



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZO GRUBU İÇEREN YENİ SCHİFF BAZI
LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

MESUT İKİZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2015

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZO GRUBU İÇEREN YENİ SCHİFF BAZI
LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

MESUT İKİZ

Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2015

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Mesut İKİZ tarafından hazırlanan “AZO GRUBU İÇEREN YENİ SCHİFF BAZI LİGANDLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı bu tez, jürimiz tarafından 09/01/2015 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Esin İSPİR (DANIŞMAN)

.....

Kimya

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU (ÜYE)

.....

Kimya

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Osman SERİNDAG (ÜYE)

.....

Kimya

Kanuni Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mesut İKİZ

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**AZO GRUBU İÇEREN YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

MESUT İKİZ

ÖZET

Çeşitli kullanım alanına sahip hem endüstriyel uygulamalar hem de bilimsel (özellikle koordinasyon kimyası) açıdan önemli olan yeni azo-azometin bileşikleri ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen azo kromofor grubu içeren çeşitli kullanım alanlarına sahip azometin bileşiklerinin yapıları karakterize edilmiştir. Bu amaçla spektral ve analitik metotlar kullanılmıştır.

Bu çalışmada ilk olarak amin grubu ve daha sonra bu amin grubuna karbonil gurupları içeren çeşitli aldehitler katılmasıyla schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu schiff bazlarına da 1. seri geçiş metallere bazıları bağlanarak farklı kompleksler oluşturulmuştur.

Aromatik amin bileşiği olan 4-bromanilin salisilaldehit ile 0°C'nin altında diazolanarak 5-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit oluşturulmuştur. 5-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit anilin(L1) ve 4-etilanilin(L2) ile kenetleme mekanizmaları sonucunda schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Kenetleme reaksiyonu sonucunda sentezlenen ligandlar ve bazı geçiş metal iyonları [Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) ve Zn(II)] ile metal ligant oranı 1:2 olacak şekilde metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezi yapılacak azo grubu içeren ligantların ve metal komplekslerinin çeşitli analitik ve spektroskopik metotlar yardımıyla yapıları karakterize edilmiştir. Ayrıca oluşturulan kristaller de maddelerin kristal yapı analizi yardımıyla yapılarının karakterize edilebilmesini sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler : Azo bileşikleri, Schiff bazı, Metal kompleksleri

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Ocak / 2015

Danışman: Doç. Dr. Esin İSPİR

Sayfa sayısı: 62

**AZO GROUP INCLUDING NEW SCHIFF BASE LIGANDS AND METAL
COMPLEXES SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
(M.Sc. THESIS)**

MESUT İKİZ

ABSTRACT

Both industrial and scientific applications with different applications (particularly the coordination chemistry) compounds which are important for new azo-azomethine and metal complexes have been synthesized. Containing the resulting azo chromophoric group was characterized the structure of the compounds of the azomethine with various uses. For this purpose, spectral and analytical methods were used.

In this study, first the amine group and then by introducing various aldehyde Schiff bases with the amino group to the carbonyl groups was synthesized. Different complexes connecting various metals synthesized these Schiff bases are formed.

The aromatic amine compound with 4-bromoaniline salicylaldehyde 0 ° C under diazotization made 5 - [(E) - (4-bromophenyl) diazenil] -2-hydroxybenzaldehyde was formed. 5 - [(E) - (4-bromo-phenyl) diazenyl] -2-hydroxy benzaldehyde aniline (L1) and 4-ethylaniline (L2) of the clamping mechanism with Schiff base ligands were obtained. Synthesized result Coupling of ligands and some transition metal ions [Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) and Zn (II)] with metal-ligand ratio of 1:2 metal complexes were synthesized. A variety of analytical and spectroscopic methods for the synthesis of the ligand structure with the help of the group of azo metal complexes have been made and characterized. It also provides an opportunity to form crystalline structures are characterized with the help of crystal structure analysis of substances.

Key words: Azo compounds, Schiff base, Metal complexes

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry , January / 2015

Supervisor: Doç. Dr. Esin İSPİR

Page Numbers: 62

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőması sűresince engin bilgi ve tecrűbelerinden faydalandıđım ve alıőmamın her aőamasında sađladıđı bilimsel katkılardan dolayı danıőman hocam Do. Dr. Esin İSPİR'e, her fırsatta bilgi ve birikimlerinden yararlandıđım benimle alakadar olan űniversitedeki tűm hocalarıma, tűm çalıőmalarım sűresince deđerli gűrűő ve fikirlerini benimle paylaőan arkadaőlarıma teőekkűr ederim.

Son olarak, bu gűnlere gelmemde her tűrlű maddi ve manevi desteklerini gűrdűđűm aileme sonsuz teőekkűrlerimi sunar, bu çalıőmada her ne kadar ismen kendim yer alsam da asıl ailevi bir űrűn olduđunu belirtmek isterim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Azo Bileşikleri.....	2
1.1.1. Azo Bileşiklerinin Elde Edilmesi.....	4
1.2. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilmesi.....	4
1.2.1. Doğrudan Diazolama.....	5
1.2.2. Dolaylı Yoldan Diazolama.....	5
1.2.3. Zayıf Bazik Aminleri Diazolama.....	6
1.2.4. Organik Çözücülerde Diazolama.....	6
1.3. Azo Kenetlemesi.....	7
1.3.1. Diazolama Reaksiyonunda Kullanılan Aromatik Primer Aminler.....	8
1.4. Diazonyum Tuzlarının Tepkimeleri.....	9
1.5. Schiff Bazları.....	9
1.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	12
1.6.1. Metal Komplekslerinin Kararlılığı.....	13
1.6.1.1. Donör ve akseptör atomların nispi kararlılığı.....	13
1.6.1.2. Şelat etkisi.....	13
1.6.1.3. Şelat halkalarının şekil ve büyüklüğü.....	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL VE METOT.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	20
3.1.2. Kullanılan aletler.....	21
3.2. Metot.....	22
3.2.1. 5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit Sentezi.....	22
3.2.2. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol Sentezi (L ¹ H) (1).....	23
3.2.3. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol Sentezi (L ² H) (2).....	24
3.2.4. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}çinko(II) Sentezi, [Zn(L ¹) ₂].....	24

Sayfa No

3.2.5. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}bakır(II) Sentezi, [Cu(L ¹) ₂].....	25
3.2.6. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}nikel(II) Sentezi, [Ni(L ¹) ₂]	26
3.2.7. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}kobalt(II) Sentezi, [Co(L ¹) ₂].....	27
3.2.8. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}demir(III) Sentezi, [FeCl(L ¹) ₂ .H ₂ O].....	27
3.2.9. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} çinko(II) Sentezi, [Zn(L ²) ₂]	28
3.2.10. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} bakır(II) Sentezi, [Cu (L ²) ₂].....	29
3.2.11. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} nikel(II) Sentezi, [Ni(L ²) ₂].....	30
3.2.12. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} kobalt(II) Sentezi [Co(L ²) ₂].....	31
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol Sentezi (L ¹ H) (1) ...	33
4.2. L ¹ H Şeklinde Simgelenen Ligandın Kompleksleri.....	37
4.3. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(4-etilfenil)imino]metil}fenol Sentezi (L ² H) (2).....	41
4.4. L ² H Şeklinde Simgelenen Ligandın Kompleksleri.....	44
KAYNAKLAR.....	46
EKLER	49
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. HNO ₂ 'nin aşırısının bulunduğunu gösteren reaksiyon.....	5
Şekil 1.2. (X: Cl ⁻ , HSO ₄ ⁻) Anilinin diazolanması	5
Şekil 1.3. Nitrozilsülfürik asit eldesi	6
Şekil 1.4. Diazolama reaksiyonları	6
Şekil 1.5. Sübstitüe aromatik aminlerin nitrit esteri ile diazolanması	6
Şekil 1.6. <i>p</i> -Nitro anilinin diazonyum tuzunun fenole kenetlenmesi	7
Şekil 1.7. Anilin türevleri (R: CH ₃ , OCH ₃ , OC ₂ H ₅ , X: Cl, NO ₂ , OH, SO ₃ H)	7
Şekil 1.8. Naftilaminsülfon asitleri	8
Şekil 1.9. 1,4-Fenilendiamin (a) ve 1,4-Naftalindiamin (b)	8
Şekil 1.10. Diazonyum tuzundan fenol ve alkil-fenil eterin oluşumu	9
Şekil 1.11. <i>p</i> -Hidroksi azobenzen bileşiğinin oluşması	9
Şekil 1.12. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizmaları	10
Şekil 1.13. Kararlı şelat halkaları	13
Şekil 2.1. Sentezlenen schiff bazı ve metal komplekslerinin yapısı	14
Şekil 2.2. Sentezlenen metal komplekslerinin yapısı.....	15
Şekil 2.3. Yeni elde edilen metal komplekslerin önerilen yapıları.....	16
Şekil 2.4. a) HL ¹ ve b) HL ² ligandları	17
Şekil 2.5. Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri a) [M(L ₁) ₂] ve b) [M(L ₂) ₂]; M = Ni(II) or Zn(II)	17
Şekil 2.6. a) [Cu(L ₁)(OAc)] ve b) [Cu(L ₂)(OAc)] kompleksleri	17
Şekil 2.7. Metal komplekslerinin önerilen yapısal formülleri	18
Şekil 2.8. Metal (II) komplekslerinin önerilen yapıları	19
Şekil 3.1. 5-[(<i>E</i>)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit sentezi	23
Şekil 3.2. 4-[(<i>E</i>)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(<i>E</i>)-(fenilimino)metil]fenol sentezi	23
Şekil 3.3. 4-[(<i>E</i>)-(4-bromofenil)diazenil]-2-{(<i>E</i>)-[(4-etilfenil)imino]metil}fenol sentezi	24

Şekil 3.4.	[Zn(L ¹) ₂] Sentezi.....	25
Şekil 3.5.	[Cu(L ¹) ₂] Sentezi	26
Şekil 3.6.	[Ni(L ¹) ₂] Sentezi	26
Şekil 3.7.	[Co(L ¹) ₂] Sentezi	27
Şekil 3.8.	[FeCl(M-2) ₂ .H ₂ O] Sentezi	28
Şekil 3.9.	[Zn(L ²) ₂] Sentezi.....	29
Şekil 3.10.	[Cu(L ²) ₂] Sentezi	30
Şekil 3.11.	[Ni(L ²) ₂] Sentezi	31
Şekil 3.12.	[Co(L ²) ₂] Sentezi	32
Şekil 4.1.	L ¹ H liganda ait UV spektrumu	33
Şekil 4.2.	L ¹ H liganda ait FTIR spektrumu	34
Şekil 4.3.	L ¹ H ligandına ait yapı.....	34
Şekil 4.4.	L ¹ H ligandına ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	35
Şekil 4.5.	L ¹ H ligandına ait kütle spektrumu.....	35
Şekil 4.6.	L ¹ H ligandının ORTEP-3 gösterimi	36
Şekil 4.7.	L ¹ H ligandının a-ekseni boyunca paketlenmesi (istiflenmesi).....	36
Şekil 4.8.	[Zn(L ¹) ₂] kompleksinin ORTEP-3 gösterimi	38
Şekil 4.9.	[Zn(L ¹) ₂] kompleksinin c-ekseni boyunca paketlenmesi (istiflenmesi)	39
Şekil 4.10.	L ¹ H ligandı ve komplekslerine ait UV spektrumları	40
Şekil 4.11.	L ² H liganda ait FTIR spektrumu	42
Şekil 4.12.	L ² H liganda ait UV spektrumu	42
Şekil 4.13.	L ² H ligandına ait yapı.....	43
Şekil 4.14.	L ² H ligandına ait ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	43
Şekil 4.15.	L ² H ligandına ait kütle spektrumu.....	44
Şekil 4.16.	L ² H ligandı ve komplekslerine ait UV spektrumları	45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
XRD	: X-Ray Difraksiyonu
µm	: Mikrometre
m	: Metre
mL	: Mililitre
L	: Litre
Kg	: Kilogram
°C	: Santigrat derece
J	: Joule
cm	: Santimetre
Mg	: Mili gram
g	: Gram
nm	: Nanometre
mmol	: Milimol
Min	: Minimum
%	: Yüzde
ppm	: Milyonda bir
C	: Karbon
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
N	: Azot
Cu	: Bakır
Zn	: Çinko
Fe	: Demir
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel

1.GİRİŞ

Klasik anlamda bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine, koordinasyon bileşikleridir. Koordinasyon bileşikleridir, bir metal iyonunun bir elektron verici (elektron donör) grup ile bağ oluşturması durumudur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks denir [1].

Koordinasyon bileşiklerinin önemi endüstride giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, tıpta, ilaç sanayinde, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [1].

Doğal boyarmaddelerin tarihi M.Ö. 2500 yıllarına kadar dayanmaktadır. Bu boyarmaddeler genellikle, hayvanların deri ve salgı bezlerinden; bitkilerin kök, kabuk, tohum ve meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmiştir. Türk kırmızısı adıyla tanınmış kırmızı renkteki alizarin boyarmaddesi doğal boyarmaddelerin en önemlilerinden bir kök boyarmaddesidir. En çok tanınan bitkisel boyarmadde ise çivit otundan (*Isatis tinctoria*) elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesidir [2]. Yün, yün-naylon gibi karışımların boyanmasında kullanılan sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce yüksek haslıkta sarı, kırmızı, kahverengi ve siyah tonlarının elde edilmesinde doğal mordan boyarmaddeler, mavi tonların elde edilmesinde küpe boyarmaddesi sınıfından indigo kullanılmaktaydı [3].

Ancak doğal boyarmaddelerin yerlerini, tarihsel gelişim içinde sentetik boyarmaddelere bırakmasına ham madde azlığı, ham maddelerin işlenmesindeki zorluklar, üretim maliyetlerinin çok yüksek olması ve bazı niteliklerinin yetersiz olması gibi dezavantajları neden olmuştur. Bu değişim süreci 19. yy başlarında, anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle başlamıştır [4].

Azo bileşikleridir sentetik boyarmaddeler arasında önemli bir yere sahiptir. Azo bileşiklerinin sayısının fazla olmasını başlangıç maddelerinin fazla olması, sulu ortamlarda basitçe sentezlenebilmeleri sağlar [4].

Tekstil, kâğıt, plastik, ilaç, boya, gıda ve mürekkep endüstrisinde, kimyasal analizlerde, biyolojik araştırmalarda ve kompleks oluşturmada azo bileşiklerin özelliklerinden faydalanılarak çeşitli yeni ürünler sentezlenebilmektedir [5]. Ayrıca azo

bileşikler tekstil liflerinin boyanması, lazer, sıvı kristal ekranlar, elektronik optik cihazlar ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar gibi ve onların çeşitli uygulamaları nedeniyle organik sentez boyaların en büyük sınıfıdır. Aynı zamanda azo-azometin bileşiklerinin anti bakteriyel, antifungal, anti tümör ve anti oksidan faaliyetlerindeki genişliği bilinmektedir [6]. Buna ek olarak farmosatik kimyada da önemli yer alarak çeşitli ilaçların etken maddesi olarak kullanılırlar [7]. Kimyanın ve özellikle biyokimyanın çeşitli alanlarında da proton tautomerizm önemli bir rol oynar.

Çeşitli fenol ve aldehitlerle, değişik süstitüe gruplu azo bileşikleri etkileştirilerek, yeni azobenzen türevleri sentezlenebilmektedir. Bunlar arasında elektro donör özellik gösteren azometin grubu içeren ve Schiff bazı yapısındaki azo türevleri ilgi çekicidir. Buna rağmen bu tür azo bileşiklerinin sayısı oldukça azdır.

Schiff bazları, primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR^I$ genel formülüyle (R ve R^I alkil veya aril gruplarıdır) gösterilebilir [8].

Schiff bazlarındaki azometin grubunun en karakteristik özelliklerden birisi de metallere kompleks teşkil etmesidir. Yapılarında oksokrom gruplar bulunan Schiff bazlarının metal kompleksleri de renkli maddeler olduklarından, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyarmaddesi olarak kullanılmaktadır [9].

1.1. Azo Bileşikleri

Azo bileşikleri ve pigmentleri, ticari organik renklendiricilerin önemli bir kimyasal sınıfını oluşturmaktadır. Tekstil uygulamalarında kullanılan boyarmaddelerin % 60–70 'ı bu gruba ait renklendiricilerdendir [10].

Yapısında; sp^2 -hibrit karbon atomlarına bağlı kromofor azo grubu (-N=N-) bulunduran bileşiklere azo bileşikleri adı verilir. Yapılarında bulundukları azo grubunun sayısına göre; mono-, di-, tris-azo bileşikleri olarak tanımlanırlar. Azo bileşikleri boyarmadde sınıfının en önemlilerini oluşturmaktadırlar. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir [4].

Modern organik kimyanın henüz başlangıcı olan 1858 yılında Peter Griess aromatik diazo bileşiklerini sentezlemiş ve ardından 1864'te ise diazonyum tuzlarını kenetleyerek azo bileşiklerini elde etmiştir. 1880 yılında tekstil ürünleri üzerinde azo bileşiği oluşturma

yöntemi geliştirilmeye başlanmış olup, pamuklu tekstil ürünleri önce bazik β -naftol çözeltisiyle muamele edilmiş, sonra anilin, toluidin, naftilamin ve amino azobenzenin diazonyum çözeltisi ile etkileştirilmesi sonucunda pamuklu tekstil ürünü üzerinde azo bileşikleri meydana getirilmiştir. 1912 yılında ise salisilik asit içeren azo bileşiklerin metal kompleksinin elde edilmesiyle metal kompleksli azo bileşikler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bunu izleyen yıllarda 2,2'-dihidroksi azo bileşiklerinin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Böylece bir mol metal iyonuyla bir mol azo bileşiği etkileşmesiyle 1:1 oranında metal kompleks azo bileşikleri sınıfı geliştirilmiştir. 1949 yılında 1:2 oranında metal kompleks azo bileşikleri, 1950'den sonra ise çeşitli heterosiklik reaktif azo bileşiği sentezlenerek, haslık özellikleri daha yüksek olan azo bileşikler üretilmiştir [11]. Ayrıca azo bileşiklerinin kendileri gibi metal şelatları da boya ve indikatör olarak kullanılmaktadır.

Azo grupları genel olarak benzen veya naftalin halkasına bağlıdırlar. Ancak bazı durumlarda aromatik heterosiklik veya enolize alifatik gruplardaki birleşebilir (colour chem.). Azo bileşikleri, azo grubundaki azot atomları arasındaki çift bağ ve azot atomu üzerindeki elektron çiftleri nedeniyle geometrik izomeri gösterirler. Azo bileşiklerindeki geometrik izomeri, bu bileşiklerin özellikle sarı ve turuncu renkteki bileşiklerin selülozasetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında, kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik (fototropi) göstermesine sebep olur [12]. Bu izomerlerin *orto*-yerlerinde hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda ise, azo grubuyla hidrojen bağı meydana getirerek oldukça kararlı *trans*- şeklinde bulunurlar.

Aril-N=N-Aril	Sarı, Oranj, Kırmızı, Mavi
Aril-N=N-Heterosiklik halka	Sarı, Kırmızı, Viöle, Mavi
Aril-N=N-Aril-N=N-Aril	Kırmızı, Viöle, Mavi, Yeşil, Siyah

Azo bileşiklerinin yapılarında -OH, -NH₂, -COOH, -Cl, -Br, -NO₂, -OCH₃ gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi bir çok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir [2].

1.1.1. Azo Bileşiklerinin Elde Edilmesi

Azo bileşiklerinin üretiminde iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo bileşiği oluşturmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo bileşiği bulunan bileşiklerle yapılan sentezler.

Azo bileşigi oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

1. Kenetleme reaksiyonu
2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4. Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo bileşigi içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1. Korunmuş amino gruplarının açılması
2. Amino azo bileşiklerinin açılması
3. Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkillenmesi
4. Metal kompleks oluşturulması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetleme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda baş vurulur [4].

1.2. Diazonyum Tuzlarının Elde Edilmesi

Organik kimyadaki en önemli tepkimelerden biri olan diazolama tepkimesi sonucu elde edilen diazonyum tuzları; hem çok sayıda bileşigin sentezinde çıkış maddesi olarak, hem de büyük endüstriyel öneme sahip olan azo bileşiklerin sentezinde kullanılan bir ara üründür. Diazonyum tuzlarının endüstriyel amaçlı üretimi; aromatik bileşigin nitrolanması, amine indirgenmesi ve diazolamayla gerçekleşmektedir.

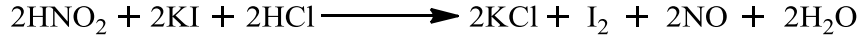
Oldukça güvenilir bir tepkime olan diazonyum tuzu oluşumu uygun şartlar altında gerçekleşmekte ve elde edilen ürünün yüksek etkinliği onu hem akademik hem de endüstriyel alanda en önemli değerlerden biri haline getirmektedir.

Genel olarak her aromatik amin bileşigi diazo kompenantıdır. Primer aromatik aminler, arendiazonyum tuzları vermek üzere nitröz asitle reaksiyona girerler. Arendiazonyum tuzları kararsız olmalarına rağmen, alifatik diazonyum tuzlarından daha kararlıdır. Diazolanacak amine, çözünürlüğü ve bazikliği dikkate alınarak teknikte dört ayrı yöntem uygulanır.

1.2.1. Doğrudan Diazolama

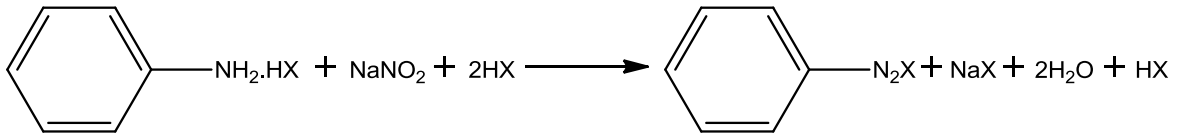
Diazolanacak süstitüe anilin yeterince bazik özelliğe sahip ve daha sonraki safhada gerçekleştirilecek tepkime sulu ortamda olabilirse bu yol en elverişli yöntemdir. Bu yolun basit, hızlı ve ucuz olması avantaj sağlar. Primer aromatik amin, 2.5-3 eşdeğer

miktarda derişik HCl veya derişik H₂SO₄ bulunan uygun hacim suda çözüür, gerekirse ısıtılır ve buz banyosunda 0-5 °C ye soğutulur, bu sırada çoğunlukla amin hidroklorür ayrılır. 0-5 °C'de NaNO₂'in (amine eşdeğer miktardan % 10 fazla) sulu çözeltisi damla damla katılır, öyleki katma bittikten 3-4 dakika sonra reaksiyon çözeltisinden alınan bir örnek KI'lı nişasta kağıdını maviye boyasın, bu ortamda HNO₂'in aşırısının bulunduğunu yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir:



Şekil 1.1. HNO₂'nin aşırısının bulunduğunu gösteren reaksiyon.

