



**HİDROKSİ SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN
VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Yunus Emre AVUL

Eskişehir 2019

**HİDROKSİ SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN
VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

YUNUS EMRE AVUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi M. Türkay AYTEKİN AYDIN

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ekim 2019**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yunus Emre AVUL'un "Hidroksi Schiff bazı türevlerinin ve geçiş metal komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması" başlıklı tezi 23/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Dr. Öğr. Üyesi M. Türkay AYTEKİN AYDIN	
Üye :	Dr. Öğr. Halit Levent HOŞGÜN	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI	

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Murat TANIŞLI

ÖZET
HİDROKSİ SCHIFF BAZI TÜREVLERİNİN
VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yunus Emre AVUL

Fizik Anabilim Dalı
Atom Ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ekim 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi M. Türkay AYTEKİN AYDIN

Bu çalışmada ilk önce 2- Hidroksi -3- metoksibenzaldehit ile 2- aminofenol'ün reaksiyonu sonucu ilk Hidroksi Schiff bazı türevi sentezlenmiştir. Daha sonra 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit'in 2- amino- 4- metilfenol ve 4- bromanilin ile daha sonra 5-Klorosalisilaldehit'in 2- aminofenol, 2- amino- 4- metilfenol ve 4- bromanilin' den reaksiyonu sonucu toplam altı adet Hidroksi Schiff bazı türevi aynı yöntemlerle sentezlenmiştir.

İkinci aşamada sentezlenen bu altı adet Hidroksi Schiff bazı türevlerinin Cu (II), Co (II) ve Mn (II) geçiş metalleri ile on sekiz adet kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen altı adet Hidroksi Schiff bazı türevleri ile on sekiz adet Schiff bazı metal komplekslerinin FT-IR, ¹³C NMR, ¹H NMR ve UV-vis. spektrumları kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Hidroksi Schiff bazı, Metal kompleksleri, FT-IR, NMR, UV-vis.

ABSTRACT
HYDROXY SCHIFF BASE DERIVATIVES
AND TRANSITION METAL COMPLEXES
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE STRUCTURES

Yunus Emre AVUL
Department of Physics
Programme in Atom and Molecular Physics

Eskişehir Technical University, Graduate School of Education, October 2019

Supervisor : Assist. Prof. Dr. M. Türkay AYTEKİN AYDIN

In this study, first Hydroxy Schiff base derivative was synthesized by reaction of 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 2-aminophenol. Subsequently, the reaction of 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde with 2-amino-4-methylphenol and 4-bromaniline and then with 5-chlorosalicylaldehyde from 2-aminophenol, 2-amino-4-methylphenol and 4-bromaniline Six hydroxy Schiff base derivatives were synthesized by the same methods.

In the second stage, Cu (II), Co (II) and Mn (II) transition metals and eighteen complexes of these six hydroxy Schiff base derivatives were synthesized.

The synthesized six hydroxy Schiff base derivatives and eighteen Schiff base metal complexes were FT-IR, ¹³C NMR, ¹H NMR and UV-vis. spectra were recorded.

Keywords : Hydroxy Schiff base, metal complexes, FT-IR, NMR, UV- vis.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasından beni yönlendiren her türlü yardımda bulunan, bana karşı her zaman anlayıőlı davranan danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi M. Türkay AYTEKİN AYDIN'a, çalışmamın tamamlanabilmesi için her zaman yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER ve Dr. Öğr. Üyesi Dilek ELMALI'ya, tez yazarken ve teslim ederken yardımcı olan arkadaşım Ali Yener BÜYÜKKÖROĐLU'na, aileme teşekkürlerimi sunarım.

Yaz tatillerini benim için feda eden eőim Fethiye AVUL'a sonsuz teşekkürler...

Yunus Emre AVUL

Ekim 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Yunus Emre AVUL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. SCHIFF BAZLARI.....	3
2.1. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	5
2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	6
2.3. Schiff Bazlarının Özellikleri.....	7
3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	8
3.1. Moleküler Titreşimler.....	8
3.2. Titreşim Spektroskopisi.....	10
3.2.1. Kızılötesi spektroskopisi.....	10
3.3. (NMR) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	14
3.4. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-vis.) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi.....	15
3.4.1. π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler.....	16
3.4.2. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	17
3.4.3. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	17
3.4.4. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri.....	17
3.4.5. d ve f elektronları içeren kompleksler.....	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
4.1. Materyal ve Metod.....	19
4.2. Sentezlenen Kompleksler.....	19
4.3. Deneysel Yöntem.....	21

4.3.1. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ile 2-Aminofenol (A1) ile D1A1 sentezi.....	21
4.3.2. D1A1-Cu Sentezi.....	22
4.3.3. D1A1-Mn Sentezi.....	22
4.3.4. D1A1-Co Sentezi.....	22
4.3.5. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ve 2-Amino-4-metilfenol (A2) ile D1A2 sentezi.....	22
4.3.6. D1A2-Cu Sentezi.....	22
4.3.7. D1A2-Mn Sentezi.....	22
4.3.8. D1A2-Co Sentezi.....	23
4.3.9. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ve 4-Bromanilin (A3) ile D1A3 sentezi	23
4.3.10. D1A3-Cu Sentezi.....	23
4.3.11. D1A3-Mn Sentezi.....	23
4.3.12. D1A3-Co Sentezi.....	23
4.3.13. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ve 2-Aminofenol (A1) ile D2A1 Sentezi.....	23
4.3.14. D2A1-Cu Sentezi.....	24
4.3.15. D2A1-Mn Sentezi.....	24
4.3.16. D2A1-Co Sentezi.....	24
4.3.17. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ve 2-Amino-4-metilfenol (A2) ile D2A2 sentezi.....	24
4.3.18. D2A2-Cu Sentezi.....	24
4.3.19. D2A2-Mn Sentezi.....	24
4.3.20. D2A2-Co Sentezi.....	25
4.3.21. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ile 4-Bromanilin (A3) ile D2A3 Sentezi.....	25
4.3.22. D2A3-Cu Sentezi.....	25
4.3.23. D2A3-Mn Sentezi.....	25
4.3.24. D2A3-Co Sentezi.....	25
5. SONUÇLAR.....	26
5.1. FT-IR Spektrumları İle İlgili Yorumlar.....	26

	<u>Sayfa</u>
5.2. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrum Yorumları.....	40
5.3. UV-vis. Spektrum Yorumları.....	51
6. SONUÇLAR.....	55
KAYNAKÇA.....	56
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1. Kızılötesi Grup Dalga Sayıları	11
Tablo 4.1. Sentezlenen bileşiklerin formülleri, isimleri ve kullanılan kodlamalar..	19
Tablo 5.1. Sentezlenen Hidroksi Schiff bazı türevleri ve Mn, Co ve Cu metal komplekslerinin FT-IR bantları (cm ⁻¹).....	26

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon.....	3
Şekil 3.1. Titreşim Türleri.....	10
Şekil 3.2. Bir mull numunenin potasyum bromür (KBr) pencereler arasına sıkıştırılmasının şematik diyagramı.	12
Şekil 3.3. Fourier Transform Kızılötesi Spektrometresi Tekniğinin Basit Şeması	13
Şekil 3.4. FT-IR Spektrometresinin Şeması.....	14
Şekil 3.5. Lambert'e göre bir ışın demetinin şiddet formülü.....	15
Şekil 3.6. Beer'e göre bir ışın demetinin şiddeti formülü.....	16
Şekil 3.7. Lambert-Beer kanunu formülü.....	16
Şekil 3.8. UV- vis. spektroskopisinde elektron geçişleri.....	17
Şekil 5.1. D1'in FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 5.2. A1'in FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 5.3. D1A1 Hidroksi Schiff Bazının FT-IR spektrumu	28
Şekil 5.4. D1A1-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu	29
Şekil 5.5. D1A1-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu	29
Şekil 5.6. D1A1-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu	29
Şekil 5.7. A2'nin FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.8. D1A2'nin FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.9. D1A2-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 5.10. D1A2-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 5.11. D1A2-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 5.12. A3'ün FT-IR spektrumu	32
Şekil 5.13. D1A3'ün FT-IR spektrumu	32
Şekil 5.14. D1A3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.15. D1A3-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.16. D1A3-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.17. D2'nin FT-IR spektrumu	34
Şekil 5.18. A1'in Hidroksi Schiff Bazının FT-IR spektrumu	34
Şekil 5.19. D2A1'in FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 5.20. D2A1-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 5.21. D2A1-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	35

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.22. D2A1-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 5.23. D2A2-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 5.24. D2A2-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 5.25. D2A2-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 5.26. D2A3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 5.27. D2A3-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 5.28. D2A3-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 5.29. D2A3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 5.30. D2A1'in C-NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.31. D2A3'ün H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.32. D2A3'ün C-NMR spektrumu.....	43
Şekil 5.33. D2A4'ün H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 5.34. D2A4'ün C-NMR spektrumu.....	45
Şekil 5.35. D3A1'ün H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 5.36. D3A1'in C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 5.37. D3A3'ün H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.38. D3A3'ün C-NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.39. D3A4'ün H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 5.40. D3A4'ün C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.41. D1A1 (yeşil) ligand ve D1A1-Mn (lacivert), D1A1-Co (kavuniçi), D1A1-Cu (pembe) metal komplekslerinin UV- vis. spektrumu.....	52
Şekil 5.42. D1A2 (pembe) ligand, D1A2-Mn (lacivert), D1A2-Cu (yeşil), D1A2-Co (siyah) metal komplekslerinin UV-vis. Spektrumu.....	52
Şekil 5.43. D1A3 (yeşil) ligand, D1A3-Mn (kırmızı), D1A3-Co(mor), D1A3-Cu (gri) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.....	53
Şekil 5.44. D2A1 (gri)ligand , D2A1-Mn (mavi), D2A1-Co (kırmızı) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.....	53
Şekil 5.45. D2A2 (açık yeşil) ligand, D2A2-Mn (açık mavi), D2A2-Co (siyah) metal komplekslerinin UV-vis. Spektrumu.....	54
Şekil 5.46. D2A3 (kavuniçi) ligand, D2A3-Mn (açık yeşil), D2A3-Co (koyu yeşil), D2A3-Cu (gri) metal komplekslerinin UV-vis. Spektrumu.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SOD	: Süperoksit Dismutaz
IR	: Kızılötesi spektroskopisi
UV- vis.	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans spektroskopisi
TGS	: Tri gliserin sülfat
D1	: 2-Hidroksi-3-Metoksibenzaldehit
D2	: 5-Klorosalisilaldehit
A1	: 2-Aminofenol
A2	: 2-Amino-4-metilfenol
A3	: 4-Bromanilin
D1A1	: 2-(((2-Hidroksifenil)imino)metil)-6-metoksifenol
D1A2	: 2-(((2-Hidroksi-3-metoksibezildin)amino)-4-metilfenol
D1A3	: 2-(((4-bromopenil)imino)metil)-6-metoksifenol
D2A1	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol
D2A2	: 4-kloro-2-(((2-hidroksi-5-metilfenil)imino)metil)fenol
D2A3	: 2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-klorofenol
D1A1-Mn	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol-Mn
D1A1-Co	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol-Co
D1A1-Cu	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol-Cu
D1A2-Mn	: 2-(((2-Hidroksi-3-metoksibezildin)amino)-4-metilfenol-Mn
D1A2-Co	: 2-(((2-Hidroksi-3-metoksibezildin)amino)-4-metilfenol-Co
D1A2-Cu	: 2-(((2-Hidroksi-3-metoksibezildin)amino)-4-metilfenol-Cu
D1A3-Mn	: 2-(((4-bromopenil)imino)metil)-6-metoksifenol-Mn
D1A3-Co	: 2-(((4-bromopenil)imino)metil)-6-metoksifenol-Co
D1A3-Cu	: 2-(((4-bromopenil)imino)metil)-6-metoksifenol-Cu
D2A1-Mn	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol-Mn
D2A1-Co	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol- Co
D2A1-Cu	: 4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol-Cu
D2A2-Mn	: 4-kloro-2-(((2-hidroksi-5-metilfenil)imino)metil)fenol-Mn
D2A2-Co	: 4-kloro-2-(((2-hidroksi-5-metilfenil)imino)metil)fenol-Co

D2A2-Cu : 4-kloro-2-(((2-hidroksi-5-metilfenil)imino)metil)fenol-Cu
D2A3-Mn : 2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-klorofenol-Mn
D2A3-Co : 2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-klorofenol-Co
D2A3-Cu : 2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-klorofenol-Cu



1. GİRİŞ

Bir primer amin ile aktif karbonil grubunun kondenzasyonu sonucu elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara 1864'te ilk kez Hugo Schiff elde ettiği için "Schiff Bazları" denir. Değişken ve esnek yapılarından dolayı Schiff bazları ve Schiff bazlarının metal kompleksleri sentezlenmiş ve araştırmacılar tarafından incelenmiştir [1]. İlk organik imin, anilin ve benzaldehitin kondenzasyonu sonucu Laurent ve Gerhard tarafından sentezlenmiştir [2]. Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına 1932'de ilk kez girmiştir [3]. Schiff bazları ve bu bazların metal kompleksleriyle yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmış ve bir çok araştırma yapılmaya başlamıştır [4]. Schiff bazı kompleksleri, ilginç özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyası ve diğer bilim dallarında birçok gelişmelere yol açmıştır [5].

Schiff bazları ile metal kompleksleri koordinasyon kimyasında önemli bir rol oynamaktadır. Kimyacılar, fizikçiler, biyologlar ve diğer araştırmacıların da ilgisini çekmektedirler. Schiff bazı komplekslerinin manyetik özelliklerini ve biyolojik aktivitelerini inceleyen birçok yayın bulunmaktadır [6,7,8,9]. Schiff bazları çoğunlukla geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturma kabiliyetine sahip olan bi- ya da tri-dentate ligand olarak davranırlar. Elde edilen komplekslerinin tersinir olarak oksijen bağlamaları[10], olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktivite göstermeleri, bazı toksik (ağır) metallerle kompleks oluşturmaları, elektrokimyasal elektron transferi ve fotokromik özellikleri bulunması nedeniyle pek çok alanda çalışmalar yapılmaktadır [11]. Canlı yapısında, Schiff bazlarının birçok biyokimyasal reaksiyon basamağı olduğu bilinmektedir [8,12].

Aromatik karbonil bileşiklerinden türetilmiş Schiff bazları, elektronik ve sterik özelliklerinden dolayı asimetrik kataliz ve metaloprotein (yapısında bir veya birden fazla metali bulunduran proteinler) modelleriyle ilgili çalışmalarda kullanılmaktadır. Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makro moleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir. Schiff bazları ile oluşan Cu (II) ve Zn (II) metal kompleksleri özellikle mononükleer ve dinükleer komplekslerinin böceklerde SOD (Süperoksit Dismutaz) enziminin aktif alanında kullanıldığı bilinmektedir [13].

Schiff bazı komplekslerinin, fotokromik, termokromik, optik sensör, moleküler hafıza saklama özellikleri, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlarda radyasyon

yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü gibi çeşitli alanlarda uygulanmaları önemli karakteristik özellikleridir.

Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilmektedir [14,15,16].

Ayrıca Schiff bazları ve kompleks bileşikler kalitatif ve kantitatif analizlerde, boya, plastik ve ilaç sanayi gibi pek çok sanayi dalında çeşitli amaçlar da kullanılmaktadır. Schiff bazlarının fenil türevleri korozyon inhibitörleri olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak birçok Schiff bazı bulunmuştur. Bu bileşikler süper moleküler bileşiklerin elde edilmesinde son derece önemlidir. Schiff bazları yaygın olarak organik sentezlerde amino grubunu koruyucu grup olarak da kullanıldığı bildirilmiştir.

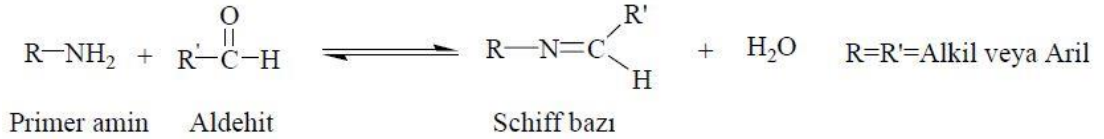
Sentezlenen Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılmasına 1940'lı yıllarda başlamış ve günümüze kadar kızılötesi (IR), ultraviyole (UV), nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Schiff bazlarının sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile ilgili literatürde çok sayıda yayın yapılmıştır. Birçok araştırmanın yapılması Schiff bazlarının önemli araştırma konularından biri olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu çalışmamızda yeni Hidroksi Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi planlanmıştır. Sentezlemeler sonucunda elde edilen yeni bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak literatüre katkı yapılması amaçlanmıştır.

2. SCHIFF BAZLARI

1869 yılında Hugo Schiff ilk kez Schiff bazlarını sentezledi. Daha sonraki yıllarda Schiff bazları ve geçiş metallere sentezlenen metal kompleksleri koordinasyon kimyasında büyük önem kazandı. 1932 yılında Pfeiffer ilk kez ligand olarak Schiff bazlarını kullandı [4,17]. Schiff bazları azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler olarak bilinir. Schiff bazlarının kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna çok yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bunun için çoğunlukla hidroksil grubu tercih edilir [18]. Schiff bazları, aldehit ve ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon sonucu oluşan ürünlerdir. Kondenzasyonda oluşan karbon azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir [3]. Karbonil bileşiği aldehit olduğunda, oluşan bağa azometin veya aldimin, keton olduğunda ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir.

Reaksiyon şartlarının etkisi kadar Schiff bazlarının oluşumunda kullanılan aldehit miktarının da önemli olduğu fark edilmiştir. Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikler, fenoller, prazolen, salisilaldehit, β diketonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil pridin, 4-propanoil, diformil fenol ve pürüvik asittir. Kullanılan amin bileşikler ise diaminler, alkil aminler ve aminoasitlerdir.



Şekil 2.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon.

R' ve R grubu bir alifatik yada aromatik grup olabilir. Schiff bazları etkin konjuge bir sisteme sahip aromatik aldehitlerden oluştuğunda, hidrolize karşı dirençli ve daha kararlı iken, alifatik aldehitlerden oluştuğunda Schiff bazları kararsızdır ve hızlı bir şekilde polimerleşebilir. Schiff bazları asitlerin etkisi ile hemen hidroliz olurken, alkalilere karşı kararlıdırlar. Ketoamin halindeki orto ve para süstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler de rezonans yapılarından dolayı oldukça yavaş hidrolizlenir.

Schiff bazları kolay hidroliz olabildiklerinden, sentezlenirken susuz ortamlarda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği

bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Aromatik aldehitler düşük sıcaklıklarda bile uygun bir çözücüyle beraber aminlerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonu yaptıklarında aldehitte *para* pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızını artırırken, amin gibi elektron verici sübstitüentlerin bulunması reaksiyon hızını azalttığı anlaşılmıştır.

Aldehitler kolay bir şekilde primer aminler ile reaksiyona girerken, ketonların aminlerle reaksiyonu çok kolay değildir. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için katalizör seçimi, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop oluşturacak bir çözücünün seçilmesi ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi birçok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Aldolize olmayan aldehit ve ketonlar ancak asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole ışınlarının aldehitlerden Schiff bazı eldesin de katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Ultraviyole ışığının çok az miktardaki aldehiti karboksili asite yükseltgendiği bulunmuştur [19].

Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Azometin ($-CH=N-$) grup içeren bu tür bileşikler, 'dikey' bir form karbon-azot çift bağ etrafında dış düzeyde dönüşüm ile fotokimyasal olarak ve 'doğrusal' bir geçiş hali boyunca iç düzeyde azot ters çevirme ile termal olarak; iki farklı yolla *syn-anti* izomerizasyona uğrayabilir. Kiral imin tipi bileşiklerde, azometin ($-CH=N-$) fonksiyonunun en yakınındaki asimetric bir merkez de, uyarılmış foto dönüşüme karşı bir yönelme beklenilebilir. Bu nedenle, fotoizomerizasyon, tek yönlü moleküler hareket oluşturan kiral imin bileşiklerde termal izomerizasyonu takip eder. Genellikle, imin-tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir. Bu tür bileşiklerin oluşumunda amin ve karbonil grubu karşılıklı olarak bir değişime uğradıkları için yapısal dinamiklik kazanırlar. Bu nedenle imin tipi bileşikler çift dinamik, yapısal ve hareketli aletlerdir [20].

Aldehit ve aminlerin çok fazla olmasından dolayı çok fazla sayıda Schiff bazı elde edilebilir. Buna rağmen her Schiff bazının iyi bir ligand olduğu söylenemez. Örneğin; fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-OCH_3$ gibi gruplar bulunduran ligandlardır. Schiff bazları, yapısında N, S ve O donör atomları vasıtasıyla kompleks

oluşturabilir. N, S ve O donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür [21].

2.1. Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazlarıyla ilgilenen birçok bilim adamı çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazları ve metal kompleksleriyle ilgili yapılan çalışmalar birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Schiff bazları kimya ve biyokimya için çok önemlidir. Schiff bazlarının kullanım alanlarından bazıları;

Fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [22].

Parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [23].

Schiff bazı metal komplekslerinden bazılarının sıvı kristal özelliğinden dolayı uçak sanayisinde, bilgisayar ve televizyon ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde [24], kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da birçok sanayi dalında kullanılabilirler.

Schiff bazları önemli birçok bileşiğin (arendiazonyum nitratları, narilarenkarboksiamidler, aminler ve vb.) hazırlanmasında ara ürün olarak kullanılmıştır [25].

Polisiloksan ve PVC'nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin Schiff bazının nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir [26].

Biyolojik ve yapısal önemlerinden dolayı üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir. Özellikle heterosiklik tiyosemikarbazitler ve onların metal kompleksleri bakteriyal ve antiviral aktivite gibi potansiyel tedavi yöntemlerinde kullanımı için üzerinde çokça çalışılan bileşiklerdir. [27,28].

Schiff bazı komplekslerinin anti-kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [29]. Aromatik amin Schiff bazı kompleksleri özellikle

kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda oksijen taşıyıcı olarak kullanılmıştır [30,31].

Bakır (II) kompleksleri anti-tümör ve anti-viral ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan bakır (II) kompleksleri, biyolojide çalışılmıştır [6,32].

En ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür ve α -Amino asitlerin biyosentezinde ara bileşik olarak kullanılmışlardır [33].

Schiff baz metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde boyarmadde olarak kullanılmaktadır [34].

Schiff bazı kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde anti-statik madde olarak kullanılmaktadır [35,36].

1,10 Fenantrolin-Cu (II) kompleksi etkili bir şekilde nükleotik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir. [37].

Bazı Schiff bazları özel reaksiyonlar vermekte ve spektrofotometrik reaktif olarak çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Schiff bazlarının metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı metal miktarlarının tayininde de kullanımı yaygınlaşmaktadır. Elektrokimyadaki kullanımı ve farklı amaçlarla birçok çalışma yapılmaktadır [37-41].

2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff baz bileşikleri, potansiyel olarak metal iyonları ile kararlı kompleks oluşturma yeteneklerine sahip ligandlar olarak kullanılması özellikle koordinasyon kimyasında büyük bir öneme sahiptir. Ligandlar merkezdeki atoma elektron çifti verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu, elektron verici (çiftleşmemiş elektrona sahip olduğu için) olduğundan bazik karaktere sahiptir. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu "azometin" sistemi π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun "d" metal iyonları için öncelikli koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta azot atomunun da bulunduğu bu grup, hem σ donör hem de π donör-akseptör olarak davranırlar, buda Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir [41,42].

İmino grubunun azot atomunda elektron çiftinin varlığı metal katyonların koordinasyonunu kolaylaştırmaktadır. Ligand olarak azometin grubunun kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunu kolay bir şekilde uzaklaştırabilen azometin bağına yakın fonksiyonel bir grup (tercihen fenolik

-OH) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı halkalar ortaya çıkar. Bu kompleksler metalin kantitatif olarak bağlandığı yapılardır [43].

Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak Schiff bazları çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlandıktan sonra dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin çok değişik uygulama alanları olduğundan artmıştır. Ayrıca oksijen ve azot donör Schiff bazları ile geçiş metal kompleksleri, moleküler çevrelere duyarlı kararlı yapıları ve çok kullanışlı konfigürasyonlarından dolayı önemli bileşiklerdir [44].

Schiff bazları ile çeşitli koordinasyon halinde bulunan farklı merkezlere sahip metallere değişik stereo kimyada homo ve hetero metalik kompleksleri başarılı bir şekilde sentezlenmektedir. Bu tür kompleks bileşikleri iyon seçici elektrotların hazırlanması, polimerleşme, metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, organik dönüşümlere destekli Lewis asit olarak, asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında bazı önemli katalitik uygulamalara sahiptirler [45,46].

Lineer olarak yerleşmiş çoklu donör alanlara sahip Schiff bazları, metal koordinasyon polimerik ağ yapısını uzatmak için kullanılan koordinasyon polimerleri oluşturabilirler. Koordinasyon polimerlerinin geçirgen yapıları iyon değiştiriciler, katalizörler, adsorbentler olarak potansiyel uygulamalara sahiptirler. Schiff bazı geçiş metal kompleksleri ucuz, kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı organik maddeler için ilginç oksidasyon katalizör ailesidir. Asiklik ve makrosiklik Schiff bazı geçiş metal kompleksleri yaygın olarak çalışılmıştır. Bu bileşikler katalizör olarak kullanılmıştır [47-49].

2.3. Schiff Bazlarının Özellikleri

(C=N) sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır. Schiff bazlarının UV-vis. spektrumları incelendiğinde genellikle 210-400 nm arasında iki pik verdiği gözlenir [50].

Hidroksili Schiff bazlarının IR spektrumları, karakteristik (C=N) ve OH gerilim titreşim frekanslarının gözlemlenmesi amacıyla alınır. [51].

3. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi, ışık ile maddenin etkileşiminin incelenmesidir. En yaygın kullanılan spektroskopik yöntemler elektromanyetik ışık veya dalga ile maddenin etkileşimine dayalıdır. Elektromanyetik dalgayı farklı spektroskopik yöntemlere uygun farklı enerji bölgelerine ayırmak mümkündür. Elektromanyetik spektrumdaki dalgalar, çok uzun dalga boylarına sahip radyo dalgalarından, atomun boyutundan daha küçük olan kısa dalga boyuna sahip gama ışınlarına kadar değişmektedir. Elektromanyetik spektrum bölgelerinde uygulanabilecek spektroskopik yöntemler aşağıda verilmiştir

- Kızılötesi Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
- Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi
- X-ışını Spektroskopisi
- Gama Işını Spektroskopisi

3.1. Moleküler Titreşimler

Bir molekülün yapabileceği titreşim sayısı yani molekülün titreşim serbestlik derecesi molekülü oluşturan atom sayısı ile ilgilidir. N atomlu bir molekülde her atomun konumu yer değiştirme (x, y, z) koordinatları ile verilir. Bir molekülün her bir atomunun aynı fazda ve aynı frekansta titreşmesi her atomun maksimum yer değiştirme konumuna aynı zamanda ulaşması ve her atomun kendi denge konumundan aynı zamanda geçmesi anlamına gelir. Bu özelliklere sahip titreşim moduna temel (normal) titreşim modu, frekansına ise temel titreşim frekansı adı verilir. N atomlu bir molekülün $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Lineer olmayan bir molekül için yani molekül açılı ise molekül içindeki olası titreşimlerin sayısı $(3N-6)$ ' dır. Eğer molekül lineer ise yani açılı değil ise olası titreşimlerin sayısı $(3N-5)$ ' dir. Örneğin üç atomlu lineer olmayan su (H_2O) molekülü için toplam serbestlik derecesi 9 olup bunlardan, 3 tanesi eksen etrafında dönme, 3 tanesi de eksen boyunca öteleme hareketine aittir. Dolayısıyla su molekülü için olası titreşim sayısı $3N-6 = 3$ olur. CO_2 ise üç atomlu lineer bir molekül olup toplam serbestlik derecesi 9' dur. Bu serbestlik derecelerinden 3 tanesi eksen boyunca öteleme 2 tanesi ise eksen etrafında dönme hareketine ait olduğu için CO_2 molekülü için olası titreşim sayısı $3N-5 = 4$ tür [52]

Moleküler titreşimler genel olarak esneme ve bükülme titreşimleri olarak iki gruba ayrılır.

Esneme, bağ eksenini boyunca ritmik bir harekettir ve simetrik veya asimetrik olabilir. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısılması simetrik esneme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısılması da asimetrik esneme titreşimidir. Bu titreşimde, bağların uzaması veya kısılması bükülme titreşimine göre daha zor olduğu için diğer titreşimlere göre daha çok enerjiye sahiptir.

Bükülme titreşimleri, iki bağ arasındaki bağ açısının değişmesi veya bir grup atomun molekülün geriye kalan atomlarına göre hareketinden dolayı gözlenir. Açılı tercihe göre artma veya azalma şeklinde çizilir. Bükülme titreşimleri kendi içinde gruplara ayrılır.

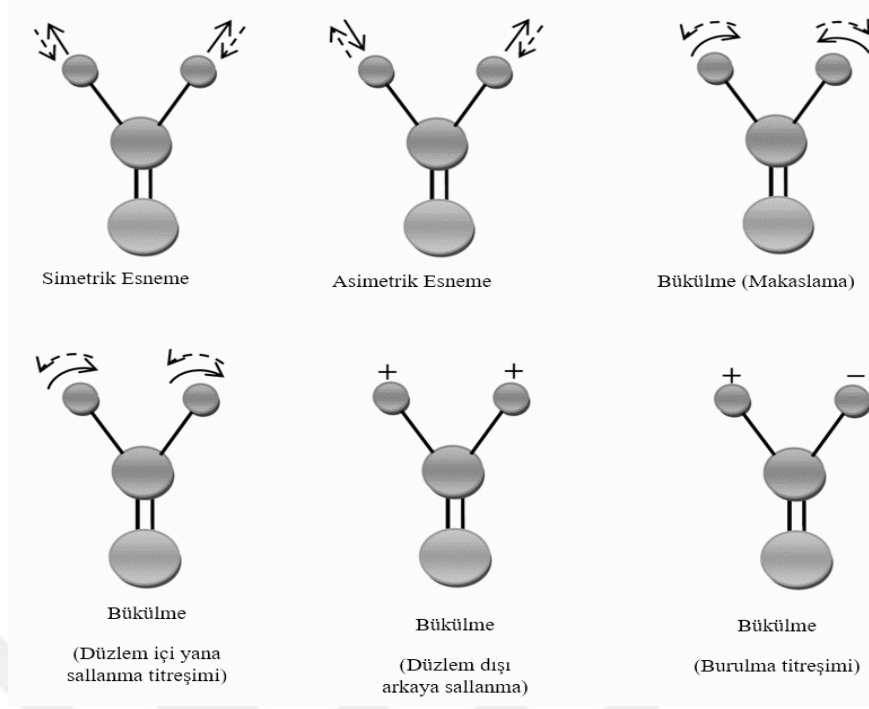
Makaslama titreşimi (scissoring) : İki bağ arasındaki açını değişmesidir.

Düzlem içi yana sallanma titreşimi (rocking): İki bağ arasındaki açının bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir.

Düzlem dışı arkaya sallanma titreşimi (wagging): Bir bağ ile iki bağın tanımladığı düzlem arasındaki açının değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir.

Burulma titreşimi (twisting): Bu titreşimde iki düzlem arasındaki açı değişir. Düzlemler arasında bir mesafe vardır. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Tüm simetri işlemleri altında burulma titreşimleri değişmez kalır. Yani bağın deformasyonu söz konusu değildir.

Düzlem dışı bükülme titreşimi (out of plane bending): Bu titreşimde genellikle simetrik olan bir düzlemin bir atomun hareketi ile yok edilmesidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde gözlenir ve genellikle 'şemsiye' titreşimi olarak bilinir.



Şekil 3.1. Titreşim Türleri

3.2. Titreşim Spektroskopisi

Titreşim spektrumları deneysel olarak kızılötesi veya Raman spektrumları şeklinde gözlenir. Bu nedenle titreşim spektrumları, kızılötesi veya Raman spektroskopik yöntemleriyle incelemek mümkündür. Kızılötesi ve Raman spektroskopilerinin her ikisinin de çoğunlukla moleküllerdeki titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçiş enerjilerini belirlemek için kullanılmasına rağmen farklı temellere dayanırlar. Kızılötesi spektroskopisi, uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesi gerçeğine, Raman spektroskopisi ise ultraviyole veya görünür ışıkla molekülün polarlığının değişmesi gerçeğine dayanır.

3.2.1. Kızılötesi (IR) spektroskopisi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi maddelerin, elektromanyetik spektrumunun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki kızılötesi ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Homonükleer moleküller (O_2 , N_2 , Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller kızılötesi ışınlarını soğururlar ve kızılötesi (IR) spektrumunu verirler. Kızılötesi ışın molekül ile etkileştiği zaman bu ışın soğurulur ve bu moleküldeki kimyasal bağların titreşmesine neden olur. IR spektroskopisi dalga boyuna, dalga sayısına veya frekansa göre yakın, orta ve uzak kızılötesi olmak üzere üç spektral bölgeye ayrılmıştır. Tablo 3.1’ de verilmiş olan

bu spektral bölgeler aşağıda kısaca açıklanmıştır [53] Kızılötesi spektroskopisi ile bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür. Özellikler bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır.

Kızılötesi spektroskopisi genel olarak 25000 nm – 2500 nm dalga boyu aralığındaki kızılötesi ışınlarını kullanır. Bu aralık 3 bölüme ayrılarak incelenir.

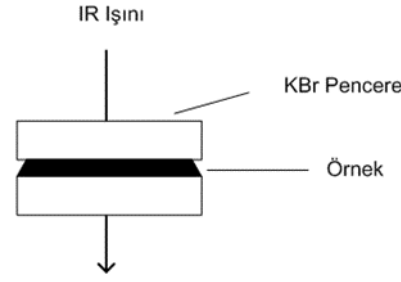
Kızılötesi spektroskopisinde ışınlar genellikle dalga sayıları cinsinden ifade edilir. Dalga sayısı $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}) olarak gösterilir. Bu denkleme göre 25000 nm- 2500nm dalga boyu aralığı dalga sayısı cinsinden $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ olur.

Tablo 3.1. Kızılötesi Grup Dalga Sayıları

Bölge	Dalga boyu (λ) bölgesi	Dalga sayısı ($\bar{\nu}$) bölgesi
Yakın Kızılötesi	0.78-2.5	12800-4000
Orta Kızılötesi	2.5-50	4200-200
Uzak Kızılötesi	50-100	400-20

Katı haldeki numunelerin kızılötesi spektrumları süspansiyon haline getirme yöntemi (mull yöntemi), alkali halojenür disk hazırlama yöntemi veya çözelti haline getirme yöntemi ile alınır.

Katı numuneyi uygun bir sıvı ortamda dağıtma ilkesine dayanan süspansiyon haline getirme yönteminde dağıtma ortamı olarak genellikle sıvı parafin kullanılır. Kullanılan en yaygın sıvı parafin nujol yağıdır. Süspansiyon haline getirme yöntemiyle numune hazırlamak için toz halinde az miktardaki numune (yaklaşık 2-3 mg) agat havanda bir miktar nujol içinde düzenli bir karışım yani akıcı bir macun (bulamaç) oluncaya kadar karıştırılır. Elde edilen macun bir potasyum bromür (KBr) pencere üzerine sürülür ve ikinci potasyum bromür (KBr) pencere bunun üzerine kapatılarak macunun homojen bir şekilde yayılması sağlanır. Aralarında hava kabarcığı kalmayacak şekilde sıkıştırılan potasyum bromür pencereler özel metalik çerçeveye yerleştirildikten sonra spektrometreye kızılötesi ışınını geçirecek şekilde yerleştirilerek spektrum alınır. Bir mull numunenin potasyum bromür (KBr) pencereler arasına sıkıştırılması Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Bir mull numunenin potasyum bromür (KBr) pencereler arasına sıkıştırılmasının şematik diyagramı. Buna bazen “sandviç” denilir [54]

Nujol yağının kızılötesi spektrumunda 2900 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} ’ de kuvvetli, 720 cm^{-1} ’ de ise zayıf şiddette bantlar gözlenir. Bu nedenle numunenin kızılötesi spektrumunda bazı bantların nujol yağının bantları ile örtülme olasılığı vardır. Bu durumu ortadan kaldırmak için ya süspansiyon haline getirme yönteminde kullanılan nujol yerine poliklorotrifloraetilen, hegzakloro-1,3-bütadien gibi yağlar kullanılır ya da alkali halojenür potasyum bromür disk hazırlama yöntemi kullanılır. İkinci yöntemde $0,5\text{-}1\text{ mg}$ katı toz halindeki numune yaklaşık 100 mg kuru, toz potasyum bromür (KBr) ile agat havanda ezmeden karıştırılarak ince homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım uygun bir kalıp içine yerleştirilerek hidrolik pres yardımıyla kalıba yaklaşık 10 ton/cm^2 ’ lik basınç uygulanır ve karışım saydam geçirgen bir disk haline getirilerek spektrumu alınır. Alkali halojenür disk hazırlama yönteminde alkali metal halojenür olarak en çok potasyum bromür kullanılır. Bunun nedeni potasyum bromürün (KBr) 385 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında geçirgen olması ve kızılötesi ışınını soğurmamasıdır. Bu yöntemde geçirgen disk hazırlamak için potasyum bromürden başka alkali metal halojenürler de kullanılır. Örneğin uzun dalga boylarında alınacak spektrumlar için sezyum iyodür (CsI) ve sezyum bromür (CsBr) kullanılabilir.

Numune katı haldeyken dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları yapabilir. Bu nedenle numunenin bir kez de çözelti halinde spektrumu alınabilir. Böylece incelenen numunenin yapısı hakkında daha fazla bilgi elde edilebilir. Bu yöntemde katı numune uygun bir çözücüde çözülür ve elde edilen çözeltinin uygun pencereler kullanılarak spektrumu alınır. Kullanılan çözeltinin seçimi önemlidir. Çünkü kullanılan çözücü spektrum almak için kullanılan pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. Aynı zamanda çözelti hazırlanırken kullanılan çözücünün spektrumu alınacak numune ile etkileşmemesine ve çalışılan bölgede soğurma yapmamasına dikkat edilmelidir. Yani

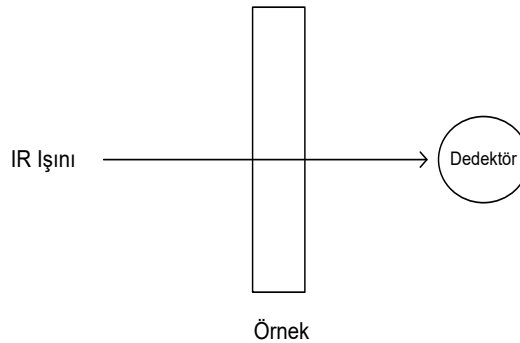
çözücü numuneyi çözebilmeli fakat numune ile reaksiyona girmemelidir. Ayrıca çözücü numunenin kızılötesi bantlarını örtmeden numuneyi çözmelidir. En yaygın kızılötesi çözücü olarak karbon tetraklorür (CCl_4) ve karbon disülfür (CS_2) kullanılır. Bu iki çözücü içinde çözülerek numunenin spektrumu alındığında ve bu spektrumlar ayrı ayrı incelendiğinde bu iki çözücünün kızılötesi bantlarının numuneninkinden tamamen farklı yerlerde oldukları görülür. Eğer böyle bir çözücü bulunamazsa çift ışınli spektrometreler kullanılarak spektrum alınır. Bu durumda ışın yolunun birine çözelti diğerine çözücü koyularak spektrum alınır. Böylece çözücüden gelen soğurma yok olur. Fakat bu her zaman gerçekleşmez.

Kızılötesi spektroskopisine, titreşim spektroskopisi de denilebilir. Bir molekülün Kızılötesi ışınmayı absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olmalıdır. Bir molekülün titreşim frekansı, moleküle gönderilen Kızılötesi ışınmasının frekansına eşit olduğu zaman absorbsiyon gerçekleşir.

Kızılötesi bölgesindeki absorbsiyonlarda atomların kütlelerine, bağlarının gücüne ve moleküllerin geometrisine bağlı olarak, moleküllerin titreşim ve dönme düzeyleri uyarılır ve titreşim genlikleri değiştirilir. Kızılötesi bölgelerindeki soğurmada, elektronik uyarılma ve molekül bağlarında bozulma gözlenmez. [55].

Burada Fourier dönüşümü kızılötesi tekniğinin dayandığı temel kısaca açıklanmıştır. Fourier dönüşüm kızılötesi tekniğinin hem yayınlanma hem de soğurma spektroskopisine uygulanabilmesine rağmen Fourier dönüşümünü yayınlama spektroskopisi cinsinden ifade etmek daha kolaydır.

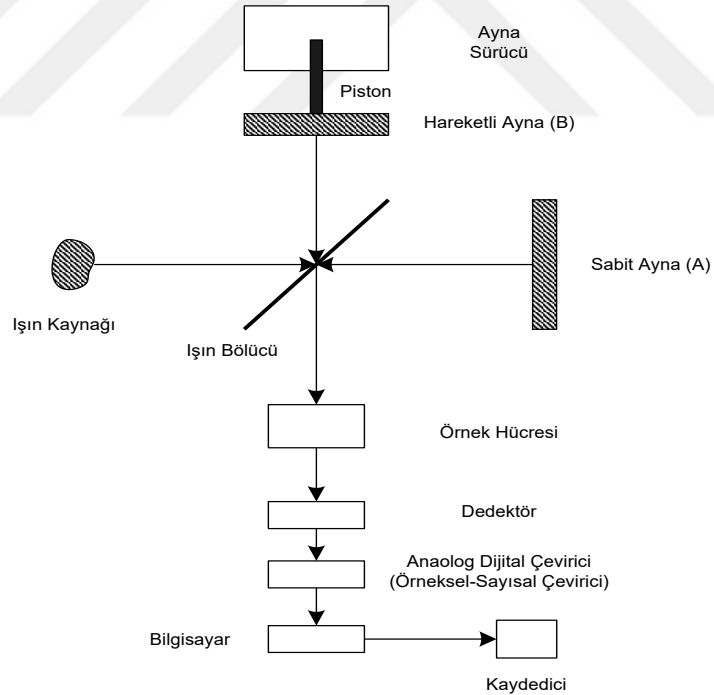
Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi (FT-IR) tekniği Şekil 3.3' te görüldüğü gibi kızılötesi ışınının hepsinin örnek içinden geçip hemen dedektöre gelmesi gerçeğine dayalıdır.



Şekil 3.3. *Fourier Transform Kızılötesi Spektrometresi Tekniğinin Basit Şeması [54].*

Bu tür uygulamada spektrum frekans ölçeği yerine zaman ölçeği kullanılarak elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram optik yol farkına karşı ışık şiddetini gösterir. İnterferogram bilinen soğurma spektrumunun Fourier transformudur. Alette bulunan bir bilgisayar ile ters Fourier transformu olarak bilinen bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki (frekansa karşı şiddet) bilgilere dönüştürülür. Böylece bilinen soğurma spektrumu frekans ölçeğinde elde edilmiş olur. Spektrum ile interferogram birbirlerine Fourier transformu ile bağlı olduğu için interferogramdan spektrum elde etme yöntemi Fourier transformu kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi olarak bilinir.

Bir Fourier transformu infrared spektrometresinde genel olarak bir ışın kaynağı, potasyum bromür alaşım üzerinde buharlaştırılmış bir germanyum ışın bölücü ve hızlı sinyal üreten tri gliserin sülfat (TGS) piroelektrik dedektör kullanılır. Bir Fourier transformu kızılötesi spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 3.4' te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. FT-IR Spektrometresinin Şeması [56]

3.3 (NMR) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi yöntemi çekirdeğin manyetik özelliğine dayanır. Işık enerjisi bu yöntemde elektronlar yerine çekirdek tarafından

absorplanmaktadır. Atomun çekirdeği kendi eksenini etrafında bir dönme hareketi yapar. Çekirdek (+) pozitif yüklü olduğu için çekirdeğin sahip olduğu yükte bu dairesel yörüngede hareket eder. Bu yörüngesel hareket elektrik akımının oluşmasını sağlar. Elektrik akımı da bir manyetik alan oluşturur. Kendi eksenini etrafında döndüğü için çekirdek açısal momentuma da sahiptir.

Nükleer Manyetik Rezonans spektrometresi; kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans alıcısı, frekans vericisi ve kaydedici olmak üzere dört ana bölümden oluşmaktadır.

Numune (proton içeren herhangi bir bileşik) homojen alan içerisine koyulur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Proton, manyetik alanda farklı enerji seviyelerine dağılır. Numune üzerine radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan gönderilir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafında sinyal olarak kaydedilir.

Bir NMR spekturumu kaç çeşit proton olduğunu, sinyal gruplarının yerlerini, protonun türünü (aromatik, alifatik, olefinik), sinyal gruplarındaki yarılmaları, komşu gruptaki proton sayılarını ve bağ özelliğini, sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesleri, sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonunu ve protonların sayıları hakkında bize bilgi verir [57].

3.4 Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-vis.) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Lambert yasası gelen monokromatik bir ışıkla bir maddeden geçen ışık şiddeti arasındaki ilişkinin ışığın madde içinde aldığı yolla ilişkili olduğunu belirtir.

Bu gerçek logaritmik olarak ;

$$I = I_0 \cdot 10^{-a \cdot L} \quad (3.5)$$

şeklinde gösterilir. I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, a çözültiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l çözültinin kalınlığıdır.

Beer'e göre (1852) saydam ve aynı yola sahip bir çözültiden geçen ve çözülti tarafından soğurulan monokromatik bir ışığın şiddeti çözültinin konsantrasyonu ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır ve bu gerçek;

$$I = I_0 \cdot E^{-A \cdot c} \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Bu kanuna Lambert- Beer kanunu denir. Burada;

- I_0 : Gelen ışın demetinin şiddeti
- I : Çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti
- ϵ : Molar sönüm katsayısı ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)
- l : Işın demetinin içinden geçtiği çözelti kalınlığı (cm)
- c : Çözelti konsantrasyonunu (Molarite) gösterir.

Eşitliğin logaritması alınır;

$$\log I_0 / I = A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (3.7)$$

elde edilir..

Lambert-Beer kanununun geçerli olduğu durumlarda, absorplayıcı türlerin yan yana tayinini UV-vis. spektrometresi kullanılarak yapmak mümkündür [58].

Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge (vis.) ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem moleküler absorpsiyonu veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir.

Elektronik spektroskopi organik molekülde özellikle konügasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. UV-vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının UV-vis. spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı ($C=N$) grubunun $n \rightarrow \sigma^*$ elektron geçişine ait bant olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \sigma^*$ geçişine ait bantlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bantları, aromatik halkaya ait B bantları ile girişim yapılabilmektedir.

3.4.1 π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm'den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur ve bağ elektronları absorpsiyona neden olurlar.

Çoğunlukla, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ orbitallerin enerji seviyelerinin arasında yer alır. Şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$.

3.4.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gözlenir ve $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirirler. Absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır [59].

