

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

134783

1,8-DİAMİNONAFTALİNDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZININ Co(II),  
Ni(II), Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANİSYON BAKANLIĞI

Nevin TURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

134783

ELAZIĞ, 2003

T.C  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,8-DİAMİNONAFTALİNDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZININ Co(II),  
Ni(II), Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

Nevin TURAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 12.../07.../ 2003 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu ile~~ başarılı / ~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Memet ŞEKERCİ

Üye: Doç. Dr. Memet ŞEKERCİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

Üye: Yrd. Doç. Dr. Sevda KIRBAĞ

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/08/2008 tarih ve 32/3...sayılı kararıyla onaylanmıştır.

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## 1,8-DİAMİNONAFTALİNDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZININ Co(II), Ni(II), Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nevin TURAN

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

2003, Sayfa: 34

Bu çalışmada 8-amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı (LH) ve onun bazı geçiş metal kompleksleri sentezlendi.

1,8-Diaminonaftalin ve Salisilaldehit'in kondenzasyonu ile 8-amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı (LH) hazırlandı. Daha sonra bu ligand ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları, Molar İletkenlik, Elementel Analiz, Magnetik Süsseptibilite, IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sırasıyla karedüzlem geometri, tetrahedral geometri ve karedüzlem (dimerik) yapıya sahip oldukları sonucuna varıldı.

**Anahtar Kelimeler:** 1,8-Diaminonaftalin, Salisilaldehit, Schiff Bazı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri

## ABSTRACT

Master Thesis

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION of Co(II), Ni(II), Cu(II) COMPLEXES of SCHIFF BASE OBTAINED FROM 1,8-DIAMINONAPHTHALENE

Nevin TURAN

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

2003; Page: 34

In this work, 8-amino-[1-(2-hydroxyphenyl)imino]naphthalene (LH) and its some transition metal complexes were synthesized.

8-amino-[1-(2-hydroxyphenyl)imino]naphthalene (LH) has been prepared via the condensation of 1,8-Diaminonaphthalene and salicylaldehyde. Then, Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes were synthesized by this ligand.

The structure of synthesized ligand and complexes were characterized by using Molar conductance, Elemental Analysis, Magnetic Susceptibility, IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy techniques. It is concluded that Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes have square-planer geometry, tetrahedral geometry and square-planer (dimerik) structure, respectively.

**Key Words:** 1,8-Diaminonaphthalene, Salicylaldehyde, Schiff Base and Co(II), Ni(II), Cu(II) complexes.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanması ve yűrűtűlmesinde, alıőmalarım sűresince her tűrlű ilgi ve teőviklerini gűrdűėim Sayın Hocam Do. Dr. Memet ŐEKERCİ'ye saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arő. Gűr. Ahmet ÇETİN'e teőekkűr ederim. Ayrıca FŪBAB'a bu çalıőmaya vermiő oldukları destekten dolayı teőekkűrlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
TABLoların LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu.....	4
2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı.....	7
2.3. Merkez Atomları.....	9
2.3.1. Kobalt.....	9
2.3.2. Nikel.....	9
2.3.3. Bakır.....	10
2.4. Schiff Bazları.....	10
2.4.1. Sulu Ortamın Etkisi.....	11
2.4.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	12
2.4.3. Schiff Bazlarının İzomerleri.....	12
2.4.4. pH'ın Etkisi.....	12
2.4.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	13
2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	14
2.6. Analiz Yöntemleri.....	15
2.6.1. Elementel Analiz.....	15
2.6.2. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri.....	15
2.6.3. Infrared Spektroskopisi (IR).....	15
2.6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	16
2.6.5. Ultraviyole Spektroskopisi.....	16
2.7. Çalışmanın Amacı ve Önemi.....	17
3. MATERYAL ve METOD.....	18
3.1. Kullanılan Materyaller.....	18
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	18

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
3.2. Uygulanan Metod.....	18
3.2.1. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Schiff Bazı Ligandının (LH) Sentezi.....	18
3.2.2. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	19
3.2.3. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	19
3.2.4. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in Cu(II) Kompleksinin Sentezi.....	20
4. SONUÇLAR.....	21
4.1. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Karakterizasyonu.....	21
4.2. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	23
5. TARTIŞMA.....	27
KAYNAKLAR.....	30



## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Tablo 1.1.</b> Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri.....	2
<b>Tablo 2.1.</b> Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri.....	6
<b>Tablo 4.1.</b> Liganda Ait IR Spektrum Sonuçları.....	21
<b>Tablo 4.2.</b> Liganda Ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Sonuçları.....	21
<b>Tablo 4.3.</b> 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin IR (cm <sup>-1</sup> ) Spektrum Sonuçları.....	24
<b>Tablo 4.4.</b> Komplekslerin Manyetik Momentleri (B.M.).....	24
<b>Tablo 4.5.</b> Ligand ve Komplekslerin UV-VIS Spektrumları (nm) (Aseton ve Kloroform).....	25



TC MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI  
T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI  
T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI



## ŞEKİLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1.	Oktahedral, Tetrahedral ve Kare Düzlem Geometrilerinde Alan Etkisindeki d Orbitallerinin Enerjileri.....	5
Şekil 3.1.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Schiff Bazı Ligandının (LH) Sentezi .....	19
Şekil 4.1.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandı (LH).....	21
Şekil 4.2.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) IR Spektrumu.....	22
Şekil 4.3.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) NMR Spektrumu.....	22
Şekil 4.4.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Co(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Yapısı.....	23
Şekil 4.5.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Cu(II) Kompleksinin Yapısı.....	23
Şekil 4.6.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	25
Şekil 4.7.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	26
Şekil 4.8.	8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	26

## 1. GİRİŞ

Kompleks bileşikler olarak ta bilinen koordinasyon bileşikleri gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Kimya ve anorganik kimyadaki araştırmaların büyük bir kısmı bu bileşikler ile ilgilidir. Bunların sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamdaki davranışları büyük önem taşımaktadır. Bu gün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir [1].

Çeşitli tipte ligandların geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir [2]. Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlara kuantum mekaniğini uygulayarak Valans Bağ Teorisi'ni ortaya çıkaran Pauling, komplekslerin sadece hibrit türleri ve geometrileri ile ilgilenerek metallerin ve elektronların elektriksiz alandaki davranışlarını dikkate almıştır [3]. Kristal Alan Teorisi ve Molekül Orbital Teorisi'nin de gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transfer olayları ve diğer yapısal özelliklerin izahı mümkün olmuştur [4]. Ayrıca spektroskopik metodların gelişmesi ve kullanılması da çalışmalara büyük katkı sağlamıştır [2,4].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha bir çok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [5-8].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerde oksijen üretmesindeki fonksiyonu hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe(II) iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir [9].

Koordinasyon bileşiklerinin merkezinde yer alan diğer yan gruplara bağlı atom veya iyonun merkez atomu veya merkez iyonu denir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir.

Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlar, ligand olarak adlandırılır [10]. Ligandlar  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}$  gibi nötr moleküller veya kloro ( $\text{Cl}^-$ ), siyano ( $\text{CN}^-$ ), nitro ( $\text{NO}_2^-$ ) ve hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) gibi anyonlar olabilir. Her iki ligand türünün ortak özelliği, metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip

olmalarıdır. Çeşitli organik bileşikler, özellikle aromatik ve olefin yapılı olanlar da koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir [11].

Bir komplekste metale bağlı ligandların ilk koordinasyon küresinde bulunduğu belirtilir. Bir metal kompleksinin formülü yazılırken, ilk koordinasyon küresindeki ligandlar metal ile birlikte köşeli parantez içinde gösterilir.  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{6-}$  ve  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  örneklerinde görüldüğü gibi ilk koordinasyon küresi nötr, eksi yüklü veya artı yüklü olabilir. İlk koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerin oluşturduğu ikincil, üçüncül koordinasyon küreleri de bulunmaktadır [12].

Bir komplekste metal iyonuna bağlı donör atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişir. Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2-12 arasında değişmektedir. Bununla birlikte en çok 2,4 ve özellikle 6 koordinasyon sayılı kompleks bileşiklerine sık rastlanır. Bunların yapıları sırasıyla çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedrondur. Bazı metal iyonları tek koordinasyon sayısına sahip iken diğerleri ligandın çeşidine göre farklı koordinasyon sayılarında kompleksler verebilirler [12].

**Tablo.1.1.** Kompleks İyonların Koordinasyon Sayıları ve Geometrilere.

İyonlar	Koordinasyon sayısı	Geometri
$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$	2	Lineer
$\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Pt}^{+2}$ , $\text{Pd}^{+2}$	4	Kare düzlem
$\text{Al}^{+3}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$	4	Tetrahedron
$\text{Al}^{+3}$ , $\text{Cr}^{+3}$ , $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Co}^{+2}$	6	Oktahedron
$\text{Co}^{+3}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$	6	Oktahedron

Altı çizili olan metallerin koordinasyon sayısı tektir.

Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom (ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atom) bulunabilir. Metalin iki veya daha fazla donör atoma sahip ligandlar ile reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşikler oluşur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiğine “Şelat” denir. Şelatlar komplekslere dayanıklılık sağlar. Çünkü ligand komplekste metale birden fazla yerden bağlıdır.

