterir. S nin bu maksimum değeri Pauli dışarlama ilkesine göre oluşur.

6. Yörünge yarıdan fazla elektronlarla doldurulmuşsa $J = |L+S|$, yarıdan az bir şekilde elektronlarla doldurulmuş ise $J = |L-S|$ bağıntıları kullanılarak temel halin toplam açısal momentum kuantum sayısı bulunur. Yörünge yarı dolu dolması halinde $L = 0$ olduğundan $J = S$ dir. Yukarıdaki örnekte d yörüngesi yarıdan fazla dolu olduğu için $J = |L+S| = |3+\frac{3}{2}| = \frac{9}{2}$ elde edilir.

7. Sistemin enerji seviyelerini temsil eden terim sembolü ise şu şekildedir:

$${}^{2S+1}L_J = {}^4F_{9/2}$$

Birinci Hund kuralı, Pauli dışarlama ilkesi ve elektronlar arası Coulomb itmesinden ortaya çıkarılmıştır. Dışarlama ilkesi, aynı yerdeki iki elektronun aynı anda aynı spine sahip olamayacağını söyler. Aynı spine sahip olan elektronlar farklı yerlerde olmak veya spinleri zıt olmak zorundadır[16,17].

Tablo 1.1 d¹-d⁹ Konfügirasyonlarını Terim Sembolleri

Konfügirasyon	Örnek	Terim Sembolü	m _l					M _L	S
			2	1	0	-1	-2		
d ¹	Ti ⁺³	² D	↑					2	1/2
d ²	V ⁺³	³ F	↑	↑				3	1
d ³	Cr ⁺³	⁴ F	↑	↑	↑			3	3/2
d ⁴	Cr ⁺²	⁵ D	↑	↑	↑	↑		2	2
d ⁵	Mn ⁺²	⁶ S	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2
d ⁶	Fe ⁺²	⁵ D	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2
d ⁷	Co ⁺²	⁴ F	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2
d ⁸	Ni ⁺²	³ F	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1
d ⁹	Cu ⁺²	² D	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2

1.3. Elektronik Spektrumda d-d Geçişleri

İyon bir dış manyetik alanın içine konulduğunda, manyetik momentler alandan etkilenir ve terim sembolleri atom orbitallerine benzer şekilde yarılmalar gösterir. Örneğin altı koordinasyonlu bir iyonun terim sembolleri oktahedral alanın etkisinde atom orbitalleri gibi yarılr. Oktahedral alanda s atom orbitalinin a_{1g} simetrisindedir, p atom orbitallerinin üçü de oktahedral alandan aynı şekilde etkilendiğinden üçlü enerjilidir ve t_{1u} ile gösterilir, serbest iyonda eşenerjili olan beş d orbitali oktahedral alanda e_g ve t_{2g} olmak üzere ikiye yarılr ve yine serbest iyonda eşenerjili olan yedi f orbitali de oktahedral alanda t_{1g}, t_{2g} ve a_{2g} olmak üzere üçe yarılr. S terimi oktahedral alanda A_{1g}, P terimi de T_{1g} ye dönüşür. Serbest iyon D terim sembolü ise oktahedral alanda E_g ve T_{2g} terim sembollerine yarılr. Serbest iyon F terim sembolü ise oktahedral alanda T_{1g}, T_{2g} ve A_{2g} olmak üzere üçe yarılr.

Tablo 1.2. Serbest İyon Terimlerinin Oktahedral Alanda Yarılması

Terim	Oktahedral Alandaki Bileşenler
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

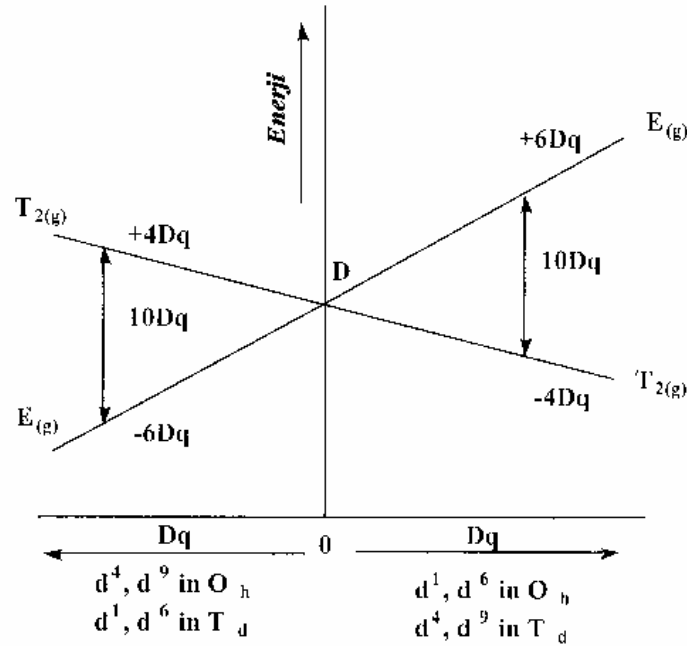
Terim sembollerinin tanımladığı enerji düzeylerinin birinden diğerine elektron geçişi olabilir. Elektron düşük enerjili halden yükselirken enerji soğurular, Yüksek enerjili halden düşük enerjili hale düşerken de enerji yayılır. Soğurma ve ışınım spektrumlarında gözlenen piklerin nedeni bu geçişlerdir[16,17].

1.3.1. d^1, d^4, d^6 ve d^9 İyonlarının Elektron Geçişleri

d^1 iyonunun temel hal terim sembolü Tablo 1.1 görüldüğü gibi 2D dir. Toplam momentum kuantum sayısı da katılırsa, temel hal terim sembolü $^2D_{3/2}$ olur. Oktahedral alanda D terimi E_g ve T_{2g} terimlerine yarılr. Şekil 1.1 deki orgel diyagramlarında görüldüğü gibi temel halde elektron T_{2g} dir. T_{2g} terim sembolü üçlü eşenerjilidir (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri). Üçlü enerjili hal, elektronun t_{2g} orbitallerinden birinde olabileceğini gösterir. Bu elektron ikili eş enerjili olan e_g orbitallerinden ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) birine geçebilir. Bu geçiş elektronik spektrumda 400- 500 nm arasında geniş bir band gözlenmesine neden olur.

d^n iyonunun elektron geçişleri ile d^{10-n} iyonunun elektron geçişleri arasında bir ilişki vardır. Örneğin d^9 iyonunun elektron geçişleri, d^1 iyonunununki ile ilişkilidir. d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$) iyonunda elektronlar orbitallere d_{xy}^2 , d_{xz}^2 , d_{yz}^2 , $d_{x^2-y^2}^2$, $d_{z^2}^1$ şeklinde veya d_{xy}^2 , d_{xz}^2 , d_{yz}^2 , $d_{x^2-y^2}^1$, $d_{z^2}^2$ şeklinde dağılırlar. Çiftlenmemiş elektron $d_{x^2-y^2}$ veya d_{z^2} orbitallerinden birinde olabilir. Bu durumda temel hal, ikili eşenerji hali E_g dir. Temel halin t_{2g} orbitallerindeki elektronlardan birinin e_g orbitaline çıkmasıyla oluşan uyarılmış hal için üç olası elektron dizilişi söz konusudur: d_{xy}^1 , d_{xz}^2 , d_{yz}^2 , $d_{x^2-y^2}^2$, $d_{z^2}^2$; d_{xy}^2 , d_{xz}^2 , d_{yz}^1 , $d_{x^2-y^2}^2$, $d_{z^2}^2$; d_{xy}^2 , d_{xz}^2 , d_{yz}^1 , $d_{x^2-y^2}^2$, $d_{z^2}^2$. Bu durumda uyarılmış hal üçlü enerjili T_{2g} halidir.

d^1 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri aynıdır ama enerji sıralamaları birbirinin tersidir. Birinin temel hal terim sembolü, diğerinin uyarılmış hal terim sembolü ile aynıdır. d^0 , yüksek spin d^5 ve d^{10} iyonları küresel simetriye sahiptir. Küresel simetrik halden bir fazla elektronu olan d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembolleri ve bunların enerji sıralaması birbirinin aynıdır [16,17].



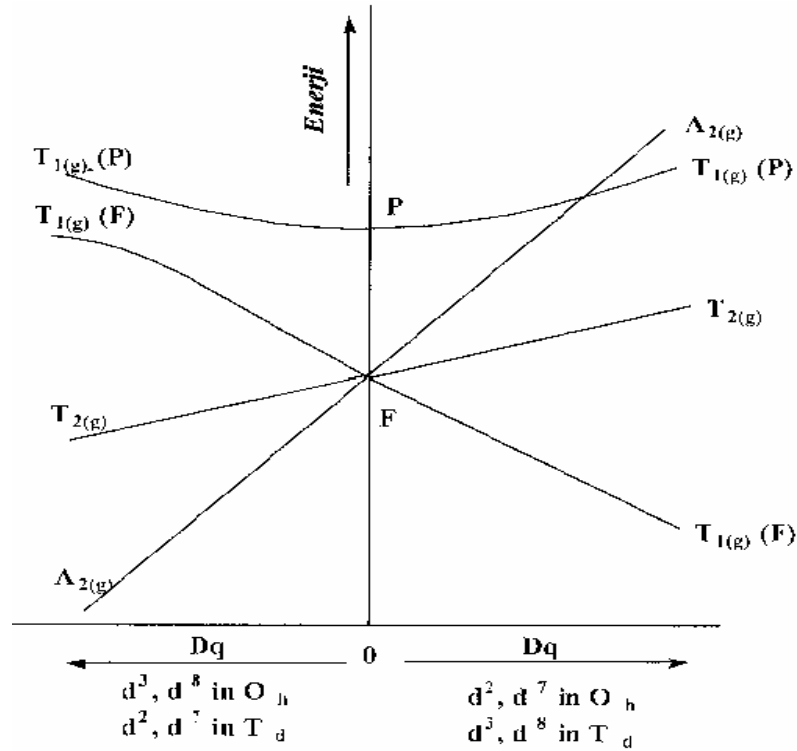
Şekil 1.1 Oktahedral ve tetrahedral yapılarıdaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarına ait terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı

Tetrahedral ligand alan yarılmasıyla oktahedral ligand alan yarılması karşılaştırıldığında, orbitallerin enerji sıralamasının birbirinin tersi olduğu görülür. Bu ilişki terim sembollerinde de vardır. Oktahedral d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembolleri, Tetrahedral d^4 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri ile aynıdır [16,17].

1.3.2. d^2, d^3, d^7 ve d^8 İyonlarının Elektron Geçişleri

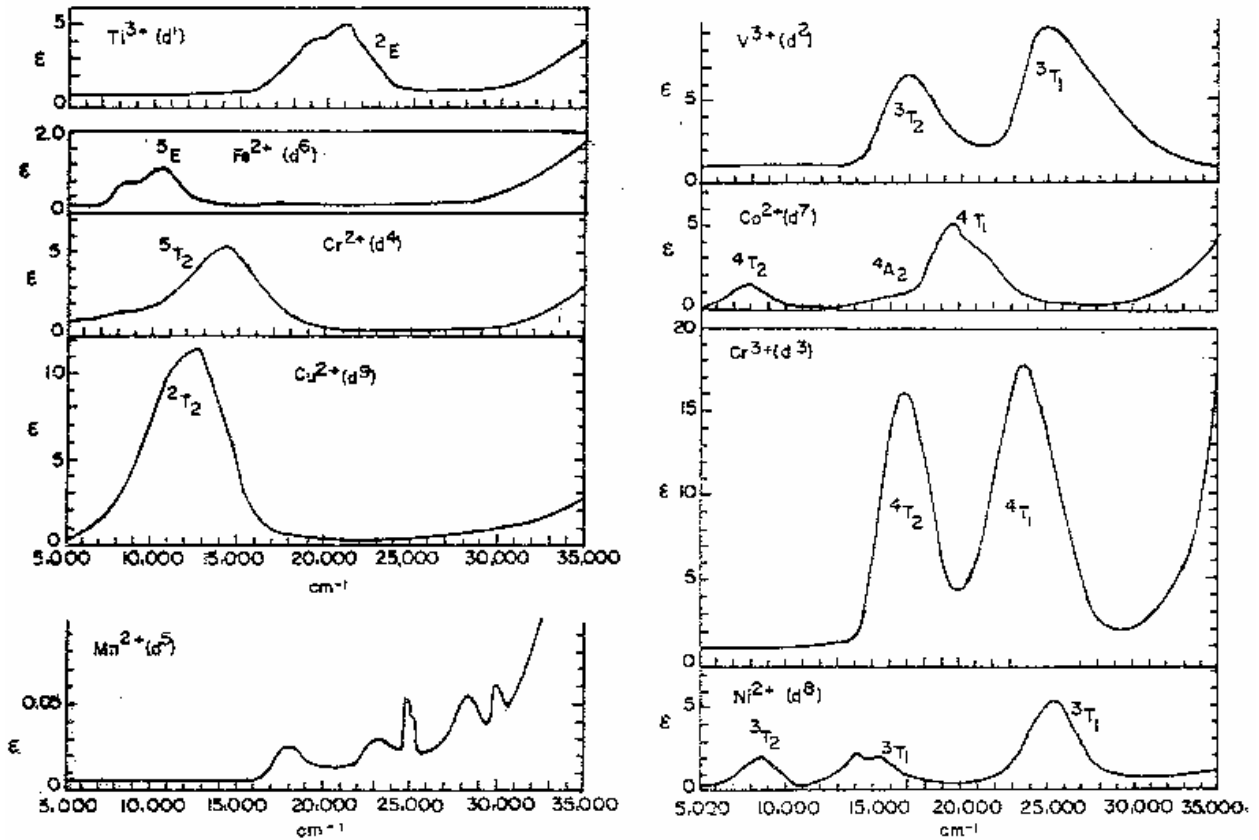
d^2 iyonu için 3F , 3P , 1G , 1D ve 1S serbest iyon terim sembolleridir. Çoklukları aynı olan terimler arasındaki geçişler önemlidir. Bundan dolayı sadece 3F ve 3P arasındaki geçişler önemlidir. 3F terimi oktahedral alanda $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ ve $^3T_{2g}$ terimlerine ayrılır. 3P terimi ise oktahedral alanda sadece $^3T_{1g}$ terimine dönüşür.

d^3 iyonu için 4F , 4P , 2G , 2F , 2D ve 2P serbest iyon terim sembolleridir. Çoklukları aynı olan terimler arasındaki geçişler önemlidir. Bundan dolayı sadece 4F ve 4P arasındaki geçişler önemlidir. 4F terimi oktahedral alanda ${}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g}$ ve ${}^4T_{1g}$ terimlerine ayrılır. 4P terimi ise oktahedral alanda sadece ${}^4T_{1g}$ terimine dönüşür.



Şekil 1.2 Oktahedral ve tetrahedral yapılarıdaki d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarına ait terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı

Şekil 1.2 deki son dört spektrum d^2, d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarına aittir. Bu iyonlara ait spektrumların her birinde üç pik görülmelidir. Sonuncu spektrumda bu üç pik görüldüğü halde evvelki üç spektrumda ancak iki pik görülmektedir. Bunun nedeni yük aktarımı piklerinin oluşmasıdır. Yük aktarım geçişleri spin ve orbital yönünden izinli olduklarından çok şiddetli soğurma pikleri verirler. Bu nedenle d-d elektron geçişleri için spektrumun yüksek enerjili bölgesinde beklenen üçüncü pikin yük aktarım pikleri tarafından örtüldüğü söylenebilir[16,17].



Şekil 1.3 Bazı birinci sıra geçiş metallerinin +2 ve +3 değerlikli iyonlarının oktahedral akua komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektrumları

1.4.Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H....N veya O.....H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı; süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır [18].

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristalografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [18-20] çok kuvvetli O....H-N şeklinde (Bağ uzunluğu 1.936 Å^o) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å^o iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å^o bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür [18].

Hidrojen bağıının varlığı IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir[21].

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağıının varlığı, orto süstitüe OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [22]. Bu seride orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağıının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu bulundurmayan Schiff bazları ile aynı veya yakın bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon potansiyel değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu bulunduran ve hiç bulundurmayan Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağıının oluşmasıyla beşli ya da altılı halka oluşmaktadır. Altılı halkanın, beşli olana göre daha sağlam olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur[23].

Orto pozisyonunda SH grubu içeren aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (S – HN) oluşmaktadır. Bu oluşan molekül içi hidrojen bağı beşli halka meydana getirmektedir[23].

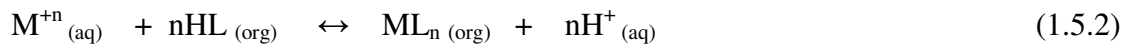
1.5.Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstarksiyonu, bir çözeltilinin (genellikle sulu) ikinci bir çözeltili (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir yada daha çok çözünen maddenin ikinci bir çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Çözünen bir maddeA, önce iki sıvıdan birinde çözülür, sonra zamanla iki faz arasında dağılır[24]. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi [A]_{sulu} ve organik fazdaki derişimi [A]_{org} tir. A maddesinin dağılma oranı şöyle verilir;

$$D = [A]_{org} / [A]_{sulu} \quad (1.5.1)$$

Dağılma oranı, organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişime oranıdır.

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanacağı gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir. Çözücü ekstarksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacı ile kullanılabilceği gibi, endüstride Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Asetilaseton, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, kupferron, ditizon ve sodyum dietilditiyokarbamat kimyasal analiz amacıyla katyonların organik faza ekstraksiyonunda kullanılan bileşiklerin bazılarıdır. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında, aromatik β -hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler, ligand olarak kullanılan bileşik türleri olarak sayılabilir[24]. Yöntemin esası



reaksiyonuna dayanmaktadır.

Metal analizlerinde temel olarak sulu çözeltilerdeki örneklerle ilgileneneğimizden, burada anlatılan çözücü ekstraksiyonu su ve organik çözücü içinde çözünürlük genellikle basit metal tuzlarına ait olan bir özellik değildir. Metal tuzlarının yüksek iyonik doğasından beklenebileceği gibi birçok metal tuzları kuvvetli elektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü dielektrik sabitinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Esas olarak bütün ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarına koordine olmuş olan su moleküllerinin hepsi yada bir kısmı organik faz içine ekstrakte edilebilen bir tür elde etmeden önce uzaklaştırılmalıdır[24].

1.5.1.Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri

Çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi kromatografi, iyon değişimi, homojen çöktürme yöntemlerinin hepsi faz sınırı boyunca maddenin hareketini bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar[24].

1.5.1.1.Faz Kuralı

Bütün faz dağılımlarında Gibbs'in klasik faz kuralı geçerlidir,

$$V = C - P + 2 \quad (1.5.3)$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı, 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbirleriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde P = 2 ve C = 3 dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen derişimini belirlenirse diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenebileceğini açıklar. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [24].

1.5.1.2.Dağılma Kuralı

Birbirleriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin oranının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu karışmayan iki çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad (1.5.4)$$

$$K_{D,A} = [A]_2 / [A]_1 \quad (1.5.5)$$

yazılabilir; burada K_D dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma kanunu faydalı bir yaklaşım olmasına rağmen dikkatli deneysel testler iki tür ihtimali ortaya çıkarır. Birincisi kuralın termodinamik olarak ters olmasından doğar. İkinci yanlıştta her bir fazda

disosyasyon ve asosyasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini etkiler [24].

Her bir fazda dengede var olan şartların termodinamik açıklaması dağılma kuralındaki yaklaşırmaların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklık ve basınçta dengeye ulaşır. Şöyle ki,

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (1.5.6)$$

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir. Φ için uygun eşitliği yerine koyarsak, şu eşitliği elde ederiz.

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (1.5.7)$$

Bu eşitlikte Φ^0 , hipotetiksel olarak bir molal çözeltilde çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m, molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz [24].

$$K_D = m_1 / m_2 = \gamma_1 / \gamma_2 e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0)RT} \quad (1.5.8)$$

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli ölçüde etkilemez ise Φ^0 değerleri sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyonlarda genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen her zaman doğru değildir. Örneğin su ve kloroforma uygun miktarda asetik asit ilave edilmesi iki sıvı fazın birbiri içindeki çözünürlüğünü tam karışma noktasına kadar artırır. Başka bir örnek olarak yüksek derişimdeki hidroklorik asit önemli miktarda eter ve suyun birbiri içindeki çözünürlüklerini artırır [24].

Dağılma kuralı yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Pratikte çözücüler birbirleri içinde doymuş halde bulunurlar (organik faz içinde suyun bir miktar çözünmesi gibi). Bundan başka A maddesi iki çözücü içinde solvatize olur. Çözücülerin birbiri içindeki çözünürlükleri küçük ise ($< \%1$) ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda (1.5.5) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvetize oluyorsa yada yüksek derişimde ise (mol oranı $> 0,1$) ya da sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise ($> 0,1 M$) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir [24].

$$K_{D,A}^0 = (\gamma_{Aorg}[A]_{org}) / (\gamma_{Asulu}[A]_{sulu}) = (\gamma_{Aorg} / \gamma_{Asulu}) \cdot K_{DA} \quad (1.5.9)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları çözeltinin iyonik şiddeti ile değişir. Deney ortamına iyonik şiddetini sabit tutmak için bir inert tuz koyarak sulu fazın iyonik şiddeti, sabit tutulur. Bu gibi şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılır. Böylece dağılma sabiti K_D 'ye eşit olur [24].

1.5.1.3. Dağılma Oranı

Fazlarda bulunan bileşikler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasındaki ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olarak dağılma oranını D , tarif etmek gerekir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır [24].

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{Sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (1.5.10)$$

D değeri, Z maddesinin birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonlarının oranına eşittir. Z maddesi her iki fazda da aynıysa D değeri K_D değerine eşittir. Buna göre dağılma oranı,

$$D = c_{(org)} / c_{(sulu)} = K_d$$

olur. Ancak söz konusu madde fazlardan birinde iyonlaşıyorsa, D sabiti K_d sabitinde çok farklı olur. Örneğin Z maddesi HA şeklinde gösterilen bir karboksilli asit ise, sulu ortamdaki asit analitik konsantrasyonu,

$$c_{(aq)} = [HA_{(aq)}] + [A^-_{(aq)}] \quad (1.5.11)$$

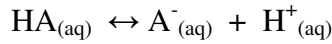
dır. Buna karşılık asit, polar olmayan (suyla karışmayan) çözücünde hiç hoşlanmaz ve denge konsantrasyonu,

$$c_{(\text{org})} = [\text{HA}_{(\text{aq})}] \quad (1.5.12)$$

olur. Son iki eşitlik [(1.11) ve (1.12)] dağılma oranı eşitliğinde (1.10) yerine konursa,

$$D = [\text{HA}_{(\text{org})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})} + [\text{A}^-_{(\text{aq})}]] \quad (1.5.13)$$

olur. HA'nın D değerini, K_d değerine bağlamak için, A^- 'nin eşiti, son eşitlikte yerine konur. Bunun için HA'nın denge sabitinden,



$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}] [\text{A}^-_{(\text{aq})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})}] = K_a$$

yararlanılır. Bundan da,

$$[\text{A}^-_{(\text{aq})}] = K_a [\text{HA}_{(\text{aq})}] / [\text{H}^+_{(\text{aq})}]$$

bulunur. Bu değeri eşitlik (1.13) de yerine konursa,

$$D = [\text{HA}_{(\text{org})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})}] + [\text{HA}_{(\text{aq})}] K_a / [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \quad (1.5.14)$$

elde edilir. Bilindiği gibi K_a asitlik sabitidir.

Eşitlik $[\text{HA}_{(\text{aq})}]$ ile faktörlenecek olursa,

$$D = [\text{HA}_{(\text{org})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})}] \cdot 1 / 1 + K_a / [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \quad (1.5.15)$$

bulunur. Bu eşitlikte $[\text{HA}_{(\text{org})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})}]$ yerine K_d yazılırsa (1.15) eşitliği,

$$D = K_d / 1 + K_a / [H^+_{(aq)}] = D = K_d [H^+_{(aq)}] / 1 + K_a \quad (1.5.16)$$

olur. Bu sonuncu eşitlik, HA asidinin sulu çözültiden polar olmayan bir çözücüye alınmasında, sulu çözeltinin hidrojen iyonu konsantrasyonunun çok önemli olduğunu gösterir. Başka bir deyişle D, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin değişimlerinin toplamlarının oranı olarak dağılma oranı verilir. Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir. K_D tek türün dağılımıdır ve bir sabittir; oysa D her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir. Dağılan türlerin tüm önemli etkileşimleri biliniyorsa deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak D'nin ifadesi elde edilebilir [24].

1.5.2. Yüzde Ekstraksiyon

Ekstraksiyonlarda pratik değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Bu nicelikte dağılma oranı arasında şöyle bir ilişki kurulur,

$$\%E = 100D / D + (V_S / V_0)$$

V_0 ve V_S sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda $D + 1$ e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi % 100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. %99 ve %100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi dağılma oranının 99 dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi, yanlıştır [24].

1.6. Job Yöntemi

Koordinasyon komplekslerinde ligand ile metalin birleşme oranlarını bulmak için komplekslerin kapalı formüllerini U.V spektrumu kullanarak belirlenmesi yöntemidir [25].

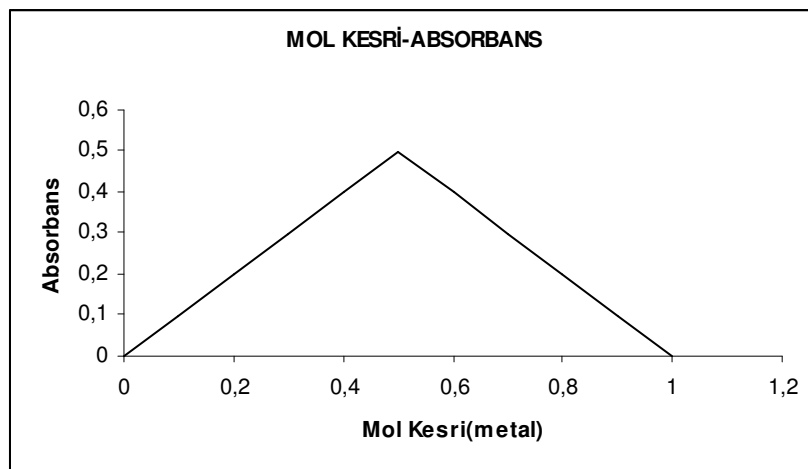
Bu yöntemde sentezlenen kompleksin U.V ölçümü alınır ve kompleks için ayırt edici olan dalga boyu değeri kaydedilir. Daha sonra farklı oranlarda metal ligand karışımları

hazırlanarak kompleks oluşum sıcaklığı ve süresinde çalkalayıcıda reaksiyona sokulurlar. Bu oranlar,

Tablo 1.3. Job Yöntemi Deney Tablosu

10^{-3} M Metal çözeltilisi	10^{-3} M ligand çözeltilisi	Kör	Mol Kesri (metal)
0 mL	10 mL	0 mL çözücü +10 mL Ligand	0,0
1 mL	9 mL	1 mL çözücü +9 mL Ligand	0,1
2 mL	8 mL	2 mL çözücü +8 mL Ligand	0,2
3 mL	7 mL	3 mL çözücü +7 mL Ligand	0,3
4 mL	6 mL	4 mL çözücü +6 mL Ligand	0,4
5 mL	5 mL	5 mL çözücü +5 mL Ligand	0,5
6 mL	4 mL	6 mL çözücü +4 mL Ligand	0,6
7 mL	3 mL	7 mL çözücü +3 mL Ligand	0,7
8 mL	2 mL	8 mL çözücü +2 mL Ligand	0,8
9 mL	1 mL	9 mL çözücü +1 mL Ligand	0,9
10 mL	0 mL	10 mL çözücü +0 mL Ligand	1,0

Reaksiyondan sonra her bir oranın bulunduğu miktarlar tüplere aktarılır ve U.V de kompleks için spesifik olan dalga boyunda absorbands değerleri okunur. Ve bu değerler mol kesrine karşılık absorbands olarak grafiğe geçirilir [25].



Şekil 1.4. Mol kesrine Karşılık Absorbans Grafiği

Grafiğin tepe noktası ligand metal oranını verir. Böylece ligand metal birleşme oranlarını bulunmuş olur[25].

1.7. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri

Manyetik süsseptibilite maddenin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamanyetizma, çiftleşmediğinde ise paramanyetizma oluşur [26].

Manyetik süsseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışmada Sherwood Scientitic marka manyetik süsseptibilite cihazı kullanılarak Gouy metodu ile manyetik süsseptibilite tayin edilmiştir. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır[26].

Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojen olması sağlandı ve cam tüplere 1,5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup manyetik süsseptibilite ölçüldü.

Gram başına manyetik süsseptibilite X_g .

$$X_g = [C_{BAL} \cdot l \cdot (R - R_0)] / 10^9 \cdot m$$

Bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2 - m_1$)

m_1 : Tüpün ağırlığı (g)

m_2 : tüp + numunenin ağırlığı (g)

X_g : Gram manyetik süsseptibilite

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti (1.071)

l : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

R_0 : Boş tüpün okunan değeri (-30)

Gram süsseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g \times M$$

bağıntısı ile bulunur.

Magnetik momentin hesaplanmasında, kompleksin elektronik yapısının aydınlatılması çok önemli olduğundan, molar süsseptibilitenin hesaplanması ve onun üzerinde diya ve paramagnetik düzeltmelerin yapılması gerekir. Düzeltmelerde kullanılan sabitlere Pascal sabitleri denir. Elementler ve ligandlar için Pascal sabitleri hesaplanmıştır. (Tablo 1.4 – 1.5) Bunlar molekülde atomgram ve formül gram başına verilmiştir [27].

Tablo1.4 Atomgram başına Pascal sabitleri ($-X_A \cdot 10^6$)

H	2,93	Cl	20,1
C	6,00	Br	30,6
N (açık halka)	5,55	I	44,6
N (halka)	4,61	S	15,0
N (amit)	1,54	Se	23
N (diamit, imit)	2,11	B	7
O (alkol, eter)	4,61	Si	13
O (aldehit, keton)	-1,72	P	26,3
O (karboksil)	3,66	As	21
F	6,30		

Tablo 1.5 Formülgram başına Pascal sabitleri ($-X_L \cdot 10^6$)

H ₂ O	13	C ₂ H ₈ N ₂	37
NH ₃	18	C ₂ H ₅ N	49
N ₂ H ₄	20	C ₁₂ H ₈ N ₂	-128
C ₂ H ₄	15	HCOO ⁻	-17
CH ₃ COO ⁻	30		

Ayrıca yapısal düzeltmelerde kullanılan Pascal sabitleri de vardır. (Tablo 1.6) Bunlar çift bağlar, iyon karakterli sigma bağları, halkalar ve oksijene göre karbonun yerine dayanılarak hesaplanmıştır. Düzeltmelerde hem elementin kendisi hem de bağı dikkate alınır [27].