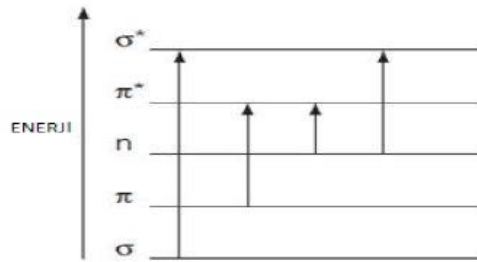
3.4.3 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Molekülün σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılırsa, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere göre $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gerekli olan enerji oldukça yüksektir [60].

3.4.4 $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

200 ile 700 nm arasındaki spektrum bölgesinde absorpsiyon yaptıklarından morötesi ve görünür bölge (UV-vis.) spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de π^* orbitalini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ aralığında yer alır. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1.000-10.000$ arasında rastlar.



Şekil 3.8. UV- vis. spektroskopisinde elektron geçişleri

3.4.5 d ve f elektronları içeren kompleksler

Birçok geçiş metali iyonları, spektrumun UV(morötesi) veya görünür bölgede absorpsiyon gösterirler. Geçiş metallerinin spektral özellikleri 3d ve 4d orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. İlk iki geçiş metallerinden 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa da birinde görünür ışığı absorplama eğilimindedirler

Geçiş metallerinin renklerini ve bu renklerde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan birincisi “ kristal alan kuramı” olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitalleri arasındaki geçişler, Görünür bölgede absorpsiyon verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklerde oluşlarını açıklamaktadır [61].

4. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyal ve Metod

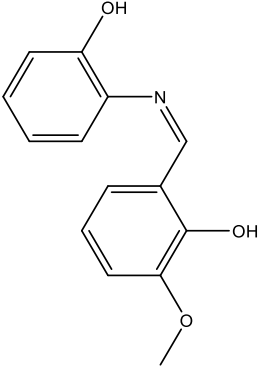
Bu çalışmada bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan %99 saflık değerlerine sahip Sigma Aldirch firmasından alınan aldehit olarak 2-Hidroksi-3-Metoksibenzaldehit, 5-Klorosalisilaldehit ile amin olarak 2-Aminofenol, 2-Amino-4-metilfenol, 4-Bromanilin kimyasal bileşikleri kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin ilk analizleri Fizik bölümünde bulunan cihazlarla yapıldı. FT-IR analizleri KBr’de yapıldı. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-vis. analizleri Kimya bölümünde bulunan cihazlarla yapıldı. Maddelerin sentezi sırasında Anadolu Üniversitesi Fizik bölümü laboratuvarlarında bulunan ısıtıcı-karıştırıcı, terazi, gibi cihazlar ile çeşitli cam malzemeler kullanıldı.

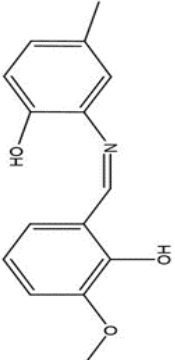
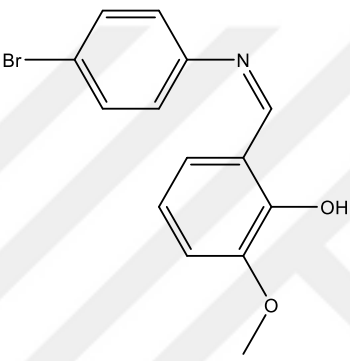
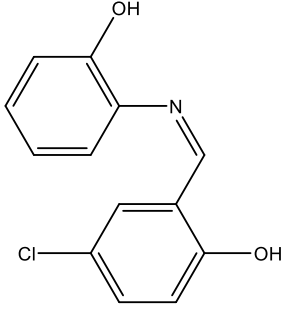
4.2. Sentezlenen Kompleksler

Bu çalışmada ilk kez sentezlenen tüm komplekslerin yapıları ve isimleri kullanılan kodlamalar Tablo 4.1’de verilmiştir. Sentezlenen bileşikler literatür de rastlanmadı ve tarafımızda ilk kez sentezlenmiş orjinal maddelerdir.

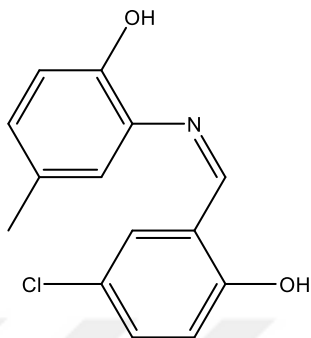
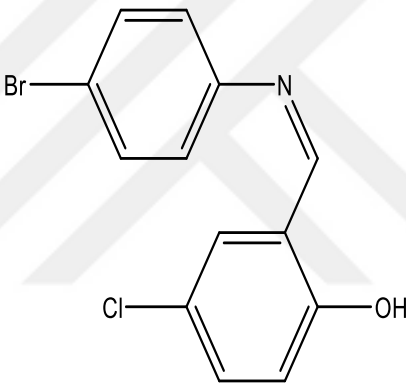
Tablo 4.1. Sentezlenen bileşiklerin formülleri, isimleri ve kullanılan kodlamalar.

Kodlama	Kullanılan maddeler ve sentezlenen bileşikler	Kimyasal Formüller
D1	2-Hidroksi-3-Metoksibenzaldehit	C ₈ H ₈ O ₃
D2	5-Klorosalisilaldehit	C ₇ H ₅ ClO ₂
A1	2-Aminofenol	C ₆ H ₇ NO
A2	2-Amino-4-metilfenol	C ₇ H ₉ NO
A3	4-Bromanilin	C ₆ H ₆ BrN
D1A1	2-(((2-Hidroksifenil)imino)metil)-6-metoksifenol 	C ₁₄ H ₁₃ NO ₃

Tablo 4.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri, isimleri ve kullanılan kodlamalar.

D1A2	<p>2-((2-Hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)-4-metilfenol</p>  <p>The structure shows a central imine group (-N=) connecting two benzene rings. The upper ring is a 2-hydroxy-3-methoxyphenyl group. The lower ring is a 4-methylphenyl group.</p>	$C_{15}H_{15}NO_3$
D1A3	<p>2-(((4-bromopenil)imino)metil)-6-metoksifenol</p>  <p>The structure shows a central imine group (-N=) connecting two benzene rings. The upper ring is a 4-bromophenyl group. The lower ring is a 6-methoxyphenol group.</p>	$C_{14}H_{12}BrNO_2$
D2A1	<p>4-kloro-2-(((2-hidroksifenil)imino)metil)fenol</p>  <p>The structure shows a central imine group (-N=) connecting two benzene rings. The upper ring is a 2-hydroxyphenyl group. The lower ring is a 4-chlorophenol group.</p>	$C_{13}H_{10}ClNO_2$

Tablo 4.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin formülleri, isimleri ve kullanılan kodlamalar.

Kodlama		Kullanılan maddeler ve sentezlenen bileşikler	Kimyasal Formüller
D2A2		4-kloro-2-(((2-hidroksi-5-metilfenil)imino)metil)fenol 	$C_{14}H_{12}ClNO_2$
D2A3		2-(((4-bromofenil)imino)metil)-4-klorofenol 	$C_{13}H_9BrClNO$

4.3. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri aşağıda ayrıntısıyla verilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

4.3.1. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ve 2-Aminofenol (A1) ile D1A1 sentezi

1 mmol 2-Aminofenol etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etil alkol ile 3 kez yıkanarak süzülde ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile bakır (Cu(II)), kobalt (Co(II)) ve mangan (Mn(II)) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.2. D1A1-Cu Sentezi

1 mmol D1A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.3. D1A1-Mn Sentezi

1 mmol D1A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.4. D1A1-Co Sentezi

1 mmol D1A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.5. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ve 2-Amino-4-metilfenol (A2) ile D1A2 sentezi

1 mmol 2-Amino-4-metilfenol etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile bakır (Cu(II)), kobalt (Co(II)) ve mangan (Mn(II)) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.6. D1A2-Cu Sentezi

1 mmol D1A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.7. D1A2-Mn Sentezi

1 mmol D1A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.8. D1A2-Co Sentezi

1 mmol D1A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.9. 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit (D1) ve 4-Bromanilin (A3) ile D1A3 sentezi

1 mmol 4-Bromanilin etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile bakır (Cu(II)), kobalt (Co(II)) ve mangan (Mn(II)) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.10. D1A3-Cu Sentezi

1 mmol D1A3 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.11. D1A3-Mn Sentezi

1 mmol D1A3 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.12. D1A3-Co Sentezi

1 mmol D1A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co(II) yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.13. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ve 2-Aminofenol (A1) ile D2A1 sentezi

1 mmol 2-Aminofenol etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 5-Klorosalicilaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzöldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile bakır (Cu(II)), kobalt (Co(II)) ve mangan (Mn(II)) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.14. D2A1-Cu Sentezi

1 mmol D2A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.15. D2A1-Mn Sentezi

1 mmol D2A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.16. D2A1-Co Sentezi

1 mmol D2A1 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.17. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ve 2-Amino-4-metilfenol (A2) ile D2A2 sentezi

1 mmol 2-Amino-4-metilfenol etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 5-Klorosalicilaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile bakır (Cu(II)), kobalt (Co(II)) ve mangan (Mn(II)) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.18. D2A2-Cu Sentezi

1 mmol D2A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.19. D2A2-Mn Sentezi

1 mmol D2A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.20. D2A2-Co Sentezi

1 mmol D2A2 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.21. 5-Klorosalicilaldehit (D2) ile 4-Bromanilin (A3) ile D2A3 sentezi

1 mmol 4-Bromanilin etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine ısıtılan etanolde çözülmüş 1 mmol 5-Klorosalicilaldehit çözeltisi yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ligand molekül ile Cu(II), Co(II) ve Mn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir.

4.3.22. D2A3-Cu Sentezi

1 mmol D2A3 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Cu yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.23. D2A3-Mn Sentezi

1 mmol D2A3 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Mn yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

4.3.24. D2A3-Co Sentezi

1 mmol D2A3 etanolde çözüldü. Bu çözelti üzerine etanol ile 1 mmol Co yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Elde edilen madde etilalkol ile 3 kez yıkanarak süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

5. SONUÇLAR

Sentezlenen hidroksili Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin yapıları, FT-IR, ^{13}C -NMR ^1H -NMR ve UV-vis. spektroskopik yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatıldı.

5.1. FT-IR Spektrumları İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen tüm hidroksi Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin FT-IR spektrum verileri $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgede KBr disk ile alındı.

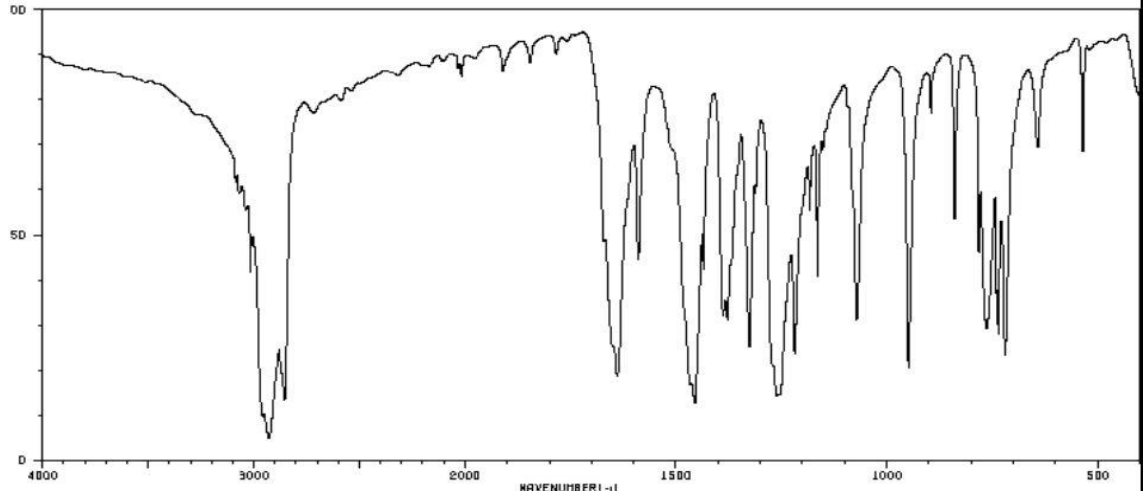
Sentezlenen ligand ve Mn, Co ve Cu metal komplekslerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında özellikle 2000 cm^{-1} 'in altında benzerlikler gözlenmiştir. Bazı metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında $3500\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ arası bölgede geniş su pikleri gözlenmiştir. Numuneler vakumlu etüvde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kurumaya bırakılmış ve tekrar spektrumları alınmıştır. Ancak nem çekiciliği çok olduğundan bu maddelerin spektrumlarında tekrar su pikleri gözlenmiştir. Sentezlenen ligand moleküllerin ve metal komplekslerinin IR spektrumlarında kaydedilen dalga sayıları Tablo 5.1.' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Sentezlenen D1A1 ile Mn, Co ve Cu metal komplekslerinin FT-IR bandları (cm^{-1}).

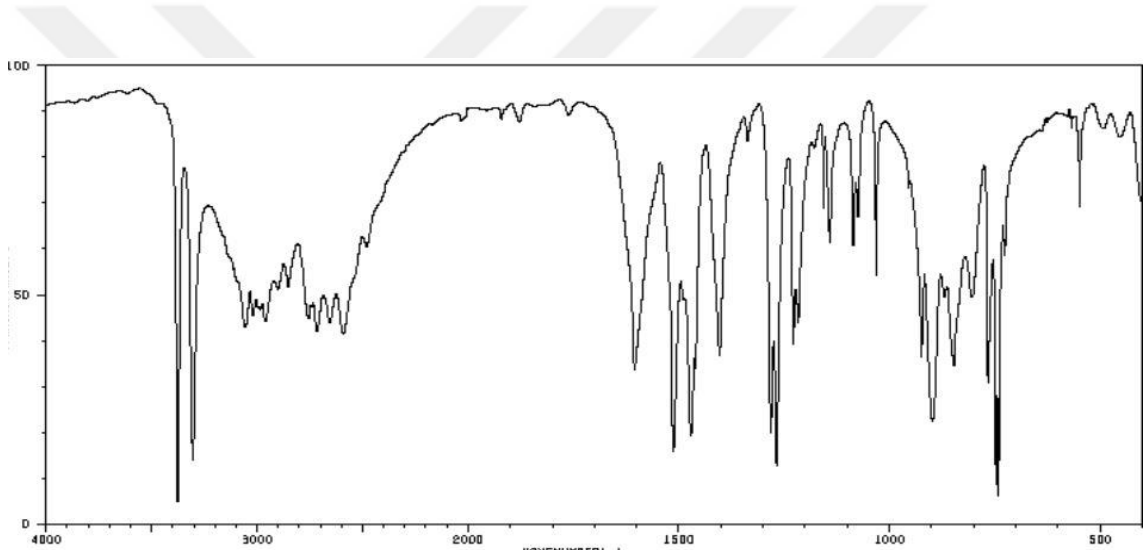
Madde	(OH)	(C-H)	(C=N)	(C-O)	(C=C)	M-O	M-N
D1A1	-----	3054; 2965 2910; 2838	1634	1280	1596	-----	-----
D1A1- Mn	3679; 2760		1635;1614	1226	1597	542	460
D1A1- Co	3678; 2777	3062; 3020, 2975; 2940 2838	1692, 1614	1230	1602	534	442
D1A1- Cu	3550 3300	3050; 3000 2935; 2838	1612	1247	1583	533	435
D1A2	3264 2380	3029; 2888 2960; 2932	1616 1631	1280	1591	-----	-----
D1A2- Mn	3687 2700	-----	1616	1255	1587	542	452
D1A2- Co	3680 2786	-----	1642 1616	1223	-----	542	475
D1A2- Cu	3552 3275	3045; 3014, 2955; 2910, 2835	1616	1236	1598	546	432

Tablo 5.1. *Sentezlenen D1A3 ile Mn, Co ve Cu metal komplekslerinin FT-IR bandları (cm⁻¹).*

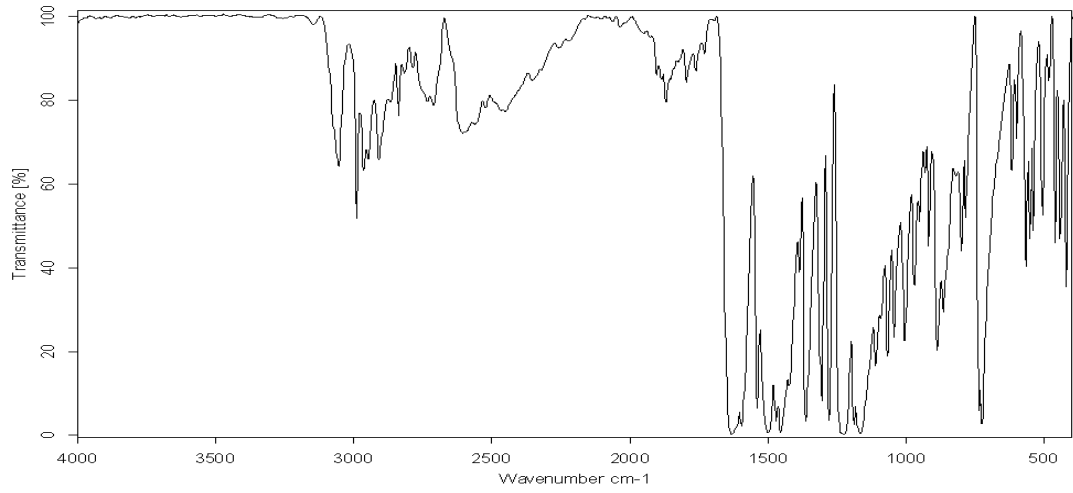
Madde	(OH)	(C-H)	(C=N)	(C-O)	(C=C)	M-O	M-N
D1A3	-----	3095; 3052, 3001; 2960 2940; 2835	1616	1257	1616	-----	-----
D1A3-Mn	3670 3145	3089; 3052 3026; 1975 1931; 2835	1638 1614	1238	1585	506	418
D1A3-Co	3640 2840	3092; 3052 3000; 2940 2837	1615	1252	-----	515	435
D1A3-Cu	3650,3170	3094; 3049 2997; 2947 2839	1614 1644	1257	1572	507	431
D2A1	3530	3070; 2949 2843	1629	1270	1597		
D2A1-Mn	3700; 2890	-----	1627	1276	1597	517	423
D2A1-Co	3670; 2780	-----	1642 1614	1264	-----	541	422
D2A1-Cu	-----	3065; 3016 2965	1613	1262	-----	540	414
D2A2	3400; 3250	3075; 2919 2940; 3034	1628 1620	1253	1517		
D2A2-Mn	3840; 3710	-----	1623	1278	1517	555	436
D2A2-Co	3670; 2810	-----	1627 1620	1277	1515	542	463
D2A2-Cu	3570	3080; 3052 3026; 2998 2918; 2856	1615	-----	1601 1525	543	417
D2A3	-----	3075; 3039 2978; 2935	1616	1277	1584 1560	-----	-----
D2A3-Mn	3645 3140	3080; 3042 2978; 2923	1617	-----	1585 1560	533	443
D2A3-Co	-----	3640; 2860	1616	1277	1560	533	444
D2A3-Cu	3625-3200	3092; 3049 3035; 2989, 2969; 2947	1616	1243	1643 1553	513	427



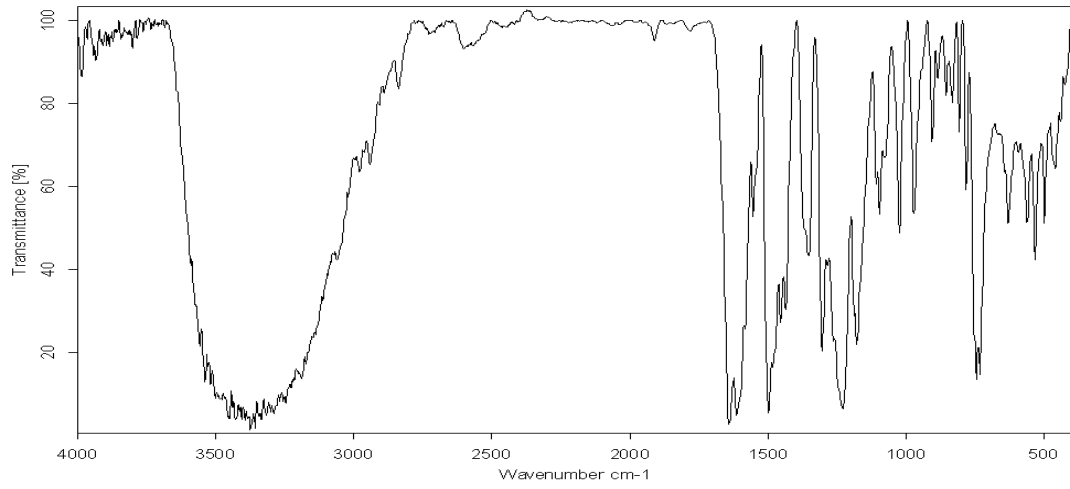
Şekil 5.1. : D1'in FT-IR spektrumu



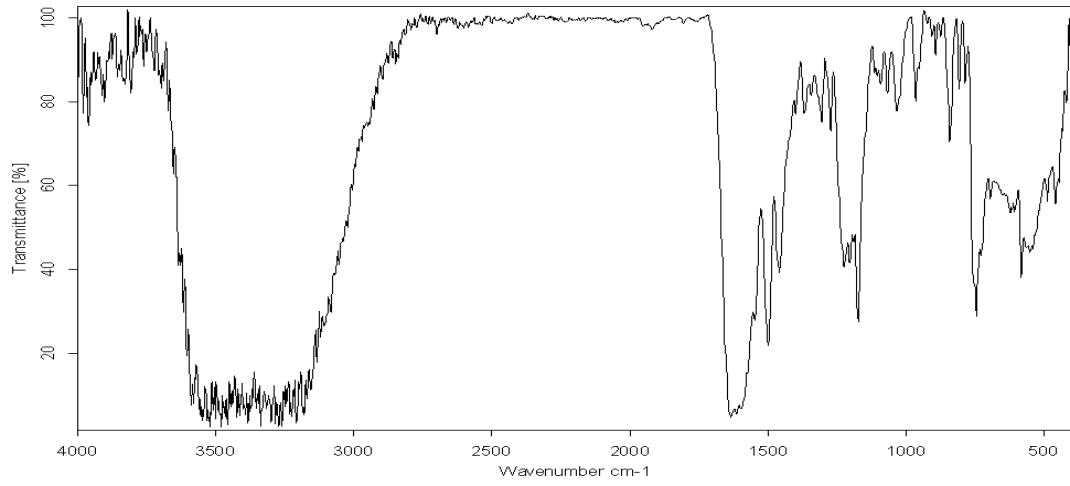
Şekil 5.2. : A1'in FT-IR spektrumu



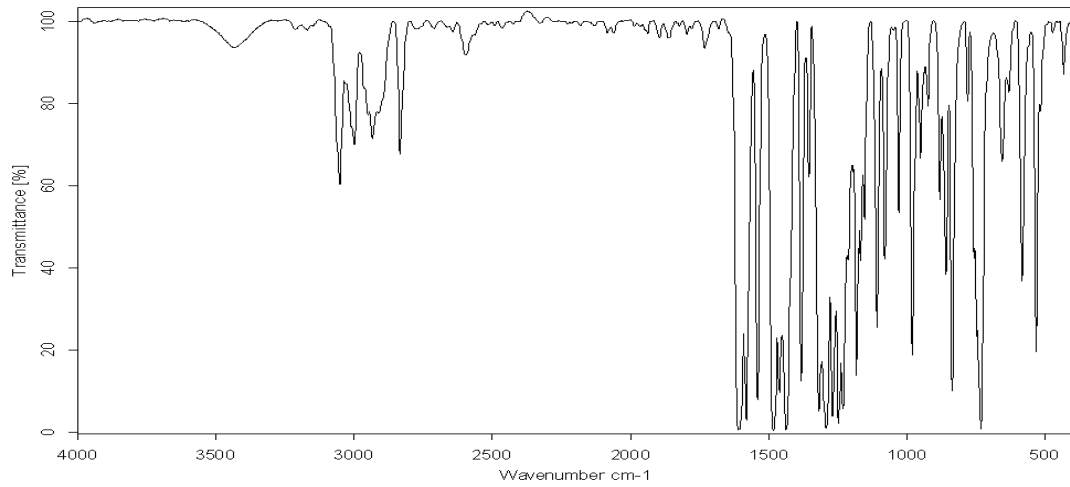
Şekil 5.3. : DIA1 Hidroksi Schiff Bazının FT-IR spektrumu



