



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ



2,5-(2-TİYENİL)-1H-PIROL ANA ZİNCİRİ İÇEREN
YENİ BİR SCHIFF BAZI VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2,5-(2-TİYENİL)-1H-PIROL ANA ZİNCİRİ İÇEREN
YENİ BİR SCHIFF BAZI VE BAZI
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 24/04/2017

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

ÇANAKKALE

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU tarafından Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan ve 24/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **2,5-(2-tiyenil)-1H-pirol Ana Zinciri İçeren Yeni Bir Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Erdal CANPOLAT

Başkan

Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

Üye

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

Üye



Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca bana her türlü konuda yardımını esirgemeyen deneyim ve tecrübeleri ile bana katkıda bulunan sevinçlerimizi ve hüznümüzü bir aile grubu gibi laboratuvar ekibi olarak beraber yaşadığımız hayatım boyunca değer verip minnetle hatırlayacağım danışman hocam sayın Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK'e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatıma bir TÜBİTAK projesi katmamı sağlayan rahmetli hocam ilk danışmanım Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e, proje devamında çalıştığım ve her konuda bilgi deneyim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Sermet KOYUNCU'ya proje kapsamında laboratuvarında çalışmalar yaptığım ve her zaman bana ve arkadaşlarıma güler yüz ve saygı gösteren sayın hocam Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Katı Hal Kimyası Laboratuvarı arkadaşlarım Engin MEYDAN, Gülen Atiye ORGAN ve Serkan SARUHAN'a Polimerik Malzemeler Araştırma laboratuvarı arkadaşlarım Dr. Emre SEFER, Ceylan DOYRANLI ve Lisans bitirme Tezi alan arkadaşlarım Çağla MERİÇ ve Ertan ÖZBİLİÇ'e her türlü yardımları için teşekkür ederim.

Hayat yolculuğum boyunca bana her zaman destek olan ve her zaman destek olacağından şüphemin olmadığı aileme başta babam Hikmet BÜYÜKKOYUNCU, annem Aysel BÜYÜKKOYUNCU ve ablam Burcu HONCA'ya sonsuz minnetlerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Çanakkale, Nisan 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

Eg	Elektrokimyasal bant boşluğu
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
¹ H-NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
g	Gram
%	Yüzde oranı
CV	Döngüsel voltametri
V	Volt
DCM	Diklorometan
nm	Nanometre
cm	Santimetre
Pd	Palladyum
mL	Mililitre
⁰ C	Santigrat
eV	Elektronvolt
(L)	Ligand
M	Molar
CHCl ₃	Kloroform
AlCl ₃	Aluminyum klorür
C ₆ H ₁₄	Hegzan
HCl	Hidroklorikasit
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
PTSA	Paratoluensülfonoik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
UV-Vis	Mor Ötesi Görünür Bölge
SNS	Tiyofen-Pirol-Tiyofen
d-CHCl ₃	Dötoro kloroform
TBAHFF	Tetrabütülamonyumhegzaflorofosfat
ICP-OES	İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
TGA	Termogravimetrik Analiz

SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
EDX	Elektron Dağılımlı X-Işını Floresansı
EPR	Elektron Paramanyetik Spektrometre



ÖZET

2,5-(2-tiyenil)-1H-pirol Ana Zinciri İçeren Yeni Bir Schiff Bazı ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

24/04/2017, 36

Bu çalışmada, farklı teknolojik uygulamalarda kullanmak için Schiff bazı türevlerinden olan 2-[(E)-({4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]fenil}imino)metil]fenol bileşiğinin yeni organik çözücülerde çözünür kobalt(II), bakır(II) ve nikel(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen metal komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemler olarak Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi(FT-IR), Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR), Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, döngüsel voltagram (CV) spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazı Ligandı, Schiff Bazı Metal Kompleksleri, O-N-N-O Tipi Schiff Bazı Kompleksi.

ABSTRACT

Synthesis of A New Schiff Base Containing 2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyroll And Its Metal Complexes

Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chair for Chemistry

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

24/04/2017, 36

In this study, the schiff base derivatives' [(E)-({4-[2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole-1-yl]phenyl}imino)methyl]phenol's novel organo-soluble cobalt(II), copper(II) and nickel(II) complexes were synthesized for use in different technological applications. The newly synthesized complexes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, Proton nuclear magnetic resonance, Ultraviolet-visible spectroscopy and Cyclic Voltgram as spectroscopic techniques.

Keywords: Schiff Base Ligands, Schiff Base Metal Complexes, Type of O-N-N-O Schiff Base Complexes.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1. Geçiş Metalleri	1
1.2. Koordinasyon Bileşikleri	1
1.2.1. Koordinasyon Bileşikleri Genel Tanımları	1
1.2.1.1. Merkez atom veya merkez iyon	1
1.2.1.2. Ligant.....	1
1.2.1.3. Tek Dişli Ligantlar	2
1.2.1.4. Çok dişli ligantlar	2
1.2.1.5. Koordinasyon Bileşiklerinin İsimlendirilmesi	2
1.3. Schiff Bazları	3
1.3.1. Schiff Bazlarının Sentezi	3
1.3.2. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	4
1.3.3. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	5
1.3.4. Schiff Bazları Keto-İmin Tautomerizasyonu	6
1.3.5. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı	6
1.3.6. Schiff Bazları Metal Kompleksleri.....	7
1.3.7. Schiff Bazları Komplekslerinin Sınıflandırılması	8
1.3.7.1. N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri	8
1.3.7.2. O-N-S Türü Schiff Bazı Kompleksleri.....	8
1.3.7.3. N-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri	8
1.3.7.4. O-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri	9
1.3.7.5. O-N-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri.....	9
1.3.7.6. N-N-N-N Türü Schiff Bazı Kompleksleri	10

1.3.8. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları	10
1.3.9. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	10
1.3.9.1. FT-IR Spektroskopisi	10
1.3.9.2. ¹ H-NMR	11
BÖLÜM 2	12
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
BÖLÜM 3	19
MATERYAL VE METOT	19
3.1. Kullanılan Malzemeler	19
3.2. Kullanılan Araç ve Ekipmanlar	19
3.3. Kimyasalların Sentezi ve Karakterizasyonu	20
3.3.1. 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion Sentezi	20
3.3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1-H-pirol Sentezi	20
3.3.3. 4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]anilin Sentezi	21
3.3.4. 2-[(E)-({4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]fenil} imino)metil]fenol Sentezi	21
3.3.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Eldesi [M(L) ₂]	22
BÖLÜM 4	23
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	23
4.1. Ligand ve Komplekslerin Yapısal Karakterizasyonu	23
4.2. Schiff Bazı Ligandı ve Metal Komplekslerinin Optiksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	26
BÖLÜM 5	30
SONUÇ VE ÖNERİLER	30
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Schiff bazları oluşum reaksiyonu	3
Şekil 1.2. Schiff bazları genel reaksiyon mekanizması	4
Şekil 1.3. (a)N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin, (b)N-(pridinil)-3-metoksi-4-hidroksi- 5- nitrozaldimin, (c) 3-Metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol.....	5
Şekil 1.4. Schiff bazı keto-enol tautomerisi.....	6
Şekil 1.5. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri dengesi.....	6
Şekil 1.6. Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı	7
Şekil 1.7. N-O türü Schiff bazı kompleksleri	8
Şekil 1.8. O-N-S türü Schiff bazı kompleksleri.....	8
Şekil 1.9. N-N-O türü Schiff bazı kompleksleri	9
Şekil 1.10. O-N-O türü Schiff bazı kompleksleri	9
Şekil 1.11. O-N-N-O türü Schiff bazı kompleksleri.....	9
Şekil 1.12. N-N-N-N türü Schiff bazı kompleksleri.....	10
Şekil 3.1. Tiyoferon di keton oluşum şeması.....	20
Şekil 3.2. SNS-Nitro oluşum şeması	21
Şekil 3.3. SNS-Amin oluşum şeması.....	21
Şekil 3.4. Schiff bazı ligandı oluşum şeması	22
Şekil 3.5. Komplekslerin yapısı	22
Şekil 4.1. Ligandın FT_IR spektrumu	24
Şekil 4.2. Metal komplekslerinin FT-IR spektrumları.....	24
Şekil 4.3. Schiff bazı ligandı ¹ H-NMR spektrumu	25
Şekil 4.4. Schiff bazının UV-Visible sonucu.....	26
Şekil 4.5. Metal-ligant komplekslerinin UV-Visible sonuçları	27
Şekil 4.6. Schiff bazı ligandına ait döngüsel voltagram	28
Şekil 4.7. Co ²⁺ metal kompleksine ait döngüsel voltagram	28
Şekil 4.8. Ni ²⁺ metal kompleksine ait döngüsel voltagram	29
Şekil 4.9. Cu ²⁺ metal kompleksine ait döngüsel voltagram.....	29
Şekil 5.1. Komplekslerin yapısı.....	30

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Ligand adlandırma örnekleri	3
Çizelge 1.2. Schiff Bazları FT-IR Karakteristik Pikleri	11
Çizelge 4.1. Ligand ve Komplekslerin fiziksel dataları.....	23
Çizelge 4.2. Ligand ve Komplekslerin Erime Noktası.....	23
Çizelge 4.3. Ligand ve Komplekslere ait FT-IR pikleri.....	25



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyodik cetvelin d bloğunda yer alan kısmen veya tam dolu d orbitalleri olan elementlerin oluşturduğu elementlerin genel adıdır. Birinci sıra geçiş elementlerinin genel olarak elektron dizilişi $[Ar] 3d^n 4s^2$ şeklindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri ağır geçiş metalleri olarak adlandırılırlar. Ağır geçiş metallerinin atomlaşma enerjileri birinci sıra geçiş metallerinden daha yüksektir ve bu yüzden metallerde atomlar arası etkileşimi daha kuvvetlidir. Metaller arası bağlara, ağır geçiş metallerinde birinci sıra geçiş metallerine göre daha fazla rastlanılır.

Geçiş metalleri bir takım karakteristik özellikleri ile temel grup elementlerinden ayrılırlar bu özellikleri; geçiş metalleri birden fazla farklı değerlik alabilir, çoğunlukla bileşikler renklidir, oluşturdukları bileşiklerin bir çoğu paramanyetiktir, değişik molekül veya iyonlar ile metal iyonları kompleks bileşik veya iyonlar oluşturabilirler, metalin kendisi veya oluşturduğu bileşikler çoğunluk ile katalitik etki gösterir.

1.2. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikler, bir veya daha fazla sayıda ligandın metal atom veya iyonuyla oluşturmuş olduğu yapıya verilen genel addır. Koordinasyon bileşikler, Nobel ödüllü İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1869-1919) ile bileşiklerin tepkime ve bağ kuramının açıklanmasıyla başladığı kabul edilmektedir

1.2.1. Koordinasyon Bileşikler Genel Tanımları

1.2.1.1. Merkez atom veya merkez iyon

Koordinasyon bileşiklerinde merkezde duran ve diğer atom gruplarına bağlanan iyon veya atoma merkez iyon veya merkez atom adı verilir. Merkez atom veya merkez iyon çoğunlukla metal anyonu veya katyonlarıdır. Koordinasyon bileşiklerinin merkezinde eksi değerlikli bir iyon yer alamaz. Merkez atom yan gruplara bağlanırken elektron çifti aldıkları için Lewis-asiti gibi görülmektedir.

1.2.1.2. Ligant

Kompleks bileşikte merkez atoma yalın elektron çifti vererek koordine kovalent bağ oluşturan atom grubudur. Kompleks oluştururken elektron veren ligant atomuna

donor(verici) atom adı verilir. Bazı ligantlar yapılarında birden fazla donör atom içerir bu durumda asidin özelliğine göre seçici özellik gösterirler ve tek atom üzerinden metal atomuna bağlanırlar bu tür ligantlara ambident ligant adı verilir.

1.2.1.3. Tek Dişli Ligantlar

Tek dişli ligantlar yapısında bir tane donör atom bulunduran ya da bir atomu ile merkez atoma bağlanan ligantlara denir. Ambident ligantlar tek atom üzerinden merkez atoma bağlandığı için tek dişli ligant yapısındadırlar. Tek atomlu tüm ligantlar tek dişli liganttırlar. Tek dişli ligantlara OH, NO₂, NH₂, F gibi ligantlar örnek gösterilebilir.

1.2.1.4. Çok dişli ligantlar

İki ya da daha fazla sayıda uçları ile merkez atoma bağlanan ligantlara çok dişli ligant ismi verilir. Çok dişli ligantlar merkez atomu içeren halkalar oluşturabilirler ve oluşan bu halkaya şelat adı verilir.

1.2.1.5. Koordinasyon Bileşiklerinin İsimlendirilmesi

Koordinasyon bileşikleri, yapılarında çok sayıda atom içeren karmaşık yapıdaki bileşiklerdir. Bileşiklerin formüllerini isimlendirirken Stoch ve Ewens tarafından teklif edilen okuma şekilleri IUPAC tarafından kabul edilmiştir. Ancak günümüzde en çok kullanılan okuma şekli, Stoch tarafından teklif edilen okuma şeklidir.

Koordinasyon bileşikleri formül halinde gösterilirken ilk olarak pozitif yüke sahip iyon sonrasında negatif yüke sahip iyon gösterilir ve birincil koordinasyon küresi köşeli parantez içerisine alınır. Koordinasyon küresi içerisinde metal iyonu önce yazılmasına rağmen, ligantlar metal atomundan önce okunur.

[Co(NH₃)₆]Cl₃ : Hekzaaminkobalt (III) klorür

K₄[Fe(CN)₆] : Potasyum hekzasiyanoferrat(II)

Aynı türden basit ligantların sayısı birden fazla ise aşağıda sıralandığı gibi önek kullanılır Eğer ligandın başında bir önek yoksa di, tri, tetra tarzında; önekler bulunuyorsa ligandın önüne bis, tris, tetrakis şeklinde önekler kullanılır (çizelge 1.1.)

