

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

BAZI DÖRT UÇLU LİGANTLARIN
Cu (II), Fe (II) VE Ni (II)
KOMPLEKSLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Alper ÖNDER

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 17/02/2011

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Yakup BARAN

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ALPER ÖNDER tarafından **PROF. DR. YAKUP BARAN** yönetiminde hazırlanan “**BAZI DÖRT UÇLU LİGANTLARIN Cu (II), Fe (II) VE Ni (II) KOMPLEKSLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yakup BARAN

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. İsmet UYSAL

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 17/02/2011

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen bilimler Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans ÇOMÜ BAP tarafından 2010-55 no’lu projeden desteklenmiştir.

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.

Alper ÖNDER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren maddi manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN'a en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Termal analiz çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan Prof. Dr. İsmet KAYA'ya ve Trakya ÜNİVERSİTESİ Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Yrd Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a teşekkür ederim.

Her zaman desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım Ar.Gör.Dr. Hava ÖZAY'a ve Öğr. Gör. Özgür ÖZAY'a, ayrıca dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana her zaman destek olan ve yanımda bulunan Hasan KAÇAR ve Ferah CÖMERT'e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emek ve çabaları olan, maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu araştırma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2010-55 no'lu proje ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

Alper ÖNDER

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
T_i	Bozunmanın başlangıç sıcaklığı
T_f	Bozunmanın bittiği sıcaklık
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
ΔT	Sıcaklık değişimi
L^1	N2-[(2-piperazin-1-il etil)imino]metil fenol
L^2	2-[(3-morpolin-4-il propil)imino]metil fenol
L^3	N-[(3-metil-2-tienil)]-2-piperazin-1-etanamin
L^4	N-[1H-imidazol-5-ilmetilen]-2-piperazin-1-iletanamin
H_2L	[N1-(4-metoksi-1,2,5-tiadiazol-3-il)sülfanilamid]
en	etilendiamin
E_a	Aktivasyon enerjisi
ΔH^*	Entalpi değişimi
ΔS^*	Entropi
ΔG^*	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
P_1	poli - (N-N'-p – fenilene bis (salisiliden imin))
P_2	poli - (N-N'-p – etilen bis (salisiliden imin))

A°	Angstrom
T	Sıcaklık
X_g	gram manyetik duyarlılık
X_w	molar manyetik duyarlılık
R_o	boş tüp için denge okuma
R	tüp örnek için denge okuma
μ_{eff}	etkin manyetik moment
C	kalibrasyon denge sabiti
L	cm numune uzunluğu (1- 1.5cm.)
m	örnek kütlesi
M_w	kompleksün molekül ağırlığı
mmol	milimol
ν	frekans

ÖZET

BAZI DÖRT UÇLU LİGANTLARIN Cu (II), Fe (II) VE Ni (II) KOMPLEKSLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Alper ÖNDER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yakup BARAN

17/02/2011, 56

Yapısında kükürt, azot ve oksijen donör atomları içeren Schiff bazları geçiş metal iyonları ile şelat kompleksleri oluşturur. Schiff bazlarının Cu (II), Ni (II) ve Fe (II) ile koordinasyonu kararlı kompleksler oluşturur. N₃O, N₂O₂, N₃S ve N₄ donör atomu içeren bazı Schiff bazları hazırlandı ve yapıları GC-MS, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR verileri ile belirlendi. Bu ligantların Cu (II), Ni (II) ve Fe (II) kompleksleri hazırlandı ve yapıları FT-IR, manyetik özellikleri ve termal analiz (TG-DTA) çalışmaları ile belirlendi. Bu komplekslerin termal incelenmesinde ilk basamakta dehidrasyonun gerçekleştiği daha sonra karşı iyon ve ligandın ortamdaki ayrıldığı belirlendi. Termal kararlılığa merkez atomunun etkisi, donör atomların, ligantların yapısı ve kompleksin koordinasyon sayısının etkisi tartışıldı.

Anahtar sözcükler: Termal kararlılık, Schiff bazları, Metal kompleksi.

ABSTRACT

THERMAL PROPERTIES OF THE Cu (II), Fe (II) VE Ni (II) COMPLEXES OF SOME TETRADENTATE LIGANDS

Alper ÖNDER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair For Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. Yakup BARAN

17/02/2011, 56

The Schiff base ligands with sulphur, oxygen and nitrogen donor atoms in their structures act as good chelating agents for the transition metal ions. Coordination of Schiff bases with metal ions, such as copper, nickel and iron form stable metal complexes. Some Schiff bases with the donor atoms N₃O, N₂O₂, N₃S and N₄ were prepared and characterized based on GC-MS, FT-IR, ¹H and ¹³C NMR data. Cu (II), Ni (II) and Fe (II) complexes are prepared and characterized by FT-IR, magnetic properties and thermal analysis (TG-DTA). The thermal behavior of these chelates shows that the hydrated complexes losses water molecules of hydration in the first step followed immediately by decomposition of the ligand molecules in the subsequent steps. The effect of metal ion, donor atoms, structure of the ligands and coordination number of the complexes on the stability of the complexes are discussed.

Keywords: Thermal stability, Schiff bases, Metal complexes.

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı	4
2.2. Schiff Bazları	6
2.2.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	6
2.2.2. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler	8
2.2.2.1. Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi	8
2.2.2.2. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı	8
2.2.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	9
2.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	10
2.2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Termal Kararlılığı	11
2.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Yapılarının İncelenmesi	16
2.3.1. Termal Analiz Yöntemleri	16
2.3.1.1. Termogravimetri (TG) – Diferansiyel Termogravimetri (DTG)	18
2.3.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	20
2.3.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	21
2.3.2. Termal Analiz Yöntemlerinin Uygulamaları	22
2.3.2.1. Termal Verilerin Belirlenmesi.....	22
2.3.2.2. Faz Değişimlerinin İncelenmesi	22

2.3.2.3. Yapı Değişiklikleri.....	23
2.3.2.4. Termal Kararlılık	23
2.3.2.5. Termal Bozunma.....	24
2.3.2.6. Kimyasal Etkinlik	24
2.3.2.7. Tanımlama Analizi	25
2.3.2.8. Madde Miktarının Belirlenmesi	25
2.3.2.9. Kalite Kontrol	25
2.4. Komplekslerin Manyetik Alandaki Duyarlılıkları	25
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Materyaller	28
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.2. Deneysel Yöntemler	29
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi	29
3.2.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi.....	30
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizileri.....	32
4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları	32
4.1.1.1. Sentezlenen L ¹ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	32
4.1.1.2. Sentezlenen L ² Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	34
4.1.1.3. Sentezlenen L ³ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	35
4.1.1.4. Sentezlenen L ⁴ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	37
4.1.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	38

4.1.2.1. L ¹ Schiff Bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	38
4.1.2.2. L ² Schiff Bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	38
4.1.1.3. L ³ Schiff Bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	39
4.1.2.4. L ⁴ Schiff Bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları.....	39
4.1.3. Sentezlenen Schiff Bazlarının Kütle Spektrumları.....	40
4.1.4. Hazırlanan Metal Komplekslerinin TG-DTA Termogramları	40
4.1.5. Hazırlanan Metal Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları	41
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR	52
Ekler	I
Çizelgeler	XXIV
Şekiller	XXV
Özgeçmiş.....	XXVII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Koordinasyon bileşikleri, bir metal atomunun veya iyonunun bir ya da daha çok ligantla oluşturduğu bileşiklerdir. Bu bileşikler günlük hayatımızın her alanında çok değişik yapı ve sınırsız kullanım alanlarının olması nedeniyle önemini gün geçtikçe arttırmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerinin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Eski çağlardan beri boyar madde olarak kullanılan koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Prusya mavisi $K[Fe(CN)_6]$, Aurolin $K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$ ve Alizarin kırmızısı 1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları verilebilir. Koordinasyon bileşiklerinin yapılarının anlaşılması yönündeki çalışmaları ile ünlü iki isim Alfred Werner ve S.M. Jorgensendir. Alfred Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi bugün de kabul edilmektedir. Bu alandaki çalışmaları Alfred Werner'e 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır.

1930'lu yıllarda Linus Pauling tarafından değerlik bağı kuramı önerilmiş ve geliştirilmiştir. Pauling'in değerlik bağı kuramını geliştirdiği dönemde H.Bethe 1929'da kristal alan kuramını önermiştir ve J.H. Van Vleck 1932'de bu teoriyi geliştirmiştir. J.H. Van Vleck, değerlik bağı kuramı ve kristal alan kuramının daha kapsamlı bir kuramın birer parçası olduğunu söylemiştir. Kristal alan kuramı 1950 yılına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. Daha sonraki yıllarda koordinasyon bileşiklerinde gözlenen yapısal ve spektroskopik özellikleri açıklayabilmek için bilim adamları kristal alan kuramını kullanmaya başlamışlardır. Günümüzde kristal alan kuramı koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerinin açıklamada kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için daha gelişmiş molekül orbital kuramına gerek duyulmaktadır.

Geçiş elementlerinin çoğunun canlı organizmalarda gerekli element olarak bulunduğu göz önüne alınırsa, metal iyonlarının biyolojik aktivitelerinin, metal – protein yapılarındaki işlevlerinin açıklanması için azot, kükürt, oksijen donör atomu içeren metal kompleksleri biyolojik sistemlerdeki metal içeren bileşiklere model olarak seçilmektedir (Yano ve ark., 2006; Soliman ve ark., 2004).

Metal içeren proteinlerde metal iyonlarının çevresi amino asitteki azot, oksijen ve kükürt atomları ile çevrilmiştir. Tiyol grubunun tiyolata çevrilmesi birçok biyokimyasal işlemlerde anahtar rol oynar (Fluharty, 1974).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artması önemli biyolojik sistemlerin birer koordinasyon bileşiği olması ile de bağlantılıdır. Bütün biyolojik yapılarda koordinasyon bileşiklerinin önemi çok büyüktür. Hemoglobin gibi geçiş metali içeren; miyoglobin, klorofil, B₁₂ vitamini (kobalamin) gibi hayatı önemi olan birçok metal – ligand kompleksinin canlı organizmalarda oksijen taşıma, elektron transferi veya iyon depolama gibi birçok biyokimyasal proste görev yaptığı bilinmektedir. Bu yüzden çoğu biyokimyasal tepkimenin açıklanmasında ve aydınlatılmasında azot, oksijen ve kükürt donör atomu içeren Schiff bazlarının geçiş elementleri ile verdiği kompleksler model olarak seçilmekte, termal ve spektroskopik özellikleri çok yoğun çalışılmaktadır (Soliman ve ark., 2006; Gündüzalp ve ark., 2008).

Donör atom içeren Schiff bazının geçiş elementleri ile verdiği metal komplekslerinin bazıları ilaç sanayinde kullanılmakta ve kanser tedavisinde tümörlere karşı etki göstermektedir. Bu tür bileşiklerden ilki *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]'dir; bunun *trans*-izomeri etkisizdir. *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] bileşiğinin kemoterapik özelliği, 1964 yılında Rosenberg tarafından bulunmuştur. Yan ve toksik etkileri daha az olan metal bileşikleri elde edebilmek için çalışmalar günümüzde de yoğun bir şekilde sürmektedir. *cis*-platinin DNA tekrarlanmasını bloklaması, hücre bölünmesini engellemesi ve kanserden ölümleri geçiktirmesi nedeniyle *cis*-platine benzeyen bileşiklerle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. *cis*-platinin bu başarısı diyabet, Alzheimer ve kanser tedavisinde inorganik metal komplekslerinin kullanımını tetiklemiştir (Wu ve ark., 2009; Norman ve ark., 1992; Appleton ve ark., 1988; Ranconi ve Sadjer, 2007).

Özellikle son yıllarda sentezleri artan birçok Cu^{II} ve Co^{II} kompleksleri tüberküloz (verem) tedavisinde kullanılmaktadır (Serin, 1994). Antibakteriyel etkiye sahip birçok sülfö ilaç etken maddelerinin Fe^{III} ve diğer geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel etkisinin daha fazla olduğu literatürlerde kaydedilmiştir (El-bardicy, 1990; Bai, 2004). Son yıllarda yapılan çalışmalarda birçok Cd^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin antimikrobiyal ve antifungal özelliklerinin olduğu kanıtlanmıştır (Tümer, 1999).

Yine son yıllarda yapılan birçok çalışmada DNA'nın metal kompleksleri ile olan etkileşimleri incelenmiş ve DNA'nın kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Maccari, 2004; Joseyphus ve Nair, 2010; Mishra A.P. ve Jain, 2010).

Aynı zamanda koordinasyon bileşiklerinin boya ve tekstil endüstrisinde, polimer teknolojisinde, gıda maddelerinde, ilaç sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin hazırlanması, laboratuarlarda kalitatif ve kantitatif metal tayinleri gibi çok değişik alanlarda kullanılması koordinasyon kimyasına olan ilgiyi arttırmıştır (Kömürlü ve ark., 2004).

Bu çalışmada, N_2O_2 , N_4 , N_3O ve N_3S tipi Schiff bazları ve bunların Cu^{II} , Ni^{II} ve Fe^{II} kompleksleri hazırlandı. Schiff bazlarının yapıları GC-MS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile belirlenmiş olup, Schiff bazlarına ait spektrumlar ekte verilmiştir. Komplekslerin yapıları ve stokiometreleri TG-DTA ve FT-IR çalışmaları ile belirlendi. Komplekslerin manyetik özellikleri belirlendi. Komplekslere ait termogramlar ve spektrumlar ekte verilmektedir.

BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR****2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı**

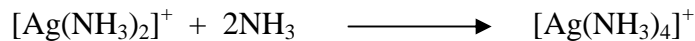
Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler atomların çevresine doğru yayılmak zorundadır. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ligand denir. Yüklü ligandlara CN^- , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da NH_3 , H_2O , CO gibi moleküller örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur.

Merkez atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligantların oluşturduğu bölgeye birincil koordinasyon küresi denir. Koordinasyon küresi $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ örneklerinde olduğu gibi nötr, artı veya eksi yüklü olabilir.

Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör (verici) atom denir. Bir ligand bir ya da daha çok sayıda donör atom bulundurabilir. Tek donör atomlu ligantlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli veya monodentat ligand denir. Örnek olarak H_2O , Cl^- ve CO verilebilir. Bazı ligantlar da iki veya çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden iki dişli, üç dişli, dört dişli ve çok dişli ligandlar olarak adlandırılırlar. Örnek olarak iki dişli etilendiamin ve dört dişli etilendiamin tetraasetat verilebilir.

Merkez atomuna bağlı donör atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Komplekslerde koordinasyon sayısının birden onikiye kadar değişebileceği söylenebilse de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir, koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olan bileşikler en yaygın ve en önemlileridir.

Koordinasyon sayısı iki olan bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle 1B grubu metallerin +1 yüklü iyonlarıdır. Bunlar fazla kararlı değildirler ve daha yüksek koordinasyon sayısına sahip kompleks oluşturma eğilimindedirler. Bu oluşuma örnek olarak $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksini verebiliriz. Bu kompleks aşağıda olduğu gibi daha kararlı olur.



Çok az rastlanan koordinasyon sayısı da üçtür. Bazı komplekslerin koordinasyon sayısı üç görüldüğü halde gerçekte daha yüksek koordinasyon sayısına sahiptir. Bu olaya genelde iki dişli, üç dişli, çok dişli ligandlarda rastlanır. Örneğin $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ kompleksinde koordinasyon sayısı üç gibi görünse de etilendiamin iki dişli bir ligand olduğundan asıl koordinasyon sayısı altıdır.

Koordinasyon kimyasında oldukça önemli olan bileşiklerin başında koordinasyon sayısı dört olan kompleks bileşikler gelmektedir. Koordinasyon sayısı dört olan bileşikler için düzgün dört yüzlü ve kare düzlem şeklinde iki geometrik yapı vardır. Düzgün dört yüzlü yapıda merkez atomun sp^3 hibritleşmesi, kare düzlem yapıda ise dsp^2 hibritleşmesi yaptığı varsayılır. Düzgün dört yüzlü yapı, kare düzleme göre daha simetrik ve bağ açılarının daha büyük olduğu bir yapıdır. Bu bakımdan Cl^- , Br^- , I^- gibi büyük ligantların olması halinde düzgün dört yüzlü yapı tercih edilir. Kare düzlem yapı, sterik yönden hacmi büyük ligantların bağlanmasına o kadar elverişli değildir. Bu geometrilerinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} ve Au^{III} tür.

Stokiyometrik olarak koordinasyon sayısı beş görünen bazı komplekslerin yaygın bulunduğu söylenemez. Bu yapıdaki komplekslerin kolayca koordinasyon sayısı dört ve altı olan yapılara dönüşebileceği ifade edilmektedir. Koordinasyon sayısı beş olan komplekslerde beklenen yapı üçgen çift piramit yapıdır. Bu koordinasyon sayısına sahip kare piramit yapıdaki komplekslere de rastlanmaktadır. Koordinasyon sayısı beş olan kompleks geometrileri dsp^3 hibritleşmesi ile gerçekleşmektedir.

En çok karşılaşılan kompleks bileşikler, koordinasyon sayısı altı olan bileşiklerdir. Burada beklenen ideal geometri oktahedral yapıdır. Cr^{III} , Co^{III} gibi iyonlar hemen hemen bütün komplekslerinde bu yapıyı gösterirler. Valans bağ teorisine göre bu yapının oluşumunda etkili olan hibritleşme d^2sp^3 hibritleşmesidir.

Ligandlar arası sterik itmeden dolayı altıdan fazla ligand içeren komplekslerin sayısı oldukça azdır. Ancak hacmi büyük ve değeri yüksek olan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri, yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturur.

Ligandın türüne, donör atomların sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler tek çekirdekli, çift çekirdekli veya çok çekirdekli olarak tanımlanır. Kompleksleşmenin birden fazla metal atomu üzerinden oluştuğu durumlarda eğer farklı metal atomları üzerinden kompleks gerçekleşmişse heteronükleer kompleks; eğer tek tür metal atomu

üzerinden kompleksleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır.

2.2. Schiff Bazları

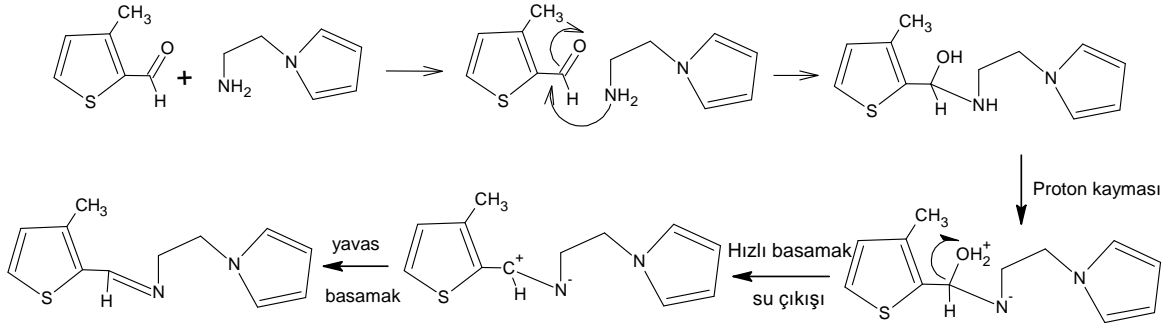
Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondenzasyonu ilk kez 1864'de Schiff tarafından elde edilmiştir. O tarihten itibaren "Schiff Bazları" adı olarak bilinen azometin (imin) bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir (Schiff, 1869).

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca bu bileşikler günümüzde koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin sentezinde son derece önemlidir (Jones ve ark., 1979; Roat-Malone, 2002; Spinu ve ark., 2008; Mohamed, 2006).

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur. Özellikle, son on yılda N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal komplekslerine olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulunmasından dolayı artmıştır. (Chen, 1987).

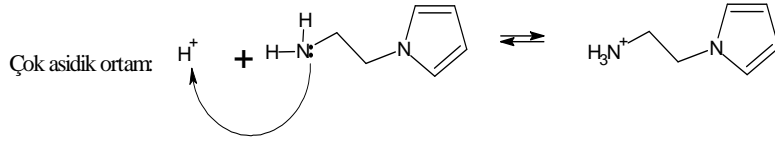
2.2.1. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir (Şekil 1). İlk basamakta nükleofilik özelliğe sahip olan amin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılır, sonra azotun bir proton kaybetmesi ile oksijene bir proton bağlanır. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış $-OH$ grubunun su olarak ayrılmasıdır.



Şekil 1. N-[(3-metil-2-ti enil)metilen]-2-(1H-pirol-1-il)etan amin Schiff bazının oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Çözelti çok asidik olursa (pH 3'den küçük olduğunda), amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.



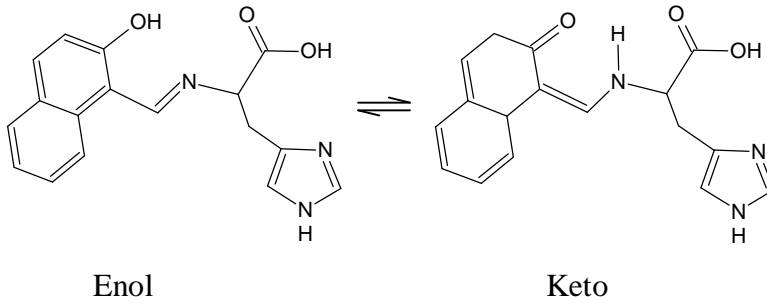
Tepkimedeki 2. basamak, protonlanmış -OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. Amin katılmasının aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür. En uygun olan pH 3-4 arasındır. Bu pH aralığında aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH aralığında yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen proton vardır (Fessenden, 1990).

2.2.2. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

2.2.2.1. Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında enol – imin ve keto – amin olmak üzere iki tip tautomerik formu vardır (Şekil 2). Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-VIS spektroskopik yöntemleri ve X-Işınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir (Salman ve ark., 1991).



Şekil 2. [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının tautomerik formları

2.2.2.2. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O – H...N veya O...H – N) oluşmaktadır (Fita ve ark., 2005).

Salisilaldimin komplekslerinin X-Işınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen, serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O...H – N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol – imin formunda C–O bağının uzunluğu 1,362 Å iken, keto –amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı bulunduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür. Hidrojen bağının varlığı FT-IR, ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur.

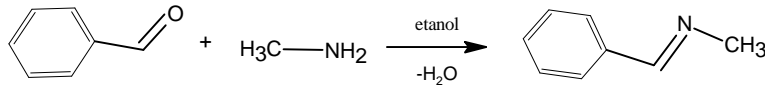
Schiff bazlarındaki O – H...N hidrojen bağının varlığı *orto* pozisyonuna bağlı -OH grubu bulunduran ve bulundurmayan bir seri Schiff bazı ligantlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlıkları karşılaştırılarak bulunmuştur (Yıldız ve ark. 1998).

2.2.3. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

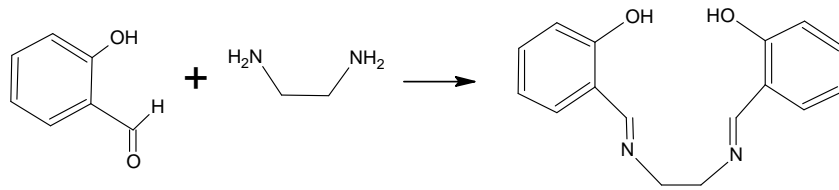
Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β -diketonlar, fenoller, pridoksal, *o*-hidroksi naftaldehit, pridin-2-aldehit, 2,6-diasetil-pridin, propanoik asit, pirazolen ve diformil fenoldür. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler ve aminoasitlerdir.

Schiff bazları hidrolize yatkın olmaları sebebiyle, sentezleri sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Çünkü sulu ortamda kondenzasyon geri döner.

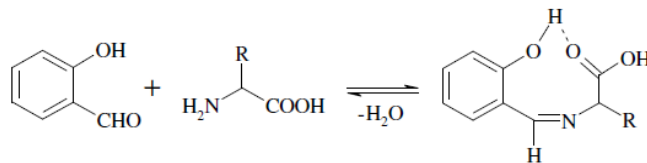
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon reaksiyonlarına girerler. Bunun için amin ve aldehiti veya ketonu alkolde çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir.



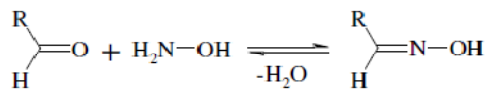
Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir.



α -Amino asitlerin *o*-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları molekül içi hidrojen bağları nedeniyle kararlı olduğundan sentezlenebilmektedir.

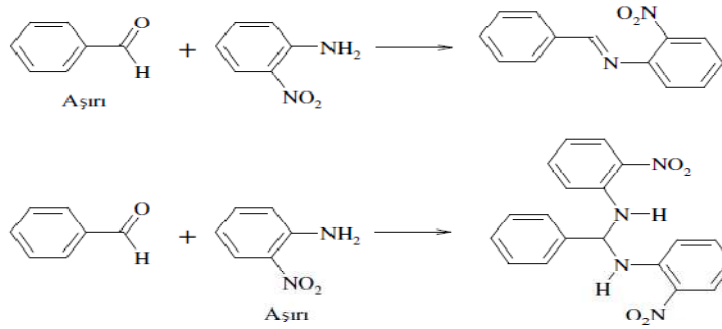


Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir.



Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar, kullanılan aldehit oranının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin *o*-nitroanilin benzaldehit ile ısıtılırsa Schiff

bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



2.2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

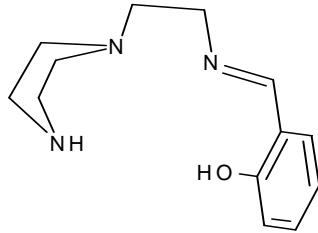
Yapısında uygun pozisyonda azot, oksijen ve kükürt gibi donör atomlar bulunduran Schiff bazları güçlü şelatlaşma özelliği taşıyan ligandlardır. Bu nedenle metal katyonları ile kararlı metal komplekslerini oluştururlar.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun metal iyonlarının *d* atom orbitalleri için koordinasyon bölgesi olabilir. İmin grubunun azot atomunun da bulunduğu bu grubun bağa karşı π^* orbitallerinde elektron boşlukları bulunur. Bu boşluklar liganda ait π^* orbitalinin aynı simetrideki metallerin *d* atom orbitalleri ile etkileşerek giderilebilir. Böylece metal ile ligand arasında sigma bağının yanı sıra bağlanmayı daha güçlü kılan başka bir bağlanma çeşidi ortaya çıkar. Bu bağlanmaya geri bağlanma denir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir.

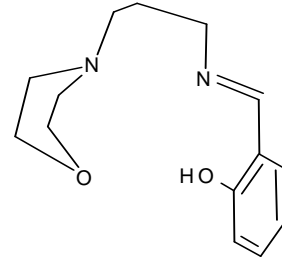
Schiff bazlarının üzerinde bulunan azot, kükürt, oksijen donör atomları ile rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedirler. Sözü edilen donör atomlarının türünün ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür, fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın tepkimeye girdiği metal tuzu, tepkimeye giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, NO₂, N₂O₂, ONS, N₂S₂ vb. tipi ligand olarak tanımlanabilir.

Bu çalışmada kullanılacak Schiff bazları: N_2O_2 , N_3O , N_3S , N_4 donör atom sistemine sahip olanlardır.

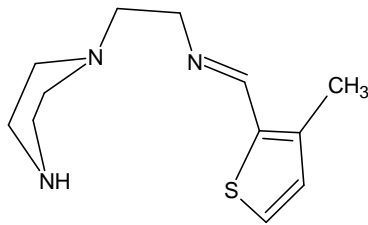
N_3O Tipi Schiff Bazları (L^1)



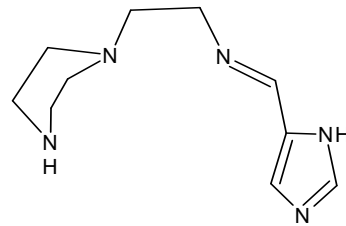
N_2O_2 Tipi Schiff Bazları (L^2)



N_3S Tipi Schiff Bazları (L^3)



N_4 Tipi Schiff Bazları (L^4)



2.2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Termal Kararlılığı

Schiff bazlarının metal katyonları ile oluşturdukları komplekslerin kararlılıkları koordinasyona katılan grupların doğasına bağlıdır. Schiff bazlarının yapısında bulunan donör atomlardan azot; birincil, ikincil veya üçüncül amin (nitro, nitrozo veya diazo), nitril ve asetamid olarak bulunabilir. Oksijen; fenolat, karboksilat, alkolat, eter oksijeni, keton, aldehit olarak bulunur. Aynı şekilde kükürt; iyonize tiyol ve tiyokarboksilat anyonları, tiyoeter, tiyoketon ve disülfid grupları olarak bulunur.

Geçiş metalleri ile Schiff bazlarının oluşturduğu komplekslerin yapılarının belirlenmesinde aşağıdaki faktörler önemlidir.

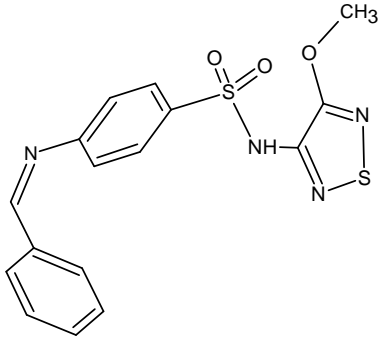
- i. Metalin elektronik konfigürasyonu
- ii. Kompleksin düşük veya yüksek spin hali
- iii. Schiff bazının özelliği
- iv. Büyüklük ve sterik etkiler

Genel olarak Schiff bazları ile yapılan komplekslerde, Schiff bazının metal bağlama gücü ve oluşan kompleksin termodinamik kararlılığına etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- i. Schiff bazının özellikleri
 - a. Schiff bazının büyüklüğü
 - b. Schiff bazındaki donör atom sayısı ve türü
 - c. Schiff bazının konformasyonu
 - d. Schiff bazındaki bağlı grupların sayısı ve cinsi
- ii. Kompleks oluşumunda kullanılan katyonun özellikleri
 - a. Katyon büyüklüğü
 - b. Katyon türü
 - c. Katyon yükü
- iii. Çözücünün cinsi (çözücü-katyon, çözücü-ligand, ligand-katyon etkileşimleri)
- iv. Kompleks iyonunu net yük açısından nötralleştiren anyonun etkisi (Bekaroğlu, Ö.,1972; Holm, R.H. ve ark., 1971; Greenwood ve Ernschaw, 1984).

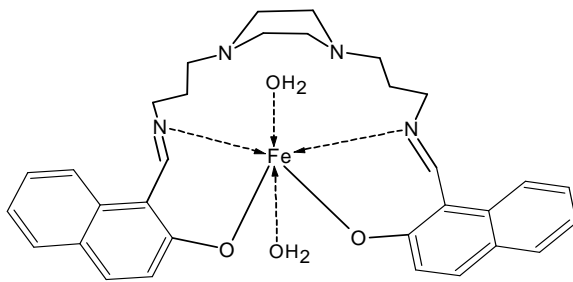
Ahmed M. Donia (1998) tarafından yapılan bir çalışmada, hazırlanan geçiş metal komplekslerinin oda sıcaklığındaki yapıları ve termal kararlılıkları arasındaki ilişki incelenmiştir. Termal kararlılığa etki eden çeşitli faktörler açıklanmış ve termal kararlılıklarının metal iyonları, ligand yapıları ve kompleksteki karşı iyon değişikçe değiştiği gözlenmiştir.

Sharaby ve Mohamed (2007) tarafından yapılan başka bir çalışmada, sulfametrol ve *o*-vanilin(3-metoksisalisilaldehit) kullanılarak sentezlenen dört dişli H₂L Schiff bazından (Şekil 3) bir seri metal kompleksleri (Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}) hazırlanmıştır. Schiff bazı ve metal kompleksleri çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termogravimetri (DTG) verileri kullanılarak Coats – Redfern methodu ile termodinamik parametreler (E_a, ΔH*, ΔS* ve ΔG*) hesaplanmıştır. Ligantların ve metal komplekslerinin geometrik yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Schiff bazı komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri çeşitli mikrobiyal türlere karşı incelenmiş ve komplekslerin ligandlara göre daha fazla antimikrobiyal özellik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 3. Schiff bazı (H₂L)

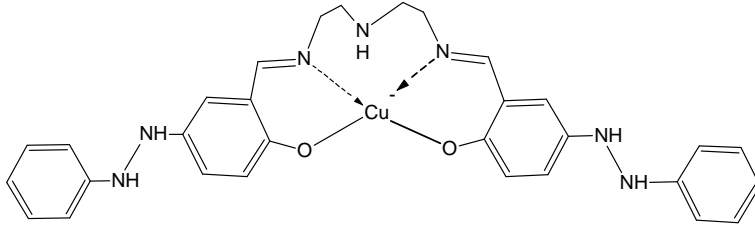
Yapılan başka bir çalışmada, N₂O₂ tipi Schiff bazlarının Fe^{III}, Cr^{III} ve Co^{III} metal kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşiklerin tamamının yapısı; elementel analiz, spektroskopik ve termal (TG-DTA) yöntemler ile belirlenmiştir. Schiff bazı komplekslerinin tetragonal (karedüzlem ile tetrahedral arasındaki bir yapı) geometride olduğu kabul edilmiştir. Fakat aynı zamanda Fe^{III} kompleksleri iki adet koordine su molekülünden dolayı oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 4). FT-IR'deki ilgili bantlardaki değişim, Schiff bazlarının tetradentat (N₂O₂) ligandları gibi davrandığını ve metal iyonlarına iki fenolik oksijen ve iki azometin azot atomlarından koordine olduğunu belirtmektedir. Bappnaf (1,4-bis[3-(2-hidroksi-1-naftaldimin)propil] piperazin) ligandı haricindeki sentezlenen bileşikler çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Bu sonuçlar, piperazin türevlerinin antimikrobiyal çalışmalara katkıları açısından oldukça önemlidir (Gündüzalp ve ark., 2008).