Tablo 1.6 Yapısal Pascal sabitleri ($\lambda \cdot 10^{-6}$)

C = C	+ 5,5	N = N	+ 1,85
C \equiv C	+ 0,8	N = O	+ 1,7
C = C – C = C	+ 10,6	C – Cl	+ 3,1
C (iki halkada)	- 3,07	C – Br	+ 4,1
C (halkada)	- 0,24	C – I	+ 4,1
C = N	+ 8,15	Benzen	- 1,4
C \equiv N	+ 0,8	Siklo hekzan	-3,0

Molar düzeltmeler, Pascal kanunu

$$X_D = \sum n X_A + \sum \lambda$$

ve Pascal sabitleri yardımı ile yapılır. X_A atomların atomgram başına süsseptibiliteleri, n bir atomun sayısı, λ grup ve halka düzeltmeleridir. Düzeltilmiş molar süsseptibilite X'_M ,

$$X'_M = X_M - X_D$$

Olur. Burada M, maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden manyetik moment (A),

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 \times \sqrt{(T \cdot X'_M)}$$

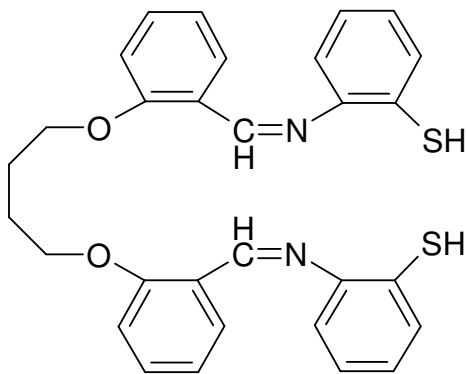
bağıntısı ile hesaplanır. Burada T, Kelvin eşliğine göre sıcaklıktır [26].

1.8. Sentezlenen Maddeler ve Şekilleri

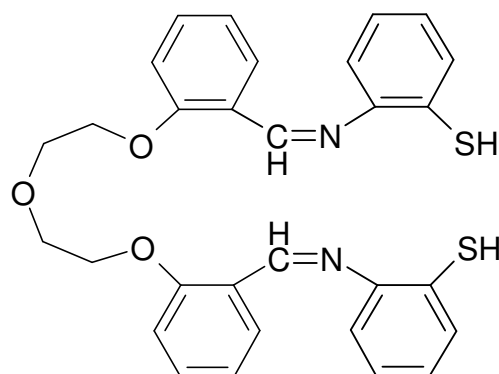
Tablo 1.7 Sentezlenen Maddelerin İsimleri ve Kodları

Bileşik No	Bileşiğin Adı
L ¹	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan
L ²	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan
[Cu(L ¹)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) kompleksi
[Ni(L ¹)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) kompleksi
[Co(L ¹)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) kompleksi
[La(L ¹)(NO ₃)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) kompleksi
[Cu(L ²)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) kompleksi
[Ni(L ²)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) kompleksi
[Zn(L ²)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) kompleksi
[La(L ²)(NO ₃)]	N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) kompleksi

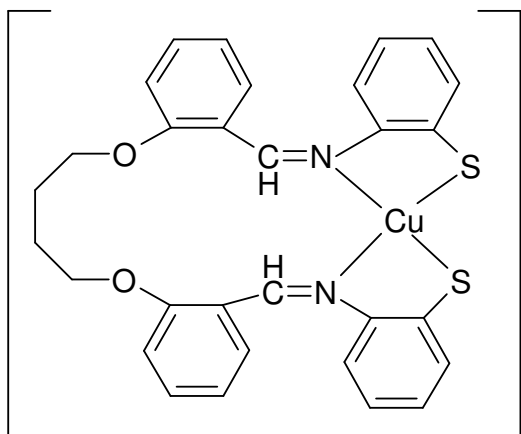
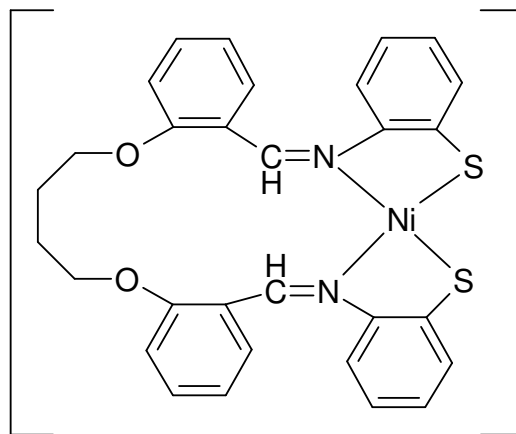
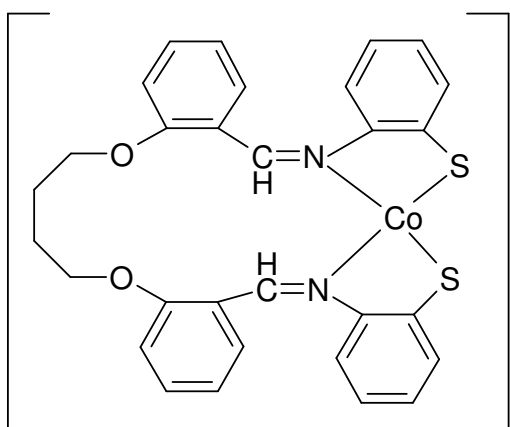
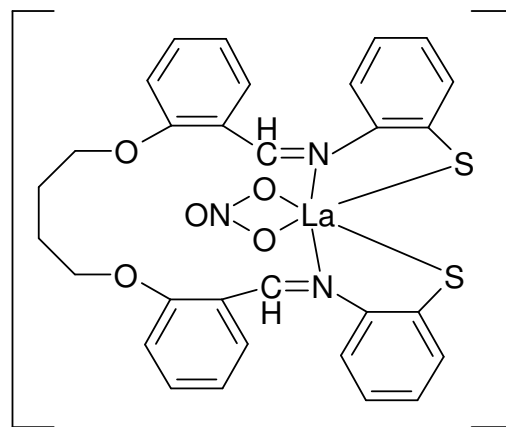
Ligandlar

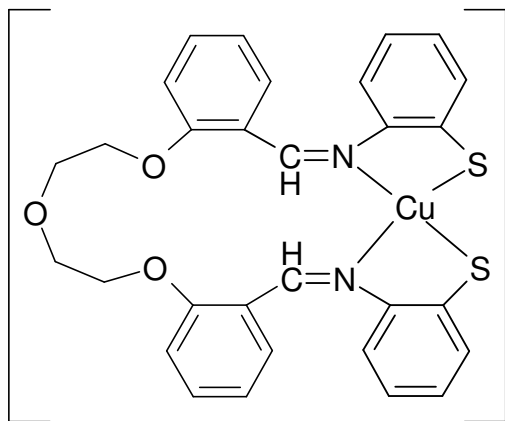
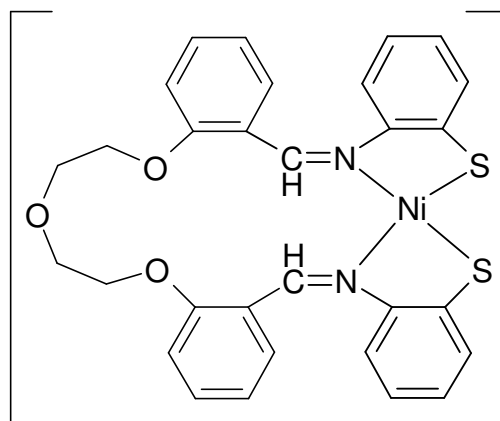
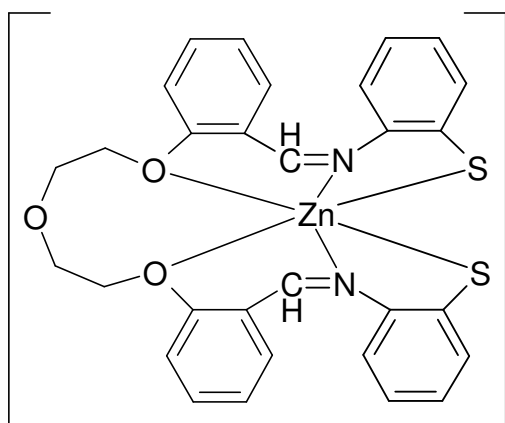
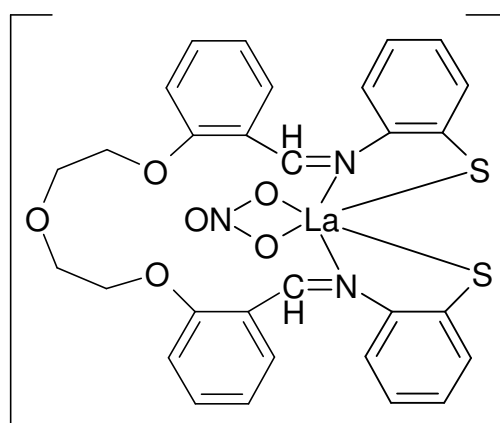


L¹



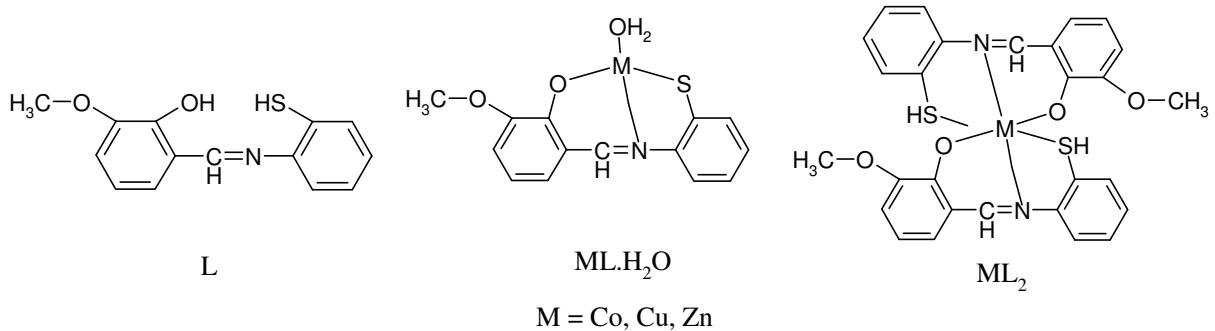
L²

L¹ Kompleksleri**[Cu(L¹)]****[Ni(L¹)]****[Co(L¹)]****[La(L¹)(NO₃)]**

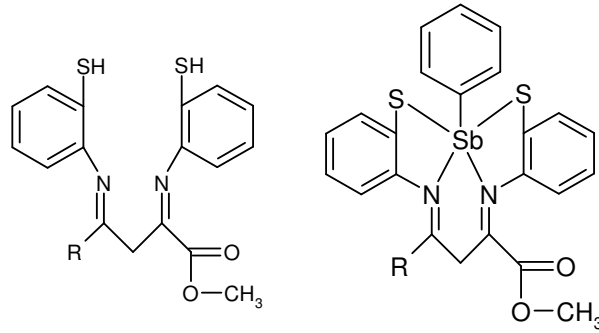
L² Kompleksleri**[Cu(L²)]****[Ni(L²)]****[Zn(L²)]****[La(L²)(NO₃)]**

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

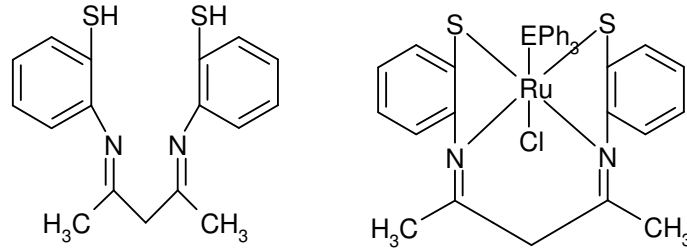
A.A. Soliman ve W.Linert ; 3-metoksi salisilaldehit ile 2-aminotiyofenol den yola çıkarak Schiff bazını sentezlemişlerdir. Elde edilen Schiff bazının Co(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı ve kompleksler elemental analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, TGA, kontüktometri ve magnetik ölçümler yapılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki; Schiff bazı bivalent anyon ve üç dişli ONS (fenolik oksijen, azometin azotu ve tiyofenol kükürtü) içermektedir. Komplekslerin formülleri [$\text{ML}\cdot\text{H}_2\text{O}$] ve [ML_2] tespit edilmiştir. IR spektrumlarında ligandın 1613 cm^{-1} C=N grubuna ait gerilme titreşimleri komplekslerde 1700 cm^{-1} civarına kaydığı, 758 cm^{-1} C-S titreşiminin komplekslerde $701-730\text{ cm}^{-1}$ civarına kaydığı gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında ligandın 3,3 ppm S-H piki, ML komplekslerinde kaybolmuş, ML_2 komplekslerinde 3,4–3,6 ppm kaydığı gözlenmiştir[9].



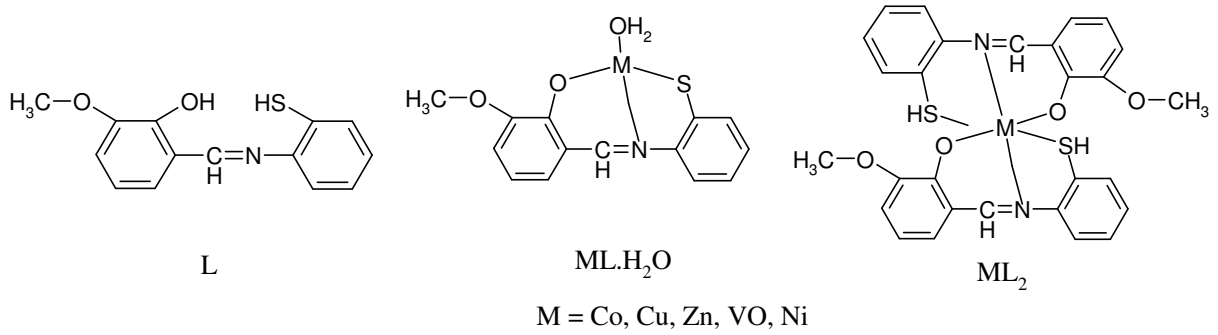
Rajendra K.Sharma, Audsey K.; 2-aminotiyofenol ve β -diketonlar kullanarak dört dişli Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Oluşan Schiff bazları fenil antimon(III) ile kompleksleri oluşturulmuş ve elemental analiz, molekül ağırlığı ölçüm analizi, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C NMR}$ yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak merkezinde antimon atomu olan beş koordinasyonlu bir yapı oluştuğu görülmüştür. Ayrıca organoantimon(III) bileşikleri biyolojik aktivite ve kemoterapik özellikler gösterdiğini saptamışlardır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ligandların SH piki 3,98-4,15 ppm de görülürken komplekslerde bu pik kaybolmuştur[10].



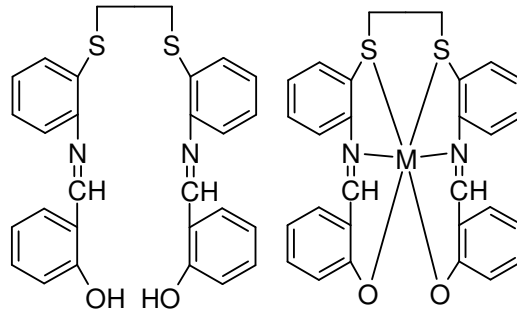
T. Daniel Thangadurai ve K. Natarajan ; β -diketonlar (asetilaseton ve dibenzolmetan) ve 2-aminotiyofenol ile reaksiyona sokularak dört dişli Schiff bazlarını sentezlemiş, oluşan Schiff bazlarının Rutenyum komplekslerini de sentezleyerek IR, elemental analiz, UV, EPR, magnetik süsebtibilite ve siklik voltametri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak, oktahedral kompleksler elde edilmiş ve bu komplekslerin antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. IR spektrumunda ligandın S-H grubuna ait titreşim $2600-2500\text{ cm}^{-1}$ çok zayıf olarak görülmüştür ve komplekslerde bu pik kaybolmuştur. C=N gerilme titreşimi, ligandlarda $1600-1595\text{ cm}^{-1}$ görülürken, komplekslerde $1590-1580\text{ cm}^{-1}$ olarak görülmüştür[14].



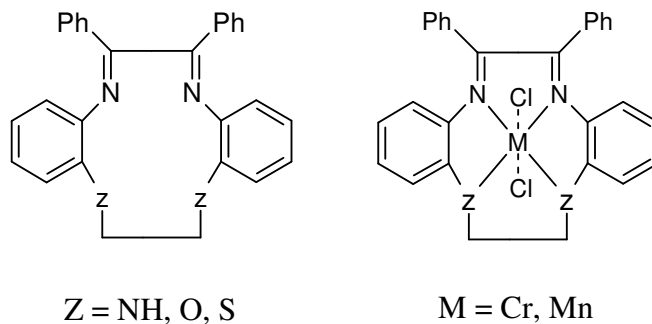
A.L.El Ansary ve arkadaşları ; salisilaldehit ve 2-aminotiyofenolden yola çıkarak ligandı sentezlemişlerdir. Ligandın VO(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini sentezlemişler ve mikro elemental analiz, kontüktometri, TGA yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak komplekslerin formülleri [ML.H₂O] ve [ML₂] tespit edilmiş ve termal bozunma kinetik sabitlerini hesaplamışlardır[28].



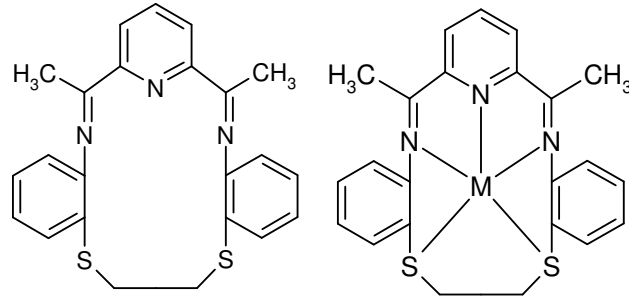
Saikat Sarkar ve Kamelandu Dey ; 1,2 di(o-aminofeniltiyo) etan ve 3 formilsalisilik asitten yola çıkarak ligandı sentezlemişler ve farklı metal (II) ve metal (III) komplekslerini sentezleyip UV, IR, ¹H-NMR ve magnetik süssebtibilite yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak geçiş metal komplekslerinin d-d geçişlerini ayrıntılı olarak açıklamışlardır. IR spektrumunda ligandın C=N grubuna ait titreşim pikleri 1620 cm⁻¹ de görülürken komplekslerde bu pik 1610-1615 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda görülmeyen ama komplekslerin IR spektrumlarında görülen M-S, M-N ve M-O titreşim pikleri sırayla 470-315 cm⁻¹, 570-485 cm⁻¹, 530-415 cm⁻¹ arasında görülmektedir[6].



Sulekh Chandra ve arkadaşları ; N₂O₂, N₂S₂, N₄ donör atomları içeren dört dişli 3 farklı Schiff bazını sentezlemişler ve bu Schiff bazlarının Cr(III) ve Mn(II) komplekslerini de sentezleyip elemental analiz, kontüktometri, ¹H-NMR, IR, UV ve EPR yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak oktahedral yapıda yüksek spinli kompleksler olduğu görülmüştür[7].

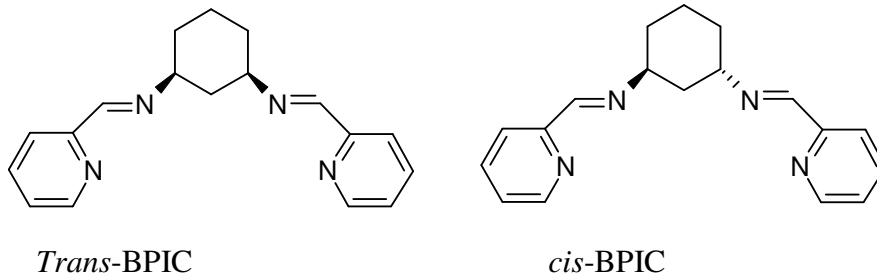


Sulekh Chandra ve Karuna Gupta ; N_3S_2 donör grubu taşıyan beş dişli makrosiklik Schiff bazlarını sentezlemişler ve Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) geçiş metalleri ile komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler elemental analiz, magnetik süsebtibilite, IR, 1H -NMR, U.V, EPR yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak yüksek spinli oktahedral yapıda kompleksler elde etmişlerdir[29].



M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu

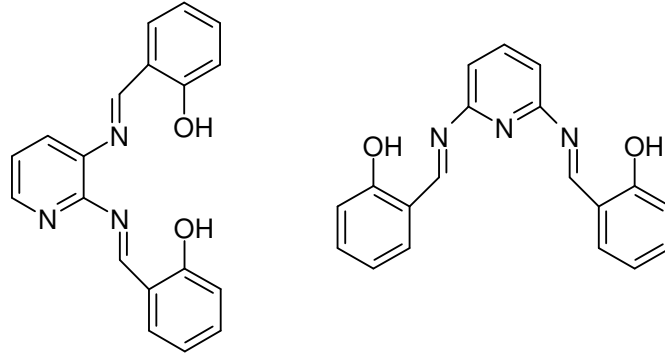
Syunichi Oshima ve arkadaşları; N, N'- (2-piridinmetilaldehiden)-*trans*-1,2 diiminosikloheksan (*Trans*-BPIC) ve N,N'-(2-piridinmetilaldehiden)-*cis*-1,2 diiminosikloheksan (*cis*-BPIC) çift dişli Schiff bazlarını kullanarak Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Cd, ve Pd metalleri ile ekstraksiyon uygulaması yapmışlardır. Zaman ve pH değişkenleri altında en iyi ekstraksiyon şartlarını sağlamışlardır[30].



Trans-BPIC

cis-BPIC

Zvezdana Cimerman ve arkadaşları; heteroaromatik N, N'-bis(salisilaldehiden)-2,3-piridindiamin ve N, N'-bis(salisilaldehiden)-2,6-piridindiamin çift dişli ligandlarını sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazlarını kullanarak Cu ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir[31].



Abe S. ve çalışma grubu tiyofen yada fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik Schiff bazı kullanılarak bivalent geçiş metallerinin çözücü ekstraksiyonu üzerine ligand atomlarının etkisini çalışmışlardır. Makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil borat anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen pH 5 te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallerden ayrılmasına izin verdiğini görmüşlerdir [32].

3. MATERYAL VE METOD

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler: Salisilaldehit (Fluka), K_2CO_3 (Fluka), 1,4 dibrom bütan (Merck), p-toluen sülfonil klorür (Aldrich), pridin (Riedel-de Haën), metanol (Riedel-de Haën), mutlak etanol (Riedel-de Haën), N,N-dimetil formamid (Fluka), Dimetil sülfoksit (Merck), Dietilen glikol(Merck), 2-aminotiyofenol, diklor metan (Riedel-de Haën), kloroform (Riedel-de Haën), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (Fluka), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Fluka), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck), n-hegzan (Riedel-de Haën), $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Merck), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), KNO_3 (Merck).

3.2.Kullanılan Cihazlar: Sentezlenen bileşiklerin iletkenlikleri WTW LF 330 Conductivity Meter Cihazı kullanılmak suretiyle bulunmuştur. IR spektrumları KBr pelletleri kullanılarak PERKIN ELMER SPECTRUM RXI FTIR Cihazı ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ile alınmıştır. 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları BRUKER AVANCE DPX-400 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elementel analizleri LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak alınmıştır. Manyetik süsseptibilite ölçümleri de oda sıcaklığında $Hg[Co(SCN)_4]$ kalibrantı kullanılarak, Sherwood Scientitic manyetik süsseptibilite Model MK1 cihazı ile yapıldı. UV-Vis Spektrumları ise Shimatzu Model 160 UV Visible Spectrophotometer cihazı ile alınmıştır. AAS ölçümleri için hava-asetilen alevli AA 929 Unicam spektrometre kullanılmıştır. Analizler için o metale ait oyuk katot lambaları ve zemin düzeltilmesi için döteryum lambası kullanılmıştır. pH ölçümleri için WTW pH Meter pH 526 kullanılmıştır. Cyclic voltametrik ölçümler ise EcoChemie Autolab Potentiostat-12 cihazı ve GPES 4.9 programı ile Ag/AgCl referans elektrotuna karşı 2 mm çaplı Pt çalışma elektrotu kullanılarak DMSO ortamında gerçekleştirildi.

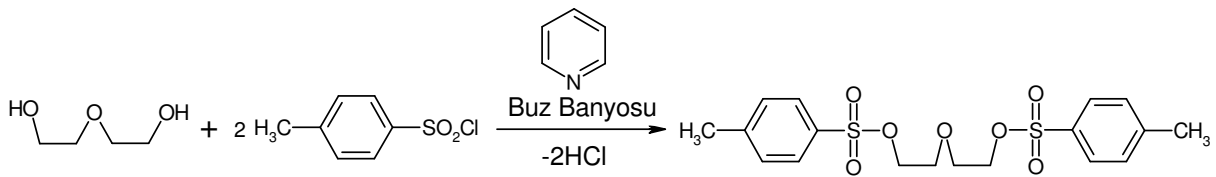
3.3.Metod

Kullanılan aldehitlerin, elde edilen tiyo Schiff bazlarının ve komplekslerinin sentezi deneysel kısımda verilmiştir.

4.DENEYSEL KISIM VE BULGULAR

4.1. Dietilen Glikol Ditosilatın Sentezi

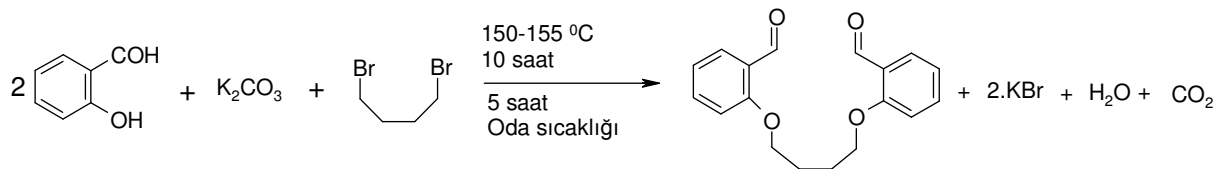
10,6 g (0,1 mol) dietilen glikol 250 mL'lik tek boyunlu ve geniş ağızlı bir balona alınıp 100 mL pridin içerisinde çözüldü. Bir buz banyosunda çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak balona azar azar 3 saat süre ile 38,1 g (0,2 mol) *p*-toluen sülfonil klorür ilave edildi. 4 saat daha karıştırıldıktan sonra karışım 100 g buz içine dökülüp 50 mL saf su ile seyreltildi. Bir gece buzlukta bekletildi ve vakumda süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra havada kurutuldu. Kurutulan ürün metanolden kristallendirildi. Erime noktası: 88-89 °C
Verim: 29 g (% 70), Renk: Beyaz, $M_A = 414$ g/mol



Şekil 4.1. Dietilen Glikol Ditosilatın Sentezi

4.2. 1,4-Bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın Sentezi

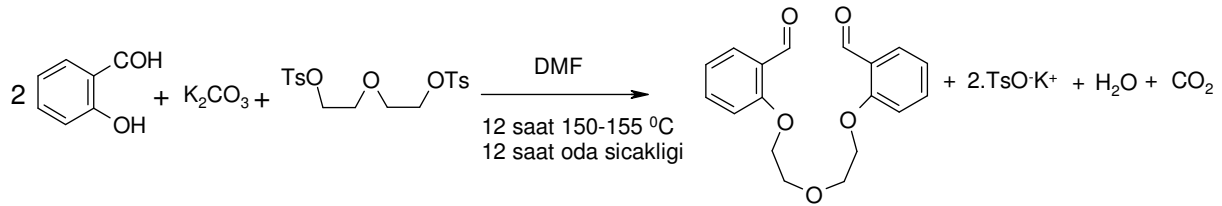
13,8 g (0,1 mol) K_2CO_3 500 mL'lik tek boyunlu bir balona alındı ve üzerine 80 mL DMF eklenerek magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 20 mL DMF de çözülmüş 24,4 g (0,2 mol) salisilaldehit balona ilave edildi ve 5-10 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 20 mL DMF de çözülmüş 21,6 g (0,1 mol) 1,4-dibrom bütan ilave edilir. Reaksiyon 150 °C da yaklaşık 10 saat, oda sıcaklığında 5 saat kadar sürdürüldü, sonra düzenek söküldü ve balona 250-300 mL kadar saf su ilave edildi. Birkaç saat dondurulduktan sonra vakumda süzüldü. Ürün etil alkolden kristallendirildi. E.N: 105-107 °C, Verim: 23,8 g (%80), Renk: Açık Kahverengi, $M_A = 298$ g/mol



Şekil 4.2. 1,4-Bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın Sentezi

4.3. 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Sentezi

11.1 g K_2CO_3 (0,08 mol) 500 mL'lik tek boyunlu bir balonda 40 mL DMF de çözüldü. Daha sonra balona 20 mL DMF de çözülmüş 19,52 g (0,16 mol) salisilaldehit ilave edildi. Bir müddet karıştırıldıktan sonra oluşan çözelti üzerine 40 mL DMF de çözülmüş 33.16 g (0,08 mol) dietilen glikol ditosilat ilave edildi. Reaksiyon bir yağ banyosunda 150-155 °C da 12 saat sürdürülür ve oda sıcaklığında da 12 saat devam ettirildi. Sonra düzenek söküldü ve balona 300-400 mL saf su eklenerek 3-4 saat difirizde bekletildi. Çöken katı daha sonra vakumda süzülerek etil alkolden 3-4 defa kristallendirildi. Verim: 16,6 g (% 66), E.n: 83-84 °C, Renk: Açık Kahverengi, $M_A = 314$ g/mol



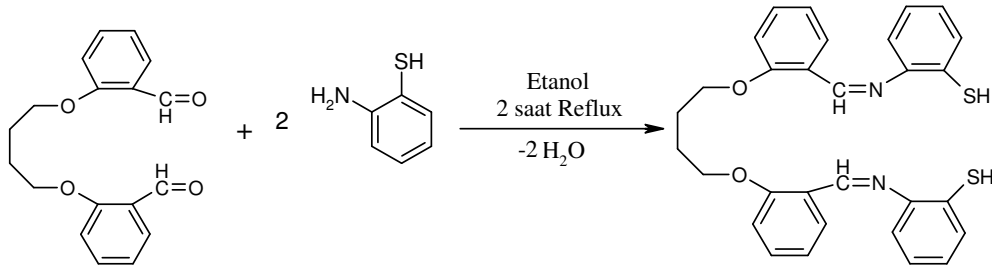
Şekil 4.3. 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Sentezi

4.4. Tiyo Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (L^1 ve L^2)

4.4.1. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın sentezi (L^1)

2,98 g (0,01 mol) 1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın 250 mL'lik tek boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 40 mL mutlak alkol ilave edilir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 10 mL mutlak alkole 2,5 g (0,02 mol) karıştırılmış 2-aminotiyofenol bu çözeltiliye ilave edilir. Reaksiyon 2 saat geri soğutucu altında 80 °C da devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp, ürün soğumaya bırakılır. Daha sonra ürün vakumda süzülüp mutlak alkol ve DMF karışımında kristallendirilir. Verim: 4,1 g (%80), Renk: Açık sarı, E.n: 140–142 °C. IR(cm^{-1}): 3316 $\nu(N^+H)$, 3066 $\nu(Ar-CH)$, 2953, 2916, 2870 $\nu(Alif-CH)$, 1599 $\nu(C=N)$, 1486, 1469, 1452 $\nu(Ar-C=C)$, 1280, 1241 $\nu(Ar-O)$, 1157, 1112, 1051 $\nu(R-O)$, 749, 740 $\nu(C-S)$. ^{13}C NMR(ppm): 26.69 (CH_2-CH_2O), 68.74 (CH_2-O), 163.06 ($CH=N$), Aromatik C'lar: 111.13, 120.67, 121.14, 121.48, 121.82, 122.75, 124.64, 125.94, 129.75, 131.83, 135.97, 152.13 1H NMR(ppm): $\delta = 2.3$ (CH_2-CH_2O)(s), $\delta = 4.45$ (CH_2-O)(s), $\delta = 7.1-8$ (Ar-H) (m, J = 8 Hz), $\delta = 8.4$ ($CH=N$) (d, J = 7.6). m/z: 511.2 gözlenen pik $[L-H]^+$ (M_A : 512 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 229$ ($\epsilon = 49100 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 282$ ($\epsilon = 5880 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_3 = 322$ ($\epsilon = 7720 M^{-1} cm^{-1}$)(çözücü: etil alkol). $\lambda_1 = 252$ ($\epsilon = 23040 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 287$ ($\epsilon = 32280 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_3 = 321$ ($\epsilon = 42500 M^{-1} cm^{-1}$)(çözücü: kloroform). $\lambda_1 = 283$ ($\epsilon = 10620 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 325$ ($\epsilon =$