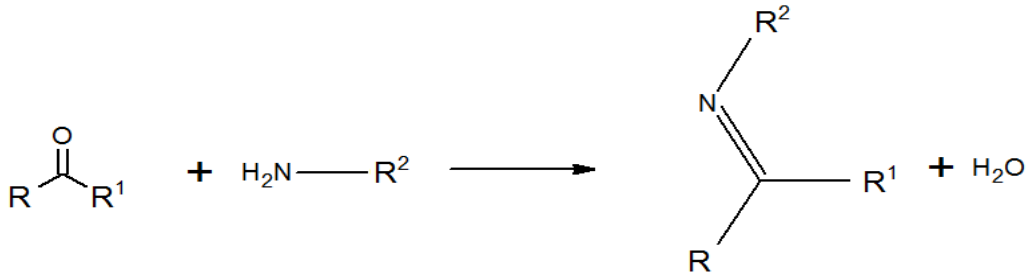
Çizelge 1.1.Ligand adlandırma önekleri

2	3	4	5	6	7	8	9	10
di	tri	tetra	Penta	hekza	hepta	okta	nona	deka
bis	tris	tetrakis	pentakis	heksakis	heptakis	oktakis	nonakis	dekakis

Ligantlar, alfabetik sıraya göre öncelik alacak biçimde adlandırılırlar. Daha önceden isimlendirme yapılırken önce anyonik, sonra nötr ligantlar olacak şekilde okunurdu. Günümüzde hepsi alfabetik sıralama kurallarına uygun olarak adlandırılmaktadır (N.K. Tunalı, S. Özkar, 2009)

1.3. Schiff Bazları

Schiff bazları aldehit ve ketonların primer aminler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklere denir. Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.1. Schiff bazları oluşum reaksiyonu

Schiff bazlarını Alman kimyacı Schiff 1864 senesinde yaptığı çalışmalar ile elde etmiştir (Schiff, 1869). Ligant olarak kabul edilerek Schiff bazlarının kullanılması Pfeiffer ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmayla başlanmıştır (Pfeiffer, 1933).

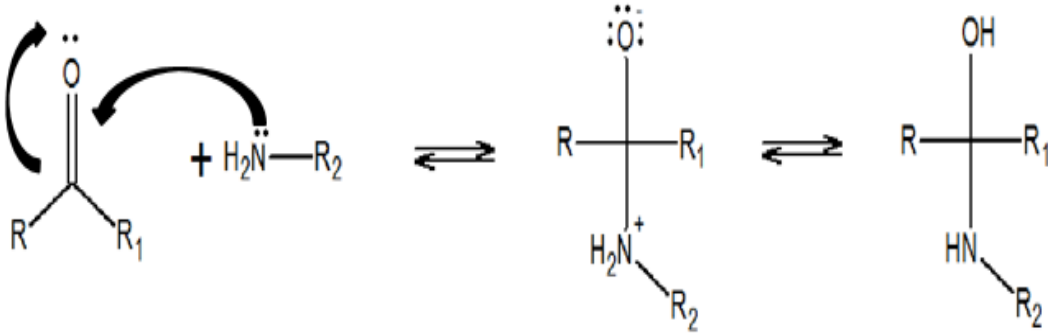
Schiff bazları yapılarında -C=N- bağı bulundurlar ve azometin ya da imin tuzları olarak adlandırılır. -C=N bağı iyi bir electron verici gruptur ve kararlı yapıda kompleksler oluşturabilirler. Schiff bazları halkalı yapıda karalı kompleks bileşikler oluşturabilmek için -C=N- yapısına olabildiğince yakın noktada bulunan yer değiştirebilecek hidrojen atomu içeren fonksiyonel bir gruba ihtiyaç duyar ve genellikle hidroksil grubu fonksiyonel grup olarak tercih edilir.

1.3.1.Schiff Bazlarının Sentezi

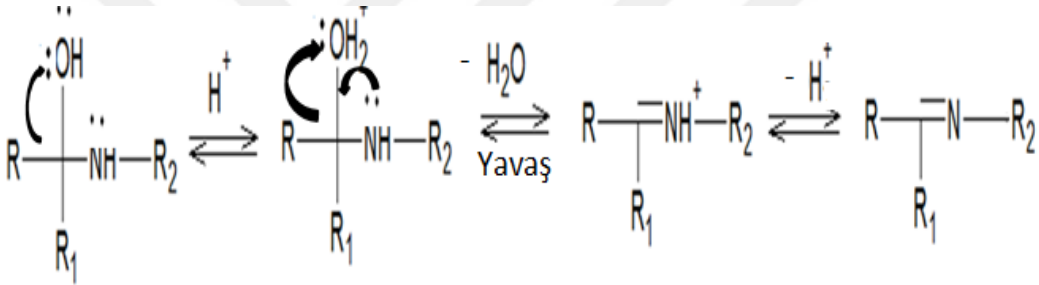
Schiff bazları primeraminler ile karbonil yapısı bulunduran bileşiklerin tepkimesinden elde edilir. Reaksiyon iki basamaktan oluşur. Birinci basamak katılma

reaksiyonu, ikinci basamak ayrılma reaksiyonudur. Birinci basamakta primeramin ile karbonil grubunun kondensasyonu sonucu karbonilamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise oluşan ara ürünün dehidratasyonu sonucu Schiff bazı elde edilir.

1.Basamak: Katılma Reaksiyonu



2.Basamak: Ayrılma Reaksiyonu

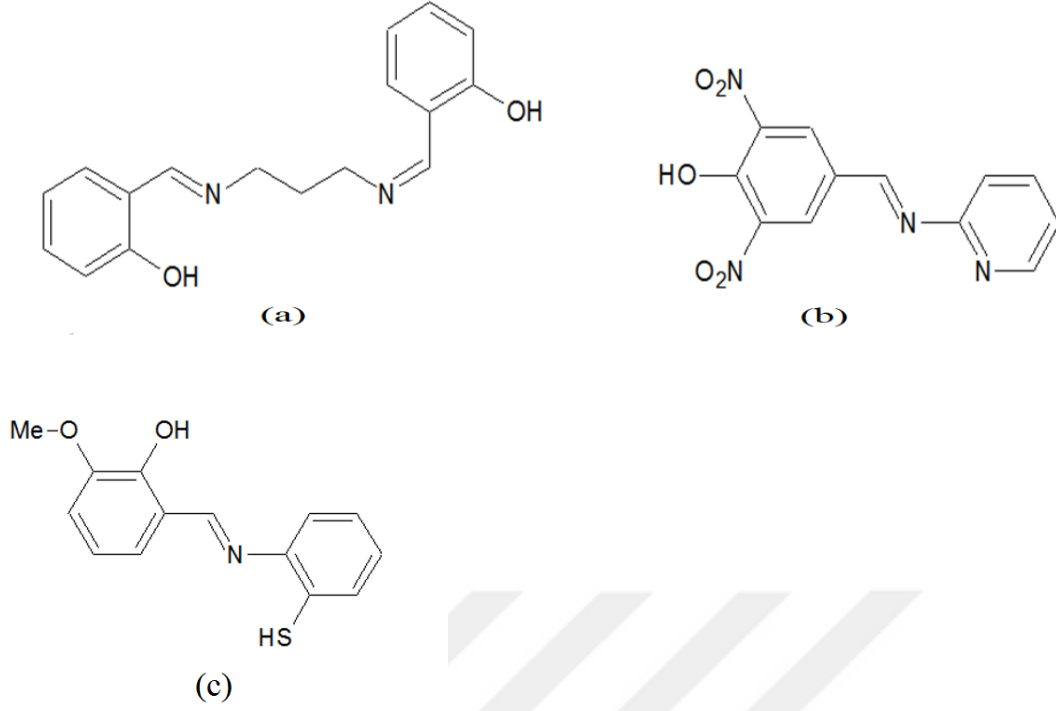


Şekil 1.2. Schiff bazları genel reaksiyon mekanizması

Amonyak ile üretilen Schiffbazlarının dayanıklılığı azdır ve bekletildiğinde polimerleşir. İminin oluşması ortamın asidik-bazik olmasına bağlı olarak gerçekleşen reaksiyondur. Çözeltinin aşırı asidik olması, aminderişimini ihmal edecek kadar azaltır.

1.3.2. Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Shiff bazlarıyla ilgili değişik kaynaklarda farklı adlandırma yöntemleri kullanılmıştır. Halkalı yapıya sahip Schiff bazı bileşikleri çoğunluk ile 2-hidroksibenzaldehyt (salisilaldehyt) ve ondan türeyen yapıların bileşikleriyle sentezlendiği için oluşan yapıların adlandırılmasında salisilaldimin, benzilaldimin, imino veya salisiden anilin şeklinde adlandırma yapılmıştır.



Şekil 1.3. (a)N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin, (b) N-(pidinil)-3- metoksi-4- hidroksi-5 - nitrobenzaldimin, (c) 3-Metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol.

1.3.3.Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

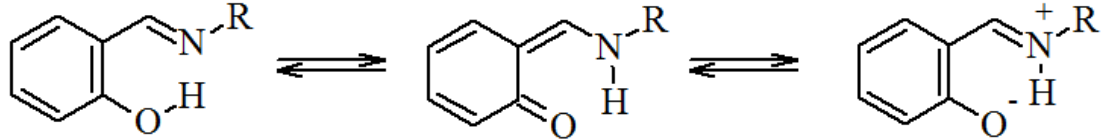
Schiff bazı reaksiyonu çift yönlüdür ve oluşan reaksiyon sonucunda bir mol su çıkmaktadır. Reaksiyon içerisinde su olması, reaksiyon dengesini sol tarafa kaydırır. Oluşmakta olan Schiff bazı hidrolize uğrayarak kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiğine dönüşür. Bu nedenle ortamda su bulunmamalı ve nem tutucu maddeler ya da etil alkol gibi suyla azeotropik karışım yapan çözücüler kullanılarak daha yüksek verim ile ürün oluşumu sağlanır.

Schiff bazları yapısına etki eden diğer bir faktörde indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüentler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni oluşan fenol-imin, keto-amin tautomerizasyonudur.

Aromatik aldehitlerle yapılan schiff bazlarında, hidroksil grubu orto pozisyonunda yer alıyorsa iki tip (N---H-O) veya (N-H---O) biçiminde hidrojen bağı bulundurmaktadır. N---H-O fenol-imin, N-H---O keto-amin şeklinde tautomerik özellik göstermektedir.

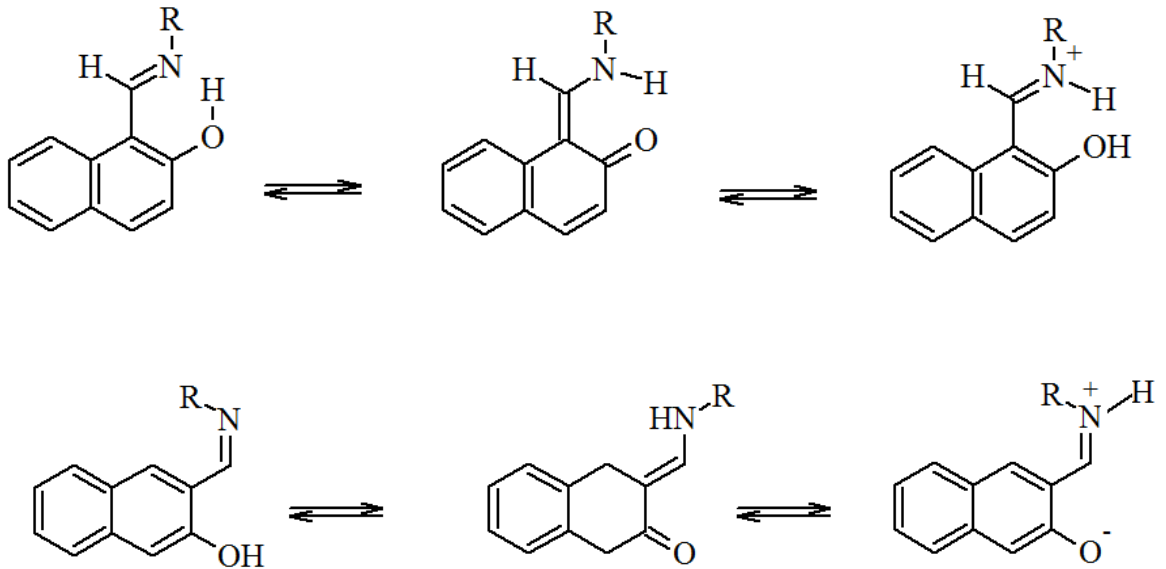
1.3.4. Schiff Bazları Keto-İmin Tautomerizasyonu

Çözelti içinde Schiff bazları genellikle enol-imin tautomerisini oluştururlar. Oluşan bu yapılar, yapmış oldukları moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağıyla tautomerik denge gösterirler. Yapılan çalışmalarla Proton NMR spektrumları incelenen schiff bazlarının kompleks yapıları keto-enol ve enol-imin yapılarıyla bir denge halinde oldukları gözlenmiştir (Karaca, 2010).



Şekil 1.4. Schiff bazı keto-enol tautomerisi

3-Hidroksi-2-naftaldiminler enol-imin yapısında tautomerizasyon gösterir iken, 2-Hidroksi-1-naftaldiminler baskın olarak keto-amin yapısında tautomerisini göstermektedir.



Şekil 1.5. Naftalin türevli Schiff bazlarında tautomeri dengesi

1.3.5. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağı

Orto hidroksi grubu içeren aromatic aldehytlerle sentezlenen Schiff bazları, N-H---O veya N---H-O şeklinde iki tipte hidrojen bağı görülür ve imin grubuna bağı olarak orto konumunda olan -OH grubuyla C=N grubuna ait azot atomu arasında oluşan küçük boyutlardaki hidrojen bağları, moleküle ait stereo kimyasal yapıya uygun olarak oluşmaktadır. Hidroksil grubundaki H atomunun N atomuna transferi enol-imin keto-amin dengesine bağı olarak kayma gösterir.



