

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Zeynep DOĞANAY tarafından Prof.Dr. Yakup BARAN yönetiminde hazırlanan “Azot ve oksijen donör atomları içeren ligantların ve bunların bazı metal komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının termal ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Bu tezin hazırlanmasında, bilgi ve deneyimlerinden yararlanarak daima ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Yakup BARAN 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında her türlü desteğini esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Mustafa YILDIZ'a şükranlarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin termogramlarının kaydedilmesinde emeği geçen Doç.Dr. Sait Kızıgüt'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve eşime teşekkür ederim.

Zeynep DOĞANAY

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MS	Kütle Spektrumu
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
KBr	Potasyum Bromür

**AZOT VE OKSİJEN DONÖR ATOMLARI İÇEREN LİGANTLARIN VE
BUNLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE
YAPILARININ TERMAL VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
BELİRLENMESİ**

ÖZET

Bu çalışmada, bazı maddeler propilen oksidin morfolin, piperazin ve etilen oksidin N-metilpropilendiamin ile tepkimeye sokulması ile hazırlandı. Çalışmada hazırlanan Schiff bazları ise 3-[4-(3-aminopropoksi)bütoksi]propan-1-amin ve etanol aminin furfural ile tepkimeye sokulması ile elde edildi.

Ligandların ve komplekslerin yapıları FT-IR, MS spektrumları ve TG-DTG termogramlarının değerlendirilmesi ile belirlendi. N,N'-di(2-hidroksipropil)piperazin ligandının yapısı X-ışınları diffraktometrisi ile belirlendi.

Anahtar Sözcükler : Morfolin, piperazin, furfural, Schiff bazı, TG-DTG, X-ışınları diffraktometrisi.

**THE SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF SOME LIGANDS WHICH
HAVE NITROGEN AND OXYGEN DONOR ATOMS AND THEIR METAL
COMPLEXES BY THERMAL AND SPECTROSCOPIC METHODS**

ABSTRACT

In this work, some compounds were prepared by the reactions of propylene oxide with morpholine, piperazine and ethyleneoxide with N-methylpropylenediamine 3-[4-(3-aminopropoxy)butoxy]propan-1-amine and ethanoleamine reacted with furfural in methanol and some Schiff bases were obtained. The metal complexes of these compounds were prepared.

The structure of the ligands and their complexes were identified using data which were obtained from FT-IR, MS and TG-DTG. The structure of ligand, N,N'-di(2-hydroxypropyl)piperazine was resolved X-ray diffraction.

Keywords : Morpholine, piperazine, furfural, Schiff base, TG-DTG, X-ray diffraction.

İÇERİK

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	2
BÖLÜM 2 – KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı.....	5
2.2. Schiff Bazları	6
2.3. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler	7
2.3.1. Tautomerleşme	7
2.3.2. Hidrojen Bağı	7
2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	8
2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Yapılarının İncelenmesi	18
2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri	18
2.5.1.1. Termogravimetri	19
2.5.1.2. Diferansiyel Termal Analiz.....	19
2.5.2. Termal Analiz Yöntemlerinin Uygulamaları	20
2.5.2.1. Termal Verilerin Belirlenmesi	20
2.5.2.2. Faz Değişimlerinin İncelenmesi	21
2.5.2.3. Yapı Değerlendirmesi	21
2.5.2.4. Termal Kararlılık	22
2.5.2.5. Kimyasal Etkinlik	23
2.5.2.6. Madde Miktarının Belirlenmesi	23
2.5.3. Termogramlar ve Yorumlanması	24

BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	26
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	26
3.2. Yöntem	27
BÖLÜM 4 – DENEYSEL BÖLÜM	30
4.1. Ligantların Hazırlanması.....	30
4.1.1. 1-morfolinopropan-2-ol (1)	30
4.1.2. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin (2)	30
4.1.3. 2-(N-(3-aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)	30
4.1.4. 3-(4-((furan-2-yl)metilenamino)propoksi)bütoksi-N-((furan-2yl) metilen) propan-1-amin (4).....	31
4.1.5. 2-((furan-2yl)metilenamino)etanol (5)	31
4.2. Komplekslerin Hazırlanması.....	32
4.2.1. 1-Morfolinopropan-2-ol (1)' in Ni(II) kompleksi(1a)	32
4.2.2. 1-Morfolinopropan-2-ol (1)' in Cu(II) kompleksi (1b)	32
4.2.3. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Ni(II) kompleksi (2a)	32
4.2.4. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Cu(II) kompleksi (2b)	32
4.2.5. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Zn(II) kompleksi (2c)	33
4.2.6. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Cd(II) kompleksi (2d)	33
4.2.7. 2-(N-(3-Aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)'ün Ni(II) kompleksi(3a)..	33
4.2.8. 2-(N-(3-Aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)'ün Cu(II) kompleksi(3b).	34
4.2.9. 2-(N-(3-Aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)'ün Cd(II) kompleksi(3d).	34
BÖLÜM 5– TARTIŞMA VE SONUÇ	35
5.1. Hazırlanan Bileşiklerin Yorumları	35
5.2. SpektralYorumlar	36
5.2.1. FT-IR Spektrumları	36

5.2.2. Kütle Spektrumları	38
5.2.3. TG-DTG Termogramları	38
5.2.4. Ligand 2'nin X-ışınları Yapısı	41
BÖLÜM 6–SONUÇ	44
KAYNAKLAR	45
EKLER	I
ÇİZELGELER DİZİNİ	XVII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIX
YAŞAM ÖYKÜSÜ	XX

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir metal atomunun veya iyonunun bir ya da daha çok ligandla oluşturduğu bileşiklere koordinasyon bileşikleri denir. Koordinasyon bileşiklerini inceleyen bilim dalına koordinasyon kimyası denir.

Koordinasyon bileşiklerinde yer alan koordinasyon küresi, metal atomu ve iyonu ile onu çevreleyen ligandlardan oluşmuştur. Kompleksin yapısını ve özelliklerini belirleyen bu gruplardır. Özellikle yeni ligandların hazırlanması, alışılmışın dışında etkinlik gösteren metal komplekslerinin hazırlanmasında belki de en önemli adımdır (Mohamed, 2006).

Miyogloblin, Hemogloblin, B12 Vitamini (Kobalamin) gibi hayati önemi olan birçok metal-ligand kompleksinin canlı organizmada görev yaptığı bilinmektedir. Bu yüzden çoğu biyokimyasal tepkimenin açıklanmasında ve aydınlatılmasında N, S, O donör atomu içeren ligandların geçiş elementleri ile verdiği kompleksler model olarak seçilmekte, termal ve spektroskopik özellikleri açısından çok yoğun olarak çalışılmaktadır. Biyolojik aktivitenin ligandın yapısının yanı sıra metal donör atom bağ uzunlukları, bağ açıları ve metal kompleksinin kararlılığıyla ilişkili olduğu bilinmektedir.

Bununla birlikte vücut içersinde biyolojik aktivite gösteren ve ilaç aktif maddesi olarak görev yapan bazı bileşikler ligand olarak kullanılmakta ve bunların metal kompleksleri hazırlanabilmektedir. Bu şekilde elde edilen bazı komplekslerin ligand yapısına göre daha güçlü biyolojik aktivite gösterdiği görülmüştür. Ayrıca koordinasyon bileşikleri vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında ve kanser tedavisinde kemoterapide anti-tümör olarak kullanılırlar (Arslan ve diğ., 2002).

Metal komplekslerinin kansere karşı olan iyileştirici etkisi Furst (1963) tarafından belirlendiğinden beri bu bileşikler kanser tedavisinde önemli rol oynamıştır.

Halen kanser ilacı olarak kullanılan platin bileşiklerinin anti-tümör aktivitelerinin Rosenberg (1969) tarafından incelenmesinden beri kalay kompleksleri de dahil olmak üzere pek çok metal kompleksinin anti-tümör aktivitesiyle ilgili denemeler yapılmaktadır.

Aynı zamanda koordinasyon bileşiklerinin boya ve tekstil endüstrisinde, polimer teknolojisinde, gıda maddelerinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin hazırlanması gibi çok değişik alanlarda kullanılması bu alana olan ilgiyi arttırmıştır (Kömürlü ve diğ., 2004).

Yukarıda belirtilen özelliklere sahip olan metal komplekslerine ek olarak elde edilecek yeni tür ligand ve kompleksleri daha ilginç olabilecekleri düşüncesinden çıkılarak bu çalışmada ONO, ONNO ve ONN ligandları ile bazı Schiff bazları sentezlendi. ONO, ONNO ve ONN ligandlarının metal kompleksleri hazırlandı. Tüm bileşiklerin yapıları IR ve TG-DTG verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca ONNO ligandının yapısı X-ışınları diffraktometrisi ile belirlendi.

BÖLÜM 2

KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

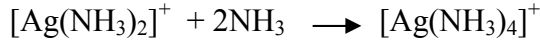
Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler atomların çevresine doğru yayılmak zorundadır. Koordinasyon bileşiklerinde kation 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 ligandların 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 ligandta bir ya da daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli veya monodentat ligand denir. Örnek olarak H_2O , Cl^- ve CO verilebilir. Bazı ligandlar da iki veya çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden iki dişli, üç dişli, 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 on ikiye kadar değişebileceği söylenebilir de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir, koordinasyon sayısı 4 ve 6 olan bileşikler en yaygın ve en önemlileridir.

Koordinasyon sayısı iki olan bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle IB 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 rastlanılan bir 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. Mesela $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ 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 bileşikleri gelmektedir. Koordinasyon sayısı dört olan bileşikler için düzgün dört yüzlü ve kare düzlem şeklinde iki geometrik yapı vardır. Düzgün dört yüzlü yapıda merkez atomunun 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 ligandların olması halinde düzgün dört yüzlü yapı tercih edilir. Kare düzlem yapı, sterik yönden hacmi büyük ligandların bağlanmasına o kadar elverişli değildir. Bu geometrinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları d^8 konfigürasyonuna sahip Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} ve Au^{+3} tür.

Stokiyometrik olarak koordinasyon sayısı 5 görünen bazı komplekslerin yaygın bulunduğu söylenemez. Bu yapıdaki komplekslerin kolayca koordinasyon sayısı 4 ve 6 olan yapılara dönüşebileceği ifade edilmektedir. Koordinasyon sayısı 5 olan komplekslerde beklenen yapı üçgen çiftpiramit yapıdır. Bu koordinasyon sayısına sahip kare piramit yapıdaki komplekslere de rastlanmaktadır. Koordinasyon sayısı 5 olan kompleks geometrileri dsp^3 hibritleşmesi ile gerçekleşmektedir.

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

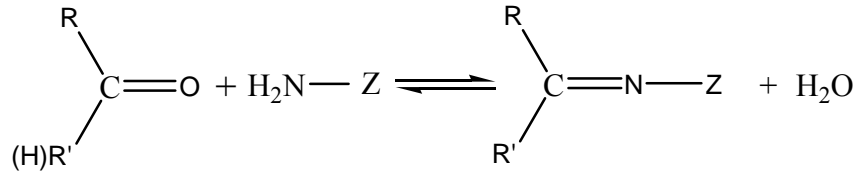
Ligandlar arası sterik itmeden dolayı altıdan fazla ligand içeren komplekslerin sayısı oldukça azdır. Ancak hacmi büyük ve değeri yüksek olan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri, yüksek koordinasyon sayılı kompleksler oluşturur.

Ligandın türüne, donör atomlarının 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 olduğu 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

İlk defa 1869 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından elde edilen Schiff bazları ligandların önemli bir sınıfıdır. Bu tür ligandlar ve bunların metal kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, foto kromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur. Ayrıca bu bileşikler günümüze kadar koordinasyon kimyası içerisinde çok geniş bir çalışma alanına sahip olmuştur. Bu bileşikler supramoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir. Schiff bazı türevlerinin biyolojide klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir (Havyalı, 2005; Mohamed, 2006).

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyon tepkimesi sonucu oluşan karbon – azot çiftli bağıyla (imin bağıyla) oluşan maddeler schiff bazı olarak tanımlanır. Schiff bazları, tepkimeye giren karbonil bileşiğinin aldehit veya keton olmasına bağlı olarak aldimin veya ketimin olarak isimlendirilebilir.



R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır. Tepkime sonucu bir mol su oluşmaktadır ve tepkime ortamında su bulunması tepkimeyi sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir.

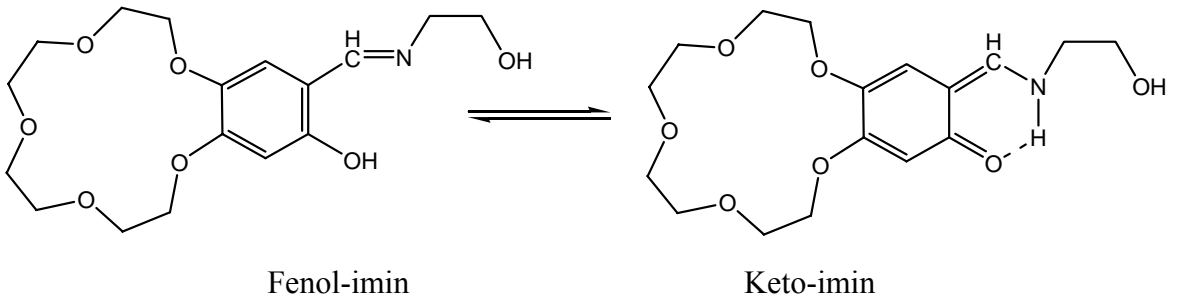
Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle tepkime verip schiff bazlarını oluştururken bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir ve çok sayıda faktöre bağlıdır. Ketonlardan schiff bazı elde etmek için; katalizör seçimi, uygun pH aralığı, tepkimede oluşacak su ile azeotrop karışım verecek bir çözücünün seçilmesi ve uygun tepkime sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir. Aromatik aminlerle aldehitlerden oluşan schiff bazları alifatik bileşiklerden oluşan ürünlerden daha stabildir ve hidrolize karşı daha dirençlidirler.

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonhil bileşiklere; salisil aldehit, β - di ketonlar, o-hidroksi naftaldehit, pridin- 2-aldehit, diasetil pridin, 4-propanoil pirazolen, diformil feol ve piruvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise daiminler, aminoprinler, alkil aminler ve amino asitlerdir.

2.3. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

2.3.1. Tautomerleşme

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen schiff bazlarında fenol – imin ve keto – amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur. Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-VIS spektroskopik yöntemleri ve x – ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir.



Yapısında orto-pozisyonunda OH grubu bulunduran crown eter Schiff bazı ligandında (fenol-imin, O-H...N ve keto-amin O...H-N) tautomerisi gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda tautomerleşmenin kloroform, DMSO ve etil alkol gibi polar çözücülerde keto-amin, benzen siklo heksan gibi apolar çözücülerde fenol – imin formunun olduğu UV-VIS spektroskopisi ile bulunmuştur (Havyalı, 2005).

2.3.2. Hidrojen Bağı

Orta pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır.

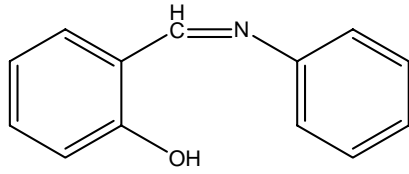
Salisilaldimin komplekslerinin x-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen, serbest ligandları

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 IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir.

Schiff bazlarındaki O-H---N hidrojen bağının varlığı orto bağlı OH grubu bulduran ve buldurmeyen bir seri schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyonu ile bazlıkları karşılaştırılarak bulunmuştur.

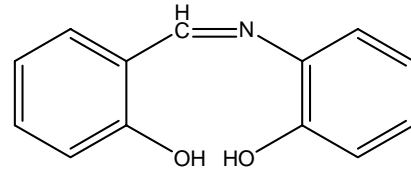
2.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazları ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Bunlar, üzerlerinde bulunan N, S, O 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. Buldukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, ONO, ONNO, ONS tipi ligand olarak tanımlanabilir (Nath, 1991; Dey, 1999; Marchett, 1999).



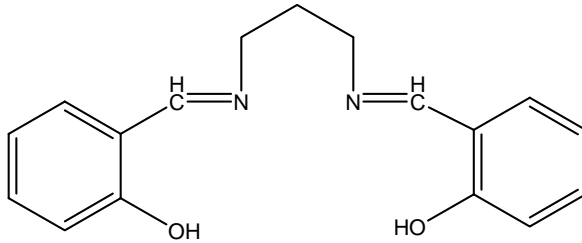
2-((Z)-(fenilimino)metil)fenol

ON tipi ligand



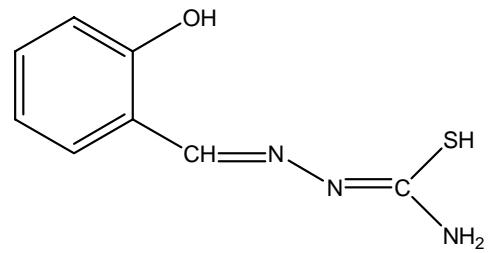
(Z)-2-(2-hidroksibenzylideneamino)phenol

ONO tipi ligand



N,N'-bis(salisiliden)-1,3propandiamin

ONNO tipi ligand

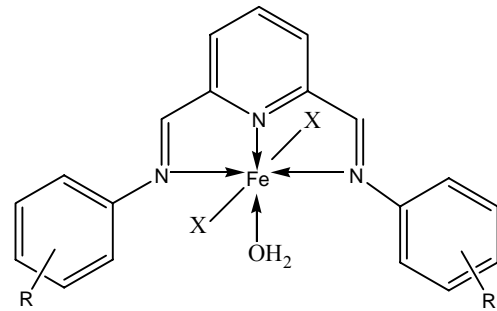
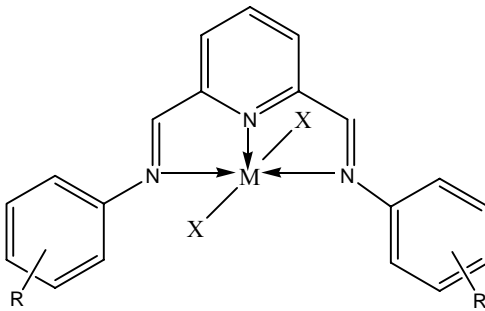
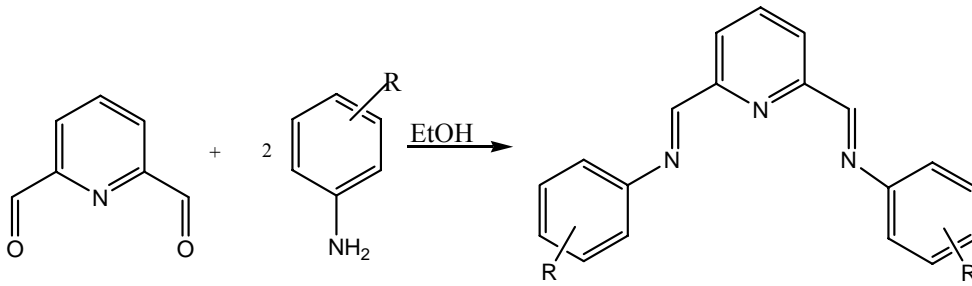


ONS tipi ligand

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks yapısı oluştururlar. Örneğin aminoasitler, üzerlerindeki amin grubundan dolayı karbonil bileşikleri ile Schiff bazı oluştururlar. Bu çalışmalara L-Serin, L-Metiyonin, L-Sistein L-Lizin, L-Triptofan, L-Tirozin, L-GlutamikAsit, L-Aspartik Asit, L-Arginine, L-Asparagin, L-Glutamin gibi amino asitlerin, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile oluşturdukları Schiff bazları örnek verilebilir (Şakıyan, 2005).

