

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**4-HİDROKSİASETOFENON İÇEREN AZINLERİN GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULTAN KULAKSIZOĞLU

**OCAK 2011
MUĞLA**

**T.C.
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**4-HİDROKSİASETOFENON İÇEREN AZINLERİN GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sultan KULAKSIZOĞLU

MUĞLA 2011

MUGLA ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Doç.Dr. Ramazan GÜP danışmanlığında Sultan Kulaksızoğlu tarafından hazırlana "4-Hidroksiasetofenon İçeren Azinlerin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez, .18./01./2011.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans/doktora tezi olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

İmza :

Üye : Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK

İmza :

Üye : Doç.Dr. Ramazan GÜP

İmza :

ÖNSÖZ

Tez konusunun seçiminde, çalışmaların yönlendirilmesinde, araştırma olanaklarının sağlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve bana yön veren değerli hocam Doç. Dr. Ramazan GÜP'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Bülent KIRKAN'a ve arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Cansu GÖKÇE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hep yanımda olduklarını bildiğim ve yaşamımın her döneminde daima bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışma Muğla Üniversitesi BAP projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu kuruma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Schiff Bazları.....	4
2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri.....	4
2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	8
2.1.3. Azometin grubunun geometrik izomeri.....	9
2.1.4. Schiff bazlarının sentezleri.....	9
2.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri.....	10
2.1.6. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması.....	12
2.1.6.1. N-O tipi Schiff bazları.....	13
2.1.6.2. O-N-O tipi Schiff bazları.....	13
2.1.6.3. O-N-S tipi Schiff bazları.....	14
2.1.6.4. N-N-O tipi Schiff bazları.....	14
2.1.6.5. O-N-N-O tipi Schiff bazları.....	15
2.1.6.6. N-N-N-N tipi Schiff bazları.....	15
2.1.6.7. Compartmental türündeki Schiff bazları.....	16
2.1.7. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları.....	16
2.2. Azinler.....	17
2.2.1. Azinlerin geometrik izomerleri.....	19
2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	20
2.3.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme.....	20
2.3.2. Ekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması.....	23
2.3.2.1. Basit ekstraksiyonlar.....	24
2.3.2.2. Tam ekstraksiyonlar.....	24
2.3.2.3. Ters akım ekstraksiyonu.....	24
2.3.2.4. Geri ekstraksiyon.....	24
2.4. Ağır Metaller ve Krom.....	26
2.4.1. Ağır metaller.....	26
2.4.1.1. Ağır metallerin etkileri.....	28
2.4.2. Krom.....	30
2.4.2.1. Kromun tabiatta bulunuşu.....	30
2.4.2.2. Krom kimyası.....	31
2.5. Kaynak Özetleri.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal.....	40
3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar.....	40
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	40

3.2. Deneysel Bölüm	41
3.2.1. 1,3-Bis(4-asetilfenoksi)propan (D^1)	41
3.2.2. 1,4-Bis (4-asetilfenoksi) bütan (D^2)	41
3.2.3. (1Z,1'Z)-1,1'-{Propan-1,3-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z) eth-1-yl-1-ylidene)} dihidrazin (D^3)	42
3.2.4. (1Z,1'Z)-1,1'-{Bütan-1,4-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z) eth-1-yl-1-ylidene)} dihidrazin (D^4)	43
3.2.5. Ligantların Sentezi	44
3.2.5.1. 1,3-Bis{4-{(1E)-1-((2E)-(pridin-2-ilmetilidene)hidrazonoildene)etil} fenoksi}propan (L^1)	44
3.2.5.2. 1,4-Bis{4-{(1E)-1-((2E)-(pridin-2-ilmetilidene)hidrazonoildene)etil} fenoksi}bütan (L^2)	44
3.2.5.3. 1,3-Bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil} fenol} propan (L^3)	45
3.2.5.4. 1,4-Bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil} fenol} bütan (L^4)	46
3.2.6. Komplekslerin sentezi	47
3.2.6.1. $[Cu_2(L^1)Cl_4]$ ve $[Cu_2(L^2)Cl_4]$	47
3.2.6.2. $[Cu_2(L^1)_2Cl_4]_n$ ve $[Cu_2(L^2)_2Cl_4]_n$	47
3.2.6.3. $[Ni_2(L^1)Cl_4]$ ve $[Ni_2(L^2)Cl_4]$	48
3.2.6.4. $[Ni_2(L^1)_2Cl_4]_n$ ve $[Ni_2(L^2)_2Cl_4]_n$	48
3.2.6.5. $[Cu_2(L^3)Cl_2(OH_2)_2]$ ve $[Cu_2(L^4)Cl_2(OH_2)_2]$	48
3.2.6.6. $[Cu_2(L^3)_2]_n$ ve $[Cu_2(L^4)_2]_n$	48
3.2.6.7. $[Ni_2(L^3)Cl_2(OH_2)_2]$ ve $[Ni_2(L^4)Cl_2(OH_2)_2]$	49
3.2.6.8. $[Ni_2(L^3)_2]_n$ ve $[Ni_2(L^4)_2]_n$	49
3.2.7. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	49
3.2.7.1. Metal pikratların ekstraksiyonu	49
3.2.7.2. Dikromat çözeltilerinin ekstraksiyonu	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	51
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
5.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	52
5.2. Magnetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi	53
5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları	53
5.4. Spektral Analiz Yorumları	55
5.4.1. IR spektrumu ile ilgili yorumlar	55
5.4.2. 1H -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	60
5.4.3. ^{13}C -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	61
5.4.4. UV-Vis spektrumu ile ilgili yorumlar	65
5.5. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu ile İlgili Yorumlar	66
5.5.1. Metal katyon ekstraksiyonu ile ilgili yorumlar	66
5.5.2. Dikromat anyon ekstraksiyonu ile ilgili yorumlar	67
5.6. Ligand ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar	68
5.6.1. Ligandların yapıları	68
5.6.2. Komplekslerin yapıları	69
KAYNAKLAR	72
EKLER	81
EK 1. Bileşiklerin IR Spektrumları	81
EK 2. 1H -NMR Spektrumları	93

EK 3. ^{13}C -NMR Spektrumları	97
EK 4. Ligand ve Komplekslerin UV Spektrumları	100
EK 5. Ligandların Ekstraksiyon Grafikleri	101
ÖZGEÇMİŞ	106

**4-HİDROKSİASETOFENON İÇEREN AZINLERİN GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Sultan KULAKSIZOĞLU

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2011

ÖZET

Bu çalışmada bis(4-asetilfenoksi)propan ve bis(4-asetilfenoksi)bütan içeren yeni asimetrik azinler ve bu ligandların Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile iki farklı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca yeni asimetrik azinlerin Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II) ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonlarının çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu çalışılmıştır. Çalışmamızın birinci aşamasında 4-hidroksiasetofenonun önce 1,3-dibromopropan ve 1,4-dibromobütan ve daha sonra hidrazin hidrat ile reaksiyonlarından dihidrazinler ve bu bileşiklerin salisilaldehit ve 2-pridinaldehit ile tepkimelerinden asimetrik diazinler sentezlenmiştir. Çalışmamızın ikinci aşamasında ise ligandların çeşitli metal(II) tuzlarıyla etkileştirilmesinden dinükleer $[M_2(L)X_n]$ ve polimerik $[\{M_2(L)_2X_n\}_n]$ Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri izole edilmiştir. Çalışmamızın son aşamasında ise diazinlerin sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II) ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonlarının sulu fazdan organik faza transferleri incelenmiştir. Ligandların ve onların komplekslerin yapıları elemental analiz, UV-Vis, IR, 1H NMR, ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemler ve magnetik süssebilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon, Azin, Shift Bazı, Dikromat Anyonu,
Ağır Metaller, Kompleks.

Sayfa adedi : 106

Tez yöneticisi : Doç. Dr. Ramazan GÜP

**SYNTHESIS OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF AZINES
BEARING 4-HYDROXYACETOPHENONE AND INVESTIGATION OF
SOLVENT EXTRACTION PROPERTIES**

(M. Sc. Thesis)

Sultan KULAKSIZOĞLU

**MUGLA UNIVERSITY
INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY**

2011

ABSTRACT

In this study new asymmetric azines bearing bis(4-acetylphenoxy)propane and bis(4-acetylphenoxy)butane and their two types of complexes with Cu(II) and Ni(II) ions were synthesized. The extraction ability of the new chelating azines from aqueous solution to organic phase were examined by the liquid–liquid extraction of selected transition metal [(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II)] cations and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anion. In the first step of this work, the dihydrazine compounds were synthesized by the reacting 4-hydroxyacetophenone with 1,3-dibromopropane and 1,4-dibromobutane and then hydrazine hydrate, respectively. The synthesized dihydrazines were reacted with salicylaldehyde and 2-pyridinealdehyde in order to obtain chelating diazines. In the second step, dinuclear $[\text{M}_2(\text{L})\text{X}_n]$ and polymeric $[\{\text{M}_2(\text{L})_2\text{X}_n\}_n]$ Cu(II) and Ni(II) complexes were isolated by the reacting of the synthesized diazine ligands with different metal(II) salts. In the last step of this work, the extraction of selected metal ions [Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II)] and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anion from aqueous phase to organic phase with synthesized were investigated. The structures of both ligands and complexes were confirmed by spectroscopic methods such as UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elemental analysis and magnetic susceptibility techniques.

Key Words: Solvent Extraction, Azine, Schiff Base, Heavy Metals, Dichromate Anion, Complex.

Page number : 106

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Ramazan GÜP

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Schiff bazı elde edilme tepkimesi	4
Şekil 2.2. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran kompleksin yapısı.....	7
Şekil 2.3. Salisilaldimin'in Syn-izomeri	9
Şekil 2.4. Salisilaldoksım'in Ni(II) kompleksi.....	11
Şekil 2.5. N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamininin kare düzlem metal kompleksi..	12
Şekil 2.6. N-O tipi Schiff bazı kompleksi	13
Şekil 2.7. O-N-O tipi Schiff bazı kompleksi.....	13
Şekil 2.8. O-N-S tipi Schiff bazı kompleksi.....	14
Şekil 2.9. N-N-O tipi Schiff bazı kompleksi.....	14
Şekil 2.10. O-N-N-O tipi Schiff bazı kompleksi.....	15
Şekil 2.11. N-N-N-N tipi Schiff bazı kompleksi.....	15
Şekil 2.12. Metalleri yan yana tutabilen "Compartmental" ligand çeşitleri.....	16
Şekil 2.13. N-N bağlı bileşiğin konformasyon şekilleri.....	19
Şekil 2.14. N-N bağlı asimetrik bis-schiff bazlarında geometrik izomeri	19
Şekil 2.15. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri ...	29
Şekil 2.16. Asidik çözeltideki krom türlerinin Frost Diyagramı	32
Şekil 5.1. L ³ ve L ⁴ ligandlarında hidrojen Bağı (n=3 veya 4).....	56
Şekil 5.2. D ¹ bileşiğinin yapısı	62
Şekil 5.3. D ² bileşiğinin yapısı	62
Şekil 5.4. D ⁴ bileşiğinin yapısı	63
Şekil 5.5. L ¹ bileşiğinin yapısı	63
Şekil 5.6. L ² bileşiğinin yapısı	64
Şekil 5.7. L ³ bileşiğinin yapısı	64
Şekil 5.8. L ¹ ligandının yapısı	68
Şekil 5.9. L ² ligandının yapısı	68
Şekil 5.10. L ³ ligandının yapısı	68
Şekil 5.11. L ⁴ ligandının yapısı	69
Şekil 5.12. [M ₂ (L ¹)Cl ₄] (n=3 ise) ve [M ₂ (L ²)Cl ₄] (n=4 ise) kompleksleri için önerilen yapılar.....	69
Şekil 5.13. [{M ₂ (L ¹) ₂ } Cl ₄] _n (n=3 ise) ve [{M ₂ (L ²) ₂ } Cl ₄] _n (n=4 ise) kompleksleri için önerilen yapılar.....	70
Şekil 5.14. [M ₂ (L ³)Cl ₂ (OH ₂) ₂] (n=3 ise) ve [M ₂ (L ⁴)Cl ₂ (OH ₂) ₂] (n=4 ise) kompleksleri için önerilen yapılar.....	70
Şekil 5.15. [{M ₂ (L ³) ₂ }] _n (n =3 ise) ve [{M ₂ (L ⁴) ₂ }] _n (n =4 ise) kompleksleri için önerilen yapılar.....	71
Şekil E 1.1. D ¹ bileşiğinin IR spektrumu	81
Şekil E 1.2. D ² bileşiğinin IR spektrumu	81
Şekil E 1.3. D ³ bileşiğinin IR spektrumu	82
Şekil E 1.4. D ⁴ bileşiğinin IR spektrumu	82
Şekil E 1.5. L ¹ ligandının IR spekturumu	83
Şekil E 1.6. [Cu ₂ (L ¹)Cl ₄] kompleksinin IR spektrumu	83
Şekil E 1.7. [Ni ₂ (L ¹)Cl ₄] kompleksinin IR spektrumu	84

Şekil E 1.8. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu	84
Şekil E 1.9. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu	85
Şekil E 1.10. L^2 ligandının IR spektrumu	85
Şekil E 1.11. $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu	86
Şekil E 1.12. $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu	86
Şekil E 1.13. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu	87
Şekil E 1.14. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu	87
Şekil E 1.15. L^3 ligandının IR spektrumu	88
Şekil E 1.16. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	88
Şekil E 1.17. $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	89
Şekil E 1.18. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu	89
Şekil E 1.19. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^3)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu	90
Şekil E 1.20. L^4 ligandının IR spektrumu	90
Şekil E 1.21. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	91
Şekil E 1.22. $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu	91
Şekil E 1.23. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu	92
Şekil E 1.24. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu	92
Şekil E 2.1. D^1 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	93
Şekil E 2.2. D^2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	93
Şekil E 2.3. D^3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil E 2.4. D^4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	94
Şekil E 2.5. L^1 ligandının ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil E 2.6. L^2 ligandının ^1H -NMR spektrumu	95
Şekil E 2.7. L^3 ligandının ^1H -NMR spektrumu	96
Şekil E 2.8. L^4 ligandının ^1H -NMR spektrumu	96
Şekil E 3.1. D^1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	97
Şekil E 3.2. D^2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	97
Şekil E 3.3. D^4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	98
Şekil E 3.4. L^1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	98
Şekil E 3.5. L^2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	99
Şekil E 3.6. L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	99
Şekil E 4.1. 1,2,3,4 ve 5 nolu bileşiklerin UV spektrumu	100
Şekil E 4.2. 6,7,8,9 ve 10 nolu bileşiklerin UV spektrumu	100
Şekil E 4.3. 11 ve 12 nolu bileşiklerin UV spektrumu	101
Şekil E 5.1. L^1 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği	101
Şekil E 5.2. L^2 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği	102
Şekil E 5.3. L^3 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği	102
Şekil E 5.4. L^4 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği	103
Şekil E 5.5. L^1 ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği	103
Şekil E 5.6. L^2 ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği	104
Şekil E 5.7. L^3 ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği	104
Şekil E 5.8. L^4 ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği	105

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Endüstride açığa çıkan metaller	27
Tablo 5.1. Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	52
Tablo 5.2. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları (bulunan(hesaplanan))	54
Tablo 5.3. Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri(cm^{-1})	58
Tablo 5.4. Ligandların bazı karakteristik $^1\text{H-NMR}$ değerleri(δppm)	61
Tablo 5.5. Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ (Decoupled) spektrum verileri (ppm)	65
Tablo 5.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis spektrumu verileri	66
Tablo 5.7. Ligandların metal katyonlarıyla % ekstraksiyon değerleri	67
Tablo 5.8. Ligandların dikromat anyonuyla farklı pH'larda %ekstraksiyon değerleri	67

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B.M	: Bohr Magneton
CHCl ₃	: Kloroform
dk	: Dakika
d	: Dublet
EtOH	: Etanol
g	: Gram
k	: Kuintet
mL	: Mililitre
%	: yüzde oran
nm	: Nanometre
NMR Spektroskopisi	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
s	: Singlet
t	: Triplet
TEA	: Trietilamin
UV Spektroskopisi	: Ultra Viyole Spektroskopisi
°C	: Santigrat Derece
λ	: Dalga boyu

1.GİRİŞ

Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışındaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin bozulması giderek çok daha ciddi bir hal almıştır. Nitekim ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığında, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısım halini almıştır. Doğal dengeyi bozan bu kirleticiler şu şekilde gruplandırılabilir: Organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktif maddeler, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır. Bu sebeple, çevresel su örneklerinde bulunan ağır metallerin nitel ve nicel tayini oldukça önemlidir. Ağır metal kirliliği içeren atık sular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir.

Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemler ortam sıcaklığında sulu veya organik fazda kullanılabilir. Bundan dolayı pirometalurjik ekstraksiyonu metoduyla karşılaştırıldığında fiyat açısından daha cazip ve oldukça az kirleticidir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacıyla kullanılabilmesi gibi, endüstride Cu(II), Ni(II) ve Co(II) gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir.

Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, aminoasitlerin nicel

taininlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksiklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi arttırmaktadır.

Çok dişli Schiff bazları farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiyometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip mononükleer ya da polinükleer kompleksler meydana getirebilmektedirler. Bu ligandlardaki fonksiyonel grupların değişmesi de komplekslerin bazı özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan, Schiff bazları konusunda çok sayıda çalışma yapılmış ve Schiff bazlarının çok çeşitli kompleksleri elde edilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan Schiff bazları gösterdikleri çeşitli özelliklerden dolayı, bilimsel ve ticari bakımdan oldukça önemli bileşiklerdir. Bu grupları içeren koordinasyon bileşikleri, boya ve lak sanayisinde, oto oksidasyon katalizörlerinde, polimer endüstrisinde, analitik reaktif olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayisinde, cevher zenginleştirmede, suların sertliğinin giderilmesinde, metal özütlenmesinde, antioksidan ve dezenfektan maddelerin sentezinde, roket yakıtı hazırlanmasında biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadır.

Schiff bazları ve azinlerin koordinasyon özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Bu tip ligandların koordinasyon kimyalarının daha iyi anlaşılmasında, ilginç donör sistemlerinin oluşturulması yardımcı olacaktır. Azinler yan yana iki tane donör atom ($-C=N-N=C-$) ihtiva ederler ve bu gruba bağlı sübstitüentler ile koordinasyon kimyaları değiştirilebilmektedir. Meydana gelen mono nükleer veya polinükleer komplekslerin yapısal karakterizasyonları bazı bağlanma modellerinin ortaya konmasına ve molekül sistemlerinin geliştirilmesine yardımcı olmuştur. Bununla beraber, bu konuda hala cevabı olmayan bir çok soru vardır ve beklenen kompleks sistemleri her zaman elde edilememektedir. Farklı koordinasyon sistemlerini, farmakolojik ve katalitik aktivitelerini, ilginç elektronik

ve magnetik özelliklerini tam olarak anlama isteği azinlerin koordinasyon kimyası üzerine araştırma yapmayı daha da çekici hale getirmektedir.

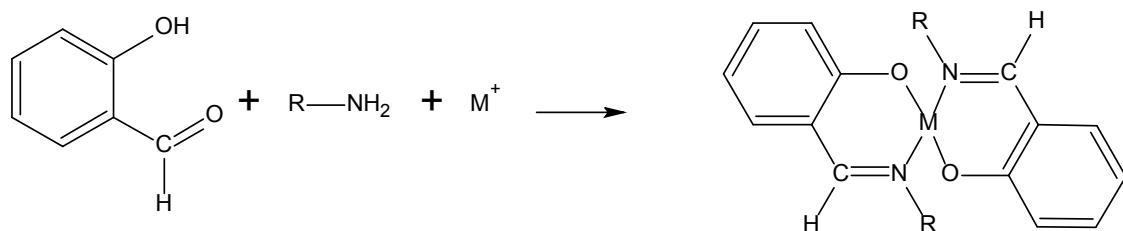
Her ne kadar literatürler de çeşitli metal ve anyonların ekstraksiyonu için kullanılan birçok ekstraktant mevcut ise de seçici, ekonomik ve çevreye zararsız ekstraktantların geliştirilmesine hala ihtiyaç vardır. Bu tip bileşiklerin sentezlenmesi çalışmamızın en önemli amacıdır. Bu çalışmanın bir diğer en önemli amacı ise ağır metal katyonlarını ve/veya bikromat anyonunu seçici ve etkili bir şekilde ekstrakte edebilen ve laboratuvar, çevre ya da endüstriyel proseslerde kullanılacak ekstraktantların dizayn edilmesidir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere “Schiff Bazları” denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere “Azometin ya da İmin bileşikleri” ve karbon azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin Grubu” denir.

Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiş (Schiff, 1869) ve daha ligand olarak kullanılmıştır. Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Bu tepkimeye ait denklem aşağıda verilmiştir.

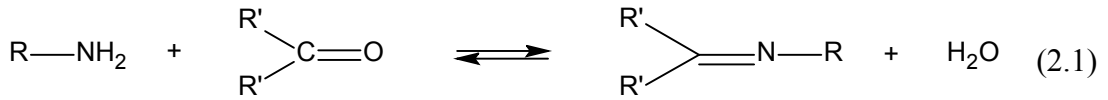


Şekil 2.1. Schiff bazı elde edilme tepkimesi

2.1.1. Schiff bazları ve özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril substituentini taşıyan schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-Alkil veya N-aril substitue imin yapısındaki schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH'larda Denklem 2.1'de gösterildiği gibi kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır.



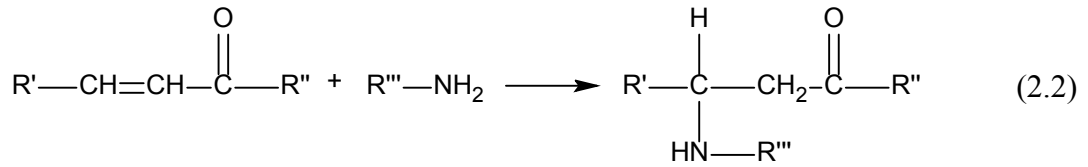
Reaksiyon iki yönlüdür ve hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (Örneğin: hidroksilamin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır.

Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Buradan diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır (Pratt, 1961).

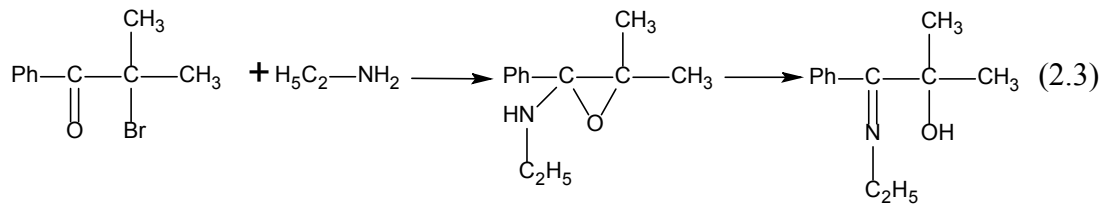
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir substituentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlatılmıştır (Pratt, 1961).

Aldehitler, primer aminlerle kolayca schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop bir karışım oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan schiff bazını elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Bilman, 1958; Patai, 1970).

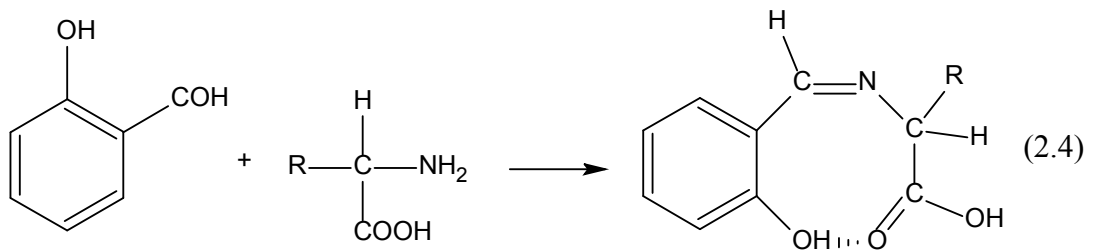
α -, β - doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonları oluştururlar.



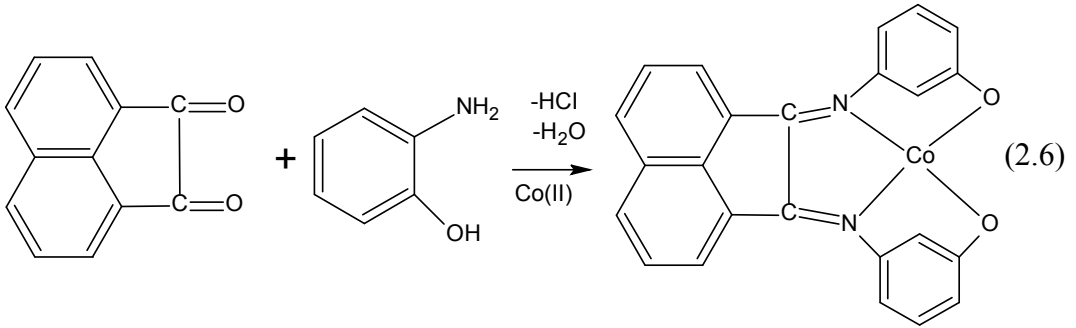
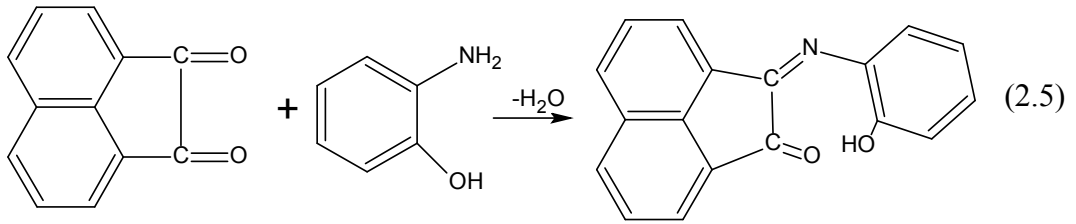
α -Bromoketonlar alkil aminlerle tepkimeye girdiğinde α -hidroksi iminleri verir. Reaksiyonda ara ürün olarak epoksitler oluşur (Stevens, 1963).



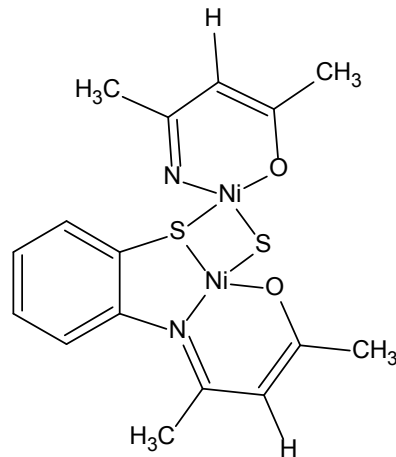
α -amino asitlerin o-hidroksi benzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri schiff bazları şelat bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir (Uçan, 2002).



Bir α -Diketon olan asenaftakinon metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturduğu Denklem 2.5'de gösterilmiştir. Aynı reaksiyon Co^{+2} ve UO_2^{+2} iyonları varlığında gerçekleştirildiğinde ise metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeni ile asenaftakinondaki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür (Bıçak, 1980).



Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto konumunda OH, SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana gelir (Ancin vd., 2002).



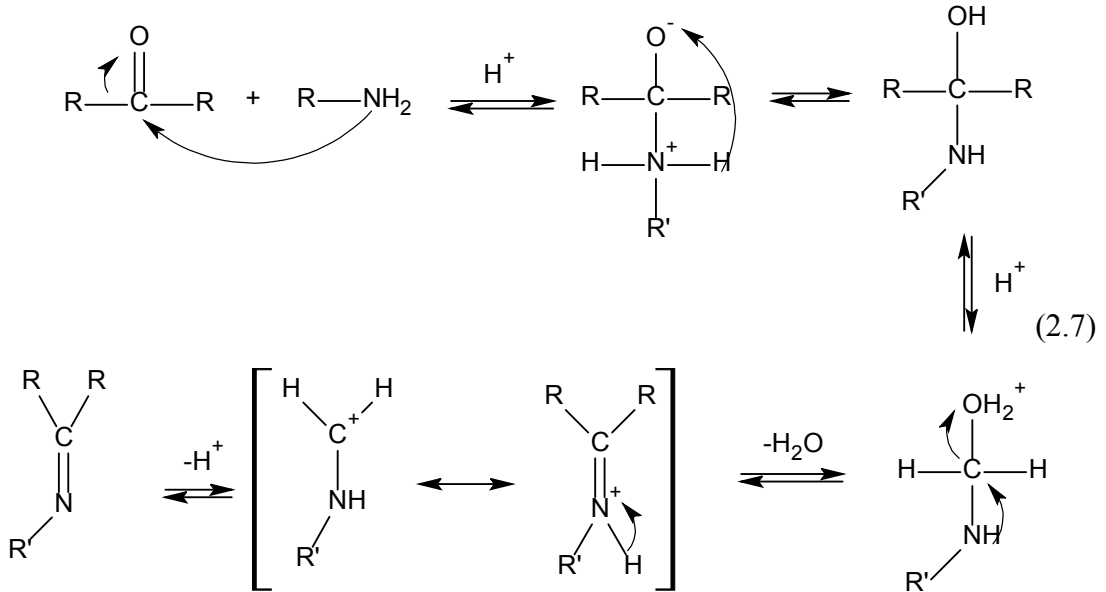
Şekil 2.2. Azometin bağına komşu orto konumunda SH grubu bulunduran kompleksin yapısı

2.1.2. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması; ilk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin asidik ortamda karbonil grubuna katılır. Daha sonra azot bir proton kaybederken oksijene bir proton bağlanır, protonlanmış $-OH$ grubu su olarak ayrılır (Denklem 2.7). İmin oluşmu pH 'a bağlı bir tepkimedir. $pH < 3$ olduğunda aminin tuzu oluşacağından serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve bu basamak tepkime mekanizmasında hız belirleyen basamak olur.

Asitliğin azalmasına karşılık birinci basamak daha hızlı ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH bu iki aşırı ucun arasındaki ($pH\ 3-4$) pH tır. Bu nükleofilik katılma tepkimesini başlatmak ve yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşmesi için yeterlidir (Uyar, 1988).

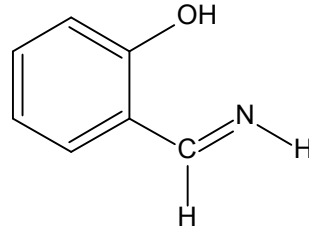
Nükleofilik katılma:



Bu mekanizma, hidrazonların, semikarbozonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Aralarındaki fark Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

2.1.3. Azometin grubunun geometrik izomeri

Aldiminlerde, syn-izomeri, C=N çift bağı çevresindeki hidrojen ve azota bağlı substitüentin çift bağ düzleminin aynı tarafında olması halinde kullanılır (Şekil 2.3).

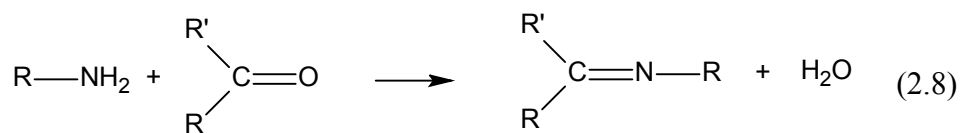


Şekil 2.3. Salisilaldimin'in Syn-izomeri

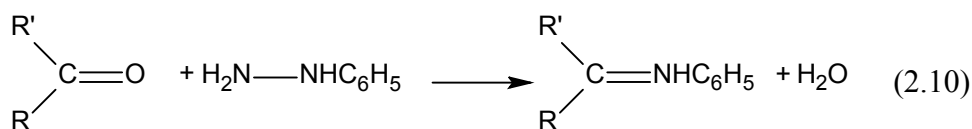
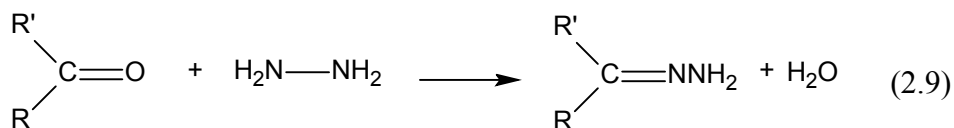
C=N bağı etrafındaki dönmenin C=C bağına göre daha kolay olması stereoizomerlerin birbirlerine dönüşebilmesini sağlar. Bunun nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azot atomunun azometin bağında bir polarizasyona yol açmasıdır. Eğer azometin grubundaki N atomunda elektron salıcı grup varsa, (oksimler ve hidrazonlarda olduğu gibi) elektronegatif grubun N atomunun negatif yüklerini karbona doğru itmesi polarizasyonun azalmasına ve kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Yani azot atomunda elektron salıcı bir grubun bulunması azometin bağı (C=N) etrafındaki dönmeyi zorlaştırır (Bıçak, 1980).

2.1.4. Schiff bazlarının sentezleri

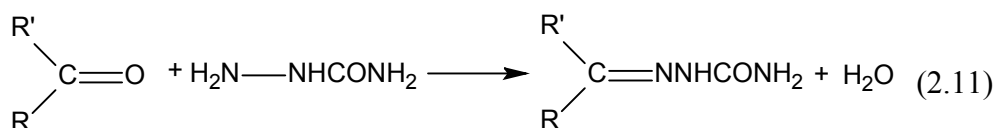
- a) Aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonlarından, Denklem 2.8' de verilmiştir.



- b) Aldehit ve ketonların hidrazin ve fenilhidrazin ile reaksiyonlarından, Denklem 2.9' ve 2.10'da verilmiştir.



- c) Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından, Denklem 2.11'de verilmiştir.

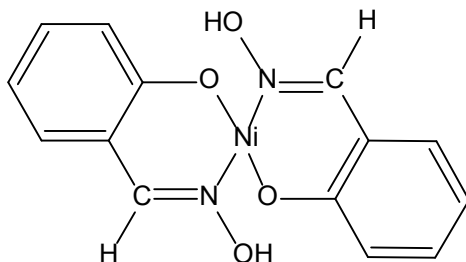


2.1.5. Schiff bazlarının metal kompleksleri ve spektroskopik özellikleri

Azometin bağındaki azot atomunun serbest elektron çifti taşıması bu grubun elektron verici olmasına yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu serbest elektron çiftini metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, eşleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin; fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli ve altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek

salisilaldoksim kompleksleridir (Demirhan, 1997). Bu kompleksler suda çok az çözünür (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Salisilaldoksim'in Ni(II) kompleksi

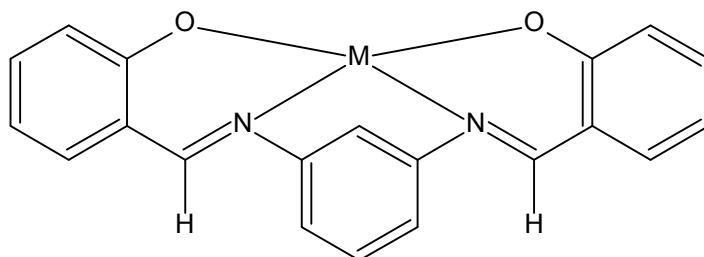
Bu tür bileşiklerin iki değerlikli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin yapıları karedüzlem veya tetrahedraldir. Bu yalnızca metal iyonunun karakterine değil, aynı zamanda azot atomundaki substituentlerin karakterine de bağlıdır.

Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması için en iyi metod magnetik susseptibilitesinin ölçümüdür. Ni^{+2} , Pd^{+2} ve Pt^{+2} iyonları d orbitallerinde 8 elektrona sahiptirler ($Ni^{+2} : (Ar) 3d^8 4s^0 4p^0$). Bu iyonların dörtlü koordinasyon yapıları için iki ayrı olasılık vardır. Bu iyonlar eğer dsp^2 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girerse böyle bir kompleks kare düzlem yapıda ve diamagnetik olacaktır. İyonlar sp^3 hibrit orbitalleri ile koordinasyona girdiğinde ise tetrahedral yapıda ve paramagnetik bir kompleks oluşur (Bıçak, 1980).

Kobalt atomu nikel atomundan bir eksik elektrona sahiptir ve dsp^2 hibrit orbitalleriyle bağ yapan Co(II) iyonunun kompleksleri karedüzlem yapıda ve bir tane eşleşmemiş elektron taşıdıklarından paramagnetiktir. Kobalt (II) 'nin sp^3 hibrit orbitalleri ile oluşturduğu tetrahedral yapıdaki komplekslerde ise üç tane eşleşmemiş paralel spinli elektron bulunduğu için paramagnetiktir. Kobalt (III) 'ün d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile bağ yaparak oluşturduğu oktahedral komplekslerde ise eşleşmemiş elektron yoktur. Oktahedral yapıdaki Co(III) kompleksleri diamagnetiktir.

Çinko(II) atomu d orbitalinde on elektrona sahiptir ve sp^3 hibrit orbitalleri ile tetrahedral yapıda diamagnetik kompleksler oluşturur. Salisilaldiminin ve salisilaldoksimin Ni(II), Cu(II) ve Pd(II) kompleksleri karedüzlem yapıda ve diamagnetiktir. Şekil 2.5' de yapısı verilen N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiamin

Ni(II) kompleksi karedüzlem yapıda ve diamagnetik, Cu(II) kompleksi ise karedüzlem yapıda ve paramagnetiktir (Mokhles, 2001).



Şekil 2.5. N,N'-bis(salisilaldehit)o-fenilendiaminin kare düzlem metal kompleksi

Geçiş metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR' de ($650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkar (Djebbar, 2001).

Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metal-oksijen (M-O) titreşim bandları $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı $420\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Burger, 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur.

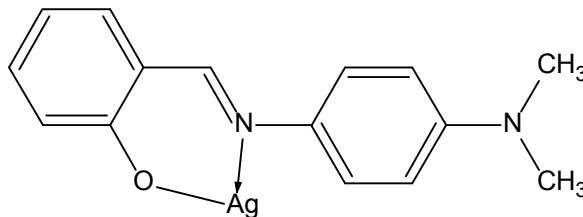
Su molekülü koordinasyon halinde ise --OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları $650\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri $3350\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında, eğilme titreşimleri $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bekaroğlu, 1982).

2.1.6. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N donör atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

2.1.6.1. N-O tipi Schiff bazları

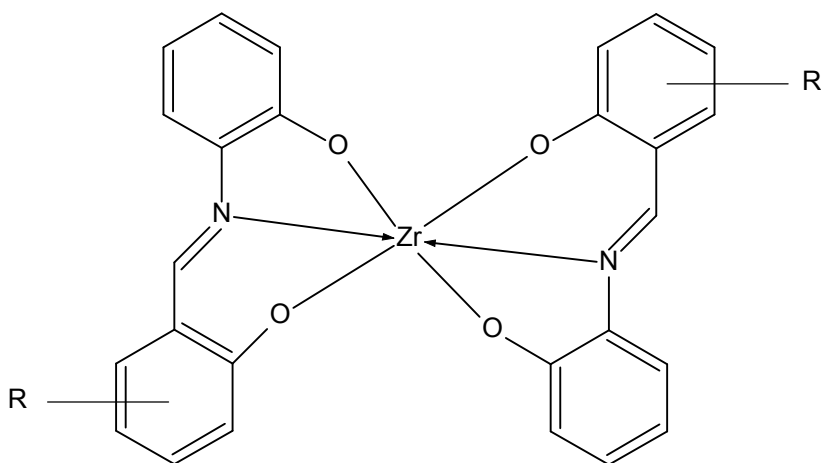
Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilin'in oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve Ag⁺ iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk ve Baran, 1990).



Şekil 2.6. N-O tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.2. O-N-O tipi Schiff bazları

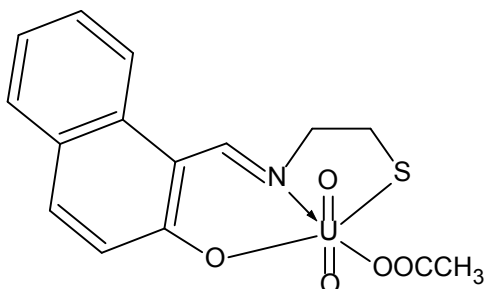
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç dişli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995).



Şekil 2.7. O-N-O tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.3. O-N-S tipi Schiff bazları

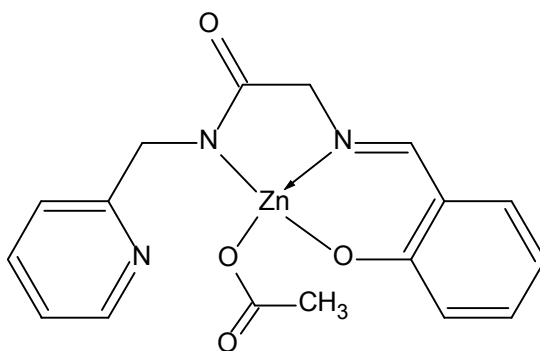
2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981).



Şekil 2.8. O-N-S tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.4. N-N-O tipi Schiff bazları

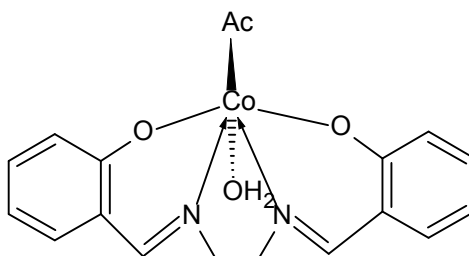
N-(glisil)-alfa-pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)-alfa-pikolil bileşiğinin bir Zn^{2+} tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroğlu, 1982).



Şekil 2.9. N-N-O tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.5. O-N-N-O tipi Schiff bazları

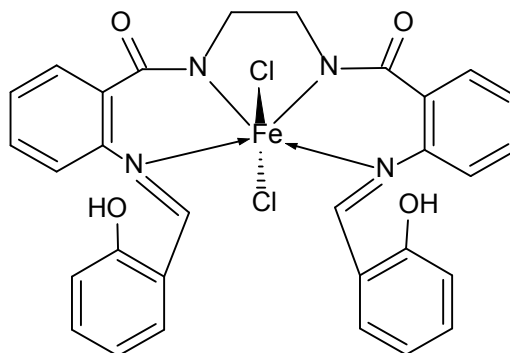
Süstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen, Co^{2+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir.



Şekil 2.10. O-N-N-O tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.6. N-N-N-N tipi Schiff bazları

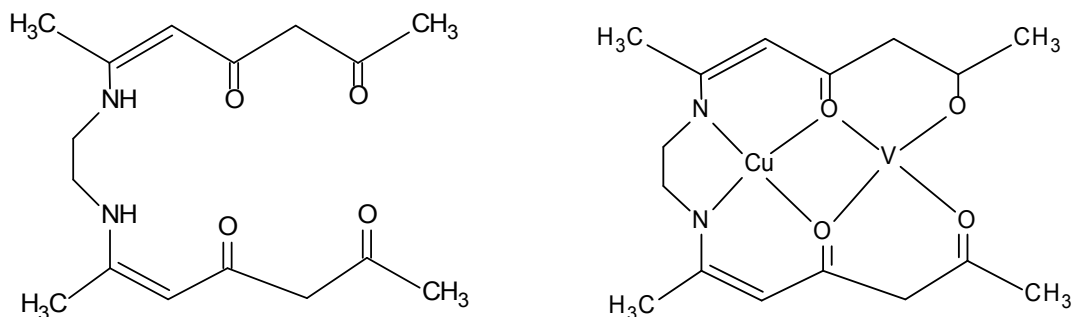
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.11. N-N-N-N tipi Schiff bazı kompleksi

2.1.6.7. Compartmental türündeki Schiff bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır (Şekil 2.12.). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Koç, 2006).



Şekil 2.12. Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri

2.1.7. Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusunda birçok 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 sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Serin, 1980).

Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Zuckier ve Denardo, 1997; Wang vd., 2005). Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında (Blower vd., 1996), bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak (Trafder ve Miah, 1986) kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için antistatik madde olarak (Allan vd., 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak

uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde (Öztürk, 1998) ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar.

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar (Sigman vd., 1979; McLachlan vd., 1996).

Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve antitümör, antiviral ve antiinflamatuvar ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff bazı ligandlarından oluşturulan Cu(II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır (Reddy ve Reddy, 2000).

1,10-Fenantrolin'in Cu(II) kompleksi etkili bir şekilde nükleolitik aktivite gösteren ilk sentetik geçiş metal kompleksidir (Pope ve Sigman, 1984). Bleomisin (Kane ve Hecht, 1994), pirol (Borah vd., 1998), tiyoeter (Dülger vd., 2000), oksim (Saglam vd., 2002), peptit (Garcia vd., 2003), imidazol (Gonzalez-Alvarez vd., 2002), gibi bazı ligandların da bakır kompleksleri DNA-yarıcı aktivite göstermektedirler.

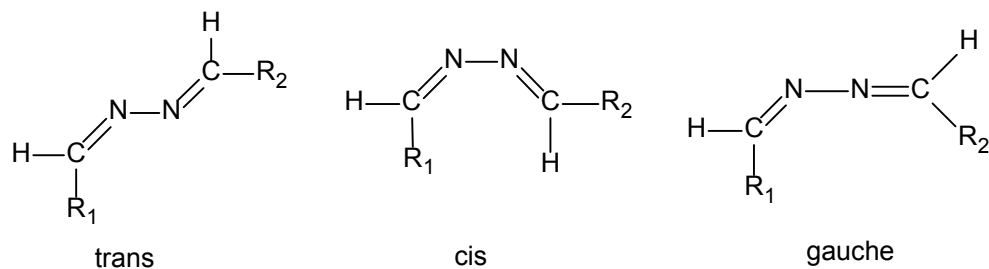
2.2. Azinler

Azinler ($R_2C=NN=CR_2$) 1,3-bütadienden türetilen 2,3-diazalardır. Azinler, ilginç reaktivite ve spektral özelliklerinden dolayı, son zamanlarda ilgi görmektedirler. Örneğin, azinler, koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmaktadır (Son, 2002). Azinler, siklo katılma reaksiyonlarında kolayca katılma verirler.

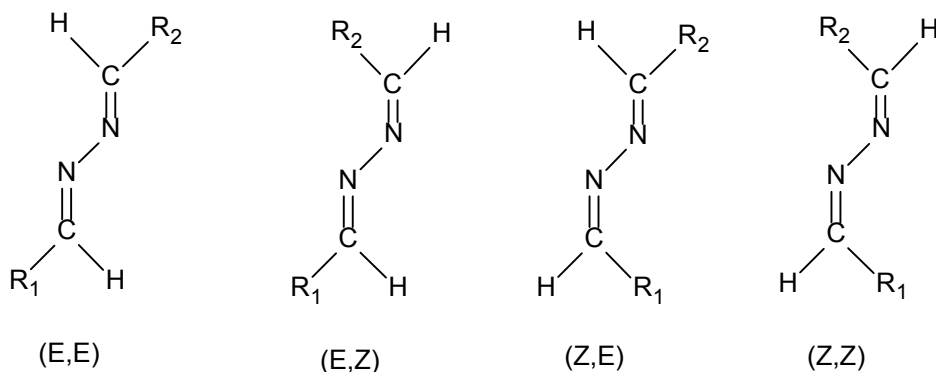
Aril azinlerde, elektron delokalizasyonu nedeniyle Denklem 2.12 'de gösterilen iki rezonans yapı oluşması beklenir.

2.2.1. Azinlerin geometrik izomerleri

N-N tek bağıny içeren hidrazin hidrat gibi diaminlerden oluşan simetrik olmayan Schiff bazları bu bağdan kaynaklanan bir esnekliğe sahiptir. Bu N-N bağından kaynaklanan esneklik sebebiyle farklı konformasyon şekilleri göstermiştir. Bunlar cis, trans ve “gauche” konformasyonudur (Şekil 2.13.). Ayrıca, 4 tip izomeri tespit edilmiştir. Bunlar E,E , E,Z , Z,E ve Z,Z izomerleridir (Şekil 2.14.) (Sanz vd., 1999).



Şekil 2.13. N-N bağlı bileşiğin konformasyon şekilleri



Şekil 2.14. N-N bağlı asimetrik bis-schiff bazlarında geometrik izomeri

2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

2.3.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve deriştirilmesinde, ayırmada kullanılan en etkili metotlardan birisidir (Alizadeh, 2002; Hirayama, 2005). Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır (Marczenko, 1986; Zolotov ve Kuz'min, 1990).

Çevre örneklerindeki eser metallerin tayin edilebilmesi için, sinyalin dedektörün ölçülebilir dinamik aralığı içerisinde olması gerekir. Bu nedenle sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem matriks etkilerini elimine eden hem de analiti deriştirmek için etkili bir zenginleştirme yöntemidir. Bunun dışında birlikte çöktürme, iyon değiştirici, katı faz özütleme gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri de, baştaki matriksden metalleri multi element ya da tek başına tayin yapabilmek için kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en tipik problemi örnek ve organik çözücünün büyük miktarda gerekli olmasıdır (Vidal ve Guardia, 1987; Akama, 2000; Giokas, 2002).

Ancak, atomik spektrometride organik çözücülerin kullanımı duyarlılığın artmasında önemli bir etki sağlamaktadır. Farklı çözücülerle duyarlılığın farklı şekilde arttığı yönündeki çalışmalar literatürde mevcuttur (Bengtsson ve Johansson, 1984).

Analitik kimyada önemli konulardan biri metal iyonunun ekstraksiyonunun iyileştirilmesidir (Puttemans, 1983). Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu bir çözeltiye organik bir çözücünün ilavesi ile yapılır ve sulu çözeltiden eser metallerin seçici ayrılmasında etkili bir tekniktir (Rao ve Ramakrishna, 1982). Genelde ekstraksiyon ile eser elementlerin ayrılmasında şelat reaktifleri kullanılır (Carasek, 2002).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda tuz etkisi (salting-out), suda kısmen çözünebilir çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyonlarda verimi iyileştirir ve sulu fazdan organik

faza metali ayırtırmada tuzun ilavesi olarak bilinmektedir. Genel olarak tuzlar ekstraksiyonda sulu çözeltiliye ilave edilir ve böylece yüksüz şelat kompleksi ayrılır (Davies ve Gillard, 1997). Bu metot yaygın olarak biyokimyacılar tarafından proteinlerin saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik moleküller ya da elektrolit olmayanlar ve su arasındaki (hidrojen bağı gibi) zayıf molekül içi güçler elektrolitlerin hidratasyonu nedeni ile kolayca bozulabilir.

Organik faza doğru metal komplekslerinin ekstraksiyonu, sulu fazdaki hidrojen iyonunun derişimine bağlıdır. Bu nedenle kompleksleşme ve ekstraksiyon için pH kontrolü önemlidir. Birçok şelat kompleksi düşük pH değerlerinde dissosiyasyon olur, ligand ve metal iyonu serbest kalır (Dellien ve Persson, 1979).

Sulu çözeltilide organik çözücünün çözünürlüğü önemli olup, ekstraktantın kaybına neden olur ve bu durum ekstraksiyonda verimi etkiler (Lu, 1989). Kullanılan çözücünün hacmi, iş fazlalığı, emülsiyon oluşum eğilimi, otomasyon için düşük potansiyel gibi dezavantajının yanı sıra, yüksek örnek kapasitesi, genellikle iyi tekrarlanabilirlik, geliştirilen yöntemin basitliği, standart metotlar için genel kabulü yöntemin avantajıdır (Lord ve Pawliszyn, 2000). Yüksek zenginleştirme faktörleri, basit hızlı kullanımı, matriks etkisini kolayca elimine edip, matriks normalizasyonu sağlaması yönünden de kullanışlıdır (Babu ve Naidu, 1991).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, suda çözünmeyen organik bir çözücüde çözülen ligand, sulu çözeltiliye temasla getirilir ve sulu fazdaki bir veya birkaç iyon, ligand yardımıyla organik çözücü fazına alınır. Bu işlemle iyonun organik çözücüdeki derişimi sudaki derişimine göre artırılır. Sulu fazda bulunan bir metal iyonunun, suyla karışmayan organik çözücüde çözülmüş bir ligandla temasla getirilmesi ve nötralleştirilmesi gerekir. Bunun sonucu metal iyonu ligand ile meydana gelen halkaların bir üyesi olur ve su molekülleriyle ilgisi kesilir. İyonun primer atmosferi tamamen değişir. Böyle bir duruma gelen bileşikler artık organik molekül gibi davranırlar ve organik fazda çözünmeye meyilleri artar. Metal iyonuyla meydana gelen şelat komplekslerinde genellikle beşli ve altılı halkalar bulunur. Bunlar en az gergin olan organik halkalardır. Halkaların dışında, koordinasyona giren atomlar da çok önemlidir. Koordinasyona giren atomlar ne kadar bazikse, meydana gelen halkalar da genelde o kadar dayanıklı olur.

Şelatlaşma sonucu meydana gelen halkann rezonans imkanının olup olmaması ve şelat halkasının meydana gelmesinde sterik etki de çok önemlidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma sıvı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz gibi birbirinde çözünmeyen çeşitli fazlar arasında yapılabilir. Ekstraksiyon heterojen bir olaydır ve faz kuralları ile incelenir. Tüm faz dağılımları için, Gibbs'in klasik faz kuralı aşağıdaki gibi formüle edilir:

$$N+F = Z+2 \quad (2.13)$$

Burada N faz sayısı, F serbestlik derecesi, Z bileşiklerin sayısı için sabittir. Eğer ki iki fazda madde eşit bir şekilde dağılmışsa, daha sonra sabit bir sıcaklık ve basınçta bu sistem değişmez. Bunun anlamı, bir fazdaki maddenin derişimi seçilirse, diğer fazdaki madde derişimi sabittir. Bununla birlikte her bir fazdaki madde derişimi arasında belli bir ilişki vardır. Bu ilişki kantitatif olarak dağılma kanununda ifade edilir (Morrison ve Freiser, 1957; Zolotov ve Kuz'min, 1990).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ayırmada her zaman ayrılması gereken madde tek fazda olmayıp, iki faz arasında eşit oranda da dağılıbilir veya maddenin alınacağı fazdaki derişimi diğer fazdakinden çok küçük olabilir. Bu gibi durumlarda bile ayırma işlemlerinden yararlanılabilir (Gündüz, 1988).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kesintili ve sürekli olmak üzere iki türlü yapılmaktadır. Katı karışımların kesintili ekstraksiyonu için cam kapaklı bir erlendeki karışım, yalnız ayrılacak maddeyi çözebilen çözücü ile bir süre çalkalandıktan sonra çözelti; aktarma, süzme veya santrifüjleme ile ayrılır. Bu işlem için örneğin ayrılacak maddenin çözünürlüğüne ve miktarına bağlı olarak, uygun hacimdeki çözücü ile iki üç defa çalkalanması yeterlidir. Bir çözeltideki maddenin sürekli ekstraksiyonu ise ayırma hunisinde yapılır. Bu amaç için analiti ihtiva eden çözeltiyi, analiti daha çok çözen ve çözelti ile karışmayan bir çözücü ile çalkalamak gerekir. Analitin mümkün olduğu kadar tam ayrılması için ne kadar çözücü ile kaç defa çalkalamak gerektiği hesaplanabilir (Dikman, 1985).

Bütün ayırma işlemleri, bir karışımdaki bileşenlerin daha sonra mekanik olarak ayrılabilceği iki fazda dağılmasıyla ilgilidir. Bir bileşenin her bir fazdaki miktarının

oranı (dağılma oranı), diğer bileşenin oranından önemli ölçüde farklı ise iki bileşenin ayrılması mümkün olabilir. Ayırmanın derecesi, dağılma oranlarındaki farka bağlıdır.

Bu fark büyük ise tek basamaklı ayırma işlemleri yeterli olabilir. Ancak bir bileşenin dağılma oranı hemen hemen sıfır; diğer bileşenin dağılma oranı çok büyük değilse, böyle durumlarda çok basamaklı bir ayırma işlemi gerekir. Ayrılacak türlerin her ikisi içinde dağılma oranlarının sıfırdan büyük ve birbirine yakın olduğu durumlarda ise daha karmaşık işlemler gerekli olur. Bu durumda da kromatografi gibi çok basamaklı fraksiyonlama teknikleri kullanılır.

Fraksiyonlama, çözünenlerin dağılma oranlarındaki farklılara dayanır. Ancak, iki nedenden dolayı fraksiyonlama ile yapılan ayırma daha verimli olmaktadır. Bunlardan birincisi, fraksiyonlama tekniklerinde iki faz arasındaki dağılma işleminin ard arda çok fazla sayıda yapılmasıdır. İkincisi ise dağılmanın her zaman yeni iki faz arasında meydana gelmesidir. Tam bir ekstraksiyon işlemi, bir fraksiyonlama işleminden, fazlardan sadece birinin taze kısımlarının kullanılması yönünden farklıdır.

2.3.2. Ekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması

Organik çözücülerle bileşiklerin ekstraksiyonu birçok farklı kimyasal yöntemleri içermektedir. Şelat kompleksleri nötral, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılabilir. Tüm bu türlerde koordinasyonu doymuş ve doymamış da olabilir. Bu nedenle ekstraksiyon yöntemlerinin klasik sınıflandırması zordur. Yapılan sınıflandırmalar ise ekstraksiyonda kullanılan reaktiflerin benzerliği üzerine temellendirilir. Kullanılan reaktif tipine göre üç gruba ayrılabilir:

- 1- Nötral reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 2- Asidik reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 3- Bazik reaktiflerle ekstraksiyonlar (Zolotov, 1970).

Birbiri ile karışmayan çözücüler arasındaki dağılma dengelerine dayanan üç tip ayırma işlemi vardır. Bunlar:

2.3.2.1. Basit ekstraksiyonlar

Karışımdaki bir türün dağılma oranı makul ölçüde büyük (diğer türlerinkinin 5–10 veya daha fazla katı ise) ve diğer türlerin dağılma oranı oldukça küçük (<0.001) ise, ekstraksiyonla basit, hızlı ve kantitatif şekilde ayırma yapılabilir. Analit içeren çözelti, birçok defa yeni çözücü ile ard arda ekstrakte edilir. Sıradan bir ayırma hunisi kullanılır, analiz tamamlandığında hunide orijinal çözelti ve ekstrakt kalabilir.

2.3.2.2. Tam ekstraksiyonlar

Tam ekstraksiyonla, bir karışımdaki dağılma oranı nispeten küçük olan bir bileşeni (<1) dağılma oranları sıfıra yaklaşan bileşenlerden ayırmak mümkün olur. Bu tip ekstraksiyonda organik çözücünün otomatik olarak damıtılmasını, yoğunlaşmasını ve sürekli olarak sulu tabakadan geçirilmesini sağlayan Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılır. Böylece bu cihazla taze çözücü ile birkaç yüz ekstraksiyona eşdeğer bir ekstraksiyon bir saat veya daha az bir sürede fazla bir dikkat gerekmeden yapılabilir.

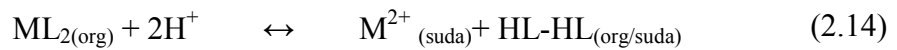
2.3.2.3. Ters akım ekstraksiyonu

Yüzlerce ard arda ekstraksiyonun yapılmasını sağlayan otomatik düzenekler geliştirilmiştir. Bu aletlerle fraksiyonlama, ters akım prensibine göre olur. Burada bir seri farklı basamaklarda iki fazın taze kısımları arasında dağılma meydana gelir. Tam bir ekstraksiyonla, ters akım tekniği arasındaki fark, tam ekstraksiyonda sadece bir fazın taze kısımlarının kullanılıyor olmasıdır. Ters akım metodu ile dağılma oranları hemen hemen aynı olan bileşenlerin ayrılması mümkün olur.

2.3.2.4. Geri ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme yönteminde analit, asidik bir sulu çözelti ile organik fazdan sulu faza doğru yeniden ekstrakte (geri ekstraksiyon)

yapılabilir. Fakat genellikle organik fazda direkt olarak metal derişimlerinin ölçümü de mümkündür. Sulu çözeltinin pH'sı metal komplekslerinin kantitatif ayrışmasını sağlamak için yeteri kadar düşük olmak zorundadır. Metal kompleksinin kararlılığı pH'ya bağlıdır. Bu yolla analitin matriks komponentlerinden tam ayrılmasını sağlamak mümkündür.



Analitin saf sulu çözeltisinde analiz gerçekleştirildiğinde herhangi bir girişim olması imkânsızdır. Analizlerin tekrarlanabilirliği genellikle sulu çözeltilerinde, organik çözeltilerdekenden daha iyidir (Lajunen, 1991). Arzu edilen eser elementleri içeren organik çözücüler, AAS, AES ve radyoaktif ölçümleri içeren teknikler tayinlerin birçoğu için direkt olarak kullanılabilir. Organik çözücülerin varlığında sinyallerin iyileşmesi alevli emisyon ve absorpsiyon spektrometresinde iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, tayin basamağından önce organik fazdan sulu faza eser elementlerin ekstraksiyonunu yapmak sıklıkla gereklidir. Sıyırma olarak adlandırılan bu proses birbirini izleyen iki teknikle gerçekleştirilir. Birincisinde ekstrakte edilebilir kompleksler, uygun şartlar altında diğer reaktifler veya asitler varlığında bir sulu çözeltiliye eser elementlerin geri ekstraksiyon ile alınmasıdır. Ekstrakte edilen elementlerin birbirinden ayrılması sıklıkla geri ekstraksiyonla gerçekleştirilir. Diğer teknik organik çözücünün buharlaştırılmasıdır. Genellikle su ve mineral asitlerin küçük miktarlarının varlığında, organik çözücü buharlaştırılarak yapılır. Basit olmakla birlikte, buharlaşmadan dolayı istenilen eser elementlerin kaybından kaçınılmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca organik çözücünün tutuşabilmesinden dolayı tehlikelidir (Mizuike, 1983).

Ekstrakte edici maddelerin en etkili şekilde kullanılabilmesi için aşağıdaki şartlar gereklidir;

1. İyi iyon çekilmesi için kullanılan kompleksleştiricilerin hızlı bağlanma özelliğinin olması gerekir. Yani ligant karbonil, siyan v.b. grupları ihtiva etmelidir.
2. Hidrolize karşı dayanıklı olmalıdır.

3. Seçici iyon kompleksleştiricileri, yeryüzünde ve suda çok bulunan alkali ve toprak alkali metallere ilgisi olmamalıdır.
4. Ekstrakte edilen metal iyonu için yeterince yüksek bağlanma kuvvetine sahip olmalıdır.
5. Ekstraksiyondan sonra ligandın ve metalin geri kazanılmasına uygun olmalıdır.

2.4. Ağır Metaller ve Krom

2.4.1. Ağır metaller

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere Toksik Metaller denir. Toksik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Toksik metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Bugün bilinen elementlerin sayısı 106'dır. Bunlardan 84 tanesi metaldir.

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır.

Eser miktarda bile sakıncalı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu "ağır metaller" diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se ve Zn gibi elementler oluşturur (Eckenfelder, 2000). Bu metallerin belirli çevresel şartlar altında biriktirilebilir olması, yüksek derecede toksik olmaları ve bütün sucul sistemlerde kararlı olarak bulunmalarından dolayı, önemli bir grubu oluşturmaktadır (El-Sikaily vd., 2004).

Günümüzde maden ve metal işletmelerinin gerek sayı gerekse kapasite olarak artması, kimyasal tarım ve ziraat uygulamalarının yaygınlaşması, nüfus artışına paralel olarak evsel atık deşarjlarındaki artış, kömür, motorin ve fuel oil gibi fosil yakıtların yaygın bir şekilde kullanımı sonucu yağmur gibi atmosferik olaylar aracılığı ile ağır metaller sulara karışmaktadır.

Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak bir metal bileşiği başka bir bileşiğe dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir. Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere sürüklenirler.

Ağır metal kirliliği içeren atık suların biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır.

Gerek doğal gerekse antropojenik faktörlerin etkisi ile sucul ortamda derişimi artan ağır metaller, sucul organizmalar tarafından ortamdan alınmakta ve besin zinciri aracılığıyla üst trofik düzeylere artan derişimlede iletilerek metabolik bakımdan aktif doku ve organlarda birikmektedirler. Bu şekilde hücresel veya moleküler düzeyde yapısal ve işlevsel bozukluklara neden olmaktadır.

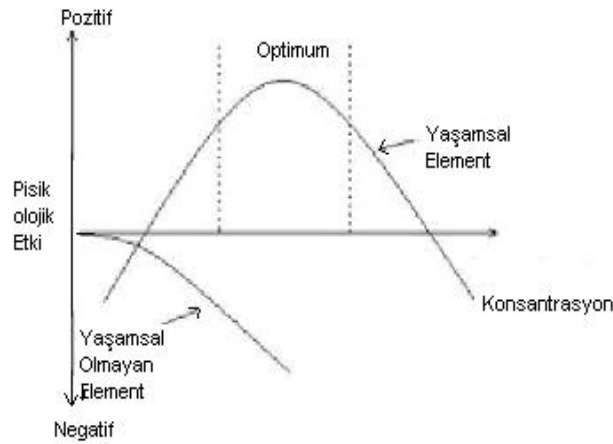
Metaller toksik ve toksik olmayanlar olarak ikiye ayrılır. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanlarıkinden daha azdır. Ayrıca, toksik olanların bir kısmı yer kabuğunda eser olarak bulunur., bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur. Bunlardan da en yaygın olanları civa ve kurşundur.

2.4.1.1. Ağır metallerin etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olanların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından, besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin, birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller, çok düşük konsantrasyonda bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açmaktadır. Buna en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır.

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir.

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Fakat ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, ayrıca canlı türüne ve metal iyonunun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH vb) bağlı olarak etki gösterirler. Bu nedenle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum ağır metal konsantrasyon değerleri sınırlandırılmıştır.



Şekil 2.15. Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri

Çinko (Zn), bakır (Cu), demir (Fe) gibi belirli miktarların altında toksik olmayan ve vücut için gerekli olan bazı elementler ise fazla miktarda veya uzun süreli alındıklarında toksik etki göstermektedirler. Ayrıca ikinci gruptaki bu elementler yetersiz ya da eksik miktarda alınmaları halinde de vücutta birtakım hastalıklara neden olmaktadır. Bu nedenle toksik veya toksik olmayan elementlerin sınıflandırılması kesin olarak yapılamamaktadır (Günbey ve Şerifoğlu, 1993).

Gıdalara toksik element bulaşmaları çok çeşitli kaynaklardan olmaktadır. Bu kirletici kaynaklardan doğaya yayılan toksik metaller doğadan bitkiye geçmekte, insanlar ve hayvanlar tarafından gıdalarla birlikte alınmakta, uygulanan değişik teknik süreçlerle yeniden doğaya dönmekte veya canlı bünyesinde birikim yapmaktadır. Endüstri ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak gerekli önlemler alınmazsa bu çember içerisinde dolaşan metal miktarının giderek artacağı belirtilmektedir.

Gıda maddelerinde doğal halde bulunan toksik elementler genellikle insan sağlığına zararlı olacak düzeyde değildir. Söz konusu bu elementlerle zehirlenme olayları, doğal miktarlarının bulaşma yoluyla yükselmesinden ileri gelmektedir. Kimyasal bulaşmalar doğal, çevresel ve teknolojik kaynaklı olabilmektedir.

Gıda-Tarım Örgütü (FOA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bünyesindeki gıda kodeks komisyonu günümüz teknolojisini göz önünde bulundurarak çeşitli gıdalarda en fazla bulunabilecek toksik metal miktarını belirlemişlerdir. Geçici olan bu karar ile kişilerin bünyesine kabul edebileceği maksimum dozdaki toksik metal miktarı da saptanmıştır.

2.4.2. Krom

2.4.2.1. Kromun tabiatta bulunuşu

Doğal sulardaki krom, Cr(VI) ve Cr(III) şeklinde iki kararlı oksidasyon basamağında bulunur. Bu iki tür arasındaki bulunuş ve oran, kimyasal ve fotokimyasal redoks oluşumu, çöktürme, çözünme, adsorpsiyon, desorpsiyon reaksiyonlarını içeren çeşitli işlemlere bağlıdır.

Atık sularda bulunan çeşitli krom türlerinin özelliği, çeşitli endüstriyel kaynakların atıklarındaki değişik fizikokimyasal şartlardan dolayı doğal sularda bulunduğundan farklı olabilir. Efluentteki krom türünün derişimi, teknolojik işlemlerde kullanılan krom bileşiklerine, pH'a, materyal işlemlerinden gelen organik ve/veya inorganik atıklara bağlıdır. Böylece Cr(VI), metalurji, metal cilalama endüstrisi, pigmentlerin uygulama ve üretim endüstrisindeki (kromat renkli pigmentler ve korozyon önleyici pigmentler) atık suda fazla miktardadır. Cr(III) ise,

tekstil, boyama ve kaplama endüstrisi atık suyunda bulunur. Örneğin deri atık suyundaki Cr(III), en çok beklenen krom türü olmasına rağmen, tortuda meydana gelen redoks reaksiyonları Cr(VI) derişimini arttırabilir. Zayıf asidik veya nötr atık suda az çözünen Cr(III) bulunması ihtimali yüksektir. Fakat materyal işleminden gelen yüksek miktardaki organik madde derişimi, çözünen Cr(III) komplekslerinin oluşmasında etkili olur.

