

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1,10-FENANTROLİN TÜREVİ BİR SCHIFF BAZI ve  
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
SPEKTROSKOPİK ve TERMAL ANALİZİ**

**Kimya Öğretmeni Hakan DUMAN**

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nebahat Demirhan**

**İSTANBUL, 2007**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>KISALTIMA LİSTESİ</b> .....	i
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	ii
<b>ÖNSÖZ</b> .....	iii
<b>ÖZET</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİ</b> .....	3
2.1 Schiff Bazları.....	3
2.1.1 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri .....	4
2.1.2 Schiff Bazlarının Eldesi .....	4
2.1.3 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri.....	10
2.1.4 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	15
<b>3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR</b> .....	17
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	17
3.2 Çözeltiler .....	17
3.3 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler .....	17
3.4 Uygulanan Yöntemler .....	18
3.4.1 Elementel analiz .....	18
3.4.2 Magnetik susseptibilite ölçümleri.....	18
3.4.3 Termik analiz.....	19
3.4.4 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	20
3.4.5 İnfrared Spektroskopisi (IR) .....	20
3.4.6 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Stabilite Sabitlerinin Tayini .....	20
<b>4. DENEYSEL KISIM</b> .....	22
4.1 Sentezler .....	22
4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddeleri .....	22
4.1.1.1 5- Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi .....	22
4.1.1.2 5-Amino-1,10-fenantrolin sentezi.....	23
4.1.1.3 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin sentezi .....	24
4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi.....	25
4.1.2.1 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksinin sentezi .....	25
4.1.2.2 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksinin sentezi.....	26
4.1.2.3 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksinin sentezi.....	27
4.1.2.4 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(I) kompleksinin sentezi .....	28
4.1.2.5 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Fe(III) kompleksinin sentezi .....	29

<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....</b>	<b>30</b>
5.1	<sup>13</sup> C-NMR Spektrum Değerleri.....	30
5.2	FTIR Değerleri .....	31
5.3	TGA\DSC\DTG Analizleri .....	32
5.3.1	Ligand analizi .....	32
5.3.2	Cu(I) kompleks analizi.....	33
5.3.3	Cu(II) kompleks analizi .....	34
5.3.4	Ni(II) kompleks analizi .....	35
5.3.5	Co(II) kompleks analizi .....	35
5.3.6.	Fe(III) kompleks analizi.....	36
5.4	LC-MS Spektrum Değerleri .....	37
5.5	UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi .....	38
5.6	<sup>1</sup> H-NMR Değerlendirilmesi .....	38
5.7	Magnetik Susseptibilite Değerlendirmesi .....	39
5.8	Potansiyometrik Tetkikler .....	42
	<b>ŞEKİLLER.....</b>	<b>44</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>76</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>81</b>

## KISALTMA LİSTESİ

R	Alkil
Ar	Aril
NF	5-Nitro-1,10-fenantrolin
AF	5-Amino-1,10-fenantrolin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamid
EtOH	Ethanol
Ph	Fenil
L	Ligand
M	Metal, Molar
UV-Vis	Ultraviyole-Visible Spektrofotometrisi
FTIR	Fourier Transform Infrared
<sup>1</sup> H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
<sup>13</sup> C NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
LC-MS	Sıvı kromatografi kütle Spektrometresi
M <sup>+</sup>	Moleküler İyon Piki

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4.1	5-Nitro-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu ..... 44
Şekil 4.2	5-Amino-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu ..... 45
Şekil 4.3	5-Amino-1,10-fenantrolin LC/MS spektrumu ..... 46
Şekil 4.4	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu ..... 47
Şekil 4.5	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin <sup>13</sup> C NMR spektrumu ..... 48
Şekil 4.6	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin <sup>1</sup> H NMR spektrumu ..... 49
Şekil 4.7	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin LC/MS(+) spektrumu ..... 50
Şekil 4.8	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksi FTIR spektrumu ..... 51
Şekil 4.9	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksi <sup>1</sup> H NMR spektrumu ..... 52
Şekil 4.10	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksi FTIR spektrumu ..... 53
Şekil 4.11	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksi <sup>1</sup> H NMR spektrumu ..... 54
Şekil 4.12	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksi FTIR spektrumu ..... 55
Şekil 4.13	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksi <sup>1</sup> H NMR spektrumu ..... 56
Şekil 4.14	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(I) kompleksi FTIR spektrumu ..... 57
Şekil 4.15	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Fe(III) kompleksi FTIR spektrumu ..... 58
Şekil 5.1	Ligandın TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 59
Şekil 5.2	Ligandın TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 60
Şekil 5.3	Cu(I) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 61
Şekil 5.4	Cu(I) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 62
Şekil 5.5	Cu(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 63
Şekil 5.6	Cu(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 64
Şekil 5.7	Ni(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 65
Şekil 5.8	Ni(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 66
Şekil 5.9	Co(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 67
Şekil 5.10	Co(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 68
Şekil 5.11	Fe(III) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği ..... 69
Şekil 5.12	Fe(III) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu ..... 70
Şekil 5.13	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin LC/MS(-) spektrumu ..... 71
Şekil 5.14	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin UV-Vis spektrumu ..... 72
Şekil 5.15	Komplekslerin UV-Vis spektrumu ..... 73
Şekil 5.16	Schiff bazının dağılım diyagramı ..... 74
Şekil 5.17	Co(II)-Ligand sistemi dağılım diyagramı ..... 74
Şekil 5.18	Ni(II)-Ligand sistemi dağılım diyagramı ..... 74
Şekil 5.19	Fe(II)-Ligand sistemi dağılım diyagramı ..... 75
Şekil 5.20	Cu(I)-Ligand sistemi dağılım diyagramı ..... 75
Şekil 5.21	Cu(II)-Ligand sistemi dağılım diyagramı ..... 75

## ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmada, başlangıcından itibaren her aşamasında her türlü maddi-manevi yardım ve desteği sağlamaktan çekinmeyen ve değerli önerileri ile yol gösteren tez yöneticim ve değerli hocam Sn. Prof. Dr. Nebahat Demirhan' a;

Çalışmalarım süresince, özellikle laboratuvar çalışmalarına katkıda bulunan ve değerli yardım ve önerilerini esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Sn. Fikriye Tuncel Elmalı' ya

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi-manevi her türlü fedakârlıktan kaçınmayan ve her zaman destek olan Anneme, Babama ve biricik kız kardeşime

Tezin son süreçlerinde tanıştığım ve bana her türlü desteği sunan, yolumu aydınlatan, kendime güvenimi tekrardan yerine getiren ve kendimi gerçekleştirmemi sağlayan Esra Yavuz 'a

En içten Saygı ve Teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Mayıs 2007

Hakan DUMAN

## ÖZET

1,10-Fenantrolin ligandı ve türevlerinin metal şelatlayıcı özellikleri analitik kimyada, bioorganik araştırmalarda ve koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılmaktadır. Salisilaldehitten türetilen Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri, bu yapıların bazı karmaşık biyolojik sistemlerde oksijen taşımındaki etkileri, fotokromik ve termokromik malzeme olmak gibi ilginç özelliklerinden dolayı pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Ayrıca bu tür Schiff bazları eser miktardaki bazı metal katyonların tayinlerinde etkili reaktiflerdir.

Biz bu çalışmada 1,10-fenantrolin türevi Schiff bazı ligandı ve bu ligandın bazı geçiş metal komplekslerini sentezledik. Ligand ve komplekslerin yapılarını araştırdık ve karakterize ettik.

İlk olarak, 5-amino-1,10-fenantrolinin ile salisilaldehitten *5-salisildenimino-1-10-fenantrolin* olarak isimlendirilen Schiff bazı ligandı sentezlendi. Sonra bu ligandın (LH), Ni(II), Cu(I), Co(II), Fe(III) ve Cu(II) ile kompleksleri EtOH ortamında sentezlendi ve sırasıyla % 40, %67, %49, %63, %69 verim değerleriyle elde edildi.

Daha sonra bu ligandın ve komplekslerin yapıları elementel analiz, FTIR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, LC-MS spektrometre, magnetik susseptibilite (oda sıcaklığında) ve TGA/DSC/DTG ( 50-1200°C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak N<sub>2</sub> ortamında, 10 °C/dak ısıtma hızında ) ölçümleri ile karakterize edildi. Spektroskopik çalışmalara dayanarak, Co(II) kompleksi için oktahedral, Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için tetrahedral yapı önerildi. Fe(III) ve Cu(I) komplekslerinde ise geometrik yapı bu komplekslerle alakalı magnetik ve spektroskopik verilerle uyum olmadığından açıklanamadı.

Son olarak, ligand ve Ni(II), Cu(I), Co(II), Fe(III) ve Cu(II) kompleksleri potansiyometrik olarak incelendi. Ligandın protonasyon sabitleri potansiyometrik titrasyon metodu ve TITFIT programı kullanılarak hesaplandı. Potansiyometrik tetkikler ile LH<sub>2</sub><sup>+</sup> ligandının protonasyon sabitleri log K<sub>1</sub> = 10.99 ve log K<sub>2</sub> = 8,00 olarak belirlendi. Ni(II), Cu(I), Co(II), Cu(II) komplekslerinde metalin liganda oranı 1:2 olarak bulundu.

Anahtar sözcükler: 1,10-Fenantrolin, Salisilaldehit, Schiff bazı, Geçiş metal kompleksleri

## ABSTRACT

Metal-chelating properties of 1,10-phenanthroline ligand and its derivatives have been extensively used in analytical chemistry, bioorganic researches and coordination chemistry. The coordination chemistry of Schiff bases derived from salicylaldehyde has been the subject of many studies because of their interesting properties; e.g. as oxygen-carriers to imitate some complicated biological systems, as photo chromic or thermo chromic materials. They are also efficient reagents in trace analysis of some metal cations

In this study, we were synthesized 1,10-phenanthroline derivative Schiff base ligand and its some transition metal complexes. Their structures have been investigated and characterized.

Firstly, *5-salicylideneimino-1,10-phenanthroline* was synthesized from 5-amino-1,10-phenanthroline and salicylaldehyde. Then, complexes of Schiff base ligand, LH, with Ni(II), Cu(I), Co(II), Fe(III) and Cu(II) ions have been synthesized in EtOH and yielded 40 %, 67 %, 49 %, 63%, 69% respectively.

Then, the structures of the ligand and its complexes have been characterized by elemental analysis, FTIR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, LC-MS spectrophotometers, magnetic susceptibility (at room temperature) and TGA/DSC/DTG ( 50-1200°C temperature range, 100 ml/min N<sub>2</sub> atmosphere, 10 °C/min heating rate ). Regarding spectroscopic studies, for Co(II) complex, octahedral, for Ni(II) and Cu(II) complexes, tetrahedral structure are proposed. Geometric structure of Fe(III) and Cu(I) complexes are not explained because of the discrepancy between magnetic and spectroscopic data.

Lastly, the ligand and the Ni (II), Cu (I), Co (II), Fe (III) and Cu (II) complexes have been studied potentiometrically. Protonation constants of the ligand were calculated with a potentiometric titration method and the TITFIT program. Protonation constants of LH<sub>2</sub><sup>+</sup> which have been determined by potentiometric titration in solution are log K<sub>1</sub> = 10.99, log K<sub>2</sub> = 8.00. The metal to the ligand ratio of the Ni(II), Cu(I), Co(II), Cu(II) complexes was found to be 1:2.

**Keywords:** 1,10-Phenanthroline, Salicylaldehyde, Schiff base, Transition metal complexes



## 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en önemli ve en hızlı gelişen dallarından birisidir. Koordinasyon bileşikleri, yapıları, sayılarının fazlalığı, renkleri, manyetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir ve geniş bir araştırma alanına sahiptirler. Günümüzde koordinasyon bileşikleriyle endüstride, biyolojik sistemlerde ve çeşitli kimyasal işlemlerde sıkça karşılaşılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk modern teoriler Alfred Werner tarafından ortaya atılmıştır. Werner'in koordinasyon teorisi ile kompleks bileşiklerin bir çok özellikleri açıklanabilmiştir. Kuantum mekaniğinin ortaya çıkışı ve bu kuramın atomları bir arada tutan kimyasal bağlara uygulanması ile Valans Bağ Teorisi doğmuştur Bu teori; komplekslerin sadece hibrit türü ve geometrisi ile ilgilenmekte, metallerin ve elektronlarının elektriksel alandaki davranışlarını göz önüne almamaktadır. Daha sonra Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisi'nin ortaya çıkması ve gelişmesiyle koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve çeşitli yapısal özelliklerinin izahı mümkün olmuştur. (Bekaroğlu, 1972).

Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal iyonu ile buna bağlanmış değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Merkezdeki metal iyonuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar merkezdeki metal atomuna yapısındaki bir veya daha fazla sayıdaki elektron verici (donör) atomları vasıtasıyla bağlanmaktadır. Metal atomu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla sayıda donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda meydana gelen kompleks bileşiğe çelat bileşiği adı verilmektedir. Halen bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile bağ oluşturabilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Black vd., 1972).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sıklıkla kullanılan ligandlardır. İmino grubunda bulunan azot atomundaki serbest elektron çifti vasıtasıyla Schiff bazları birçok metale bağlanabilmektedir (Douce vd., 1999). Yapılarında birden fazla donör grup bulunursa etkin çelat bileşikleri oluşturabilirler. Özellikle oksijen ve azot donör atomlarına sahip Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri özel bir ilgi uyandırmaktadır (You vd., 2004) ve bu ilginin sebebi olarak bu ligandların moleküler çevrelere duyarlı ve oldukça labil olmaları

gösterilebilir (Goku vd., 2005).

Çiftli 1,10-fenantrolin ligandı ve türevleri supramoleküler yapılarda kararlı metal kompleksler oluşturmaktadırlar (Lehn vd., 1995). Komplekslerin fotokimyasal ve redoks özellikleri fenantrolin halkarındaki substitüentlere göre değişmektedir (Camren vd., 1996). 1,10-Fenantrolin ve türevleri çelat tipi kompleksler oluşturdıklarından, analitik çalışmalarda kullanılabilirler gibi bioorganik araştırmaların gelişiminde de uygulama alanı bulmuşlardır (Sammes vd., 1994).

Salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı türevleri; polidentat ligantlar olarak kullanılmakta ve oluşturdıkları nötral ve dehidrojenlenmiş formlarda koordinasyon bileşikleriyle çok iyi bilinmektedir (Kaya vd., 2002). Bu ligandlar bazı karmaşık biyolojik sistemlerde oksijen taşınımındaki etkileri (Avcıata vd., 1998), fotokromik ve termokromik malzeme olmak (Calliragis vd., 1987) vb. ilginç özelliklerinden dolayı pekçok çalışmaya konu olmuşlardır. Ayrıca bazı metal katyonların eser miktardaki tayinleri için etkili reaktifler olarak analitik çalışmalarda kullanılabilirler (Cimerman vd., 1997).

Bu çalışmada ilk olarak 1,10 fenantrolin başlangıç maddesinden literatürde belirtildiği üzere (Smith vd., 1947; Amouyal vd., 1990; Bolger vd., 1996; Canren vd., 1996) 5-nitro-1,10 fenantrolin ve 5-amino-1,10 fenantrolin elde edildi. Daha sonra 5-amino-1,10-fenantrolinin salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan fenantrolin ve salisilaldiminin fonksiyonlarını aynı molekülde bir arada bulunduran 5-salisilaldiminio-1-10-fenantrolin olarak adlandırılan (LH) multidönör Schiff bazı ligandı ve bu Schiff bazı ligandının Ni(II), Cu(I), Co(II), Fe(III) ve Cu(II)'nin uygun tuzları ile oluşturduğu metal kompleksleri sentezlendi. Ligandın ve komplekslerin yapıları elemental analiz, FTIR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, kütle spektrofotometre (LC-MS), magnetik susseptibilite, potansiyometrik titrasyon (TITFIT programı kullanılarak) ve TGA, DTA ve DSC termik yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

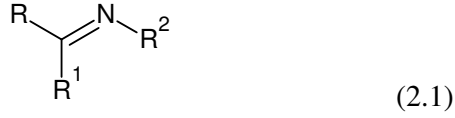
Çalışmamızda Schiff bazı komplekslerinin ilk defa sentezlenmiş olmaları nedeniyle özellikle katalizör etkisi olmak üzere çeşitli kullanım alanlarının araştırılması gerektiğini düşünmekteyiz.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Schiff Bazları

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligandlardır. Bu ligandlar karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların, primer aminler ile kondenzasyonu ile oluşurlar.

Schiff bazlarının genel yapısını aşağıda gösterildiği gibidir.



İmino grubunun (C=N) karbon veya azot atomlarına bağlanan R grupları alkil, aril substituentleri veya hidrojen atomu olabilir.

Schiff bazları literatürlerde karşımıza değişik adlarla çıkabilirler. İminler, azometinler, aldiminler, ketiminler, aniler, Schiff bazı bileşiklerini belirtmek için kullanılan diğer isimlerdir. Bu bileşikler ilk defa 1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlendiğinden Schiff bazları olarak anılmaktadırlar. Bu bileşiklere azometinler denmesinin nedeni ise azometin grubunun (C=N) karbonil grubu için (C=O) uygun bir analog olmasıdır. Schiff bazlarında R grubunun alkil veya aril, R<sup>1</sup> grubunun hidrojen olduğu bileşiklere aldiminler; R ve R<sup>1</sup> gruplarının her ikisinin de alkil veya aril olduğu bileşiklere ise ketiminler denir. Eğer iminler anilinden türeyorsa anilinler olarak anılırlar. Schiff bazı terimi genellikle R grubunun aril, R<sup>1</sup> grubunun hidrojen ve R<sup>2</sup> grubunun alkil yada aril olduğu iminleri belirtirken kullanılmaktadır.

İminler genellikle türetildikleri aldehit veya ketonun ismine –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve- ketimin son ekleri kullanılarak ifade edilirler. Örneğin; CH<sub>3</sub>CH=NCH<sub>3</sub> asetaldehit metilimin yada N-metilasetaldimin, CH<sub>3</sub>N=C(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ise N-metildiizopropil ketimin olarak adlandırılır(Layer, 1962; Smith, 1965; Schiff, 1869).

Schiff bazları iyi azot donör ligandı olarak da bilinmektedirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin

grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup genellikle hidroksil grubudur (Patai, 1970 )

### 2.1.1 Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Azot atomunda substituenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler kolaylıkla polimerleşirler ve bu yüzden bu iminler hakkında literatürlerde çok az bilgi verilmektedir.

Kaynaklarda formaldiminle,  $\text{CH}_2=\text{NH}$ ), ilgili hiçbir bilgiye rastlanmazken, formaldimin elde etmek için kullanılan tüm reaksiyonlar siklik heksametilentetramin(  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  ) bileşiğini meydana getirmişlerdir. Acetaldimin ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ ) sıvı olarak elde edilmiştir fakat yüksek sıcaklıklarda katı trimer'e dönüştüğünden kaynama noktası ölçülememiştir Benzaldimin ( $\text{PhCH}=\text{NH}$ ) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ ) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun substitüasyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda artırır. İminler, karşılıkları olan aminlerden daha az baziktirler.

$\text{C}=\text{N}$  sistemi ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların anilleri genellikle sarıdır.  $\text{C}=\text{N}$  sisteminin IR gerilme bandları genellikle  $1610\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$  de ve  $\text{C}=\text{N}^+$  nın ise  $1665\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.(Smith, 1965)

### 2.1.2 Schiff Bazlarının Eldesi

#### 2.1.2.1 Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonundan

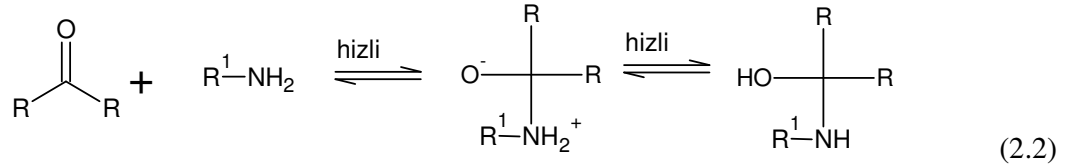
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan metod, alifatik yada aromatik aldehit veya ketonların alifatik yada aromatik primer aminlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon çeşitli koşullarda örneğin;

- ✓ gaz halindeki primer amini katı keton eriği üzerinden geçirerek,
- ✓ aminlerin aldehitlerle herhangi bir solvent ve kataliz olmadan direk reaksiyonundan
- ✓ bazı aldiminlerin hazırlanışında düşük kaynama noktasına sahip çözücü ile suyun azeotrop oluşturarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla

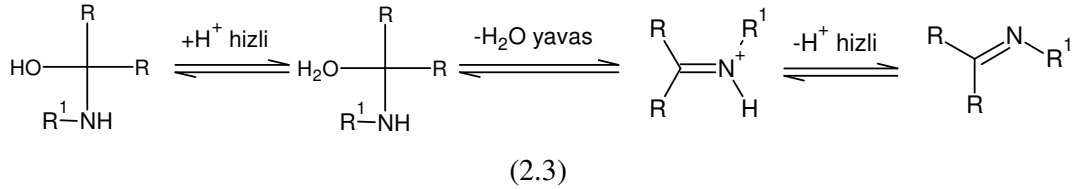
- ✓ aldehytlerin primer aminler ile eter, THF, veya benzene içinde çözümlenerek ve moleküler elek kullanılarak reaksiyonundan
- ✓ su fazındaki aminlerin ketonlarla direk reaksiyonundan
- ✓ sodyum veya potasyum hidroksit katalizörlüğünde düşük sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirilerek
- ✓ yüksek sıcaklık ve basınçta ortama baz ilave edilerek
- ✓ asidik reaktiflerin örneğin p-toluensulfonik asit, metansulfonik asit

veya titanyum tetraklorit varlığında dehidrasyon ile gerçekleşebilir.

Bu yolla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşen işlemdir. İlk basamakta nükleofilik özellik taşıyan amin, kısmi pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır. Bu katılma reaksiyonu sonrası azot bir proton kaybeder ve azottan ayrılan proton oksijene bağlanır.



İkinci basamakta ise OH grubu protonlanarak ortamdaki su olarak ayrılır ve amin elde edilir.



İmin oluşumu pH' a bağlı bir reaksiyondur. İlk basamakta çözelti çok asidik olursa nükleofilik amin derişimi azalır ve normalde hızlı olan reaksiyon yavaşlar. İkinci basamakta OH<sup>-</sup> grubu su olarak ayrılmaktadır ve ortamdaki asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırmaktadır. Bu nedenle en uygun pH, bu iki ucun arasındaki pH değeridir. En uygun pH'da tepkimenin hızı en yüksek olur ve yapılan çalışmalarda en uygun pH değeri 3–4 olarak bulunmuştur. Bu pH da ortamdaki aminlerin bir kısmı protonlanmıştır fakat nükleofilik katılma tepkimesinin başlaması için yeterli miktarda serbest aminde ortamdaki bulunmaktadır.

Alifatik aldehit, aromatik aldehit, aromatik keton ve alifatik ketonların aynı primer aminle

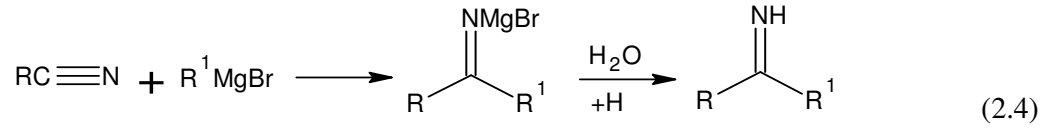
verdikleri reaksiyonların hızları karşılaştırıldığında reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehit > alifatik aldehit > alifatik keton > aromatik keton olarak bulunmuştur. Ketonlar ile primer aminlerin reaksiyonunda verimi arttırmak için aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık, daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Primer alifatik aldehitlerin aminlerle reaksiyonunda dimerik ve polimerik kondenzasyon görülmektedir. Aromatik aldehit ve aromatik aminler arası gerçekleşen reaksiyonlarda, aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici grup taşıması reaksiyon hızını düşürürken, aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici grup bulunması reaksiyon hızını yükseltmektedir.

Reaksiyonda kullanılan aminler göz önüne alındığında, kullanılan amin ne kadar zayıfsa reaksiyon hızında o kadar düşük olduğu gözlemlenmiştir.

### 2.1.2.2 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan

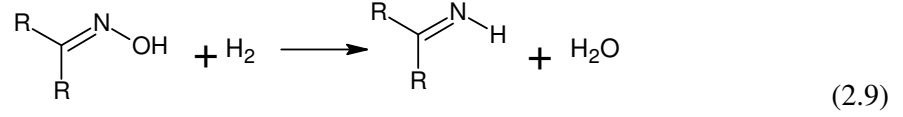
Grignard reaktifleri nitrillerle ketiminleri oluşturmak için reaksiyon verebilirler. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için ortama susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür katılarak ara katılma ürünlerinin izolasyonu sağlanabilir. Bu yolla % 50 ile 90 arasında verim sağlanabilmektedir fakat oluşan ketiminin ketona hidrolizini engellemek için ketimin susuz ortamda saklanmalıdır.



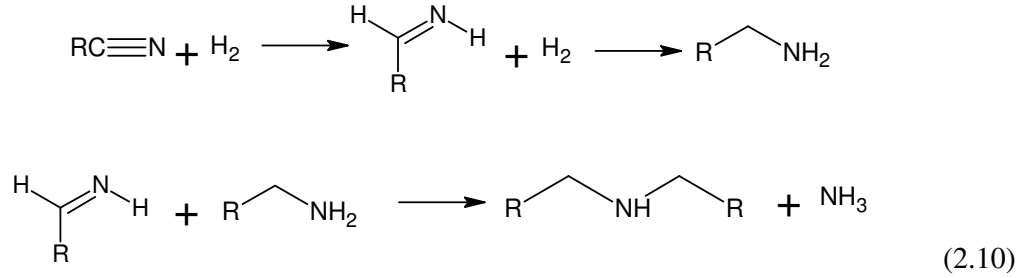
### 2.1.2.3 Organometalik bileşikler ile C=N çifte bağlı bileşiklerin reaksiyonundan

C-klor-N-benzilideanilinlerdeki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimle iminler elde edilebilmektedir.

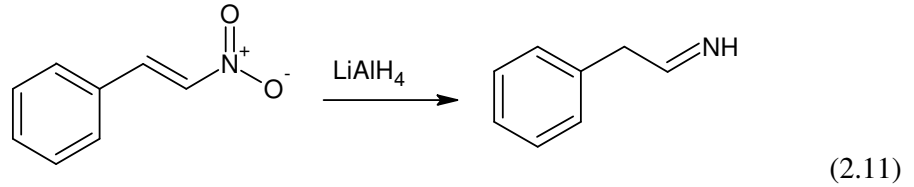




Nitriller, platin veya nikel katalizör varlığında iminleri vermek üzere hidrojene edilebilirler fakat bu reaksiyonun verimi iminlerin amine doğru indirgenmesi ve kondenzasyon yüzünden düşüktür.

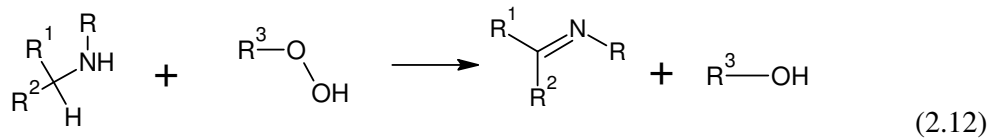


$\alpha$ -Nitrositirenler  $\text{LiAlH}_4$  tarafından  $0^\circ\text{C}$  nin altında ve %20 lik sodyum potasyum tartaratin çözeltisi içinde hidrolize olarak iminlere indirgenebilirler.



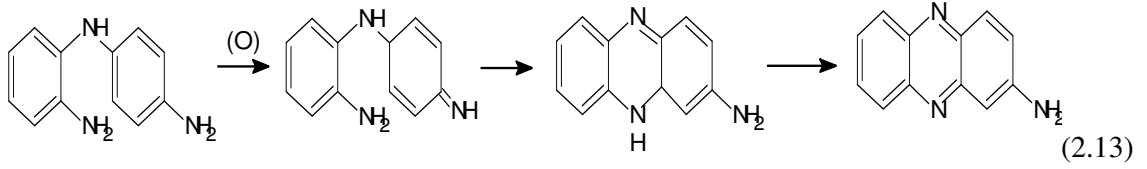
### 2.1.2.5 Aminlerin yükseltgenmesinden

Peroksitler ve hidroperoksitler primer ve sekonder alifatik aminleri iminlere yükseltgeyebilmektedir.



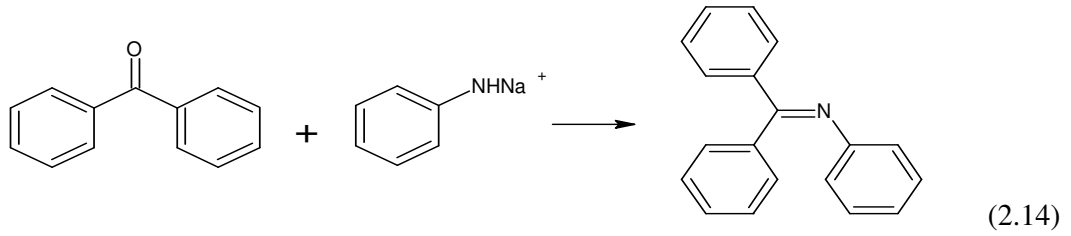
Kompleks aromatik aminlerin nitrobenzene, gümüşoksit ve potasyumferrisiyanit gibi reaktifler ile siklik iminleri oluşturabildiği son yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur





### 2.1.2.6 Metal amitlerin reaksiyonundan

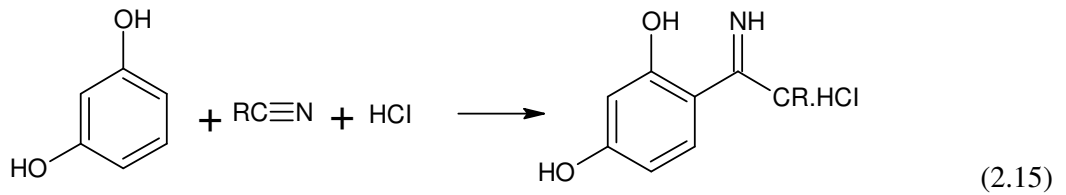
Primer aminlerin kalsiyum veya alkali metal tuzlarının aromatik ketonlar ile reaksiyonu sonucunda iminler elde edilebilir.