Mohammed (2006) çalışmasında 2,6-piridindekarboksaldehit (PDC) ile o ve p-aminofenolleri etanol ortamında tepkimeye sokarak 2,6-piridin dekarboksaldehitbis (p-hidroksifenilimin)(L¹) ve 2,6-piridin dekarboksaldehit bis(o-hidroksifenilimin)(L²) üç dişli schiff bazı ligandlarını elde ettikten sonra bunların Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II), Zn(II) metal komplekslerini hazırlamıştır. Bu ligandların ve metal komplekslerin yapılarını elementel analiz, IR, katı yansıma, manyetik moment, molar iletkenlik ve

termal analiz teknikleri ile belirlemiştir. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve fungi gibi bakteri türlerine karşı antibakterial aktivitelerini incelemiştir. Çalışması sonucunda schiff bazlarının metal iyonlarına piridin azotundan ve iki azometin azotlarından bağlandığını Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin üçgen çiftpiramit; Fe(II) komplekslerinin ise oktahedral geometrik yapıda oldukları belirlenmiştir. Antibakterial aktivite bilgilerinden de komplekslerin en az bir bakteri türüne karşı, ligantlardan daha etkili antibakterial özellikte olduğunu belirlemiştir.

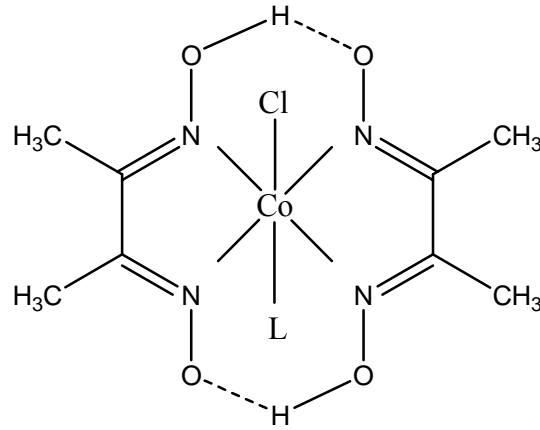


M=Co(II), Ni(II),Cu(II),Zn(II)

L¹:R=p-OH

L²:R=o-OH

S.C.Nayak ve diğ. (2003) heterosiklik ligandlar içeren trans-[kloro-bis(dimetilglioksimat)Co(II)] komplekslerini hazırladıktan sonra bu komplekslerin termal ve spektral özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda komplekslerin benzer olmasına rağmen termal bozunma kinetiklerinin farklı olduğunu ve ısıtma süresince komplekslerin ilk olarak halojen kısmını, daha sonra azot içeren ligand kısmını ve son olarak dimetilglioksim kısmını kaybettiklerini; bozunmadan kalan kısmının ise Co_3O_4 olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bozunma sıcaklıklarına göre komplekslerin termal kararlılıklarının III>II>IV>I sırasında olduğunu belirtmişlerdir.

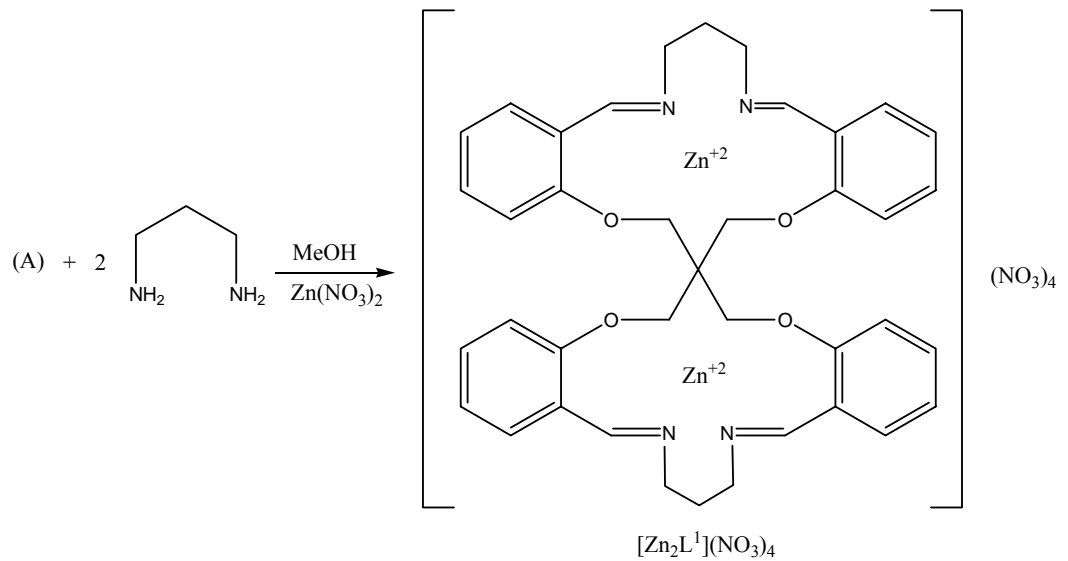
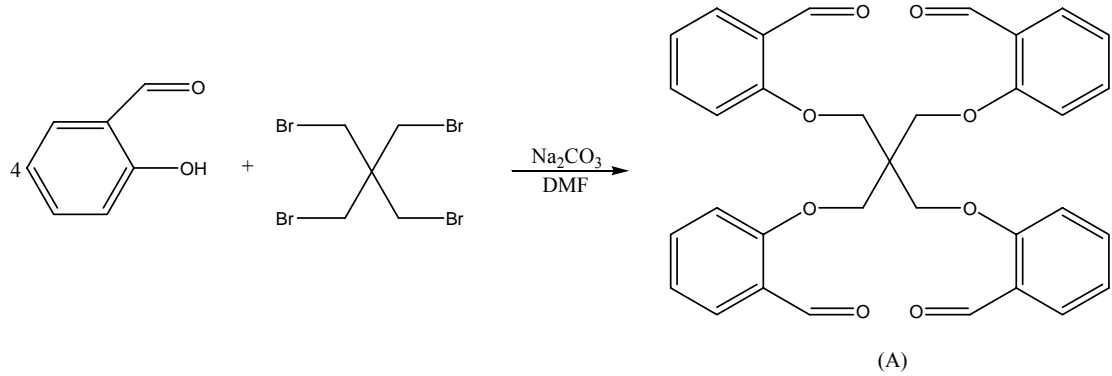


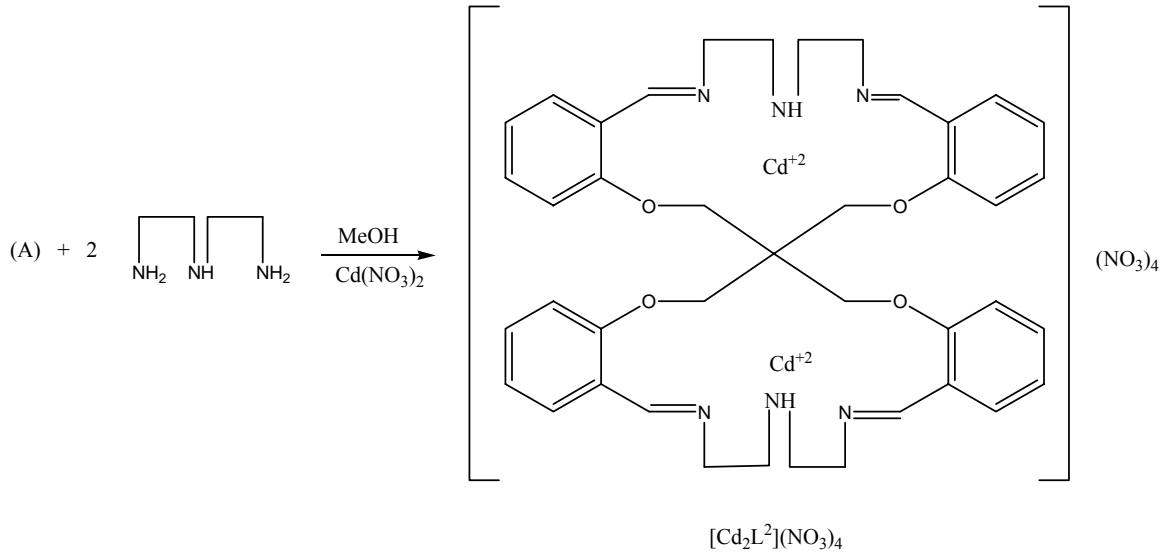
L=benzotriazol(I), indol(II), karbazol(III), kuinolin(IV)

Gurdip Singh ve diğ. (2004) bis(etilendiamin)metal perklorat $[M(en)_2](ClO_4)_2$ $M=Mn, Co, Ni, Zn$ ve $en=etilendiamin$ komplekslerini hazırlamışlardır ve bu komplekslerin termal davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda TG ve DTA termogramlarından bakır kompleksinin iki adımda, diğer komplekslerin ise tek adımda bozunduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca komplekslerin termal kararlılıklarının $[Zn(en)_2](ClO_4)_2 > [Mn(en)_2](ClO_4)_2 > [Ni(en)_2](ClO_4)_2 > [Cu(en)_2](ClO_4)_2 > [Co(en)_2](ClO_4)_2$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

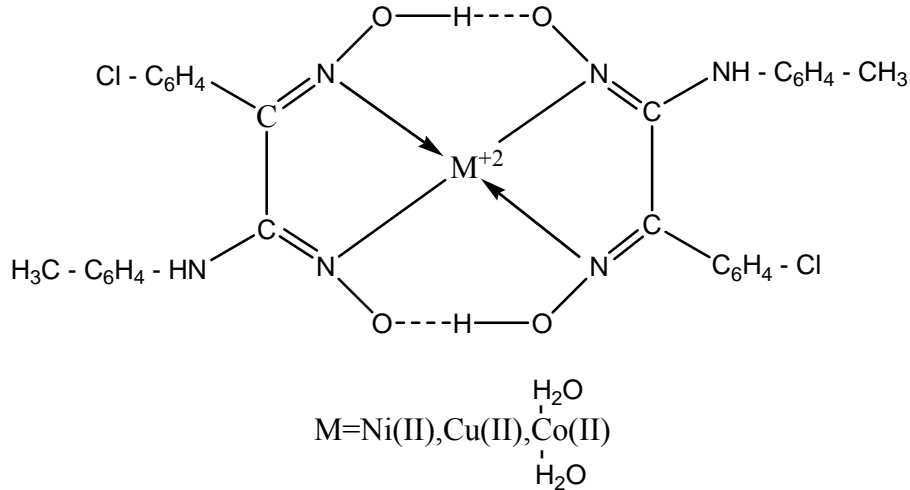
S.Materazzi ve diğ. (2003) 1-allilimidazolün Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir, bunların yapılarını elementel analiz, TG-FTIR ve EGA teknikleri ile belirlemişlerdir. Çalışmalarında oktahedral yapıdaki komplekslerin molekül formüllerinin $[\text{CoL}_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{NiL}_6](\text{NO}_3)_2$ ve $[\text{CuL}_4(\text{NO}_3)_2]\text{L}_2$ şeklinde; termal kararlılıklarının ise $[\text{CoL}_6](\text{NO}_3)_2 > [\text{NiL}_6](\text{NO}_3)_2 > [\text{CuL}_4(\text{NO}_3)_2]\text{L}_2$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

Beynek (2005) spiro-karbon atom kaynağı olarak pentaeritrit tetrabromür kullanarak yeni bir tetra aldehit hazırlamıştır ve bu tetraaldehitin, bazı diamin bileşikleri iki merkezli komplekslerin metalle yönlendirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu elde edilen N_3O_2 ve N_2O_2 donör setli, makro çift halkalı ligantların Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları IR, kütle spektrumu ve ^1H NMR ile belirlenmiştir.

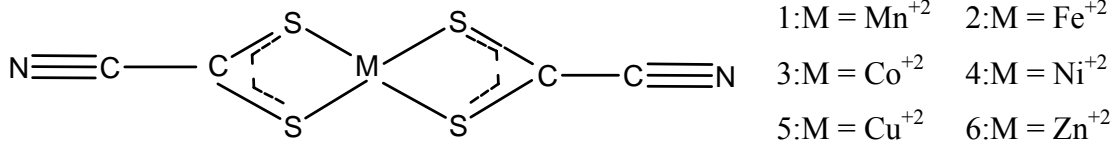




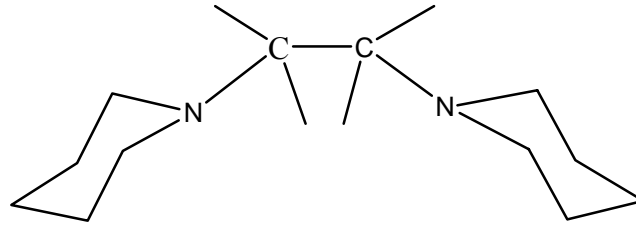
Arslan ve diğ. (2002) p-toluidino-p-klorofenilgliksim ligandını ve bunun Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini hazırladıktan sonra bunların termal davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında ligandın ve kompleksin eridikten sonra bozunmaya başladığını ve son ürün olarak metal oksitlerin kaldığını TG-DTA ile belirlemişlerdir. Ayrıca ligandın iki adımda iki farklı mekanizmayla, komplekslerin ise üç adımda bozunduğunu belirlemişlerdir.



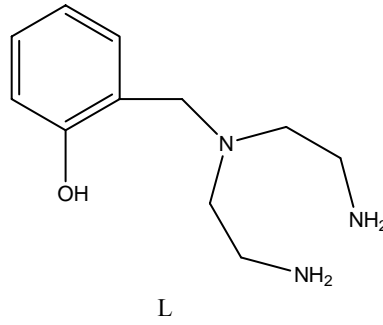
Prasad ve Kumar (2002) siyanoditiyoformat (S_2CCN^-) iyonunun $[M(S_2CCN)_2]$ $M=Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ tipindeki binary komplekslerini hazırlamışlardır. Bunların yapıları elementel analiz , IR, UV-VIS spektroskopisi, manyetik süseptibilite ölçümleri ve termal analiz teknikleri ile tanımlanmıştır.



Arshad ve diğ. (2000) $[ML(NO_3)_2]$ ($M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, ve $Cd(II)$; $L=1,2$ -dipiperidinoetan) genel formülündeki kompleksleri hazırlamışlardır ve bunların yapıları elementel analiz, manyetik ölçümler, 1H NMR ve IR ile belirlenmiştir. Ayrıca bu komplekslerin termal davranışları TG-DTG-DTA teknikleri ile incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda komplekslerin termal kararlılıklarının $Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II) < Cd(II)$ sıralamasında olduğu belirtilmiştir.

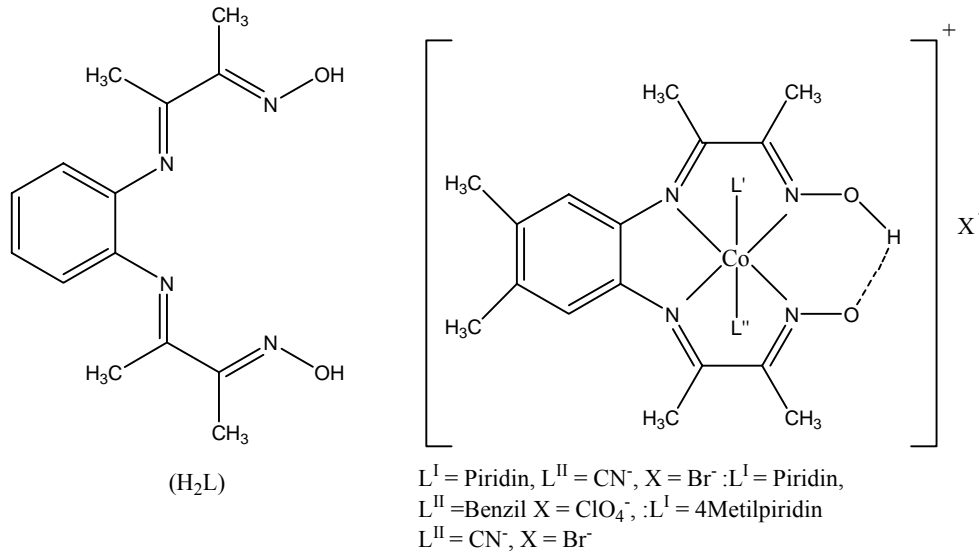


Ambrosi ve diğ. (2003) 2-[bis-(aminoetil)-aminometil]-fenol ligandını ve bunun $Cd(II)$, $Pb(II)$ komplekslerini elde etmişlerdir. Bunların yapılarını potansiyometrik ölçümler, UV-VIS, 1H NMR, ^{13}C -NMR ve ^{113}Cd -NMR ile belirlemişlerdir.