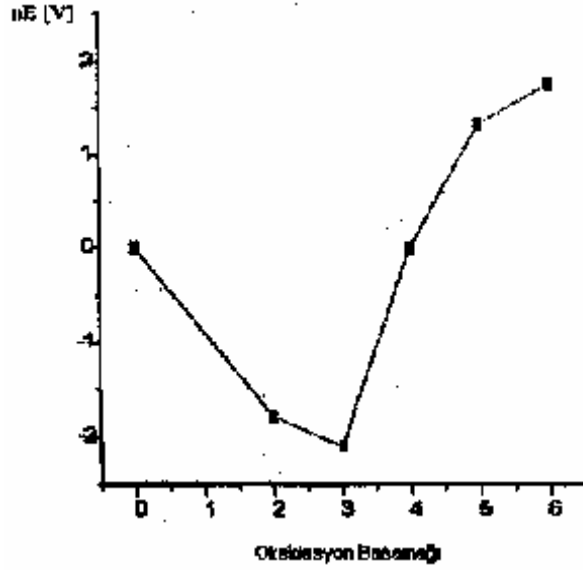
Nehir, göl ve okyanus olmak üzere, üç farklı doğal suya krom taşınabilir. Taşıma yönleri, bu alt sistemlerdeki sıcaklık, derinlik, karışım derecesi, oksidasyon şartları, organik madde miktarı gibi spesifik şartlar ile kontrol edilebilir. Nehirlerde metallerin taşınma mekanizması, genellikle asitli partiküller ile ilişkilidir. Nehir suyunda çözülmüş krom miktarı, çamurlu sahil boyunca kromun geçmesi esnasında azalır. Okyanuslara krom, nehir ve atmosfer olmak üzere iki kaynaktan gelir. Atmosferik kaynaklı krom, nehirselenlara göre daha homojen yayılır. Okyanuslarla karşılaştırıldığında göller, daha büyük biyolojik aktivite, daha büyük sediment-su yüzey alanı içerirler. Organik madde seviyesinin fazla olması Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için indirgenme ve kompleksleşme ortamı yaratır. Arkasından da hızlı çökme ya da sediment mineralleri üzerine adsorpsiyon olur. Doğal sulardaki kromun esas kaynağı ise toprağın aşınmasıdır. Çeşitli tür toprakta, bu elementin ortalama derişimi 0.02–58 $\mu\text{mol g}^{-1}$ arasında değişir. Toprakta, bölgesel krom derişimindeki artış, endüstriyel aktivitelerin atıklarından krom taşıyan tortular ve atmosferden kaynaklanır.

2.4.2.2. Krom kimyası

Kromun oksidasyon basamağı -2'den +6 oksidasyon basamağı aralığı gösterirken, +3 ve +6 çevrede en yaygın olanıdır (Venkateswaran ve Palanivelu, 2004). Krom, 0'dan +6'ya kadar değişen farklı oksidasyon basamaklarında bulunur. Bunlardan sadece Cr(III) ve Cr(VI) kararlıdır. Cr(IV) ve Cr(V) sadece, Cr(III) ve Cr(VI)'nin yükseltgeyici ve indirgeyici reaktifler ile reaksiyonlarında kararsız ara ürün olarak oluşur.

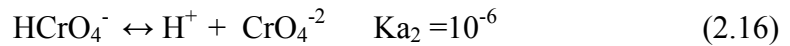
Krom türleri bir diyagram, Şekil 2.16 'da gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi, kromun +3 oksidasyon basamağı çok kararlıdır. +3 değerlikten daha düşük veya daha

yüksek oksidasyon basamağına geçmek için önemli derecede enerji gerekir. Cr(III)/Cr(II) metal iyon çiftinin negatif standart potansiyeli (E°), Cr(II)'nin Cr(III)'e yükseltgeneceğini gösterir. Cr(II), sadece herhangi bir yükseltgeyici olmadığında kararlıdır (anaerobik şartlarda).

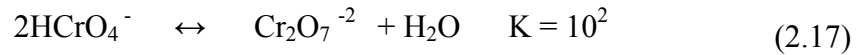


Şekil 2.16. Asidik çözeltideki krom türlerinin Frost diyagramı

Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi kararsızdır ve artan baziklik ile ($\text{pH} > 4$) formal potansiyel de azalır. Gerçekte, zayıf asidik ve zayıf alkali çözeltide pH 'a karşı E grafiği, $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{suda})$ yerine di ve mono hidrokso türlerin oluşumundan dolayı $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}(\text{suda})$, $\text{CrOH}^{+2}(\text{suda})$ eşitlik 2.15'de görüldüğünden daha basamaklı gerçekleşir. H_2CrO_4 kuvvetli asitler grubuna girer.



$\text{pH} > 1$ 'de Cr(VI)'nın protonlanmamış şekli baskındır. $\text{pH} > 7$ 'nin üzerinde, çözeltide sadece CrO_4^{2-} iyonları bulunur. pH 1–6 arasında HCrO_4^- , Cr(VI) derişimi 10^{-2} M'a kadar baskındır ve portakal kırmızısı dikromat iyonuna dönüşmeye başlar.



Doğal sulardaki eser metallerin biyolojik varlığı genelde onların kimyasal formlarından etkilenir. Toksikoloji alanındaki çalışmalar krom içeren metallerin toksiklik derecesinin mevcut elementin kimyasal formuna bağlı olduğunu göstermiştir. Cr(III), insan için şart olan mikro besleyici olarak zorunludur ki; glikoz, kolesterol ve yağ asidi metabolizmasında önemli bir rol oynar. Hâlbuki Cr(VI), Cr(III)'den çok daha fazla toksiktir. Cr(VI)'nin toksik etkileri kardiyovasküler şok, böbrek üzerindeki etkileri, karaciğer ve kan oluşturan organlar üzerinedir. Cr(VI)'nin yüksek toksiklik doğası, yüksek oksidasyon potansiyeli ve nispeten küçük yapısı, biyolojik hücre yapılarına girmesini mümkün kılar (Kersch, 2005). Bununla birlikte çevre kimyasında eser metallerin türlemesi önemlidir. Çoğu su sistemlerinde doğal meydana gelen ligandların varlığı denge hesaplamalarını güçleştirir ve böylesi bir ligandla bağlı metal iyonundan serbest metal iyonunun ayırt edilmesi güçtür (Itabashi, 2000). Sulu çözeltilerdeki organik bağlı kompleksteki metaller ve serbest metaller arasındaki ayırım çevredeki metallerin biyolojik varlığı ve hareketliliğini içeren araştırmalar için önemlidir. Serbest metaller genellikle hidrat metal katyonlarının kombinasyonundan meydana gelir ve inorganik metal kompleksleri çözünebilir. Genelde metal fraksiyonun hareketliliğini temsil ettiği düşünülür (Jansen, 2001). Ağır metallerin biyolojik varlığı ve toksikliği sadece suda onların toplam varlığına değil; aynı zamanda çeşitli türlerdeki derişim ve oranlarına bağlıdır. Serbest metal iyonlarının çoğu toksik form ile ilgilidir. Çünkü çözünmüş organik madde ile ağır metallerin kompleksleşmesi çoğu durumda onların toksikliğini azaltır.

2.5. Kaynak Özetleri

Schiff bazları, azinler ve metal kompleksleri son yıllarda gittikçe artan bir şekilde ilgi çekmektedirler. Çünkü sanayide, plastikleştiriciler, polimer dengeleyicileri, antioksidanlar, sentetik ve endüstriyel kimyada polimerizasyon inhibitörleri, böcek ve ot öldürücü olarak tarım alanlarında, kanseri şizofreni, cüzam gibi hastalıklarında tedavileri, katalizörler, magnetik elektrik özellikleri ve organik foto iletkenler gibi çok geniş bir uygulama alanlarına sahiptirler.

Gujadhur (2003) ve Allen (2004) doktora çalışmasında ($\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$) ve ($\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$) komplekslerinin 1,10-fenonthrolin ve türevleri ve bazı schiff baz türevleri ile etkileştirilmesi ile ($\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)\text{X}$) genel formüllü Cu(I) komplekslerini sentezleyerek, çeşitli aminasyon ve arilasyon reaksiyonlarında katalitik aktivitelerini incelemiştir.

Gujadhur vd. (2001) çözünebilen ve oksijen ve nemden etkilenmeyen bakır kompleksini katalizör olarak kullanarak, Cs_2CO_3 varlığında ve ılıman şartlar altında hidrazidlerin aril iyodürlerle N-arilasyon reaksiyonları rapor ettiler. Çalışmalarında reaksiyon çözücüsü olarak DMF, katalizör olarak CuI ve 1,10-fenathrolin ve Cs_2CO_3 varlığında 80 °C de en yüksek verimi vermiştir. Ayrıca reaksiyonlar ligandsız ortamlarda da denenerek, kıyaslanmış ve ligandsız test reaksiyonlarında da önemli derecede dönüşümlerin olduğu ortaya kondu.

El-Sayed vd. (2002) o-hidroksiasetofenon azinin çeşitli geçiş metalleri ile komplekslerini sentezleyerek, kristal yapılarını incelemişlerdir. Azin bileşiğinin 1:1 ve 1:2 metal ligand oranlarında kompleks oluşturmak üzere iki dişli veya üç dişli davrandığını ortaya koymuşlardır.

Güp ve Kırkan (2005) bis-açilhidrazon dört dişli ligandı ve 1,10-fenanthrolin ile polimerik ve karışık ligandlı dinükleer geçiş metal kompleksleri sentezlemişler ve spektroskopik çalışmalar yapmışlardır. Dinükleer metal(II) komplekslerinin genel formüllerinin $(\text{M}_2\text{L}(\text{phen})_2)\text{Cl}_2$ polimerik dinükleer komplekslerin ise $((\text{M}_2\text{L}_2))$ formülünde olduğu görülmüştür. Ligandların dianyonik dördü dişli ligand olarak davrandığı ve koordinasyona enol tautomerik formunda katıldığı görülmüştür.

Moriwaki vd. (2005) dört farklı bakır(I)-fenanthrolin kompleksi hazırlayarak aril iyodun aminasyon ve amidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullandılar. Bakır(I) kompleksleri amidasyon reaksiyonlarında ilk defa denemiştir ve bakır(I) kompleksleri C-N bağ oluşumunda yapıya bağlı olarak farklı aktivite göstermiştir. Hazırlanan katalizör sistemlerinin hepsi C-N bağ oluşum reaksiyonları için iyi bir katalizör olduğu vurgulanmış ancak $(\text{Cu}(\text{phen})_2)\text{Cl}$ kompleksinin en etkili aktiviteyi gösterdiğini rapor ettiler.

Zhu vd. (2006) aminasyon reaksiyonları kullanılması için 4 tür Cu(I)fenanthrolin kompleksleri hazırlamışlardır. Bu tür reaksiyonlarda ortaya koymuşlardır ki, aril-azot bağ oluşumunda bu dört tür Cu(I) kompleksleri önemli ölçüde verimi arttırmıştır.

Ekstraksiyonlarda kullanılan ligandlar periyodik sistemdeki metaller için ayrı ayrı geliştirilmiştir. Bu metallerin bazıları zehirli ve çevre için zararlıdır. Bazıları ise değerli metallere dir.

Güp ve Kırkan (2006) hidrazonik ligand ve heterosiklik koligand içeren Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin sentezini yapmış ve spektroskopik özelliklerini incelemiştirlerdir. Bu çalışmalar sonucunda monobasic iki dişli ligand olarak davrandığı ve koordinasyona enol tautomerik formunda girdiği IR sonuçlarından görülmüştür. Pouralimardan ve Janiak (2007) hidrazon içeren mangan (II) komplekslerinin sentezi, kristal yapıları ve katalitik aktiviteleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada ligandların karbonil ve fenolik oksijenle azometin azot atomundan koordinasyona girdiğini yani O,N,O üç dişli ligand olduklarını spektroskopik yöntemlerle bulmuşlardır. Katalitik çalışmalarda ise sentezlenen komplekslerin asetonitril içinde yüksek verimle siklohekzenin epoksidasyonunda kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Metal-merkezli katalizörlerin etkinliği koordine “tamamlayıcı” liganda bağlıdır. Sterik ve elektronik yolla ligantlar katalizörlerin ısıl kararlılığını, aktivitesini ve seçiciliği artırıcı rol oynarlar. Bu bakımdan Cu(I) iyonunun bu tip sterik engelli mixed-ligand yapıları kompleksleri sentezlenerek, özellikle aminasyon reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Aminopolikarboksilik asitler suda çözülebilir şelatlaştırıcılar sınıfındadır. Jenkins vd. (1981) sulu çözeltiden ağır metallerin ekstraksiyonu için, topraktan veya diğer katı fazlardan su veya polimerik destekleyicilere eklenenlerin ekstraksiyonu için kullanıldığını ortaya koymuşlardır.

Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları 0,1 M sodyum nitrat çözeltilerinden benzoiltrifloroaseton ve 2-tiyoniltrifloroaseton ekstraktantları ile tetrabutilamonyum (TBA⁺) iyonları varlığında ya da yokken kloroform içine ekstrakte edilmesini Inoue vd. (1984) çalışmıştır. TBA⁺ iyonları Cu(II) hariç metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Bu iyon ilave edildiğinde nötral kompleks, MA₂, MA₃⁻, TBA⁺ kompleksine dönüştüğü için ekstraksiyonda bir artış gözlenir. Karadjova vd. (1990) 2-hidroksi-5-nonilasetofenonoksim (HR) ile sulu amonyum nitrat çözeltilerinden Cu ve Ni'in ekstraksiyonla dağılma dengesi 30 °C de

çalışmıştır. Tek başına oksim varlığında MR2 yapısında kompleksler oluşurken p-nonil fenol varlığında tek çekirdekli oksim bu bileşikle (SHR) bileşimini oluşturur.

Mahlman vd. (1954) ve Ogwuegbu vd. (1994) dioktil amin ve tribenzil amin ekstraktantı kullanarak kobalt ve çinkonun çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile diğer metallere kantitatif olarak ayrılması için hızlı, basit bir yöntem geliştirmişlerdir.

Kazaharu vd. (1990) aktif bileşeni 5-nonil salisilaldoksim olan Acargo P-5100 içeren ksilen çözeltileri kullanarak nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltileri arasında Cu(II), nin denge dağılım oranlarını incelemiştir. Oluşan kompleksin yapısı Cu L2 dir. Tanaka vd. (1990) demir, kobalt, mangan, çinko ve bakır içeren asidik nikel çözeltilerinden saf nikel çözeltisi elde etmek için çözücü ekstraksiyonu ve çöktürme tekniği kullanmıştır. Demir kısmen nötral çözeltiden Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiş, daha sonra diğer metal iyonları da aynı ligantla ekstrakte edildikten sonra asit çözeltisi ile sıyrılmıştır.

Su içindeki Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) kationlarının 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımını ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılım sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşiminin değerlendirilmesini Saran vd. (1992) yapmıştır. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının ön deriştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmışlardır.

Ağır metallerin çıkarılmasında kullanılacak ticari ekstrakte ediciler bulunmuştur. Elyaftan yapılmış mikro gözenekli hidrofobik ince zar, solvent ekstraksiyonunda LIX84 şelatı ile Cu (II) yi ekstrakte etmek için kullanılır. Silikajele, Aliquat 336 ve Calcon'un karışımı emdirilir ve bu Mg, Ca, Cu, Zn, Al, Cr ve Fe in ön konsantrasyonun belirlenmesinde kullanılır. Bu ayıraç, sözü edilen metallerin az miktardaki konsantrasyonları için bile etkili bir ekstrakte edicidir. Aliquat 336 ve Titan sarısının karışımı yine silikajele emdirilerek Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, Zn, Pb, Hg ve Cr metallerini Cooper vd. (1992) ekstrakte edici olarak kullanmışlardır.

Son yıllarda ağır ve değerli metallerin, crown ve lariat eterleri, kriptantlar ve calixarenler içeren makrosiklik bileşiklerle reaksiyonları üzerinde büyük oranda çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde makrosiklik ligantların geçiş metal iyonları ile tek bir çözücü içerisinde bağlanması üzerinde birçok çalışma vardır.

Bununla birlikte geçiş metal tuzlarıyla makrosiklik ligantların ekstraksiyonu Cox vd. (1992) çalışmalarında rapor edilmiştir.

Katsuta vd. (1993) di-(2-etilhegzil)fosforik asit ve 2-etilhegzilfosforikasit mono 2-etilhegzilester kullanarak sulu çözeltilerden nikel ve kobaltın ekstraksiyonunda yalnızca tek çekirdekli metal komplekslerinin ekstrakte edildiği ideal şartlar için denge açıklamaları yapmış ve ayırma faktörleri belirlemiştir.

Abe vd. (1993) 8-hidroksiqinolin ile Fe(III) ün ekstraksiyonu üzerine halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III) ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçiciliğini artırır, Cu(II) den Fe(III), ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8-qinolinol ile mümkün değilken, fenollerin varlığında gerçekleşmekte ve pH 1,28 de Fe(III) % 91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edilmektedir.

Senapati vd. (1994) 1-fenil-3-metil-4-(p-nitrobenzoil)-5-pirazolon kullanarak değişik değişik pH, larda sulu çözeltilerden Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II), nin ekstraksiyonla ayrılması çalışmış, ekstraksiyon mekanizması ve ekstrakte edilmiş türlerin kompozisyonu belirlemiştir. Fe(III) den Cu(II),nin ayrılması 10^{-2} M oksalat iyonunun varlığında yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir.

Kim Duag vd. (1994) iki izotermik hidroksi oksim ile misel ortamında Cu (II) nin kompleksleşmesi ve ekstraksiyon özellikleri yapmış ve karşılaştırmıştır. CuL türünde kompleksler oluşmuş ve ekstraksiyon üzerine etki eden parametreler incelenmiştir. Richmond vd. (1995) LIX-860' ın aktif bileşeni 5-dodesilsalisilaldoksim ile Cu(II)' nin çözücü ekstraksiyonu için denge dağılımlarını incelemiştir. Bakır(II) organik faz içine CuL₂ olarak ekstrakte edilmektedir.

Shetkar vd. (1997) tiyofen ya da fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bivalent geçiş metallerinin çözücü ekstraksiyonu üzerine ligant atomlarının etkisi çalışmış, makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil borat anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte etmişlerdir. Önerilen yöntem, pH 5 te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallerden ayrılmasına izin vermektedir. Sandbihigraha vd. (1997) trifenilfosfin sülfid ile bromlu ortamdaki altının çözücü ekstraksiyonu ile Cu(II), Pb(II), Pt(II) ve

Pt(IV) den ayrılması için bir yöntem anlatmıştır. Kerosen ile seyreltilmiş LIX 87 QN, amonyum karbonat çözeltilerden bakır ve nikeli birlikte ekstrakte etmek için kullanmış ve ekstraksiyon üzerine pH ve derişim etkisi incelemiştir.

Komosawa vd. (1983) kobalt ve nikelin ayrılması, 2-etilhegzilfosforik asit mono 2-etilhegzil ester ekstraktantı ile çalışılmış ve kobalt ve nikel ayırma faktörü üzerine pH, kobaltın organik faza yüklenme sıcaklığı, ekstraktant derişiminin etkisi belirlenmiştir. Metal ekstraktant türlerinin yapısı Co ve Ni için sıcaklıkla etkilenmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür.

Hirayama vd. (2002) MIBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-kinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirmişlerdir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntemle metaller 30 kat ön deriştirilmiştir.

Amino grubu azot formuna göre çok düşük asidik özelliğe sahip olmasına rağmen sülfonamid grubunun (-NH-SO₂R) asitliği fenolik OH'a göre karşılaştırılabilecek düzeydedir. Sülfonamid grubu tek koordinasyon doğası ile anyonik azot donör atomunun bir kaynağıdır. Bu bakış açısıyla Güp vd. (2002) iki yüklü metal katyonları için, birçok sülfonamid tipi iki dişli ligandlar, 8 - sülfonamidoquinoline türevleri, heterosiklik substituentli sülfonamidler ve beş kollu sülfonamid yapan azacrown eterler ekstraksiyon reaktifleri olarak çalışılmışlardır. Bazı metal katyon türleri için seçici ekstraksiyon reaktifleri olarak belirlenen ligandlar; 8-(p-toluensülfonamido)quinoline, 8-(1-oktansülfonamido)quanoline ve N,N, -disalicylideneethylenediamine (H₂ salen) ve benzerleri gibi dört dişli dianyonik fenolik di schiff bazlarıdır. Bunlar kolay sentezlenen ve yapısal sertliğe sahip iyi bilinen ligandlardır. H₂ salen' in sert yapısından dolayı tetragonal olandan ziyade 1:1 kare düzlem kompleks oluşturmaktadır. Bu sebeple bu sert yapı ile aynı >N- donör atomlarının kombinasyonu özel seçiciliğe sahip yeni ekstraksiyon reaktifinin gelişimini mümkün kılmıştır. Bu bakış açısından hareketle iki yüklü metal katyonları için şelat ekstraksiyon reaktifi olarak H₂ salen'in sülfonamid tipi türevlerinin doğası araştırılmışlardır.

Güp vd. (2006) monooksim ve dioksim türevlerinin sentez ve karakterizasyonlarını yaparak, Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), ve

Cd(II) iyonlarına sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ile ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında oksim türevlerinin bakır iyonunu etkili bir şekilde sulu fazdan organik faza transfer ettiklerini ortaya koymuşlardır.

Genellikle, crown eterler gibi oksijen içeren makrosiklik ligantlar alkali ve toprak alkali metal tuzlarının ekstraksiyonu için etkili iken, metal tuzlarının ekstraksiyonunda etkili değildir.

Tetraazomakrosiklik ligantlarla sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II) ve Ag (I) metalleri ekstrakte edilebilmektedir. Sonuçta, ekstraksiyon verimliliği metal iyonu ile makrosiklik ligandın boşlukları karşılaştırıldığında ortaya çıkmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan cihazlar

İnfrared spektrofotometresi: IR spektrumları Muğla Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Pye-Unicam SP 1025, Mattson 1000 FTIR, model spektrofotometrede KBr pellet ile çektilmiştir.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: ^1H NMR spektrumları Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde bulunan Mercury-300BB model cihaz ile alınmıştır.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi SMP-20 model cihaz ile bakılmıştır.

Elementel Analiz: Sentezi yapılan bileşiklerin elementel analizleri MAM TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

UV-Visible Spektrofotometre: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Muğla Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu marka UV-1601 model UV-Vis spektrofotometre ile çekilmiştir.

Magnetik Susseptibilite: Komplekslerin magnetik susseptibiliteleri Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Magway MSB Mk1 model Gouy magnetik susseptibilite terazisi ile yapıldı.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

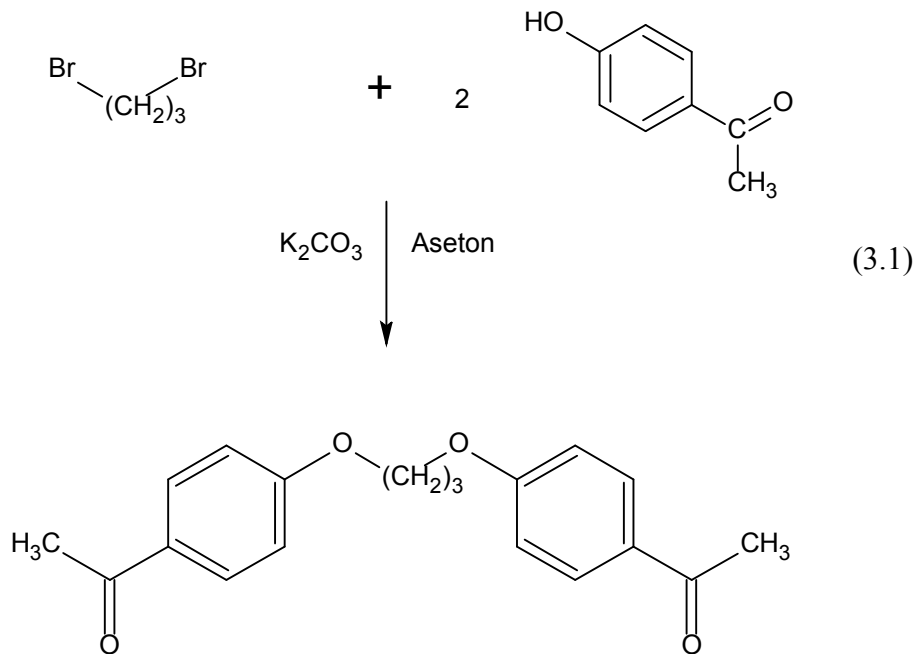
Bu çalışmada kullanılan bütün maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Merck, Fluka, Sigma ve Carlo Erba firmalarından elde edilmiştir.

Ayrıca gerekli olan bazı ara maddelerde laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.2. Deneysel Bölüm

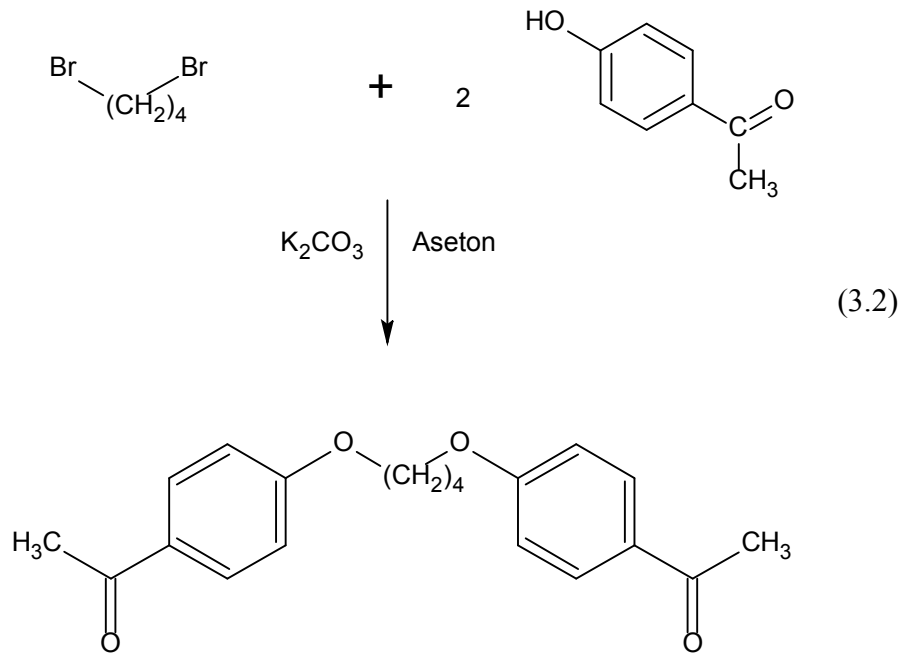
3.2.1. 1,3-Bis(4-asetilfenoksi)propan (D¹)

0.01 mol (2.02 g) 1,3 dibrompropan, 0.02 mol (2.72 g) 4-hidroksiasetofenon ve 0.02 mol (2.52 g) susuz K₂CO₃' in 40 mL asetondaki karışımına ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 200 mL soğuk suya döküldü ve çöken madde süzülerek ayrıldı. Aseton-sudan kristallendirildi.

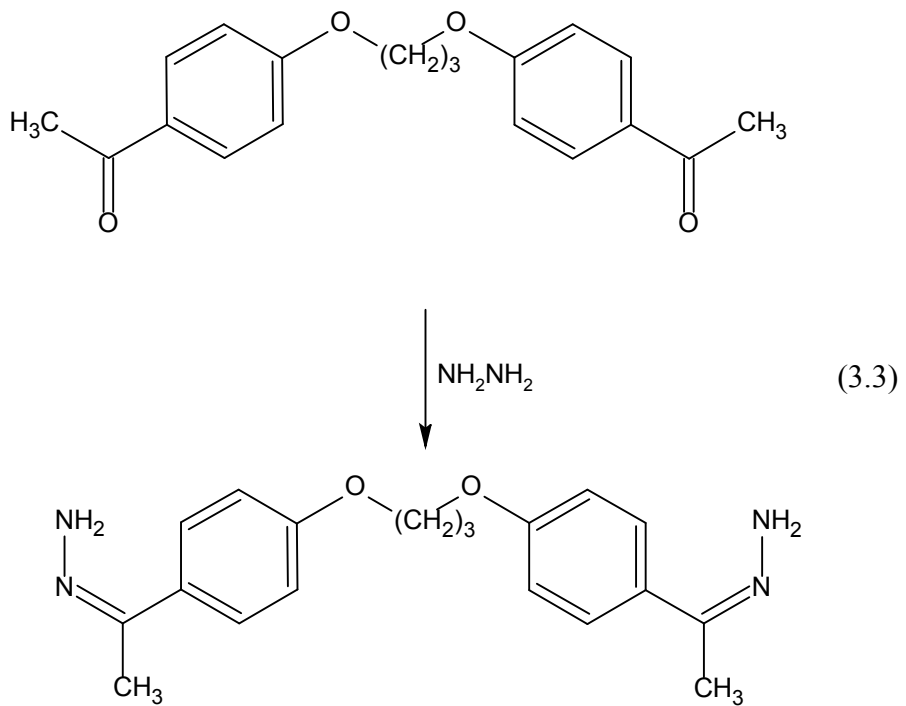


3.2.2. 1,4-Bis (4-asetilfenoksi) bütan (D²)

0.01 mol (2.16 g) 1,4 dibrombütan, 0.02 mol (2.72 g) 4-hidroksiasetofenon ve 0.02 mol (2.52 g) susuz K₂CO₃' in 40 mL asetondaki karışımına ilave edilerek 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 200 mL soğuk suya döküldü ve çöken madde süzülerek ayrıldı. Aseton-sudan kristallendirildi.



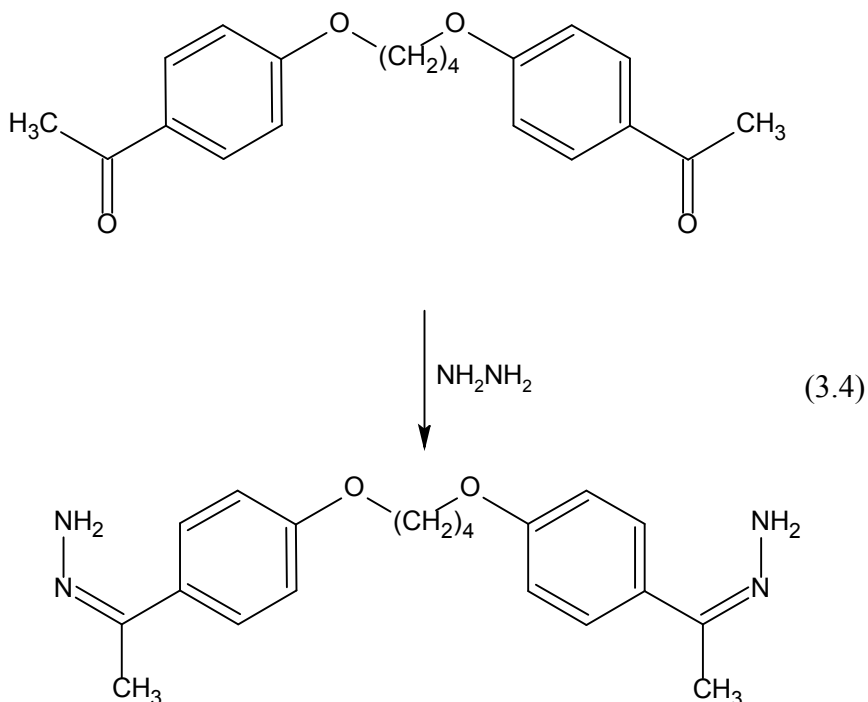
3.2.3. (1Z,1'Z)-1,1'-{Propan-1,3-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z) eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D³)



5 g 1,3-bis(4-asetilfenoksi)propan (D¹) üzerine 10 mL hidrazin hidrat ve 10 mL mutlak alkol ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. İlk olarak

berraklaşan çözültiden, çöken ürün süzülerek su ve alkol ile yıkandı. Kurumaya bırakıldı.

3.2.4. (1Z,1'Z)-1,1'-{Bütan-1,4-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z) eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D⁴)

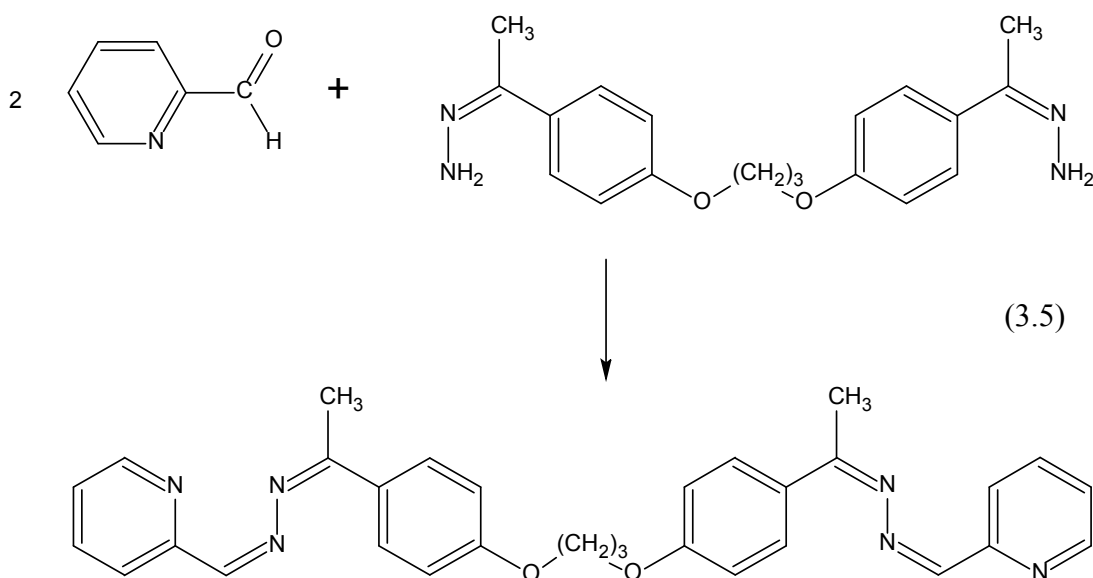


5 g 1,4-bis(4-asetilfenoksi)bütan (D²) üzerine 10 mL hidrazin hidrat ve 10 mL mutlak alkol ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. İlk olarak berraklaşan çözültiden, çöken ürün süzülerek su ve alkol ile yıkandı. Kurumaya bırakıldı.

3.2.5. Ligantların Sentezi

3.2.5.1. 1,3-Bis{4-[(1E)-1-((2E)-(pidin-2-iletildene)hidrazonoildene)etil]fenoksi}propan (L¹)

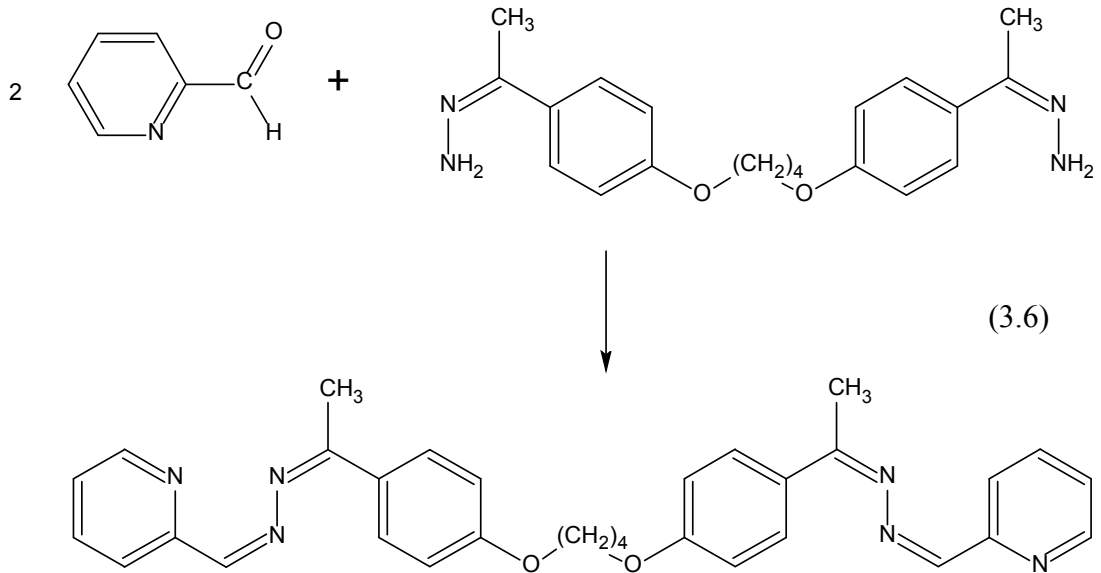
0.01 mol (0.34 g) 1(1Z,1'Z)-1,1'-{propan-1,3-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z)eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D³) ve 1-2 damla CH₃COOH içeren 30 mL mutlak alkoldeki karışıma 0.02 mol 2-piridin aldehitin 10 mL alkoldeki çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edilerek oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelek bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülerek alkol/kloroformdan kristallendirildi.