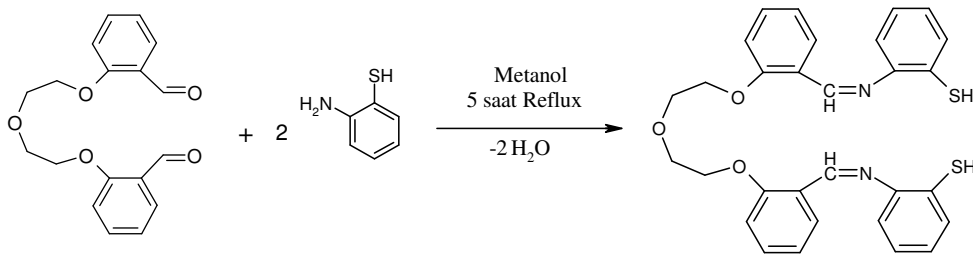
14740 $M^{-1} cm^{-1}$) (çözücü: DMF). Elemental Analiz: %C 70.01 (69.53), %H 5.44 (5.50), %N 5.42 (5.46), %S 12.56 (12.50)



Şekil 4.4 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan (L^1) Sentezi

4.4.2. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın sentezi(L^2)

3,14 g (0,01 mol) 1,7-bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın 250 mL'lik tek boyunlu bir balona aktarılır. Üzerine 40 mL metanol ilave edilir. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra 10 mL metanolla 2,5 g (0,02 mol) karıştırılmış 2-aminotiyofenol bu çözeltiye ilave edilir. Reaksiyon 5 saat geri soğutucu altında 80 °C da devam ettirilir. Sonra düzenek sökülüp, ürün soğumaya bırakılır. Daha sonra ürün vakumda süzülüp mutlak alkol ve DMF karışımında kristallendirilir. Verim: 3,43 g (%65), Renk: Açık sarı, E.n: 132-135 °C. IR(cm^{-1}): 3331 $\nu(N^+H)$, 3053 $\nu(Ar-CH)$, 2926, 2872 $\nu(Alif-CH)$, 1599 $\nu(C=N)$, 1485, 1452 $\nu(Ar-C=C)$, 1290, 1250 $\nu(Ar-O)$, 1162, 1114, 1050 $\nu(R-O)$, 752, 696 $\nu(C-S)$. ^{13}C NMR(ppm): 68.64 (CH_2-OCH_2), 69.82 ($CH_2-OC_6H_4$), 163.03 ($CH=N$), Aromatik C'lar: 112.73, 121.17, 121.48, 122.61, 122.8, 124.61, 125.89, 129.72, 131.74, 136.09, 152.12, 156.42 1H NMR(ppm): $\delta = 4.24$ (CH_2-OCH_2)(s), $\delta = 4.4$ ($CH_2-OC_6H_4$) (d, J = 4 Hz), $\delta = 7-8.1$ (Ar-H)(m, J= 8 Hz), $\delta = 8.5$ ($CH=N$)(s). m/z: 527.1 gözlenen pik[L-H]⁺ (M_A : 528 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 228$ ($\epsilon = 48270 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 297$ ($\epsilon = 17440 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_3 = 322$ ($\epsilon = 23520 M^{-1} cm^{-1}$)(çözücü: etil alkol). $\lambda_1 = 251$ ($\epsilon = 13500 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 286$ ($\epsilon = 21680 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_3 = 323$ ($\epsilon = 13500 M^{-1} cm^{-1}$)(çözücü: kloroform). $\lambda_1 = 295$ ($\epsilon = 27680 M^{-1} cm^{-1}$), $\lambda_2 = 322$ ($\epsilon = 38540 M^{-1} cm^{-1}$) (çözücü: DMF). Elemental Analiz: %C 68.46 (68,09), %H 5.28 (5.33), %N 5.32 (5.29), %S 12.19 (12.12)

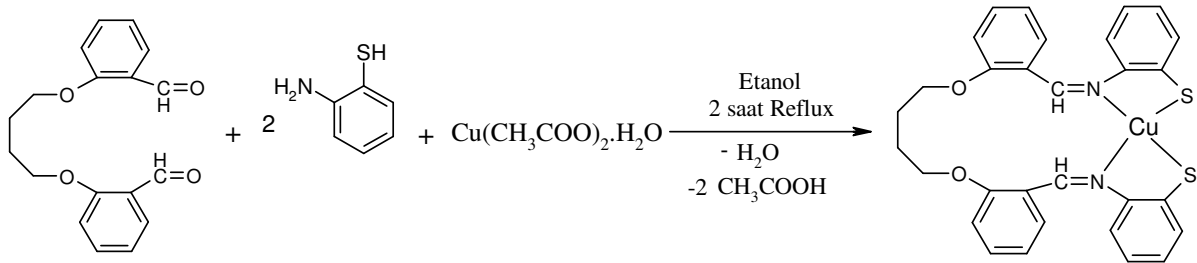


Şekil 4.5 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın sentezi(L^2)

4.5. Tiyo Schiff Bazlarının Komplekslerinin Sentezi

4.5.1. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,303 g (1,5 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,66 g (%75), Renk: Kahverengi, E.n: 191-193 °C. IR (cm^{-1}): 3049 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2919, 2864 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1595 $\nu(\text{C=N})$, 1489, 1450, 1423 $\nu(\text{Ar-C=C})$, 1283, 1241 $\nu(\text{Ar-O})$, 1155, 1111, 1050 $\nu(\text{R-O})$, 744, 716 $\nu(\text{C-S})$, 512, 458 (Cu-N). m/z: 573.7 gözlenen pik[Cu(L¹)] (M_A : 574 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 271$ ($\epsilon = 12280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_2 = 320$ ($\epsilon = 12300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elemental Analiz: %C 62.82 (62.75), %H 4.51 (4.56), %N 4.84 (4.87), %S 11.12 (11.16). $\Lambda = 2.7 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} = 1.84 \text{ B.M}$

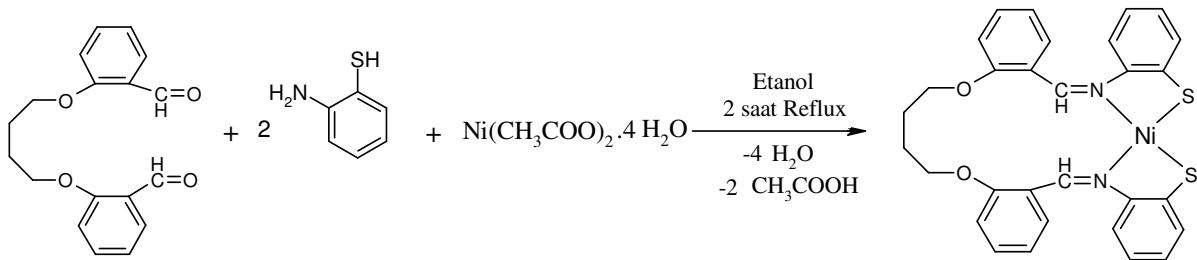


Şekil 4.6 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) kompleksinin Sentezi

4.5.2. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,337 g (1,5 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı.

Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,59 g (%68), Renk: Koyu Kırmızı, E.n: 200-203 °C. IR(cm⁻¹): 3050 ν(Ar-CH), 2935, 2899 ν(Alif-CH), 1594, 1577 ν(C=N), 1476, 1452, 1438 ν(Ar-C=C), 1281, 1237 ν(Ar-O), 1155, 1110, 1052 ν(R-O), 737, 731 ν(C-S), 472 (Ni-N). ¹H NMR(ppm): δ = 2 (CH₂-CH₂O)(dd, J = 8.8 Hz), δ = 4.3 (CH₂-O)(t, J = 9.8 Hz) δ = 6.3-7.2 (Ar-H)(m, J = 7.5 Hz), δ = 8.2 (CH=N)(s). m/z: 571.6 gözlenen pik [Ni(L¹)+2H]⁺ (M_A: 569 g/mol). UV-vis (nm): λ₁ = 280 (ε = 18140 M⁻¹ cm⁻¹), λ₂ = 479 (ε = 1300 M⁻¹ cm⁻¹), λ₃ = 858 (ε = 1040 M⁻¹ cm⁻¹). Elemental Analiz: %C 63.21 (63.26), %H 4.55 (4.60), %N 4.88 (4.92), %S 11.24 (11.26). Λ = 2.9 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm². μ_{eff} = Diyamanyetik

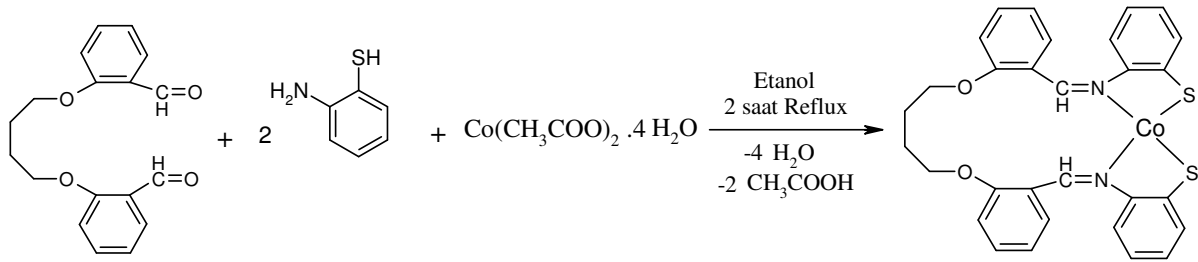


Şekil 4.7 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

4.5.3. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,374 g (1,5 mmol) Co(CH₃COO)₂·4H₂O damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,7 g (% 80), Renk: Mavi, E.n: 188-189 °C. IR(cm⁻¹): 3022 ν(Ar-CH), 2923, 2856 ν(Alif-CH), 1598, 1542 ν(C=N), 1470, 1458 ν(Ar-C=C), 1283, 1247 ν(Ar-O), 1159, 1108, 1050 ν(R-O), 752, 739 ν(C-S), 458 (Co-N). m/z: 571.6 gözlenen pik [Co(L¹)] (M_A: 569 g/mol). UV-vis (nm): λ₁ = 277 (ε = 21540 M⁻¹ cm⁻¹), λ₂ = 323 (ε = 22520 M⁻¹ cm⁻¹), λ₃ = 579 (ε = 5070 M⁻¹ cm⁻¹), λ₄ = 665 (ε = 5950 M⁻¹ cm⁻¹).

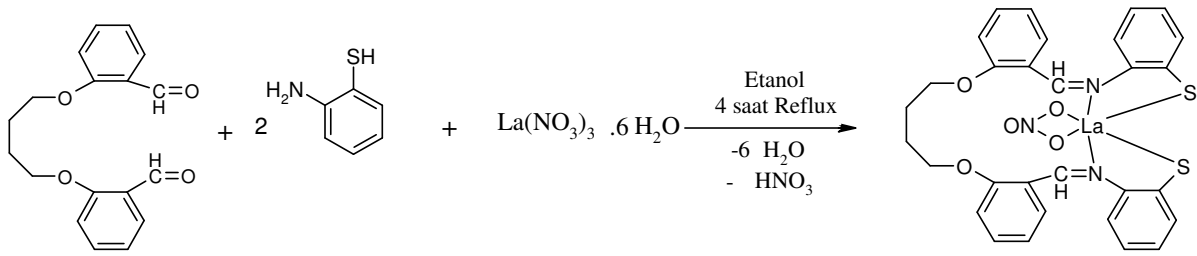
cm^{-1}). Elemental Analiz: %C 63.20 (63.26), %H 4.62 (4.60), %N 4.87 (4.92), %S 11.22 (11.25). $\Lambda = 8.7 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} = 1.96 \text{ B.M}$



Şekil 4.8 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi

4.5.4. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi

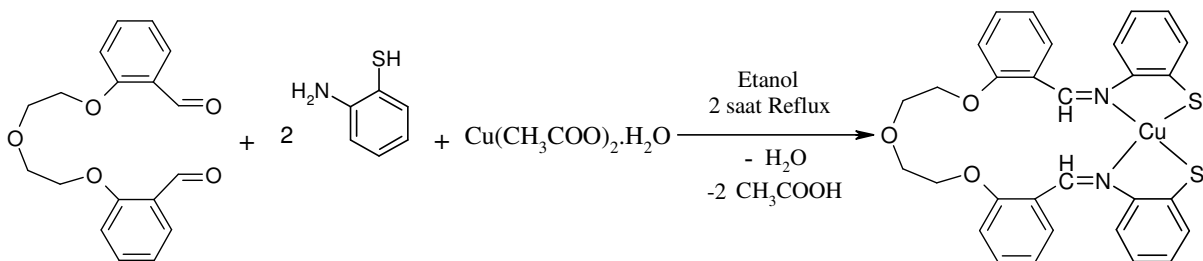
250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,650 g (1,5 mmol) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 4 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,52 g (% 53), Renk: Koyu Sarı, E.n: 111-113 °C. IR(cm^{-1}): 3052 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2915 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1599, 1559 $\nu(\text{C=N})$, 1471, 1452 $\nu(\text{Ar-C=C})$, 1280, 1241 $\nu(\text{Ar-O})$, 1158, 1113, 1051 $\nu(\text{R-O})$, 741 $\nu(\text{C-S})$, 458 (La-N). $^1\text{H NMR}(\text{ppm})$: $\delta = 2.3$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$)(s), $\delta = 4.4$ ($\text{CH}_2\text{-O}$)(s), $\delta = 7.1\text{-}8$ (Ar-H)(m, J = 6.8 Hz), $\delta = 8.4$ (CH=N)(d, J = 8 Hz). m/z: 652 gözlenen pik $[[\text{La}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)]\text{-}(\text{NO}_3)\text{+}3\text{H}]^+$ (M_A : 711 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 323$ ($\epsilon = 37880 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elemental Analiz: %C 46.66 (46.58), %H 3.44 (3.38), %N 7.32 (7.24), %S 8.32 (8.28). $\Lambda = 2.8 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} = \text{Diyamanyetik}$



Şekil 4.9 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi

4.5.5. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Sentezi

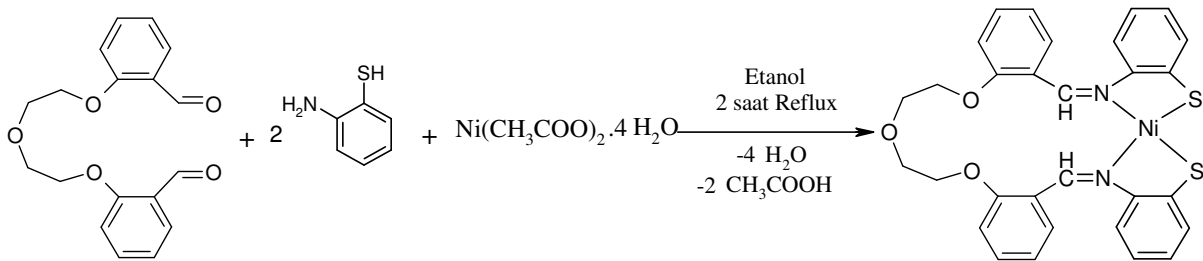
250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,471 g (1,5 mmol) 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,303 g (1,5 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,73 g (% 82), Renk: Siyah, E.n: 201-202 °C. IR(cm^{-1}): 3058.v(Ar-CH), 2938, 2873 v(Alif-CH), 1598, 1559 v(C=N), 1482, 1452 v(Ar-C=C), 1290, 1250 v(Ar-O), 1160, 1116, 1055 v(R-O), 754 v(C-S), 475, 458 (Cu-N). m/z: 523 de gözlenen pik $[\text{Cu}(\text{L}^2)-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2+5\text{H}]^+$ (M_A : 590 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 277$ ($\epsilon = 16840 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_2 = 321$ ($\epsilon = 18020 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_3 = 478$ ($\epsilon = 3020 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elemental Analiz: %C 61.11 (61.05), %H 4.38 (4.43), %N 4.79 (4.74), %S 10.82 (10.86). $\Lambda = 6.8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} = 1.93 \text{ B.M}$



Şekil 4.10 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Sentezi

4.5.6. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözünmüş 0,337 g (1,5 mmol) Ni(CH₃COO)₂.4H₂O damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietileter ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,66 g (% 75), Renk: Kahverengi, E.n: 172-174 °C. IR(cm⁻¹): 3072 ν(Ar-CH), 2867 ν(Alif-CH), 1596, 1582 ν(C=N), 1497, 1446, 1431 ν(Ar-C=C), 1291, 1257 ν(Ar-O), 1162, 1116, 1052 ν(R-O), 752, 727 ν(C-S), 456 (Ni-N). ¹H NMR(ppm): δ = 4.0 (CH₂-O-CH₂)(t, J = 4 Hz), δ = 4.50 (CH₂-OC₆H₄)(t, J = 5.2 Hz), δ = 6.2-7.6 (Ar-H)(m, J = 8 Hz), δ = 8.17 (HC=N)(s). m/z: 571 de gözlenen pik [Ni(L²)-(CH₂)⁺ (M_A: 588 g/mol). UV-vis (nm): λ₁ = 275 (ε = 25940 M⁻¹ cm⁻¹), λ₂ = 841 (ε = 14380 M⁻¹ cm⁻¹). Elemental Analiz: %C 61.62 (61.55), %H 4.42 (4.47), %N 4.71 (4.78), %S 10.92 (10.95) Λ = 4.1 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm². μ_{eff} = Diyamanyetik

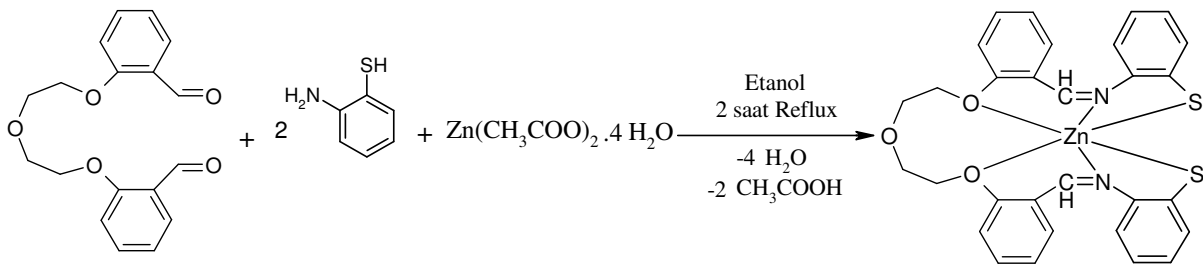


Şekil 4.11 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin Sentezi

4.5.7. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözünmüş 0,330 g (1,5 mmol) Zn(CH₃COO)₂.2H₂O damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 2 saat

daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietiler ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,8 g (% 90), Renk: Turuncu, E.n: 108-110 °C. IR(cm^{-1}): 3088, 3038 $\nu(\text{Ar-CH})$, 1589, 1573, 1549 $\nu(\text{C=N})$, 1466, 1436 $\nu(\text{Ar-C=C})$, 1297, 1261 $\nu(\text{Ar-O})$, 1155, 1065 $\nu(\text{R-O})$, 746, 724 $\nu(\text{C-S})$. ^{13}C NMR(ppm): 68.65 ($\text{CH}_2\text{-OCH}_2$), 69.83 ($\text{CH}_2\text{-OC}_6\text{H}_4$), 163.42 (CH=N), aromatik C'lar: 112.74, 121.16, 121.49, 122.62, 122.79, 124.60, 125.88, 129.73, 131.74, 136.08, 152.12, 156.42. ^1H NMR(ppm): $\delta = 4.2$ ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$)(t, J = 4.8 Hz), $\delta = 4.4$ ($\text{CH}_2\text{-OC}_6\text{H}_4$)(d, J = 5.2 Hz), $\delta = 7.0\text{-}8.1$ (Ar-H)(m, J = 7.3 Hz), $\delta = 8.59$ (HC=N)(d, J = 1.2 Hz). m/z: 592 de gözlenen pik $[\text{Ni}(\text{L}^2)]^+$ (M_A : 592 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 324$ ($\epsilon = 30100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elemental Analiz: %C 60.96 (60.86), %H 4.48 (4.42), %N 4.75 (4.73), %S 10.81 (10.83). $\Lambda = 0.7 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} =$ Diamanyetik

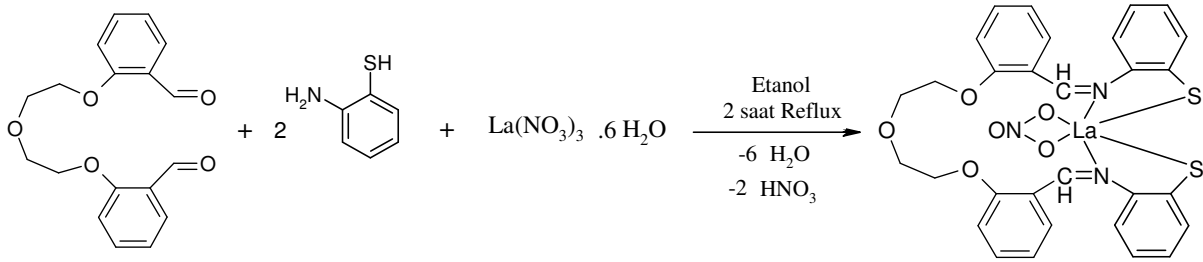


Şekil 4.12 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Sentezi

4.5.8. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,447 g (1,5 mmol) 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan ve 30 mL mutlak alkolde sıcakta çözüldü. Sonra bu çözeltiye 0,375 g (3 mmol) 2-aminotiyofenol 10 mL mutlak alkolle karıştırılarak eklendi ve 5-10 dakika sıcakta karıştırıldı. Daha sonra 40 mL mutlak alkolde çözülmüş 0,650 g (1,5 mmol) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 4 saat daha sürdürüldü. Daha sonra düzenek söküldü ve oluşan madde 250 ml'lik bir behere alındı. Çözücü seviyesi 30-40 mL'ye düşürülür. Çöken ürün vakumda süzülür. Sonra asetik asit ve dietiler ile yıkanır, havada kurutulur. Verim: 0,55 g (%55), Renk: Koyu Sarı, E.n: 163-165 °C. IR(cm^{-1}): 3058 $\nu(\text{Ar-CH})$, 2923, 2866 $\nu(\text{Alif-CH})$, 1582 $\nu(\text{C=N})$, 1497, 1446 $\nu(\text{Ar-C=C})$, 1291, 1246 $\nu(\text{Ar-O})$, 1143, 1115, 1051 $\nu(\text{R-O})$, 751, 727 $\nu(\text{C-S})$, 446 (La-N). m/z: 553 de gözlenen pik

$[[\text{La}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)]\text{-}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]\text{-}(\text{NO}_3)]^+$ (M_A : 727 g/mol). UV-vis (nm): $\lambda_1 = 298$ ($\epsilon = 27400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_2 = 323$ ($\epsilon = 36280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Elemental Analiz: %C 49.57 (49.52), %H 3.62 (3.60), %N 5.72 (5.77), %S 8.82 (8.81). $\Lambda = 1.6 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $\mu_{\text{eff}} = \text{Diyamanyetik}$



Şekil 4.13 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi

4.6. L^1 ve L^2 Ligandları için Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

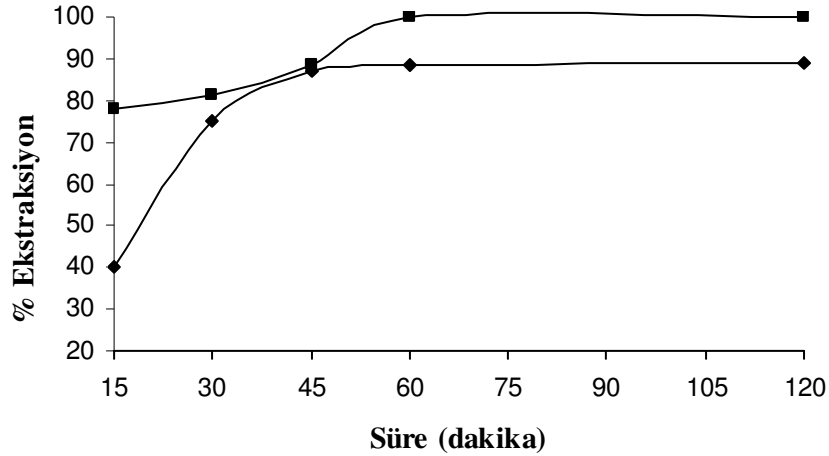
4.6.1. Sürenin Etkisi

L^1 ve L^2 ligandları ile Cu(II), Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi incelenerek her ligand için optimum süre tespit edildi. 15, 30, 45, 60 ve 120 dakika arasında seçilen ekstraksiyon süreleri incelenmiştir.

L^1 ligandı için; $[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Ni}^{+2}] = 10^{-4} \text{ M}$, sıcaklık : $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $L = 10^{-3} \text{ M}$, $I = 10^{-1} \text{ M}$ KNO_3 ve sırasıyla pH = 5,9 ve 6,4 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. (Tablo 4.1, Şekil 4.14)

Tablo 4.1 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (n = 2)

Süre (dakika)	% Ekstraksiyon Cu^{+2}	% Ekstraksiyon Ni^{+2}
15	40.2	78.1
30	75.3	81.2
45	87.1	88.7
60	88.5	99.8
120	89.9	99.8

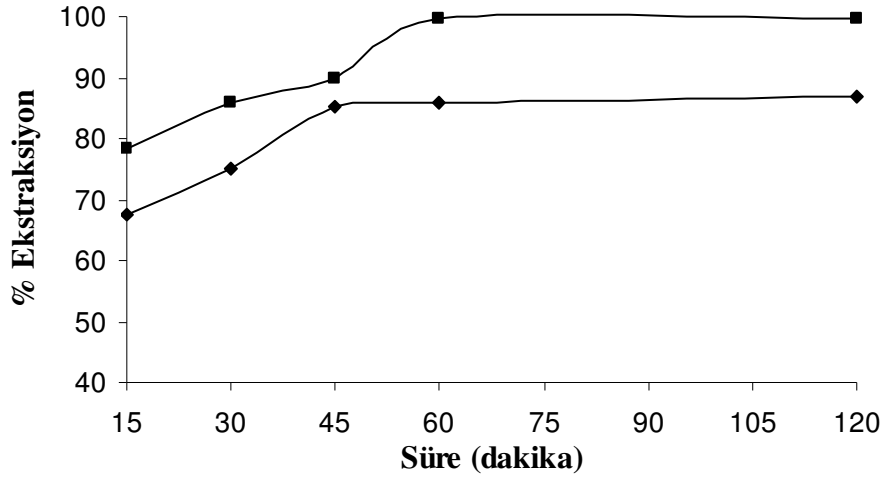


Şekil 4.14 L¹ ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (Ni: ■, Cu: ◆)

L² ligandı için; [Cu⁺²] = 10⁻⁴ M, [Ni⁺²] = 10⁻⁴ M, sıcaklık : 25 °C, L = 10⁻³ M, I = 10⁻¹ M KNO₃ ve sırasıyla pH = 5,9 ve 6,4 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. (Tablo 4.2, Şekil 4.15)

Tablo 4.2 L² ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (n = 2)

Süre (dakika)	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
15	67.7	78.3
30	75.1	85.8
45	85.3	89.9
60	85.9	99.8
120	86.8	99.8



Şekil 4.15 L^2 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (Ni: ■, Cu: ◆)

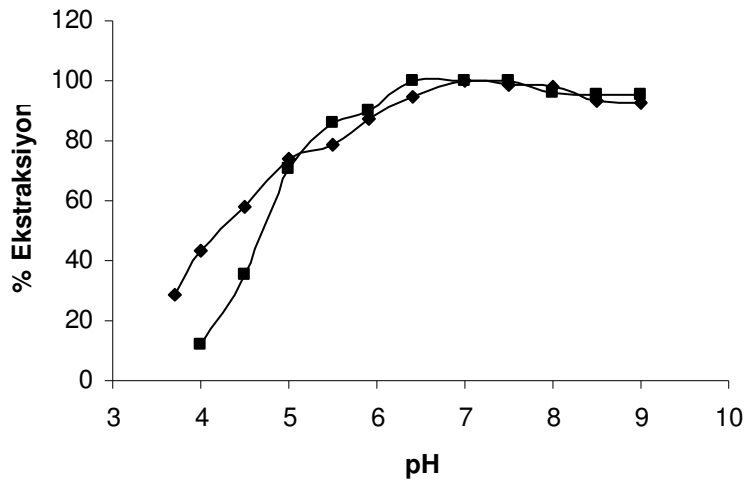
4.6.2. pH'nın Etkisi

Metal iyonlarının L^1 ve L^2 ligandları ile ekstraksiyonunda pH'nın etkisini incelemek için sulu fazın pH'sı 3-10 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'sını ekstraksiyon sürecinde sabit tutmak için asetik asit – sodyum asetat ve sodyum karbonat – sodyum bikarbonat tampon çözeltileri kullanılmıştır.