Şekil 5.4. : DIAI-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu

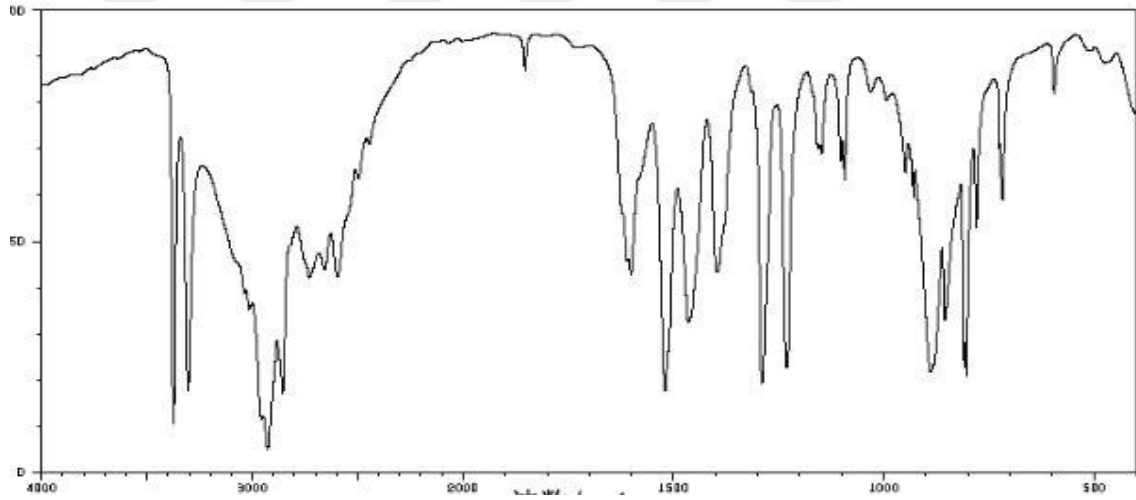


Şekil 5.5. : DIAI-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu

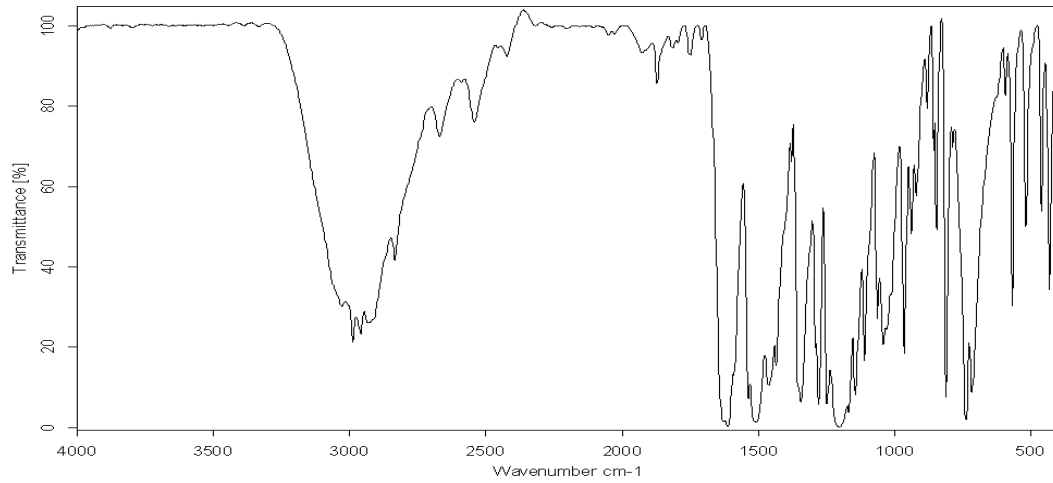


Şekil 5.6. : DIAI-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu

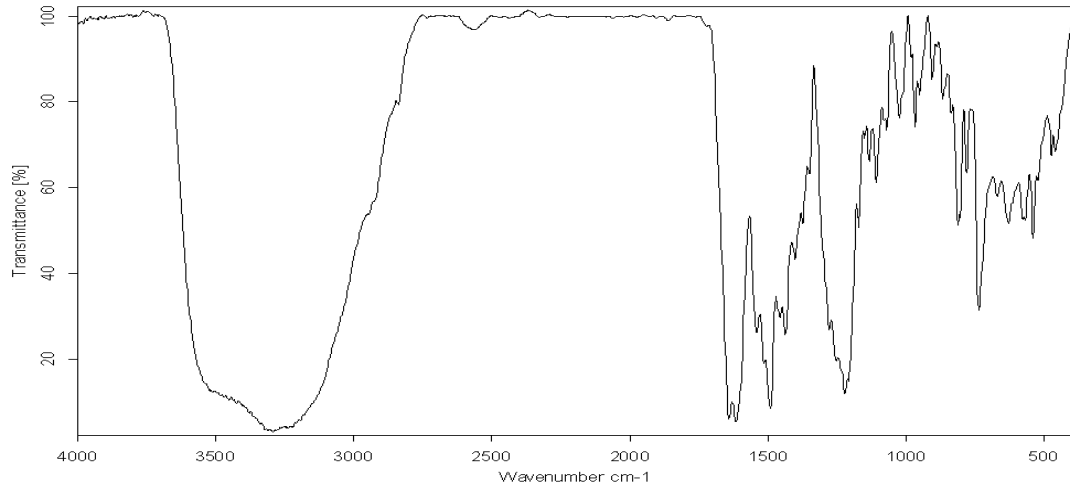
D1A1'in FT-IR spektrumunda 1634 cm^{-1} 'lerde imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. Mangan kompleksleri etrafında 2760-3679 cm^{-1} 'lerde, kobalt kompleksleri etrafında 2777-3678 cm^{-1} 'lerde ve bakır kompleksleri etrafında 3300-3550 cm^{-1} 'lerde su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D1A1-Co'ın FT-IR spektrumunda 1692 ile 1614 cm^{-1} 'lerde, D1A1-Mn'ın 1635 ile 1614 cm^{-1} 'lerde, D1A1-Cu'ın 1612 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D1A1'de 1280 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D1A1-Co'ın spektrumunda 1230 cm^{-1} 'de, D1A1-Mn'ın spektrumunda 1226 cm^{-1} 'de, D1A1-Cu'ın spektrumunda ise 1247 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-O) titreşim bantları D1A1-Mn'da 542 cm^{-1} 'de, D1A1-Co'ta 534 cm^{-1} 'de ve D1A1-Cu'da 533 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D1A1-Mn'da 460 cm^{-1} 'de, D1A1-Co'ta 442 cm^{-1} 'de ve D1A1-Cu'da 435 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



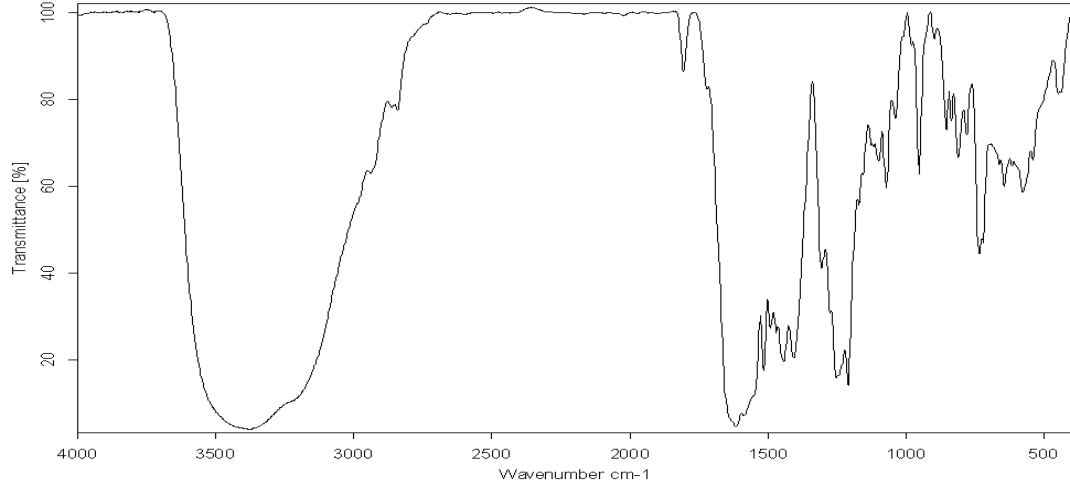
Şekil 5.7. : A2'nin FT-IR spektrumu



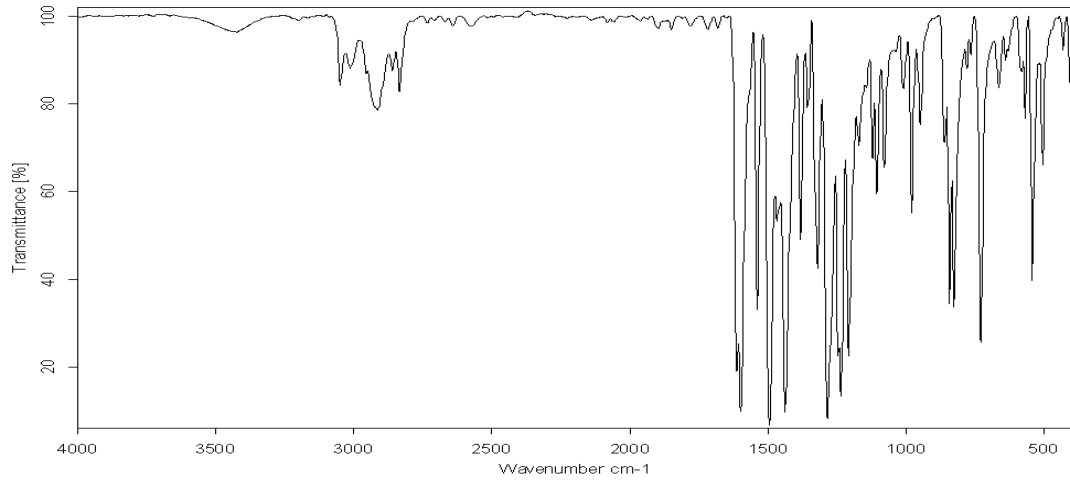
Şekil 5.8. : D1A2'nin FT-IR spektrumu



Şekil 5.9. : DIA2-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu

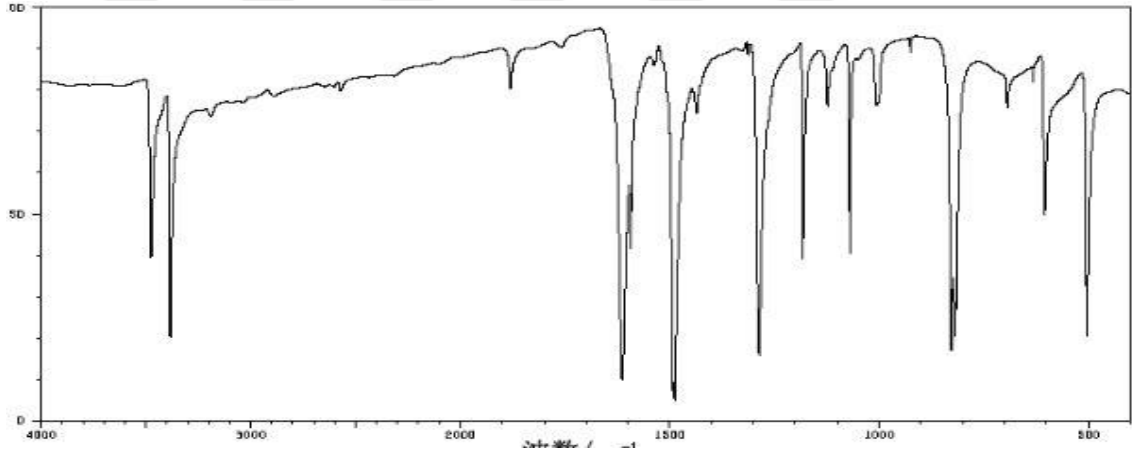


Şekil 5.10. : DIA2-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu

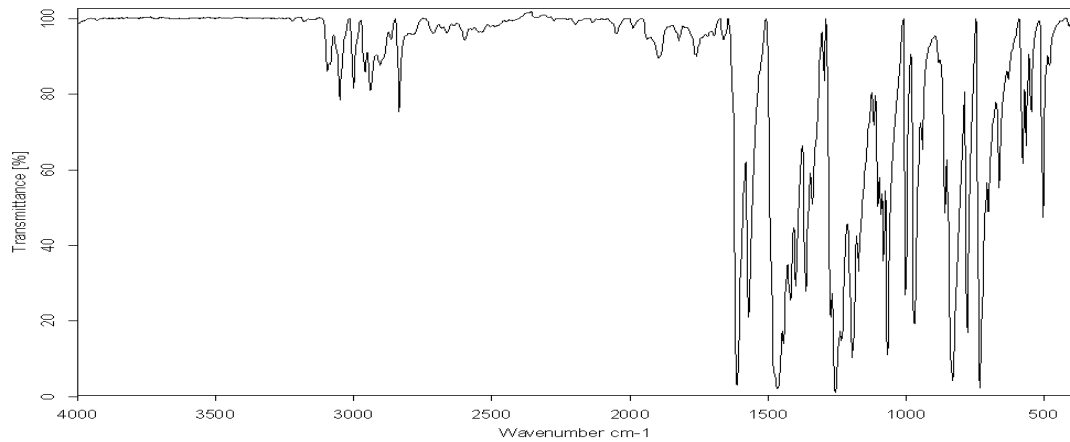


Şekil 5.11. : DIA2-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu

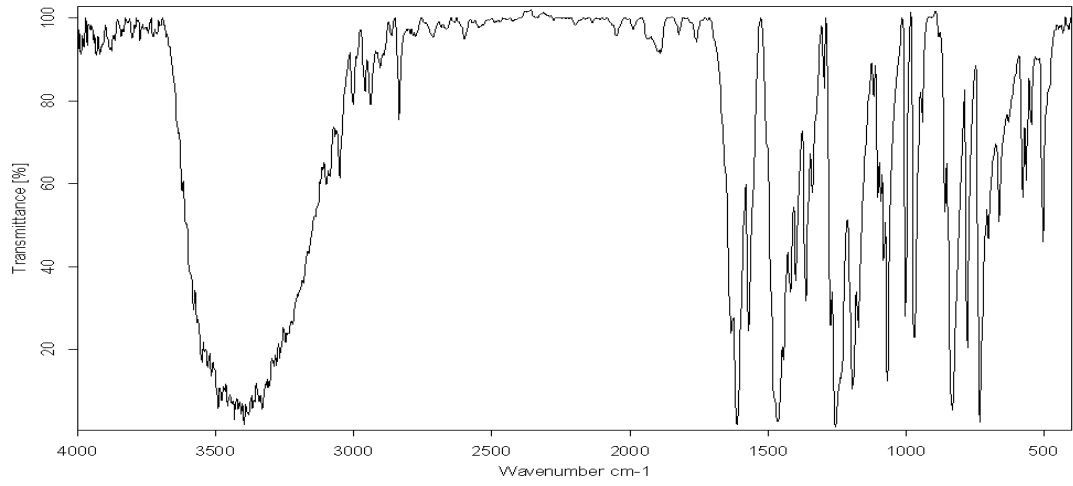
D1A2'in FT-IR spektrumunda 1616-1631 cm^{-1} 'lerde imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. . Mangan kompleksleri etrafında 2700-3687 cm^{-1} 'lerde, kobalt kompleksleri etrafında 2786-3680 cm^{-1} 'lerde ve bakır kompleksleri etrafında 3275-3552 cm^{-1} 'lerde su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D1A2-Co'ın FT-IR spektrumunda 1642 ile 1616 cm^{-1} 'lerde, D1A2-Mn'ın 1616 cm^{-1} 'de, D1A2-Cu'ın 1616 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D1A2'de 1280 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D1A2-Co'ın spektrumunda 1223 cm^{-1} 'de, D1A2-Mn'ın spektrumunda 1255 cm^{-1} 'de, D1A2-Cu'ın spektrumunda ise 1236 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-O) titreşim bantları D1A2-Mn'da 542 cm^{-1} 'de, D1A2-Co'ta 542 cm^{-1} 'de ve D1A2-Cu'da 546 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D1A2-Mn'da 452 cm^{-1} 'de, D1A2-Co'ta 475 cm^{-1} 'de ve D1A2-Cu'da 432 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



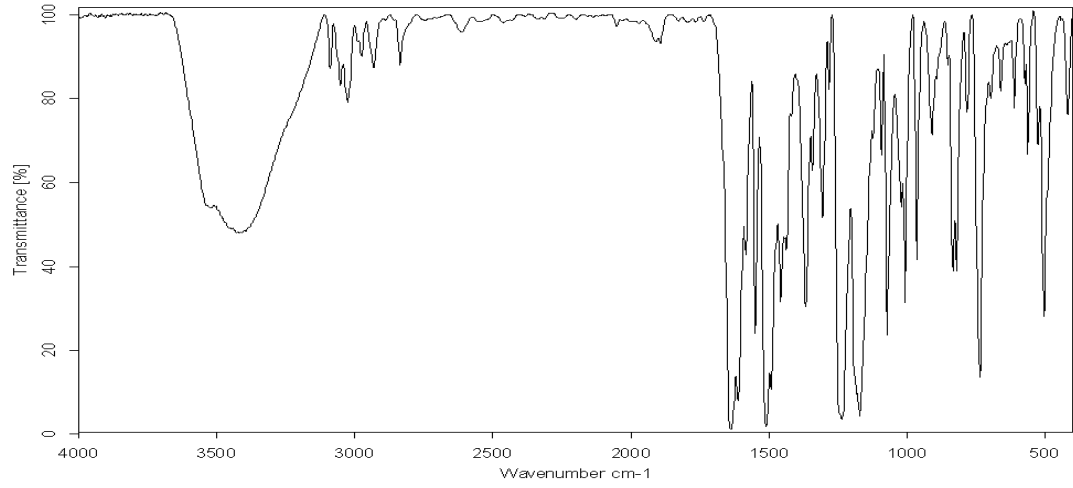
Şekil 5.12. : A3'ün FT-IR spektrumu



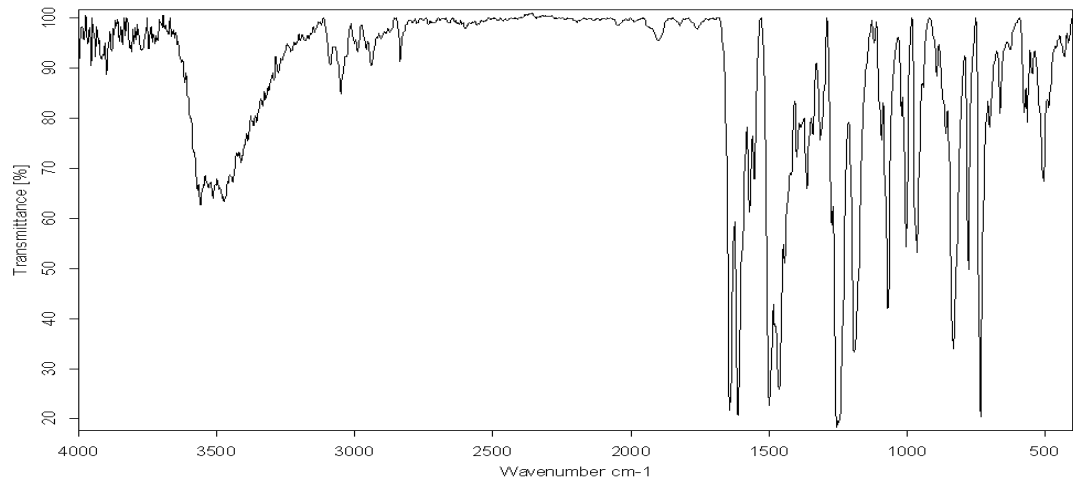
Şekil 5.13. : D1A3'ün FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. : DIA3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu

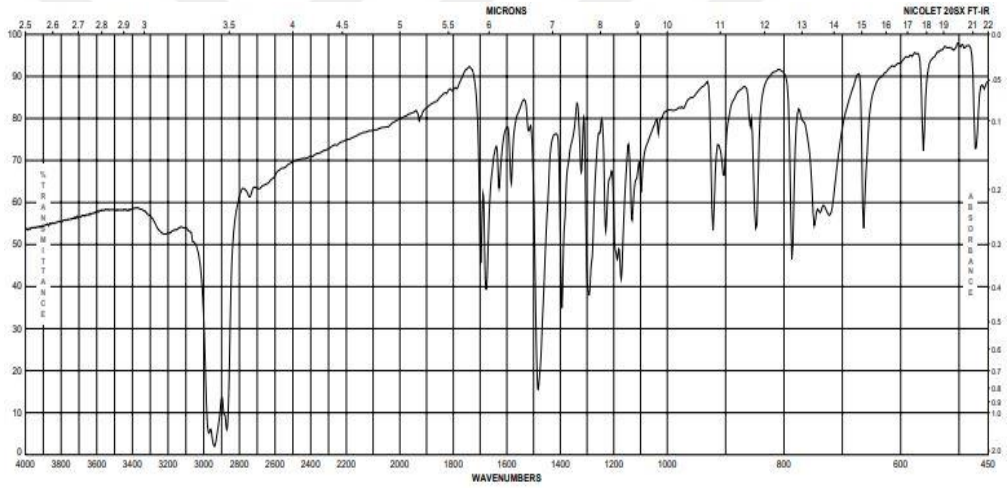


Şekil 5.15. : DIA3-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu

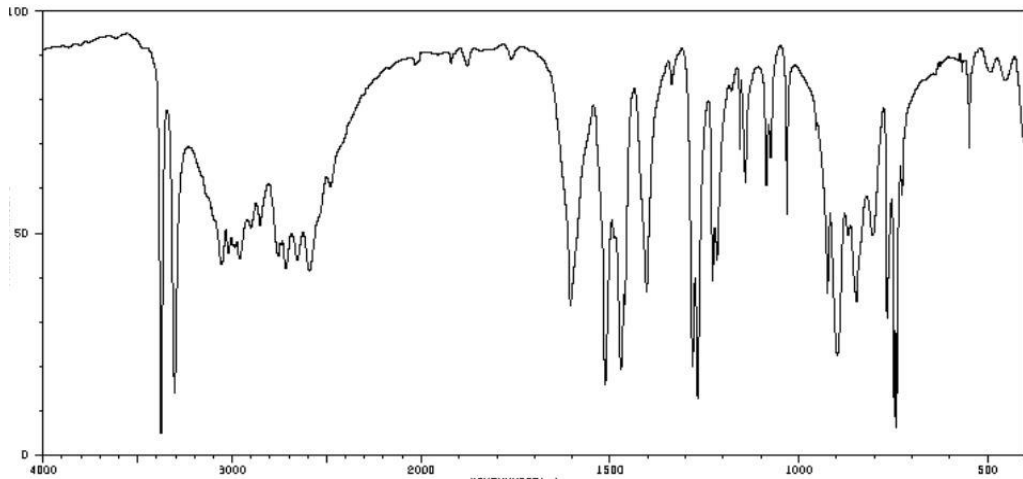


Şekil 5.16. : DIA3-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu

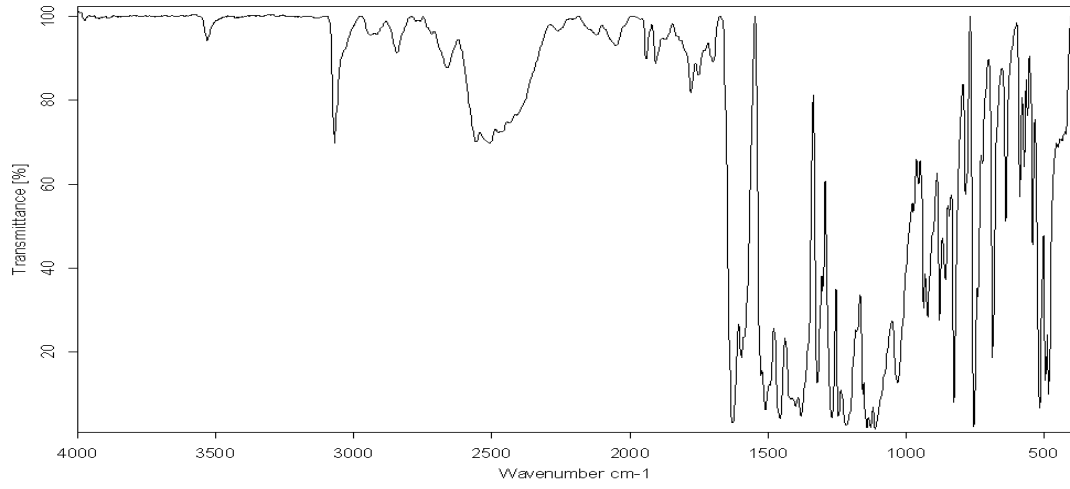
D1A3'ün FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. . Mangan kompleksleri etrafında 3145-3670 cm^{-1} 'lerde, kobalt kompleksleri etrafında 2840-3640 cm^{-1} 'lerde ve bakır kompleksleri etrafında 3170-3650 cm^{-1} 'lerde su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D1A3-Co'ın FT-IR spektrumunda 1615 cm^{-1} ' de, D1A3-Mn'ın 1638-1614 cm^{-1} 'lerde, D1A3-Cu'ın 1614-1644 cm^{-1} 'lerde imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D1A3'de 1257 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D1A3-Co'ın spektrumunda 1252 cm^{-1} 'de, D1A3-Mn'ın spektrumunda 1238 cm^{-1} 'de, D1A3-Cu'ın spektrumunda ise 1257 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-O) titreşim bantları D1A3-Mn'da 506 cm^{-1} 'de, D1A3-Co'ta 515 cm^{-1} 'de ve D1A3-Cu'da 507 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D1A3-Mn'da 418 cm^{-1} 'de, D1A2Co'ta 435 cm^{-1} 'de ve D1A2-Cu'da 431 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