3.2.5.2. 1,4-Bis{4-[(1E)-1-((2E)-(pidin-2-iletildene)hidrazonoildene)etil]fenoksi}bütan (L²)

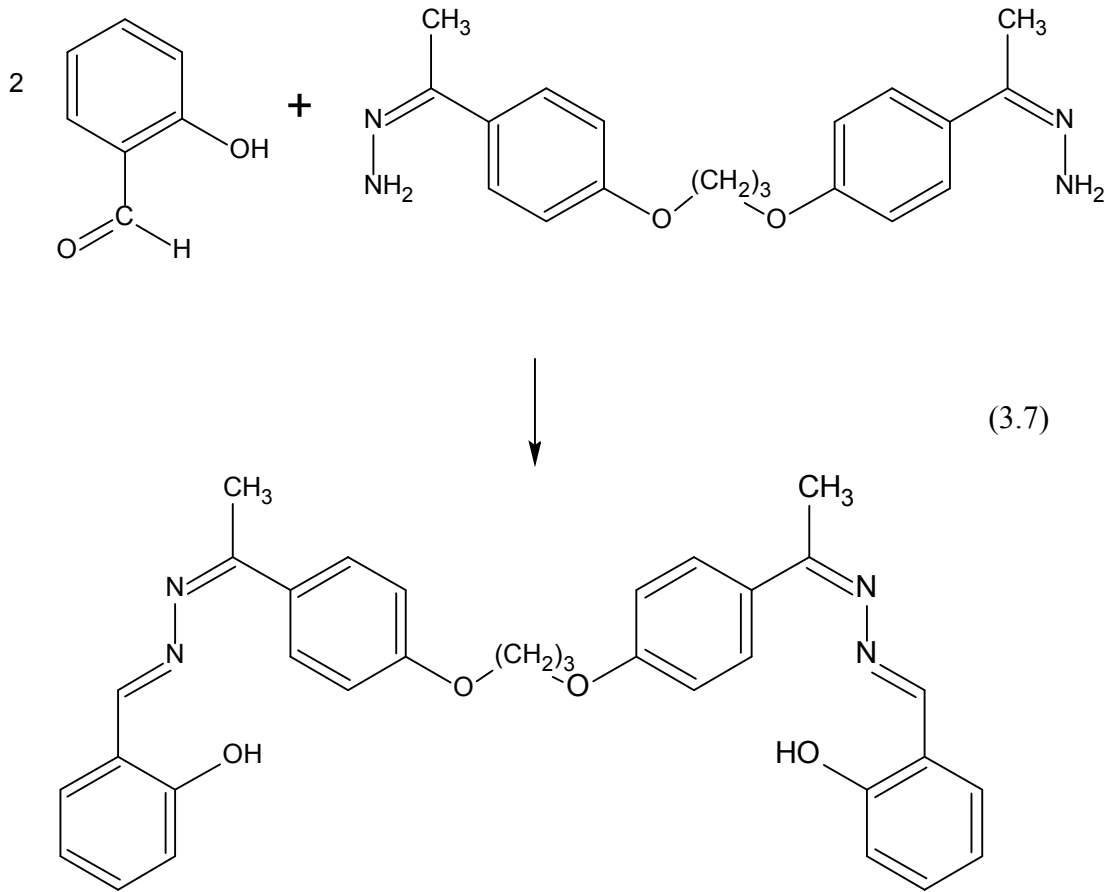
0.01 mol (0.354 g) 1(1Z,1'Z)-1,1'-{bütan-1,4-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z)eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D⁴) ve 1-2 damla CH₃COOH içeren 30 mL mutlak alkoldeki karışıma 0.02 mol 2-piridin aldehitin 10 mL alkoldeki çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edilerek oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Oluşan

sarı renkli çökelek bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra süzülerek alkol/kloroformdan kristallendirildi.



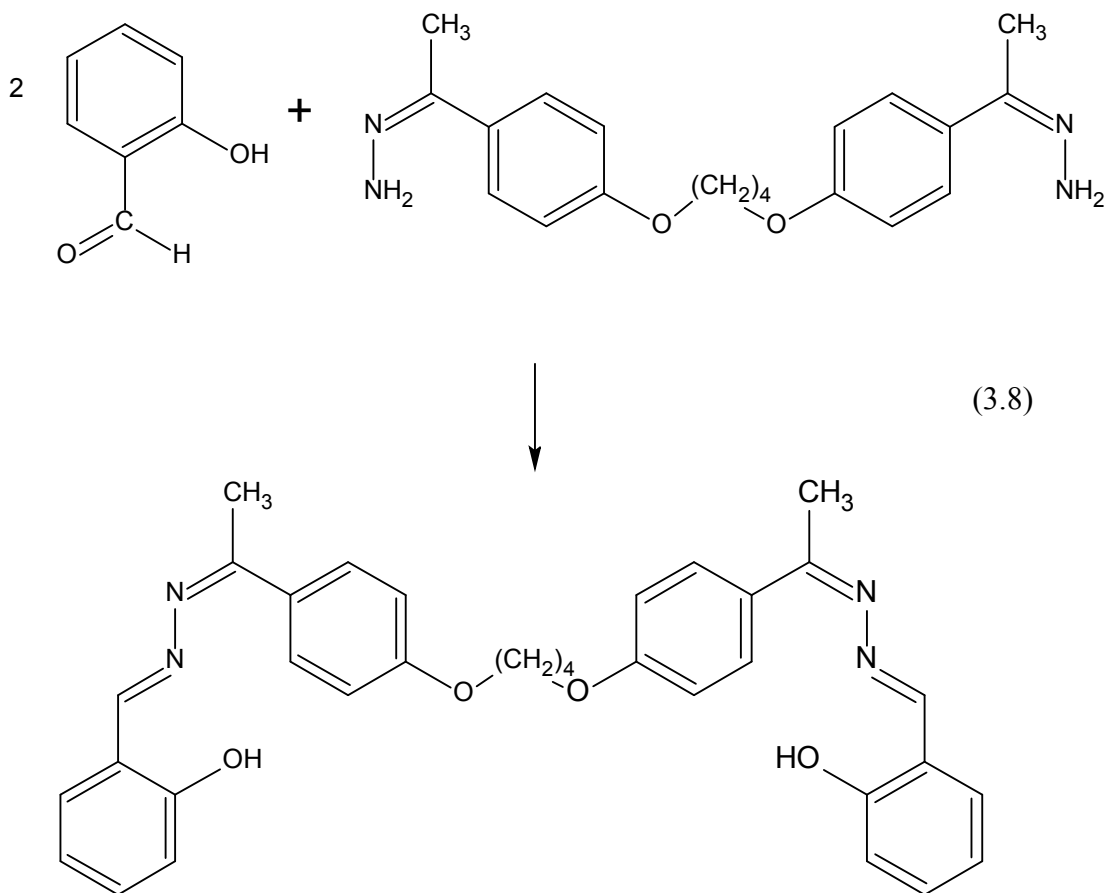
3.2.5.3. 1,3-Bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil)fenol}propan (L³)

0.01 mol (0.34 g) 1(1Z,1'Z)-1,1'-{propan-1,3-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z)eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D³) ve 1-2 damla CH₃COOH içeren 30 mL mutlak alkoldeki çözeltiye 0.02 mol salisilaldehitin 10 mL alkoldeki çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Önce berraklaşan çözelti yaklaşık 30 dakika sonra çökmeye başladı. Karıştırmaya 2 saat devam edildikten sonra çöken ligand süzülerek alkol ve sudan yıkanarak kurutuldu. Kuruyan ligand alkol/kloroformdan kristallendirildi.



3.2.5.4. 1,4-Bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil)fenol} bütan (L⁴)

0.01 mol (0.354 g) 1(1Z,1'Z)-1,1'-{bütan-1,4-diylbis(oksibenzen-4,1-diyl(1Z)eth-1-yl-1-ylidene)}dihidrazin (D⁴) ve 1-2 damla CH₃COOH içeren 30 mL mutlak alkoldeki çözeltiyeye 0.02 mol salisilaldehitin 10 mL alkoldeki çözeltisi damla damla karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Önce berraklaşan çözelti yaklaşık 30 dakika sonra çökmeye başladı. Karıştırmaya 2 saat devam edildikten sonra çöken ligand süzülerek alkol ve sudan yıkanarak kurutuldu. Kuruyan ligand alkol/kloroformdan kristallendirildi.



3.2.6. Komplekslerin sentezi

3.2.6.1. $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_4]$ ve $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$

0.01 mol (5.18 g L^1 , 5.32 g L^2) ligand 30 mL asetonunda çözüldü. Üzerine metanolde çözünen 0.02 mol (3.41 g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ damla damla karıştırılarak ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra kloroform ve suyla yıkandı.

3.2.6.2. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$ ve $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$

0.01 mol (5.18 g L^1 , 5.32 g L^2) ligand 30 mL etilalkolde çözüldü. Üzerine 0.01 mol (1.7048 g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra kloroform ve suyla yıkandı.

3.2.6.3. $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_4]$ ve $[\text{Ni}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$

0.01 mol (5.18 g L^1 , 5.32 g L^2) ligand 30 mL asetonda çözüldü. Üzerine metanolde çözünen 0.02 mol (4.754 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ damla damla karıştırılarak ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan berrak çözelti buharlaşmaya bırakıldı. Çözücü buharlaştıktan sonra oluşan film tabaka halindeki çökelek kloroform ve benzen ile yıkandı.

3.2.6.4. $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2]\text{Cl}_4\}_n$ ve $\{[\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2]\text{Cl}_4\}_n$

0.01 mol (5.18 g L^1 , 5.32 g L^2) ligand 30 mL metanolde çözüldü. Üzerine 0.01 mol (2.377 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan berrak çözelti buharlaşmaya bırakıldı. Çözücü buharlaştıktan sonra oluşan film tabaka halindeki çökelek kloroformda ve benzenle yıkandı.

3.2.6.5. $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ ve $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$

0.01 mol (5.48 g L^3 , 5.62 g L^4) ligand 30 mL asetonda çözünerek üzerine 0.02 mol TEA ilave edildi. Daha sonra metanolde çözünen 0.02 mol (3.41 g) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ damla damla karıştırılarak ilave edildi ve geri soğutucu altında 4–5 saat kadar kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra kloroform ve suyla yıkandı.

3.2.6.6. $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2]\}_n$ ve $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2]\}_n$

0.01 mol (5.48 g L^3 , 5.62 g L^4) ligand 30 mL asetonda çözünerek üzerine 0.02 mol TEA ilave edildi. Üzerine metanolde çözünen 0.01 mol (1.9965 g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ damla damla karıştırılarak ilave edilerek geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra kloroform ve suyla yıkandı.

3.2.6.7. $[\text{Ni}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ ve $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$

0.02 mol NaOH etanolde çözüldükten sonra 0.01 mol (5.48 g L^3 , 5.62 g L^4) ligand ilave edilerek ligand çözüldü. 0.02 mol (4.754 g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etanolde çözüldükten sonra 1 saat boyunca sıcakta damla damla karıştırılarak eklendi. pH nötre yakın olunca geri soğutucu altında 6–7 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra su ve kloroformla yıkandı.

3.2.6.8. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^3)_2\}]_n$ ve $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$

0.02 mol NaOH etanolde çözüldükten sonra 0.01 mol (5.48 g L^3 , 5.62 g L^4) ligand ilave edilerek ligand çözüldü. Üzerine etanolde çözünen 0.01 mol (2.4886 g) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1 saat boyunca sıcakta damla damla karıştırılarak eklendi. pH nötre yakın olunca geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü. Kuruduktan sonra su ve kloroformla yıkandı.

3.2.7. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

3.2.7.1. Metal pikratların ekstraksiyonu

10^{-2} M metal pikrat çözeltileri, 10^{-3} mol metal nitrat tuzu tartılıp (0.308 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.29104 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.29747 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.34261 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2415 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 0.29 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pikrik asit ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı. 10^{-3} M L^1 , L^2 , L^3 , L^4 ligand çözeltileri kloroform ile hazırlandı. Daha sonra metalpikrat çözeltilerinden 10'ar mL ekstraksiyon şişelerine alındı ve üzerine 10'ar mL ligand çözeltilerinden alındıktan sonra orbital karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda 1 saat fazların ayrılması için beklendi. Sulu fazda kalan metal miktarı, U.V. Spektrofotometresi ile (355 nm) okundu. % Ekstraksiyonları aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\%E = (A_0 - A)/A$$

3.2.7.2. Dikromat çözeltilerinin ekstraksiyonu

Hazırlanan 10^{-4} M'lık K_2CrO_7 çözeltilerinden ekstraksiyon şişelerine 10'ar mL alındı. Her birinin pH'ı 1 M'lık HCl çözeltisi ayarlandıktan sonra üzerilerine 10^{-3} M ligand çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilerek orbital karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda 1 saat fazların ayrılması için beklendi. Sulu fazda kalan anyon miktarı, U.V. Spektrofotometresi ile (355 nm) okundu. % Ekstraksiyonları aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\%E=(A_0 - A)/A$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bis(azin) içeren yeni Schiff bazları ve bu ligandların Cu(II) ve Ni(II) metal iyonları ile komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan çalışmada 4 yeni Schiff bazı ve 16 metal kompleksi sentezlenmiştir. Çıkış maddesi olarak alınan 4-hidroksiasetofenon alkil bromür ile tepkimeye sokularak 1,3-bis (4-asetilfenoksi)propan (D^1) ve 1,4-bis(4-asetilfenoksi) bütan (D^2) sentezlenmiş, daha sonra bu maddelerin hidrazin ile reaksiyonu sonucu (1Z,1'Z)-1,1'-{propan-1,3-diylbis (oksibenzen-4,1-diyl (1Z) eth-1-yl-1-ylidene)} dihidrazin (D^3) ve (1Z,1'Z) - 1,1'- {bütan-1,4-diylbis (oksibenzen-4,1-diyl(1Z)eth-1-yl-1-ylidene)} dihidrazin (D^4) sentezlenmiştir. Oluşan dihidrazin bileşiklerinin 2-piridin aldehit ve salisil aldehit ile reaksiyonları sonucu sırasıyla 1,3-bis{4-{(1E)-1-((2E)-(pidin-2-ilmeldene)hidrazinoildene)etil}-fenoksi}propan (L^1) , 1,4-bis{4-{(1E)-1-((2E)-(pidin-2-ilmeldene)hidrazinoildene)etil}-fenoksi}bütan (L^2), 1,3-bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil)fenol}propan (L^3), 1,4-bis{2-((E)-{(2E)-(1-(4-fenoksi)etildene)hidrazinoildene}metil)fenol}bütan (L^4) sentezlenerek bakır(II)klorür, nikel(II)klorür, bakır(II)asetat ve nikel(II)asetat ile 16 yeni kompleksi izole edilmiştir.

Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz ve magnetik susseptibilite ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Çalışmamızın son aşamasında ise, sentezlenen ligandların sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ iyonlarının sulu fazdan organik faza transferleri çalışılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin; erime noktaları, renkleri, verimleri ve magnetik momentleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Tablo.5.1’de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler çok yüksektir ve verimlerin dağılım aralığı %75-%90 arasındadır. Kompleksler %90 gibi yüksek verimle elde edilirken ligandlar ise % 75 gibi verimle sentezlenmiştir. Komplekslerin erime noktaları, beklenildiği gibi ligandlardan yüksek çıkmıştır.

Tablo 5.1. Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	Magnetik Moment (μ_B)	Renk	E.N. (Boz.) $^{\circ}C$	Verim %
D ¹	-	Beyaz	112	76
D ²	-	Beyaz	146	74
D ³	-	Beyaz	170	78
D ⁴	-	Beyaz	200	75
L ¹	-	Açık Sarı	138	77
[Cu ₂ (L ¹)Cl ₄]	2.52	Açık Yeşil	209	86
[Ni ₂ (L ¹)Cl ₄]	4.7	Açık Yeşil	257	87
[{Cu ₂ (L ¹)}Cl ₄] _n	2.41	Kahverengi	196	88
[{Ni ₂ (L ¹)}Cl ₄] _n	2.88	Yeşil	242	84
L ²	-	Açık Sarı	170	74
[Cu ₂ (L ²)Cl ₄]	2.49	Yeşil	189	84
[Ni ₂ (L ²)Cl ₄]	4.39	Yeşil	248	85
[{Cu ₂ (L ²)}Cl ₄] _n	1.68	Kahverengi	193	87
[{Ni ₂ (L ²)}Cl ₄] _n	2.93	Yeşil	245	88
L ³	-	Açık Sarı	160	73
[Cu ₂ (L ³)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	1.57	Toprak Rengi	242	87
[Ni ₂ (L ³)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	6.72	Açık Yeşil	>300	86
[{Cu ₂ (L ³) ₂ }] _n	1.77	Toprak Rengi	243	78
[{Ni ₂ (L ³) ₂ }] _n	2.87	Açık Yeşil	296	74
L ⁴	-	Açık Sarı	189	75
[Cu ₂ (L ⁴)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	2.73	Toprak Rengi	252	88
[Ni ₂ (L ⁴)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	6.55	Açık Yeşil	>300	85
[{Cu ₂ (L ⁴) ₂ }] _n	1.45	Toprak Rengi	251	73
[{Ni ₂ (L ⁴) ₂ }] _n	3.28	Açık Yeşil	310	76

5.2. Magnetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerin oda sıcaklığında alınan magnetik moment değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Tablodaki verilerden görüldüğü gibi Cu(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri $1.45\text{--}2.73 \mu_B$ arasında değişmektedir. Bu değerler bazı kompleksler için d^9 yapılı bir tane Cu(II) kationunun sahip olduğu magnetik moment değerinden ($1.73 \mu_B$) daha düşüktür. Öte yandan bu değerler d^9 yapılı iki tane Cu(II) kationunun sahip olması gereken magnetik moment değerinden ($3.46 \mu_B$) ise daha düşüktür. Bu farklılıklar belki dinükleer ve polimerik komplekslerde beklenildiği gibi antiferromagnetik etki ile açıklanabilir (Güp ve Kırcan, 2005 ve 2006).

Ligandların polimerik Ni(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri $2.87\text{--}3.28 \mu_B$ arasındadır. Bu değerler bir tane d^8 yapılı Ni(II) kationunun sahip olduğu magnetik moment değerinden daha büyük, iki tane d^8 yapılı Ni(II) kationunun sahip olması gereken değerden de oldukça küçüktür. Polinükleer Ni(II) komplekslerindeki bu anormallik kuvvetli antiferromagnetik etki ile açıklanabilir. Öte yandan dinükleer Ni(II) komplekslerinin magnetik moment değerleri ise $4.39\text{--}6.72 \mu_B$ arasında bulunmuştur.

5.3. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin karbon miktarlarının dağılım aralığı % $69.66 - 73.04$, hidrojen miktarlarının dağılım aralığı % $6.56 - 6.28$, azot miktarlarının dağılım aralığı % $10.01 - 17.01$ arasında hesaplanmıştır. Elementel analiz sonucu bulunan karbon, hidrojen ve azot miktarları aynı çizelgede verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde sentezlenen bileşiklerin elementel analiz bulguları, hesaplanan C, H ve N miktarlarına çok yakın oldukları gözlenecektir.

Tablo 5.2. Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları (bulunan(hesaplanan))

Bileşik	Kapalı Formül	M.A.	Hesaplanan % (Bulunan)		
			C	H	N
L ¹	C ₃₁ H ₃₀ O ₂ N ₆	518.6	71.79 (72.39)	5.83 (6.43)	16.21 (17.01)
[Cu ₂ (L ¹)Cl ₄]	C ₃₁ H ₃₀ O ₂ N ₆ Cu ₂ Cl ₄	787.5	47.28 (48.08)	3.83 (4.63)	10.67 (11.47)
[Ni ₂ (L ¹)Cl ₄]	C ₃₁ H ₃₀ O ₂ N ₆ Ni ₂ Cl ₄	777.8	47.87 (48.67)	3.88 (4.68)	10.80 (11.6)
[{Cu ₂ (L ¹) ₂ }Cl ₄] _n	C ₆₂ H ₆₀ O ₄ N ₁₂ Cu ₂ Cl ₄	1306.1	57.01 (57.81)	4.63 (5.43)	12.86 (13.66)
[{Ni ₂ (L ¹) ₂ }Cl ₄] _n	C ₆₂ H ₆₀ O ₄ N ₁₂ Ni ₂ Cl ₄	1296.4	57.44 (58.24)	4.66 (5.46)	12.96 (13.76)
L ²	C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₆	532.6	72.16 (72.76)	6.06 (6.66)	15.77 (16.47)
[Cu ₂ (L ²)Cl ₄]	C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₆ Cu ₂ Cl ₄	801.5	47.95 (48.75)	4.02 (4.82)	10.48 (11.28)
[Ni ₂ (L ²)Cl ₄]	C ₃₂ H ₃₂ O ₂ N ₆ Ni ₂ Cl ₄	791.8	48.54 (49.34)	4.07 (4.87)	10.61 (11.41)
[{Cu ₂ (L ²) ₂ }Cl ₄] _n	C ₆₄ H ₆₄ O ₄ N ₁₂ Cu ₂ Cl ₄	1334.1	57.61 (58.41)	4.83 (5.63)	12.59 (13.39)
[{Ni ₂ (L ²) ₂ }Cl ₄] _n	C ₆₄ H ₆₄ O ₄ N ₁₂ Ni ₂ Cl ₄	1324.4	58.04 (58.84)	4.87 (5.67)	12.69 (13.49)
L ³	C ₃₃ H ₃₂ O ₄ N ₄	548.7	72.24 (73.04)	5.88 (6.48)	10.21 (11.01)
[Cu ₂ (L ³)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	C ₃₃ H ₃₆ O ₆ N ₄ Cu ₂ Cl ₂	782.7	50.64 (51.44)	4.63 (5.43)	7.15 (7.95)
[Ni ₂ (L ³)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	C ₃₃ H ₃₆ O ₆ N ₄ Ni ₂ Cl ₂	772.9	50.89 (51.69)	4.69 (5.49)	7.24 (8.04)
[{Cu ₂ (L ³) ₂ }] _n	C ₆₆ H ₆₄ O ₈ N ₈ Cu ₂	1224.4	64.25 (65.05)	5.26 (6.06)	9.15 (9.95)
[{Ni ₂ (L ³) ₂ }] _n	C ₆₆ H ₆₄ O ₈ N ₈ Ni ₂	1214.8	64.76 (65.56)	5.31 (6.11)	9.22 (10.02)
L ⁴	C ₃₄ H ₃₄ O ₄ N ₄	562.6	72.58 (73.38)	6.09 (6.69)	9.95 (10.75)
[Cu ₂ (L ⁴)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	C ₃₄ H ₃₈ O ₆ N ₄ Cu ₂ Cl ₂	796.7	51.25 (52.05)	4.80 (5.6)	7.03 (7.83)
[Ni ₂ (L ⁴)Cl ₂ (OH ₂) ₂]	C ₃₄ H ₃₈ O ₆ N ₄ Ni ₂ Cl ₂	786.9	51.89 (52.69)	4.86 (5.66)	7.11 (7.91)
[{Cu ₂ (L ⁴) ₂ }] _n	C ₆₈ H ₆₈ O ₈ N ₈ Cu ₂	1252.4	65.21 (66.01)	5.47 (6.27)	8.94 (9.74)
[{Ni ₂ (L ⁴) ₂ }] _n	C ₆₈ H ₆₈ O ₈ N ₈ Ni ₂	1242.8	65.77 (66.57)	5.51 (6.31)	9.01 (9.81)

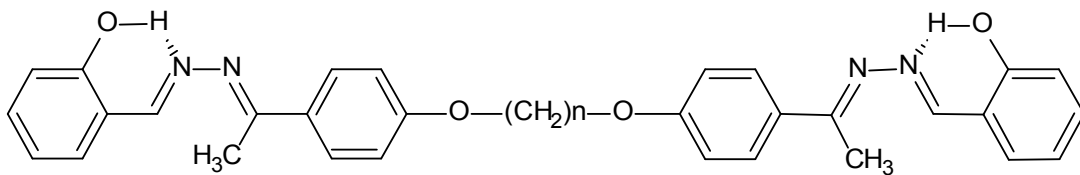
5.4. Spektral Analiz Yorumları

5.4.1. IR spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen yeni bileşiklerin kırmızı ötesi (IR) spektrumları değerlendirilerek toplu halde Tablo 5.3'de verilmiştir. Diketonların (D^1 ve D^2) C=O grubuna ait 1670 ve 1677 cm^{-1} de ortaya çıkan gerilme titreşimleri, dihidrazin bileşiklerinde (D^3 ve D^4) kaybolup, yeni $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{NH}_2)$ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlemlenmiştir. D^3 ligandında gözlenen 3362 cm^{-1} gerilme titreşimi asimetrik ve 3234 cm^{-1} gerilme titreşimide simetrik NH_2 grubuna aittir. Aynı şekilde D^4 ligandında gözlenen 3323 cm^{-1} gerilme titreşimi asimetrik ve 3185 cm^{-1} gerilme titreşimide simetrik NH_2 grubuna aittir. Öte yandan dihidrazin bileşiklerinin C=Nimin bağına ait gerilme piki ise şiddetli olarak 1613 ve 1604 cm^{-1} ortaya çıkmıştır. Buda D^1 ve D^2 bileşiklerinin hidrazin ile C=O gurubundan reaksiyona girdiğinin göstergesidir. D^1 , D^2 , D^3 ve D^4 bileşiklerine ait diğer karakteristik pikler Tablo 5.3'de verilmiştir.

Yeni bis(schiffbazları)nın (L^1 , L^2 , L^3 , L^4) C=N-N=C grubuna 1610 ve 1605 cm^{-1} arasında azin grubu içeren yapılarda karakteristik bir özellik olan tek bir gerilme gözlemlenmiştir. Ayrıca dihidrazin bileşiklerinin NH_2 grubuna ait gerilme piklerinin bu bileşiğin aromatik aldehytler ile reaksiyonundan sonra kaybolması, Schiff bazı reaksiyonlarının başarı ile yürütüldüğünün bir göstergesidir.

L^1 ve L^2 bileşiklerinin IR spektrumlarında 1543 ve 1554 cm^{-1} de gözlemlenen C=N gerilme pikleri pridin halkasındaki C=N bağına ait olduğu düşünülmektedir. Öte yandan L^3 ve L^4 ligandlarının bir diğer karakteristik piki olan OH gerilme pikleri 3250 -2600 cm^{-1} arasında geniş bir bad olarak ortaya çıkmıştır. Bu pik bileşiklerin yapısında kuvvetli hidrojen bağı varlığının bir göstergesidir (Güp ve Giziroğlu, 2006).



Şekil 5.1. L^3 ve L^4 ligandlarında hidrojen bağı ($n=3$ veya 4)

Ligandların yapısında bulunan C-O-C bağına ait simetrik ve asitmerik gerilme pikleri ise sırasıyla 1256 ve 1172 cm^{-1} civarında şiddetli olarak gözlemlenmiştir. Bileşiklerinin gözlemlenen diğer karakteristik gerilme değerleri Tablo 5.3’de verilmiştir.

Ligandlar ile sentezlenen bakır ve nikel komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırarak ligandların koordinasyon bölgeleri ve komplekslerin yapısı hakkında karar verebilmek mümkündür. Bu amaçla ligandların ve komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, serbest ligandlarda 1610 ve 1605 cm^{-1} arasında gözlemlenen C=N-N=C grubuna ait gerilme pikleri komplekslerin IR spektrumlarında daha düşük alanda gözlemlenmiştir. Buda ligandların C=N-N=C grubundan koordinasyona girdiğini göstermektedir (Güp ve Kırkan, 2005 ve 2006; Güp ve Giziroğlu, 2006). Ayrıca serbest L^1 ve L^2 ligandlarında sırasıyla 1543 ve 1554 cm^{-1} de gözlemlenen pridin C=N bağına ait bandın, bu liganların komplekslerinde daha düşük alanda gözlemlenmesi liganların bu grup üzerinden bakır ve nikel iyonlarına bağlandığını göstermektedir. Öte yandan L^1 ve L^2 ligandlarının komplekslerinde OH bağına ait pikin görülmesi yapılarında kristal suyunun varlığını göstermektedir.

L^3 ve L^4 ligandlarının IR spektrumları ile komplekslerinin spektrumları karşılaştırıldığında da önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Serbest ligandlarda molekül içi hidrojen bağı OH gerilme titreşimleri için gözlemlenen geniş bandların (3200–2600 cm^{-1}) kaybolması ligandların fenolik hidroksil protonlarının ayrılmasıyla danyonik olarak davrandıklarını ve hidroksil oksijenlerinden metaller ile koordinasyona girdiklerini gösterir. Ayrıca serbest ligandların C=N-N=C grubuna ait gerilme bandlarının komplekslerde yaklaşık 10 cm^{-1} kadar düşük alana kayması ligandların azin grubundan koordinasyona girdiğinin kanıtıdır. Öte yandan

komplekslerde 3400 cm^{-1} civarında gözlenen bandların yapıda bulunan su moleküllerine ait olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.3. Ligandların ve komplekslerinin bazı karakteristik IR değerleri(cm^{-1})

Bileşik	OH	$\nu(\text{N-H}) \text{ NH}_2$	(Ar-H)	Alif. H	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N-N=C})$	$\nu(\text{C=N})$	C-O
D^1	-	-	3067	2955- 2869	1670	-	-	1258 ve 1170
D^2	-	-	3063	2960 -2861	1677	-	-	1247 ve 1176
D^3	-	3362 ve 3234	3048	2956- 2886	-	-	1613	1252 ve 1173
D^4	-	3323 ve 3185	3053	2953- 2869	-	-	1604	1252 ve 1173
L^1	-	-	3059	2965- 2881	-	1605	1543	1248 ve 1172
$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_4]$	3439	-	3054	2929- 2875	-	1599	1514	1250 ve 1176
$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_4]$	3355	-	3071	-	-	1593	1509	1244 ve 1175
$[\{\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$	3432	-	3071	2955- 2880	-	1598	1505	1253 ve 1174
$[\{\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$	3369	-	3057	2930- 2845	-	1595	1508	1245 ve 1166
L^2	-	-	3052	2952- 2864	-	1607	1554	1245 ve 1180
$[\text{Cu}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$	3445	-	3068	2947- 2875	-	1597	1511	1253 ve 1176
$[\text{Ni}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_4]$	3398	-	3074	2955- 2872	-	1598	1508	1257 ve 1175
$[\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$	3435	-	3064	2929- 2872	-	1599	1507	1263 ve 1174

$[\{\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$	3350	-	3060	2930- 2871	-	1596	1509	1251 ve 1176
L^3	3158- 2600	-	3038	2954- 2836	-	1610	-	1253 ve 1173
$[\text{Cu}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$	3397	-	3041	2951- 2866	-	1599	-	1242 ve 1174
$[\text{Ni}_2(\text{L}^3)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$	3440	-	3082	2930- 2877	-	1607	-	1192 ve 1149
$[\{\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2\}]_n$	-	-	3045	2954- 2875	-	1598	-	1245 ve 1173
$[\{\text{Ni}_2(\text{L}^3)_2\}]_n$	-	-	3047	2955- 2875	-	1601	-	1245 ve 1174
L^4	3250- 2600	-	3048	2947- 2880	-	1608	-	1256 ve 1176
$[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$	3444	-	3046	2926- 2871	-	1601	-	1248 ve 1175
$[\text{Ni}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$	3430	-	3047	2926- 2870	-	1600	-	1248 ve 1175
$[\{\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$	3416	-	3039	2922- 2864	-	1601	-	1246 ve 1174
$[\{\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$	3435	-	3048	2947- 2879	-	1602	-	1255 ve 1176

5.4.2. ¹H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen diketon (D¹ ve D²), dihidrazin (D³ ve D⁴) ve dört yeni bis(Schiff bazının) (L¹, L², L³, L⁴) bileşiklerinin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumları değerlendirilerek Tablo 5.4'de verilmiştir.

Diketon (D¹) bileşiğine ait spektrumda -CH₂ grubuna ait iki farklı kimyasal kayma değerinin (4.27 ve 2.34 ppm) ve 2.55 ppm de -CH₃ grubuna ait singlet kimyasal kayma değerini gözlenmesi önerilen yapı ile tam uyumludur. Diketon (D²) bileşiğine ait spektrumda -CH₂ grubuna ait iki farklı kimyasal kayma değerinin (4.1 ve 2.03 ppm) ve 2.49 ppm de -CH₃ grubuna ait singlet kimyasal kayma değerini gözlenmesi önerilen yapı ile tam uyumludur. Diketon bileşiklerinin hidrazinlenmesi ile elde edilen dihidrazin (D³ ve D⁴) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumunda ise 6.16 ve 6.12 ppm de ortaya çıkan -NH₂ grubuna ait iki hidrojenlik singlet pik, hidrazinleme reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Güp, 2005). Sentezlenen dihidrazinlerin (D³ ve D⁴) bileşiklerinin aromatik aldehytlere ile asit katalizörlüğünde tepkimesinden elde edilen yeni bis(Schiff baz)ların spektrumlarında -CH₂ grubuna ait iki farklı kimyasal kayma değeri (4.10–4.32 ve 2.09–2.32 ppm arasında) çoklu pik olarak gözlemlenmiştir. Bunlardan 4.10–4.32 ppm arasında gözlemlenen ve triplet olarak ortaya çıkan pik -OCH₂ grubuna aittir. Sentezlenen ligandların (C=N)-CH₃ grubuna ait kimyasal kayma değerleri ise 2.48–2.55 ppm arasında singlet altı hidrojen şiddetinde ortaya çıkmıştır. Sentezlenen ligandların yapısındaki benzen protonlarına ait kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, para-disubstituted benzenler için beklenildiği gibi D¹, D², D³ ve D⁴ bileşiklerinin aromatik protonlarına ait 6.87 ve 7.56 ppm civarında sekiz hidrojenlik dublet-dublet pikler gözlemlenmiştir (Güp, Alpoğuz ve Bedük, 2002).

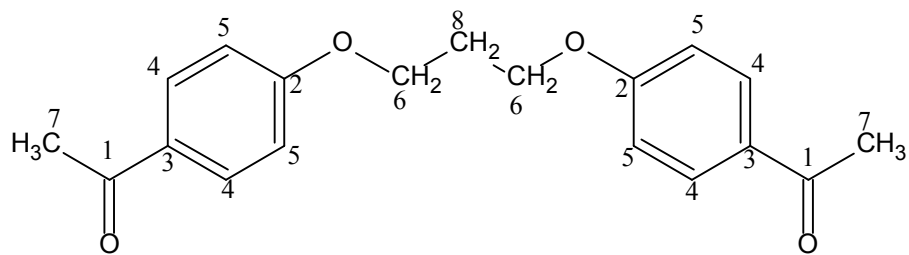
Güp ve Kırkan (2005; 2006) sentezledikleri bis(açılhidrazon) ligandlarının ¹H-NMR spektrumlarını aldıklarında aromatik halkaya bağlı -OH gruplarına ait hidrojenlerin singlet olarak 12.15 ppm'de rapor etmişlerdir. Bizim çalışmamızda sentezlenen L³ ve L⁴ ligandlarına ait aromatik -OH gruplarına ait kimyasal kayma pikleri sırasıyla 12.00 ve 12.05 ppm de ortaya çıkmıştır. OH gruplarına ait kimyasal kayma değerlerinin düşük alana kayması yapıda bulunan kuvvetli molekül içi hidrojen bağının varlığı ile açıklanabilir (Şekil 5.2.).