Şekil 1.6. Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı

Hidrojen bağına oluştugu $^1\text{H-NMR}$ ve FTIR spektroskopik yöntemleri ile belirlenmiştir. FTIR spektrumlarında, 3600 cm^{-1} de hidrojen bağı yapmayan molekülün hidroksi gerilme titreşimi görülür iken, hidrojen bağı oluşan molekülde $2300\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bant gözlenmiştir (Fredman, 1961).

Orto pozisyonunda hidroksil grubu içeren ve içermeyen bir grup Schiff bazı ligantları potansiyometrik titrasyon ile baziklikleri karşılaştırılarak hidrojen bağı varlığı kanıtlanmıştır. Yapısında orto konumunda hidroksil grubu bulduran ve buldurmeyen Schiff bazları benzer bazik özelliğe sahip olduğu görülmüştür (Gündüz, Gündüz, Kılıç, Atakol, & F., 1991).

1.3.6. Schiff Bazları Metal Kompleksleri

Ligant olarak Schiff bazlarının kullanılması, Pfeiffer'in yaptığı çalışmalarla başlamıştır. Pfeiffer orto hidroksi aromatik yapıdaki aldehitlerle değişik primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandını sentezlemiş daha sonra bu ligantları geçiş metalleriyle tepkimeye sokarak Schiff bazı metal komplekslerini oluşturmuştur (Pfeiffer, Hesso, Pfitzner, School, & Thielert, 1937) .

Schiff bazlarının metal atomları ile etkileşerek oluşturdukları kompleksler beşli, altılı ya da daha fazla sayıda halkalı yapı oluşturabilir. Beşli veya altılı şelat yapısını oluşturabilecek yapıdaki amin veya karbonil bileşikleri metal iyonu ile kararlı bileşikler oluşturabilmektedir (Busch, 1967). Kompleks yapısının özellikleri, yapıyı oluşturan metal atom veya iyonu ile ligand yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kompleksin kararlılığı, yapıyı oluşturulurken kullanılan metal atom veya iyonunun yükü, büyüklüğü ve iyonlaşma gerilimine bağlı olarak değişir (Wasiak & Urbaniak, 1997).

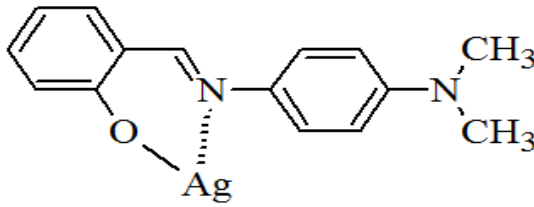
Kompleks bileşiklerin oluşmaya başlaması sırasında yapıda iki ve ikiden çok fonksiyonel grup koordinasyon yapısına giriyorsa şelat adı verilen koordinasyon bileşiği yapıları oluşur. Çok sayıda biyolojik aktivitede metal-şelat yapısı oluşumu önemli bir yer tutmaktadır (Karaca, 2010).

1.3.7. Schiff Bazları Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazı metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin yapısındaki donör atomlara bağlı olarak yapılır. En çok rastlanılan metal kompleksleri, N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N elektron verici atom yapısına sahip kompleks yapılarıdır.

1.3.7.1. N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri

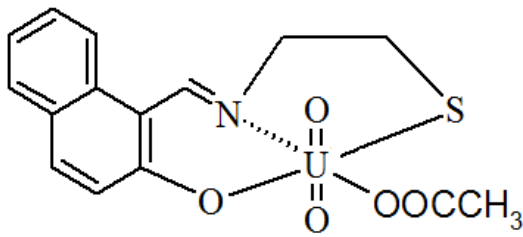
2-hidroksibenzaldehyt ve p-N,N'-dimetilanolin, gümüş (+1) iyonuyla yaptığı Schiff bazı kompleksi iki dişli bir komplekstir (Erk & Baran, 1990).



Şekil 1.7. N-O türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.7.2. O-N-S Türü Schiff Bazı Kompleksleri

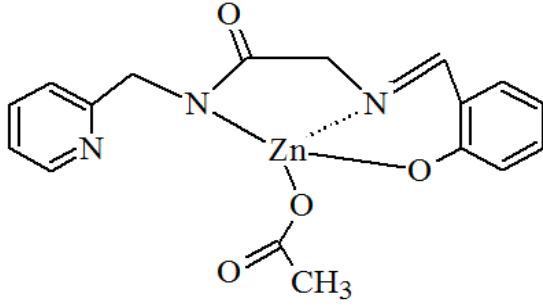
2-Aminoetantiyol ve 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile sentezlenen üç dişli ve dibazik özellik gösteren Schiff bazı bu grupta örnek olarak gösterilebilir (Syamal & Singhal, 1981).



Şekil 1.8. O-N-S türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.7.3. N-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri

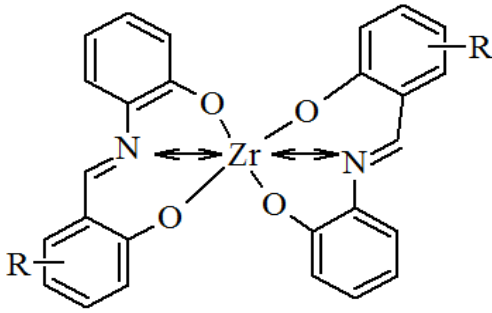
2-Hidroksibenzaldehyt ile N-(glisil) pikolilaminden oluşan ürün Zn^{+2} iyonu ile oluşturduğu kompleks N-N-O tipi Schiff Bazı metal komplekslerine örnek verilebilir (Yüksel & Bekaroğlu, 1982).



Şekil 1.9. N-N-O türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.7.4. O-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri

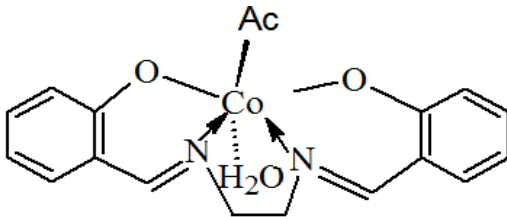
Salisilaldehit ile o-hidroksianilinden sentezinden elde edilen Schiff bazı üç dişli koordinasyon yapısı özelliğindedir. 2:1 oranında Zr metaliyle reaksiyona sokularak elde edilir. Zr kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdaki şekildeki gibidir (Nath & Yadav, 1995).



Şekil 1.10.O-N-O türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.7.5. O-N-N-O Türü Schiff Bazı Kompleksleri

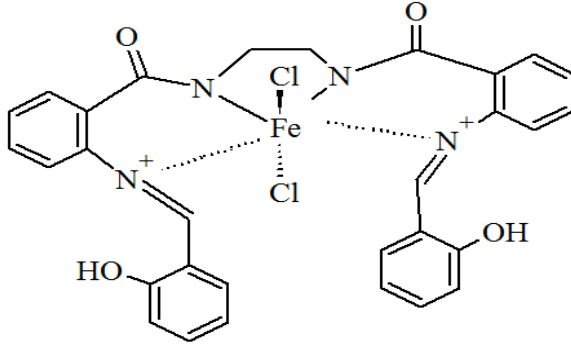
Substitue salisilaldehitten türeyen Schiff bazları genelde bu gruba girer. Süstitüe salisilaldehit ile etilendiaminin kondenzasyonu sonucu oluşan salen bileşiğiyle, Co^{2+} iyonunun yapmış olduğu asetohidrato-N-N'-etilenbis(salisilideniminato) kobalt (II) kompleks yapısı bu gruba örnek gösterilebilir. O-N-N-O türü Schiff bazı komplekslerinin tamamına yakını dört dişli özellik gösterirler (Fontaine, Danielle, & Christen, 1994).



Şekil 1.11.O-N-N-O türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.7.6. N-N-N-N Türü Schiff Bazı Kompleksleri

N,N'-bis(2-aminobenzoyl)etilendiamin ile 2-hidroksibenzaldehyt reaksiyonuyla elde edilen N,N'-bis (2-salisilideniminobenzoyl)etilendiamin' in Fe^{2+} iyonuyla reaksiyonu sonucu elde edilen kompleks bu gruba örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 1.12. N-N-N-N türü Schiff bazı kompleksleri

1.3.8. Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff bazları ligant olarak kullanılması ile çok çeşitli koordinasyon bileşikleri elde edilmiş ve sanayi alanında kullanımı gün geçtikçe artmıştır. Schiff bazlarının geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler renkli olduğu için boyar madde sanayisinde çoğunlukla da tekstil sektöründe boyar madde olarak işlev görmektedir (Serin, 1980).

Schiff bazı kompleksleri kanserle mücadele alanında reaktif olarak etkinlik göstermesi nedeni ile tıp alanında özellikle de kanser tedavisinde araştırılması gün geçtikçe artmaktadır (Scovil, Klayman, & Franchino, 1982). Halkalı yapıdaki aminlerle oluşturulan schiff bazlarının kompleksleri kemoterapi tedavisinde oksijen taşıyıcısı olarak görev almaktadır (Tarafer & Miah, 1986). Schiff bazlarının kendileri ve oluşturmuş oldukları kompleksler polimerizasyon reaksiyonları için katalizör, stabilize edici, dezenfektan ve antioksidan olarak ilaç ve kozmetik sanayisinde rol almaktadır (Bradshaw, 1992). Schiff bazına ait kompleksler tarımda, polimerik teknolojide, polimerlerin antistatic madde görevinde (Allan & McCLOY, 1992) ve metal komplekslerin bazılarında gözlenen sıvı kristal etkinliği kullanılarak uçak sanayisinde, tv ve bilgisayarların ekran yapısında, digital göstergeli saatlerde ve birden fazla sanayi alanı içerisinde işlevsel olarak kullanılmaktadır.

1.3.9. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

1.3.9.1. FT-IR Spektroskopisi

Schiff bazları metallerle oluşturduğu komplekslerde metal ile ligand arasında oluşan titreşim frekansı 400 ile 700 cm^{-1} aralığı içerisinde pik göstermektedir ve schiff bazlarının

karakteristik piki olan azometin grubuna ait gerilme frekansını sağı doğru kaydırmaktadır. Schiff bazları karakteristik piki olan C=N piki 1600-1690 cm^{-1} aralığında keskin bir şekilde görülmektedir (Sharma, Parashar, Kumar, & Mohan, 1988). Bu piklerin dışında yapıda bulunan diğer grupların frekansları aşağıdaki tabloda belirtildiği gibidir (Çizelge 1.2.) (George, 1987).

Çizelge 1.2. Schiff Bazları FT-IR Karakteristik Pikleri

<u>Karakteristik Yapı</u>	<u>Pik Aralığı cm^{-1}</u>
C=N	1600-1690
Aromatik C-H gerilme titreşimi	3000-3100
Aromatik C=C gerilme titreşimi	1585-1600
CH ₂ Alifatik C-H asimetric gerilmesi	2926
CH ₂ Alifatik C-H simetric gerilmesi	2853
CH ₃ Alifatik C-H asimetric gerilmesi	2962
CH ₃ Alifatik C-H simetric gerilmesi	2872

1.3.9.2. ¹H-NMR

NMR tekniğı hidrojen, karbon gibi atomların çekirdeğı üzerine kurulmuş bir analiz yöntemidir. Uygulanan bu yöntemle hidrojen bulunduran yapılar ile yapılara komşu gruplar belirlenir. Orto konumunda hidroksi grubu içeren Schiff bazı bileşiklerinin O-H protonunun 10-16 ppm aralığında, C=N (imin) karakteristik pikleri ise 8-10 ppm aralığında görülür (Unver & Yıldız, 2010).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1864 yılında H. Schiff tarafından elde edilmesi ile beraber Schiffbazları kimya alanına giriş yapmıştır. 1940'lı yıllardan sonra Schiffbazları kullanımı popüleritesini artırarak birçok sektörde yer edinmeye başlamıştır. Schiffbazlarının sentezi ve yapıların aydınlatılması adına araştırmacılar çok sayıda araştırmalar yapmıştır. Koordinasyon kimyasında önemli bir yere gelen Schiffbazlarına ait bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Kurnaz (2009), tez çalışmasında, feniliminoindol-3-karbaldehit ile anilin kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan ligandı ve bu ligandın Ni(II),Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerini sentezlemiştir. Ligant ve komplekslerin yapıları, molar iletkenlik, FTIR, UV-Vis, TGA ve DTA yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca ligandın yapısını ¹H-NMR, ¹³C-NMR yöntemleri ile komplekslerin yapısını magnetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatmıştır.

Meghdadi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada (2015),3-(2-aminobenzilimino)-1-fenilbütan-1-ol ile salisilaldehit ve 2- hidrokinaftaldehit kullanarak 2 farklı Schiff bazı ligandı oluşturmuşlardır. Sentezledikleri Schiff bazlarını Cu(II) ve Ni(II) metallerini kullanarak kompleks yapı elde etmişlerdir. Oluşturulan Schiff bazları ve kompleks yapıları elemental analiz ve spektroskopik analizler ile karakterize edilmiştir. Oluşan komplekslerin kristal yapılarının X-Işınları kırınımı yöntemi ile N₂O₂ yapısında oldukları belirlenmiştir. Ayrıca antibakteriyel aktivite özellikleri incelenmiştir.

Patel ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2007), 2-[(Z)-(2-hidroksibenziliden)amino]fenol ligandı ve 2,2-bipiridilaminin Cu(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ve Cd(II) komplekslerini oluşturmuşlardır. Sentezlenen komplekslerelemental analiz, magnetik ölçümler, infrared spektrumu, elektromanyetik spektrum, termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal aktivite özellikleri incelenmiştir.