Şekil 4. Schiff bazı metal kompleksi

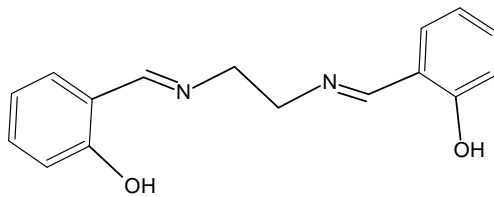
Nejati ve ark. (2009) yaptığı çalışmada, iki yeni dört dişli azo-boya Schiff bazı ligantlarından (L₁, L₂) bir seri Cu^{II}, Ni^{II} ve VO^{II} metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 5). Serbest ligantların ve bunların metal komplekslerinin termal kararlılıkları, VOL₂ >

$NiL_2 > VOL_1 > CuL_2 > NiL_1 > CuL_1 > L_2 > L_1$ olarak bulunmuştur. Bu sıralamanın ligantların ve metal komplekslerinin kimyasal yapılarıyla ilgili olabileceği düşünülmüştür. Bu metal kompleksleri $250^\circ C$ 'nin üzerinde termal kararlılık göstermektedirler. Yüksek termal kararlılıklarına, keskin termal bozunma noktalarına ve UV bölgede uygun absorpsiyon spektrumları vermelerine dayanarak bu metal komplekslerinin yüksek yoğunluklu optik veri kaydı için oldukça uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5. N_2O_2 tipi Schiff bazının bakır kompleksi

Kumar ve Garg (2006) tarafından yapılan araştırmada, N_2O_2 donör atomları içeren dört dişli Schiff bazları (Şekil 6) ile çinko metal kompleksleri hazırlanmış ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Termogravimetrik çalışmayla hazırlanan komplekslerin termal bozunmaları incelenmiştir. Termal bozunma verilerinden kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmış ve hazırlanan bu komplekslerin aktivasyon enerjilerinin $60 - 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında olduğu bulunmuştur.



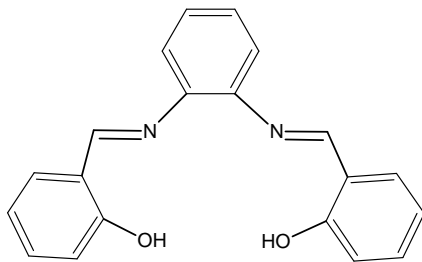
Şekil 6. N,N' -disalisiliden etilendiamin (H_2salen) Schiff bazı

Varma ve Trimukhe (2009) tarafından yapılan çalışmada, $50 - 600^\circ C$ arasında, azot atmosferi altında çapraz bağlı kitosanların ağır metal kompleksleri termogravimetrik çalışma ile değerlendirilmiştir. Cu^{II} , Cd^{II} ve Hg^+ iyonları içeren metal kompleksleri kitosanlara karşı yüksek kompleksleşebilme özelliği göstermektedirler. Bu çalışma çapraz

bağlı kitosanları termal bozunmalarının çapraz bağlı kitosan kompleksleri ile ilişkilendirildiği ilk çalışmalardan sayılmaktadır.

Prabhumirashi ve Khoje (2002) tarafından yapılan çalışmada, bir kısım Cu^{II} tuzlarının etilendiamin ve tetrametiletilediamin çift dişli ligandlarıyla kompleksleri hazırlanmış ve termal özellikleri incelenmiştir. Bu komplekslerin termal bozunma aşamalarının su, yapıdaki amin grubu ve anyonların uzaklaşması şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bozunma sıcaklıklarının kinetikleri de incelenmiş ve bozunma E_a , ΔH değerleri ve bunlara komplekslerin yapılarındaki ligantların ve bağ iyonlarının etkileri incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, dört dişli N_2O_2 tipi Schiff bazları (Şekil 7) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazları ile metal kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan Schiff bazları ve metal kompleksleri çeşitli spektroskopik yöntemler ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz ile komplekslerin termal kararlılıkları ve termal bozunma kinetikleri çalışılmış ve kinetik termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca ligantların ve komplekslerinin antifungal etkileri de incelenmiştir (Refat ve Ark. , 2008).



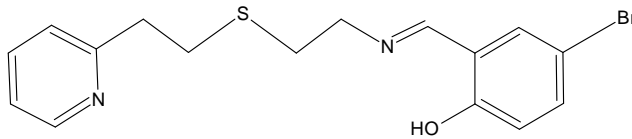
Şekil 7. N,N' -disalisiliden-1,2-fenilendiamin (H_2dsp) Schiff bazı

Yapılan başka bir çalışmada, hazırlanan dört dişli Schiff bazların metal kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazları ve metal komplekslerinin termal kararlılıkları ve termal bozunmaları incelenmiştir. Schiff bazların termal kararlılıklarının $t\text{-Salen}<4\text{-OH-}t\text{-Salen}<4\text{-DEA-}t\text{-Salen}$ olduğu bulunmuştur (Dockal ve ark., 2007).

Tunçel ve ark. (2008)'nin yaptığı bu araştırmada çift azometin grubuna sahip Schiff bazı polimerleri hazırlanmış ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan Schiff bazı polimerlerinin Cu^{II} , Ni^{II} ve Co^{II} kompleksleri sentezlenmiş, yapıları spektroskopik ve termal yöntemler ile incelenmiştir. Schiff bazı polimeri ve metal iyonlarının molar olarak 1:1 oranında azot ve oksijen donör atomlarıyla binükleer kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir. $\text{P}_1 - \text{Cu}$, $\text{P}_2 - \text{Ni}$ ve $\text{P}_1 - \text{Co}$ komplekslerinin

900°C deki kütle kayıpları sırası ile %57, %60 ve %61 olarak bulunmuştur. P₁ komplekslerinin termal kararlılıkları P₂ komplekslerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada, dört dişli (OSN₂) Schiff bazı ligandı (Şekil 8) ile yeni kobalt (II) kompleksleri sentezlenmiş ve özellikleri çeşitli spektroskopik yöntemler ile incelenmiştir. Kobalt komplekslerinin ve serbest ligantların termal kararlılıkları, entalpi değişimleri (DSC), bozunma sıcaklıkları (TG), geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. Kobalt kompleksleri arasında [Co(NO₂pesei)]Cl olanı en yüksek termal kararlılığı göstermiştir (NO₂pesei:4-NO₂-2-{[2-(2-piridin-2-il-etilsülfanil)etilimino]metil}fenolato). Ayrıca sentezlenen Schiff bazı ve metal komplekslerinin antibakteriyel aktiviteleri de incelenmiştir (Saghatforoush ve ark., 2009).



Şekil 8. 4-bromo-2-([2-(2-piridin-2-il-etilsülfanil) etilimino] metil} fenol) Schiff bazı

2.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Yapılarının İncelenmesi

2.3.1. Termal Analiz Yöntemleri

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi için kullanılan yöntemlere termal analiz yöntemleri (TA) denir.

Maddelerin sıcaklıkla gösterdiği değişimlerle insanlar milattan önce 3500 yıllarında ilgilenmişler, bakır, kalay ve demirin işlenmesi bu dönemde başlamıştır. Daha sonraları sıcaklığın maddeler üzerindeki etkileri öğrenildikçe sıcaklıkla maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. 18. yüzyılda termometrenin bulunması termal analiz yöntemlerinin gelişmesine neden olmuştur. İlk termal analiz yönteminin uygulandığı 1786 da kil numunelerinin termal dirençleri ile olmuştur. Bu işlem termomekanik analiz (sıcaklıkla büzülme) ve termogravimetrisinin (sıcaklıkla ağırlık değişimi) ilk uygulandığı olarak kabul edilmektedir. Başlangıçta termal analizle ilgili çalışmaların ilgileri yıllarca seramik üzerine olmuştur. 19. yüzyılda sıcaklık ölçümlerinin daha duyarlı bir şekilde

yapılması ile çeşitli kil numunelerinde ekzotermik ve endotermik etkilerin seçilebildiği ısıtma eğrileri çizilebilmiştir.

Sıcaklık, maddelerin diğer maddelerden ısı transfer veya kabul etme yeteneğinin belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Isının madde üzerinde çok çeşitli etkileri vardır ve maddenin çoğu özelliklerinde değişime neden olur.

Endotermik ve ekzotermik etki madde içindeki termal enerji değişimini ifade eder. Madde eridiği zaman maddeyi katı fazda tutan kuvvetlerin yenilmesi gerekir. Bunun için enerji gerekir. Dışarıdan enerji verilmesi endotermik bir olaydır. Kaynama ve buharlaşma için de enerji gerekir. Bu nedenle bu olaylar da endotermiktir. Donma olayı ekzotermik bir olaydır. Madde kristalleşirken enerji açığa çıkar. Diğer bazı endotermik ve ekzotermik olaylara örnekler verilebilir (Çizelge 1). Bazı temel termal analiz yöntemleri Çizelge 2’de görülmektedir.

Çizelge 1. Endotermik ve ekzotermik olaylar.

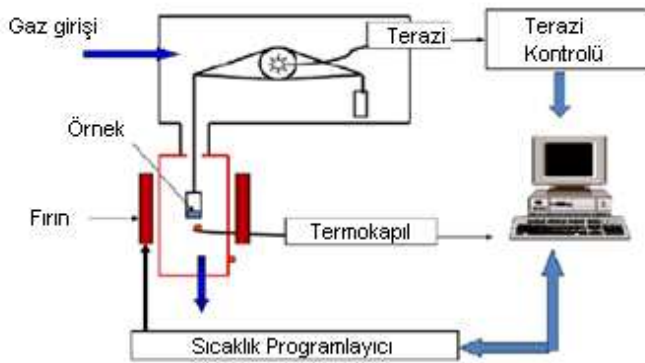
Fiziksel Olaylar	Endotermik	Ekzotermik
Süblimleşme	+	
Adsorpsiyon		+
Kristal Faz Geçişi	+	+
Erime	+	
Kaynama	+	
Kristallenme		+
Desorpsiyon	+	
Kimyasal Olaylar	Endotermik	Ekzotermik
Katı hal tepkimeleri	+	
Kimyasal adsorpsiyon		+
Bozunma	+	+
Oksitlenme bozunması		+
Redoks tepkimeleri	+	+
Dehidrasyon	+	

Çizelge 2. Bazı termal analiz yöntemleri.

Ölçülen Özellik	Yöntem	Kısa Gösterimi
Kütle	Termogravimetri	TG
	Diferansiyel Termogravimetri	DTG
Sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC
Boyut	Termodilatometri	TD
Mekanik Özellikler	Termomekanometri	TMA
	Dinamik Mekanik Analiz	DMA
Optik Özellikler	Termooptometri veya	TO
	Termomikroskopi	
Magnetik Özellikler	Termomagnetometri	TM
Elektriksel Özellikler	Termoelektrometri	TE
Akustik Özellikler	Termoakustometri	TA
Gaz Analizleri	Oluşan Gaz Analizi	EGA

2.3.1.1. Termogravimetri (TG) – Diferansiyel Termogravimetri (DTG)

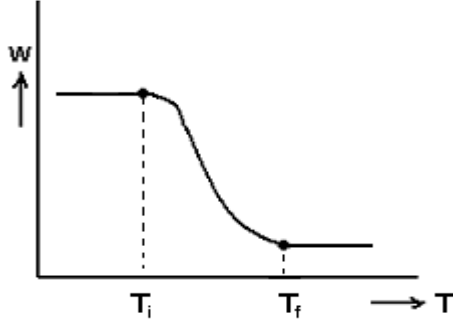
Termogravimetri cihazı; sıcaklık programlayıcı, fırın ve termal terazinin birleşimi sonucu oluşur. Termogravimetri, kontrollü bir sıcaklık programı ile maddenin ağırlığının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir (Şekil 9).



Şekil 9. TG-DTG ölçüm sistemi

Termal analiz, madde miktarındaki değişimle ilgili bilgi verir ve tepkimenin stokiyometrisinin belirlenmesine olanak verir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen

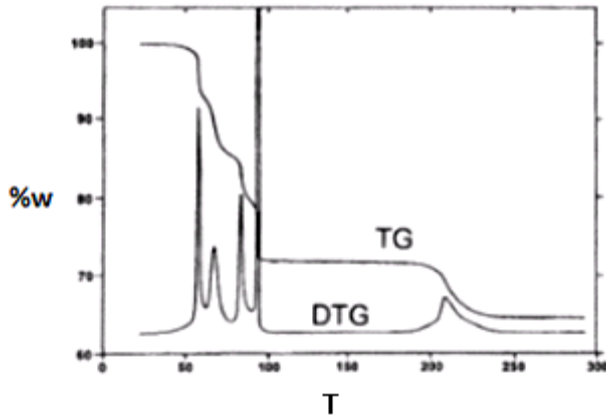
kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin bozunmasıdır. Analiz sonucunda elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir (Şekil 10 ve Şekil 11).



T_i : Bozunmanın başladığı sıcaklık

T_f : Bozunmanın bittiği sıcaklık

Şekil 10. Termogravimetri termogramı



Şekil 11. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun TG ve DTG termogramı

Bazen x eksenini sıcaklık yerine zaman olabilir. Ağırlık kaybı direkt olarak miligram verilebildiği gibi bozulan maddenin mol kesri olarakta verilebilir.

Termogravimetri de optimum çalışma koşulları:

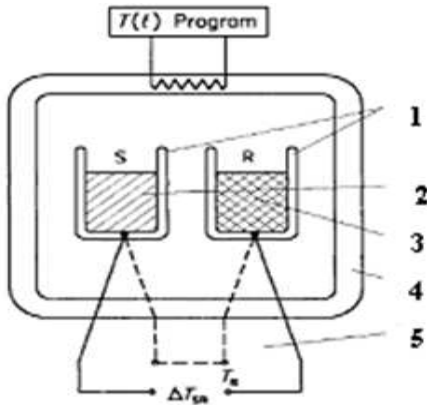
- **Isıtma Hızı** : Numunenin sıcaklığı ile ölçülen sıcaklık arasındaki fark, ısıtma hızı arttıkça artar ve termogramın çözünürlüğünün azalmasına neden olur. Genel olarak, ısıtma hızı azaldıkça numunenin bozunma hızı artmaktadır. Bu organik ve inorganik maddeler için de geçerlidir. Bozunma hızı; sıcaklık ve zamana bağlıdır. Yavaş ısıtma hızı bozunma için zaman yaratır.
- **Numune kabının özellikleri**: Numune ile numune kabı arasında tepkime olmamalıdır. Bu nedenle inert numune kapları kullanılmalıdır. İçi derin numune

kabı kullanılmamalıdır. Benzer numuneler için her seferinde aynı tür numune kabı kullanılmalıdır.

- **Madde miktarı :** Numune miktarı arttıkça termogramdaki çözünürlük azalır. Terazinin ölçebileceği kadar küçük miktarlarda çalışılmalıdır (5-10 mg).
- **Ortam- Atmosfer:** Numune ile gaz arasında tepkime oluşumu karmaşık olaylara neden olur. Bu nedenle, numunenin özelliğine bağlı olarak inert gaz veya hava/oksijen kullanılabilir. Gaz akış hızı da termogramı etkiler.
- **Termokapıl :** Termokapılın yeri sabit olmalıdır. Aksi durumda tekrarlanabilir termogramlar elde edilemez.
- **Numunenin kullanım şekli :** Her ölçümde numunenin parça büyüklüğü, hazırlanış şekli belli bir standartta hazırlanmalıdır. Numune her seferinde belli bir konumda terazi kefesine konulmalıdır. Numunenin parçacık boyutunun her seferinde aynı büyüklükte olmasına özen gösterilmelidir. Aksi durumda tekrarlanabilir termogramlar elde edilemez.

2.3.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

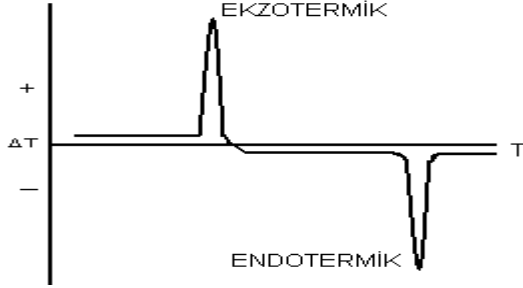
Madde fiziksel bir değişime uğradığı zaman veya tepkimeye girdiğinde ya ısı alır ya da ısı verir. Bu endotermik ve ekzotermik olaylara karşılık gelir. DTA, fiziksel ve kimyasal değişimlerin endotermik veya ekzotermik olduklarını belirler (Şekil 12).



Şekil 12. DTA ölçüm sistemi (1.Krozeler, 2.Örnek, 3.Referans, 4.Fırın, 5.Termoçiftler)

DTA yönteminde, madde inert bir numune kabında, yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya silika) ile belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Numune ve

referans madde arasındaki sıcaklık farkı zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmiş olur (Şekil 13).



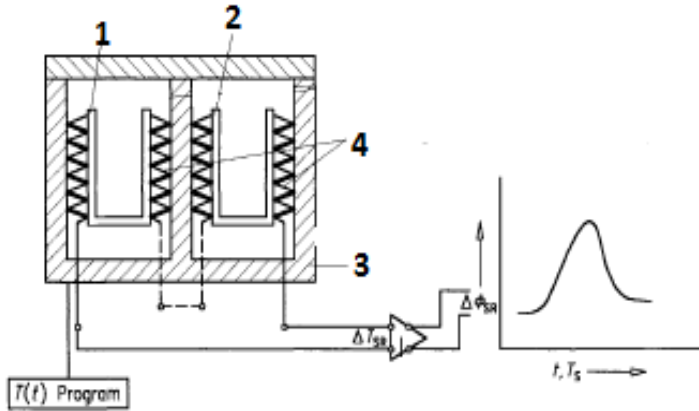
$\Delta T > 0$ Ekzotermik tepkimede numunenin sıcaklığı referans maddeden yüksektir.

$\Delta T < 0$ Endotermik tepkimede numunenin sıcaklığı referans maddeden düşüktür.

Şekil 13. DTA termogramı

2.3.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

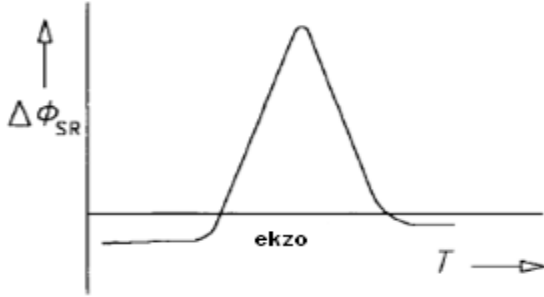
DSC'de DTA'dan farklı olarak numune ile referans ayrı fırınlardadır ve kontrollü bir sıcaklık programı ile numune ile referans madde sıcaklıkları aynı tutulmaya çalışılır. DTA ve DSC'nin birçok benzerlikleri olsa da (termogramlar) DSC'de numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını kapatmak için dışarıdan enerji sağlanır (Şekil 14).



Şekil 14. DSC ölçüm sistemi (1.Örnek hücresi, 2.Referans madde hücresi, 3.Fırın, 4.Termoçiftler)

DSC ve DTA arasındaki temel fark, DSC tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, DTA tekniğinde ise sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlaması her iki metotta da aynıdır. Günümüzde DSC, termal metotlar arasında en çok kullanılanıdır.

DSC eğrileri, eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 15). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır (Brown, 2004).

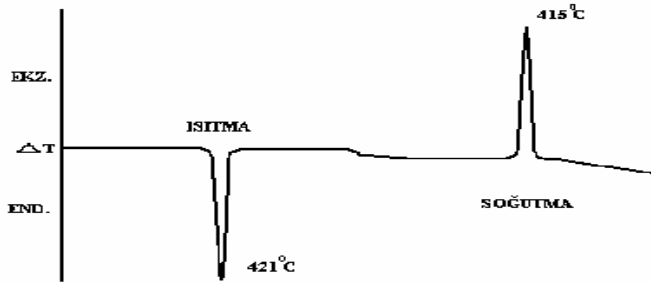


Şekil 15. Temsili bir ekzotermik etki piki ile DSC eğrisi

2.3.2. Termal Analiz Yöntemlerinin Uygulamaları

2.3.2.1. Termal Verilerin Belirlenmesi

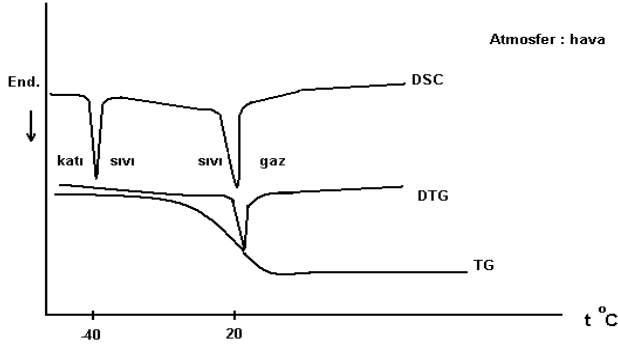
Spesifik ısı, termal iletkenlik, erime ve donma noktası gibi veriler belirlenebilir. DTA da endotermik ve ekzotermik pik sıcaklığı erime ve donma noktası olarak alınmalıdır (Şekil 16).



Şekil 16. Erime ve Donma Noktası (Çinko için)

2.3.2.2. Faz Değişimlerinin İncelenmesi

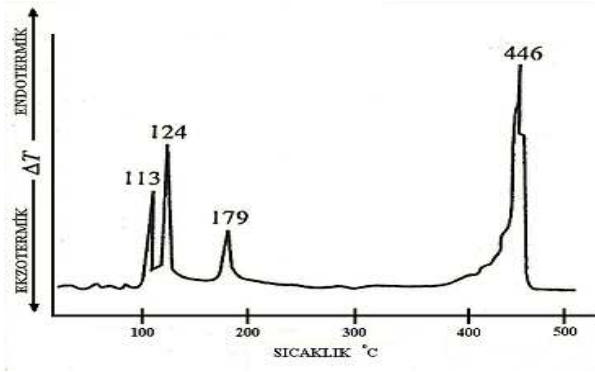
Faz değişimleri katı-sıvı(erime) olabildiği gibi sıvı-gaz(kaynama) faz değişimleri de olabilir. Katı-sıvı faz değişimlerine örnek olarak çinkonun erime ve donma sıcaklıkları verilmişti. Burada 1,2-dikloroetana ait(kaynama) sıvı-gaz faz değişimleri örnek olarak verilecektir (Şekil 17).



Şekil 17. 1,2-dikloroetanın faz değişimleri

2.3.2.3. Yapı Değişiklikleri

Kristal faz değişimleri endotermik veya ekzotermik olabilir. Her iki olaydaki DSC veya DTA pikleri tekrarlanabilir özelliktedir. Aşağıda kükürdün diferansiyel termogramı verilmiştir. Burada 113°C deki pik, rombikten monoklinik geçişe ait katı faz değişimini verirken, 124°C deki pik ise kükürt elementinin erime noktasına karşı gelmektedir. Sıvı kükürt en az üç türde olabilir ve 179°C deki pik bu geçişleri gösterirken, 446 °C deki pik kükürdün kaynama noktasını göstermektedir (Şekil 18).

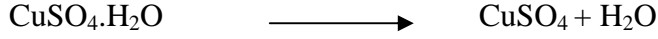
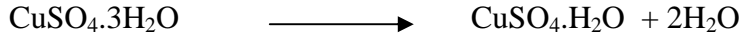
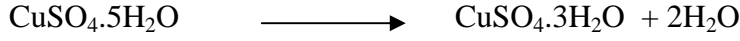


Şekil 18. Kükürdün diferansiyel termogramı

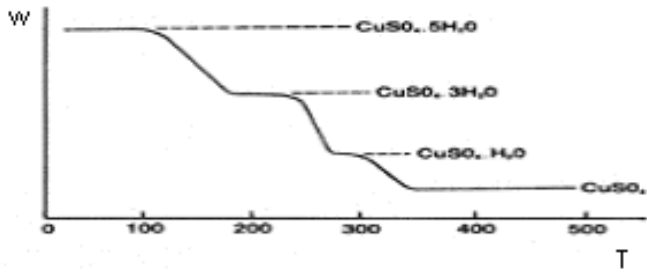
2.3.2.4. Termal Kararlılık

Polimerik maddeler termal yöntemlerle uygun bir şekilde incelenmektedir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilirlerdir.

2.3.2.5. Termal Bozunma



Termal bozunma tepkimelerinde tepkimenin stokiyometrisinin belirlenmesinde TG yaygın olarak kullanılır. Örnek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verilebilir. Pentahidrat, trihidrat, monohidrat, susuz CuSO_4 (Şekil 19).

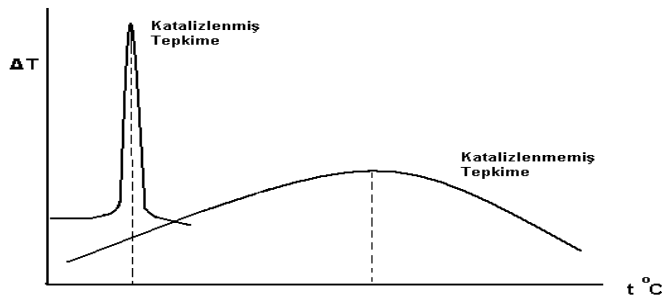


Şekil 19. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için TG eğrileri

2.3.2.6. Kimyasal Etkinlik

Katalitik etki, polimerleşme gibi çok çeşitli kategorileri kapsar. Katalizörler tepkime hızını arttıran maddelerdir. Tepkime başlayınca kısa sürede sonlanır.

Ekzotermik bir tepkimeye katalizör ilavesi ile tepkimenin daha düşük sıcaklıklarda oluşması sağlanabilir (Şekil 20).



Şekil 20. Ekzotermik bir tepkimeye katalizör ilavesi

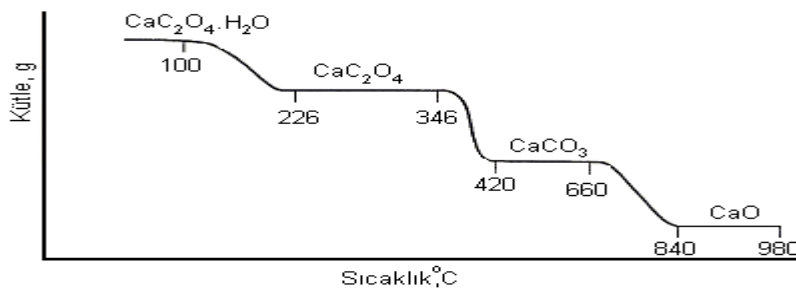
2.3.2.7. Tanımlama Analizi

DTA eğrisi tanımlama amacıyla parmak izi olarak kullanılabilir ancak genellikle faz diyagramlarının tanımlanması, ısı değişim ölçümleri ve çeşitli ortamlarda ayrışma uygulamalarında kullanılırlar. Çeşitli tipte margarinler ve tereyağı DTA ile tanımlanabilir. Tekstil ve iplikler de kendilerine özgü DTA termogramları verirler. Bu nedenle DTA ile tanımlamak kolaydır.

DTA ilaç, gıda, çimento endüstrisinde, maden araştırmalarında ve çevresel çalışmalarda kullanılabilir.

2.3.2.8. Madde Miktarının Belirlenmesi

Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen termogramlar ile bozunma basamaklarının sonunda kalan madde miktarı belirlenebilir (Şekil 21).



Şekil 21. CaC₂O₄.H₂O'nun bozunma termogramı

2.3.2.9. Kalite Kontrol

İlaçlarda saflık derecesini kontrol etmek için kullanılır. Burada endotermik erime noktasının şekli baz olarak alınır. Pikin keskin oluşu maddenin saf olduğunu gösterir.

2.4. Komplekslerin Manyetik Alandaki Duyarlılıkları

Manyetik özelliklerine göre bütün maddeler; paramanyetik, diyamanyetik ve son olarak çok bilinen bir sınıf olan ferromanyetik şeklinde üç grup içinde sınıflandırılabilir.

Diyamanyetik maddeler, manyetik momente sahip değildirler, dış manyetik alan tarafından zayıfça itilirler; tüm elektronları eşleşmiştir; örnek olarak H₂O, Cu_(k), N₂, BaSO₄ verilebilir.

Paramanyetik maddeler, manyetik alan tarafından zayıfça çekilirler, eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Elektronların spin ve orbital hareketleri manyetizmayı doğurur. Dış

manyetik alan kalktığıında manyetizmaları yok olur. Eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Örnek olarak O₂, Fe, Gd, Mg verilebilir.

Ferromanyetik maddeler, Belirli bir sıcaklığın (Curie sıcaklığı) altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler; paramanyetizmanın 1000 katı daha büyüktürler; atomların manyetik momentleri aynı doğrultuda yönelmiştir, dış manyetik alan kalktığıında manyetik özelliklerini korurlar; Örnek olarak Fe, Ni, Co verilebilir.

Manyetik Duyarlılık Cihazı ile;

- Geçiş metallere oksitlenme basamaklarının belirlenmesi.
- Stereo kimyasal bilgi: Oktahedral Ni^{II} kompleksleri eşleşmemiş iki elektronu ile paramanyetik iken, kare düzlemsel Ni^{II} kompleksleri diyamanyetikdir.
- Ligand alan gücüne ilişkin bilgi: Ligandın alan kuvvetine bir parça bağlı olan geçiş metal kompleksleri yüksek spin veya düşük spin olabilir, böylece manyetik momentlerin hesaplanması ve eşleşmemiş elektronların sayısından ötürü ligand alan kuvveti değerlendirilebilir. Zayıf alan ligandları paramanyetik, kuvvetli alan ligandları diyamanyetik özellik gösterir.
- Dimerler ve polimerler içinde antiferromanyetik etkileşimler: Dimerik veya polimerik komplekslerde (örn: kuprik asetat) komşu metal atomları veya iyonları arasında antiferromanyetik etkileşimler beklenenden daha küçük olan manyetik momentlere olanak tanıyacaktır.
- Ligandlar tarafından kompleksleşme: Birkaç geçiş metal türü için ligandlar tarafından kompleksleşme manyetik hareketleri değiştirir, böylece birçok kare düzlem Ni^{II} kompleksleri benzen ve kloroform gibi koordine olmayan çözücüler içinde çözüldüğünden diyamanyetikdir.
- Safsızlığının belirlenmesinde.

Manyetik duyarlılık cihazında bulunan sonuçlar aşağıdaki formüller ile değerlendirilerek etkin manyetik momenti bulunur (Anonim, 2011).

$$X_g = CL(R-R_0) / m10^9 \quad (2.4.1)$$

$$X_w = X_g M_w \quad (2.4.2)$$

$$\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{X_w T} \quad (2.4.3)$$

X_g = gram manyetik duyarlılık

X_w = molar manyetik duyarlılık

μ_{eff} = etkin manyetik moment

C = kalibrasyon denge sabiti

L = cm numune uzunluğu (1- 1.5cm.)

m = örnek kütlesi, g

R_o = boş tüp için denge okuma

R = tüp örnek için denge okuma

M_w = kompleksin molekül ağırlığı

T = ortam sıcaklığı (Kelvin)

BÖLÜM 3**MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyaller****3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler****❖ Çözücü Olarak;**

- Metanol: Riedel de Haen firmasından temin edilmiştir.

❖ Schiff Bazı Sentezi için;

- (3-morpholin-4-il propil)amin: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- (2-piperazin-1-il etil)amin: Acros firmasından temin edilmiştir.
- Salisilaldehit: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- 1H-imidazol-5-karbaldehit: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- 3-metiltiofen-2-karbaldehit: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

❖ Schiff bazlarının metal komplekslerinin sentezi için;

- Sentezlenen Schiff bazları
- Nikel (II) klorür hegzahidrat: Fluka firmasından temin edilmiştir.
- Bakır (II) klorür dihidrat: Fluka firmasından temin edilmiştir.
- Demir (II) klorür tetrahidrat: Fluka firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

❖ **Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi:** Hazırlanan Schiff bazlarının ve Metal komplekslerinin infrared spektrumlarının alınmasında Perkin Elmer BXII FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Toz halindeki polimer örneklerinin spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında ve 1 cm^{-1} ayırım gücünde spektroskopik saflıkta KBr ile tablet haline getirilerek alındı.

❖ **Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi:** Hazırlanan bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, Varian 300 MHz (CDCl_3 ve CD_3OH) kullanılarak alındı.