Çöken amin hidroklorür veya bisülfat diazolama sırasında berrak bir çözelti vererek çözünür.



Şekil 1.2. . (X: Cl⁻, HSO₄⁻) Anilin diazolanması.

Asidin 0.5-1 eşdeğer miktarda aşırı kullanılması ile ortam asitli tutulur ki bu diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir [13].

Doğrudan diazolama işlemi; anilin, toluidin, aminofenol ve monokloroanilin gibi kuvvetli bazik anilinlerin diazolanması için uygun bir yöntemdir .

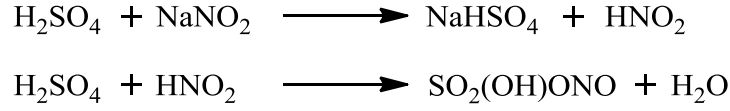
1.2.2. Dolaylı Yoldan Diazolama

Süstitüe anilin, mineral asit ve nitrit asit diazolama olayında kullanılmaktadır. Bunlardan birinin diğer iki bileşene veya ikisinin üçüncü bileşene eklenmesine göre, yöntem kendi arasında sınıflara ayrılır. Sülfonik veya karboksilik asit içeren aminler genellikle seyreltik asitlerde zor çözünür. Bu nedenle diazolanmada, amin suda ve zayıf alkali çözeltide çözülür. Hesaplanan miktarda NaNO₂ çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma, soğutulmak suretiyle ve karıştırarak asit eklenir.

1.2.3. Zayıf Bazik Aminleri Diazolama

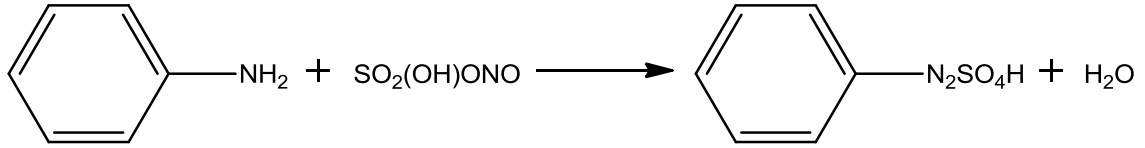
Çok zayıf bazik özelliğe sahip olan süstitüe anilinler iyi bir şekilde dispers edilmiş durumda bazan diazolanabilmelerine rağmen; genellikle doğrudan diazolama yöntemi ile diazolanamazlar. Bu tür anilinler, ya derişik asit içerisinde çözüldükten sonra ya da doğrudan katı toz olarak nitrozilsülfürik aside katılarak diazolanırlar.

Nitrozilsülfürik asit eldesi, kuru sodyum nitritin sülfürik aside azar azar eklenip, karıştırılarak 70 °C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilir ve soğutularak diazolanmaya hazır hale getirilir :



Şekil 1.3. Nitrozilsülfürik asit eldesi.

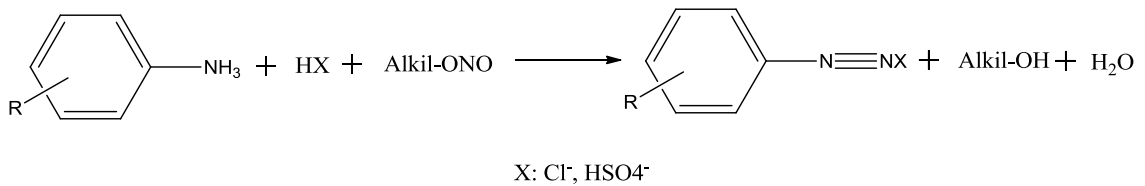
Nitrozilsülfürik asit, kurşun odalar yöntemi ile sülfürik asit üretiminde ara ürün olarak meydana gelmektedir. Bu şekilde sülfürik asit çözeltisi halinde üretilen nitrozilsülfürik asit, sodyum iyonlarının bulunmaması nedeniyle daha etkin diazolama reaktifi olarak endüstriyel diazolama proseslerinde kullanılmaktadır.



Şekil 1.4. Diazolama reaksiyonları.

1.2.4. Organik Çözücülerde Diazolama

Zayıf bazik süstitüe anilinlerin organik çözücülerde iyi çözünmesi ve nitrit asidi tuzlarının ise yeterince çözünmemesi nedeniyle, organik çözücülerde süstitüe anilinlerin diazolanması için yeni diazolama reaktifine ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle, ilk kez Griess, diazolama reaktifi olarak azot oksit gazları kullanmıştır. Bu gazları, etil alkoldeki pikramik asit çözeltisinden geçirerek diazonyum tuzunu katı olarak izole etmiş ve ardından alkil nitritlerle de elde edilebileceğini belirtmiştir. Su içinde çözünür yapıda olan diazonyum tuzlarını katı olarak elde etmek için önemli bir metod olan bu yöntemde; nitrozolama reaktifi olarak alkali nitrit ve nitrit gazları yerine, nitrit asidin etil ve amil nitrit gibi esterlerini kullanarak; alkol, asetik asit, aseton, dioksan, kloroform ve tetrahidrofuran gibi çözücüler içinde diazolama gerçekleştirilir [2].

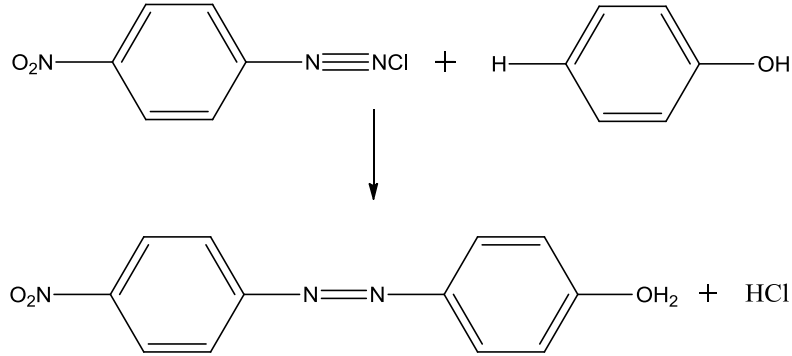


Şekil 1.5. Süstitüe aromatik aminlerin nitrit esteri ile diazolanması.

Bütün bu diazolama reaksiyonlarında, sıcaklık, pH ve diazolanan çözeltinin konsantrasyonu reaksiyonun yürüyüşünü etkiler. Diazonyum bileşikleri sulu çözeltide ve genellikle soğukta dayanıklı olup, sıcakta bozunur. Azot çıkışıyla birlikte karşılık gelen fenole dönüşürler. Bazı aminler 40 °C'ye kadar diazolanabilir. Işık ve ağır metal iyonları, diazonyum bileşiğinin bozunmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış ve lastikle kaplanmış kaplarda yapılır.

1.3. Azo Kenetlemesi

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetleme reaksiyonuna azo kenetlemesi de denilir. Bu reaksiyon aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NH(R) gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşiğinin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Bu tepkime çok sayıda renkte ve renk tonunda yüzlerce azo bileşiği elde etmek için boyarmadde endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Azo boya kimyası, diazolama ve kenetleme olmak üzere iki temel reaksiyondan oluşmaktadır.

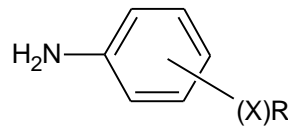


Şekil 1.6. *p*-Nitro anilinin diazonyum tuzunun fenole kenetlenmesi.

1.3.1. Diazolama Reaksiyonunda Kullanılan Aromatik Primer Aminler

Diazolama reaksiyonunda kullanılan aromatik primer aminleri yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz.

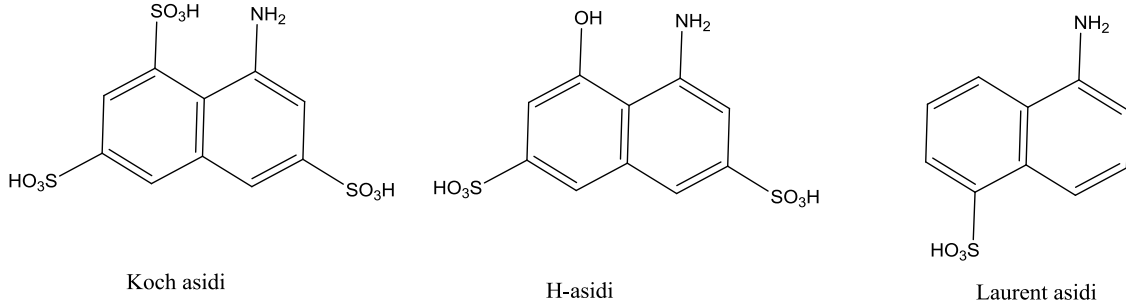
- a) Anilin ve süstitüe anilin türevleri Şekil 1.7. 'da görülmektedir.



Şekil 1.7. Anilin türevleri (R: CH₃, OCH₃, OC₂H₅, X: Cl, NO₂, OH, SO₃H).

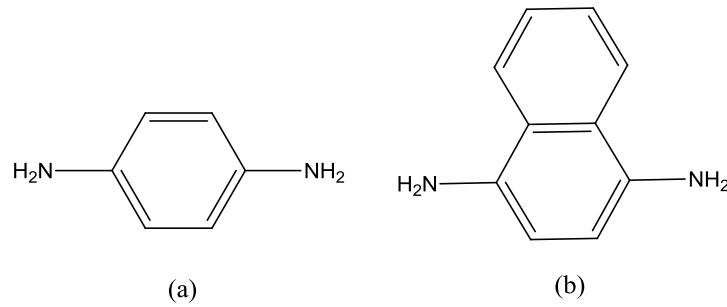
Diazolama işlemi için anilin ve molekülde $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OH$, $-SO_3H$ gibi süstituentleri taşıyan anilin türevleri kullanılmaktadır.

b) Naftilamin ve naftilaminsülfon asitleri Şekil 1.8. 'de görülmektedir.



Şekil 1.8. Naftilaminsülfon asitleri.

İki amin süstitüenti arasında kalan molekülün yapısına göre farklı bileşikler söz konusu olabilir. Bir diaminin formülünü $H_2N-A-NH_2$ şeklinde gösterirsek A'nın yapısına göre değişik bileşikler kullanılabilir (Şekil 1.9.). A: fenilen, naftilen veya bunların süstitüe türevleri olabilir.



Şekil 1.9. 1,4-Fenilendiamin (a) ve 1,4-Naftalindiamin (b).

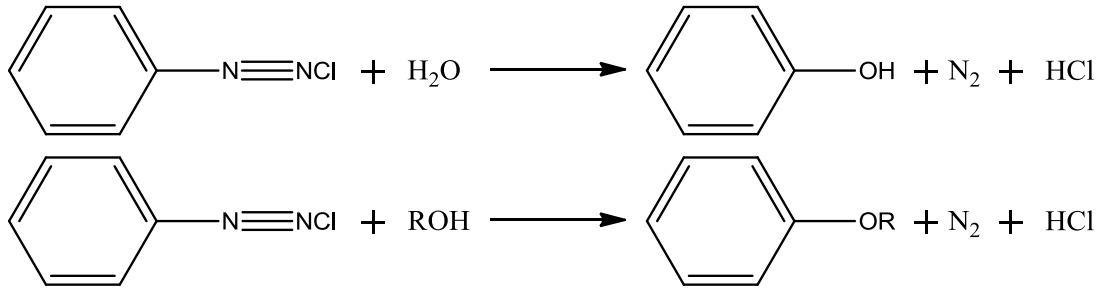
1.4. Diazonyum Tuzlarının Tepkimeleri

Diazonyum tuzları azot kaybederek ve azot kaybetmeksizin gerçekleştirilen tepkimeler olarak sınıflandırılmıştır.

1. Diazonyum tuzlarının azot kaybetmesiyle gerçekleştirdikleri tepkimeler:

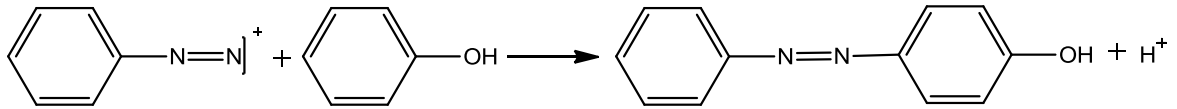
Diazonyum tuzlarındaki diazo grubunun çeşitli atom veya gruplarla yer değiştirmesini içeren tepkimeler, özellikle laboratuvar çalışmalarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Diazonyum tuzunun sulu veya alkollü çözeltisi ısıtıldığı zaman azot gazı çıkışı ile karşılık gelen ürünler oluşur. Bu ürünler fenol ve alkil-fenil eterdir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Diazonyum tuzundan fenol ve alkil-fenil eterin oluşumu.

2. Diazonyum tuzlarının azot kaybetmeksizin gerçekleştirdikleri tepkimeler: Diazonyum tuzlarının en önemli tepkimelerinden biri aromatik bileşiklerle etkileşerek kenetlenmeleri olup, ilk kez Griess tarafından diazobenzen ile fenolün etkileştirilmesi ile aynen gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.11.).



Şekil 1.11. *p*-Hidroksi azobenzen bileşiğinin oluşması.

1.5. Schiff Bazları

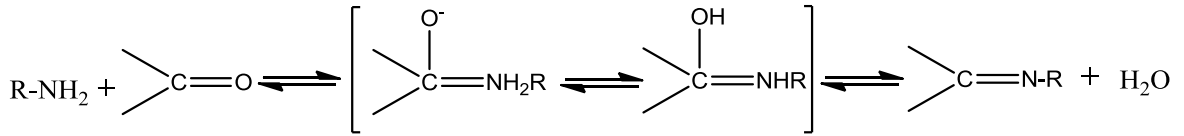
İlk kez 1831’de Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bu ligandlara [14] “Schiff Bazları” denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça fazla miktarda incelenmiştir. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1864 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yine aynı grup çeşitli schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi de başarmışlardır. Schiff bazları kendi keşfinden beri neredeyse bir yüzyıldır metal koordinasyon kimyasında ligand olarak önemli bir konum işgal etmeye devam ediyor [15].

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarakta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir

hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [16]. Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R^1 alkil veya aril sübstituentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır [17].

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucunda schiff bazı oluşur. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizmaları.

Amonyak, aminler ve diğer benzer bileşikler azot atomunda ortaklanmamış elektron içerirler ve karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dörtyüzlü katılma ürünü bir yarıasetale benzer, ancak oksijenlerden birisinin yerine NH geçmiştir. İminler oksijen yerine $-NR$ grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzerler. Bunlar bazı biyokimyasal tepkimelerde, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünleridirler.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondensasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondensasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondensasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir sübstituent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına

dönüştürülebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondensasyona uğrarlar.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkamsız kılar [18].

1.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının diğer adıyla iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları az bazik karakterli olduklarından metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu nedenle Schiff bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun bulunması gerekmektedir. Bu grup ta tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyula birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Azo schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri son birkaç yıl içinde yaygın olarak incelenmiştir [19]. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde,

bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmakta ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [20]. Schiff bazlarının biyolojik aktiviteler, mantar önleyici, anti bakteriyel, anti malaryal, anti-enflamatuvar, anti-viral ve çeşitli özellikler sergiledikleri yurt dışında gösterilmiştir [6].

Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler [21]. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir.

Kompleks bileşiklerin teşekkülü esnasında kullanılan Schiff bazı ligandlarında eğer iki veya daha fazla koordinasyona giren grup var ise, “ şelat “ denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelmektedir. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır.

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [22] kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında [23], polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak [24] ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.6.1. Metal Komplekslerinin Kararlılığı

Bazı hallerde ligandın durumu kararlı bir kompleksin oluşmasını önler ve kararsız veya az kararlı bileşikler meydana gelir. Nispeten zayıf metal komplekslerinin meydana gelmesi ve ayrışması metal-enzim sistemlerinin kimyasına benzemektedir. Metal komplekslerinin kararlılığına etki eden başlıca faktörler aşağıda belirtilmiştir.

1.6.1.1. Donör ve akseptör atomların nispi kararlılığı

Metal iyonları Lewis asitleri olduğundan, donör atomun bazik gücü metal donör atom bağına uygun olmalıdır. Donör atom, metal iyonu ile birlikte göz önüne alınmalıdır. Akseptör metal iyonlarının verdiği kompleksler, azot, oksijen ve flor gibi daha küçük donör atomlu kararlı kompleksler ve fosfor, sülfür ve klor gibi daha büyük donör atomlu

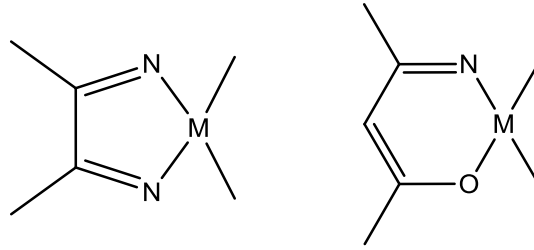
kararlı kompleksler olarak iki sınıfa bölünebilir. Birkaç farklı donör atom ihtiva eden bir ligand bulduran kompleksler için, basit bir sınıflama yapmak çok yararlı bir yol değildir.

1.6.1.2. Şelat etkisi

Birçok kantitatif çalışma metal-şelat komplekslerinin benzer monodentat ligandlardan daha fazla kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Şelat halkaları basit süstitüsyon reaksiyonuna göre metal komplekslerinin kararlılığını azaltmada önemli bir rol oynarlar. Co(III) amin kompleksleri inert olmasına rağmen, benzer Co(II) ve Ni(II) kompleksleri inert değildir [2].

1.6.1.3. Şelat halkalarının şekil ve büyüklüğü

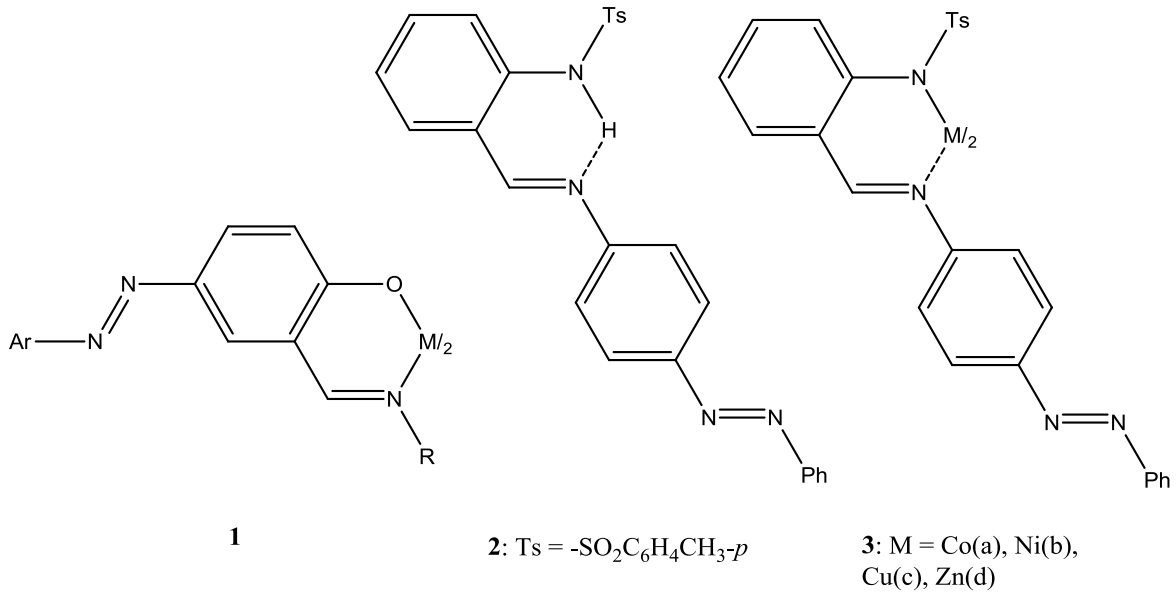
Beş ve altı üyeli şelat halkaları en yaygın ve genellikle en kararlı olan halkalardır. Rezonans durumunun olduğu doymamış beş ve altı üyeli halkalarda, halkadaki atomların tümü koplardır. Mesela aşağıdaki komplekslerde bu durum geçerlidir.



Şekil 1.13. Kararlı şelat halkaları.

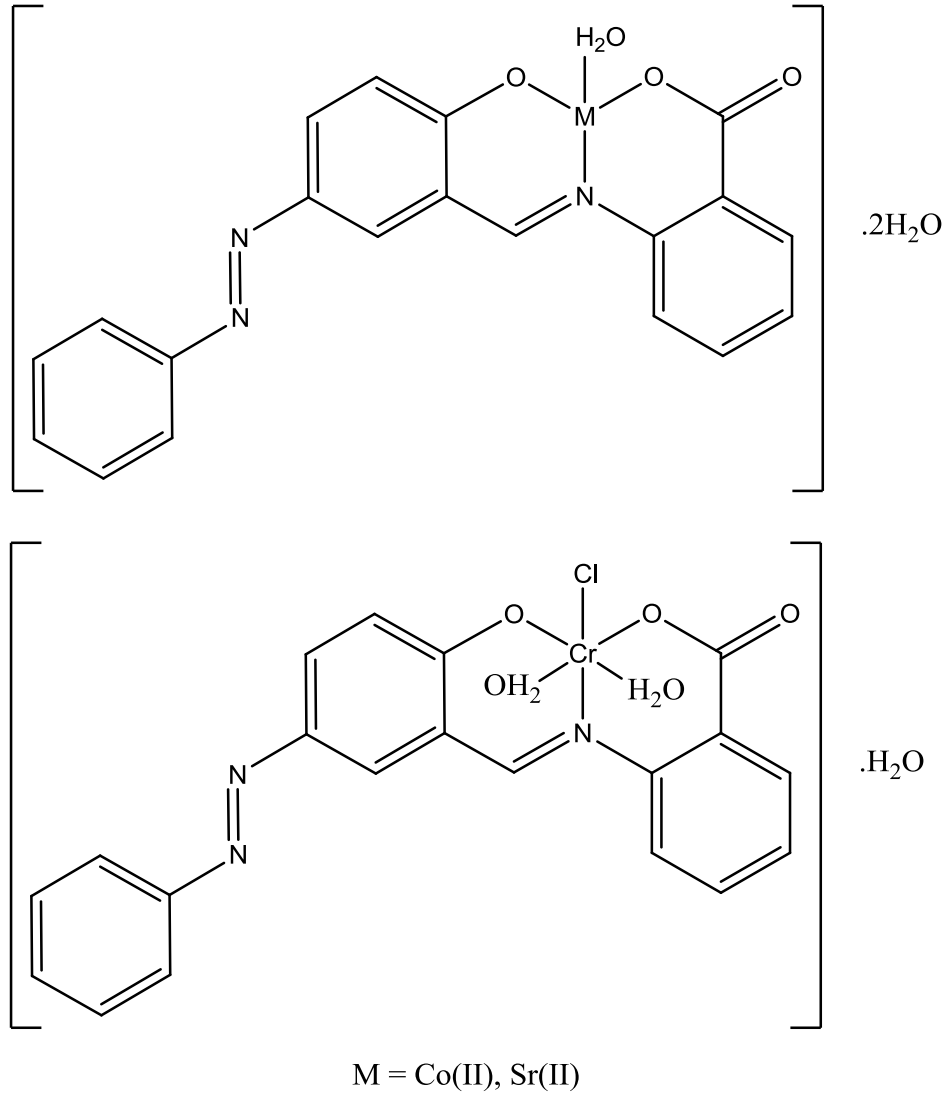
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Burlov ve ark. (2014), o-tosylaminobenzaldehit ve p-aminoazobenzen'den schiff bazları ve onların metal komplekslerini (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+}) sentezlemiş ve araştırmışlardır (IR, $^1\text{H-NMR}$, XANES, EXAFS spektroskopisi, X - ışını kırınımı, manyetik ölçümler). Çözücü ve katı halde her iki formda da amino imin tautomerisinde azometinin varlığı bulmuşlardır. XAFS araştırmalar komplekslerin ligand ortamında ya bozuk tetrahedral ya da oktahedral yapıyı (tosylamino grubunun oksijen atomlarının ek koordinasyonu) benimsediklerini ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.1. Sentezlenen schiff bazı ve metal komplekslerinin yapısı.