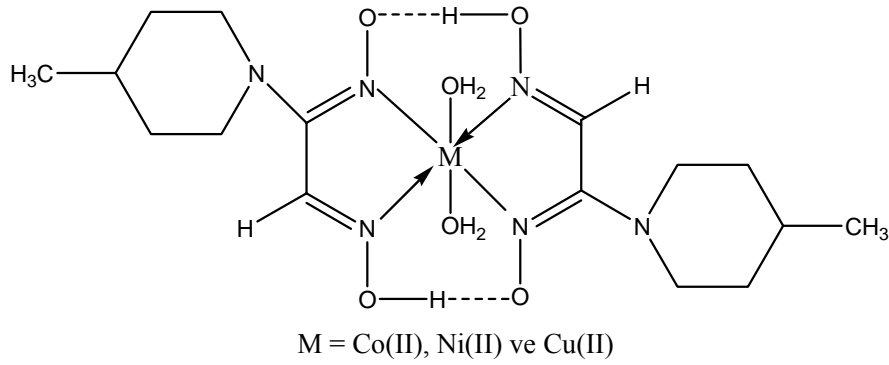
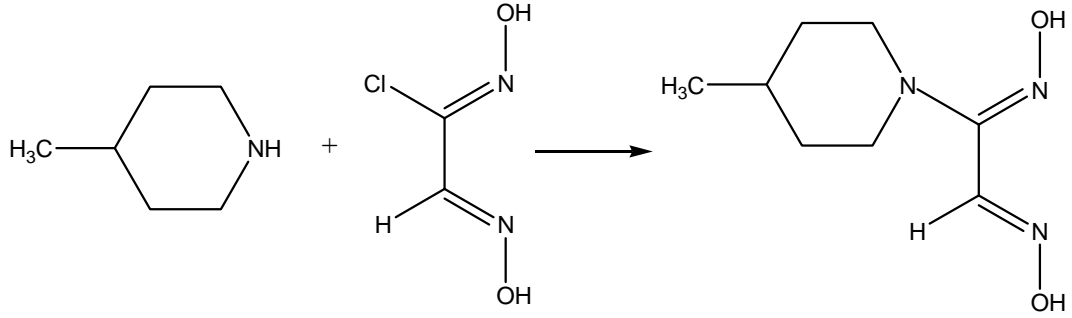
Zaki ve Mohammed (2000) 2-tiyobarbitürikasidin Fe(II), Fe(III), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini elde etmişlerdir ve bunların yapılarını elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik moment ve termal yöntemlerle belirlemişlerdir.

Bilgin ve Gök (2001) 4,5-dimetil-2,3-diamino benzen ile diasetil monooksım'in katılma tepkimesinden 2',3',3,8-tetra-metil-5,6-benzo-4,7-diazodeka-3,7-dien-2,9-diondioksım (H₂L) elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu ligandın çeşitli kobalt (II) ve kobalt (III) tuzları ile komplekslerini elde etmişlerdir. Ligand ve metal kompleksin yapıları, elementel analiz, 1H ve 13C NMR ve IR ile belirlenmiştir.

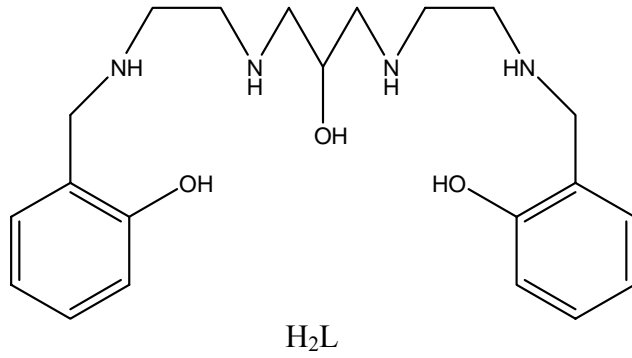


Kömürlü ve diğ.(2004) 1-[1,2-bis(hidroksiamino)etil]-4-metilpiperidin (LH₂) ligandını ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları ile metal:ligand oranı 1:2 olan tek çekirdekli kompleksleri hazırlamışlardır.

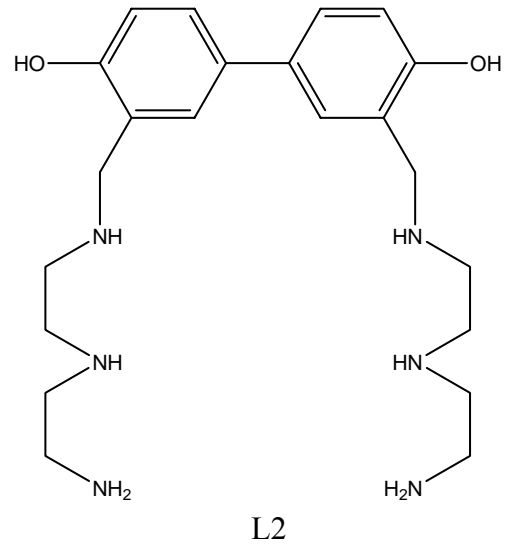
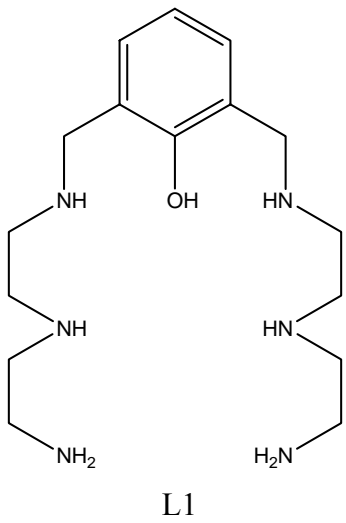
Komplekslerin oktahedral yapıya sahip olduğunu belirlemiştir. Bunların yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-, ¹³C-NMR spektroskopisi ve manyetik duyarlılık ile belirlenmiştir. Ayrıca ligand ve komplekslerin termal özellikleri TGA teknikleriyle tanımlanmıştır.



Xie ve diğ. (2005) orijinal bir alkol ve fenol içeren poliamin ligandı H₂L'yi (H₂L=N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,3-bis[(2-aminoetil)amino]-2-propanol) ve onun Co(III), Cu(II) tek çekirdekli metal komplekslerini, [CoL]ClO₄(1) ve [Cu(H₂L)Cl]ClO₄.CH₃OH.H₂O(2) elde etmişlerdir. Ligandın ve komplekslerin yapıları X- ışını kırınımı yöntemi ile tanımlanmıştır.



Ambrosi ve diğ. (2003) 2,6-bis{[bis-(2-aminoetil)etilamino]metil}fenol (L1) ve bis{[2(2-aminoetilamino)etilamino]metil}fenol (L2) ligandlarını elde etmişlerdir ve bunların asit-baz özelliklerini potansiyometrik ölçümlerle; Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metalleriyle yaptıkları komplekslerin özelliklerini ise ^{13}C -NMR, UV-Vıs spektroskopileri ile incelemişlerdir.



2.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Yapılarının İncelenmesi

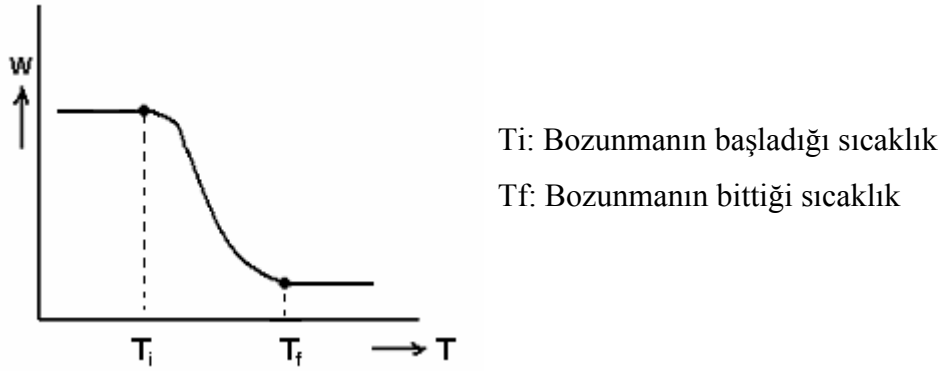
Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları IR, UV-VIS, TG (Termogravimetri), Kütle Spektroskopisi, Magnetik Süsseptibilite ve X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenmektedir. Özellikle katı hal yapılarının belirlenmesinde X-ışınları kristallografisi, Termogravimetri, Magnetik Süsseptibilite ve İnfrared spektroskopisi yöntemlerinden faydalanılır. X-ışınları kristallografisi için kompleksin uygun bir kristalinin olması gerekir. Bunun olmadığı durumlarda ise TG, DTG, DTA ve IR spektroskopisi yöntemleri kullanılmaktadır. En kapsamlı ve açıklayıcı bilgiyi TG, DTG ve DTA spektrumları vermektedir Bizim çalışmalarımızda da bu yöntemler kullanıldı. Bunlarla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Arshad ve diğ., 2000). Amino asit ve 2-hidroksi-1-naftaldehitden oluşan Schiff bazlarının mangan(III) kompleksleri hazırlanmış ve yapıları element analizi, IR, UV-VIS, TG (Termogravimetri), Kütle Spektroskopisi, Magnetik Süsseptibilite yöntemlerinden yararlanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemi birkaç yöntemin genel adıdır. Bu yöntemlerde bazı fiziksel özellikler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Ölçüm sırasında sıcaklık kontrollü bir şekilde değiştirilir. Sıcaklığın maddeler üzerindeki etkileri öğrenildikçe sıcaklık maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. 18. yüzyılda termometrenin bulunması termal analiz yöntemlerinin gelişmesine neden olmuştur. İlk termal analiz yönteminin uygulanışı 1786 da kil numunelerinin termal dirençleri ile olmuştur. Bu işlem termomekanik analiz (sıcaklıkla büzülme) ve termogravimetrisinin (sıcaklıkla ağırlık değişimi) ilk uygulanışı olarak kabul edilmektedir. Başlangıçta termal analizle ilgili çalışanların 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.

2.5.1.1. Termogravimetri (TG)

TG, kontrollü bir sıcaklık programı ile maddenin ağırlık kaybının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. 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.



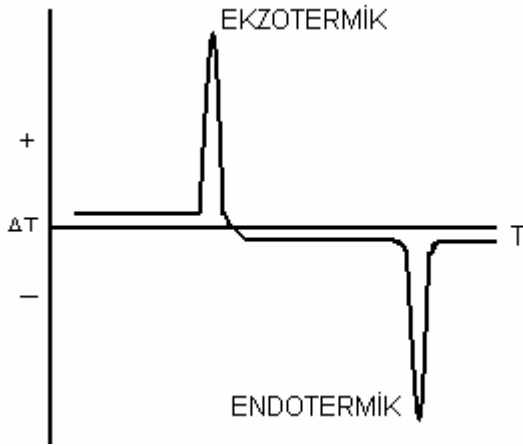
Şekil 2.1. TG Termogramı

Bazen x eksenini sıcaklık yerine zaman olabilir. Ağırlık kaybı direkt olarak mg verilebildiği gibi bozunan maddenin mol kesri olarak da verilebilir.

2.5.1.2. 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 yöntemi; tepkimenin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirler.

DTA yönteminde numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Burada da yine kontrollü bir sıcaklık programı uygulanır. Aşağıda bir DTA eğrisi görülmektedir.



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

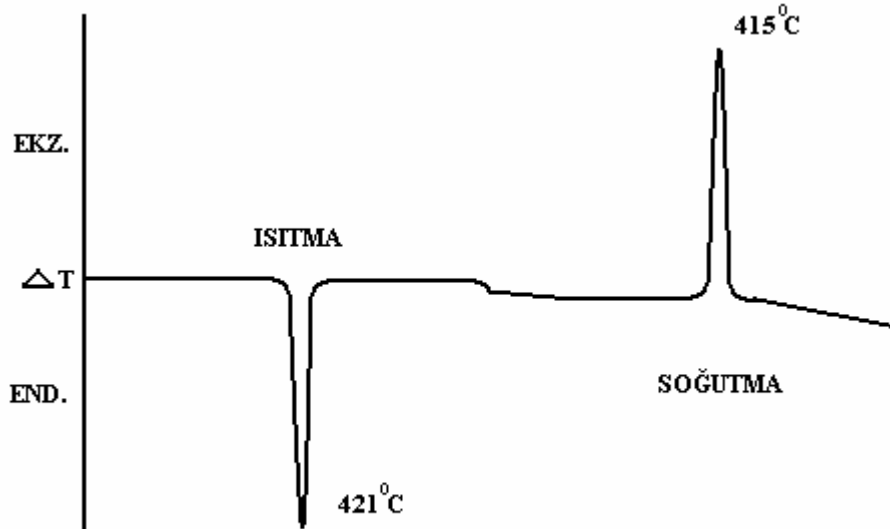
$\Delta T < 0$ Endotermik tepkimede numunenin sıcaklığı referans maddeden düşüktür.

Şekil 2.2. DTA Termogramı

2.5.2. Termal Analiz Yöntemlerinin Uygulamaları

2.5.2.1. Termal Verilerin Belirlenmesi

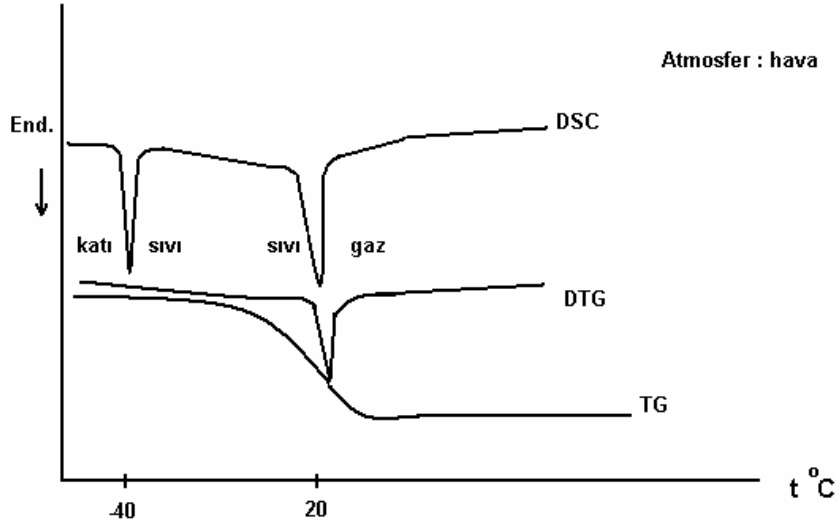
Spesifik ısı, termal iletkenlik, erime ve donma noktası gibi veriler belirlenebilir. DTA da endotermik ve ekzotermik pik sıcaklığı erime ve donma noktası olarak alınmalıdır.



Şekil 2.3. Çinko İçin Erime ve Donma Noktası

2.5.2.2. Faz Değişimlerinin İncelenmesi

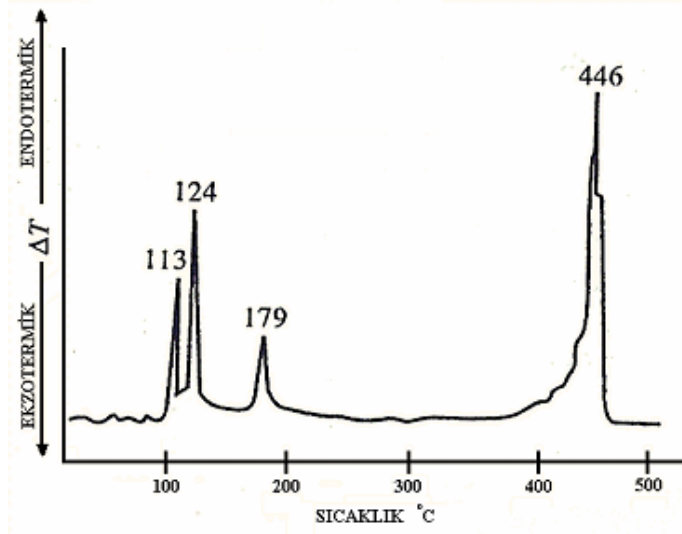
Faz değişimleri katı-sıvı (erime) olabildiği gibi sıvı-gaz (kaynama) faz değişimleri de olabilir. Katı-sıvı faz değişimlerine örnek olarak çinkonun erime ve donma sıcaklıkları verilmişti. Burada 1,2-dikloroetana ait(kaynama) sıvı-gaz faz değişimleri örnek olarak verilecektir.



Şekil 2.4. 1,2-Dikloroetanın Faz Değişimleri

2.5.2.3. Yapı Değerlendirilmesi

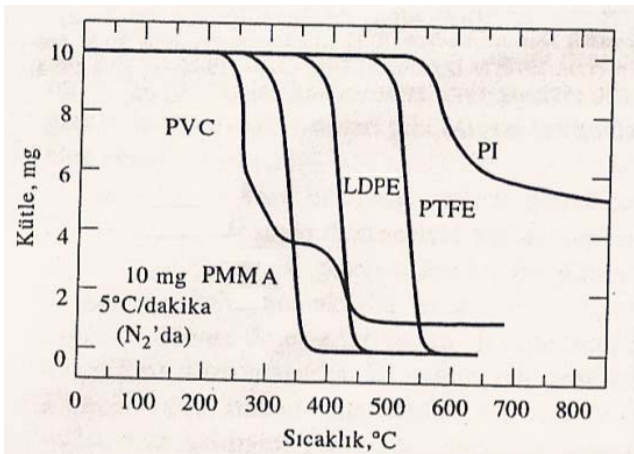
Kristal yapı içindeki değişimler endotermik veya ekzotermik olabilir. Her iki olaydaki DSC veya DTA pikleri tekrarlanabilir özelliktedir. Aşağıda kükürdün diferansiyel termogramı verilmiştir. Burada 113°C deki pik, rombikten monoklinik şekle geçişe ait katı faz değişimini verirken, 124°C deki pik ise elementin 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 2.5. Kükürdün DTA Termogramı

2.5.2.4. Termal Kararlılık

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

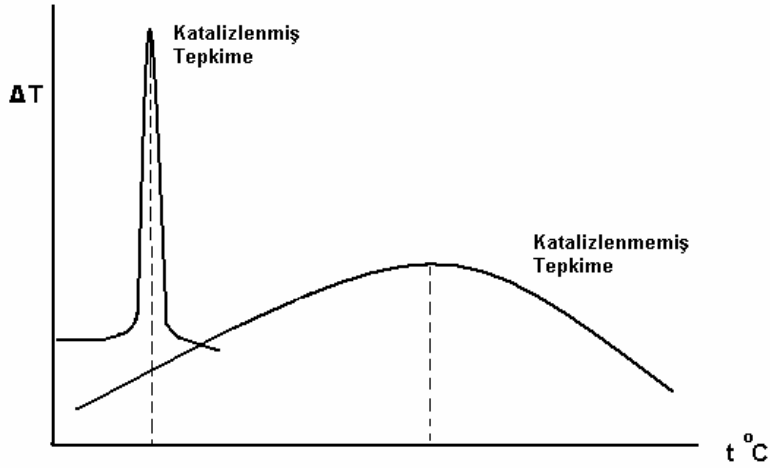


- PVC : Polivinil klorür
- PMMA: Polimetilmetakrilat
- LDPE : DüşükYoğunlukta Polietilen
- PTFE : Politetrafloroetilen
- PI : Aromatik Polipirometimid

Şekil 2.6. PVC, PMMA, LDPE, PTFE, PI Termogramları

2.5.2.5. 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.