❖ **Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi:** Hazırlanan Schiff bazlarının kütle spektrumları GC/MS, Thermo Finnigan Trace DSQ model cihaz ile alındı.

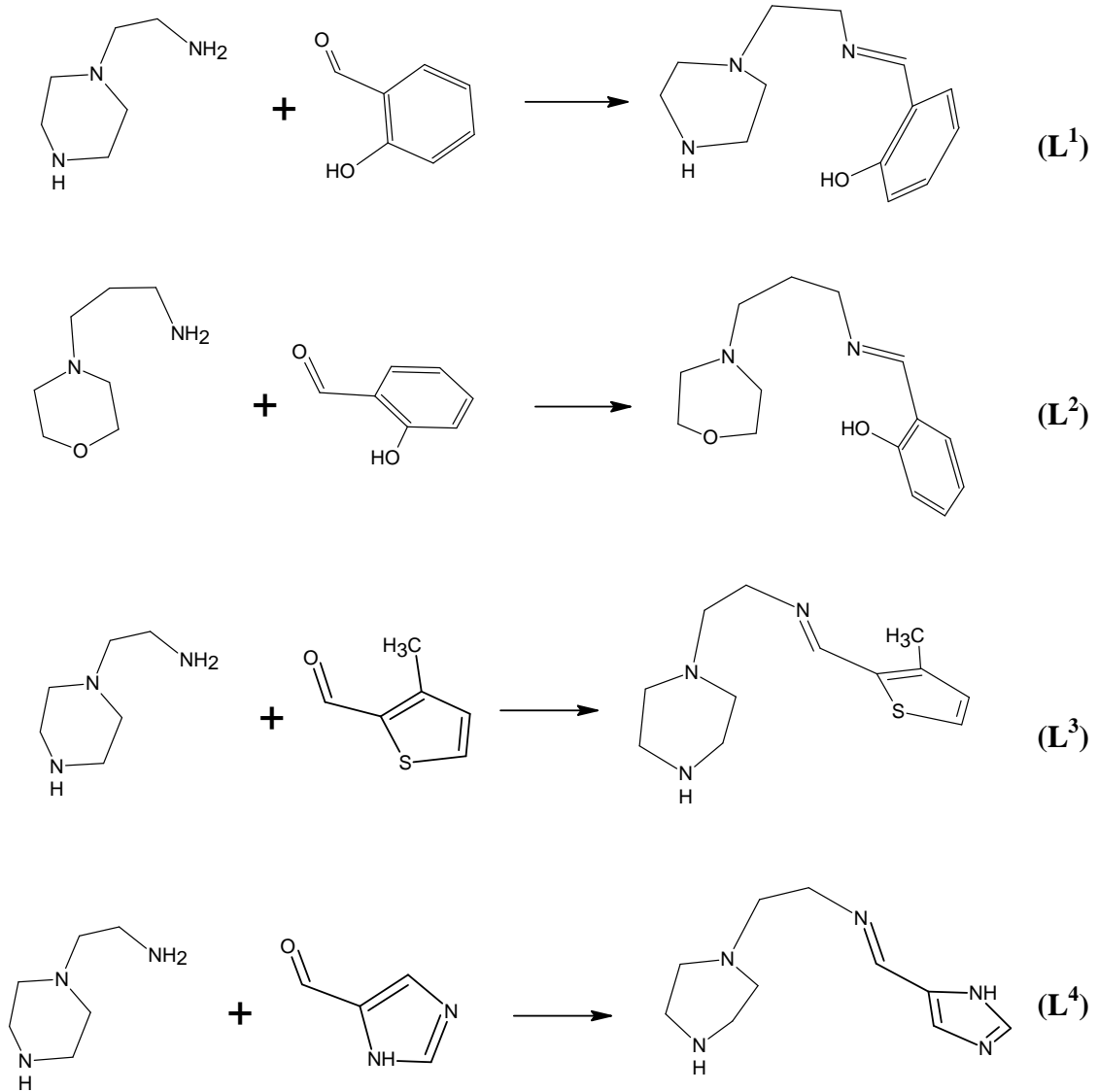
❖ **Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyal Termal Analiz (DTA):** Hazırlanan metal komplekslerinin termal analizleri 25-1200°C sıcaklık aralığında, N_2 (azot) atmosferinde (150 ml/dk akış hızıyla) ve 10°C/dk ısıtma hızında Seiko SII TG-DTA 6300 model termogravimetrik analiz cihazı ile alındı.

❖ **Manyetik Duyarlılık:** Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MKI model cihaz ile belirlendi.

❖ Ayrıca deneylerin çeşitli aşamalarında manyetik karıştırıcı ısıtıcı, döner buharlaştırıcı, vakumlu etüv ve tartım cihazı kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi



Şekil 22. L¹, L², L³ ve L⁴ Schiff bazlarının sentezi

- **N₂-[(2-piperazin-1-iletıl)imino]metil}fenol'ün Sentezi (L¹)** : (15 mmol, 1,94 g) (2-piperazin-1-il etil)amin 50 ml argonla doyurulmuş metanolde çözüldü. (15 mmol, 1,83 g) salisil aldehit argonla doyurulmuş metanolde çözüldü. Amin çözeltisi manyetik karıştırıcı üzerindeki 250 ml'lik balona kondu. Geri soğutucu altında amin çözeltisine damla damla aldehit çözeltisi ilave edildi. Çözelti sıcaklığı 40 °C'ye yükseltildi ve manyetik karıştırıcıda 12 saat bekletildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda alındı ve balonda kalan yağimsı Schiff bazı sıcak metanolde yeniden çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Madde kristallenmedi ve yağimsı madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. İnce tabaka kromatografisinde maddenin saf olduğu görüldü (Şekil 22). Verim: % 74, 2,59 g, C₁₃H₁₉N₃O, 233,31 g/mol.

- **[(3-morpolin-4-ilpropil)imino]metil}fenol'ün Sentezi (L²)**: (15 mmol, 2,16 g) (3-morpholin-4-il propil)amin ve (15 mmol, 1,83 g) salisil aldehit kullanılarak L¹ Schiff bazına uygulanan sentez yöntemi kullanılmıştır (Şekil 22). Verim: % 68, 2,53 g, C₁₄H₂₀N₂O₂, 248,32 g/mol.

- **N-[(3-metil-2-tienil)]-2-piperazin-1-etanamin'in Sentezi (L³)**: (15 mmol, 1,94 g) (2-piperazin-1-il etil)amin ve (15 mmol, 1,89 g) 3-metiltiofen-2-karbaldehit kullanılarak L¹ Schiff bazına uygulanan sentez yöntemi kullanılmıştır (Şekil 22). Verim: % 70, 2,4923 g, C₁₂H₁₉N₃S, 237,37 g/mol.

- **N-[1H-imidazol-5-ilmetilen]-2-piperazin-1-iletanamin'in Sentezi (L⁴)**: (15 mmol, 1,94 g) (2-piperazin-1-il etil)amin ve (15 mmol, 1,44 g) 1H-imidazol-5-karbaldehit kullanılarak L¹ Schiff bazına uygulanan sentez yöntemi kullanılmıştır (Şekil 22). Verim: % 65, 2,02 g, C₁₀H₁₇N₅, 207,28 g/mol.

3.2.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

- **L¹ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} kompleksleri**: İki boyunlu bir balona L¹ Schiff bazından (2 mmol, 0,46 g) 25 ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözelteye damla damla Nikel (II) klorür hegzahidratın (2 mmol, 0,48g) 25 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 3 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı (Demir (II) klorür tetrahidratın; 2 mmol, 0,40 g, Bakır (II) klorür dihidratın; 2 mmol, 0,34 g).

- **L² Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} kompleksleri:** L¹ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin hazırlanmasında uygulanan yöntem kullanılmıştır (L² Schiff bazından; 2 mmol, 0,50 g).

- **L³ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} kompleksleri:** L¹ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin hazırlanmasında uygulanan yöntem kullanılmıştır (L³ Schiff bazından; 2 mmol, 0,47 g).

- **L⁴ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} kompleksleri:** L¹ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin hazırlanmasında uygulanan yöntem kullanılmıştır (L⁴ Schiff bazından; 2 mmol, 0,41 g).

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

Çalışmanın birinci aşamasında (3-morpholin-4-il propil)amin, salisil aldehit, (2-piperazin-1-il etil)amin, 1*H*-imidazol-5-karbaldehit ve 3-metiltiofen-2-karbaldehitin metanoldeki tepkimesinden N₂-[(2-piperazin-1-il etil)imino]metil}fenol (N₃O tipi, L¹), 2-[(3-morpolin-4-il propil)imino]metil}fenol (N₂O₂ tipi, L²), N-[(3-metil-2-ti enil)]-2-piperazin-1-etanamin (N₃S tipi, L³), N-[1*H*-imidazol-5-il metilen]-2-piperazin-1-il etanamin (N₄ tipi, L⁴) Schiff bazları hazırlanmıştır. Hazırlanan Schiff bazlarının FT-IR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kullanarak yapı analizleri yapıldı.

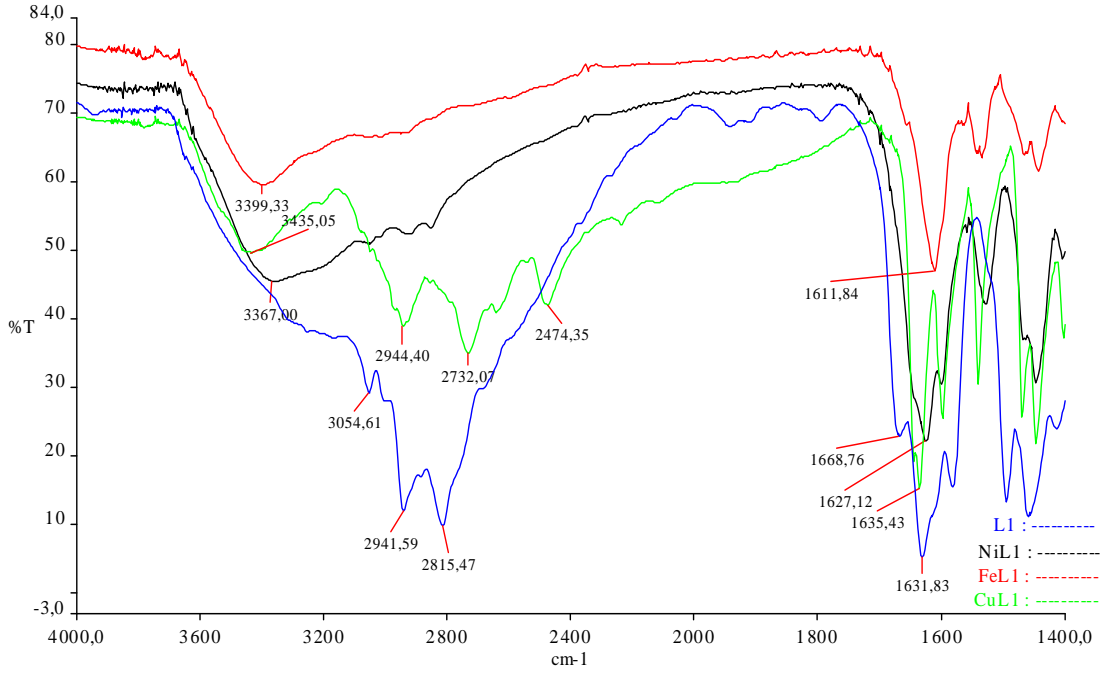
Çalışmanın ikinci aşamasında L¹, L², L³ ve L⁴ Schiff bazları ile Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} geçiş metalleri kullanılarak metal kompleksleri elde edilmiştir. Hazırlanan metal kompleksleri vakumlu etüv de kurutularak, FT-IR ve TG-DTA yöntemleri ile yapı analizleri incelendi. Komplekslerin manyetik alandaki duyarlılıkları 5000 Gauss da belirlendi.

4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.1.1.1. Sentezlenen L¹ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR SpektrumlarıÇizelge 3. L¹ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.

KBr, cm ⁻¹	v(OH)	v(Ar-CH)	v(R-CH)	v(HC=N)	v(C-O)	v(C-N)
L ¹	3256	3057	2939-2812	1632	1279	1150
Ni-L ¹	3367	-	2961	1627	1344	1151
Fe-L ¹	3399	3049	2934	1611	1307	1149
Cu-L ¹	3435	-	2944	1635	1301	1200

Sentezlenen L¹ Schiff bazı ve metal komplekslerinin Ek 1, 2, 3, 4'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik –OH, Ar-CH, R-CH, –HC=N–, –C-O– ve –C-N– titreşimleri gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 3'de verildi.



Şekil 23. L^1 Schiff bazının ve Ni^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} Komplekslerinin $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spektrumları

Şekil 23'e bakıldığında; L^1 Schiff bazında hidroksil oksijeni molekül içi hidrojen bağı yaptığı için gerilme titreşim dalga sayısındaki şiddeti küçük gözükmemektedir. L^1 Schiff bazının metal komplekslerindeki karakteristik $-OH$ gerilme titreşim dalga sayısı L^1 Schiff bazınınkinden daha yüksek dalga sayısına kaymıştır.

L^1 Schiff bazının Ni^{II} ve Fe^{II} komplekslerinin karakteristik $-HC=N-$ titreşiminin L^1 Schiff bazının $-HC=N-$ titreşimine göre düşük dalga sayısına kaymıştır. Cu^{II} kompleksinde ise yüksek dalga sayısına kaymıştır (Kumar ve Garg, 2006; Emara ve Abou-Hussen, 2006; Cavalheiro ve ark., 2001).

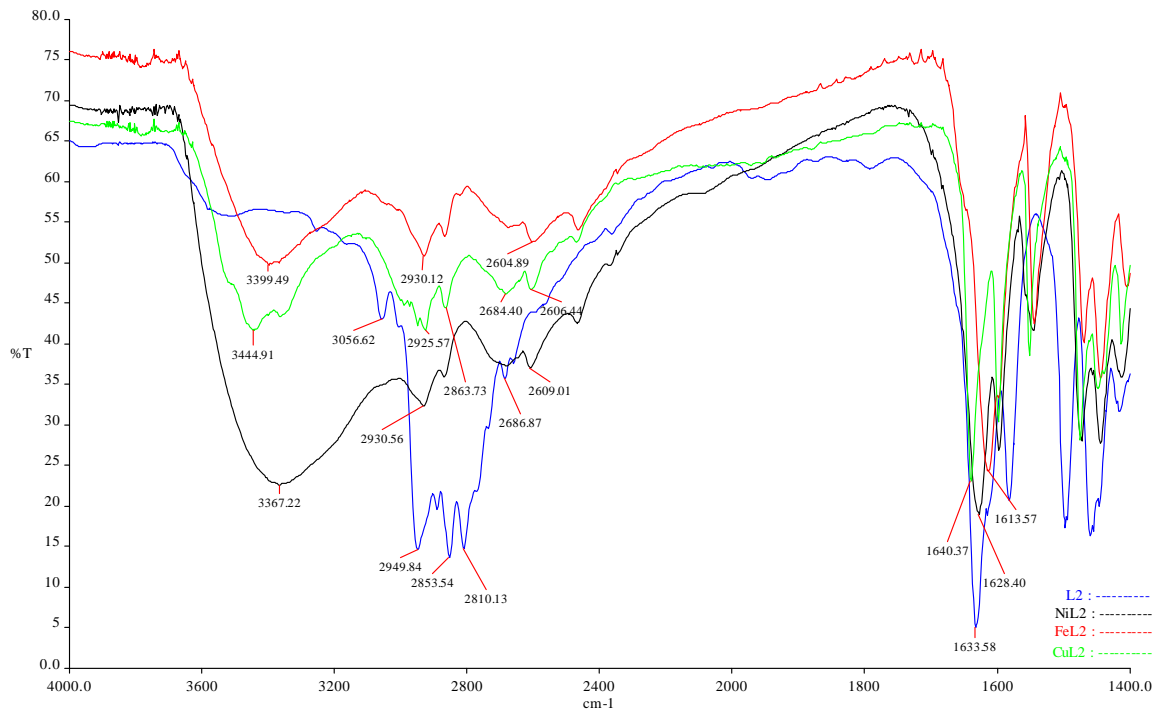
Bu sonuçlar komplekslerin oluştuğunu, bağlanmaların Schiff bazının oksijen ve azotlarının üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.1.2. Sentezlenen L² Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Çizelge 4. L² Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.

KBr, cm ⁻¹	v(OH)	v(Ar-CH)	v(R-CH)	v(C-O-C)	v(HC=N)	v(C-N)
L ²	3600-3500	3056	2949-2852	2685	1633	1142-1117
Ni-L ²	3367	-	2931	2609	1628	1105
Fe-L ²	3399	-	2930	2604	1613	1105
Cu-L ²	3444	-	2925-2867	2684	1640	1081

Sentezlenen L² Schiff bazı ve metal komplekslerinin Ek 5, 6, 7, 8'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik –OH, Ar-CH, R-CH, –HC=N–, –C-O-C- ve –C-N- titreşimleri gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 4' de verildi.



Şekil 24. L² Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm⁻¹ aralığındaki spektrumları

Şekil 24'e bakıldığında; L² Schiff bazında hidroksil oksijeni molekül içi hidrojen bağı yaptığı için gerilme titreşim dalga sayısındaki şiddeti küçük gözükmetedir. L² Schiff

bazının metal komplekslerindeki karakteristik –OH gerilme titreşim dalga sayısı L^2 Schiff bazınınkinden daha yüksek dalga sayısına kaymıştır.

L^2 Schiff bazının Ni^{II} , Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin karakteristik -C-O-C- titreşimleri L^2 Schiff bazının -C-O-C- titreşimine göre daha düşük dalga sayısında gözlemlendi. L^2 Schiff bazının Ni^{II} ve Fe^{II} komplekslerinin karakteristik –HC=N– titreşimleri L^2 Schiff bazının –HC=N– titreşimine göre daha düşük dalga sayısına, Cu^{II} kompleksinde ise yüksek dalga sayısında gözlemlendi (Kumar ve Garg, 2006; Emara ve Abou-Hussen, 2006; Cavalheiro ve ark., 2001).

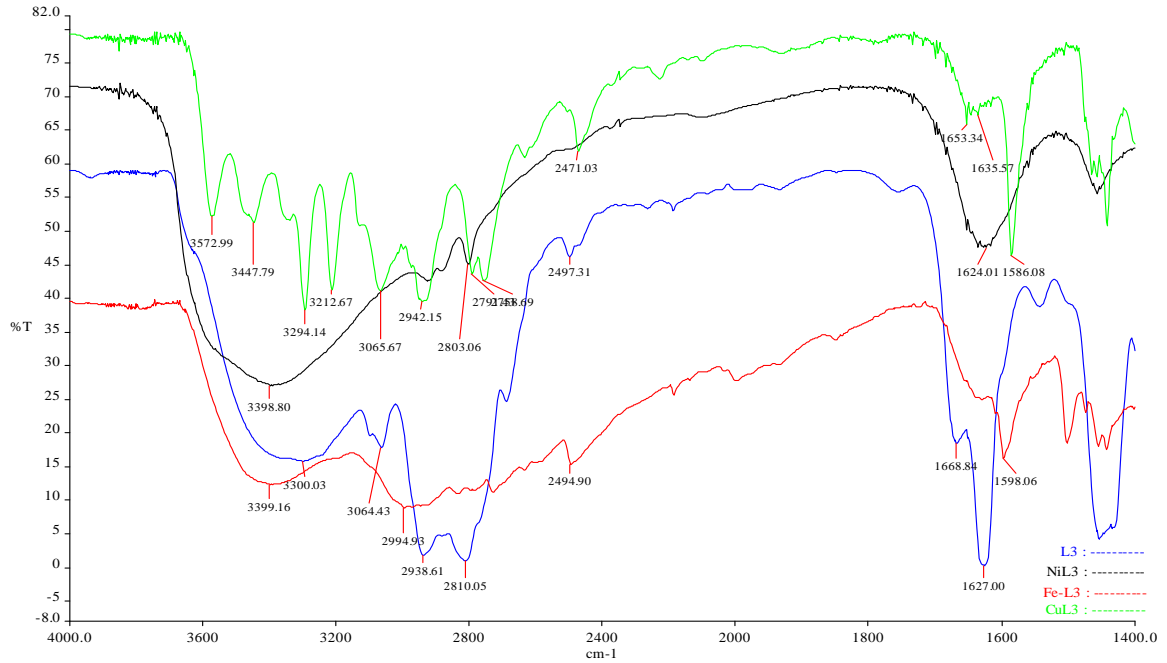
Bu sonuçlar komplekslerin oluştuğunu, bağlanmaların Schiff bazının oksijen ve azotlarının üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.1.3. Sentezlenen L^3 Schiff bazının ve Ni^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Çizelge 5. L^3 Schiff bazının ve Ni^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.

KBr, cm^{-1}	$\nu(OH)$	$\nu(NH)$	$\nu(R-CH)$	$\nu(HC=N)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-S)$
L^3	3296	3098	2938	1627	1155	620
$Ni-L^3$	3398	-	2920	1624	1064	639
$Fe-L^3$	3399	3192	2994	1629	1107	685
$Cu-L^3$	3573-3212	3130	2938-2811	1652	1064	629

Sentezlenen L^3 Schiff bazı ve metal komplekslerinin Ek 9, 10, 11, 12'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik –OH, –NH, R-CH, –HC=N–, –C-N- ve –C-S- titreşimleri gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 5'de verildi.



Şekil 25. L³ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm⁻¹ aralığındaki spektrumları

Şekil 25'e bakıldığında; L³ Schiff bazının Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin karakteristik –NH titreşiminin L³ Schiff bazının –NH titreşimine göre yüksek dalga sayısına, karakteristik -C-N- titreşimlerinde ise metal komplekslerinin düşük dalga sayısına kaydığı gözlemlendi. L³ Schiff bazının Ni^{II} kompleksinde karakteristik –NH gerilme titreşimini –OH gerilme titreşiminin örttüğü gözlemlendi.

L³ Schiff bazının Ni^{II} ve Fe^{II} komplekslerinin karakteristik C-S titreşiminin L³ Schiff bazının -C-S- titreşimine göre yüksek dalga sayısına, Cu^{II} kompleksinde ise düşük dalga sayısına kayma gözlemlendi. L³ Schiff bazının Ni^{II} kompleksinin karakteristik –HC=N– titreşiminin L³ Schiff bazının –HC=N– titreşimine göre düşük frekansa kaymıştır. Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinde ise yüksek frekansa kaymıştır (Kumar ve Garg, 2006; Emara ve Abou-Hussen, 2006; Cavalheiro ve ark., 2001) .

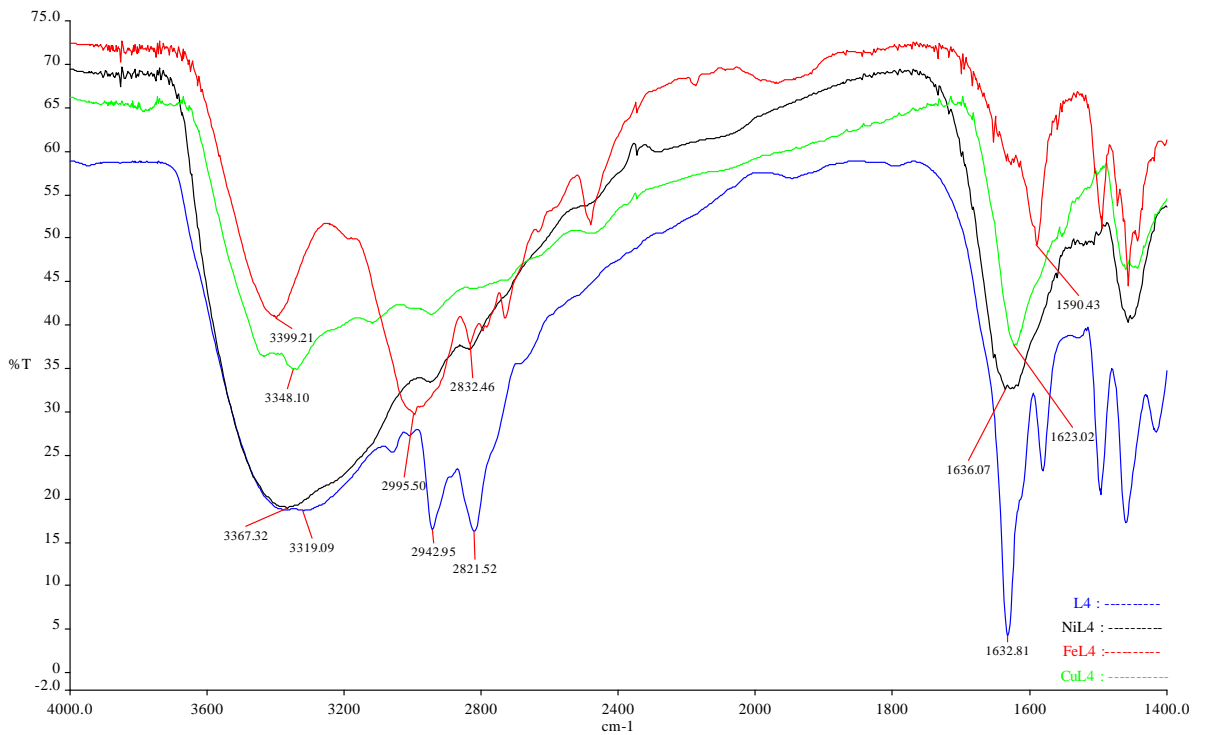
Bu sonuçlar komplekslerin oluştuğunu, bağlanmaların Schiff bazının kükürt ve azotlarının üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.1.4. Sentezlenen L⁴ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Çizelge 6. L⁴ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.

KBr, cm ⁻¹	v(OH)	v(NH)	v(R-CH)	v(HC=N)	v(C-N)
L ⁴	3319	3079	2942-2821	1632	1151
Ni-L ⁴	3367	-	2942-2833	1627	1117-1005
Fe-L ⁴	3399	3190	2995	1629	1106
Cu-L ⁴	3348	3114	2942	1623	1112

Sentezlenen L⁴ Schiff bazı ve metal komplekslerinin Ek 13, 14, 15, 16'daki FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik –OH, –NH, R-CH, –HC=N–, –C-N– ve –C-S– titreşimleri gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 6'da verildi.



Şekil 26. L⁴ Schiff bazının ve Ni^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm⁻¹ aralığındaki spektrumları

Şekil 26'a bakıldığında; L⁴ Schiff bazının Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin karakteristik –NH titreşiminin L⁴ Schiff bazının –NH titreşimine göre yüksek dalga sayısına kaymıştır.

Ni^{II} kompleksinde karakteristik –NH gerilme titreşimini –OH gerilme titreşiminin örttüğü gözlemlendi. Karakteristik -C-N- titreşimlerinde ise metal komplekslerinin düşük dalga sayısına kaydığı gözlemlendi.

L⁴ Schiff bazının Ni^{II}, Fe^{II} ve Cu^{II} komplekslerinin karakteristik HC=N titreşiminin L⁴ Schiff bazının -HC=N- titreşimine göre düşük dalga sayısına kaydığı gözlemlendi.

Bu sonuçlar komplekslerin oluştuğunu, bağlanmaların Schiff bazının azotları üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

4.1.2.1. L¹ Schiff Bazının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

L¹ Schiff bazına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları Ek 17, 23'de verildi. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 8.34 ppm'de gözlenen karakteristik tekli pik yapıdaki imin (-HC=N-) protonuna, 7.32-7.28-7.25-6.95-6.92-6.88 ppm'deki pikler aromatik halkadaki protonlara, 3.75-3.73-3.70-2.40-2.38-2.36 ppm'deki üçlü pikler alifatik gruplardaki protonlara aittir. Spektrumda gözlenen 2.90-2.88-2.86-2.70-2.67-2.65 ppm'deki üçlü pikler piperazin halkasındaki protonlara aittir. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde imin (-HC=N-) karbonuna ait olan karakteristik pik 180.49 ppm'dedir. 166.02-161.37-132.60-131.52-118.84-117.26 ppm'deki pikler aromatik halkadaki altı karbona ait piklerdir. Alifatik grupların karbonlarına ait olan pikler 58.67-56.94 ppm'de gözlemlendi. L¹ Schiff bazındaki piperazin halkasında bulunan karbonlara ait pikler 53.61-51.61 ppm'de gözlenmiştir. Bu veriler Schiff bazının hazırlandığını göstermektedir.

4.1.2.2. L² Schiff Bazının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

L² Schiff bazına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları Ek 18, 19, 20, 24'de verildi. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 9.84 ppm'de gözlenen karakteristik tekli pik yapıdaki –OH'ın protonuna, 8.30 ppm'deki gözlenen karakteristik tekli pik ise yapıdaki imin (HC=N) protonuna aittir. Spektrumda 7.29-7.26-7.24-6.85-6.83-6.80 ppm ve 7.21-7.18-6.93-6.90 ppm'deki üçlü ve ikili pikler aromatik halkadaki protonlara, 3.69-3.67-3.65 ppm'deki üçlü pikler imin azotuna bağlı alifatik gruptaki protonlara aittir. Diğer alifatik grubun protonları ise morfolin halkasında azota bağlı 2 özdeş karbonun protonları ile çakışarak 3.63-3.60-3.58 ppm'de üçlü pik verdikleri gözlemlendi. 1.89-1.87-1.84-1.82-1.79 ppm'deki beşli pik ise diğer alifatik grubun protonuna aittir. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait olan karakteristik pik 178.79 ppm'de gözlemlendi. 165.25-

161.46-132.37-131.36-118.71-117.21 ppm'deki pikler aromatik halkadaki altı karbona aittir. Alifatik gruplara ait üç karbonun piki 57.57-56.52-27.80 ppm'de gözlemlendi. 67.18-53.90 ppm'deki pikler ise morfolin halkasındaki dört karbona aittir. Bu veriler Schiff bazının hazırlandığını göstermektedir.

4.1.2.3. L₃ Schiff Bazının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

L³ Schiff bazına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları Ek 21, 25'de verildi. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 8.41 ppm'deki gözlenen karakteristik tekli pik yapıdaki imin (-HC=N-) protonuna aittir. Spektrumda 7.25-7.23-6.82-6.80 ppm'deki ikili pikler tienil halkasındaki protonlara, iminin azotuna bağlı alifatik grubun protonlarına ait üçlü pik ise 3.72-3.69-3.66 ppm'de gözlemlendi. 2.87-2.85-2.84 ppm'deki üçlü pik piperazin halkasının sekonder aminine bağlı karbonların protonlarına aittir. 2.65-2.63-2.60 ppm'deki pikler piperazin halkası ve alifatik grubun protonları ile çakışmış durumdadır. Metil grubuna ait karakteristik pik 2.33 ppm'de gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait olan karakteristik pik 178.67 ppm'de, tienil halkasındaki dört karbona ait pikler ise 154.30-140.29-130.88-128.14 ppm'de gözlemlendi. Alifatik gruplara ait karbon pikleri 59.77-59.76 ppm'de gözlemlendi. 55.04-46.27 ppm'deki pikler ise piperazin halkasındaki karbonlara aittir. 14.05 ppm'de gözlenen karakteristik pik ise metil grubunun karbonuna aittir. Bu veriler Schiff bazının hazırlandığını göstermektedir.

4.1.2.4. L⁴ Schiff Bazının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

L⁴ Schiff bazına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları Ek 22, 26'de verildi. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında 8.17 ppm'deki gözlenen karakteristik tekli pik yapıdaki imin (-HC=N-) protonuna aittir. Spektrumda 7.65-7.34 ppm'deki tekli pikler imidazol halkasındaki protonlara, İminin azotuna bağlı alifatik grubun protonlarına ait üçlü pik 3.73-3.60-3.68 ppm'de gözlemlendi. 3.67-3.66-3.64-2.90-2.88-2.86 ppm'deki üçlü pikler piperazin halkasının protonlarına aittir. Diğer alifatik grubun protonlarına ait üçlü pikler 2.63-2.61-2.59 ppm'de gözlemlendi. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait olan karakteristik pik 178.79 ppm'de, imidazol halkasındaki üç karbona ait pikler ise 152.90-114.89-109.81 ppm'de gözlemlendi. Alifatik gruplara ait karbon pikleri 60.07-57.91 ppm'de gözlemlendi. 54.96-46.16 ppm'deki pikler ise piperazin halkasındaki karbonlara aittir. Bu veriler Schiff bazının hazırlandığını göstermektedir.

4.1.3. Sentezlenen Schiff Bazlarının Kütle Spektrumları

Schiff bazlarına ait Kütle Spektrumları Ek 27, 28, 29, 30’de verildi. Schiff bazlarına ait kütle spektrum verileri Çizelge 7’de verildi.

Çizelge 7. Sentezlenen Schiff bazlarının kütle spektrum verileri.

m/z, g	Teorik değerler	Bulunan değerler
L¹	233.31	233.05
L²	248.32	247.97
L³	237.37	236.99
L⁴	207.28	207.05

4.1.4. Hazırlanan Metal Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları

Komplekslerin manyetik alandaki duyarlılıkları Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK-I ile oda sıcaklığında alındı. Komplekslerin manyetik alandaki duyarlılıklarına göre nikel komplekslerinin diyamanyetik. Bakır ve demir komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği belirlendi (Çizelge 8).