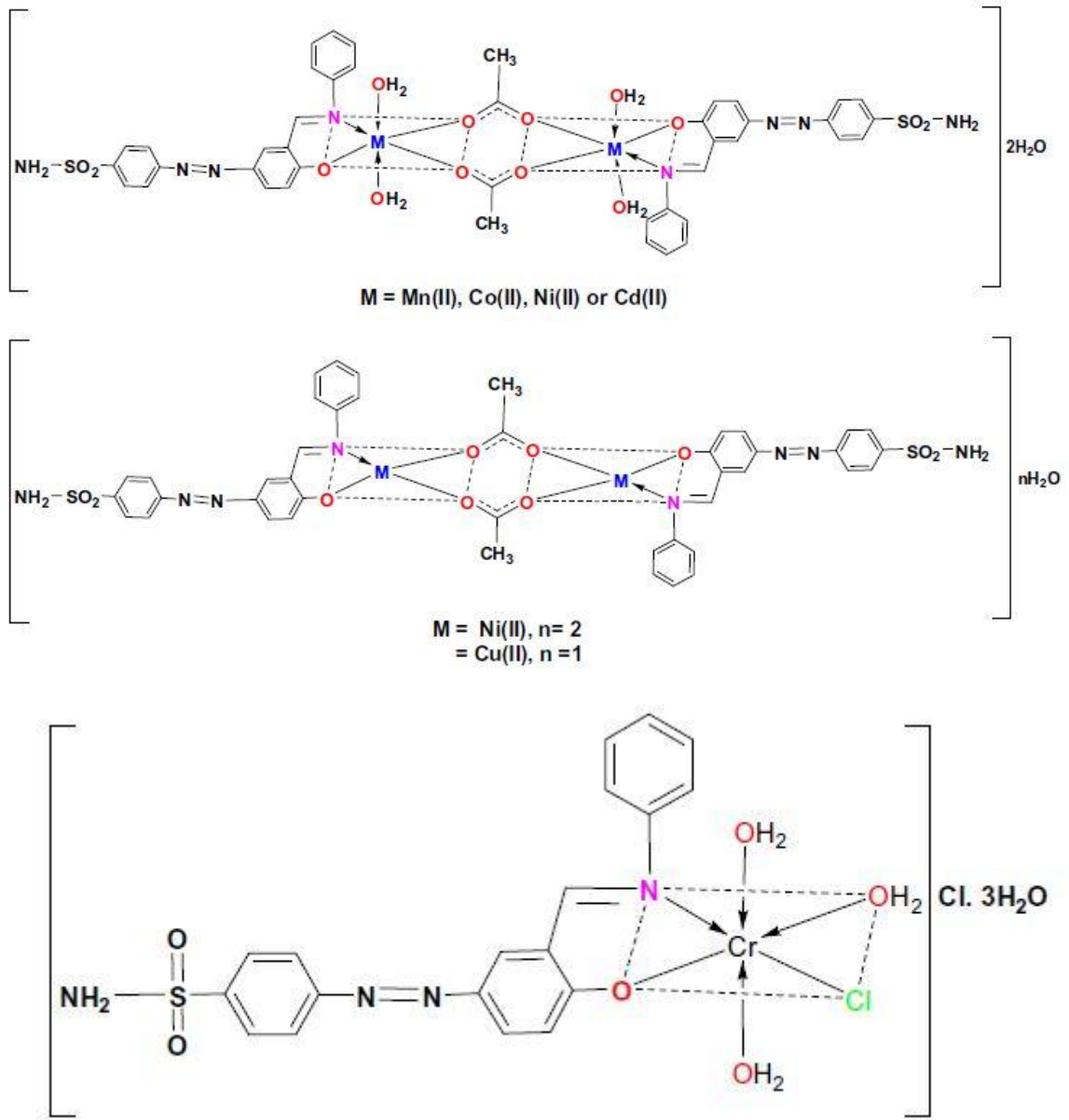
Alghool ve ark. (2010), schiff bazı ligandlarını 5-fenilazosalisilaldehit ile o-aminobenzoikasitten hazırlamışlardır. Elementel analiz, kütle spektrumu ve IR spektrumu esas alınarak ligandların karakterizasyonlarını yapmışlardır. Sentezlenen ligandlar kullanılarak Co(II), Cr(III), Sr(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir ve elementel analiz, IR, manyetik moment ve termal analiz (TGA) spektroskopik yöntemleri kullanarak kompleksleri karakterize etmişlerdir. Bakteri türleri, iki gram pozitif bakteriler (*Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus aureus*) ve iki gram negatif bakterilere (*Escherichia coli* ve *Pseudomonas aereuginosa*) karşı sentezlenen ligand ve komplekslerin biyolojik aktivitesine bakmışlardır. Komplekslerin genel yapısı Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Sentezlenen metal komplekslerinin yapısı.

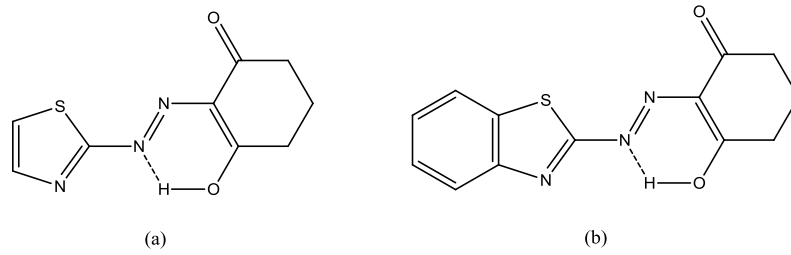
Alaghaz ve ark. (2013), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) komplekslerini 4-[4-hidroksi-3-(feniliminometil)-fenilazo]benzensulfonamid'den hazırlamışlar ve karakterizasyonunu elementel analiz , spektral , manyetik , molar iletkenlik ve termal analiz temeli üzerinden aydınlatmışlardır. Komplekslerin kare düzlemsel, tetrahedral ve oktahedral geometride olduklarını tahsis etmişlerdir. Dimerik kompleksleri 2:2 molar oranında Cr(III) kompleksinin monomerik olduklarını 1:1 oranında elde etmişlerdir. Hazırlanan komplekslerin IR spektrumları ele alındığında Schiff bazı temel ligandı (HL) azometin azot atomu ve fenolik oksijen üzerinden çift dişli bir ligand olarak davrandığı belirlenmiştir. Komplekslerin elektronik spektrumlarından kristal alan yarılımları, Racah itme, nepheloauxetic parametreler ve kararlı yapılar çıkarmışlardır. Termal çalışmalar ile bir indirgenme mekanizması için HL ve onun komplekslerinin

sıcaklık fonksiyonlarının şelat modlarını desteklediğini göstermişlerdir. Aynı zamanda HL ve onun komplekslerinin termodinamik aktivasyonlarını ΔE , ΔH , ΔS ve ΔG gibi farklı termal ayrışım adımları hesaplamışlardır. Sentezlenen bileşiklerin patojenik aktivitelerini hassas organizmalara karşı *Staphylococcus aureus* (RCMB010027), *Staphylococcus epidermidis* (RCMB010024) gram pozitif bakterilere, *Klebsiella pneumonia* (RCMB 010093), *Shigella flexneri* (RCMB0100542), gram negatif bakterilere ve *Aspergillus fumigates* (RCMB 02564), *Aspergillus clavatus* (RCMB02593) ve *Candida albicans* (RCMB05035) gibi mantar kaslarının önermesini yapmış ve sonuçlarını tartışmışlardır.

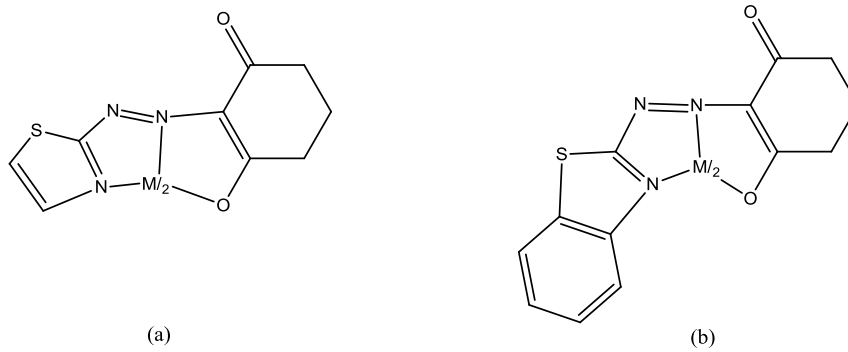


Şekil 2.3. Yeni elde edilen metal komplekslerin önerilen yapıları

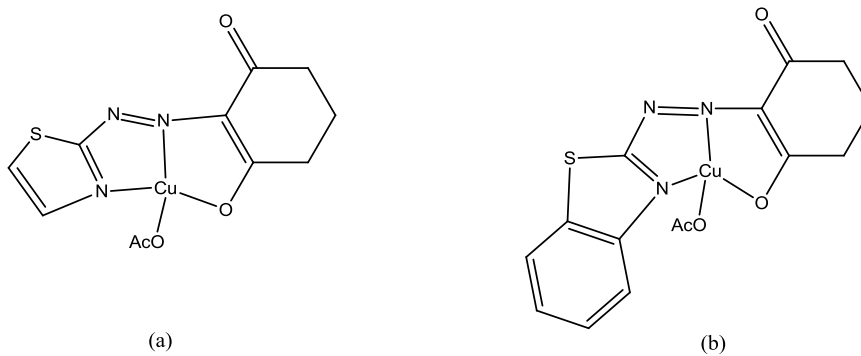
Ummathur ve ark. (2014), 2-aminotiyazol ve 2-aminobenzotiyazol ile sikloheksan-1,3-dion'unun diazolanma bağlanmasıyla üç dişli ligand siteminde yeni bir tip ürün elde etmişlerdir (HL). Bileşiklerin moleküler içi azo-enol tautomerik formundaki hidrojen bağlarının varlığını analitik, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spekturumunun verileri ile göstermişlerdir. Monobazik üçdişli bileşiklerin koordinasyonlarını $[\text{CuL}(\text{OAc})]$ ve $[\text{ML}_2]$ $[\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})]$ kompleksler olarak analitik ve spektral verilere dayanılarak kurmuşlardır. $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ normal bir paramagnetik moment gösterirken $\text{Zn}(\text{II})$ şelatları diamagnetiktir.



Şekil 2.4. a) HL^1 ve b) HL^2 ligandları.

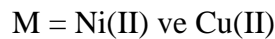
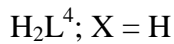
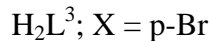
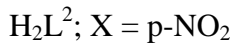
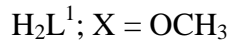
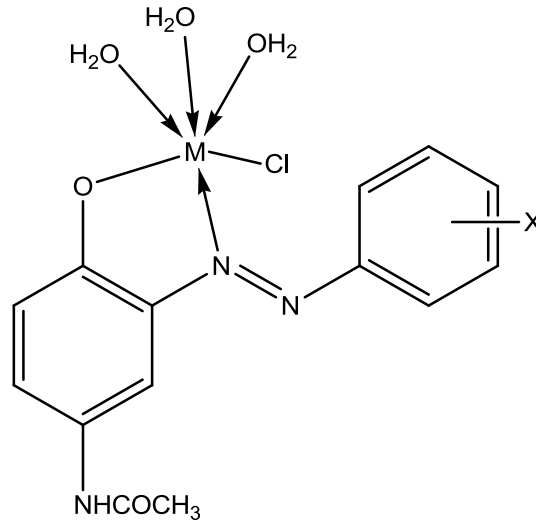


Şekil 2.5. $\text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Zn}(\text{II})$ kompleksleri a) $[\text{M}(\text{L}_1)_2]$ ve b) $[\text{M}(\text{L}_2)_2]$; $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ or $\text{Zn}(\text{II})$.



Şekil 2.6. a) $[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{OAc})]$ ve b) $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{OAc})]$ kompleksleri.

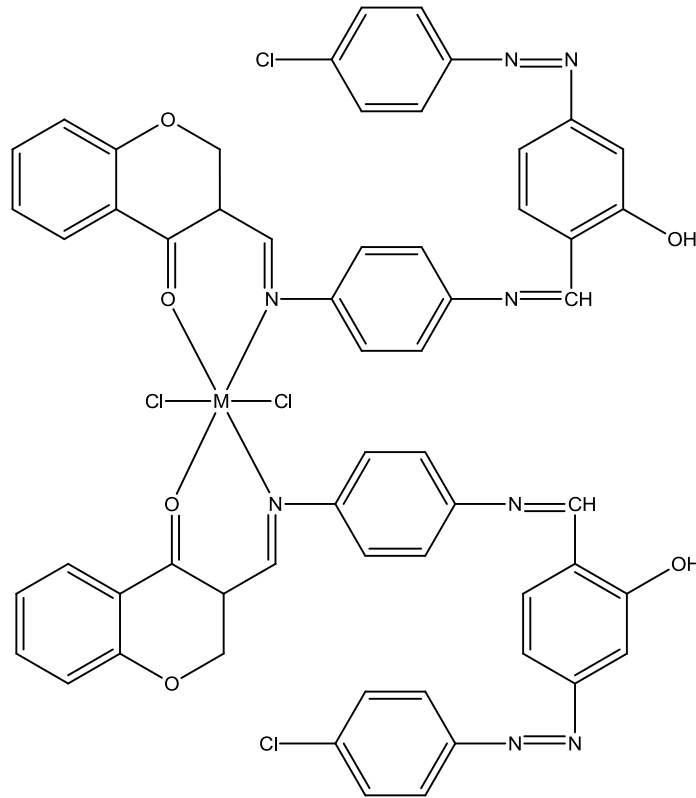
Abdallah (2012), dört azo bileşiği için yani; 2-(p-Xphenylazo)-4-asetamidofenol (X = OCH₃, NO₂, Br, ve H, için H₂L¹, H₂L², H₂L³ ve H₂L⁴ sırasıyla) hazırlamış ve analitik spektroskopik, manyetik ve iletkenlik verileri olarak karakterize etmiştir. İzole komplekslerin [M(HL¹⁻⁴)Cl(H₂O)₃] (M = Ni(II) ve Cu(II)) genel formülüne sahip olduğunu bulmuştur. Şelatları oktahedral yapıya sahip olduğu tespit etmiştir. İnfrared spektrumları ile HL¹⁻⁴ ligandların NO donor merkezli azonun N ve hidrojeni ayrılmış O ile negatif olmayan bir metal iyonun iki dişli bir şekilde koordinasyon oluşturduğunu göstermiştir. Ligandlar ve şelatları termal analize tabi tutmuştur. Sentezlenmiş ligandlar ve bunların metal kompleksleri, biyolojik aktivitesi, yetişkin *Tribolium confusum* ölümlere karşı taramıştır. Bunlar, önemli biyolojik aktivite göstermiştir.



Şekil 2.7. Metal komplekslerinin Önerilen yapısal formülleri.

Anitha ve ark. (2012), VO(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ' nun azo schiff bazı komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonunu element analiz, IR, UV-Vis, ¹H NMR, kütle spektrumu, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümü, elektron spin rezonans (EPR), CV, floresan, NLO ve SEM ile yapmışlardır. İletkenlik verileri yapı olarak elektrolitik bir kompleks VO (II) dışında, komplekslerin olmayan elektrolitik doğasını göstermiştir. Temel elektronik spektrumlar ve manyetik duyarlılık kompleksler için

oktahedral geometride olduğunu söylemişlerdir. EPR spektrumunu bakır ve oksovanadyum komplekslerinin DMSO içinde 300 ve 77 K'de kaydetmişler ve belirgin özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bakır (II) kompleksinin redoks davranışı voltametri kullanılarak incelenmişlerdir. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella enterica typhi*, *Bacillus subtilis* ve *Candida* gerginliğine karşı cansız ortamdaki antimikrobiyal aktivitesi, iyi difüzyon yöntemi ile serbest bir ligand ile çalışılmıştır ve bu karşılaştırmışlardır. Lidand içi ($\pi-\pi^*$) geçişler ve metal aracılığı ile artırılması kaynaklanan azo Schiff bazı sergilenen kompleks flüoresan özellikleri belirgin bir şekilde görüldüğünü söylemiş, ve bunların karakteristik floresan özelliklerine belirtildiği şekilde sentezlenmiş kompleksleri gibi potansiyel foto aktif maddeleri hizmet edebildiğini söylemişlerdir. Optimize edilmiş yapıların temelinde, ikinci dereceden olmayan optik özellikleri (NLO) ikinci harmonik üretiminin (SHG) ve ayrıca komplekslerin yüzey morfolojisi, SEM ile incelenmiş, kullanılarak hesaplanmışlardır.



M = Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

Şekil 2.8. Metal (II) komplekslerinin önerilen yapıları.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

- **4-Bromanilin (C₆H₆BrN):** Azo sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Salisil Aldehit (C₇H₆O₂):** Merck firmasından temin edilen bu madde aldehit sentezinde kullanılmıştır.
- **Hidroklorik Asit (HCl):** Diazolama reaksiyonunda kullanılmış Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Sodyum Nitrit (NaNO₂):** Diazonyum tuzu sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Sodyum Hidroksit (NaOH):** Kenetleme reaksiyonunda kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Diklormetan (CH₂Cl₂):** Fluka firmasından sağlanan madde çözücü olarak kullanılmıştır.
- **Anilin (C₆H₇N):** Fluka firmasından sağlanan madde Schiff bazı sentezinde kullanılmıştır.
- **4-Etilanilin (C₈H₁₁N):** Schiff bazı sentezinde kullanılmış olup Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Metil Alkol (CH₃OH):** Komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Kloroform (CHCl₃):** Komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Çinko(II)asetat Monohidrat [Zn(CH₃COO)₂H₂O]:** Fluka firmasından satın alınan bu madde, 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (L₁) ve 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol (L₂) adlı Schiff bazı ligandlarının Zn(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.
- **Bakır(II)asetat Monohidrat [Cu(CH₃COO)₂H₂O]:** Fluka firmasından satın alınan bu madde, 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (L₁) ve 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol (L₂) adlı Schiff bazı ligandlarının Cu(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.

- **Nikel(II)klorür Hegzahidrat [Ni(Cl)₂.6H₂O]:** Fluka firmasından satın alınan bu madde, 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (L₁) ve 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol (L₂) adlı Schiff bazı ligandlarının Ni(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.
 - **Kobalt(II)asetat Tetrahidrat [Co(CH₃COO)₂.4H₂O]:** Fluka firmasından satın alınan bu madde, 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (L₁) ve 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol (L₂) adlı Schiff bazı ligandlarının Co(II) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.
 - **Demir(III)klorür Hegzahidrat [Fe(Cl)₃.6H₂O]:** Fluka firmasından satın alınan bu madde, 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (L₁) ve 4-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenol (L₂) adlı Schiff bazı ligandlarının Fe(III) kompleksinin sentezinde kullanılmıştır.
- DMF, DMSO, Etanol, Aseton, Toluen, Etilasetat, n-Heptan, Kloroform vb. kimyasallar sentezlenen maddelerin çözünürlük testlerinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan aletler

Elementel Analiz Cihazı: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde LECOCHNS-932 cihazı kullanılmıştır.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

İnfrared (IR) Spektrofotometresi: KSÜ Merkez Laboratuvarı Üskimde bulunan PerkinElmer marka Spectrum 400 model cihaz kullanılmıştır.

Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrofotometresi: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Avance III HD model cihaz kullanılmıştır.

Nükleer Magnetik Rezonans (¹³C-NMR) Spektrofotometresi: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Avance III HD model cihaz kullanılmıştır.

TG/DTA Termogravimetrik Analiz: KSÜ Merkez Laboratuvarı Üskimde bulunan SII TG/DTA6300 marka model cihaz kullanılmıştır.

LC-MS/MS (Kütle): KSÜ Merkez Laboratuvarı Üskimde bulunan Tandem Gold marka cihaz kullanılmıştır.

Magnetik Susseptibilite Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Alfa Aesar marka Magnetic Susceptibility Balance cihazı kullanılmıştır.