Liu ve arkadaşları (2002), salisilaldehit kullanarak yeni bir Schiff bazı ligandı elde etmiştir. Elde edilen molekülün fotokromik ve fotokimyasal kinetik çalışmaları yapılmıştır. Keto-enoltautomerisinin varlığı gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılmış olan Schiff bazı ligandının yapısı elemental analiz, kütle spektrofotometresi, FT-IR spektrometresi ve ¹H NMR ile aydınlatılmıştır.

Akitsu ve Einaga (2005), bis(N-R-1-feniletıl-3,5-diklorosalisilidenaminato)nikel(II) ve bis(N-2-propıl-3,5-diklorosalisilidenaminato)nikel(II) Schiff bazı metal

komplekslerinesentezlemiştir. Elde edilen kompleksler FT-IR, TGA, absorpsiyon spektrumu, manyetik susseptibilite teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca komplekslerin solvatokromik özellikleri incelenmiştir oluşturulan komplekslerin kiral yapısı ile fotokromik etkinin değişmediği gözlenmiştir.

İlhan ve Temel (2007), 2,6-diaminopiridin ve 1,10-bis(2-formilfenil)-1,4,7,10-tetraoksoodecan bileşikleri ile yeni bir makrosiklik ligand sentezlemiştir. Ligand ile Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) ve La(III) kompleksleri oluşturulmuştur. Ligand ve kompleksler elemental analiz, IR, ¹H ve ¹³C NMR spektrumu, Uv-Vis spektrumu, manyetik susseptibilite, iletkenlik ölçümleri ve kütle spektrumu metotları ile yapıları karakterize edilmiştir. Oluşan tüm komplekslerin diamanyatik, Cu(II) kompleksinin binükleer yapıda olduğu belirlenmiştir.

Uruş ve arkadaşları (2016), Silika destekli Schiff bazı ile Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksleri elemental analiz, FT-MIR/FAR, termogravimetrik-diferansiyel termal analiz, ICP-OES, SEM ve EDX teknikleri kullanarak aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Rezaeivala ve arkadaşları (2016), 2-[2-(2-formilfenoksi)propoksi]benzaldehit ve 2-[2-(3-formilfenoksi)propoksi]benzaldehit ile etanolaminin ayrı ayrı reaksiyonundan iki farklı Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Elde edilen ligandların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Schiff bazı ligandları IR, ¹H NMR, ¹³C NMR analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleksler mikroanaliz, IR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. X-Işınları kırınımı yöntemi ile tüm komplekslerin azot ve oksijen atomu ile metal iyonunun kristal yapısı N₂O₄ yapısında olduğu görülmüştür.

Maxim ve arkadaşları (2008), N-[(2-piridil)-metil]-salisilimin, N-[2-(N,N-dimetil-amino)-etil]-salisilimin, N-[(2-piridil)-metil]-3-metoksi-salisilimin Schiff bazıları sentezlenmiştir. Elde edilen Schiff bazıları Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Sentezlenen kompleksler FT-IR, absorpsiyon ve floresans spektrumu, X Işını Kırınımı metotları ile yapılar karakterize edilmiştir. Ligandın farklı yapıda kararlılığını artırması ile lüminesans özelliğinin artmadığı gözlenmiştir.

Khalaji ve arkadaşları (2012), 2-[(4-metoksi-2-nitrofenil)iminometil]fenol Schiff bazı ligandı ile Co(III), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve sentezlenen kompleksler elemental analiz ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin termogravimetrik yöntemle termal kararlılıkları incelenmiştir.

Xie ve arkadaşları (2013), N,N'-difenilbenzen-1,4-diamin, 4-(9H-karbazol-9-il)anilin ile salisilaldehit ve 2-hidroksinaftaldehit kullanarak 4 farklı Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ile Zn(II) kompleksi oluşturulmuştur. Madde yapılarını aydınlatmak için absorpsiyon ve emisyon spektrumu yanı sıra , termalgravimetrik analiz kullanılmıştır.Elektrokimyasal özellikleri ve kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılmıştır.

Algı ve Pamuk SNS ana iskeleti bulunan 2,3-dihidro-1H-pirol[3,4-d]piridazin-1,4(6H)-dion molekülünün Cu²⁺ iyonuna karşı göstermiş olduğu seçiciliği spektroskopik yöntemleri kullanarak açıklamıştır.

Koyuncu ve arkadaşları (2009) 4-(3,6-ditertbütül-9H-karbazol)anilin ile 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion'u reaksiyona sokarak SNS yapısına sahip bir yapı sentezlenmiştir. Yapı döngüsel voltagramla polimerleştirilerek elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. ITO cam yüzeyine kaplanan SNS iskeletine sahip molekül değişik voltajlardaki akım absorpsiyonundaki değişimler gözlenmiştir. Verilen akım değerine bağlı olarak ITO cam yüzeyindeki renk değişimi görülmüştür.

Thompson ve arkadaşları (2005) çalışmalarında salisiliden-anilin içerikli fonksiyonel gruplar bağlı dört farklı schiff bazı ligandı sentezlemiştir. Bu moleküllerin ikisi SNS ana iskeletine bağlı salisilaldehit ve 2-hidroksi-3,5-ditertbütülbenzaldehit'ten oluşmaktadır. SNS-amin ile salisilaldehit reaksiyonu sonucu elde edilen Schiff bazı bileşiği ve bu monomere ait bileşiğin polimerizasyonu elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemler ele alınarak incelenmiştir. Elde edilen bileşiğin fotokromik özelliği gözlenmiştir. Bu monomer polimerleştirilerek döngüsel voltometri ile elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

Saadeh (2013), 2-asetiltiyofenbenzoilhidrazon Schiff bazını sentezlemiş ve Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) metal iyonları ile komplekslerini oluşturmuştur. Sentezlenen ligand FT-IR, UV-Vis, ¹H-¹³C NMR spektrumu, TGA, manyetik suseptibilite yöntemleri ile kompleksler FT-IR spektrumu, ¹H NMR spektrumu, magnetik suseptibilite teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kompleks yapıların oktoedral geometrik yapıda gözlenmiştir. Ayrıca metal komplekslerin antibakteriyel çalışmaları incelenmiştir.

Alaghaz (2014), N,N'-bis(2-hidroksibenziliden)-1,1-diaminobütan Schiff bazını sentezlemiş ve oluşan ligandı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile [M(L)(H₂O)₂].2H₂O şeklinde komplekslerini oluşturmuştur. Sentezlenen yapıları elemental analiz, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik suseptibilite, kütle spektrometresi, IR, UV, NMR, SEM, EDX, termal ve EPR spektrumu ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen

komplekslerin tetradental yapıda olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Schiff bazı ve metal komplekslerinin potansiyometrik analizleri yapılmıştır.

Abdel-Kader ve arkadaşları (2016), 6-formil-7-hidroksi-5-metoksi-2-metilbenzopiran-4-on Schiff bazını sentezlemiş ve oluşan ligand ile Zn(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metalleri ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı ligandını Kütle spektrometresi, ¹H NMR spektrumu ve IR spektrumu ile oluşan kompleksleri Kütle spektrometresi, IR spektrumu, ¹H NMR spektrumu, termogravimetrik analiz, elektronik spektrum ve manyetik suseptibilite yöntemleri kullanarak karakterize edilmiştir. Ayrıca ligand ve kompleks yapılarda fotolüminisans özelliği ile absorpsiyon ve floresans spektrumları kullanılarak fotostabilite çalışmaları yapılmıştır.

Abdel-Rahman ve arkadaşları (2016), 2-aminopiridin ile 2-hidroksi-1-naftaldehit reaksiyonundan Schiff bazı ligandını sentezlenmiş ve Cr(III), Fe(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini oluşturmuşlardır. Sentezlenen Schiff bazı ligandı kristalografi, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları ile komplekslerin yapıları elemental analiz, molar iletkenlik, manyetik suseptibilite, Infrared spektrumu, Uv-Vis, termogravimetrik analiz, döngüsel voltgram, TEM analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca oluşan kompleksler DNA zinciri üzerine bağlanma çalışmaları yapılarak biyolojik aktivitesi tespit edilmeye çalışılmıştır.

Ghames ve arkadaşları (2006), 1,2-di[2-imino-4-okso pentan]fenil]etan Schiff bazı ligandını sentezlemiş, ligand ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini oluşturmuşlardır. Elde edilen Ligant ve kompleksler çeşitli analiz yöntemleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmalarda komplekslerin oluşturduğu koordinasyonun N₂O₂ tipi kompleks oluşturduğu gözlenmiştir. Yapının 3 farklı tautomeri gösterebileceği keto-imin, enol-imin ve keto-amin tespit edilmiştir.

Madhupriya ve Elango (2014), 2-(2-hidroksibenzilidenamino)-3-aminonaftaldehit-1,4-dion ligandını sentezlemiş ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini oluşturmuşlardır. Sentezlenen yapılar FT-IR, UV-Vis spektrumu, EPR spektrumu, termogravimetrik analiz yöntemi ile karakterize edilmiştir. Sentezlenmiş olan ligand ve komplekslerin iyon seçici özellikleri incelenmiş ve Flor iyonuna karşı ligand ve Co(II) kompleksinin iyon seçici aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Al-Hamdani ve arkadaşları (2015), 2-[1,5-Dimetil-3-[2-(5-metil-1H-indol-3-yl)-etil imino]-2-fenil-2,3-dihidro-1H-pirazol-4-ilazo]-5-hidroksi-benzoik asit Schiff bazını sentezlemişlerdir. Sentezlenen Schiff bazı Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) ve Pt(II) iyonları ile kompleksleri oluşturulmuştur. Schiff bazı kompleksleri elemental analiz, magnetik suseptibilite, molar iletkenlik, FT-IR, Uv-Vis, ¹H-¹³C NMR spektrumu yöntemleri ile

karakterize edilmiştir. Komplekslerin ΔE^* , ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerine ait yapıların oktohedral, Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin düzlemsel geometri yapısında olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen kompleks ve Schiff bazı 2 gram pozitif bakteri ve 2 gram negatif bakteri üzerindeki biyolojik aktiviteleri incelenmiştir Pt(II) kompleksinin 4 bakteri türü içinde yüksek aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Verma ve Singh (2015), Schiff bazı kısmı içeren 2 farklı ligant sentezlemiş ve oluşan yapılardan Co(III), Cu(II), Ni(II) ve Zn (II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Oluşan yapılar IR spektrumu, NMR spektrumları, UV-Vis, floresans emisyon spektrumu, termogravimetrik analiz, döngüsel voltametri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Oluşan kompleks yapısında ligandın, metal atomuna kükürt üzerinden bağlandığı tespit edilmiştir.

Al-Resayes ve arkadaşları (2016), glioksilik asit ile 1,8-diaminonaftalenin reaksiyonu ile N,N'-bis(glioksilikasitkarboksialdimin)-1,8-diaminonaftalen Schiff bazı ligandını [H₂L] sentezlemiştir. Ligand ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerini [ML] oluşturmuşlardır. Sentezlenen Schiff bazı ligandı ve elde edilen 4 farklı metal kompleks elemental analiz, molar iletkenlik, manyetik suseptibilite ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Metal komplekslerinin UV-Vis ve manyetik suseptibilite yöntemleri ile kare düzlemsel yapıda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca oluşan komplekslerin antimikrobiyal çalışmaları yapılmıştır.

Saif ve arkadaşları (2016), (11E)-2-hidroksi-N'-(((4-okso-4H-kromen-3-il)metilen)benzohidrat) organik Schiff bazı ligandını sentezlemiştir. Zn, Cu ve Ni metal tuzları ile schiff bazı ligandı reaksiyona sokularak metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen ligand ve metal kompleksler, spektroskopik ve termal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Kristal ve morfolojik yapıları çalışmaları XRD ve TEM analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca ligand ve komplekslerin sitotoksosite testleri yapılmıştır Zn(II) ve Cu(II) komplekslerinin benzer antioksidant özellikleri gösterdiği, Co(II) ve Ni(II) kompleks yapılarının düşük antioksidant özellik gösterdiği gözlenmiştir.

Hazari ve arkadaşları (2016), 1,3-propandiamin ve salisilaldehit kullanarak Schiff bazı ligandını sentezlemiştir. Sentezlenen ligand sodyum borhidrür ile indirgenerek [CuL] ve [NiL] metaloligantlarını oluşturmuşlardır. Metaloligantlar, amonyum tiyosiyonat ile reaksiyona sokularak NCS trinükleer yapısına sahip molekülleri sentezlemişlerdir. Oluşan yapıları elemental analiz, spektroskopik yöntemler ve X-Işınları kırınımı metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Oluşan yapıların N₂O₂ türü kompleksten farklı türde

kompleksler oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca manyetik çalışmalarla yapılar karakterize edilmiştir.

Che ve Huang (2003), 2,2'-diamino-1,1'-binaftil ve 2-amin-2'-hidroksi-1,1'-binaftil yapılarının değişik aromatik aldehitlerle Schiff bazları sentezlemişlerdir. N₂O₂ donor yapısına sahip olacak şekilde Fe(III), Fe(II), Al(III), Cr(III), Mn(III), Mn(II), Ti(IV), Co(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Y(II), Pd(II), Zr(IV) ve Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları X-Işınları kristalografisi ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen Schiff bazlarının kiral özellikleri incelenmiştir.

Ourari ve arkadaşları (2017), 2'-metoksifenil-2-etilamin ile salisilaldehit ve 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehit kullanılarak 2 farklı Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligantların Ni(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Ligantlar ve kompleksler FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analiz ve kristalografi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Döngüsel voltametri yöntemi ile elektrokimyasal özellikleri analiz edilmiştir.

Kotowicz ve arkadaşları (2017), 6-amino-2-(2,2'-bitiofen-5-il)-4-fenilkinolin ile 2,2'-bitiofen-5-karboksialdehit'in reaksiyonundan ve ayrıca 9-etil-9H-karbazol-3-karboksialdehit ve 2,2'-bitiofen-5-karboksialdehit'in N,N-dimetilasetamid ile kondensasyon reaksiyonu ile toplamda 3 farklı donor-akseptör-donor grubu içeren Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Elde edilen ligantlar FT-IR spektrumu, TGA, UV-Vis, Floresans ölçümü yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen Schiff bazlarının ITO yüzeyine kaplanarak elektrolüminisans, fotolüminisans ve döngüsel voltametri teknikleri ile yapı incelenmiştir.