L^1 ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık : 25 °C, $L = 10^{-3}$ M, $I = 10^{-1}$ M KNO_3 ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45 ve 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'sını sabit tutmak için tampon çözeltiler kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. (Tablo 4.3, Şekil 4.16)

Tablo 4.3 L¹ ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (n = 2)

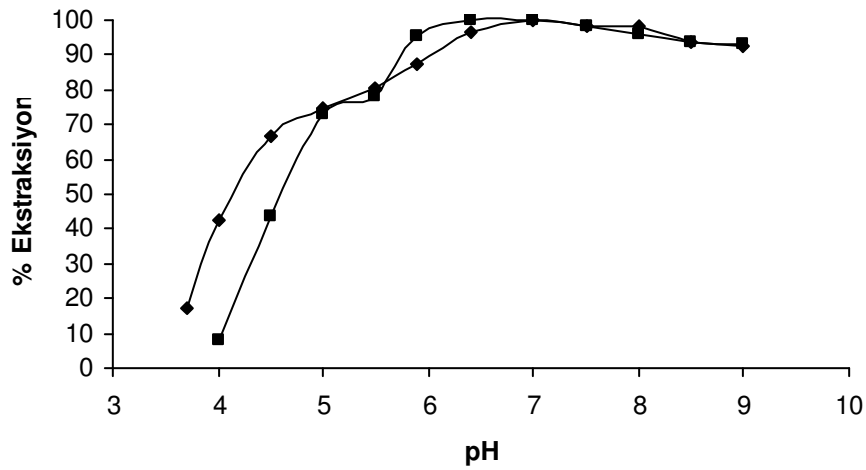
pH	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
3.7	28.6	-
4	43.5	12.3
4.5	58.0	35.5
5	73.7	70.5
5.5	78.9	85.7
5.9	87.1	90.0
6.4	95.0	99.88
7	99.7	99.7
7.5	98.7	97.6
8	98.0	96.0
8.5	93.6	95.3
9	92.8	95.1

Şekil 4.16 L¹ ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (Ni: ■, Cu: ◆)

L² ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık : 25 °C, L = 10^{-3} M, I = 10^{-1} M KNO₃ ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45 ve 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'sını sabit tutmak için tampon çözeltiler kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. (Tablo 4.4, Şekil 4.17)

Tablo 4.4 L² ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (n = 2)

pH	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
3.7	17.3	-
4	42.5	8.1
4.5	66.5	43.5
5	75.0	72.8
5.5	80.6	78,4
5.9	85.3	95.6
6.4	96.4	99.9
7	99.8	99.8
7.5	98.5	97.8
8	98.1	95.9
8.5	93.7	93.6
9	92.6	93.1

Şekil 4.17 L² ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (Ni: ■, Cu: ◆)

4.6.3. Dağılma Oranı

L^1 ligandı için Tablo 4.5 de görüldüğü gibi Cu^{+2} nin pH = 7 de dağılma oranının 383 ve pH = 6,4 de Ni^{+2} nin dağılma oranının 887 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5 L^1 ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları

pH	Dağılma Oranları (D)	
	Cu^{+2}	Ni^{+2}
3.7	0.40	0.0
4	0.77	0.14
4.5	1.38	0.55
5	2.81	2.39
5.5	3.73	6.0
5.9	6.75	10.22
6.4	19	887
7	383	432
7.5	75.8	308
8	49	24
8.5	14.62	20.24
9	12.88	19.47

L^2 ligandı için Tablo 4.6 de görüldüğü gibi Cu^{+2} nin pH = 7 de dağılma oranının 454 ve pH = 6,4 de Ni^{+2} nin dağılma oranının 1607 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6 L^2 ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları

pH	Dağılma Oranları (D)	
	Cu^{+2}	Ni^{+2}
3.7	0.21	0.0
4	0.74	0.08
4.5	1.98	0.77
5	3.00	2.67
5.5	4.15	3.62
5.9	7.06	21.67
6.4	26.84	1607
7	454	749
7.5	65.17	44.64
8	51.90	23.47
8.5	14.90	15.16
9	12.52	13.5

4.6.4. Ligand Değişiminin Etkisi

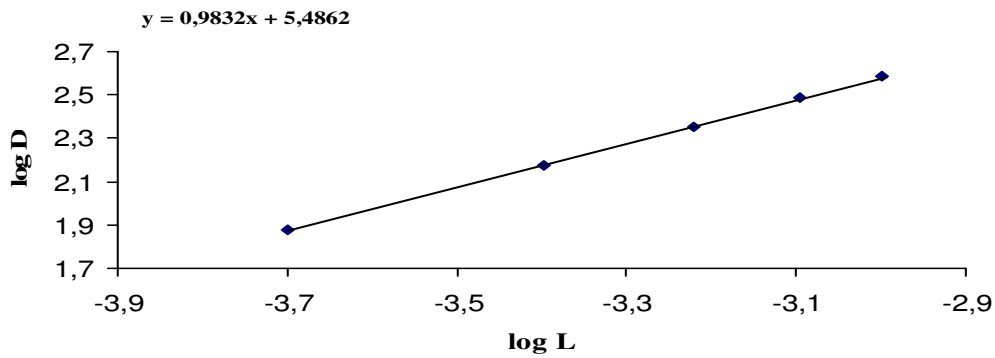
Metal iyonlarının L^1 ve L^2 ligandları ile ekstraksiyonunda ligand değişiminin etkisini incelemek için ligand değişimleri değiştirilerek optimum süre ve pH da çalışılmıştır.

L^1 ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık : 25 °C, $L = (10 \cdot 10^{-4}, 8 \cdot 10^{-4}, 6 \cdot 10^{-4}, 4 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}$ M), $I = 10^{-1}$ M KNO_3 ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45 ve 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'sı sırasıyla 7 ve 6.4 olarak ayarlanmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) dağılma oranları hesaplanmıştır

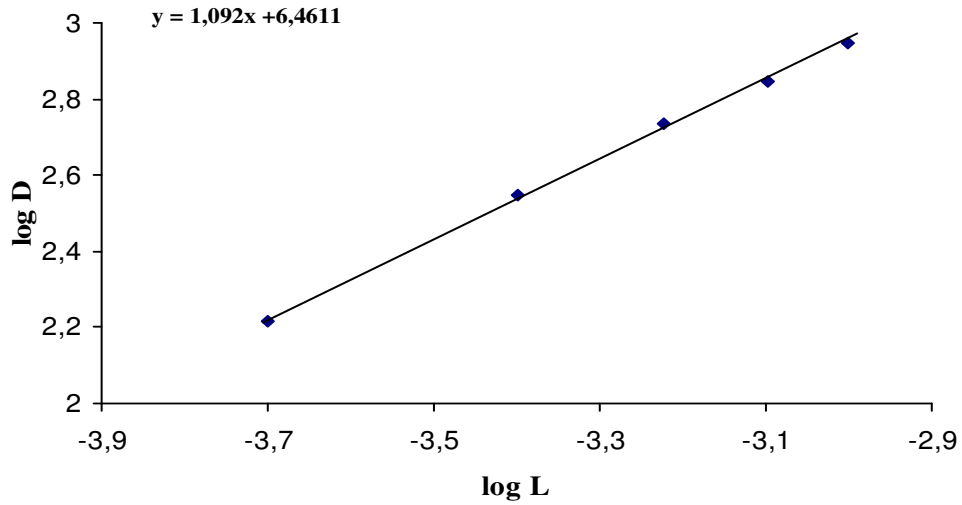
$\log D = \log K_{ext} + 2pH + \log H_2L$ denkleminde yararlanılarak $\log D$ karşı $\log L$ grafiği çizildi (Tablo 4.5, Şekil 4.18-4.19). Grafikselleştirme sonunda doğrunun eğiminden ligand metal birleşme oranı, saptandı ve K_{ext} değerleri hesaplandı.

Tablo 4.7 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine Ligand Değişiminin Etkisi

Ligand Değişimi (10^{-4} M)	Dağılma Oranı (Cu^{+2})	Dağılma Oranı (Ni^{+2})
10	383,727	887,947
8	306,781	704,333
6	225,189	541,564
4	150,142	351,666
2	75,945	164,960



Şekil 4.18 L^1 ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine Ligand Değişiminin Etkisi

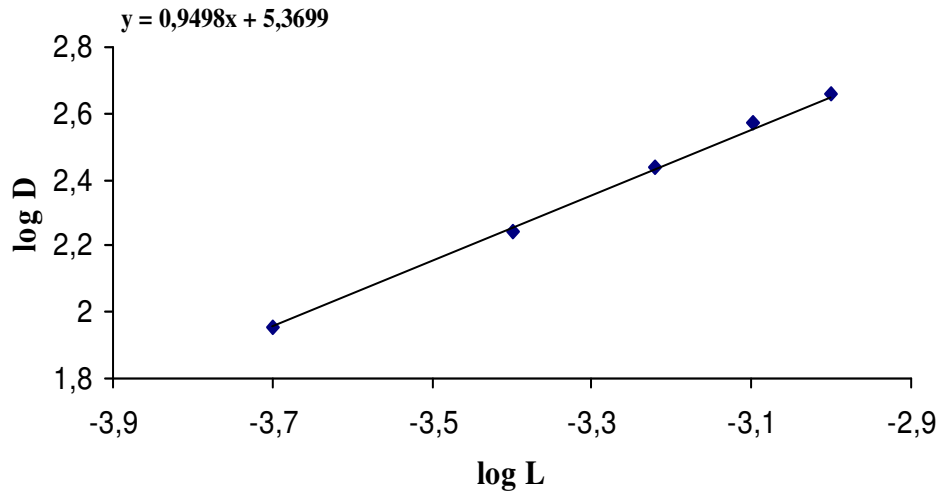


Şekil 4.19 L¹ ligandı için Ni(II) ekstraksiyonu üzerine Ligand Derişiminin Etkisi

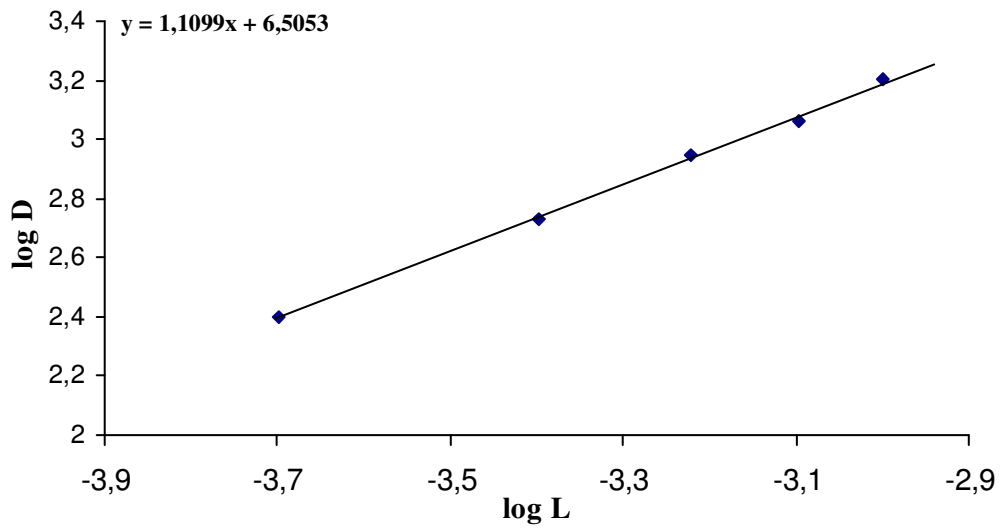
L² ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık : 25 °C, L = (10.10⁻⁴, 8.10⁻⁴, 6.10⁻⁴, 4.10⁻⁴, 2.10⁻⁴ M), I = 10⁻¹ M KNO₃ ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45 ve 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'sı sırasıyla 7 ve 6.4 olarak ayarlanmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) ve Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) ve Ni(II) dağılma oranları hesaplanmıştır. Daha sonra Log D karşı Log L grafiği çizildi. (Tablo 4.6, Şekil 4.20-4.21)

Tablo 4.8 L² ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi

Ligand Derişimi (10 ⁻⁴ M)	Dağılma Oranı (Cu ⁺²)	Dağılma Oranı (Ni ⁺²)
10	454,053	1607,571
8	370,228	1006,619
6	273,805	880,666
4	173,876	541,564
2	90,010	250,904



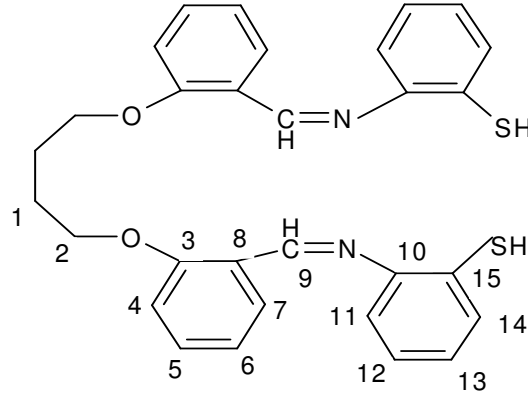
Şekil 4.20 L^2 ligandı için Cu(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi



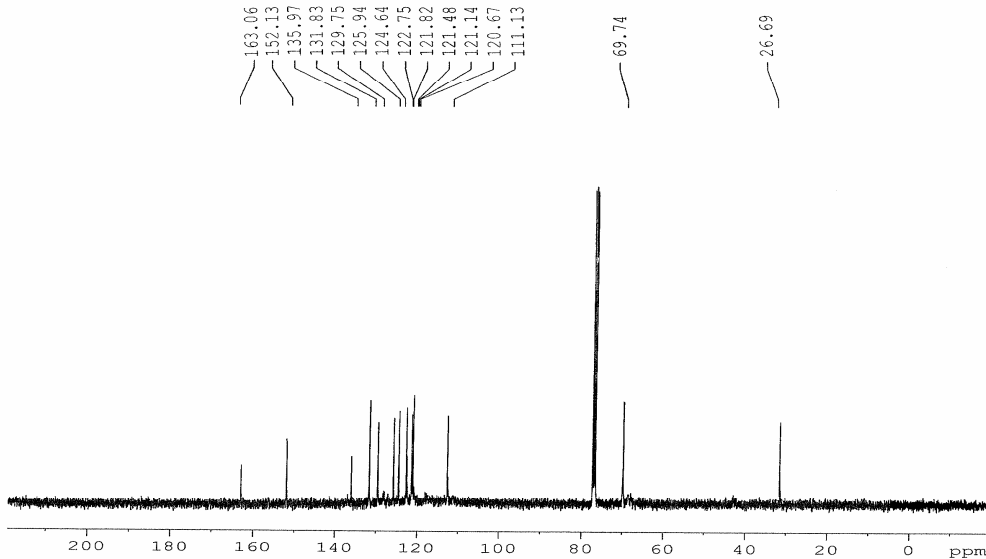
Şekil 4.21 L^2 ligandı için Ni(II) ekstraksiyonu üzerine Ligand Derişiminin Etkisi

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. L¹ İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



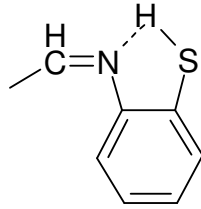
¹³C NMR Spektrum Sonuçları: C1: 26.69 ppm, C2: 68.74 ppm, C9: 163.06 ppm, Aromatik C'lar: 111.13, 120.67, 121.14, 121.48, 121.82, 122.75, 124.64, 125.94, 129.75, 131.83, 135.97, 152.13 ppm dir [33].



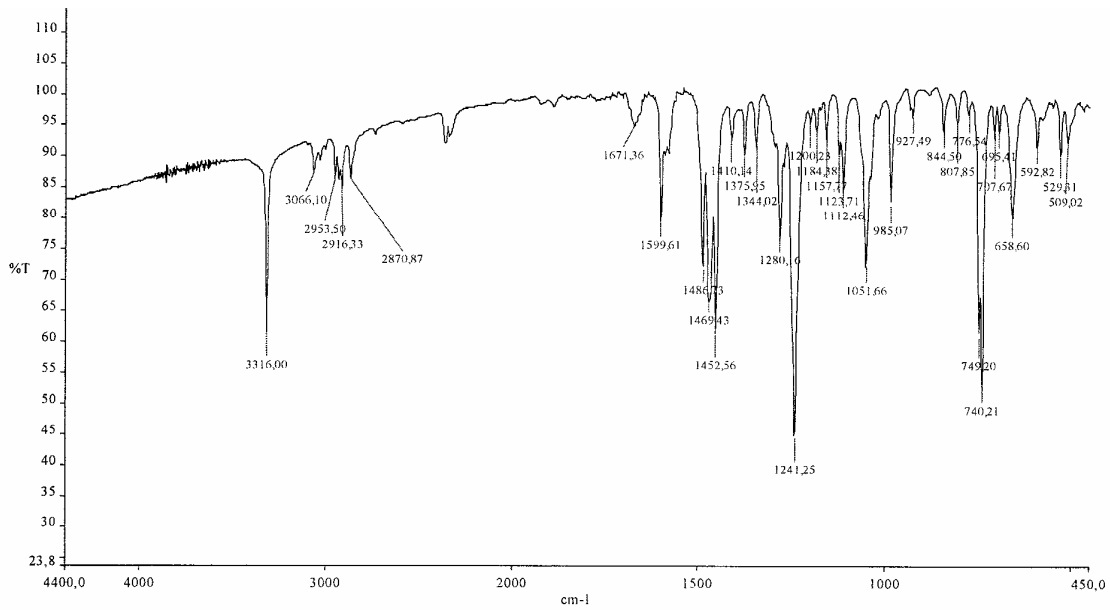
Şekil 5.1 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanı ¹³C NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta = 2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta = 3.3$ ppm civarında çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir [34]. $\delta = 2.3$ ppm civarında CH₂-CH₂-O ait tekli pik, $\delta = 4.45$ ppm civarında CH₂-O ait tekli pik (kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar) görülmektedir [33]. $\delta = 7.1-8$ ppm arası aromatik bölgeye ait çoklu

IR Spektrum Sonuçları: 3316 cm^{-1} de N...HS ait gerilme titreşimi (molekül içi hidrojen bağı) gösterir (Şekil 5.4)[22,48], 3066 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimi[35,36], 2953-2870 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir [35,37]. 1599 cm^{-1} de C=N gerilme titreşimi[7,38,39], 1480, 1452 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi [40,41], 1280, 1241 cm^{-1} de Ar-O gerilmesi[35,37], 1157, 1114 ve 1051 cm^{-1} de R-O gerilmesi[42,43], 749, 740 cm^{-1} de ise C-S gerilmesine ait titreşim frekansları gözlenmektedir[6,9,10]. S-H ait gerilme titreşimi molekül içi hidrojen bağında dolayı gözlenmemektedir[14,22].



Şekil 5.4. Molekül içi Hidrojen Bağı



Şekil 5.5 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın IR Spektrumu

Elemental Analiz Sonuçları: %C 70.01 (69.53), %H 5.44 (5.50), %N 5.42 (5.46), %S 12.56 (12.50)

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları:

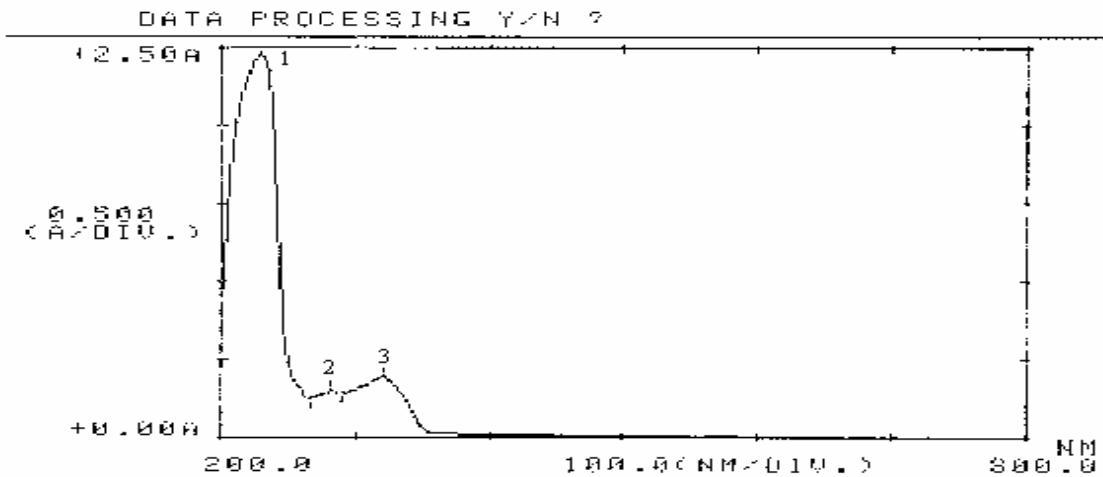
Tablo 5.1 Bileşik L¹ Farklı Çözücülerdeki U.V Değerleri

Çözücü	λ_{\max} (ϵ)		
	Etilalkol	229 (49100)	282 (5880)
Kloroform	252 (23040)	287 (32280)	321 (42500)
DMF	—	283 (10620)	325 (14740)

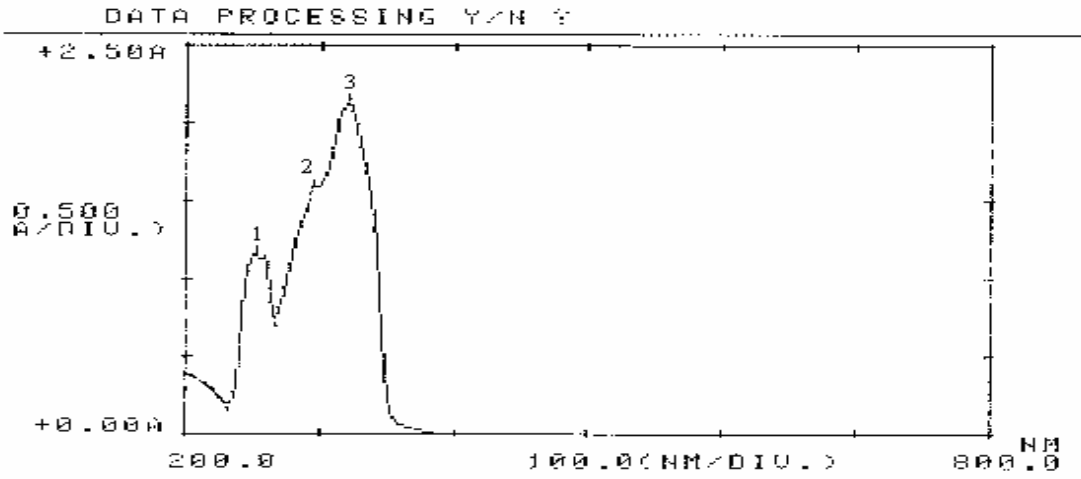
Etilalkol, kloroform ve DMF de çözülmüş ligandın U.V spektrumları alındı. Bu sayede çözücü etkisinden ileri gelen değişimler gözlenerek elektron geçişleri daha iyi aydınlatıldı.

229 nm(etilalkol), 252 nm (kloroform) deki band benzen halkasındaki π - π^* geçişine, 282 nm(etilalkol), 287 nm(kloroform), 283 (DMF) ve 322 nm(kloroform) deki band azometin bağındaki π - π^* geçişine ve 322 nm(etilalkol), 325 nm(DMF) ve 321nm (kloroform) deki band azometin grubundaki n- π^* geçişine karşılık gelmektedir [44-46] .

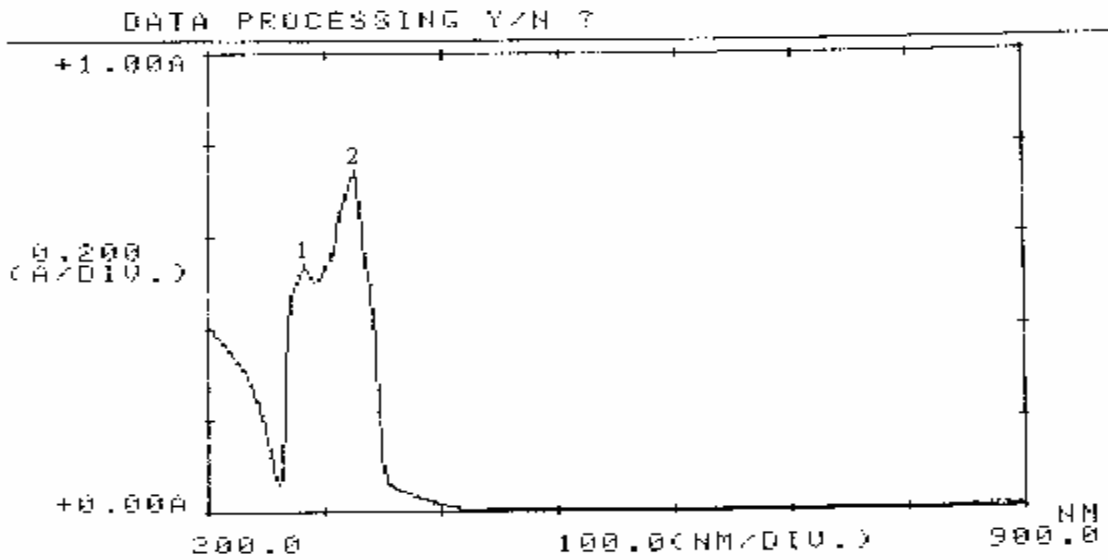
L¹ ligandına ait tüm bu veriler bileşiğin yukarıda gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 5.6 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: etil alkol)

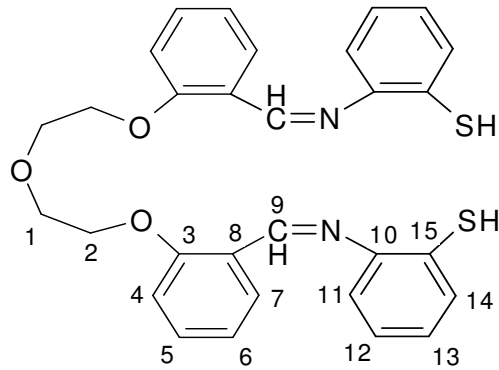


Şekil 5.7 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: kloroform)

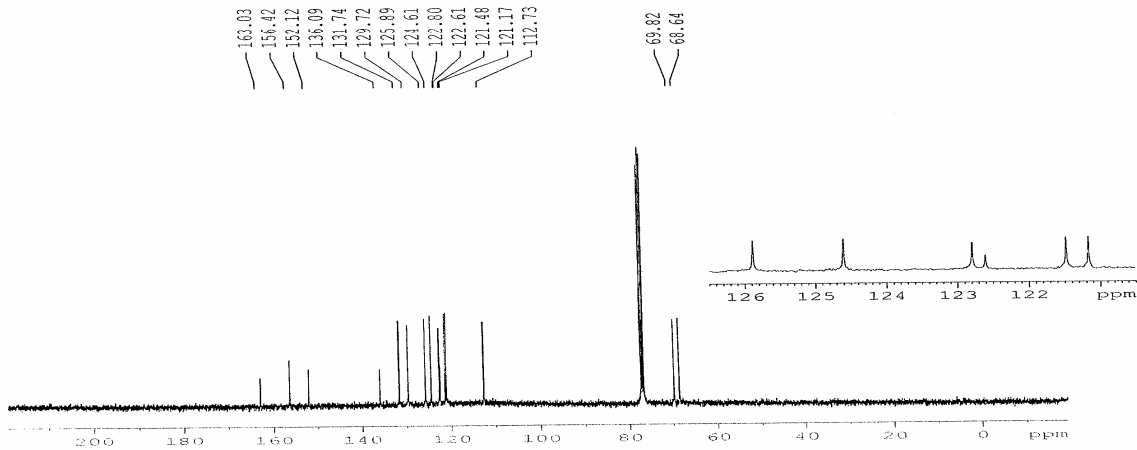


Şekil 5.8 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: DMF)

5.2. L² İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

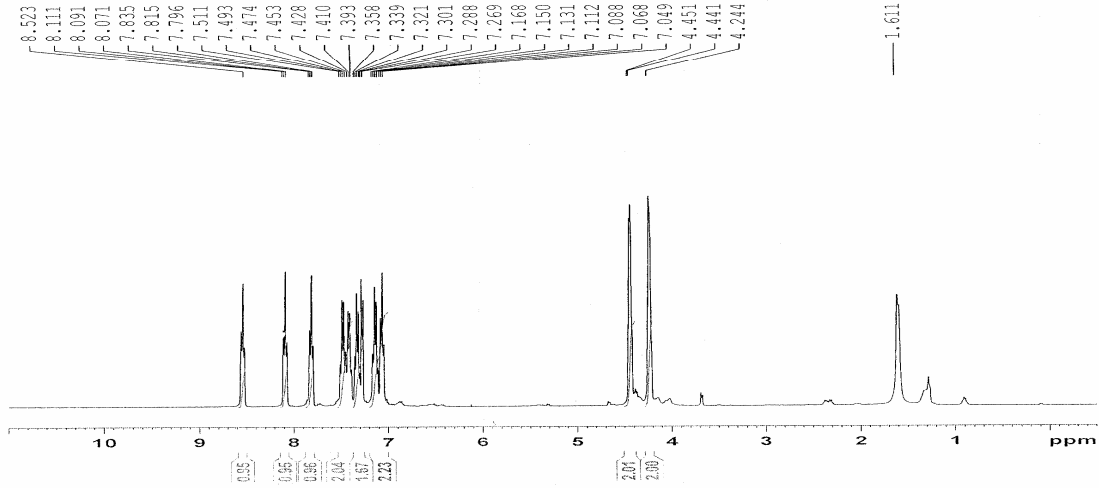


¹³C NMR Spektrum Sonuçları: C1: 68.64 ppm, C2: 69.82 ppm, C9: 163.03 ppm, Aromatik C'lar: 112.73, 121.17, 121.48, 122.61, 122.8, 124.61, 125.89, 129.72, 131.74, 136.09, 152.12, 156.42 ppm dir [33].



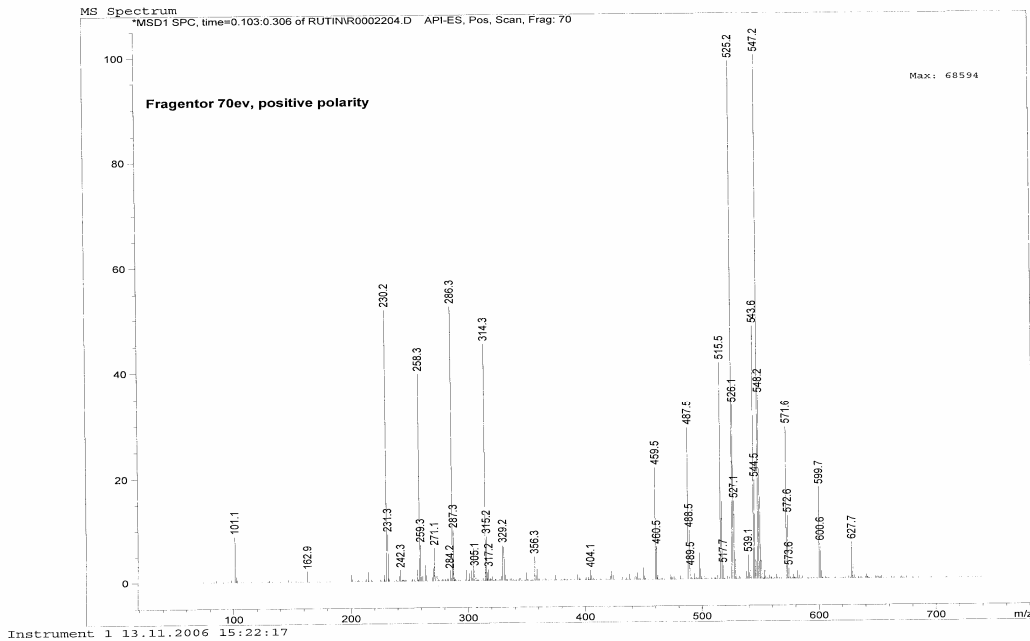
Şekil 5.9 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın ¹³C-NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrum Sonuçları: $\delta = 1.6$ ppm civarında CDCl₃-d₁ in içinde bulunan suya ait tek pik görülmektedir [34]. $\delta = 4.2$ ppm civarında O-CH₂ ait tek pik, $\delta = 4.5$ ppm civarında CH₂-OC₆H₄ ait tek pik (kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar) görülmektedir [33]. $\delta = 7-8.1$ ppm arası aromatik bölgeye ait pikler, $\delta = 8.5$ ppm civarında ise CH=N ait tek pik görülmektedir. SH ait pik hidrojen bağından (S-H.....N) dolayı görülememektedir [22].



Şekil 5.10 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

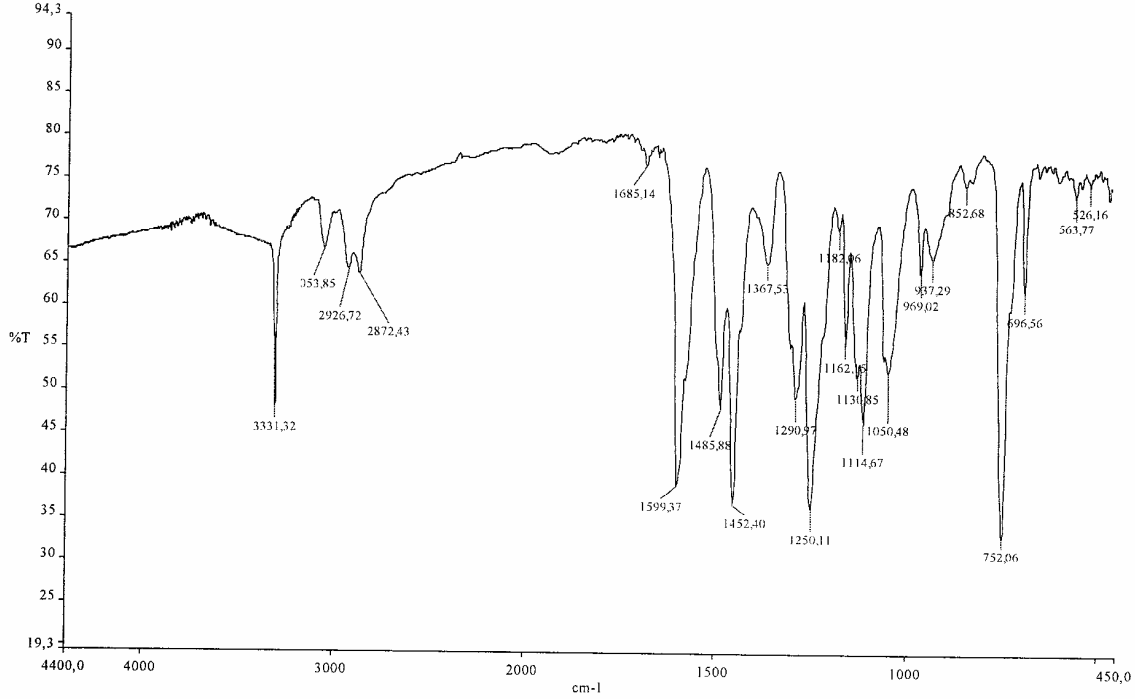
Kütle Spektrum Sonuçları: m/z: 527,1 da gözlenen pik $[\text{L-H}]^+$ yapısına aittir. Bileşiğin molekül ağırlığı 528 g/mol dür.