Sekonder aminlerin alkali, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamında gerçekleşen reaksiyonundan siklik yapıdaki  $\alpha$ -siyano iminler elde edilebilmektedir.

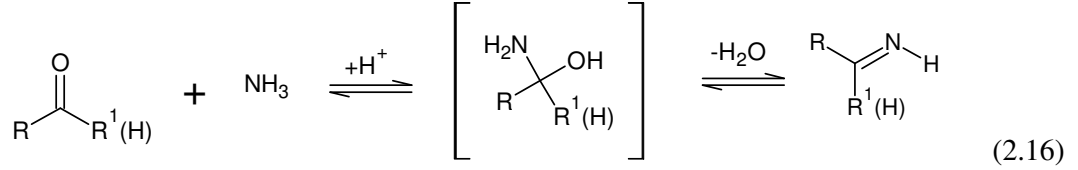
### 2.1.2.7 Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonundan

Alkil veya aril siyanürlerin, fenol ve fenol eterlerle hidrojen klorür yada çinko klorür katalizörlüğünde, eter ortamında reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler elde edilmektedir. Dihidroksi fenoller ile fenol monoeterlerde eğer gruplar birbirine meta pozisyonda ise bu reaksiyonla yine iyi bir verimle ketiminlerin eldesi mümkündür. Reaksiyon fenol ve nitrili eter içinde çözüp hidrojen klorürle doyurarak gerçekleştirilir. Daha az reaktif fenoller kullanıldığında reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır.

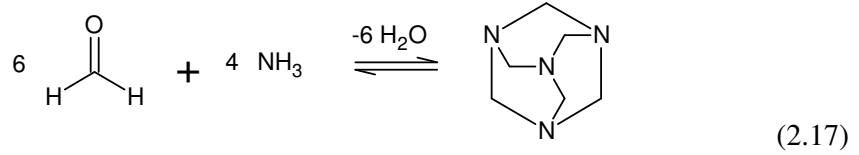


### 2.1.2.8 Aldehit ve ketonların amonyak ile reaksiyondan

Aldehit ve ketonlar amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek asit katalizörlüğünde iminleri oluşturabilmektedir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler pek dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



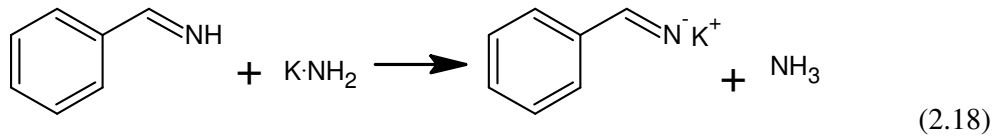
Polimerleşme özellikle küçük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyakla reaksiyonlarında göze çarpmaktadır. Örnek olarak; formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucu siklik heksametilentetramin bileşiği oluşmaktadır.



### 2.1.3 Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

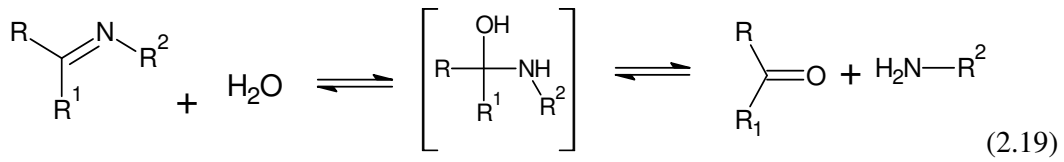
#### 2.1.3.1 Tuz Oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler fakat bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substituenti bulunmayan iminler bazlarla da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu olduğundan iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin ( $\text{PhCH}=\text{NH}$ ) potasyum amid ( $\text{KNH}_2$ ) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelmektedir.



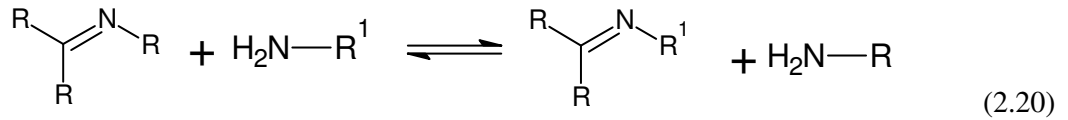
### 2.1.3.2 Hidroliz

Schiff bazı sentezindeki metotlardan biri olan karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonun da tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerinin elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonun hızı  $[H^+]$  ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir.



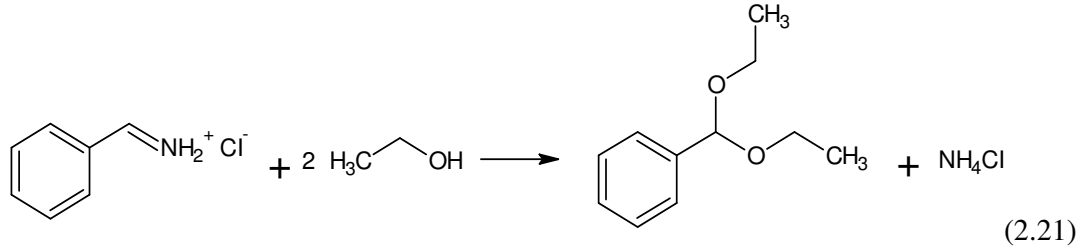
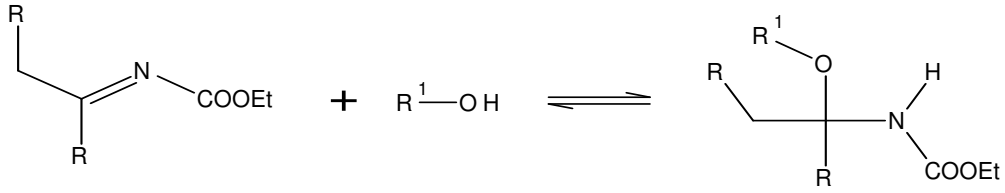
### 2.1.3.3 Aminlerin Katılması

Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonu genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon, ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler Schiff bazları ile reaksiyon vermezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonun hızı lineer bir biçimde artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur.



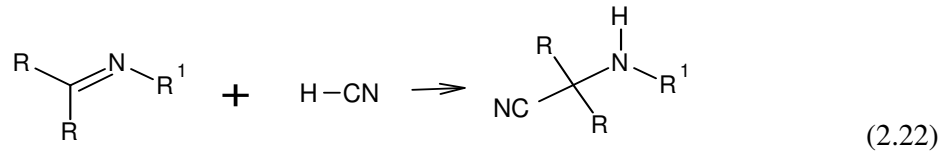
### 2.1.3.4 Alkolizasyon

Schiff bazlarının alkolizasyonu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur ve ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon devam ettirilirse geri dönüşümsüz ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir.



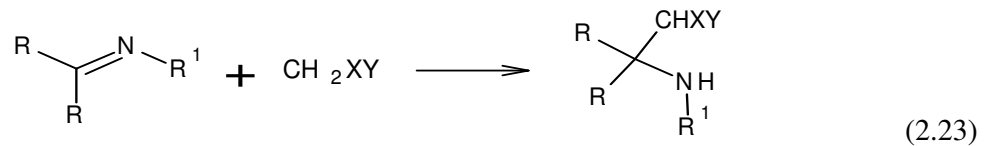
### 2.1.3.5 Hidrojen Siyanür (HCN) katılması

Schiff bazlarına hidrojen siyanür (HCN) katılması reaksiyonu hızlı gerçekleşen bir reaksiyondur ve  $\alpha$ -amino nitrillerin oluşmasını sağlar. Bu reaksiyon Strecker  $\alpha$ -amino asit sentezinin temelini oluşturmaktadır.



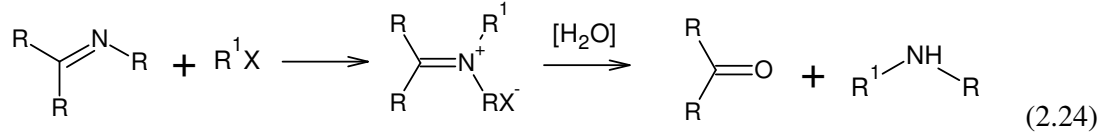
### 2.1.3.6 Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Azot atomunu substitue olan Schiff bazlarına aktif hidrojen bileşiklerinin katılması mekanizması, karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılma mekanizmasına benzer, reaksiyon sonucu ürün olarak amin elde edilir. Aktif metilen bileşiklerinin metal türevleride benzer şekilde Schiff bazlarına eklenebilirler



### 2.1.3.7 Alkilizasyon ve Açilizasyon

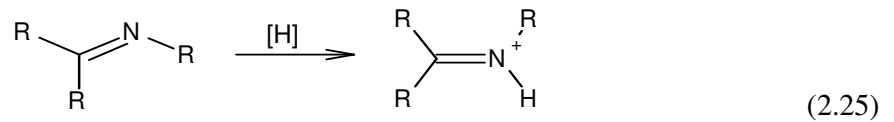
Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere genel alkilizasyon reaktifleri ile reaksiyon verebilirler, fakat bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olmasından dolayı yavaştır.



Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomun substitue olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumun istisnası ise N-alkil iminlerden N-açil imin tuzlarının oluşumudur.

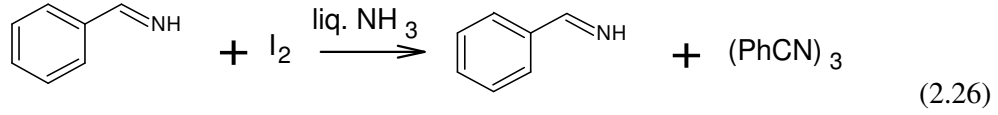
### 2.1.3.8 İndirgenme

Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuç verir ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. Bu reaksiyon, katalitik hidrojenasyon, sodyum ve alkol, elektroliz, alüminyum amalgam, merkaptanlar, magnezyum ve magnezyum iyodür, sodyum borohidrid, lityum alüminyum hidrit, formic asit gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir.

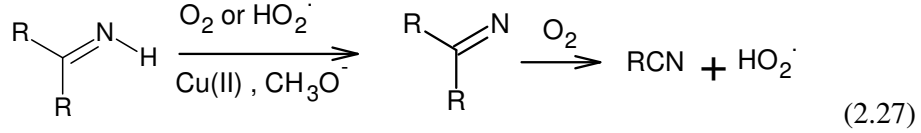


### 2.1.3.9 Yükseltgenme

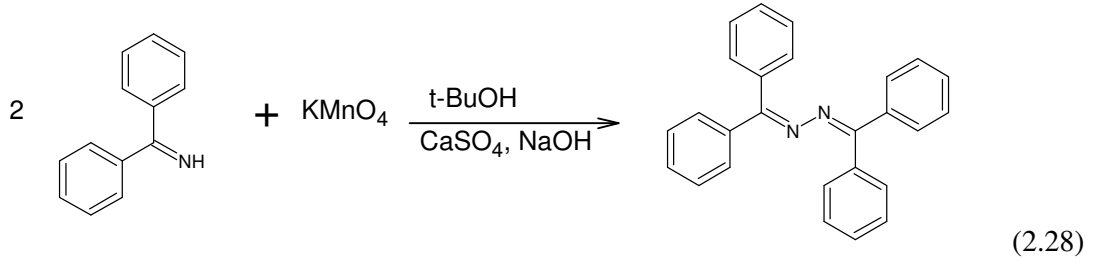
Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler fakat aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirmek gerekir. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril oluşur.



Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler.

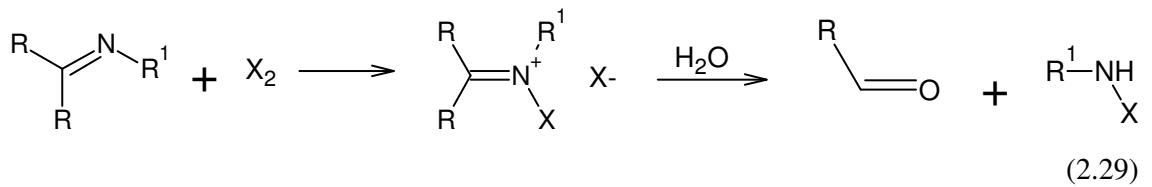


Ketiminlerin yükseltgenmesi ile peroksitler ile gerçekleşebilir. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilir. Azot atomu substitue olmamış ketiminler  $\text{KMnO}_4$  varlığında azot atomundaki dimerizasyon ile azinlere dönüşebilir.



### 2.1.3.10 Halogenleştirilmesi

Schiff bazlarının halojenleştirilmesi serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile gerçekleştirilebilir fakat oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-substitue aldiminler ile serbest halojenler katılma ürünleri oluşturabilirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilir.



#### 2.1.4 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları ilaç, sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve ayrıca antioksidan olarak kullanılır (Kirk-Othmer, 1996)

Genelde renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilin mavisi ve naftol mavisi gibi..) Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Bunun yanında özellikle biyokimya ve analitik kimya açısından da gittikçe önem kazanmaktadır. 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. Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Schiff bazlarının metal kompleksleri moleküler oksijen taşınmasında kullanılmaktadır (Moriuchi vd., 1995, Yoshioka vd., 1996). Schiff bazlarının bazı Cu (II) komplekslerinin biyolojik aktivite gösterdiği saptanmıştır (Hossain vd., 1996). Ayrıca schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır (Hassanein vd., 1993).

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilerin diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gaz yağı içersinde metal deaktivatör olarak kullanılır Polysikloksan ve PVC'nin stabilasyonu için disalisitidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazın nikel şelatinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu rapor edilmiştir.

Formaldehit, amonyakla halkalı yapıda bir bileşik olan heksametilentetramin oluşturur.  $\text{NH}_3$  'ın formaldehide katılması ile başlayan ve bunu izleyerek  $\text{H}_2\text{O}$  eliminasyonu reaksiyonunda ele geçen heksametilentetramin, Urotropin adı altında tıpta üriner sistem antiseptiği olarak değer taşır (İkizler, 1985).

İminler yada schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit

biyo-sentezinde oynadıkları roldür. Schiff bazları  $\alpha$ -aminoasitlerin,  $RCH(NH_2)COOH$ , biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir, a-aminoasitler organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu aminoasit içermemesi sonucu organizma bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.

Aminoasitlerden oluşan Schiff bazları: nikel, krom, kobalt, kalay, çinko, rutenyum, kadmiyum ve demir gibi metal iyonları ile kompleks oluşturucu özelliğe sahip maddelerdir. Bu kompleksler, çeşitli endüstri dallarında kullanılırlar ve kimya biliminin birçok bölümlerini ilgilendiren önemli bir sınıftır.

Salisil aldiminler ve kompleksleri çok ilginç reversible oksijen bağlama yetenekleri, katalitik aktivite, olefinlerin hidrojenasyonu, amino gruplarının transferi, fotokromik özellikleri ve toksik metallerle aşırı kompleksleşme ilgileri nedeni ile antidot olarak, sentezlenmiş ve incelenmişlerdir. Ayrıca salisilaldehit grubu taşıyan Schiff bazları, hemoglobin ve sitokrom gibi oksijen taşıyan metaloenzimler gibi görev yapma kabiliyeti olan model bileşik olarak, biyolojik amaçla araştırılmıştır.



### 3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,10-Fenantrolin monohidrat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oleum, %25 SO<sub>3</sub>), dumanlı HNO<sub>3</sub>, aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), kobalt (II) asetat, nikel (II) asetat, bakır (II) asetat, demir(III) klorür, sodyum hidroksit, dietileter, petrol eteri, metil alkol, etil alkol, kloroform, dimetilsülfoksit (DMSO), hidroklorik asit, sülfürik asit, silikajel tabakalar Merck firmasının bakır (I) klorür Fluka firmasına ait olup saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

#### 3.2 Çözeltiler

Potansiyometrik çalışmada aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır:

A çözeltisi: HClO<sub>4</sub> (2.5 mL, 0.1 M), KNO<sub>3</sub> (5 mL, 1.0 M), etanol (17.5 ml)

B çözeltisi: HClO<sub>4</sub> (2.5 mL, 0.1 M), KNO<sub>3</sub> (5 mL, 1.0 M), LH' in etanol içindeki çözeltisi (2.50 mL, 0.01 M), etanol (15.0 ml)

C-G çözeltileri: HClO<sub>4</sub> (2.5 mL, 0.1 M), KNO<sub>3</sub> (5 mL, 1.0 M), LH' in etanol içindeki çözeltisi (2.50 mL, 0.01 M), metal tuzlarının etanol içindeki çözeltisi (2.5 mL, 0.01 M), etanol (12.5 ml)

#### 3.3 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

- 1) FTIR spektrofotometre: Perkin Elmer Spectrum One B v5.0 (KBr tekniği ile) (YTÜ).
- 2) <sup>1</sup>H-NMR spektrometre: Varian<sup>UNITY</sup> INOVA 500 MHz. (1.0) (İÜ).
- 3) Kütle spektrometre: (LC-MS) : Finnigan<sup>TM</sup> LCQ<sup>TM</sup> Advantage MAX LC/MS/MS (1.0) (İÜ).
- 4) Elementel analiz : (CHN) Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series (YTÜ).
- 5) UV-vis spektrofotometre: Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System (YTÜ).
- 6) TLC'de UV-vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).
- 7) Magnetik susseptibilite ölçümlerinde “Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance” kullanıldı (YTÜ).
- 8) TGA, DSC ve DSC termal analizleri: TA Innovations, SDT Q-600, Simultaneous TGA and DSC
- 9) Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması

"Heidoiph VV 2000" marka rotary evaporatörde yapıldı (YTÜ).

10) Elde edilen saf maddelerin erime noktaları "Electrothermal IA 9100" dijital erime noktası cihazında tayin edildi. (YTÜ).

11) Potansiyometrik titrasyonda Metrohm E-510 pH metre, pH ve e.m.f. ölçümlerinde Metrohm 6.0204.000 kombine cam elektrot ve reaksiyon ortamında sabit ısının temininde, termostatik su banyosu ile su ceketli titrasyon kabı kullanıldı (YTÜ).

12) Su banyosu: Heisbad (YTÜ).

13) Destile su cihazı: Maxima Ultra-Pure Water (YTÜ).

14) Analitik terazi: Agust Sauter D-7470 (YTÜ).

### 3.4 Uygulanan Yöntemler

#### 3.4.1 Elementel analiz

Bütün kimyasal bileşikler elementlerden oluşmuştur. Bu nedenle bir örneğin nicel ve nitel elementel analizi, bileşimini ve yapısını aydınlatmak için yaygın olarak kullanılır. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde, sentez ve karakterizasyonda da bu analizlerden yararlanır. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğinin özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

#### 3.4.2 Magnetik susseptibilite ölçümleri

Magnetik suseptibilite maddelerin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diamanyetizma aksi halde paramanyetizma oluşur (Bekaroğlu, 1972).

Magnetik susseptibiliteyi ölçmek için çeşitli yöntemler vardır. Gouy metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Komplekslerin magnetik susseptibilite ölçümlerinde Gouy metodundan yararlanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $[\text{Hg}(\text{Co}(\text{SCN})_4)]$  kalibrant olarak kullanılarak gerçekleştirildi. Analiz

edilecek kompleksler havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlandı ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilerek magnetik susseptibilite ölçüldü.

### **3.4.3 Termik analiz**

Termal analiz metodlarının günümüzde en uygun kullanım alanlarından bazıları şunlardır: İnşaat, yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanışıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, polimer ve plastikten bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tesbiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. (Dodu vd., 1987). Genel olarak çeşitli kimyasal maddelerin ısıtılırken uğradıkları kimyasal ve fiziksel değişimler bu teknikle incelenebilir. TGA, DTA ve DSC sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi örnekteki termal davranışı daha iyi aydınlatır.

#### **3.4.3.1 Termogravimetrik analiz (TGA)**

Kontrollü şartlarda sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Ligand ve komplekslerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. TGA ile bir numunenin % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanarak ligand ve komplekslerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

#### **3.4.3.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC)**

Bu metotda, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numune (ligand ve kompleksler) ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Ligand ve kompleksler ısıtılırken ekzotermik bir olay meydana gelirse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Aksi durumda endotermik pikler meydana gelecektir. Böylece örneğin termal özellikleri ve tepkimeleri ile faz değişimleri takip edilebilmektedir.

### 3.4.4 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

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

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

### 3.4.5 İnfrared Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  vb.) ve dipol momenti olmayan moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir.

İnfrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni moleküllerde birçok titreşim merkezlerinin olması ve her titreşimi uyaran infrared ışınlarının farklı dalga boylarında absorblanmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür, buna karşılık  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi moleküller de dipol momenti değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

### 3.4.6 Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ile Stabilite Sabitlerinin Tayini

$M^{n+}$  ve  $B^{m-}$  gibi iki iyon, çözeltide reaksiyona girerek  $M_mB_n$  genel formülü ile ifade edilen bir kompleks bileşik meydana getirir. Stabilite, iki veya daha fazla maddenin dengede bulunduğu çözeltilerdeki assosiasyon miktarını ifade eder. Verilen şartlar altında assosiasyon ne kadar büyükse, oluşan kompleks bileşik o derece sağlamdır. Stabilite sabitlerini tayin etmek için

kinetik veya dengeye dayanan metodlar vardır. İlk defa Bjerrum tarafından uygulanan denge metodları arasında potansiyometrik, polarografik, optik ve spektroskopik metodlar en çok kullanılmıştır. Stabilite sabiti assosiyasyon derecesinin bir ölçümüdür. Büyük stabilite sabitleri, kompleks konsantrasyonunun onu meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir.(Bekaroğlu, 1972)

Genellikle metal komplekslerinin stabilitesi, metal iyonunun yükü, merkez iyonunun çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks teşkiline çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar geçiş metallerinin iyonlarıdır. Ligandın tabiatının kompleksin stabilitesi üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal şelat halka sayısı, şelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomunun cinsi gibi faktörlere bağlıdır.(Thöm vd., 1985)

Ligandın ve ligandın metal iyonlarıyla vermiş olduğu komplekslerin stabiliteilerini tayin etmek için potansiyometrik titrasyon metodu uygulanmıştır. pH-titrasyon eğrilerini elde etmek için aşağıdaki çözeltiler hazırlandı.

Çözelti A:  $\text{HClO}_4$  (2.5 mL, 0.1 M),  $\text{KNO}_3$  (5 mL, 1.0 M).

Çözelti B: Çözelti A + LH in etanol içindeki çözeltisi (1:1) (2.50 mL, 0.01 M).

Çözeltiler C-G: Çözelti B + 2.5 mL, 0.01 M etanol içindeki metal tuzu çözeltileri

Etanol ile bütün çözeltilerin hacmi 25.0 ml ye tamamlandı ve  $25.0 \pm 0.1$  °C sıcaklıkta çalışıldı. İyonik şiddet 1.0 M  $\text{KNO}_3$  ile sabit tutuldu. Hazırlanan çözeltiler standart karbonatsız 0.1 M NaOH in 0.1 ml ilavesi ile titre edilip pH ve potansiyel sabit kalana kadar beklendi ve tespit edilen değerler kaydedildi. Çözeltideki pH değişimleri ölçülerek proton aktivitesi tespit edildi. Daha sonra deneysel titrasyon değerlerinden yararlanarak ligand ve komplekslerinin stabilite sabitleri potansiyometrik olarak "TITFIT" bilgisayar programı yardımıyla elde edildi (Zuberbuhler vd., 1982).

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1 Sentezler

#### 4.1.1 Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddeleri

##### 4.1.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi

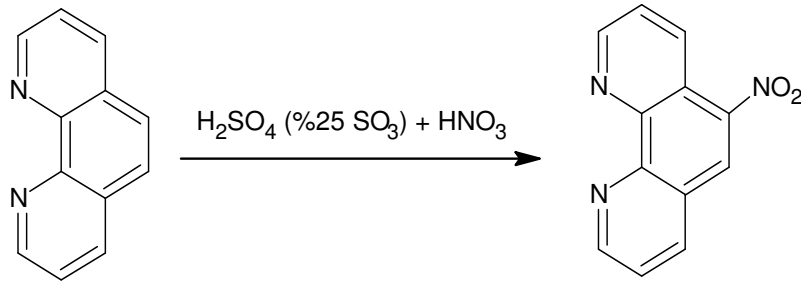
20 gr (111 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 100 ml oleumda (%25 SO<sub>3</sub>) çözülür ve derişik HNO<sub>3</sub> ün (d:1,42 g/cm<sup>3</sup>, yaklaşık %72 ) 50 ml si karıştırılarak ilave edilir. Reaksiyon ortamının sıcaklığının 170°C nin üstüne çıkmamasına dikkat edilmelidir. Nitrik asit ilavesinden sonra 2 saat sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 4000 gr kırılmış buz üzerine dökülür. Nötral reaksiyon karışımı elde edilene kadar %30 luk NaOH çözeltisiyle muamele edilir. Aşırı durumda turnusol kâğıdının rengi dönünceye kadar sulandırılmış HNO<sub>3</sub> ilave edilir. 5-Nitro-1,10 fenantrolin açık sarı kristal olarak çöker. Çözelti buchner hunisi kullanarak süzülür. Reaksiyonun çözünebilir maddeleri ayırabilmek için soğuk suyla yıkanır. Elde edilen ürün açık sarı kristal yapıdaki 50-60 °C etüvde bir gün bekletilerek kurutulur.

Formül: C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

Erime noktası: 199 °C

Verim : % 85

FTIR (KBr) :  $\nu = 3051$  (Ar-CH), 1609 (C=N), 1503,1365 (-NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup> (Şekil 4.1)



(4.1)

#### 4.1.1.2 5-Amino-1,10-fenantrolin sentezi

5 gr (20,75 mmol) 5-nitro -1,10-fenantrolin 200 ml etanol içerisinde çözülür. Çözeltinin içine 2 gr Pd/C eklenir ve 25 ml hidrazin hidrat damla damla 15 dakika süreyle elde edilen karışıma ilave edilir. Karışım 8 saat refluks edilir. Balonun içeriği sıcakken süzülür, çözücünün 2/3 ü rotaryde uzaklaştırılır. Çözelti bir gün buzdolabında bekletilir. Elde edilen kristaller süzülür ve soğuk suyla yıkanır. Elde edilen koyu sarı renkli madde etüvde 40 °C de kurutulur.

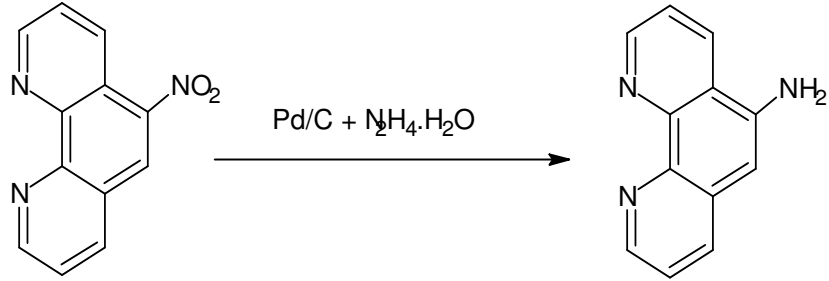
Formül: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>

Erime noktası: 254 °C

Verim : % 35

FTIR (KBr) :  $\nu = 3034$  (Ar-CH),  $1637$  (C=N),  $3414$ ,  $3318$  (-NH<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup> (Şekil 4.2)

LC/MS m/z: 194 (M<sup>-</sup>) (Şekil 4.3)



(4.2)

#### 4.1.1.3 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin sentezi

1,5 gr (7,69 mmol) 5-amino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözelti üzerine 0,9 ml salisilaldehitin (0.93 g, 7.69mmol) 20 ml dietil eter ve 100 ml etanoldaki çözeltisi ilave edilir. Çözelti 4,5 saat refluks edilir. Çözelti hacminin  $\frac{3}{4}$  üne kadar evapore edildikten sonra 1 gün buzdolabında çökmeye bırakılır. Elde edilen açık sarı renkli çökelti süzülür, su ve dietil eter ile yıkanır. Elde edilen ürün etüvde 40 °C de kurutulur.

Formül: C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O

Erime noktası: 178–180 °C

Verim: % 78

Çözünürlük: Metanol, etanol ve kloroformda çözünmektedir

FTIR (KBr):  $\nu = 3435$  (Ar-OH),  $3020$  (Ar-H),  $1616$  (C=N-C),  $1601$  (C=N),  $1276$  (Ar-OH) cm<sup>-1</sup> (Şekil 4.4)

<sup>13</sup>C NMR :  $\delta = 167$  (C-OH),  $165$  (C=C-N),  $150, 152$  ve  $148$  (C=N) ppm (Şekil 4.5)

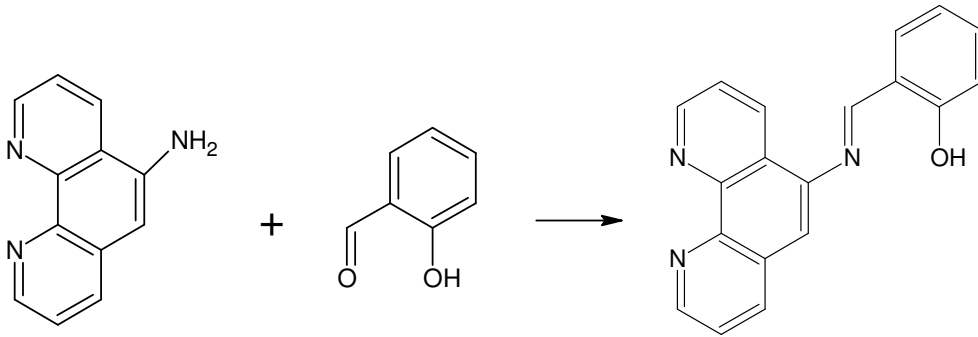
<sup>1</sup>H NMR :  $\delta = 10.01$  (Ar-OH),  $7.77$  (C-H),  $7.06, 7.50, 7.77, 7.78, 7.86, 8.49, 8.73, 9.06, 9.17$  (Ar-H) ppm (Şekil 4.6)

Elementel Analiz: C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (301,34 g/mol)

Hesaplanan: C, 74.24; H, 4.38; N, 14.04.