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak

hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak hareket eden elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [13].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların primer amin ile kondenzasyona girmesi ile oluşurlar. Schiff bazları, eğer karbonil bileşikleri veya aminler veya her ikisi de aktif fonksiyonel gruplar içerirse etkin bir şelat grubu oluştururlar. Dolayısıyla bu bazlar kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır [14]. Schiff bazları ile yapılan çalışmalar 1869 yıllarından beri süregelmektedir. O-hidroksi, o-amino veya o-merkaptaminin karbonil bileşikleri ile kondenzasyonu istenmeyen yan ürünler verirken halka kapanmasına ve sonuçta heterosiklik bileşiklerin oluşmasına neden oluyordu. Bu problemin çözümü H. Schiff tarafından bulunmuş ve Schiff bazını metal şelatı halinde elde etmiştir. İki aktif uçlu salisilaldehit bakır(II), 4-metil-1,2-fenilendiamin ile reaksiyona sokularak Schiff bazı metal şelatı olarak elde edilmiştir [14]. Bu teknik daha sonra geniş olarak çalışmalarda kullanılmıştır.

Schiff bazlarının ve komplekslerinin pratik hayatımızdaki önemi günden güne artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazı bulunmuştur [15]. Özellikle son on yılda  $N_2O_2$  dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulamalarından dolayı artmıştır. Bunun nedeni Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [16]. Ayrıca bazı Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin platin kompleksinin anti tümör aktivite göstermesi [17], kobalt komplekslerinin oksijen taşınması ve ayrılması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [18-20], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [21]. Bazı Schiff bazı komplekslerinin geçiş metal iyonlarıyla yaptıkları komplekslerin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda katalitik aktivite göstermeleri oldukça ilgi uyandırmıştır [22,23].

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu

Koordinasyon kimyası bütün kimya bilim dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının birlikte gelişmesine bağlı kalmış ve gecikmiştir. Ayrıca geçen yüzyılın bir ürünü olan Valans Teorisi de bu bilim dalının geç gelişmesinin başka bir nedeni olmuştur. Bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engellemiştir; fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine yardımcı olmuştur [24].

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili modern ve etkili çalışmaların A. Werner ve Sophus Mads Jorgensen kimyacıları tarafından başlatıldığı kabul edilir. Bu bilim adamları laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir.  $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  amprik formülüne sahip farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{NH}_3$  ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yaptığı başarılı çalışmalar ile koordinasyon bileşiklerinin geometrik yapılarını önemli ölçüde açıklamıştır. Bu çalışmaların başlatıldığı sırada Valans Bağ gibi modern teoriler henüz geliştirilemediğinden kompleks oluşumunun açıklanmasında G. N. Lewis'in Oktet Kuralı bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu teoriye göre, iki atom arasında iki elektron ortaklaşa kullanılırsa, bir bağ oluşur ve iki atom birbirine bağlanır. Atom etrafında sekiz elektron bulunduğu zaman oktet yapısı tamamlanmış olur [25]. Bu uygulamayı yapan N. V. Sidwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer lewis bazıdır ve metal iyonları bu elektronları alan birer lewis asitidir [2]. Kompleks oluşumunu sağlayan kararlılığın ise elektron konfigürasyonunun soygazlara benzemesi ile mümkün olduğunu düşünmüştür.

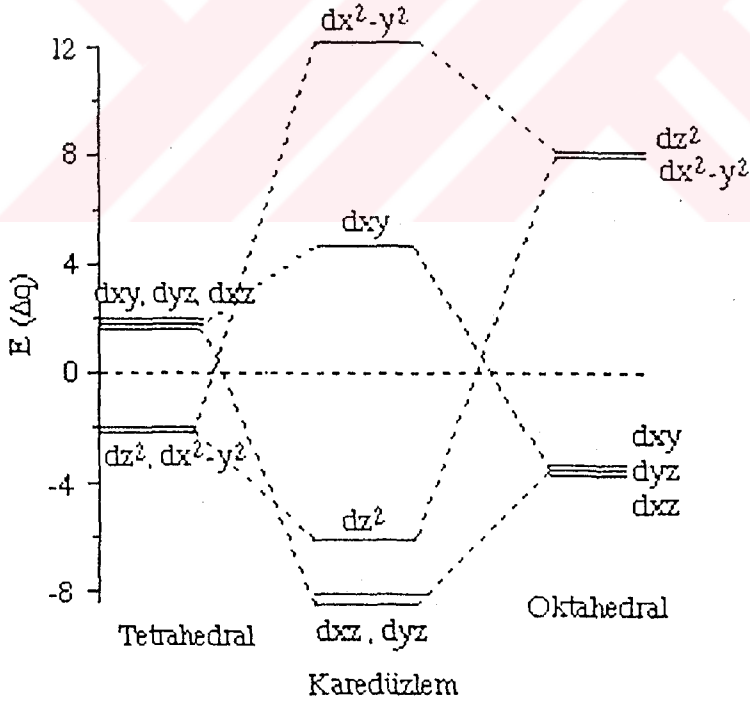
Metalin bütün elektronları ile ligandlar tarafından verilen elektronların toplamı etkin atom numarası (EAN) olarak tanımlanmıştır. EAN'sı bir soygazın atom numarasına eşit olan komplekslerin kurala uyduğu kabul edilmektedir. Bu kuralın bugün etkili olmadığı söylenebilir. Açıklamanın tatminkar olmadığı ve istisnaların çok olması bu kuralın zayıflamasına neden olmuştur [25].

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ile ilgili başarılı olarak uygulanan ilk teori Linus Pauling tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu teoriye göre ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği varsayıldığından bu bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar lewis bazı, merkez atomu (iyonu) ise lewis asidi gibi davranmaktadır. Ayrıca değişik sayıda

ligandlarla belli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır [26]. Bu teoride karşılaşılan en önemli güçlük olayın Lewis asit-baz etkileşmesi gibi dikkatte alınması ile metal iyonunda oluşması gereken fazla negatif yüküdür. Her ne kadar Pauling ve arkadaşları tarafından geliştirilen elektronötrallite kuralı ile merkez atomunun yükü ve kompleksin kararlılığı arasında bir ilişki kurmaya çalışmışlarsa da bu alanda daha kapsamlı teorilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Bethe ve Van Vleck tarafından kristal alan teorisi geliştirilerek koordinasyon bileşiklerinin oluşumu daha başarılı olarak açıklanmıştır. Bu teori ile kompleks iyonlarının geometrisi ve manyetik süseptibilitesi ile ilgili özellikleri açıklamak daha kolaydır. Bu teoriye göre metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşme elektrostattir. Bu etkileşme belirli yönlerde olabileceğinden daha önce aynı enerjiye sahip d orbitallerinin enerji seviyeleri ligandların alan etkisi ile farklılaşır. Bu da kompleks oluşumu ile ilgili kararlılık enerjisinin ortaya çıkmasının ana nedenidir [27].

Yaygın karşılaşılan oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde alan etkisindeki d orbitallerinin enerjileri şekil 2-1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde alan etkisindeki d orbitallerinin enerjileri.

Değişik simetrilerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyeleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.1.** Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

Koordinasyon	Geometri	$d_z^2$	$d_{z^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$
2	Lineer	+10,28	-6,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Trigonal Düzlem	-3,21	+5,46	+5,46	-3,86	-3,86
4	Tetrahedral	-2,67	-2,67	+1,78	+1,78	+1,78
4	Kare Düzlem	-4,28	+12,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	Trigonal Bipiramit	+7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
5	Kare Piramit	+0,86	-9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	Oktahedral	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00

Bu veriler incelendiğinde alan etkisi ile bazı d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi ile kompleks oluşumunda enerjinin düşebileceği kolayca anlaşılır. Bu teorinin de bazı zorlukları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Etkileşme ile dikkate alınan modelde atomik orbitaldeki d elektronlarının elektrostatik olarak birer nokta yük gibi kabul edilen ligandlar tarafından itildiği kabul edilmektedir. Halbuki ligandlar birer nokta yükü değildir.  $Cl^-$  gibi monoatomik iyonlarda dahi yakınındaki bir kationun etkisi ile elektron dağılımı bozulur ve polarize olur. Metallerin düşük olan elektronegatiflikleri dikkate alınırsa net bir elektrostatik etkileşmenin de her zaman olacağı söylenemez. Spektroskopik olarak ölçülen  $Dq$  değerleri de ligand üzerindeki net yük ile orantılı olmamaktadır. CO ligandı bu konuda en tipik örneği teşkil eder. Yüksüz olduğu halde d orbitallerinin enerjilerinin ayrılmasında oldukça etkilidir.

Kristal alan teorisinin yetersizliklerinin bir kısmı, merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmelerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür. Kısaca daha önce elektrostatik etkileşme olarak dikkate alınan olay burada orbitallerin katışarak yeni orbitaller oluşturduklarını

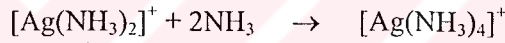


düşündürmektedir. Kompleks oluşumunda kısmi bir kovalentliğin olabileceği esas alınarak kristal alan teorisi ile molekül orbital teorisi (MOT) arası bir durum düşünülebilir. Van Vleck ve Griffith gibi araştırmacılara göre valans bağ ve kristal alan teorileri molekül orbital teorisinin özel birer durumlarını temsil ederler [28].

## 2.2. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Komplekslerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen faktörlerden biri de bunların yapılarıdır. Komplekslerde koordinasyon sayısının 1'den 16'ya kadar değişebileceği söylenirse de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir. 6 koordineli bileşikler yaygın ve önemlidir [29].

İki koordineli bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle IB grubu metallerinin +1 yüklü iyonlarıdır. Bunların fazla kararlı olmadıkları bilinmektedir. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi daha yüksek koordinasyon sayısına sahip kompleks oluşturma eğilimi gösterirler.