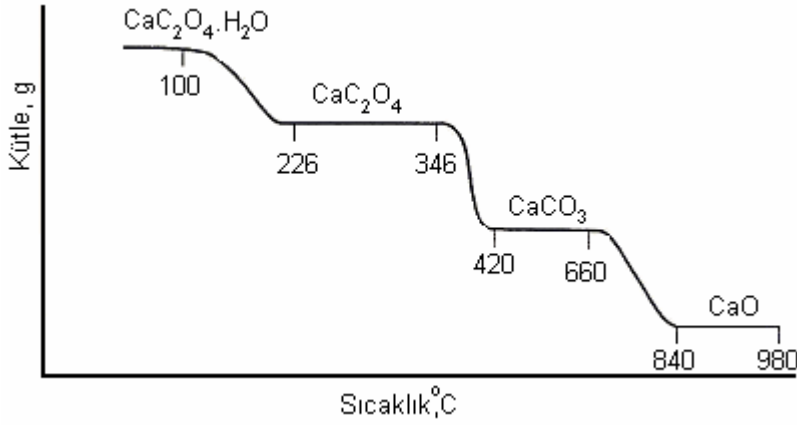
Şekil 2.7. Ekzotermik Bir Tepkimeye Katalizör İlavesi

Camsı geçiş noktası, T_g seramik, polimer ve cam malzemeler için önemli bir parametredir. Soğutmada, sıvı haldeki maddede (T_g) sıvı halden amorf veya camsı hale geçiş vardır. Bu olay TMA yönteminin doğmasına neden olmuştur. Aynı zamanda spesifik ısı da değiştiği için bu olay DSC ile de çalışılabilir.

2.5.2.6. Madde Miktarının Belirlenmesi

Termal kayıtlar, maddelerin tanımlanması için maddeye özgü özellikler içerir. Çeşitli tipte margarinler ve tereyağı DTA ile tanımlanabilir. Tekstil ve iplikler de kendilerine özgü DTA termogramları verirler. Bu nedenle DTA ile tanımlamak kolaydır.

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



Şekil 2.8. CaC₂O₄.H₂O'nun Bozunma Termogramı

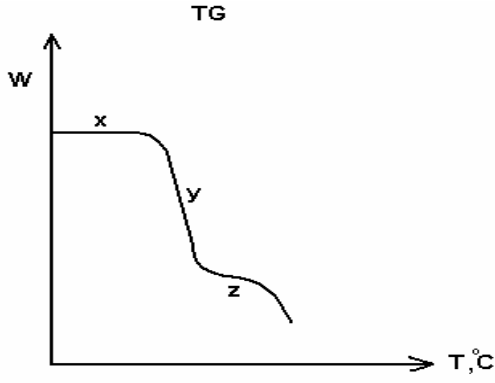
2.5.3. Termogramlar ve Yorumlanması

TG termogramlarında numunenin ağırlık kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenir. Eğer isotermler ortamda çalışılıyorsa o zaman bozunma ürünleri zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. DTG termogramlarında ise ağırlık değişim hızı sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir.

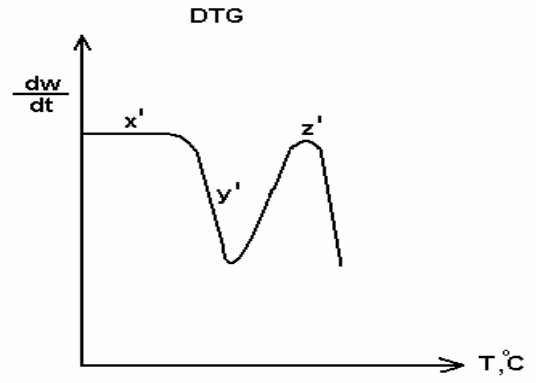
TG ve DTG yöntemleri ile incelenen tepkimelerin çoğu termal bozunma tepkimeleridir. TG termogramlarından bozunmanın kaç adımda gerçekleştiğini, maddenin tamamen bozunup bozunmadığını, tamamı bozunmadıysa ağırlıkça yüzde kaçının kaldığını ve termal bozunma sırasında oksitlenme gibi olaylar sebebi ile ne kadar ağırlık kazanımı olduğunu anlayabiliriz.

Isıtma işleminden önce y ekseninin % W değeri sıfırdır.

Tamamen bozunmuş bir maddenin % W değeri yüzdür.



Şekil 2.9. TG Termogramı



Şekil 2.10. DTG Termogramı

TG ve DTG eğrilerini karşılaştıracak olursak ; TG termogramında x bölgesinde ağırlık değişiminin olmadığı, y ve z bölgelerinde ağırlık değişiminin olduğu ve z deki ağırlık kaybının yavaş gerçekleştiği görülmektedir. DTG termogramı incelendiğinde ise x' bölgesinde $dw / dt = 0$ olduğu y' bölgesinde maksimum hız değişimi z' bölgesinde ise minimum hız değişimi olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

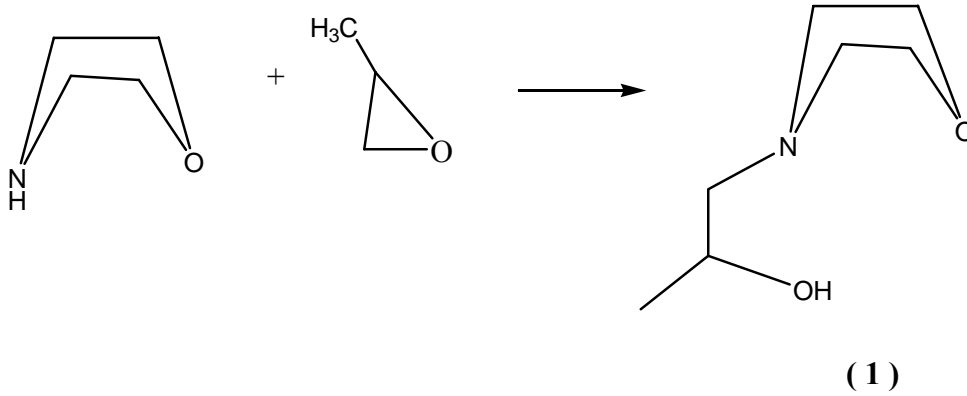
Morfolin (Merck, %99), propilen oksit (Merck,%99), piperazin (Merck,%99), N-metilpropilendiamin (Merck,%99), epoksit (Merck,%99), 3-(4-(3-aminopropoksi)bütoksi)propan-1-amin (Merck,%99), furfural (Merck,%99), etanol amin (Merck,%99), nikel klorür (Merck,%99), bakır perklorathekzahidrat (Merck,%99), çinko asetat (Merck,%99), kadmiyum nitrattetrahidrat (Merck,%99), metanol (Merck,%99).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan bileşiklerin FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Emler BX II FT model spektrometre ile 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} aralıkta $0,5\text{ cm}^{-1}$ çözünürlükte 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Kütle spektrumu, Electron Impact (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında 240°C 'de kaydedildi. DTG ve TG termogramları NETZSCH Simulton Thermal Analyzer STA 409 EP cihazı ile kaydedildi. Termogramlar 0°C ' ile 1200°C ' arasında hava ortamında kaydedildi.

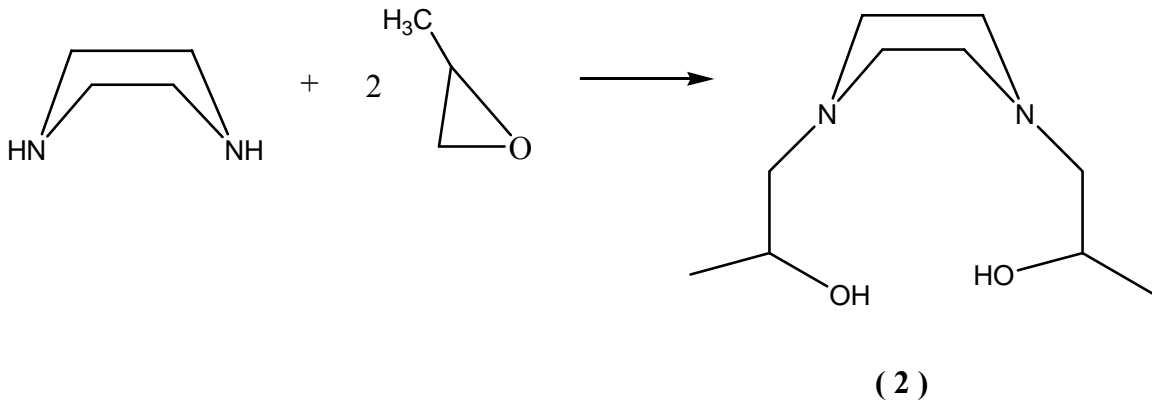
3.2.Yöntem

Morfolin ile propilen oksitin metanolde tepkimeye sokulması ile [1-morfolinoropan-2-ol] (1) ligandı elde edildi (Tepkime 3.2.1).



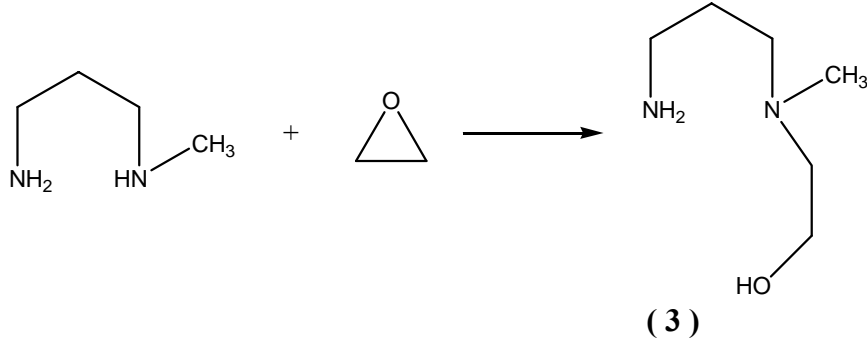
Tepkime 3.2.1

Piperazin ile propilen oksitin metanolde tepkimeye sokulması ile [N,N'-Di (2-hidroksipropil) piperazin] (2) ligandı elde edildi (Tepkime 3.2.2).



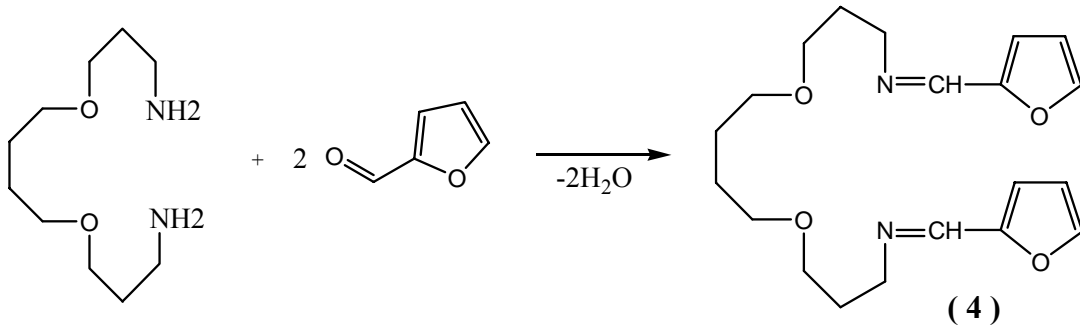
Tepkime 3.2.2

N-metilpropilendiamin ile etilen oksitin metanolde tepkimeye sokulması ile [2-(N-(3-aminopropil)-N-metilamino)etanol] (**3**) ligandı elde edildi (Tepkime 3.2.3).



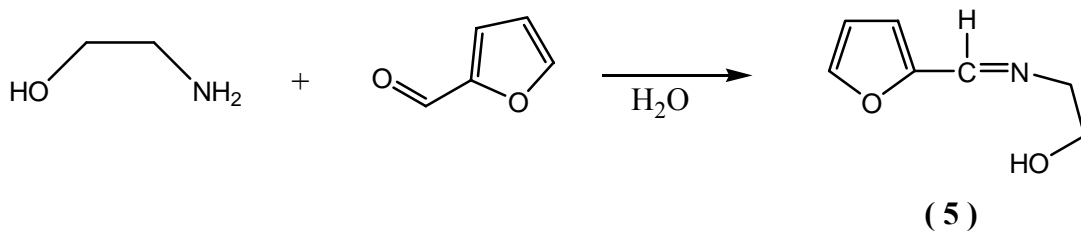
Tepkime 3.2.3

3-(4-(3-Aminopropoksi)bütoksi)propan-1-amin ile furfuralın metanolde tepkimeye sokulması ile [3-(4-((furan-2-yl)metilenamino)propoksi)bütoksi)-N-((furan-2-yl)metilen)propan-1-amin] (**4**) ligandı elde edildi (Tepkime 3.2.4).



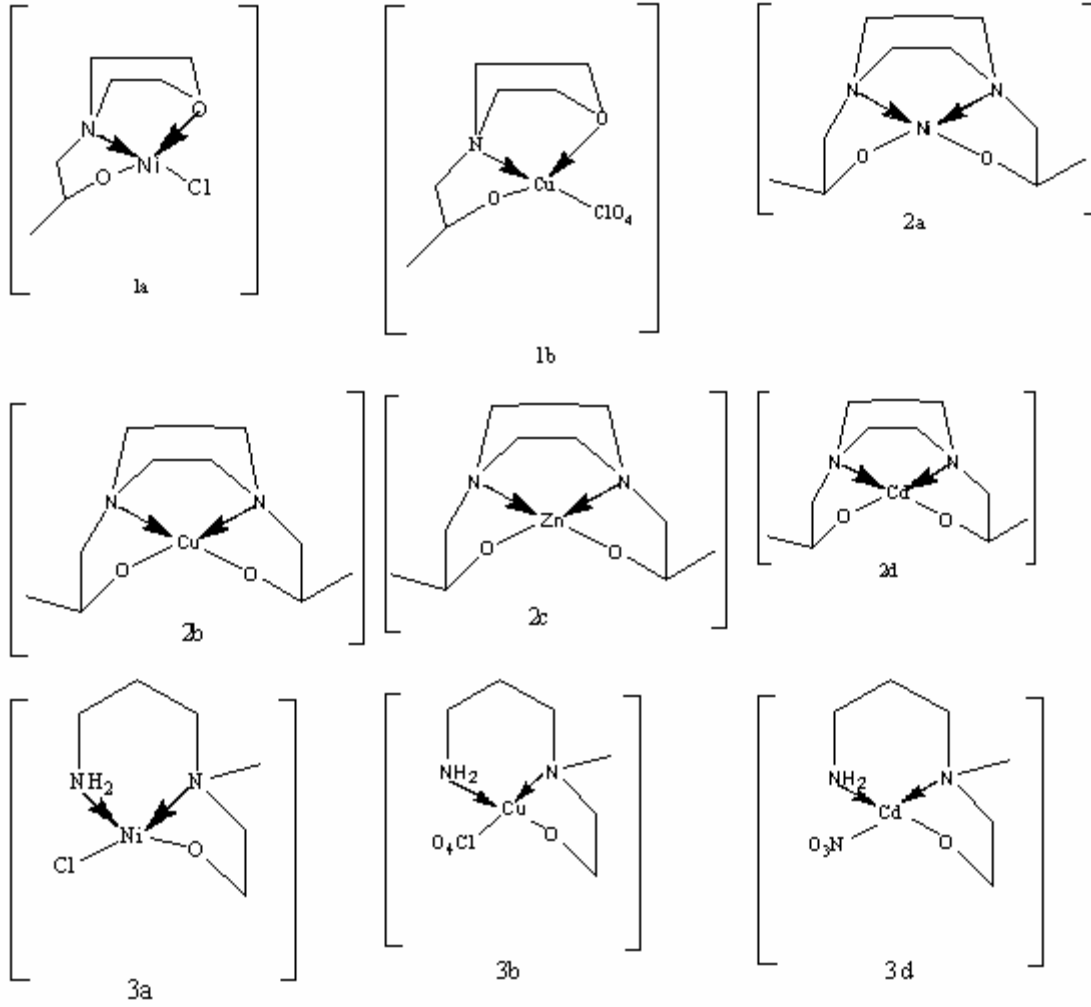
Tepkime 3.2.4

Etanol amin ile furfuralın metanolde tepkimeye sokulması ile [2-((furan-2yl)metilenamino)etanol] (**5**) ligandı elde edildi (Tepkime 3.2.5).



Tepkime 3.2.5

Bileşik 1, 2 ve 3'ün Ni, Cu, Zn ve Cd ile metanoldeki tepkimesinden aşağıdaki kompleksler elde edildi.