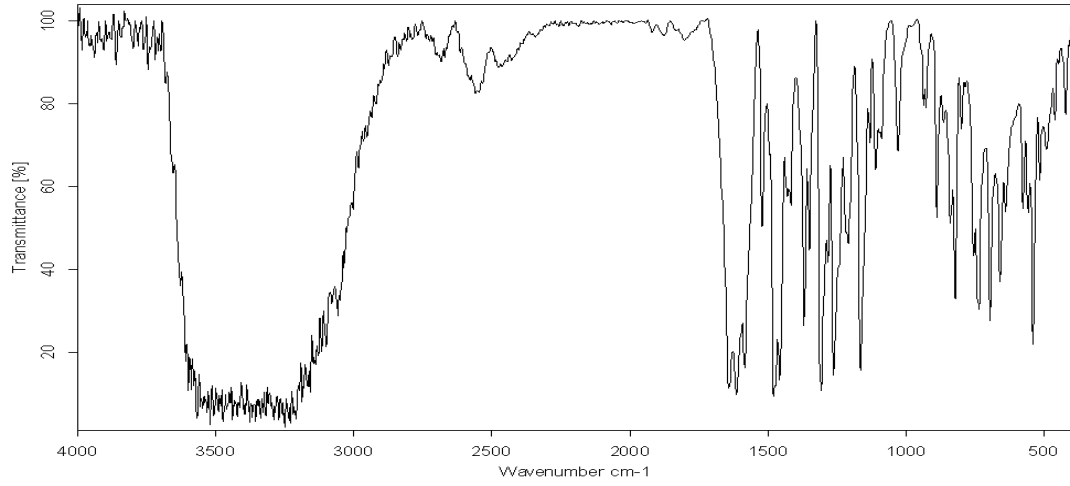
Şekil 5.17. : D2'nin FT-IR spektrumu



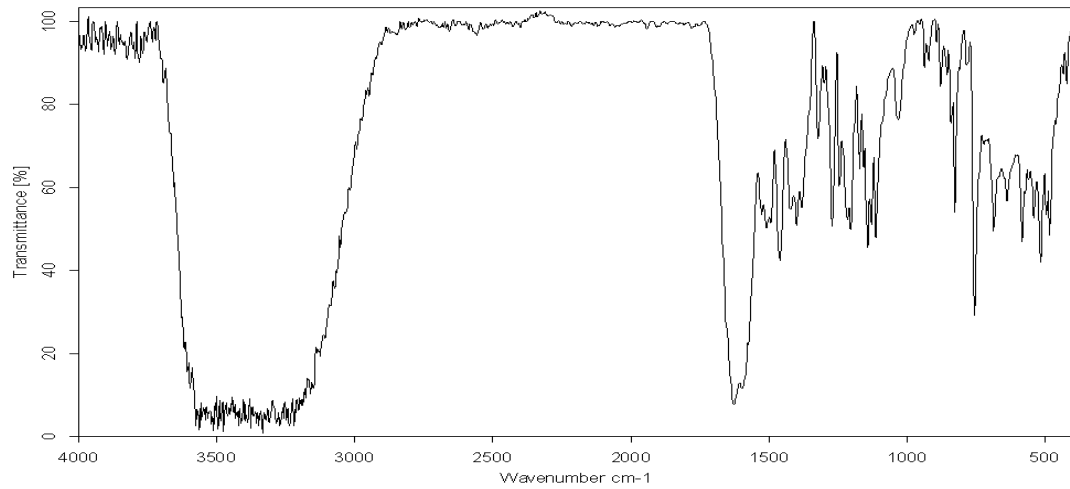
Şekil 5.18. : A1'in Hidroksi Schiff Bazının FT-IR spektrumu



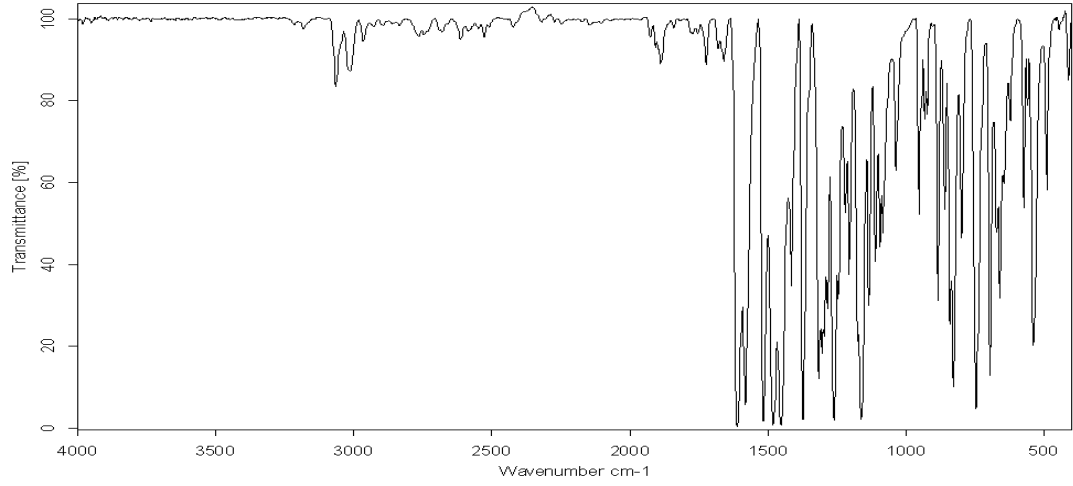
Şekil 5.19. : D2A1'in FT-IR spektrumu



Şekil 5.20. : D2A1-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu

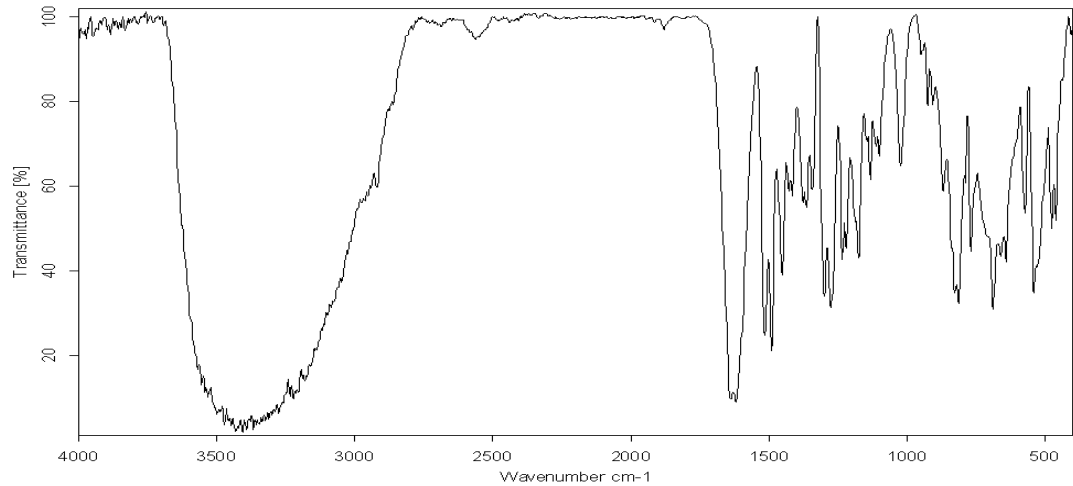


Şekil 5.21. : D2A1-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu

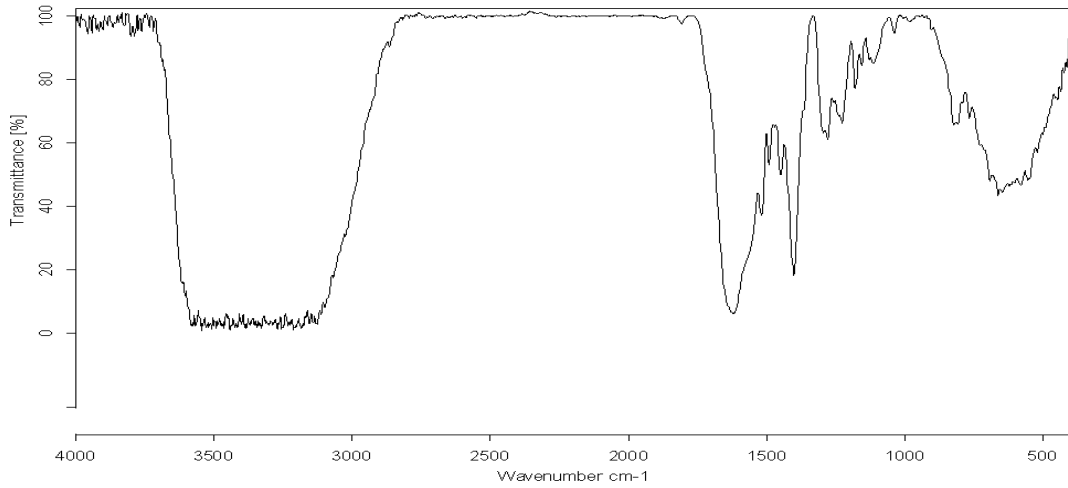


Şekil 5.22. : D2A1-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu

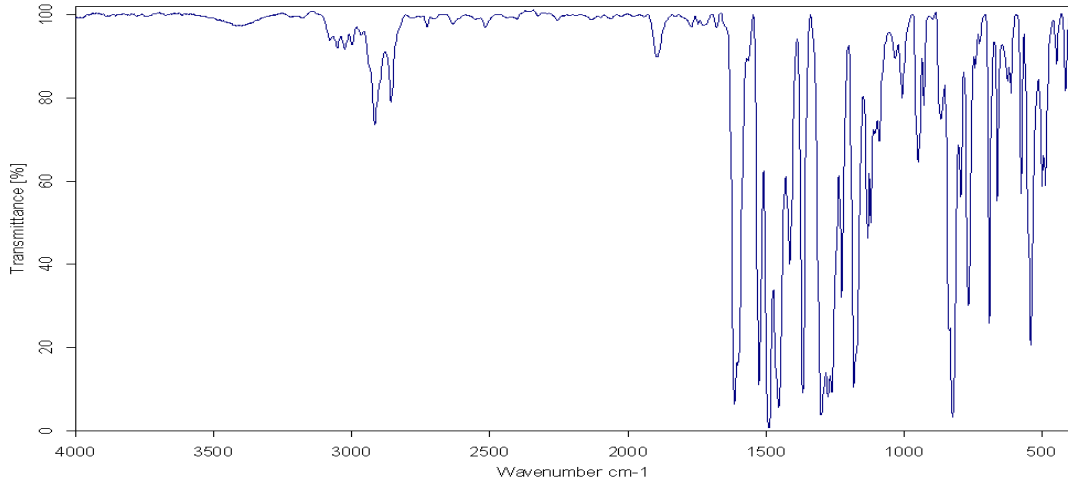
D2A1'in FT-IR spektrumunda 1629 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. . Mangan kompleksleri etrafında $2890\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, kobalt kompleksleri etrafında $2780\text{-}3670\text{ cm}^{-1}$ 'lerde su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D2A1-Co'nun FT-IR spektrumunda 1642 ile 1614 cm^{-1} lerde, D2A1-Mn'in 1627 cm^{-1} 'de, D2A1-Cu'nun 1613 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D2A1'de 1270 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D2A1-Co'nun spektrumunda 1264 cm^{-1} 'de, D2A1-Mn'in spektrumunda 1276 cm^{-1} 'de, D2A1-Cu'nun spektrumunda ise 1262 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-O) titreşim bantları D2A1-Mn'da 517 cm^{-1} 'de, D2A1-Co'ta 541 cm^{-1} 'de ve D2A1-Cu'da 540 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D2A1-Mn'da 423 cm^{-1} 'de, D2A1Co'ta 422 cm^{-1} 'de ve D2A1-Cu'da 414 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 5.23. : D2A2-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu



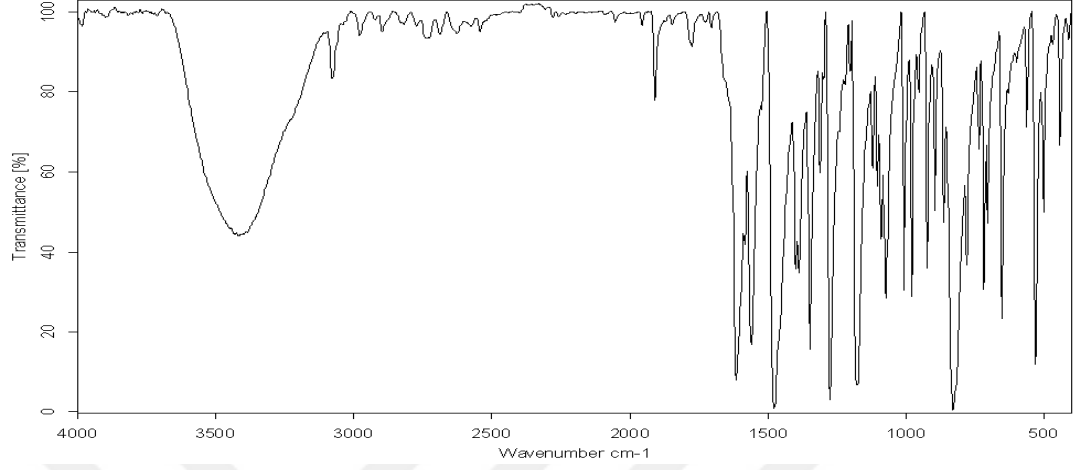
Şekil 5.24. : D2A2-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu



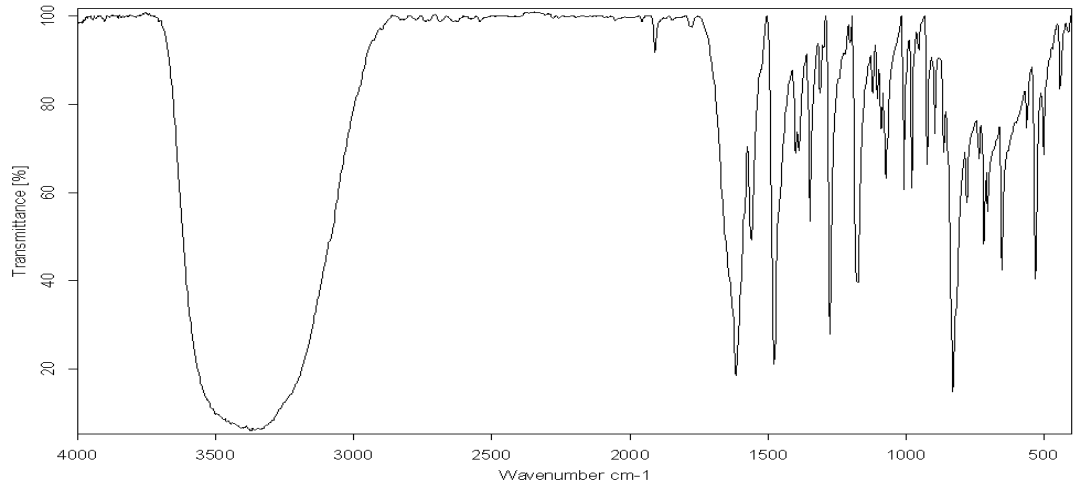
Şekil 5.25. : D2A2-Cu metal kompleksinin FT-IR spektrumu

D2A2'nin FT-IR spektrumunda 1628 ile 1620 cm^{-1} 'lerde imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. . Mangan kompleksleri etrafında 3710-3840 cm^{-1} 'lerde, kobalt kompleksleri etrafında 2810-3670 cm^{-1} 'lerde ve bakır kompleksleri etrafında 3570 cm^{-1} 'de su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D2A2-Co'nun FT-IR spektrumunda 1627 ile 1620 cm^{-1} 'lerde, D2A2-Mn'nin 1623 cm^{-1} 'de, D2A2-Cu'nun 1615 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D2A2'de 1253 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D2A2-Co'nun spektrumunda 1277 cm^{-1} 'de, D2A2-Mn'nin spektrumunda 1278 cm^{-1} 'de gözlenmiş D2A2-Cu'nun spektrumunda ise gözlenmemiştir. (M-O) titreşim bantları D2A2-Mn'da 555 cm^{-1} 'de, D2A2-Co'ta 542 cm^{-1}

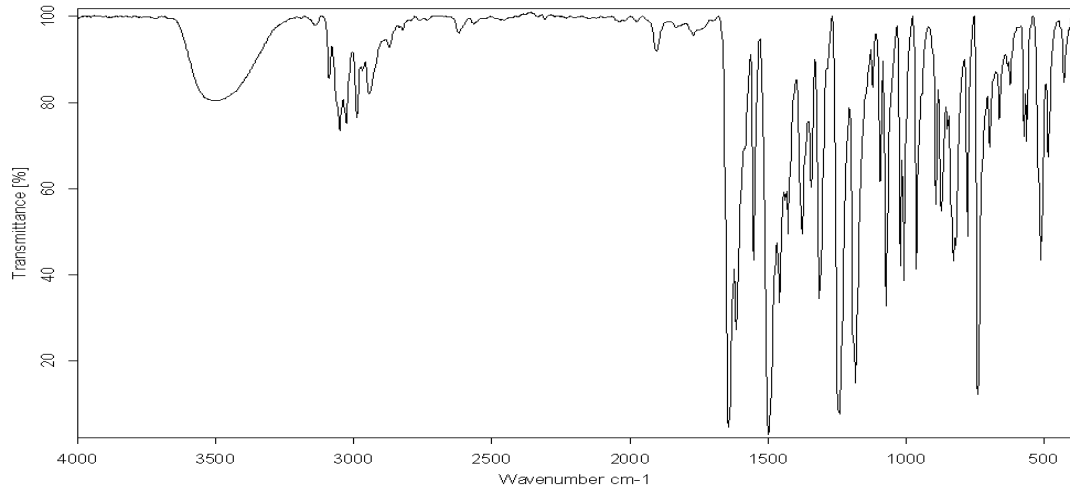
¹'de ve D2A2-Cu'da 543 cm⁻¹'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D2A2-Mn'da 436 cm⁻¹'de, D2A2-Co'ta 463 cm⁻¹'de ve D2A2-Cu'da 417 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 5.26.: D2A3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.27. : D2A3-Mn metal kompleksinin FT-IR spektrumu

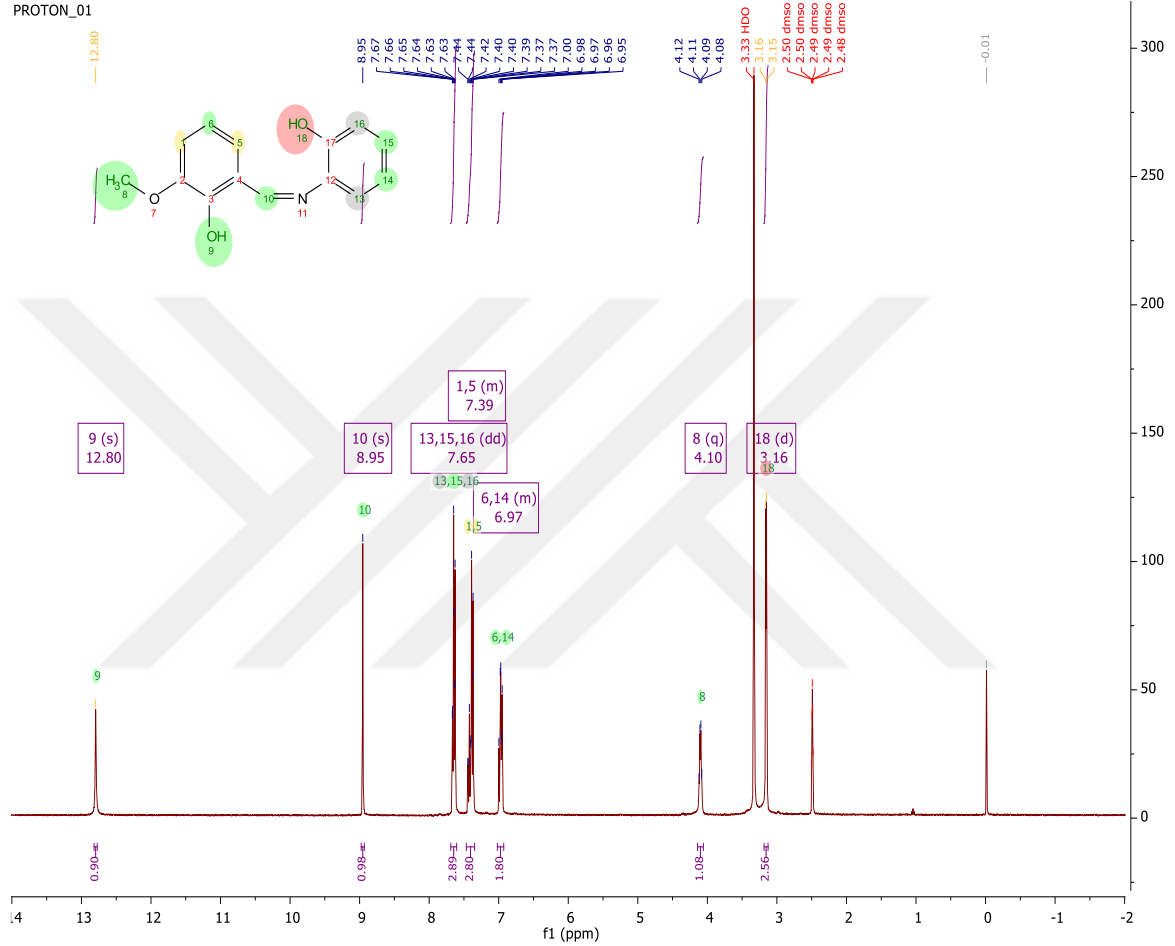


Şekil 5.28. : D2A3-Co metal kompleksinin FT-IR spektrumu

D2A3'in FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. . Mangan kompleksleri etrafında $3140\text{-}3645\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, ve bakır kompleksleri etrafında $3200\text{-}3625\text{ cm}^{-1}$ 'lerde su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir. D2A3-Co'ın FT-IR spektrumunda 1616 cm^{-1} ' de, D2A3-Mn'ın 1617 cm^{-1} 'de, D2A3-Cu'ın 1616 cm^{-1} 'de imin (C=N) titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenmiştir. D2A3'de 1277 cm^{-1} 'de gözlenen (C-O) titreşimleri, D2A3-Co'ın spektrumunda 1277 cm^{-1} 'de, D2A3-Cu'ın spektrumunda 1243 cm^{-1} 'de gözlenmiş, D2A3-Mn'ın spektrumunda ise gözlenmemiştir. (M-O) titreşim bantları D2A3-Mn'da 533 cm^{-1} 'de, D2A3-Co'ta 533 cm^{-1} 'de ve D2A3-Cu'da 513 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (M-N) titreşim bantları D2A3-Mn'da 443 cm^{-1} 'de, D2A3-Co'ta 444 cm^{-1} 'de ve D2A3-Cu'da 427 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