Bulunan: C, 74.86; H, 4.12; N, 14.66

LC/MS m/z: 298 (M<sup>+</sup>) (Şekil 4.7)



(4.3)



## 4.1.2 Yeni Maddelerin Sentezi

### 4.1.2.1 5-Salisildenimino–1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksinin sentezi

0,3 gr (1,00 mmol) 5-salisildenimino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 0.124 g (0.50 mmol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eklenir. pH = 7,0–7,5 olana kadar NaOH'in etanoldaki 0,5 N çözeltisi ilave edilir ve pH turnusol kâğıdı ile kontrol edilir. Karışım su banyosunda 60–65 °C sıcaklıkta 3 saat refluks edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda kahverengi çökelti elde edilir. Elde edilen ürün süzülür, etanol ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Formül:  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ni}$

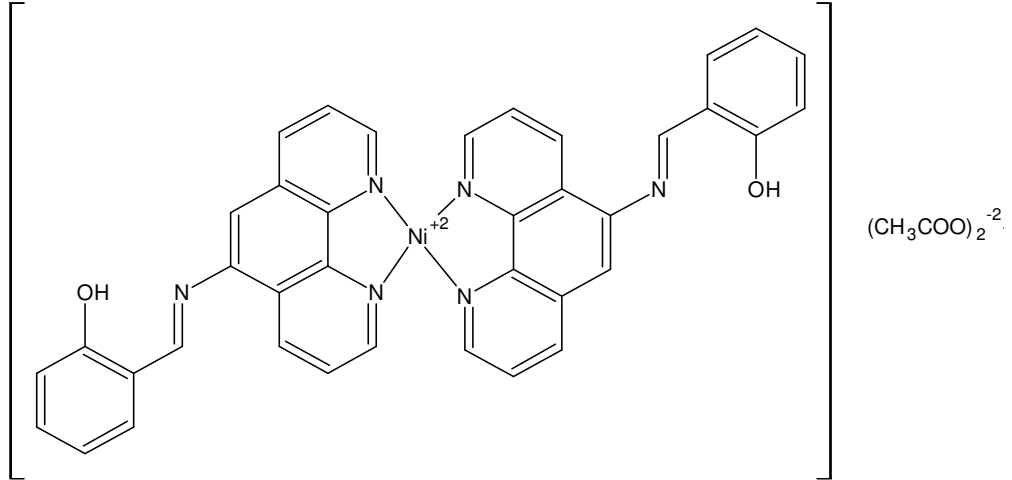
Erime noktası > 360 °C

Verim: % 40

Çözünürlük: DMSO, etanol ve metanolde az çözünmektedir

FTIR (KBr):  $\nu = 3429$  (Ar-OH), 1613 (C=N-C), 1574 (C=N), 656 (M-N)  $\text{cm}^{-1}$  (Şekil 4.8)

$^1\text{H NMR}$  : (Şekil 4.9)



#### 4.1.2.2 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksinin sentezi

0,2 gr (0,668 mmol) 5-salisildenimino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 0.083 g (0.334 mmol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  eklenir. pH = 6–7 olana kadar NaOH'in etanoldeki 0,5 N çözeltisi eklenir ve pH turnusol kâğıdı ile kontrol edilir. Karışım su banyosunda 60–65 °C sıcaklıkta 3,5 saat refluks edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda koyu kahverengi çökelti elde edilir. Elde edilen ürün süzülür, etanol ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Formül:  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}$

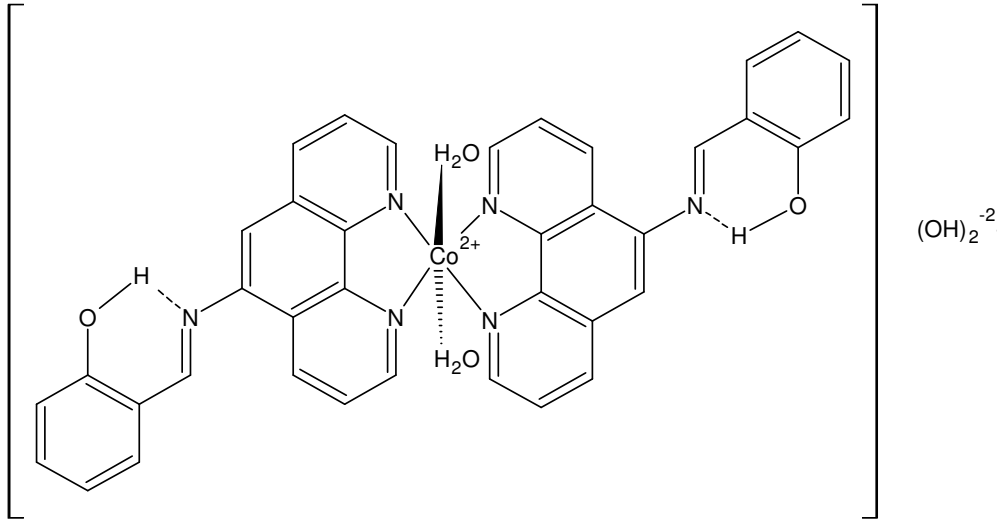
Erime noktası > 360 °C

Verim: % 63

Çözünürlük: DMSO, etanol ve metanolde az çözünmektedir

FTIR (KBr):  $\nu = 3421$  (Ar-OH),  $1602$  (C=N-C),  $1530$  (C=N),  $587$  (M-N)  $\text{cm}^{-1}$  (Şekil 4.10)

$^1\text{H}$  NMR: (Şekil 4.11)



#### 4.1.2.3 5-Salisildenimino–1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksinin sentezi

0,2 gr (0,668 mmol) 5-salisildenimino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 0.066g (0.334 mmol)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eklenir. pH = 7 olana kadar NaOH'in etanoldaki 0,5 N çözeltisi eklenir ve pH turnusol kâğıdı ile kontrol edilir. Karışım su banyosunda 60–65 °C sıcaklıkta 3,5 saat refluks edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda koyu kahverengi çökelti elde edilir. Elde edilen ürün süzülür, etanol ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Formül:  $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{Cu}$

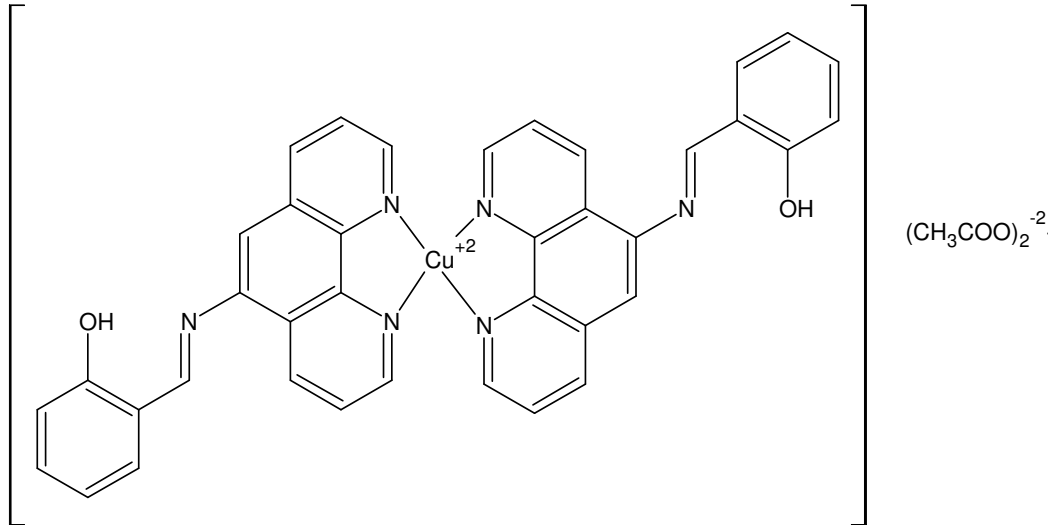
Erime noktası > 360 °C

Verim: % 49

Çözünürlük: DMSO, etanol ve metanolde az çözünmektedir

FTIR (KBr): 3485 (Ar-OH), 3075 (Ar-H), 1602 (C=N-C), 1531(C=N), 586 (M-N)  $\text{cm}^{-1}$  (Şekil 4.12)

$^1\text{H}$  NMR : (Şekil 4.13)



#### 4.1.2.4 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(I) kompleksinin sentezi

0,2 gr (0,668 mmol) 5-salisildenimino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 0,0328 gr (0.334 mmol) CuCl eklenir. pH = 7,0-7,5 olana kadar NaOH'in etanoldeki 0,5 N çözeltisi eklenir ve pH turnusol kâğıdı ile kontrol edilir. Karışım su banyosunda 60-65 °C sıcaklıkta 3,5 saat refluks edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda koyu kahverengi çökelti elde edilir. Elde edilen ürün süzülür, etanol ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Formül:  $C_{38}H_{26}CuN_6O_2Cl$

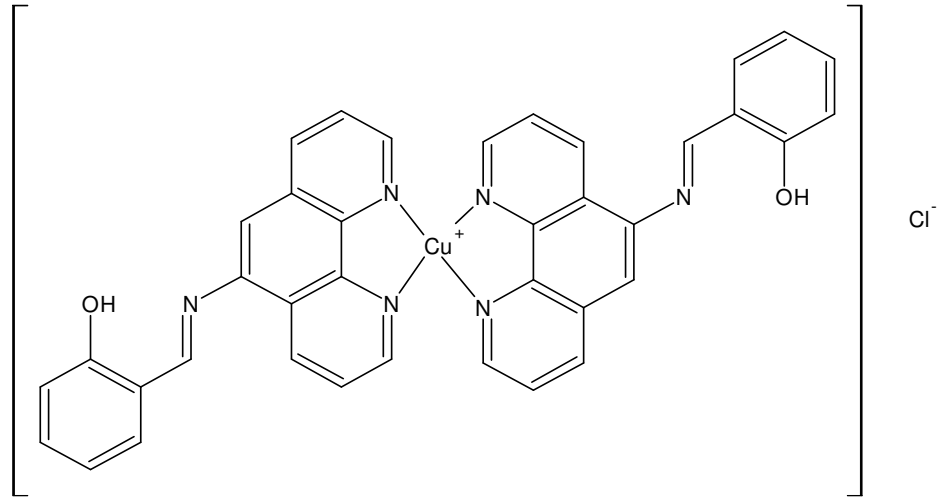
Erime noktası > 360 °C

Verim: % 67

Çözünürlük: DMSO, etanol ve metanolde az çözünmektedir

FTIR (KBr): 3395 (Ar-OH), 3075 (Ar-H), 1602 (C=N-C), 1531(C=N), 533 (M-N)  $cm^{-1}$  (Şekil 4.14)

$^1H$  NMR: Organik çözücülerdeki çözünürlüğü az olduğundan  $^1H$  NMR ile yapısı aydınlatılamadı.



#### 4.1.2.5 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Fe(III) kompleksinin sentezi

0,2 gr (0,668 mmol) 5-salisildenimino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözülür. Bu çözeltiye 0,18 gr (0,334 mmol) FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O eklenir. pH = 6-7 olana kadar NaOH'in etanoldaki 0,5 N çözeltisi eklenir ve pH turnusol kâğıdı ile kontrol edilir. Karışım su banyosunda 60-65 °C sıcaklıkta 3,5 saat refluks edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduğunda koyu kahverengi çökelti elde edilir. Elde edilen ürün süzülür, etanol ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır.

Formül: C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Fe

Erime noktası > 360 °C

Verim: % 59

Çözünürlük: DMSO, etanol ve metanolde az çözünmektedir

IR (KBr): 3411 (Ar-OH), 3053 (Ar-H), 1619 (C=N-C), 1538 (C=N), 1273 (Ar-OH), 598 (M-N) cm<sup>-1</sup> (Şekil 4.15)

<sup>1</sup>H NMR: Organik çözücülerdeki çözünürlüğü az olduğundan <sup>1</sup>H NMR ile yapısı aydınlatılamadı.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Deneysel çalışmaya 1,10-fenantrolinin derişik sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucu, 5-nitro-1,10 -fenantrolinin sentezlenmesi ile başlandı (4.1). Sentezlenen 5-nitro-1,10 -fenantrolin, Pd/C katalizörlüğünde hidrazin hidrat ile indirgenerek yeterli refluks süresi sonucunda 5-amino-1,10 -fenantrolin (4.2) elde edilmiştir. 5-Amino-1,10-fenantrolin, salisilaldehitin eter ve alkol karışımı içindeki çözeltisi ile refluks edilerek % 78 verimle **5-salisildenimino-1,10-fenantrolin** olarak adlandırılan açık sarı renkte Schiff bazı elde edilmiştir. Ürün, su ve dietil eter ile yıkanarak saflaştırılmış, hidroskopik özelliğe sahip olduklarından 60 °C vakum ütüsünde kurutulmuştur. Elde edilen ligand (LH) fenantrolin ve salisilaldiminin fonksiyonlarını aynı molekülde bulundurmakta ve multidönör bir özellik göstermektedir.

5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin ligandı ile  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  ve  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mutlak etanoldeki çözeltilerinin reflux işlemi sonucunda 0,5 N NaOH (etanolde) ile uygun pH' a getirilerek Ni(II), Co(II), Cu(II), Cu(II) ve Fe(III) kompleksleri elde edildi.

Ligandın ve komplekslerin yapıları elementel analiz, UV-Vis, FTIR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR, LC-MS spektrum, potansiyometrik tetkikler, magnetik süsseptibilite, ve termik analizler ile karakterize edildi.

### 5.1 $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum Değerleri

Schiff bazı molekülünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelenmiş ve yapı tayini için önemli olan 110–168 ppm arası, karbon atomları numaralanmış açık molekül formülü ve spektrumda bu numaralar karşılık gelen karbonların numaraları ile Şekil 4.5 de sunulmuştur.

Elde edilen  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu sonuçlarından  $-\text{C}=\text{N}-$  'e ait karbon 148 ppm.' de, C-OH 'a ait karbon 167 ppm'de,  $\text{C}=\text{C}-\text{N}$  (imin)' e ait karbon 163 ppm.'de, fenantrolin halkasındaki  $\text{C}=\text{N}$  'e ait karbonlar ise sırasıyla 150 ve 152 ppm.'de gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar sentezlenmek istenen yapı ile uygunluk göstermektedir.

## 5.2 FTIR Değerleri

Başlangıç maddeleri olan 1,10-fenantrolin türevleri ile ilgili FTIR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2 de görülmektedir. Şekil 4,1’de 5-nitro–1,10-fenantrolin’in FTIR spektrumunda 1523 ve 1370  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NO}_2$  grubuna ait gerilme piki  $-\text{NO}_2$  grubunun oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.2’ de 5-amino–1,10-fenantrolin’in FTIR spektrumu incelendiğinde 3212–3414  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik  $-\text{NH}$  gerilmesine aittir ve bu  $-\text{NH}_2$  grubunun fenantrolin halkasına substitue olduğunu göstermektedir. FTIR değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir (Amouyal, vd; 1990, Bolger, vd; 1996, Gillard and Hill, 1974). Ligandın FTIR spektrum değerlerinden, moleküler yapıyla ilgili olarak sırası ile Fent  $-\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  (imin), Ar-H,  $\text{C}=\text{C}$  ve Ar-OH gerilme bandları 1616, 1601, 3020, 1531 ve 3435  $\text{cm}^{-1}$  de ve Ar-OH bükülme bandı ise 1276  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. (Şekil 4.4) Ayrıca 5-amino–1,10-fenantrolin’in FTIR spektrumunda 3212–3414  $\text{cm}^{-1}$ ’de de gözlenen NH piki kaybolmuş ve güçlü  $\text{C}=\text{N}$  gerilme bandı ortaya çıkmıştır. Bulunan bu FTIR değerleri moleküler yapıyı desteklemektedir. 5-Nitro–1,10-fenantrolin (NF) ve 5-Amino–1,10-fenantrolin (AF) fiziksel ve spektroskopik özellikleri Tablo 5.1 de gösterilmektedir.

**Tablo 5.1: Fenantrolin türevlerinin fiziksel ve spektroskopik özellikleri**

Molekül	Formül	Verim (%)	E. N. ( $^{\circ}\text{C}$ )	FTIR Değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ )			
				Ar-H	Ar- $\text{NO}_2$	Ar- $\text{NH}_2$	Fent $\text{C}=\text{N}$
NF	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	80	199	3051	1503,1365	-----	1609
AF	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$	35	254	3034	-----	3414,3318	1637

Tüm komplekslerin FTIR spektrumunda 3435  $\text{cm}^{-1}$  de Ar-OH gerilme bandı gözlenmekte, ancak, 1276  $\text{cm}^{-1}$  deki Ar-OH, Fe(III) haricindeki tüm komplekslerde kaybolmaktadır. Biz, M/2L yapısındaki komplekslerde iki OH grubundan kaynaklanan OH eğilme ve gerilme titreşimlerinin aromatik halkada simetrik yönelme nedeni ile birbirini yok ettiğini düşünmekteyiz. Fenantrolin halkasında 1616  $\text{cm}^{-1}$  deki  $\text{C}=\text{N}$  gerilme bandının komplekslerde 14-42  $\text{cm}^{-1}$  kadar azaldığı tesbit edilmiştir. Buradan Cu(I), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III) metallerinin imin ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) azotu üzerinden değil, fenantrolin halkasındaki azotlar üzerinden liganda koordine olduğunu düşünmekteyiz. Bu ayrıca M-N bağı Cu(II), Co(II), Cu(I), Ni(II) ve Fe(III) komplekslerinde sırası ile 586, 587,533, 656 ve 598  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen absorban

değerleri ile desteklenmektedir. (Tai X vd., 2003). Ligandın ve komplekslerin fiziksel ve spektroskopik özellikleri Tablo 5.2 de gösterilmektedir.

**Tablo 5.2: Ligand ve komplekslerin fiziksel ve spektroskopik özellikleri**

Molekül	Formül	Verim (%)	E. N. (°C)	FTIR Değerleri				
				Ar-OH	Ar-H	C=N (İmin)	Fent C=N	M-N
LH	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	78	178	3435,1276	3020	1601	1616	-----
LH-Cu(I)	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl	67	>350	3395	3075	1602	1602	533
LH-Cu(II)	C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu	49	>350	3435	3075	1602	1602	586
LH-Co(II)	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Co	63	>350	3421	-----	1602	1602	587
LH-Ni(II)	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Ni	40	>350	3429	-----	1613	1574	656
LH-Fe(III)		59	>350	3411	3053	1619	1599	598

### 5.3 TGA\DSC\DTG Analizleri

#### 5.3.1 Ligand analizi

Ligandın termik analizi 50–1200 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5,1’de görüldüğü gibi beş ana kademedeki ekzotermik ve endotermik entalpi değişimine karşı gelen ağırlık azalması görülmüştür. Ligand 222 °C ye kadar stabildir. DTA eğrisinde 192 °C de ağırlık azalmasına karşı gelmeyen endotermik entalpi değişimi, ligandın erime noktasını göstermektedir. Termik bozunma aşamaları;

1. 222–359 °C arasında %19.30 luk kütle kaybına karşı gelen tek basamakta gerçekleşen ekzotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir. Ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu sıcaklık 306 °C dir.
2. 359–465 °C arası % 16.92 lik kütle kaybına denk gelmektedir ve bu aralıkta bir tane endotermik parçalanma ve bir tane ekzotermik parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum olduğu sıcaklık 374 °C ve maksimum ekzotermik parçalanma 433 °C de gözlemlenmektedir.



3. 465–639 °C arası % 6.33 luk kütle kaybına denk gelmektedir. Bu sıcaklık aralığındaki endotermik maksimum parçalanma 561 °C de gözlemlenmektedir ve bu sıcaklıktan sonra da yeni bir ekzotermik parçalanmanın başladığı görülmektedir.
4. 639–848 °C arasında % 4.36 lık kütle kaybına denk gelen ve 794 °C de maksimuma ulaşan endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir.
5. 848–1200 °C arasında % 6.61 lik kütle kaybıyla gerçekleşmektedir.

Kalan madde miktarı % 46.54 düzeyindedir ve parçalanmanın 1200 °C üstünde devam edileceği düşünülmektedir. Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.2) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından oluştuğu saptanmıştır. Ligandın termik analiz sonucunda ortamda karbonun kalması ise yapıdaki bir tek oksijen molekülünün tüm karbonları CO<sub>2</sub> ye dönüştürmekte yetersiz kaldığı şeklinde açıklanabilir. Benzer durumla komplekslerin termik analizinde de karşılaşılmış ve organik kısım ortamdan tamamen uzaklaştırılamamış, sadece karbon olarak, fonksiyonel bir grup içermeden, elde edilen kalıntıda varlığını sürdürmüştür.

### 5.3.2 Cu(I) kompleks analizi

Cu(I) kompleksinin termik analizi 50–1200 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5.3' de görüldüğü gibi üç ana kademedeki ekzotermik entalpi değişimine karşı gelen ağırlık azalması görülmüştür. Cu(I) kompleksi 150 °C ye kadar stabildir. DTA eğrisinde, 1080 °C de ağırlık azalmasına karşı gelmeyen endotermik entalpi değişimi, kompleksin parçalanması sonucu geri kalan parçanın erime noktasını göstermektedir. 1200 °C de gelindiğinde kompleksin kütlesinde yaklaşık %52 lik azalma gözlenmiştir. TG eğrisinde 1200 °C de gözlenen azalma eğilimi bozulmanın tamamlanmadığını göstermektedir. Şekil 5.3'de bozulmanın 1200 °C den sonrada devam edeceği görülmektedir. Kompleksin termik bozulma aşamaları;

1. 150–347 °C arasında %18.88 lik kütle kaybına karşı gelen iki kademeli parçalanma gözlemlenmektedir. Sırası ile 236 °C ve 312 °C de maksimum ekzotermik parçalanma gözlemlenmektedir.

2. 347–836 °C arası % 17.88 lik kütle kaybına denk gelmektedir ve bu aralıktaki endotermik parçalanmanın maksimum olduğu sıcaklık 767 °C dir.
3. 836–1200 °C arası % 11.20 lik kütle kaybına denk gelmektedir. Bu sıcaklık aralığındaki 900 °C de ekzotermik parçalanma maksimumdur.

1200°C de elde edilen %48 lik kalıntının CuCl ve karbondan oluştuğunu düşünmekteyiz. . Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.4) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından ve CuCl den oluştuğu düşünmekteyiz.

### 5.3.3 Cu(II) kompleks analizi

Cu(II) kompleksinin termik analizi 50–1400 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5.5 'de görüldüğü gibi üç kademedeki ağırlık azalması görülmüştür. Cu(II) kompleksi 175 °C ye kadar stabildir. DTA eğrisinde,1080 °C de ağırlık azalmasına karşı gelmeyen endotermik entalpi değişimi, kompleksin parçalanması sonucu geri kalan kısmın erime noktasını göstermektedir.1236–1400 °C arasındaki ekzotermik entalpi değişimi Cu (II) nin Cu(I) e indirgenmesini göstermektedir. Kompleksin termik bozunma aşamaları;

1. 176–306 °C arasında %7.41 lik kütle kaybına karşılık gelen iki kademeli parçalanma gözlemlenmektedir. 268 °C de endotermik parçalanma ve 295 °C de ekzotermik parçalanma maksimum değere ulaşmaktadır.
2. 306–498 °C arası %4.92 lik kütle kaybına denk gelmektedir ve ekzotermik parçalanma 329 °C de maksimum değere ulaşmaktadır.
3. 498–1400 °C arasında %16.48 lik kütle kaybına denk gelmektedir. Endotermik parçalanma 1236 °C de maksimum değere ulaşmaktadır ve sonraki ekzotermik aşamada ise Cu (II) nin Cu(I) e indirgenmektedir.

Kalan madde miktarı %68.78 düzeyindedir ve parçalanmanın 1400 °C üstünde devam edeceği görülmektedir. Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.6) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından ve Cu'dan oluştuğu düşünmekteyiz.

### 5.3.4 Ni(II) kompleks analizi

Ni(II) kompleksinin termik analizi 50–1200 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5.7’de görüldüğü gibi dört kademede ekzotermik ve endotermik entalpi değişimlerine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. Ni(II) kompleksi 248 °C ye kadar stabildir. Kompleksin termik bozunma aşamaları;

1. 248–439 °C arasında %16.65 lik kütle kaybına karşılık gelen kütle azalmasının asetat gruplarına karşılık geldiği düşünülmektedir. (Teorik değer %15). Üç kademeli endotermik parçalanmanın 327 °C, 373 °C ve 434 °C maksimum değerlere ulaşmaktadır.
2. 439–750 °C arası % 16.83 lik kütle kaybına karşı gelen bir endotermik ve bir ekzotermik parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmanın maksimum olduğu sıcaklık 578 °C, ekzotermik parçalanmanın maksimum olduğu sıcaklık 685 °C de gözlenmektedir.
3. 750–974 °C arasında %8.20 lik kütle kaybına denk gelen endotermik parçalanma 906 °C de maksimum değere ulaşmaktadır.
4. 974-1200 °C arasında %3.65 lik kütle kaybına denk gelen ekzotermik entalpi değişimi 1122 °C de maksimum değere ulaşmaktadır.

Kalan madde miktarı %45.77 düzeyindedir ve parçalanmanın 1200 °C üstünde devam edileceği düşünülmektedir. Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.8) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından ve Ni’den oluştuğu düşünülmektedir.

### 5.3.5 Co(II) kompleks analizi

Co(II) kompleksinin termik analizi 50–1200 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5.9’da görüldüğü gibi üç kademede ekzotermik ve endotermik entalpi değişimlerine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. Co(II) kompleksi 183 °C ye kadar stabildir. Kompleksin termik bozunma aşamaları;

1. 183–237 °C arasında %11.50 lik kütle kaybı komplekse koordine olmuş 4 H<sub>2</sub>O molekülünün kompleksten ayrılmasına karşılık gelmektedir. (Teorik değer % 9,6) ve 204 °C de maksimum değere ulaşan endotermik entalpi değişimi şeklinde gözlemlenmektedir
2. 237–377 °C arası % 17.97 lik kütle kaybına karşı gelen iki endotermik parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmaların maksimum olduğu sıcaklıklar 282 ve 334 °C dir.
3. 377–588 °C arasında %13.48 lik kütle kaybına denk gelen iki kademedede gerçekleşen endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanma 427 ve 478 °C de maksimum değere ulaşmaktadır.

Kalan madde miktarı %50 düzeyindedir ve parçalanmanın 1200 °C üstünde devam edileceği düşünülmektedir. Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.10) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından ve Co'dan oluştuğu düşünmekteyiz..

### 5.3.6 Fe(III) kompleks analizi

Fe(III) kompleksinin termik analizi 50–1200 °C arasında gerçekleştirildi. Şekil 5.11'de görüldüğü gibi 5 kademedede endotermik entalpi değişimlerine karşı gelen ağırlık azalmaları görülmüştür. Fe(III) kompleksi 98 °C ye kadar stabildir. DTA eğrisinde, 794 °C ve 1141 °C de ağırlık azalmasına karşı gelmeyen endotermik entalpi değişimi, kompleksin parçalanması sonucu geri kalan kısımların erime noktasını göstermektedir. Kompleksin termik bozunma aşamaları;

1. 98–480 °C arasında %11.50 lik kütle kaybı gözlemlenmekte ve endotermik parçalanma 456 °C maksimum değere ulaşmaktadır.
2. 480–609 °C arası % 14.54 lük kütle kaybına karşı gelen bir tane kuvvetli endotermik parçalanma gözlemlenmektedir. Endotermik parçalanmaların maksimum olduğu sıcaklık 587 °C dir ve bu sıcaklıkta görülen kuvvetli

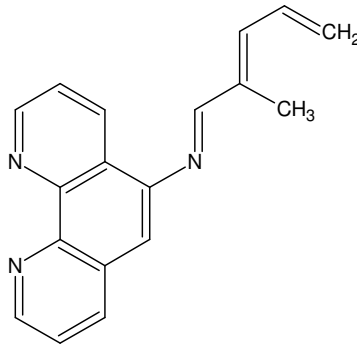
endotermik pik koordine olmuş klor atomlarının kompleksten ayrıldığını düşündürmektedir.

3. 609–816 °C arasında %4.61 lik kütle kaybı ile gerçekleşmektedir.
4. 816–1028 °C arası % 36.70 lik kütle kaybına denk gelen 1006 °C de maksimuma ulaşan tek kademedeki gerçekleşen bir endotermik bir parçalanma gözlemlenmektedir.
5. 1027–1192 °C yaklaşık % 2 lik kütle kaybına denk gelen kütle kaybıyla gerçekleşmektedir

Kalan madde miktarı %25.38 düzeyindedir ve parçalanmanın 1200 °C üstünde devam edeceği düşünülmektedir. Kalıntının FTIR spektrumu alınmış ve FTIR spektrum verilerinden (Şekil 5.12) kalıntıda organik fonksiyonel bir grubun bulunmadığı ve kalıntının karbon siyahından demir ve oksijenin çeşitli bileşiklerinden oluştuğu düşünmekteyiz.

#### 5.4 LC-MS Spektrum Değerleri

Schiff bazı ligandının LC-MS(+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki Şekil 4.7’de görüldüğü üzere 298.3 (M-1) m/z de tespit edilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere %100 bağlı bolluğa sahip M-1 iyon piki maddenin oldukça saf olduğunu da göstermektedir. LC-MS(-) tekniği ile alınan iyon pikinin parçalanma değerleri Şekil 5.13’ de görülmektedir. LC-MS (-) spektrumu incelendiğinde salisilaldehitten CH<sub>2</sub>-OH grubunun ayrılmasına ait iyonun 273’de (M+1) m/z değerine kaşı gelen MS değerleri görülmektedir. Bu grubun kopması sonucu aşağıda verilen yapının geriye kaldığını düşünmekteyiz.



(5.2)

Hem molekül piki, hem de molekülün parçalanma değerlerinin uygunluğundan sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı ligandının yapısının, düşünülen yapıya uygun olduğu görülmektedir.

### 5.5 UV-Vis Spektrum Değerlendirmesi

Ligand ve komplekslerinin UV-vis spektrumları etanol ortamında ve 200–800 nm aralığında kaydedildi. Şekil 5.14 de ligandın UV-vis spektrumunda biri şiddetli olmak üzere iki absorpsiyon bandı gözlemlendi. 281 nm de gözlemlenen şiddetli pikin fenantrolin halkasındaki aromatik yapıdan kaynaklanan  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişine, 340 nm de gözlemlenen absorpsiyon bandının ise fenantrolin halkasında ve ayrıca azometin yapısında bulunan  $-\text{CH}=\text{N}-$  grubunun  $\pi$ -  $\pi^*$  ve  $n$ -  $\pi^*$  geçişlerine ait olduğu tespit edildi. Literatürlerde karşılaşılan UV-vis spektrumlarından aromatik ve azometinik  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerine ait  $\lambda_{\text{max}}$  sırasıyla 280 ve 350 nm de gözlemlenmiştir. (Boghaei vd., 2006)

Şekil 5.15 da komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 289–298 nm arasında gözlemlenen absorpsiyon bandı  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişine, 350–365 nm de gözlemlenen absorpsiyon bandı ise ligand ile metal arasında  $\pi$ -  $\pi^*$  ve azometinik yapıdaki  $-\text{CH}=\text{N}-$  grubunun  $\pi$ -  $\pi^*$  ve  $n$ -  $\pi^*$  geçişlerine aittir.