BÖLÜM 4

DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Ligantların Hazırlanması

4.1.1. *1-morfolinopropan-2-ol (1)*

(2,78 g; 31,910 mmol) morfolin 100 ml metanolde çözüldü. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiliye damla damla (1,853 g; 31,910 mmol) propilen oksitin 50 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Madde etanolde tekrar çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan maddenin daha sonra kütle spektrumu alındı. Hedeflenen maddenin varlığı belirlendikten sonra IR spektrumu alındı. Verim: 3,24g (%70).

4.1.2. *N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin (2)*

(2,616 g; 30,37 mmol) piperazin 100 ml metanolde çözüldü. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiliye damla damla (3,528 g; 60,74 mmol) propilen oksitin 50 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Madde etanolde tekrar çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan maddenin daha sonra kütle spektrumu alındı. Hedeflenen maddenin varlığı belirlendikten sonra IR spektrumu alındı. Verim: 4,3g (%70).

4.1.3. *2-(N-(3-aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)*

(4,42 g; 50,14 mmol) N-metilpropilendiamin 100 ml metanolde çözüldü. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiliye damla damla (2,21 g; 50,14 mmol) etilen oksitin 50 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi.

Çözelti 0°C de 12 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Madde etanolde tekrar çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan maddenin daha sonra kütle spektrumu alındı. Hedeflenen maddenin varlığı belirlendikten sonra IR spektrumu alındı. Verim: 3,97g (%60).

4.1.4.3-(4-((furan-2-yl)metilenamino)propoksi)bütoksi)-N-((furan-2yl)metilen)propan-1-amin (4)

Tek ağızlı bir balona 3-(4-(3-Aminopropoksi)bütoksi)propan-1-amin (3,5 g; 17,13 mmol) ve furfural (3,2962 g; 34,26 mmol) konarak üzerine metanol (100 ml) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Madde etanolde tekrar çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan maddenin daha sonra kütle spektrumu alındı. Hedeflenen maddenin varlığı belirlendikten sonra IR spektrumu alındı. Verim: 4,077g (%60).

4.1.5. 2-((furan-2yl)metilenamino)etanol (5)

Tek ağızlı bir balona etanolamin (2,8 g; 45,84 mmol) ve furfural (4,4 g; 45,84 mmol) konarak üzerine metanol (100 ml) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Madde etanolde tekrar çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan maddenin daha sonra kütle spektrumu alındı. Hedeflenen maddenin varlığı belirlendikten sonra IR spektrumu alındı. Verim: 4,68g (%65).

4.2.Komplekslerin Hazırlanması

4.2.1. 1-Morfolinopropan-2-ol (1)' in Ni(II) kompleksi(1a)

İki ağızlı bir balona 1 ligandının (1,2246g; 8,44 mmol) 40ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye damla damla nikel (II) klorürün (1,311g; 10,12 mmol) 40 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.2. 1-Morfolinopropan-2-ol (1)' in Cu(II) kompleksi (1b)

İki ağızlı bir balona 1 ligandının (1,1267 g; 7,7 mmol) 20ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye damla damla bakır perklorat heksahidratın (3,420 g; 9,24 mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.3. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Ni(II) kompleksi (2a)

İki ağızlı bir balona 2 ligandının (0,5287 g; 2,60 mmol) 20ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye damla damla nikel (II) klorürün(0,337g; 2,60 mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.4. N,N'-di (2-hidroksipropil) piperazin Cu(II) kompleksi (2b)

İki ağızlı bir balona 2 ligandının (1,256 g; 6,2 mmol) 20ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye

damla damla bakır perklorat hekzahidratın (2,756 g; 7,44mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.5. *N,N'*-di (2-hidroksipropil) piperazin Zn(II) kompleksi (2c)

İki ağızlı bir balona 2 ligandının (0,5027 g; 2,48 mmol) 20ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiye damla damla çinko asetatın(0,227g; 1,24 mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.6. *N,N'*-di (2-hidroksipropil) piperazin Cd(II) kompleksi (2d)

İki ağızlı bir balona 2 ligandının (0,5025 g; 2,48 mmol) 20ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiye damla damla kadmiyum nitrat tetra hidratın (0,383 g;1,24 mmol) 20 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.7. 2-(*N*-(3-*Aminopropil*)-*N*-metilamino)etanol (3)'ün Ni(II) kompleksi (3a)

İki ağızlı bir balona 3 ligandının (1,1524 g; 8,71 mmol) 30ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırırken bu çözeltiye damla damla nikel (II) klorürün (1,354 g; 10,45 mmol) 30 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.8. 2-(N-(3-Aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)'ün Cu(II) kompleksi (3b)

İki ağızlı bir balona 3 ligandının (0,9523 g; 7,20 mmol) 30ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye damla damla bakır perklorat heksahidratın (3,201 g; 8,64 mmol) 30 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

4.2.9. 2-(N-(3-Aminopropil)-N-metilamino)etanol (3)'ün Cd(II) kompleksi (3d)

İki ağızlı bir balona 3 ligandının (0,5346 g; 4,00 mmol) 30ml metanoldeki çözeltisi konuldu. Çözelti manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırken bu çözeltiye damla damla kadmiyum nitrat tetra hidratın (0,6165 g; 2,00 mmol) 30 ml metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti 50°C de 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. Süzüntü kristallenmeye bırakıldı.

BÖLÜM 5

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Hazırlanan Bileşiklerin Yorumları

Çalışmada, morfolinin propilen oksit ile tepkimesinden ligand **1**, piperazinin propilen oksit ile tepkimesinden ligand **2**, N-metilpropilendiaminin etilen oksit ile tepkimesinden ligand **3**-[4-(3-aminopropoksi)bütoksi]propan-1-aminin furfuralla tepkimesinden Schiff bazı ligandı **4** ve etanolaminin furfuralla tepkimesinden Schiff bazı ligandı **5** hazırlanmıştır. Ligand **1**, **2** ve **3**' ün metal kompleksleri hazırlanarak yapıları spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Ayrıca ligand **2**' nin yapısı X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında morfolin, piperazin ve N-metilpropilendiamin' in propilenoksit ve etilenoksit ile tepkimesinden ONO, ONNO ve ONN ligantları, 3-[4-(3-aminopropoksi)bütoksi]propan-1-amin bileşiği ve etanol amin bileşiklerinin furfural ile metanoldeki tepkimesinden ise Schiff bazı ligandları hazırlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında kompleksleşme tepkimesi yapılmıştır. Bunun için üç (**1**, **2** ve **3**) ligant ile Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} geçiş metalleri kullanılmıştır. Birinci aşamada hazırlanan ONO, ONNO ve ONN ligantları ile Schiff bazları ve metal kompleksleri metanol ortamında iyi bir verimle elde edilmiştir.

5.2. Spektral Yorumlar

5.2.1. FT-IR Spektrumları

IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometrede 4000-400 cm^{-1} aralıkta 0.5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 5.2.1'de, spektrumlar sayfa 47 - 56 'da verildi.

Ligantlar: Ligantların spektrumlarında karakteristik O-H, C-H(alifatik), C-N, C=N, C-O ve C-O-C titreşimleri gözlemlendi. Bileşiklerde O-H ve H₂O titreşimleri 3342-3409 cm^{-1} de, C-H titreşimi 2977-2826 cm^{-1} , C-N titreşimi 1654-1420 cm^{-1} de gözlemlendi. Ligand **1**, **2**, **3** ve **5** için C-O titreşimi 1380-1330 cm^{-1} ve ligand **1**, **4** ve **5** için C-O-C titreşimi sırasıyla kaymalar 1296-1048 cm^{-1} de bulundu. Schiff bazı ligantları (**4** ve **5**) için karakteristik C=N titreşimleri sırasıyla 1645 ve 1653 cm^{-1} , C=C titreşimleri ise 1566 ve 1560 cm^{-1} de gözlemlendi.

Kompleksler: Ligand **1** den oluşan Ni ve Cu (**1a**, **1b**), ligand **2**' den oluşan Ni, Cu, Zn ve Cd (**2a**, **2b**, **2c**, **2d**) ve ligand **3**' den oluşan Ni, Cu ve Cd (**3a**, **3b**, **3d**) (II) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde komplekslerin oluştuğu, bağlanmaların ligantlardaki azot, oksijen ve alkol oksijeni üzerinden gerçekleştiği bulundu. Komplekslerdeki titreşimler serbest ligandına göre değerlendirildi. Ligand **1**, **2** ve **3**'ün komplekslerin deki C-O titreşimi serbest liganddaki C-O bağının titreşiminden (1374 ve 1376 cm^{-1}), yaklaşık 15, 16, 14, 13 ve 9 cm^{-1} birimlik yüksek frekansa kaymıştır. Nikel kompleksi (**2a**)' da C-O titreşimleri 48 cm^{-1} birimlik düşük frekansa kaymıştır. Bu sonuçlar bağlanmaların N,N,O,O üzerinden olduğunu göstermektedir. Komplekslerin tek çekirdekli ve hepsinin karedüzlem yapıda olduğu FT-IR ve TG-DTG sonuçlarına göre söylenebilir.

Çizelge 5.2.1. Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik No	ν_{OH}	$\nu_{\text{C-H}}$ (Alifatik)	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
(1)	3409 (k)	2965 (k) 2861 (k)	1653 (k) 1456 (k)			1374 (o)	1296 (k) 1273 (k) 1114 (k)	
(2)	3391(k)	2968 (k) 2826 (k)	1652 (k) 1460 (k)			1376 (o)		
(3)	3366 (k)	2969 (k)	1654 (k) 1576 (k) 1465 (k)			1330 (k)		
(4)	3405 (k)	2937 (k) 2858 (k)	1481 (k)	1645 (k)	1566 (o)		1273 (k) 1151 (k) 1112 (k)	
(5)	3342 (k)	2972 (k) 2887 (k)	1420 (o)	1653 (k)	1560 (o)	1380 (o)	1088 (k) 1048 (k)	
(1a)	3367 (k)	2931 (k) 2806 (k)	1624 (k) 1457 (o)			1389 (o)	1105 (k) 1053 (k)	652 (k) 466 (k)
(1b)	3456 (k)	2924 (o) 2826 (z)	1480 (k)			1390 (z)	1111 (k)	620 (o)
(2a)	3397 (k)	2931 (o) 2806 (o)	1652 (o) 1464 (o)			1328 (o)	1088 (k) 1048 (k)	466 (o) 652 (k)
(2b)	3456 (k)	2924 (o) 2826 (z)	1480 (k)			1390 (z)	1111 (k)	620 (o)
(2c)	3394 (k)	2968 (z) 2826 (z)	1559 (k) 1506 (k)			1389 (k)	1045 (k)	475 (o)
(2d)	3364 (k)	2967 (z) 2806 (z)				1385 (k)	1134 (o)	
(3a)	3401 (k)	2931 (k) 2806 (k)	1627 (k) 1462 (k)			1390 (z)	1061 (k)	657 (k) 447 (k)
(3b)	3541(k)	2968 (z) 2827 (z)	1625 (k) 1462 (k)			1399 (o)	1112 (k)	609 (k) 419 (o)
(3d)	3413 (k)	2968 (z) 2827 (z)	1625 (z)			1388 (k)	1067 (k)	

(o): orta, (k): kuvvetli, (z): zayıf

5.2.2. Kütle Spektrumları

Ligandların kütle spektrumu Electron Impact (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında 240°C’de kaydedildi. Spektrumlar sayfa 57, 58 ve 59’da verildi. Ligand **2** için M^+ piki 202 (% 15) ve $M+1$ piki 203 (%85)’ de bulundu. Spektrumda 185 (13%) de gözlenen pik yapıdan H_2O ’ nun ayrıldığını göstermektedir. Spektrumda temel pik 157’de (%100) gözlendi. Buda yapıdan C_2H_5OH ’ ın ayrılmasıyla oluşmuştur. Molekül kütlesi 145 olan ligand **1** için M^+ ve $M+1$ (145, 146) pikleri gözlendi. Ligand **1** için temel pik 146’da (%100) bulundu. Spektrumda 127 (%50) de gözlenen pik yapıdan H_2O ’ nun ayrıldığını göstermektedir. Yine 99 (%90) da gözlenen pik yapıdan C_2H_5OH ’ ın ayrılmasıyla meydana gelmiştir. Ligand **3** için de moleküler iyon piki M^+ (132, %10) piki gözlendi. Spektrumda 115 (%20) de gözlenen pik yapıdan H_2O ayrıldığını belirtir. 87 (%50) de gözlenen pik yapıdan C_2H_5OH ’ ın ayrılmasıyla oluşmuştur. Bu ligand için temel pik 57 (%100) gözlendi.

5.2.3. TG-DTG Termogramları

DTG ve TG termogramları NETZSCH Simulton Thermal Analyzer STA 409 EP cihazı ile kaydedildi. Termogramlar 0 °C’ ile 1200 °C’ arasında hava ortamında kaydedildi. Bileşiklerin TG-DTG termogramları sayfa 60 - 64 ve parçalanma ürünleri, kütle kaybı ve sıcaklık aralıkları Çizelge 5.2.3.1’ de verildi. TG-DTG eğrileri incelendiğinde tüm bileşiklerin karedüzlem yapıda olduğu görülmektedir. Karedüzlem yapıda dördüncü koordinasyon **1a**, **1b**, **3a**, **3b** ve **3d** bileşiklerinde metalin tuzunun anyonu tarafından doyurulmuştur. Bu durum 1b ve 3b bakır komplekslerinin FT-IR spektrumuyla elde edilen sonuçlarla uyumludur. **2a**, **2b**, **2c** ve **2d** komplekslerinde ligand dört dişli olduğu için dördüncü koordinasyona metalin anyonu katılmamıştır.

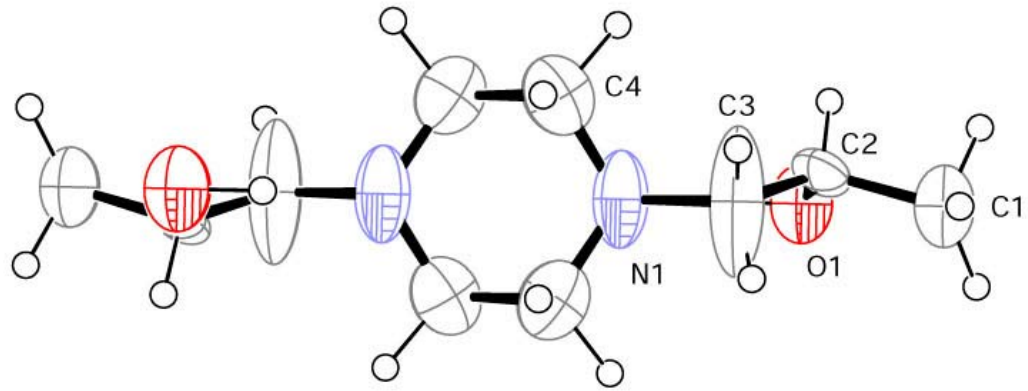
TG-DTG termogramlarına bakıldığında **2a**, **2c** ve **3b** iki adımda diğerleri ise 3 adımda bozunmuştur. Tüm komplekslerdeki parçalanmalar birbirine benzerdir. Komplekslerin parçalanmasında dikkati çeken tek olay ise kadmiyum komplekslerinin (**2d** ve **3d**) parçalanması sonucu kütlenin sıfır olmasıdır. Halbuki ortamda metal oksit beklenmektedir. Bunun nedeni ise kadmiyumun 1000-1200°C de süblimleşmesidir.

Çizelge 5.2.3.1. Komplekslerin TG-DTG Verileri

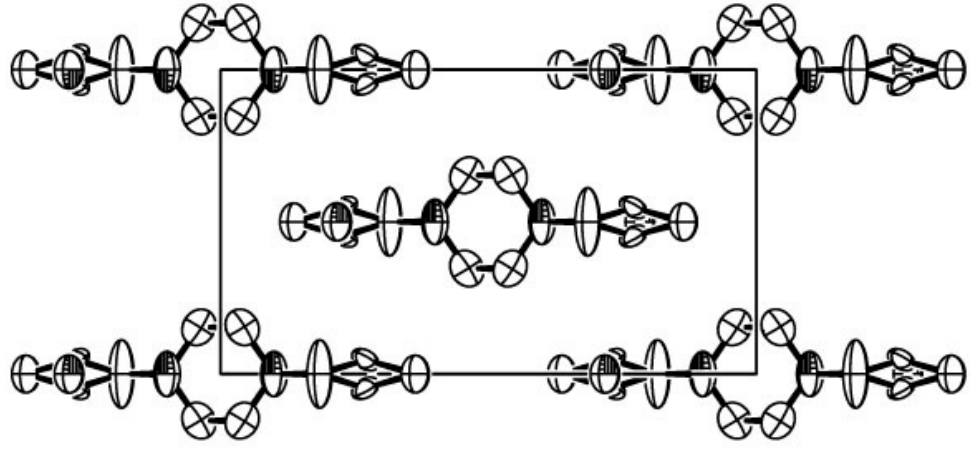
Kompleks No	Ayrılan Grup	Kütle Kaybı %	Parçalanma Sıcaklıkları °C	Kalan Kütle %	Son Ürün
1a	C ₂ H ₆ O	9	65-200	91	NiOCl
	CH ₄	8	200-380	73	
	C ₄ H ₄ N	29	380-600	54	
1b	CH ₄	5	65-200	95	CuClO ₄
	C ₅ H ₁₀ NO	34	200-320	61	
	CO	12	320-950	49	
2a	2xCH ₄	12	80-250	88	-
	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	33	250-500	55	NiO
2b	CH ₄	6	85-240	94	CuO
	C ₈ H ₁₃ N ₂	33	240-280	61	
	CH ₃ O	7	280-930	54	
2c	2xCH ₄	12	65-200	88	ZnO
	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	28	200-400	60	
2d	(NCH ₂ CH ₂) ₂	27	100-360	83	(Cd süblümleşir)
	C ₆ H ₁₂ O ₂	20	360-400	63	
	Cd	53	1000-1150	0	
3a	CH ₄	8	65-120	92	NiO
	C ₂ H ₄	13	120-300	79	
	C ₃ H ₆ N ₂ O	31	300-520	48	
3b	CH ₄	6	65-120	94	CuO
	C ₅ H ₁₀ N ₂ ClO ₄	86	120-250	8	
3d	CH ₄ O	10	65-380	90	(Cd süblümleşir)
	C ₅ H ₁₁ N ₄ O ₂	30	380-420	60	
	Cd	60	1000-1200	0	

5.2.4. Ligand 2' nin X-ışınları Yapısı

Ligand 2' nin X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Bileşik *monoclinic* kristal siteminde ve $C1_{2/m}1$ uzay grubundadır. Kristal katı halde centrosimetrik yapı göstermektedir. Birim hücrede 2 molekül vardır. Yan kollardaki C1-C2 uzunluğu 1.520(5) Å, C2-C3 mesafesi ise 1.343(6) Å dır. Halkadaki azot ile yan koldaki karbon arasındaki mesafe (N1-C3) 1.490(4) Å olarak ölçülmüştür. Halkadaki iki azot arasındaki mesafe ise (N1-N1) 2.821(4) Å ve karbon-karbon arasındaki uzaklık C4-C4 1.489(3) Å bulundu. Tüm bu sonuçlara göre moleküldeki bağların tek bağ yapısında olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca molekül, molekül içi hidrojen bağı içermektedir. Molekülde halkadaki azot ile alkolün oksijeni arasındaki mesafe (N1-O1) 2.707(4) Å olduğundan kuvvetli bir hidrojen bağının varlığından söz edilebilir. Halka içi (endosiklik) N1-C4-C4 açısı 110.1(2) ve yan koldaki C4-N1-C3 açısı (ekzosiklik) 111.7(2)° bulunmuştur. C1-C2-C3 açısı 118.2(3) ° gözlemlendi. Azot atomunun ve karbon atomunun oluşturduğu merkezdeki açının küçük olması (120° ' nin altında) bunların sp^3 hibritleşmesi yaptığını gösterir (Şekil 5.1). Bileşiğin X-ışınları değerleri Çizelge 5.2.1 ve 5.2.3' de verildi.