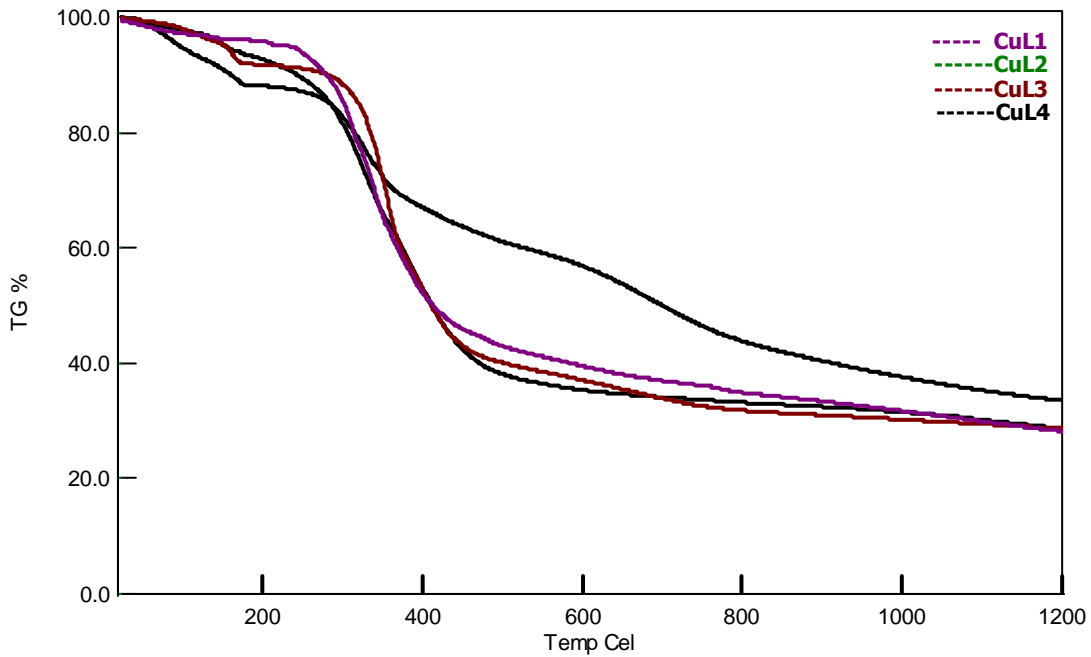
Çizelge 8. Komplekslerin manyetik alandaki duyarlılıkları.

Kompleks	(μ_{eff})	Manyetik Özellik
Cu-L ¹	1,81	Paramanyetik
Cu-L ²	1,62	Paramanyetik
Cu-L ³	1,96	Paramanyetik
Cu-L ⁴	1,55	Paramanyetik
Fe-L ¹	3,42	Paramanyetik
Fe-L ²	3,95	Paramanyetik
Fe-L ³	2,95	Paramanyetik
Fe-L ⁴	3,08	Paramanyetik
Ni-L ¹	-	Diyamanyetik
Ni-L ²	-	Diyamanyetik
Ni-L ³	-	Diyamanyetik
Ni-L ⁴	-	Diyamanyetik

4.1.5. Hazırlanan Metal Komplekslerinin TG-DTA Termogramları

Hazırlanan metal komplekslerinin termal analizleri 25-1200°C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde, 150 ml/dk akış hızıyla ve 10°C/dk ısıtma hızında Seiko SII TG-DTA 6300 model termogravimetrik analiz cihazı ile incelendi. Metal komplekslerine ait TG-DTG-DTA termogramları Ek 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 ve 41’de verildi. Termal analiz verileri ve komplekslerin önerilen kapalı formülleri Çizelge 9’da verilmektedir.

Demirin dört ligantla oluşan komplekslerine ait TG verileri bir grupta toplandı. Aynı şekilde gruplamalar nikel ve bakırla da yapıldı. Daha sonra ligantların çeşitli metallerle verdiği komplekslerin TG termogramları ile gruplar yapıldı ve termal kararlılıklar bu termogramlar üzerinden değerlendirildi. Sonuçta dört adet ligantla (4 grup) ve üç metalle (3 grup) olmak üzere yedi grup oluşturuldu ve termal kararlılığa ligandın yapısının, metalin türünün etkisi ve koordinasyon sayısının etkisi bu gruplamalar üzerinden yapıldı.

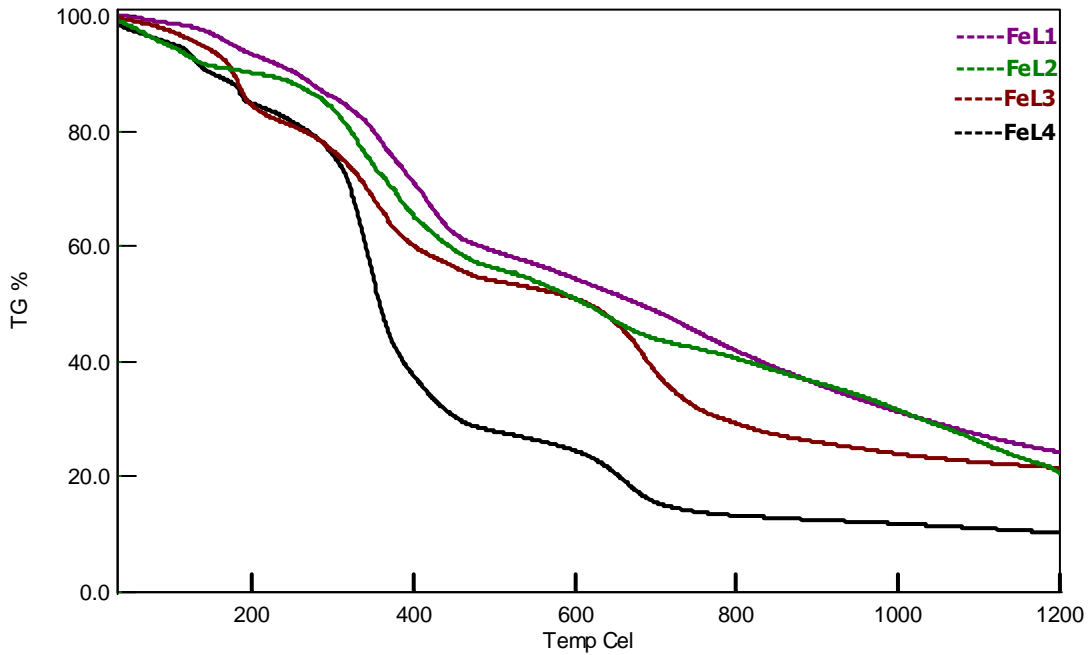


Şekil 27. Bakırın L¹, L², L³ ve L⁴ komplekslerinin termogramları

- Metal komplekslerin termogramları :

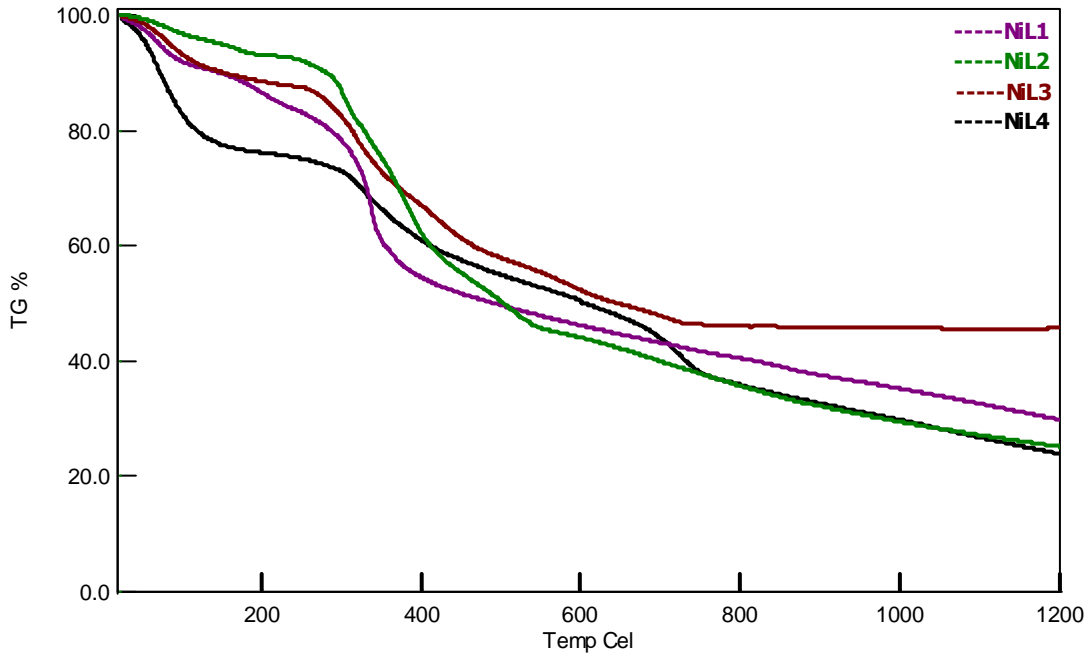
Bakırın L¹, L² ve L³ ligandları ile verdiği komplekslerin iki basamaklı bozunma ürünü verdiği görülmektedir (Şekil 27). Birinci basamak dehidrasyon basamağı olduğuna göre ikinci basamak ligandın ve karşı iyonun ortamdan uzaklaşma basamağıdır. Bunların arasında CuL³ kompleksinin termal olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. CuL⁴ kompleksinin de yaklaşık aynı sıcaklıklarda bozunmaya başladığı daha sonra yaklaşık

600 °C üçüncü bir bozunma ürünü verdiği görülmektedir. Buradan yapısında oksijen donör grubu içeren ligantların kararlılıklarının azaldığı buna karşın yapısında kükürt ve dört tane donör azot bulunduran ligantların oluşturduğu komplekslerin daha termal kararlı olduğu görülmektedir. Dört azotlu bakır kompleksinin üçüncü bozunma basamağı 800 °C de bitmektedir. CuL^4 kompleksinin çalışılan sıcaklık aralığında daha kararlı olduğu görülmektedir.



Şekil 28. Demirin L^1 , L^2 , L^3 ve L^4 komplekslerinin termogramları

Demirin aynı ligandlarla verdiği komplekslerin termogramları Şekil 28’de görülmektedir. Bu komplekslerin yapılarında da su bulunmaktadır. Dehidrasyon basamağına ait endotermik pik ve ağırlık kayıp yüzdeleri Ek 32, 35, 38 ve 40’daki TG-DTG-DTA termogramlarında görülmektedir. Demir kompleksleri genelde üç basamaklı bozunma ürünü vermektedir. Demirin koordinasyon sayısı göz önüne alındığında yapısında klor atomları da vardır. Kompleks bozunurken ligantla birlikte merkez atomu demire bağlı klorlar da bu sıcaklık aralığında gelmektedir. Dehidrasyon basamağından sonraki bozunma yaklaşık 300 °C başlamakta ve 500 °C de bitmektedir. Üçüncü bozunma basamağı 500–700 °C aralığında görülmektedir. Bu aralıklardaki ağırlık kayıp yüzdeleri Çizelge 9’da verilmektedir. Demir kompleksleri içinde termal olarak en kararlısı FeL^1 kompleksidir.

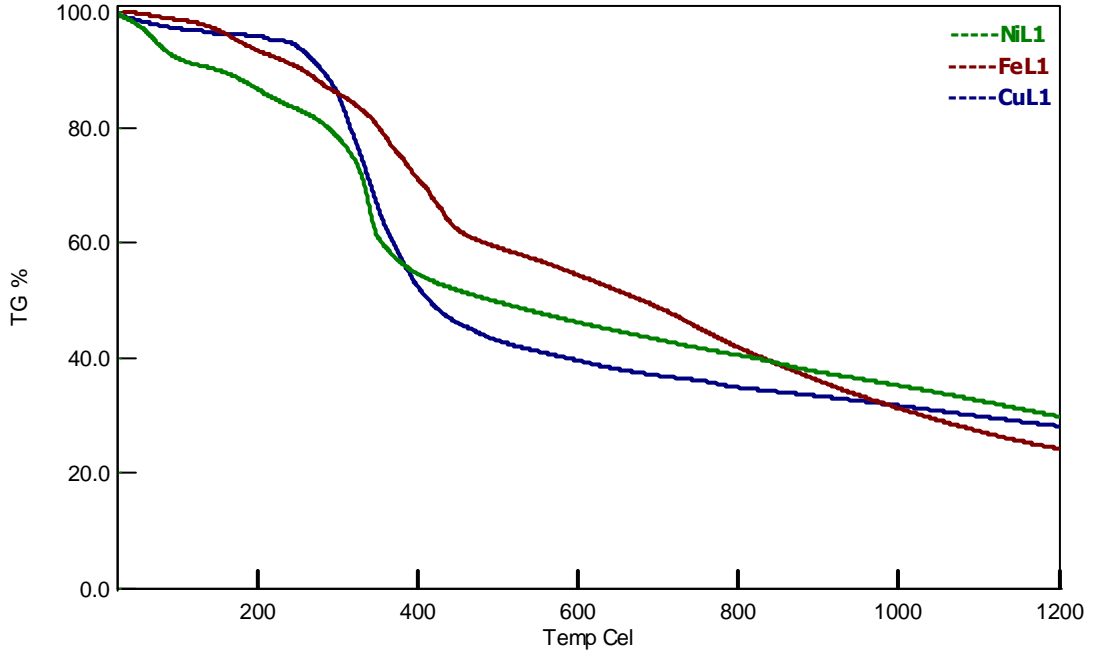


Şekil 29. Nikelin L^1 , L^2 , L^3 ve L^4 komplekslerinin termogramları

Nikelin aynı ligandlarla verdiği komplekslerin termogramları Şekil 29'da verilmektedir. NiL^4 kompleksinde de yaklaşık 5 mol su olduğu görülmektedir. Tüm komplekslerde ikinci termal bozunma yaklaşık aynı sıcaklıklarda 310 °C görülmektedir. Son termal bozunma göz önüne alındığında NiL^4 kompleksinin en kararlı yapıyı oluşturduğu görülmektedir. Komplekslerin benzer türde bozunma ürünleri vermesi bu komplekslerin yapısal olarak birbirlerine benzer özellikler gösterdiğinin belirtisi olarak kabul edilebilir.

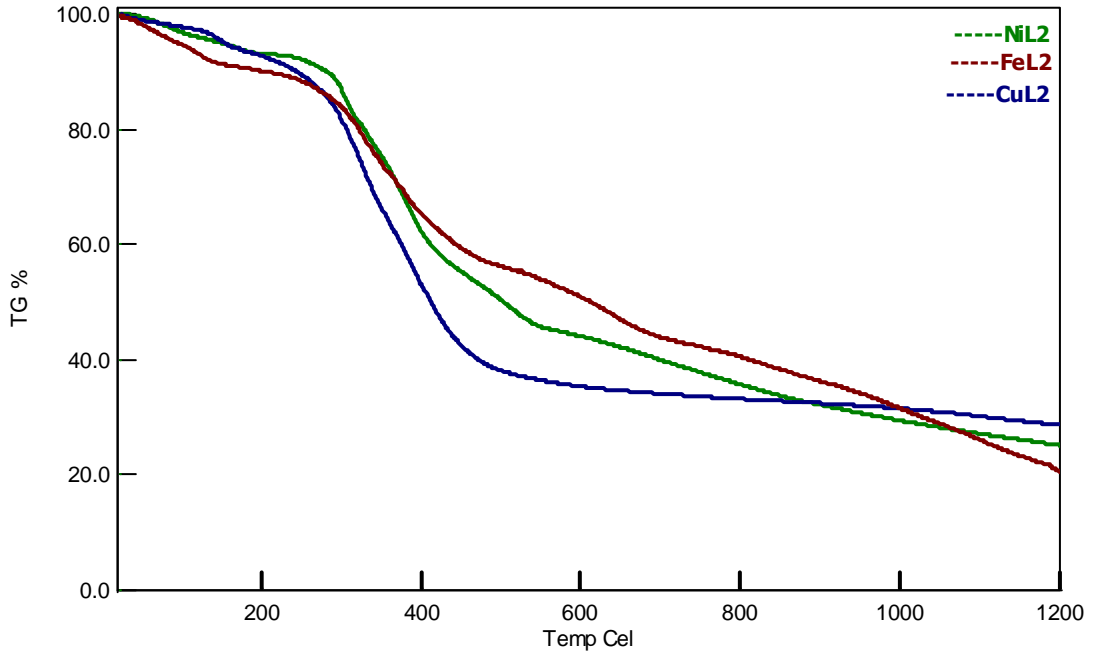
- Ligantların metal kompleksleri:

L^1 ligandının farklı üç metal komplekslerinin termogramları değerlendirildiğinde; demir kompleksinin daha kararlı olduğu görülmektedir. Koordinasyon sayısının bakır ve nikelere göre yüksek olması bu sonucu doğurmaktadır (Şekil 30).



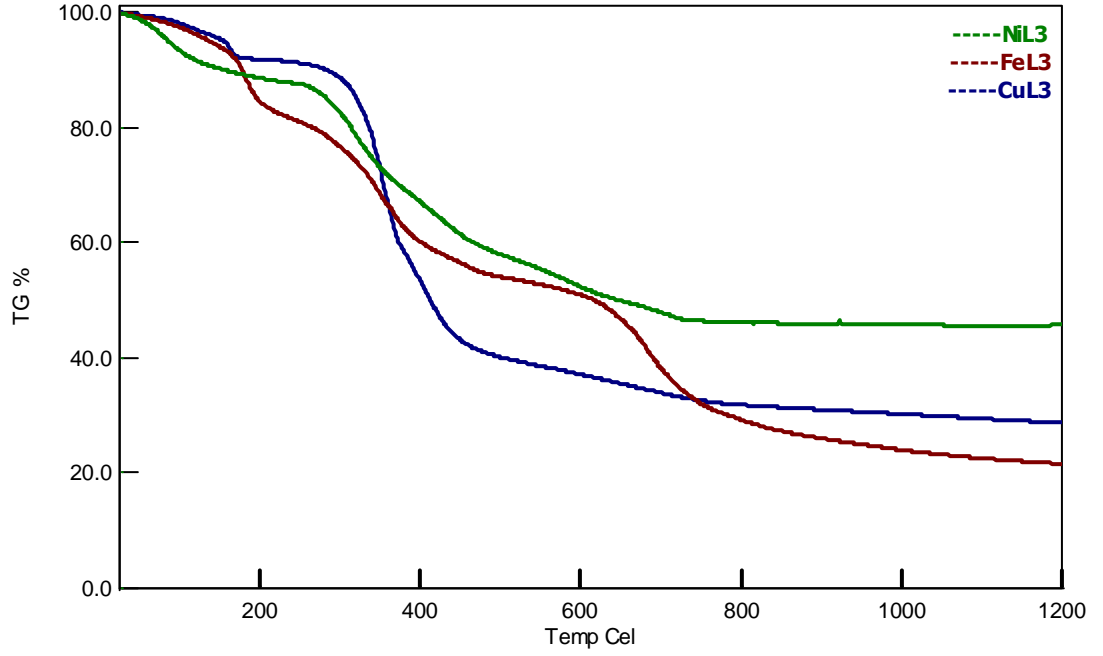
Şekil 30. L¹ Ligandının Fe^{II}, Cu^{II} ve Ni^{II} termogramları

L² ligandının aynı metallerle komplekslerinin termogramlarından elde edilen sonuçta L¹'e benzer şekildedir. Yine FeL² kompleksinin içerisinde en kararlı olduğu gözükmemektedir (Şekil 31).



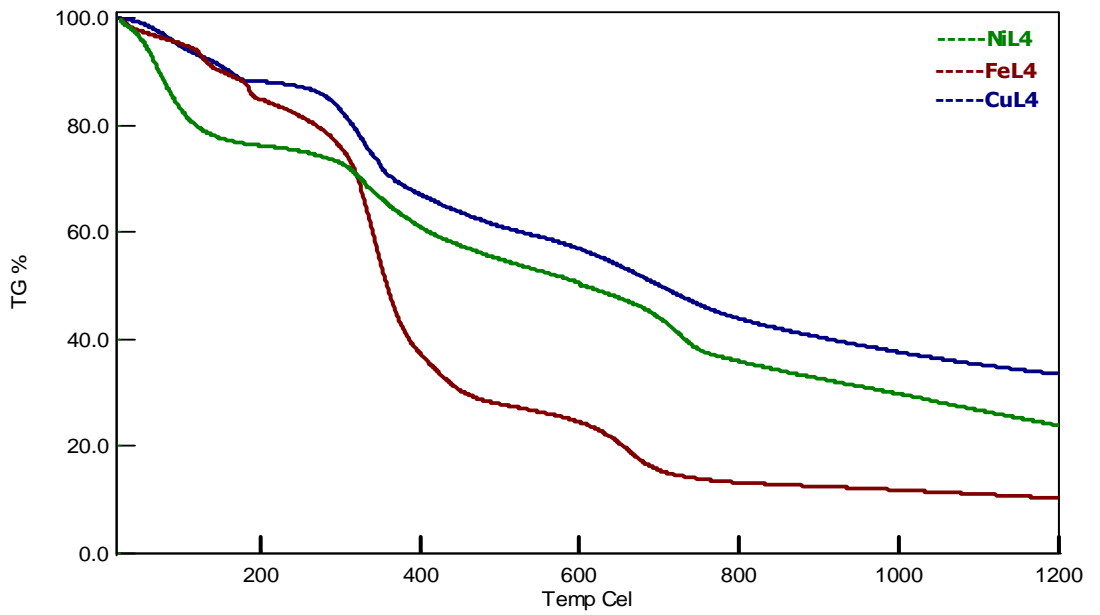
Şekil 31. L² Ligandının Fe^{II}, Cu^{II} ve Ni^{II} termogramları

L^3 ligandı içinde aynı şeyleri söylemek mümkündür. N_3S donör setine sahip koordinasyon sayısı altı olan demir kompleksi en kararlısıdır (Şekil 32).



Şekil 32. L^3 Ligandının Fe^{II} , Cu^{II} ve Ni^{II} termogramları

L^4 ligandının komplekslerinde termal kararlı kompleksin NiL^4 olarak belirlenmiştir (Şekil 33).



Şekil 33. L^4 Ligandının Fe^{II} , Cu^{II} ve Ni^{II} termogramları

Çizelge 9. Termal analiz verileri ve komplekslerin önerilen kapalı formülleri.

Kompleksler	Bozunma Basamağı	Onset (°C)	DTG max (°C)	Endset (°C)	Ayrılan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Atık Deneysel (Teorik)
						Deneysel	Hesap.	
[CuL ₁]Cl ₂ .H ₂ O	1	25		197	H ₂ O	4,00	4,48	CuO 28,20
	2	279	344	415	L ₁ +Cl ₂	67,40	75,73	(19,78)
[CuL ₂]Cl ₂ .1.5H ₂ O	1	25		111	H ₂ O	6,80	8,20	CuO 28,60
	2	132	146	162				
[CuL ₂]Cl ₂ .1.5H ₂ O	3	280	327	456	L ₂ +Cl ₂	64,40	75,00	(18,66)
	1	25		136	H ₂ O	8,20	8,48	CuO 28,70
[CuL ₃]Cl ₂ .2H ₂ O	2	156	162	170				
	3	302	362	445				
[CuL ₃]Cl ₂ .2H ₂ O	4	587	693	755	L ₃ +Cl ₂	62,80	72,77	(18,65)
	1	58	109	177	H ₂ O	12,00	13,11	CuO 33,50
[CuL ₄]Cl ₂ .3H ₂ O	2	282	329	362				
	3	607	704	776	L ₄ +Cl ₂	54,50	67,57	(19,30)
[FeL ₁]Cl ₂ .H ₂ O	1	28		74	H ₂ O	6,00	4,56	FeO 24,30
	2	145	173	191				
[FeL ₁]Cl ₂ .H ₂ O	3	243	276	292				
	4	340	366	455	L ₁ +Cl ₂	68,40	77,20	(18,22)
[FeL ₁]Cl ₂ .H ₂ O	5	653	807	931				
	1	15		70	H ₂ O	8,30	8,42	FeO 17,40
[FeL ₂]Cl ₂ .2H ₂ O	2	116	126	142				
	3	275	364	430				
[FeL ₂]Cl ₂ .2H ₂ O	4	600	656	696	L ₂ +Cl ₂	73,50	74,75	(16,82)
	1	25		130	H ₂ O	4,00	4,52	FeO 21,60
[FeL ₃]Cl ₂ .H ₂ O	2	171	186	202				
	3	284	352	478	L ₃ +Cl ₂	74,40	77,47	(18,04)
[FeL ₃]Cl ₂ .H ₂ O	4	636	683	729				
	1	25		105	H ₂ O	15,30	15,24	FeO 13,40
[FeL ₄]Cl ₂ .H ₂ O	2	118	127	138				
	3	179	187	191				
[FeL ₄]Cl ₂ .H ₂ O	4	298	344	448				
	5	610	667	706	L ₄ +Cl ₂	71,00	67,36	(17,38)
[NiL ₁]Cl ₂ .3.5H ₂ O	1	50	71	93	H ₂ O	14,40	14,25	NiO 27,00
	2	166	197	222				
[NiL ₁]Cl ₂ .3.5H ₂ O	3	320	338	354	L ₁ +Cl ₂	58,2	68,84	(16,89)
	1	45	81	105	H ₂ O	7,00	6,66	NiO 25,20
[NiL ₂]Cl ₂ .1.5H ₂ O	2	157	170	187				
	3	272	381	409				
[NiL ₂]Cl ₂ .1.5H ₂ O	4	489	510	542	L ₂ +Cl ₂	67,80	75,77	(17,74)
	1	58	78	115	H ₂ O	21,20	20,36	NiO 18,80
[NiL ₄]Cl ₂ .5H ₂ O	2	296	329	392				
	3	688	725	756	L ₄ +Cl ₂	59,10	62,95	(17,49)

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

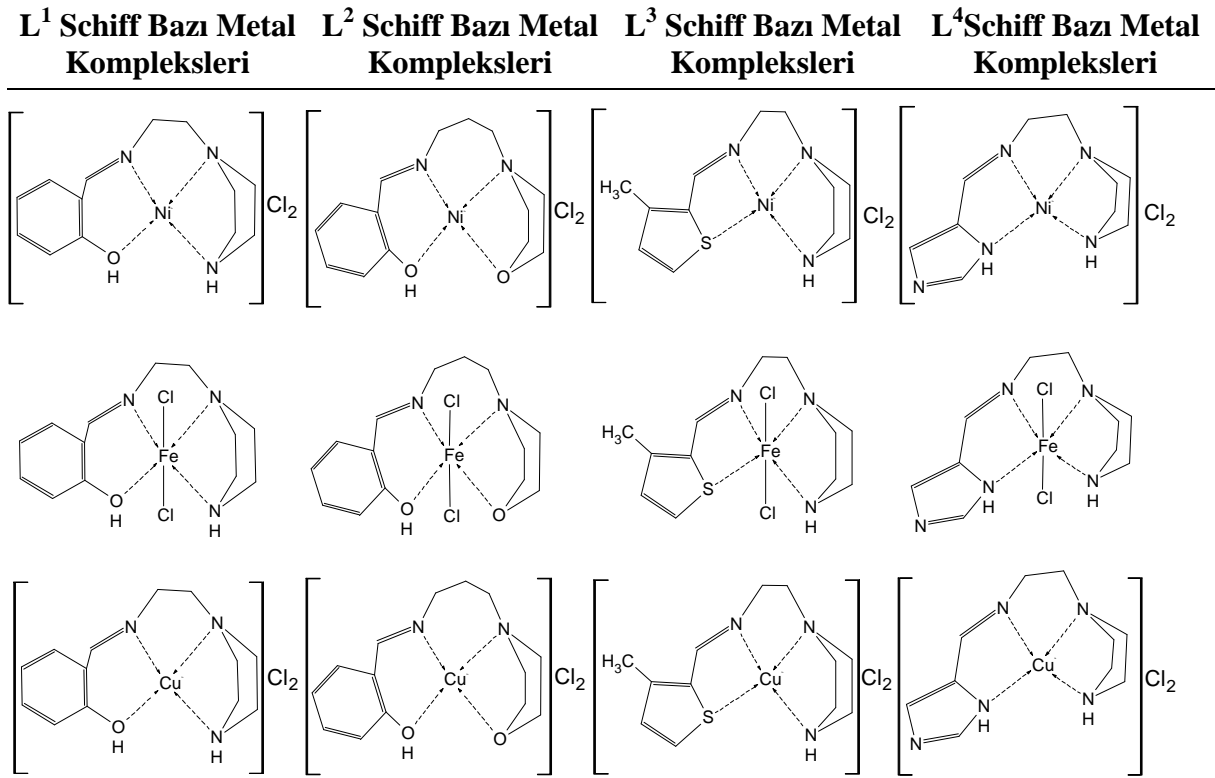
Anorganik komplekslerde termal kararlılık genelde metal atomu ile ligandın tepkime ısısının ölçülmesi ile belirlenir. Anorganik bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesi, sanayide, tıpta, biyolojide, maddelerin elektro ve termokromik özelliklerinin belirlenmesinde, antioksidan, boyar maddelerin kullanımında, antibakteriyel özelliklerde ve katalizörlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli ipuçları verir. Çalışmada, metalle bağ oluşturabilecek atom sayısı dört olacak şekilde çeşitli amin ve aldehitlerden oluşan yüksüz, dört donör atomlu imin bileşikleri hazırlandı. Öncelikle bu ligantların kimyasal tanımlamaları yapıldı. Bunun için FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları alındı. Yapılar çözüldükten sonra bu ligantların metallerle kompleksleri hazırlandı. Bu amaçla üç metal iyonu seçildi. Cu^{II} , Ni^{II} ve Fe^{II} kompleksleri hazırlandı. Bunların hepsi birinci sıra geçiş elementidir ve yükleri de aynıdır. Bu iyonların seçilmesinde özel bir amaç yoktur. Ancak etkin çekirdek yükünün ve ligandlardaki farklı donör atomların ve koordinasyon sayılarının termal kararlılığa bir etkisinin olup olmadığı belirlenebilir. Ligandlarda donör atomlar N_3S , N_4 , N_3O ve N_2O_2 olarak seçildi. FT-IR spektrumları incelendiğinde ligantların imin azotu, salisilaldehitin hidroksili, piperazin ve morfolin halkalarındaki azot ve oksijenlerden bağlandığı belirlendi. Bu gruplara ait FT-IR gerilme titreşimlerinin değiştiği gözlemlendi. Bu FT-IR verileri Çizelge 10'da verilmektedir. Genelde bakır ve nikelin koordinasyon sayısı dört olan kompleksler oluşturduğu düşünülürse bunlar koordinasyon sayısı daha yüksek olan demir kompleksleri ile karşılaştırılabilir. Hazırlanan komplekslerin kimyasal tanımlamaları FT-IR, manyetik alandaki duyarlılıkları ve termal analiz çalışmaları ile yapıldı. Bu çalışmalardan elde edilen verilere göre komplekslerin yapıları önerildi (Çizelge 11). Ni^{II} komplekslerinin karedüzlem, Fe^{II} komplekslerinin oktahedral ve Cu^{II} komplekslerinin karedüzlem veya tetrahedral yapıda oldukları düşünülmektedir.

Çizelge 10. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR verileri.

KBr, cm ⁻¹	v(OH)	v(NH)	v(C-O-C)	v(HC=N)	v(C-O)	v(C-N)	v(C-S)
L ¹	3256	-	-	1632	1279	1150	-
Ni-L ¹	3367	-	-	1627	1344	1151	-
Fe-L ¹	3399	-	-	1611	1307	1149	-
Cu-L ¹	3435	-	-	1635	1301	1200	-
L ²	3600-3500	-	2685	1633	-	1142-1117	-
Ni-L ²	3367	-	2609	1628	-	1105	-
Fe-L ²	3399	-	2604	1613	-	1105	-
Cu-L ²	3444	-	2684	1640	-	1081	-
L ³	3296	3098	-	1627	-	1155	620
Ni-L ³	3398	-	-	1624	-	1064	639
Fe-L ³	3399	3192	-	1629	-	1107	685
Cu-L ³	3573	3130	-	1652	-	1064	629
L ⁴	3319	3079	-	1632	-	1151	-
Ni-L ⁴	3367	-	-	1627	-	1117-1005	-
Fe-L ⁴	3399	3190	-	1629	-	1106	-
Cu-L ⁴	3348	3114	-	1623	-	1112	-

Termal veriler ve FT-IR spektrumlarından kompleks yapılarda çeşitli şekillerde su moleküllerinin olduğu belirlendi (adsorbe, ligand ve kristal suyu) . Termogramlar ve FT-IR spektrumları alınmadan önce komplekslerin vakum etüvde 90 °C kurutulduğu düşünülürse bunların adsorbe su molekülleri olmadığı (eğer kompleksler hidroskopik değilse) düşünülebilir. Komplekslerin manyetik alandaki duyarlılıklarına göre nikel komplekslerinin diyamanyetikdir. Bakır ve demir komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği belirlendi (Çizelge 8).