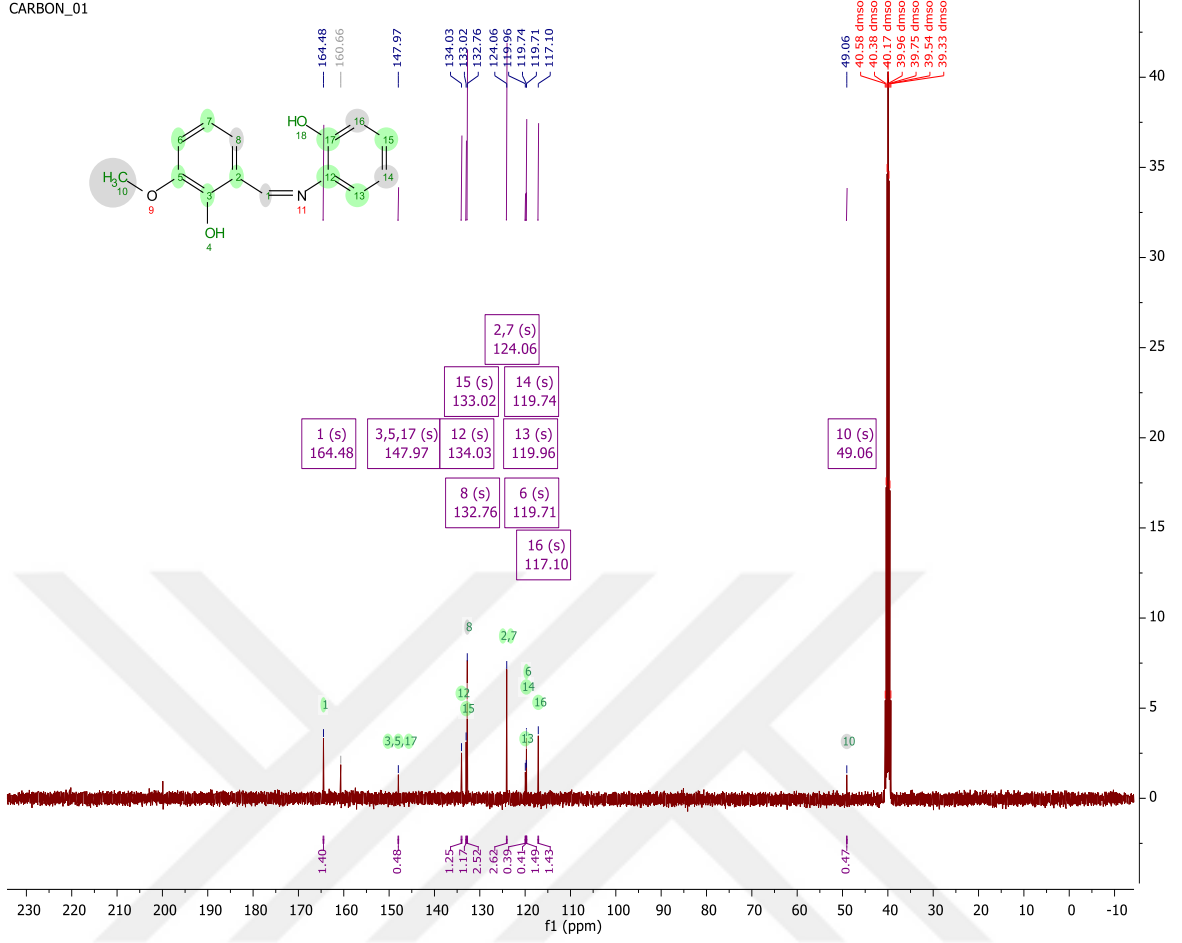
5.2. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum Yorumları

Sentezlenen tüm bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları çözelti ortamında alındı. Bu moleküller simetrik oldukları için spektrum değerlendirilmelerinde molekül yapısı dikkate alınarak yapıldı.



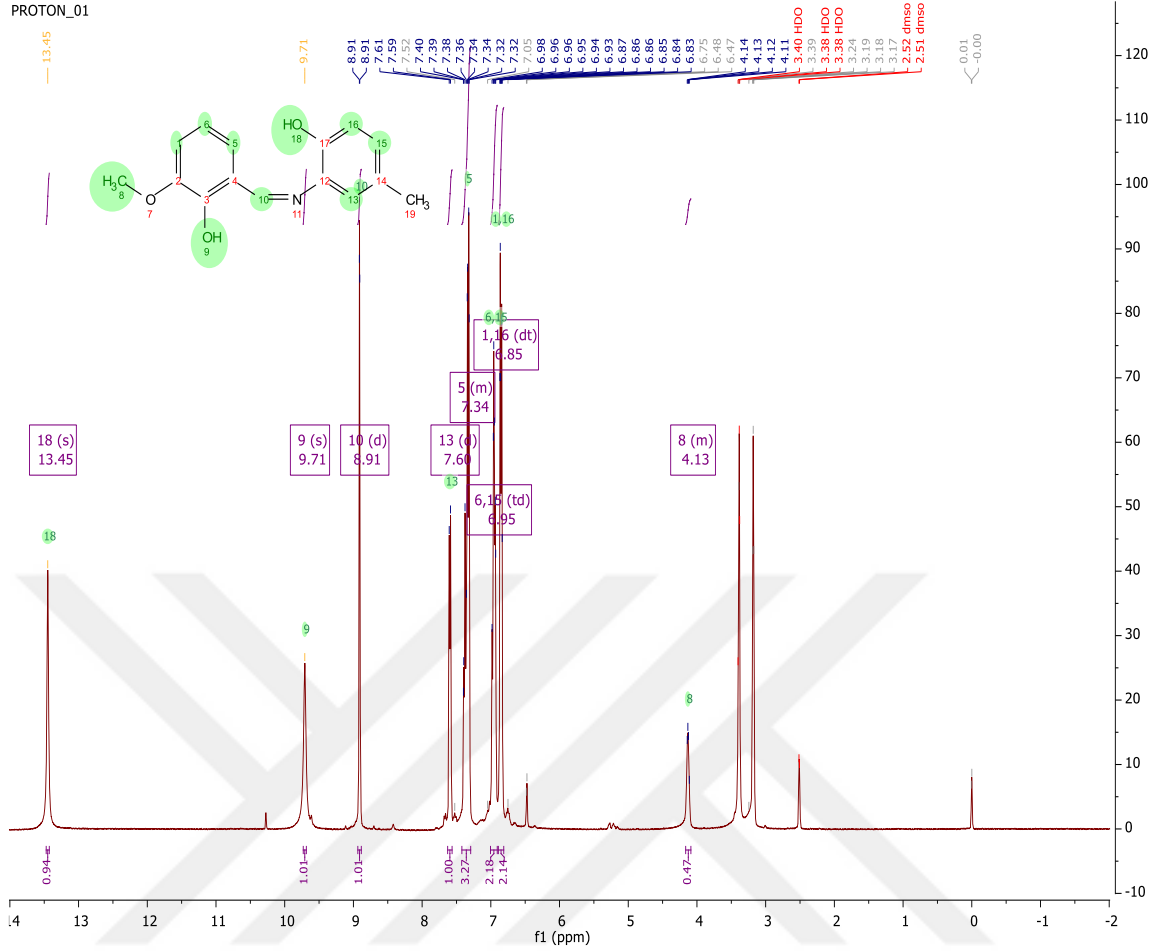
Şekil 5.29. : D2A1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

D2A1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH singlet olarak 12,8 ppm ve 3,16 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 8,95 ppm'de singlet olarak gelmiştir. 4,1 ppm'de gelen pik CH_3 'e aittir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.



Şekil 5.30. : D2A1'in ^{13}C -NMR spektrumu.

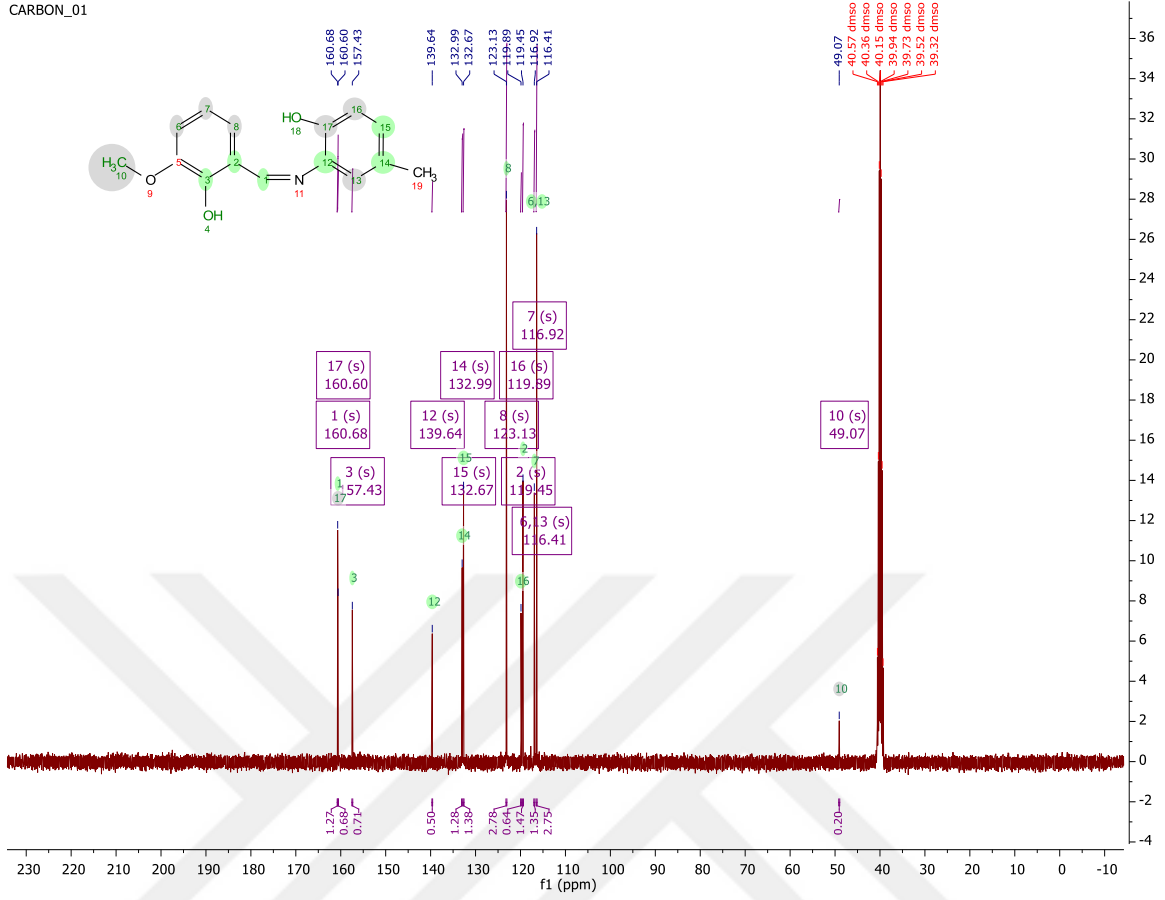
D2A1'in ^{13}C -NMR spektrumunda CH_3 49,06 ppm'de, imin karbonu ise 164,46 ppm'de görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.



Şekil 5.31. : D2A3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

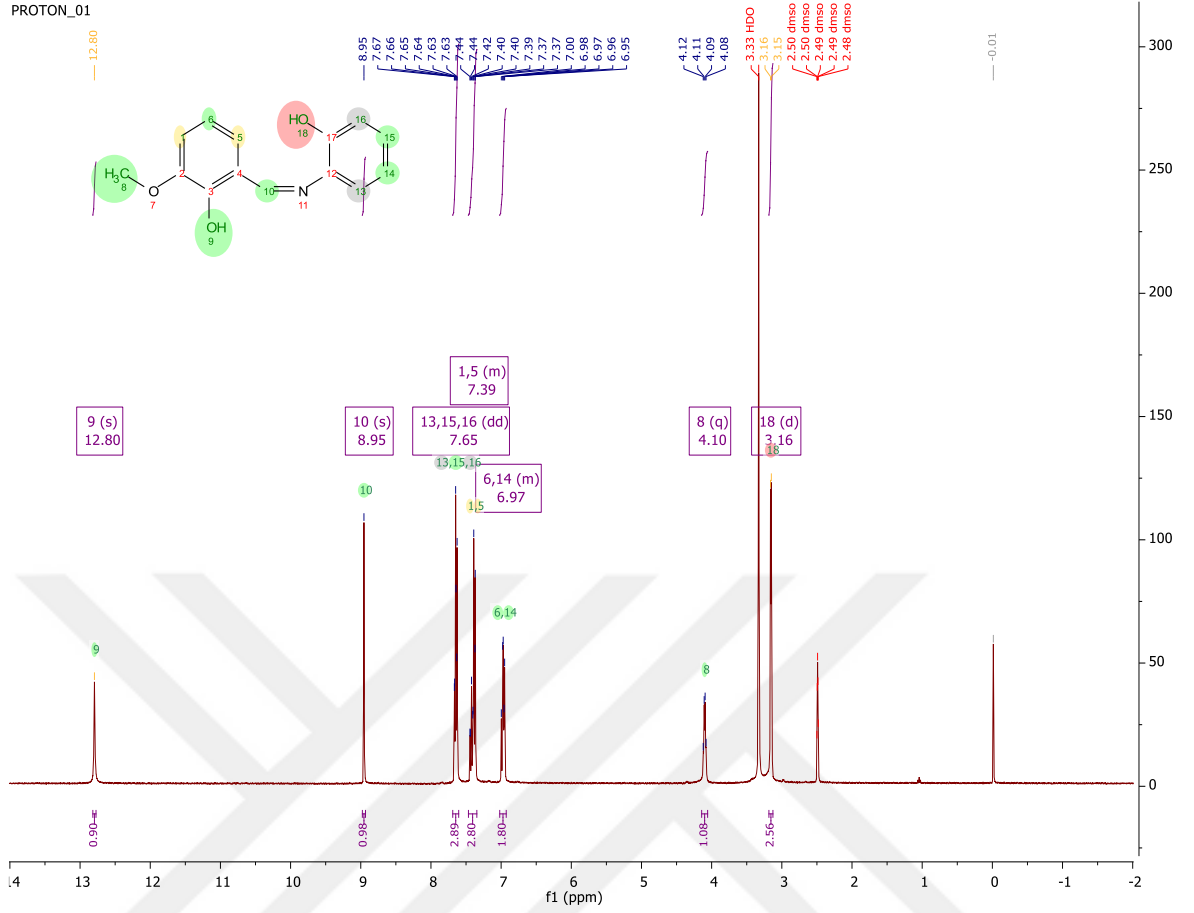
D2A3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH singlet olarak 13,45 ppm ve 9,71 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 8,91 ppm'de singlet olarak gelmiştir. 4,13 ppm'de gelen pik CH_3 'e aittir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.

CARBON_01



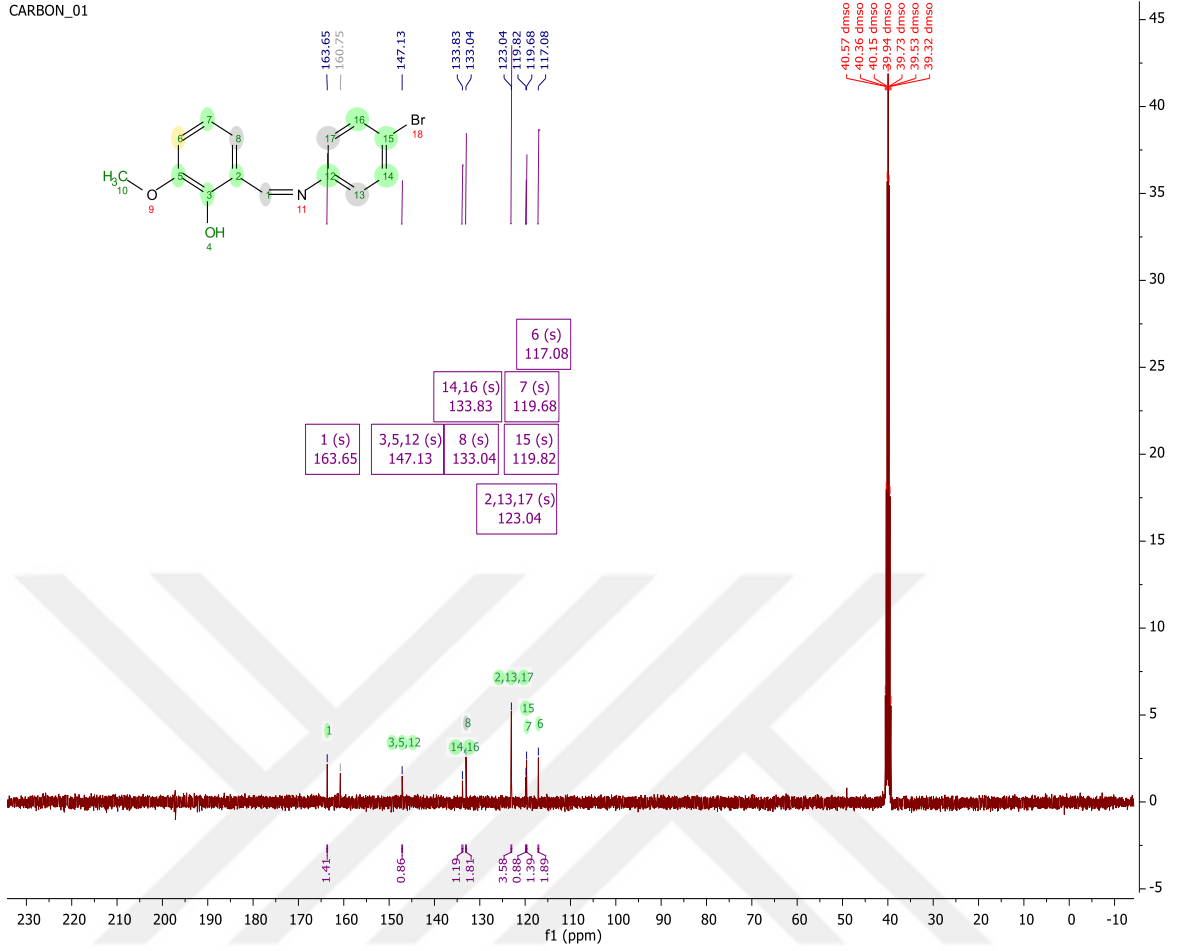
Şekil 5.32. : D2A3'ün C-NMR spektrumu.

D2A3'ün ¹³C-NMR spektrumunda CH₃ 49,06 ppm, imin karbonu 160,67 ppm'de görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.



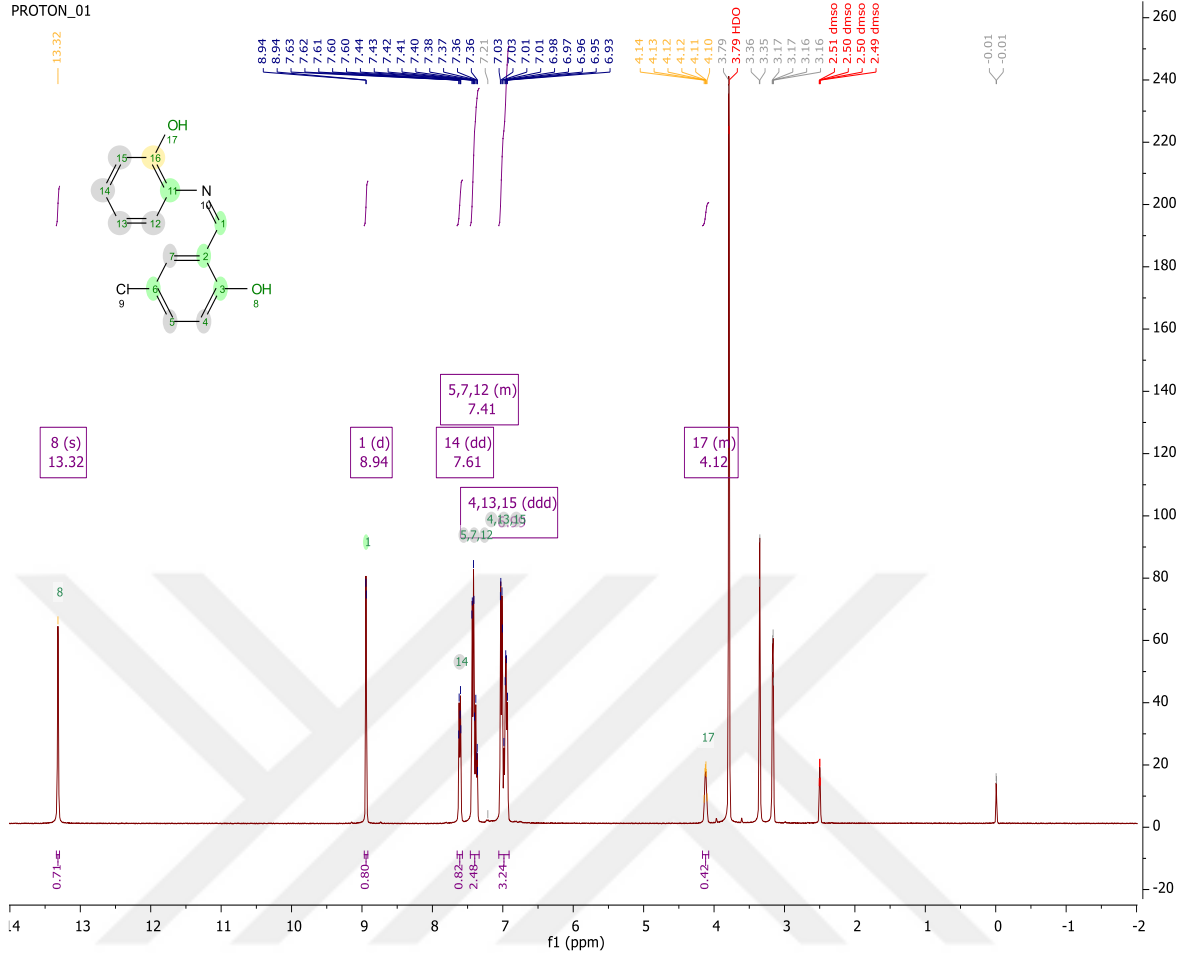
Şekil 5.33. : D2A4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

D2A4'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH singlet olarak 13,08 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 9,03 ppm'de singlet olarak gelmiştir. 4,11 ppm'de gelen pik CH_3 'e aittir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.