Şekil 5.1.Ligand 2' nin X-ışınları Yapısı



Şekil 5.2. Ligand 2'nin Paketlenmesi

Çizelge 5.2.4.1. Ligand 2' nin Kristal ve Deneysel Verileri

Kapalı Formülü	$C_{10}H_{22}N_2O_2$
Molekül Kütlesi	202.30
Kristal Sistemi	Monoclinic
Uzay Grubu	$C1_{2/m}1$
Kristal Boyutları	$0.40 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Çalışma Sıcaklığı	273.1 K
Birim Hücre Parametreleri	$a = 13.85(1) \text{ \AA}$ $b = 7.804(1) \text{ \AA}$ $\beta = 97.24(1)^\circ$ $c = 5.547(1) \text{ \AA}$
Birim Hücrenin Hacmi (V)	$594(1) \text{ \AA}^3$
Birim Hücredeki Tanecik Sayısı (Z)	2
Yoğunluk, D_c (g cm^{-3})	1.130 g cm^{-3}
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	0.7107 mm^{-1}
$F(000)$	224
$2 \theta_{\text{max}}$	59.2°
h, k, l range	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-6 \leq l \leq 7$
Toplam Yansıma Sayısı	3466
Bağımsız Yansıma Sayısı	883
Kullanılan Yansıma Sayısı	643
Goodness-of-fit on F^2	1.189
Ölçüm Yapan Cihaz	Raxis – Rapid Rigaku
Kullanılan Program	Crystal Structure
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Yöntem	SIR 92 Full-matrix least-squares on F^2
R, R_w ($I > 2\sigma(I)$)	0.0850, 0.1040
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}}$	0.48, -0.30 e. \AA^{-3}

Çizelge 5.2.4.2. Ligand 2' nin Bağ Uzunlukları (Å), Bağ ve Torsiyon Açılıarı (°) Verileri

O(1)	C(2)	1.440(5)	O(1)	N(1)	2.707(4)			
N(1)	C(3)	1.490(4)	N(1)	N(1)	2.821(4)			
N(1)	C(4)	1.457(4)	C(4)	C(4)	1.489(3)			
C(1)	C(2)	1.520(5)	N(1)	H(8)	2.0625			
C(2)	C(3)	1.343(6)						
O(1)	C(2)	C(1)	107.6(3)	C(4)	N(1)	C(3)	C(2)	-100(1)
O(1)	C(2)	C(3)	115.0(3)	O(1)	C(2)	C(3)	N(1)	-33(2)
O(1)	C(2)	C(1)	107.6(3)	C(1)	C(2)	C(3)	N(1)	-161(2)
N(1)	C(3)	C(2)	115.8(3)					
C(4)	N(1)	C(3)	111.7(2)					
C(1)	C(2)	C(3)	118.2(3)					
H(8)	O(1)	C(2)	101.7514					

6. SONUÇ

Sonuç olarak; elde edilen tüm verilerden hazırlanan ligantların ve komplekslerinin oluştuğu, yapılarının verilen formüllere uygun olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin yapıları, daha önce de ifade edildiği gibi spektroskopik (FT-IR, TG-DTG) ve kristalografik yöntemlerle aydınlatıldı. Bu sonuçların spektroskopi ve kristalografiye katkıları kaçınılmazdır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri ve kullanım alanları araştırılması gereken bir konudur.

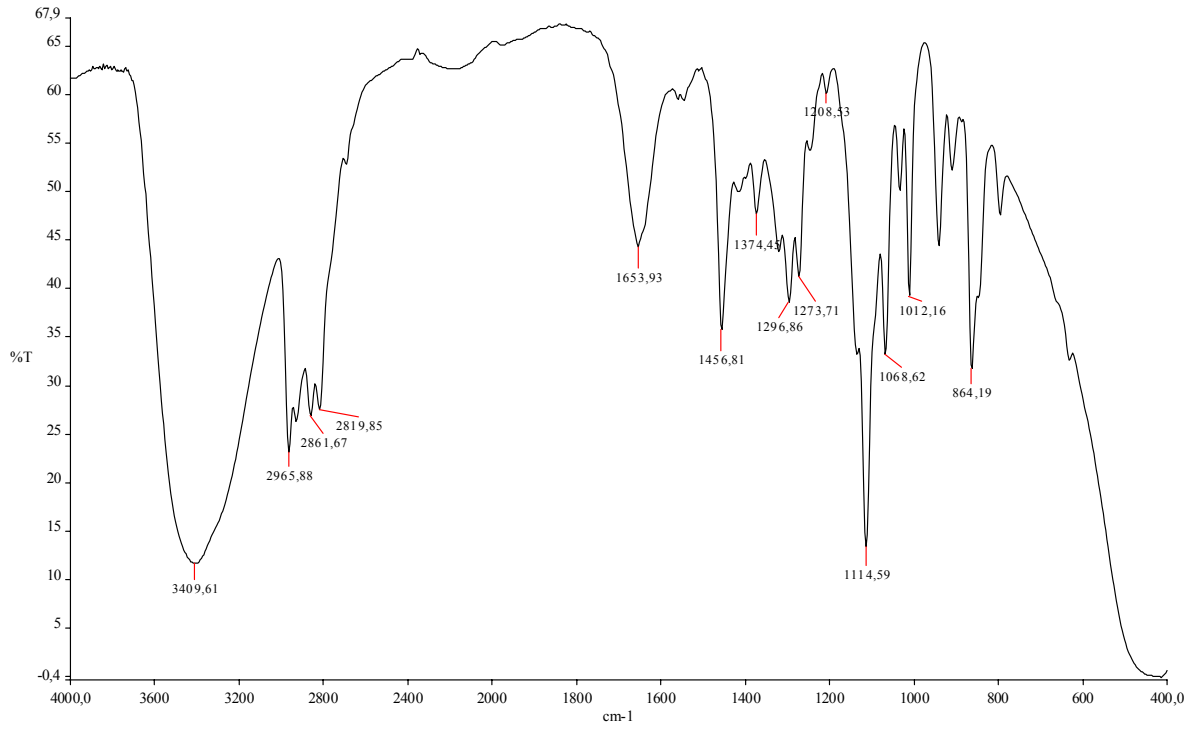
Bütün bu özelliklerinden dolayı seçilen ve tez kapsamında çalışılan konunun inorganik kimya, biyokimya, organik kimyaya ve kristalografiye katkılarının olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

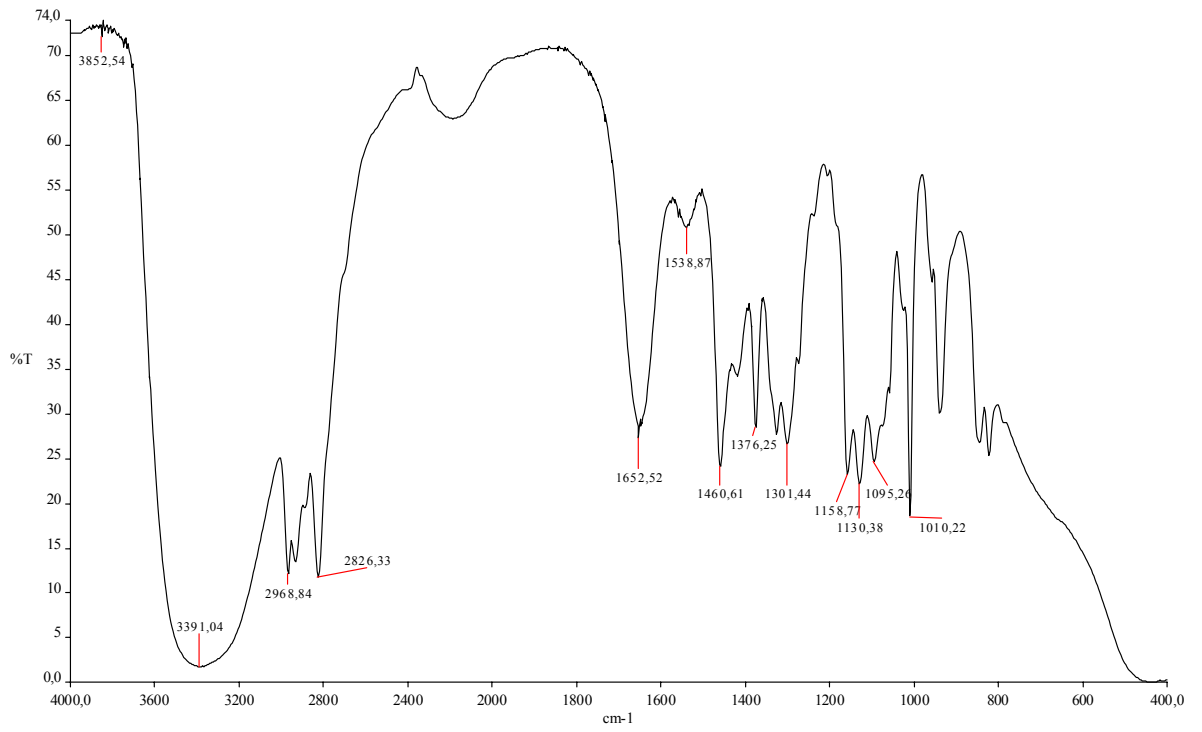
- Arshad, M., Rehman, S., Khan, S.A., Masut, K., Arshad, N. ve Ghani, A. 2000. A Thermal Analysis Study of 1,2-dipiperidinoethane Complexes of Cobalt, Nikel Copper, Zinc and Cadmium by TG-DTG-DTA Techniques. *Termochimica Acta*, 364: 143-153.
- Arslan, H., Özpozan, N.ve Tarkan, N. 2002. Kinetic Analysis of thermogravimetric Data of p-toluidino-p-chlorophenylgloxime and of Some Complexes. *Termochimica Acta*, 383: 69-77.
- Ambrossi, G., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Guerri, A., Micheloni, M., Pontellini, R.ve Rossi, P. 2003. Synthesis, Acid – Base and coordination Properties Towards Cu(II), Zn(II), and Cd(II) Ions of Two New polyamino – Phenolic Ligands, Including The Crystal Structure of a Fully protonated Ligand. *Polyhedron*, 22: 1135-1146.
- Ambrossi, G., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Guerri, A., Micheloni, M., Paoli, P., Pontellini, R.ve Rossi, P. 2003. Heavy Metal Ion Complexes With a Simple Phenolic Ligand. Solid State and Solution Studies. *Inorganica Chimica Acta*, 356: 203-209.
- Beynek, N. 2005. Azot – Oksijen Donörlü Spiro Makro Çift Halkalı Ligantların Bazı Metal Komplekslerinin Templat Sentezi. *Trakya Univ J Sci*, 6(1): 93-96.
- Bilgin, A.ve Gök, Y. 2001. Synthesis and Charcterization of a New Dioxime and Its Cobalt(III) Complexes as Vitamin B12 Models. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 3(9): 1717-1730.
- Dey, D.K., Saha, M.K., Das, M.K., Bhartiya, N., Bansal, R.K., Rosair, G.ve Mitra, S., 1999. Synthesis and Characterization of Diorganotin (IV) Complexes of Tetradentate Schiff Bases. *Polyhedron*, 18: 2687-2696.
- Havyalı, Z. 2005. Bazı Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi Ve Spektroskopik Yöntemlerle Yapılarının Aydınlatılması. *BAÜ Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, 7:2.
- 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(4): 661-667.

- Materazzi, S., Kurdziel, K., Tentolini, U., Bacaloni, A. ve Aquli, S. 2003. Thermal Stability and Decomposition Mechanism of 1-Allylimidazole Coordination Compounds: A TG – FTIR Study of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Hexacoordinate Complexes. *Termochimica Acta*, 395: 133-137.
- Marchetti, F., Pettinari, C., Pettinari, R., Cingolani, A., Leonesi, D. ve Lorenzotti, A. 1999. Group 12 Metal Complexes of Tetradentate N₂O₂-Schiff-base Ligands Incorporating Pyrazole Synthesis, Characterization and Reactivity Toward S-donors, N-donors, Copper and Tin Acceptors. *Polyhedron*, 18: 3041-3050.
- Mohamed, G.G. 2006. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Bis(phenylimine) Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes. *Spectrochimica Acta*, 64: 188-195.
- Nath, M., Sharma, N. ve Sharma, C.L. 1991. Organotin (IV) Complexes of Bi- and Tridentate Schiff Bases Having NS and ONS Donor Systems. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.Chem.*, 21 (1): 51-72.
- Nayak, S.C., Das, P.K. ve Sahoo, K.K. 2003. The Thermal And Spectral Properties of trans-[chloro-bis(dimethylglyoximate)Co(III)] Complexes Containing Heterocyclic Donor Ligands. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70: 699-709.
- Prasad, R. ve Kumar, A. 2002. Thermal and Spectral Studies of Binary Complexes of Cyanodithioformate With Transition Metal Ions. *Termochimica Acta*, 383: 59-67.
- Singh, G., Felix, S.P. ve Pandey, D.K. 2004. Studies On energetic Compounds Part 37: Kinetic of Thermal Decomposition of Perchlorate Complexes of Some transition Metals With Ethylenediamine. *Termochimica Acta*, 411: 61-71.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S. 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayınları No 185, Ankara
- Xie, Y., Liu, X., Zhang, M., Wei, K. ve Liu, Q. 2005. Supramolecular Structures of Co^(III) and Cu^(II) Complexes of a Novel Alcohol and Phenol Containing Polyamine Ligand. *Polyhedron*, 24: 165-171.
- Zaki, Z.M. ve Mohamed, G.G. 2000. Spectral and Thermal Studies of Thiobarbituric Acid Complexes. *Spectrochimica Acta*, 56: 1245-1250.