İki koordineli yapıların lineer olması beklenir. sp hibrit orbitallerinin oluşumu veya basitçe elektrostatik etkileşme böyle bir geometriyi kolaylaştırır. Orgel'e göre d orbitallerinin enerjisinin bir üstteki s ve p orbitallerininkine yakın olması  $d_z^2$  nin de hibritleşmeye katılarak ligandlardan elektron yoğunluğunu uzaklaştırabilecek ve böylece kompleks daha kararlı olabilecektir. Benzer yaklaşımlar Fisher ve Drago tarafından da yapılmıştır. Çok az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 3 tür. Koordinasyon sayısı  $3d^{10}$  elektron dizilişindeki iyonlarla ilişkilidir ve en yaygın yapı düzlem üçgendir. Bunlara en iyi örnek Au(I) ve Cu(I) iyonlarının  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$  ve  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  kompleksleridir [30]. Hatta bazıları 3 koordineli görüldüğü halde gerçekten daha yüksek koordinasyon sayısına sahiptirler. Mesela,  $\text{CsCuCl}_3$  yapısında Cu'nun koordinasyon sayısının 4 olduğu bilinmektedir. Koordinasyon kimyasında daha önemli yeri olan bir koordinasyon sayısı 4 tür. Bu yapıda izomeri olayı da ortaya çıkmaktadır. Geometrik yapılarda tetrahedral olduğu gibi kare düzlem de olabilmektedir. Sterik etki dikkate alındığında tetrahedral yapının oluşması daha kolay olmalıdır. Valans bağ yaklaşımı ile  $sp^3$  hibritleşmesi böyle bir geometriyi oluşturur. Bunlar optikçe aktif oldukları halde geometrik izomeri



göstermezler. Genellikle ligandların küçük olması durumunda kare düzlem geometride oluşabilir. Bu geometrinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları  $d^8$  konfigürasyonuna sahip Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Au(III) tür. ( $MA_2B_2$ ) tipi kare düzlem komplekslerde cis-trans izomerisi söz konusudur. Böyle yapıların dipol momentleri tayin edilerek birbirinden ayrılması kolaylaşır. Stokiyometrik olarak 5 koordineli görünen bazı komplekslerde koordinasyon sayısının farklı olabileceği tespit edilmiştir. 5 koordineli komplekslerin de yaygın bulunduğu söylenemez. Koordinasyon sayısı 5 için olası yapılar üçgen çift piramit, kare piramit ve beşgen düzlemdir. Üçgen çift piramit ve kare piramit yapıları arasında enerji farkı çok küçüktür [31]. Bu yapıdaki komplekslerin kolayca 4 ve 6 koordineli yapılara dönüşebileceği ifade edilmektedir. Bu koordinasyon sayısına sahip komplekslerin sayıları son yıllarda daha da artmıştır. Bu yapılarda beklenen geometri trigonal bipiramidaldir. Ancak kare piramidal yapıdaki kompleksler de bulunmaktadır. Değişik ligandlar içeren kompleksler ise genellikle bu iki yapının bozulmuş şekillerinde bulunurlar. 5 koordineli geometrinin  $dsp^3$  hibritleşmesi ile gerçekleştiği söylenebilir. Ancak  $d_z^2sp^3$  hibritleşmesi trigonal bipiramiti  $d_{x^2-y^2}sp^3$  hibritleşmesi ise kare piramidali oluşturmaya daha yatkındır. Trigonal bipiramidal geometride bağ açıları da  $90^\circ$  ve  $120^\circ$  dir. Aynı düzlemdeki trigonal yapının  $sp^2$ , diğerlerinin ise  $sp$  hibritleşmesi şeklinde gerçekleştiği söylenebilir.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayısı 6 dır. Bu yapılarda beklenen ideal geometride oktahedraldir. Cr(III), Co(III) gibi iyonlar hemen hemen bütün komplekslerinde bu yapıyı gösterirler. Oktahedral yapıda değişik izomerilerde önem kazanır. Oktahedral yapıda trigonal ve tetragonal olmak üzere iki çeşit bozunma gözlenir. Valans bağ teorisine göre bu yapının oluşumunda etkili olan hibritleşme  $d^2sp^3$ 'dür. Kristal alan teorisinin bu yapılara uygulanması da oldukça kolaydır. Oktahedral ligand alan etkisinde d orbitallerinin  $t_{2g}$  ve  $e_g$  grupları halinde iki enerji seviyesine ayrıldıkları kabul edilir. Oktahedral komplekslerde genellikle cis-trans izomeri şekli söz konusudur. Özellikle  $MA_2B_4$ ,  $MA_3B_3$  tipi komplekslerde optik izomerden de söz edilebilir. Az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 7 dir. Bu yapının kararlılıklarının azalması, ligand-ligand etkileşmesi, bağların zayıflaması ve kristal alan kararlılık enerjisinin düşmesi ile izah edilebilir. Bu yapılar pentagonal bipiramidal olabilirler.  $[UO_2F_5]^{-3}$  ve  $[NbOF_6]^{-3}$  kompleksleri beşgen çift piramit yapısındadır [31].

Ayrıca 6 koordineli geometrilerin değişik yüzeylerine 7 ligandın yerleştirilmesi ile farklı geometriler oluşabilmektedir.  $[M(\text{trenpy})]^{+2}$  tipi komplekslerin bu geometride olduğu bilinmektedir. Burada  $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II)$ ;  $\text{trenpy} = (C_5H_4NCH=NCH_2CH_2)_3N$  dir. Son yıllarda kompleks sayısı artan bir yapıda 8 koordineli olanlardır. Bu yapının oluşumunda metal katyonunun büyüklüğü önemli rol oynar. Yani bu iyon yeterince büyük olmalıdır. Örneğin I. geçiş metalleri serisinde 8 koordineli

kompleks yapan çok az metal vardır. Daha çok lantanit ve aktinitlerde bu tip komplekslere rastlanılmaktadır. Yine metal iyonunun yüksek formal oksidasyon basamağında bulunuşu kompleks oluşumunu kolaylaştırır. Bunu da elektronötrallite prensibi ile açıklamak mümkündür. 8 koordineli çeşitli polyhedral yapılar bulunabilirse de küp geometrisi daha yaygındır. 8 den daha büyük koordineli çok az kompleks bilinmektedir.

Mesela,  $[Ln(H_2O)_9]^{+3}$  ve  $[M(Hg)_9]^{-2}$ ; (M = Te veya Re) bilinmektedir. Uranyum asetat ile oluşturduğu komplekslerde koordinasyon sayısının 10 olduğu kabul edilir.

### 2.3. Merkez Atomları

#### 2.3.1. Kobalt

$3d^7 4s^2$  elektron konfigürasyonuna sahip bir metaldir. +2, +3 ve +4 değerlikleri ile kararlı bileşikler yapar. Kobaltın +2 değerlikli bileşikleri +3 değerlikli bileşiklerine göre daha karardır. Geçiş metalllerinde d elektronlarının sayısının artmasına karşın yüksek değerlikli bileşiklerin kararlılığının genellikle azalması özelliğine uygun olarak kobaltın değerliğinin +4'ten büyük olduğu bileşiklere rastlanılmamaktadır.

Co(II) tetrahedral yapıya da sahiptir. Bunun nedeni Co(II)'nin zayıf olan komplekslerinde oktahedral kararlılık enerjisinin oldukça düşük olmasıdır. Co(II)'nin oktahedral geometriye sahip kompleksleri genellikle yüksek spinlidir. Co(II)'nin  $CN^-$  ve  $NO^-$  gibi güçlü ligandlarla yaptığı komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(III)'e dönüşür. Co(III) çok daha kolay kompleks oluşturabildiğinden çok sayıda Co(III) kompleksi vardır [32,33]. Ayrıca Co(III) iyonun azot atomlarına olan ilgisinden dolayı azot içeren bileşiklerle, özellikle amonyak ve etilendiamin ile kolaylıkla kompleks oluşturmaktadır.

#### 2.3.2. Nikel

Nikel  $3d^8 4s^2$  elektron konfigürasyonuna sahip bir metaldir. Çözücü olarak suyun kullanıldığı ortamlarda nikel +2 değerliklidir. Suyun dışındaki ortamlarda da +2 değerlik alır. Nikel komplekslerinin koordinasyon sayısı 4,5,6 olabilir.

Nikelin karışık değerlikli oksitler veya stokiyometrik olmayan bileşiklerde bulunan +3 veya +4 değerlikli olduğu bileşiklere rastlanılmaktadır.

Koordinasyon sayısı 4 olan nikel trialkil fosfinle yaptığı komplekslerde tetrahedral yapıda olmasına rağmen trifenil fosfinli komplekslerinde kare düzlem yapıdadır [31].

### 2.3.3. Bakır

Kararlı bileşiklerinde genellikle +1, +2 ve +3 değerliklerini alan bakır  $3d^9 4s^2$  elektron dizilişine sahip bir metaldir. Doğada en çok bulunan filizleri oksit ve sülfürleridir. Bakır; açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

Havada yavaş ve yüzeysel olarak  $Cu_2O$ 'e yükseltgenen bakır, sadece  $HNO_3$  ve derişik  $H_2SO_4$  gibi yükseltgen asitlerde çözünür.

+1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesiyle koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel kompleksler oluşturur. Örneğin  $[Cu(NH_3)_2]^+$  iyonunda olduğu gibi.

Cu(II) tuzlarının bir çoğu ve kompleksleri tetragonal bozunmaya uğrar. Cu(II)  $d^9$  yapısına sahiptir.  $t_{2g}$  orbitallerinde 6,  $e_g$  orbitallerinde 3 elektron bulunur. Merkez atomunun d orbitalleri ile ligandlar arasındaki itmeyi azaltabilmek için iki elektron  $d_z^2$  orbitaline, bir elektronda  $d_{x^2-y^2}$  orbitaline girer. Z ekseninde yer alan iki ligand daha çok itileceğinden tetragonal uzamış tetrahedral yapı oluşur.