Emregül ve arkadaşları (2009), 1,2-diaminoetan, 1,6-diaminoheksan, 1,4-diaminobutan, 1,7-diaminoheptan, 1,3-diaminopropan, 1,12-diaminododekan, 1,9-diaminononan, 1,8-diaminooktan ve hidrazin ile 3,5-dinitrosalisilaldehitin teker teker reaksiyona sokulmasıyla 9 farklı patlayıcı özelliğe sahip Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazları elemental analiz, FT-IR, TGA ve DTA analiz metotları ile yapıları karakterize edilmiştir. Schiff bazlarının TG eğrileri incelendiğinde yapıdaki -CH₂- sayısının 4 ve fazlası olduğu durumlarda patlayıcı maddenin verdiği etki beklentinin altında kaldığı, -CH₂- sayısının 2 ve 3 olduğu Schiff bazlarında patlamanın tam tepkime ile olduğu görülmüştür.

Paluch ve arkadaşları (2010), (R)-2,2'-diamino-1,1'-binaftil ile 2,6-diformilpiridinin kondensasyon reaksiyonuyla Schiff bazı ligandı sentezlemiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandı Sm(III), Pr(III), Tb(III), Nd(III), Ho(III), Dy(III), Yb(III),

Tm(III) ve Er(III) metalleri ile kompleks yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen metal kompleksleri ^1H NMR, XRD, kristalografi, emisyon spektrumu metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. Lantanit gruplarından oluşan kompleks yapılarından Yb(III) kompleksi 295-77 K sıcaklıklarında Infrared bölgesinden görünür bölge ışımaya geçiş yaptığı gözlenmiştir.



BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

Sussuz Alüminyum klorür (AlCl_3) (Alfa Aesar), DCM (CH_2Cl_2) (SigmaAldrich), Thiophene ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) (Merck), Süksinildiklorür ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$) (SigmaAldrich), Hidroklorik asit (HCl) (Merck), Magnezyumsülfat (MgSO_4) (Merck), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Tolüen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (SigmaAldrich), 4-Nitroanilin ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) (Alfa Aesar), Hidrazin Hidrat ($\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$) (SigmaAldrich), Salisilaldehit, Pd-aktif karbon (SigmaAldrich), Bakır(II)asetatmonohidrat ($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar), Nikel(II)asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Alfa Aesar), Kobalt(II)klorürmonohidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Merck).

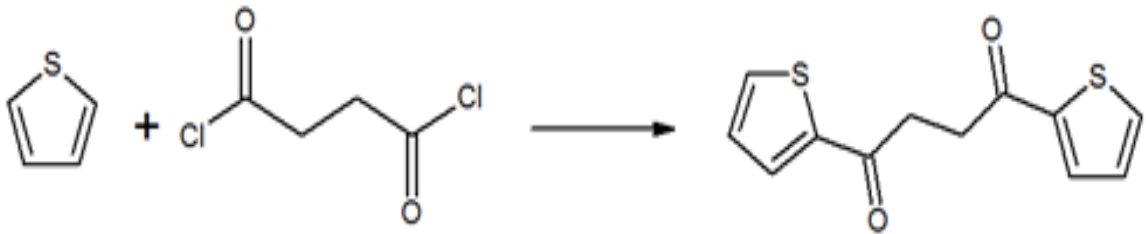
3.2. Kullanılan Araç ve Ekipmanlar

1. FT-IR Analizi Agilent Cary 630 cihazıyla alındı
2. ^1H -NMR spektrumları Bruker 400-H NMR cihazıyla alındı.
3. UV-Visible ölçümleri Perkin Elmer Lambda 35 model UV-Visible cihazıyla alındı.
4. CV (Döngüsel Voltametri) analizi
5. Erime Noktası Belirlenmesi Electrothermal IA 9000 Series cihazıyla alındı.

3.3. Kimyasalların Sentezi ve Karakterizasyonu

3.3.1. 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion Sentezi

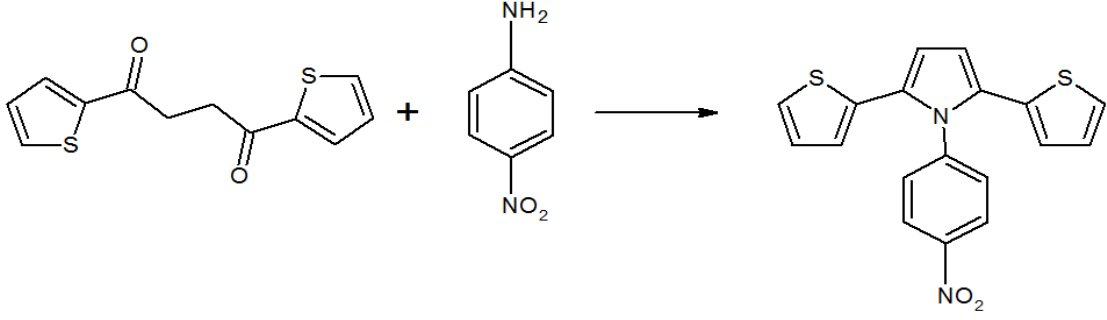
İki boyunlu balon içerisine susuz aluminyum klorür (32 g, 0,24 mol), 100 mL DCM argon atmosferinde ilave edilerek 0 °C sıcaklığa soğutuldu. Daha sonra 15 mL DCM içerisindeki tiophene (19,22mL, 0,24mol) ve süksinildiklorür (11,02mL, 0,10 mol)'den hazırlanan çözelti yavaş yavaş eklendi. Reaksiyonun rengi açık sarıdan kırmızı rene döndüğü ve balon içerisindeki madde 18 saat süresince oda koşullarında karıştırıldı. 10 mL HCl içeren 200 mL buzlu sudan oluşan çözelti içerisine karışım dökülerek 2 saat daha karıştırılmaya devam edildi ve çözelti rengi yeşile döndüğü gözlemlendi. Daha sonra karışım sırasıyla 2MHCl, Su ve NaHCO₃ ile yıkandı ve Magnezyum sülfatla nemi alındı. Diklorometan uzaklaştırılarak elde edilen yeşil renkteki ham ürün etanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı. (Beyaz renkli ürün Elde Edilen: 11,06 g Verim: %44,6).



Şekil 3.1. Tiyofen diketon oluşum şeması

3.3.2. 1-(4-nitrofenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1-H-pirol Sentezi

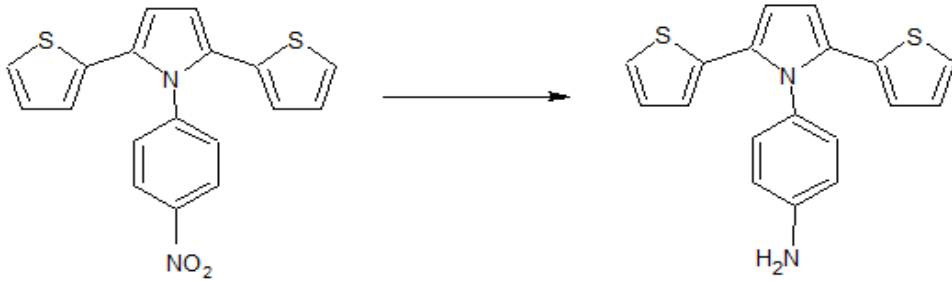
Dean Stark tuzağı düzeneğine bağlı balona 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion (4 g, 15,98 mmol). 140 mL metilbenzen ilave edildi ve 120 °C sıcaklıkta çözdürüldü. Çözeltiye 4-Nitroanilin (2,42 g, 17,58 mmol) ile PTSA eklendi. 24 saat boyunca çözelti geri soğutucu düzenekte karıştırılmaya devam edildi. 24 saat dolduğunda tolüen 140 mL etil alkol içerisine döküldü ve döner buharlaştırıcı da madde düşük basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi ile ayrıldı. (Silika jel yürütücü faz: 1/2 C₆H₁₄ /CHCl₃) (Varis, Ak, Tanyeli, Akhmedov, & Toppare, 2006).



Şekil 3.2.SNS-Nitro oluşum şeması

3.3.3. 4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]anilin Sentezi

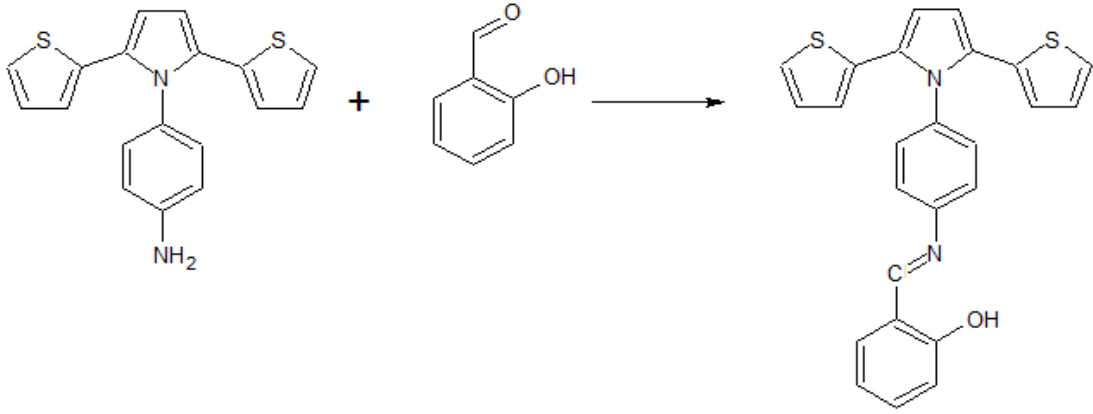
Çift boyunlu balon içerisine 1-(4-nitrofenil)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol (3,0 g, 8,52 mmol) konularak 160 mL etanol içerisinde geri soğutucu altında 120 °C sıcaklıkta yaklaşık 20 dakika karıştırılarak çözüldü. Çözünme tamamlanmasıyla balona Pd aktif karbon ilave edildi ve 10 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra 20 ml etanol 20 mL hidrazin hidrattan oluşan çözelti damlatma hunisi ile yavaş yavaş reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon 12 saat sonunda adi süzgeç kağıdından sıcak iken süzüldü ve soğutuldu. Soğuyan çözelti çöktü ve çöken malzeme mavi bantlı süzgeç kağıdında tekrar süzüldü. (Beyaz renkli ürün: 2,64 g, Verim: %96,4) (Yıldız, Camurlu, Tanyeli, Akhmedov, Toppare, 2008)



Şekil 3.3. SNS-Amin oluşum şeması

3.3.4. 2-[(E)-({4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]fenil}imino)metil]fenol Sentezi

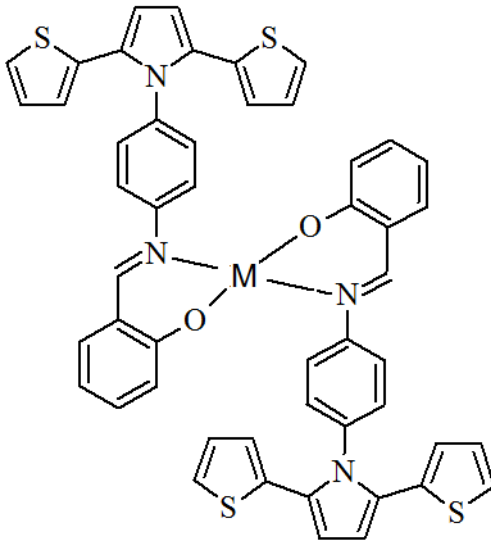
4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]anilin (0,7g, 2,17 mmol) 30 ml etanol içerisinde çözüldü. Çözünmenin tamamlanması ile reaksiyon balonuna salisilaldehit (0,266g, 2,18 mmol) damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 120 °C sıcaklıkta reaksiyon 3,5-4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan madde çöktü ve madde süzülerek alındı. (Sarı renkli ürün: 0.66g, Verim:%71,30)



Şekil 3.4. Schiff bazı ligandı oluşum şeması

3.3.5. Schiff Bazı Metal Kompleksinin Eldesi [M(L)₂]

Ligand (0.1g. 0.23 mmol) 40 ml etanol içinde geri soğutuculu düzenekte, 120 °C sıcaklıkta refluks edilerek çözüldü. Reaksiyon ortamına 1-2 (M-L) oranında metal iyonu [(M: Co(II), Cu(II), Ni(II))] az miktarda etanol içinde çözümlenerek yavaş yavaş eklendi. Metal iyonu ilavesi bittiğinde geri soğutucu altında 120 °C sıcaklıkta reaksiyon 12 saat sürdürüldü. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulmuş olarak çöktürüldü ve çöken ürün süzüldü. ([Co(L)₂] %50.21 verim, [Cu(L)₂] %60.23 verim, [Ni(L)₂] %67,49 verim).