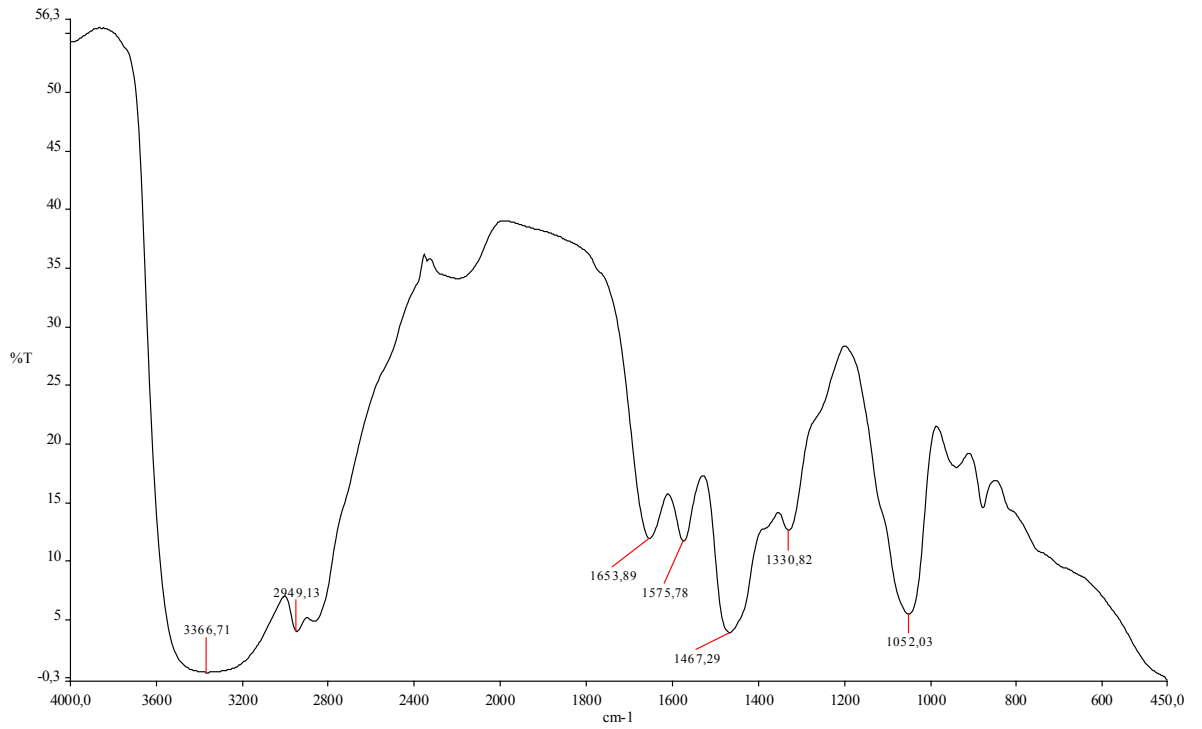
EKLER



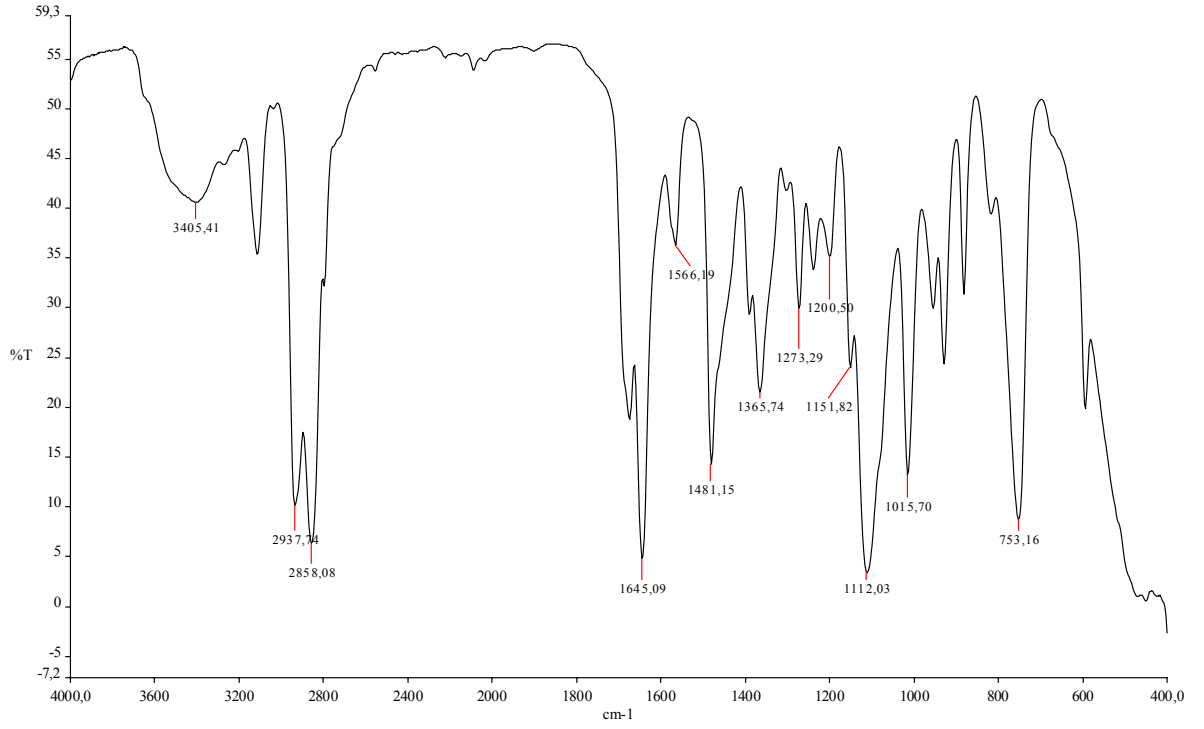
Ligand 1' in FT-IR Spektrumu



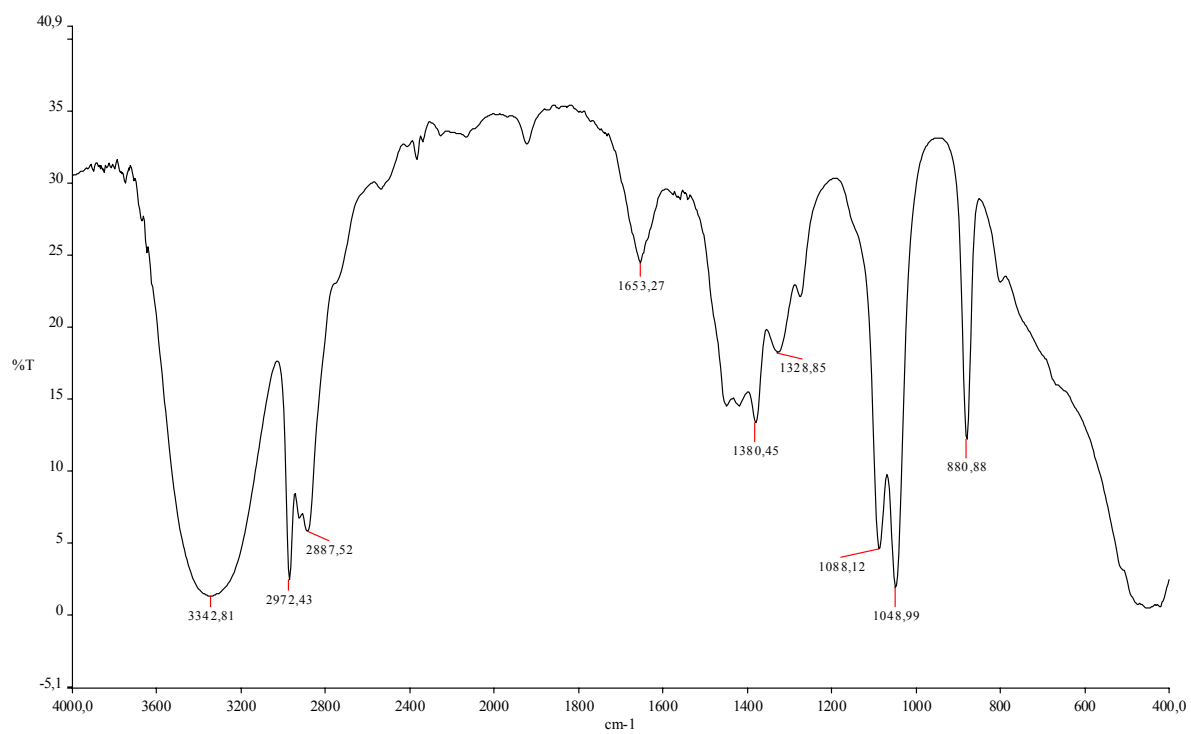
Ligand 2' nin FT-IR Spektrumu



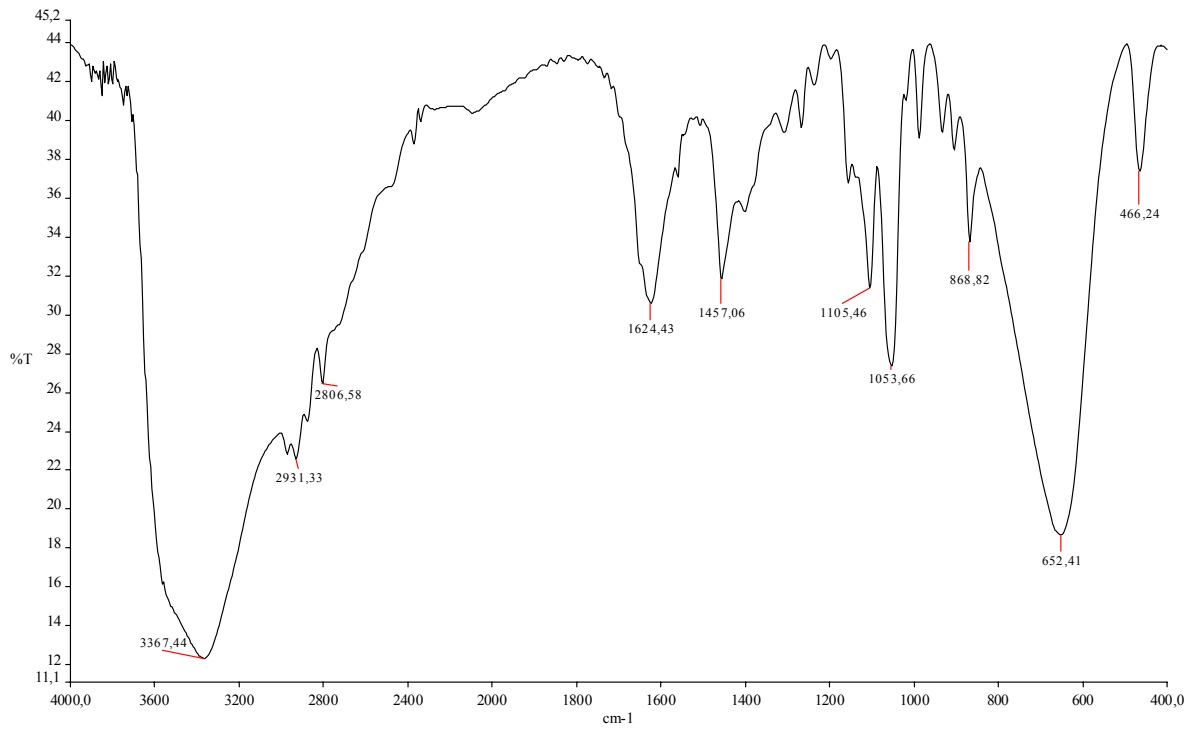
Ligand 3' ün FT-IR Spektrumu



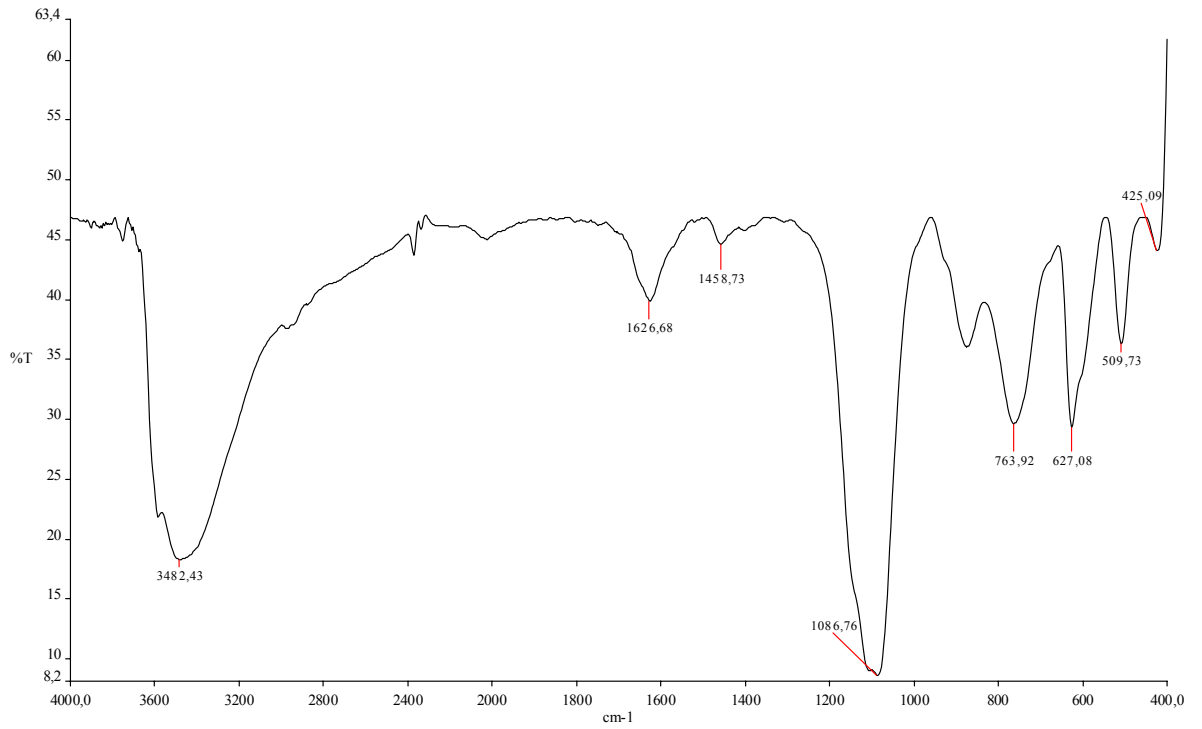
Ligand 4' ün FT-IR Spektrumu



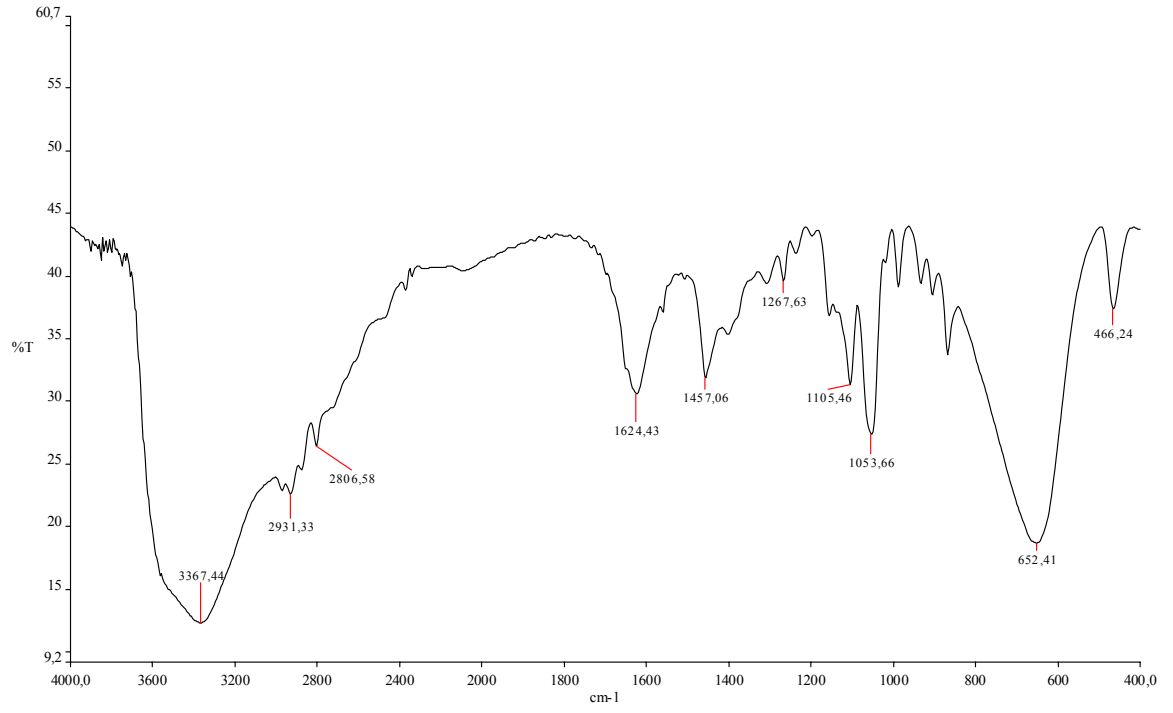
Ligand 5' in FT-IR Spektrumu



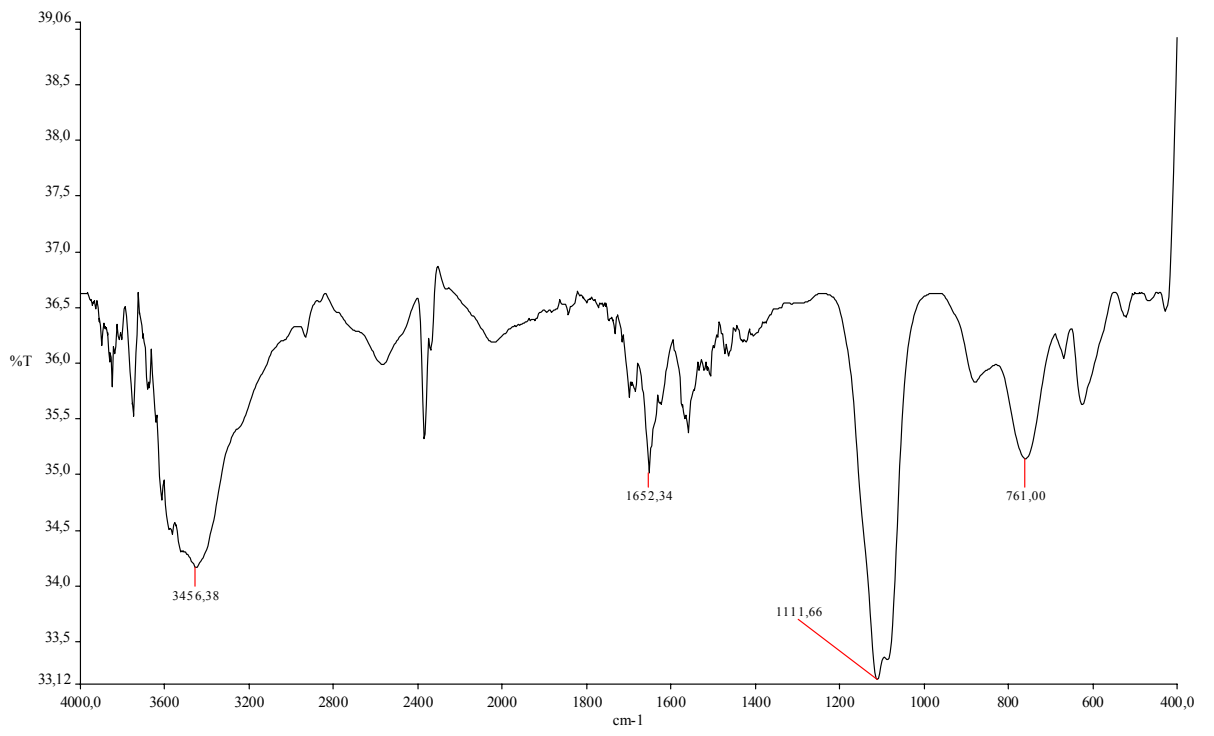