Cu(II) kare düzlem kompleksler de verir. Bunun nedeni ise zayıf ve kuvvetli alanda bir eşleşmemiş elektrona sahip olmasıdır. Üçgen çift piramit yapıdaki bakır komplekslerinin koordinasyon sayısı 5'tir. Bunun en iyi örneği ise  $[CuCl_5]^{3-}$  iyonudur [31].

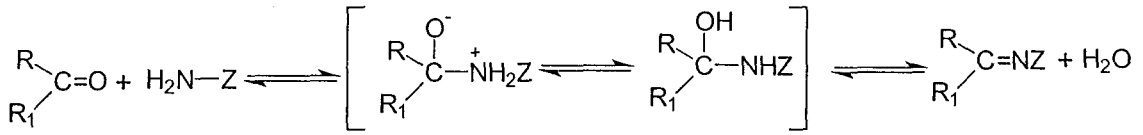
### 2.4. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir [34]. Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. Bu tür bileşiklere Schiff bazları (imin) adı verilir. Bu bağa da azometin bağı denir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [35]. Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları  $NH_2$ ,  $H_2N-NH_2$ ,  $C_2O_4^{2-}$  ve  $CN^-$  gibi küçük molekülü ligandları kullanmak zorundaydılar. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

Schiff bazları iyi azot donör ligandı ( $-C=N$ ) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [36].

Schiff bazları  $R-CH=NR_1$  genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R,  $R_1$  alkil veya alkil sübstitüentleridir [37].

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbinol amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmasının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



R,  $R_1$  ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır [38].

#### 2.4.1. Sulu Ortamın Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

$\alpha$ - pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçtan teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

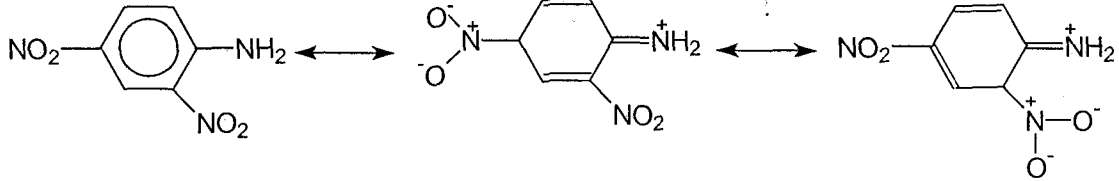
$\alpha$ -pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar [39].

T.C. YÜZELER GÜVENLİK KURUMU  
DOKÜMANTASYON BİREKLE

#### 2.4.2. Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür ( $\text{NO}_2$  gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır [40].



Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler [39].

Aromatik aminler halkaya elektron veren gruplar olduğundan ( $-\text{OH}$  gibi) reaksiyon hızı yükselir.

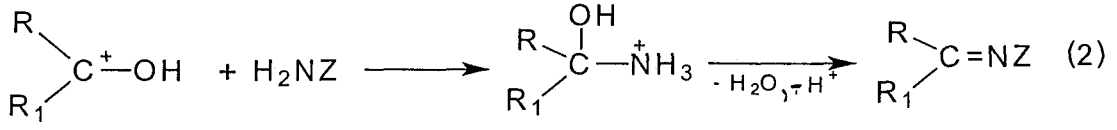
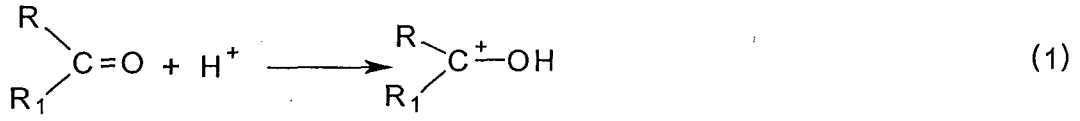
#### 2.4.3. Schiff Bazlarının İzomerleri

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerine karşın olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti-izomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkansızdır.

Azometinlerin analizinde başka kimyasal metodlar olarak, IR, UV-VIS, kütle, NMR ve Fotokimyasal metodlar kullanılır [39].

#### 2.4.4. pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma–ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.

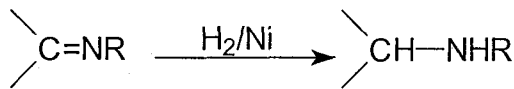


Görülüyor ki reaksiyonlarda  $\text{H}^+$  önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez.

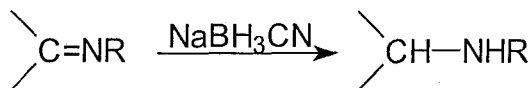
İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrophil gücü artar ( $\text{pH} = 3-4$ 'de çalışmalıdır).

#### 2.4.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

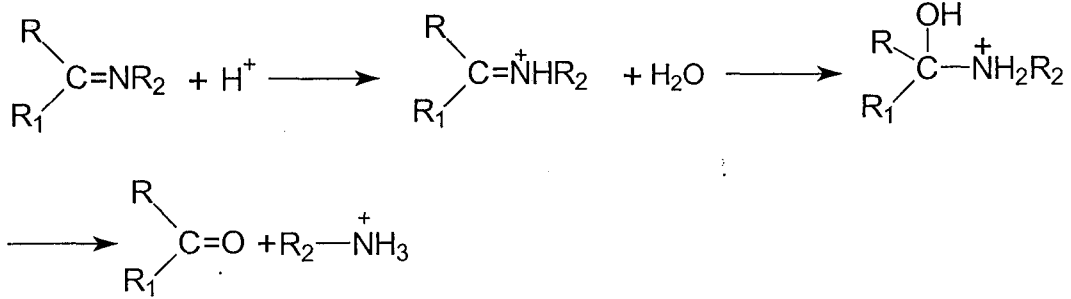
- İmin bileşiklerine nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



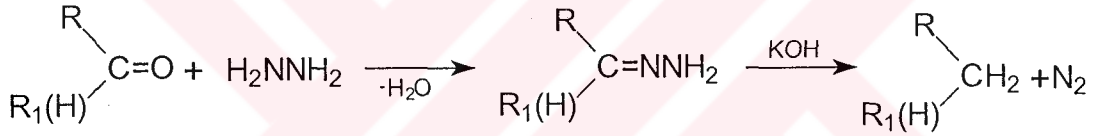
- İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyumsiyonoborhidrür ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) kullanılıncı imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [41].



## 2.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

-C=N- bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın diğer bir özelliği de çiftleşmemiş elektron taşıyan bir metal iyonuyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları, karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonundan oluşan bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler [42,43].

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla bir çok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [44]. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite

göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [45-47].

## 2.6. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

### 2.6.1. Elementel analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğinin, özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

### 2.6.2. Manyetik Süsseptibilite Ölçümleri

Manyetik süsseptibilite maddelerin manyetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Manyetik alanda maddeler paramanyetizma ve diyamanyetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamanyetizma, aksi halde paramanyetizma oluşur [48].

Manyetik süsseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metodlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Bu metod; homojen olmayan manyetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

### 2.6.3. Infrared Spektroskopisi (IR)

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



Infrared 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, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin molekülerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde bir çok titreşim merkezlerinin olmasıdır. 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 ışın absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momentini büyütür, buna karşılık  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi moleküller de dipol momentini değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

#### 2.6.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

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

Bu metodla 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 ve akıcılığı az olan numunelere uygulanamamasıdır.

#### 2.6.5. Ultraviyole Spektroskopisi

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkilidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite ( $\epsilon$  veya  $\log \epsilon$ ) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu ( $\lambda_{\text{mak}}$ ) ve buna karşılık gelen  $\lambda_{\text{mak}}$  (veya  $\log \lambda_{\text{mak}}$ ) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir.  $\lambda_{\text{mak}}$  elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler.  $\sigma$  elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede ( $< 200$  nm) uyarılabilir.  $\pi$  elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

## 2.7. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Schiff bazları ile ilgili çalışmaların bilim çevrelerinde gördüğü ilgi günden güne artmaktadır. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarıyla elde edilen çeşitli metal kompleksler koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Schiff bazı ve kompleksleri sıvı kristal teknolojisinde, antitümör, antibakteriyel, biyolojik ve endüstriyel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [21,49-53].

Schiff bazlarının metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır [54-71].

Bu çalışmada amaçlandığı gibi bir ligand ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) klorürleriyle kompleksleri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda temel analiz metodları kullanılmıştır.



### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

##### 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Pharmacia LKB-Ultraspec III. UV Spektrofotometresi
2. Magnetik süsseptibilite (Christon)
3. Jeol FX 90 Q, 90 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrometresi
4. FT-IR (Ati Lnicam Mattson 1000 Series) Spektrofotometresi
5. Elementel Analiz Cihazı (Leco 932 CHNS-O)
6. İletkenlik Ölçüm Cihazı (CMD 750 WPA)
7. Magnetik ve Mekanik Karıştırıcılar
8. Etüv
9. Elektronik terazi
10. Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler ve beherler.

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

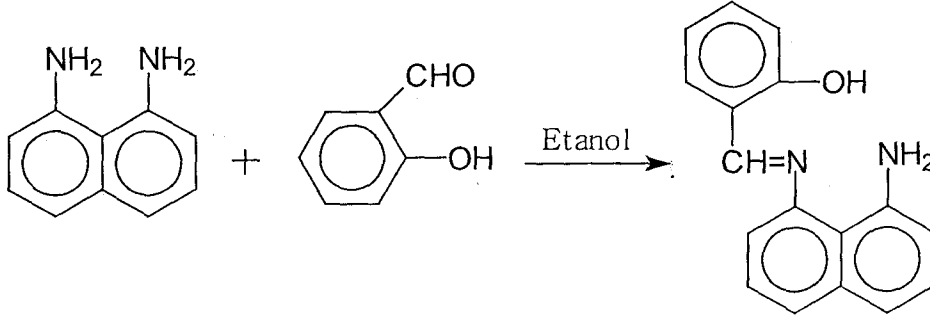
1,8-Diaminonaftalin, salisilaldehit, glasiyel asetik asit,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  çözücü olarak; etil alkol, kloroform, aseton ve DMSO.