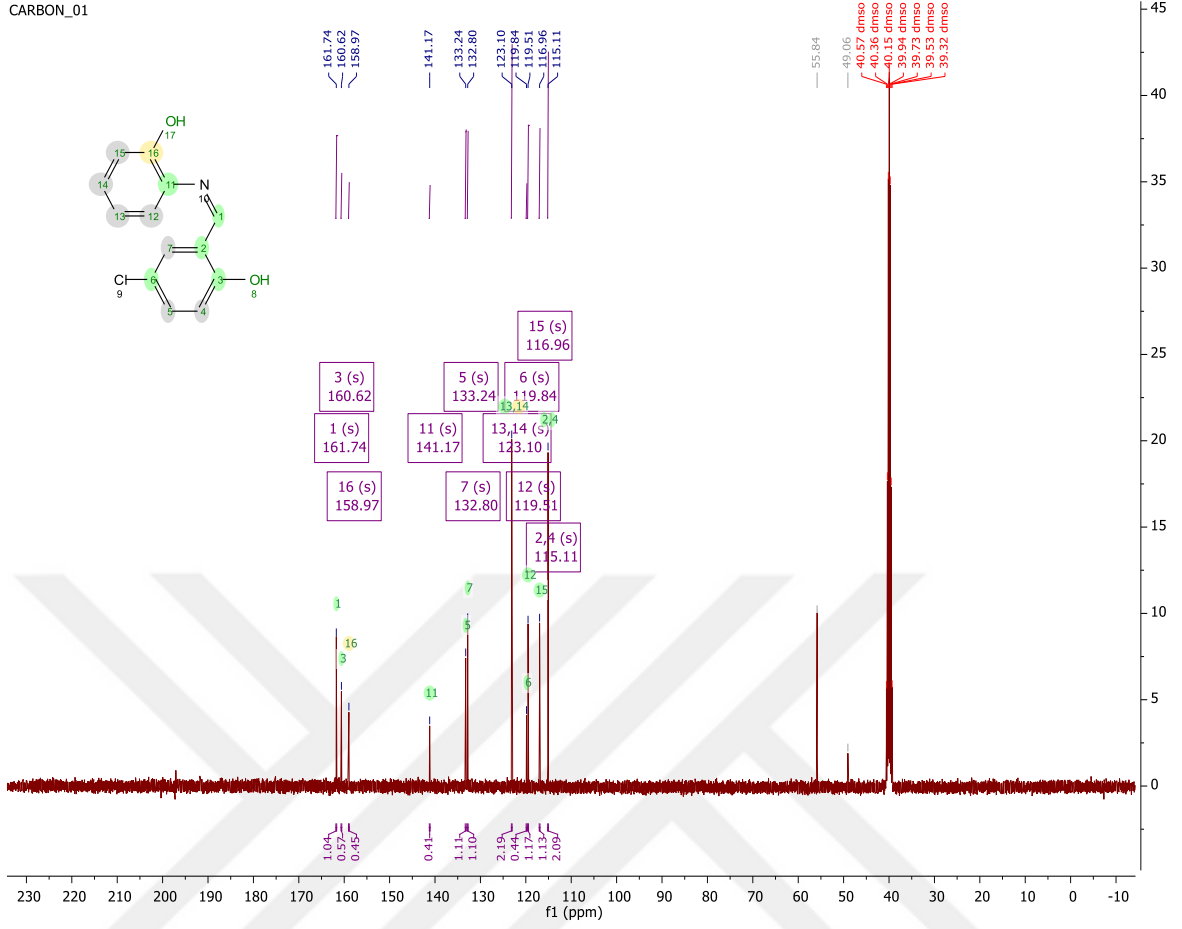
Şekil 5.34. : D2A4'ün ^{13}C -NMR spektrumu

D2A4'ün ^{13}C -NMR spektrumunda CH_3 49,60 ppm, imin karbonu 163,63 ppm'de görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.



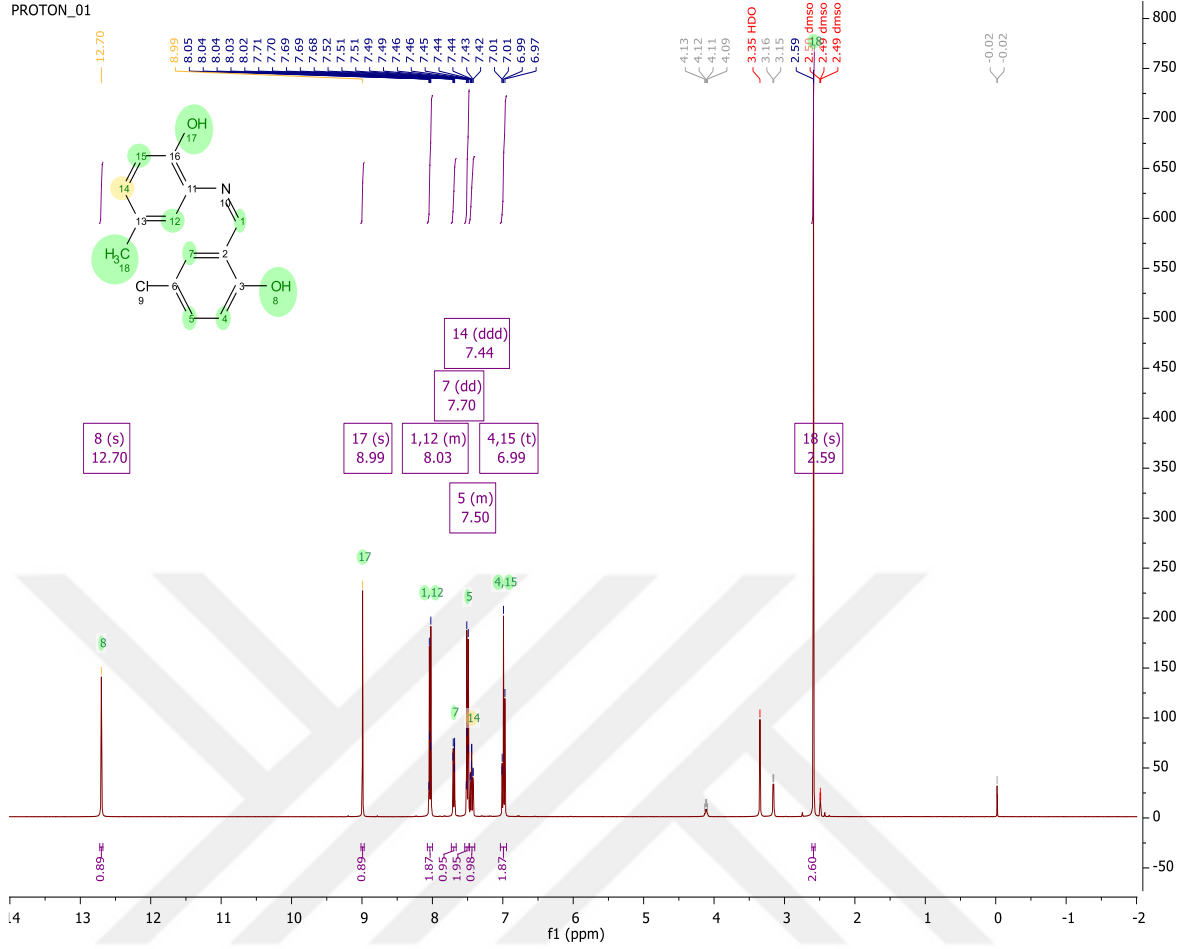
Şekil 5.35. : D3A1'in ¹H-NMR spektrumu

D3A1'in ¹H-NMR spektrumunda OH singlet olarak 13,32 ppm ve 4,12 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 8,94 ppm'de singlet olarak gelmiştir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.



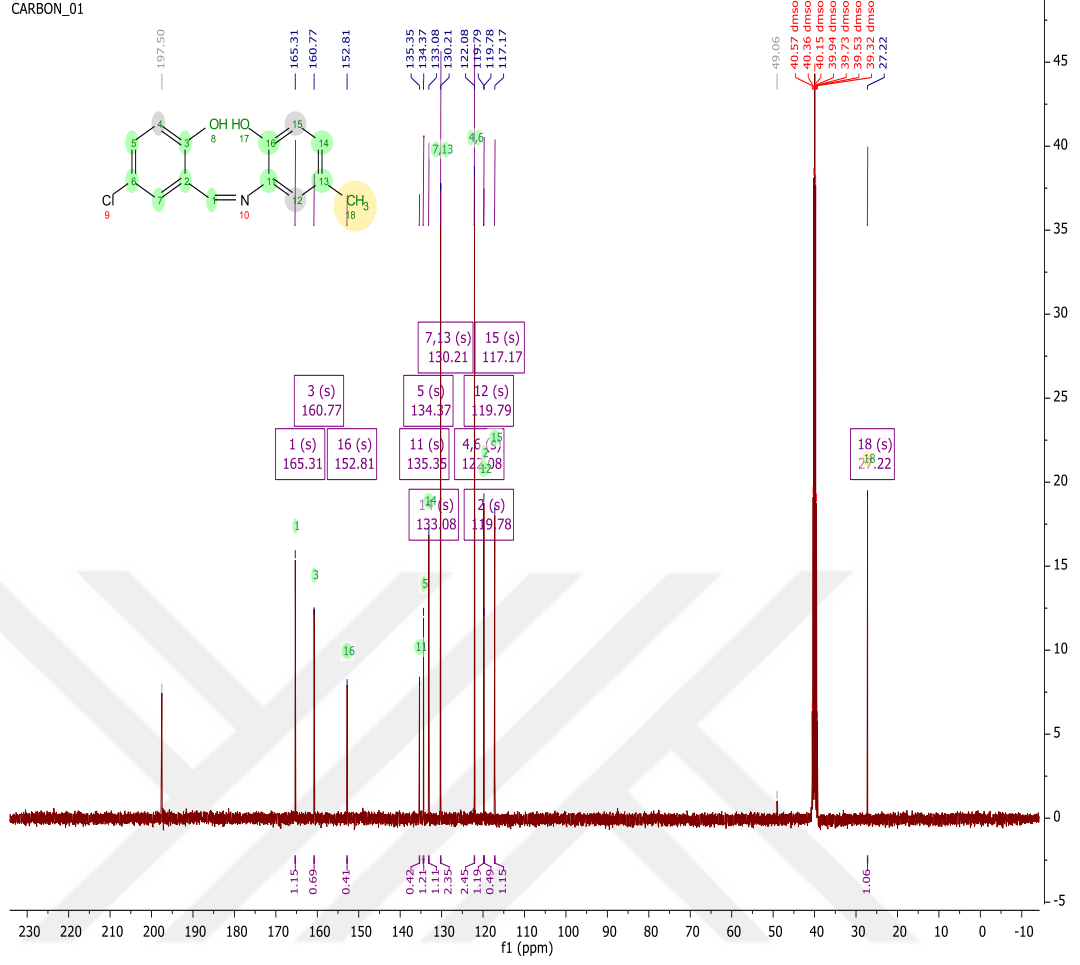
Şekil 5.36. : D3A1'in ^{13}C -NMR spektrumu

D3A1'in ^{13}C -NMR spektrumunda imin karbonu 161,73 ppm'de görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.



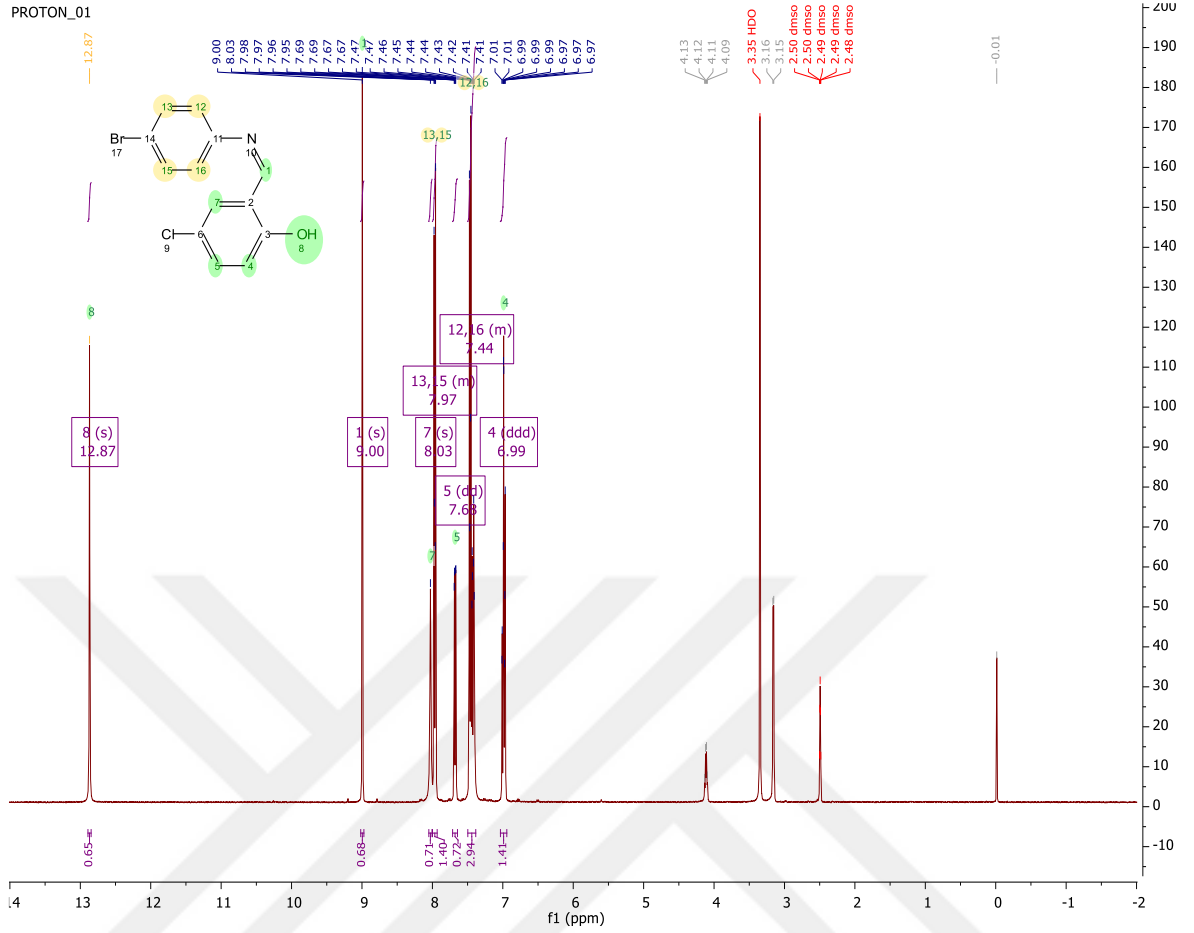
Şekil 5.37. : D3A3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

D3A3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda OH singlet olarak 12,7 ppm ve 4,11 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 8,99 ppm'de singlet olarak gelmiştir. 2,59 ppm'de gelen pik CH_3 'e aittir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.



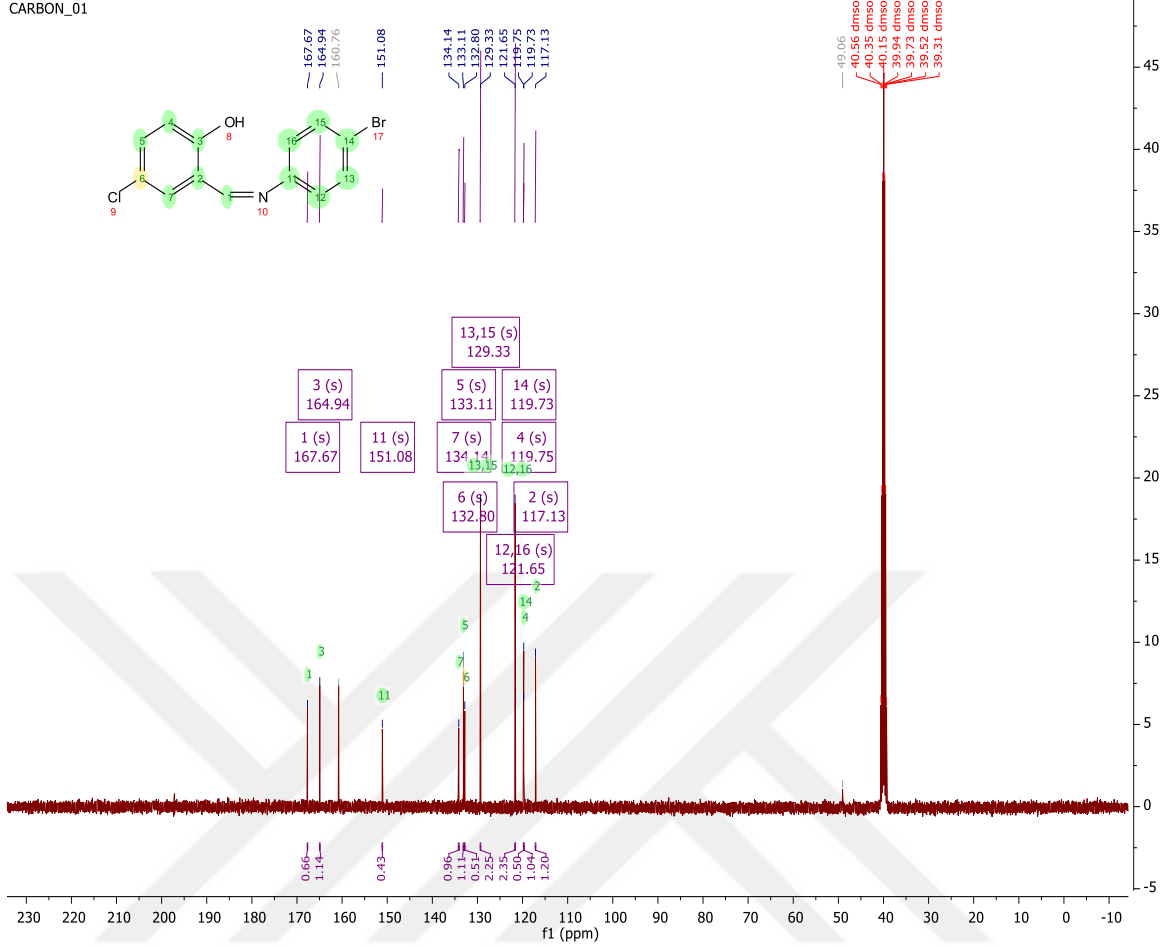
Şekil 5.38. : D3A3'ün ^{13}C -NMR spektrumu

D3A3'ün ^{13}C -NMR spektrumunda CH_3 27,21 ppm, imin karbonu 165,29 ppm, görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.



Şekil 5.39. : D3A4'ün ¹H-NMR spektrumu

D3A4'ün ¹H-NMR spektrumunda OH singlet olarak 12,87 ppm'de görülmüştür. İmine bağlı karbonun hidrojeni 9 ppm'de singlet olarak gelmiştir. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki hidrojenlere aittir.

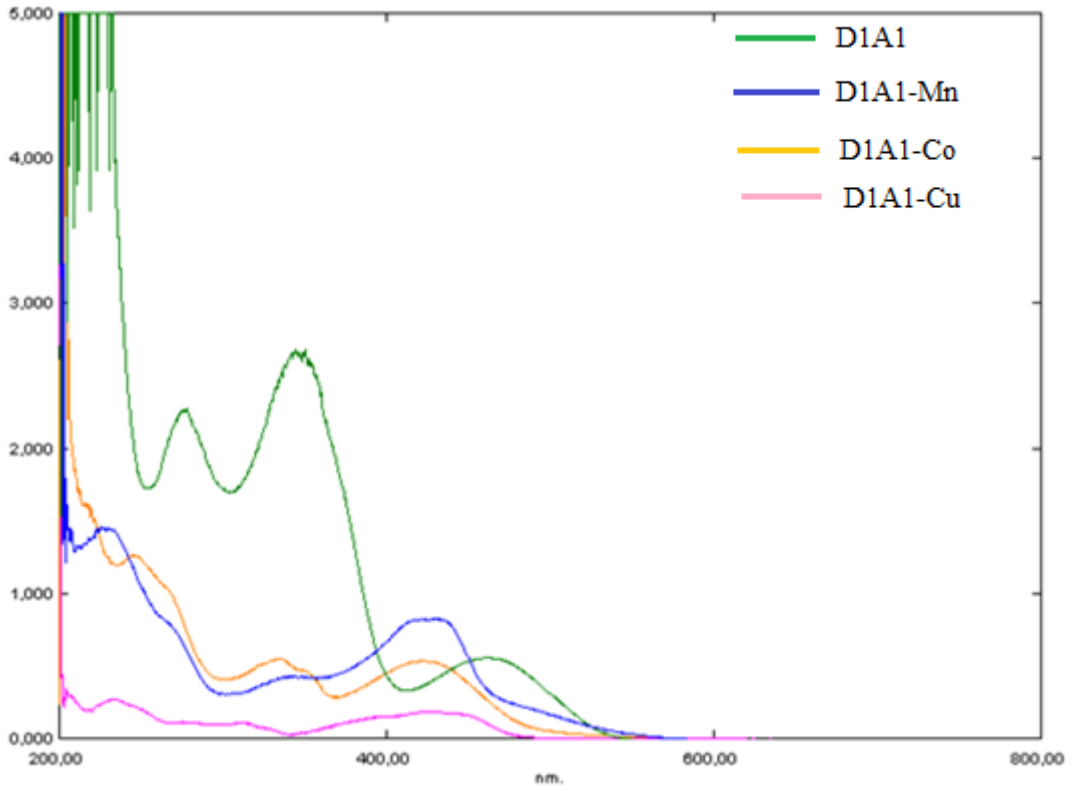


Şekil 5.40. : D3A4'ün ^{13}C -NMR spektrumu

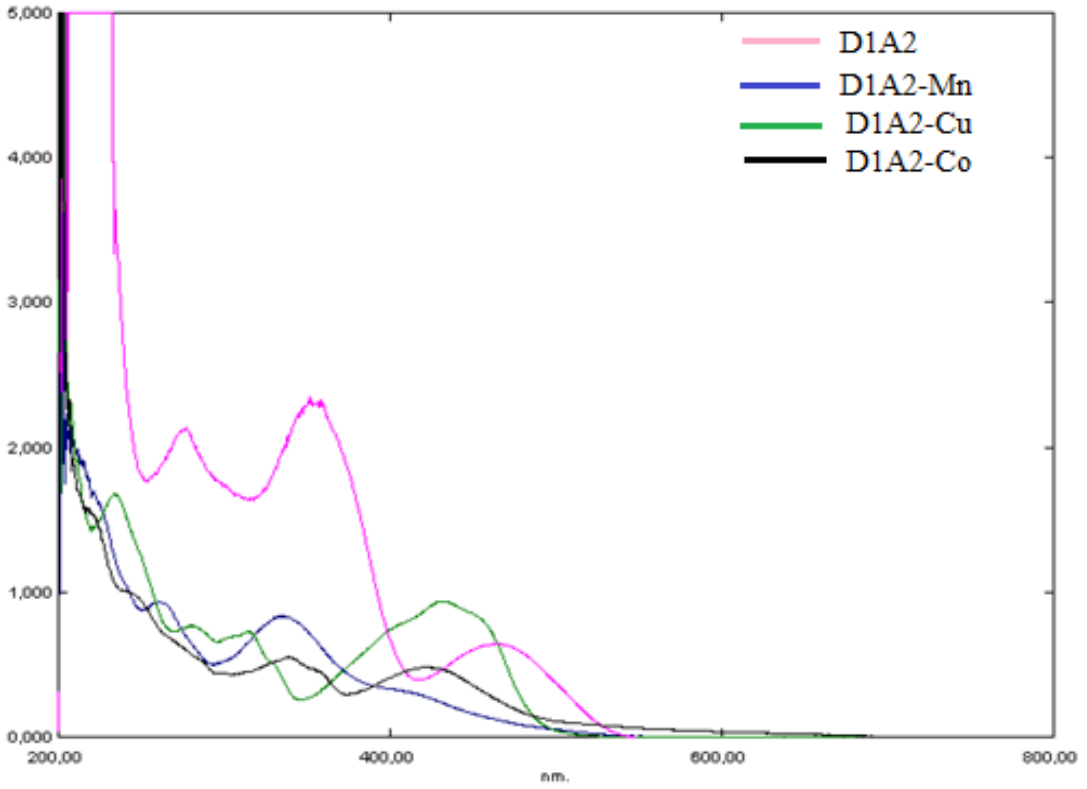
D3A4'ün ^{13}C -NMR spektrumunda imin karbonu 167,65 ppm'de görülmüştür. Geriye kalan pikler aromatik halkaların üstündeki karbonlara aittir.