Şekil 3.5. Komplekslerin yapısı

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ligand ve Komplekslerin Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilen ligandın ve bu ligandın komplekslerine ait fiziksel dataları aşağıdaki çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge4.1. Ligant ve Komplekslerin fiziksel dataları

Bileşikler	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	% Verim
(L)	C ₂₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	426,55	Sarı	70,97
[Co(L) ₂]	CoC ₅₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₄	910,02	Açık Sarı	50,21
[Cu(L) ₂]	CuC ₅₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₄	914,64	Açık Kahverengi	60,23
[Ni(L) ₂]	NiC ₅₀ H ₃₄ N ₄ O ₂ S ₄	909,78	Açık Yeşil	67,49

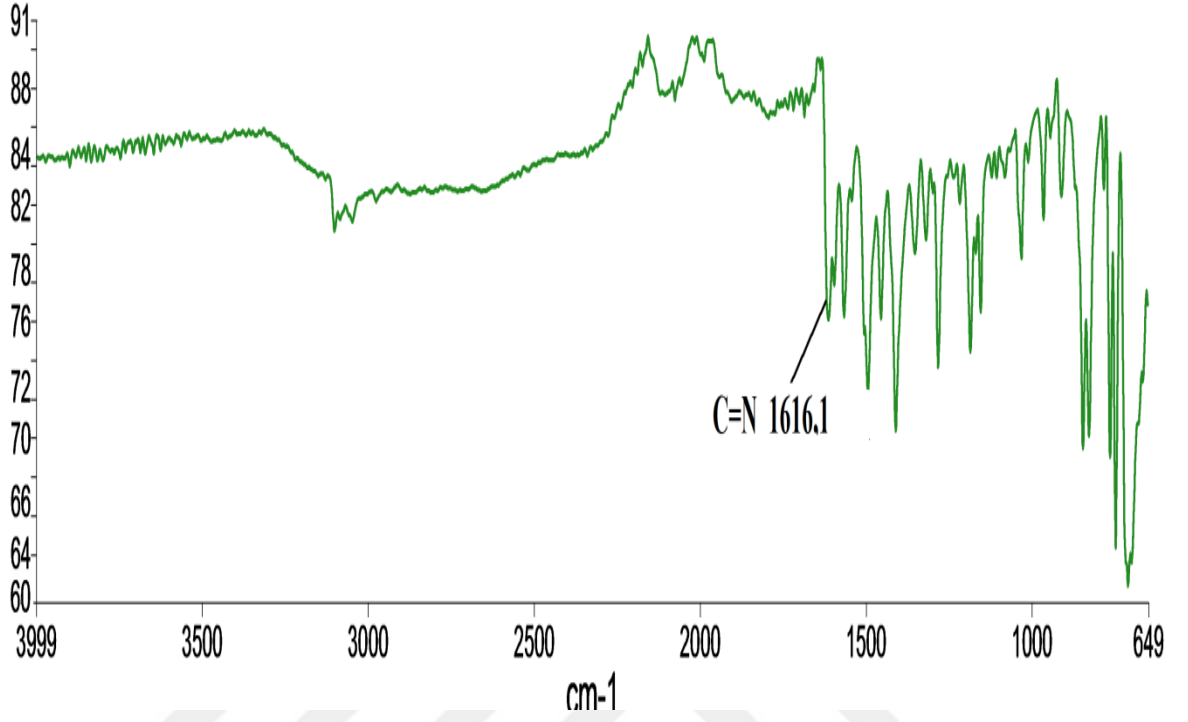
Ligand ve komplekslerin erime noktası sıcaklıkları çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Ligant ve Komplekslerin Erime Noktası

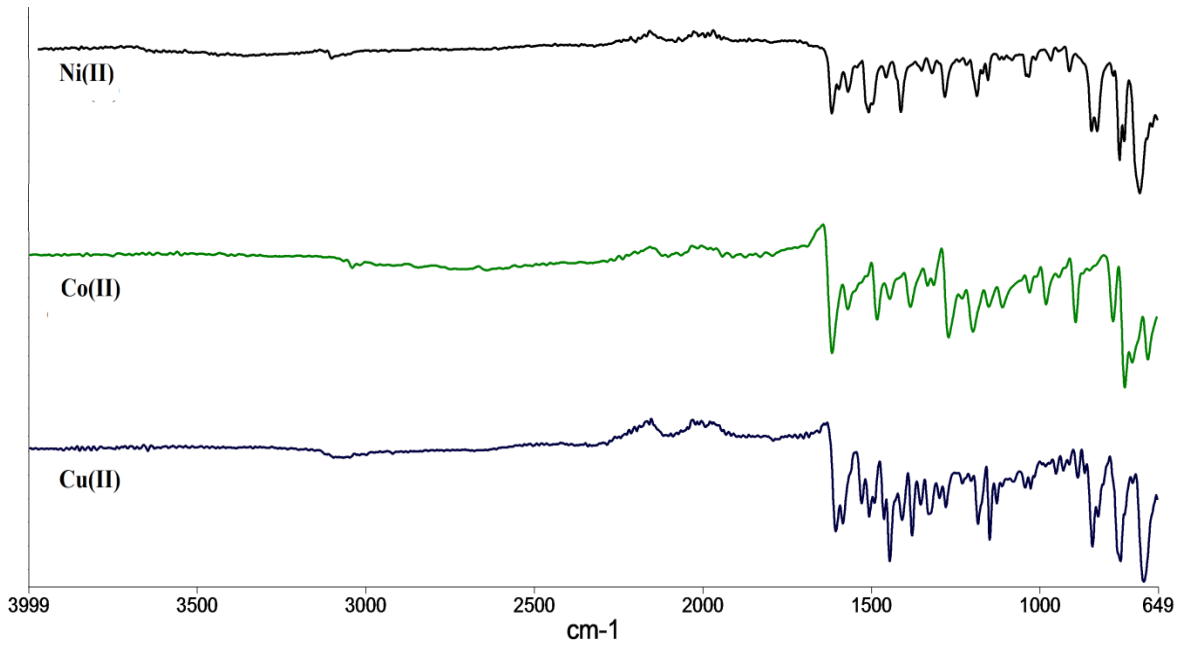
Bileşik	Erime Noktası ° C
(L)	208
[Co(L) ₂]	217
[Cu(L) ₂]	269
[Ni(L) ₂]	221

Liganda ait yapısal karakterizasyon Infrared spektrumu ve proton NMR teknikleriyle, Schiff bazı metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektrumu ile incelenmiştir. Schiff bazı ligandına ait oluşumun en belirgin pikleri C=N ile O-H gerilme titreşimlerini gösteren bu iki piktir. Komplekslere ait azometin pikinin sağ tarafa

doğru kaydığı ve O-H gerilme titreşimlerine ait piklerin yok olduğu görüldü. Ligant ve metale ait diğer pikler aromatik C-H, C=C, fenolik C-O gerilme titreşimlerine ait piklerdir.



Şekil 4.1. Ligandın FT-IR spektrumu



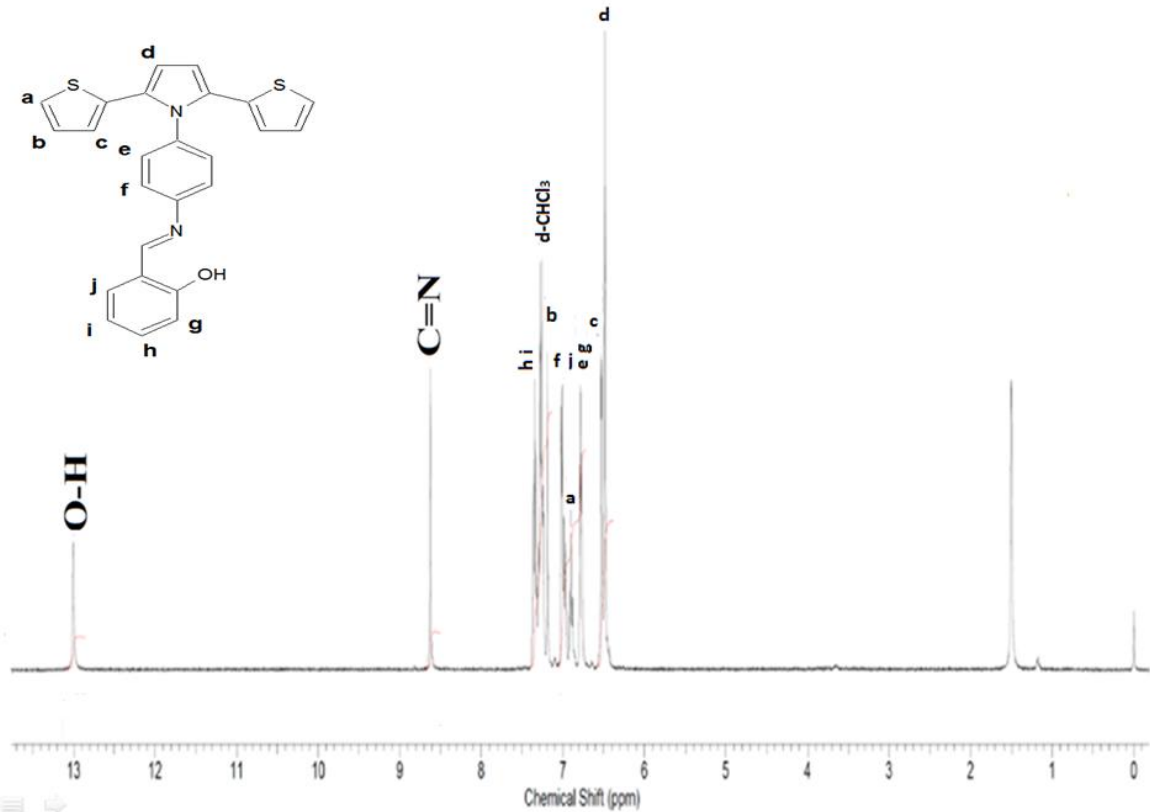
Şekil 4.2. Metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

Schiff bazı ligandına ait FT-IR spektrumu (Şekil 4.1.) ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumu (Şekil 4.2.) de verilmiştir. Liganda ait C=N azometin grubuna ait pik 1616,1 cm^{-1} , C=C grubu piki 1564,1 cm^{-1} , fenolik C-O gerilme titreşimine ait pik 1311 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. (Şekil 4.2.) de metal komplekslerine ait piklere bakıldığında azometin grubuna ait olan 1616,1 cm^{-1} pikin sağ tarafa kayarak 1612-1602 cm^{-1} aralığında geldiği görülmüştür. Azometin grubunda bulunan azot atomunun ortaklanmamış elektronları ile metal atomları arasında etkileşim olarak koordinasyon oluşturmuştur (Hundekar & Sen, 1984). Liganda ve metal komplekslerine ait FT-IR pikleri gözlemlendiği noktalar Çizelge 4.3. te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Ligant ve Komplekslere ait FT-IR pikleri

Bileşik	C=N piki	C-H piki	C=C piki	C-O piki
(L)	1616,1 cm^{-1}	3058 cm^{-1}	1592 cm^{-1}	1311 cm^{-1}
[Co(L) ₂]	1602 cm^{-1}	3041 cm^{-1}	1596 cm^{-1}	1320 cm^{-1}
[Cu(L) ₂]	1609 cm^{-1}	3055 cm^{-1}	1598 cm^{-1}	1332 cm^{-1}
[Ni(L) ₂]	1612 cm^{-1}	3058 cm^{-1}	1590 cm^{-1}	1324 cm^{-1}

Schiff bazı FT-IR dışında ¹H-NMR spektrumu ile aydınlatılmıştır (Şekil 4.3.).



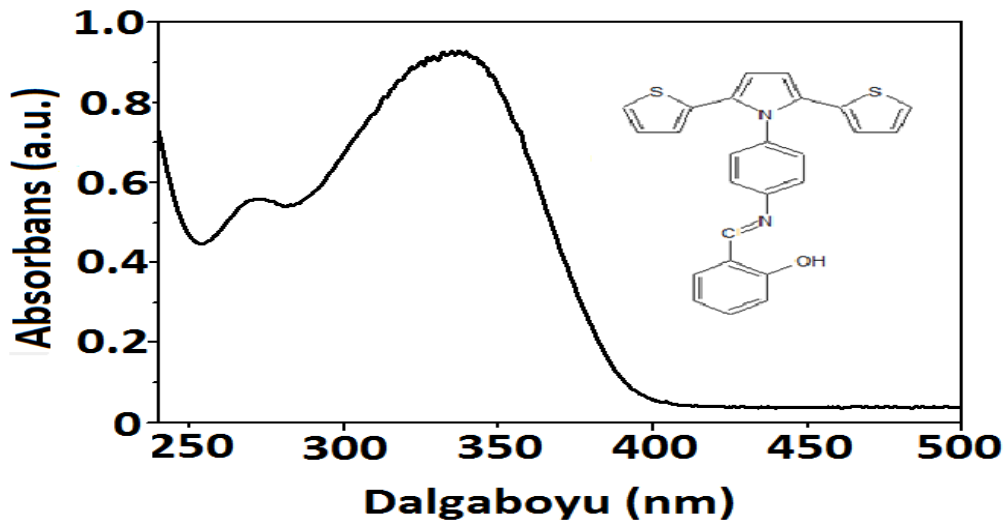
Şekil 4.3. Schiff bazı ligandı ¹H-NMR spektrumu

Schiff bazı ligandının proton NMR spektrumu d-CHCl₃ içerisinde alınmıştır. Liganda ait piklere bakarsak 13,00 ppm'de O-H protonuna ait olan piki göstermektedir. 8,62 ppm'de CH=N piki gözlenmiştir.