#### 3.2. Uygulanan Metod

##### 3.2.1. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Schiff Bazı Ligandının (LH) Sentezi

3.16 gram (0.02 mol) 1,8-Diaminonaftalin 50 mL etanol'de çözüldü. Bu çözelti üzerine 3-4 damla glasiyel asetik asit ilave edildi. Daha sonra 7.32 gram (0.06 mol) salisilaldehitin 3 mL etanoldeki çözeltisi karıştırıcı üzerinde damla damla ilave edilerek reflaks edildi. Reaksiyon 6 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi tuğla kırmızısından koyu kahverengi bir renge döndü. Madde sıcak olarak bir behere boşaltıldı ve bir gece boyunca dinlendirildikten sonra süzüldü. Oluşan 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı alkol ve eter ile yıkandı. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen etil alkolde

kristallendirildi. Vakumda süzülüp, kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneyssel) C: 77.86 (78.22), H: 5.34 (5.48), N: 10.69 (10.47), Verim: 3.94 gr (%75.0), M.A.: 262 g/mol.



Şekil 3.1. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Schiff bazı ligandının (LH) sentezi.

### 3.2.2. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in (LH) Co(II) Kompleksinin Sentezi

0.3 gram (0.001 mol) 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı (LH) 50 mL etil alkolde 120 °C'de 15 dakika ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.14 gram (0.0005 mol) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile açık kiremit rengi olan çözelti ilk damlaların düşmesiyle giderek kahverengi bir renk aldı. Reaksiyon 12 saat reflaks edildikten sonra çökelek oluşumu gözlemlendi. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneyssel) C: 70.48 (70.44), H: 4.49 (3.98), N: 9.67 (9.66), Verim: 0.21 gr (% 61.0), M.A.: 578.93 g/mol.

### 3.2.3. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in (LH) Ni(II) Kompleksinin Sentezi

0.3 gram (0.001 mol) 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı (LH) 50 mL etil alkolde 120 °C'de 5 dakika ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.10 gram (0.0005 mol) NiCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilave edilir edilmez renk değişimi ve çökelek düşümü gözlenmedi. Ancak zamanla çözeltinin rengi açık kiremit renginden koyu kiremit rengine döndü. Reaksiyon 12 saat reflaks edildikten sonra çökelek oluşumu gözlemlendi. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek alkolde yıkanıp oda sıcaklığında

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON BİRİMİ

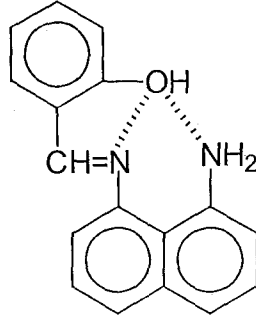
kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: 70.50 (72.17), H: 4.49 (3.30), N: 9.68 (9.54), Verim: 0.20 gr (% 57.0), M.A.: 578.71 g/mol.

### 3.2.4. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in (LH) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

0.3 gram (0.001 mol) 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen (LH) 100 mL'lik üç ağızlı balonda 50 mL etil alkolde 120 °C'de 5 dakika ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.34 gram (0.002 mol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilavesi ile koyu sarı olan çözeltinin rengi kahverengiye döndü. 12 saatlik bir reflaks işleminden sonra siyah renkli bir çökelek oluştu. Oluşan çökelek alkolde yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: 41.25 (41.65), H: 2.63 (3.20), N: 5.66 (6.68); Verim: 0.26 gr (% 52.0), M.A.: 494.58 g/mol.

## 4. SONUÇLAR

### 4.1. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Karakterizasyonu



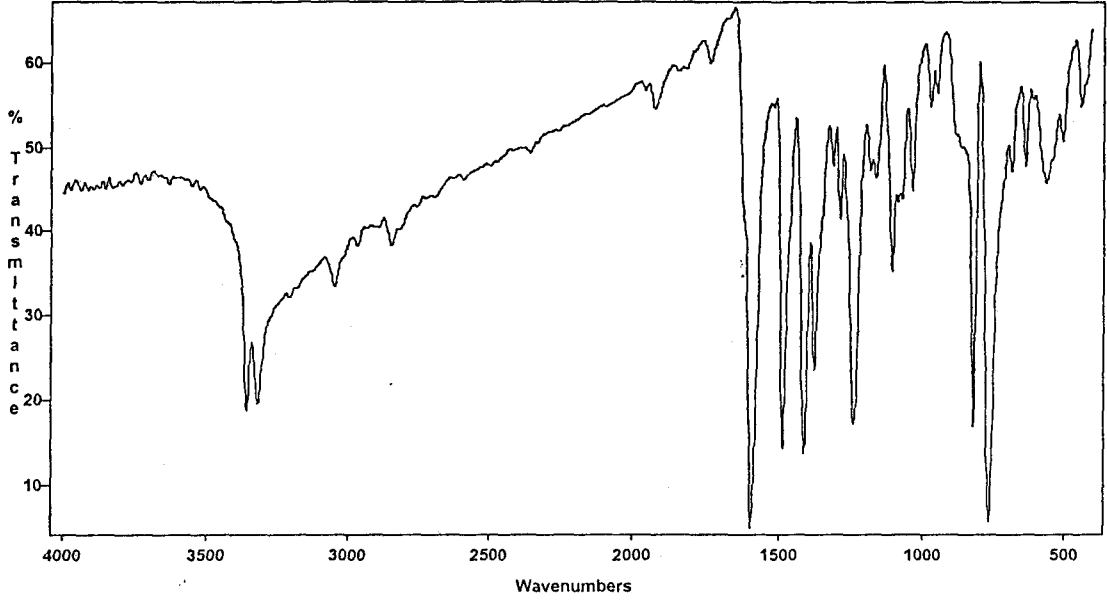
Şekil 4.1. 8-amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandı (LH)

Tablo 4.1. Liganda ait IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) spektrum sonuçları

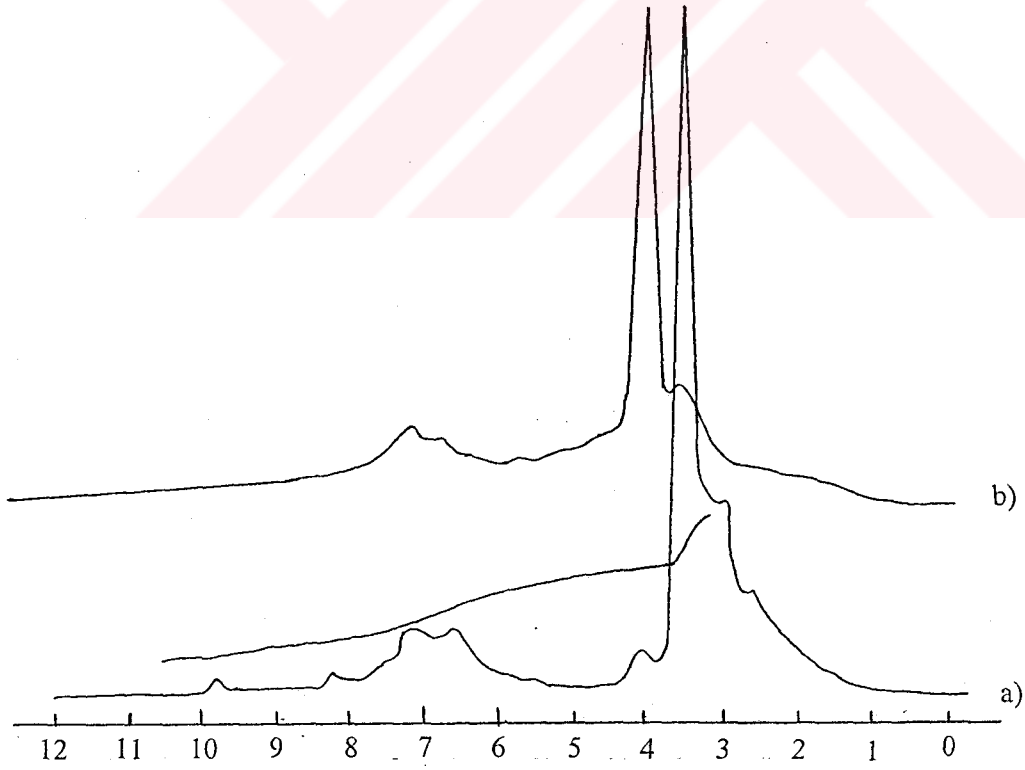
Fonksiyonel Gruplar	( $\text{cm}^{-1}$ )
(O-H...N) (molekül içi hidrojen bağları)	3000-2666
(N-H) (gerilme)	3358, 3319
Aromatik C-H	3069
Alifatik C-H	2967, 2857
(C=N) (gerilme)	1621
Aromatik C=C (gerilme)	1643
(N-H) (eğilme)	1600
(C-OH) (eğilme)	1380
(C-N) (gerilme)	1247
(C-O) (gerilme)	1170

Tablo 4.2. Liganda ait  $^1\text{H-NMR}$  (ppm) spektrum sonuçları

Fonksiyonel Gruplar	(ppm)
$\text{NH}_2$	4.1 (2H, geniş band)
Aromatik $\text{CH}$ protonları	6.40-7.60 (10H, çoklu band)
$\text{CH=N}$	8.25 (1H, tekli band)
Ar-OH	9.85 (1H, geniş band)