Şekil 5.11 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Kütle Spektrumu

IR Spektrum Sonuçları: 3331 cm^{-1} N...HS ait gerilme titreşimi (molekül içi hidrojen bağı) gösterir (Şekil 5.4)[22], 3053 cm^{-1} deki aromatik C-H gerilme titreşimi [35,36], $2926\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir [35,37]. 1599 cm^{-1} de C=N

gerilme titreşimi[7,38,39], 1485, 1452 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi[40,41], 1290, 1250 cm^{-1} de Ar-O gerilmesi[35,37], 1162, 1114 ve 1050 cm^{-1} de R-O gerilmesi[42,43], 752,696 cm^{-1} de ise C-S gerilmesine ait titreşim frekansları gözlenmektedir[6,9,10]. S-H ait gerilme titreşimi molekül içi hidrojen bağında dolayı gözlenmemektedir[14,22].



Şekil 5.12 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın IR Spektrumu

Elemental Analiz Sonuçları: %C 68.46 (68.09), %H 5.28 (5.33), %N 5.32 (5.29), %S 12.19 (12.12)

Elektronik Spektrum (U.V) Sonuçları:

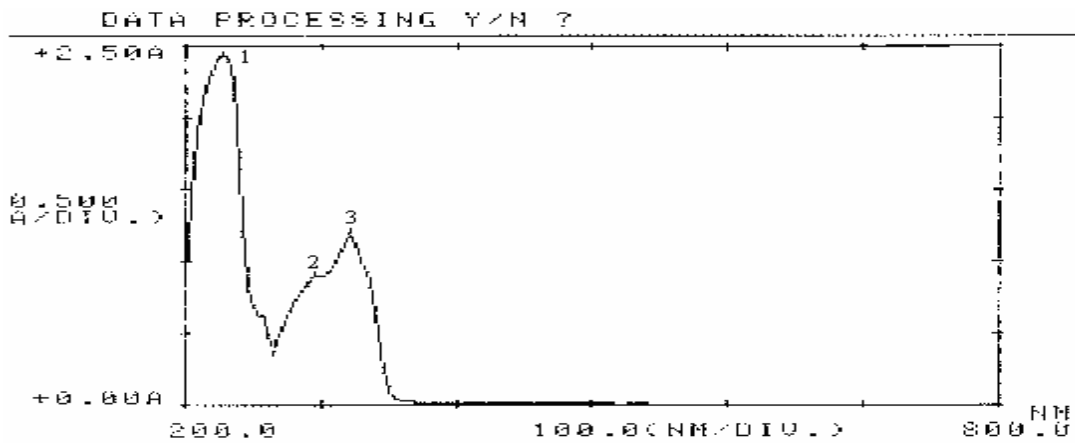
Tablo 5.2. Bileşik L² Farklı Çözücülerdeki U.V Değerleri

Çözücü	λ_{max} (ϵ)		
Etilalkol	228 (48720)	297 (17440)	322 (23520)
Kloroform	251 (13500)	286 (21680)	323 (13500)
DMF	—	295 (27680)	322 (38540)

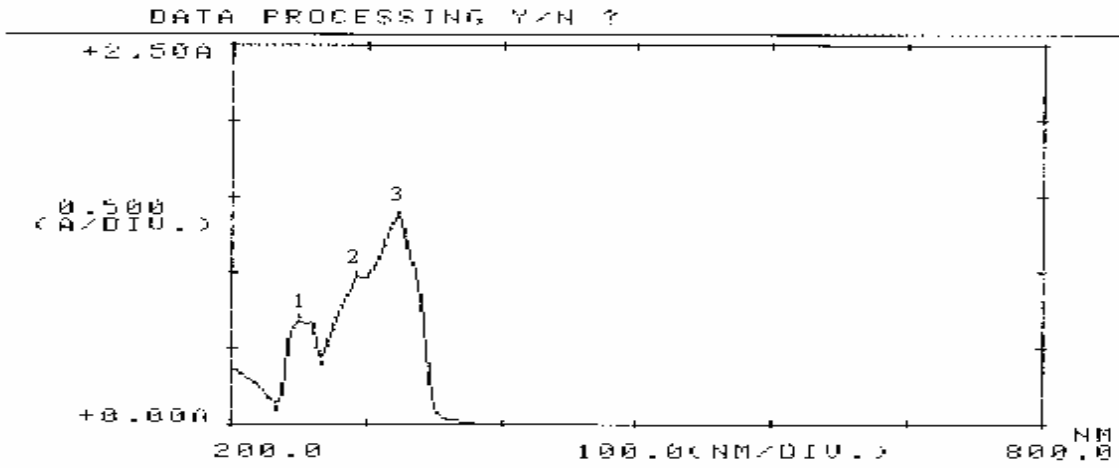
Etilalkol, kloroform ve DMF de çözülmüş ligandın U.V spektrumları alındı. Bu sayede çözücü etkisinden ileri gelen değişimler gözlenerek elektron geçişleri daha iyi aydınlatıldı.

228 nm(etilalkol), 251 nm, (kloroform) deki band benzen halkasındaki π - π^* geçişine, 297 nm(etilalkol), 295 nm(DMF), 286 (kloroform) azometin bağındaki π - π^* ve 323 nm(kloroform), 322 nm(etilalkol), 322 nm(DMF) deki band deki band azometin grubundaki n- π^* geçişine karşılık gelmektedir[44-46].

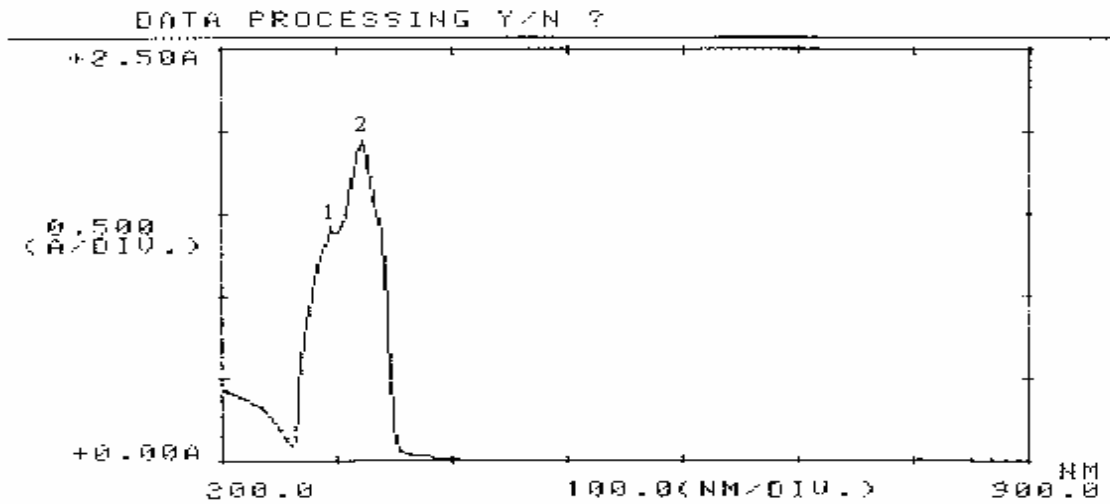
L^2 ligandına ait tüm bu veriler bileşiğin yukarıda gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 5.13 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : etil alkol)

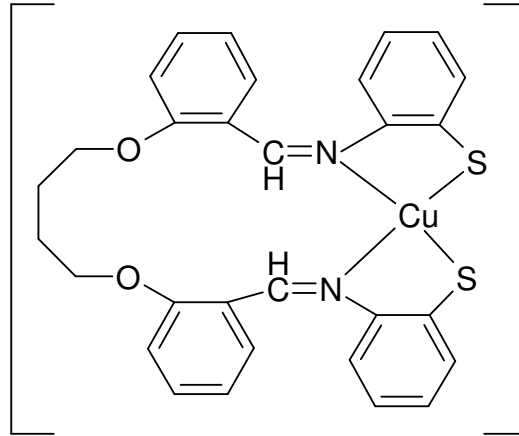


Şekil 5.14 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : kloroform)



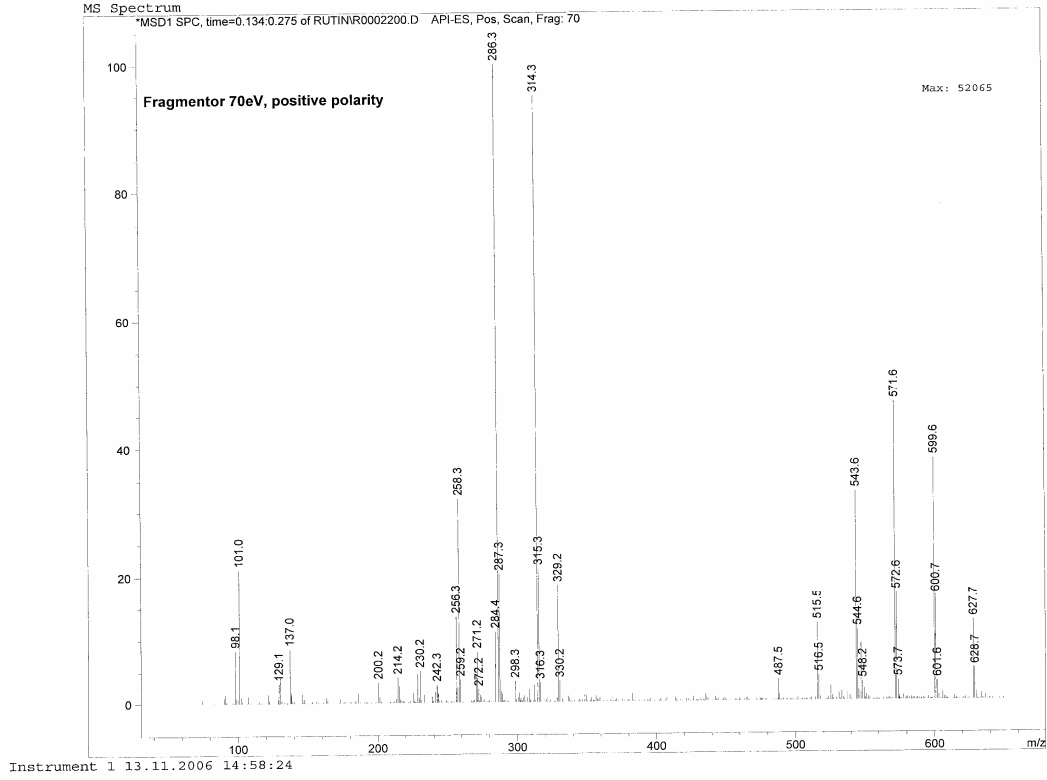
Şekil 5.15 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : DMF)

5.3. [Cu(L¹)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

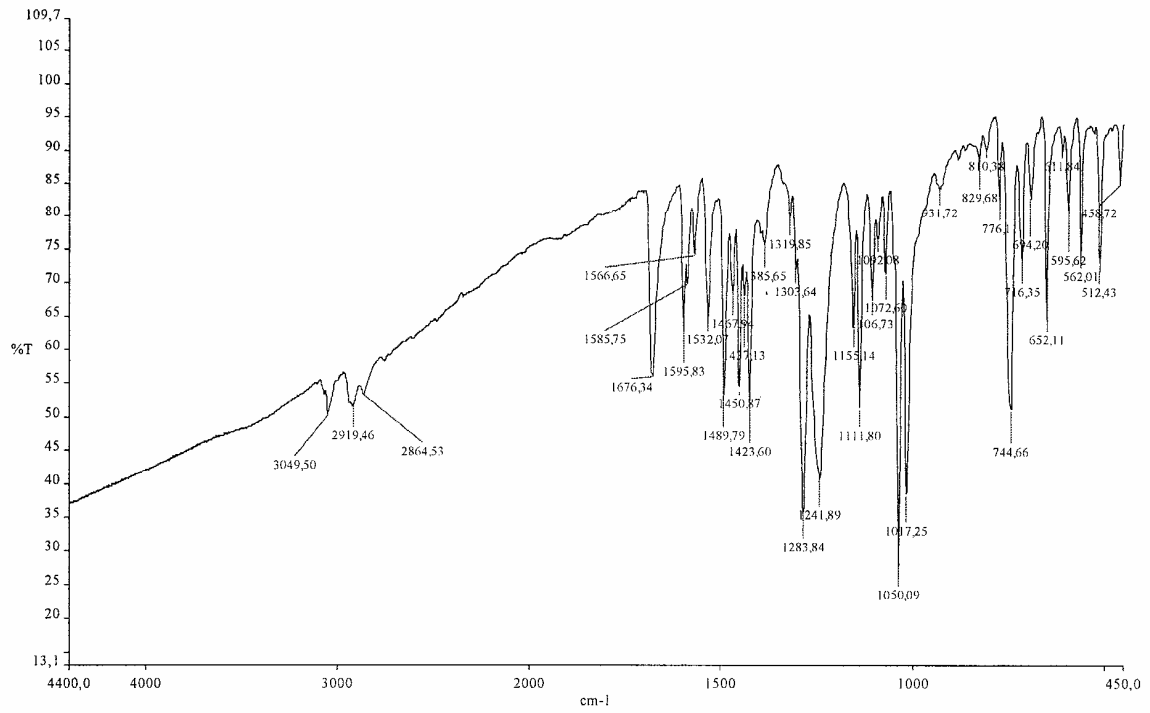


Ekstraksiyon çalışmalarında log D ye karşı log H₂L nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden (eğim: 0,9832) metal ligand birleşme oranı (1:1) bulunmuştur. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1595 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...H-S pikinin kaybolması, 749 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 744 cm⁻¹ ve 716 cm⁻¹ kayması ligandta bulunan SH bağının kopup, yerine Cu-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Cu-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm⁻¹ arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm⁻¹ arasında olduğu için Cu-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O ve R-O piklerinde kayma gözlenmemesi bakırın oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 458 cm⁻¹ de görülen pikler Cu-N gerilme titreşimini göstermektedir[6,7,9,49]. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin paramagnetik olduğunu anlaşılmıştır. Kompleksin bağıl momenti ligand katkısı ile hesaplanarak $\mu_{\text{eff}} = 1.84$ B.M bulunmuştur. Kompleks paramanyetik olduğundan dolayı ¹³C ve ¹H NMR ları alınamamıştır. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 2.7 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 573.7 de gözlenen pik [Cu(L¹)]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda_1 = 283$ nm ve $\lambda_2 = 325$ nm deki pikler, komplekste $\lambda_1 = 271$ nm ve $\lambda_2 = 320$ nm kaydığı gözlenmiştir. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir.

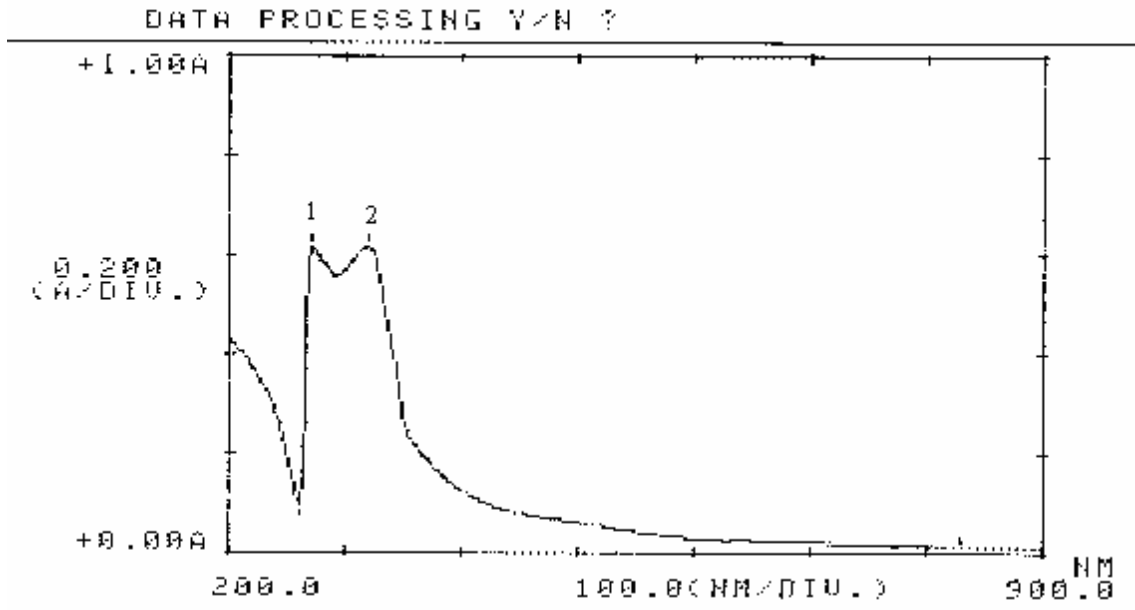
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisi tetrahedral veya kare düzlem yapıya sahip olabilir. Ancak, kompleksin tek kristali elde edilirse X-ışınları çalışması ile yapısı aydınlatılabilir.



Şekil 5.16 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Komplezinin Kütle Spektrumu

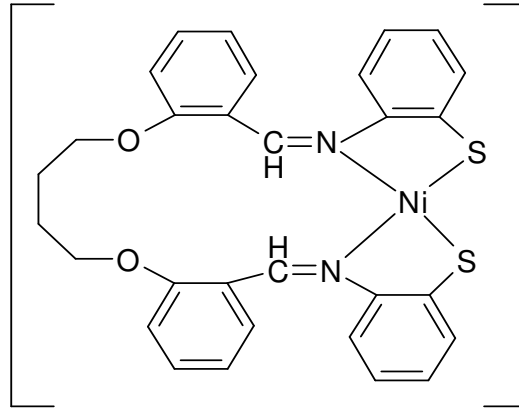


Şekil 5.17 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Komplezinin IR Spektrumu



Şekil 5.18 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)

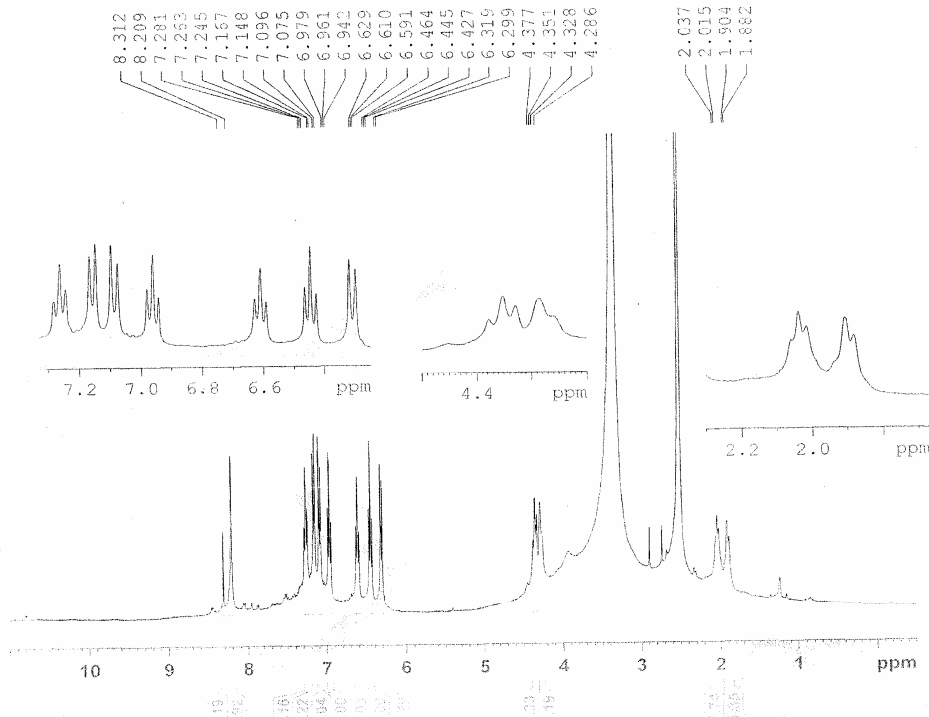
5.4. [Ni(L¹)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



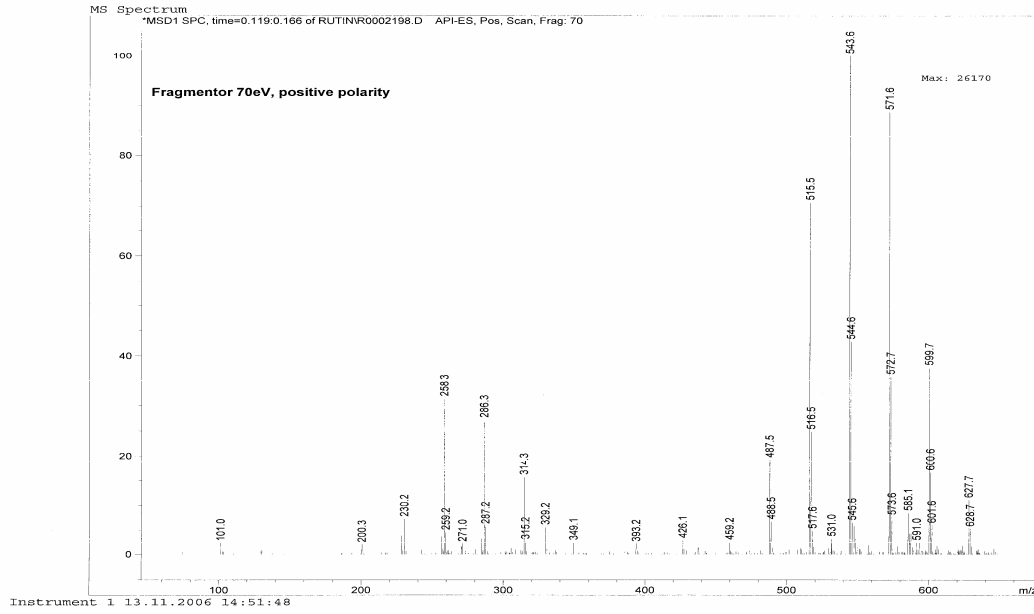
Ekstraksiyon çalışmalarında log D ye karşı log H₂L nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden (eğim: 1,092) metal ligand birleşme oranı (1:1) bulunmuştur. Ayrıca metal ligand birleşme oranı, Job metodu ile UV-vis spektrumunda 858 nm de çalışıldı ve metal ligand birleşme oranı yine (1:1) olarak bulundu. Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır. ¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir; δ = 2.5 ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), δ = 3.3 ppm civarında çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir[34]. δ = 2 ppm civarında CH₂-CH₂-O ait tek pik, δ = 4.3 ppm civarında CH₂-O ait tek pik (kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar) görülmektedir[33]. δ = 6.3-7.2 ppm arası aromatik bölgeye ait pikler görülmektedir. Ligandta δ = 8.45 ppm de görülen CH=N tek piki, δ = 8.3 ppm e kaydığı görülmektedir. Bu da Ni-N bağının oluştuğuna işaret etmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1594 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...H-S pikinin kaybolması, 749 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 737, 731 ve 718 cm⁻¹ kayması ligandta bulunan SH bağının kopup, yerine Ni-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Ni-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm⁻¹ arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm⁻¹ arasında olduğu için Ni-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O ve R-O piklerinde kayma gözlenmemesi nikelin oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 472 cm⁻¹ de görülen pik Ni-N gerilme titreşimini göstermektedir[6,7,9,10]. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin diyamagnetik olduğunu anlaşılmıştır. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 2.9 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 571.6 de gözlenen pik [Ni(L¹)+2H]⁺

yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin U.V-vis spektrumunda; $\lambda_1= 280 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18140 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_2= 479 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_3= 858 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1058 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir. UV-vis spektrumunda ligand ile kompleks arasında piklerde kayma ve yeni pik oluşumları görülmektedir. Bu yeni oluşan 400-1000 nm arasındaki pikler d-d elektron geçişlerine işaret etmektedir. 479 nm deki band metal ligand yük geçiş bandı ve 858 nm deki band ise $^1A_g \rightarrow ^3B_{1g}$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) yasaklı geçişine işaret etmektedir[50].

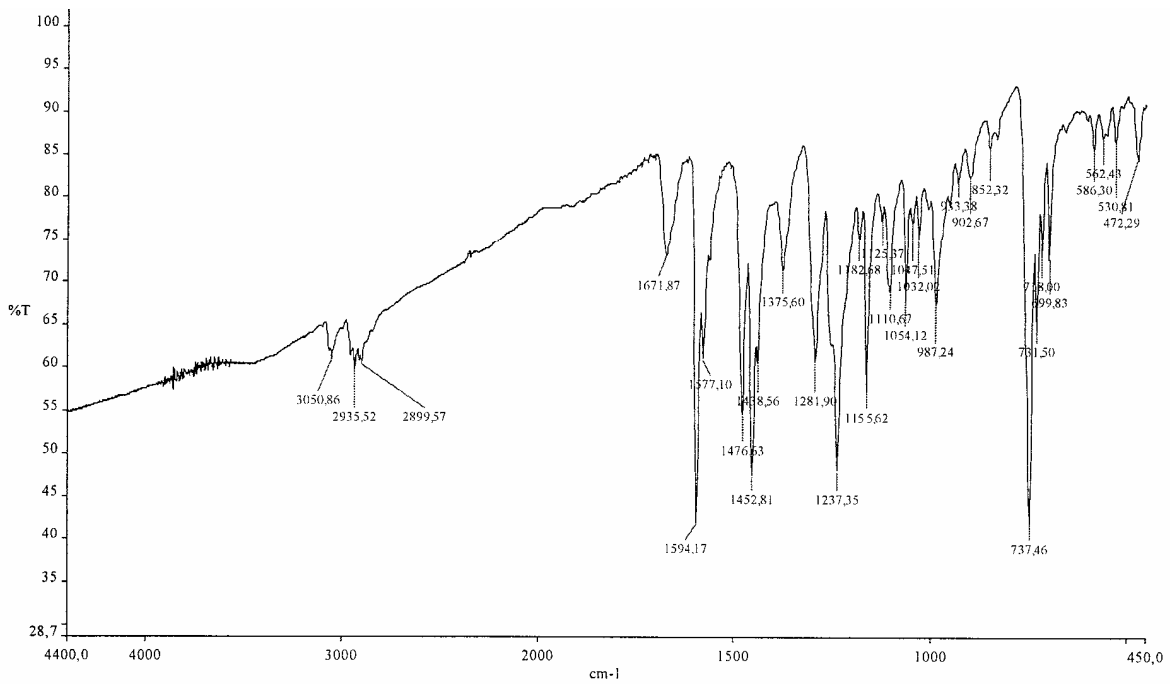
Bu veriler yukarıda yapısı verilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre dsp^2 hibritleşmesi yaparak karedüzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



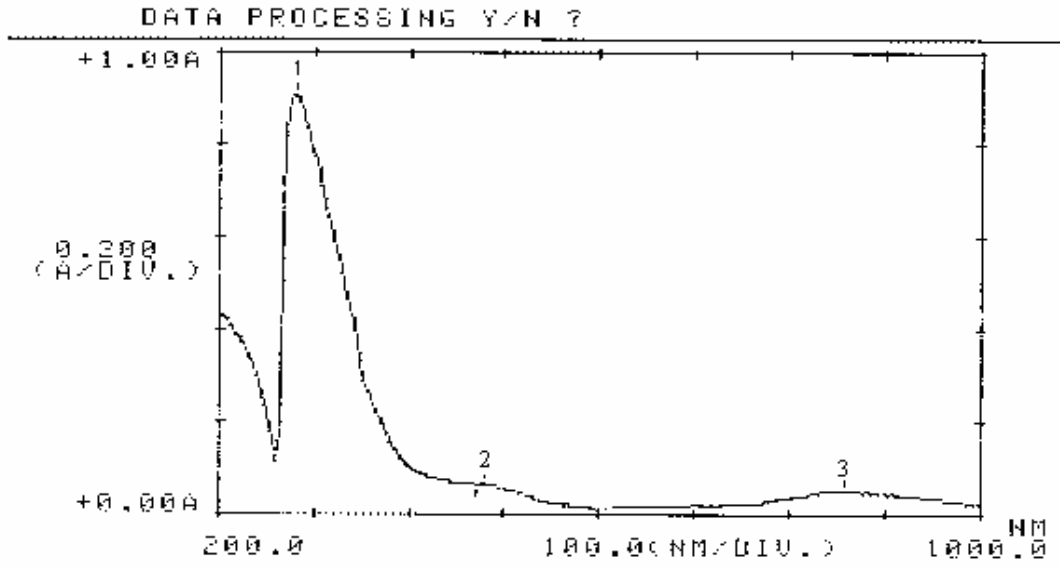
Şekil 5.19 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu



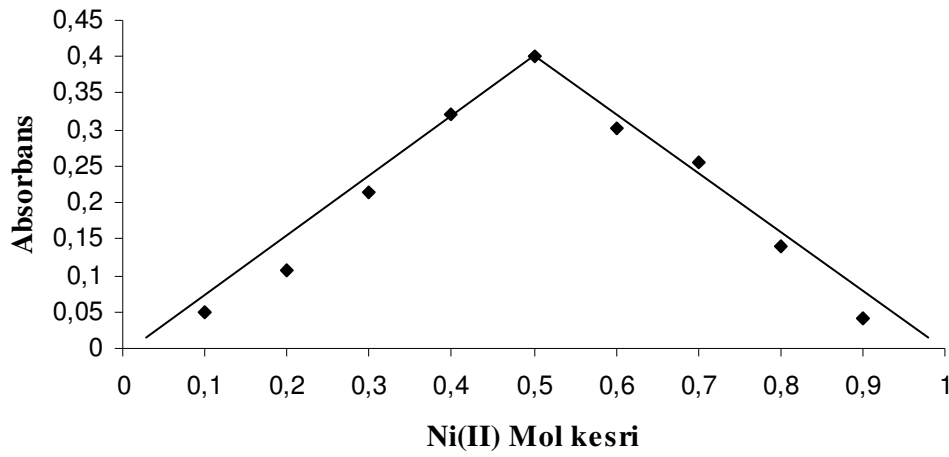
Şekil 5.20 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil 5.21 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

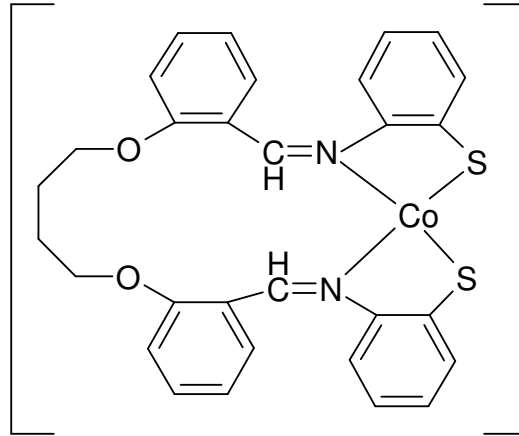


Şekil 5.22 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)