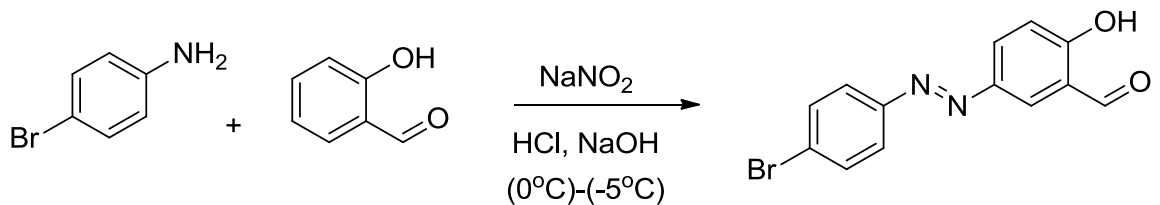
X-Ray Çalışmaları: X-ışınları kırınımı yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak ligand (1) ve kompleks (2) moleküllere ait uygun kalitede tek kristal örnekleri polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. Kristal örneklerinin üç eksenle odaklanma işlemi gerçekleştirildi. BRUKER APEX-II Breeze kırınım metresinde (difraktometre) MoK_{α} X-ışını kaynağı ($\lambda=0.71073\text{\AA}$ ve 296 K) kullanılarak kırınım verileri oda sıcaklığında toplandı. Kristal yapılarının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı içerisindeki SHELXS-97 [1] ve SHELXL-97 [2] programlarını kullanarak yapıldı.

3.2. Metot

3.2.1. 5-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit Sentezi

17,19 g (0,1 mol) 4-bromanilin'in 500 ml saf su içerisinde süspansiyonu hazırlanır. Bu süspansiyon buz banyosu içerisinde oluşturulur ve çözünme gerçekleşinceye kadar 25 mL derişik HCl ilave edilir. Maddenin tamamen çözünebilmesi için bir süre daha karıştırılmaya devam edilir. Çözünme işlemi devam ederken, diazolama işlemi gerçekleştirebilmek için bir behere 9,6g (0,14 mol) $NaNO_2$ alınır ve üzerine 20 mL saf su ilave edilerek çözünmesi sağlanır. Buz banyosunda hazırlanan bu $NaNO_2$ çözeltisi $0^{\circ}C$ 'nin altına düşünceye kadar soğutulur. Diazolama reaksiyonu için $NaNO_2$ çözeltisi 4-bromanilin'in su içerisindeki çözeltisine damla damla ilave edilir. Böylece diazonyum tuzu hazırlanmış olur.

Aldehiti oluşturmak için ise; diazonyum tuzu çözeltisi üzerine 12,21g (0,1 mol) salisilaldehitin, %10'luk NaOH ve 150 mL saf su ile hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edilir. Reaksiyonun tamamlanması ile sarı renkli çökelek elde edilir (Şekil 3.1). Elde edilen çökelek süzülür ve oda sıcaklığında kurutulur.

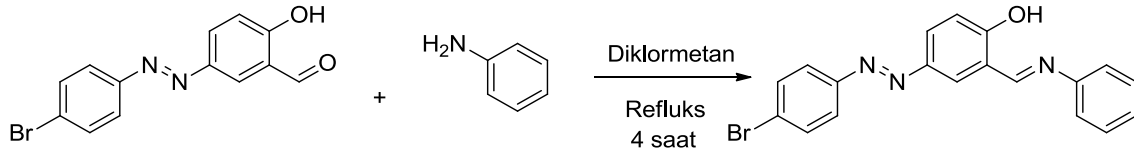


Şekil 3.1. 5-[(E)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit sentezi.

Sentezlenen bu maddenin EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözüldüğü, saf suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOAc, THF, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise tam çözündüğü gözlemlenmiştir. 5-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehitin erime noktası 209-210°C, verimi %92 olarak bulunmuştur.

3.2.2. 4-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-[(*E*)-(fenilimino)metil]fenol Sentezi (L¹H) (1)

6,10 g (20 mmol) 5-[(*E*)-(4-bromfenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit diklormetan içerisinde çözülür. Kırmızı berrak renkteki çözelti üzerine 3,72g (40 mmol) anilin diklormetan içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 4 saat süreyle kaynatılır. Oluşan turuncu renkteki çökelek süzülür. CH₂Cl₂ ile yıkanır ve kurumaya bırakılır (Şekil 3.2). Turuncu renkteki ürün DMF'de kristallendirilir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. 4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(fenilimino)metil]fenol sentezi.

Sentezlenen L¹H ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂ THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözündüğü gözlemlenmiştir.

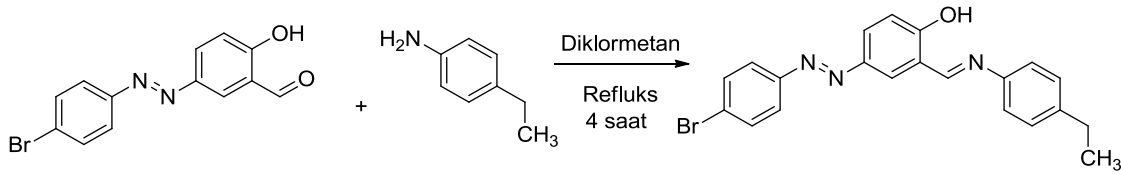
¹H NMR (DMSO-d₆ δppm): 13.93 (bs, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.04 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.34 (m, 3H), 7.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H). **¹³C NMR (CDCl₃ δppm):** 164.4, 162.0, 151.3, 147.7, 145.4, 132.3, 129.6, 128.2, 127.5, 127.4, 124.8, 124.1, 121.2, 118.9, 118.3. **MS *m/z*:** 398 [M+(H₂O)]⁺. Ligandın fiziksel özellikleri, elementel analiz sonuçları Ek 1'de verilmiştir. FT-IR Ek 2 ve UV verileri Ek 3'de verilmiştir. X-Ray analiz değerlerine ait veriler Ek 4'de verilmiştir.

3.2.3. 4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(4-etilfenil)imino]metil}fenol Sentezi (L²H) (2)

6,10 g (20 mmol) (MEİ) diklormetan içerisinde çözülür. Kırmızı berrak renkteki çözelti üzerine 4,85g (40 mmol) 4-etilanilin diklormetan içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 4 saat süreyle kaynatılır. Oluşan turuncu renkteki çökelek süzülür. CH₂Cl₂ ile yıkanır ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH ve

MeOH da ısıtılarak çözüldüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂, THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir. 4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(4-etilfenil)imino]metil}fenol (L²H) sentez reaksiyonu Şekil.3.3'de verilmiştir.

¹H NMR (DMSO-d₆ δppm): 14.03 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.11 – 8.01 (m, 2H), 7.83 – 7.75 (m, 2H), 7.70 – 7.62 (m, 2H), 7.29 (m, 4H), 7.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 2.73 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H). **¹³C NMR (CDCl₃ δppm):** 164.52, 160.98, 151.38, 145.37, 145.21, 143.91, 132.30, 128.97, 128.03, 127.31, 124.75, 124.10, 121.13, 119.02, 118.28, 28.50, 15.56. **MS *m/z*:** 307 (M). Ligandın fiziksel özellikleri, elementel analiz sonuçları Ek 1'de verilmiştir. FT-IR Ek 2 ve UV verileri Ek 3'de verilmiştir.

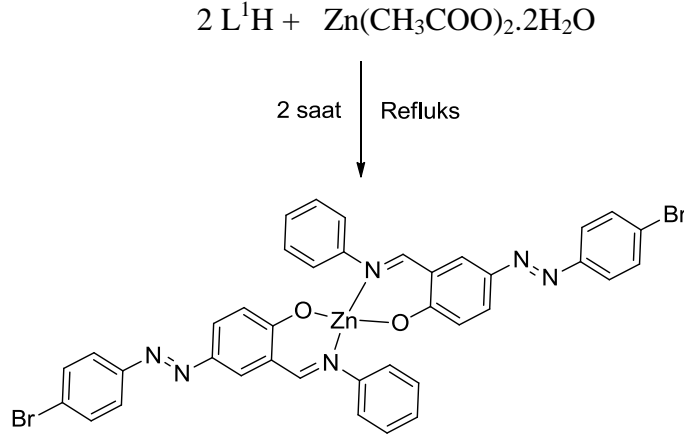


Şekil 3.3. 4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(4-etilfenil)imino]metil}fenol Sentezi.

3.2.4. Bis{4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(fenilimino)metil]fenolato}çinko(II) Sentezi, [Zn(L¹)₂]

0,760 g (2 mmol) L¹H ligandı 30 ml kloroformda geri soğutucu altında çözülmüş, üzerine Zn(CH₃COO)₂.2H₂O tuzunun 0,29g (1,3 mmol) 5 ml metanoldeki çözeltisi ilave edilmiştir. İlave ile çözeltinin rengi kırmızıdan turuncuya dönmüştür. Çökme tamamlanmaya kadar reaksiyon 2 saat daha devam ettirilmiş ve toplam hacim 5-10 ml kalınca süzümüştür.

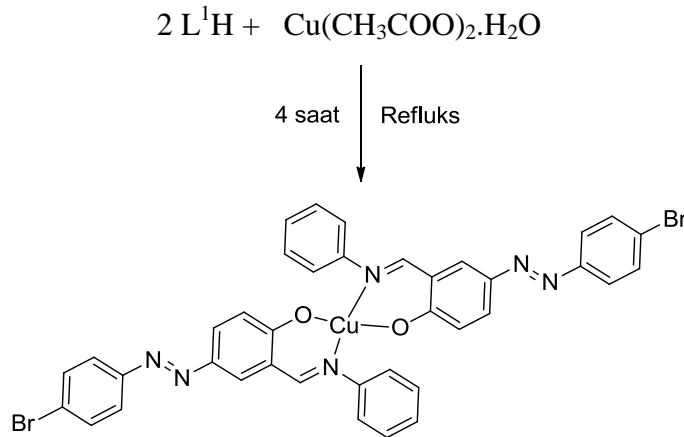
Parlak turuncu renkteki bu ürün DMF'de kristallendirilir. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH₂Cl₂ THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak kısmen çözüldüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir. [Zn(L¹)₂] bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. $[Zn(L^1)_2]$ Sentezi.

3.2.5. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}bakır(II) Sentezi, $[Cu(L^1)_2]$

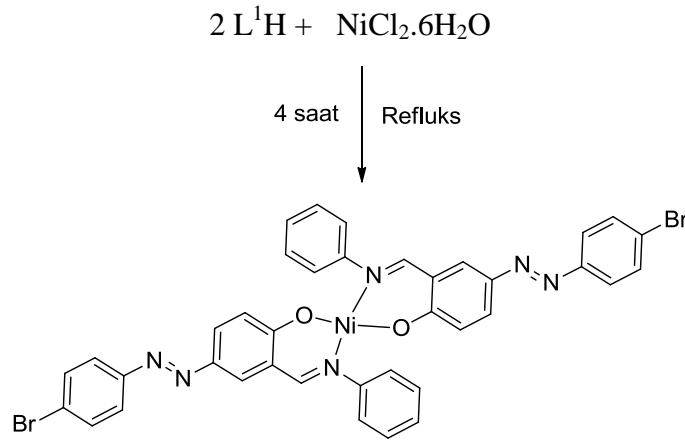
(L^1H) ligandından 0,760g (2 mmol) bir balona alınır. Kloroform ilavesiyle çözünmesi sağlanır. Bu çözelti üzerine metal kompleksi için $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ tuzunun 0,24g (1,3 mmol) 10 ml metanol çözeltisi ilave edilir. İlave yapılır yapılmaz berrak kırmızı rengin koyu kahverengine döndüğü ve çökelmelerin olduğu gözlenir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kâğıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak çok az çözündüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözündüğü gözlemlenmiştir. $[Cu(L^1)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.5.'te verilmiştir.



Şekil 3.5. $[Cu(L^1)_2]$ Sentezi.

3.2.6. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}nikel(II) Sentezi, [Ni(L¹)₂]

Tartımları yapılan ligand ve metal tuzunu çözmek üzere lidand bir balona, metal tuzu ise bir behere alınır. L¹H ligandının çözünmesi kloroform ile yapılırken, metal tuzu olan NiCl₂.6H₂O metanolde çözünür. Balonda çözünen 0,760g (2 mmol) (L¹H) ligandının üzerine ayrı bir beherde çözülmüş olan 0,31g (1,3 mmol) metal tuzu ilave edilir. Metal tuzu ilave edilmeden önce berrak kırmızı renkteki çözelti metal tuzunun ilavesiyle koyu kahverengine döner ve çökelmeler gözlenir. Isı verilerek geri soğutucu sistemi altında 4 saat karıştırılan kompleks oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kâğıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH₂Cl₂ THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak çok az çözüldüğü, suda ve hegzanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözüldüğü gözlemlenmiştir. [Ni(L¹)₂] bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.6.'da verilmiştir.

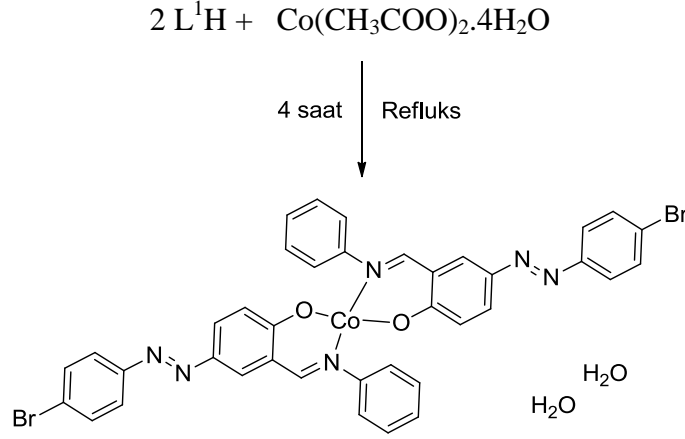


Şekil 3.6. [Ni(L¹)₂] Sentezi.

3.2.7. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}kobalt(II) Sentezi, [Co(L¹)₂]

0,760g (2 mmol) ligand (L¹H) ve 0,32g (1,3 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O metal tuzu tartımları yapılır. Çözülmüş metal tuzu kompleks oluşturmak üzere balondaki ligand karışımı üzerine ilave edilir. Bu sırada berrak kırmızı renk olan ligand çözeltisinin rengi metal tuzu ilavesiyle koyu kırmızıya döner ve bir süre sonra çökme gözlenir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH₂Cl₂ THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak kısmen

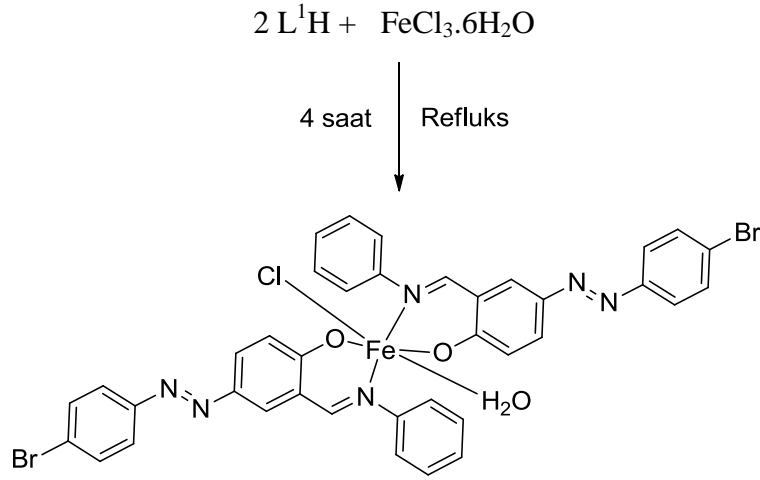
çözündüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözündüğü gözlemlenmiştir. $[\text{Co}(\text{M}-2)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ Sentezi.

3.2.8. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenolato}demir(III) Sentezi, $[\text{FeCl}(\text{L}^1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

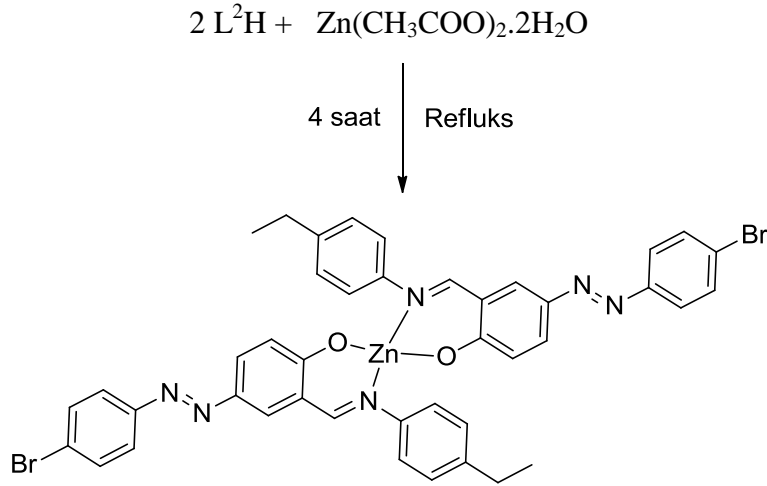
Kompleks oluşturmak için (L^1H) ligandından 0,760g (2 mmol), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' dan 0,35g (1,3 mmol) oranlarında alınır. İlk önce balon içerisinde (M-2) ligandı kloroform ile çözülür ve üzerine metanol içerisinde çözünmüş olan metal tuzu ilave edilir. Başlangıçta berrak kırmızı renkte olan ligand karışım çözeltisi metal tuzu ilave edilir edilmez siyah renk alarak çökme gösterir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan bu kompleks 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kâğıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak çok az çözündüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözündüğü gözlemlenmiştir. $[\text{FeCl}(\text{L}^1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.8.'de verilmiştir.



Şekil 3.8. $[FeCl(M-2)_2 \cdot H_2O]$ Sentezi.

3.2.9. Bis{4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} çinko(II) Sentezi, $[Zn(L^2)_2]$

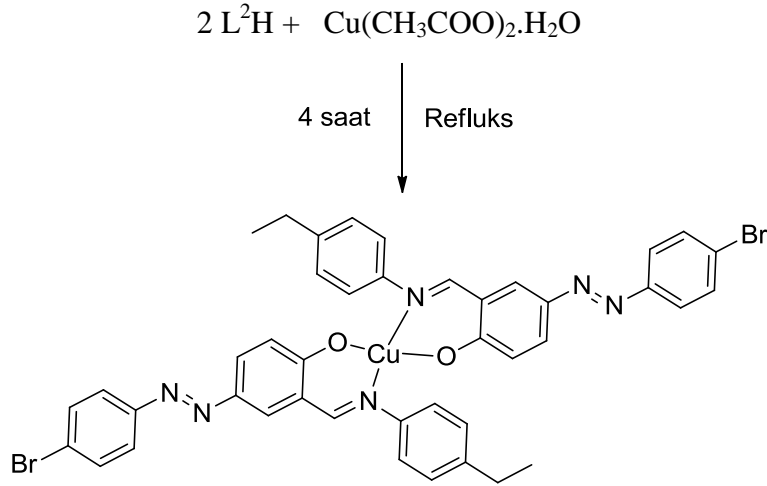
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ metal tuzundan ve (L^2H) ligandından oluşacak olan kompleks metal tuzundan 0,29g (1,3 mmol) bir behere tartım yapılarak metanol ile çözünmesi sağlanır. (L^2H) ligandından ise 0,817g (2 mmol) bir balona tartım yapılarak kloroform yardımı ile çözünmesi sağlanır. Çözünmüş (L^2H) ligandının üzerine direk olarak metanolda çözünen metal tuzu ilave edilerek kompleks oluşturulmaya çalışılır. Balondaki çözünmüş ligandın rengi berrak kırmızı iken metal tuzunun ilavesiyle berrak turuncu renk alır ve bir süre sonra çökme gözlenir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 , THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak kısmen çözüldüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözüldüğü gözlemlenmiştir. $[Zn(L^2)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.9.'da verilmiştir.



Şekil 3.9. $[Zn(L^2)_2]$ Sentezi.

3.2.10. Bis{4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenolato} bakır(II) Sentezi, $[Cu(L^2)_2]$

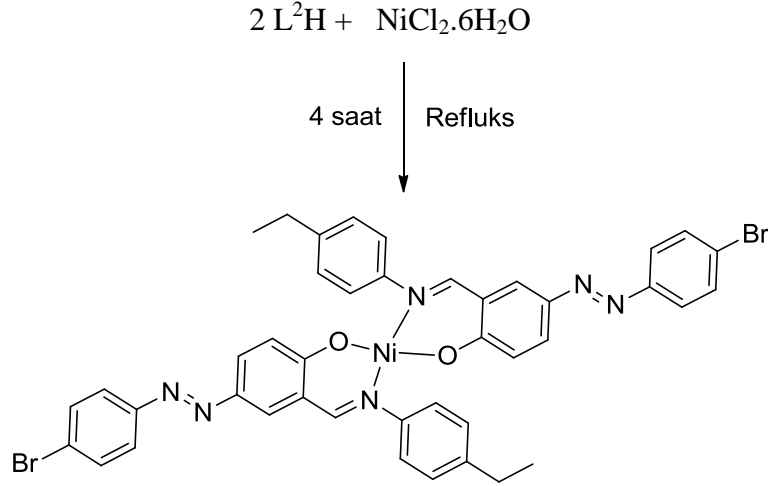
Geri soğutucu sistemi kurularak ilk önce balon içerisine 0,817g (2 mmol) (L^2H) ligandı alınır ve üzerine kloroform eklenerek bir yandan çözünmesine ve ısıtılmasına başlanır. Tamamen çözünen ligandın üzerine 0,168g (2 mmol) katı $NaHCO_3$ da ilave edilir ve biraz daha karıştırılmaya devam edilir. Ligand karışımı geri soğutucu altında karıştırılırken metal kompleksi oluşturmak üzere 0,24g (1,3 mmol) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ tartılır. Bu metal tuzu bir beherde metanol yardımıyla çözülür. Tamamen çözünen metal tuzu karışmakta olan ligandın üzerine ilave edilir. Kompleks oluşturmak için bu çözelti berrak kırmızı renkten koyu kahvrengeye döner ve çöker. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks ısıtıcı alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak çok az çözüldüğü, suda ve hegzanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözüldüğü gözlemlenmiştir. $[Cu(L^2)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.10.'da verilmiştir.



Şekil 3.10. $[Cu(L^2)_2]$ Sentezi.

3.2.11. Bis{4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-(4-etilfenil)imino]metil}fenolato} nikel(II) Sentezi, $[Ni(L^2)_2]$

0,817g (2 mmol) (L^2H) ligandı balona alındıktan sonra kloroform eklenerek çözünmesi sağlanır. Bu çözelti içerisinde 0,168g (2 mmol) katı $NaHCO_3$ eklenir. Ligand ile kompleks oluşturmak için ise $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan 0,31g (1,3 mmol) bir behere alınarak metanol içerisinde çözülür. Balon içerisindeki çözülmüş lidandın üzerine metal tuzu çözeltisi ilave edilir ve geri soğutucu takılır. Bu sırada parlak kırmızı renk olan ligand çözeltisinin rengi metal tuzu ilavesiyle koyu kahverengine döner ve bir süre sonra çökme gözlenir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks ısıtıcı alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak çok az çözüldüğü, suda ve hegzanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözüldüğü gözlemlenmiştir. $[Ni(L^2)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.11.'de verilmiştir.