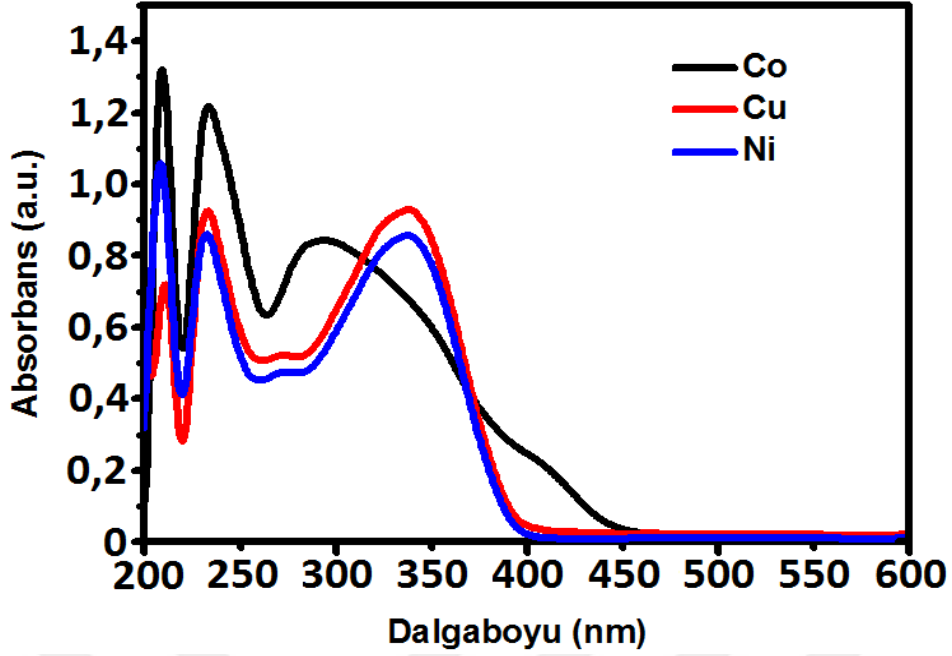
4.2. Schiff Bazı Ligandı ve Metal Komplekslerinin Optiksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Schiff bazı ligandının DCM çözeltisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumu 300-400 nm de bir takım bantlar görülmüştür. Oluşan bu bantlar yapıdaki aromatik halkalardan ve yapının ortaklanmamış elektronlarından kaynaklanan geçişlerdir. Azometin grubuna ait olan n→π* geçişi 355 nm bandında gözlenmektedir (Rsmussen, Toftlund, Nivorzhkin, Bourasse, & Ford, 1996). Komplekslere ait elektronik absorpsiyon bantları analiz edildiğinde 200-300 nm arasında görülen piklerin metal ile ligant arasındaki bağın var olduğunu ve oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca komplekslerin varlığına ait 300-400 nm ve 400-450 nm aralığında gözlemlenen pikler yükün aktarımına bağlı olarak geçişlerden kaynaklanmaktadır.

Schiff bazı ligandı ve metal komplekslerinin DCM çözeltisi içerisinde ölçülen UV-Visible ölçümleri birbirleriyle karşılaştırıldığı zaman birtakım değişiklikler ve kaymalar gözlenmektedir. Co²⁺ (d⁷) kompleksinde 237 nm, 298 nm ve 415 nm'de olmak üzere üç tane geçiş gözlenmektedir.. Bu geçişlere ait bantlar sırası ile ⁴A_{2g}←⁴T_{1g}, ⁴T_{1g}(P) ←⁴T_{1g} ve ⁴T_{2g} ←⁴T_{1g} dir. 200-250 nm aralığında görülen pikler aromatik halka ve ortaklanmamış elektronlardan kaynaklanan geçişlere ait piklerdir. Ni²⁺kompleksinde 257 nm de ³T₁(P)←³A₂ bandına, 351 nm 'den ³T₁(P)←³A₂ bandına ait pikler gözlenmiştir.

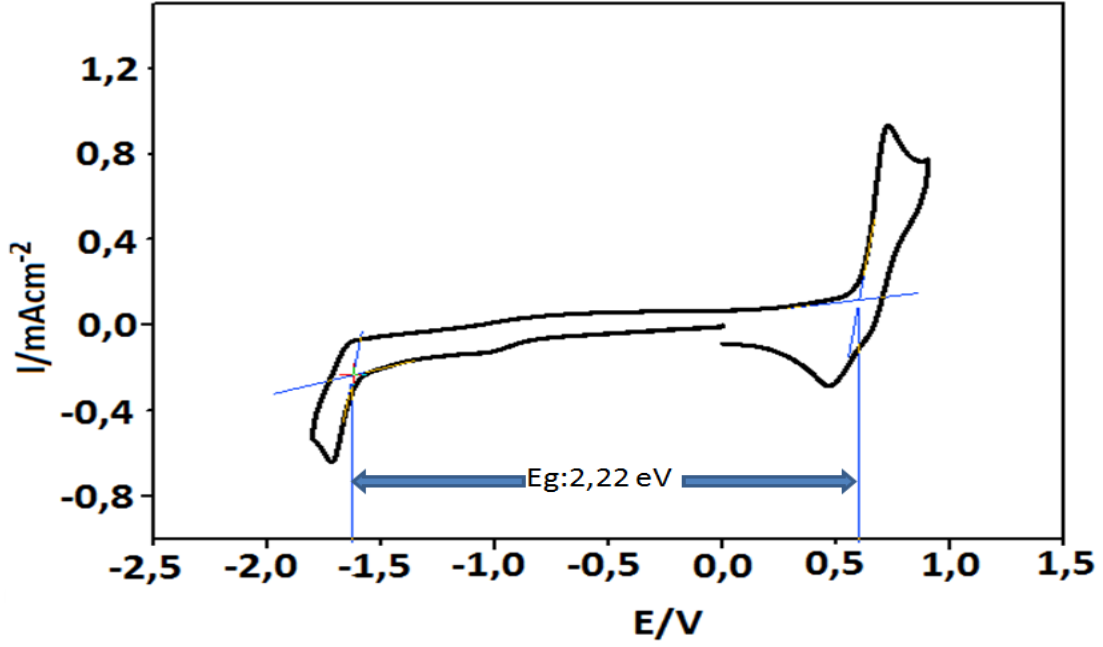


Şekil 4.4. Schiff bazının UV-Visible sonucu



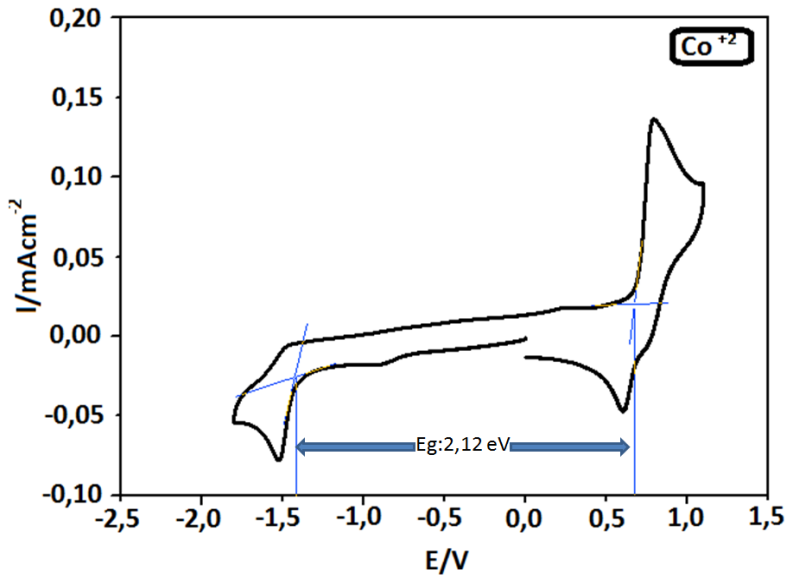
Şekil 4.5. Metal-Ligant komplekslerinin UV-Visible sonuçları

Döngüsel voltametri tekniğiyle molekülün elektrokimyasal davranışları 0,1 molar tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat-dikolorometan (TBAHFF-DCM) çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Schiff bazı ligandı ve ligand-metal komplekslerinin elektrokimyasal spektrum sonuçları incelendiğinde, tiyofen-pirol-tiyofen grubu yükseltgenme özelliği, imin grubunun ise indirgenme özelliği gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.6.). Schiff bazına ait olan yükseltgenme potansiyelinin onset değeri 0,60V, indirgenme potansiyelinin onset değeri -1,62V olduğu belirlenmiştir. Ligandın HOMO enerji seviyesi -5,40 eV, LUMO enerji seviyesi -3,18eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkından elektrokimyasal band boşluğu 2,22 eV olarak bulunmuştur (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Schiff bazı ligandına ait döngüsel voltagram

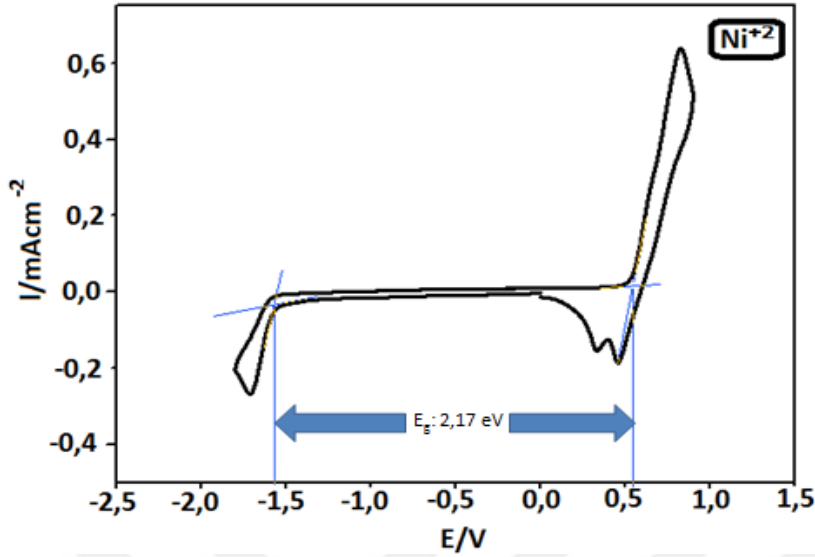
Co^{+2} ile oluşturulan komplekse ait yükseltgenme potansiyeli onset değeri 0,69V, indirgenme potansiyeli onset değeri -1,43V olarak belirlenmiştir. Co^{+2} kompleksinin HOMO enerji seviyesi -5,49 eV, LUMO enerji seviyesi -3,37 eV olarak hesaplanmıştır. Komplekse ait elektrokimyasal band boşluğu 2,12 eV olarak bulunmuştur (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. Co^{2+} metal kompleksine ait döngüsel voltagram

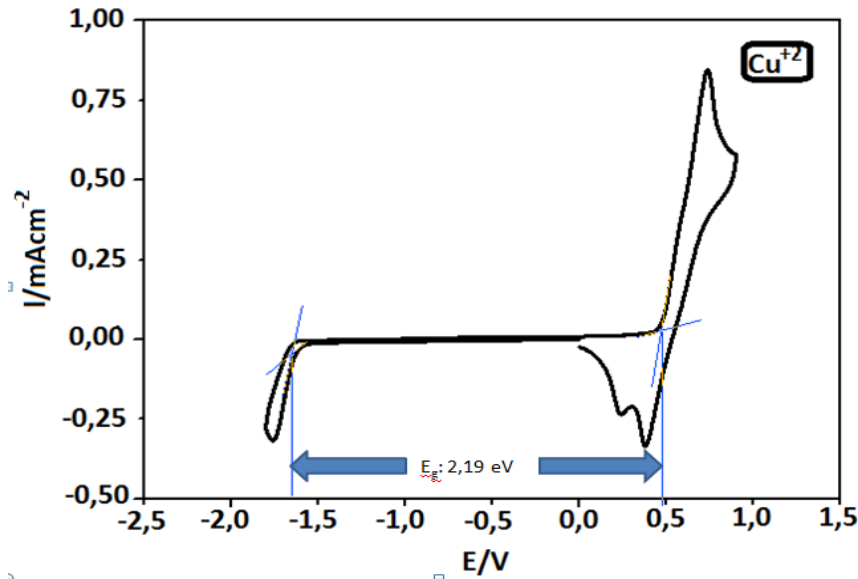
Ni^{+2} kompleksine ait yükseltgenme potansiyelinin onset değeri 0,55V, indirgenme potansiyeli onset değeri -1,58V olduğu belirlenmiştir. Ni kompleksine ait HOMO enerji

seviyesi -5,39 eV, LUMO enerji seviyesi -3,22 eV olarak hesaplanmıştır. Ni kompleksine ait elektrokimyasal band boşluğu 2,17 eV olduğu bulunmuştur (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Ni²⁺ metal kompleksine ait döngüsel voltagram

Cu²⁺ metal yükseltgenme potansiyelinin onset değeri 0,48V, indirgenme potansiyelinin onset değeri -1,61V olduğu belirlenmiştir. Cu kompleksine ait HOMO enerji seviyesi -5,28 eV, LUMO enerji seviyesi -3,19eV olarak hesaplanmıştır. Kompleksin elektrokimyasal band boşluğu 2,19 eV olarak bulunmuştur (Şekil 4.9.).

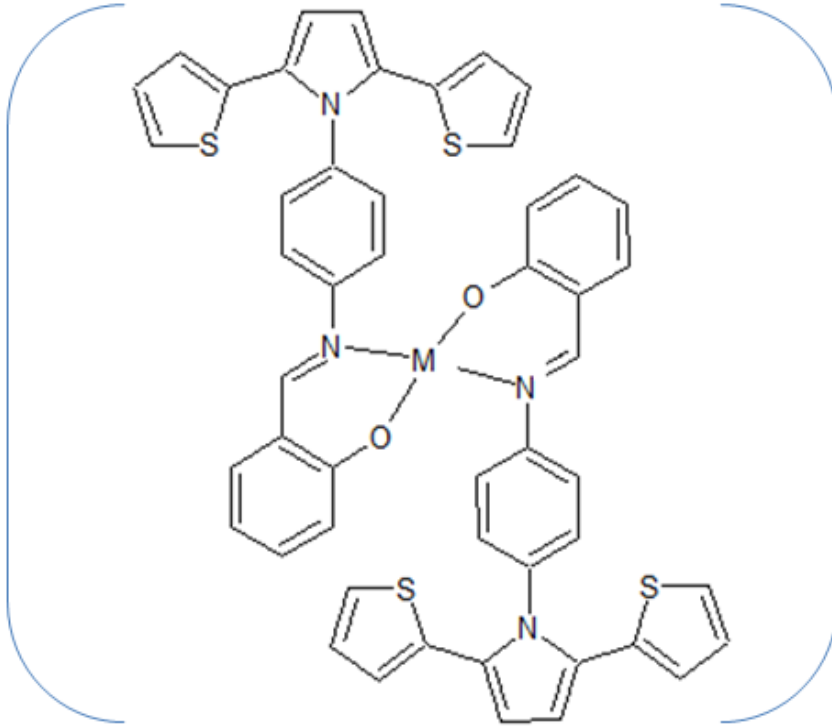


Şekil 4.9. Cu²⁺ metal kompleksine ait döngüsel voltagram

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında 4-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]anilin ile salisilaldehit tepkimeye sokularak Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. Elde edilen ligant ikinci aşamada Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} metalleri ile 3 kompleks bileşik elde edilmiştir. Elde edilen kompleks bileşiklere ait yapılar FT-IR spektrumu, UV-Vis, döngüsel voltagram (CV) yöntemleri ile Schiff bazı ligandı bunlara ilave proton NMR yöntemi ile aydınlatıldı. Elde edilen verilerden kompleksler ait yapıların dört koordinasyonlu yapıda olduğu C=N grubunun azot atomundan ve hidroksil grubuna ait oksijen atomundan metallerle bağlandığı görülmüştür. Komplekslere ait yapı aşağıdaki Şekil 5.1 de gösterildiği gibi 6 dişli şelat halkası şeklindedir.