Tablo 5.4. Ligandların bazı karakteristik $^1\text{H-NMR}$ değerleri(δppm)

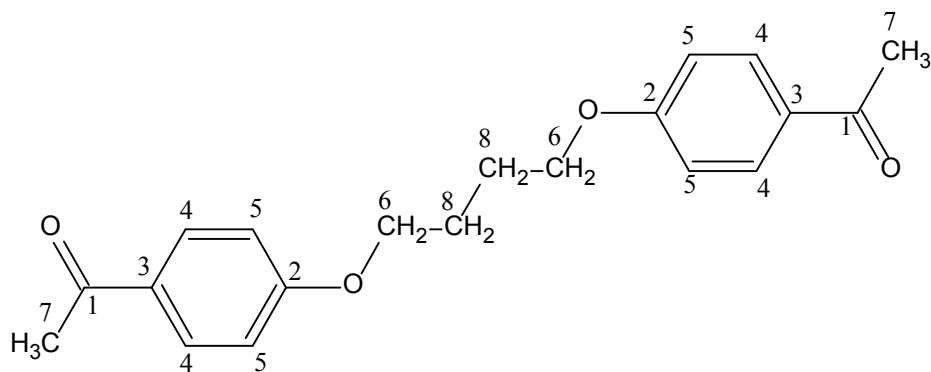
Bileşik	OH	HC=N	(Ar-H)	-NH ₂	-OCH ₂	-CH ₂	-CH ₃
D¹	-	-	7.94 ve 6.95 (dd, 8H)	-	4.27 (t, 4H)	2.34 (k,2H)	2.55 (s, 6H)
D²	-	-	7.93 ve 6.87 (dd, 8H)	-	4.1 (t, 4H)	2.03 (k,4H)	2.49 (s, 6H)
D³	-	-	7.56 ve 6.91 (dd, 8H)	6.16 (s, 4H)	4.12 (t, 4H)	2.16 (k,2H)	1.99 (s, 6H)
D⁴	-	-	7.58 ve 6.84 (dd, 8H)	6.12 (s, 4H)	4.10 (t, 4H)	1.97 (k,4H)	2.03 (s, 6H)
L¹	-	8.45 (s, 2H)	7.91 ve 6.98 (dd, 8H) 8,62 ve 7,32 (m,8H)	-	4.22 (t, 4H)	2.32 (k,2H)	2.48 (s, 6H)
L²	-	8.46 (s, 2H)	7.91 ve 6.97 (dd, 8H) 8,68 ve7,30 (m,8H)	-	4.10 (t, 4H)	2.09 (k,4H)	2.55 (s, 6H)
L³	12.00 (s,2H)	8.69 (s,2H)	7.92 ve 6.95 (dd,8H) 7.38 ve 6.98 (m,8H)	-	4.26 (t, 4H)	2.32 (k,2H)	2.55 (s,6H)
L⁴	12.05 (s,2H)	8.78 (s,2H)	7.98 ve 6.98 (dd,8H) 7.45 ve 7.01 (m,8H)	-	4.32 (t, 4H)	2.22 (k,4H)	2.52 (s,6H)

5.4.3. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen diketon (D^1 ve D^2), dihidrazin (D^4) ve yeni bis(azin) (L^1 , L^2 , L^3) bileşiklerinin $^{13}\text{C-NMR}$ (Decoupled) spektrumları değerlendirilerek gözlenen karakteristik pikler Tablo 5.5’de verilmiştir. D^1 ve D^2 bileşiklerinde ($-\text{C}=\text{O}$) karbonil gruplarına ait karakteristik kimyasal kayma değerleri sırasıyla 194 ve 197 ppm’de gözlenmektedir. Fenoksi oksijeninin bağlı olduğu 2 nolu karbona ait pikler ise 163 ppm’de ortaya çıkmıştır. D^1 ve D^2 bileşiklerine ait diğer karakteristik pikler Tablo 5.5’de verilmiştir.

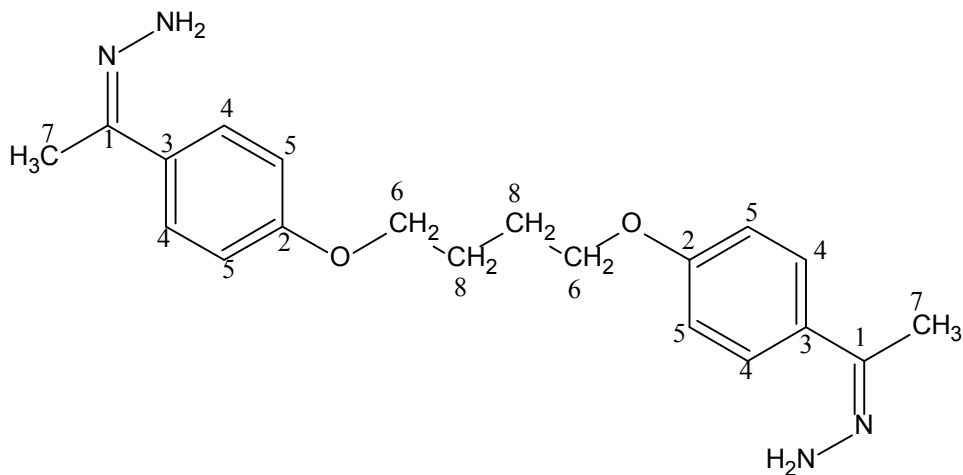


Şekil 5.2. D¹ bileşiğinin yapısı



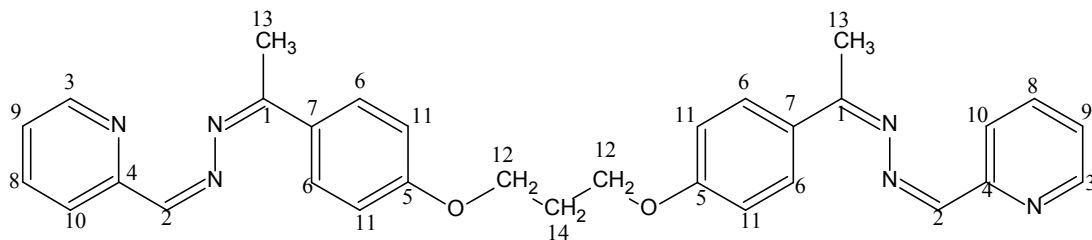
Şekil 5.3. D² bileşiğinin yapısı

D⁴ bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu ile D² bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu karşılaştırıldığında, D²'nin karakteristik (-C=O) grubu piklerinin kaybolması ve yeni (-C=N-) grubu piklerinin 159 ppm'de görülmesi D² bileşiğinin hidrazin hidrat ile tepkimeye girdiğini gösterir. D⁴ bileşiğinin diğer karakteristik pikleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

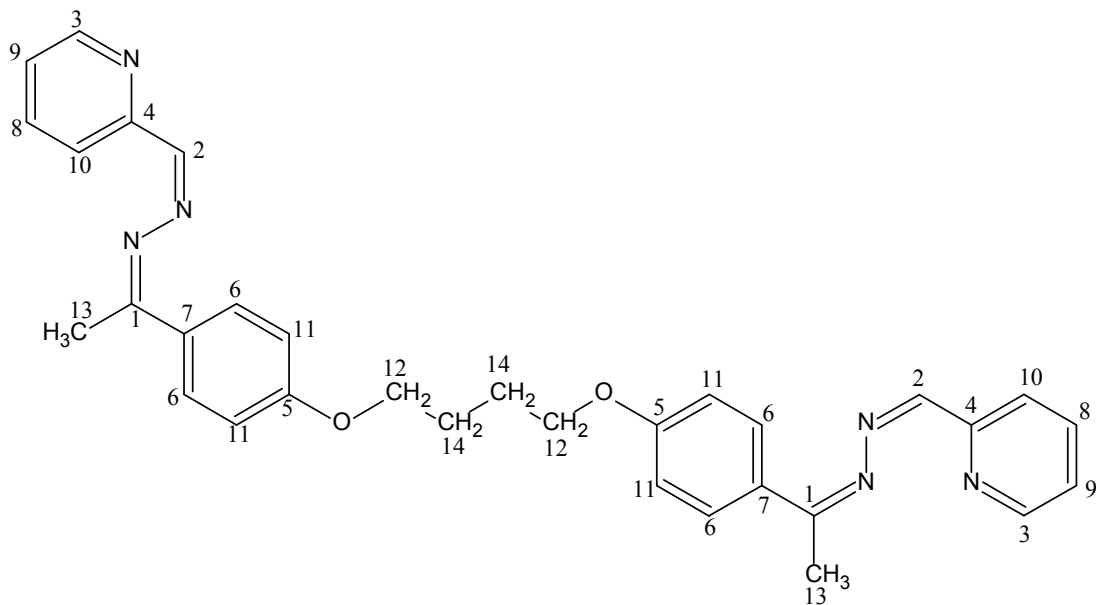


Şekil 5.4. D⁴ bileşiğinin yapısı

L¹ ve L² ligandlarının ¹³C-NMR spektrumlarında azin grubuna (-C=N-N=C-) ait 1 ve 2 nolu karbon pikleri sırasıyla 164 ve 161 ppm'de gözlemlenmiştir. 158'de gözlenen piklerin ise L¹ ve L² ligandlarının pridin halkasındaki (-C=N-) grubuna ait olduğu düşünülmektedir. L¹ ve L² ligandlarının diğer karakteristik pikleri Tablo 5.5'de görülmektedir.

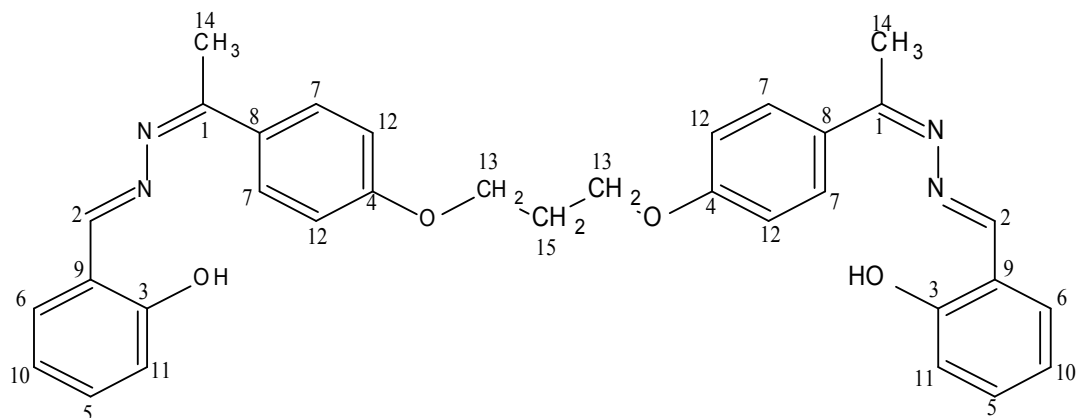


Şekil 5.5. L¹ bileşiğinin yapısı



Şekil 5.6. L^2 bileşiğinin yapısı

L^3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda ise karakteristik azin grubu ($-\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}-$) karbonlarına (1 ve 2 nolu) ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 166 ve 163 ppm'de gözlemlenmiştir. L^3 ligandının diğer karakteristik piki olan ($-\text{OH}$) grubunun bağlı olduğu 3 nolu karbona ait pikler 161 ppm'de ortaya çıkmıştır. L^3 ligandına ait diğer karakteristik pikler Tablo 5.5'de görülmektedir.



Şekil 5.7. L^3 bileşiğinin yapısı

Tablo 5.5. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR (Decoupled) spektrum verileri (ppm)

No	D ¹	D ²	D ⁴	L ¹	L ²	L ³
1	194	197	159	164	164	166
2	163	163	133	161	161	163
3	131	130	127	158	158	161
4	132	131	109	154	154	160
5	114	114	115	150	150	133
6	65	68	68	137	137	132
7	29	27	26	131	131	131
8	26	26	12	129	129	129
9	-	-	-	125	125	120
10	-	-	-	122	122	119
11	-	-	-	114	114	114
12	-	-	-	65	67	117
13	-	-	-	29	26	65
14	-	-	-	15	15	29
15	-	-	-	-	-	16

5.4.4. UV-Vis spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen dört yeni ligand (L^1 , L^2 , L^3 , L^4) ve bazı komplekslerin CHCl_3 ve etanollü ortamda UV-vis. alınmış ve değerleri Tablo 5.6'da verilmistir. L^1 ve L^2 liganlarının sırasıyla 317.5 ve 319 nm'de gözlenen bandları $n-\pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. Öte yandan hidroksil grubu içeren L^3 ve L^4 için ~ 317 nm ve civarında muhtemelen $n-\pi^*$ geçişlerine ait ikişer tane band gözlemlenmiştir.

L^1 ve L^2 ligandlarının komplekslerinin etanoldeki elektronik geçişleri Tablo 5.6'da verilmiştir. L^3 ve L^4 ligandlarının kompleksleri genel organik çözücülerde çözünmediği için spektrumları alınamamıştır. Ligandların ve komplekslerin UV-vis. spektrumları karşılaştırıldığında spektrumların oldukça farklılık gösterdiği görülmektedir. L^1 ve L^2 ligandlarının ~ 318 nm civarında gözlenen maksimum pikler komplekslerde kayma göstermektedir. Komplekslerde 310–374 nm arasında gözlenen ve görünür bölgeye kayan geniş yük-transfer geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. Öte yandan 202–280 nm arasında gözlenen bandlar ise muhtemelen $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir.

Tablo 5.6. Sentezlenen bileşiklerin UV-vis spektrumu verileri

No:	Bileşik	Çözücü	Dalgaboyu (nm.)
1	L ¹	EtOH	317.50
2	[Cu ₂ (L ¹)Cl ₄]	EtOH	337.50 , 280 ve 203.50
3	[Ni ₂ (L ¹)Cl ₄]	EtOH	310.50 , 274 ve 203
4	[{Cu ₂ (L ¹) ₂ }Cl ₄] _n	EtOH	363, 264.50 ve 202.50
5	[{Ni ₂ (L ¹) ₂ }Cl ₄] _n	EtOH	310,50 ve 203
6	L ²	EtOH	319,00
7	[Cu ₂ (L ²)Cl ₄]	EtOH	341, 271.50 ve 203
8	[Ni ₂ (L ²)Cl ₄]	EtOH	312, 273 ve 202,50
9	[{Cu ₂ (L ²) ₂ }Cl ₄] _n	EtOH	371, 266,50
10	[{Ni ₂ (L ²) ₂ }Cl ₄] _n	EtOH	311.50 ve 202.50
11	L ³	CHCl ₃	348 ve 317
12	L ⁴	CHCl ₃	347 ve 317

5.5. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu ile İlgili Yorumlar

5.5.1. Metal katyon ekstraksiyonu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen asimetrik azinlerin, Cu(II), Ag(I), Co(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II) ve Cd(II) geçiş metallerinin sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile sulu fazdan organik faza ekstraksiyonları incelendi. Tablo 5.7'deki sonuçlar alıcı olarak ligandların kloroform çözeltilerine metal pikratların ekstraksiyonu ile elde edildi. Tablo 5.7'de görüldüğü gibi L³ ve L⁴ ligandları Hg⁺² katyonunu sırasıyla % 19.53 ve % 28.95 oranında ekstrakte ederken, diğer metal katyonlarını hemen hemen hiç transfer etmediği görülmektedir. Öte yandan L¹ ve L² ligandları Ag⁺¹ iyonunu sırasıyla % 76.86 ve % 81.21, Hg⁺² katyonunu sırasıyla % 62.62 ve % 56.05 oranında sulu fazdan organik faza ekstrakte ederken, diğer metal katyonlarını önemli ölçüde ekstrakte etmediği görülmektedir. Bu değerler L¹ ve L² ligandlarının Hg⁺² ve özellikle Ag⁺¹ iyonuna seçici olduğunu göstermektedir. L³ ve L⁴ ligandlarının sonuçlarıyla karşılaştırıldığında L¹ ve L² ligandlarının özellikle yumuşak Ag⁺¹ ve Hg⁺² metal katyonlarına seçiciliklerinin artması L¹ ve L² bileşiklerindeki pridin halkasındaki ilave azot atomundan dolayı yumuşak bağlanma bölgelerinin artmasıyla açıklanabilir (Tabakcı, Memon ve Yılmaz, 2007).

Tablo 5.7. Ligandların metal katyonlarıyla % ekstraksiyon değerleri

Ligand	Metaller							
	Cu ⁺²	Ag ⁺¹	Co ⁺²	Ni ⁺²	Pb ⁺²	Hg ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²
L ¹	14.59	76.86	2.23	14.22	1.85	62.62	0.41	0.12
L ²	18.13	81.21	0.49	8.59	0.10	56.05	2.56	0.21
L ³	1.76	7.09	3.07	0.55	2.38	19.53	0.83	0.33
L ⁴	1.84	0.42	1.19	0.71	3.84	28.95	3.79	11.07

5.5.2. Dikromat anyon ekstraksiyonu ile ilgili yorumlar

Toprak ve sulara bulunan dikromat anyonlarının yüksek toksik etkileri nedeniyle, bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin dikromat anyonlarının sulu fazdan organik faza ekstraksiyonları incelenmiştir. Bütün ligandların düşük pH'larda dikromat anyonları için etkili bir ekstraktant olduğu görülmektedir. Ekstraktantların yokluğunda sulu K₂Cr₂O₇ çözeltisinden organik faza herhangi bir geçiş söz konusu değildir. Protonlanabilir piridin halkasına sahip L¹ ve L² ligandları sırasıyla % 89.04 ve % 84.59 ekstraksiyon değerlerine sahipken, fenolik hidroksil gurubu içeren L³ ve L⁴ ligandları ise sırasıyla % 93.88 ve % 71.10 ekstraksiyon yüzdelerine sahiptir. Sürpriz bir şekilde dikromat anyonları pH=1,5 civarında L³ ligandı tarafından en yüksek oranda ekstrakte edilmiştir. Ayrıca dikromat anyonu L¹ ve L³ ligandları tarafından L² ve L⁴ ligandlarına göre önemli derecede daha fazla sulu fazdan organik faza transfer edilmiştir. L¹ ve L³ ligandlarının daha az -CH₂ grubuna sahip olmaları, bu ligandların daha kararlı ve esnek bir yapıya sahip olmasına, bu da ekstraksiyon verimlerinin artmasına neden olabilir.

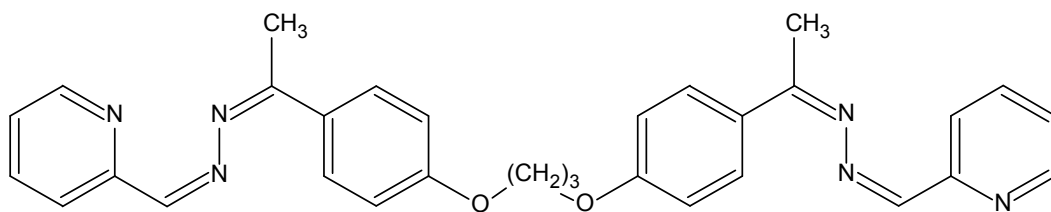
Tablo 5.8. Ligandların dikromat anyonuyla farklı pH'larda % ekstraksiyon değerleri

Ligand	pH				
	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
L ¹	89.04	38.84	16.69	9.8	< 1.0
L ²	84.59	44.81	38.75	30.49	16.80
L ³	93.88	42.03	30.55	29.75	< 1.0
L ⁴	71.10	33.44	19.07	14.27	5.37

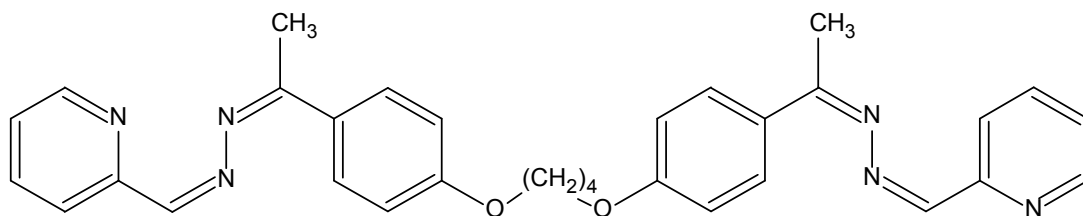
5.6. Ligand ve Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

5.6.1. Ligandların yapıları

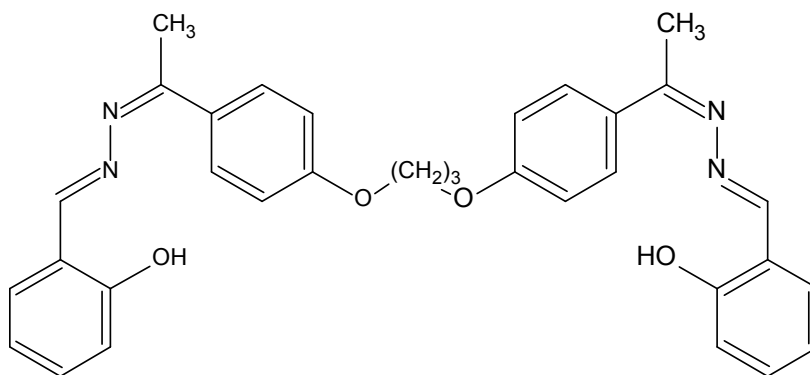
Literatürde bulunmayan dört yeni ligand için spektroskopik veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre önerilen yapılar Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'deki gibidir.



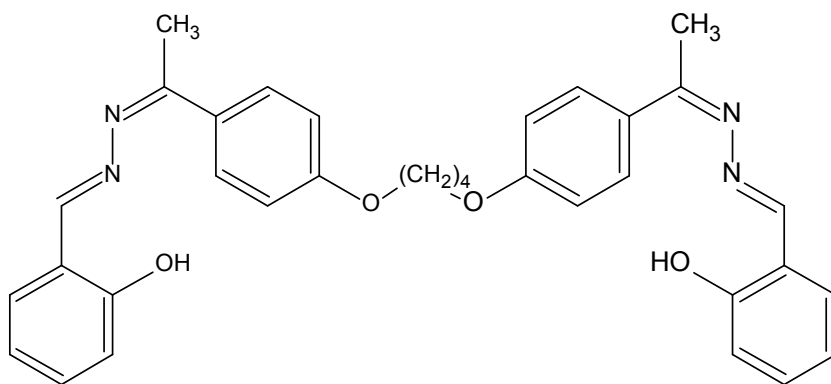
Şekil 5.8. L¹ ligandının yapısı



Şekil 5.9. L² ligandının yapısı



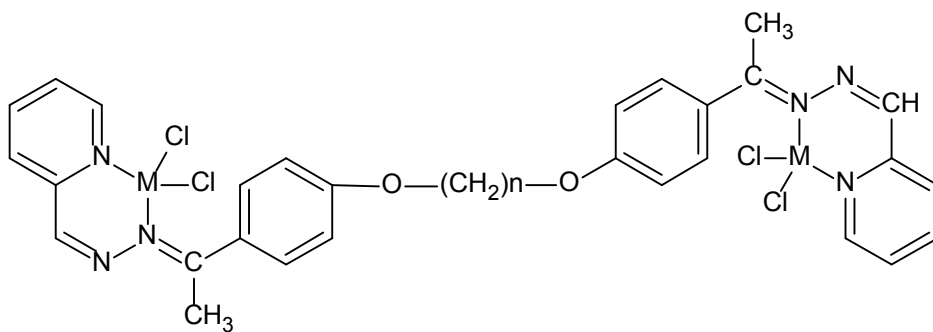
Şekil 5.10. L³ ligandının yapısı



Şekil 5.11. L^4 ligandının yapısı

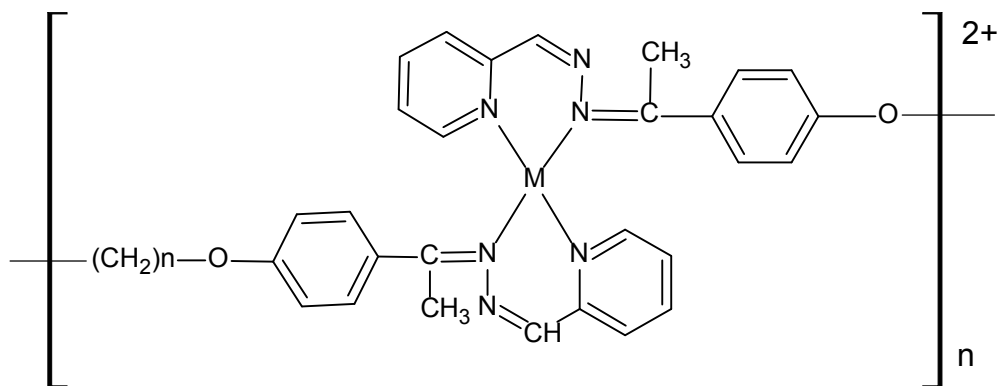
5.6.2. Komplekslerin yapıları

Sentezi yapılan dört yeni ligandın Cu(II) ve Ni(II) tuzlarıyla farklı reaksiyon koşullarıyla iki farklı metal kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında magnetik susseptibilite, elementel analiz ve UV-Vis. , IR, gibi spektroskopik ölçümlerin sonuçlarından faydalanılmıştır. Bu veriler doğrultusunda kompleksler için önerilen yapılar Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de verilmiştir.



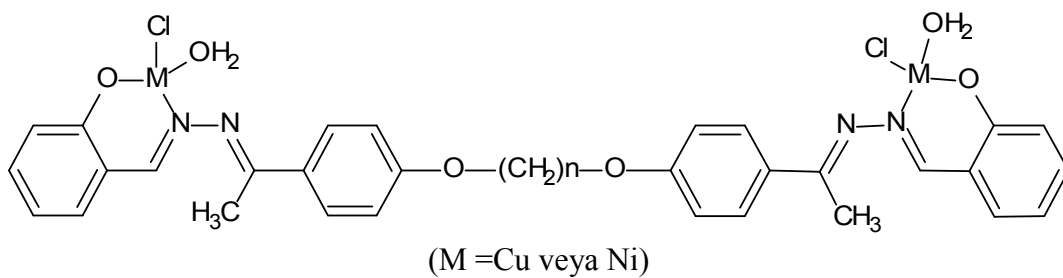
(M =Cu veya Ni)

Şekil 5.12. $[M_2(L^1)Cl_4]$ ($n=3$ ise) ve $[M_2(L^2)Cl_4]$ ($n=4$ ise) kompleksleri için önerilen yapılar



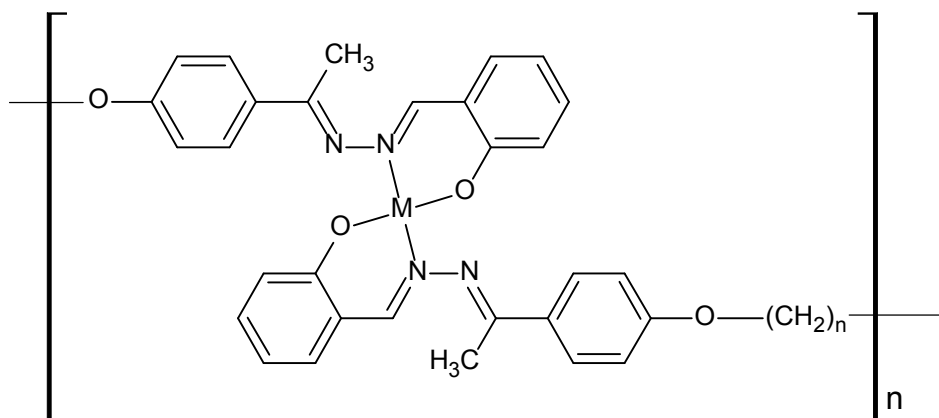
(M = Cu veya Ni)

Şekil 5.13. $[\{M_2(L^1)_2\}Cl_4]_n$ ($n=3$ ise) ve $[\{M_2(L^2)_2\}Cl_4]_n$ ($n=4$ ise) kompleksleri için önerilen yapılar



(M = Cu veya Ni)

Şekil 5.14. $[M_2(L^3)Cl_2(OH_2)_2]$ ($n=3$ ise) ve $[M_2(L^4)Cl_2(OH_2)_2]$ ($n=4$ ise) kompleksleri için önerilen yapılar



(M = Cu veya Ni)

Şekil 5.15. $[\{M_2(L^3)_2\}]_n$ (n =3 ise) ve $[\{M_2(L^4)_2\}]_n$ (n =4 ise) kompleksleri için önerilen yapılar

KAYNAKLAR

- Abe, S., Sone, T., Fujii, K., Endo, M. 1993. Liquid-liquid Extraction of Transition Metal Ions with Macrocyclic Schiff Bases Containing Phenol or Thiophene Subunits. *Anal. Chim. Acta*, 274, (1): 141–146
- Akama, Y. 2000. Selective Separation of Cadmium from Cobalt, Copper, Iron(III) and Zinc by Water-based Two-phase System of Tetrabutylammonium Bromide. *Talanta*, 53, (3): 645–650
- Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E. 1992. Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of Their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene. *Thermoch. Acta*, 208, (1): 125–131
- Allen, D.V., *Methodology and Mechanism: Reinvestigating The Ullmann Reaction*, PhD Thesis, The Graduate School of the University of Massachusetts, 2004.
- Alizadeh, N. 2002. Liquid-liquid Extraction of Palladium(II) from Hydrobromic Acid Media by Hexadecylpyridinium Bromide. *Anal. Sci.*, 18, (1): 307-311
- Ancin, N., İde, S., Öztas, S.G., Tüzün, M. 2002. Synthesis, Structure and Spectroscopy of Bis(2-(2-mercaptophenyl)imino-4-pentanato)dinickel(II). *J. Mol. Spectrosc.*, 606, (1): 45-50
- Babu, D.R., Naidu, P.R. 1991. A Solvent Extraction-atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese in Drinking Water. *Talanta*, 38, (2): 175–179
- Bengtsson, M., Johansson, G. 1984. Preconcentration and Matrix Isolation of Heavy Metals Through a Two-stage Solvent Extraction in a Flow System. *Anal. Chim. Acta*, 158: 147–156.
- Benet-Buchholz, J., Boese, R., Haumann, T., Traetteberg, M. 1997. *The Chemistry of Dienes and Polyenes*, Wiley, Chichester, 25p.
- Bıçak, N. *1,2-Asenaftendion 'un Primer Aminlerle Doğrudan ve Metal İyonları Varlığındaki Reaksiyonları*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, İstanbul, 1980.
- Bilman, J.M., Tai, K.M. 1958. Reduction of Schiff Bases II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds. *J. Org. Chem.*, 23, (4): 535-539
- Blower, P.J., Lewis, J.S., Zweit, J. 1996. In Vitro and in Vivo Biological Evaluation of Copper-64 Bis(diphosphine) Complexes. *Nucl. Med. Biol.*, 37, (5): 725-735
- Borah, S., Melvin, M.S., Lindquist, N., Manderville, R.A. 1998. Copper-Mediated Nuclease Activity of a Tambjamine Alkaloid. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (19): 4557-4562

- Burger, K., Ruff, F. 1965. Infrared and Ultra-Violet Spectrophotometric Study of the Dimethylglyoxime Complex of Transition Metals. *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 27, (1): 179-190
- Carasek, E., Tonjes, J.W., Scharf, M. 2002. A New Method of Microvolume Back-extraction Procedure for Enrichment of Pb and Cd and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 56, (1): 185–191
- Chen, G.S., Anthamatten, M., Barnes, C.L., Glaser, R. 1994. Stereochemistry and Stereoelectronics of Azines. A Solid State Study of Symmetrical, (E,E)-Configured, Para-Substituted (H, F, Cl, Br, CN) Acetophenone Azines. *J.Org.Chem.*, 59, (15): 4336-4340
- Clark, R.B., Frid, C., Attrill, M., 1997. *Marine Pollution*, Fourth Edition Oxford University Press, 161p.
- Cooper, S.R., 1992. *Crown Compounds: Toward Future Applications*, CVH Publishers, New York, 261-284p.
- Cox, B.G., Schneider, H., 1992. *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier, Amsterdam, 99p.
- Davies, H.O., Gillard, R.D. 1997. Salting-in of Neutral Complexes of Natural Aminoacids. *Polyhedron*, 16, (12): 2145–2146
- Dellien, I., Persson, L. 1979. Effect of Hydrogen-ion Concentration on the Extraction of Cobalt, Nickel, Cadmium and Lead with APDC/MIBK: Time Stability of the Extracts. *Talanta*, 26 (12): 1101-1104
- Demirhan, F., Sarikahya, F., Sarikahya, Y. *Reactions of Tin (IV) Tetrachloride with Some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes*, Doktora Tezi, E.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir, 1997.
- Dikman, E., 1985. *Instrumental Analiz*, İstanbul, 382p.
- Djebbar, S., Benali, O., Deloume, J.P. 2001. Synthesis, Characterization and Electrochemical Behaviour of Cobalt(II) and Cobalt(III):O₂⁻ Complexes, Respectively, with Linear and Tripodal Tetradentate Ligands Derived from Schiff Bases. *J. Mol. Struct.*, 569, (1-3): 121-128
- Dülger, S., Saglam, N., Beldüz A.O., Güner, S., Karaböcek, S. 2000. DNA Cleavage by Homo- and Heterotetranuclear Cu(II) and Mn(II) Complexes with Tetrathioether-Tetrathiol Moiety. *Biometals*, 13, (3): 261–265
- Eckenfelder, W.W. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill, 2000, Singapore. 41-76p.
- El-Sayed, B. A., Abo Aly, M.M., Emara, A.A.A., Khalil, A.M.E. 2002. Synthesis and Structural Study of the Ligand *o*-OH Acetophenone Azine and its Cu(II), Ni(II),

Co(II) and Zn(II) Complexes. *Vib. Spectrosc.*, 30, (1): 93-100

El-Sıkaily, A., Khaled, A., El-nemr, A. 2004. Heavy Metals Monitoring Using Bivalves from Mediterranean Sea and Red Sea. *Environ. Monit. Assess.*, 98: 41-58

Erdik, E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 531p

Erk, B., Baran, Y. 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. *Chim. Acta Turc.*, 18, (1): 1-7

Förstner, V., Wittmann, G.T.W. 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*. New York: Springer-Verlag, Berlin. 486 pp

Garcia-Raso, A., Fiol, J.J., Adrover, B., Moreno, V., Mata, I., Espinosa, E., Molins, E. 2003. Synthesis, Structure and Nuclease Properties of Several Ternary Copper(II) Peptide Complexes with 1,10-Phenanthroline. *J. Inorg. Biochem.*, 95, (2-3): 77-86

Giokas, D.L., Evangelos K.P., Mamas, I.P. 2002. Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified Polymeric Membranes for the Effective Batch Pre-concentration and Determination of Zinc Traces with Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 56, (3): 491-498

Glaser, R., Dendi, L.R., Knotts, N., Barnes, C.L. 2003. Ab Initio and Crystal Structures of (*E,E*)-1,4-Diphenylbutadiene: A New Type of Arene-Arene Double T-Contact and an Interesting Interlayer Cooperation Involving Diastereoisomeric Contacts. *Cryst. Growth Des.*, 3, (3): 291-300

Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., del Olmo, M., Liu-Gonzalez, M., Sanz F. 2002. Nuclease Activity of $(\text{Cu}(\text{sulfathiazolato})_2(\text{benzimidazole})_2)_2\text{MeOH}$. Synthesis, Properties and Crystal Structure. *J. Inorg. Biochem.*, 89, (1-2): 29-35

Gujadhur, R., Venkataraman, D., Kintigh, J. T. 2001. Formation of Aryl---nitrogen Bonds Using a Soluble Copper(I) Catalyst. *Tetrahedron Lett.*, 42, (29): 4791-4793

Gujadhur, R. K., *Formation of Aryl-Carbon and Aryl-Heteroatom Bonds Using Copper(I) Catalysts*, PhD Thesis, The Graduate School of the University of Massachusetts, 2003.