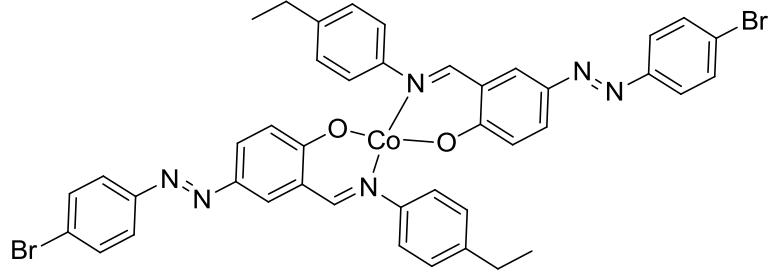
Şekil 3.11. $[Ni(L^2)_2]$ Sentezi.

3.2.1.12. Bis{4-[(*E*)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(*E*)-[(4-etilfenil)imino]metil]fenolato} kobalt(II) Sentezi $[Co(L^2)_2]$

Bir metal tuzu olan $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ dan 0,32g (1,3 mmol) alınıp bir beherde metanol ile çözülür. Bu metal tuzuyla kompleks oluşturmak üzere ise (L^2H) ligandından 0,817g (2 mmol) bir balon içerisine alınır ve kloroform ile çözülür. Çözünen bu ligandın üzerine 0,168g (2 mmol) katı $NaHCO_3$ ilave edilir. Balon içerisindeki çözünmüş lidandın üzerine metal tuzu çözeltisi ilave edilir ve geri soğutucu takılır. Bu sırada berrak kırmızı renk olan ligand çözeltisinin rengi metal tuzu ilavesiyle koyu kırmızıya döner ve bir süre sonra çökme gözlenir. Geri soğutucu altında 4 saat karıştırılan kompleks ısıtıcı alınarak oda şartlarında 30 dakika kadar soğumaya ve dinlenmeye bırakılır. Daha sonra süzgeç kağıdı ile süzülür ve kurumaya bırakılır. Sentezlenen bu maddenin EtOH, CH_2Cl_2 THF, EtAc, ve MeOH da ısıtılarak kısmen çözündüğü, suda ve heksanda hiç çözünmediği ve DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise ısıtılarak çözündüğü gözlemlenmiştir. $[Co(L^2)_2]$ bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 3.12.'de verilmiştir.



4 saat Refluks



Şekil 3.12. [Co(L²)₂] Sentezi.

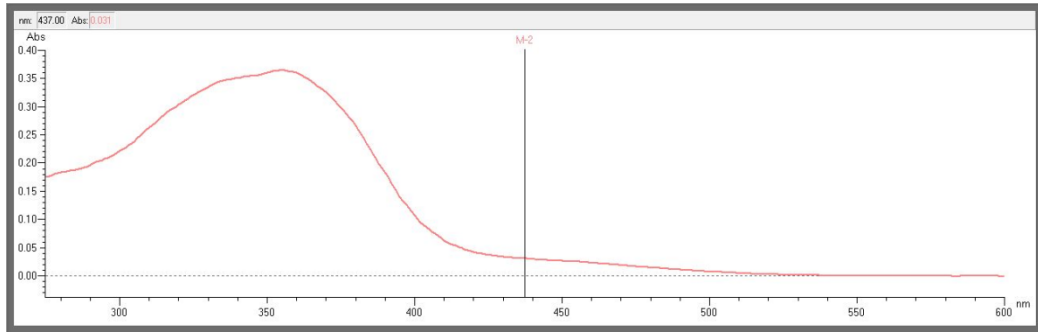
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol Sentezi (L¹H)

5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehyt ile anilinin (1:2) oranında diklormetan ortamında reaksiyona sokularak turuncu renkli 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-(fenilimino)metil]fenol (Şekil 3.2) elde edilmiştir. % 79 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH da ısıtılarak çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve CH₂Cl₂, THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözündüğü gözlemlenmiştir.

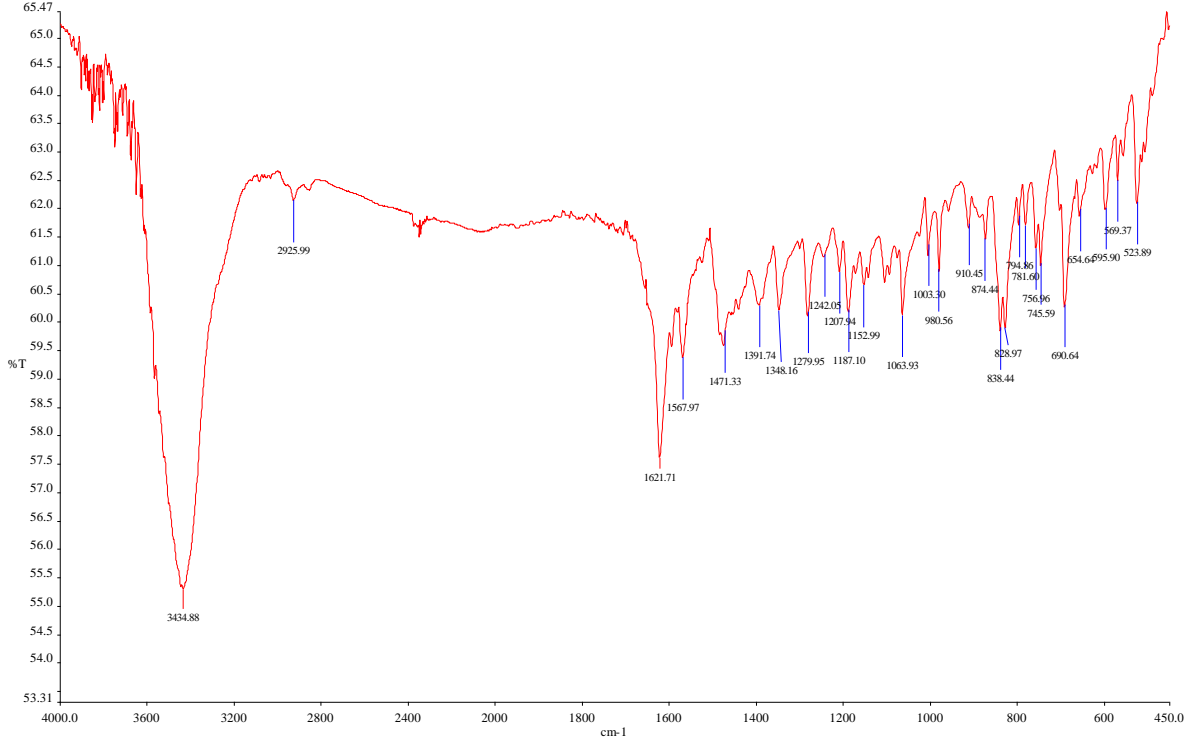
L¹H ligandının elementel analiz sonuçlarının, teorik değerler ile (Ek 1) uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

L¹H ligandının DMF çözücü ortamında yapılan elektronik absorpsiyon spektroskopisi çalışmalarına ait değerler Ek 3'de verilmiştir. L₁H ligandına ait n→π* ve π→π* geçişlerine ait maksimum absorpsiyon bandları Şekil 4.1.'de sırasıyla 277 nm ve 354 nm dalga boyunda görülmektedir.



Şekil 4.1. L¹H liganda ait UV spektrumu

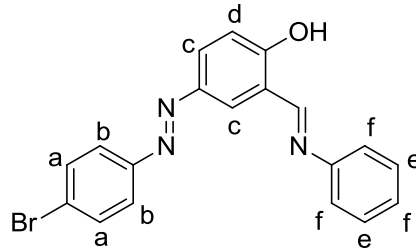
L¹H ligandının Şekil 4.2.'deki IR spektrumu incelendiğinde 3434 ve 3075 cm⁻¹'deki bandlar sırasıyla ν(OH) ve ν(Ar-CH) gruplarına ait karakteristik titreşim bandlarıdır (Gibson, 1988). Azo bileşiklerine ait karakteristik bandlardan biri olan -N=N- grubuna ait band, L¹H ligandı için 1567 cm⁻¹'de gözlenmiştir [25]. Bütün Schiff bazları 1635-1610 cm⁻¹ arasında ν(C=N) grubuna ait bandlar vermektedirler. L₁H'de de bu band 1621cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [26].



Şekil 4.2. L¹H liganda ait FTIR spektrumu

L¹H ligandının CDCl₃ çözücü ortamında ¹H ve ¹³C NMR spektrum çalışmaları yapılmış ve spektrumlar Şekil 4.4.'te verilmiştir.

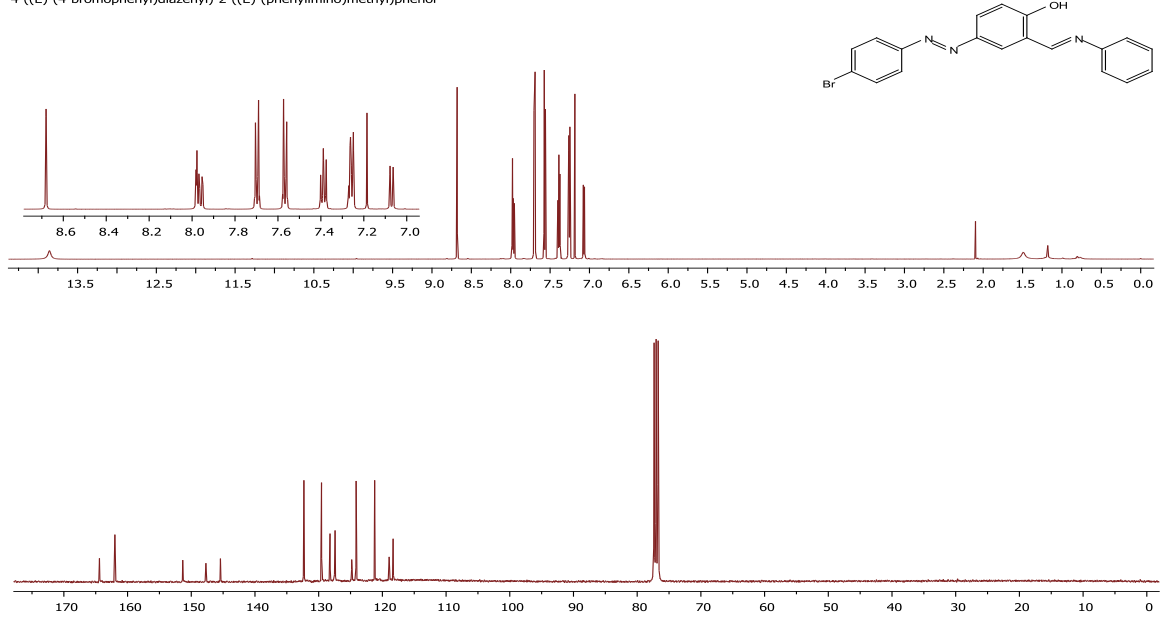
L¹H ligandının ¹H NMR spektrum değerleri, bileşiğin Şekil 4.3.'de gösterilen yapıda olduğunu desteklemektedir. Yapıda bulunan OH grubuna ait singlet 13.93 ppm'de azometin grubuna ait proton da 8.76 ppm'de gözlenmiştir. 8.04 (m, 2H)c, 7.79 (m, 2H)a, 7.66 (m, 2H)b, 7.47 (m, 2H)e, 7.34 (m, 3H)f, 7.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H)d ppm'deki pikler ise aromatik sisteme ait piklerdir.



Şekil 4.3. L¹H ligandına ait yapı

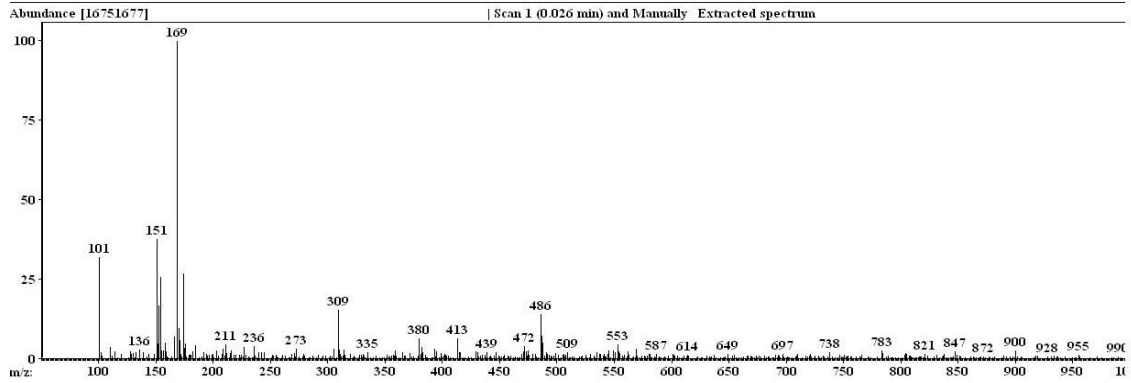
Sentezlenen L¹H ligandının ¹³C NMR spektrum değerleri L¹H'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ¹³C NMR spektrumunda 164.4 ppm'deki pik azometin karbonuna, 118-162 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.

4-((E)-(4-bromophenyl)diazenyl)-2-((E)-(phenylimino)methyl)phenol



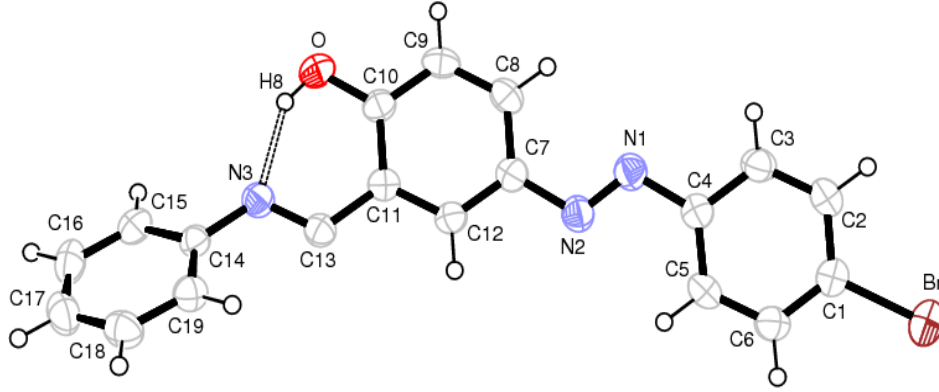
Şekil 4.4. L¹H ligandına ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları

L¹H ligandına ait kütle analizi de yapılmış ve spektrumda da (Şekil 4.5.) görüldüğü gibi MS *m/z*: 380 olarak [M]⁺ iyon piki tespit edilmiştir. MS *m/z*: 169 ve 210 pikleri ise sırasıyla [C₄H₁₀BrN]⁺ ve [C₁₃H₁₀N₂O]⁺ fragmanlarına atfedilebilir.



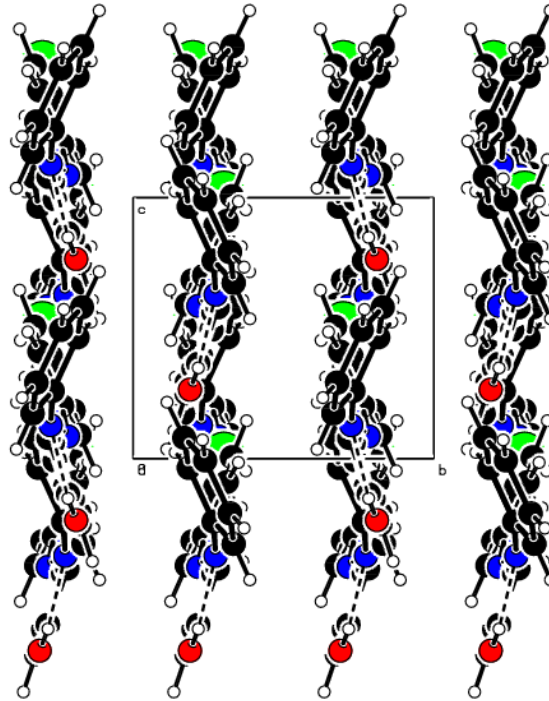
Şekil 4.5. L¹H ligandına ait kütle spektrumu

L¹H ligandının DMF içerisinde tek kristal yapısı elde edilmiş ve X-Ray çalışması yapılmıştır. Liganda ait X-Ray yapısı Şekil 4.6.'de verildiği gibidir. Yapının X-ray çalışmalarına ait veriler Ek 4'da verilmiştir.



Şekil 4.6. L^1H ligandının ORTEP-3 gösterimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir. Kesikli çizgiler moleküliçi hidrojen bağı etkileşimini göstermektedir.

Ayrıca, L^1H ligandının a-ekseni boyunca kristal paketlenmesi de Şekil 4.7.'te verildiği gibidir.



Şekil.4.7. L^1H ligandının a-ekseni boyunca paketlenmesi (istiflenmesi). Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşmelerini göstermektedir.

Monoklinik kristal sistemine ve Cc uzay grubuna ait $C_{19}H_{13}BrN_3O$ molekülünün birim hücreinde dört (4) tane molekül vardır. Moleküldeki her bir benzen halkası hemen hemen düzlemsel konformasyonda olduğu görülmektedir. Benzen halkalarındaki atomlar ortalama benzen düzlemlerinden çok küçük sapmalar göstermektedir ve bu sapmalar C3, C12 ve C18 atomları olup sırasıyla $-0.100(3)$, $0.016(2)$ ve $0.0065(2)$ Å değerlerindedir.

(C1-C6), (C7-C12) ve (C14-C19) halkalarındaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları normal değerlerinde olup, her bir halkadaki ağırlıklı ortalama (C-C) bağ uzunlukları 1.384(4), 1.395(4) ve 1.384(4) Å olduğu görülmektedir. P1(C1-C6), P2(C7-C12) ve P3(C14-C19) atomlarıyla tanımlanan düzlemler arasındaki P1/P2, P1/P3 ve P2/P3 dihedral açı değerleri; 4.73(8), 47.85(7) ve 45.39(7)^o olarak hesaplanmıştır. Ayrıca [P4(C4/N1/N2/C7) ve P5(C11/C13/N3/C14)] atomlarından oluşan azo- ve azometin grupları arasındaki P4/P5 dihedral açı değeri 23.40(2)^o olarak belirlenmiştir. Molekülde N2=N1 bağ uzunluğu boyunca iki benzene halkası trans konfigürasyon göstermektedir ve C4-N1-N2-C7 bükülme (torsiyon) açı değeri ise yaklaşık olarak 179.3(2)^o dir. Bu açı değeri önceki çalışmalarda 179.80(17)^o [27], 175.83^o [28] ve 178.5(3)^o [29] olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Ek 4'de verilen Br-C1, N1=N2, N2-C7 ve N1-C4 bağ uzunluklarının ise normal değerlerinde olduğu görülmektedir.

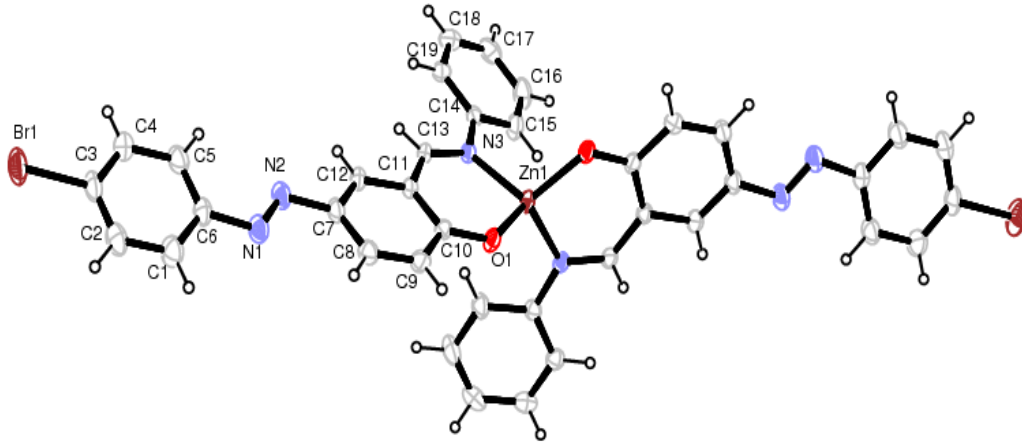
Kristal yapıda kuvvetli O-H...N moleküllerarası hidrojen bağı vardır (Şekil 4.6.) [O1...N3; 1.845(2) Å, O1-H8...N3; 147.00^o] (Ek 4) ve bu değer literatürde rapor edilen çalışmalardaki değerlerle de uygunluk içerisinde olduğu görülmektedir (146.00^o [31] ve 147.93^o [29]). Birim hücre içerisinde moleküler yapının istiflenmesini (paketlenmesi) destekleyen bir tane C-H...O moleküllerarası hidrojen bağı ve altı tanede zayıf C-H... π etkileşmelerinin varlığı belirlenmiştir (Ek 4 ve Şekil 4.6.). Ayrıca birim hücre içerisinde molekülün halka düzlemleri arasındaki kısa mesafeli Cg...Cg (π ... π) etkileşmelerinin de kararlı yapıyı destekledikleri görülmektedir [Cg2...Cg2^a=4.631(13) Å. Burada Cg2: (C7-C12) halkası ve simetri kodu (a): x, -y, 1/2+z dir].

4.2. L¹H Şeklinde Simgelenen Ligandın Kompleksleri

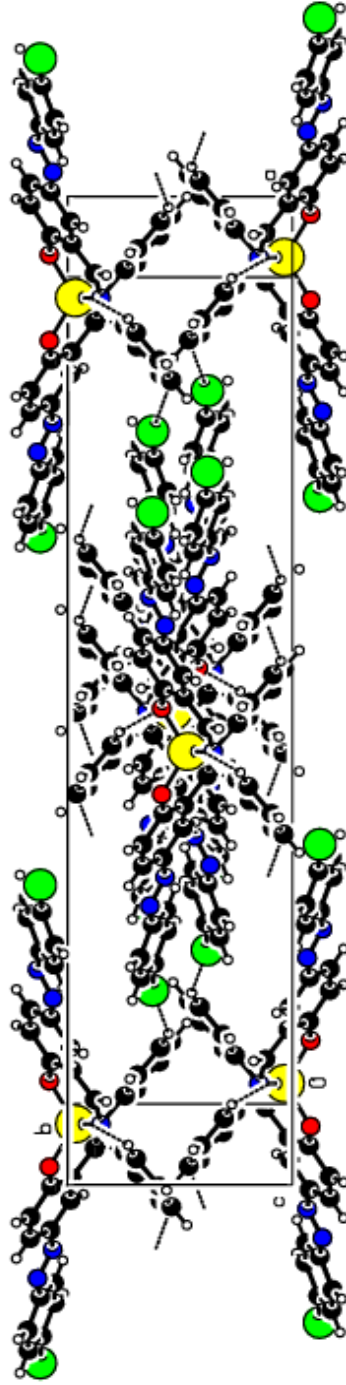
L¹H ligandı ile Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) metal tuzları kullanılarak ligandın metal kompleksleri hazırlanmıştır. Elementel analiz ve atomik absorpsiyon analiz verileri, komplekslerde metal:ligand oranının 1:2 olduğunu desteklemektedir. L¹H ligandının Zn kompleksinin tek kristal analizi de bu veriyi doğrulamaktadır.