Benzende 204 ve 254 nm de gözlemlenen iki absorpsiyon bandı, fenantrolin halkasında 281 ve 340 nm de gözlemlendi. Fenantrolin halkasında üç benzen halkasının olması ve  $-\text{CH}=\text{N}-$  substituentinin halkayla konjugasyona girmesi nedeniyle absorpsiyon bandı uzun dalga boyuna (batokromik ) kaymıştır.

Metal komplekslerinde, ligandaki  $\pi$ -  $\pi^*$  ve  $n$ -  $\pi^*$  geçişlerinin dalga boyları 8-17 nm ve 0-25 nm kadar artmıştır. Ayrıca aromatik yapının  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerinin absorpsiyonunun metal-ligand  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerinin absorpsiyonundan daha şiddetli olduğu tespit edilmiştir.

### 5.6 $^1\text{H}$ -NMR Değerlendirilmesi

Sentezlediğimiz tüm maddelerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu  $\text{CD}_3\text{OD}$  kullanarak alınmıştır. Sentezlenen komplekslerden Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin yapılarını aydınlatmak maksatıyla, bu komplekslerin çözünürlükleri  $\text{CD}_3\text{OD}$  ortamında az olsa da  $^1\text{H}$  NMR spektrumları kaydedilmeye çalışılmış ve yapıyı aydınlatıcı sonuçlar elde edilmiştir.

Ligandın  $^1\text{H}$  NMR spekturumunda 7.06–7.71 ppm arasında, fenil grubundaki kimyasal çevresi farklı 4 adet Ar-H a ait piklerin, 7.06 ppm de iki protona, 7.50 ppm de bir protona ve 7.71 ppm de bir protona ait multipler pikler olarak ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 7.77 ppm de azometin yapısındaki C-H ait proton singlet olarak gözlemlenmiştir.

Ligandın fenantrolin grubunda bulunan kimyasal çevresi farklı 7 adet Ar-H a ait pikler 7.78 ile 9.2 ppm arasında sırasıyla 7.78, 7.86, 8.49, 8.73, 9.06, 9.17 ppm de multipler ve 9,09 ppm de bir tane singlet olarak gözlemlenmişlerdir. Singlet olarak gözlemlenen pikin fenantrolin halkasındaki 6 numaralı karbona bağlı hidrojen olduğunu düşünmekteyiz (Şekil 4.5). Bunlardan başka fenil halkasındaki Ar-OH protonuna ait pikin ise 10.01 ppm de singlet olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde, liganda göre piklerin genişlemiş olduğu ve pik şiddetlerinin azaldığı göze çarpmaktadır. Bu bilgiler ışığında komplekslerin oluştuğu rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca Ni(II) kompleksinde yaklaşık 10,0 ppm (Şekil 4.9), Co(II) kompleksinde yaklaşık 11,2 ppm (Şekil 4.11) ve Cu(II) kompleksinde yaklaşık 9,7 ppm (Şekil 4.13) de gözlemlenen singlet pikler, ligandın yapısındaki Ar-OH grubunun metale koordine olmadığını göstermektedirler. Bu veriler Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerinin liganda fenantrolin halkası üzerindeki azot atomlarından koordine olduğunu bulgularını desteklemektedir. Fe(III) ve Cu(I) komplekslerinin organik çözücüler içindeki çözünürlükleri çok az olduğundan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları kaydedilememiştir.

## 5.7 Magnetik Susseptibilite Değerlendirmesi

Komplekslerin magnetik özellikleri aşağıda belirtildiği gibi hesaplandı.

Ctüp: 998

Ro: -32

R standart tüp: 914

Cbal : 998/ 914+32: 1.054

$$Xg_{\text{Ni(II)}} = \frac{1.054 \times 1.6(319+33)}{0.0819 \times 10^9} : 6.795 \times 10^{-6}$$

$$Xg_{\text{Fe(III)}} = \frac{1.054 \times 1.8(2560+31)}{0.11 \times 10^9} : 44.687 \times 10^{-6}$$

$$Xg_{\text{Cu(I)}} = \frac{1.054 \times 1.5(38+33)}{0.0320 \times 10^9} : 3.513 \times 10^{-6}$$

$$Xg_{\text{Cu(II)}} = \frac{1.054 \times 1.5(176+32)}{0.0337 \times 10^9} : 9.758 \times 10^{-6}$$

$$Xg_{\text{Co(II)}} = \frac{1.054 \times 1.5(180+32)}{0.0910 \times 10^9} : 14.60 \times 10^{-6}$$

$$Xm: Xg \times M$$

$$Xm_{\text{Ni(II)}}: 6.795 \cdot 10^{-6} \times 691 : 4.695 \times 10^{-3}$$

$$Xm_{\text{Fe(III)}}: 44.687 \cdot 10^{-6} \times 461 : 20.600 \times 10^{-3}$$

$$Xm_{\text{Cu(I)}}: 3.513 \cdot 10^{-6} \times 698 : 2.452 \times 10^{-3}$$

$$Xm_{\text{Cu(II)}}: 9.758 \cdot 10^{-6} \times 784 : 7.650 \times 10^{-3}$$

$$Xm_{\text{Co(II)}}: 14 \cdot 60 \cdot 10^{-6} \times 668 : 10.04 \times 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}}: 2.828 \sqrt{Xm \times T} : \sqrt{n(n+2)}$$

**Tablo 5.3: Komplekslerin hesaplanan magnetik susseptibilite değerleri**

	Wo	W	W-Wo	L	Ro	R	C <sub>bal</sub>	X <sub>g</sub>	X <sub>m</sub>	μ <sub>eff</sub> B.M
[NiL <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub>	0.8128	0.8947	0.0819	1.6	-33	319	1.054	6.795 x10 <sup>-6</sup>	4.695 x10 <sup>-3</sup>	3.54
[FeL <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	0.8194	0.9294	0.11	1.8	-31	256 0	1.054	44.68 x10 <sup>-6</sup>	20.600 x10 <sup>-3</sup>	7.00
[CuL <sub>2</sub> ]Cl	0.8140	0.8353	0.0213	1	-32	38	1.054	3.513 x10 <sup>-6</sup>	2.452 x10 <sup>-3</sup>	2.91
[CuL <sub>2</sub> ](CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.7750	0.8087	0.0337	1.5	-32	176	1.054	9.758 x10 <sup>-6</sup>	7.650 x10 <sup>-3</sup>	4.27
[CoL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub>	0.8284	0.8571	0.0287	1	-31	365	1.054	14.60 x10 <sup>-6</sup>	2.460 x10 <sup>-3</sup>	4.89



Komplekslerin 25°C de magnetik susseptibilite değerleri ölçülerek, eşleşmemiş elektron sayıları ve hibrit türleri ve elde edilen sonuçlardan da geometrik yapıları saptanmaya çalışıldı.

Komplekslerin magnetik özelliklerinden bulunan sonuçlara göre;

Ni(II) atomunun,  $[\text{NiL}_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  şeklindeki kompleks yapıda magnetik momenti ( $\mu_{\text{eff}}$ ) 3.54 B.M olarak bulunmuştur. Literatürde oda sıcaklığında yüksek spin oktahedral Ni(II) komplekslerinin magnetik momentinin 2.9–3.3 B.M olduğu bildirilmektedir. Tetrahedral nikel kompleksleri ise oda sıcaklığında, 3.4-3.9 B.M. arasında değerler göstermektedir (Gupta vd, 2007). Sentezlenen Ni(II) kompleksinin magnetik momenti 3,54 olduğundan Ni(II) kompleksinin iki eşleşmemiş elektrona sahip ve tetrahedral geometride olduğu söylenebilir.

Cu(II) atomunun,  $[\text{CuL}_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  şeklindeki kompleks yapıda magnetik momenti 4.27 B.M olarak bulunmuştur. Literatürde oda sıcaklığında yüksek spin tetrahedral Cu(II) komplekslerinin magnetik momentinin 1.90-2.01 B.M aralığında olduğu bildirilmektedir (Chandra vd, 2005).Görüldüğü üzere hesaplanan değer teorik değerin çok üstünde bulunmuştur. Bu durumun sebebi tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen Cu(II) kompleksinin iki eşleşmemiş elektrona sahip ve tetrahedral geometride olduğunu düşünölmekteyiz.

Co(II) atomunun,  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$  şeklindeki kompleks yapıda magnetik momenti 4.89 B.M olarak bulunmuştur. Literatürde oda sıcaklığında Co(II) komplekslerinin magnetik momentinin 4.3–5.2 B.M olduğu bildirilmektedir (El-Behery vd, 2007) Buradan Co(II) kompleksinin üç eşleşmemiş elektrona sahip ve oktahedral geometride olduğu söylenebilir.

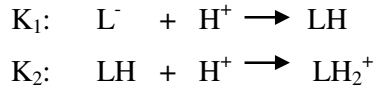
Fe(III) kompleksinin magnetik momenti 7.00 B.M olarak bulunmuştur. Literatürde binökleer yada polinökleer yüksek spin Fe(III) komplekslerinin magnetik momentinin, oktahedral Fe(III) kompleksleri için hesaplanan 5.91–5,98 BM aralığından yüksek olduğu bildirilmektedir (Chikate vd, 2005). Bu veriler ışığında Fe(III) kompleksinin binökleer yada polinökleer olduğu düşünölmektedir. Fakat elde edilen veriler kompleksin yapısını aydınlatmaya tam olarak yetmediğinden ve daha detaylı yapı aydınlatılması için gerekli olan X-Ray tekniği, kompleksin tek kristal halinde elde edilmemesinden dolayı uygulanamadığından yapı tam olarak aydınlatılamamıştır.

Cu(I) atomunun,  $[\text{CuL}_2]\text{Cl}$  şeklindeki kompleks yapıda magnetik momenti 2.91 B.M olarak bulunmuştur. Literatürde Cu(I) komplekslerinin diamanyetik olduğu bildirilmektedir. (Görgülü vd, 2006). Manyetik moment değerinin literatür değerlerine uygun düşmemesinden dolayı geometrik yapısı açıklanamamıştır.

## 5.8 Potansiyometrik Tetkikler

Ligandın ve komplekslerin stabilite ve protonasyon sabiti değerleri potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak, TITFIT bilgisayar programıyla hesaplanmıştır. Titrasyon ortamının iyonik şiddetini sabit tutmak için 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi, titrasyon sırasında pH ölçümleri için de kombine cam elektrot kullanılmıştır. pH ölçümünde kalibrasyon işlemleri i pH 4 ve pH 7 tampon çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ligandın protonasyon sabit değerleri  $\log K_1 = 10.99$ ,  $\log K_2 = 8.00$  olarak hesaplanmıştır. Bunlarla ilgili denklemler aşağıdaki gibidir:



Şekil 5.16' da gösterildiği üzere liganddan  $\text{LH}_2^+$  ligand, pH: 2 - 9.7 aralığında oluşmakta ve artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu azalmaktadır. LH ligand, pH: 6–12 aralığında oluşmakta, ve bu oluşum pH:10'da maksimum değere ulaşmaktadır.  $\text{L}^-$  ligand, pH: 8.5–12 aralığında oluşmakta ve artan pH ile birlikte ortamdaki konsantrasyonu artmaktadır.

Co(II) ile ligandın titrasyon datalarından protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiş ve kompleks oluşumu Şekil 5.17' de gösterilmiştir.  $\text{Co}^{+2}$  iyonu pH: 2 - 9.7 arasında ortamda bulunmakta ve pH artışıyla birlikte azalmaktadır. Kompleksleşme pH  $\approx 6.0$  da  $[\text{CoLH}_3]^{+4}$  oluşumu ile başlamaktadır ve bu oluşum pH  $\approx 9.0$  da en yüksek değere ulaşmaktadır.  $[\text{CoLH}_2]^{+3}$  kompleksi pH  $\approx 7.5$  civarında oluşmaya başlamakta ve bu oluşum pH  $\approx 11.0$  de maksimum olmaktadır. Ayrıca  $[\text{CoLH}]^{+2}$  kompleksi pH  $\approx 11.0$  de ve  $[\text{CoLH}(\text{OH})]^+$  kompleksi de pH  $\approx 11.0$  de oluşmaya başlamıştır.

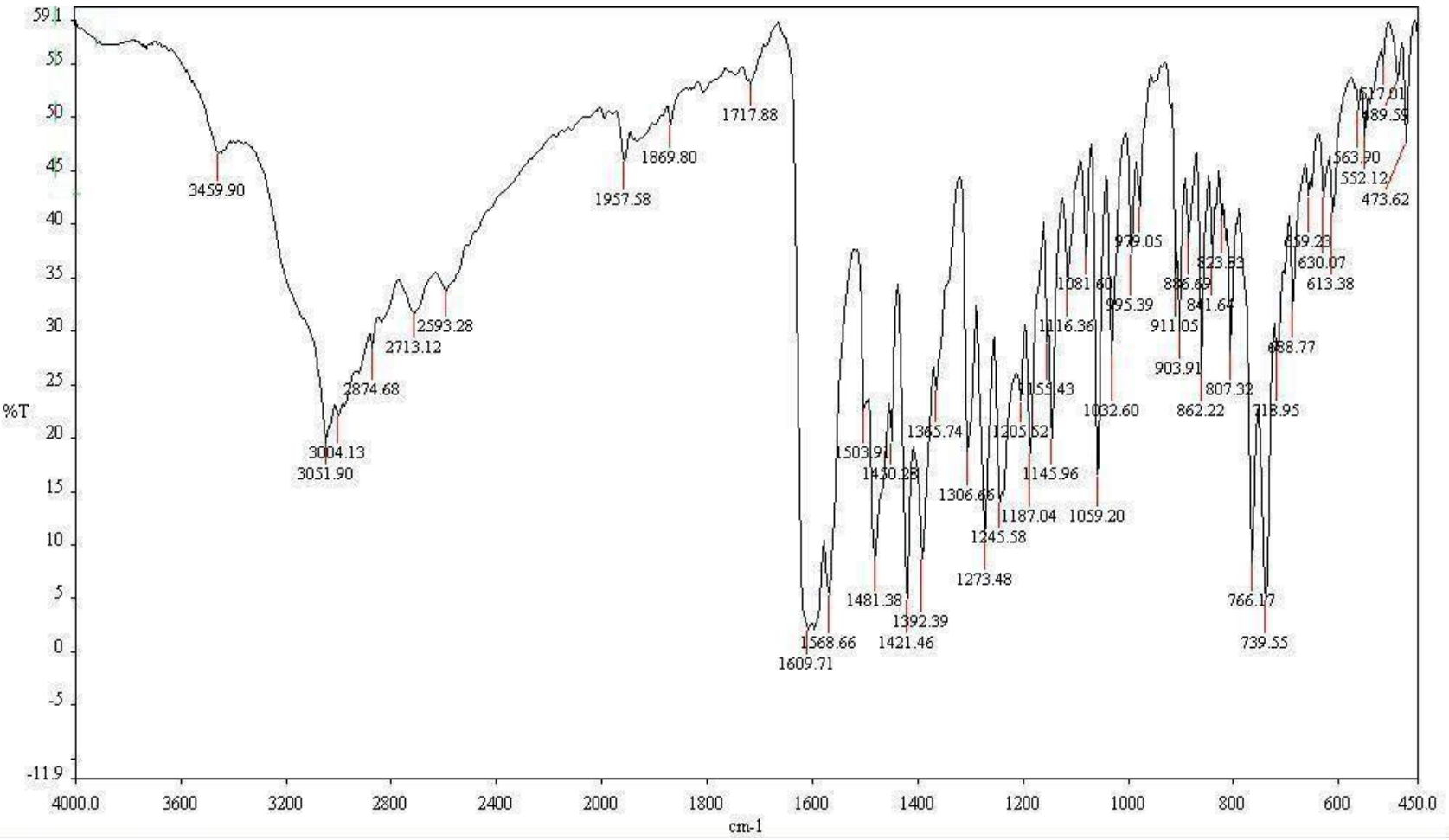
Ni(II) ile ligandın titrasyon datalarından protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiş ve kompleks oluşumu Şekil 5.18'de gösterilmiştir.  $\text{Ni}^{+2}$  iyonu pH: 2 -

9.1 arasında ortamda bulunmakta ve pH artışıyla birlikte azalmaktadır. Kompleksleşme pH  $\approx$  5.5 de  $[\text{NiLH}_3]^{+4}$  oluşumu ile başlamaktadır ve bu oluşum pH  $\approx$  8.5 de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır.  $[\text{NiLH}_2]^{+3}$  kompleksi pH  $\approx$  7.5 civarında oluşmaya başlamakta ve bu oluşum pH  $\approx$  8.5. de maksimum olmaktadır.  $[\text{NiLH}]^{+2}$  kompleksi pH  $\approx$  7.5 de oluşmaya başlamakta ve maksimum oluşumu pH  $\approx$  9.5 te göstermektedir. Ayrıca  $[\text{NiLH}(\text{OH})]^+$  kompleksi de pH  $\approx$  8.5 de oluşmaya başlamıştır.

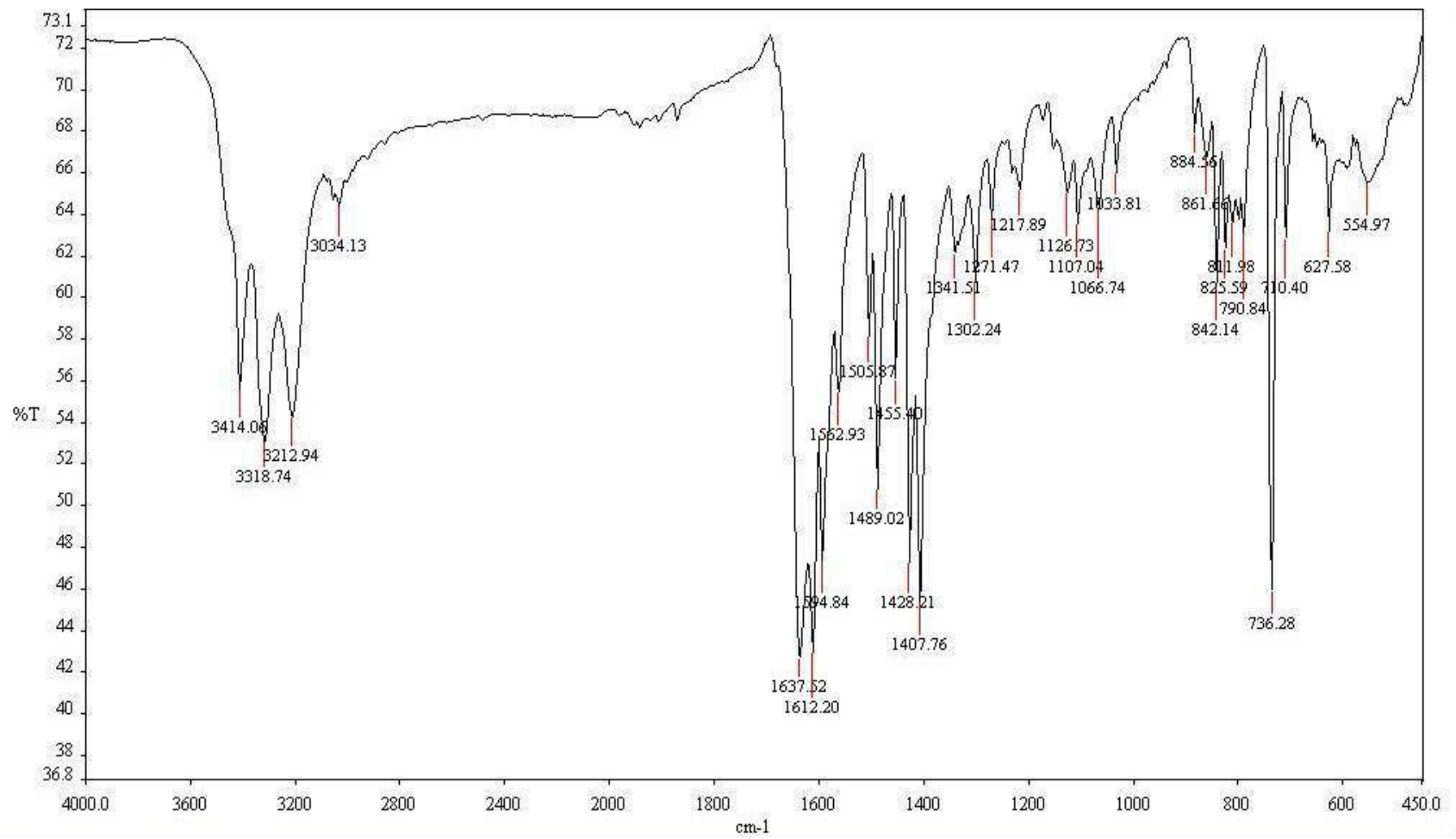
Fe(III) ile ligandın titrasyon datalarından protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiş ve kompleks oluşumu Şekil 5.19' da gösterilmiştir.  $\text{Fe}^{+3}$  iyonu pH: 2 - 8.2 arasında ortamda bulunmakta ve pH artışıyla birlikte azalmaktadır. Kompleksleşme pH  $\approx$  3.5'de  $[\text{FeLH}_3]^{+5}$  oluşumu ile başlamaktadır ve bu oluşum pH  $\approx$  7.5 de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır.  $[\text{FeLH}_2]^{+4}$  kompleksi pH  $\approx$  6.5 civarında oluşmaya başlamakta ve bu oluşum pH  $\approx$  9.0 da maksimum olmaktadır.  $[\text{FeLH}]^{+3}$  kompleksi pH  $\approx$  7.5 de oluşmaya başlamakta ve maksimum oluşumu pH  $\approx$  9.5 te göstermektedir. Ayrıca  $[\text{FeLH}(\text{OH})]^{+2}$  kompleksi de pH  $\approx$  8.5 de oluşmaya başlamıştır.

Cu(I) ile ligandın titrasyon datalarından protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiş ve kompleks oluşumu Şekil 5.20' de gösterilmiştir.  $\text{Cu}^{+1}$  iyonu pH: 2 - 9.5 arasında ortamda bulunmakta ve pH artışıyla birlikte azalmaktadır. Kompleksleşme pH  $\approx$  6.0 da  $[\text{CuLH}_3]^{+3}$  oluşumu ile başlamaktadır ve bu oluşum pH  $\approx$  8.5 de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır.  $[\text{CuLH}_2]^{+2}$  kompleksi pH  $\approx$  7.5 civarında oluşmaya başlamakta ve bu oluşum pH  $\approx$  10.5 de maksimum olmaktadır. Ayrıca  $[\text{CuLH}]^+$ , kompleksi pH  $\approx$  10.5 ve  $[\text{CuLH}(\text{OH})]^-$ , kompleksi de pH  $\approx$  11.0 da oluşmaya başlamıştır.

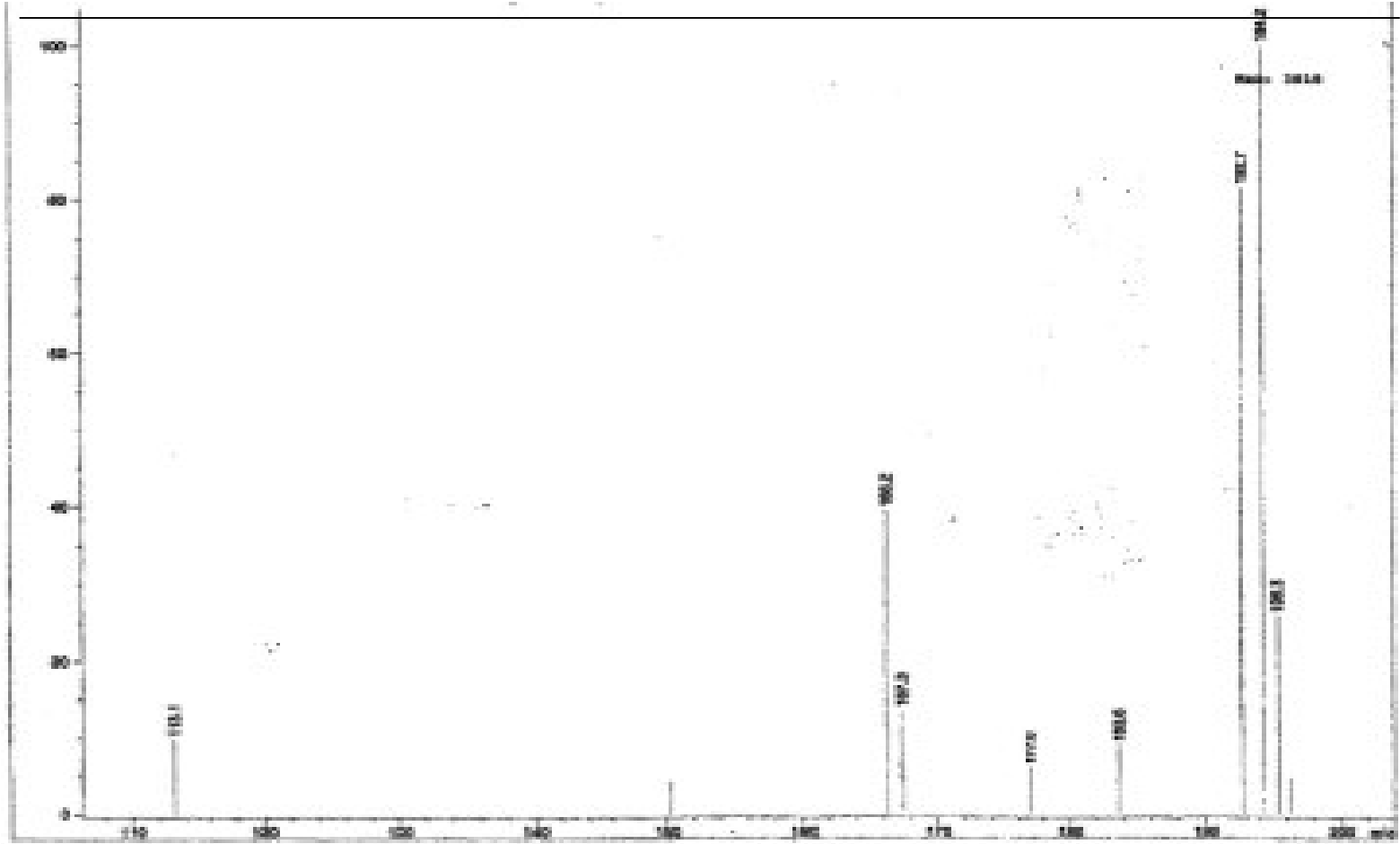
Cu(II) ile ligandın titrasyon datalarından protonlu, nötral ve hidrokso komplekslerinin oluşum özellikleri incelenmiş ve kompleks oluşumu Şekil 5.21'de gösterilmiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu pH: 2 - 9.5 arasında ortamda bulunmakta ve pH artışıyla birlikte azalmaktadır. Kompleksleşme pH  $\approx$  5.5 de  $[\text{CuLH}_3]^{+4}$  oluşumu ile başlamaktadır ve bu oluşum pH  $\approx$  8.5 de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır.  $[\text{CuLH}_2]^{+3}$  kompleksi pH  $\approx$  7.5 civarında oluşmaya başlamakta ve bu oluşum pH  $\approx$  9.0 da maksimum olmaktadır.  $[\text{CuLH}]^{+2}$  kompleksi pH  $\approx$  8.5 de oluşmaya başlamakta ve maksimum oluşumu pH  $\approx$  10.5 te göstermektedir. Ayrıca  $[\text{CuLH}(\text{OH})]^+$  kompleksi de pH  $\approx$  9.5 de oluşmaya başlamıştır.