Çizelge 11. Komplekslerin önerilen yapıları.



Termal kararlılık eğilimini belirlemek için termal bozunmanın başladığı onset sıcaklıklarından yararlanıldı (Çizelge 9'daki verilerden). Termal çalışmalar 25 – 1200 °C arasında yapıldı. Genelde iki veya üç basamaklı bozunmalar görüldü. Birinci basamak 25-240 °C aralığında yapıdaki su moleküllerinin ayrıldığı görüldü. Dehidrasyon basamağına ait endotermik pik TG-DTG-DTA termogramında gözükmemektedir. Bazı komplekslerde bu aralıktaki bozunmalar tek basamakta gerçekleşirken bazılarında iki basamakta gerçekleşmektedir. Tek basamakta gerçekleşen dehidrasyonlar su moleküllerinin eşenerjili olarak bağlandığını göstermektedir. Dehidrasyon basamağı genelde birden fazla tip kimyasal değişim gösterir. Merkez atomuna bağlı suyun ayrılması koordinasyon bileşiğinin bozunmasının bir göstergesidir. Kristal yapıdaki su daha farklı bir sıcaklıkta yapıdan ayrılmaya başlar. Bu tür sular yapıda çok sayıda hidrojen bağları ile molekülleri bir arada tutar. Bu yerel bağlar birinci basamak bozunmanın türünü de belirler. İki farklı bozunma veren dehidrasyon basamağı yapıda farklı bağlanma türünde suların olduğunun bir göstergesidir. İkinci ve üçüncü basamak bozunmalar yapıdaki ligantların ortamdan uzaklaşması sonucu çıkmaktadır.

Metal komplekslerin termogramları:

Bakırın L^1 , L^2 ve L^3 ligandları ile verdiği komplekslerde CuL^3 kompleksinin termal olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Bakır komplekslerinin termal analiz verilerinden yapısında oksijen donör grubu içeren ligantların kararlılıklarının azaldığı buna karşın yapısında kükürt ve dört tane donör azot bulunduran ligantların oluşturduğu komplekslerin daha kararlı olduğu görülmektedir. Dört azotlu bakır kompleksinin üçüncü bozunma basamağı 800 °C de bitmektedir. CuL^4 kompleksinin çalışılan sıcaklık aralığında daha kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 27).

Demirin aynı ligandlarla verdiği komplekslerin termogramları Şekil 28’de görülmektedir. Bu komplekslerin yapılarında su bulunduğu termogramlarda görülmektedir. Dehidrasyon basamağına ait endotermik pik ve ağırlık kayıp yüzdeleri Ek 32, 35, 38 ve 40’daki TG-DTG-DTA termogramlarında görülmektedir. Demirin koordinasyon sayısı göz önüne alındığında yapısında klor atomları da vardır. Demir kompleksleri içinde termal olarak en kararlısı FeL^1 kompleksidir.

Nikelin aynı ligandlarla verdiği komplekslerin termogramları Şekil 29’da verilmektedir. NiL^4 kompleksinde de yaklaşık 5 mol su olduğu görülmektedir. Son termal bozunma göz önüne alındığında NiL^4 kompleksinin en kararlı yapıyı oluşturduğu görülmektedir.

Ligantların metal kompleksleri:

L^1 ligandının farklı üç metal komplekslerinin termogramları değerlendirildiğinde; demir kompleksinin daha kararlı olduğu görülmektedir.

L^2 ligandının aynı metallerle komplekslerini termogramlarından elde edilen sonuçta L^1 e benzer şekildedir. Yine FeL^2 kompleksinin içlerinde en kararlı olduğu gözükmektedir.

L^3 ligandı içinde aynı şeyleri söylemek mümkündür. N_3S donör setine sahip koordinasyon sayısı altı olan demir kompleksi en kararlısıdır.

L^4 ligandının komplekslerinde termal kararlı kompleks NiL^4 olarak belirlenmiştir.

Anorganik komplekslerin termal bozunmaları basit değildir ve bir çok basamaktan oluşabilir. Çalışılan ligandlarda termal bozunmalar iki veya daha fazla basamaktan oluşmaktadır. Ligantların yapılarının termal kararlılık üzerinde etkisi vardır. Bunlar genelde metalle kompleks oluşturan şelat yapısındaki ligandın beşli ve altılı halka oluşturması ve bunların sayısı termal kararlılığa etki etmektedir. Termal bozunma metal-donör atom arasındaki bağın kopması ile başlamaktadır. Bu nedenle metal- donör atom

arasındaki bağ kuvveti termal bozunmada etkilidir. Termal bozunmaya merkez atomunun da etkisi vardır. Demirde koordinasyon sayısının yüksek olması (bakır ve nikel göre) demir komplekslerinin daha kararlı olmasına neden olmuştur. Komplekslerin tamamının erimeden bozunmaya başladığı görülmüştür. Genelde bozunma, dehidrasyon ve ligandın ayrılmasından oluşmaktadır. Komplekslerde kristal suyunun bulunması kompleksin termal kararlılığını da etkilemektedir. Bazı komplekslerde 1200 °C de dahi termal bozunma sonlanmamıştır. Çalışılan tüm komplekslerde bozunma ürünleri endotermik pik vermektedir. Atıklarla ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Bozunma sonucu atık olarak NiO (yeşil kristal), CuO (siyah toz) ve FeO (siyah kristal) kaldığı görüldü.

KAYNAKLAR

Anonim (20 Ocak 2011) <http://www.sherwood-scientific.com/msb/msbindex.html>.

Appleton T.G., Connor J.W. ve Hall J.R., 1988. S,O- versus S,N-chelation in the reactions of the cis-diamminediaquaplatinum(II) cation with methionine and S-methylcysteine. *Inorganic Chemistry*, 27: 130-137.

Bai G.Y., Dong B., Lü Y.Y., Wang K.Z., Jin L.P. ve Gao L.H. A., 2004. Comparative Study Of The İnteraction Of Two Structurally Analogue Ruthenium(II) Complexes With DNA. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98: 2011-2015.

Bekaroğlu Ö., 1972. Koordinasyon Kimyası. *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları*, İstanbul.

Brown M.E., 2004. Introduction to Thermal Analysis; Techniques and Applications. *Kluwar Academic Publishers*, NewYork.

Cavalheiro E.T.G., Dockal E.R., Lemos F.C.D. ve Schpector J.Z., 2001. The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N0-bis(salicylidene)-1,2- ciclohexdiamine (Salcn). *Thermochimica Acta*, 370 : 129-133.

Chen D. ve Martel A.E., 1987. Dioxygen affinities synthetic cobalt Schiff base complexes. *Inorganic Chemistry*, 26 : 1026-1030.

Dockal E.R., Aranha P.E., Souza J.M., Romera S., Ramos L.A., Santos M.P. ve Cavalheiro E.T.G., 2007. Thermal behaviour of vanadyl complexes with Schiff bases derived from trans-N,N'-bis (salicylidene)-1,2- ciclohexdiamine (t-salen). *Thermochimica Acta*, 453 : 9-13.

Donia A.M., 1998. Thermal stability of transition-metal complexes. *Thermochimica Acta*, 320 : 187-199.

Emara A.A.A. ve Abou-Hussen A.A.A., 2006. Spectroscopic studies of bimetallic complexes derived from tridentate or tetradentate Schiff bases of some di- and tri-valent transition metals. *Spectrochimica Acta Part A*, 64 : 1010–1024.

- El-Bardicy M.G., Mohamed M.Y. ve Tawakkol M.S., 1990. Analysis Of Thiabendazole Via Its Metal-Complexes. *Analytical Letters*, 23:1385-1416.
- Fessenden R.J. ve Fessenden J.S., Çeviri Editörü : Prof. Dr. Tahsin UYAR, 1990, *Organic Chemistry*, 610.
- Fita P., Luzina E., Dziembowska T., Kopec D., Piatkowski P., Radzewicz Cz. ve Grabowska A., 2005. Keto-enol tautomerism of two structurally related Schiff bases: Direct and indirect way of creation of the excited keto tautomer. *Chemical Physics Letters*, 416 : 305-310.
- Fluharty A.L., 1974. The Chemistry Of The Thiol Group, *Wiley*, NewYork, 13 : 589-669.
- Gündüzalp A.B., Keskiöglü E., Çete S., Hamurcu F. ve Erk B., 2008. Cr(III), Fe(III) and Co(III) complexes of tetradentate (ONNO) Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity. *Spectrochimica Acta Part A*, 70 : 634–640.
- Greenwood N.N. ve Ernschaw A., 1984. Chemistry of the Elements. *Pergamon*, NewYork.
- Holm R.H. ve Truex T.J., 1971. Nontemplate Synthesis of an Unsaturated Tetraaza macrocycle and Its Metal (II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 93: 285-286.
- Joseyphus R.S. ve Nair M.S., 2010. Synthesis, characterization and biological studies of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes derived from indole-3-carboxaldehyde and glycylglycine as Schiff base ligand. *Arabian Journal of Chemistry*, 3: 195–204.
- Jones R.D., Summerville D.A. ve Basolo F., 1979. *Chemical Reviews*, 79 : 139.
- Kumar D.N. ve Garg B.S., 2006. Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N₂O₂ donor groups. *Spectrochimica Acta Part A*, 64 : 141–147.

- Kömürlü F., Canpolat E. ve Kaya M., 2004. 1-[1,2-bis(hidroksiamino)etil]-4-metilpiperidin Ligandının Sentezi Karakterizasyonu ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. *F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 : 661-667.
- Maccari R., Ottana R., Bottari B., Rotondo E. ve Vigorita M.G., 2004. In Vitro Advanced Antimycobacterial Screening Of Cobalt(II) And Copper(II) Complexes Of Fluorinated İsonicotinoylhydrazones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14:5731-5733.
- Mishra A.P. ve Jain R.K., 2010. Microwave synthesis, spectroscopic, thermal and biological significance of some transition metal complexes containing heterocyclic ligands. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(6):51-61.
- Mohamed G.G., 2006. Synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylimine) Schiff base ligands and their metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 64 : 188–195.
- Nejati K., Rezvani Z. ve Seyedahmadian M., 2009. The synthesis, characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. *Dyes and Pigments*, 83 : 304–311.
- Norman R.E., Ranford J.D. ve Sadler P.J., 1992. ChemInform Abstract: Platinum(II) Methionine Complexes: Metabolites of Cisplatin. *Inorganic Chemistry*, 31: 877-888.
- Öztürk, N.S., 1998. Degisik Piridin Aldehitler ile Çesitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçis Metal Komplekslerinin Hazırlanması. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, İstanbul.
- Prabhumirashi L.S. ve Khoje J.K., 2002. TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu(II) chloride, nitrate, sulphate, acetate and oxalate. *Thermochimica Acta*, 383 : 109-118.
- Ranconi L. ve Sadjer P.J., 2007. Using coordination chemistry to desing new medicines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251: 1633-1648.

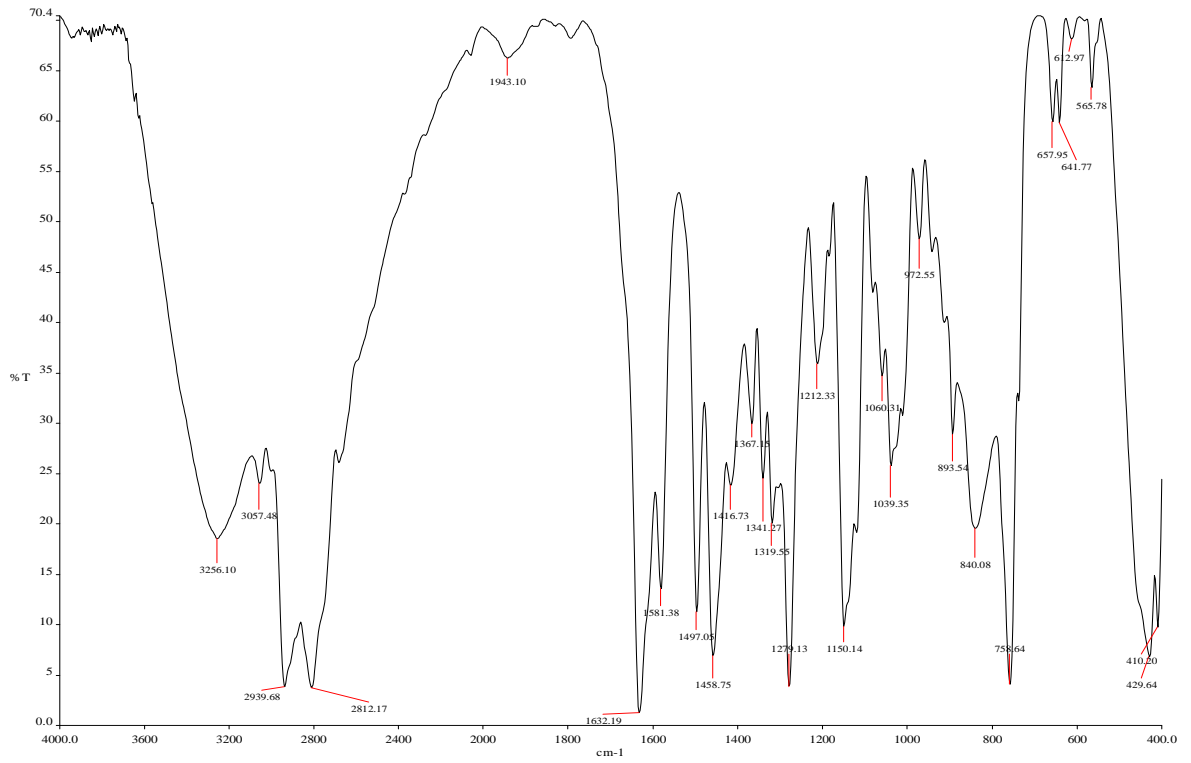
- Refat M.S., El-Korashy S.A., Kumar D.N. ve Ahmed A.S., 2008. Syntheses and characterization of Ru (II) with chelating containing ONNO donor quadridentate Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A*, 70 : 898–906.
- Roat-Malone R.M., 2002. Bioinorganic Chemistry, *Wiley*, New Jersey.
- Saghatforoush L.A., Chalabian F., Aminkhani A., Karimnezhad G. ve Ershad S., 2009. Synthesis, spectroscopic characterization and antibacterial activity of new cobalt (II) complexes of unsymmetrical tetradentate (OSN₂) Schiff base ligands. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 : 4490 – 4495.
- Salman S.R., Forront R.D. ve Lindon J.C., 1991. Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases by mutinuclea magnetic resonance. *Spectroscopy letters*, 24 (9), 1071-1078.
- Schiff H., 1869. Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie*, 150, 193-200.
- Serin S., Gök Y., Karaböcek S. ve Gültekin N., 1994. Determination of Nickel and Copper Using Vic-Dioximes and Potentiometric Titration, *Analyst*, 119 : 1629 - 1632.
- Sharaby C.M. ve Mohamed G., 2007. Metal Complexes Of Schiff Base Derived From Sulphametrole And o-Vanilin Synthesis, Spectral, Thermal Characterization And Biological Activity. *Spectrochimica Acta Part A*, 66 : 949–958.
- Soliman A.A. ve Mohamed G.G., 2004. Study of the ternary complexes of copper with salicylidene-2-aminothiopheol and some amino acids in the solid state. *Thermochimica Acta*, 421: 151-159.
- Soliman A.A., Saadia A.A. ve Orabi A., 2006. Spectral and thermal studies of some chromium and molybdenum complexes with ONO donor Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A*, 65: 841–845.
- Spinu C., Pleniceanu M. ve Tigae C., 2008. Biologically active transition metal chelates with a 2-thiophenecarboxaldehyde - Derived Schiff base: Synthesis, characterization and antibacterial properties. *Turkish Journal of Chemistry*, 32 : 487-493.

- Takuma Y., Hidekazu A., Syuhei Y., Yasuhiro F., Koichiro J., Tokohiro O. ve Hideki M., 2006. CoIII Complexes with Square-Planar N₂S₂ and N₂(SO₂)₂- Type Ligands as An Active Site Structural Model for Nitrile Hydratase – Biological Implications of an Amidate Coordination. *Inorganic Chemistry*, 18: 3753-3761.
- Trimukhe K.D. ve Varma A.J., 2009. Metal complexes of crosslinked chitosans: Correlations between metal ion complexation values and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 75 : 63–70.
- Tuncel M., Özbülbul A. ve Serin S., 2008. Synthesis and characterization of thermally stable Schiff base polymers and their copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes. *Reactive & Functional Polymers*, 68 : 292–306.
- Tümer M., Köksal H., Şener M. K. ve Serin S., 1999. Antimicrobial Activity Studies Of The Binuclear Metal Complexes Derived From Tridentate Schiff Base Ligands. *Transition Metal Chemistry*, 24:414-420.
- Wu R., Liu Q., Liang X., Yang X., Wang X., Sun H., Lu Y. ve Guo Z., 2009. Reactivity of Platinum-based antitumor drugs towards a met- and His-rich 20 mer peptide corresponding to the N-terminal domain of human copper transporter. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 14: 1313-1323.
- Yıldız M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 1998. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6 dioxaoctane. *Journal of Molecular Structure*, 441: 1-10.

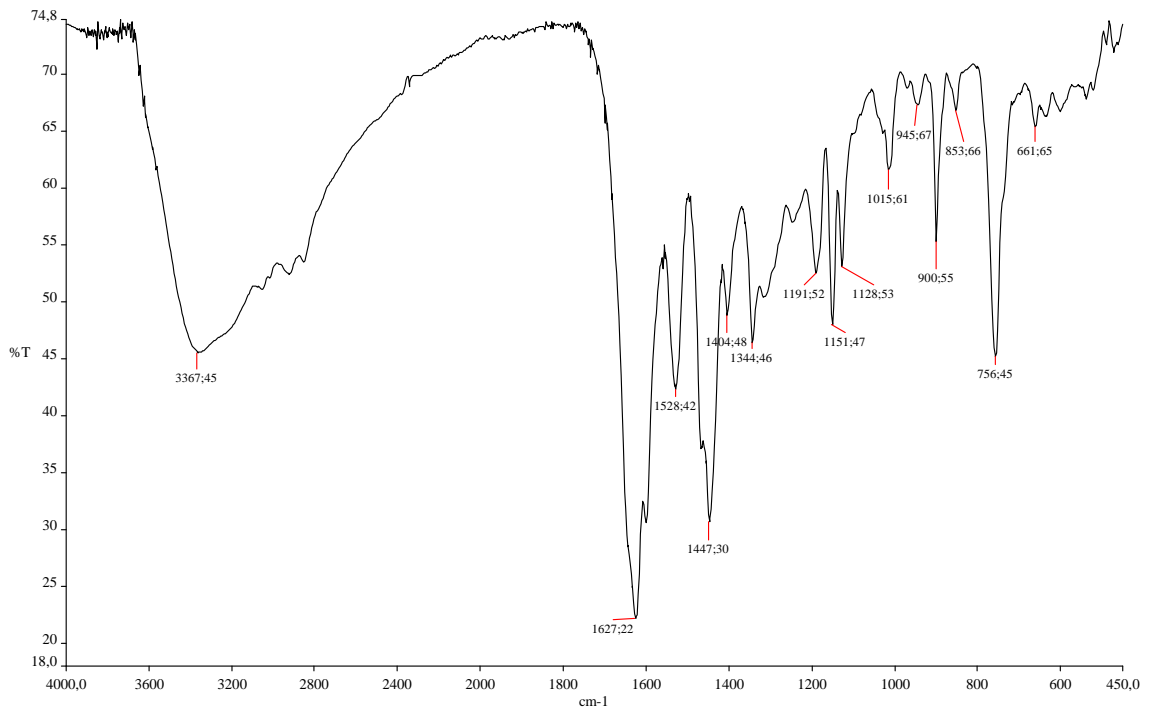
EKLER

	Sayfa No
Ek 1. L ¹ Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	III
Ek 2. Ni-L ¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.	III
Ek 3. Fe-L ¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.	IV
Ek 4. Cu-L ¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	IV
Ek 5. L ² Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	V
Ek 6. Ni-L ² Kompleksinin FT-IR spektrumu.	V
Ek 7. Fe-L ² Kompleksinin FT-IR spektrumu.	VI
Ek 8. Cu-L ² Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	VI
Ek 9. L ³ Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	VII
Ek 10. Ni-L ³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.	VII
Ek 11. Fe-L ³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.	VIII
Ek 12. Cu-L ³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	VIII
Ek 13. L ⁴ Schiff bazının FT-IR spektrumu.....	IX
Ek 14. Ni-L ⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu.	IX
Ek 15. Fe-L ⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu..	X
Ek 16. Cu-L ⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	X
Ek 17. L ¹ Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu.	XI
Ek 18. L ² Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu	XI
Ek 19. L ² Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu (8-6 ppm aralığı)	XII
Ek 20. L ² Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu (4-1.5 ppm aralığı).	XII
Ek 21. L ³ Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu.	XIII
Ek 22. L ⁴ Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu..	XIII
Ek 23. L ¹ Schiff bazının ¹³ C-NMR spektrumu	XIV
Ek 24. L ² Schiff bazının ¹³ C-NMR spektrumu	XIV

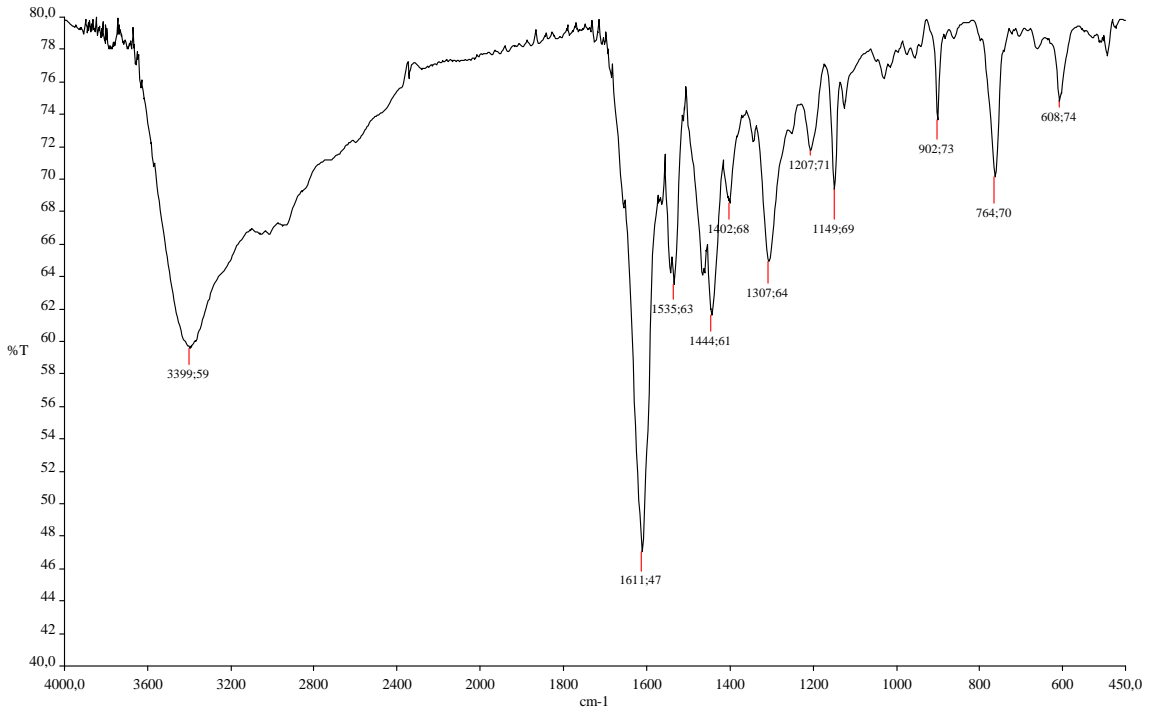
Ek 25. L ³ Schiff bazının ¹³ C-NMR spektrumu.	XV
Ek 26. L ⁴ Schiff bazının ¹³ C-NMR spektrumu.	XV
Ek 27. L ¹ Schiff bazının Mass spektrumu.....	XVI
Ek 28. L ² Schiff bazının Mass spektrumu.....	XVI
Ek 29. L ³ Schiff bazının Mass spektrumu.....	XVII
Ek 30. L ⁴ Schiff bazının Mass spektrumu.....	XVII
Ek 31. L ¹ Schiff bazının Cu ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XVIII
Ek 32. L ¹ Schiff bazının Fe ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XVIII
Ek 33. L ¹ Schiff bazının Ni ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XIX
Ek 34. L ² Schiff bazının Cu ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XIX
Ek 35. L ² Schiff bazının Fe ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XX
Ek 36. L ² Schiff bazının Ni ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XX
Ek 37. L ³ Schiff bazının Cu ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XXI
Ek 38. L ³ Schiff bazının Fe ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XXI
Ek 39. L ⁴ Schiff bazının Cu ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XXII
Ek 40. L ⁴ Schiff bazının Fe ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XXII
Ek 41. L ⁴ Schiff bazının Ni ^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.....	XXIII



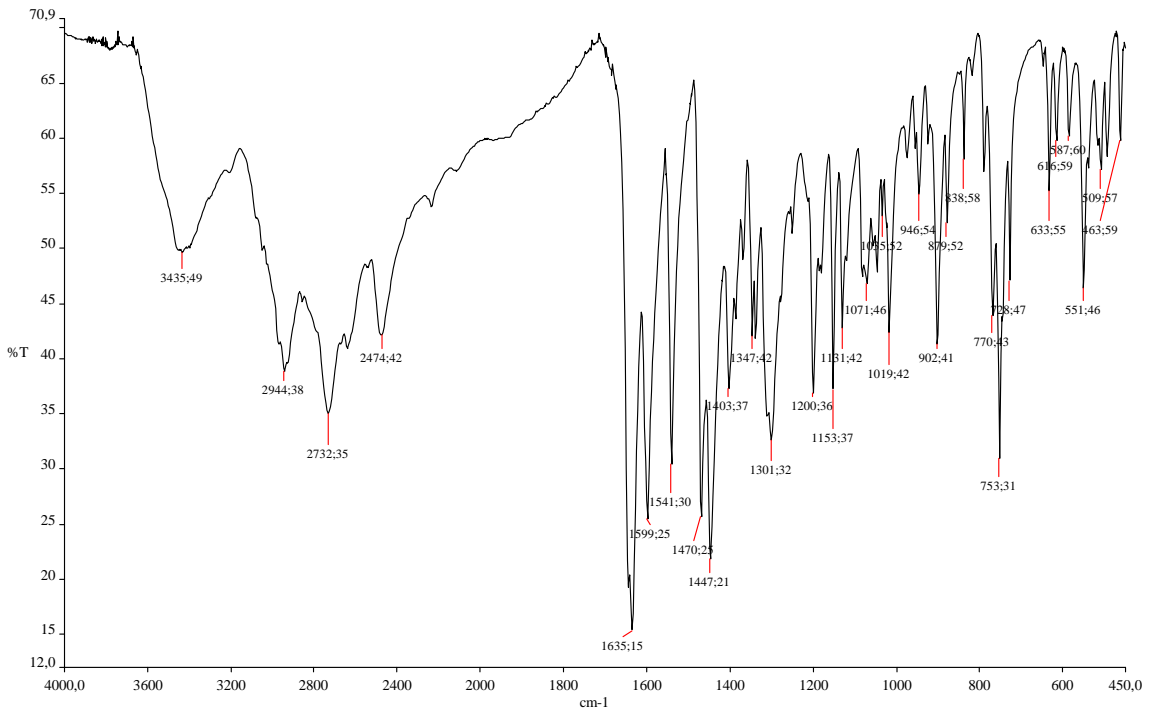
Ek 1. L¹ Schiff bazının FT-IR spektrumu.



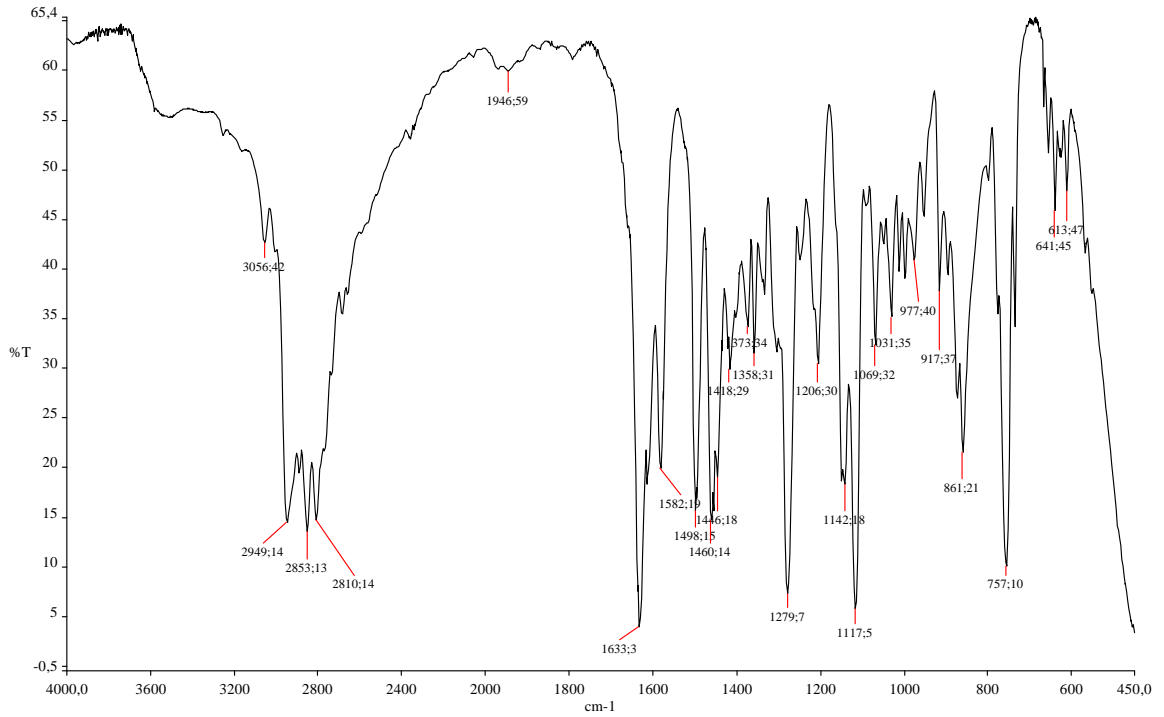
Ek 2. Ni-L¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



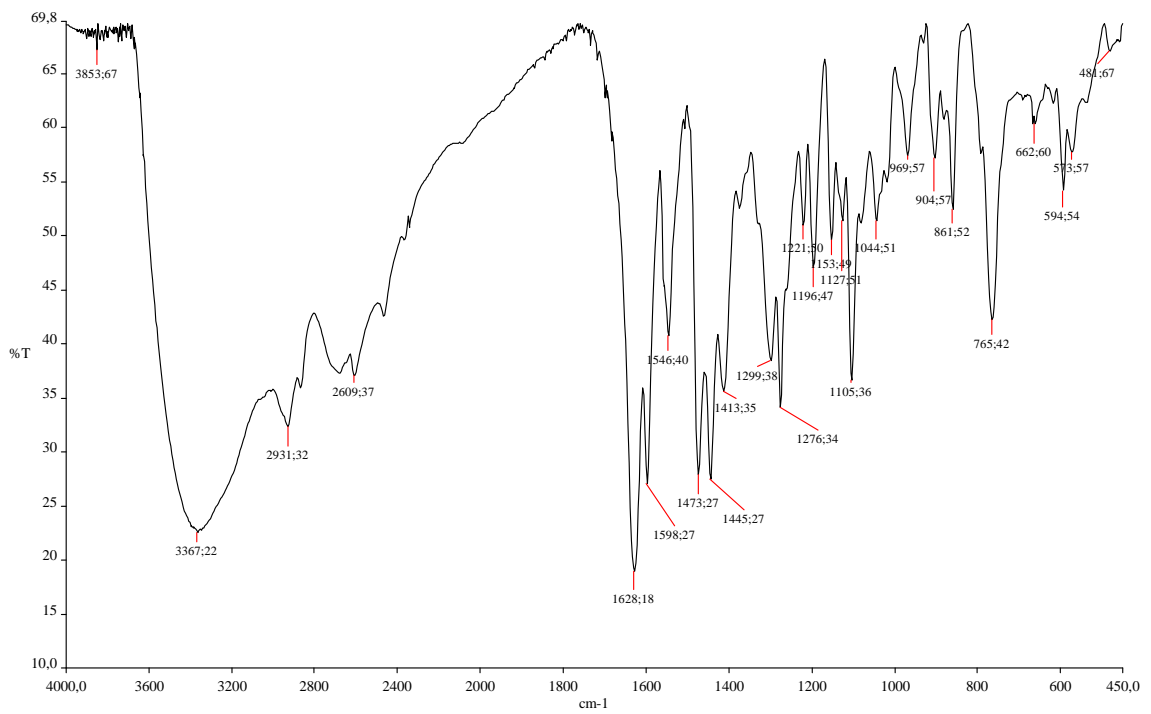
Ek 3. Fe-L¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