Üç boyutlu yapısı aydınlatılan C₃₈H₂₆Br₂N₆O₂Zn kompleks molekülün asimetric birimde yarısı bulunmaktadır ve diğer yarısı Zn1 atomunun tam ortasından geçen terslenme merkezine göre yapılan simetri işlemiyle elde edilmiştir (simetri kodu: -x, y, -z-3/2]. Zn1 atomu bükülmüş (çarpık) oktahedral koordinasyon geometrisini ve Zn1 atomunun tam ortasından geçen iki katlı dönme eksenine göre simetric iki tane kelat halkalarını oluşturmaktadır. En kararlı yapıda olan bu kelat halkaları arasındaki dihedral

açının değeri yaklaşık olarak $80.14(6)^\circ$ dir. Zn1-O1 ve Zn1-N3 bağ uzunlukları da 1.9265(14) ve 2.0046(16) Å değerlerinde olup literatürdeki normal değerleriyle uygunluk içerisindedir [30]. A(Zn1/O1/N3/C10-C13), B(C7-C12), C(Br/N1/N2/C1-C7) ve D(N3/C14-C19) atom gruplarının oluşturduğu düzlemler hemen hemen düzlemsellik içerisindedirler. Bu düzlemlerin en iyi ortalama düzlemselliğinden N3, C12, N1 ve C16 atomları maksimum sapma göstermektedir. Bu sapma değerleri sırasıyla 0.021(2), -0.011(2), -0.064(2) ve -0.002(3) Å dir. Düzlemler arasındaki A/B, A/C, A/D, B/C, B/D ve C/D dihedral açıların: 1.17(9), 15.36(7), 16.07(8), 14.49(9), 15.04(10) ve $17.61(9)^\circ$ değerlerinde olduğu hesaplanmıştır. Kompleks moleküler yapıda (C1-C6) ve (C7-C12) benzene halkaları N1=N2 bağına göre trans yapıdadırlar ve C6-N1-N2-C7 torsiyon (bükülme) açısının değeri $179.20(19)^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu torsiyon açısının değeri, daha önceki çalışmalarda rapor edilen azo- yapıli moleküllerdeki değerleriyle de uygunluk içerisinde olduğu görülmüştür. Birim hücre içerisinde molekülün paketlenmesini (istiflenmesi) destekleyen C-H...Br ve C-H...O hidrojen bağlarıyla birlikte, zayıf C-H... π etkileşmelerinin varlığı da söz konusudur (Şekil 4.8. ve Ek 4).



Şekil 4.8. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksinin ORTEP-3 gösterimi. Termal elipsoidler %50 olasılıkla çizilmiştir.



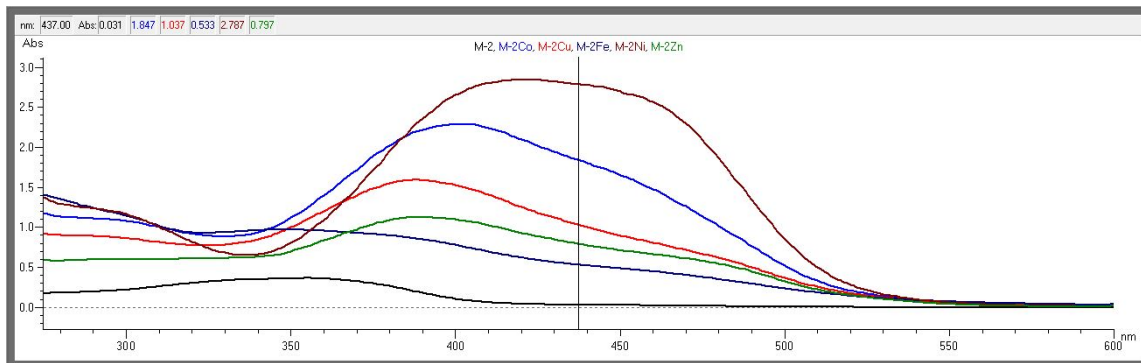
Şekil 4.9. $[Zn(L^1)_2]$ kompleksinin c-ekseni boyunca paketlenmesi (istiflenmesi). Kesikli çizgiler moleküleri ve moleküllerarası hidrojen bağı etkileşmelerini göstermektedir.

Komplekslerin IR spektral verileri (Ek 2) incelendiğinde, liganddaki serbest $\nu(OH)$ grubuna ait 3434'deki gerilme titreşimi komplekslerde ortadan kalkmaktadır. Ligandın IR spektrumunda azo grubuna ait $\nu(-N=N-)$ gerilme titreşiminin kompleksleşme sonucu değiştiği gözlenmiştir [32]. Ek 2'de de görüldüğü gibi komplekslerde azometin grubuna ait

$\nu(\text{C}=\text{N})$ frekansının daha düşük seviyelerde çıkması ise Schiff bazlarında, metal iyonlarının azometin azotuna bağlanması ile açıklanabilir [33].

Ligand ve komplekslerin IR spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda, azo grubunun azot atomu ve fenolik C-OH grubunun oksijen atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu belirlenmiştir. Komplekslerde $543\text{-}596\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yeni zayıf karakteristik bandlar (metal-azot) M-N bağımlı göstermektedir [32]. $418\text{-}459\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen bandlar (metal-oksijen) M-O bandlarını göstermektedir [26].

Komplekslerin elektronik spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.8.) ligandan farklı olarak $530\text{-}539\text{ nm}$ arasında d-d geçişlerine ait bandlar gözlenmiştir [34]. Bu geçişler düşük enerji ile gerçekleştiğinden ve yasaklı geçişler olduğundan çok zayıf absorbanslar vermektedirler [35]. Aromatik halkaya ait olan geçişlerde ise herhangi bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.10. L^1H ligandı ve komplekslerine ait UV spektrumları

Komplekslerin geometrilerini tespit etmek için magnetik susceptibilite ölçümleri oda sıcaklığında Gouy metodu kullanılarak yapılmış olup, bulunan değerler EK 1'de verilmiştir. Ölçümler sonucu Ni(II) kompleksinin diamagnetik olmasının yanı sıra kare düzlem geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Cu(II) ve Co(II) için bulunan değerler ise sırasıyla 1.9 BM. Ve 4.7 BM'dir. Buna göre Cu(II) kompleksi kare düzlem yapıda, Co(II) kompleksi ise tetrahedral yapıdadır [36]. Fe kompleksi için magnetik susceptibilite değeri ise 4.7 BM olarak bulunmuş ve bulunan bu değer 5 eşleşmemiş elektrona karşılık geldiği bulunmuştur.

Bütün komplekslerin DTA-TG analizleri yapılmıştır (Ek 5). Buna göre $Zn(L^1)_2$, $Cu(L^1)_2$ ve $Ni(L^1)_2$ komplekslerinin TG eğrilerinde ilk kütle kaybı $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yakın başlamakta ve yaklaşık $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam etmektedir. Bu durum bu üç komplekste

absorbe veya kristal suyun bulunmadığını desteklemektedir. Kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde son ürün olarak tamamen metal oksidine dönüşmektedir.

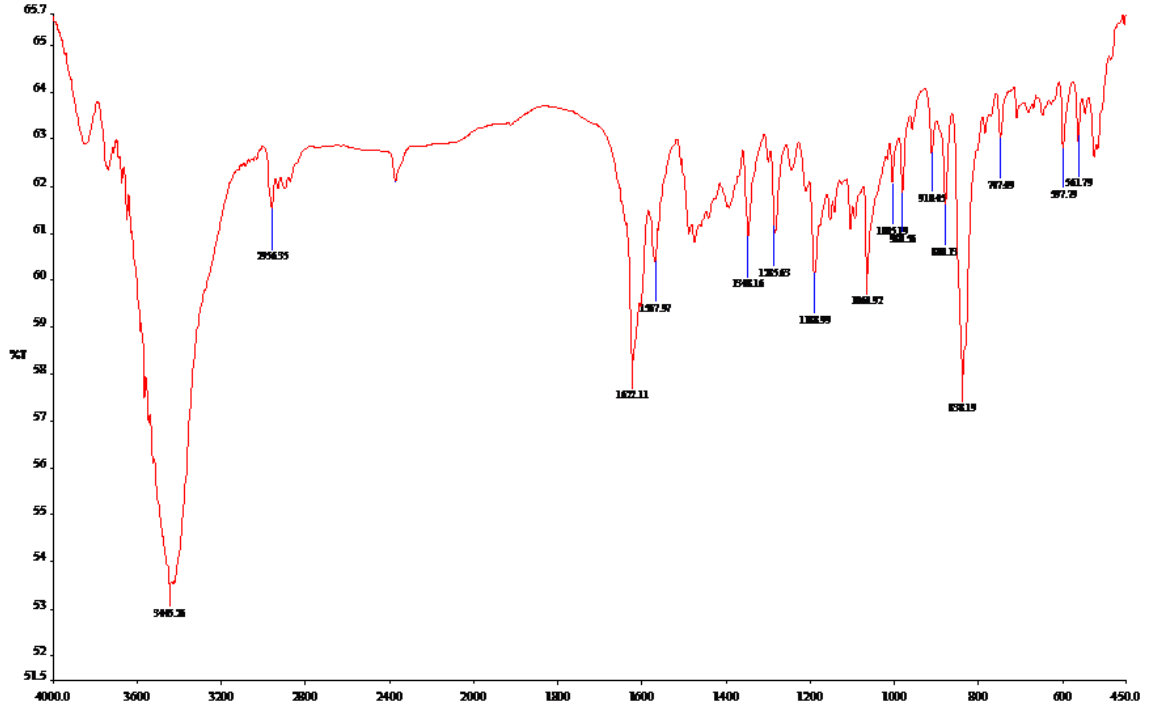
$[\text{Co}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ilk kütle kaybının 100°C civarında başlaması ve kütle kaybının miktarı yapıda bulunan iki mol absorbe su ile uyumludur. Benzer şekilde $[\text{FeCl}(\text{L}^1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ kompleksinde de gözlenen ilk kütle kaybı yapıdaki kristal su ile uyumludur.

Aynı komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, TG eğrilerini desteklediği görülmektedir. Spektrumlardaki ekzotermik pikler komplekslerin bozunma noktalarını ifade etmektedir.

4.3. 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil} fenol Sentezi (L²H) (2)

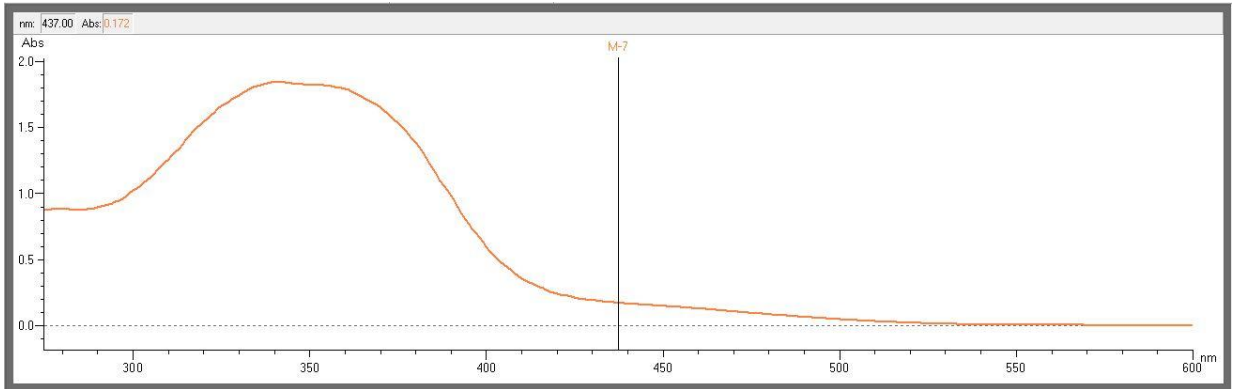
5-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-hidroksibenzaldehit ile 4-etilanilin (1:2) oranda diklormetan ortamında reaksiyona sokularak koyu turuncu renkli 4-[(E)-(4-bromofenil)diazenil]-2-[(E)-[(4-etilfenil)imino]metil} fenol bileşiği (Şekil 3.3) elde edilmiştir. % 75 verimle sentezlenen ve oda sıcaklığında kararlı olan bu Schiff bazı ligandının EtOH ve MeOH'de ısıtılarak çözündüğü, suda hiç çözünmediği ve CH_2Cl_2 THF, EtAc, DMSO ve DMF gibi çözücülerde ise çözündüğü gözlemlenmiştir. L²H ligandının elementel analiz sonuçlarının, teorik değerler ile (Ek 1) uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

L²H ligandının IR spektrumundaki 3445 ve 3055 cm^{-1} 'deki bandlar sırasıyla $\nu(\text{OH})$ ve $\nu(\text{Ar-CH})$ gruplarına ait karakteristik titreşim bandlarıdır. 1567 cm^{-1} 'deki band $-\text{N}=\text{N}-$ grubunun varlığını göstermektedir. Bütün Schiff bazları $1635-1610 \text{ cm}^{-1}$ arasında $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubuna ait bandlar vermektedirler. L²H'de de bu band 1622 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır [26].



Şekil 4.11. L²H liganda ait FTIR spektrumu

L²H ligandının DMF çözücü ortamında yapılan elektronik absorpsiyon spektroskopisi çalışmalarına ait değerler Ek 3’de verilmiştir. L²H ligandına ait n→π* ve π→π* geçişlerine ait maksimum absorpsiyon bandları Şekil 4.12.’de sırasıyla 292 nm ve 341nm dalga boyunda görülmektedir.

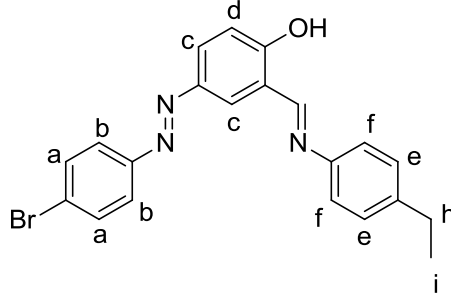


Şekil 4.12. L²H liganda ait UV spektrumu

L²H ligandının CDCl₃ çözücü ortamında ¹H ve ¹³C NMR spektrum çalışmaları yapılmış ve spektrumlar Şekil 4.14.’de verilmiştir.

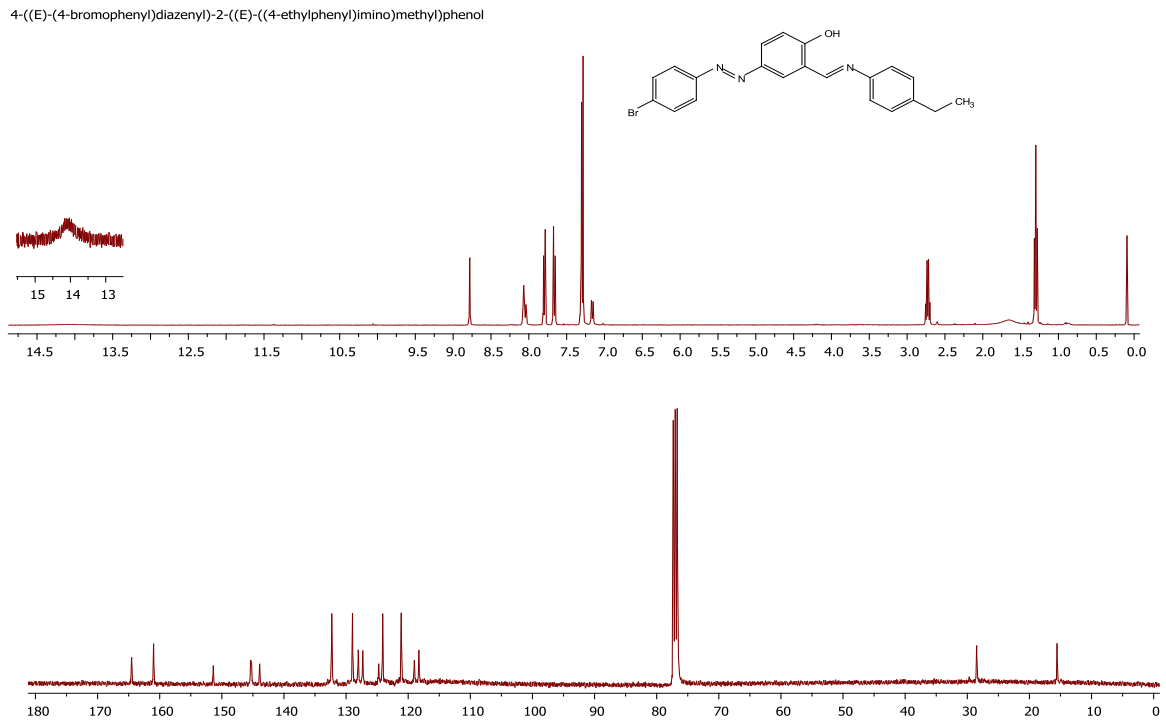
L²H ligandının ¹H NMR spektrum değerleri, bileşiğin Şekil 4.13’de gösterilen yapıda olduğunu desteklemektedir. Yapıda bulunan OH grubuna ait singlet 8.78 ppm’de

azometin grubuna ait proton da 7.28 ppm'de gözlenmiştir. 8.11-8.01 (m, 2H)**c**, 7.83-7.75 (m, 2H)**a**, 7.70-7.62 (m, 2H)**b**, 7.30(m, 4H)**e,f**, 7.16 (d, 1H)**d** ppm'deki pikler ise aromatik sisteme ait piklerdir. 2.73 (q, 2H)**h**, 1.30 (t, 3H)**i** ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarına ait piklerdir.



Şekil 4.13. L^2H ligandına ait yapı

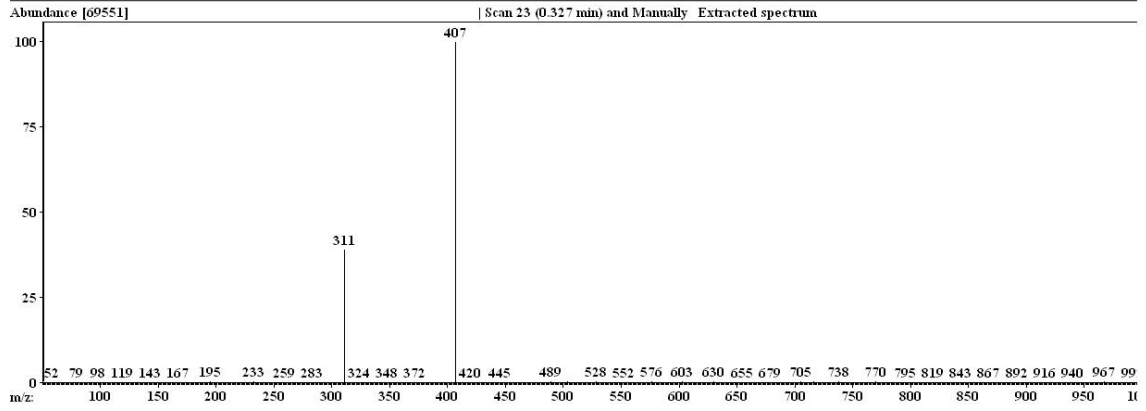
Sentezlenen L^2H ligandının ^{13}C NMR spektrum değerleri L^2H 'in yapısı hakkında daha detaylı bilgi vermektedir. Ligandın ^{13}C NMR spektrumunda 164.4 ppm'deki pik azometin karbonuna, 118-162 ppm aralığındaki pikler ise benzen karbonlarına ait piklerdir.



Şekil 4.14. L^2H ligandına ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları

L^2H ligandına ait kütle analizi de yapılmış ve spektrumda da (Şekil 4.15) görüldüğü gibi MS m/z : 407olarak $[\text{M}]^+$ iyon piki tespit edilmiştir. MS m/z : 311 pikindeki yoğunluk

ise $[C_6H_4-N=N-C_6H_3-N=CH-C_6H_4-C_2H_5]^+$ bu, bir Br atomunun ve ana liganttan bir OH grubunun kaybından kaynaklanır.



Şekil 4.15. L²H ligandına ait kütle spektrumu

4.4. L²H Şeklinde Simgelenen Ligandın Kompleksleri

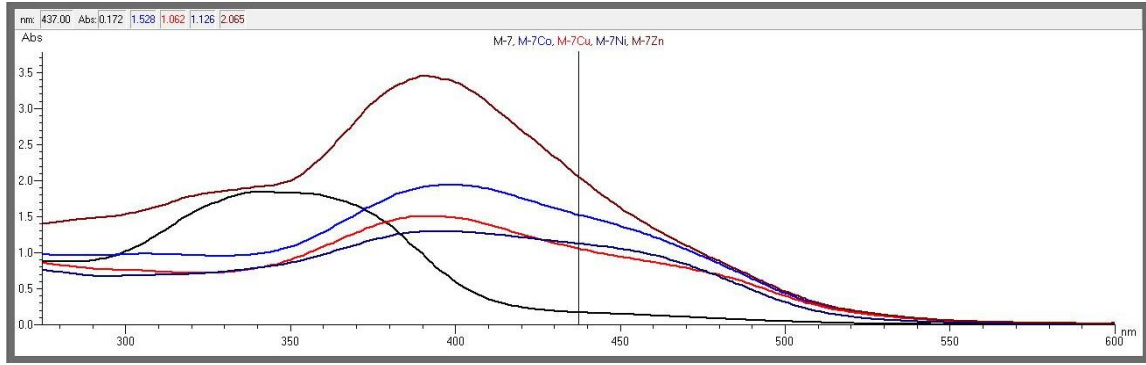
L²H ligandı ile Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) metal tuzları kullanılarak ligandın metal kompleksleri hazırlanmıştır. Bu ligand ile de Fe kompleksi hazırlanmaya çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır.