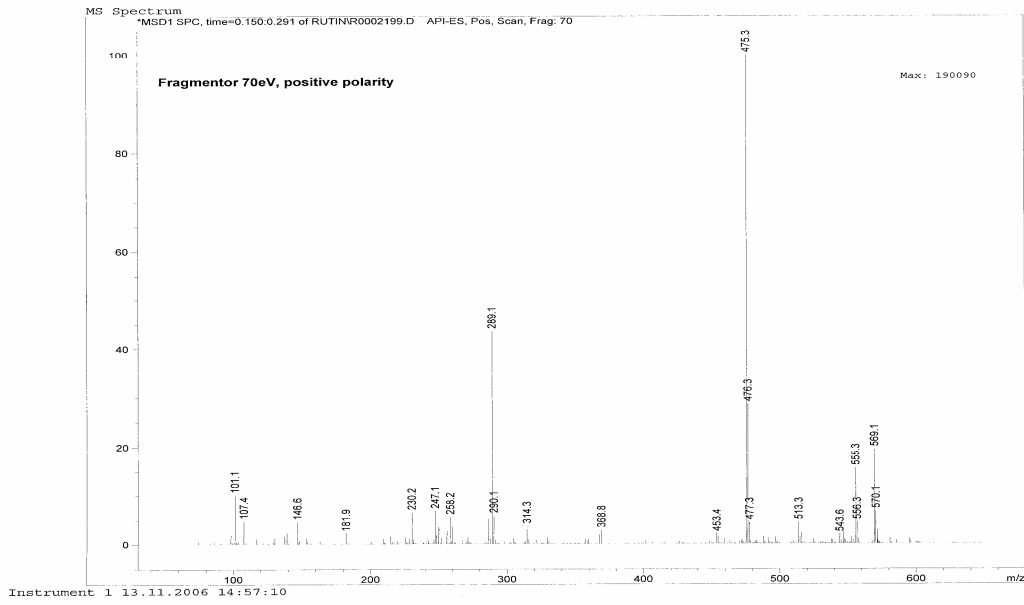
Şekil 5.23 Ni⁺² iyonu ve L¹ ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği ($\lambda=858$ nm)

5.5. [Co(L¹)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

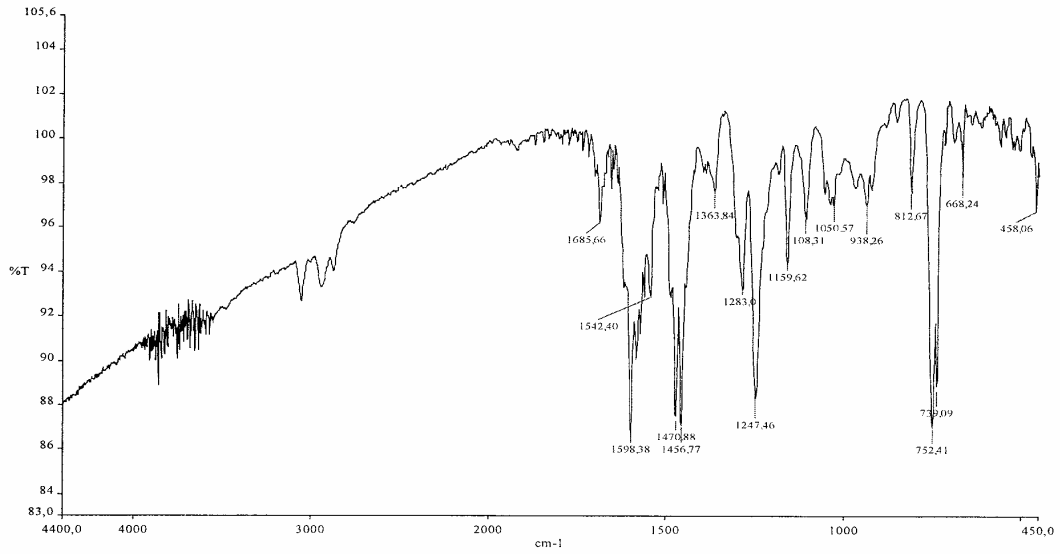


Metal ligand birleşme oranı, Job metodu ile UV-vis spektrumunda 665 nm de çalışıldı ve metal ligand birleşme oranı (1:1) olarak bulundu. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm^{-1} de gözlenen tek pik C=N gerilme titreşiminin komplekste 1598-1542 cm^{-1} geniş bir band olarak kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm^{-1} civarındaki N...H-S pikinin kaybolması, 749 cm^{-1} ve 740 cm^{-1} görülen C-S titreşiminin komplekste 752 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} kayması ligandta bulunan SH bağının kopup, yerine Co-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Co-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm^{-1} arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm^{-1} arasında olduğu için Co-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O ve R-O piklerinde kayma gözlenmemesi kobaltın oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 458 cm^{-1} de gözlenen Co-N titreşimini göstermektedir[6,7,9,10]. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin paramagnetik olduğunu anlaşılmıştır. Kompleksin bağıl momenti ligand katkısı ile hesaplanarak $\mu_{\text{eff}} = 1.96$ B.M bulunmuştur. Kompleks paramanyetik olduğundan dolayı ^{13}C ve ^1H NMR ları alınamamıştır. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşin iletkenliği 8.7 $\Omega^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 569 da gözlenen pik $[\text{Co}(\text{L}^1)]^+$ yapısına karşılık gelmektedir. Kompleksin U.V-vis spektrumunda; $\lambda_1 = 277$ nm ($\epsilon = 21540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_2 = 323$ nm ($\epsilon = 22520 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_3 = 579$ nm ($\epsilon = 5070 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_4 = 665$ nm ($\epsilon = 5950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir. UV-vis spektrumunda ligand ile kompleks arasında piklerde kayma ve yeni pik oluşumları görülmektedir. 665 nm deki band bize yapının kare düzlem olduğunu işaret etmektedir[51].

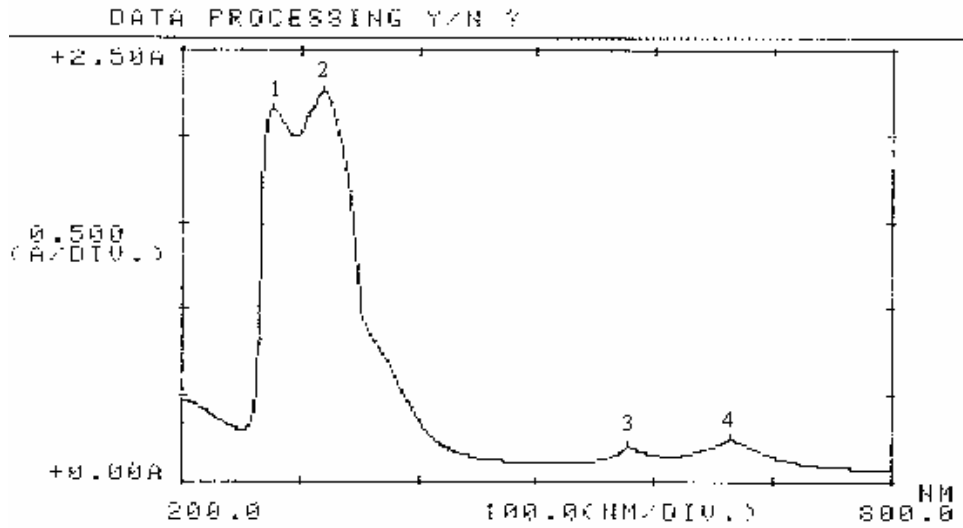
Bu veriler yukarıda yapısı verilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [51].



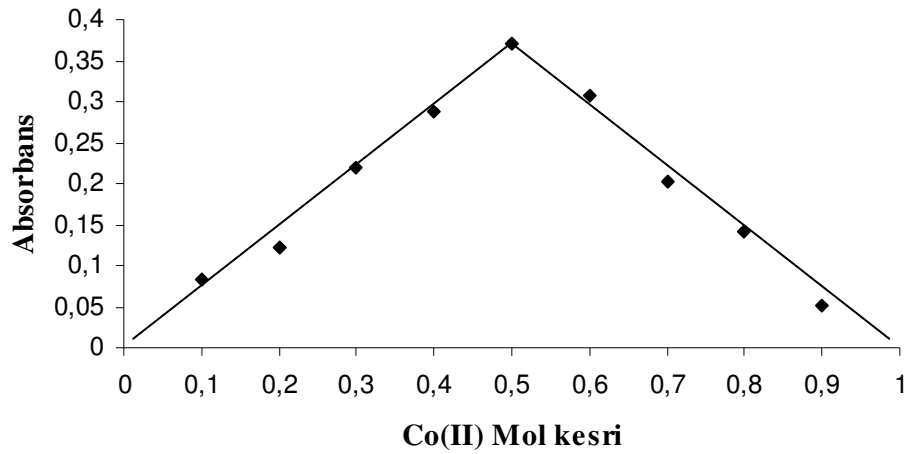
Şekil 5.24 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektromu



Şekil 5.25 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin IR Spektromu

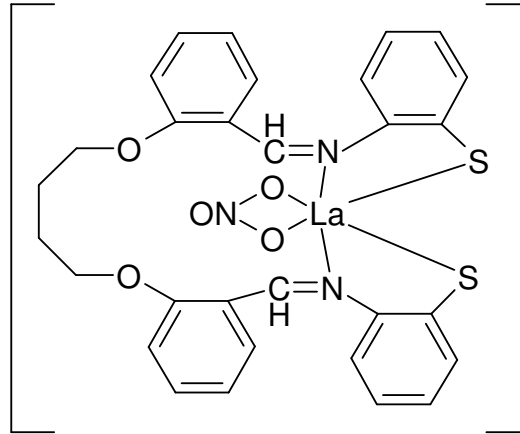


Şekil 5.26 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)



Şekil 5.27 Co^{+2} iyonu ve L^1 ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği ($\lambda=665$ nm)

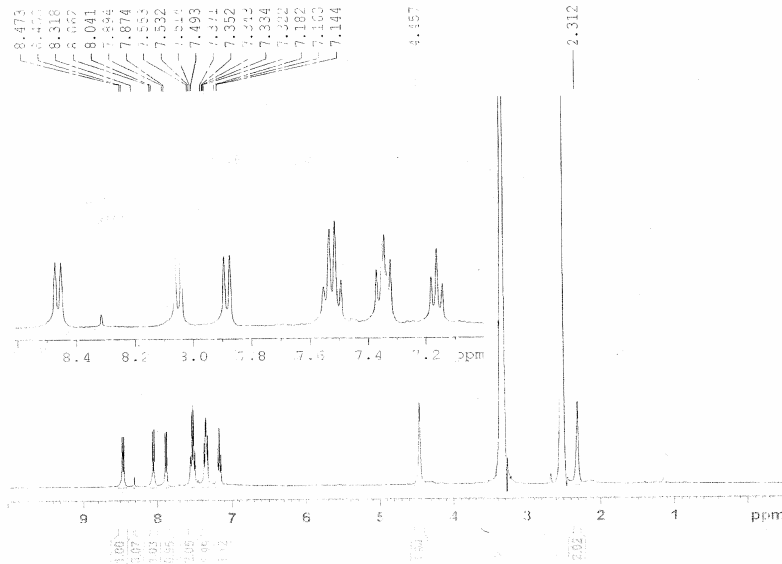
5.6. [La(L¹)(NO₃)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



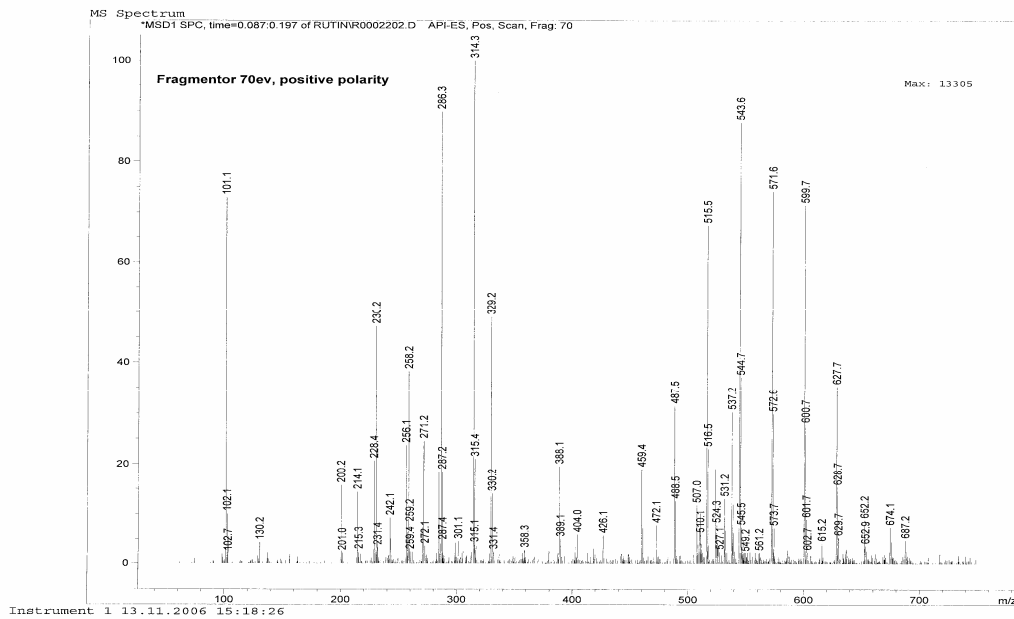
Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır. ¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir; $\delta = 2.5$ ppm civarında çözücü piki (DMSO-d₆), $\delta = 3.3$ ppm civarında çözücü içinde bulunan suya ait pik görülmektedir[34]. $\delta = 2.3$ ppm civarında CH₂-CH₂-O ait tek pik, $\delta = 4.4$ ppm civarında CH₂-O ait tekli pikler (kimyasal eşdeğer protonlar kaymaya neden olmazlar) görülmektedir [33]. $\delta = 7.1-8.0$ ppm arası aromatik bölgeye ait pikler görülmektedir. $\delta = 8.4$ ppm civarında ise CH=N tek piki görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen tek pik C=N gerilme titreşiminin komplekste 1599, 1559 cm⁻¹ aralığında geniş bir band olarak kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun lantan atomuna bağlandığını göstermektedir[38, 47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...H-S pikinin kaybolması, 749 cm⁻¹ ve 740 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 741 cm⁻¹ kayması liganta bulunan SH bağının kopup yerine La-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Cu-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm⁻¹ arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm⁻¹ arasında olduğu için Cu-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O ve R-O piklerinde kayma gözlenmemesi lantanın oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 458 cm⁻¹ de gözlenen La-N gerilme titreşimini göstermektedir[6,7,9,10]. Ayrıca 1540, 1506 cm⁻¹ deki pikler -O-NO₂ yapıda bulunduğunu gösterir[52]. Magnetik süsseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin diyamagnetik olduğunu anlaşılmıştır. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşin iletkenliği 2.8 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 652 gözlenen pik [[La(L¹)(NO₃)]-(NO₃)+3H]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda_1 = 283$ nm deki pik

komplekste kaybolmuş ve $\lambda_2 = 325$ nm deki pik, komplekste $\lambda_2 = 323$ nm kaydığı gözlenmiştir.

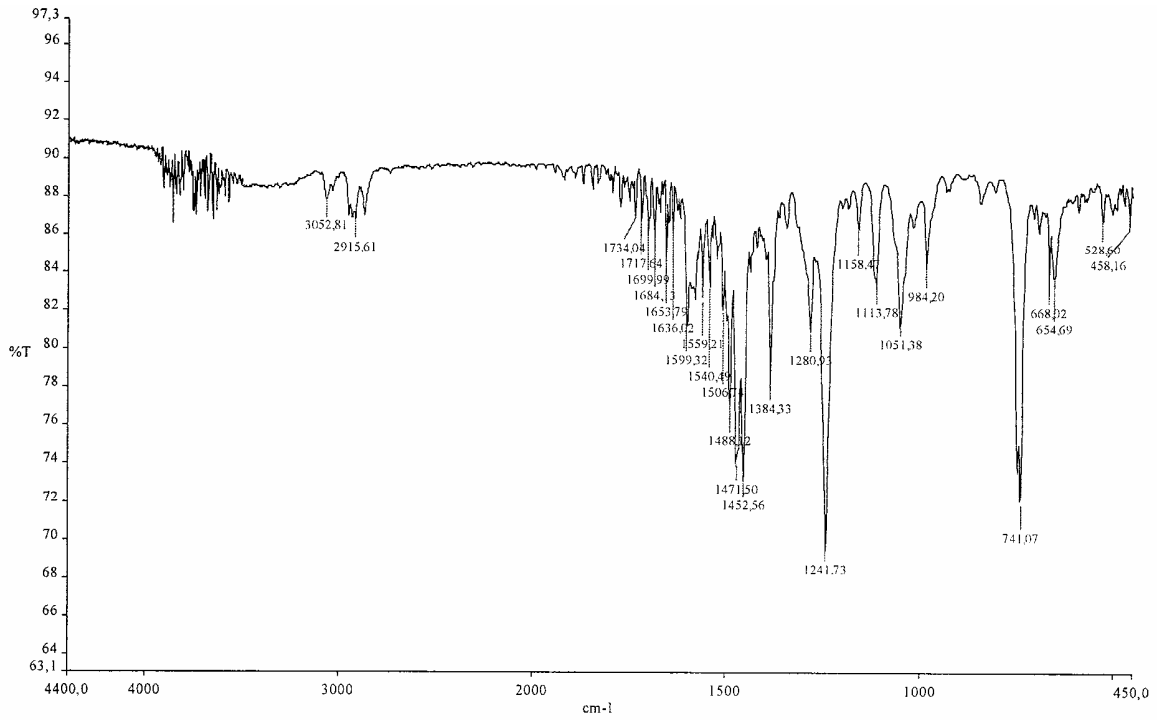
Bu veriler yukarıda yapısı verilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [52].



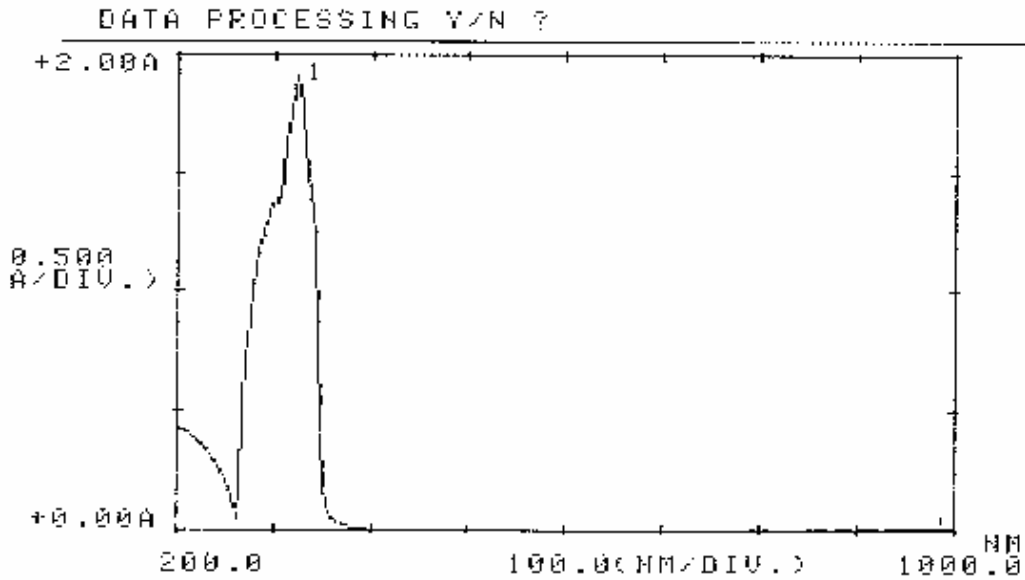
Şekil 5.28 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil 5.29 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Kütle Spektrumu

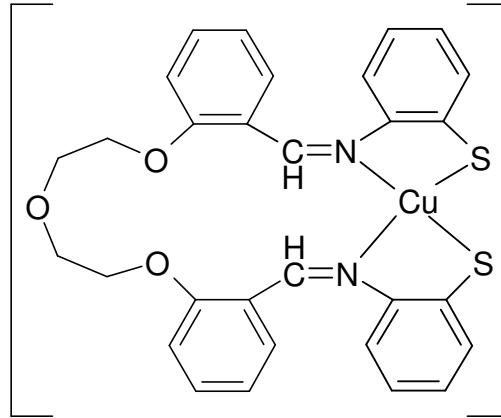


Şekil 5.30 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin IR Spektrum



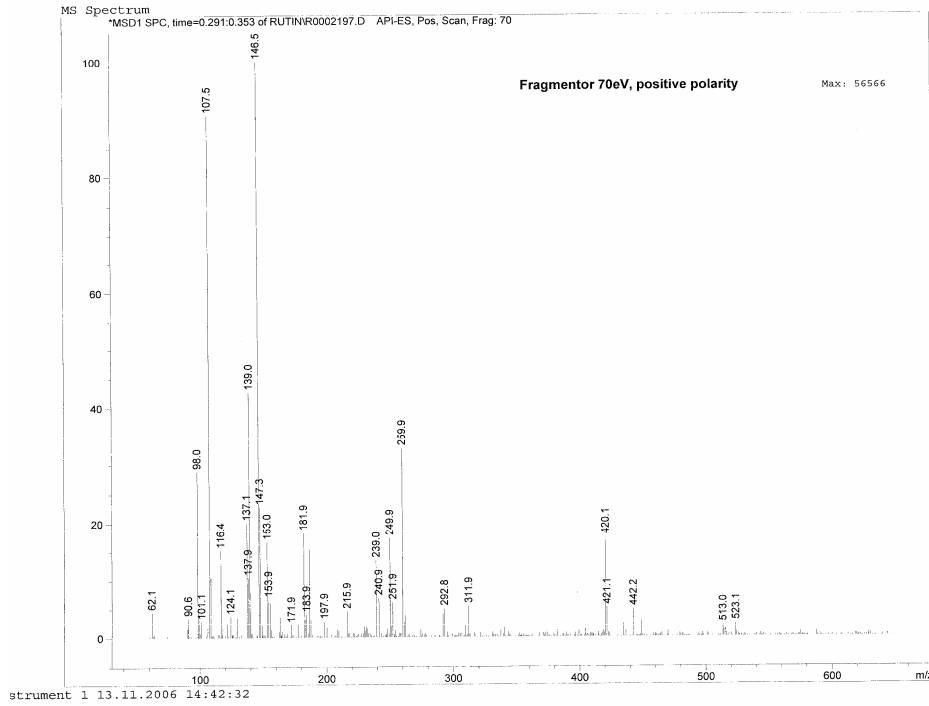
Şekil 5.31 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)

5.7. [Cu(L²)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

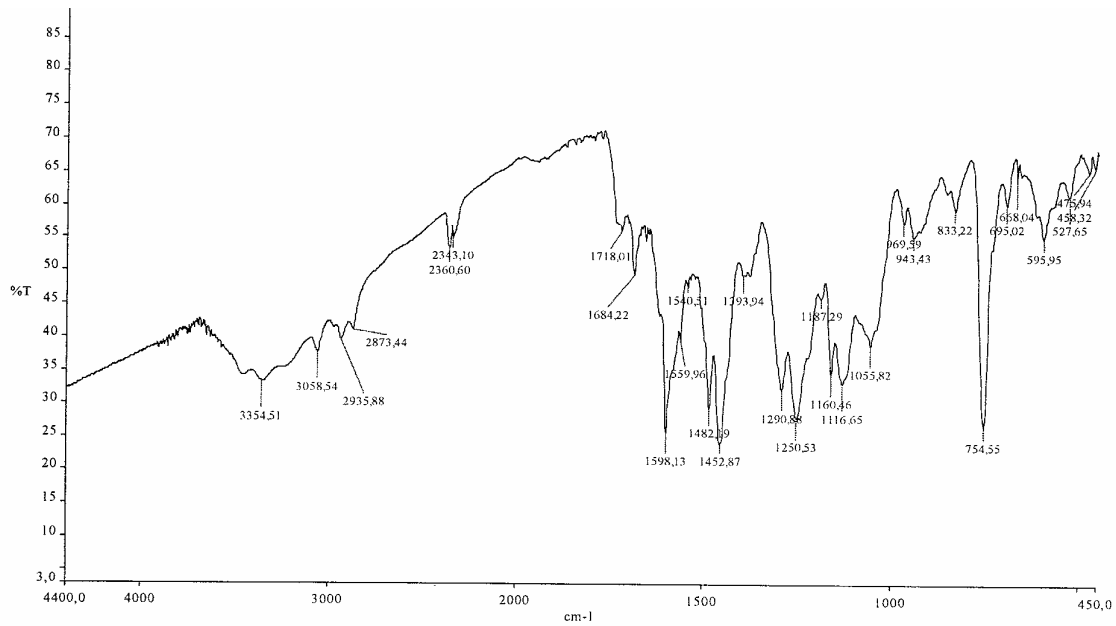


Ekstraksiyon çalışmalarında log D ye karşı log H₂L nin grafiğiğe gerilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden (eğim: 0,9498) metal ligand birleşme oranı (1:1) bulunmuştur. Ayrıca metal ligand birleşme oranı, Job metodu ile UV-vis spektrumunda 478 nm de çalışıldı ve metal ligand birleşme oranı (1:1) olarak bulundu. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1598-1559 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir [38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...H-S keskin tek pikin kaybolması, 752 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 754 cm⁻¹ ve 695 kayması, ligandta bulunan SH bağının kopup yerine Cu-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Cu-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm⁻¹ arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm⁻¹ arasında olduğu için Cu-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O piklerinde ve R-O piklerinde pek kayma gözlenmemesi bakırın oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 475, 458 cm⁻¹ de gözlenen pikler Cu-N gerilme titreşimini göstermektedir[6,7,9,10]. 3354 cm⁻¹ de görülen geniş zayıf pik kompleksin nem aldığını göstermektedir. Magnetik süseptibilite ölçümleri sonucu kompleksin paramagnetik olduğunu anlaşılmıştır. Kompleksinin bağıl momenti ligand katkısı ile hesaplanarak $\mu_{\text{eff}} = 1.93$ B.M bulunmuştur. Kompleks paramanyetik olduğundan dolayı ¹³C ve ¹H NMR ları alınamamıştır. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 6.8 $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 523 de gözlenen pik [Cu(L²)-(CH₂)₂O(CH₂)₂+5H]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen $\lambda_1 = 295$ nm ve $\lambda_2 = 321$ nm deki pikler, komplekste $\lambda_1 = 277$ nm ve $\lambda_2 = 322$ nm kaydığı ve $\lambda_3 = 478$ nm yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu oluşan yeni pik metal ligand yük transfer geçişine işaret etmektedir[52,53].

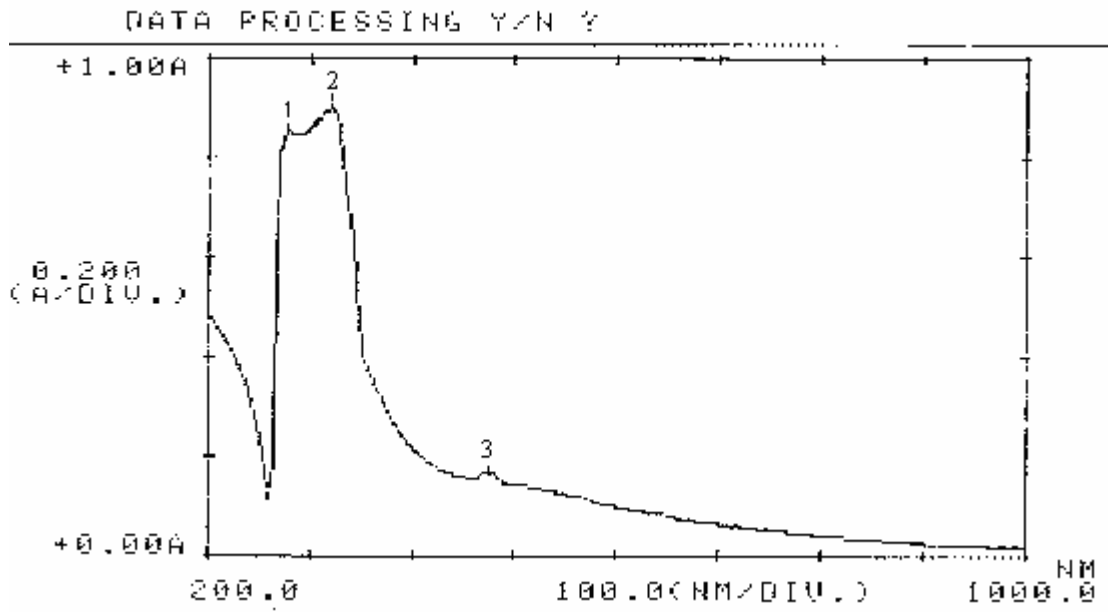
Bu veriler doğrultusunda, kompleksin oluştuğu görülmektedir ve geometrisi tetrahedral veya kare düzlem yapıya sahip olabilir. Ancak, kompleksin tek kristali elde edilirse X-ışınları çalışması ile yapısı aydınlatılabilir.