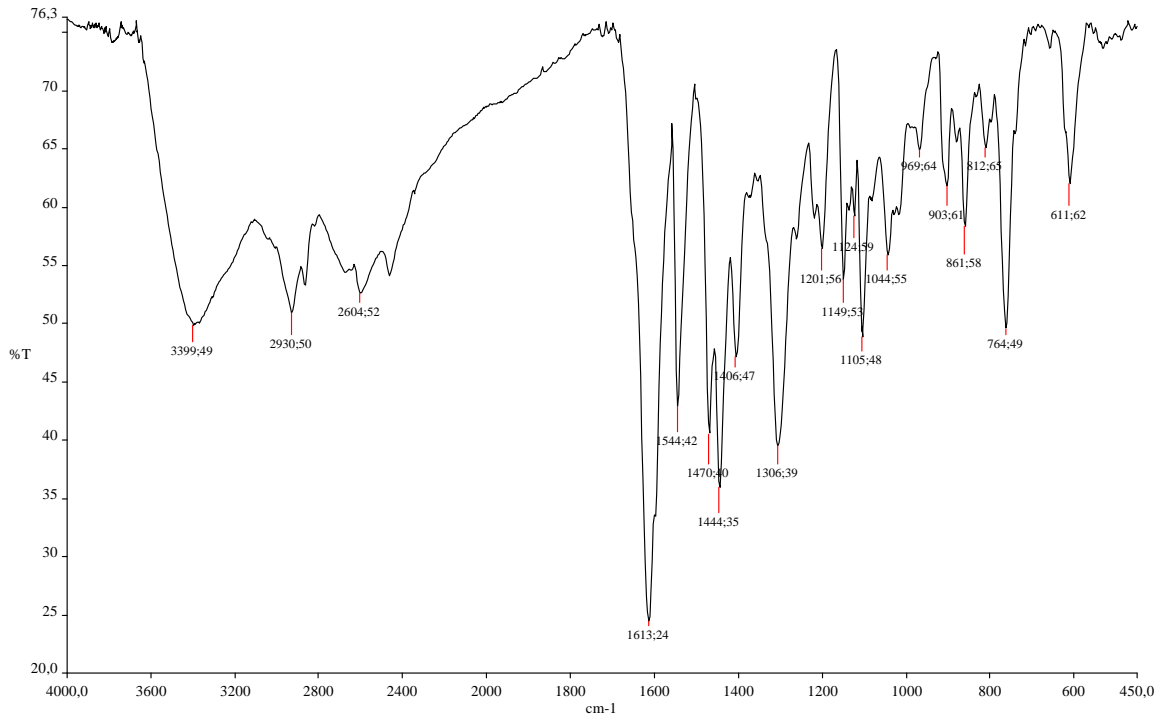
Ek 4. Cu-L¹ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



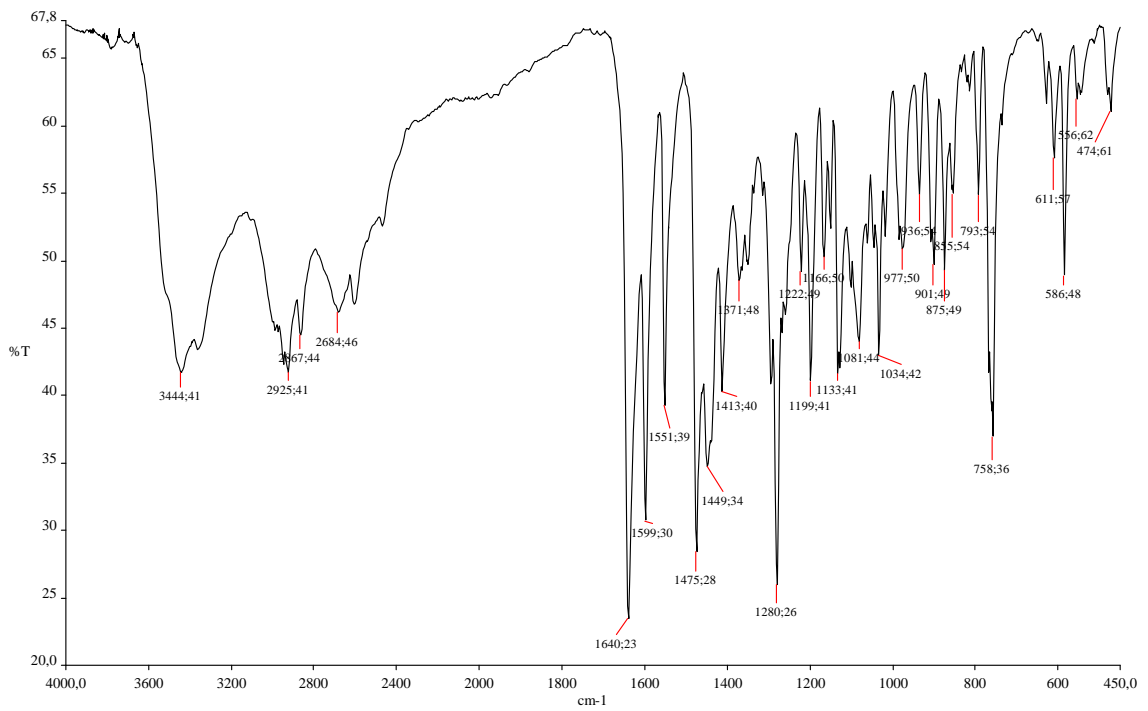
Ek 5. L² Schiff bazının FT-IR spektrumu.



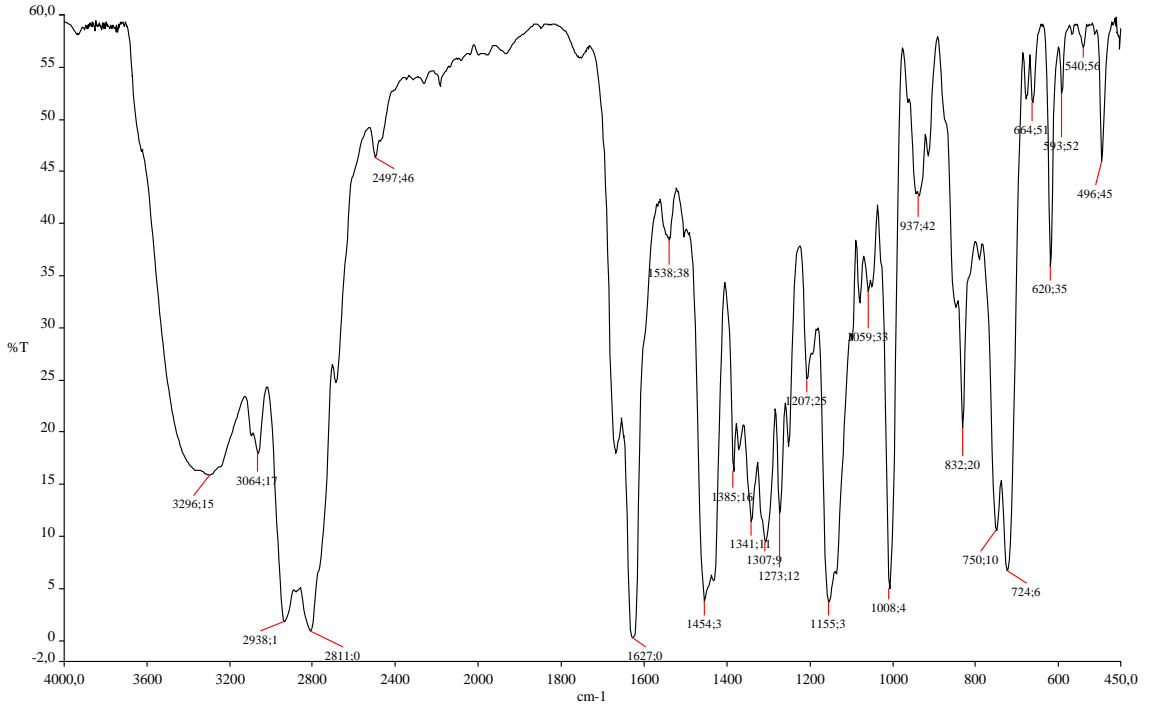
Ek 6. Ni-L² Kompleksinin FT-IR spektrumu.



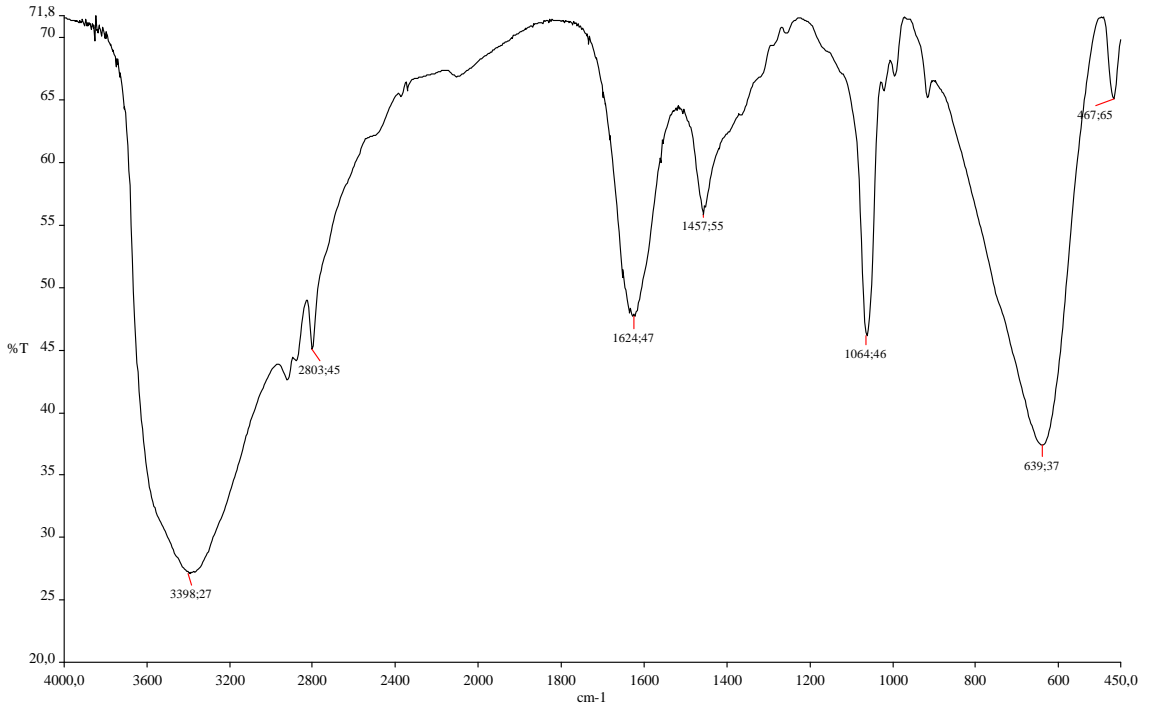
Ek 7. Fe-L² Kompleksinin FT-IR spektrumu.



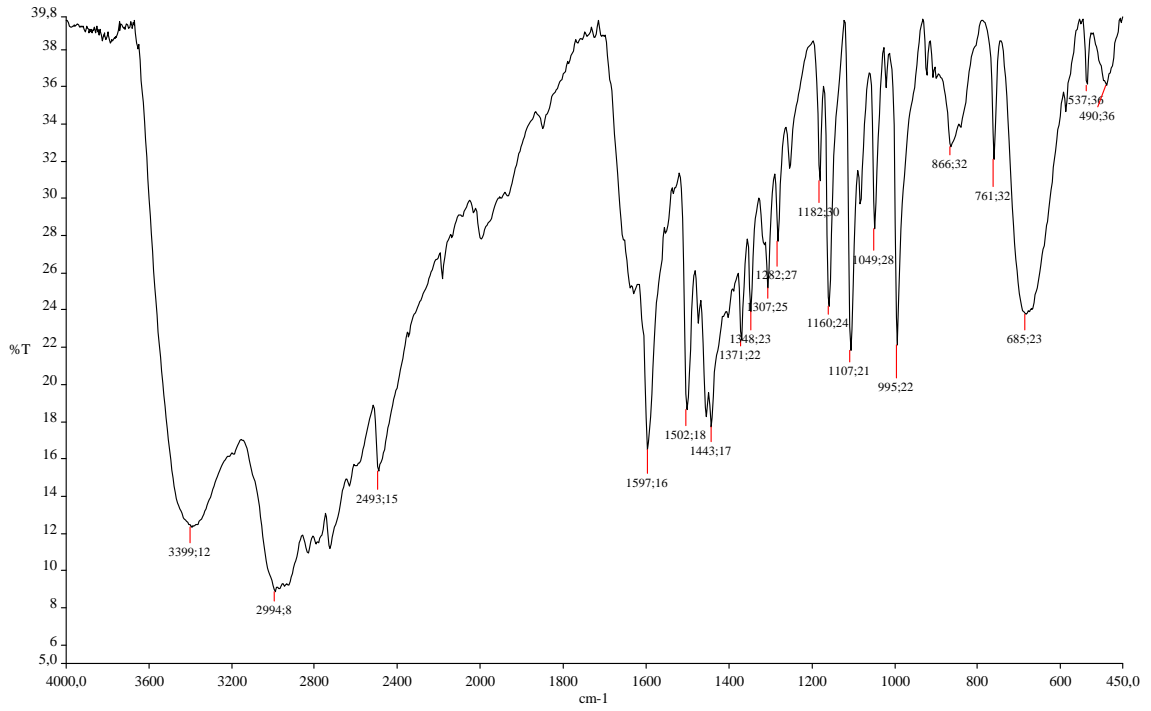
Ek 8. Cu-L² Kompleksinin FT-IR spektrumu.



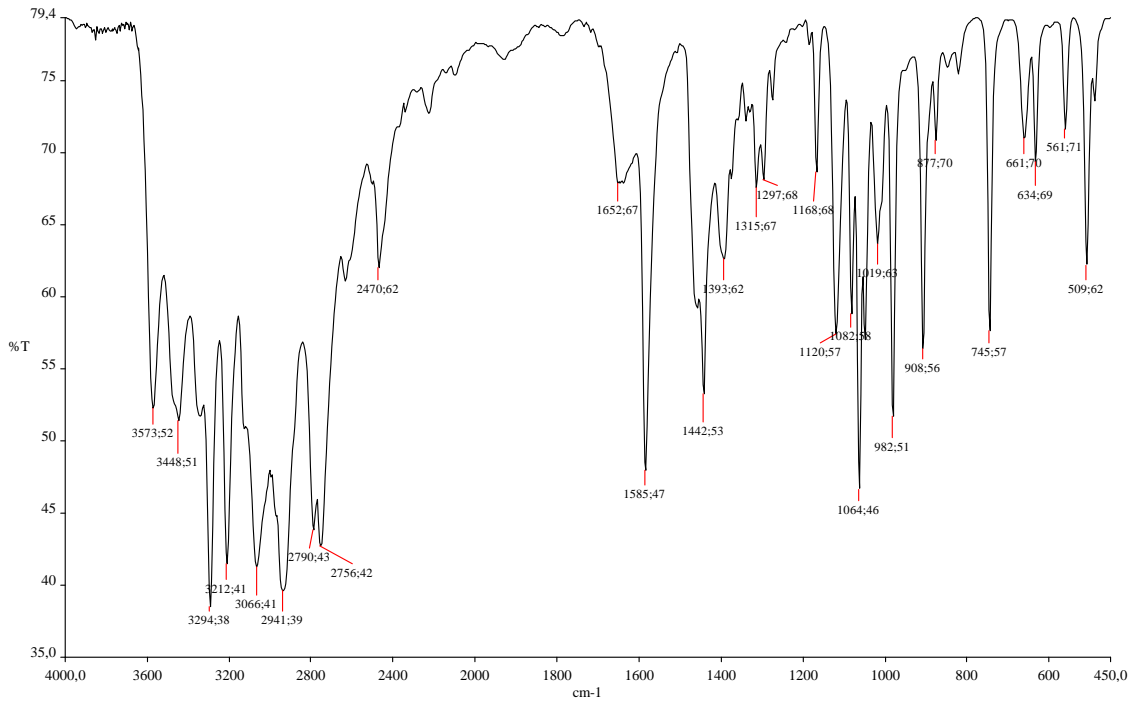
Ek 9. L³ Schiff bazının FT-IR spektrumu.



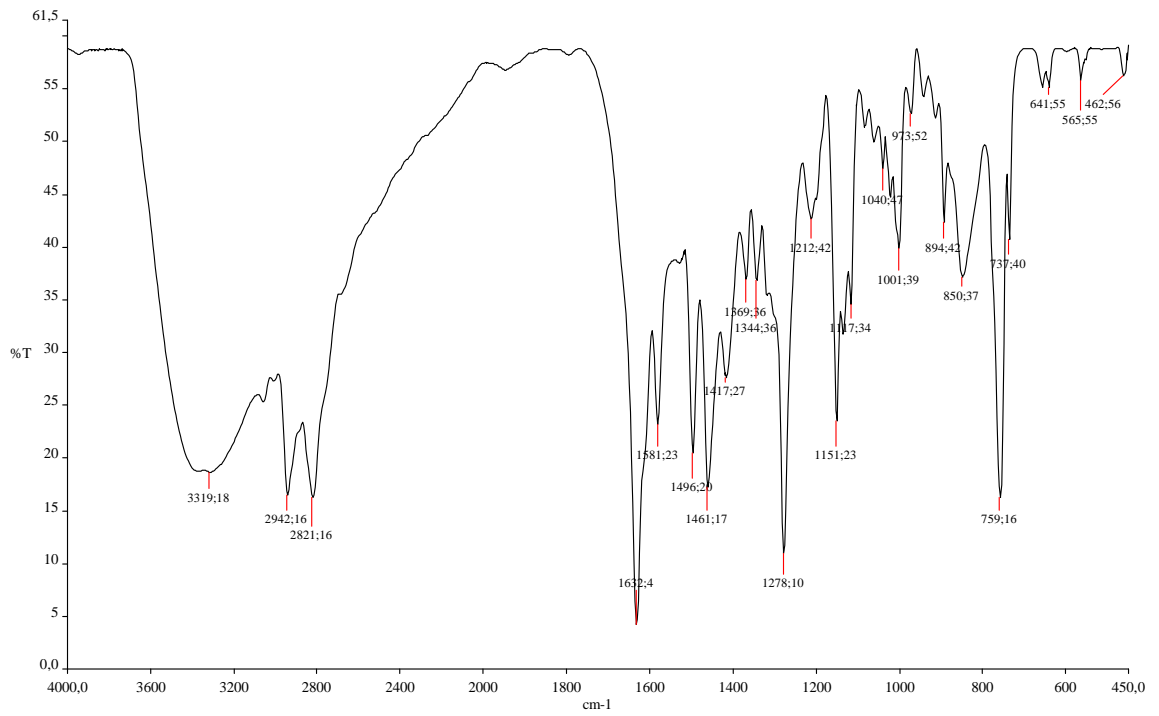
Ek 10. Ni-L³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



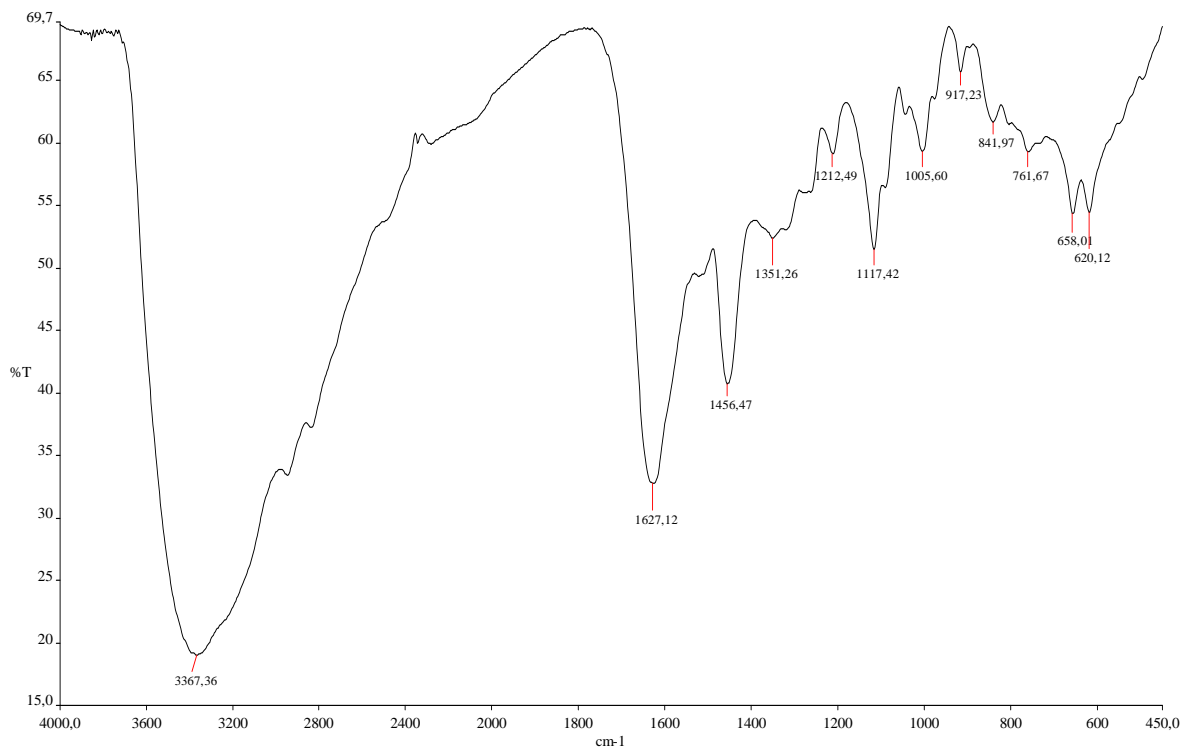
Ek 11. Fe-L³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



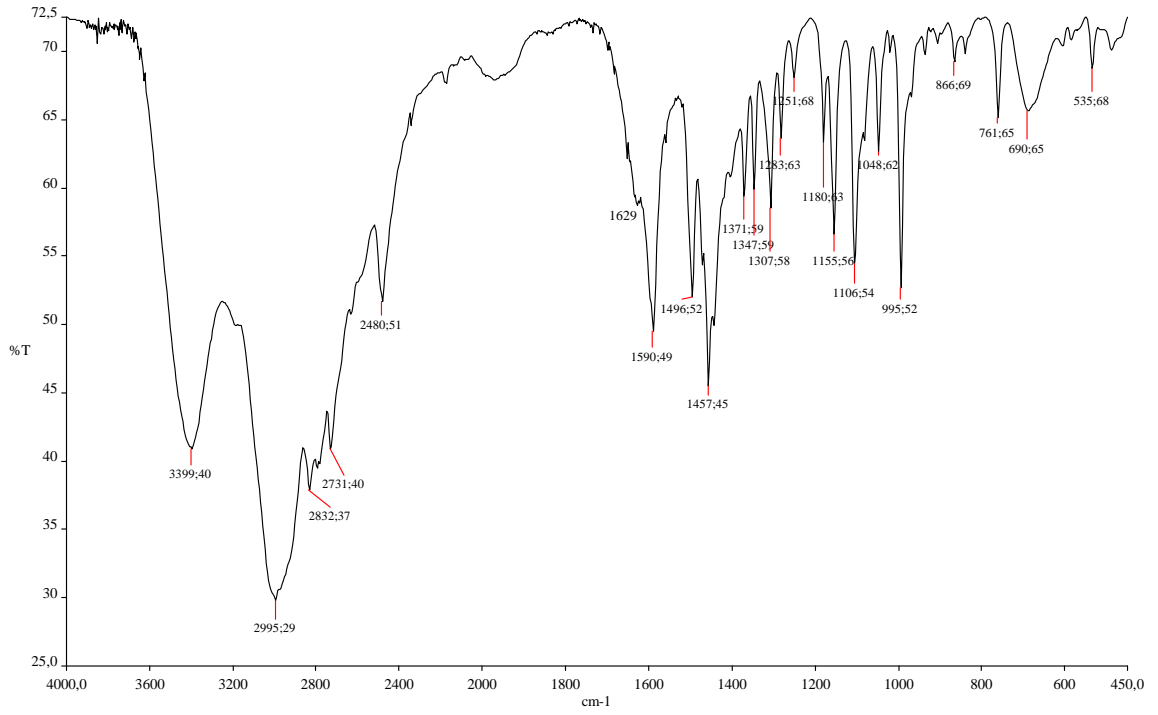
Ek 12. Cu-L³ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



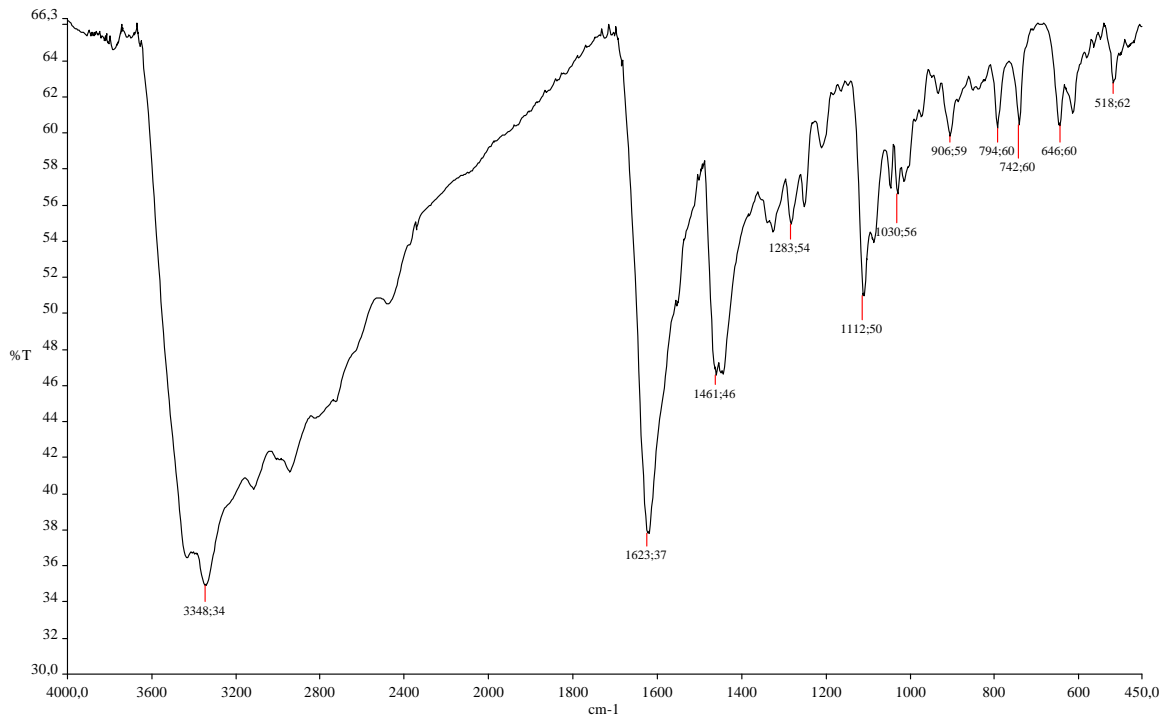
Ek 13. L⁴ Schiff bazının FT-IR spektrumu.



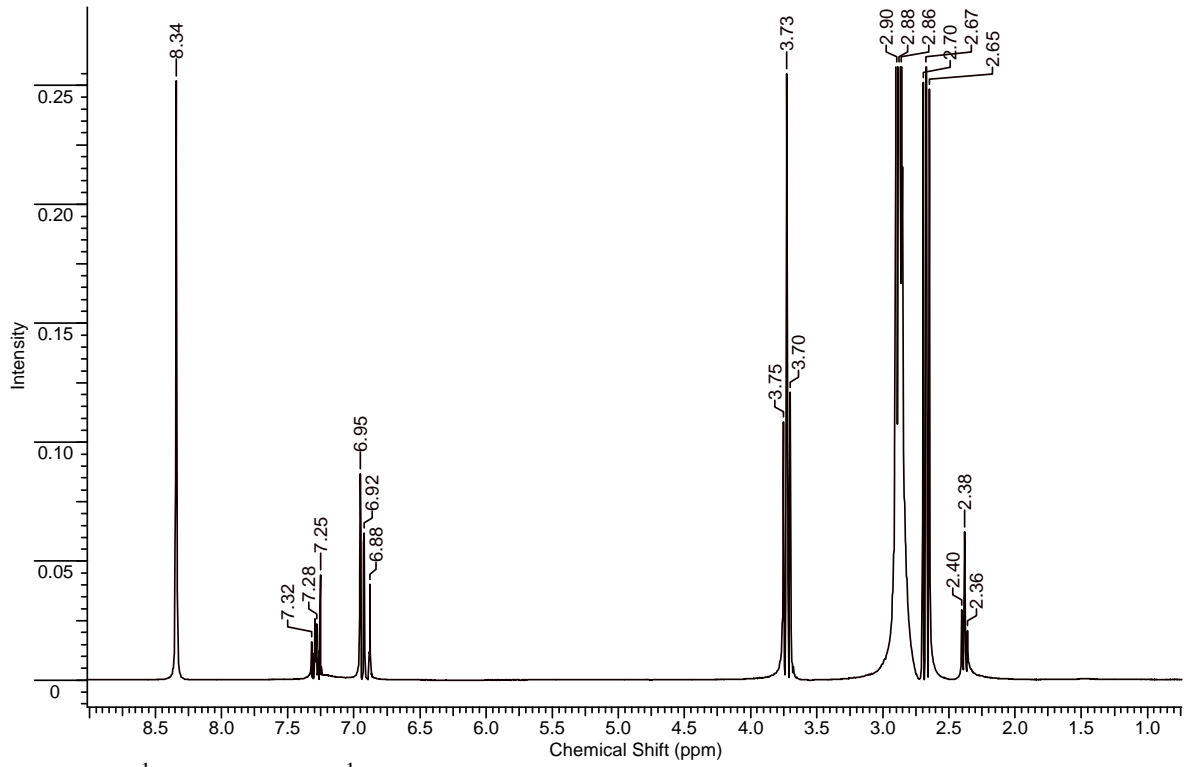
Ek 14. Ni-L⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



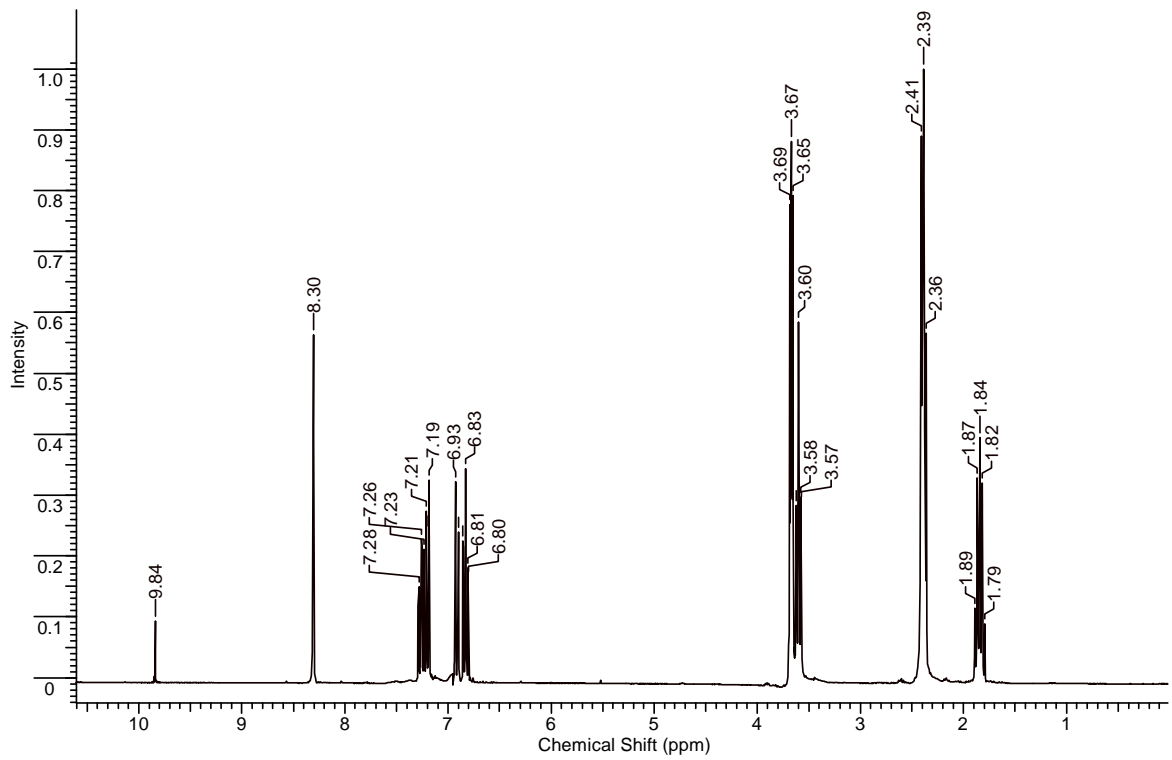
Ek 15. Fe-L⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



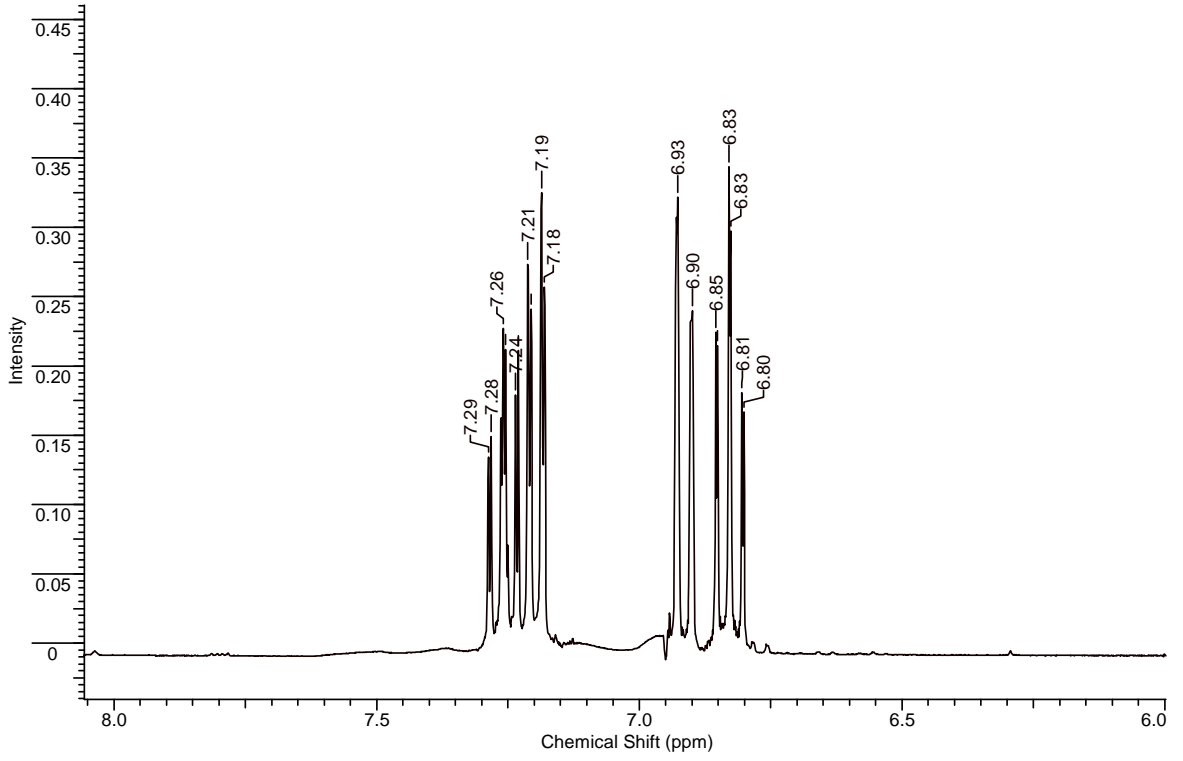
Ek 16. Cu-L⁴ Kompleksinin FT-IR spektrumu.