Komplekslerin IR spektral verileri incelendiğinde, liganddaki serbest $\nu(OH)$ grubuna ait 3445'teki gerilme titreşimleri komplekslerde ortadan kalkmaktadır. Ligandın IR spektrumunda azo grubuna ait $\nu(-N=N-)$ gerilme titreşiminin kompleksleşme sonucu değiştiği gözlenmiştir [32]. Komplekslerde azometin grubuna ait $\nu(C=N)$ frekansının daha düşük seviyelerde çıkması ise Schiff bazlarında, metal iyonlarının azometin azotuna bağlanması ile açıklanabilir [33].

Ligand ve komplekslerin IR spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda, azo grubunun azot atomu ve fenolik C-OH grubunun oksijen atomu üzerinden metal iyonlarına koordine olduğu belirlenmiştir. Komplekslerde 555-607 cm^{-1} 'de gözlenen yeni zayıf karakteristik bandlar (metal-azot) M-N bağı göstermektedir [37]. Bu bandlar $\nu(Cu-N)$, $\nu(Co-N)$, $\nu(Ni-N)$ ve $\nu(Zn-N)$ için sırası ile 607, 555, 660 ve 568 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. 418-402 cm^{-1} aralığında bulunan bandlar ise (metal-oksijen) M-O bandlarını göstermektedir [26].

Komplekslerin elektronik spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.14), ligandan farklı olarak 521-537 nm arasında d-d geçişlerine ait bandlar gözlenmiştir [34]. Bu geçişler

düşük enerji ile gerçekleştiğinden ve yasaklı geçişler olduğundan çok zayıf absorbanlar vermektedirler [35].



Şekil 4.16. L²H ligandı ve komplekslerine ait UV spektrumları

Komplekslerin geometrilerini tespit etmek için magnetik susseptibilite ölçümleri oda sıcaklığında Gouy metodu kullanılarak yapılmış olup, bulunan değerler Ek 1’de verilmiştir. Ölçümler sonucu Ni(II) kompleksinin diamagnetik olmasının yanı sıra kare düzlem geometriye sahip olduğu düşünülmektedir. Cu(II) ve Co(II) için bulunan değerler ise sırasıyla 2.1 BM. ve 4.5 BM’dir. Buna göre Cu(II) kompleksi mono nükleer yapıda ve karedüzlem, Co(II) kompleksi ise tetrahedral yapıdadır [36].

Bütün ligandların metal komplekslerinin DTA-TG analizleri yapılmıştır. Bütün komplekslerin DTA-TG analizleri yapılmıştır (Ek 5). Buna göre bütün komplekslerinin TG eğrilerinde ilk kütle kaybı 200 °C’ye yakın başlamakta ve yaklaşık 400 °C’ye kadar devam etmektedir. Bu durum komplekslerde absorbe veya kristal suyun bulunmadığını desteklemektedir. Kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde son ürün olarak tamamen metal oksidine dönüşmektedir.

Aynı komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, TG eğrilerini desteklediği görülmektedir. Spektrumlardaki ekzotermik pikler komplekslerin bozunma noktalarını ifade etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] US, Ş., (2006). "Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- [2] PEKER, E., (2000). "Azo Grubu Yenii Schiff Bazları Ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- [3] BAPLI, İ., (2006). "Alizarin (1,2 Dihidroksi Antrakinon)'in Asit Sabitlerinin Tayini Ve Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşum Koşullarının İncelenmesi." Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [4] BAŞER, İ ve İNANICI, M., (1990). "Boyarmadde Kimyası".Marmara Üniversitesi Yayınları, 1.Baskı, 217, İstanbul.
- [5] GRIFFITHS, J., (1976). "Clour and Constitution of Organic Molecular". Academic Press, London.
- [6] MOTALEB GHASEMIAN ve ARK., (2014). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 124, 153–158
- [7] TANAKA ve ARK., (1984). Chem. Pharm. Bull., 32181, 3291-3298.
- [8] ÇELİK, C., (1999). "2-Amino Pridin Esaslı Schiff Bazları İle Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- [9] SERİN, S., (1995). Tekstil Boyarmadde ve Boyarmadde Üretiminde Gerekli Kimyasal Maddelerin Üretim ve Teknolojilerinin Belirlenmesi, Pilot Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi. Proje no:KTÇAG-DPT 7, Adana.
- [10] YALÇIN, E. (2009). "2-Aminotiyofen Türevlerinden Bazı Azo Bileşiklerinin Elde Edilmesi Ve Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [11] GÜMRÜKCÜOĞLU, İ, E., KOCAOKUTGEN, H., (1990). "Bazı Azo Boyarmaddelerinin Sentezi". 19 Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- [12] TUNCEL, M.,(1996). " Değişik Gruplar İçeren Azoboyarmaddelerinin Potansiyometrik Titrasyon Metoduyla Asidik ve Bazik Özelliklerinin Belirlenmesi." Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [13] ERDİK, E., (1987). "Denel Organik Kimya". Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, Yayın no:145, Ankara.
- [14] ORGEL, L, E., (1960). " An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand Field Theory." An Introduction to The Transition-Metal Chedmistry Ligand Field.

- [15] ABDELRAZAK M. TAWFİK ve ARK., (2012). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97, 1172–1180
- [16] PATAI, S., (1970). "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", pp. 238-47, Wiley, New York.
- [17] OSKAY, E., (1990). *Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42*, 243, Ankara.
- [18] ŞENER, K., (1999). Yüksek Lisans Tezi, K.Maraş.
- [19] C. ANİTHA ve ARK., (2012). "Synthesis and characterization of VO (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes of chromone based azo-linked Schiff base ligand." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 98, 35–42
- [20] SCOVILL, J. P., KLAYMAN, D., and FRANCHINO, F., (1982). *J. Med. Chem.* 25:1261.
- [21] BUSCH, D. H., (1967). *Helv. Chim. Acta*, 171.
- [22] TARAFDER, B.T., MIAH, P. B., (1986). *Revue Roumaine de Chimie*, 31, 5, 529-532.
- [23] SMITH, K., HAMMOUND, M, E, W., JAMES, D, M., ELLISON, I, J and HUTCHINGS, M, G., (1990). "Regiospecific synthesis of 1-substituted 1,2,4-triazoles by reaction of 1,2,4-triazole with aldehydes" *Chem. Lett.*, 437.
- [24] ALLAN, J.R., McCLOY, B., (1992), " Thermal, Spectral and Magnetic Studies of the Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper with 3-Pyridinealdoxime." *Thermochim Acta*, 211:85-91.
- [25] SOLIMAN, E, M., EL-SHBASY, M., (1994). "Synthesis, characterization and electrical conductivity properties of homo-and hetero-di and trimetallic complexes of mixed azo dyes" *Journal of Materials Science*, 29, 4505-4509.
- [26] EL-SAİED, A., AYAD, I, M. and ALY, A, S., (1993). *Transition Met. Chem.*, 18, 279-282.
- [27] N. Karadayı, Ç. Albayrak, M. Odabaşoğlu ve O. Büyükgüngör, (2006). *Acta Cryst.* E62, o1727-o1729.
- [28] W.Yang, X.L.You, Y. Zhong ve D.C. Zhang, (2007). *Dyes Pigm.* 74, 317-321.
- [29] M. Aslantas, N. Kurtoğlu, E. Şahin ve M. Kurtoğlu, (2007). "4-[(E)-Phenyldiazenyl]-2-[(E)-phenyliminomethyl]phenol" *Acta Cryst.* E63 o3637.
- [30] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen ve R. Taylor, (1987). "Tables of bond lengths determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond lengths in Organic compounds." *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.

- [31] H.Dal, Y. Süzen ve E. Şahin, (2007). "Synthesis, spectral studies of salicylidine-pyridines: Crystal and molecular structure of 2-[(1E)-2-aza-2-(5-methyl(2-pyridyl)ethenyl]-4-bromobenzen-1-ol" *Spectrochim. Acta A.* 67, 808-814.
- [32] TÜMER ve ARK., (1998). Synth. And React. In Inorg. And Met. Org. Chem., 28(8), 1390.
- [33] MAURYA, R, C., MISHRA, D, D., JAIN, S., JAISWALL, M., (1993). " Synthesis and characterization of some mixed ligand complexes of copper (II) and cobalt (II) with Schiff bases and heterocyclic organic compounds." *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 23(8), 1335-1349.
- [34] LISOWSKI, J., STARYNOWICZ, P., (1999). " Heterodinuclear Macrocyclic Complexes Containing Both Nickel(II) and Lanthanide(III) Ions." *Inorg. Chem.*, 38, 1351-1355.
- [35] BENOIST, E., GESTIN, J. F., BLANCHARD, P., JUBAULT, M. And GUINTARD, J. P., (1999). " Spectroscopic and electrochemical studies of new copper(II) and nickel(II)N2S2 tetradentate complexes of potential interest to nuclear medicine." *Transition Met. Chem.*, 24. 42-48.
- [36] KÖKSAL, H., TÜMER, M.ve SERİN, S., (1996). "Syntesis, Characterization and Thermal Studies of Mononuclear and Binuclear Complexes of Copper (II) with Schiff Bases Derived from 1-Phenyl-2,3-Di-methyl-4-Amino pyrazolone." *Synth. React. Met-Org. Chem.*, 26, 1577.
- [37] TÜMER ve ARK., (1999). "Antimicrobial activity studies of mononuclear and binuclear mixed-ligand copper(II) complexes derived from Schiff base ligands and 1,10-phenanthroline." *Trans. Metal Chem.*, 24. 13-17.

Bileşik	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Renk	E.N. (°C)	Verim g (%)	Hesaplanan (Bulunan) %			μ_{eff} , BM
						C	H	N	
L ¹ H	C ₁₉ H ₁₄ BrN ₃ O	380,24	Turuncu	180	7,8 (79)	60.00 (60.02)	3.69 (3.71)	11.05 (11.05)	-
Zn(L ¹) ₂	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ N ₆ O ₂ Zn	823,84	Turuncu	291	0,6 (59)	55.43 (55.40)	3.15 (3.18)	10.19 (10.20)	Diamagnetik
[Co(L ¹) ₂].2H ₂ O	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ CoN ₆ O ₂	817,39	Kırmızı	296	0,57 (53)	53.48 (53.04)	3.54 (3.15)	9.85 (9.70)	4.7
Cu(L ¹) ₂	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ CuN ₆ O ₂	822,01	K.Rengi	321	0,63 (63)	55.74 (55.52)	3.45 (3.19)	10.22 (10.22)	1.9
Ni(L ¹) ₂	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ N ₆ NiO ₂	817,15	K.Rengi	338	0,67 (62)	55.25 (55.85)	3.22 (3.21)	10.18 (10.28)	Diamagnetik
[Fe(L ¹) ₂ Cl(H ₂ O)]	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ CoN ₆ O ₂	817,39	Kırmızı	296	0,57 (53)	52.46 (52.60)	3.27 (3.25)	9.58 (9.68)	4.7
L ² H ₂	C ₂₁ H ₁₈ BrN ₃ O	408,3	Turuncu	149	8,2 (75)	61.70 (61.78)	4.41 (4.44)	10.28 (10.29)	-
Zn(L ²) ₂	C ₄₂ H ₃₄ Br ₂ N ₆ O ₂ Zn	879,95	Turuncu	227	0,6 (56)	57.29 (57.33)	3.90 (3.92)	9.52 (9.55)	Diamagnetik
Cu(L ²) ₂	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ CuN ₆ O ₂	822,01	K.Rengi	321	0,63 (63)	57.21 (57.45)	3.95 (3.90)	9.23 (9.37)	2.1
Co(L ²) ₂	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ CoN ₆ O ₂	817,39	Kırmızı	296	0,57 (53)	57.60 (57.75)	3.92 (3.92)	9.60 (9.62)	4.5

Ek 2. Ligand ve komplekslerin önemli FT-IR verileri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu(\text{OH})$ (H ₂ O)	$\nu(\text{ArC-H})$	$\nu(\text{CH=N})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
L ¹ H	3434	3075	1621	1567	-	-
Zn(L ¹) ₂	-	3038	1607	1585	422	572
[Co(L ¹) ₂].2H ₂ O	3412	3038	1613	1585	418	579
Cu(L ¹) ₂	-	3041	1602	1528	457	577
Ni(L ¹) ₂	-	3048	1601	1595	459	543
[Fe(L ¹) ₂ Cl(H ₂ O)]	3403	3056	1607	1599	425	596
L ² H ₂	3445	3055	1622	1567	-	-
Zn(L ²) ₂	-	3058	1609	1579	418	607
Cu(L ²) ₂	-	3057	1592	1575	420	555
Co(L ²) ₂	-	3062	1607	1576	420	568
Ni(L ²) ₂	-	3035	1603	1594	417	560

Ek 3. Ligand ve komplekslerin DMF içerisindeki UV analiz verileri

Compound	λ_{\max} (nm)	μ_{eff} , BM
L ¹ H	224, 277, 335, 390	-
Zn(L ¹) ₂	283, 333, 399, 457	Diamagnetic
[Co(L ¹) ₂].2H ₂ O	237, 279, 348, 366, 458, 552	4.7
Cu(L ¹) ₂	236, 275, 335, 366, 425, 642	1.9
Ni(L ¹) ₂	283, 375, 490, 539	Diamagnetic
[Fe(L ¹) ₂ Cl(H ₂ O)]	270, 330, 350, 375, 610	4.7
L ² H ₂	234, 292, 346, 394	-
Zn(L ²) ₂	276, 359, 414, 507	Diamagnetic
Co(L ²) ₂	235, 280, 348, 366, 545	4.5
Cu(L ²) ₂	237, 279, 346, 363, 401, 639	2.1
Ni(L ²) ₂	231, 282, 371, 490, 559	Diamagnetic

Ek 4

 Crystal data and structure refinements for ligand L¹H (**1**) and complex Zn(L¹)₂ (**2**).

	1	2
Empirical Formula	C ₁₉ H ₁₃ BrN ₃ O	C ₃₈ H ₂₆ Br ₂ N ₆ O ₂ Zn
Formula weight	379.23	823.84
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Cc	C2/c
Unit cell dimensions	a = 37.4840(11) Å b = 7.0935(2) Å c = 6.2089(2) Å β = 97.497(2) ^o	a = 34.9897(7) Å b = 8.3586(2) Å c = 11.8489(3) Å β = 105.3030(10) ^o
Volume	1636.79(8) Å ³	3342.52(13) Å ³
Z	4	8
Calculated density	1.539 Mg/m ³	1.637 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.522 mm ⁻¹	3.171 mm ⁻¹
F(000)	764	1648
Crystal size	0.45 x 0.23 x 0.04 mm	0.45 x 0.25 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.19-26.37 ^o	2.41-30.27 ^o
Limiting indices	-46 ≤ h ≤ 46 -8 ≤ k ≤ 8 -7 ≤ l ≤ 7	-49 ≤ h ≤ 47 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	9427	19157
Unique reflections	2858 [R(int) = 0.0323]	4951 [R(int)=0.0322]
Completeness to theta	= 26.37 99.3 %	30.27 99.0 %
Max. and min. Transmission	0.9059 and 0.3966	0.7422 and 0.3295
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on
Data / restraints / parameters	2858 / 62 / 217	4951 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F ²	1.008	1.018
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0289, wR ₂ =0.0626	R ₁ =0.0380, wR ₂ =0.0832
R indices (all data)	R ₁ =0.0334, wR ₂ =0.0643	R ₁ =0.0729, wR ₂ =
0.0945		
Δρ _{max} and Δρ _{min}	0.343 and -0.184 e. Å ⁻³	0.662 and -0.515 Å ⁻³

Some selected bond lengths [Å], bond angles [°] and torsion angles [°] for L¹H **1**.

Br-C1	1.897(3)	O-C10	1.334(3)
N2-N1	1.243(3)	N2-C7	1.425(3)
C6-C5	1.371(4)	C6-C1	1.375(4)
N1-C4	1.426(3)	N3-C13	1.282(3)
N3-C14	1.413(3)	C13-C11	1.455(4)
N1-N2-C7	114.4(2)	N2-N1-C4	114.5(2)
C13-N3-C14	121.5(2)	C15-C14-N3	118.4(2)
C18-C19-C14	119.7(3)	C19-C14-N3	122.1(2)
N3-C13-C11	120.8(2)	C5-C4-N1	125.1(2)
C3-C4-N1	115.3(2)	O-C10-C11	121.8(2)
C6-C1-Br	119.3(2)	C12-C7-N2	116.6(2)
N2-N1-C4-C5	-6.2(3)	C4-N1-N2-C7	179.3(2)
N1-N2-C7-C8	10.5(3)	C13-N3-C14-C15	-146.7(2)
C14-N3-C13-C11	-170.7(2)	Br-C1-C2-C3	-179.83(19)
C2-C3-C4-N1	-177.1(2)	C8-C9-C10-O	178.9(2)
C9-C10-C11-C13	172.8(2)	O-C10-C11-C13	-6.5(3)
C13-C11-C12-C7	-171.2(2)	C10-C11-C13-N3	4.7(3)
N3-C14-C15-C16	-176.8(2)	N3-C14-C19-C18	175.5(2)

Some selected bond lengths [Å], bond angles [°] and torsion angles [°] for Zn(L¹)₂ **2**.

Br1-C3	1.892(2)	Zn1-O1	1.9265(14)
Zn1-N3	2.0046(16)	O1-C10	1.303(2)
N1-N2	1.246(3)	N1-C6	1.432(3)
N2-C7	1.425(3)	N3-C13	1.297(2)
N3-C14	1.432(3)		
O1-Zn1-O1 ⁱ	120.43(9)		
O1-Zn1-N3 ⁱ	109.55(6)	O1-Zn1-N3	98.16(6)
N3 ⁱ -Zn1-N3	122.69(9)	C10-O1-Zn1	124.25(13)
N2-N1-C6	112.5(2)	N1-N2-C7	114.5(2)
C13-N3-Zn1	118.73(14)	C14-N3-Zn1	121.19(12)
C2-C3-Br1	118.76(19)		
O1 ⁱ -Zn1-O1-C10	116.80(16)	N3 ⁱ -Zn1-O1-C10	-130.68(15)
N3-Zn1-O1-C10	-1.64(16)	C6-N1-N2-C7	179.20(19)
O1-Zn1-N3-C13	2.97(15)	O1 ⁱ -Zn1-N3-C13	-123.46(14)
N3 ⁱ -Zn1-N3-C13	122.54(15)	O1-Zn1-N3-C14	-179.80(14)
O1 ⁱ -Zn1-N3-C14	53.77(15)	N3 ⁱ -Zn1-N3-C14	-60.22(13)
Br1-C3-C2-C1	-176.2(2)	N2-N1-C6-C1	173.1(2)
N2-N1-C6-C5	-7.5(3)	N1-N2-C7-C12	173.4(2)
N1-N2-C7-C8	-7.3(3)	C12-C11-C10-O1	-178.02(19)
C13-N3-C14-C15	-165.52(19)	Zn1-N3-C14-C15	17.3(2)
Zn1-N3-C14-C19	-162.48(15)	Zn1-N3-C13-C11	-2.8(3)

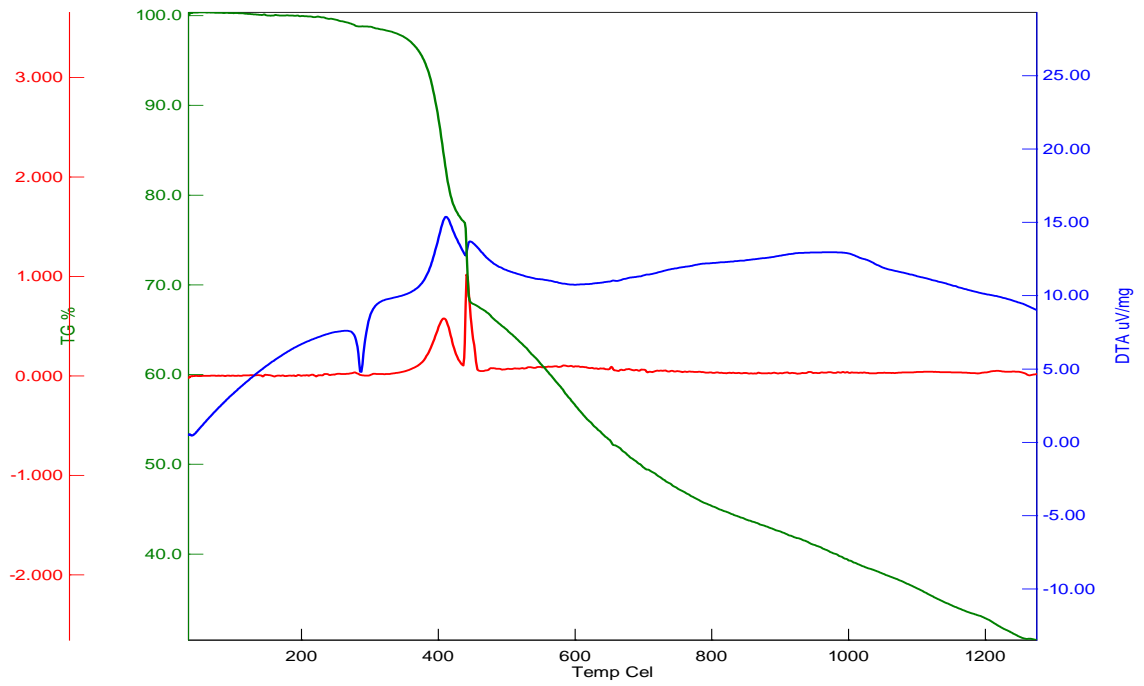
Symmetry code: (i: -x, y, -z-3/2)

Hydrogen bond geometry (Å, °) of compounds L¹H **1** and **2**.