Gül, A., Bekaroğlu, Ö. 1982. The Synthesis and Complex Formation of 5,6-dihydrocyclopent(f,g) Acenaphtylene-1,2-Dione Dioxime. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 12, (7): 889

Günbey, A., Şerifoğlu, A., *Ege Bölgesi Ballarının Bazı Ağır Metal Birikimlerinin Saptanması*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1993.

Gündüz, T., 1988. *Instrumental Analiz*, Ankara, 519-520p.

- Güp, R., Alpoğuz, H.K., Bedük, A.D. 2002. Synthesis and Extraction Properties of 1,2-bis(amidoxime)derivatives. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67: 209-218
- Güp, R., Kırkan, B. 2005. Synthesis and Spectroscopic Studies of Copper (II) and Nickel (II) Complexes Containing Hydrazone Ligands and Heterocyclic Coligand. *Spectrochimica Acta*, 63, (4-5): 1188-1195
- Güp, 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*, 64, (3): 810-816
- Güp, R., Giziroğlu, E. 2006. Metal Complexes and Solvent Extraction Properties of İsonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta*, 65, (3-4): 719-726
- Haritonıdı, S., Malea, P. 1999. Bioaccumulation of Metals by the Gren Alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece. *Environ. Pollut.*, 104, (3): 365-372
- Hirayama, N., Taga, J., Oshima, S., Honjo, T. 2002. Sulfonamide-type Di-Schiff Base Ligands as Chelate Extraction Reagents for Divalent Metal Cations. *Anal. Chim. Acta*, 466, (2): 295-301
- Hirayama, N. 2005. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Room Temperature Ionic Liquids as Chelate Extraction Solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione. *Talanta*, 65, (1): 255-260
- Inoue K., Tsunomachi H. 1984. Solvent Extraction Equilibria of Copper and Nickel with SME 529. *Hydrometallurgy*, 13, (1): 73-87
- Itabashi, H., Shigeta, Y., Kawamoto, H., Akaiwa, H. 2000. Simultaneous Determination of the Complexing Capacity and Conditional Stability Constant of Soluble Copper(II) Complexes in Natural-watersamples by Using a Chelate Extraction Technique. *Ana. Sci.*, 16, (11): 1179-1182
- Jansen, B. 2001. Comparison of Diffusive Gradients in Thin Films and Equilibrium Dialysis for the Determination of Al, Fe and Zn Complexes with Dissolved Organic Matter. *Scien. Total Environ.*, 277, (1-3): 45-55
- Jenkins, R.L., Scheybeler, B.J., Smith, M.L., Baird, R., Lo, M.P., Haugh, R.T. 1981. Metals Removal and Recovery from Municipal Sludge. *J. Water Pollut. Con. F.*, 53, (1): 25
- Kane, S.A., Hecht, M.S. 1994. Polynucleotide Recognition and Degradation by Bleomycin. *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.*, 49: 313-352
- Karadjova I., Arpadjan S., Mandjukov P., Deligeorgiev T. 1990. Solvent Extraction of Cadmium, Cobalt, Copper, Iron, Manganese, Nickel and Zinc into İsobutyl Methyl Ketone with 2-(2-benzoxazolyl)malonaldehyde and 2-(2-

- benzoxazolyl)cyanoacetaldehyde. Extraction-atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of the Metals in Molybdates. *Analyst*, 115, (12): 1539-1541
- Katsuta S., Suzuki N. 1993. Selectivity Improvement in the Solvent Extraction of Iron(III) and Copper(II) with 8-Quinolinol by the Addition of Halophenols. *Anal. Lett.*, 26, (5): 947-957
- Kazaharu Y., Arita H., Baba Y., Inoue K. 1900. Equilibria of Solvent Extraction of Copper(II) with 5-dodecylsalicylaldehyde. *Hydrometallurgy*, 23, (2-3): 247-261
- Kennish, M. J. 1998. *Pollution in Estuarine and Marine Environments. Pollution Impacts on Marine Biotic Communities. Institute of Marine and Coastal Sciences, Rutgers University, New Jersey, 310p.*
- Kersch, C. 2005. Supercritical Fluid Extraction: A study on metal recovery and regeneration of β -diketones and organophosphorus extractants. *Solvent Extr. & Ion Exch.*, 23, (2): 189-212
- Kim Duag N. T., Noro J. 1994. Solvent Extraction of Several Divalent Metal Ions with Benzoyltrifluoroacetone and 2-Thenoyltrifluoroacetone into Chloroform in the Presence of Tetrabutylammonium Ions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, (2): 432-437
- Koç, Z.E., 2006. *Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2006.
- Komosawa, I., Otake T., Hattori I. 1983. Separation of Cobalt and Nickel Using Solvent Extraction with Acidic Organophosphorus Compounds, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16, (5): 384-390
- Lajunen, L.H.J. 1991. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Finland, 215-221-225p.
- Lewis, M., Glaser, R. 2002. The Azine Bridge as a Conjugation Stopper: An NMR Spectroscopic Study of Electron Delocalization in Acetophenone Azines. *J. Org. Chem.*, 67, (5): 1441-1447
- Lobban, C.S., Harrison, P.J. 1997. *Seaweed Ecology and Physiology*, Cambridge University Press, 366p.
- Lord, H., Pawliszyn, J. 2000. Microextraction of Drugs. *J. Chromatogr. A*, 902, (1): 17-63.
- Lu, J.F., Li, Y.G., Ding, H.B. 1989. Salting Effect of Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Chloride Solutions. *Fluid Phase Equilib.*, 51: 119-131
- Mahlman H.A., Leddicotte G.W., Moore F.L. 1954. Separation of Cobalt and Zinc by Liquid-Liquid Extraction. *Anal. Chem.*, 26, (12): 1939-1941
- Marczenko, Z., 1986. *Separation and Spectrophotometric Determination of*

Elements, Ellis Harwood Limited, Chichester, 21-22p.

McLachlan, G.A., Muller, J.G., Rokita, S.E., Burrows, C. 1996. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: A Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 251, (1–2): 193–199

McLoughlin, C., Clyburne, J.A.C., Weinberg, N. 2007. *Azines: Conjugation Stoppers or Conjugation Switches*. *J. Mater. Chem.*, 17: 4304-4308

Mizuike, A., 1983. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, Berlin.

Mokhles, M. 2001. Spectroscopic Characterization of Some Tetradentate Schiff Bases and their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Chin. Chem. Soc.*, 48, (2): 153-158

Monfareda, H.H., Poralimardana, O. Janiakb, C. 2007. Synthesis and Spectral Characterization of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2,4-Dinitrophenylhydrazine. Crystal Structure of Salicylaldehyde–2,4-Dinitrophenylhydrazone. *Z. Naturforsch.*, 62, (b): 717–720

Moriwaki, K., Satoh, K., Takada, M., Ishino, Y., Ohno, T. 2005. Amination and Amidation of Aryl Iodides Catalyzed by Copper(I)–phenanthroline Complexes. *Tetrahedron Lett.*, 46, (44): 7559-7562

Morrison, G.H., Freiser, H., 1957. *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley&Sons, New York, 3-7p.

Nath, M., Yadav, R. 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III),Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25, (9) :1529-1547

Ogwuegbu, M.O.C., Oforka, N.C. 1994. Solvent Extraction Separation Studies of Iron (III), Cobalt (II), Nickel (II) and Copper (II) from Aqueous Solution with 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone. *Hydrometallurgy*, 34, (3): 359-367

Öztürk, N.S., *Değişik Piridin Aldehitler ile Çesitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçis Metal Komplekslerinin Hazırlanması*, Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,1998.

Patai, S. 1970. *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley, New York, 276p.

Pope, L.E., Sigman, D.S. 1984. Secondary Structure Specificity of the Nuclease Activity of the 1,10-Phenanthroline-Copper Complex. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 81, (1): 3–7

Pratt, E.F., Kamlet, M. 1961. Reactions Rates by Distillation. IX. The Condensation

of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, 26: 4029-4032.

Puttemans, F., Winkel, P., Massart, D.L. 1983. The Determination of Arsenic by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Liquid-Liquid Extraction. *Anal. Chim. Acta*, 149: 123–128.

Rao, T.P., Ramakrishna, T.V. 1982. Selective Extractive Separation of Zinc, Cadmium and Lead from Iodide Media with Mesityl Oxide. *Talanta*, 29,(3): 227–230

Reddy, K.H., Reddy, P.S. 2000. Nuclease Activity of Mixed Ligand Complexes of Copper(II) with Heteroaromatic Derivatives and Picoline. *Transit. Met. Chem.*, 25, (5): 505-510

Richmond W., Tondre C., Krzyzanowska E., Szymanowski J. 1995. Metal Extraction in Micellar Media: A Comparison of Copper Complexation Rates and Ultrafiltration Yields of two Isomeric (*E*)-1-(2'-hydroxy-5'-alkylphenyl) 1-alkanone Oximes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, (4): 657-663

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Dülger, S., Güner, S., Karaböcek, S., Beldüz, A.O. 2002. Oxidative Cleavage of DNA by Homo- and Heteronuclear Cu(II)-Mn(II) Complexes of an Oxime-Type Ligand. *Biometals*, 15, (4): 357- 365

Sağlam, N., Çolak, A., Serbest, K., Karaböcek, S., Güner, S. 2004. DNA Hydrolysis by Homo- and Heteronuclear Cu(II)–Ni(II) Complexes of Two Diester-type Ligands. *Monatsh. Chem.*, 135, (8): 1023–1031

Sandbihigraha, A., Bhaskara Sarma, P.V.R. 1997. Co-extraction and Selective Stripping of Copper and Nickel Using LIX87QN. *Hydrometallurgy*, 45, (1–2): 211–219

Saran R., Basu Baul T. S., Sirinivas P., Khathing D.T. 1992. Simultaneous Determination of Trace Heavy Metals in Waters by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by Solvent Extraction. *Anal. Lett.*, 25, (8): 1545-1557

Sanz, D., Ponce, M.A., Claramunt, R.M., Fernandez-Castano, C., Foces- Foces, C., Elguero, J. 1999. Synthesis and Structural Studies of Symmetric and Unsymmetric Adamantylmethyleazines. *J. Phys. Org. Chem.*, 12, (6): 455-469

Schiff, H. 1869. Untersuchungen Über Salicinderivative. *Amalen Der Chemie*, 150: 193–200

Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F. 1982. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *J. Med. Chem.*, 25, (10): 1261-1264

Senapati, D., Chaudhury, G.R., Bhaskara Sarma, P.V.R. 1994. Purification of Nickel Sulphate Solutions Containing Iron, Copper, Cobalt, Zinc and Manganese. *J. Chem.*

Technol. Biot, 59, (4): 335–339

Serin, S., *1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları*, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1980.

Shetkar P.B., Gaudh J.S., Shinde V.M. 1997. Extraction of Gold(III) with Triphenylphosphine Sulfide and Subsequent Spectrophotometric Determination. *Sepr. Sci. Tech.*, 32, (11): 1937-1943

Skoog, D.A., 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Philadelphia, 760-771p.

Sigman, D.S., Graham, D.R., D'Aurura, V., Stern, A.M. 1979. Oxygen-Dependent Cleavage of DNA by the 1,10-Phenanthroline Cuprous Complex. Inhibition of Escherichia coli DNA Polymerase I. *J. Biol. Chem.*, 254, (24): 12269-12272

Singh, D.P., Rana, V.B. 1986. Dinuclear Trivalent Chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridges by Aromatic Diamines. *Transit. Met. Chem.*, 11, (1): 23-26

Son, S.U., Park, K.H., Jung, I.G., Chung, Y.K., Lah, M.S. 2002. Reactions of Fe₂(CO)₉ with Azine Derivatives: Discovery of New Coordination Modes and Reactivity of New Bimetallic Compounds. *Organometallics*, 21, (24): 5366–5372

Stephen, M.A., Schalkwyk, T.G.D., 2005. *Structural correlations among aromatic azne derivatives*, ARKIVOC, 109-130p.

Stevens, C.L., Blumberg, S.P., Munk, M. 1963. Reactions of α -bromo Ketones with Primary Amines. *J. Org. Chem.*, 28 :331-336

Syamal, A., Singhal, O.P. 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 43, (11): 2821-2825

Tabakcı , M., Memon , S., Yılmaz , M. 2007 . Synthesis and Extraction Properties of New 'proton-switchable' Tri- and Tetra-substituted Calix(4)arene Derivatives Bearing Pyridinium Units. *Tetrahedron .*, 63, (29): 6861-6865

Tanaka M. 1990. Modelling of Solvent Extraction Equilibria of Cu(II) From Nitric and Hydrochloric Acid Solutions with (β -hydroxyoxime). *Hydrometallurgy*, 24, (3): 317–331

Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L. 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands. *Inorg. Chem.*, 25, (13): 2265-2268

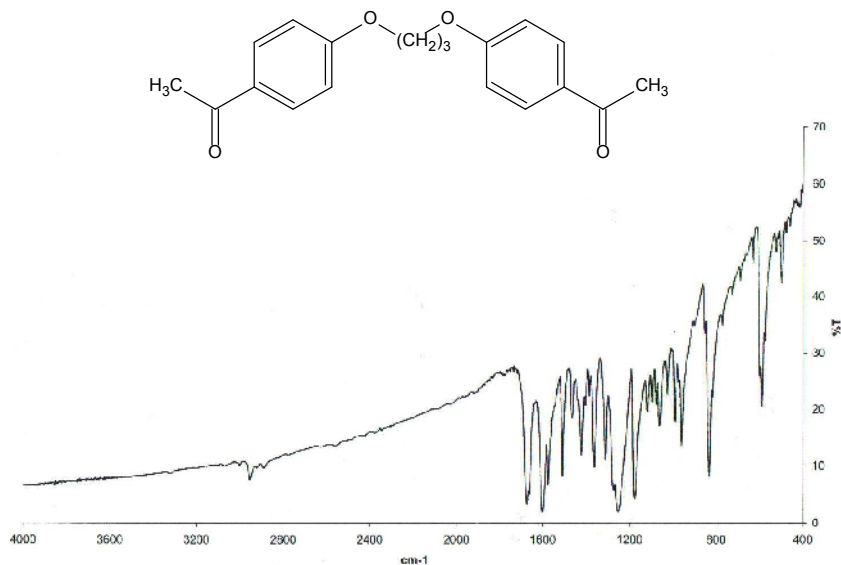
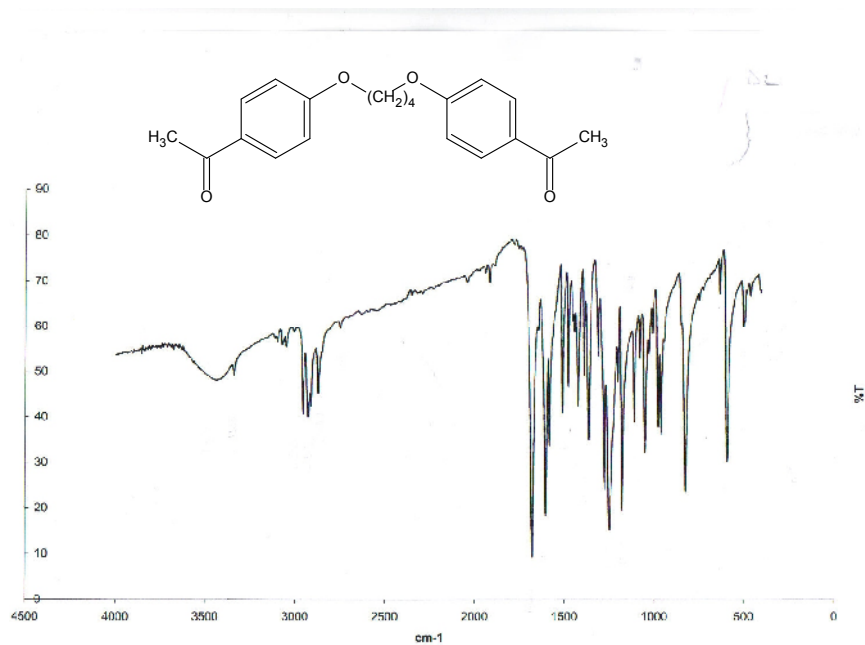
Uçan, Y.S., *İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2002.

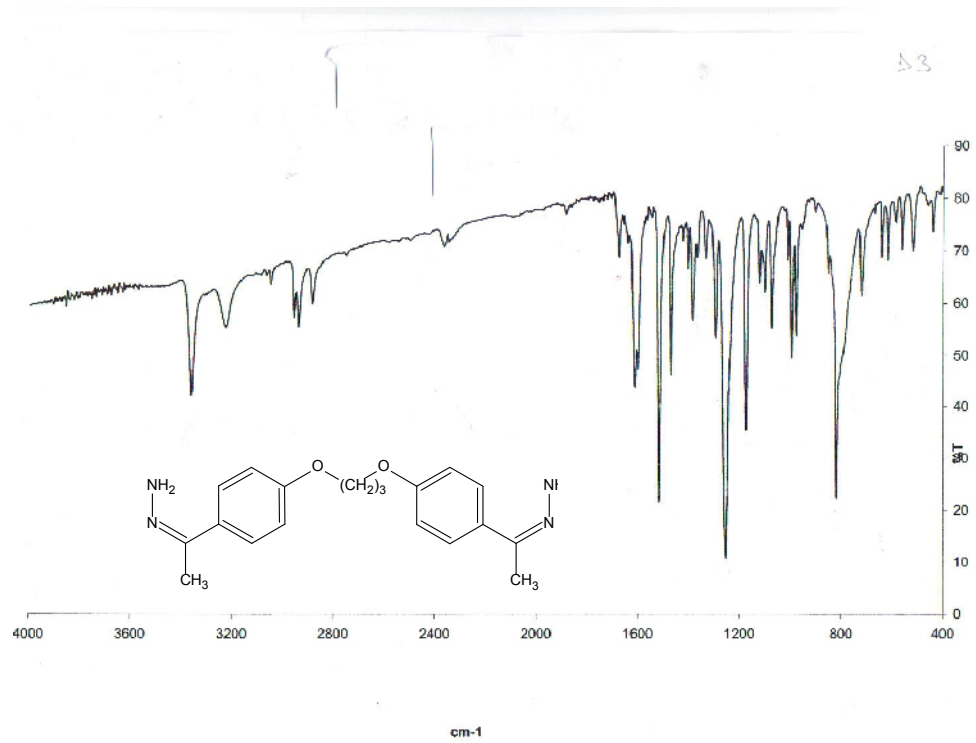
Uyar, T., 1988. *Organik Tepkimeler*, Okan Yayıncılık, Ankara, 261-262p.

- Wang, M.Z., Meng, Z.X., Li, B.L. 2005. Novel Tumor Chemotherapeutic Agents and Tumor Radio-imaging Agents: Potential Tumor Pharmaceuticals of Ternary Copper(II) Complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, 8, (4): 368–371
- West, D.X., Pannell, L.K. 1989. Transition-Metal Ion Complexes of Thiosemicarbazones Derived from 2-Acetrypyridine N-Oxide 2. the N-4-Dimethyl Derivative. *Transit. Met. Chem.*, 14, (6): 457-462
- Venkateswaran, P., Palanivelu, K. 2004. Solvent Extraction of Hexavalent Chromium with Tetrabutyl Ammonium Bromide from Aqueous Solution. *Sep. Purif. Technol.*, 40, (3): 279-284
- Vidal, M.T., Guardia, M. 1987. Influence of the Nature of Organic Phase Emulsions on Sensitivity in Atomic Absorption Determinations, *Talanta*, 34, (10): 892-894
- Yordanov, A.T., Roundhill, D.M. 1998. Solution Extraction of Transition and Post-transition Heavy and Precious Metals by Chelate and Macrocyclic Ligands. *Coordin. Chem. Rev.*, 170, (1): 93-124
- Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö. 1982. Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -picolylamine and its Schiff-Base. *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12, (7): 911-922
- Zolotov, Y.A., 1970. *Extraction of Chelate Compounds*, Ann Arbor -Humphrey, London, 19-74p.
- Zolotov, Y.A., Kuz'min, N.M. 1990. *Preconcentration of Trace Elements.*, Elsevier, Amsterdam, 15-19p.
- Zhu, D., Wang, R., Mao, M, Xu, L., Wu, F., Wan, B. 2006. Efficient Copper-Catalyzed Amination of Aryl Halides with Amines and N-H Heterocycles Using *Rac*-BINOL as Ligand. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 256, (1-2): 256-260
- Zuckier, L.S., Denardo, G.L. 1997. Trials and Tribulations: Oncological Antibody Imaging Comes to the Fore. *Semin. Nucl. Med.*, 27, (1) : 10-29
- Zuman, P., Ludvik, J. 2000. Lack of Delocalization in Compounds with the Grouping C=N---N=C. *Tetrahedron Lett.*, 41, (41): 7851-7853

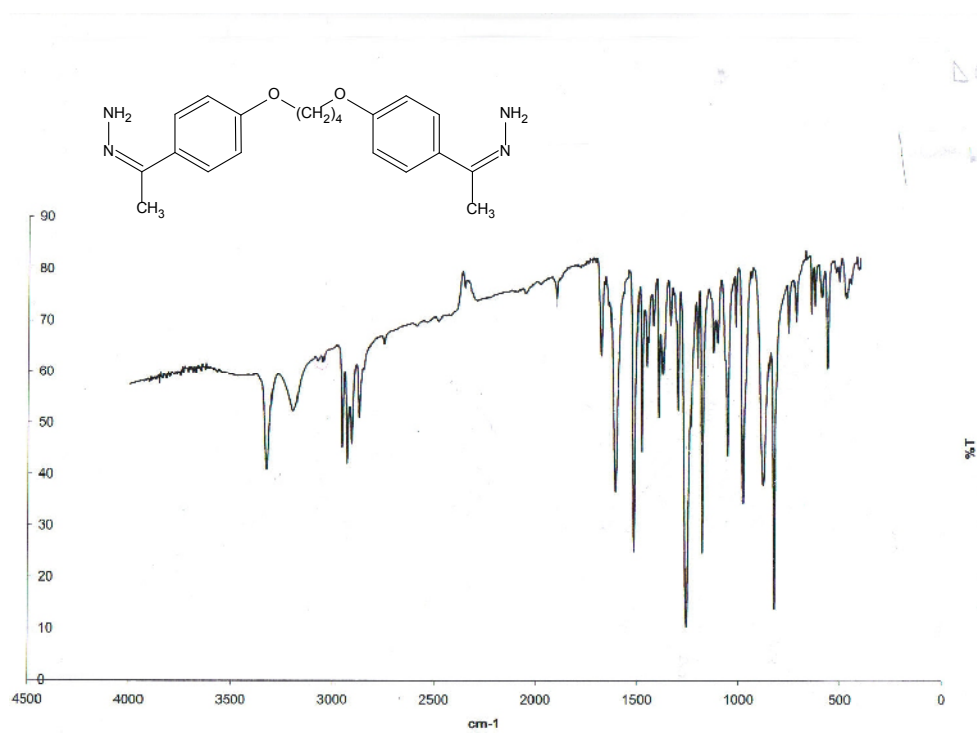
EKLER

EK 1. Bileşiklerin IR Spektrumları

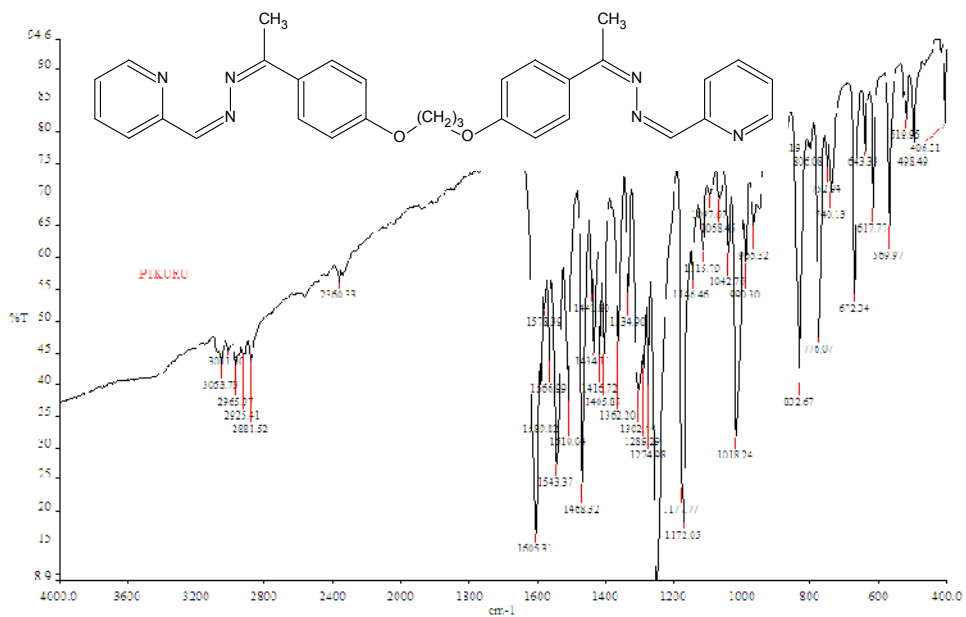
Şekil E 1.1. D^1 bileşiğinin IR spektrumuŞekil E 1.2. D^2 bileşiğinin IR spektrumu



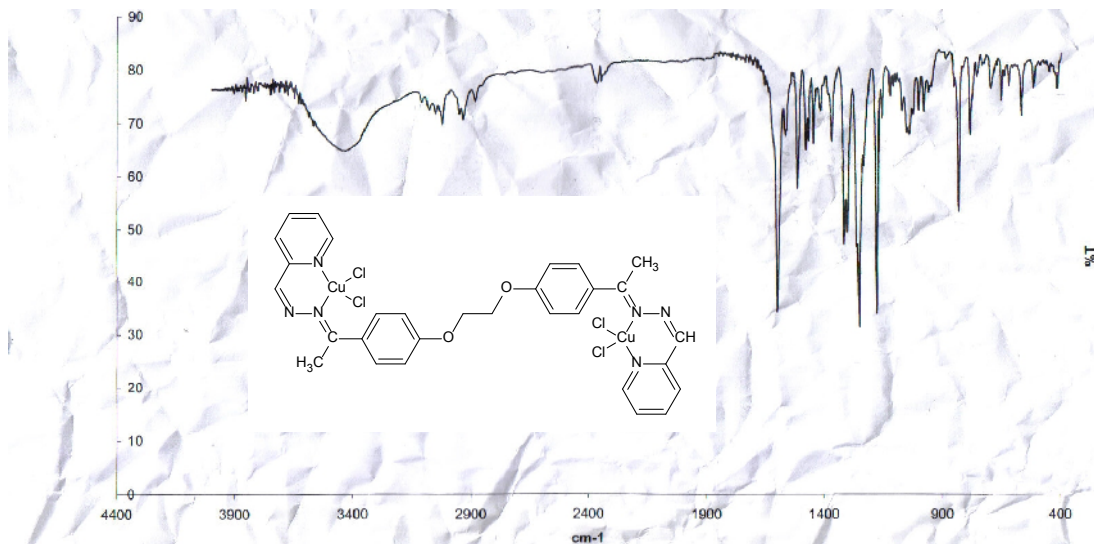
Şekil E 1.3. D^3 bileşiğinin IR spektrumu



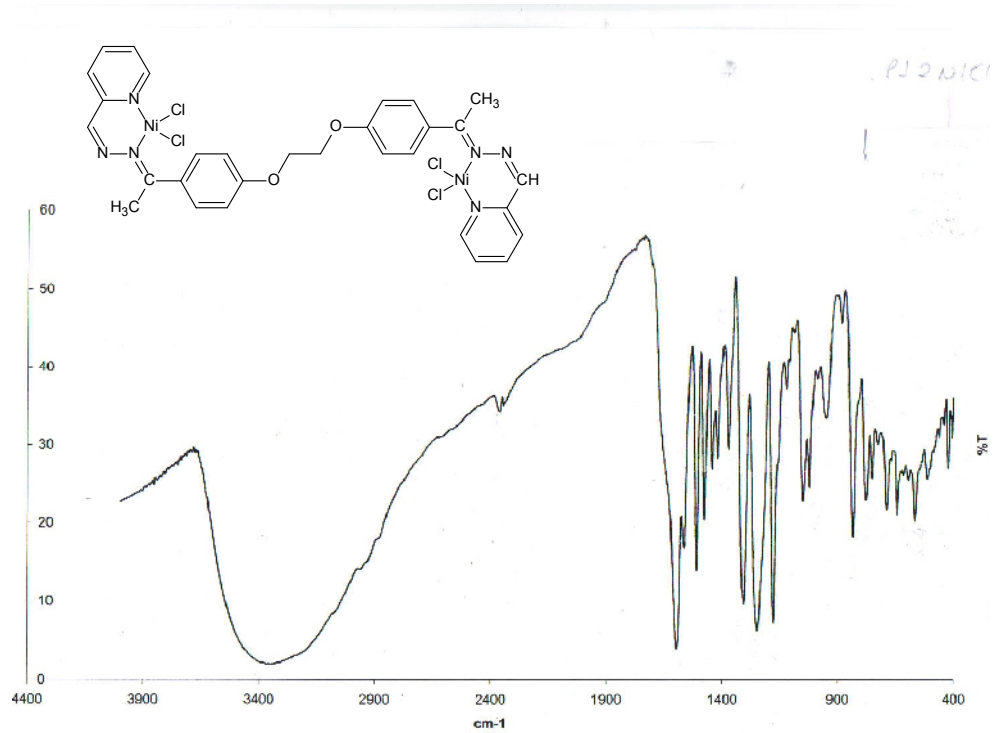
Şekil E 1.4. D^4 bileşiğinin IR spektrumu



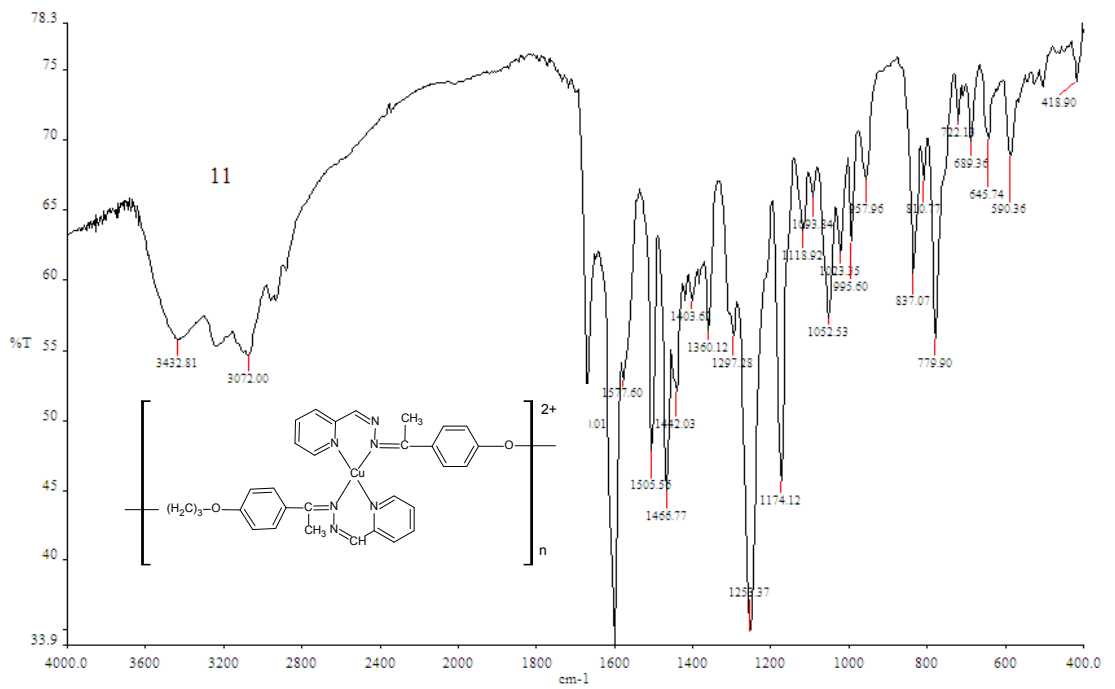
Şekil E 1.5. L^1 ligandının IR spektrumu



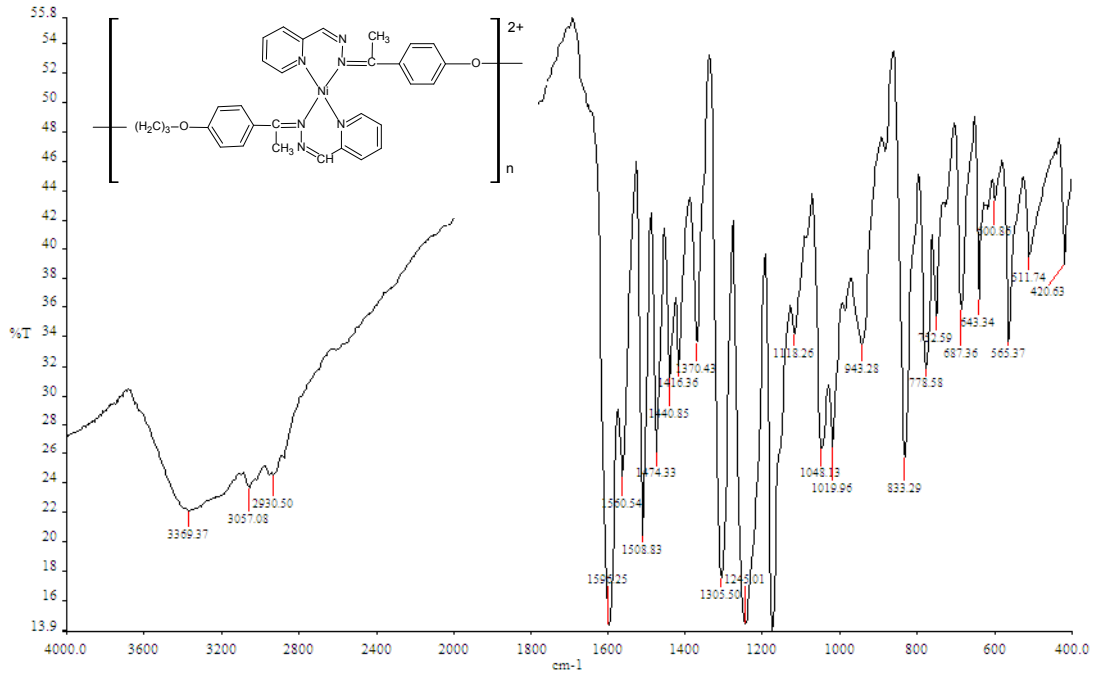
Şekil E 1.6. $[Cu_2(L^1)Cl_4]$ kompleksinin IR spektrumu