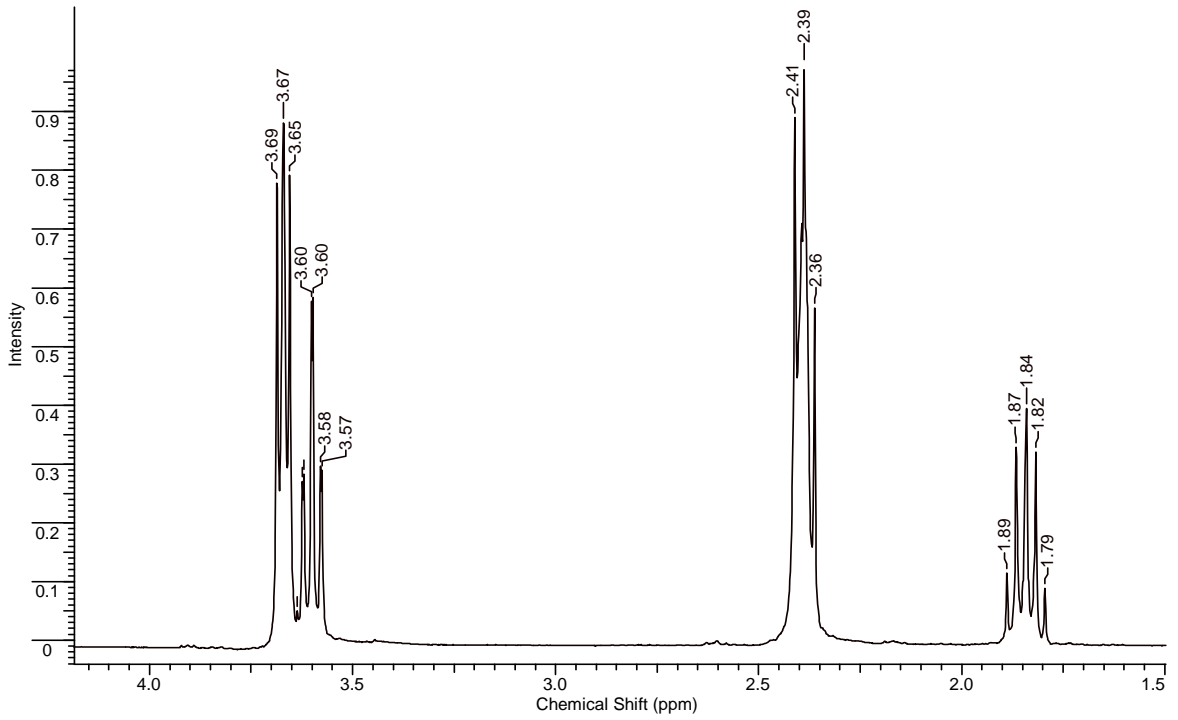
Ek 17. L¹ Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu.



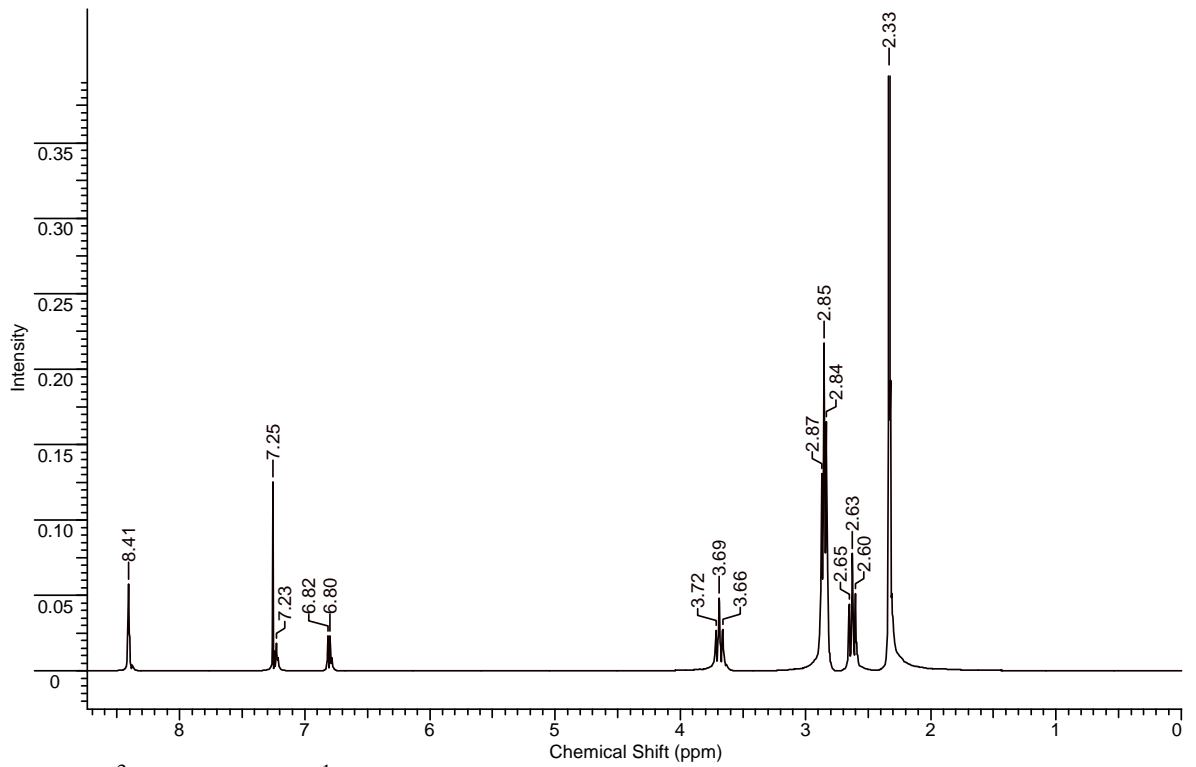
Ek 18. L² Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu.



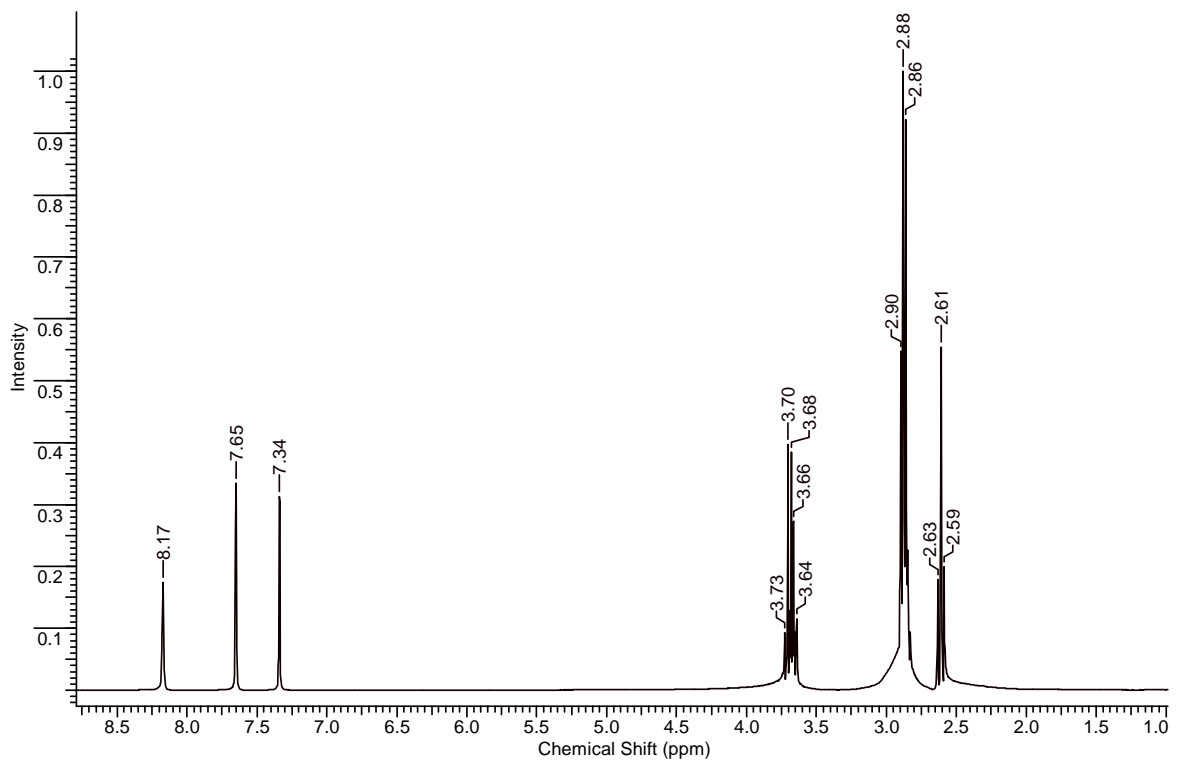
Ek 19. L² Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu (8-6 ppm aralığı).



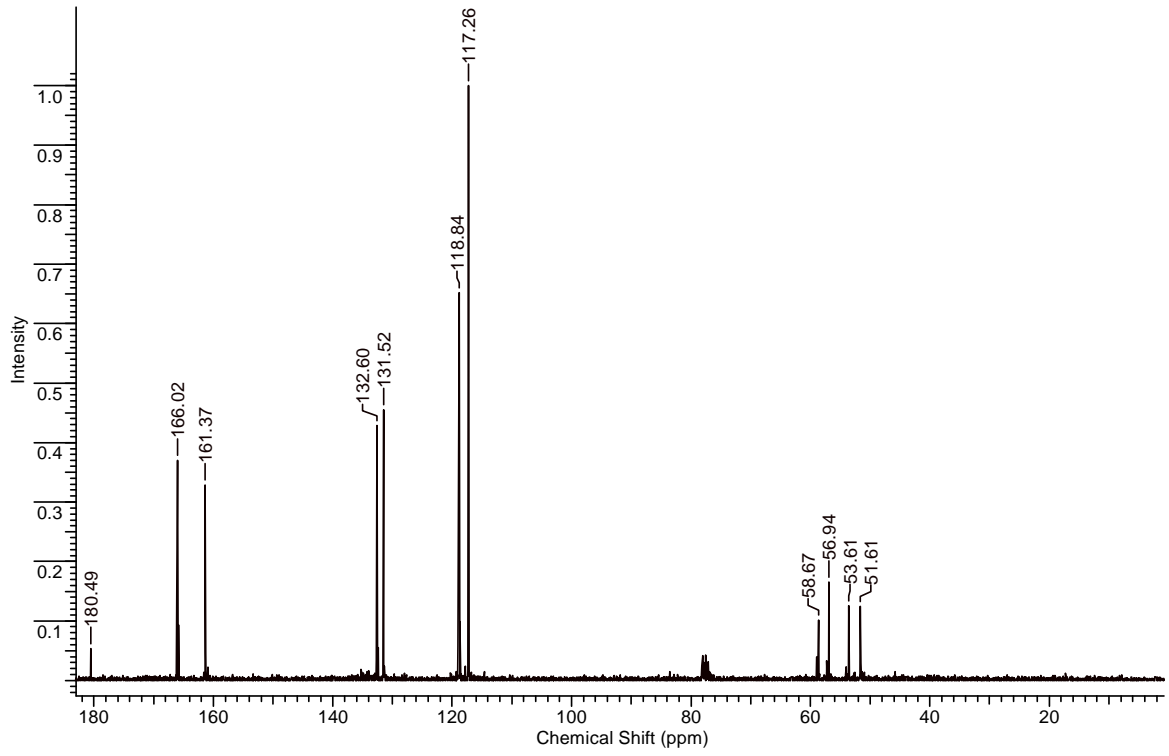
Ek 20. L² Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu (4-1.5 ppm aralığı).



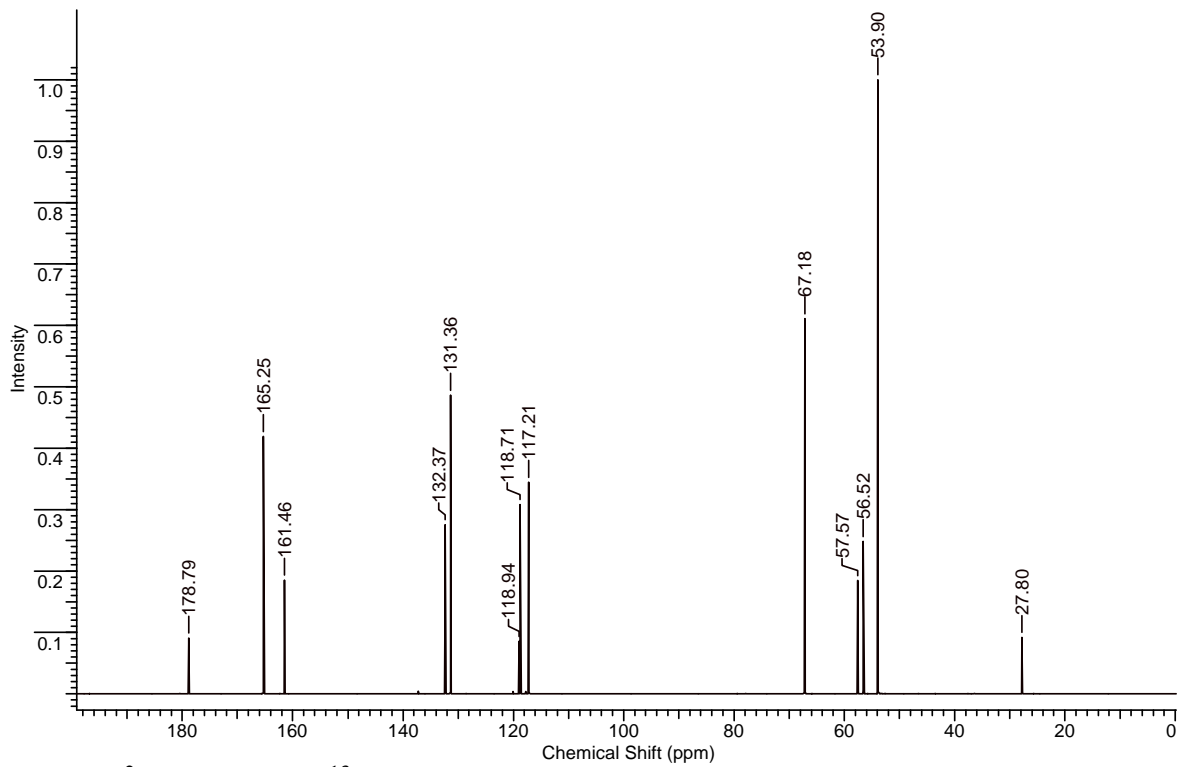
Ek 21. L³ Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu.



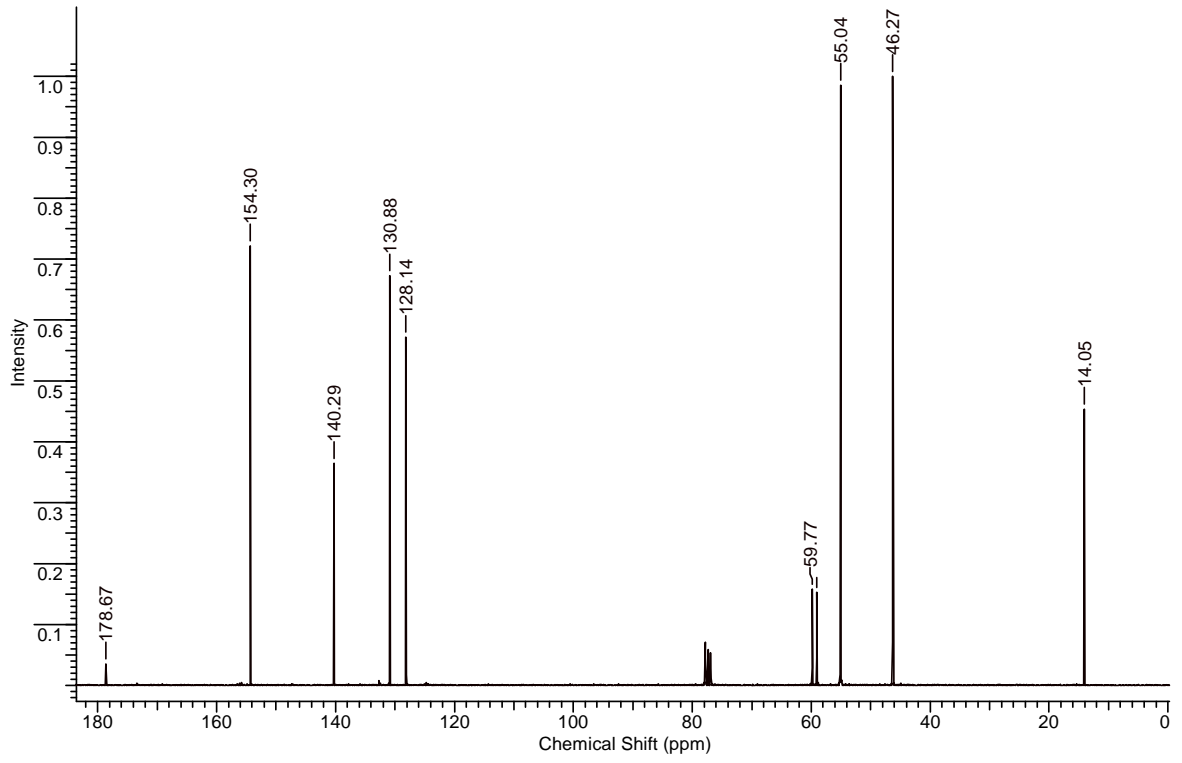
Ek 22. L⁴ Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu.



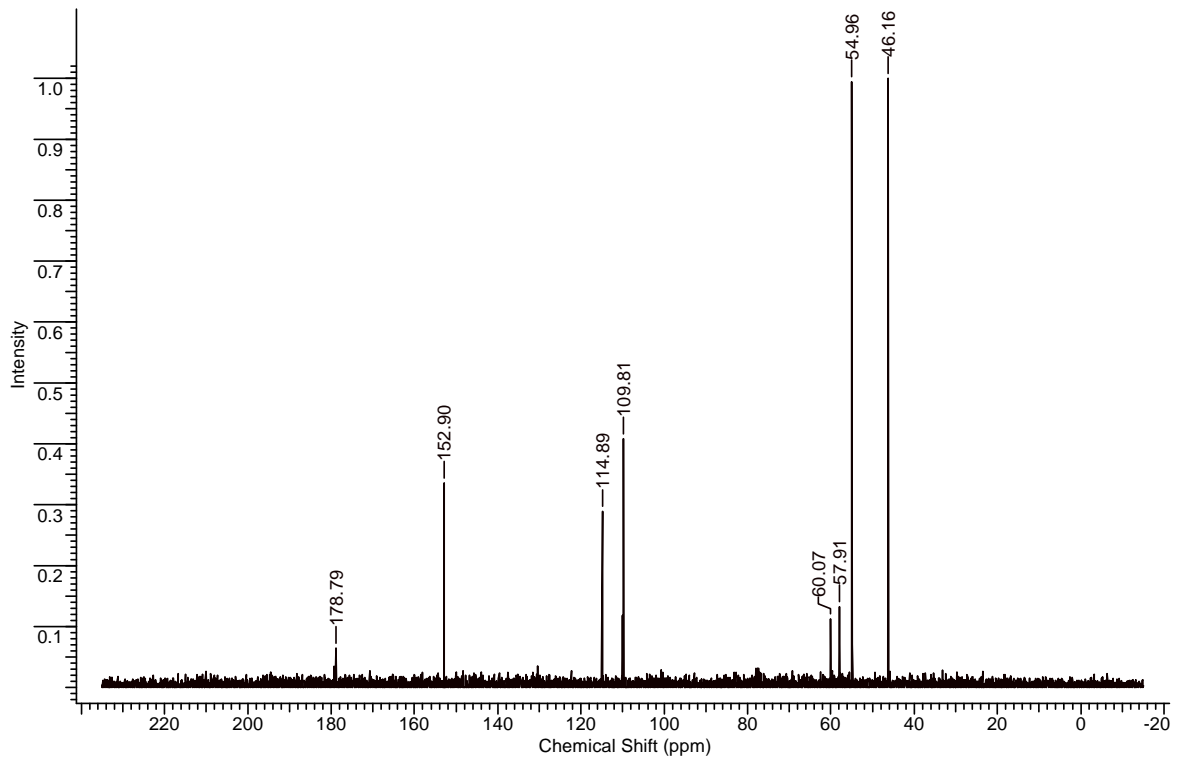
Ek 23. L¹ Schiff bazının ¹³C-NMR spektrumu.



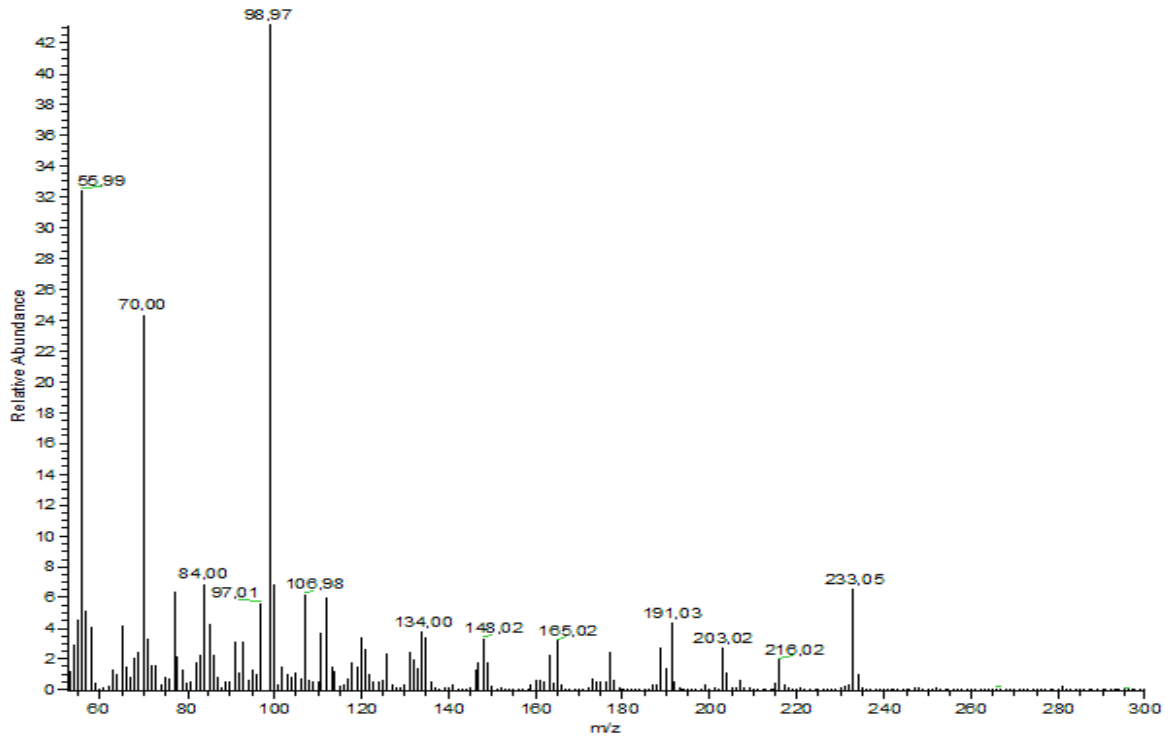
Ek 24. L² Schiff bazının ¹³C-NMR spektrumu.



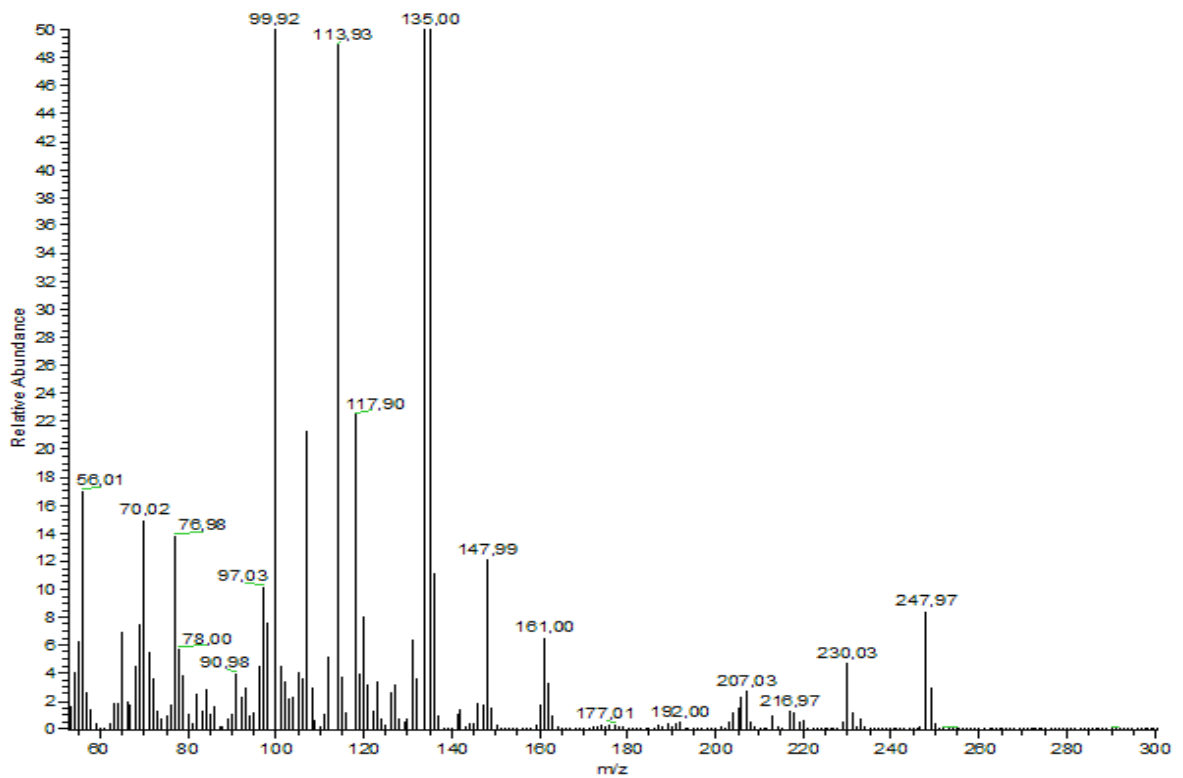
Ek 25. L³ Schiff bazının ¹³C-NMR spektrumu .



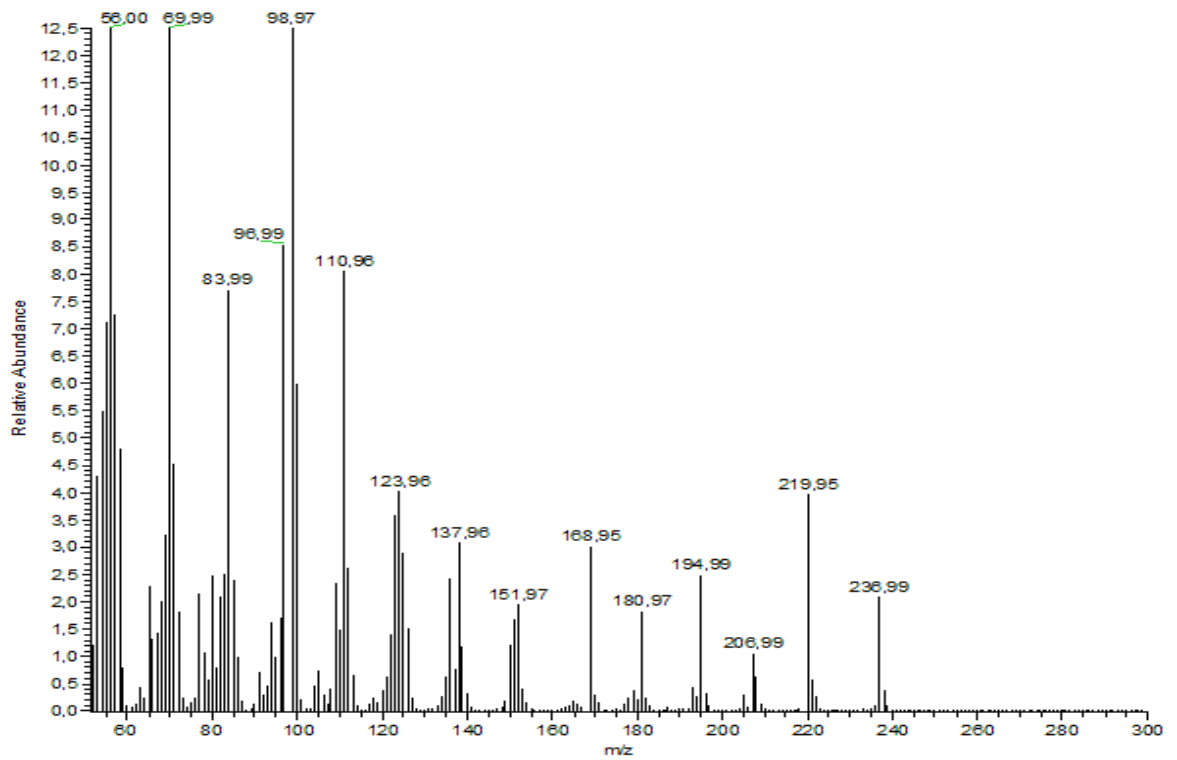
Ek 26. L⁴ Schiff bazının ¹³C-NMR spektrumu .