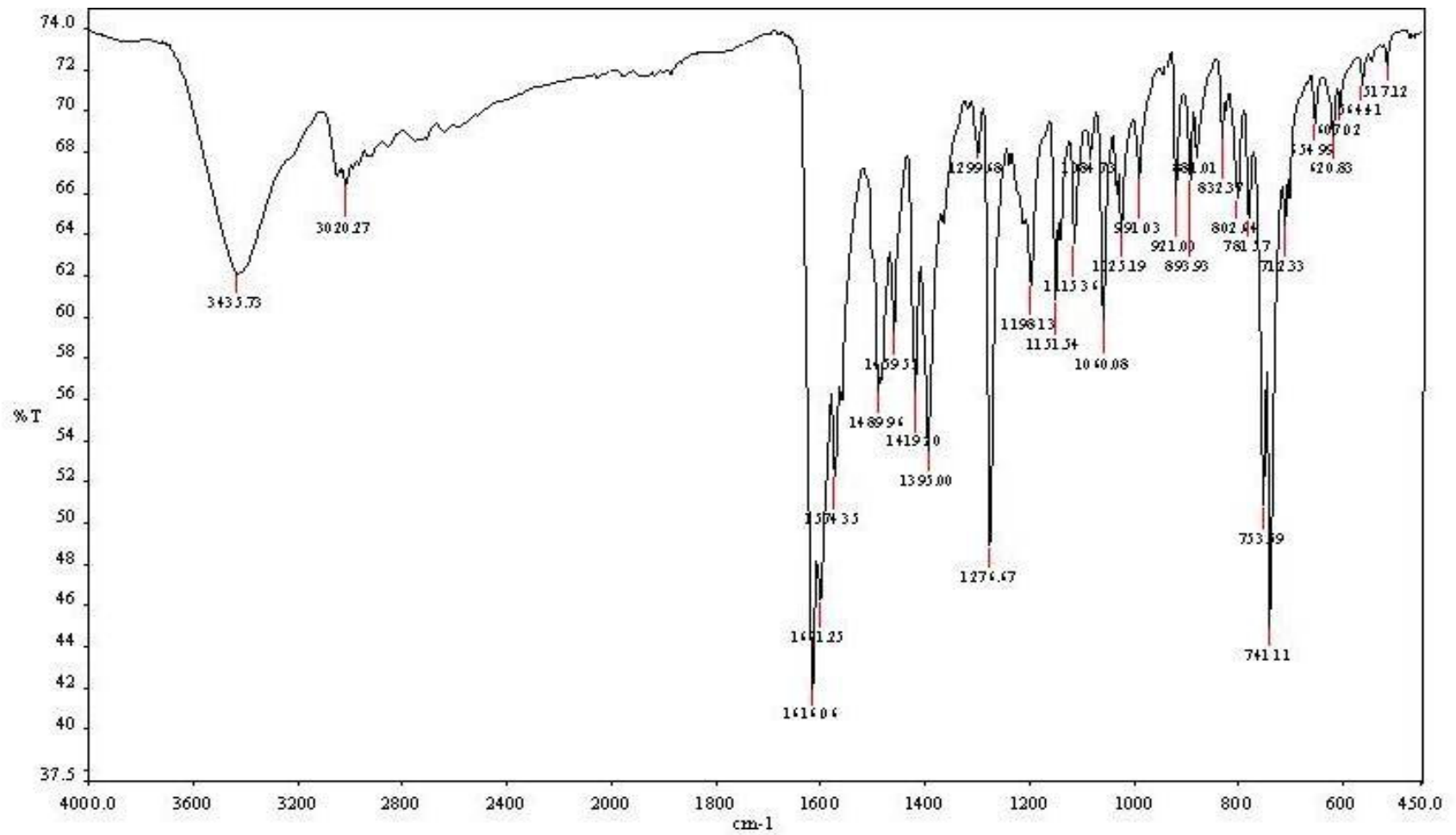
Şekil 4.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu



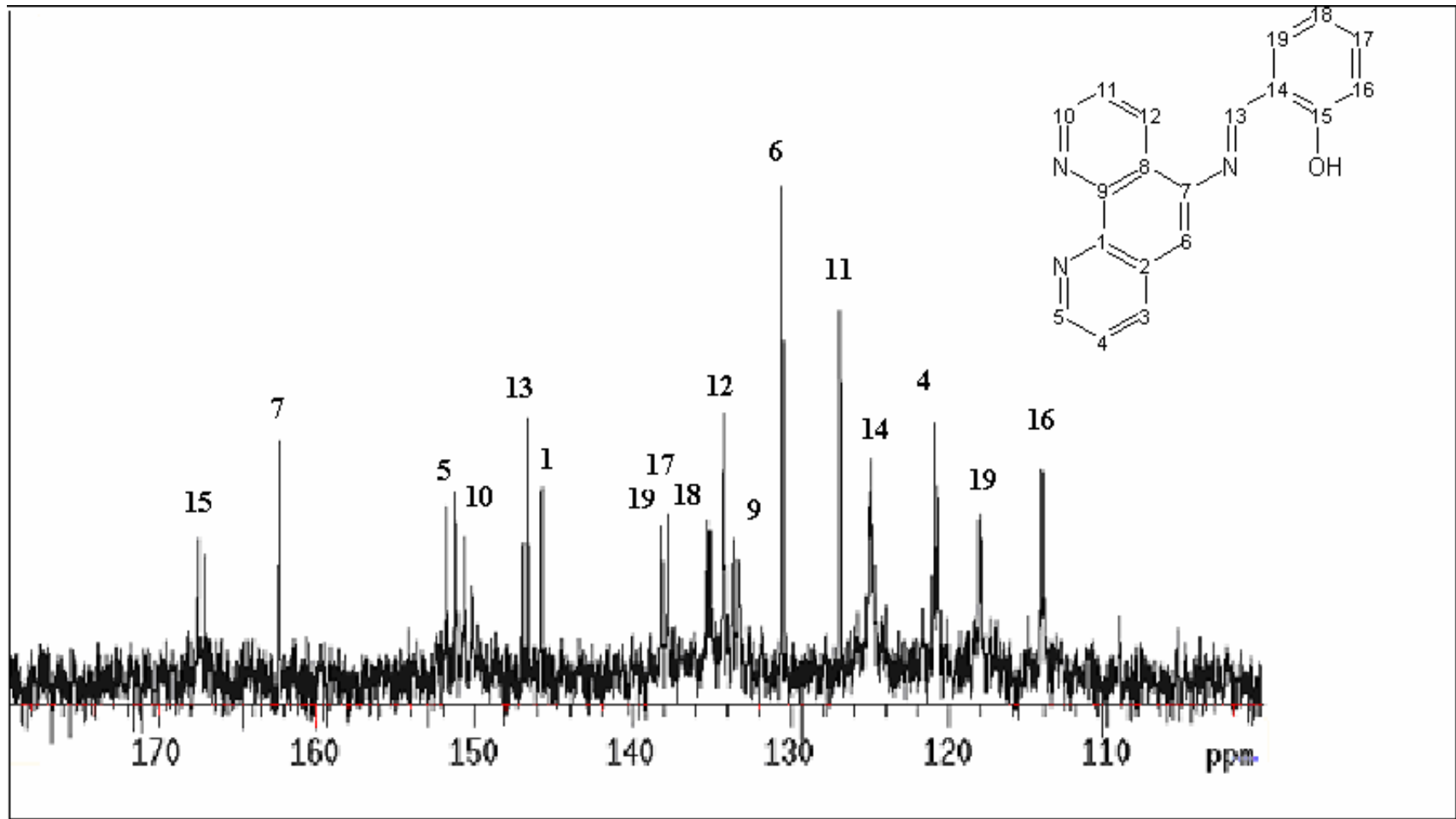
Şekil 4.2 5-Amino-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu



Şekil 4.3 5-Amino-1,10-fenantrolin LC/MS spektrumu

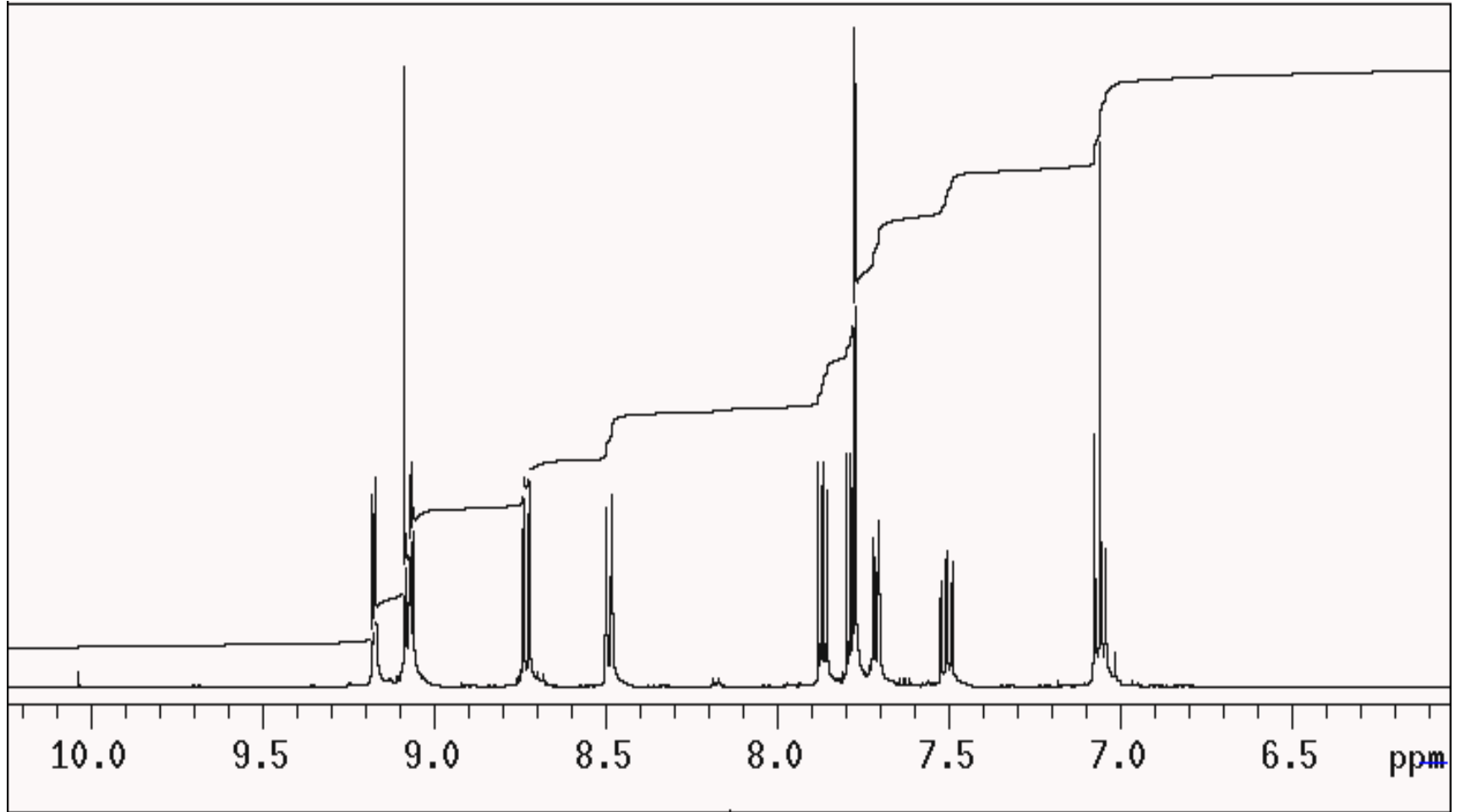


Şekil 4.4 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin FTIR spektrumu

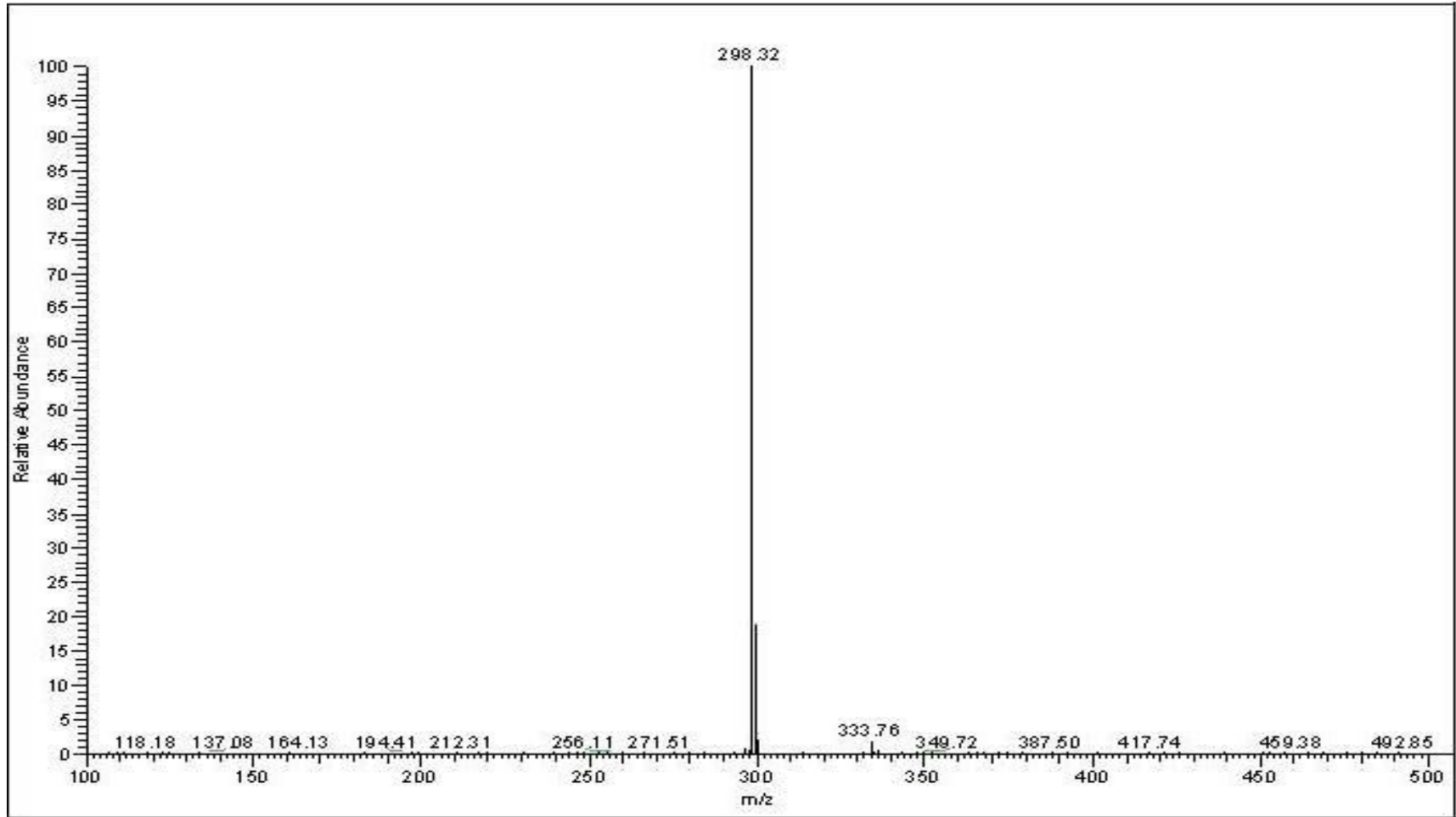


Şekil 4.5 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

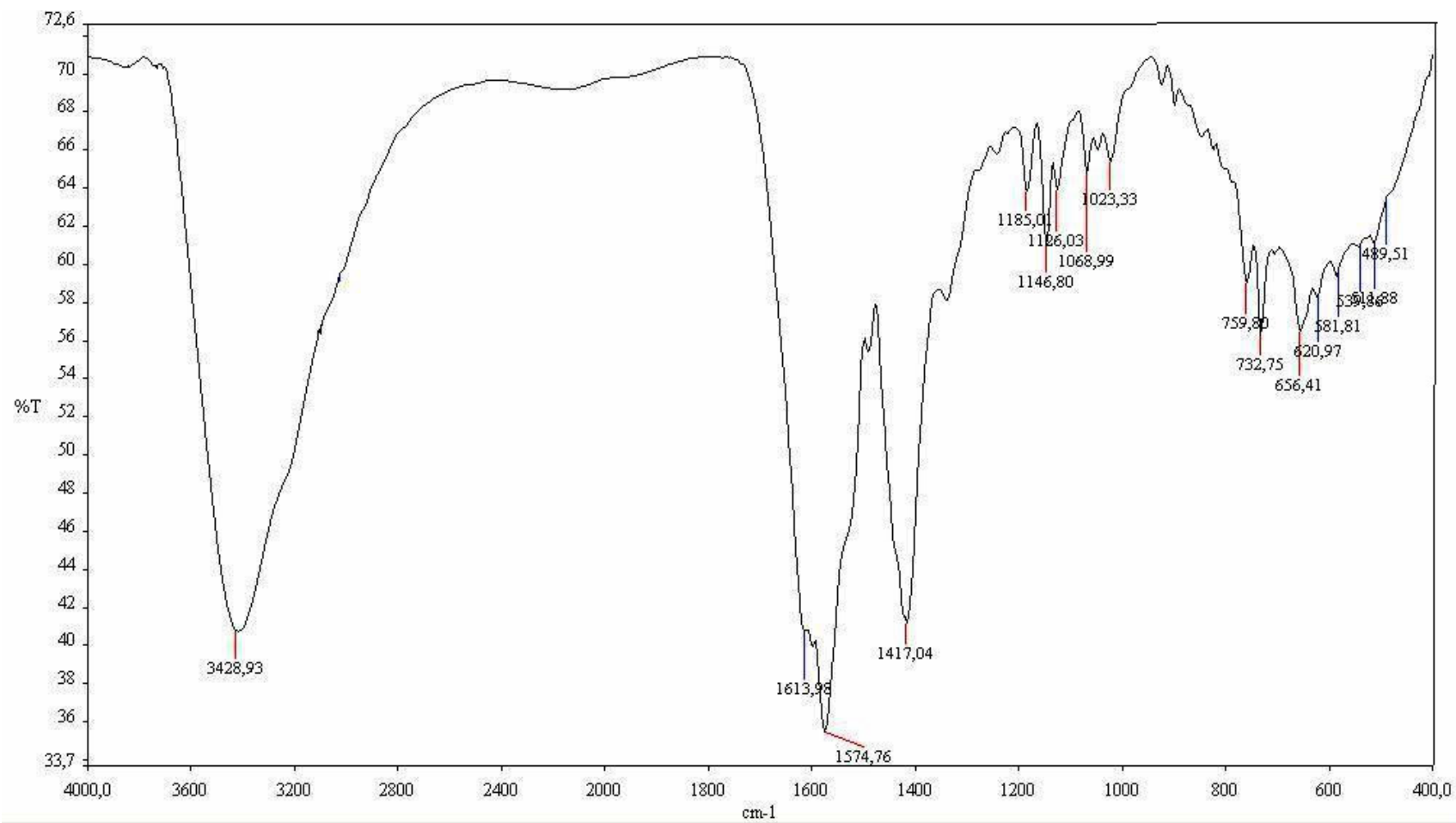




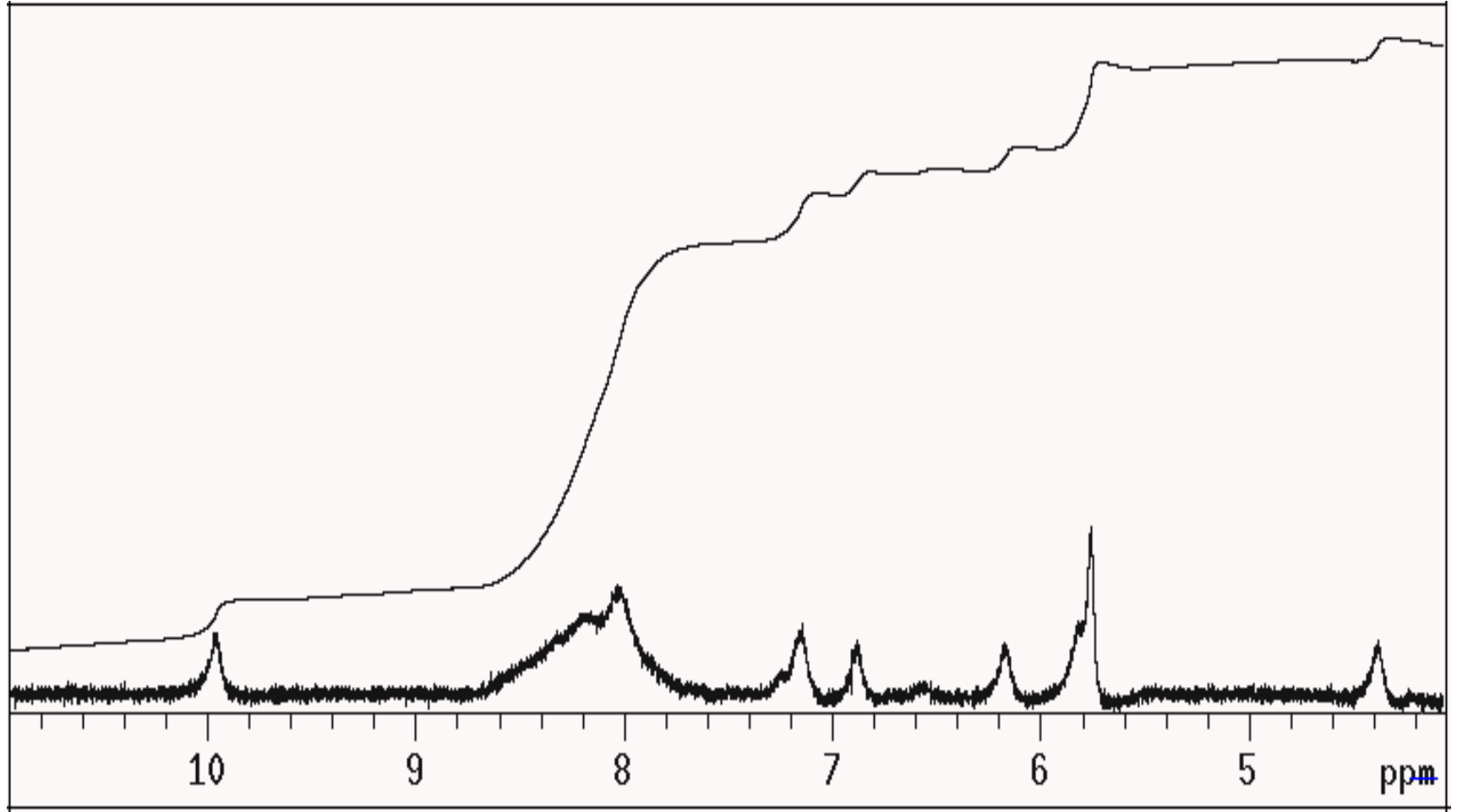
Şekil 4.6 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



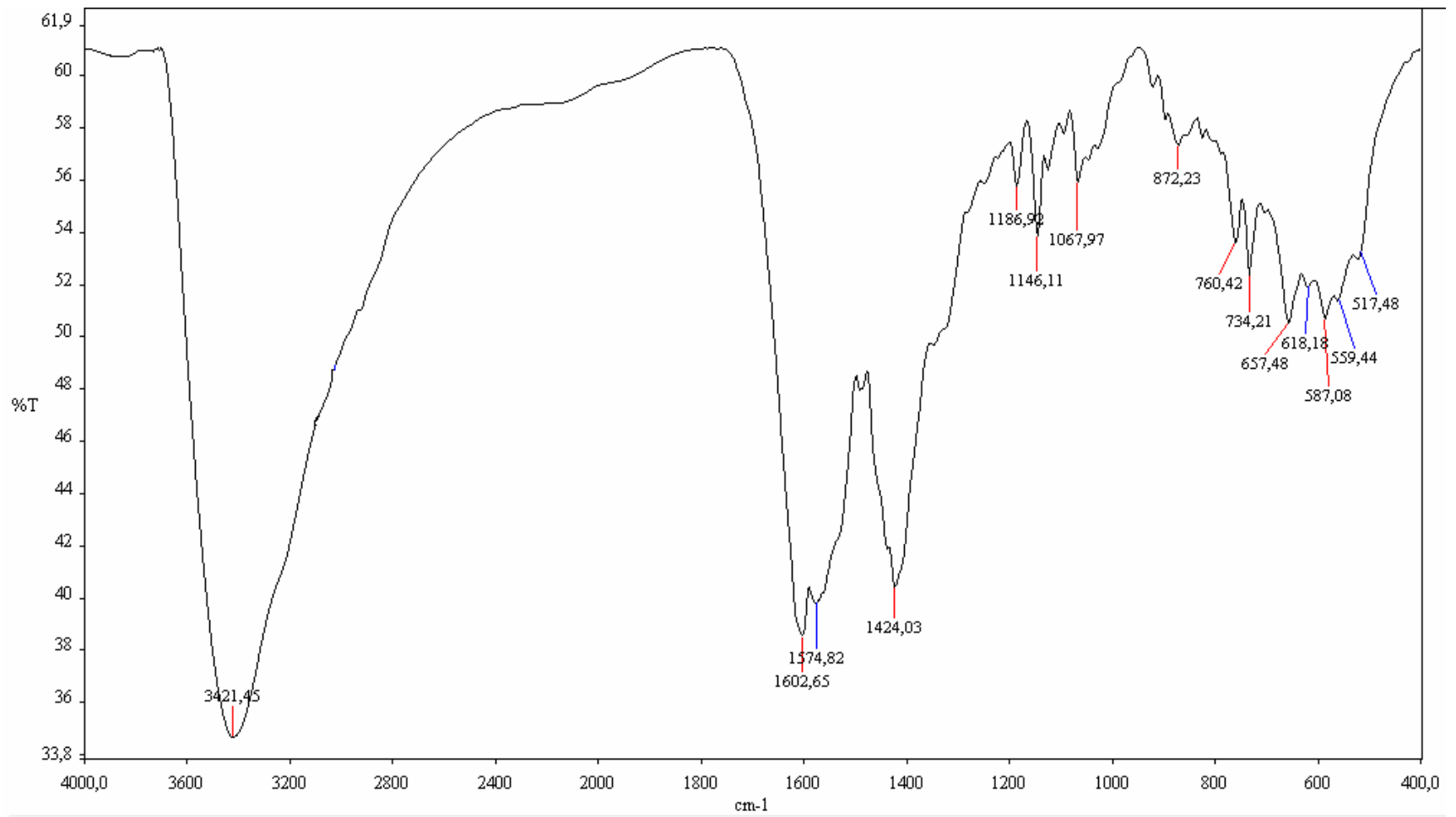
Şekil 4.7 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin LC/MS(+) spektrumu



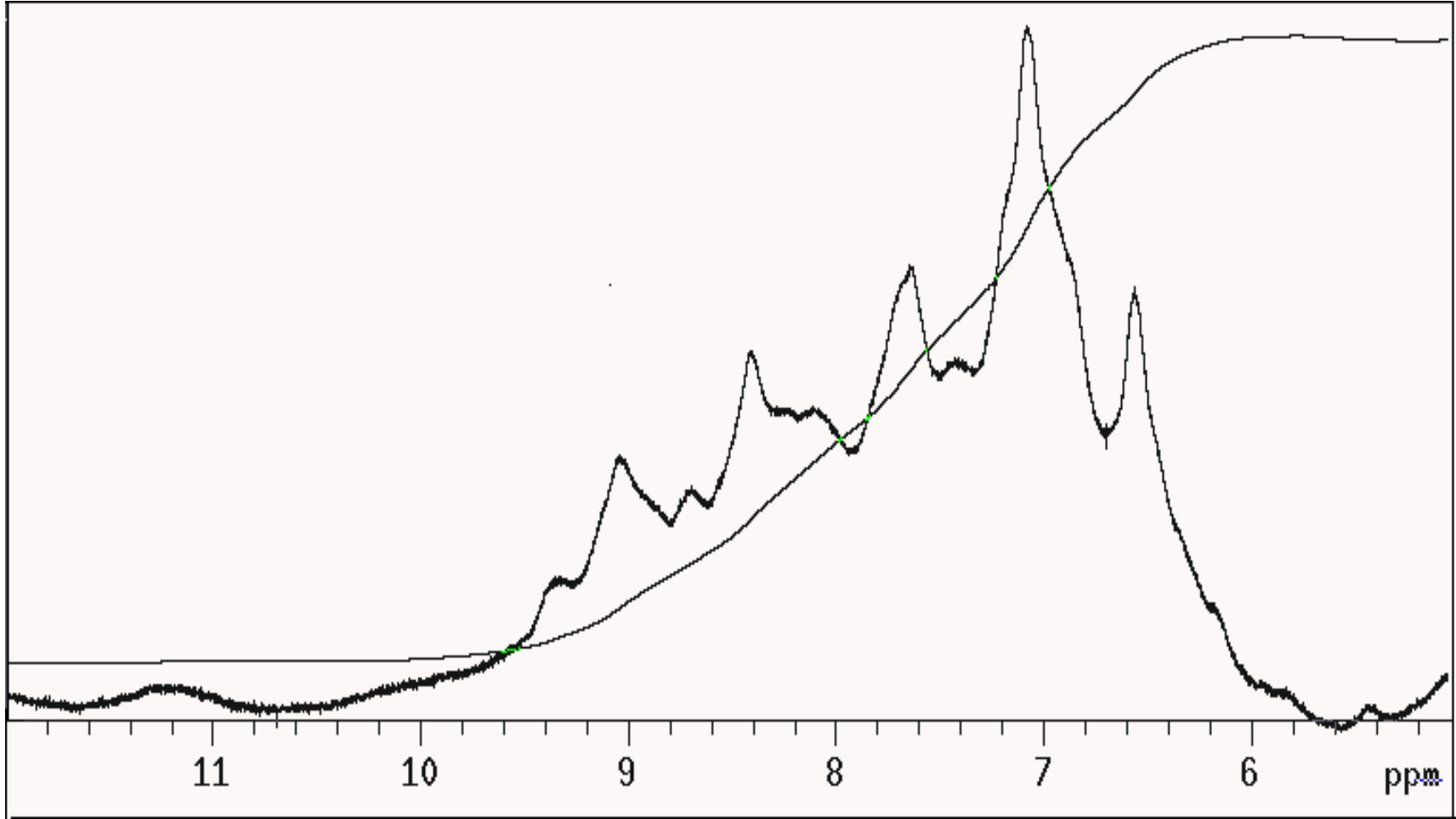
Şekil 4.8 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksi FTIR spektrumu



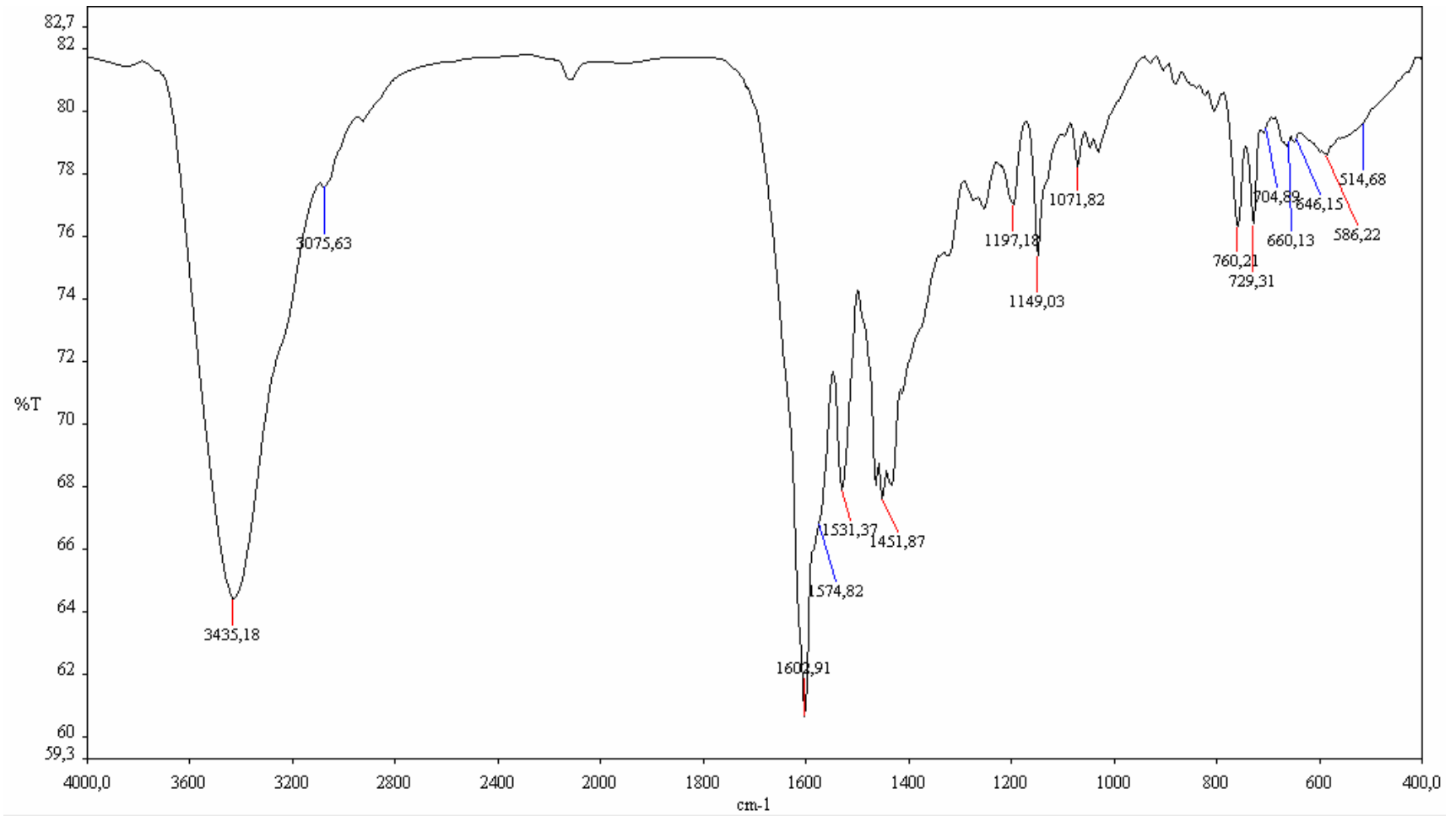
Şekil 4.9 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Ni(II) kompleksi  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