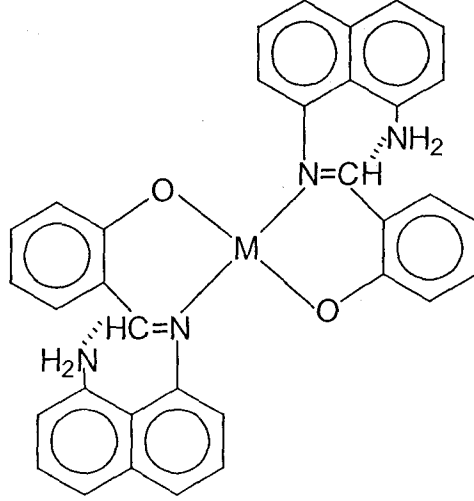


Şekil 4.2. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (LH) IR spektrumu

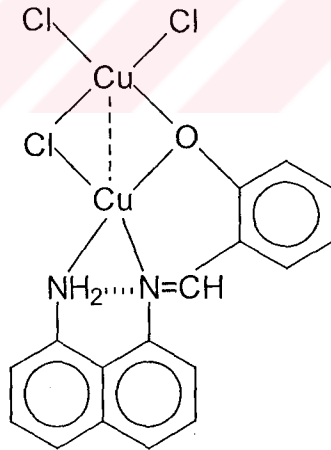


Şekil 4.3. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (a) DMSO (b) DMSO + D<sub>2</sub>O <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

4.2. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



Şekil 4.4. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (LH) Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin yapısı



Şekil 4.5 . 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (LH) Cu(II) kompleksinin yapısı.



**Tablo 4.3.** 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (LH) Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) spektrum sonuçları

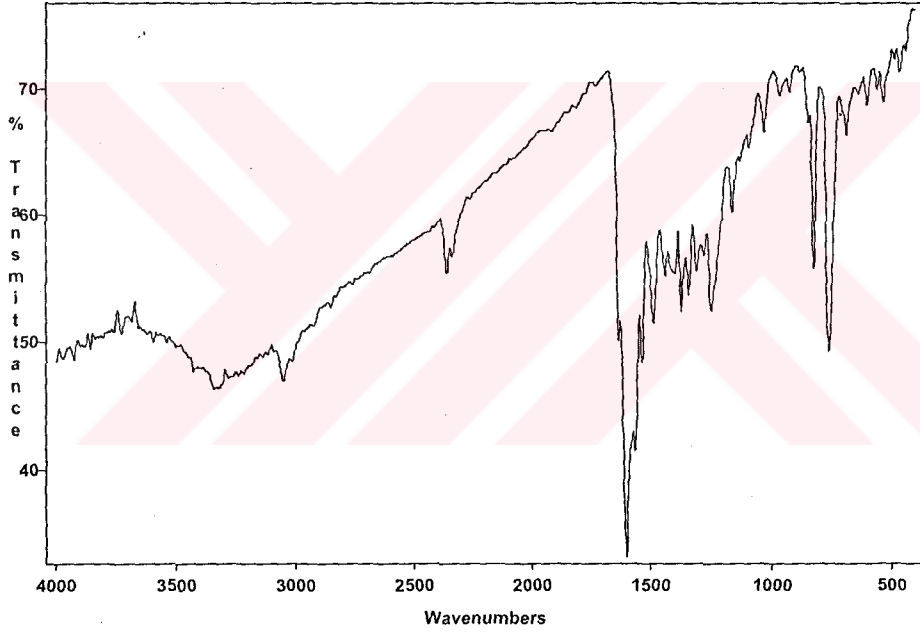
Bileşikler	[CoL <sub>2</sub> ]	[NiL <sub>2</sub> ]	[Cu <sub>2</sub> LCl <sub>3</sub> ]
(O-H...N) (molekül içi hidrojen bağları)	3500-2500	3500-2500	3666-2500
N-H (gerilme); (eğilme)	- ; -	- ; -	- ; 1589
Aromatik (C-H)	3049	3055	3050
Alifatik (C-H)	-	2914,2847	2934
Aromatik (C=C)	1637	1637	1644
C=N	1602	1604	1612
C-N	1249	1244	1242
C-O	1165	1165	1153
M-N	532	532	532
M-O	444	440	450

**Tablo 4.4.** Komplekslerin manyetik momentleri (B.M.)

Kompleks	d Orbitali Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	Eşleşmemiş Elektron Sayısı	Deneysel (B.M.)
[CoL <sub>2</sub> ]	(d <sup>7</sup> )	Kare Düzlem	1	1.72
[NiL <sub>2</sub> ]	(d <sup>8</sup> )	Tetrahedral	2	3.90
[Cu <sub>2</sub> LCl <sub>3</sub> ]	(d <sup>9</sup> )	Kare Düzlem (M-M Etkileşimi)	Dia	0.006 ≈0.00

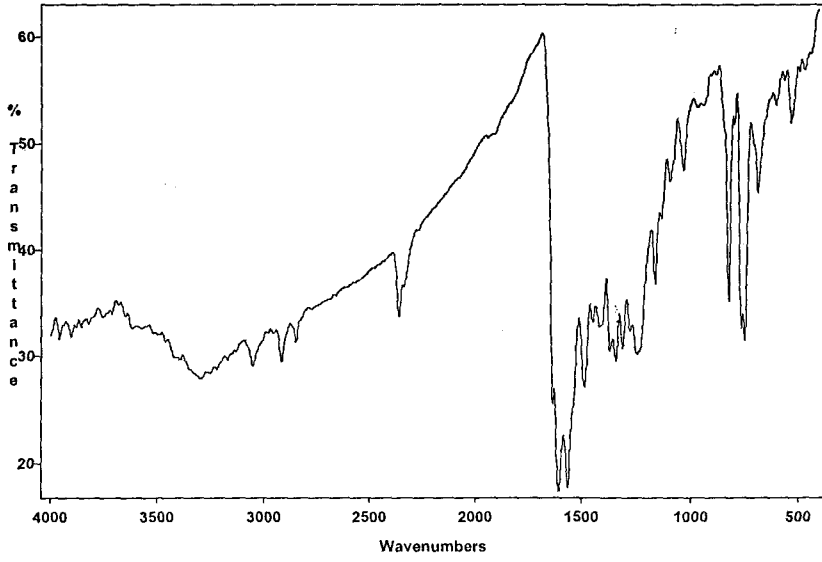
Tablo 4.5. Ligand ve komplekslerin UV-Vis spektrumları (nm) (Aseton ve Kloroform)

Bileşik (Çözücü)	Liganda Ait Geçişler	Komplekslere Ait Geçişler	
Ligand (Aseton)	375-531	—	—
[CoL <sub>2</sub> ] (Kloroform)	375-531	560	766
[NiL <sub>2</sub> ] (Kloroform)	421-526	637	728
[Cu <sub>2</sub> LCl <sub>3</sub> ] (Kloroform)	404-526	728	—

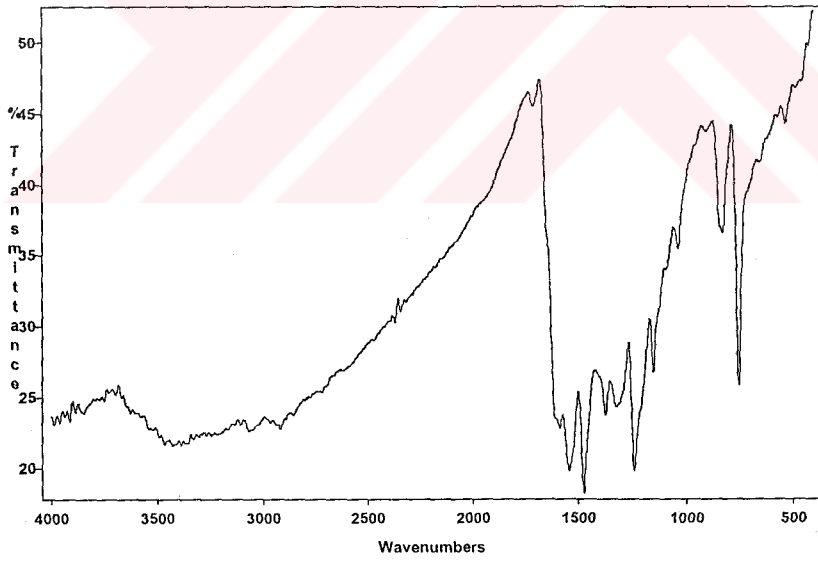


Şekil 4.6 . 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen ligandının (LH) Co(II) kompleksinin IR spektrumu

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



Şekil 4.7. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.8. 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen Ligandının (LH) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu

## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada 1,8-Diaminonaftalin ile salisilaldehit reaksiyona sokularak 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen (LH) Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu ligand ile  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reaksiyona sokularak kompleksleri hazırlanmıştır. Ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, magnetik süsseptibilite, molar iletkenlik, IR, UV-VIS ve  $^1\text{H-NMR}$  teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Hazırlanan ligand ve komplekslerin çözünürlüğü araştırılmıştır. Ligandın oda sıcaklığında etil alkol, kloroform ve asetonda çözündüğü, benzen ve dimetil sülfoksit gibi çözücülerde ise sıcakta çözündüğü belirlenmiştir. Komplekslerin oda sıcaklığında aseton, kloroform ve etil alkolde çözündüğü tespit edilmiştir.

Ligand ve komplekslerin yapısındaki fonksiyonel grupların tespiti için infrared spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bu metod ile ligand ve kompleks moleküllerine ait karakteristik titreşim bandları tespit edilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarından faydalanılarak bu yapıların literatürle uygunluğu tartışılmıştır.

8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in IR spektrumu incelendiğinde fenolik OH gerilme titreşimi güçlü molekül içi hidrojen bağlarından dolayı gözlenememiştir. Literatürde bu bandın  $3358 \text{ cm}^{-1}$  civarında çıktığı belirtilmektedir [72].