M: Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2}

Şekil 5.1. Komplekslerin yapısı

KAYNAKLAR

- Abdel-Kader N. S., El-Ansary A.L., El-Tayeb T. A., Elnagdi M. M. F., (2016). Synthesis and characterization of Schiff base complexes derived from cephradine: fluorescence, photostability and photobiological applications . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 223-237.
- Abdel-Rahman L. H., Abu-Dief A. M., Newair E. F., Hamdan S. K., (2016). Some new nano-sized Cr(III), Fe(II), Co(II), and Ni(II) complexes incorporating 2-((E) (pyridine-2-ylimino)methyl)naphthalen-1-ol ligand: Structural characterization, electrochemical, antioxidant, antimicrobial, antiviral assessment and DNA interaction . *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* , 18-31.
- Akitsu T., Einaga Y., (2005). Synthesis, crystal structures and electronic properties of Schiff base nickel (II) complexes: Towards solvatochromism induced by a photochromic solute. *polyhedron*, 1869-1877.
- Alaghaz A. N. M. A., (2014). Synthesis, spectroscopic characterization, molecular modeling and potentiometric studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with 1,1-diaminobutane-Schiff base. *Journal of Molecular Structure* , 103-113.
- Algi F., Pamuk M., (2012). Incorporation of a 2,3-dihydro-1H-pyrrolo[3,4-d]pyridazine 1,4(6H) dione unit into a donor-acceptor a triad: synthesis and ion recognition features. *Tetrahedron Letters* , 211: 7117-7120.
- Allan J., & McCLOY B., (1992). Termal Spektral and Magnetic Studies of The Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper With 3-Pyridinealdoxime Termochim Acta. *Termochim Acta* , 211: 85-91.
- Al-Hamdani A. A. S.,Balkhi A.M., Falah A., Shaker S. A., (2015).New Azo-Schiff Base Derived with Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) And Pt(II) Complexes: Preparation, Spectroscopic Investigation, Structural Studies and Biological Activity. *Chil. Chem. Soc.*, 60: 2774-2785.
- Al-Resayes S.I., Shakir M., Shahid N., Azam M., Khan A.U., (2016). Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antimicrobial studies of Schiff base ligand, H2L derived from glyoxalic acid and 1,8-diaminonaphthalene and its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. *Arabian Journal of Chemistry* , 335-343.

- Bradshaw L., (1992). *Laboratory Microbiology* (Cilt Fourth Edition). New York.
- Busch, D., (1967). Transition Metal Complexes of the new Synthetic Macrocyclic Ligands. *Helv. Chim. Acta* , 50(1): 174-206.
- Che C.M., Huang J.S., (2003). Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations. *Coordination Chemistry Reviews* , 97-113.
- Emregül K.C., Cakırer O., Ergun Ü., Atakol O. Kunduracı M., Yücel A., (2009). Nito Grubu İçeren ONNO Tipindeki Simetrik Schiff Bazlarının Termal Bozunmalarının İncelenmesi. *SDÜ Fen Dergisi*, 151-159.
- Erk B., & Baran Y., (1990). Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper(II) and Silver (II) in Methanol . *Chimica Acta Turcica* , 18.
- Fontaine B., Danielle F., & Christen G., (1994). USA. 5.281(C1.514-6:A 61 K 37/14).
- Fredman H. H., (1961). A spectroscopic Study of the Hydrogen Bond between Hydroxyl and nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.* , 83(13): 2900-2905.
- George W., & McIntyre P., (1987). Infrared Spect. W. *Infrared Spect.* (s. 537). London: John Willey & Sons.
- Ghames A., Douadi T., Haffar D., Chafaa S., Allain M., Khan M. A., Bouet G.M., (2006). Structural and electrochemical studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) complexes with a new symmetrical N2O2 Schiff base: Crystal structure of the ligand 1,2-di[4-(2-imino 4-oxo pentane)phenyl]ethane. *Polyhedron* , 3201-3208.
- Hazari A., Giri S., Ghosh A. (2016). Unusual site selection of NCS₋ in trinuclear complexes of Cu(II) and Ni(II) with a reduced N2O2 donor Schiff base: Structural, theoretical and magnetic studies. *Polyhedron* , 70-80.
- Hundekar A., Sen D., (1984). Preparation and Characterization of Metal Complexes of N-Acetyl-N-Aroylferrocenyle Hydrazides. *Indian Journal of Chemistry* , 23(6): 477-479.
- Ilhan S. ve Temel H., (2007). Synthesis and characterization of a new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,10-bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes *Transition*

Metal Chemistry, 32:1039–1046.

Karaca F., (2010). Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Türkiye.

Khalaji A.D., Nikookar M., Das D., (2014). Co(III), Ni(II), and Cu(II) complexes of bidentate N,O-donor Schiff base ligand derived from 4-methoxy-2-nitroaniline and salicylaldehyde. *J. Therm Anal Calorim* , 409-417.

Kotowicz S., Siwy M., Filapek M., Malecki J.G., Smolarek K. , Grzelak J., Mackowski S., Slodek A., Schab-Balcerzak E., (2017). New donor-acceptor-donor molecules based on quinoline acceptor unit with Schiff base bridge: synthesis and characterization *Journal of Luminescence* ,458-569.

Koyuncu S., Zafer C., Sefer E., Koyuncu F.B., Demic S., Kaya I., et al. (2009). A New Conducting Polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-pyrrole (SNS) Containing Carbazole Subunit: Electrochemical, Optical and Electrochromic Properties. *Synthetic Metals* , 159: 2013-2021.

Kurnaz N., (2009). Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Niğde Üniversitesi, Türkiye.

Madhupriya S., Elango K. P., (2014). Synthesis, Spectral Characterization, and DFT Studies on Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes Possessing Naphthoquinone Signaling Unit for their Use as Selective Colorimetric Fluoride ion Sensor. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* , 1104-1114.

Maxim C., Pasatoiu T.D., Kravtsov V.C., Shova S., Muryn C.A., Winpenny R.E.P., Tuna F., Andruh M., (2008). Copper(II) and zinc(II) complexes with Schiff-base ligands derived from salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde: Synthesis, crystal structures, magnetic and luminescence properties. *Inorganica Chimica Acta*, 3903-3911.

Meghdadi S. , Amirnasr M., Mereiter K., Motaharipour S., Nasehi M., Bagheri M., Abbasi S., (2015). Ni(II) and Cu(II) complexes of new unsymmetrical N₂O₂ Schiff bases derived from 3-(2-aminobenzylimino)-1- phenylbutan-1-ol: synthesis, structure,

- antibacterial prop. *Journal of Coordination Chemistry* , 4055-4069.
- 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. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* , 25(9): 1529-1547.
- Ourari A., Bougoss I., Bouacida S., Aggoun D., Rosas R., (2017). Synthesis, characterization and X-ray crystal structure of novel nickel Schiff base complexes and investigation of their catalytic activity in the electrocatalytic reduction of alkyl and aryl halides. *J. Iran Chem Soc* , 703-715.
- Paluch M., Gawryszewska P., Lis T., Lisowski J., (2010). Chiral macrocyclic lanthanide complexes derived from (R)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthyl: X-Ray crystal structure and luminescence studies. *Polyhedron*, 3387-3393.
- Patel M., Patel K., Patel N., Patel M., (2007). Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activities of Some Transition Metal Complexes with a Tridentate Dibasic Schiff Base and Bidentate 2,2'-Bipyridylamine. *Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem.* , 31(2): 239-246.
- Pfeiffer., (1933). Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen Der Chemie* , 84-127.
- Pfeiffer P., Hesse T., Pfitzner H., Schöel W., & Thielert H., (1937). Innere Komplexalze der Aldimine und Azoreihe. 149: 217-296.
- Rezaeivala M., Golbedaghi R., Khalili M., (2016). Coordination Chemistry of Some New Cu(II), Ni(II) and Co(II) Macroacyclic (N₂O₄) Schiff Base Complexes: X-ray Crystal Structure of Cu(II) Complex. *Russian Journal of Coordination Chemistry* , 66-70.
- Rasmussen J., Toftlund H., Nivorchkin A., Bourasse J., & Ford P., (1996). Luminescent Tetranuclear Copper(I) Clusters Containing Tetradentate NS Schiff Base Ligands. X-Ray Crystal Structure of Cu₄L₂ (L=N,N'-(2,2'-Diphenyl)- Bis(1,3-Diphenyl-4-Iminomethyl-5-Thiopyrazole). *Inorganic Chimica Acta* , 251(1-2): 291-298.
- Saadeh S.M., (2013). Synthesis, characterization and biological properties of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with an SNO functionalized ligand. *Arabian Journal of Chemistry* , 191-196.

- Saif M., El-Shafiy H. F., Mashaly M M., Eid M. F., Nabeel A.I., Fouad R., (2016). Synthesis, characterization, and antioxidant/cytotoxic activity of new chromone Schiff base nano-complexes of Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II). *Journal of Molecular Structure* , 75-82.
- Schiff H., (1869). Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebigs Annalen der Chemie* , 150-197.
- Scovil J., Klayman D., & Franchino C., (1982). 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents. *Journal of medicinal* (25(10)), 1261-1264.
- Serin S., (1980). 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sharma R., Parashar R., Kumar A., & Mohan G., (1988). Stability studies in relation to IR data of some schiff base complexes of transition metals and their biological and pharmacological studies. *Inorganica Chimica Acta* (151(3)), 201-208.
- Syamal A., Singhal O., (1981). Synthesis and Characterization of New Dioxuranium (VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* , 43(11): 2821-2825.
- Tarafder M., Miah M., (1986). Novel peroxo complexes of zirconium containing organic ligands. (25(13)), 2265-2268.
- Thompson B., Abboud K., Reynolds J., Nakatanib K., Audobert P., (2005). Electrochromic Conjugated N-salicylidene-aniline (anil) Functionalized Pyrrole and 2,5-dithienylpyrrole-Based Polymers. *New Journal Metarials* , 29: 1128–1134.
- Unver H., Yildiz M., (2010). Tautomerism in Solution and Solid State, Spectroscopic Studied and Crystal Structure of (Z)-1-[(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenylamino)methylene]-1,8a-dihydronaphthalen-2(3H)-one. *Spectroscopy Letters*, 43(2), 114-121.
- Urus S., Adıgüzel H., Incesu M., (2016). Synthesis of novel N4O4 type bis(diazoimine)–metal complexes supported on mesoporous silica: Microwave assisted catalytic oxidation of cyclohexane, cyclooctane, cyclohexene and styrene. *Chemical*

Engineering Journal , 90-101.

- Varis S., Ak M., Tanyeli C., Akhmedov, I., & Toppare L., (2006). Synthesis and Characterizations of a New Soluble Conducting Polymer and Its Electrochromic Device. (8(12): 1477-1483).
- Verma S. K., Singh V. K., (2015). $M\{2S,S-S2C\text{-piperazine-C2H4N=C(R)}\}_n$ {Co(III), Ni(II), Cu(II) or Zn(II)} complexes bearing pendant Schiff base moieties: spectral characterization, fluorescence, cyclic voltammetric and TGA/DTA study . *Journal of Coordination Chemistry* , 1072-1087.
- Wasiak W., & Urbaniak W., (1997). Chemically Bonded Chelates as Selective Complexing Sorbents for Gas Chromatography V. Silica Chemically Modified by Cu(II) complexes via Amino groups. *Journal of Chromotography A.* , 757: 137-143.
- Xie Y., Shan G., Li P., Zhou Z., Su Z. (2013). A Novel Class of Zn(II) Schiff Base Complexes with Aggreition-Induced Emission Enhancement (AIEE) Properties: Syntthesis, Characterizations and Photophysical Electrochemical Properties. *Dyes and Pigments* , 96: 467-474.
- Yıldız E., Camurlu P., Tanyeli C., Akhmedov I., Toppare L., (2008). A Soluble Conducting Polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl) benzenamine and Its Multichromic Copolymer with Edot. *J. Of Electroanal Chem* , 612(2): 247-256.
- Yüksel M., Bekaroğlu Ö., (1982). Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -Picolyamine and its Schiff-Base. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Oganic Chemistry* , 20(3), 335-344.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet BÜYÜKKOYUNCU

Doğum Yeri : Balıkesir/GÖNEN

Doğum Tarihi : 25.07.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü
(2007-2012)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi İş
Güvenliği Anabilim Dalı (2016-....)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI –Diğer Enhancing electrochromic performance of 2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole (SNS) derivative via Schiff base metal complexes approach

A new Phenanthrene Based Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells: Electrochemical and Photo Voltaic Characterization

b) Katıldığı Projeler Fenantren Merkezli Multi fonksiyonel Donor-Akseptör Tipi Makro Moleküllerin Sentezi ve Opto-elektronik Uygulamaları (113Z581, TÜBİTAK 1001 Proje Bursiyer)

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : MKS DEVO (Nisan2013- Kasım 2013)

GEMAR Çevre Analiz Laboratuvarı (Kasım 2016- Çalışıyor)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ahmetbuyukkoyuncu@gmail.com