5.3. UV-vis. Spektrum Yorumları

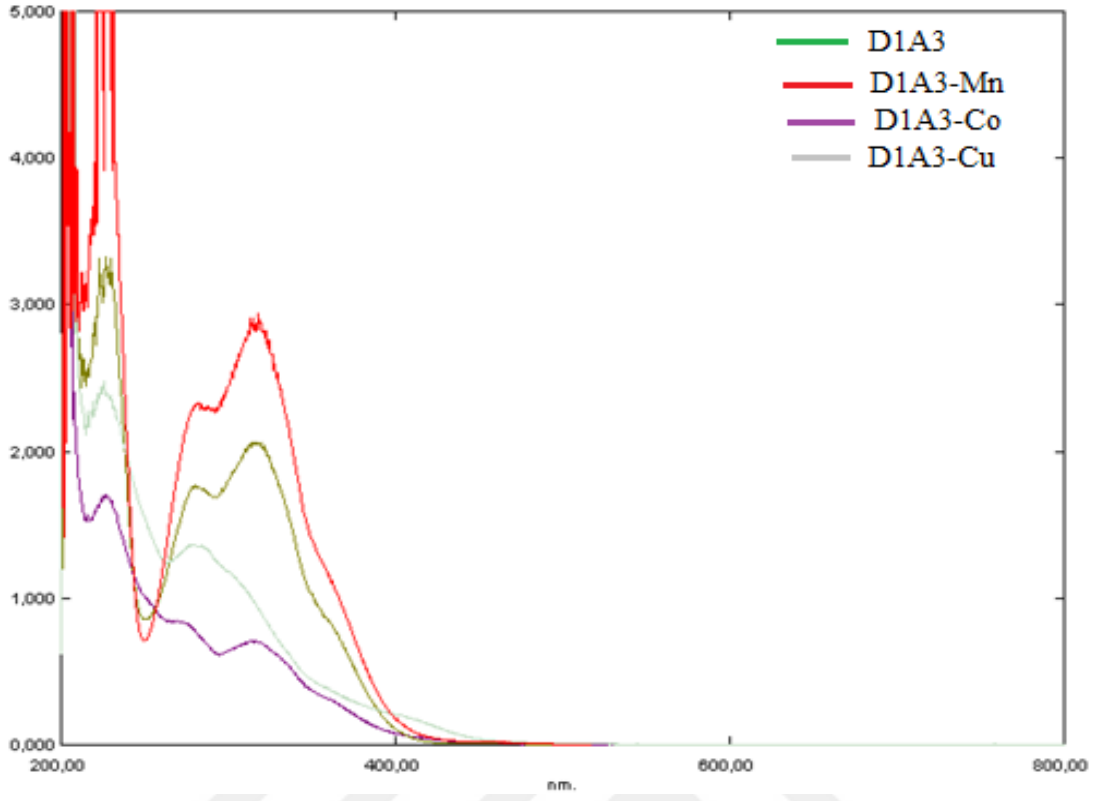
Sentezlenen ligandların UV- vis. spektrumları, oda sıcaklığında etanol içerisinde kaydedilmiştir. Etanol içindeki ligandların deneysel UV- vis. spektrumları Şekil 5.13-18'de verilmiştir. Genellikle Schiff bazı komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumunda bantlar (300-400 nm) azometin C = N grubunu gösterir. Daha yüksek enerjideki ilk bantlar (200-300 nm), fenil halkası ile bağlantılı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve düşük enerjideki ikinci bantlar, azometin grubu ile bağlantılı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlıdır. Molekülde, 300-400 nm bölgesindeki bant, $n \rightarrow \pi^*$ geçişine bağlıdır.



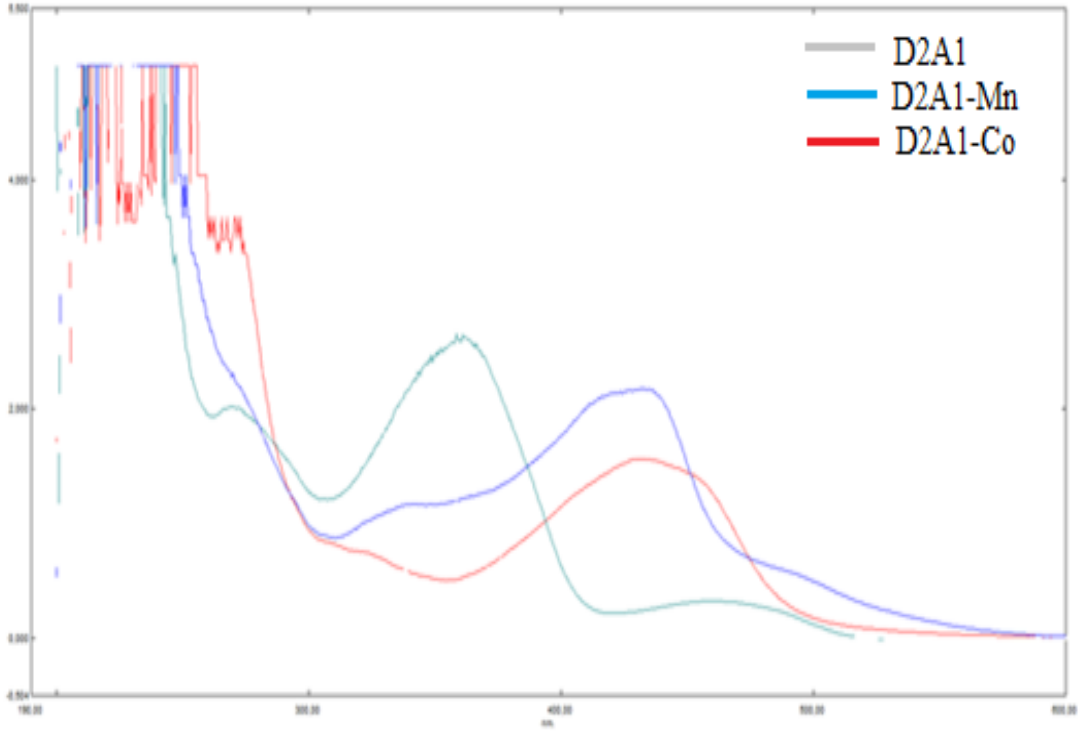
Şekil 5.41. : D1A1 (yeşil) ligand ve D1A1-Mn (lacivert), D1A1-Co (kavuniçi), D1A1-Cu (pembe) metal komplekslerinin UV- vis.. spektrumu.



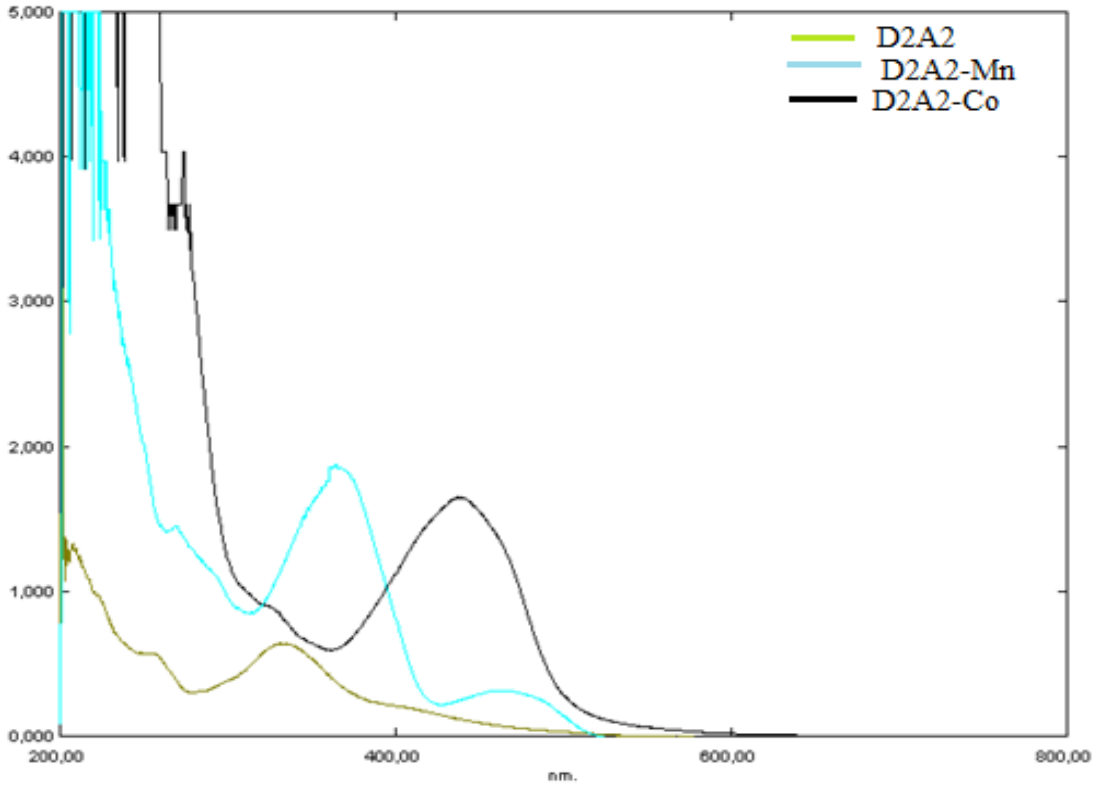
Şekil 5.42. : D1A2 (pembe) ligand, D1A2-Mn (lacivert), D1A2-Cu (yeşil), D1A2-Co (siyah) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.



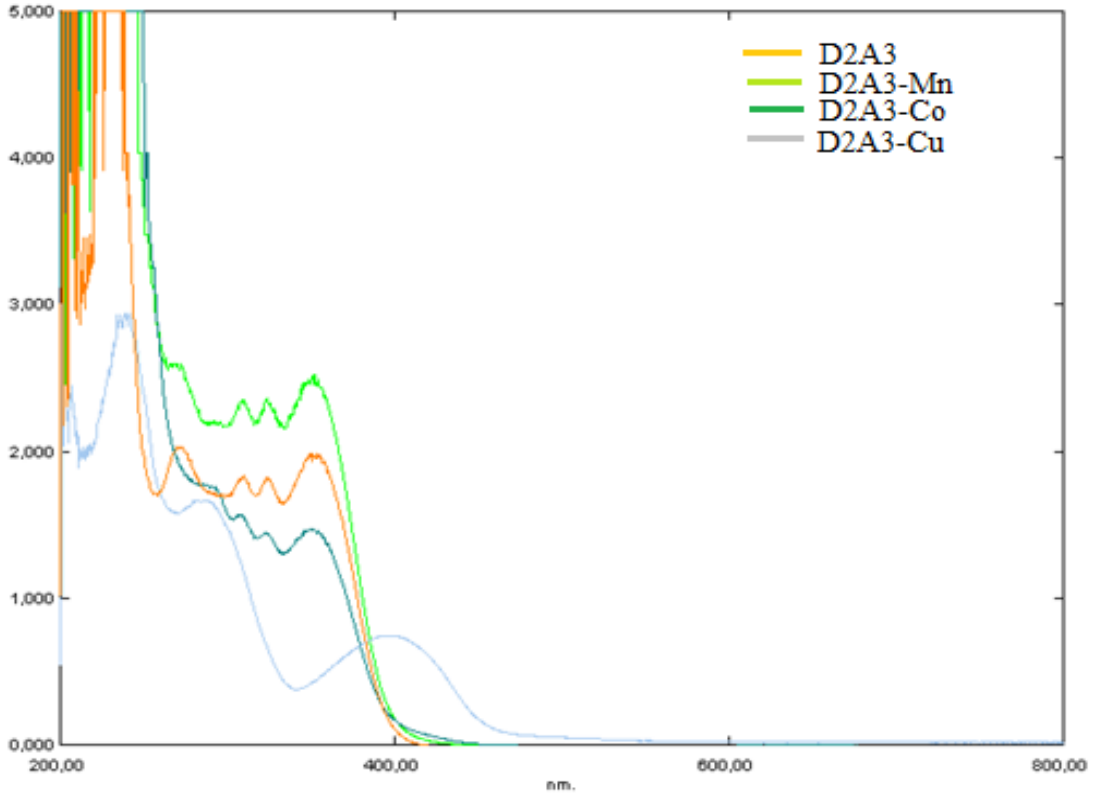
Şekil 5.43 : D1A3 (yeşil) ligand, D1A3-Mn (kırmızı), D1A3-Co(mor), D1A3-Cu (gri) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.



Şekil 5.44. : D2A1 (gri)ligand , D2A1-Mn (mavi), D2A1-Co (kırmızı) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.



Şekil 5.45. : D2A2 (açık yeşil) ligand, D2A2-Mn (açık mavi), D2A2-Co (siyah) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.



Şekil 5.46. : D2A3 (kavuniçi) ligand, D2A3-Mn (açık yeşil), D2A3-Co (koyu yeşil), D2A3-Cu (gri) metal komplekslerinin UV-vis. spektrumu.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 5-Klorosalicilaldehit ile 3 farklı (2-Aminofenol, 2-Amino-4-metilfenol ve 4-Bromanilin) amin ile reaksiyona sokularak tek taraflı altı tane Schiff bazı ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandlar daha sonra Mn(II) Cu(II), ve Co(II) geçiş metalleriyle yeni on sekiz adet Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiş, yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Sentezlenen hidroksi Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında imin (C=N) titreşimlerinin kaydığı gözlenmektedir. Bu kaymalar kompleksleşmenin gerçekleştiğini ifade eder. Mangan, kobalt ve bazı bakır kompleksleri etrafında su molekülleri ile koordineli bantlar gözlenmiştir.

Sentezlenen tüm hidroksi Schiff bazı ligandlarının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları çözeltili ortamında alınmış ve sonuçların moleküler yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Schiff bazı komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumunda bantlar (300-400 nm) azometin C = N grubunu gösterir. Daha yüksek enerjideki ilk bantlar (200-300 nm), fenil halkası ile bağlantılı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve düşük enerjideki ikinci bantlar, azometin grubu ile bağlantılı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlıdır. Molekülde, 300-400 nm bölgesindeki bant, $n \rightarrow \pi^*$ geçişine bağlıdır. Bu çalışmada da bu sonuçlara uygun olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen tüm sonuçların uyumlu olması sentezlenen hidroksi Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin moleküler yapılarla uyumlu olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada hidroksi Schiff bazıları ve metal kompleksleri ile ilgili elde edilen sonuçların yeni yapılacak çalışmalara katkı da bulunabilecek niteliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. , Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, Proc. Indian Acad. Sci. , (2003) 115-161.
- [2] Laurent, ve Gerhard, C.R. (1850), Trav. Chim., 117-114.
- [3] Pfeiffer, et. al., (1932), “Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe,” Ann. Chem., 492, 81-127.
- [4] Schiff, H., Untersuchungen über salicinderivate. Annalen der Chemie, (1869), 150, 193.
- [5] Vance, A.L., Alcock, N.W., Heppert, J.A. ve Busch, D.H. (1998), Inorg. Chem.,37, 6912
- [6] Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. and Ali A. M., Journal of Inorganic Biochemistry, (2002), 92(3-4), 141.
- [7] Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., Potenza J. A., Inorg. Chem., (2005), 44, 8234,.
- [8] Ma, S., Sun, X., Gao,S.,Qi C., Huang, H. and Zhu, W., Eur. J. Inorg. Chem., (2007), 846.
- [9] Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A.
- [10] Lu, X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y. ve Yam, V.W.W. (2003), Inorganica Chimica Acta, 346(25), 49-56.
- [11] Kunkely, H. ve Vogler, A. (2001), J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 138, 51-54.
- [12] Çelebier M., Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Olarak ncelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).
- [13] Vanco, J., Svajlenova, O., Racanska, E., Muselik, J. ve Valentova, J. (2004), J.Trace Elem. Med. Biol., 18, 155.
- [14] Ismail, Z.K., El-Dissouky, A. and Shehada, A.Z. (1997), “Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives” Polyhedron, 16(17), 2909-2916
- [15] Temel, H., Taşkın, T. ve Şekerci, M. (2004), Russ. J. Inorg. Chem., 49, 347-351. Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D.,Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N. (2005), J. Mol. Struct., 738, 253-260.

- [16] Schiff H., 1869, "Untersuchungen Über Salicinderivate", Ann. Chem., 150-197
Seki, K. ve Mori, W. (2002), J. Phys. Chem., B 106, 1380.
- [17] Pfeiffer, et. al, "Trecyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe," Ann. Chem., 492,81127.
- [18] Patai, S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, New York, s.238-247, 1970.
- [19] Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G. and Taylor, R. (2004). Typical interatomic distances: organic compounds. International Tables for Crystallography, Vol. C, (Editör: E. Prince), 3. baskı, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 790-811.
- [20] Cozzi P. G., 2004, "Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects", Chemical Society Review, 33, 410-421
- [21] Salam, Sh. A. ve Ayad, M.I. (2003), "Spectral and thermal properties of some complexes of some Schiff-bases derived from glycylglycine," J. Korean Chem. Soc., 47(3), 199-205.
- [22] Yeap, G. Y. Vd., Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, Journal of Molecular Structure , 658 (2003) 87-99.
- [23] Erturan S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı, (1997) 494.
- [24] Öztürk, N.S., 1998. Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul
- [25] C. Feri., Reaktionen der organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, s.900, 1978.
- [26] Othmer, K., Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley , 16 (1938) 795- 804.
- [27] Helmut, S., Metal Ions in Biological Systems, Marcel dekker Inc, New York, s.2-50 ,1976.
- [28] Metzler, C.M., Cahil, A., Metzler, D.E., Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases., J. Am. Chem. Soc. , 102(19) (1980) 6075-6082.
- [29] Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., J. Med. Chem., (1982), 25(10), 1261.
- [30] Singh, D.P., Rana, V.B.,. Transition Met. Chem., (1986), 11(1), 23.
- [31] Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., Inorg. Chem., (1986), 25(13), 2265.

- [32] Reddy, K.H., Reddy, P.S., *Transition Met. Chem.*, (2000), 25(5), 505.
- [33] Fessender, Ralp, J., Fessender, Joan., *Organik Kimya*, Güneş Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [34] Serin, S., “1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5- etrahidroimidazol Eldesi, Geometrik zomerleri, Geçis Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon (1980).
- [35] Dede B., “Çok Disli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2007).
- [36] Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E., *Acta*, (1992), 208, 125.
- [37] Sigman, D.S., Graham, D.R., D’Aurura, V., Stern, A.M.. *Biol. Chem.*, (1979), 254(24), 12269.
- [38] Sepac, D., Roje, M., Hamersak, Z. ve Sunjic, V. (2003), *Croatia Chemica Acta*, 76 (3), 235-239.
- [39] Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., Erdener, D., Ocak, N., Erdönmez, A. ve Durlu, T.N. (2005), *J. Mol. Struct.*, 738, 253-260.
- [40] Vlad, A. et al. Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *Sci. Rep.* 4, 4315 (2015).
- [41] Zhang, J., Xu, L., Wong, W.-Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes *Coordination Chemistry Reviews*, 355, pp. 180-198. (2018)
- [42] Johnson, C.P., Atwood, J.L., Steed, J.W., Bauer, C.B. ve Rogers, R.D. (1996), *Inorg. Chem.*, 35, 2602.
- [43] Alizadeh, N., Ershad, S., Naeimi, H., Shargi, H. ve Shamsipur, M. *Fresenius* (1999), *J. Anal. Chem.*, 365, 511-515.
- [44] Douce, L., EL-Ghayoury, A., Skoulios, A. ve Ziessel, R. (1999), *Chem. Commun.*, 2033.
- [45] You, Z.L. ve Zhu, H.L., (2004), *Z Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2754
- [46] Choudhury, C.R., Mondal, S.K., Mittra, S., Mahalli, S.D.G. ve Malik, K.M.A.(2002), *J. Chem. Crystallogr.*, 31, 57.
- [47] Naeimi, H., Safari, J. ve Heidarneshad, A. (2007),”Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic daimine,” *Dyes and Pigments*, 73, 251-253.
- [48] Yamada, M., Araki, K. ve Shiraishi, S. (1990), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1,2687.
- [49] Sheldon, R.A., Arends, I.W.C.E. ve Lempers, H.E.B. (1998), *Catal. Today*, 41,387.

- [50] Grasselli, R.K. (1999), *Catal. Today*, 49, 141.
- [51] Smith, P.A.S., 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, 2, New York, Benjamin, 29-68.
- [52] Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., 1981. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fourt Edition, John Wiley, Canada.
- [53] Hamasha, K. M. (2011), *Raman Spectroscopy For The Microbiological Characterization And Identification Of Medically Relevant Bacteria*, Ph.D, Wayne State University, Detroit, A.B.D.
- [54] Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley-Sons, Singapore, 1991
- [55] Skoog, D.A., Leary, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*. CRC, USA,1993.
- [56] Smith, B.C., *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Pres, Boca Raton, USA (1996).
- [57] Silverstein, R.M., *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley and Sons, New York, Canada (1996).
- [58] Erdik, E., M. Obalı, N. Yüksekışık, A. Öktemer, T. Pekel, E. İhsanoğlu, *Denel Organik Kimya*, Ankara Üniversitesi Basım Evi, 4. Baskı, 732-755, 2001.
- [59] Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H. *Enstrümantal Analiz İlkeleri Ed:1*. Bilim Yayıncılık, Ankara 1998 143-189, 312-325
- [60] Khan, T.M.M., Srinivas, D., Kurureshy,R.I. and Khan, N.I., “Synthesis, characterization, and EPR studies of stable ruthenium(III) Schiff bazse chloro and carbonly complexes”, *Inorg.Chemistry* 29, 2320-2326, 1990.
- [61] Gök, Y. and Bekaroğlu, Ö., “The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New Vic-Dioximes Synth. React”, *Inorg. Met-Org.Chem.* 11, 621, 1981.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre AVUL
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1978
E-Posta : yeavul@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi :

- 2003, Anadolu Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ortaöğretim Alan Öğretmenliği Fizik Öğretmenliği, Tezsiz Yüksek Lisans.
- 2000, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Lisans.
- 2016, Fizik Öğretmeni, İstanbul Büyükçekmece Çakmaklı Cumhuriyet A.L.
- 2012, Fizik Öğretmeni, İstanbul Esenyurt Kıraç Anadolu Lisesi
- 2010, Sınıf Öğretmeni, İstanbul Zeytinburnu Abdülhak Hamit İlköğretim Okulu
- 2008, Sınıf Öğretmeni, Tekirdağ Çorlu Reşadiye İlköğretim Okulu
- 2008, Sınıf Öğretmeni, Tekirdağ Çorlu 75. Yıl 1 Kasım İlköğretim Okulu
- 2002, Sınıf Öğretmeni, Ağrı, Doğubeyazıt, Yalnsaz Köyü İlkokulu.