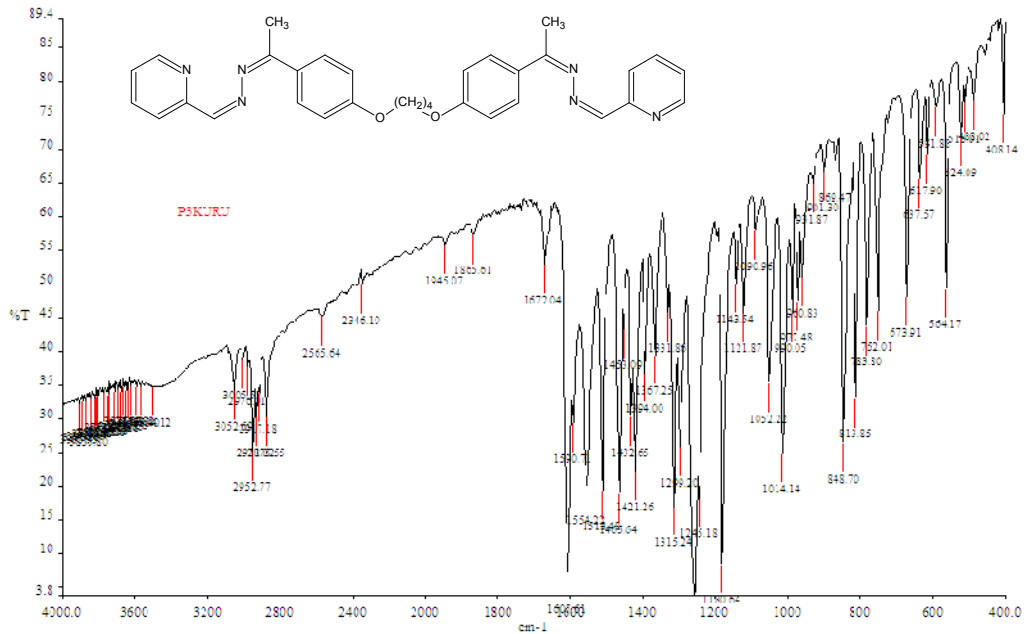
Şekil E 1.7. $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)\text{Cl}_4]$ kompleksinin IR spektrumu



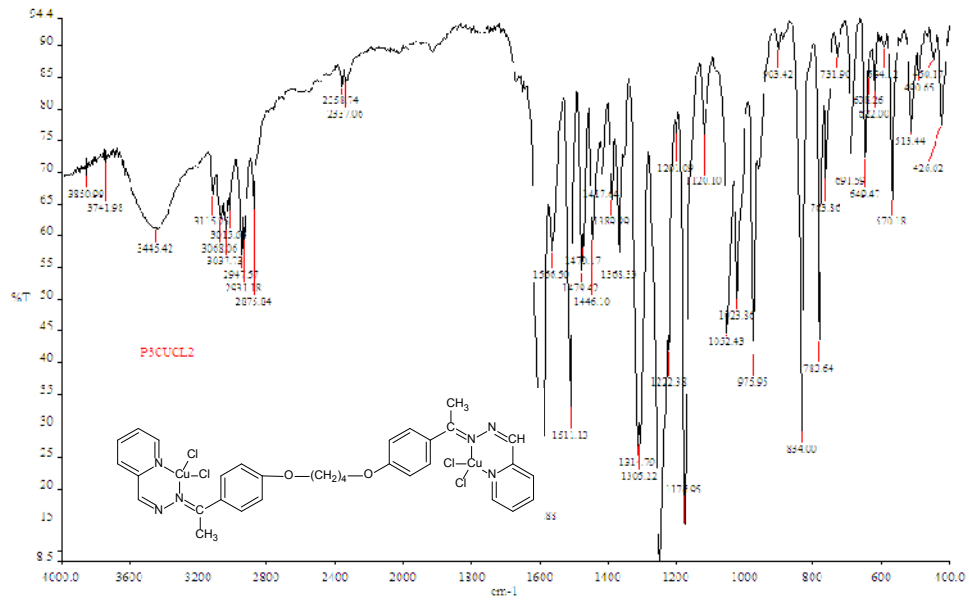
Şekil E 1.8. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrum



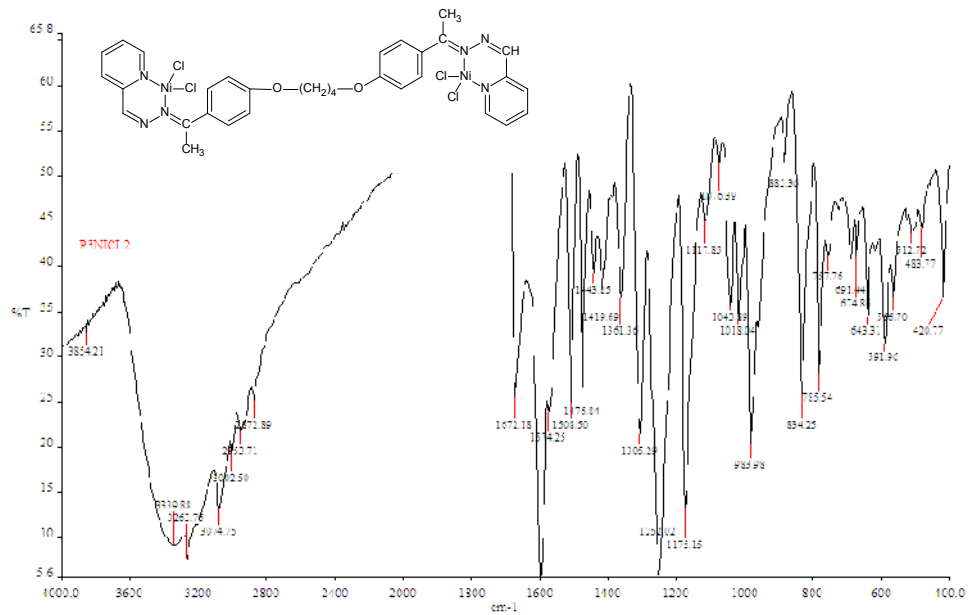
Şekil E 1.9. $\{[Ni_2(L^1)_2]Cl_4\}_n$ kompleksinin IR spektrumu



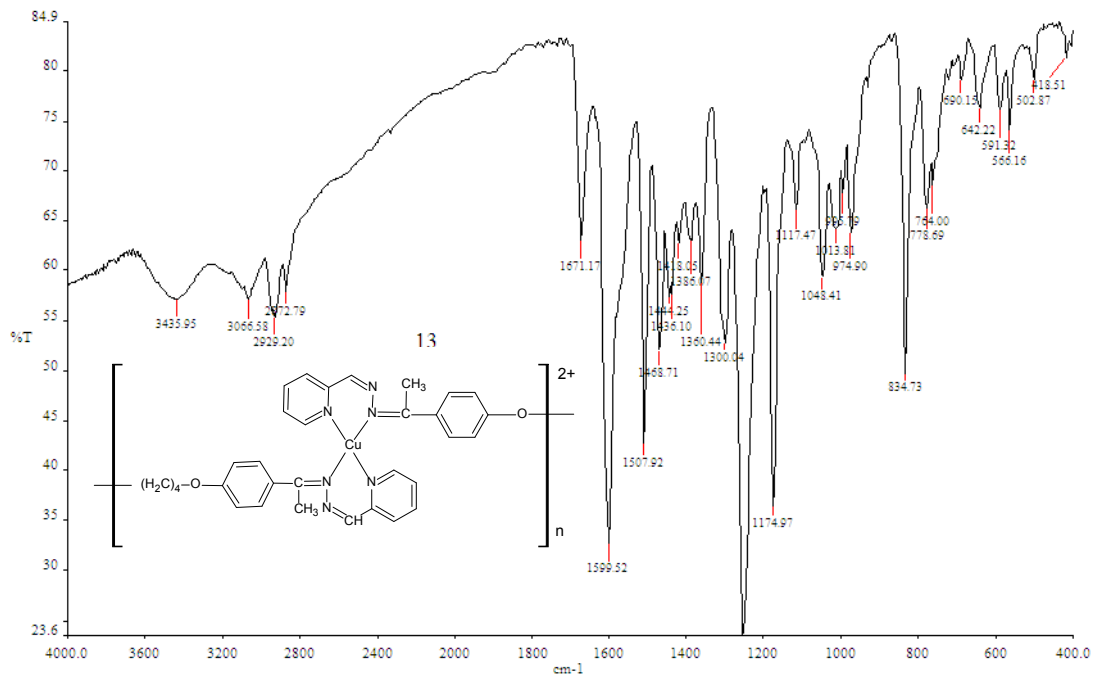
Şekil E 1.10. L^2 ligandının IR spektrumu



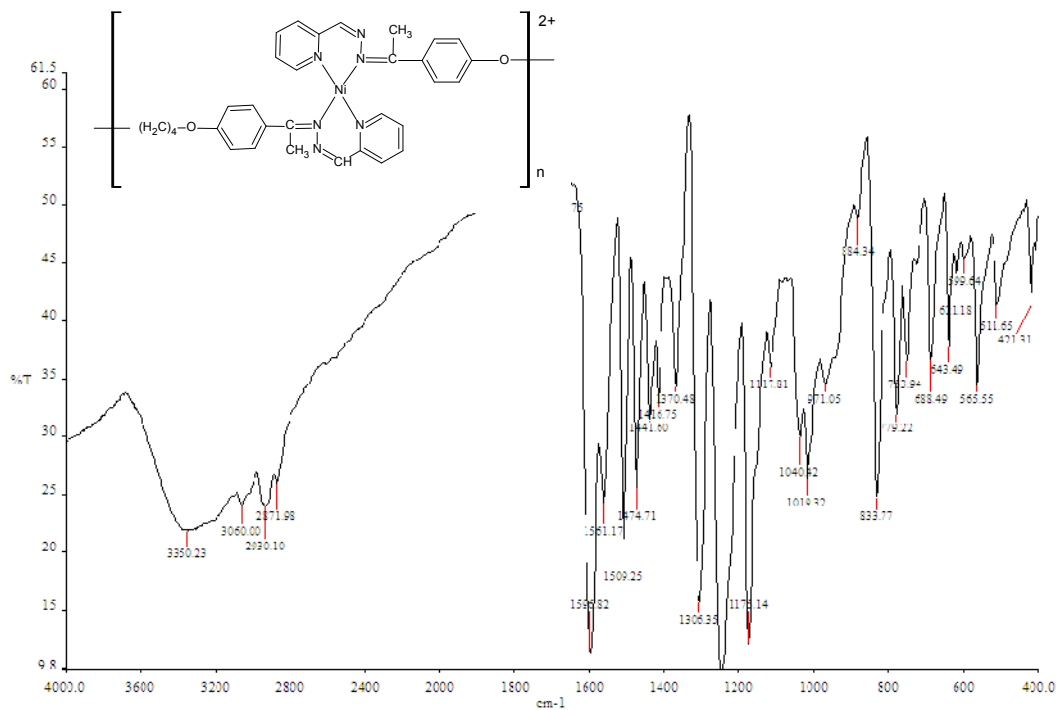
Şekil E 1.11. $[Cu_2(L^2)Cl_4]$ kompleksinin IR spektrumu



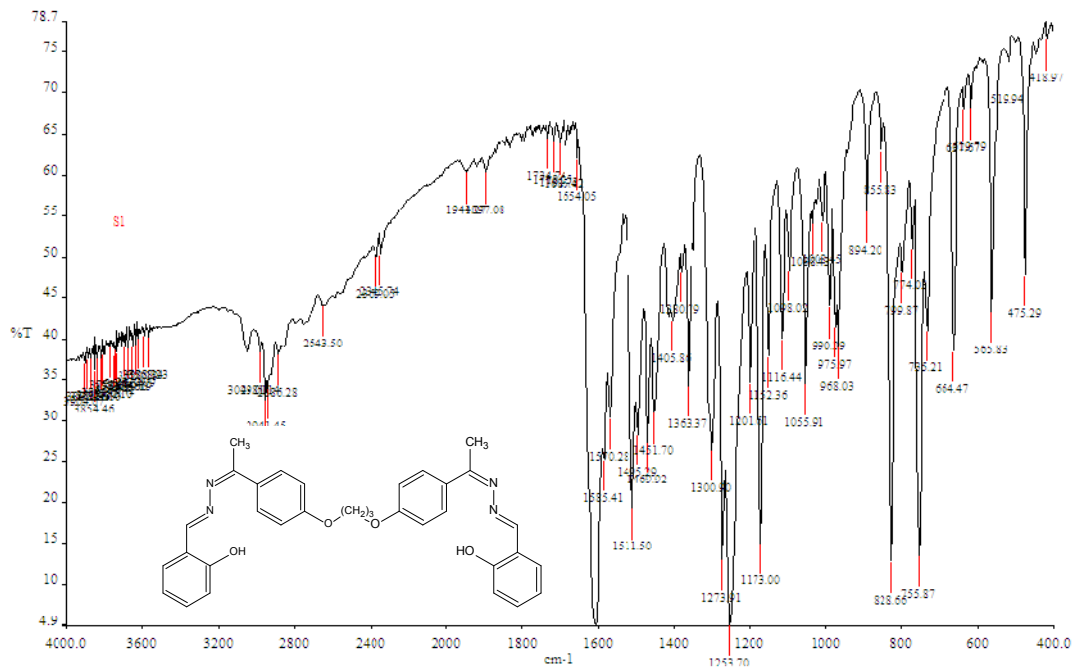
Şekil E 1.12. $[Ni_2(L^2)Cl_4]$ kompleksinin IR spektrumu



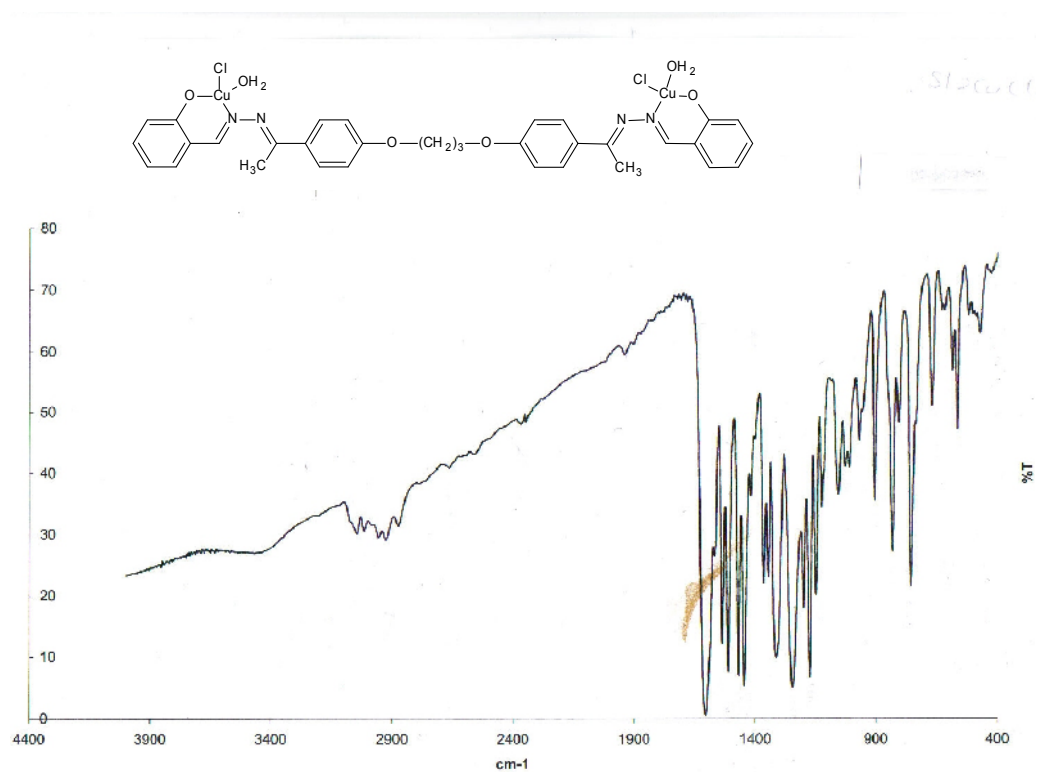
Şekil E 1.13. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu



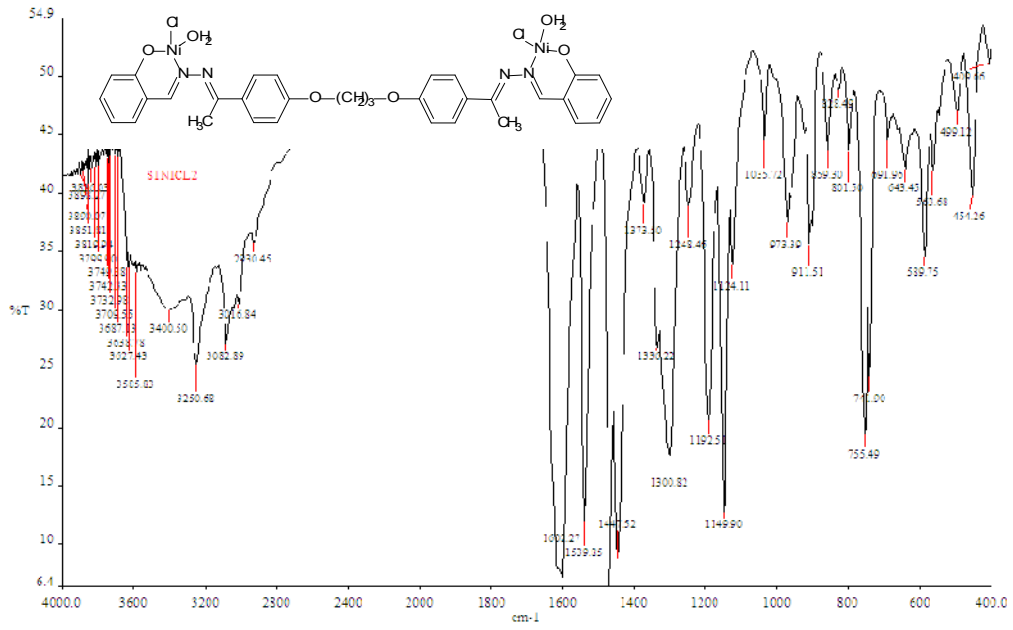
Şekil E 1.14. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^2)_2\}\text{Cl}_4]_n$ kompleksinin IR spektrumu

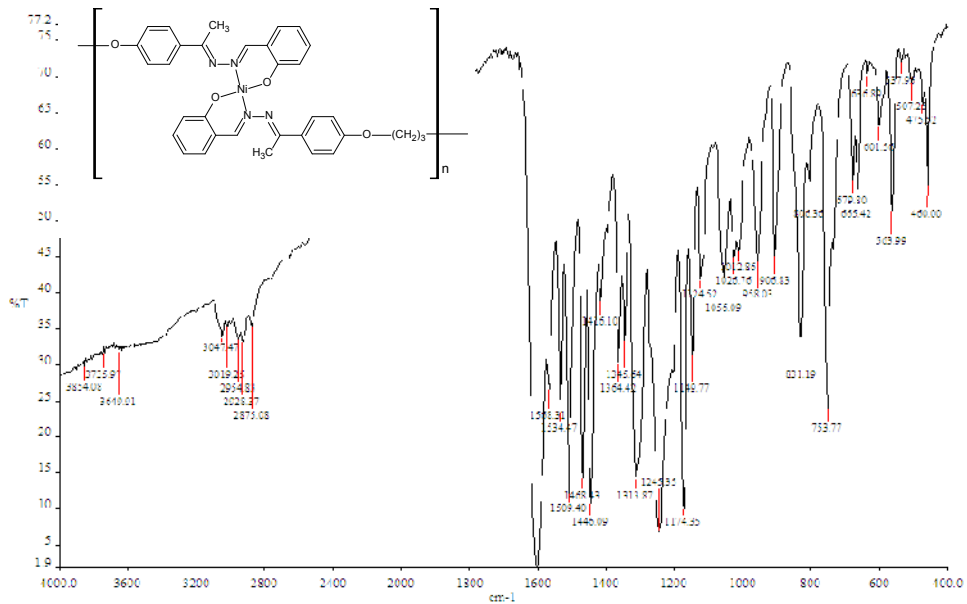


Şekil E 1.15. L^3 ligandının IR spektrumu

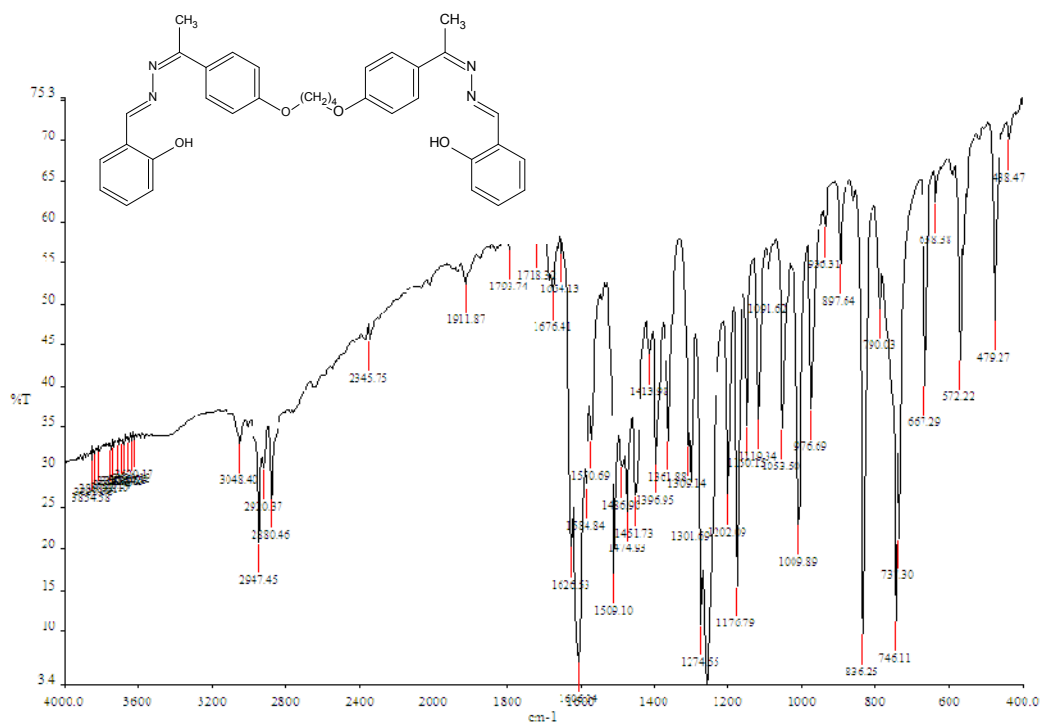


Şekil E 1.16. $[Cu_2(L^3)Cl_2(OH_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

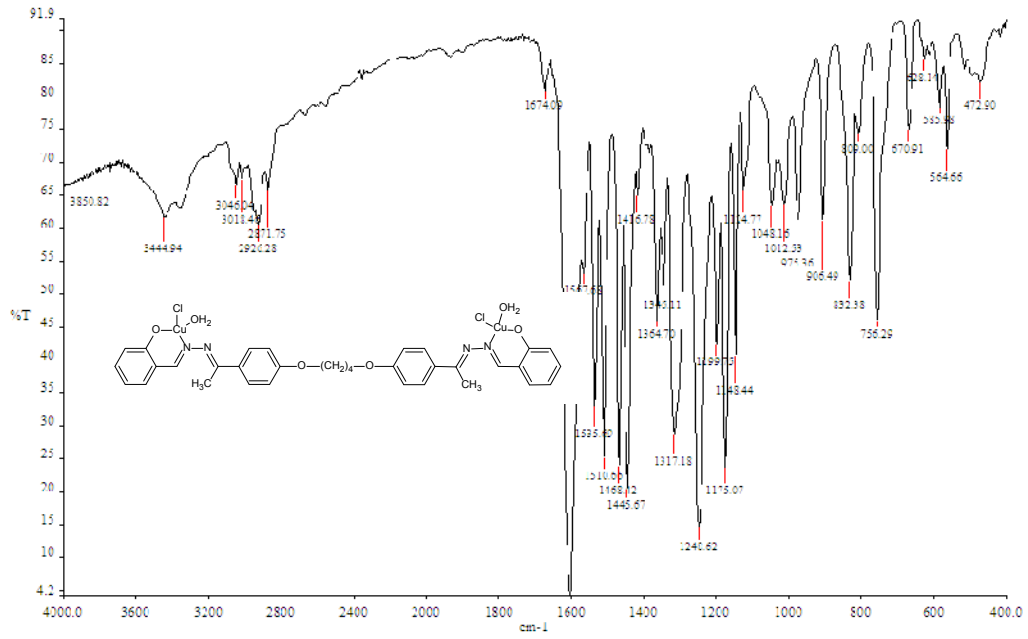




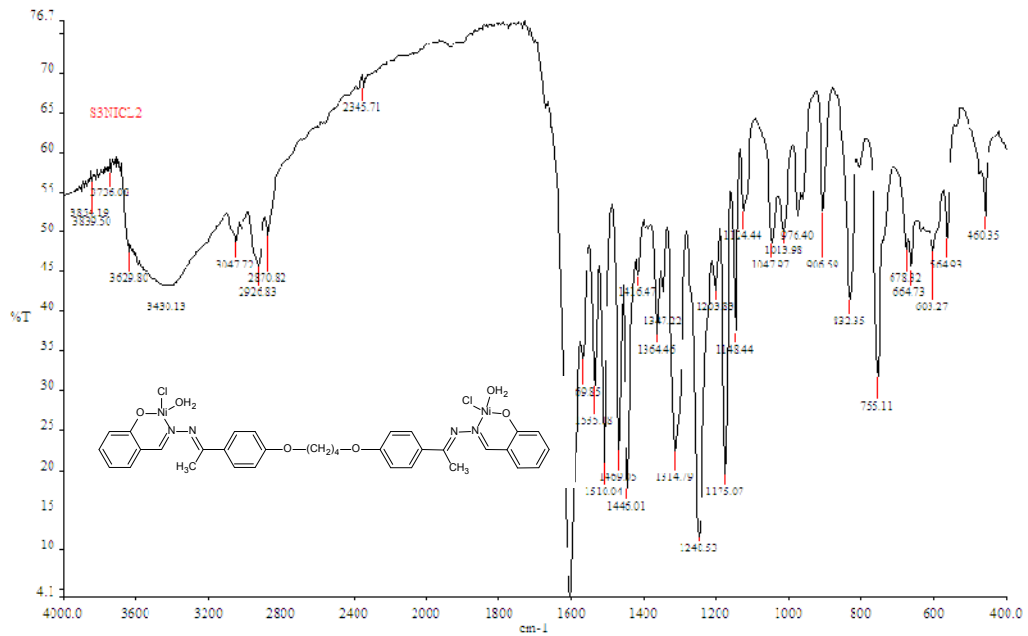
Şekil E 1.19. $[Ni_2(L^3)_2]_n$ kompleksinin IR spektrumu



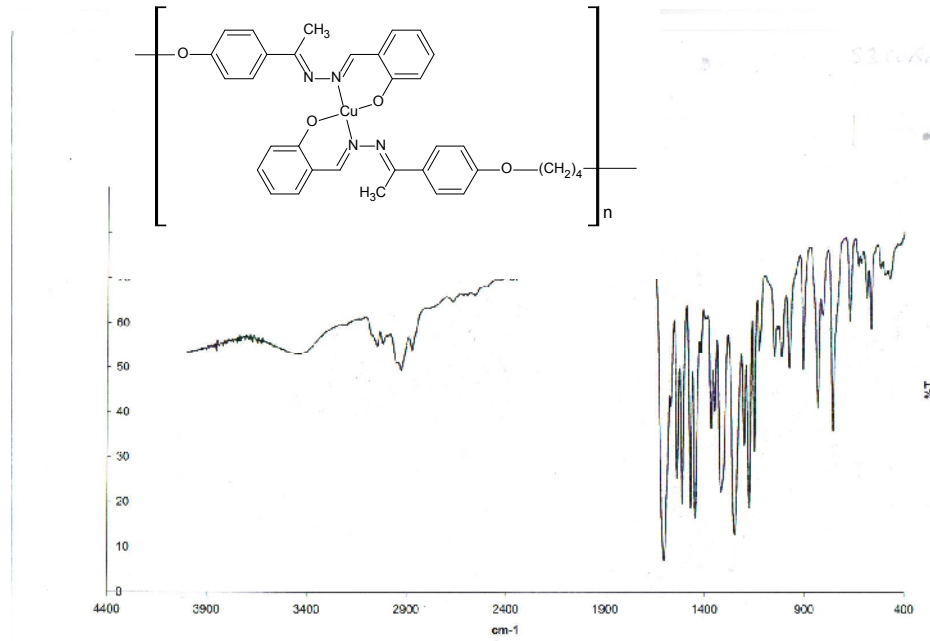
Şekil E 1.20. L⁴ ligandının IR spektrumu



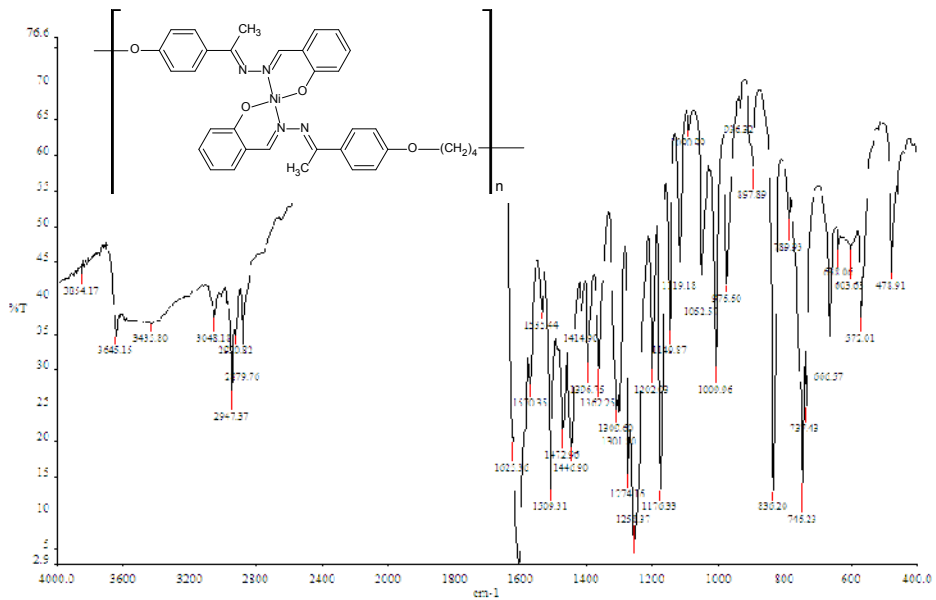
Şekil E 1.21. $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil E 1.22. $[\text{Ni}_2(\text{L}^4)\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]$ kompleksinin IR spektrumu

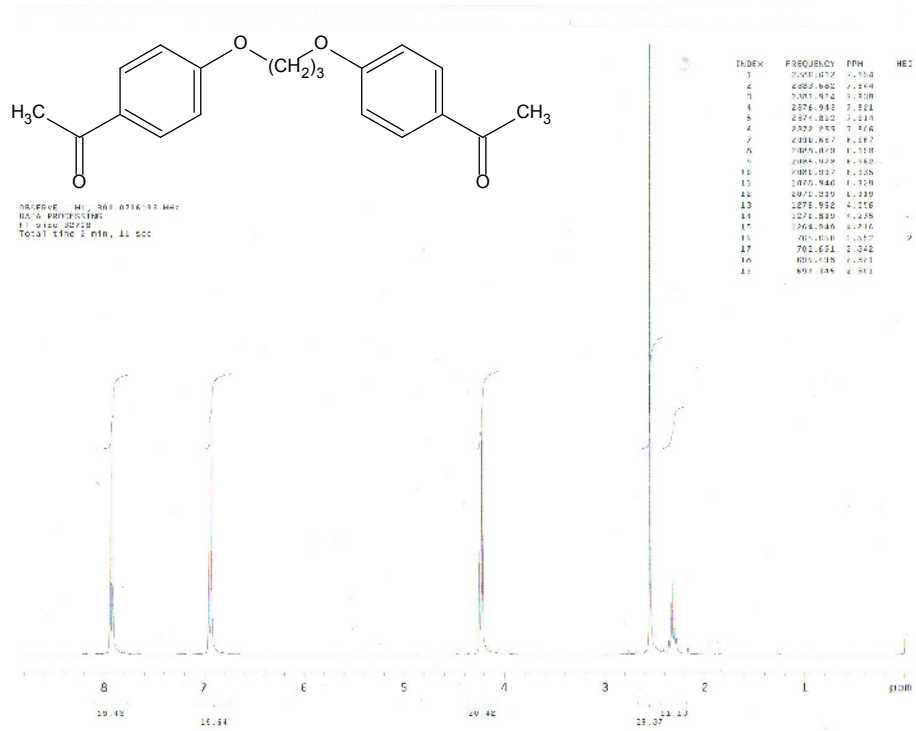


Şekil E 1.23. $[\{\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu

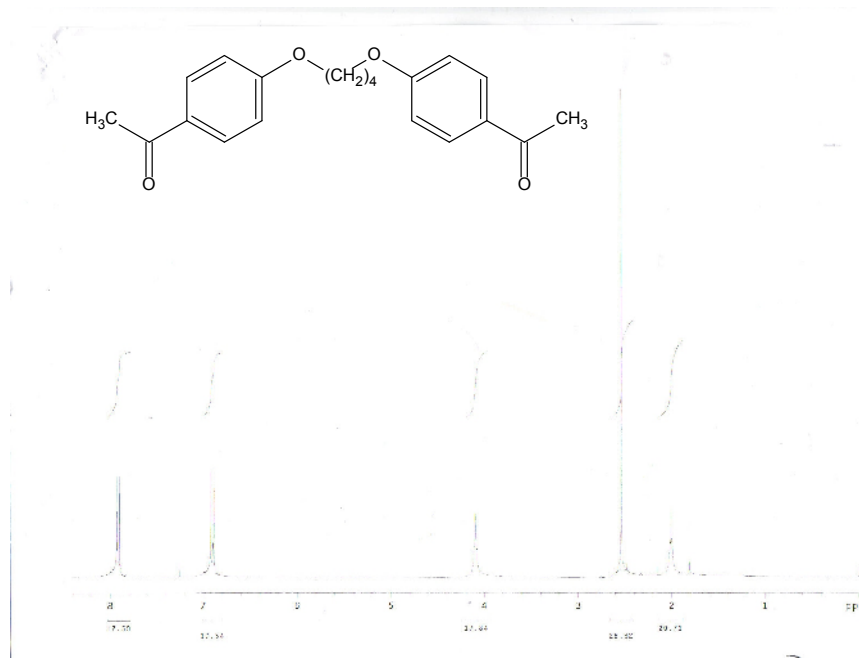


Şekil E 1.24. $[\{\text{Ni}_2(\text{L}^4)_2\}]_n$ kompleksinin IR spektrumu

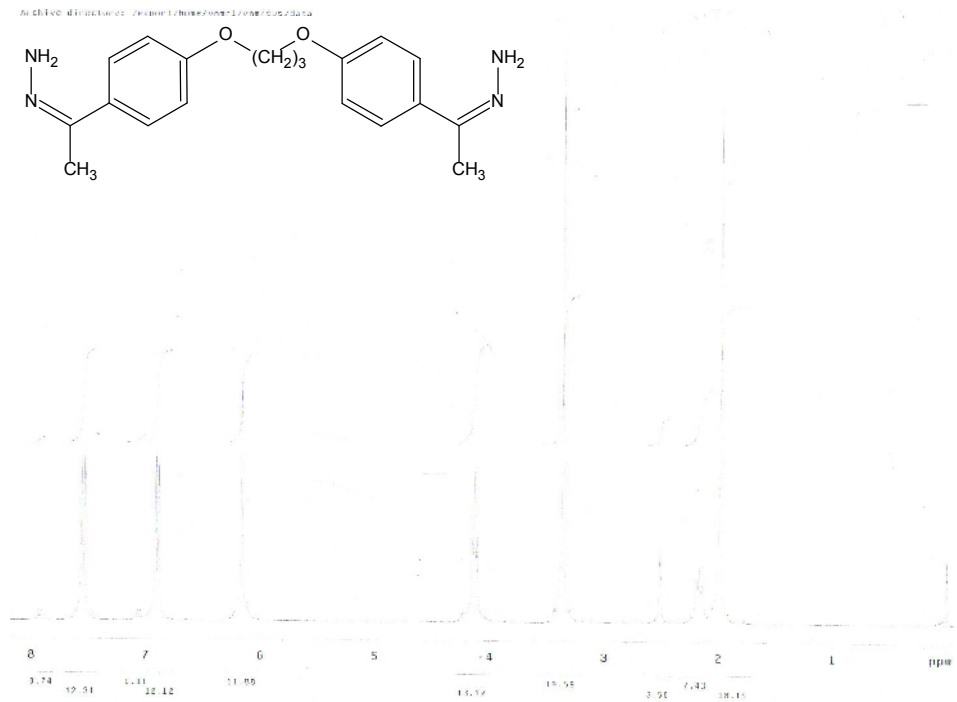
EK 2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