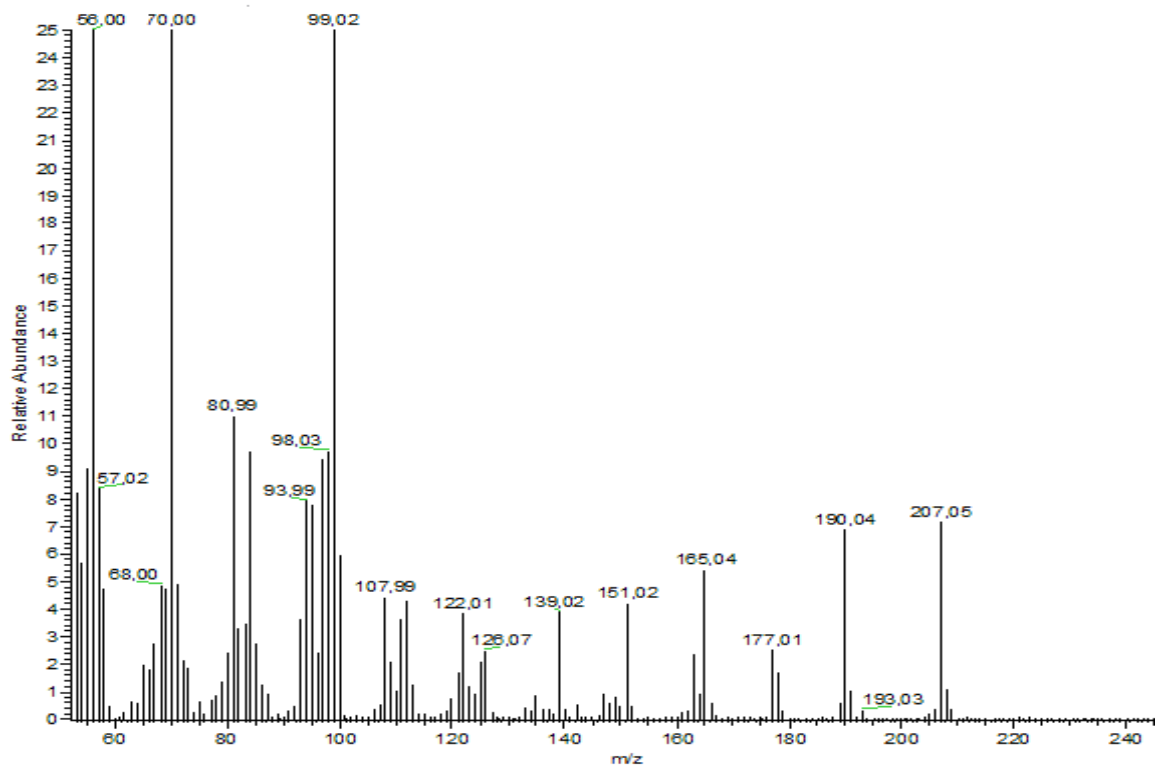
Ek 27. L¹ Schiff bazının Mass spektrumu.



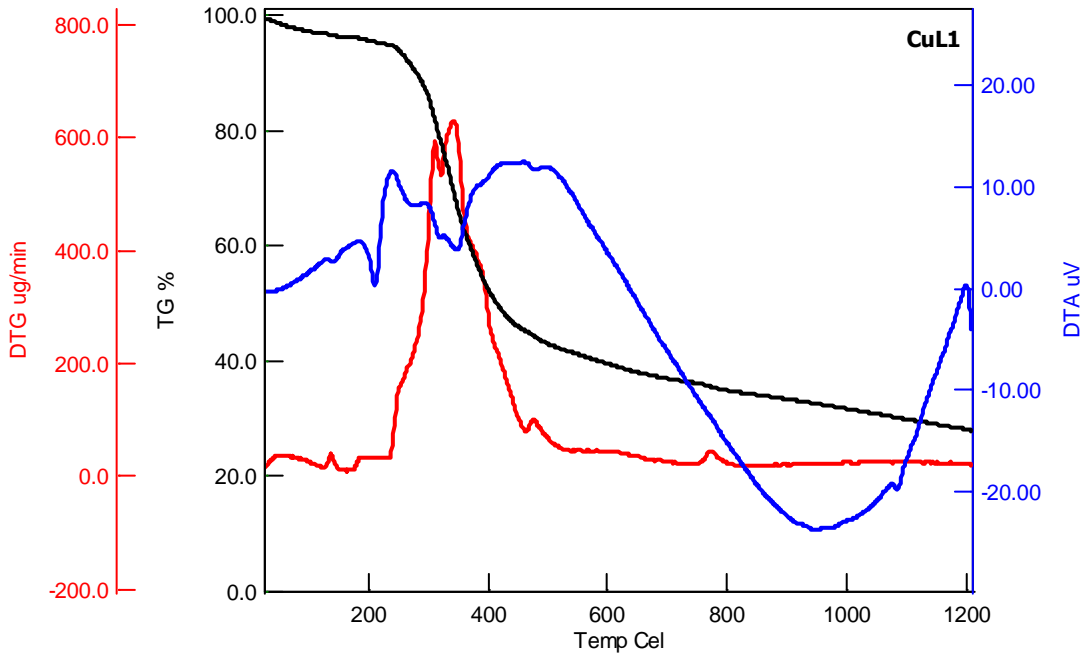
Ek 28. L² Schiff bazının Mass spektrumu.



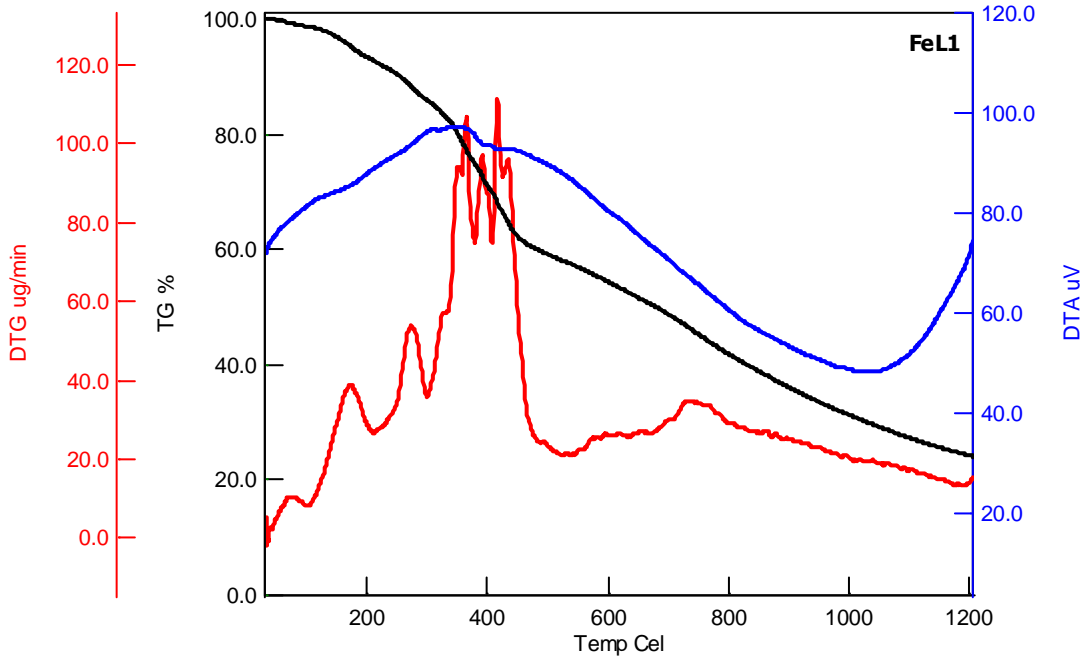
Ek 29. L³ Schiff bazının Mass spektrumu.



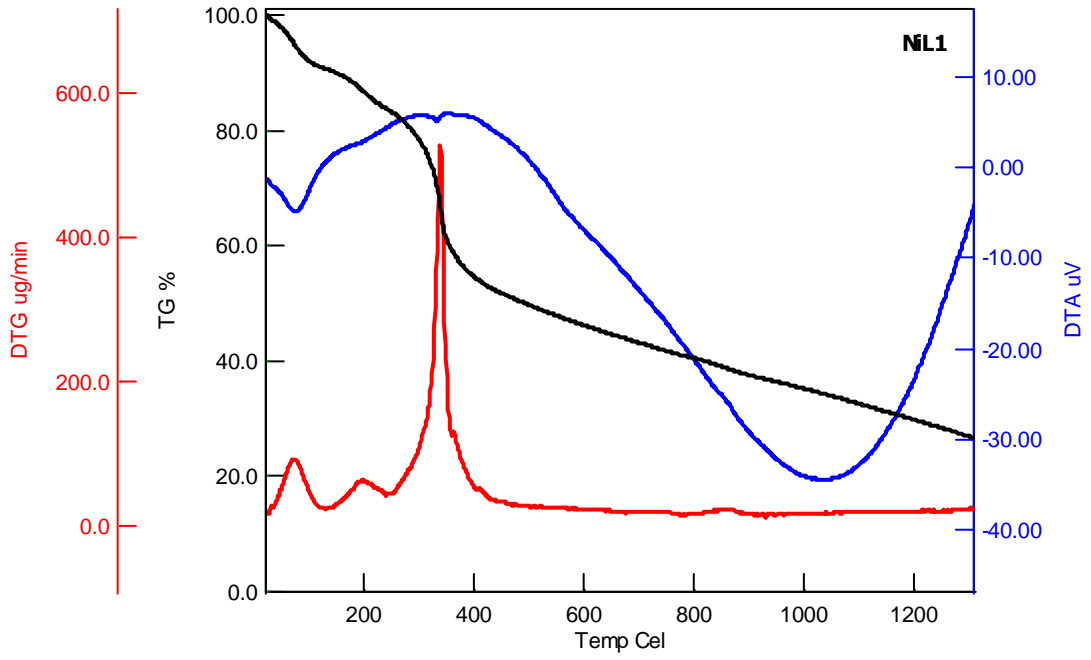
Ek 30. L⁴ Schiff bazının Mass spektrumu.



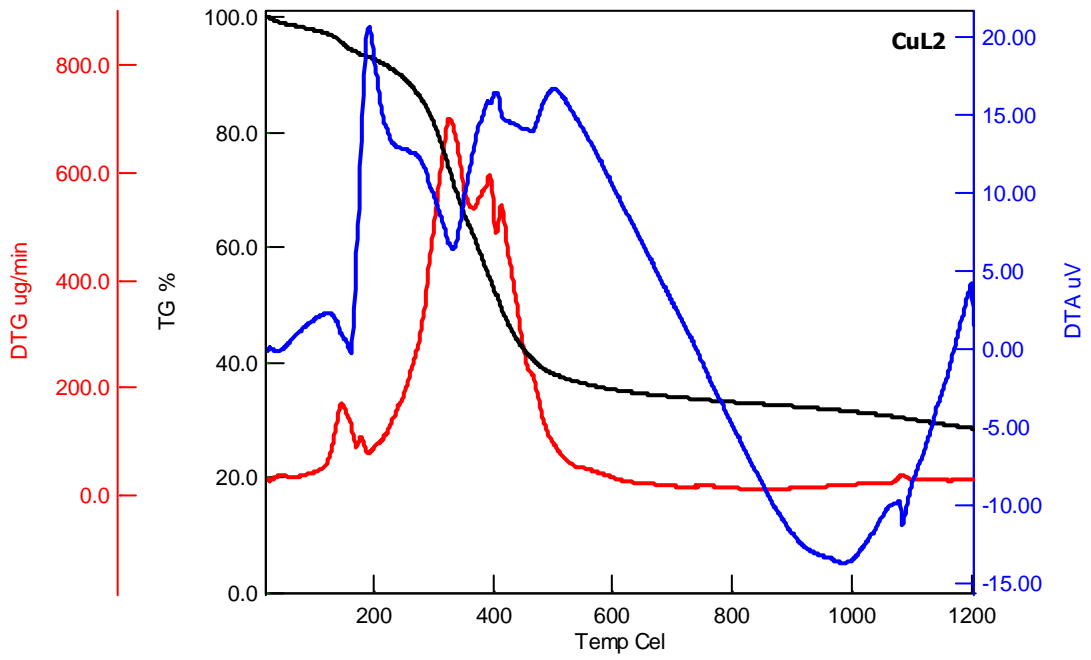
Ek 31. L¹ Schiff bazının Cu^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



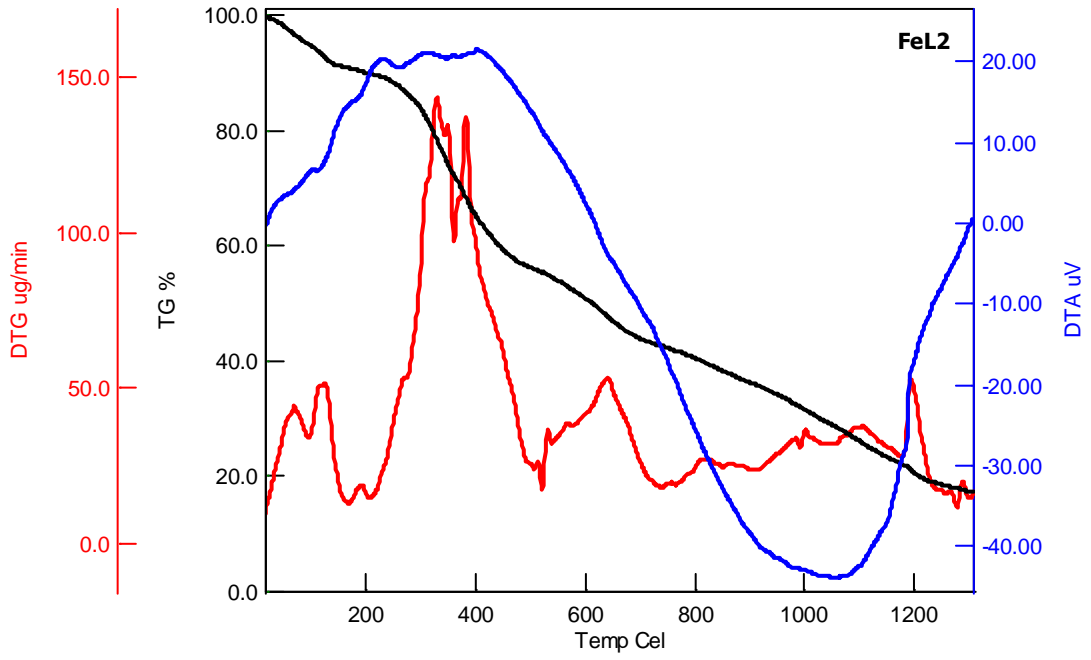
Ek 32. L¹ Schiff bazının Fe^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



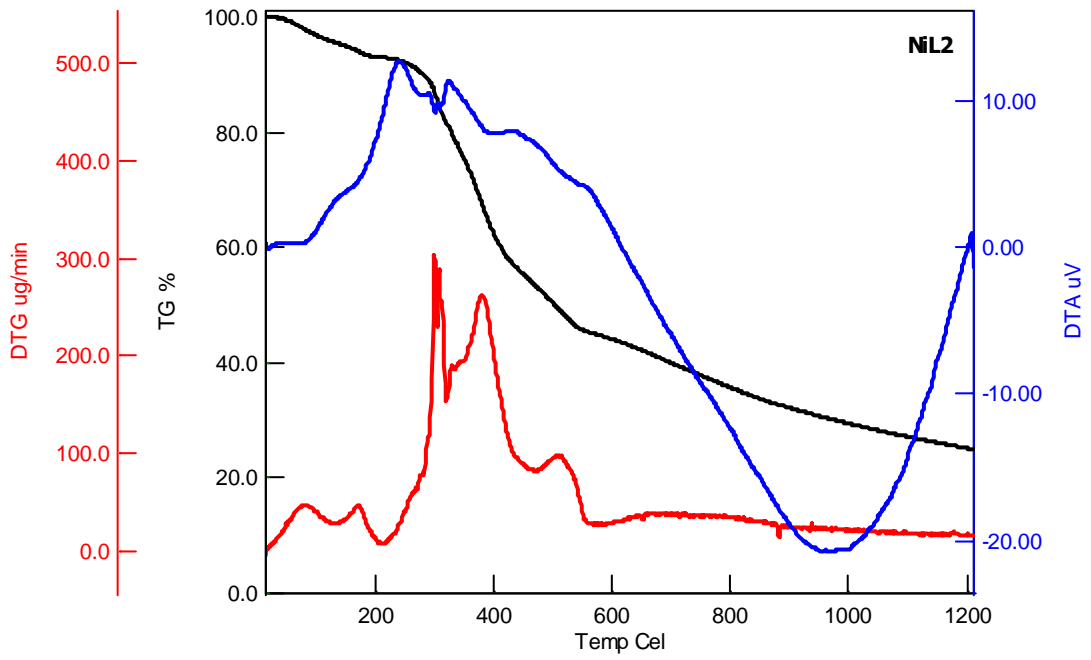
Ek 33. L¹ Schiff bazının Ni^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



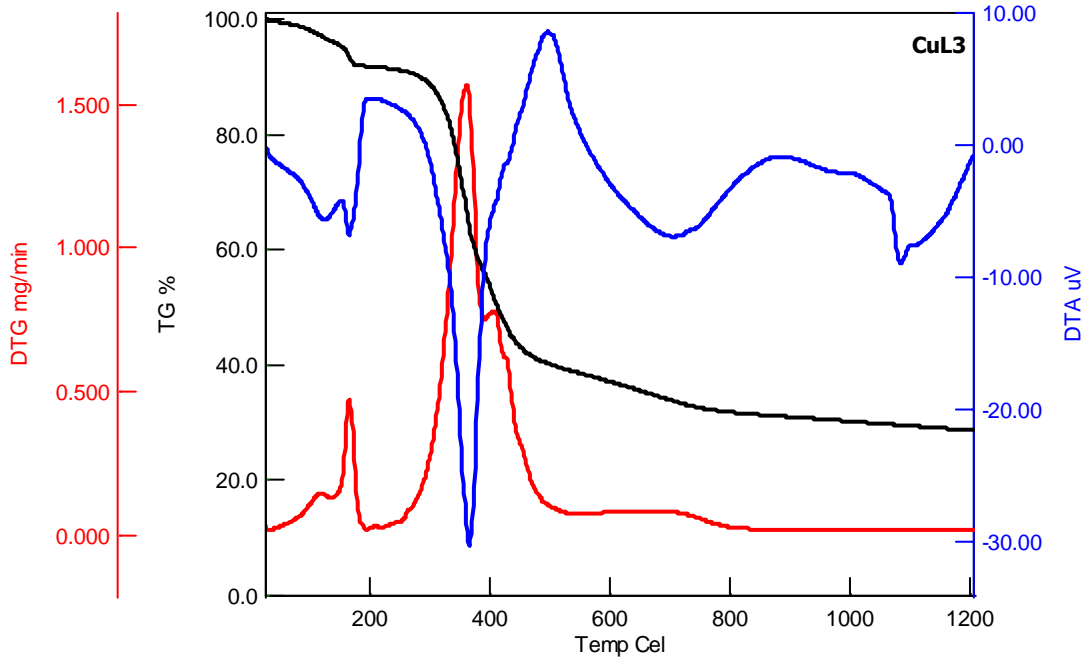
Ek 34. L² Schiff bazının Cu^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



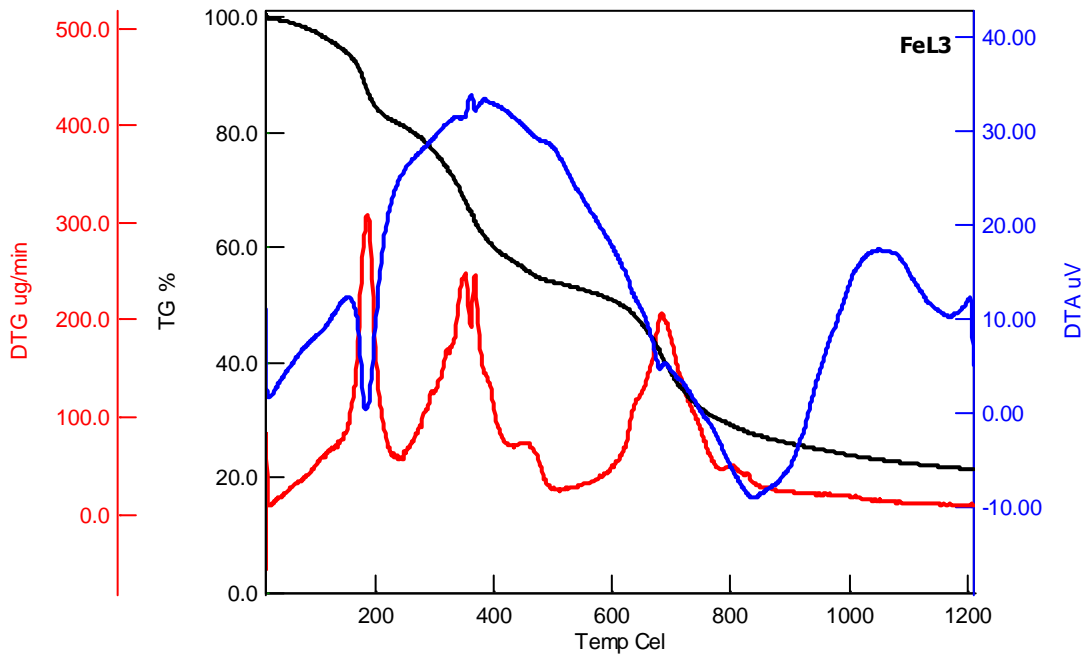
Ek 35. L^2 Schiff bazının Fe^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



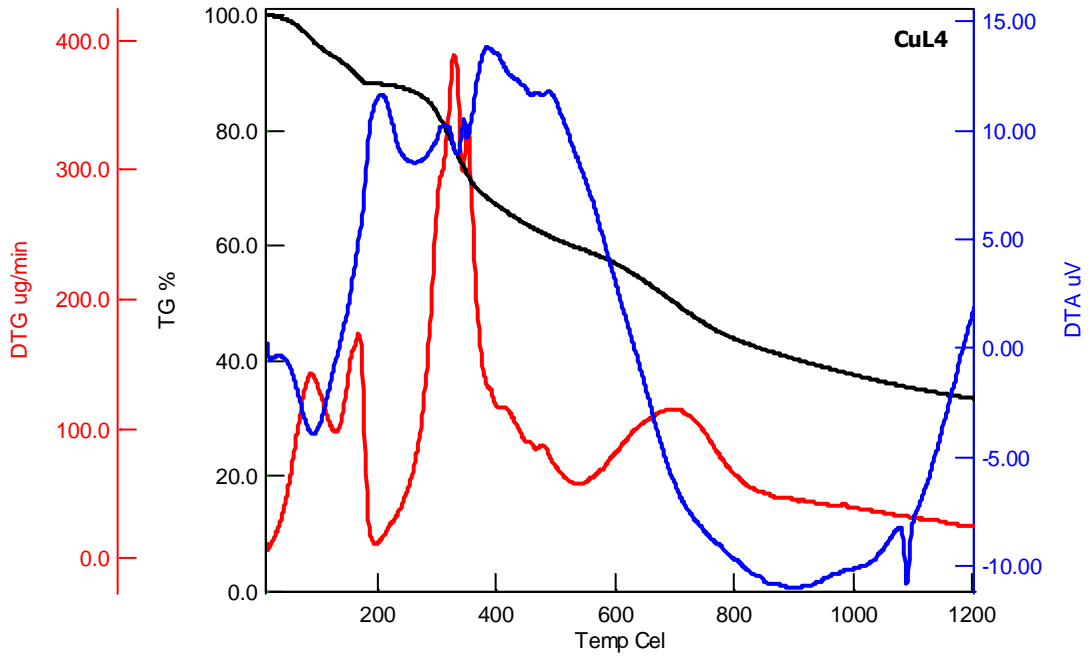
Ek 36. L^2 Schiff bazının Ni^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



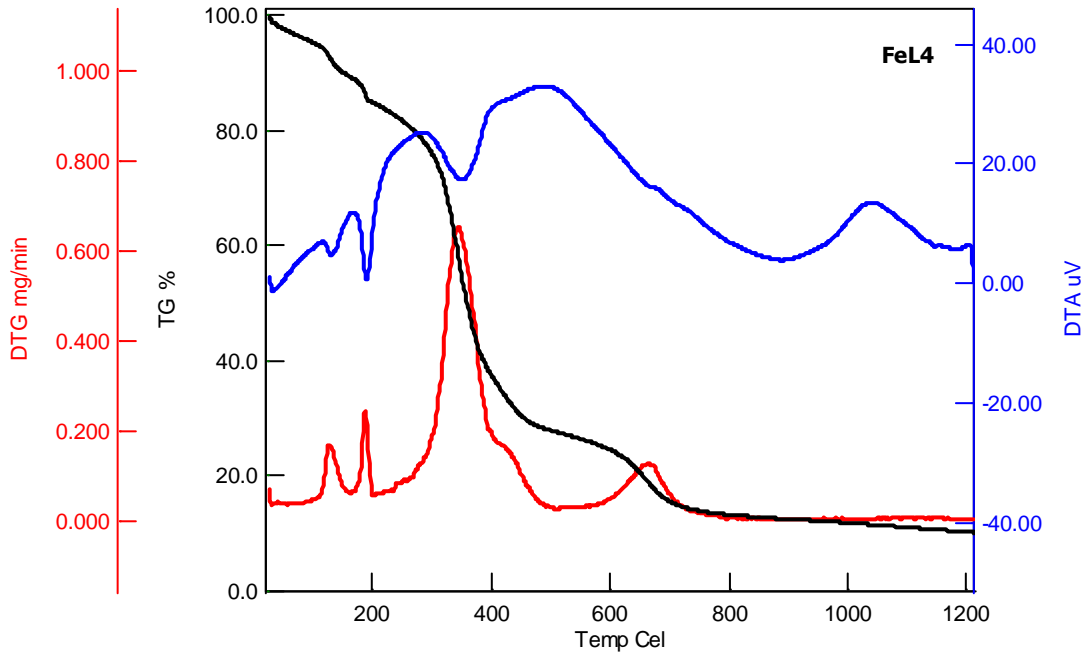
Ek 37. L³ Schiff bazının Cu^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



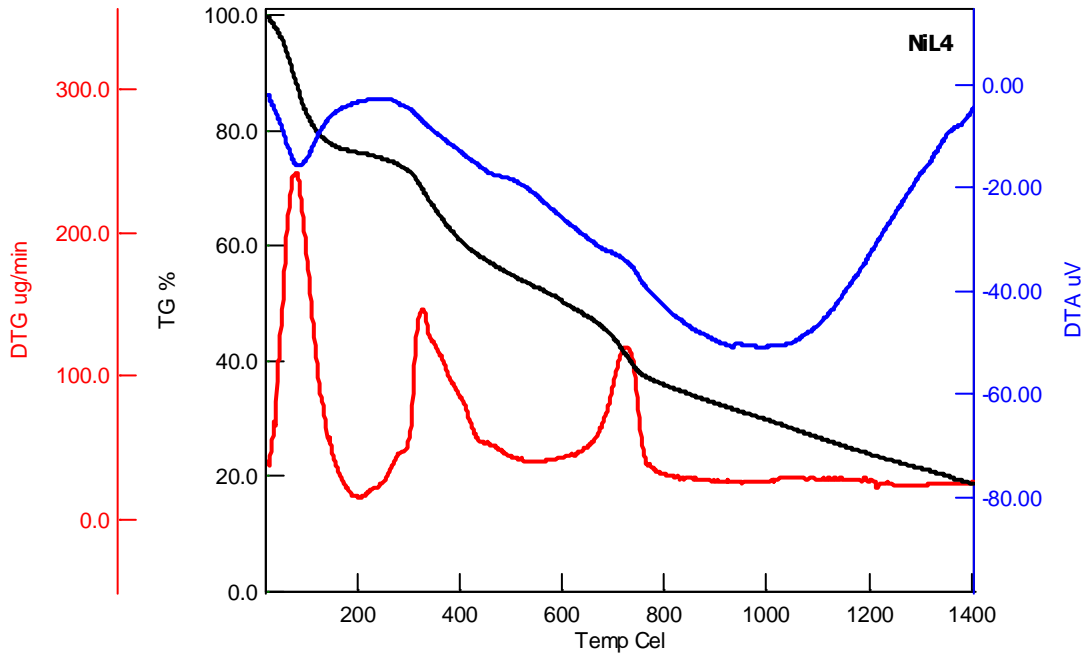
Ek 38. L³ Schiff bazının Fe^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



Ek 39. L⁴ Schiff bazının Cu^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



Ek 40. L⁴ Schiff bazının Fe^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.



Ek 41. L⁴ Schiff bazının Ni^{II} kompleksinin TG-DTG-DTA termogramı.

ÇİZELGELER

	Sayfa No
Çizelge 1. Endotermik ve ekzotermik olaylar.	17
Çizelge 2. Bazı termal analiz yöntemleri.....	18
Çizelge 3. L ¹ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri	32
Çizelge 4. L ² Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.....	34
Çizelge 5. L ³ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.....	35
Çizelge 6. L ⁴ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin FT-IR verileri.....	37
Çizelge 7. Sentezlenen Schiff bazlarının kütle spektrum verileri.....	40
Çizelge 8. Komplekslerin Manyetik Alandaki Duyarlılıkları.....	40
Çizelge 9. Termal analiz verileri ve komplekslerin önerilen kapalı formülleri.....	46
Çizelge 10. Ligand ve metal komplekslerinin FT-IR verileri.....	48
Çizelge 11. Komplekslerin önerilen yapıları	49

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. <i>N</i> -[(3-metil-2-tienil)metilen]-2-(1 <i>H</i> -pirol-1-il)etanamin Schiff bazının oluşum mekanizması.....	7
Şekil 2. [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının tautomerik formları.....	8
Şekil 3. Schiff bazı (H ₂ L).....	13
Şekil 4. Schiff bazı metal kompleksi.....	13
Şekil 5. N ₂ O ₂ tipi Schiff bazının bakır kompleksi.....	14
Şekil 6. <i>N,N'</i> -disalisiliden etilendiamin (H ₂ salen) Schiff bazı.....	14
Şekil 7. <i>N,N'</i> -disalisiliden-1,2-fenilendiamin (H ₂ dsp) Schiff bazı.....	15
Şekil 8. 4-bromo-2-[[2-(2-piridin-2-il-etilsülfanil) etilimino] metil} fenol) Schiff bazı.....	16
Şekil 9. TG-DTG ölçüm sistemi.....	18
Şekil 10. Termogravimetri termogramı.....	19
Şekil 11. CuSO ₄ .5H ₂ O'nun TG ve DTG termogramı.....	19
Şekil 12. DTA ölçüm sistemi (1.Krozeler, 2.Örnek, 3.Referans, 4.Fırın, 5.Termoçiftler).....	20
Şekil 13. DTA termogramı.....	21
Şekil 14. DSC ölçüm sistemi (1.Örnek hücresi, 2.Referans madde hücresi, 3.Fırın, 4.Termoçiftler).....	21
Şekil 15. Temsili bir ekzoermik etki piki ile DSC eğrisi.....	22
Şekil 16. Erime ve Donma Noktası (Çinko için).....	22
Şekil 17. 1,2-dikloroetanın faz değişimleri.....	23
Şekil 18. Kükürdün diferansiyel termogramı.....	23
Şekil 19. CuSO ₄ .5H ₂ O için TG eğrileri.	24
Şekil 20. Ekzotermik bir tepkimeye katalizör ilavesi.....	24
Şekil 21. CaC ₂ O ₄ .H ₂ O'nun bozunma termogramı.	25
Şekil 22. L ¹ , L ² , L ³ ve L ⁴ Schiff bazlarının sentezi.....	29

Şekil 23. L ¹ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumları.	33
Şekil 24. L ² Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumları.	34
Şekil 25. L ³ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumları....	36
Şekil 26. L ⁴ Schiff bazının ve Ni ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} Komplekslerinin 4000-1400 cm ⁻¹ aralığındaki spektrumları....	37
Şekil 27. Bakırın L ¹ , L ² , L ³ ve L ⁴ komplekslerinin termogramları.....	41
Şekil 28 .Demirin L ¹ , L ² , L ³ ve L ⁴ komplekslerinin termogramları....	42
Şekil 29. Nikelin L ¹ , L ² , L ³ ve L ⁴ komplekslerinin termogramları.....	43
Şekil 30. L ¹ Ligandının Fe ^{II} , Cu ^{II} ve Ni ^{II} termogramları.....	44
Şekil 31. L ² Ligandının Fe ^{II} , Cu ^{II} ve Ni ^{II} termogramları.....	44
Şekil 32. L ³ Ligandının Fe ^{II} , Cu ^{II} ve Ni ^{II} termogramları.....	45
Şekil 33. L ⁴ Ligandının Fe ^{II} , Cu ^{II} ve Ni ^{II} termogramları.....	45

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alper ÖNDER

Doğum Yeri : Çan

Doğum Tarihi : 19/06/1982

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü

Tezsiz Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Kimya Öğretmenliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler –Uluslar arası –Ulusal

Ozay H., Onder A., Sahan T., Aktas N., Baran Y., John V.T. and Sahiner N., 2009. Magnetic hydrogel synthesis and their applications in the environment for the removal of toxic metal ions. *238th American Chemical Society, National Meeting and Exposition, Washington DC, August 2009.*

Ilgin P., Onder A., Ozay H., John V. T., Ayyala R. S. and Sahiner N., 2009. A facile method for sub/micron hyaluronic acid particles synthesis and their application as biomaterials. *15th International Biomaterial Science and Technology Symposium, Middle East Technical University, Northern Cyprus Campus Guzelyurt TRNC, August 2009.*

b) Katıldığı projeler

Bazı Dört Uçlu Liganntların Cu (II), Fe (II) ve Ni (II) Komplekslerinin Termal Özellikleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi BAP projesi., (2010/55 nolu) . **Proje asistanı.**

c) Bitirme Ödevi

Çimento Üretimi ve Kalite Kontrolü, 2004, Sakarya Üniversitesi

İŞ DENEYİMİ

İÇDAŞ Enerji Santrali : 01.10.2009 / çalışıyor.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: alperonder1982@gmail.com