8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]naftalen'in IR spekturumunda  $3000-2666 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen geniş bant molekül içi hidrojen bağlarına (O-H...N) aittir.  $1621 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen keskin band azometin grubuna ait (CH=N) gerilme titreşimini ve  $1380 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen absorpsiyon bandı ise fenolik (C-OH) eğilme titreşimini göstermektedir [58]. Bu bandların varlığı Schiff bazının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Ligandın  $\text{DMSO-d}_6$  da çözünmesiyle alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ve bunun  $\text{D}_2\text{O}$ 'lenmesiyle elde edilen spektrumlar incelenerek  $9.85 \text{ ppm}$ 'de fenolik OH protonu,  $8.25 \text{ ppm}$ 'de azometin grubu (CH=N) protonu,  $7.60-6.40 \text{ ppm}$ 'de aromatik protonlar ve  $4.1 \text{ ppm}$ 'de  $\text{NH}_2$  protonları gözlenmiştir [73]. Oynak olan ve  $\text{D}_2\text{O}$  ile yer değiştirebilen  $\text{NH}_2$  protonlarının ve fenolik OH protonunun yeri  $\text{D}_2\text{O}$  ile etkileştirilerek net olarak tespit edilmiştir.  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesinden sonra  $\text{NH}_2$  protanlarının ve fenolik OH'a ait protonun kaybolması bu protonların döteryum ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Ligandın elementel analiz sonuçları yukarıdaki düşünceyi desteklemektedir [53].

$[\text{CoL}_2]$ ,  $[\text{NiL}_2]$  ve  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_3]$  komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde  $3666-2500 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen yayvan band  $\text{NH}_2$ 'ye ait gerilme titreşimlerinin görülmesini engellemiştir. Bu da komplekslerde molekül içi ve molekül arası güçlü hidrojen bağlarının oluştuğunun göstergesidir [53]. Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde gözlenmeyen fakat Cu(II)

kompleksinde gözlenen  $\text{NH}_2$  eğilme titreşiminin  $1589 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi  $\text{Cu(II)}$  kompleksinde  $\text{NH}_2$ 'ninde koordinasyona katıldığını göstermektedir. Düşük frekans bölgesine olan  $11 \text{ cm}^{-1}$  lik bu kayma metal iyonlarının  $\text{NH}_2$ 'ye ait N atomu ile bağ oluşturduğunun göstergesidir.  $\text{Cu(II)}$  kompleksinde gözlenen bu durum azotun elektronlarının metal iyonları tarafından çekilmesi ile  $\text{NH}_2$  bağının zayıflaması ve düşük enerjiye kayması şeklinde açıklanabilir [53,67,72].

Liganda imin grubunun ( $\text{CH}=\text{N}$ ) varlığını gösteren  $1621 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen titreşim bandının, kompleks bileşiklerinde düşük enerjili bölgeye kaydığı ( $1612\text{-}1602 \text{ cm}^{-1}$ ) görülmüştür. Bu kayma azometin grubunun ( $\text{CH}=\text{N}$ ) azot atomunun M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermiştir [72,74]. Yani azot atomu sahip olduğu ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordine kovalent bağ yapmıştır.

Ligandın spektrumunda  $1380 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen fenolik OH'a ait eğilme titreşimi komplekslere ait spektrumlarda gözlenmemiştir. Ayrıca komplekslerde C-O'ya ait gerilme titreşimlerinin gözlenmesi ( $1165\text{-}1153 \text{ cm}^{-1}$ ) fenolik OH grubunun protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini desteklemektedir.

IR spektroskopisinde düşük frekans bölgesi olan  $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  de Schiff bazı ligandı için absorpsiyon bandı gözlenmezken kompleks yapılarda bu bölgede bandlar gözlenmiştir. Bu bölgede gözlenen bandlar M-O ve M-N gerilme titreşimlerini göstermektedir. Komplekslerde  $480\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$  deki band M-N bağına,  $430\text{-}475 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen ve literatürle de desteklenen bandlar (M-O) gerilme titreşimlerini göstermektedir. Buradan da metal atomunun azometin azotu ve fenolik oksijen üzerinden koordinasyona girdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_3]$  kompleksinde  $270 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi gereken Cu-Cl titreşimi  $400 \text{ cm}^{-1}$  altında olmasından dolayı gözlenmesi mümkün olmamıştır.

Elementel analiz sonuçlarına göre  $[\text{CoL}_2]$  kompleksinin kare düzlem [25],  $[\text{NiL}_2]$  kompleksinin tetrahedral [75] ve  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_3]$  kompleksinin karedüzlem (dimerik yapı) yapılar sahip olduğu magnetik süsseptibilite ve elementel analiz sonuçları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Buna göre Co(II) ve Ni(II) komplekslerinde metal/ligand oranı 1:2,  $\text{Cu(II)}$  kompleksinde metal/ligand oranı 2:1 ve 3 mol klor iyonunun ligand olarak bağlandığı tespit edilmiştir.

Molar iletkenlik ölçümlerinde Co(II), Ni(II) ve  $\text{Cu(II)}$  komplekslerinin kayda değer bir iletkenlik göstermedikleri tespit edilmiştir bu da komplekslerin iyonik yapıda olmadıklarını göstermektedir [53].

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B.M.); manyetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış ve elementel analiz sonuçları da göz önünde bulundurularak Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin paramanyetik oldukları tespit

edilmiştir [25,75]. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 1.72 ve 3.90 B.M. olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda Co(II) kompleksinin kare düzlem, Ni(II) kompleksinin tetrahedral geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir. Manyetik süsseptibilite sonuçları önerilen yapılar ve literatür değerleri ile uyum halindedir [25,53]. Cu(II) kompleksinde ise diyamanyetik bir yapı söz konusudur. Cu(II) kompleksinde Cu...Cu etkileşmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Cu(II) kompleksinin dimerik yapılı olduğu ve 4'lü koordinasyon yaparak karedüzlem geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ligand ve komplekslerde 375-531 nm'ler arasında  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri tespit edilmiştir

[CoL<sub>2</sub>] kompleksinin elektronik spektrumunda 375-531 nm'ler arasında  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin yanısıra 560 nm'de  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ , 766 nm'de  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  geçişleri gözlenmiştir. UV'deki bu geçişlerin gözlenmiş olması kare düzlem yapının oluştuğunu göstermektedir [76,77]. Bir an için 1.72 B.M.'nin kuvvetli alan oktahedral yapıyı gösterdiği düşünülebilir; fakat elementel analiz ve UV'deki geçişler bu yapının oluşmayacağını açıkça göstermektedir.

[NiL<sub>2</sub>] kompleksinin elektronik spektrumunda 421-526 nm'ler arasında  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri ve 637 nm'de  ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ , 728 nm'de  ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$  geçişlerinin görülmesi yapının tetrahedral geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Ni(II) kompleksinin oktahedral yapıda olmayacağı elementel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Literatürde 2.0 B.M. üzerindeki değerinin tetrahedral yapıyı gösterdiğini dair deliller mevcuttur [76].

[Cu<sub>2</sub>LCuCl<sub>3</sub>] kompleksinin elektronik spektrumunda 404-526 nm'lerde  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri gözlenmiştir. Cu(II) iyonlarının 3d orbitalindeki tek elektronlar çiftleşerek tekli Cu-Cu bağı oluşturduğundan Cu(II) kompleksi diyamanyetik davranış göstermiştir. Bimetalik Cu(II) kompleksinde 728 nm'deki geçiş  $\delta \rightarrow \delta^*$  geçişine aittir. Bu geçişin görülmesi yapının kare düzlem olduğunu göstermektedir. 728 nm'de gözlenen pikin çok yayvan olması kare düzlem yapıyı ima etmektedir [78]. [Cu<sub>2</sub>LCuCl<sub>3</sub>] kompleksi diyamanyetik özellik gösterdiğinden <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınmaya çalışılmış; fakat kompleksin çözünmesinin yeterli olmaması nedeniyle 90 MHz <sup>1</sup>H-NMR Spektrometre cihazından gerekli spektrum elde edilememiştir.

## KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., 1972, *Koordinasyon Kimyası*, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
2. Huheey, E. J., 1972, *Inorganic Chemistry*, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York.
3. Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., 1990, *Anorganik Kimya I*, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
4. Griffith, J. S. and Orgel, L.E., 1957, *Ligand-Field Teory*, *Quart. Revs.*, 11, 381-389.
5. Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. and Changhai, H., 1987, XXV. International Conference on Coordination Chemistry, *Book of Abstract*, 663.
6. Metzler, D., and Snell, E.E., 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 979.
7. Pasavento, M. and Soldi, T., 1983, *Analys.*, 108, 1128-1134.
8. Fay, R. C. and Howie, J.K., 1979, *Am. Chem. Soc.*, 101, 115.
9. Keskin, H., 1975, *Gıda Kimyası*, İstanbul Üniv. Yayınları, İstanbul, 1046.
10. Porterfield, W.W., 1986, *Inorganic Chemistry*, Addison Wesley Publishing Company, Sydney-Canada, 286.
11. Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyası*, Ankara Üniv. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
12. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1993, *Anorganik Kimya*, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.
13. Pursell, K. F., Kotz, J.C., 1977, *Inorganic Chemistry*, W. B. Soundos. Co., Philadelphia.
14. Öncü, B. B., 1989, Bazı Birinci Sıra Geçiş Metalleri ve Antimon'un Propan 1,3-Disalisilaldimin Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
15. Huili, C., and Chang T.C., 1991, *Evr. Polym. J.*, 27, 1, 35-29.
16. Ready, K.H. and Lingappa, Y., 1994, *Indion J. of Chemistry*, 919-923.
17. Kuduk, J., 1994, *Transition Metal Chemistry*, 19, 239-296.
18. Chen, D., Martel, A.E., Sun, Y., 1989, *Inorg. Chemistry*, 28, 2647-2652.
19. Isse, A. A., Vianello, A. E., 1991, *J. Mol. Catal.*, 70, 197.
20. Felicio, R. C., Cavalheiro, E. T.G., Dockal, E.R., 2001, *Polyhedron*, 20, 261-268.
21. Gaber, M. and Issa, R. M., Alf, F.A., 1989, *Studies of Ti(IV) Chaletes with N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyhde with Aromatic Diamines*, *Thermochimica Acta*, 155, 309-316.
22. Xu, D., Chen, B.K., Cheng, C.K., Miki, N., 1989, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62,2384.
23. Wu, Z.Y., Xu, D.J., Freng. Z.X., 2001, *Polyhedron*, 20, 281-284.
24. Tüzün, C., 1996, *Organik Kimya*, Ankara, 545-547.

25. Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998, *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
26. Pauling, L., 1960, *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaco, N. Y., 145.
27. Boztepe, H., 1999, *Anorganik Kimya Prensipleri ve Uygulamaları*, Çukurova Üniv. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Adana.
28. Griffith, J. S. and Orgel, L. E., 1960, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Mathuen, London.
29. Greenwood, N.N. and Earnshaw, A., *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, Elmford, N.Y., 1077p.
30. Klonberg, F., Muetterties, E.L. and L.J., 1968, *Inorganic Chemistry*, 7, 2273.
31. Miessler, G. L. and Terr, D. A., 2002, *İnorganik Kimya*, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.
32. Mc Clure, M. L., Jung, K.W and Worrel, J. H., 1998, High Resulution NMR Analysis of Cobalt(III) Complexes with 1,8-Diamino-3,6-Dithiactone, *Coordination Chemistry Reviews*, 174, 33-50.
33. Massoud, S. S., 1994, Spectroscopic Investipation of Co(III) Complexes of 1,10-Diamino-4,7-Diazadecane, *Polyhedron*, 13, (9), 1467-1473.
34. Schiff, H., 1869, Untercuhungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.*, 150, 193-200.
35. Pfeiffer, T., and All, 1932. "Tricyclische Orthokondensierte Nebenvaleanzring", *Liebigs Annalen der Chemic*, 492, 81-127.
36. Patai, S., 1970. *Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley, New York, 238-247.
37. Köksal, H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, K. S. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
38. Yılmaz, E., 2000, Bazı Birinci Sıra Geçiş Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
39. Ağaoglu, G., 1999, Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
40. Uyar, T., 1998, *Organik Kimya*, Ankara, 270-271-334.
41. Tüzün, C., 1996, *Organik Reaksiyonlar*, 171-176, A. Ü Fen Fak. Organik Kimya Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No:3, Ankara.



42. Köksal, H., 1999, Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
43. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. and Ahmedzade, M., 2000, "Synthesis and Characterization of a New Cyclobutane Substituted Schiff Base Ligand and Its Co(II), Cu(II) and Ni(II) Komplexe" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 30(5), 843-855.
44. Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-to-4,5-Bis(Hidroksimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları, Doktora Tezi, K. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
45. Scovill, J. P., Klayman, D. L., Franchino, F., 1982, J. Med. Chem. 25,1261.
46. Scovill, J.P., Klayman, D. L. and Lambors, C., 1984, J. Med-Chem. 27,87.
47. West, D. X. and Pannel, K., 1989, Trans. Metal Chem., 14, 457.
48. Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988, Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylalimine Schiff Base Ligands and Its Complexes with Cobalt(II), Cupper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2831.
49. Huili C. and Chang T. C., 1990. Polymer Chem., 28, 3625-3638.
50. Garoufis A. Kasselouri S, Mitsopoulou CA. Sletten J, Papudimitriouc, Hudjiliadis N., 1999, Polyhedron, 18, 39-47.
51. Sürücüoğlu, K., Balaban, A., Erk, B., 2000, 2-Tiyofen Karboksaldehit ve 1,2-Diaminobenzenden Oluşan Schiff Bazı ile Bazı Geçiş Metalleri Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, AN-P48.
52. Taş, E., Çukurovalı, A., Kaya, M., 1998, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 29(3), 463-475.
53. Şekerci, M., 1997, 1,3 Dioksasikloalkan Alkilamino Grupları İçeren Ligandların Metal Komplekslerinin Eldesi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
54. Hasty, F., Wilson, L. J. and Hendrickson, D. N., 1978, Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers, Binuclear Cu(II) Schiff Base Compounds of Salcylaldehyde with Aromatic Polyamines, Inorg. Chem, 17, 1834-1841.
55. Zishen, W., Zigi, G. And Zhenhuan, Y., 1990, Synthesis, Characterization and Anticancer Activity of L-Alanin Schiff Base Complexes of Copper(II), Zinc(II), Nickel(II) and Cobalt(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20(3), 335-344.
56. Casellato, U., Guerrier, P. and Tamburini, S., 1990, Synthesis, Properties and Crystal Structures of New Mono-and Homo-Binuclear Uranyl(VI) Complexes with Compart Mental Schiff Bases, J. Chem. Soc. Dalton. Trans, 1533-1541.
57. Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., 1996, Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Mononuclear and Binuclear Complexes of Copper(II) with Schiff Bases

Derived from 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Amino-5-Pyrazolone, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26, 1589-1598.

58. Tümer, M., Erdoğan, B., Köksal, H., Serin, S., and Nutku Y., 1998, Preparation Spectroscopic Characterization and Thermal Analysis Studies of The Cu(II), Pd(II) and VO(IV) Complexes of Some Schiff Base Ligands, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(4), 529-542.
59. Tümer, M., Köksal, H., Şener, K. and Serin, S., 1999, Antimicrobial Activity Studies of The Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands, Trans. Metal Chem., 24, 414-420.
60. Köksal, H., Tümer, M. and Serin S., 1996, Synthesis and Characterization of Binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Chelates with Tetridentate Schiff Base Ligands Derived from 1,5-Diamonaphthalene, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 26(9), 1577-1589.
61. Amer, S. A., Gaber, M. and Issa, R. M., 1998. Synthesis and Properties of The Binuclear Vanadium(III) and Oxovanadium(IV) Chelates with Tetridentate Schiff Bases, Polyhedron, 7, 2635-2640.
62. Afilaka, B. E. and Ghose, B. N., 1990. Synthesis of Some Schiff Base Complexes of Lead(II) Lodide, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20(7), 951-962.
63. Kruger, P. E., Moubaraki, B., Murray, K. S. and Kiekink, R. T., 1994. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2129-2134.
64. Sarı, N., Gürkan, P., 2000, Bazı Heterosiklik Aldehitler ile Amino Asitlerinden Yeni Schiff Bazlarının ve Cu(II), Ni(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının Aydınlatılması. XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır. AN-S30.
65. Levent, A., Sönmez, M., Şener, A., 2000, Substitüe Salisilaldehitlerin 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-On ile Schiff Bazlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi. XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, OK-P70.
66. Güler, E., Ertul, Ş., Koçak, A., Okudan A., Şahin, M., 2000, İki Yeni Schiff Bazının Sentezi ve Bunların Bazı Geçiş Metalleri ile Komplekslerinin İncelenmesi, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, 0000AN-P33.
67. T0emel, H., İlhan, S., Şekerci, M., Ziyadanoğulları, R., 2001. Schiff Bazlı Yeni Cu(II), Ni(II) Co(III) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karekterizasyonu, XV. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, AN-S39.
68. Hamuryudan, E., A. Bayır, Z., Bekaroğlu, Ö., 2000, Synthesis and Complexation of a New Vic-Dioxime Ligand., 131, 175-180, Department of Chemistry, Technical University of İstanbul, TR-80626 Maslak, Turkey.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANİSYON MERKEZİ

69. Temel, H., İlhan, S., and Şekerci, M., 2002, Synthesis and Characterization of New Bidentate Schiff Base and Its Transition Metal Complexes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 32(9), 1625.
70. Hasan Aly, M.A., 1997, Complexes of Aquadridentate Schiff Base Ligand Derived from o-Phenylenediamine and 2-Formylcyclohexanone with Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pb(II) and UO<sub>2</sub>(VI), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 27, 6, 921.
71. Zahid, H. C. and Praveen, M., 2000, Synthesis, Characterization and Coordination Properties of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with A Novel Asymmetric 1,1-Ferrocene-Derived Schiff Base Ligand, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 30, 1, 175.
72. Kolawole, A., and Patel, K. S., 1981, The Stereochemistry of Oxovanadium(IV) Complexes Drived from Salicylaldehyde and Polymetylenediamines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1241-1245.
73. Birader, N. S. And Kulkarni, V. H., 1971, A Spectroscopic Study of Tin(IV) Complexes with Bidentate Schiff Bases, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2451-2547.
74. Lin, C., 1993. Synthesis and Characterization of Some Indium(III) Complexes of Schiff Bases, Synth. React. Inorg. Met.- Org.Chem., 23(7), 1097-1106.
75. Şekerci, M., and Alkan, C., 1999, 1-Amino-3-(N-Benzilamino)Propan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 11, 119-127.
76. Demirbaş, Ü., 1,2-Bis(p-Aminofenoksi)Etan Ligandı'nın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
77. Attari M. H., Mubarek, M. S., and Khalili, F. I., 1997, Preparation and Characterization of Some Tetradentate Schiff Bases and Their Complexes with Co(II), Ni(II) and Cu(II), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 27, 1,1.
78. Cotton A. And Wilkinson, 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