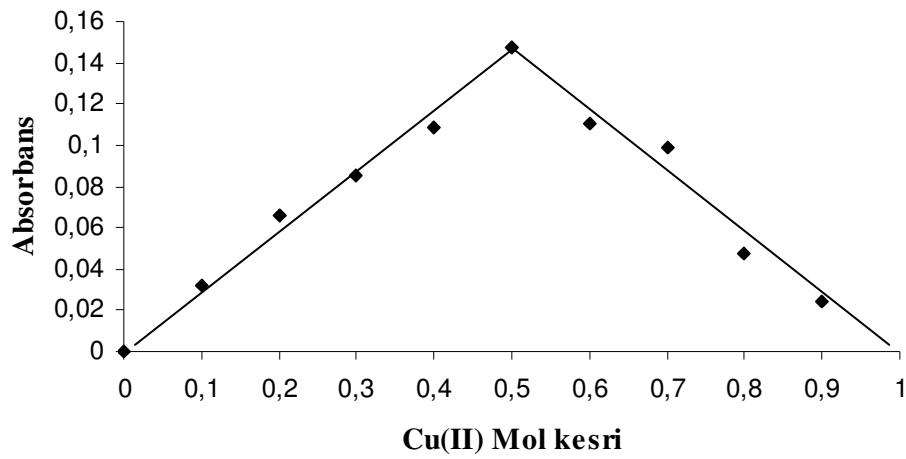
Şekil 5.32 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil 5.33 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

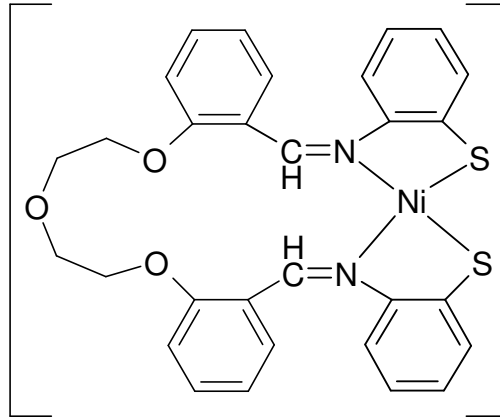


Şekil 5.34 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)



Şekil 5.35 Cu⁺² iyonu ve L² ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği ($\lambda=478$ nm)

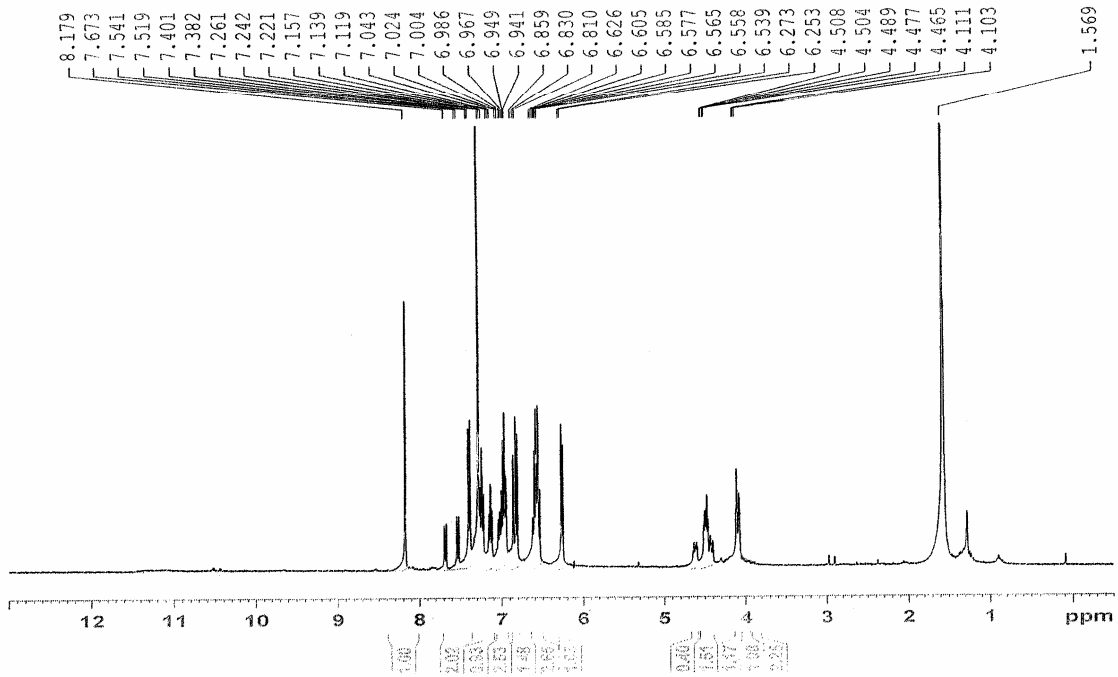
5.8. [Ni(L²)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR



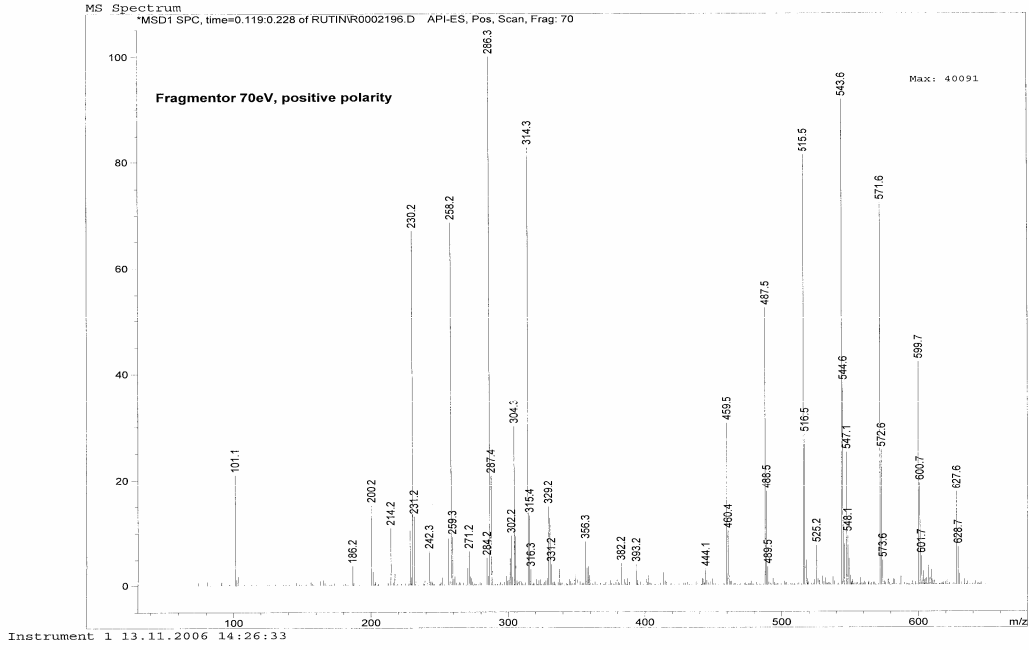
Ekstraksiyon çalışmalarında log D ye karşı log H₂L nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden (eğim: 1,1099) metal ligand birleşme oranı (1:1) bulunmuştur. Ayrıca metal ligand birleşme oranı, Job metodu ile UV-vis spektrumunda 841 nm de çalışıldı ve metal ligand birleşme oranı yine (1:1) olarak bulundu. Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C NMR spektrumu alınamamıştır. ¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir: δ = 1.6 ppm de görülen tek pik CDCl₃-d₁ içindeki suya aittir. δ = 4.1 ppm civarındaki pikler CH₂-OCH₂ ye ve δ = 4.4 ppm civarındaki pikler CH₂-OC₆H₄ ye aittir. δ = 6.2-7.6 ppm arasında aromatik bölgeye ait pikler, δ = 8.1 ppm civarındaki tek pik ise HC=N aittir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen tek pik C=N gerilme titreşiminin komplekste geniş bir band olarak 1596-1582 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...H-S pikinin kaybolması, 752 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 752 cm⁻¹ ve 727 cm⁻¹ kayması, ligandta bulunan SH bağının kopup yerine Ni-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Cu-S bağına ait titreşim gerilme piki IR spektrumunda 350-400 cm⁻¹ arasında pik göstermesi beklenmektedir[6,10,48]. Alınan IR spektrumunun çalışma aralığı 400-4000 cm⁻¹ arasında olduğu için Cu-S bağına ait titreşimi gözlenememiştir. IR spektrumunda Ar-O piklerinde ve R-O piklerinde pek kayma gözlenmemesi nikelin oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Yine IR spektrumunda 456 cm⁻¹ de görülen pik Ni-N gerilme titreşimini göstermektedir[6,7,9,10]. Bileşiğin elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 571 de gözlenen pik [[Ni(L²)-CH₂]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 4.1 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Magnetik süsseptibilite ölçümü sonucu kompleks diyamanyetik bulunmuştur. Kompleksin U.V-vis

spektrumunda; $\lambda_1 = 275 \text{ nm}$ ($\epsilon = 25940 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve $\lambda_2 = 841 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14380 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlenmiştir. UV-vis spektrumunda ligand ile kompleks arasında piklerde kayma ve yeni pik oluşumları görülmektedir. Bu yeni oluşan 400-1000 nm arasındaki pikler d-d elektron geçişlerine işaret etmektedir. 858 nm deki band ise $^1A_g \rightarrow ^3B_{1g}$ ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) yasaklı geçişine işaret etmektedir[50].

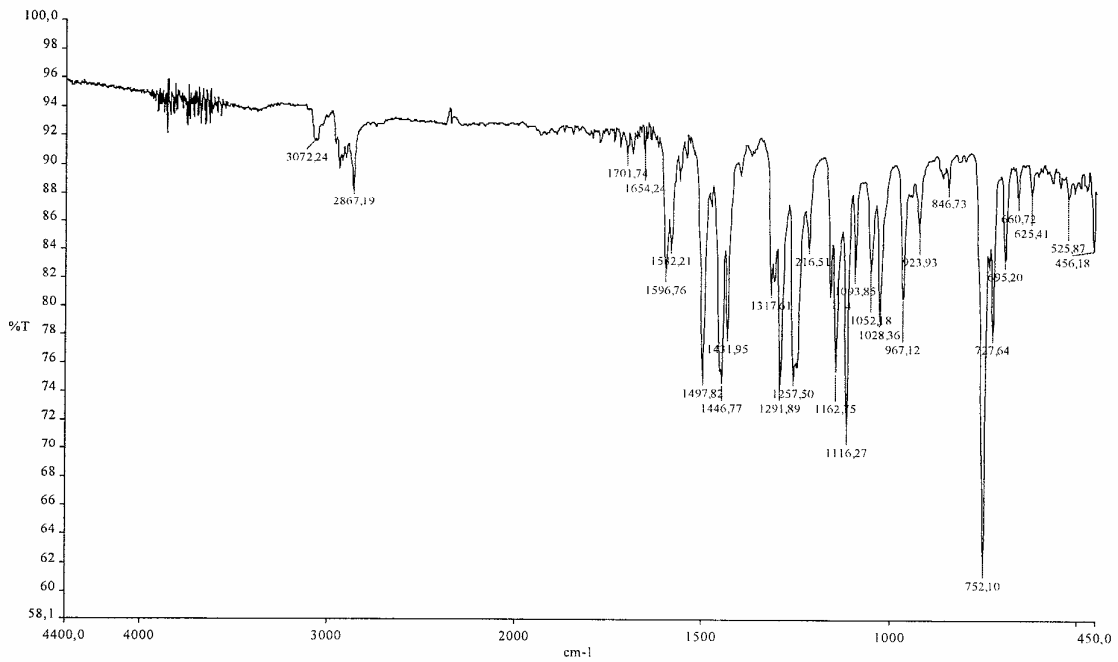
Bu veriler yukarıda yapısı gösterilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre nikelin dsp^2 hibritleşmesi yaparak kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



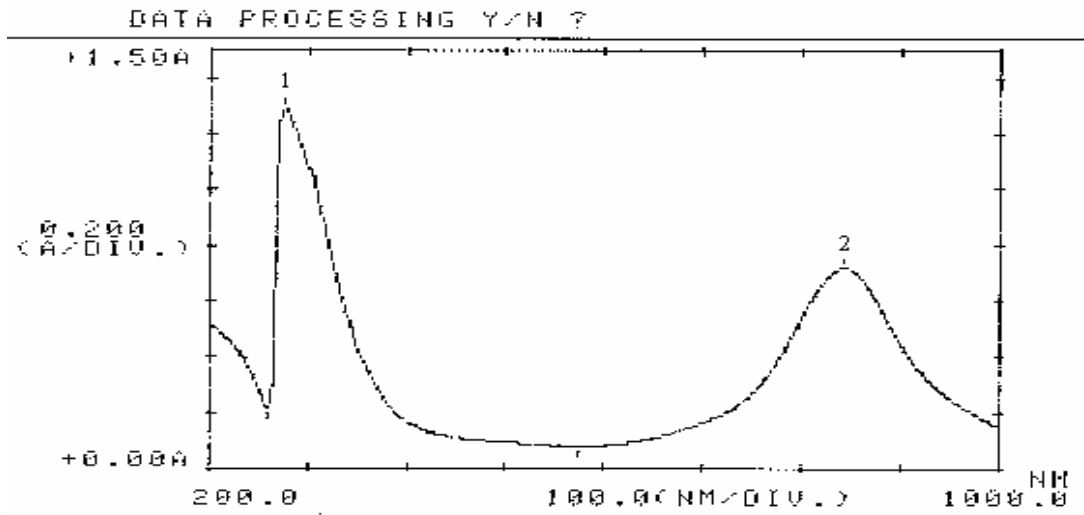
Şekil 5.36 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



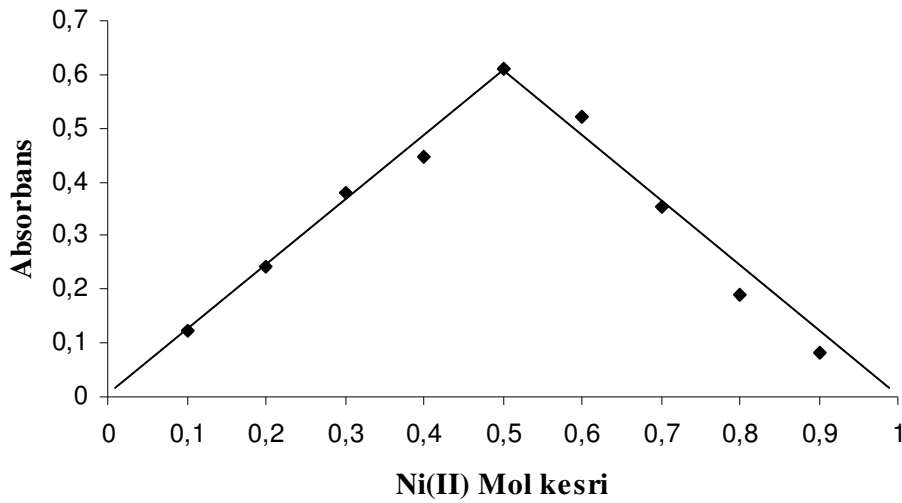
Şekil 5.37 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil 5.38 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu

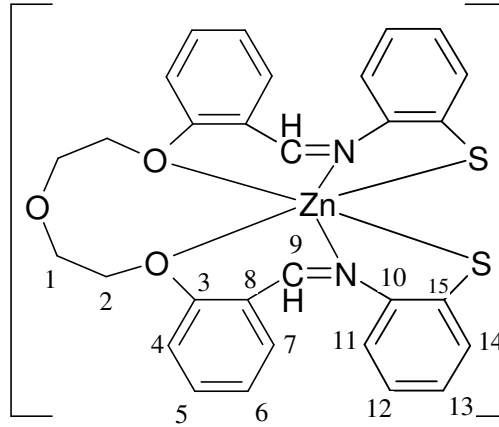


Şekil 5.39 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)



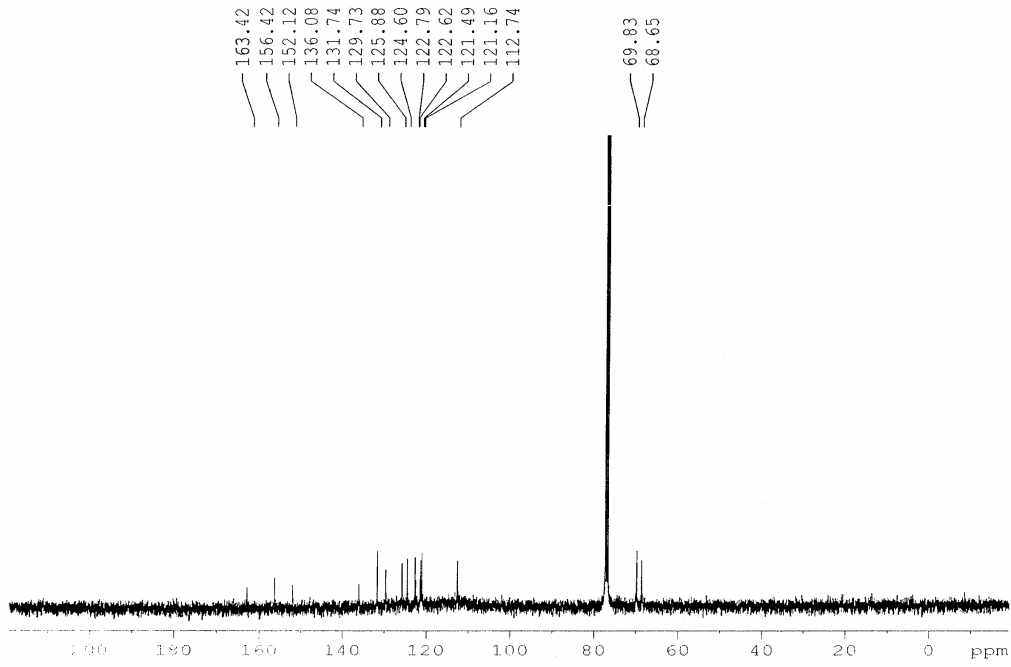
Şekil 5.40 Ni²⁺ iyonu ve L² ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği ($\lambda=841$ nm)

5.9. [Zn(L²)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

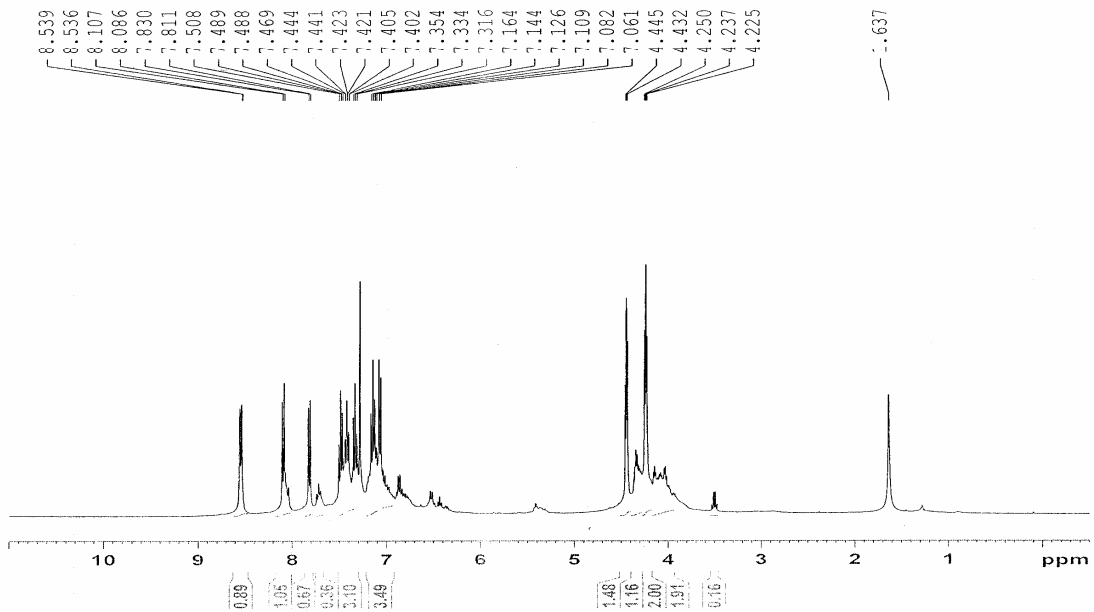


Bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda; C1: 68.65, C2: 69.83, C9: 163.42, aromatik C'lar: 112.74, 121.16, 121.49, 122.62, 122.79, 124.60, 125.88, 129.73, 131.74, 136.08, 152.12, 156.42 ppm dir. ¹H NMR spektrumunda şu karakteristik pikler elde edilmiştir; : δ = 1.6 ppm de görülen tek pik CDCl₃-d₁ içindeki suya aittir. δ = 4.2 ppm civarındaki pikler CH₂-OCH₂ ye ve δ = 4.4 ppm civarındaki pikler CH₂-OC₆H₄ ye aittir. δ = 7-8.1 ppm arasında aromatik bölgeye ait pikler, δ = 8.5 ppm civarındaki tek pik ise HC=N aittir. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1589 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun çinko atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...HS pikinin kaybolması, 752 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 746 cm⁻¹ ve 724 cm⁻¹ kayması, ligandta bulunan SH bağının kopup yerine Zn-S bağının oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumunda ligandta 1290 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹ deki Ar-O titreşimleri ve 1162 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹ deki R-O titreşimleri komplekste sırasıyla 1297 cm⁻¹, 1261 cm⁻¹ ve 1155 cm⁻¹, 1065 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 592 de gözlenen pik [Zn(L²)]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 0.7 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Magnetik süsseptibilite ölçümü sonucu bileşik diyamanyetik bulunmuştur. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta 295 nm de bulunan pik komplekste kaybolmuş ve ligandta 322 nm de görülen pikin komplekste 324 nm ye kaydığı gözlenmiştir.

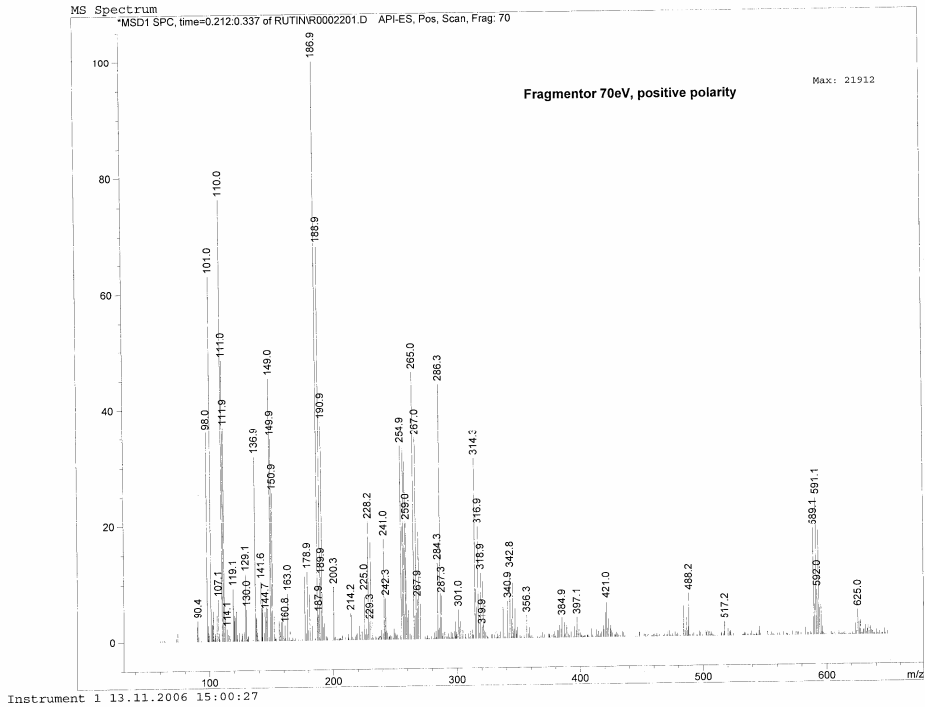
Bu veriler yukarıda yapısı gösterilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre çinkonun sp³d² hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.



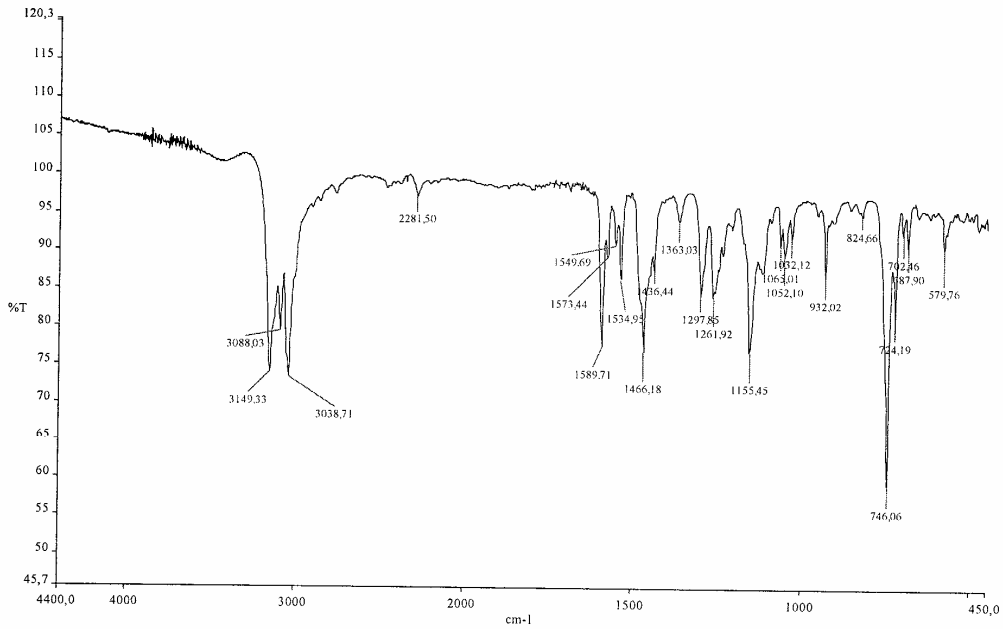
Şekil 5.41 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin ^{13}C -NMR Spektrumu



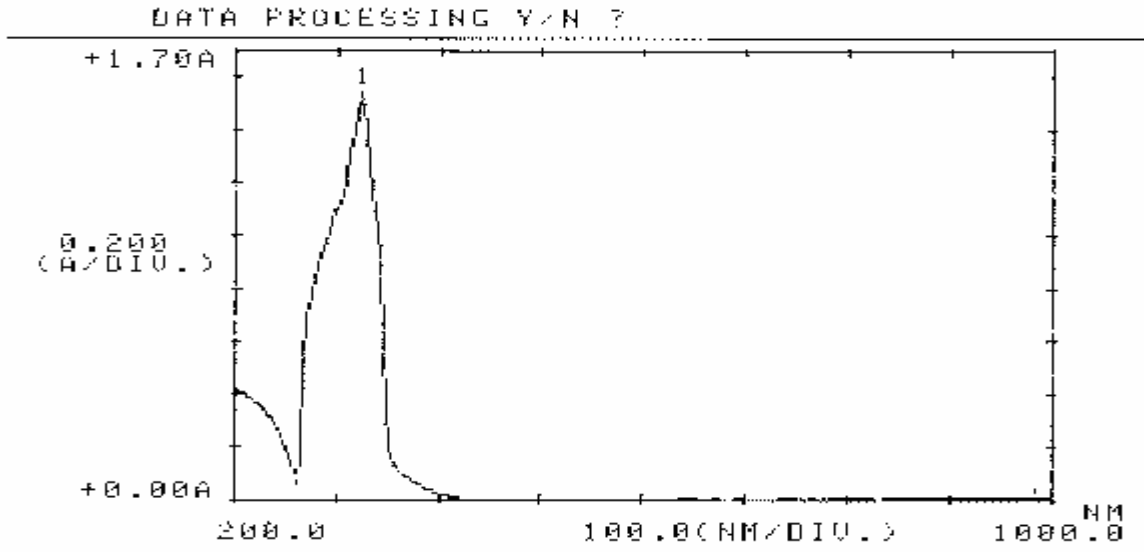
Şekil 5.42 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 5.43 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Kütle Spektromu

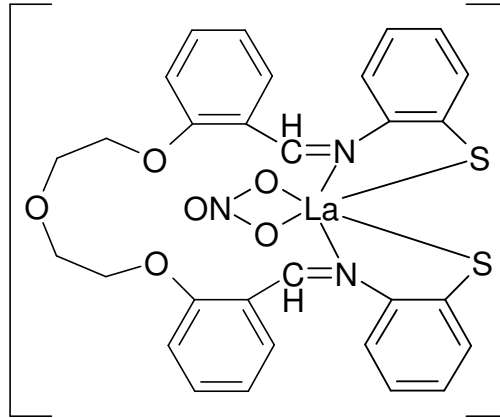


Şekil 5.44 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin IR Spektromu



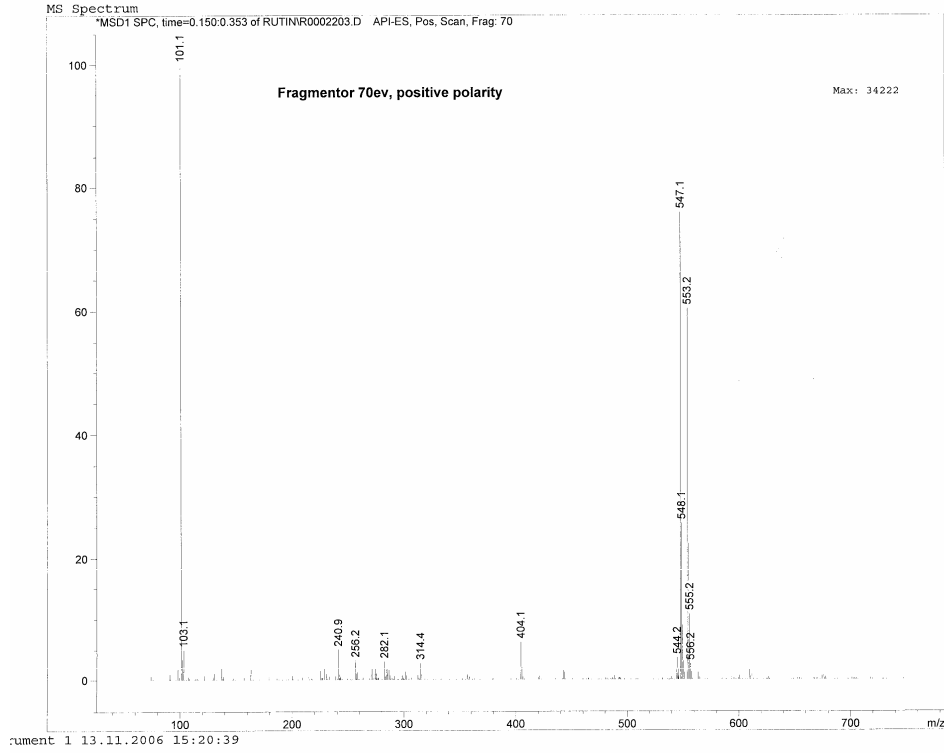
Şekil 5.45 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)

5.8. [La(L²)(NO₃)] İÇİN SPEKTROSKOPİK SONUÇLAR ve YORUMLAR

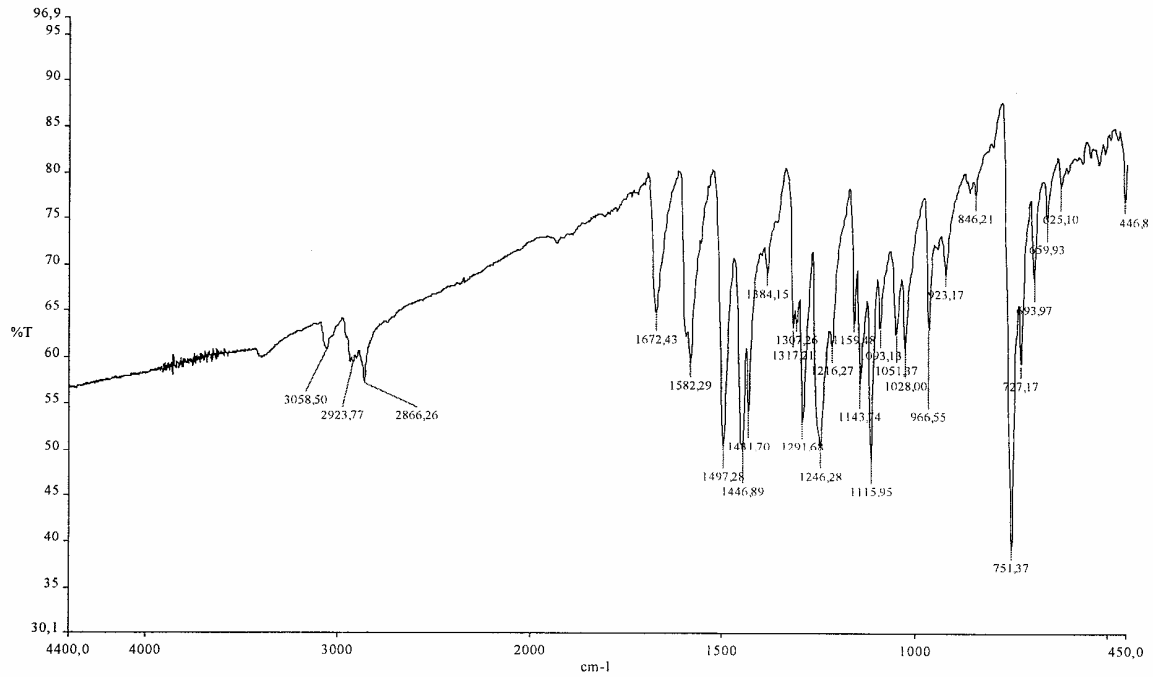


Kompleksin çözünürlüğü az olduğu için ¹³C ve ¹H NMR ları alınamamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1599 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1582 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun metal atomuna bağlandığını göstermektedir[38,47]. Ligandta 3300 cm⁻¹ civarındaki N...HS pikinin kaybolması, 752 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ görülen C-S titreşiminin komplekste 751 cm⁻¹ ve 727 cm⁻¹ ması lidandta bulunan SH bağının kopup yerine La-S bağının oluştuğunu göstermektedir. Yine IR spektrumunda Ar-O piklerinde ve R-O piklerinde kayma gözlenmemesi lantanın oksijenlere bağlanmadığını gösterir. Ayrıca IR spektrumunda 446 cm⁻¹ deki pik ise La-N gerilmesini göstermektedir[6,7,9,10]. Bileşiğin elemental analiz sonuçları da desteklemektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda m/z: 553 de gözlenen pik [[La(L²)(NO₃)]-[O(CH₂)₂O(CH₂)₂O]-(NO₃)]⁺ yapısına karşılık gelmektedir. Kondüktometrik ölçümler sonucu bileşiğin iletkenliği 1.6 Ω⁻¹.mol⁻¹.cm² ölçülmüş ve iletken olmadığı görülmüştür. Magnetik süsseptibilite ölçümü sonucu bileşik diyamanyetik bulunmuştur. Bileşiğin UV-vis spektrumunda ligandta görülen λ₁ = 295 nm deki pik kaybolmuş, λ₂ = 321 nm deki pik ise komplekste λ = 325 nm ye kaydığı gözlenmiştir.