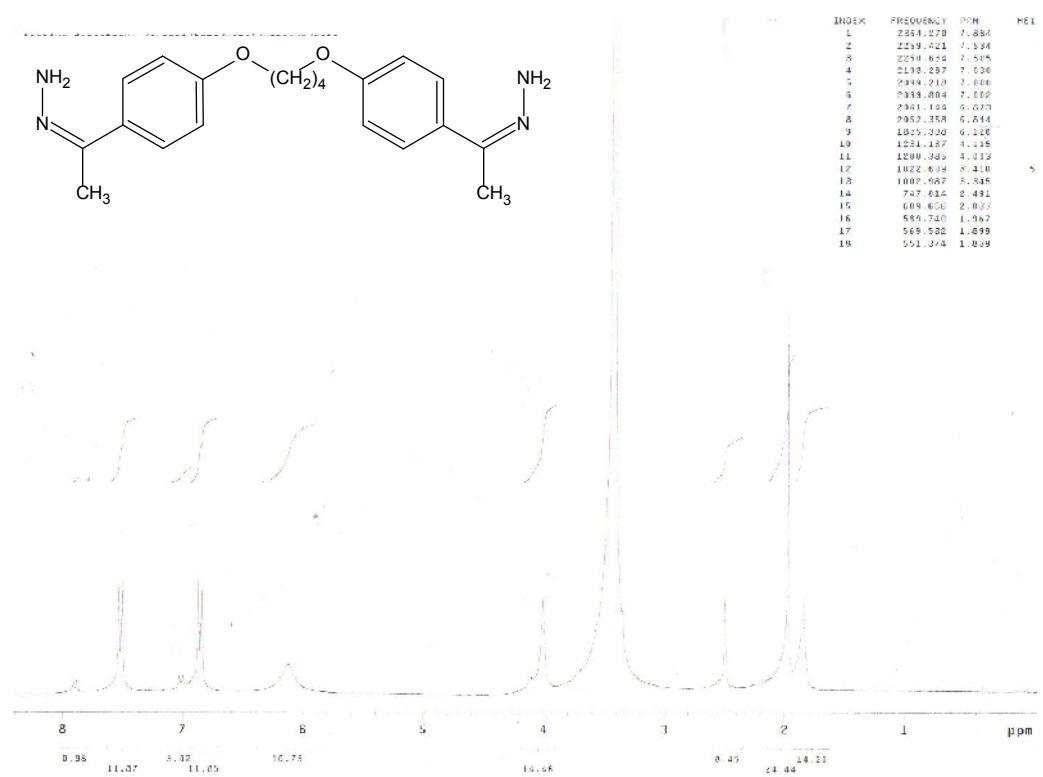
Şekil E 2.1. D¹ bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



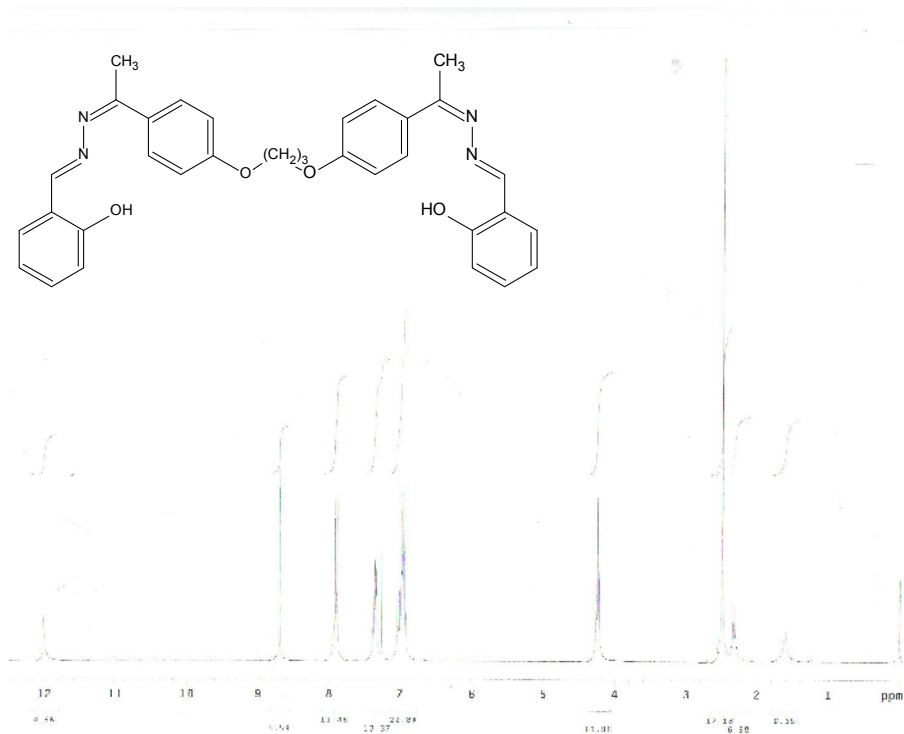
Şekil E 2.2. D² bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



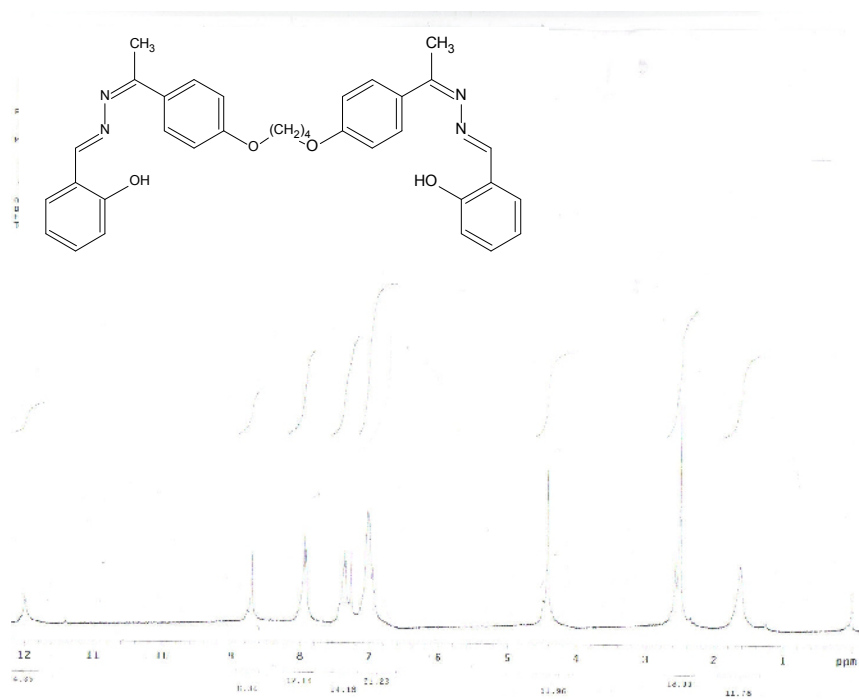
Şekil E 2.3. D³ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



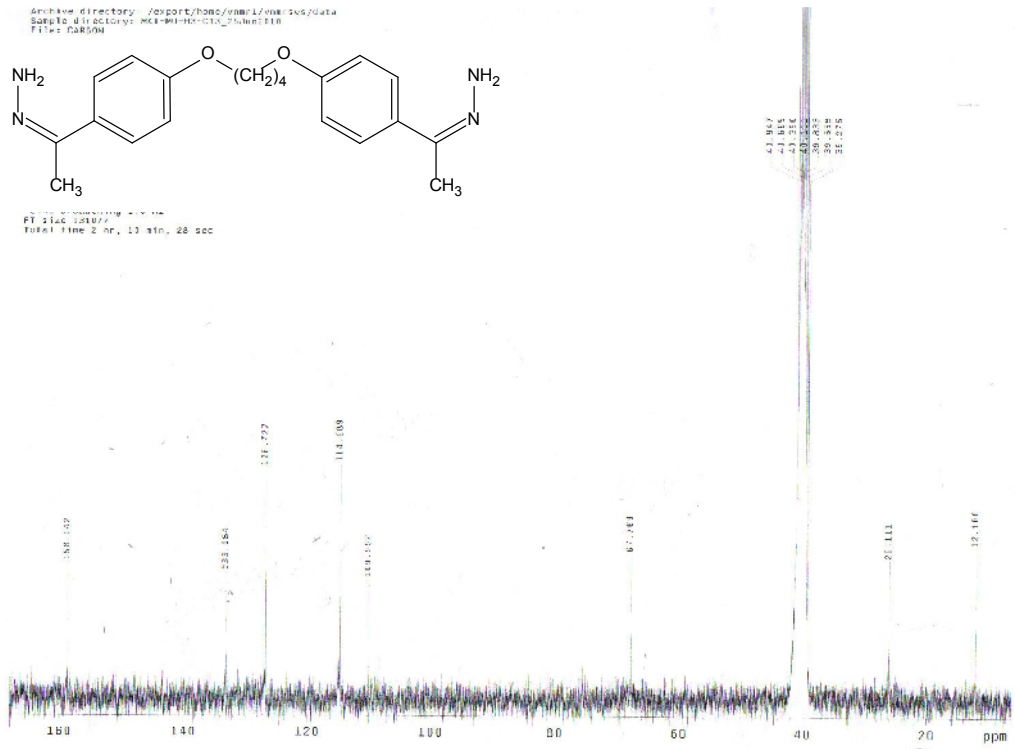
Şekil E 2.4. D⁴ bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



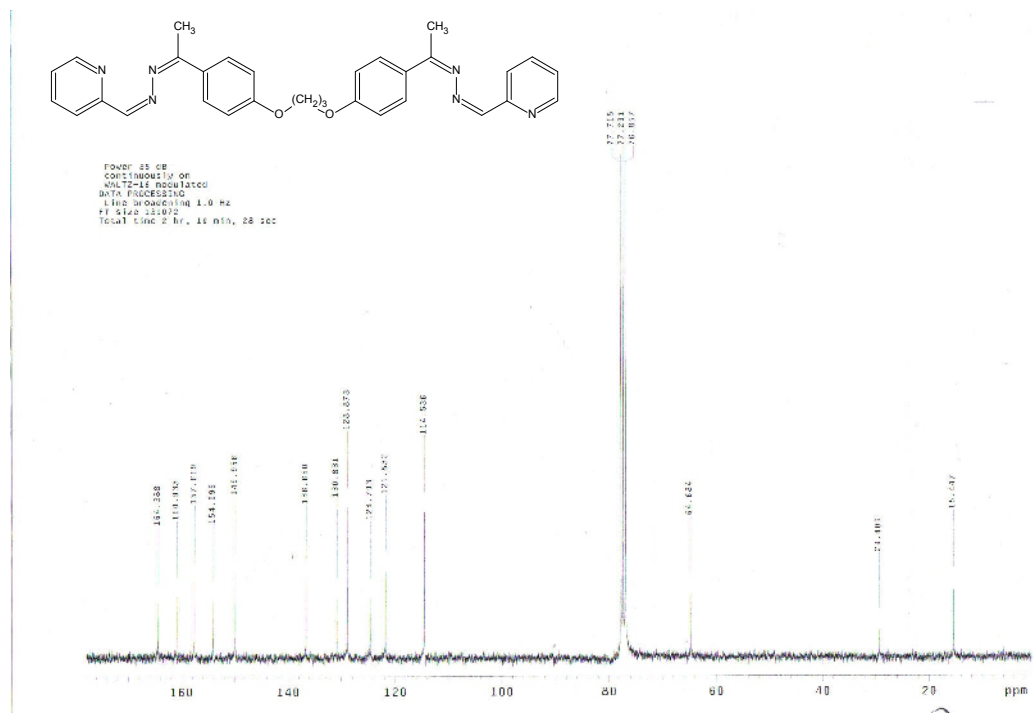
Şekil 2.7. L³ ligandının ¹H-NMR spektrumu



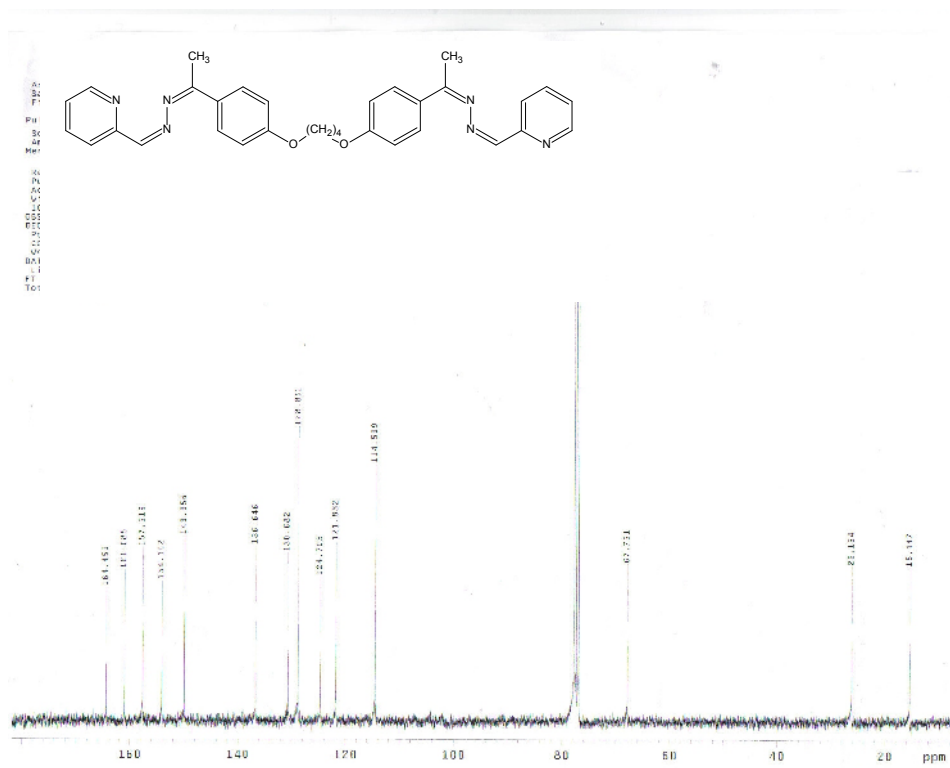
Şekil 2.8. L⁴ ligandının ¹H-NMR spektrumu



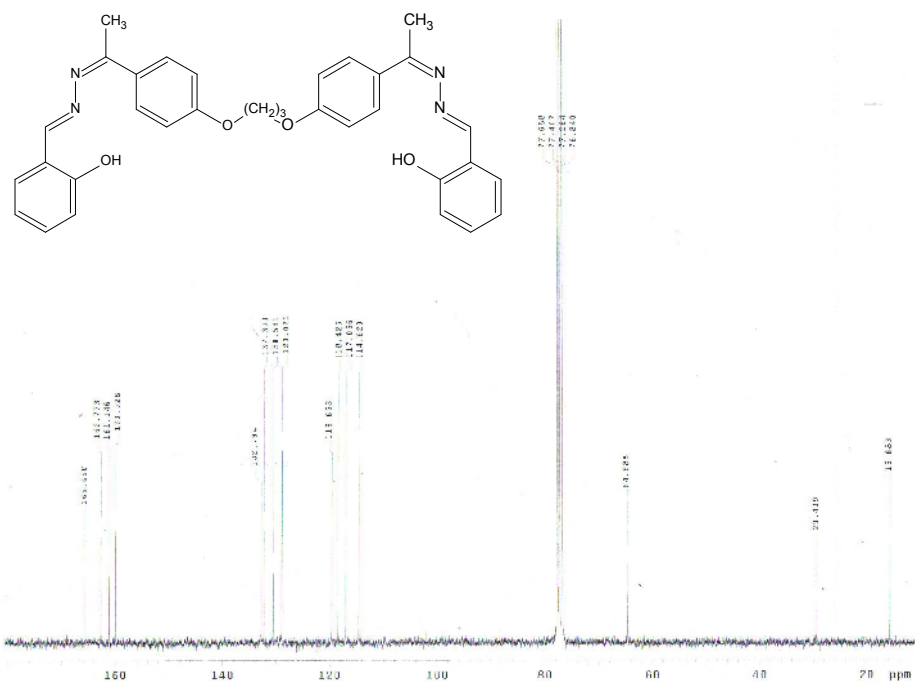
Şekil E 3.3. D⁴ bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil E 3.4. L¹ ligandının ¹³C-NMR spektrumu

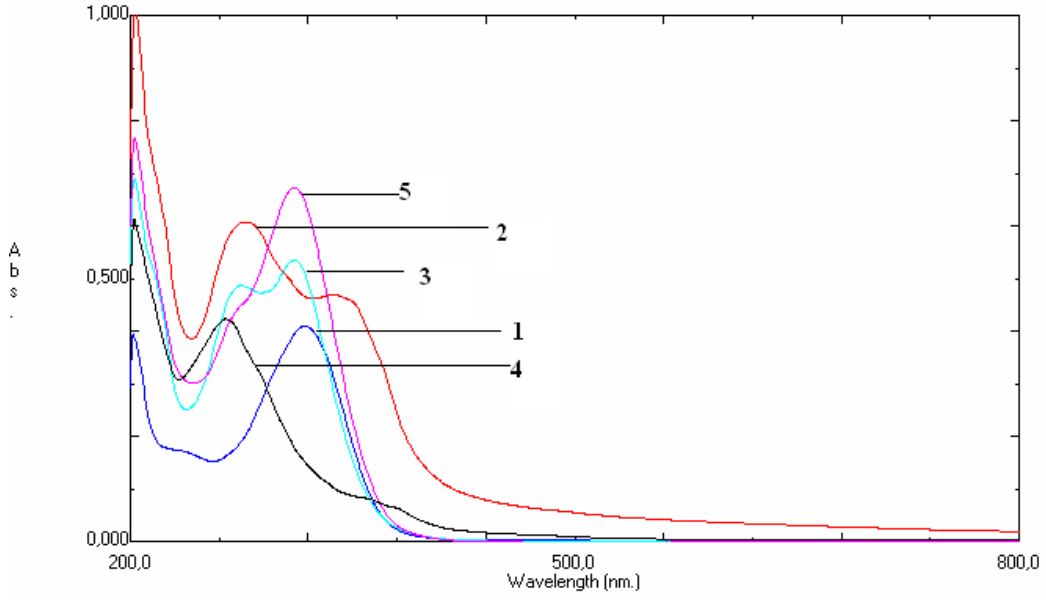


Şekil E 3.5. L^2 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

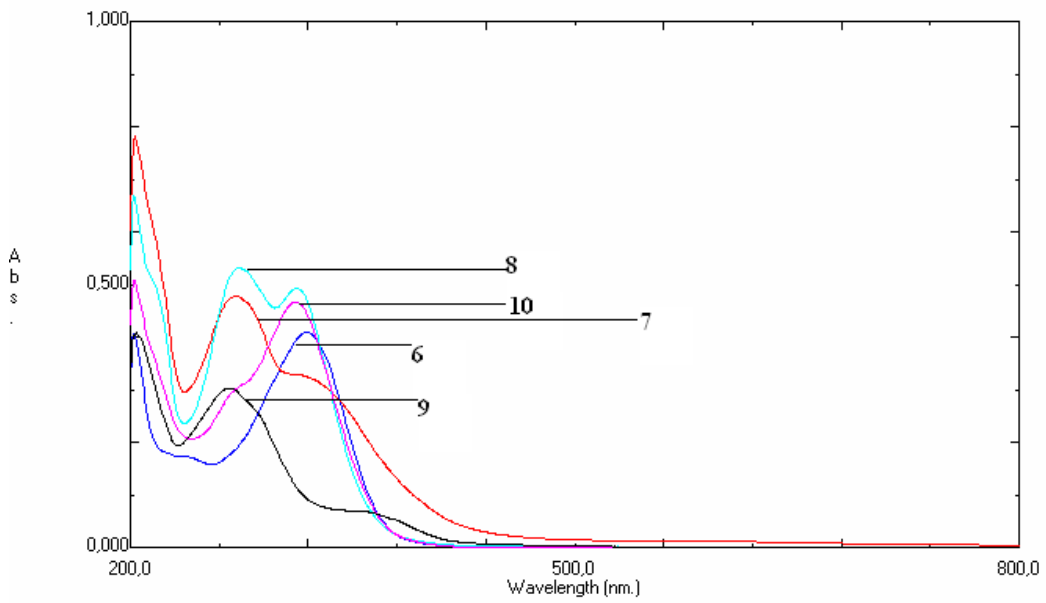


Şekil E 3.6. L^3 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

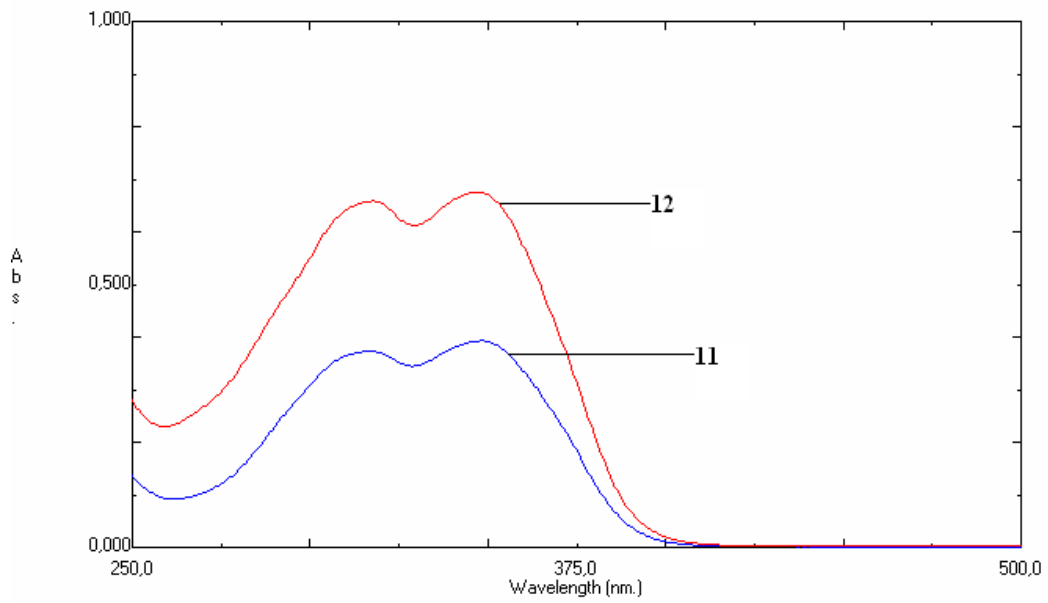
EK 4. Ligand ve Komplekslerin UV Spektrumları



Şekil E 4.1. 1,2,3,4 ve 5 nolu bileşiklerin UV spektrumu

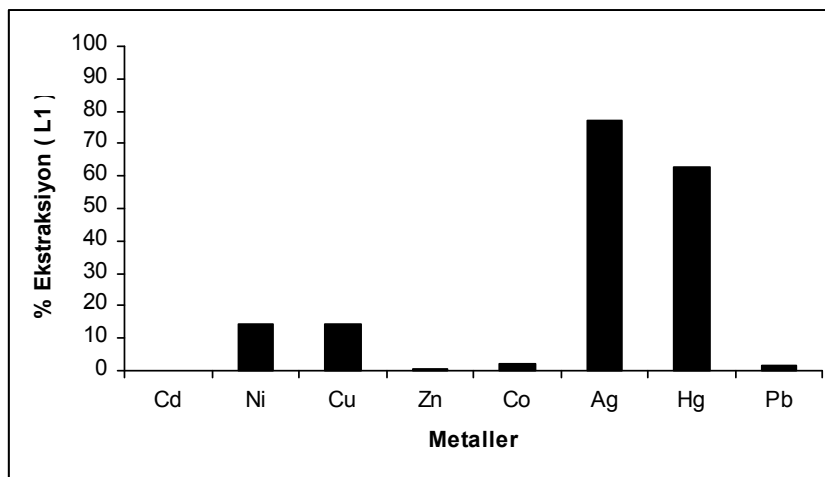


Şekil E 4.2. 6,7,8,9 ve 10 nolu bileşiklerin UV spektrumu

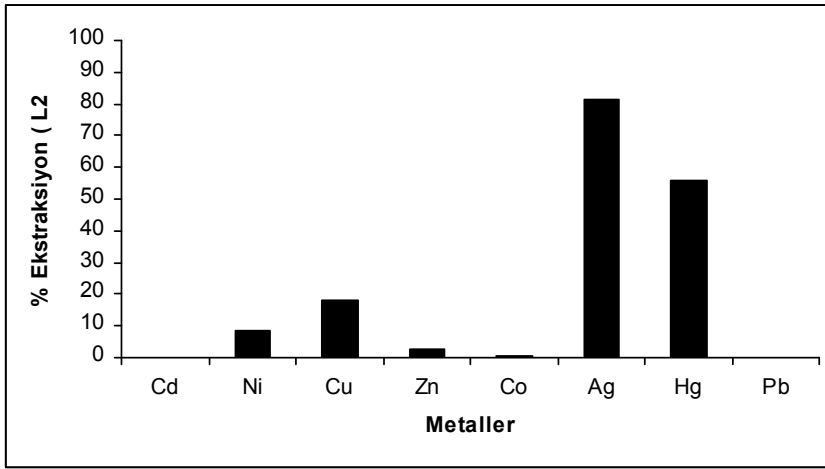


Şekil E 4.3. 11 ve 12 nolu bileşiklerin UV spektrumu

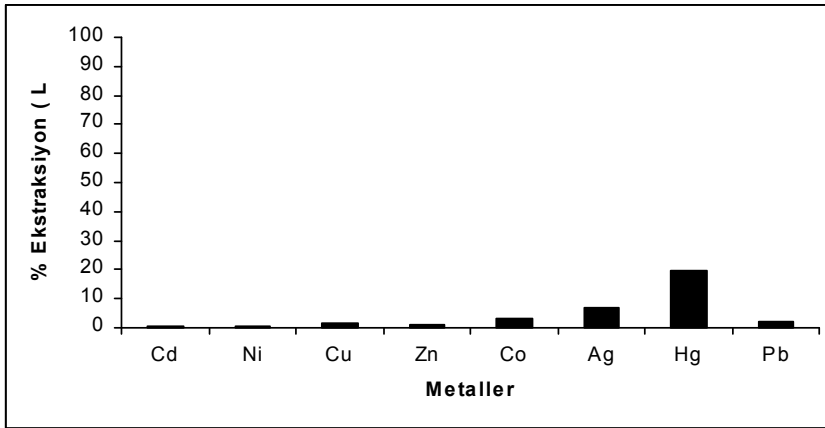
EK 5. Ligandların Ekstraksiyon Grafikleri



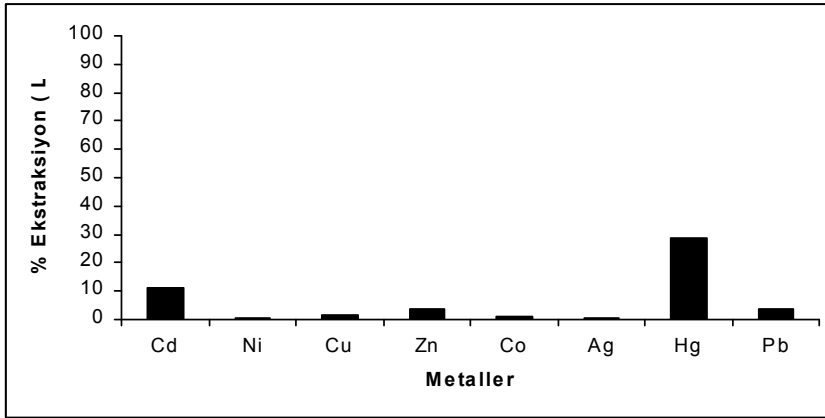
Şekil E 5.1. L¹ ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği



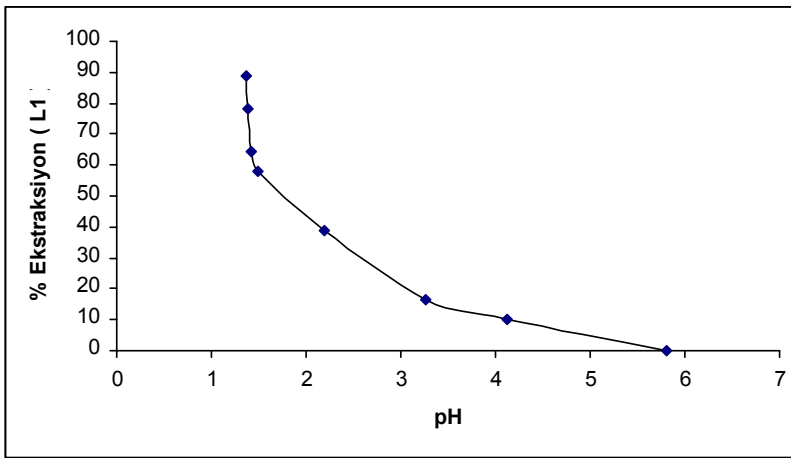
Şekil E 5.2. L^2 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği



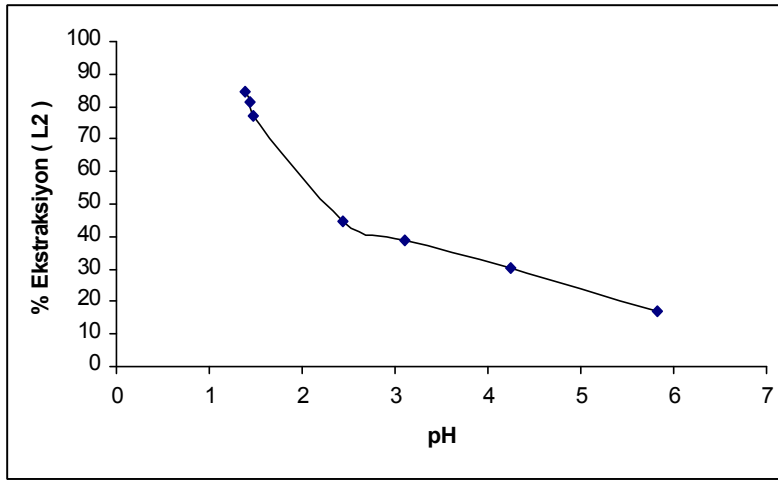
Şekil E 5.3. L^3 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği



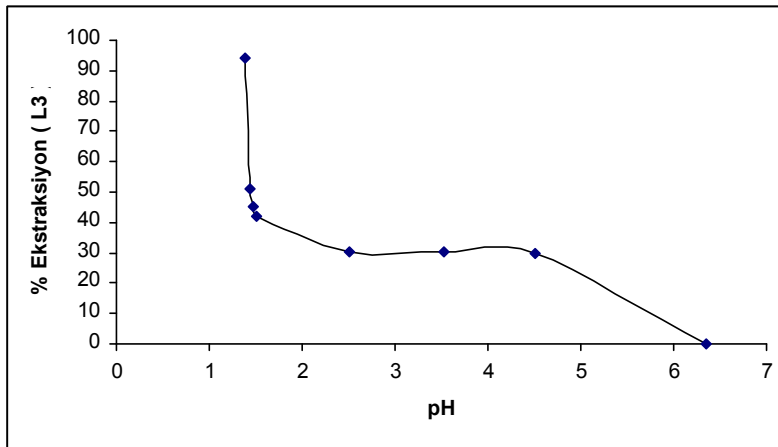
Şekil E 5.4. L^4 ligandının metal katyon % ekstraksiyon grafiği



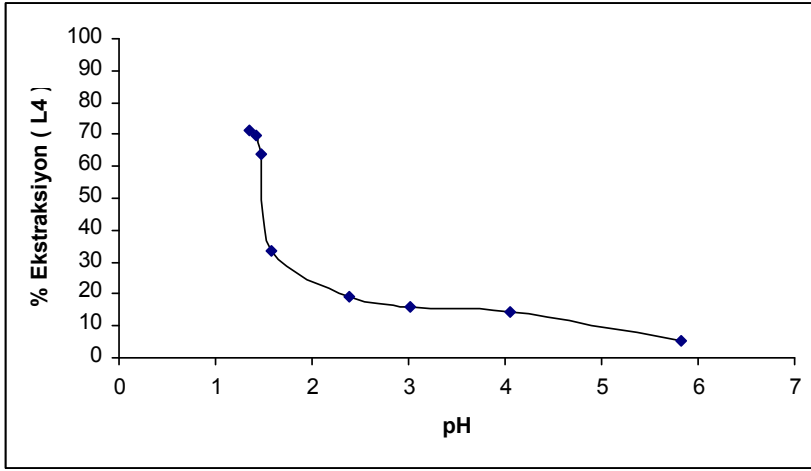
Şekil E 5.5. L^1 ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği



Şekil E 5.6. L² ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği



Şekil E 5.7. L³ ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği



Şekil E 5.8. L⁴ ligandının dikromat anyonu % ekstraksiyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Sultan KULAKSIZOĞLU, 20.01.1985 tarihinde Muğla'da doğdu. 2003 yılında orta öğrenimini Muğla Turgut Reis Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Lise)'sinde tamamladı.

2003 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nü kazandı. 2004 yılında Muğla Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne yatay geçiş yaptı. 2007 yılında lisans öğrenimini tamamladıktan sonra, 2008 yılında Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.