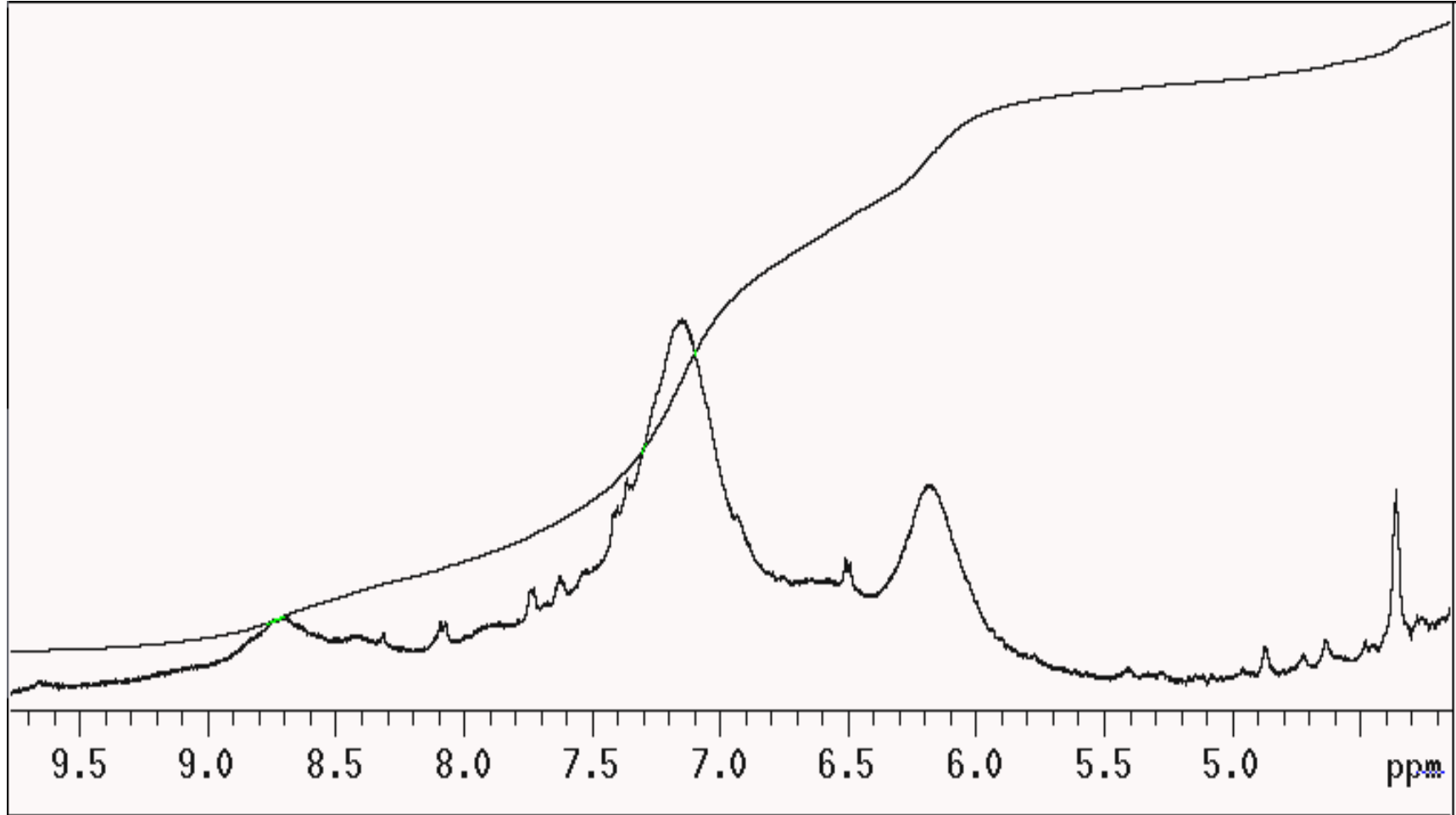
Şekil 4.10 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksi FTIR spektrumu



Şekil 4.11 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Co(II) kompleksi  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

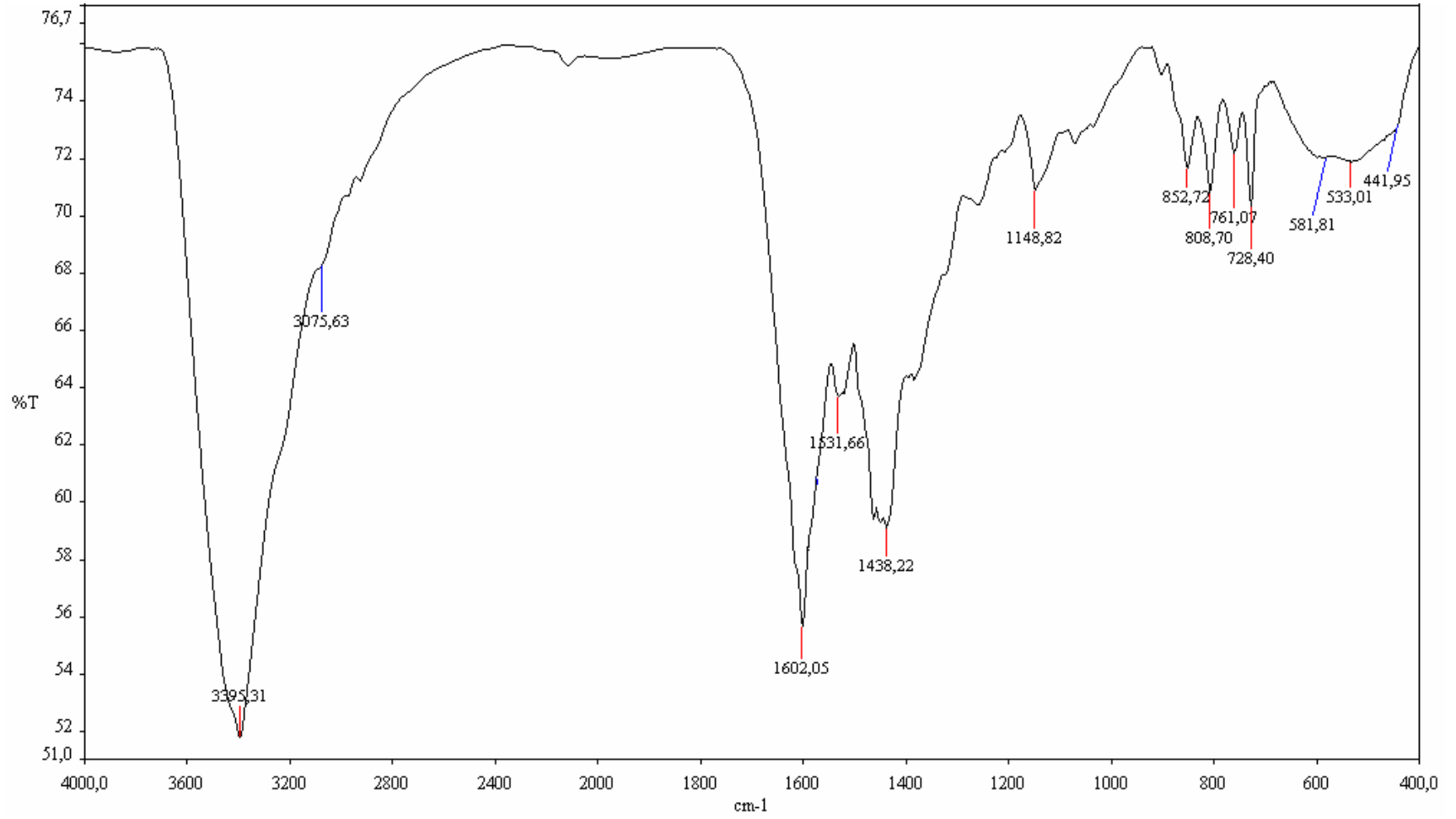


Şekil 4.12 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksi FTIR spektrumu

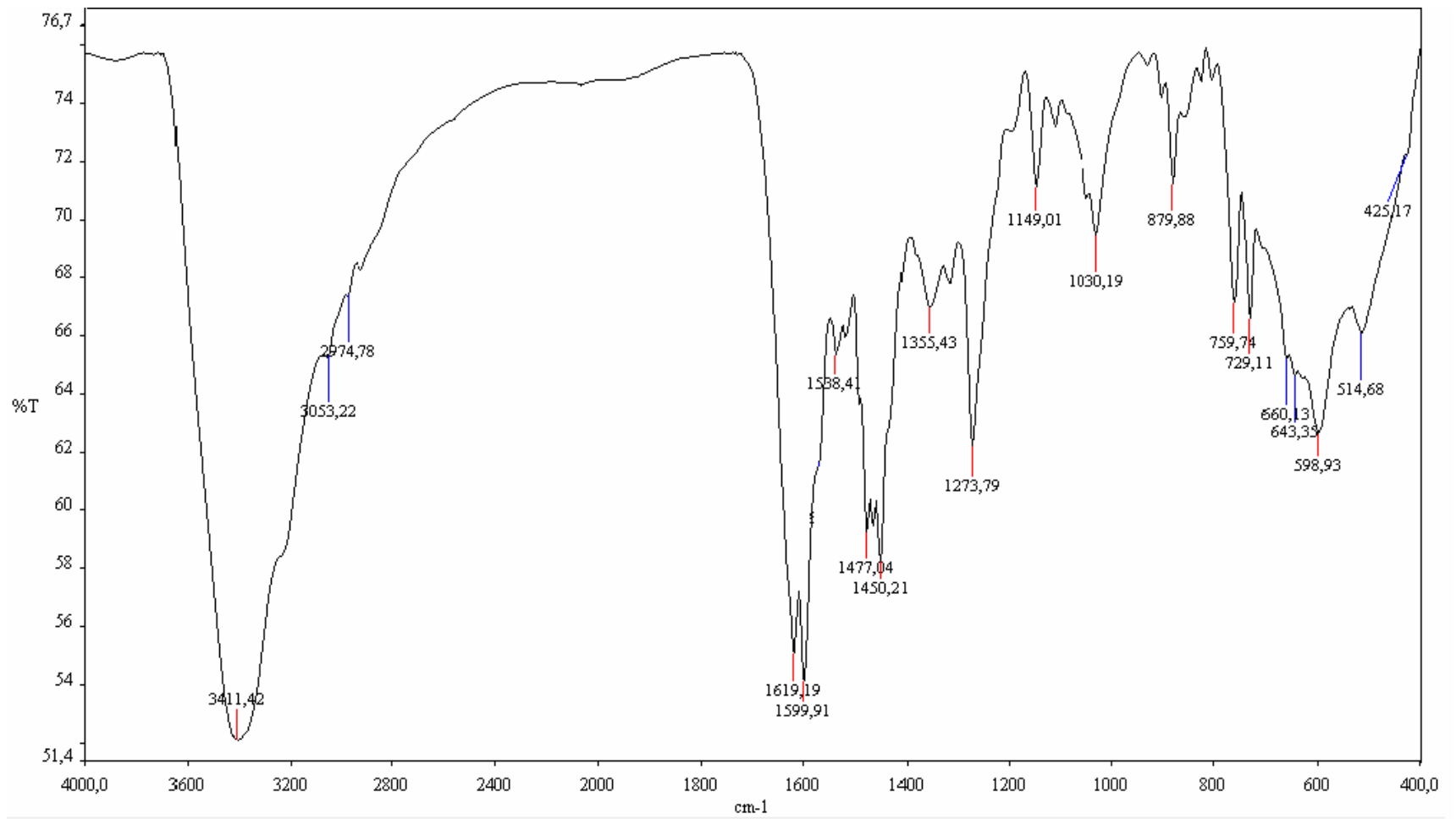


Şekil 4.13 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(II) kompleksi  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

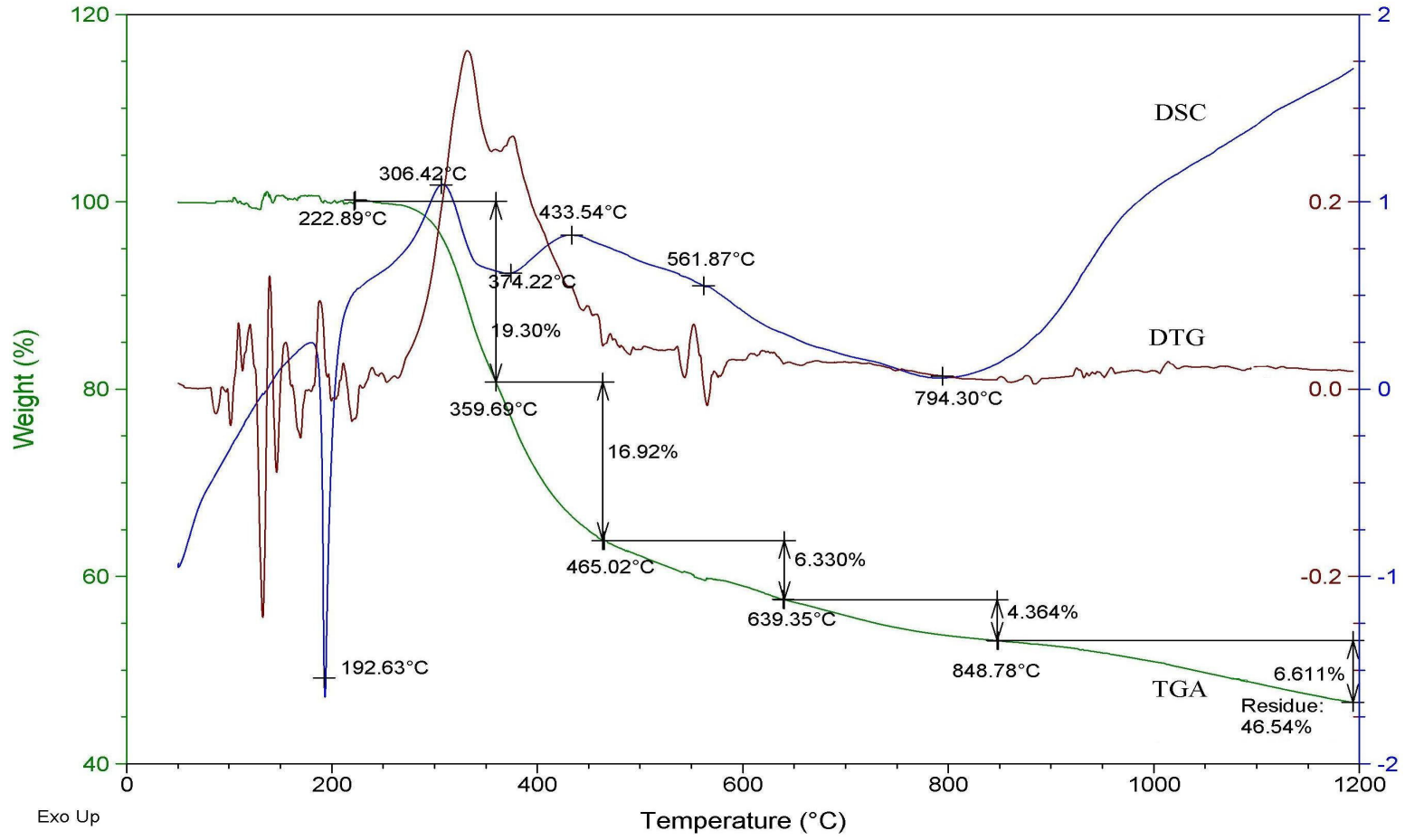




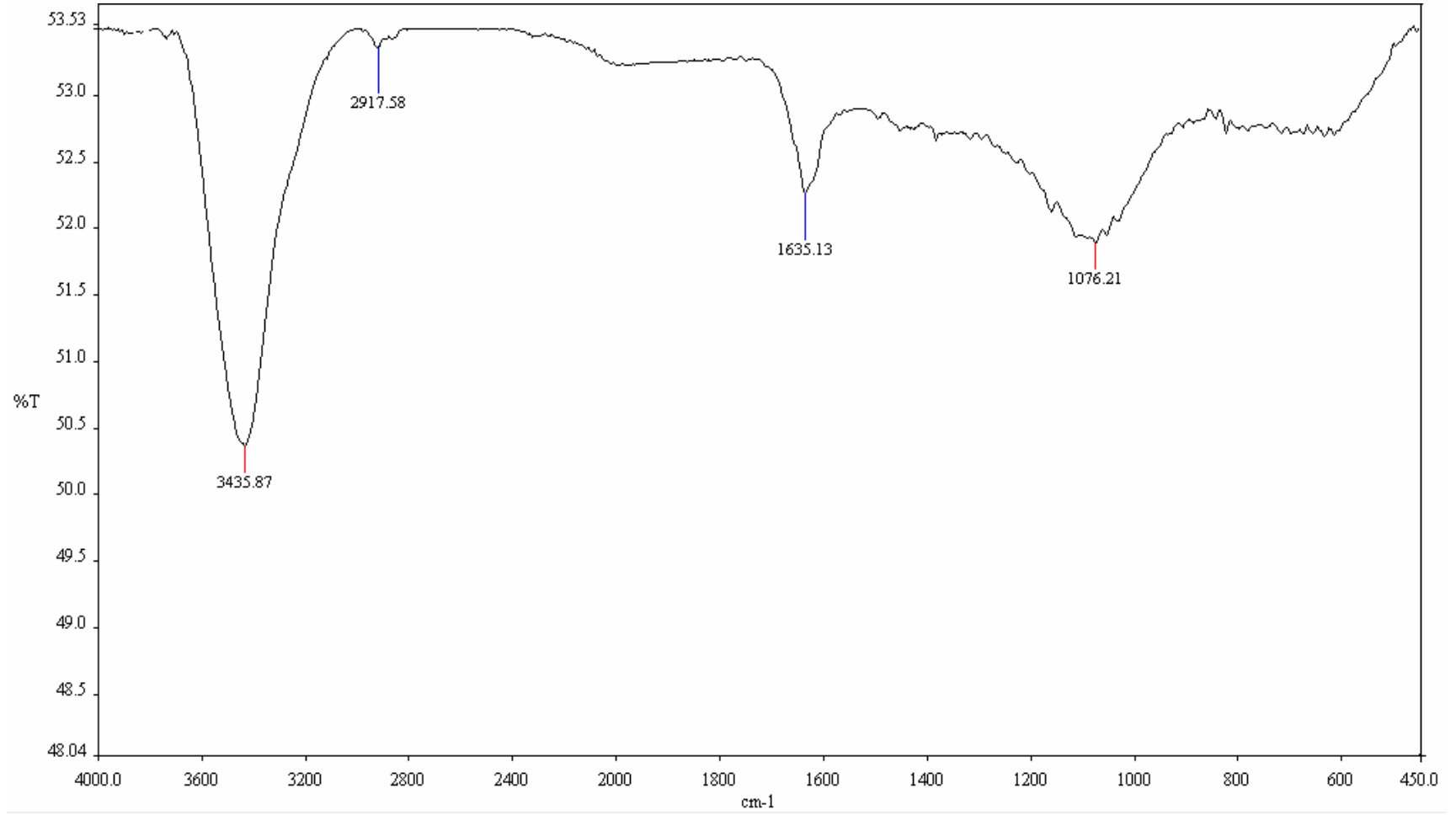
Şekil 4.14 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Cu(I) kompleksi FTIR spektrumu



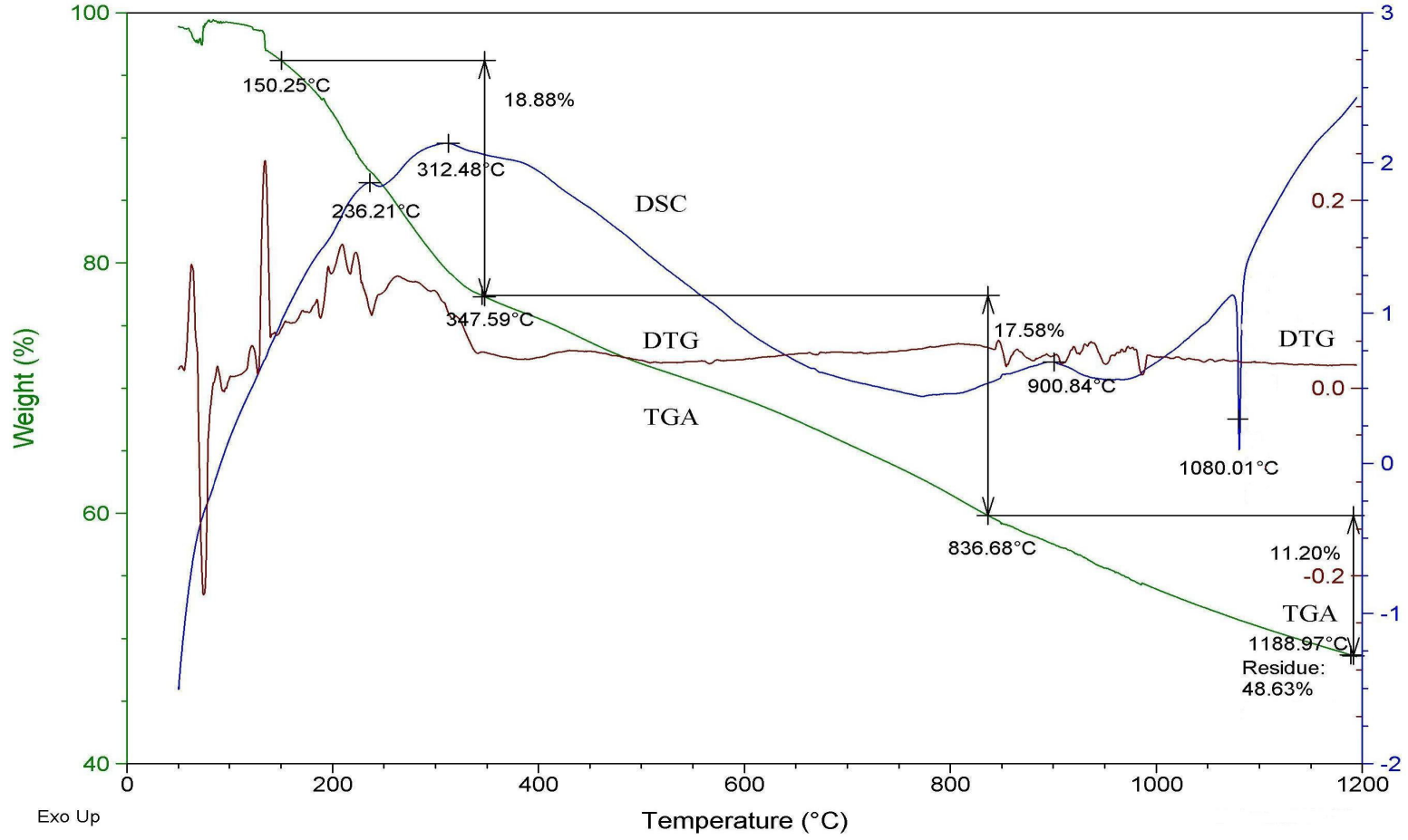
Şekil 4.15 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Fe(III) kompleksi FTIR spektrumu



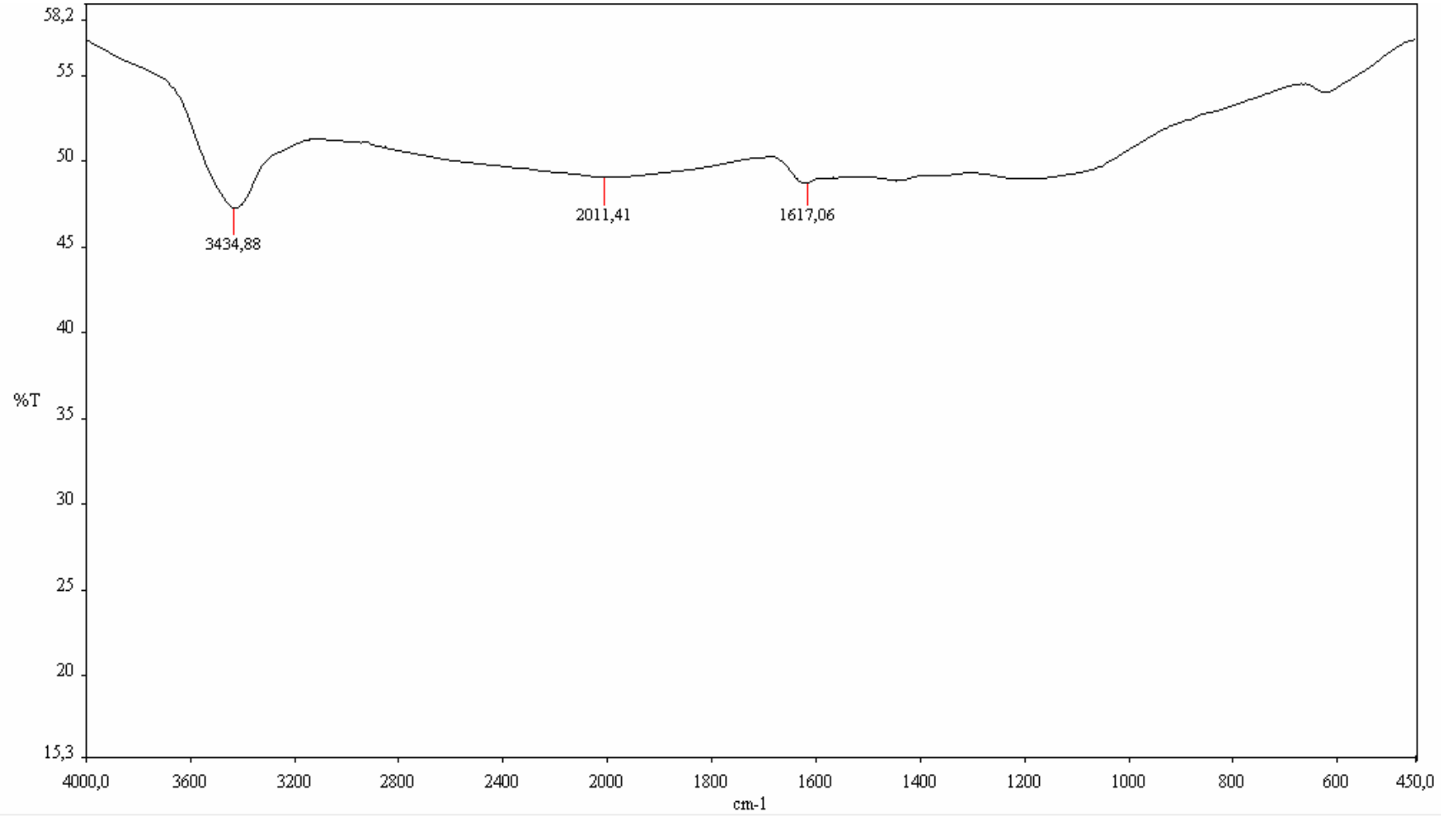
Şekil 5.1 Ligandın TGA/DSC/DTG analiz grafiği



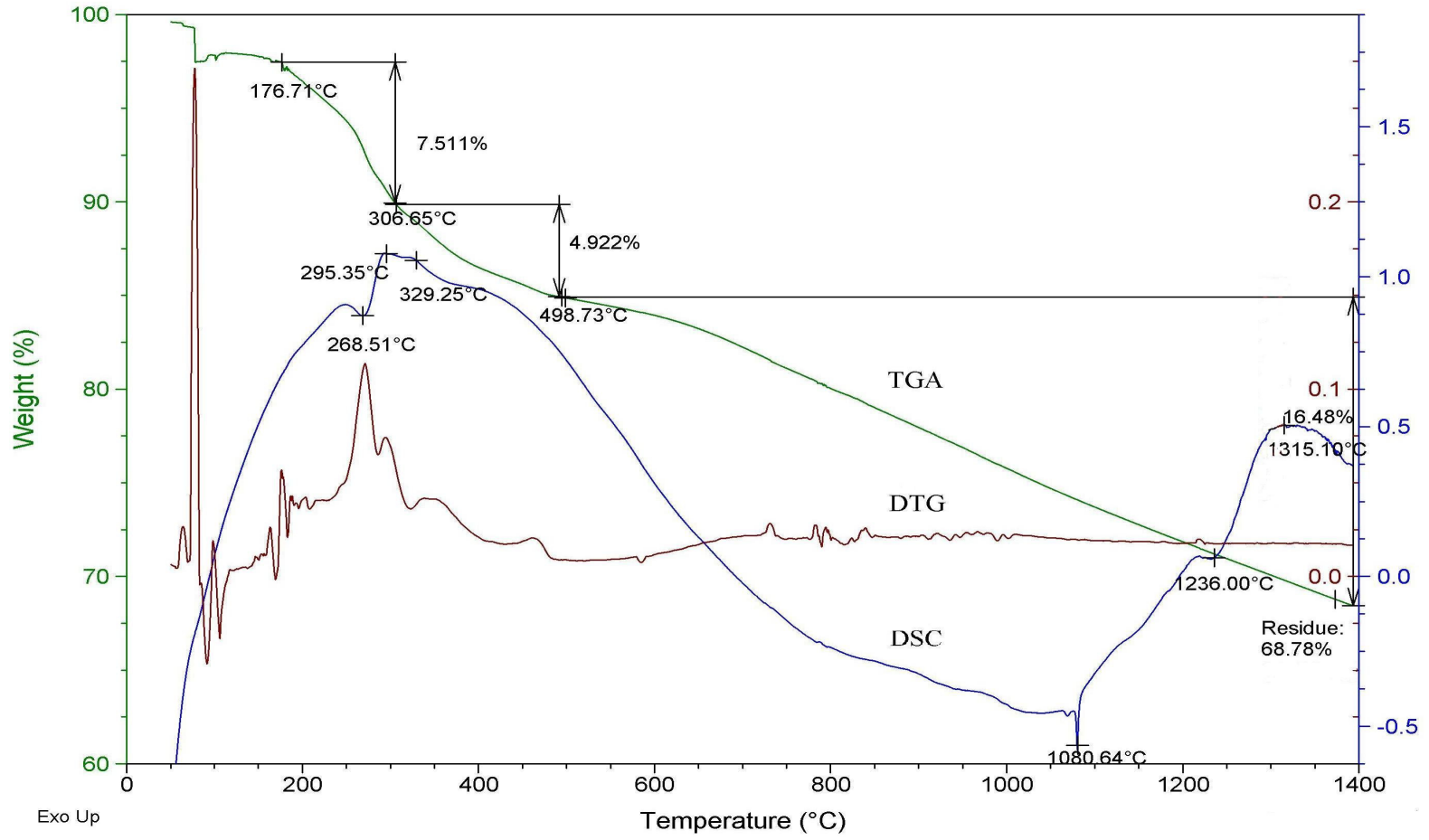
Şekil 5.2 Ligandın TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu



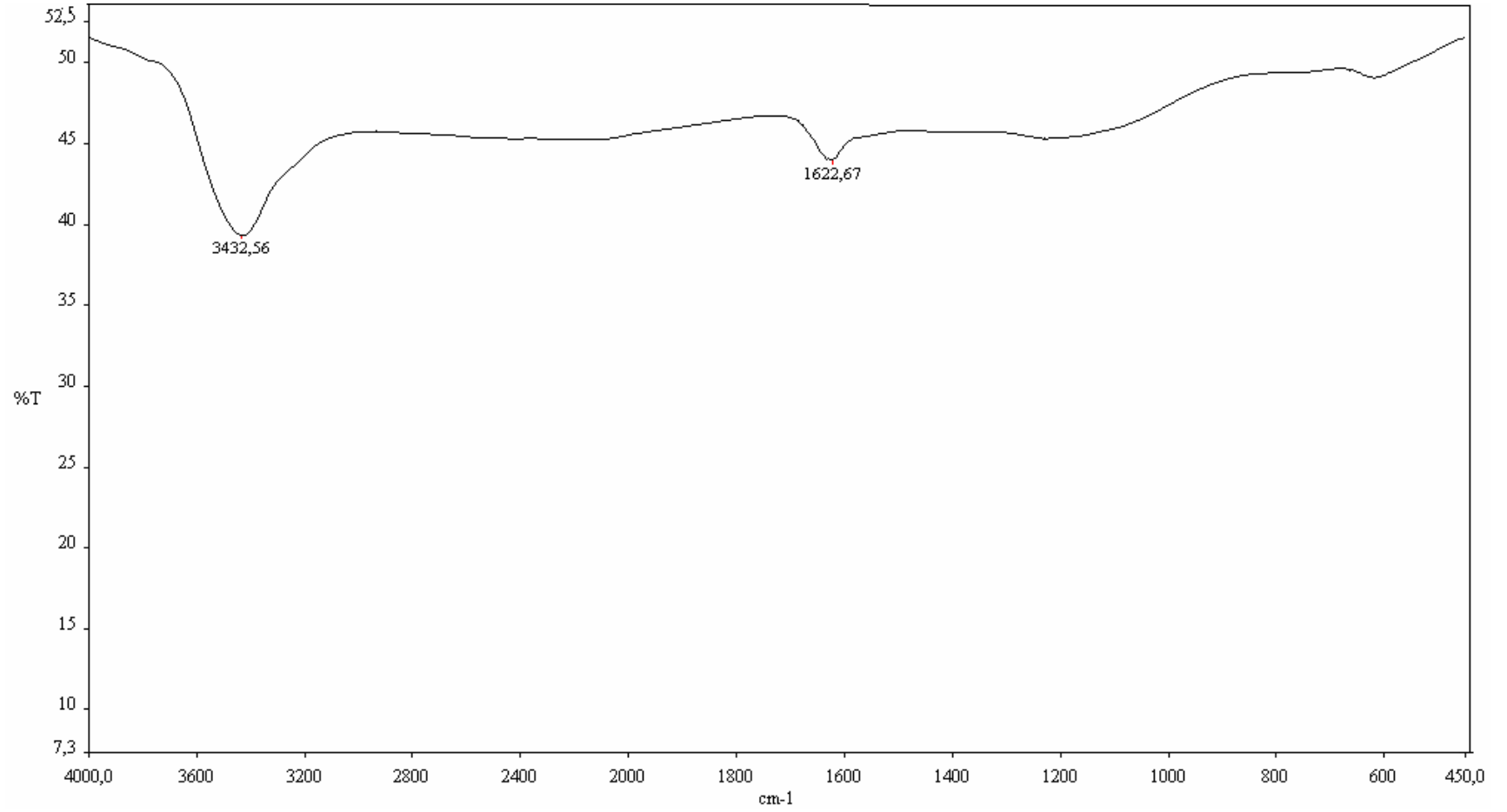
Şekil 5.3 Cu(I) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği



Şekil 5.4 Cu(I) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu

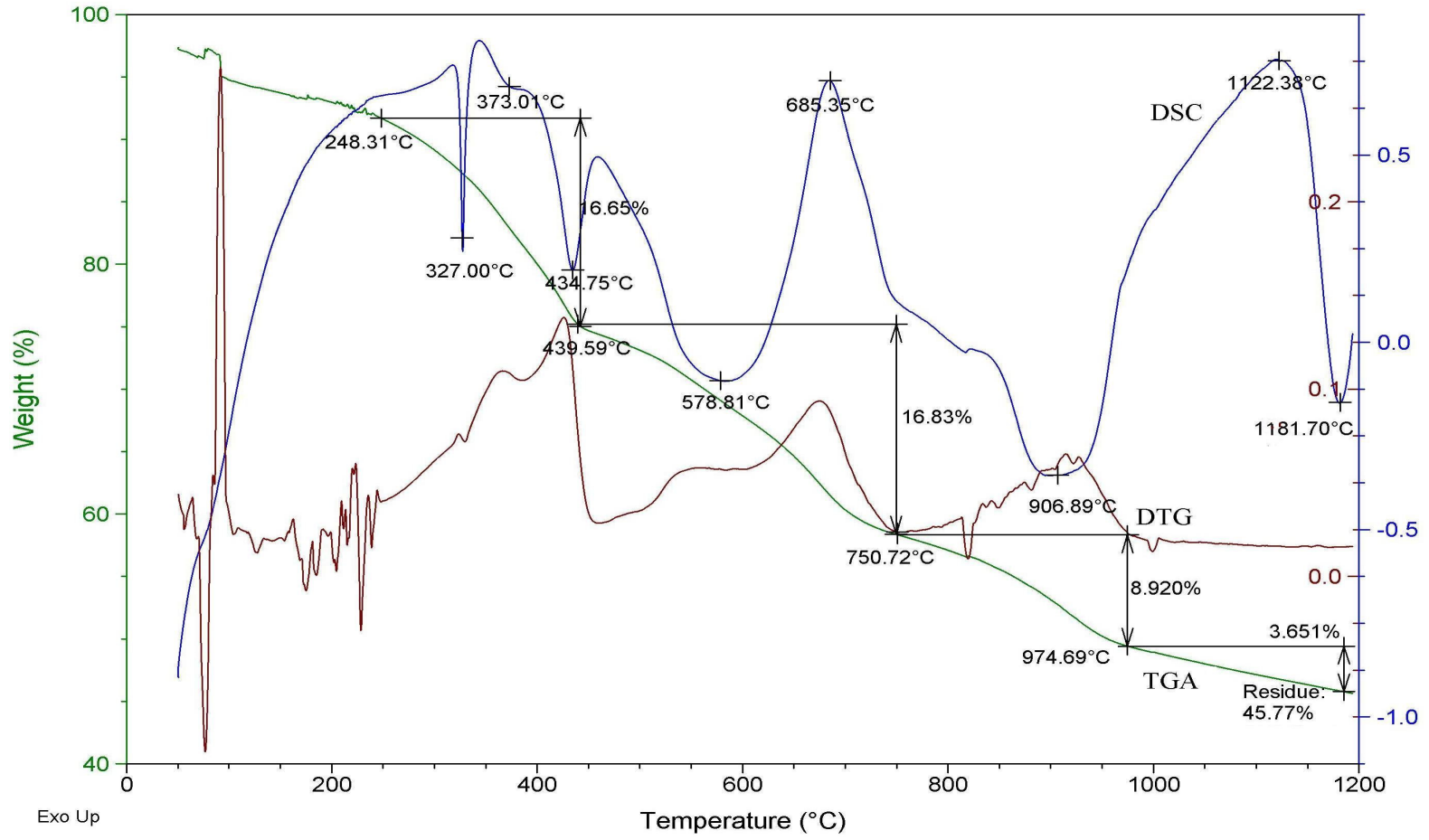


Şekil 5.5 Cu(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği

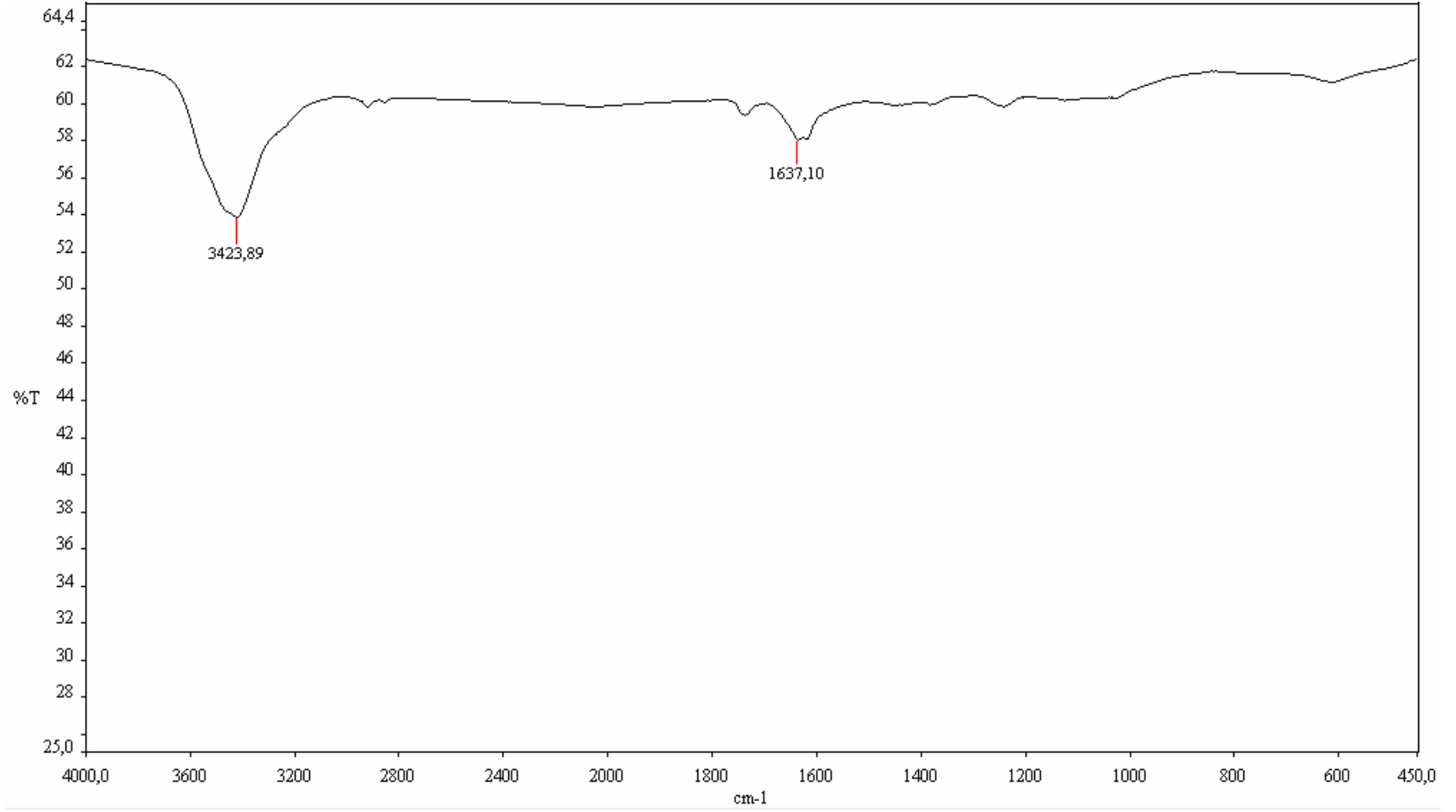


**Şekil 5.6** Cu(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu

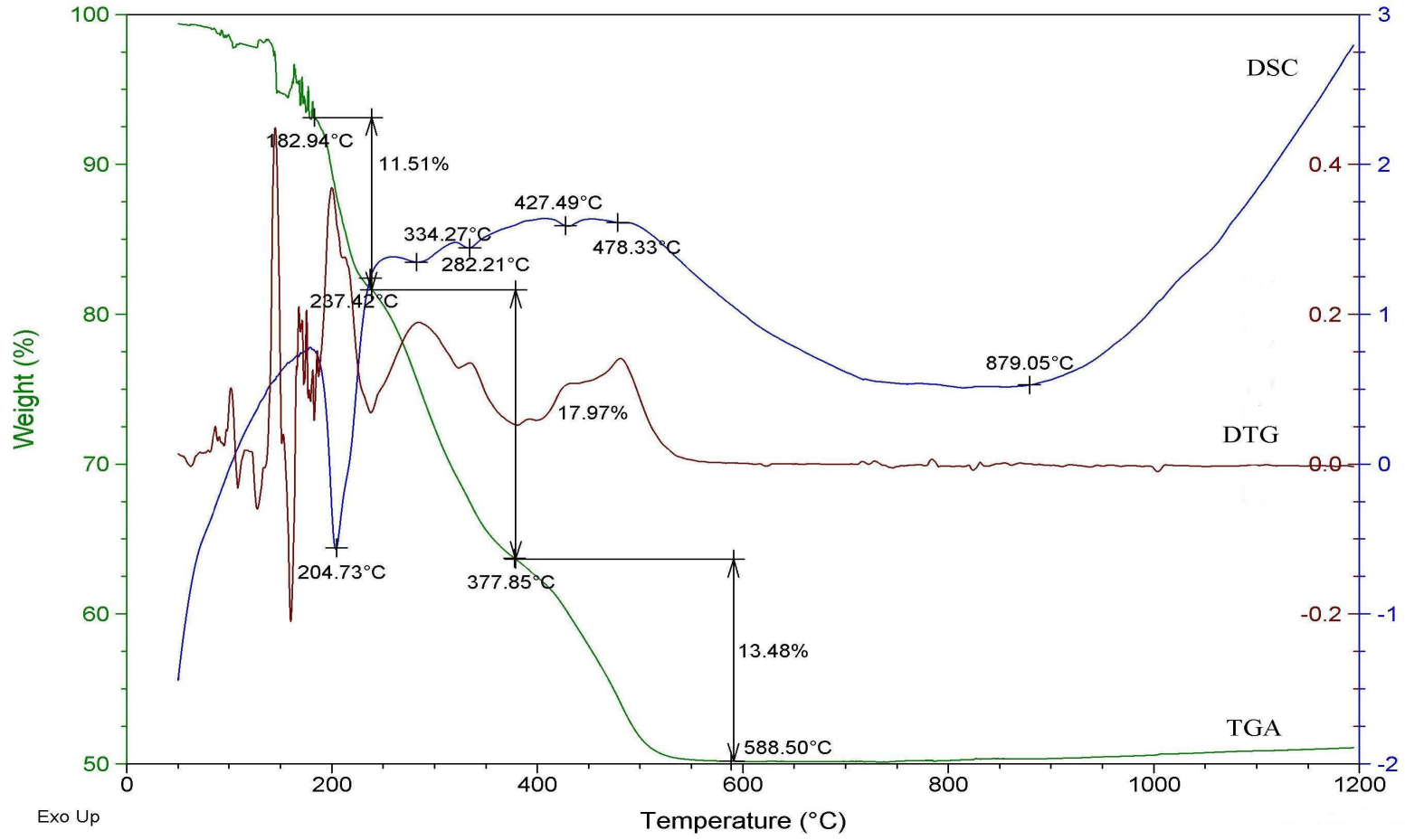




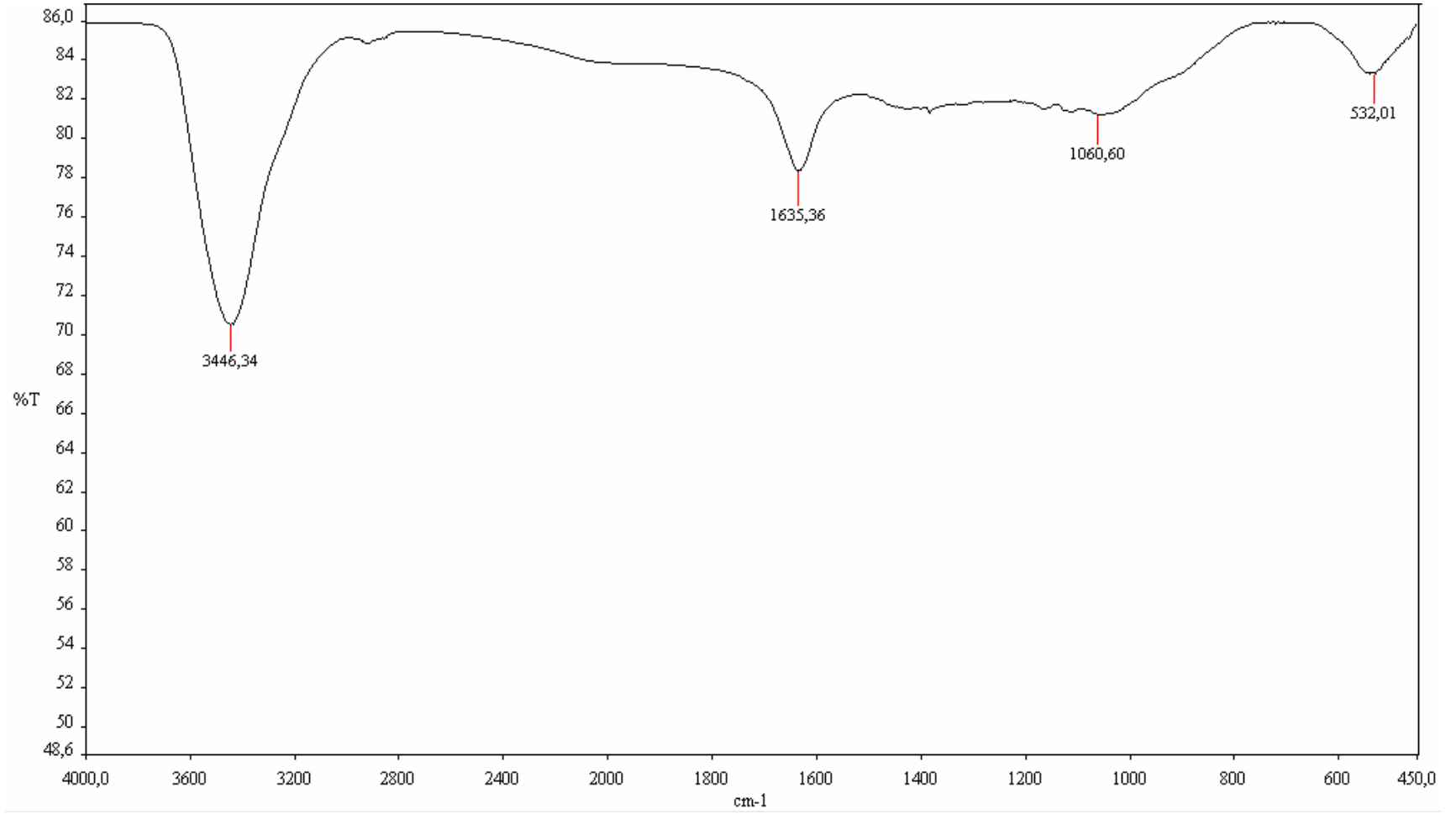
Şekil 5.7 Ni(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği



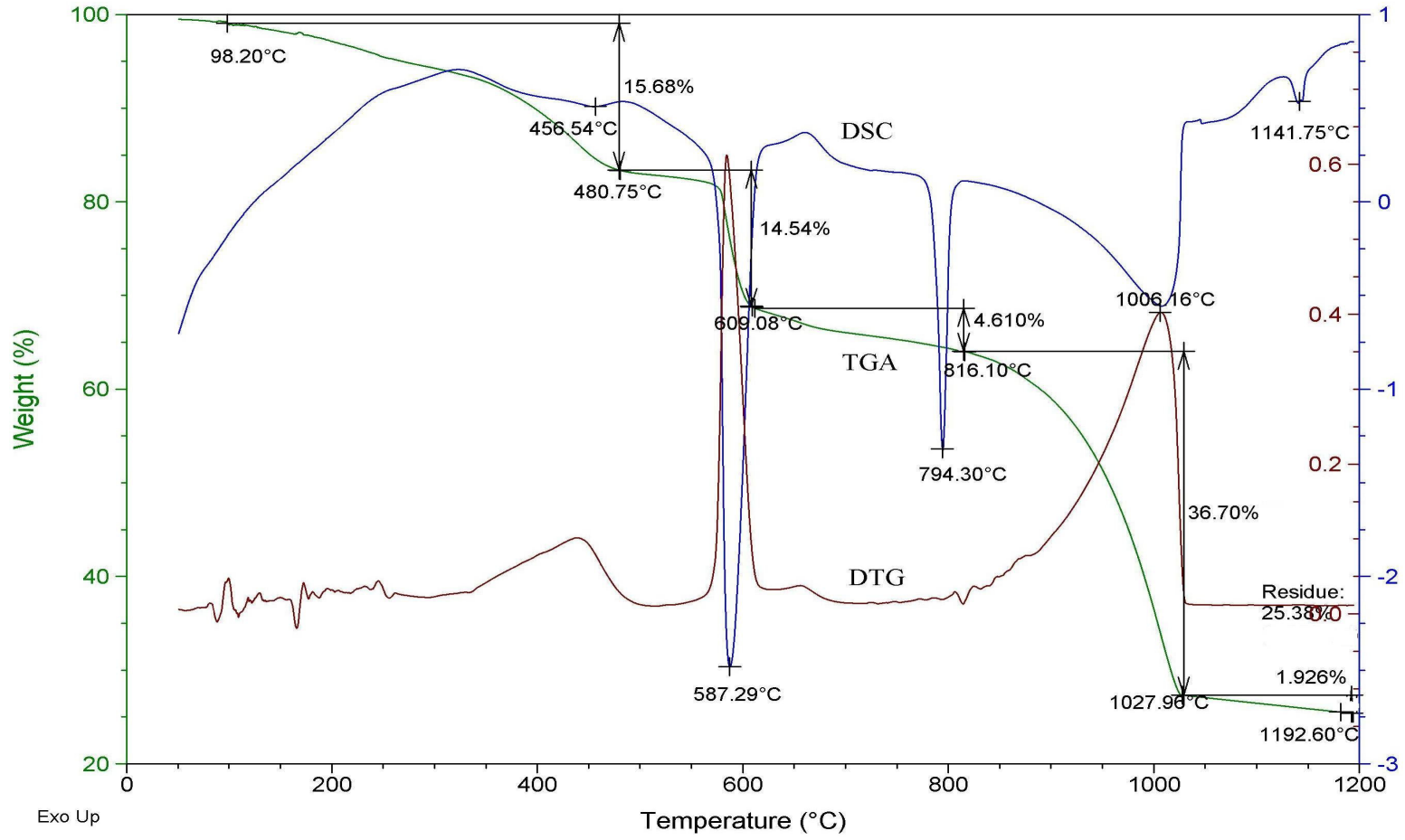
Şekil 5.8 Ni(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu



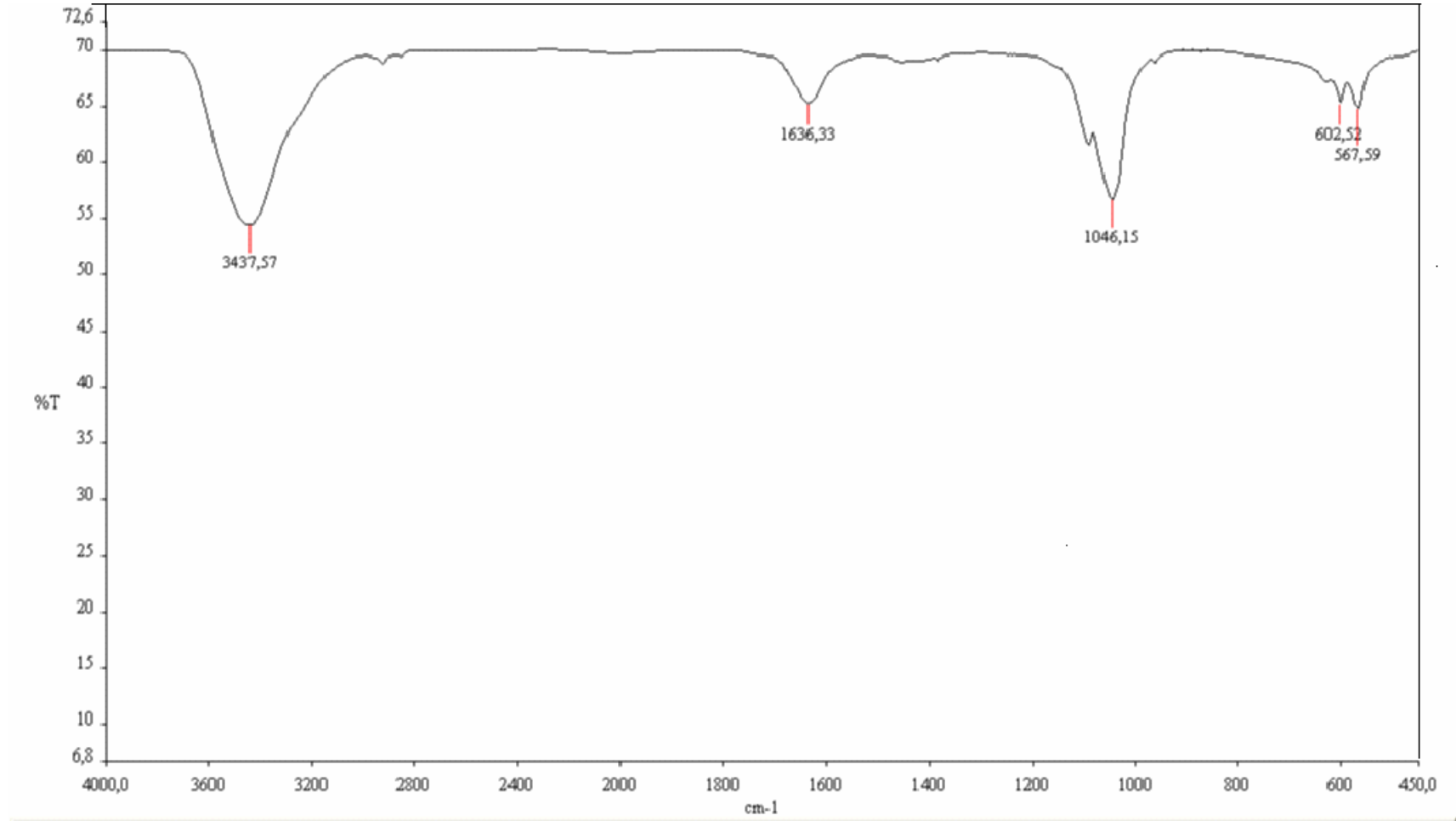
Şekil 5.9 Co(II) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği



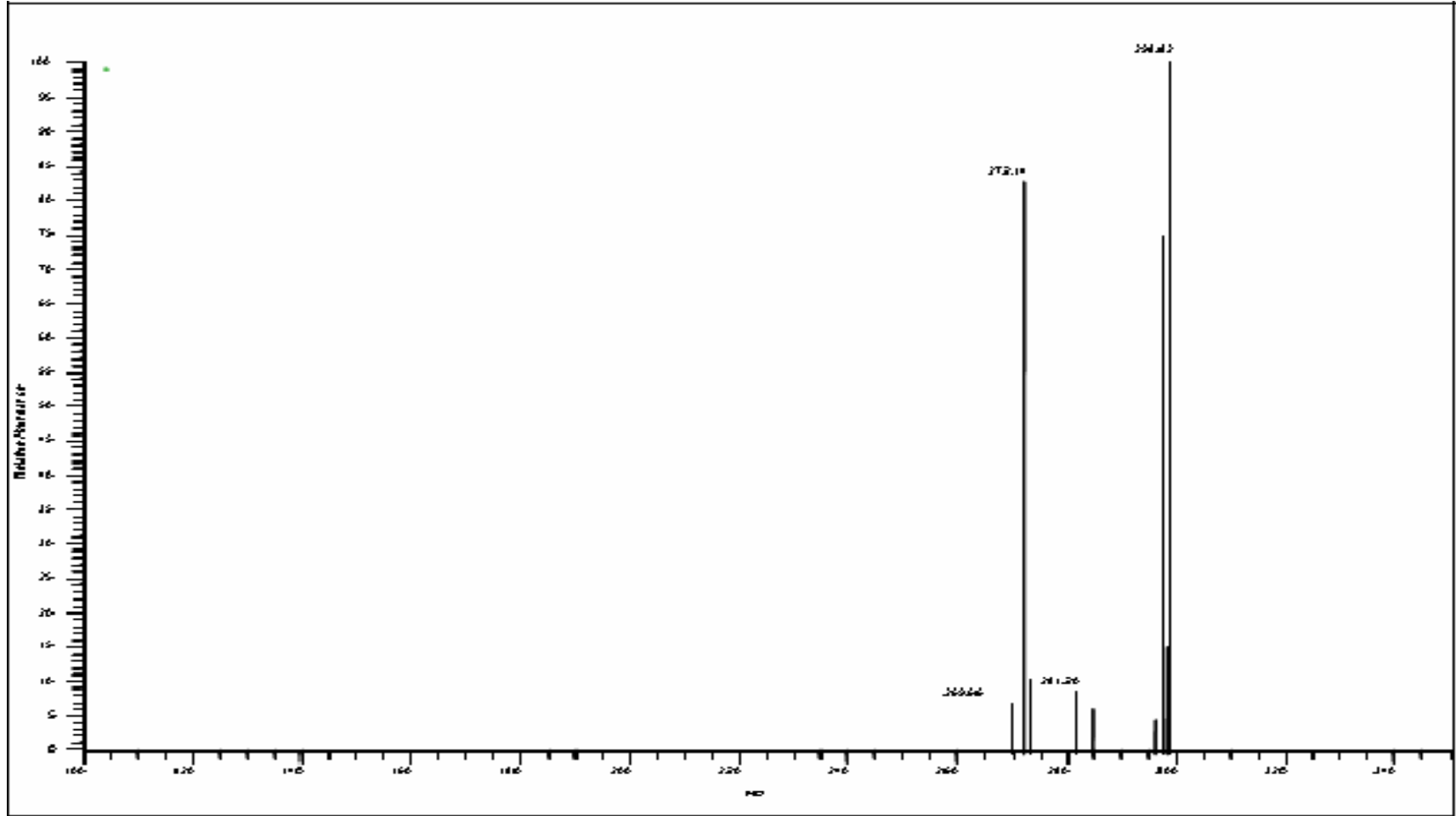
Şekil 5.10 Co(II) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spekturumu