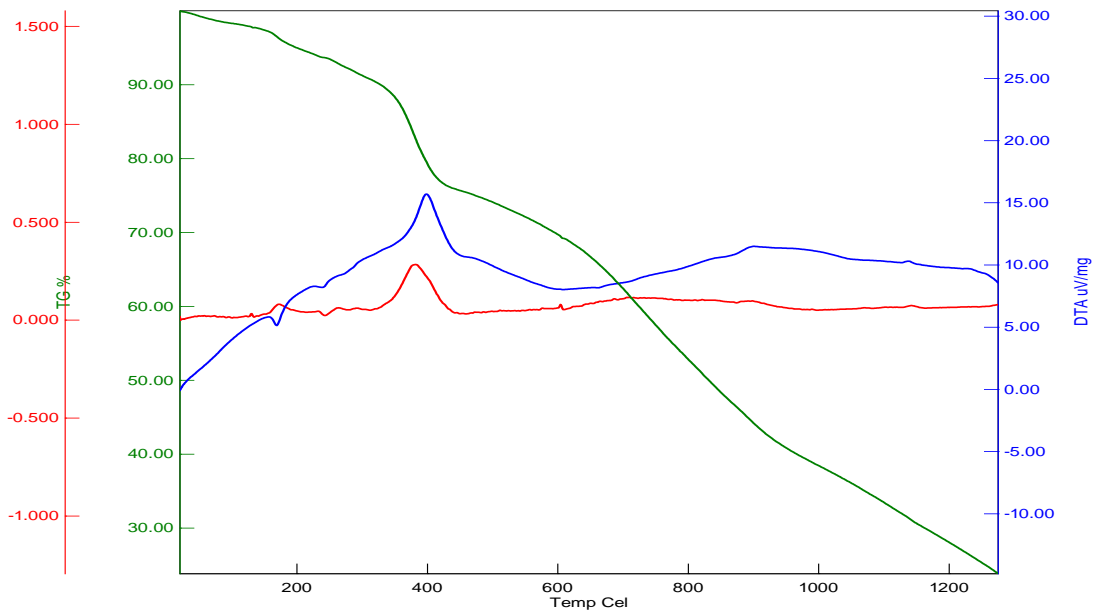
	D-H...A ^b	D-H	H...A	D...A	D-H...A	
	Symmetry					
1	O1-H8...N3	0.82	1.845	2.572(3)	147.00	x, y, z
2	C16-H16...Br1	0.93	2.863	3.692(3)	149.00	-1/2+x,
1/2+y, -1+z	C19-H19...O1	0.93	2.572	3.458(3)	159.00	x,
-y, 1/2+z						
C-H...π						
1	C3-H2...R1	0.93	2.867	3.573(2)	133.65	x, -y, -
1/2+z						
	C6-H3...R1	0.93	2.782	3.471(2)	131.72	x, 1-y,
1/2+z						
	C9-H6...R2	0.93	2.837	3.480(2)	127.25	x, -y, -
1/2+z						
	C12-H7...R2	0.93	2.984	3.573(2)	130.34	x, 1-y,
1/2+z						
	C15-H9...R3	0.93	2.754	3.474(3)	134.83	x, 1-y, -
1/2+z						
	C18-H12...R3	0.93	2.805	3.534(3)	135.94	x, -y, 1/2+z
2	C15-H15...R4	0.93	2.691	3.496(2)	145.36	-x, y, -1/2-
z						

^b D: Donor, A: Acceptor, [R1: (C1-C6), R2: (C7-C12), R3: (C14-C19) rings for L¹H **1**] and [R4: (Zn1/O1/N3/C10-C13) ring for Zn(L¹)₂ **2**].

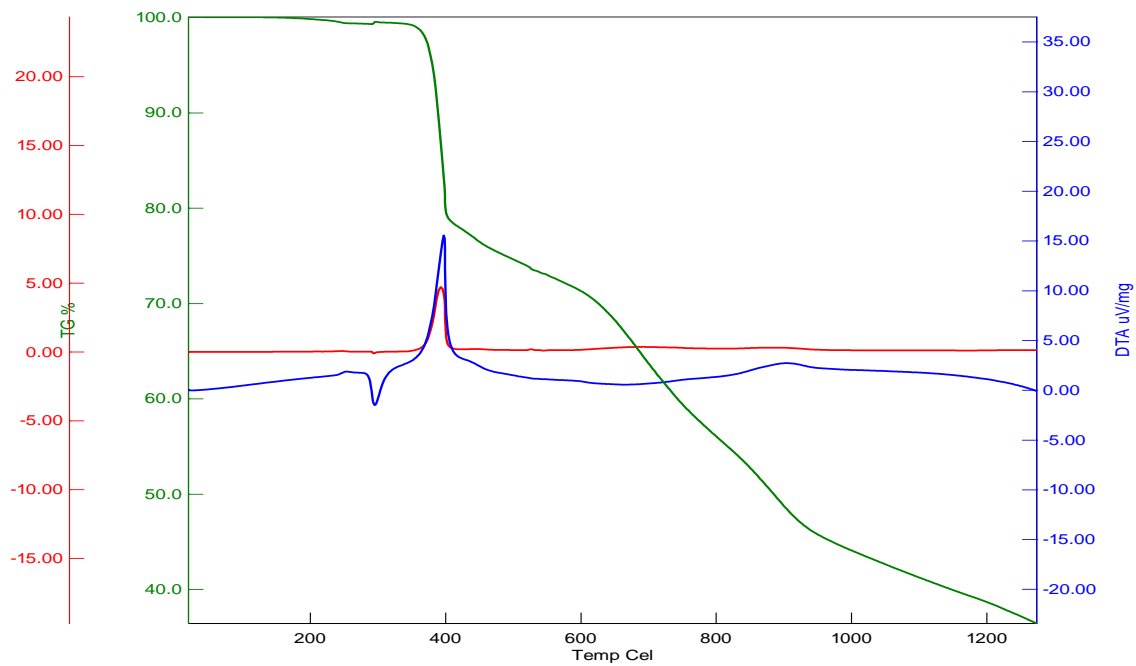
Ek 5. Komplekslere ait DTA-TG analizleri



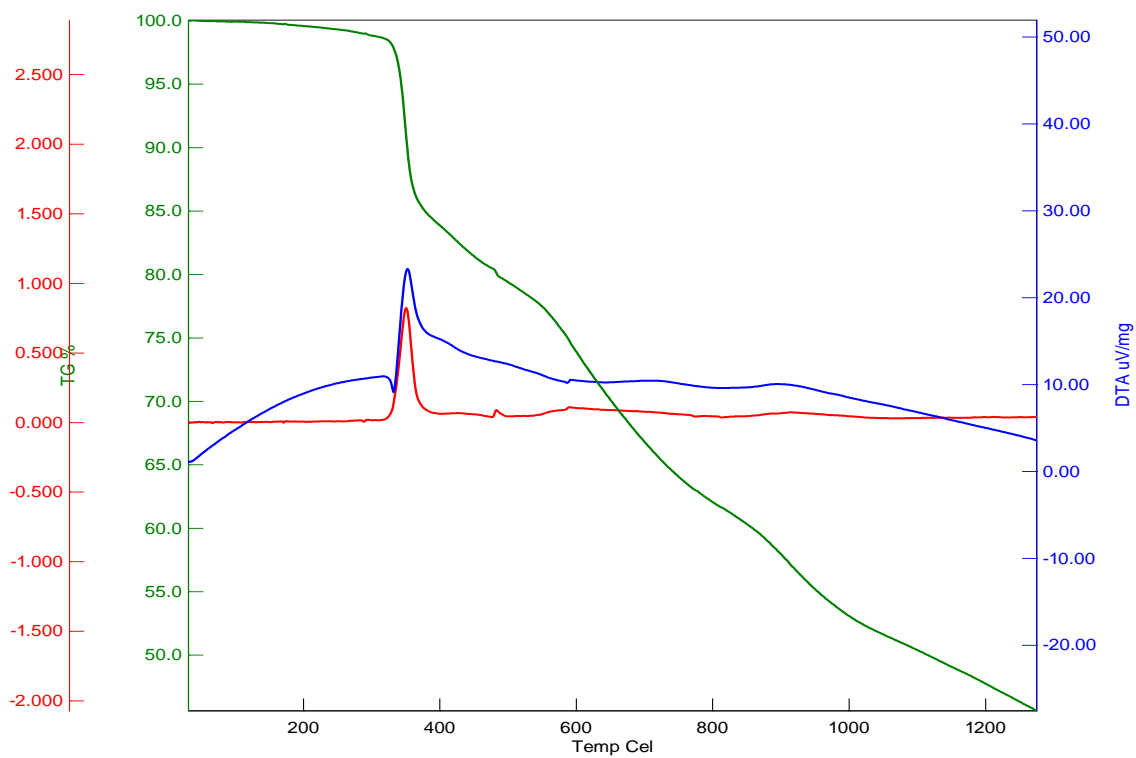
$Zn(L^1)_2$



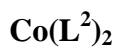
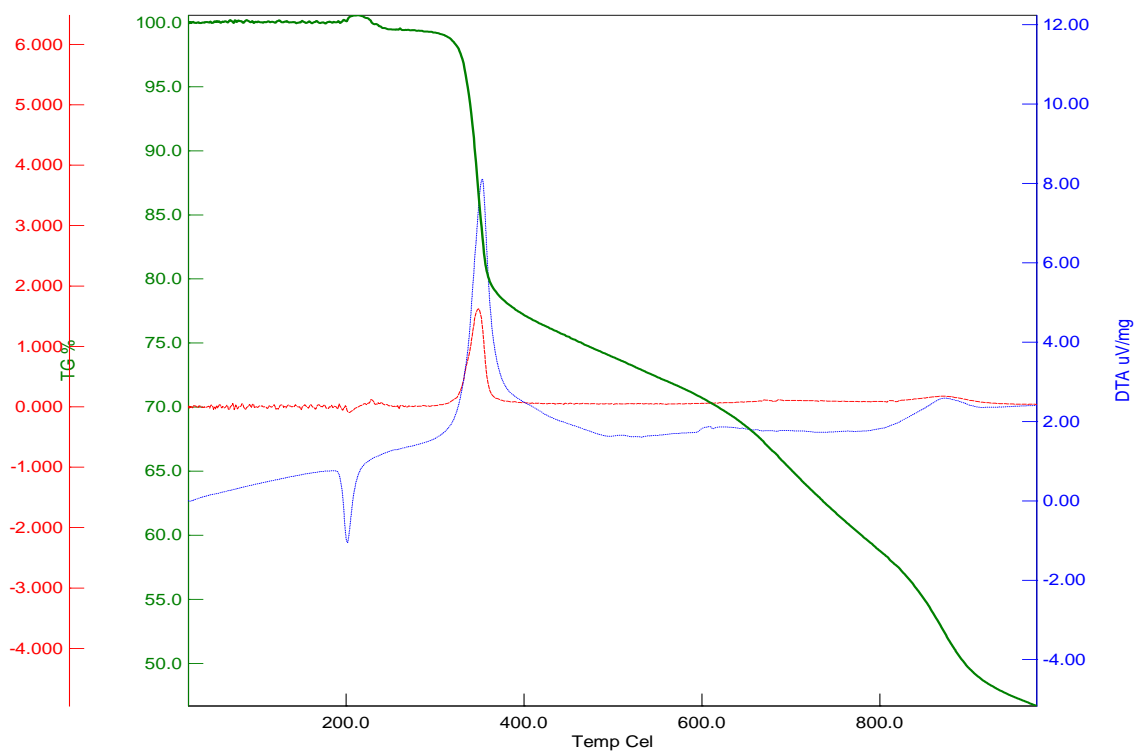
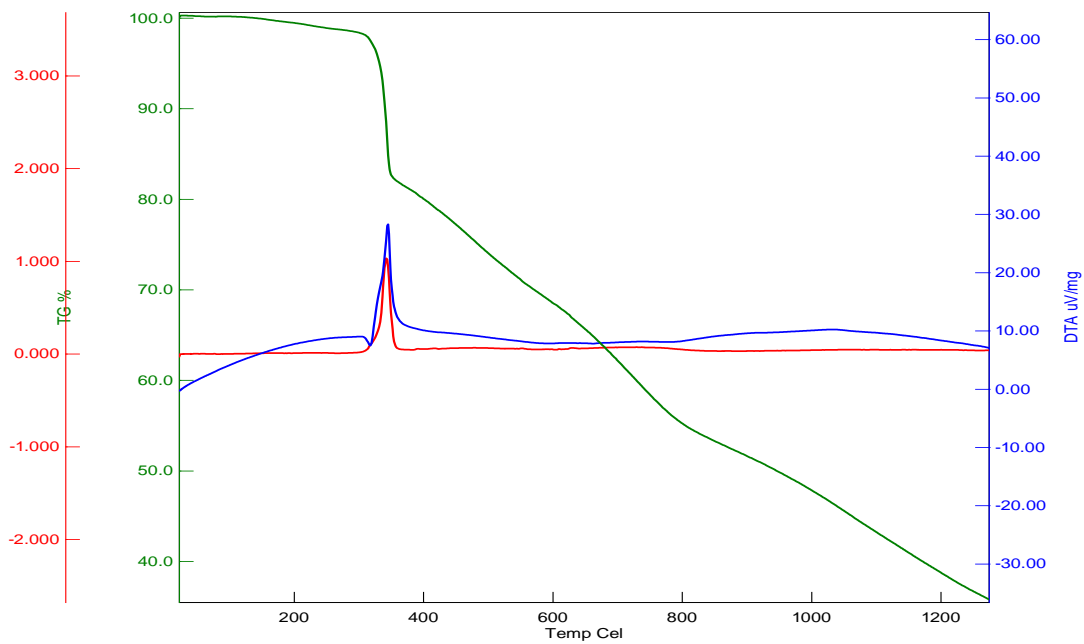
$[Co(L^1)_2] \cdot 2H_2O$

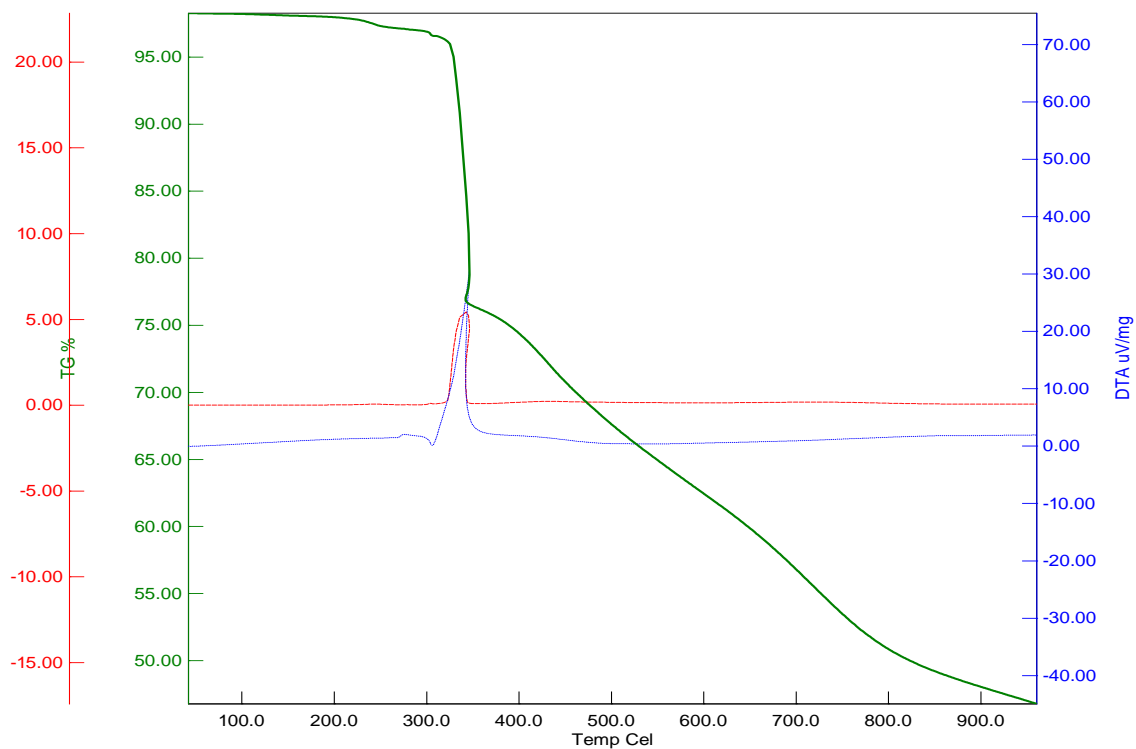


$\text{Cu(L}^1\text{)}_2$

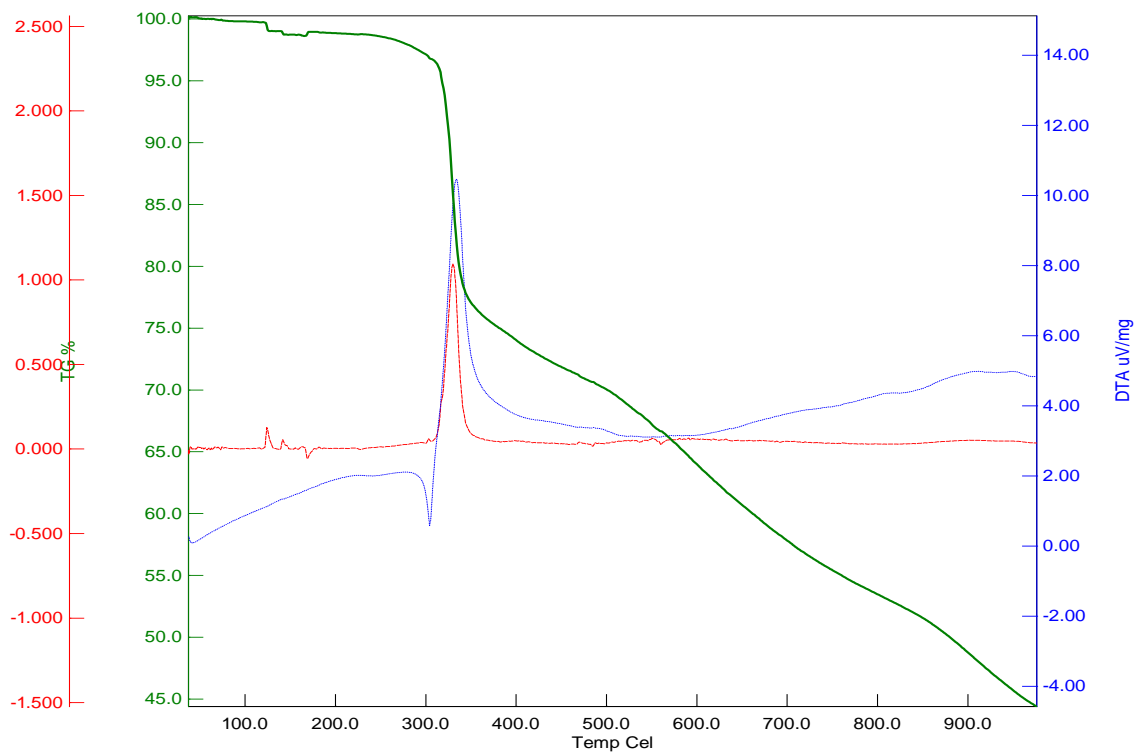


$\text{Ni(L}^1\text{)}_2$

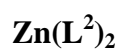
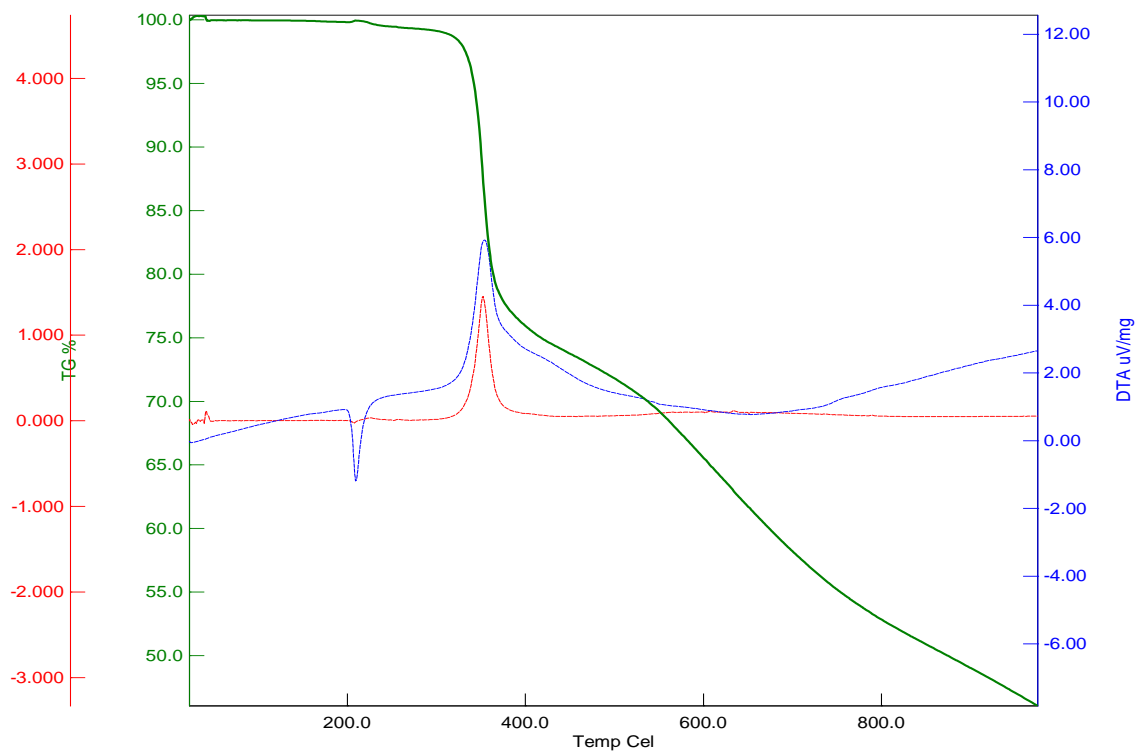




$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$



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



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Mesut İKİZ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 11.05.1988, Gölcük
Medeni hali : Bekar
e-posta : ikiz_mesut@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Anabilim Dalı	2015
Lisans	KSÜ/ Kimya Bölümü	2011
Lise	İhsaniye Lisesi (Y.D.A.)	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011	Lütuf Mensucat	Stajyer
2012	MEM Tekstil	Laborant
2012-2014	Toprak Analiz Laboratuvarı	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Katılımlar

- Sorumlu Müdürlük Sertifikası (Kimyagerler Derneği tarafından gıda işletmelerinde sorumlu müdürlük sertifikası alma hakkı)
- KGS Danışmanlık Katılım ve Başarı Sertifikası (KGS Danışmanlık ve Eğitim Hizmetleri tarafından verilen insan kaynakları yönetimi eğitimi)
- UNDP İnsanı Gelişme Konferansı Katılım Sertifikası

- Gelişim Akademi Eğitim Sertifikası (Etkili iş görüşmesi ve mülakat teknikleri konulu eğitim programı)
- Liderlik Temel Kursu (Türkiye İzcilik Federasyonu tarafından)
- Oymakbaşı Kursu (Türkiye İzcilik Federasyonu tarafından)

Üye Olduğu Kulüpler

Lider Gençlik Spor ve İzcilik Kulübü

İlgi Alanları ve Faaliyetler

Sosyal faaliyetlerde bulunmak

Gençlik, spor, çevre ve topluma hizmet eden kulüp, dernek ve kuruluşların gönüllüsü olmak

Aktif bir izci lideri olarak insani duygular besleyen genç bireylerin yetişmesini sağlamak ve bu amaçla kamplar, geziler ve programlar düzenlemek ve katılmak.