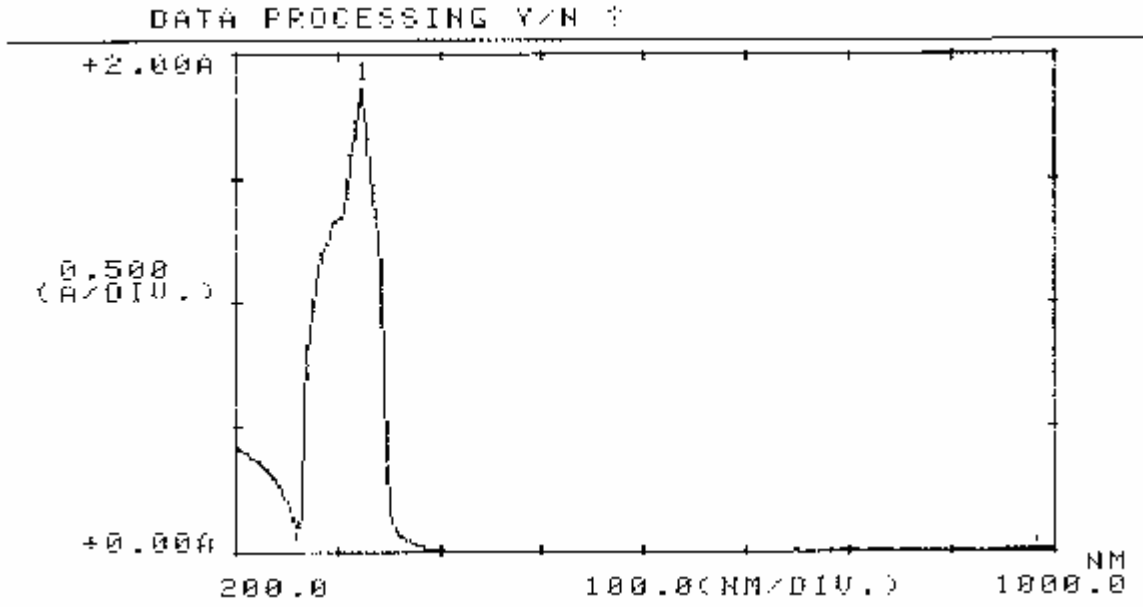
Bu veriler yukarıda yapısı gösterilen bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Buna göre lantanın sp³d² hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir [52].



Şekil 5.46 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Kütle Spektrumu



Şekil 5.47 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 5.48 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)

5.11. L¹ ve L² LİGANDLARININ Cu(II) ve Ni(II) İYONLARI İLE EKSTRAKSİYONU SONUÇ VE YORUMLARI

Çözücü ekstraksiyonu tekniği kullanılarak iki farklı ligandın sulu fazda bulunan Cu(II) ve Ni(II) iyonlarıyla kompleks oluşturması baz alınmıştır. Her bir ligandın metal iyonlarıyla ekstraksiyonunda sürenin etkisi tampon çözelti kullanılmadan Cu(NO₃)₂.2H₂O ve Ni(NO₃)₂.6H₂O normal pH'ında çalışılarak tespit edilmiştir.

L¹ ligandı ile ekstraksiyonda pH = 5,9 de 45 dakika da Cu⁺² nin tümü organik faza geçerken, Ni⁺² nin pH = 6,4 de 60 dakikada organik faza geçtiği tespit edilmiştir. L² ligandı ile ekstraksiyonda pH = 5,9 de 45 dakika da Cu⁺² nin tümü organik faza geçerken, Ni⁺² nin pH = 6,4 de 60 dakikada organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

Her bir ligandın metal iyonlarıyla ekstraksiyonunda pH'nın etkisi, optimum süreler kullanılarak optimum pH tespit edilmiştir ve dağılım oranları hesaplanmıştır.

L¹ ligandı ile ekstraksiyonda Cu⁺² için optimum pH =7 de dağılım oranının 383 ve Ni⁺² için pH = 6,4 de dağılım oranının 887 olarak bulunmuştur. L² ligandı ile ekstraksiyonda Cu⁺² için optimum pH =7 de dağılım oranının 454 ve Ni⁺² için pH = 6,4 de dağılım oranının 1607 olarak bulunmuştur.

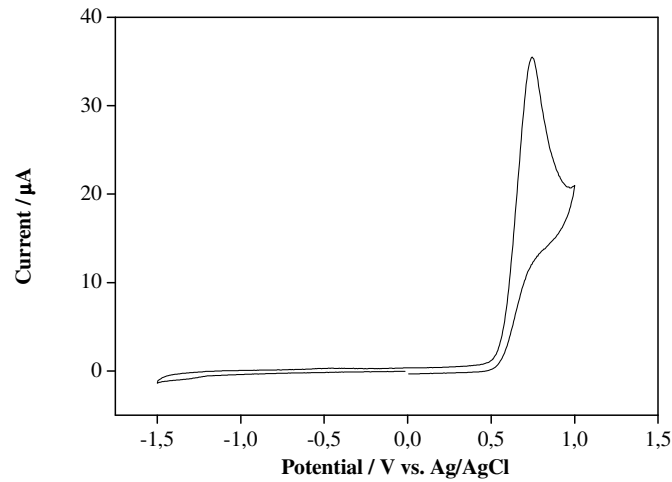
Her bir ligandın metal iyonlarıyla ekstraksiyonunda ligand derişiminin etkisi; metal konsantrasyonu sabit tutulurken ligand konsantrasyonu değiştirilerek yapılan ekstraksiyon deneyleri sonucunda: “log D = log K_{ext} + 2pH + log H₂L” denkleminde yararlanılarak log D ye karşı log L grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden metal ligand birleşme oranı ve kayma değerinden de log K_{ext} değerleri hesaplandı. Bu değerler;

L¹ ligandı ile ekstraksiyonda Cu⁺² için pH = 7 de birleşme oranı (1:1), log K_{ext} = -8,5148 ve Ni⁺² için birleşme oranı (1:1), log K_{ext} = -6,3389 olarak bulunmuştur. L² ligandı ile ekstraksiyonda Cu⁺² için pH = 7 de birleşme oranı (1:1), log K_{ext} = -8,6301 ve Ni⁺² için pH = 6,4 de birleşme oranı (1:1), log K_{ext} = -6,2942 olarak bulunmuştur.

5.12 METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

5.12.1 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin [CoL¹] Elektrokimyasal Davranışı

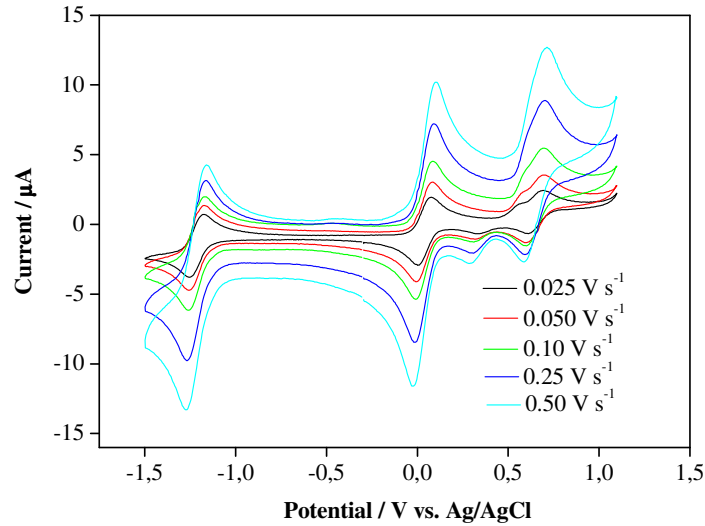
Elektrokimyasal çalışmalar Ag/AgCl referans elektroduna karşı 2 mm çaplı Pt çalışma elektrodu, yardımcı elektrod olarak platin elektrod kullanılarak, DMSO ortamında gerçekleştirildi. Liganda ait dönüşümlü voltamogram şekil 5.49 de verilmektedir.



Şekil 5.49 Liganda ait Dönüşümlü Voltamogram (Destek Elektrolit = 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄, tarama hızı: 100 mV/s)

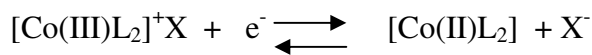
Şekil 5.49 da görüldüğü gibi ligand tersinir olmayan yükseltgenme prosesini sergilemektedir. Bu yükseltgenmeye ait anodik pik potansiyel değeri $E_{pa} = 0.74$ V olarak tespit edilmiştir.

Kobalt kompleksine ait dönüşümlü voltamogram şekil 5.50 de verilmektedir.



Şekil 5.50 Kobalt Kompleksine ait Dönüşümlü Voltamogram (Destek Elektrolit = 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄)

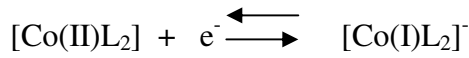
Şekil 5.50 de görüldüğü gibi voltamogramlar 0,025-0,50 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. Kobalt kompleksi metal merkezli iki farklı indirgenme prosesi sergilemiştir. Birinci indirgenme prosesi Co(III)/Co(II) redoks çiftine ait olup, tersinir 1e proseslidir. Bu prosese ait yarı dalganın potansiyel değeri, 0,025 mV/s tarama hızında $E_{1/2} = 0,038$ V olarak tespit edilmiştir. 0,025-0,50 mV/s tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyel farkı (ΔE_p) 0,063-0,121 V olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Co(III)/Co(II) redoks prosesinin tersinir olduğunu açıkça göstermektedir. Bu prosese ait indirgenme mekanizması aşağıdaki gibi öngörülmektedir.



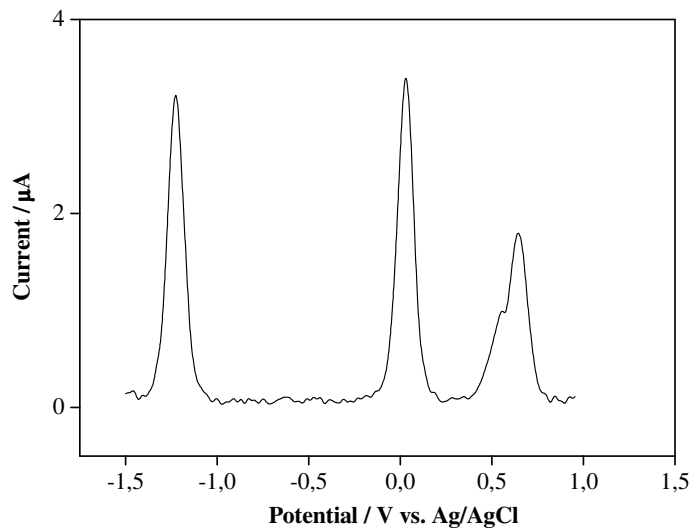
L = DMSO (solvent) X = ClO₄⁻

Bu prosese ait yarı dalganın potansiyelinin oldukça düşük değerde gözlenmesi kobalt kompleksinin DMSO çözücü ortamında ve destek elektrolit olarak *n*-Bu₄NClO₄ varlığında [Co(III)L]⁺ClO₄ olarak bulunduğunu ortaya koymaktadır. Komplekse ait ikinci indirgenme prosesinin de metal merkezli olduğu görülmektedir. İkinci indirgenme prosesi Co(II)/Co(I) redoks çiftine ait olup, tersinir 1e proseslidir. Bu prosese ait yarı dalganın potansiyel değeri, 0,025 mV/s tarama hızında $E_{1/2} = -1,22$ V olarak tespit edilmiştir. 0,025-0,50 mV/s tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyel farkı (ΔE_p) 0,070-0,106 V olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar Co(II)/Co(I) redoks prosesinin tersinir olduğunu göstermektedir. Bu procese ait indirgenme mekanizması aşağıdaki gibi öngörülmektedir.



Her iki proses için hesaplan I_a/I_c oranlarının tarama hızlarından bağımsız olarak bire yakın olduğu gözlenmiştir. Her bir proses için gözlenen akım değerlerinin tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. Bu sonuçtan bu proseslerin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır. Kompleks ayrıca katodik taramada le elektronlu ve ligand kaynaklı yükseltgenme prosesi sergilemiştir. Ligandın kendisinde tersinir olmayan bu proses kompleks takdirinde tersinir olarak gözlenmiştir. Bu ligandın metal varlığında kazandığı kararlılıkla izah edilebilir. Kobalt kompleksinin yükseltgenme prosesinde gözlenen bu pike ait yarım dalga potansiyeli 0,025 mV/s tarama hızında $E_{1/2} = 0,65$ V olarak tespit edilmiştir. 0,025-0,50 mV/s tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyel farkı (ΔE_p) 0,064-0,128 V olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bu prosesin tersinir olduğunu göstermektedir. Kobalt kompleksine ait DPV Şekil 5.51 de verilmektedir.

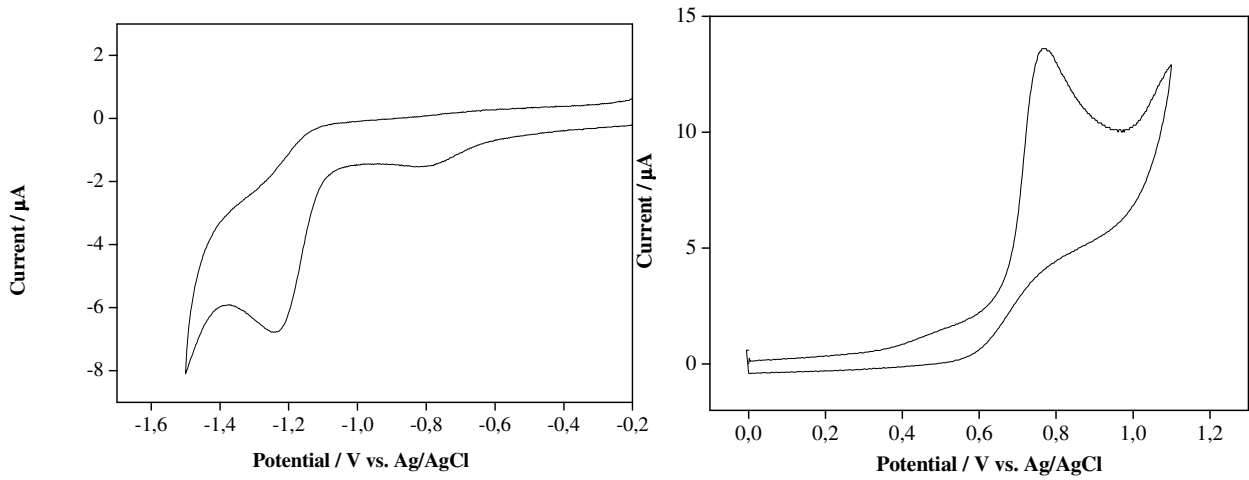


Şekil 5.51 Kobalt Kompleksine ait DPV (Destek Elektrolit = 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄)

Şekil 5.51 den görüldüğü gibi kobalt kompleksi iki indirgenme ve bir yükseltgenme olmak üzere 3 farklı proses sergilemektedir. Bu sonuç kobalt kompleksinin dönüşümlü voltamogramından gözlenen üç farklı redoks prosesini doğrulamaktadır.

5.12.2. N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin [ZnL²] Elektrokimyasal Davranışı

Çinko kompleksine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.52 de verilmektedir.



Şekil 5.52 Çinko Kompleksine ait Dönüşümlü Voltamogram (Destek Elektrolit = 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄, tarama hızı: 100 mV/s)

Kompleks tersinir olmayan bir yükseltgenme ve bir indirgenme prosesi sergilemiştir. İndirgenme prosesi metal ve yükseltgenme prosesi ligand kaynaklıdır. Bu proseslere ait katodik ve anodik pik potansiyelleri $E_{pc} = -1.24$ V, $E_{pa} = 0.74$ V olarak hesaplanmıştır.

MADDE	C-H(Ar.)	C-H (Alif.)	C=N	C=C (Ar.)	Ar-O	R-O	C-S	M-N
L ¹	3066(z)	2953,2916 2870(z)	1599(z)	1480,1469 1452(o)	1280,1241 (ş)	1157,1112 1051 (o)	749,740 (ş)	-
L ²	3053(z)	2926,2872(z)	1599 (ş)	1485,1452(ş)	1290,1250(ş)	1162,1114 1050(o)	752,696(ş)	-
L ¹ Cu	3049(z)	2919,2864(z)	1595,1585 1566(o)	1489,1450 1423(o)	1283,1241(ş)	1155,1111 1050(ş)	744,716(ş)	512,458(z)
L ¹ Ni	3050(z)	2935,2899(z)	1594,1577(ş)	1476-1452 1438(ş)	1281,1237(ş)	1155,1110 1052(o)	737,731(ş)	472(z)
L ¹ Co	3022(z)	2923,2856(z)	1598,1542(ş)	1470,1458(ş)	1283,1247(ş)	1159,1108 1050(o)	752-739(ş)	458
L ¹ La	3052(z)	2915(z)	1599,1559(z)	1471,1452(o)	1280,1241(ş)	1158,1113 1051(o)	741(ş)	458(z)
L ² Cu	3058(z)	2938,2873(z)	1598,1559(ş)	1482,1452(ş)	1290,1250(ş)	1160,1116 1055(o)	754(ş)	475,458(z)
L ² Ni	3072(z)	2867(z)	1596,1582(o)	1497,1446 1431(ş)	1291,1257(ş)	1162,1116 1052(ş)	752,727(ş)	456(z)
L ² Zn	3088,3038(o)	-	1589,1573 1549(o)	1466,1436(o)	1297,1261(o)	1155,1065(o)	746,724(ş)	-
L ² La	3058(z)	2923,2866(z)	1582(o)	1497,1446(ş)	1291,1246(ş)	1143,1115 1051(o)	751,727(ş)	446(z)

Tablo 5.3 Sentezlenen Schiff Bazları ve Komplekslerinin Karakteristik IR Pikleri

ş: şiddetli, o: orta, z: zayıf

6. KAYNAKLAR

1. SCHIFF, H., 1869. Liebigs Annalen der Chemie, 150, 197.
2. PFEIFFER, P., HESSE, T., PFINTZER, H., SCHOLL, W., Thielert, H., 1937. Innere Komplexalze der Aldimin und Azoreihe, 149, 217-269.
3. IŞIKLAN, M., 1997. Yüksek lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi F. B. Enstitüsü.
4. TEMEL, H., ŞEKERCİ, M., 2001. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 31, 5.
5. TEMEL, H., ÇAKIR, Ü., OTLUDİL, B., UĞRAŞ, H.İ., 2001. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. 31(8), 1323-1327
6. SARKAR, S., DEY, K., 2005. Spectrochimica Acta, 62, 383-393.
7. CHANDRA, S., KUMAR, R., 2004. Transition Metal Chemistry, 29, 269-275.
8. REDDY, K.H., and LINGAPPA, Y., 1994. Indian J. of Chemistry, A(33), 919-923.
9. SOLIMAN, A.A., LINERT, W., 1999. Thermochimica Acta, 338, 67-75.
10. SHARMA, R.K., RAİ, A.K., SINGH, Y., 2002. Phosphorus Sulfur and Silican, 177, 2813-2820.
11. XU, D., CHEN, B K., CHENG, C. K., MİKİ, N., 1989. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 2384.
12. WU, Z.Y., XU, D.J., FENG Z.X., 2001. Polyhedron, 20, 281-284.
13. DUTTA, R.L., DAS, B.R., 1988. J. Sci: Ind. Res., 47, 547.
14. THANGADURAI, T.D., NATAJARAN, K., 2001. Synth. React. Inorganic Metal-Organic Chem., 31, 549-567.
15. HUİLİ, C., and CHANG, T.C., 1991. Eur. Polym. J., 27, 1, 35-39.
16. SHIVER, D.F., ATKINS, P.W., 1999. Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, 3.Baskı, 371-390
17. ÖZKAR, S., TUNALI N.K., 1999. Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, 4. Baskı, 351-371.
18. GAVRANİC, M., KAİTNER, B., MESTROVİC, E., 1996. J. of Chem. Crystallography, 26,1.
19. ERDİK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 147,164.
20. HÖKELEK, T., GÜNDÜZ, N., HAYVALI, Z., KILIÇ, Z., 1995. Acta Cryst.C, 51, 880-884.
21. FREEDMAN, H.H., 1961. J. of Am. Chem. Soc., 83, 2900-2905
22. KHALIL, M.M.H., ABOALY, M.M., RAMADAN, R.M., 2005. Spectrochimica Acta, 61, 157-161.
23. GARNOVSKİİ, A.D., NİVOROZHKİN, A.L., MİNKİN, V.I., 1993. Coord. Chem Rev., 126, 1-69.
24. CEVİZİÇİ, D., 2006. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

25. KARA, D., ALKAN M., 2001. Talanta, **55**, 415-423.
26. İLHAN, S., 2001. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
27. GÜNDÜZ, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, 185-215.
28. EL-ANSARY, A.L., SOLIMAN, A.A., SHERIF, O.E., EZZAT, J.A., 2002. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, **32**, 1301-1318.
29. CHANDRA, S., GUPTA, K., 2002, Transition Metal Chemistry, **27**, 196-199.
30. OSHİMA, S., HİRAYAMA, N., KUBONO, K., KOKUSEN, H., HONJO, T., 2003, Talanta, **59**, 867-874.
31. CİMERMAN, Z., GALİC, N., BOSNER, B., 1997, Analytica Chimica Acta, **343**, 145-153.
32. ABE, S., SONE, T., FUJİİ, K., ENDO, M., 1993, Analytica Chimica Acta, **274**, 141-145.
33. İLHAN, S., 2006. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
34. ERDİK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 301.
35. BİLGE, S., 1999. Yüksek lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
36. LODEIRO C., BASTIDA, R., BERTOLO, E., RODRIGUEZ, A., 2004. Can. J. Chem., **82**, 437-447.
37. YAMAK, İ., 2001. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
38. CHANDRA, S., GUPTA, K., 2002. Transation Met. Chem. **27**, 329-332.
39. RAO, C.R.K, ZACHARIAS, P.S., 1997. Polyhedron, **16**, 1201.
40. ANDJELKOVIC, K., IVANOVIC, I., NIKETIC, S.R., PRELESNIK, B., LEOVAC, V.M., 1997. Polyhedron, **16**, 4221-4228.
41. MOHANTA, S., NANDA, K.K., WERNER, R., HAASE, W., MUKHERJE, A.K., DUTTA, S.K., NAG, K., 1997. Inorganic Chemistry, **36**, 4656-4664.
42. KRUGER, P.E., MOBARAKI, B., FALLON, G.D., MURRAY, M.S., 2000. J.Chem. Soc., Dalton Trans, 713-718.
43. GOU, S., QIAN, M., YU, Z., DUAN, C., SUN, X., HUANG, W., 2001. J.Chem. Soc., Dalton Trans, 3232-3237.
44. SOLIMAN, A.A., 1997. Spectrochimica Acta, **53**, 509-515.
45. KHEDR, A.M., ISSA, R.M., RIZK H.F., 2005. Spectrochimica Acta, **62**, 621-629
46. ISSA, R.M., HASSANEIN, A.A., EL-MEHASSEB, I.M., EL-WADOUD R.I.A., 2006. Spectrochimica Acta, **65**, 206-214.
47. ADAMS, H., BASTIDA, R., DE BLAS, A., CARNOTA, M., FENTON, D.E., MACIAS, A., RODRIGUEZ, A., RODRIGUEZ-BLAS, T., 1997. Polyhedron, **16**, 567-572.
48. ABOLALY, M.M., KHALIL, M.M.H., 2001. Spectroscopy Letters, **34(4)**, 495-504

49. SOLIMAN, A.A., MOHAMED, G.G., 2004. Thermochimica Acta, 421, 151-159
50. AKITSU, T., EINAGA, Y., 2005. Polyhedron, 24, 1869-1877
51. BEN-SABER, S.M., MAIHUB, A.A., HUDERE, S.S., EL-AJAILY, M.M., 2005. Microchemical Journal, 81, 191-194
52. AKITSU, T., EINAGA, Y., 2006. Polyhedron, 25, 1089-1095
53. RAJU, K.C., MADHU, N.T., RADHAKISHNAN, P.K., 2002. Synt. and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chem., 32(6), 1115-1125

7. TABLO LİSTESİ

1. Tablo 1.1 d^1-d^9 Konfügirasyonlarını Terim Sembolleri
2. Tablo 1.2. Serbest İyon Terimlerinin Oktahedral Alanda Yarılması
3. Tablo 2.3. Job Yöntemi Deney Tablosu
4. Tablo 1.4 Atomgram başına Pascal sabitleri
5. Tablo 1.5 Formülgram başına Pascal sabitleri
6. Tablo 1.6 Yapısal Pascal sabitleri
7. Tablo 1.7 Sentezlenen Maddelerin İsimleri ve Kodları
8. Tablo 4.1 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine sürenin etkisi
9. Tablo 4.2 L^2 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine sürenin etkisi
10. Tablo 4.3 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın etkisi
11. Tablo 4.4 L^2 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın etkisi
12. Tablo 4.5 L^1 ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları
13. Tablo 4.6 L^2 ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranlar
14. Tablo 4.7 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Değişiminin Etkisi
15. Tablo 4.8 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Değişiminin Etkisi
16. Tablo 5.1 Bileşik L^1 Farklı Çözücülerdeki U.V Değerleri
17. Tablo 5.2. Bileşik L^2 Farklı Çözücülerdeki U.V Değerleri
18. Tablo 5.3 Sentezlenen Schiff Bazları ve Komplekslerinin Karakteristik IR Pikleri

8. ŞEKİL LİSTESİ

1. Şekil 2.1 Oktahedral ve tetrahedral yapılardaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarına ait terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı
2. Şekil 1.2 Oktahedral ve tetrahedral yapılardaki d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarına ait terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimini gösteren Orgel diyagramı
3. Şekil 1.3 Bazı birinci sıra geçiş metallerinin +2 ve +3 değerlikli iyonlarının oktahedral akua komplekslerinin mor ötesi görünür bölge spektrumları
4. Şekil 1.4 Mol kesrine Karşılık Absorbans Grafiği
5. Şekil 4.1. Dietilen Glikol Ditosilatın Sentezi
6. Şekil 4.2. 1,4-Bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütanın Sentezi
7. Şekil 4.4 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan (L^1) Sentezi
1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Sentezi
8. Şekil 4.5 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın(L^2) sentezi
9. Şekil 4.6 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin Sentezi
10. Şekil 4.7 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Sentezi
11. Şekil 4.8 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Sentezi
12. Şekil 4.9 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi
13. Şekil 4.10 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Sentezi
14. Şekil 4.11 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin Sentezi
15. Şekil 4.12 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Sentezi
16. Şekil 4.13 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Sentezi
17. Şekil 4.14 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Sürenin Etkisi
18. Şekil 4.15 L^2 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Sürenin Etkisi

19. Şekil 4.16 L^1 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi
20. Şekil 4.17 L^2 ligandı için Cu(II) ve Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi
21. Şekil 4.18 L^1 ligandı için Cu(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi
22. Şekil 4.19 L^1 ligandı için Ni(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi
23. Şekil 4.20 L^2 ligandı için Cu(II) Ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi
24. Şekil 4.21 L^2 ligandı için Ni(II) ekstraksiyonu Üzerine Ligand Derişiminin Etkisi
25. Şekil 5.1 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanı ^{13}C NMR Spektrumu
26. Şekil 5.2 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın 1H NMR Spektrumu
27. Şekil 5.3 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın Kütle Spektrumu
28. Şekil 5.4. Molekül İçi Hidrojen Bağı
29. Şekil 5.5 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın IR Spektrumu
30. Şekil 5.6 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: etil alkol)
31. Şekil 5.7 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: kloroform)
32. Şekil 5.8 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehitfenoksi)bütanın U.V Spektrumu (çözücü: DMF)
33. Şekil 5.9 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın ^{13}C -NMR Spektrumu
34. Şekil 5.10 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın 1H -NMR Spektrumu
35. Şekil 5.11 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın Kütle Spektrumu
36. Şekil 5.12 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın IR Spektrumu
37. Şekil 5.13 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : etil alkol)
38. Şekil 5.14 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : kloroform)

39. Şekil 5.15 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptanın U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
40. Şekil 5.16 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu
41. Şekil 5.17 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu
42. Şekil 5.18 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Cu(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
43. Şekil 5.19 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin ¹H NMR Spektrumu
44. Şekil 5.20 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu
45. Şekil 5.21 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu
46. Şekil 5.22 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Ni(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
47. Şekil 5.23 Ni⁺² iyonu ve L¹ ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği
48. Şekil 5.24 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu
49. Şekil 5.25 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu
50. Şekil 5.26 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan Co(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
51. Şekil 5.27 Co⁺² iyonu ve L¹ ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği
52. Şekil 5.28 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin ¹H NMR Spektrumu
53. Şekil 5.29 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin Kütle Spektrumu
54. Şekil 5.30 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin IR Spektrumu
55. Şekil 5.31 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan nitrat La(III) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
56. Şekil 5.32 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu

- 57.** Şekil 5.33 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu
- 58.** Şekil 5.34 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Cu(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
- 59.** Şekil 5.35 Cu⁺² iyonu ve L² ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği
- 60.** Şekil 5.36 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu
- 61.** Şekil 5.37 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu
- 62.** Şekil 5.38 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu
- 63.** Şekil 5.39 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Ni(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
- 64.** Şekil 5.40 Ni⁺² iyonu ve L² ligandının Birleşme Oranının Job Metodu Grafiği
- 65.** Şekil 5.41 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin ¹³C-NMR Spektrumu
- 66.** Şekil 5.42 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu
- 67.** Şekil 5.43 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin Kütle Spektrumu
- 68.** Şekil 5.44 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu
- 69.** Şekil 5.45 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)- 1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan Zn(II) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
- 70.** Şekil 5.46 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin Kütle Spektrumu
- 71.** Şekil 5.47 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin IR Spektrumu
- 72.** Şekil 5.48 N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,7-Bis(2-formilfenil)-1,4,7-trioksaheptan nitrat La(III) Kompleksinin U.V Spektrumu (çözücü : DMF)
- 73.** Şekil 5.49 Ligantda ait Dönüşümlü Voltamogram
- 74.** Şekil 5.50 Kobalt Kompleksine ait Dönüşümlü Voltamogram
- 75.** Şekil 5.51 Kobalt K1ompleksine ait DPV
- 76.** Şekil 5.52 Çinko Kompleksine ait Dönüşümlü Voltamogram

9. ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Bursa'da doğdu. İlköğretim ve ortaöğretimini Bursa'da tamamladı. 1999 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliğini kazandı ve 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.