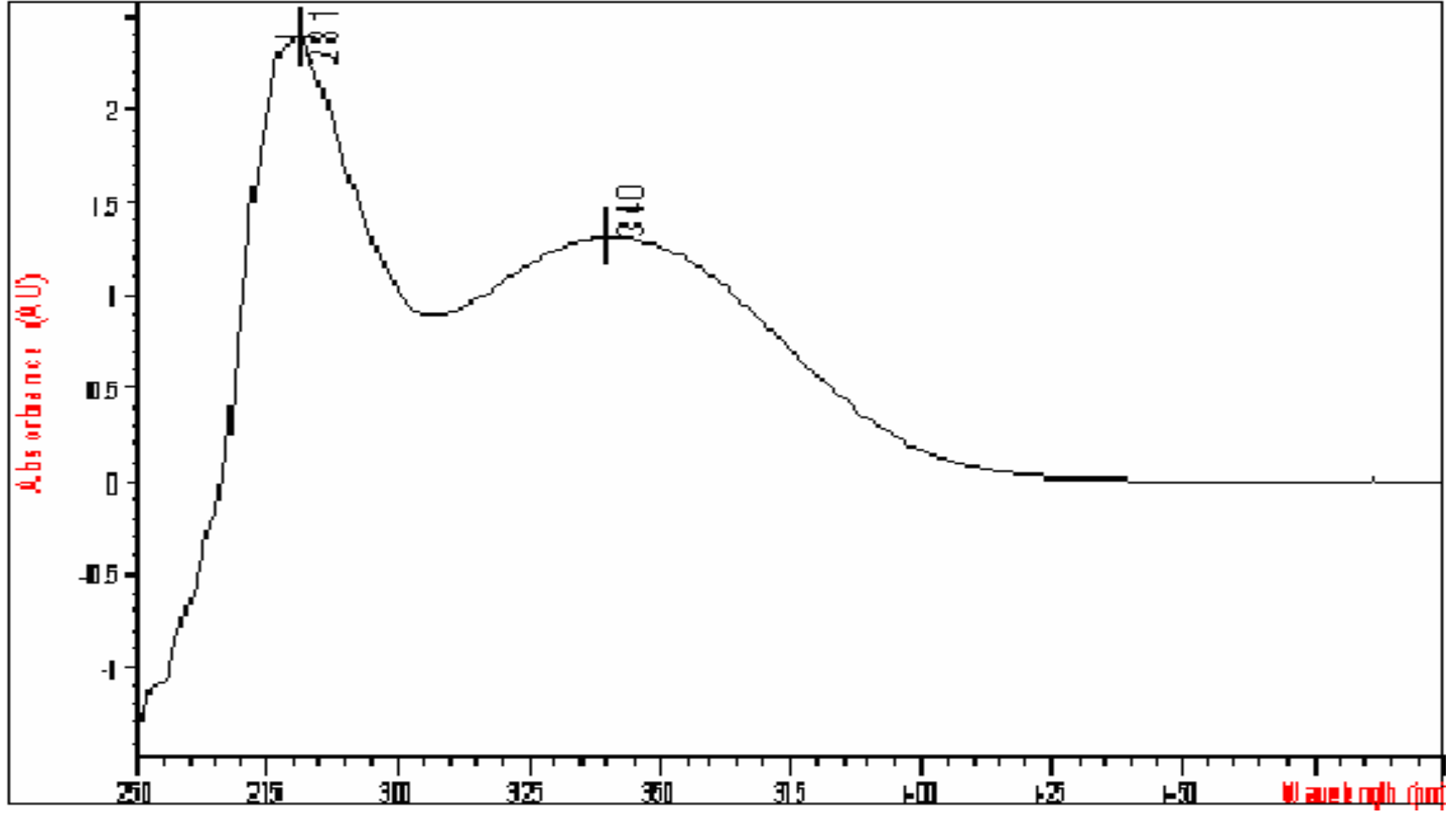
Şekil 5.11 Fe(III) kompleksinin TGA/DSC/DTG analiz grafiği



Şekil 5.12 Fe(III) kompleksinin TGA analizi sonucunda elde edilen kalıntının FTIR spektrumu

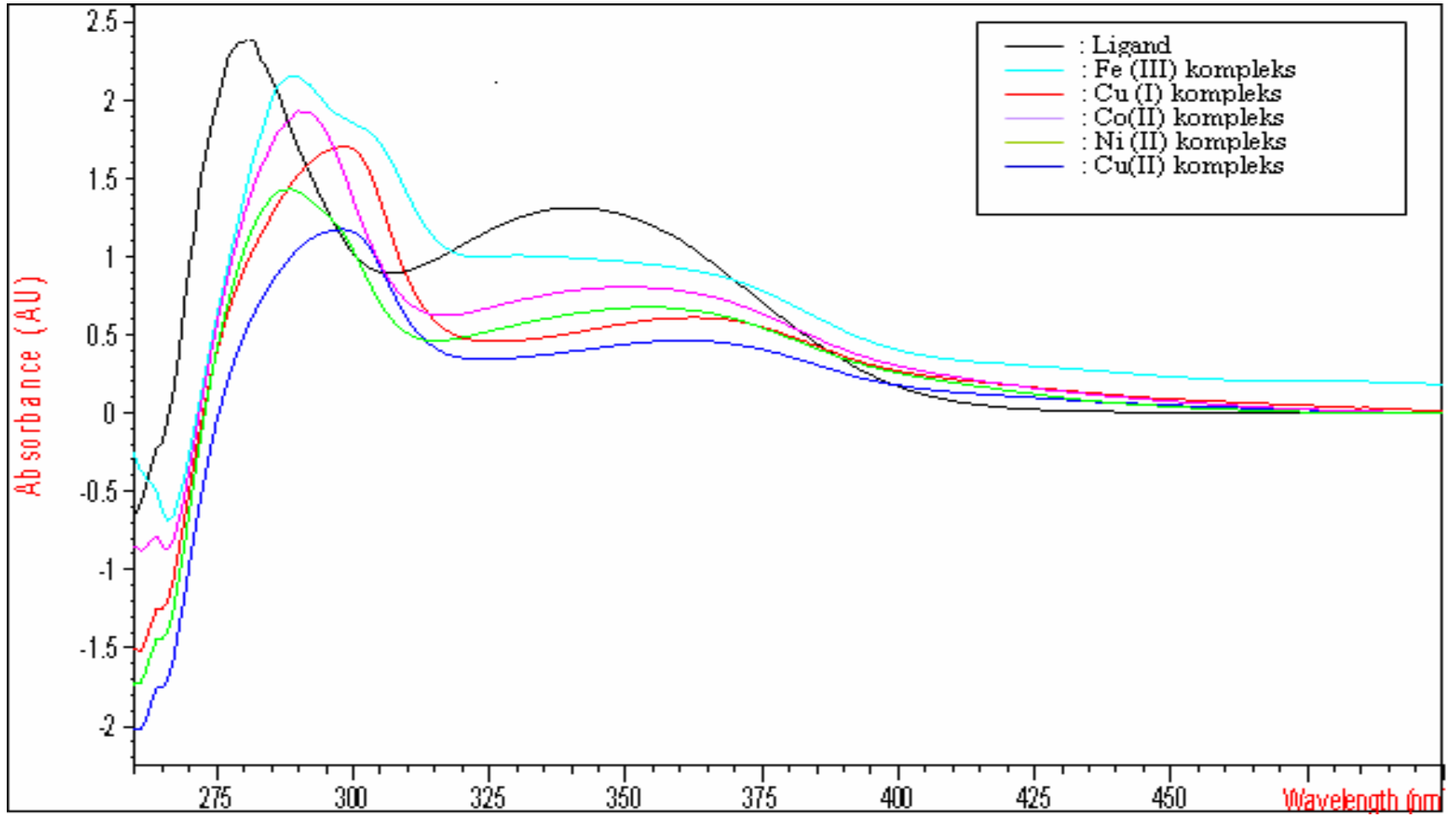


Şekil 5.13 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin LC/MS(-) spekturumu

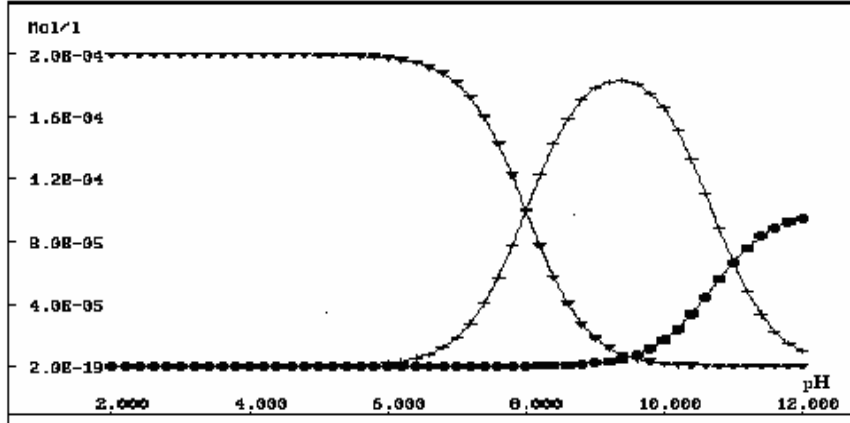


Şekil 5.14 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin UV-Vis spektrumu

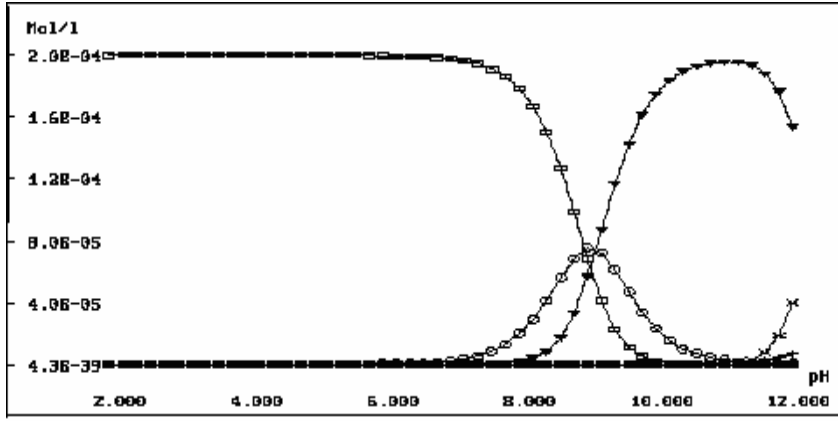




Şekil 5.15 Komplekslerin UV-Vis spektrumu

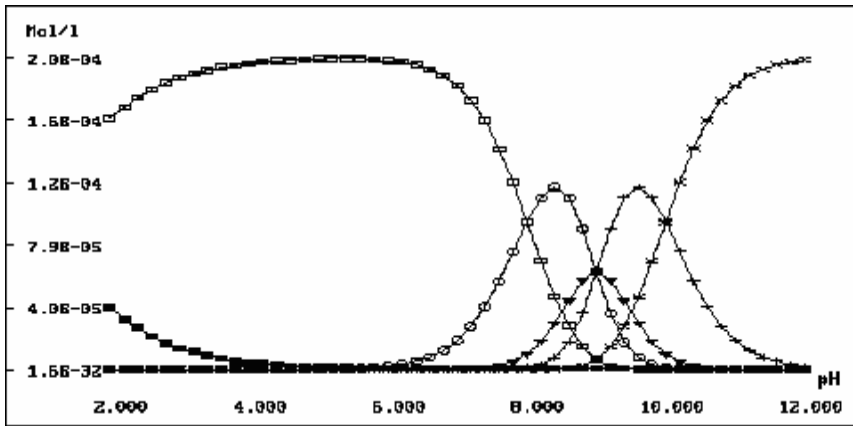


Şekil 5.16 Schiff bazının dağılım diyagramı ( $\blacktriangledown$   $LH^{2+}$ ,  $+$   $LH$ ,  $\blacksquare$   $L^-$ )



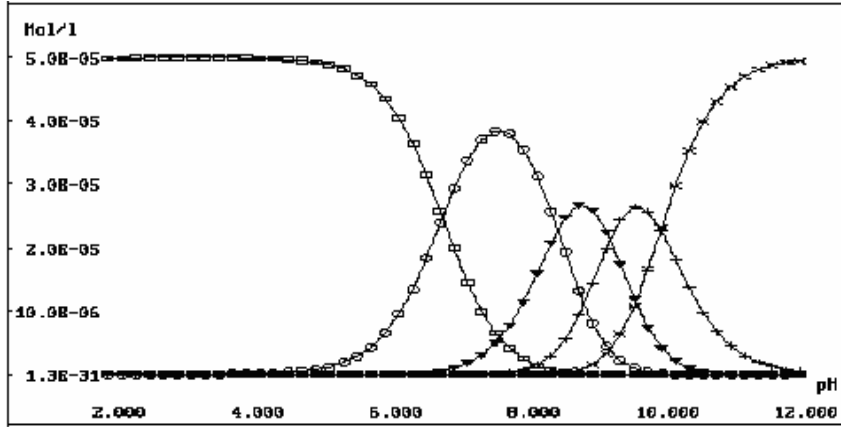
Şekil 5.17 Co(II)-Ligand sistemi dağılım diyagramı

( $\square$   $Co^{2+}$ ,  $\circ$   $CoLH_3^{+4}$ ,  $\blacktriangledown$   $CoLH_2^{+3}$ ,  $+$   $CoLH^{2+}$ ,  $\times$   $CoLH(OH)^+$ ).



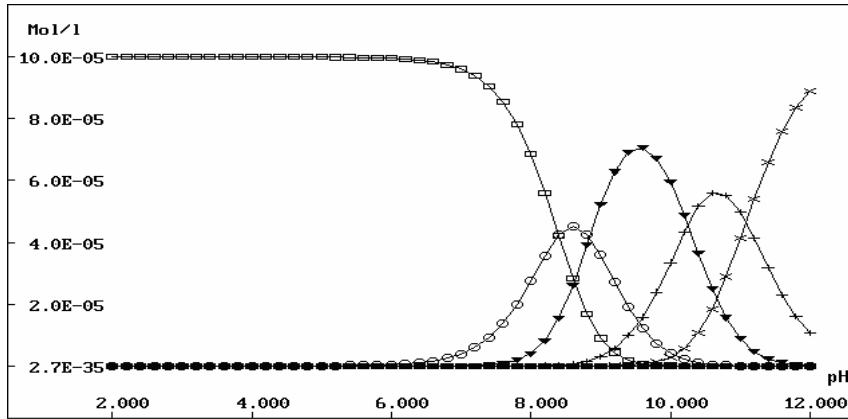
Şekil 5.18 Ni(II)- Ligand sistemi dağılım diyagramı

( $\square$   $Ni^{2+}$ ,  $\circ$   $NiLH_3^{+4}$ ,  $\blacktriangledown$   $NiLH_2^{+3}$ ,  $+$   $NiLH^{2+}$ ,  $\times$   $NiLH(OH)^+$ )



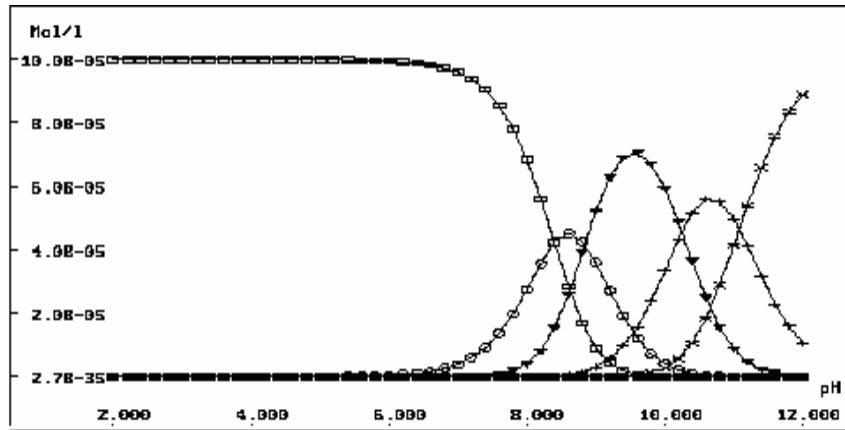
Şekil 5.19 Fe(III) - Ligand sistemi dağılım diyagramı

( $\square$   $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\circ$   $\text{FeLH}_3^{+5}$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{FeLH}_2^{+4}$ ,  $+$   $\text{FeLH}^{+3}$ ,  $x$   $\text{FeLH(OH)}^{+2}$ ).



Şekil 5.20 Cu(I) - Ligand sistemi dağılım diyagramı

( $\square$   $\text{Cu}^+$ ,  $\circ$   $\text{CuLH}_3^{+3}$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{CuLH}_2^{+2}$ ,  $+$   $\text{CuLH}^+$ ,  $x$   $\text{CuLH(OH)}^+$ ).



Şekil 5.21 Cu(II) - Ligand sistemi dağılım diyagramı

( $\square$   $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\circ$   $\text{CuLH}_3^{+4}$ ,  $\blacktriangledown$   $\text{CuLH}_2^{+3}$ ,  $+$   $\text{CuLH}^{+2}$ ,  $x$   $\text{CuLH(OH)}^+$ ).

## KAYNAKLAR

Ağaoğlu G., (1999), “Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

Armstrong, L. G., and Lindoy, L. F., (1975), “Studies Involving Nitrogen-Oxygen Donor Macrocylic Ligands, Nickel (II) Complexes of a New Series of Cyclic Ligands Derived from Salicylaldehyde”, *Inorganic Chemistry*, 14, No. 6: 1322-1326.

Aslan H., (2002), “Bazı Pirimidin Halkalı Süstitüe Salisilaldehyt Schiff Bazı Komplekslerinin Termokimyasal Kinetiklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

Aydın S., (2003), “Taç Eter İçeren Yeni Bir Schiff Bazı ve Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı.

Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNical, D.D.; Vögtle, F.; Lehn, J.M., (1996), “Constable in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*”, Vol 9, Pergamon, Oxford, 213-252.

Bekaroğlu, Ö., (1972)., “Koordinasyon Kimyası”., Kurtuluş Matbaası, İstanbul.

Boghaei D., Gharagozlou M., (2006), “Spectral Characterization of Novel Ternary Zinc(II) Complexes Containing 1,10-Phenanthroline and Schiff Bases Derived from Amino acids and Salicylaldehyde-5-Sulfonates”, *Spectrochimica Acta, Part A* 67: 944-949.

Calligaris M & Rondaccio L, (1987), “*Comprehensive Coordination Chemistry*”, edited by G Wilkinson, R D Gillard & J A McCleverty, Vol 2 (Pergamon Press, Oxford), 715.

Camren, H.. Chang. M. Y.. Zeng. L., Mc Guire. M. E., (1996), “Synthesis of Novel Substituted 1.10-Phenanthrolines”. *Synth. Commun.* 26 (6):1247.

Chandra S., Gupta L., (2005), “Spectroscopic Approach in Characterization of Chromium (III), Manganese (II), Iron(III) and Copper(II) Complexes with a Nitrogen Donor Tetradentate, 14-membered Azamacrocyclic Ligand”, *Spectrochimica Acta, Part A* 61: 2139–2144.

Chikate R. Padhye S., (2005), “Transition Metal Quinone–Thiosemicarbazone Complexes 2: Magnetism, ESR and Redox Behavior of Fe (II), Fe (III), Cobalt (II) and Copper (II) Complexes of 2-Thiosemicarbazido-1, 4-Naphthoquinone”, *Polyhedron*, 24: 1689–1700.

Cimermana Z., Galic N., Bosnerb B., (1997), “The Schiff Bases of Salicylaldehyde and Aminopyridines as Highly Sensitive Analytical Reagents”, *Analytica Chimica Acta*, 343: 145-153.

El-Behery M., El-Twigry H., (2007), “Synthesis, Magnetic, Spectral, and Antimicrobial Studies of Cu(II), Ni(II) Co(II), Fe(III), Complexes of a New Schiff Base Hydrazonederived from 7-Chloro-4-Hydrazinoquinoline, *Spectrochimica Acta, Part A* 66: 28–36.

Erden İ., (2001), “5,6-Diamino-1,10-Fenantrolinden yeni vic-Dioksim Ligandları ve Bazı

Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu ”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı.

Gaballa A., Asker M., Barakat A, (2006), “Synthesis, Characterization and Biological Activity of some Platinum (II) Complexes with Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde, 2-Furaldehyde and Phenylenediamine”, *Spectrochimica Acta Part A* 67: 114-12.

Görgülü A.O., (2006), “Synthesis and characterization of a new pyrrolidine containing sulfur ligand and the transition metal complexes of Co(II), Ni(II) and Cu(I)”, *Journal of Coordination Chemistry*, 59:1913-1919.

Gup R., Kırkan B., (2006), “Synthesis and Spectroscopic Studies of Mixed-ligand and Polymeric Dinuclear Transition Metal Complexes with Bis-Acylhydrazone Tetradentate Ligands and 1, 10-Phenanthroline”, *Spectrochimica Acta, Part A* 64: 809-815.

Gupta L., Bansal U., Chandra S., (2007), “Spectroscopic and Physicochemical Studies on Nickel (II) Complexes of Isatin-3, 2-Quinoly-Hydrazones and Their Adducts”, *Spectrochimica Acta, Part A* 66: 972–975.

Haines Peter J., (1995), “Thermal Methods of Analysis”, Blackie Academic Publications, New York.

Hou O., Zhao L., Zhang H., (2007), Synthesis and Luminescent Properties of Two Schiff-base Boron Complexes, *Journal of Luminescence*, 2: 447-451.

Karakas A., Elmalı A., Svoboda I., (2004), “Nonlinear Optical Properties of Some Derivatives of Salicylaldimine-Based ligands”, *Journal of Molecular Structure*, 702: 103–110.

Karipcin F., Ilıcan S., Caglar Y., (2007), “Synthesis, Structural and Optical Properties of Novel Norylated Cu (II) and Co (II) Metal complexes of 4-benzylaminobiphenylglyoxime”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692: 2473–2481.

Keypour H., Salehzadeh S. and Parish R. V., (2002), “Synthesis of two Potentially Heptadentate (N4O3) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris(3-aminopropyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of the Former Ligand”, *Molecules*, 7: 140–144.

Koç E., (2003), “İsatin ve 4-Etil Anilin’den Türevlendirilen Yeni Bir Schiff Bazının (ISE) Protonasyon Sabiti ve Bazı Metal İyonları ile Oluşturduğu Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Potansiyometrik Metod ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı.

Lacroix P., Averseng F., Malfant I., (2007), “Synthesis, Crystal Structures, and Molecular Hyperpolarizabilities of a New Schiff base Ligand, and Its Copper (II), Nickel (II), and Cobalt (II) Metal Complexes” , *Inorganica Chimica Acta*, 357: 3825–3835.

Layer, R. W., (1962), “The Chemistry of Imines”, B.F. Goodrich Co., Research Center, Brecksville, Ohio.

Lehn, J.M., (1995), “Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives”, VCH: New York.

Liu J., Wu B., Zang B., (2006) "Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II), Mn (II) and Cd (II) with Tetradentate Schiff Bases", *Turk J. Chemistry*, 30: 41-48.

Llobet, A., Martell, A. E., Martinez, M. A., (1998), "Cu(I) and Cu(II) dinuclear complexes of a New Hexaaza Schiff Base dinucleating ligand and their oxygenation chemistry", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 129: 19-26.

Losada J., Peso I., Beyer L., (2001), "Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Copper (II) Schiff-Base Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 321: 107-115.

Lv J., Liu T., Cai S., (2006), "Synthesis, Structure and Biological Activity of Cobalt (II) and Copper (II) Complexes of Valine-Derived Schiff Bases, *Journal of Inorganic Biochemistry*", 100: 1888-1896.

Martinez A., Salcedo R., Sansores L., Medina G. and Gasque L., (2001), "A Density Functional Study of the Reactivity and Stability of Mixed Copper Complexes. Is Hardness the Reason?", *Inorganic Chemistry*, 40: 301-306.

Mohamed G., (2005), "Structural and Thermal Characterization of Ternary Complexes of Piroxicam and Alanine with Transition Metals: Uranyl Binary and Ternary Complexes of Piroxicam Spectroscopic Characterization and Properties of Metal Complexes", *Spectrochimica Acta, Part A* 62: 1165-1171.

Monson, R. S., Shelton, J. C., (1974), "Fundamentals of Organic Chemistry", New York

Morrison, R. T., Boyd, R. N., (1992), "Organic Chemistry", Englewood Cliffs, New Jersey.

Naeimi H., Safari J., Heidarneshad A., (2007), "Synthesis of Schiff Base Ligands Derived From Condensation of Salicylaldehyde and Synthetic Diamine, Dyes and Pigments", 73: 251-253.

Nakamoto, K. (2005), "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd Edit., John-Wiley & Sons Interscience, New York.

O'Leary, M. H., (1976), "Contemporary Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York.

Ozawa, T., (1965), "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38: 1881.

Patai, S., (1970), "Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Wiley, New York.

Rockcliffe, D. A., Martell, A. E., Reinbentspies, J. H., (1996), "Copper-(I) and (II) Complexes of a Macrocyclic Ligand Derived from 2:2 Condensation of pyridine-2,6-dicarbaldehyde and 4-azaheptane-1,7-diamine; Oxygenation of the Copper(I) Complex", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 167-175.

Royals, E. E., (1954), "Advanced Organic Chemistry", Englewood Cliffs, N.J. Prentice-Hall, Inc, U.S.A.

Sammes. P. G., and Yahioğlu, G., (1994), "1, 10-Phenanthroline: A Versatile Ligand", *Chem. Soc. Rev.*, 23:327.

Sarısan S., Bekaroğlu Ö., (1978), "The Preparation and Thermal Decomposition of Two Diaminoglyoxime Complexes, *Thermochimica Acta.*, 25:112-118.

Shi D., You Z., Xu C., (2006), "Synthesis, Crystal Structure and Urease Inhibitory Activities of Schiff Base Metal Complexes", *Inorganic Chemistry Communications* 10: 404-406.

Singh A., Gupta V., Gupta B., (2006), "Chromium(III) Selective Membrane Sensors based on Schiff Bases as Chelating Ionophores", *Analytica Chimica Acta* 575: 171-178.

Smith, B. M., March, J., (2001), "March's Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure" 5.edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Smith, G. F., Cagle, F. W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1.10-phenanthroline", *J. Org. Chem.*, 12: 781.

Smith, P. A. S., (1965), "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", V., I W.A. Benjamin, Inc., New York.

Tai X., Yin X., Chen Q., Tan M., (2003), "Synthesis of Some Transition Metal Complexes of a Novel Schiff Base Ligand Derived from 2,2'-bis(p-Methoxyphenylamine) and Salicylaldehyde", *Molecules*, 8: 439-443.

Weininger S., (1985). "Contemporary Organic Chemistry", Holt, Rinehart and Wintson Inc., New York.

Wendlandt W., (1974), "Thermal Methods of Analysis", John Wiley and Sons Inc., New York.

Wunderlich B., (1990), "Thermal Analysis", Academic Press Inc., New York.

Yalçinkaya, Z., (1990), "Bazı Kompleks Bileşiklerinin Katı Hal Isısal Bozunma Kinetiğinin TG Analiz Yöntemleri İle Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi , E.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

Yang c., Vittal J., ( 2003), Synthesis and Structural Behavior of Ternary Copper(II) Complexes Containing Reduced Schiff base N-(2-Hydroxybenzyl)-4-Aminobutyric Acid and 1,10-Phenanthroline", *Inorganica Chimica Acta* ,344: 65-76

Yıldız M., Kılıç. Z., Hökelek, T., (1998), "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[7V-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane", *Journal of Molecular Structure*, 441:1-10.

Yolaçan Ç., (1998), "Azot ve Kükürt İçeren Beş Halka Sistemlerinin Heteril Schiff Bazlarından Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı.

Yu T., Su W., Li W.,(2006), "A Schiff Base Zinc Complex and Its Electroluminescent Properties", *Thin Solid Films*, 515: 4080-4084

Yue Y., Gao E., Fang C., (2007), "Structures and/or Magnetic Properties of Three 1D Ladder-Type Manganic and Cadmium Compounds with Open-Chain Diazine Schiff-Base Ligands", *Journal of Molecular Structure*.

Zigi, G., Zhenhuan, Y., (1990), "Synthesis, Characterization and Anti-Cancer Activity of L-Alanine Schiff Base Complexes of Copper (II), Zinc (II), Nickel (II) and Cobalt (II)", *Synth. React. Inorg. Med.-Org. Chem.*, 20: 335-344.

Zuberbuhler A.D. and Kader T.A., (1982), "TITFIT, A Comprehensive Program for Numerical Treatment of Potentiometric Data by Using Analytical Derivatives and Automatically Optimized Subroutines with the Newton-Gauss-Marquardt Algorithm", *Talanta*, 29: 201-206.



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi: 04.10.1982

Doğum yeri: Çelikhan

Lise: 1996–2000 Lüleburgaz Kepirtepe Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans: 2000–2005 Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi  
Kimya Öğretmenliği Bölümü

Yüksek Lisans: 2005–2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

**Çalıştığı kurumlar:**

2004–2005 M.E.B. Özel Değişim Dersanesi, Kadıköy / İst.

2005–2006 M.E.B Özel Modern Akademi Dersanesi, Bağcılar / İst.

2006– M.E.B Özel Dilko Koleji, Bakırköy / İst.