Kompleks **1a**'nin FT-IR Spektrumu



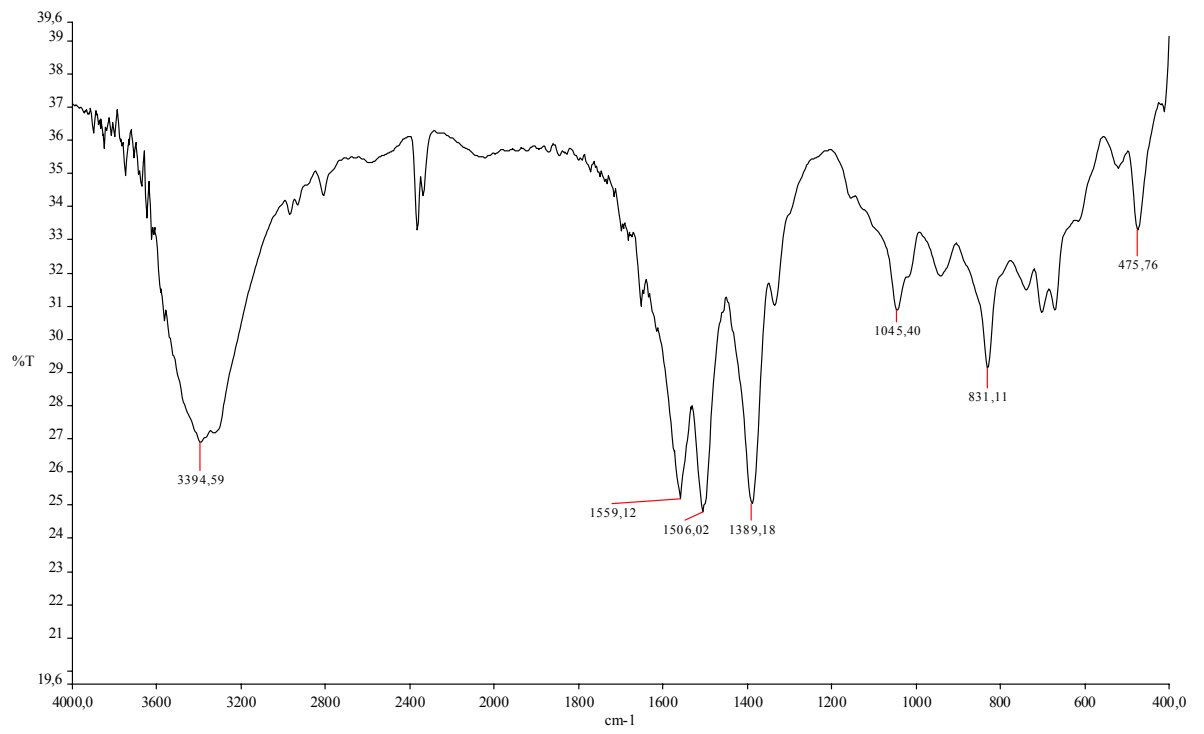
Kompleks **1b**'nin FT-IR Spektrumu



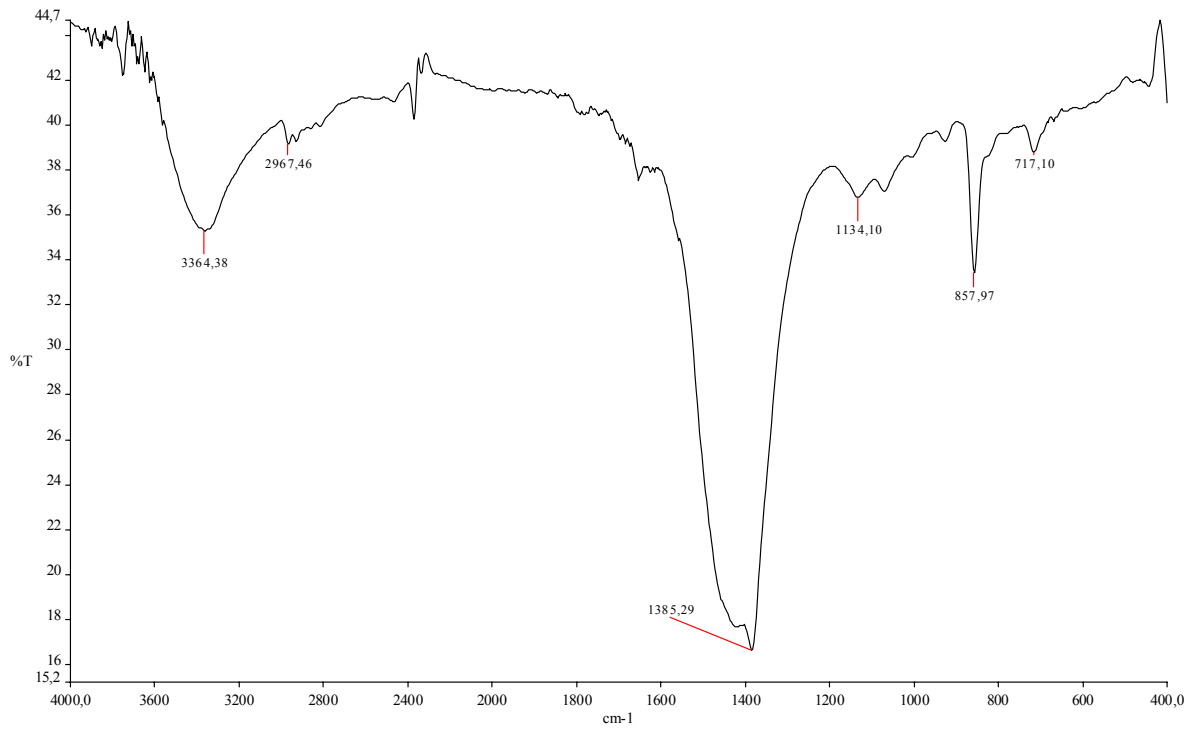
Kompleks **2a**'nın FT-IR Spektrumu



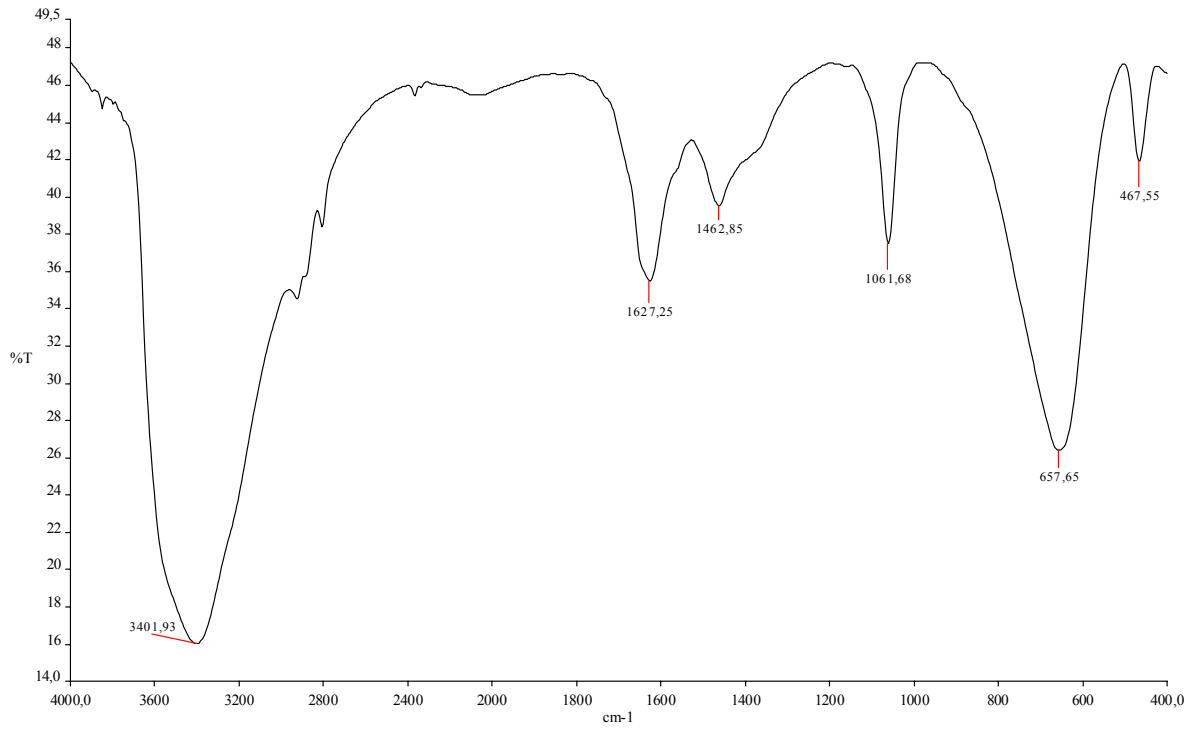
Kompleks **2b**'nin FT-IR Spektrumu



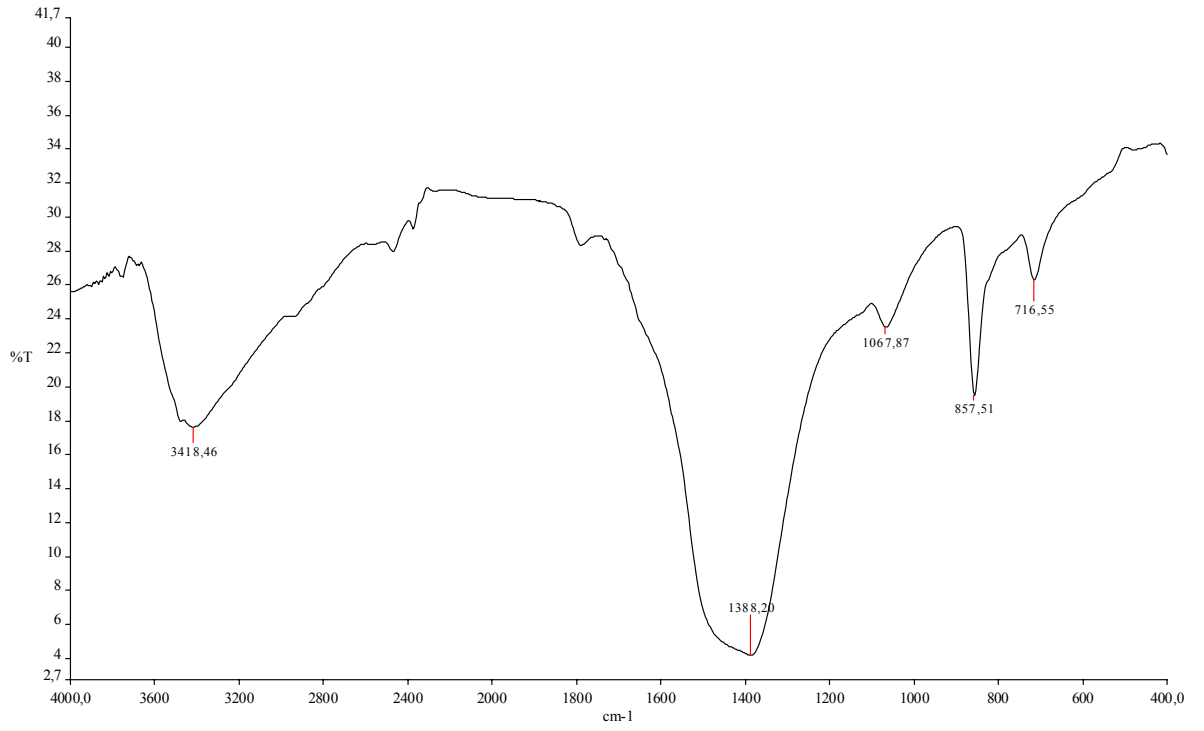
Kompleks **2c**'nin FT-IR Spektrumu



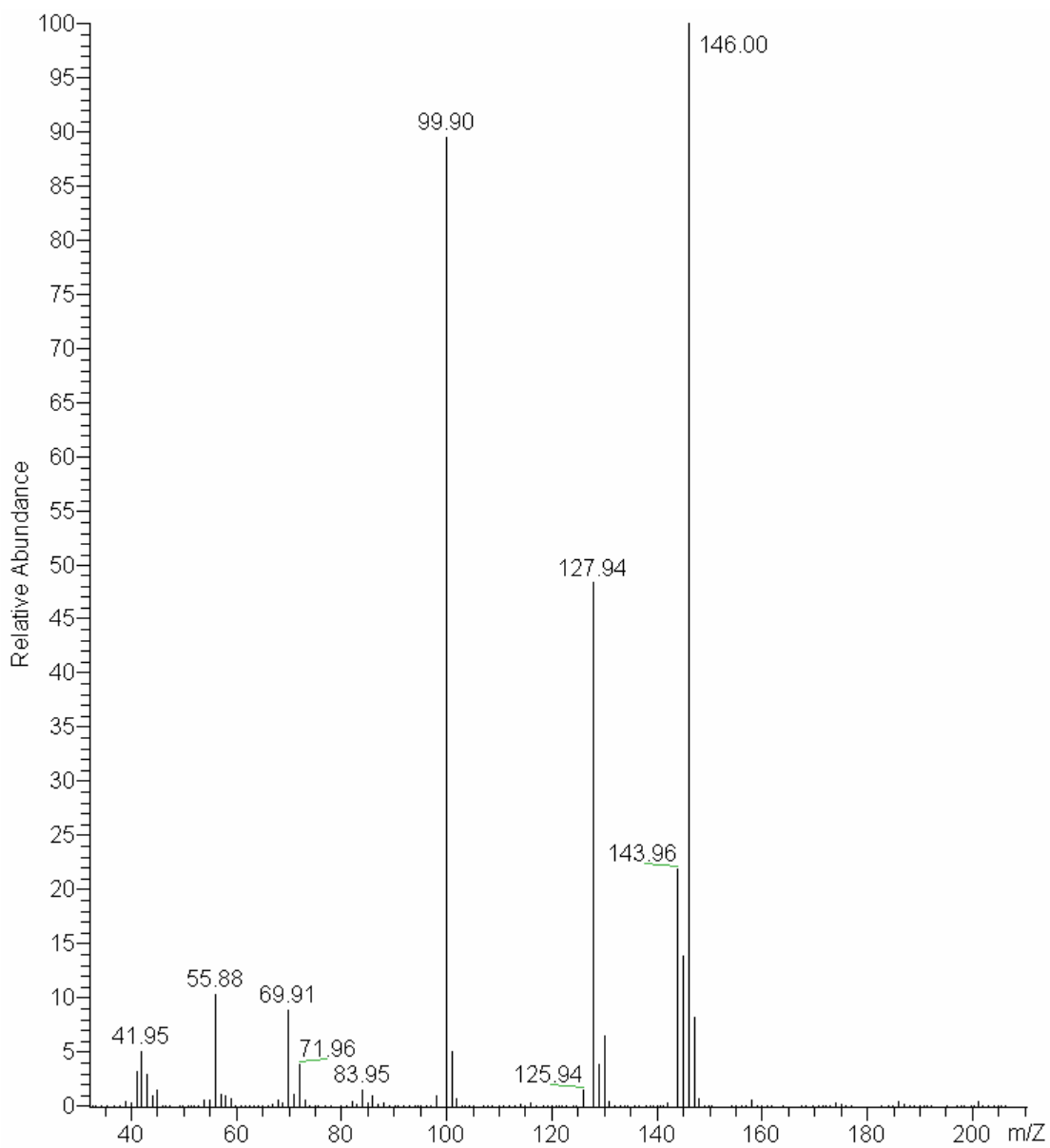
Kompleks 2d'nin FT-IR Spektrumu



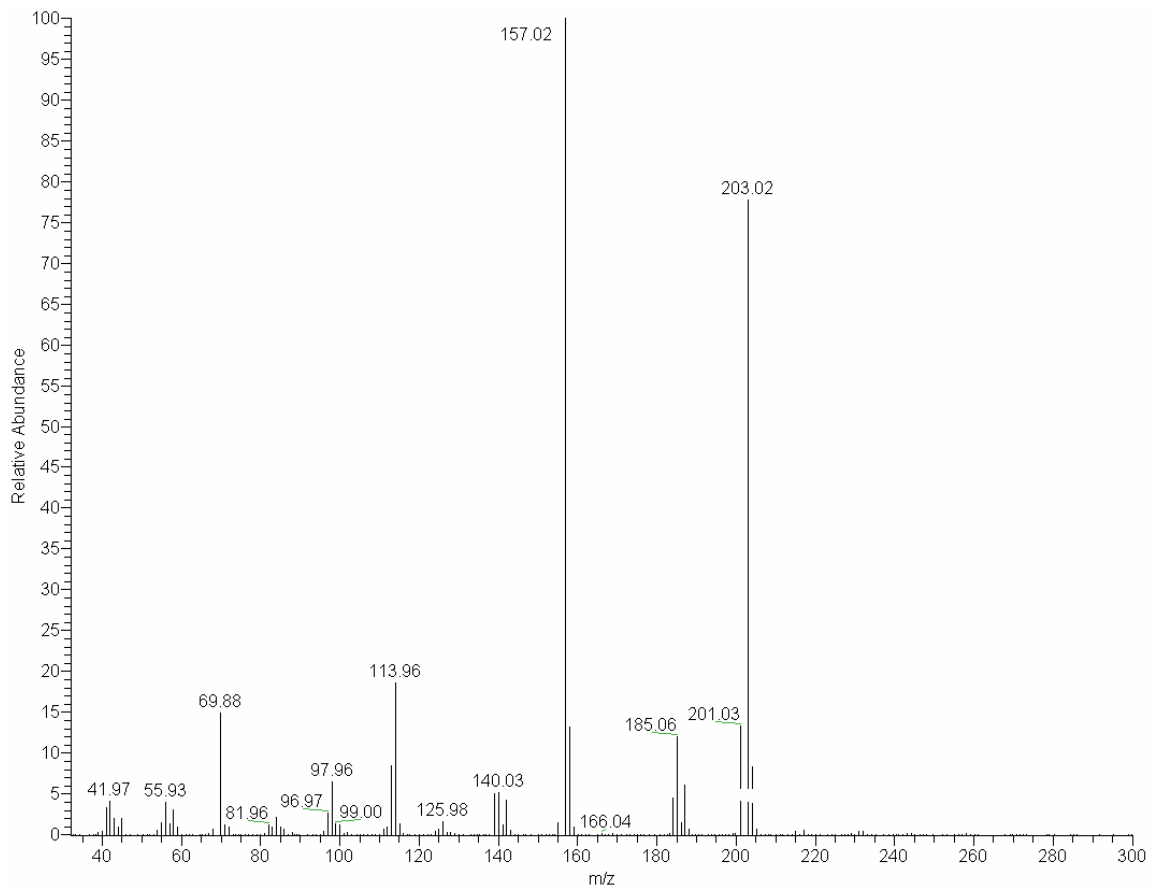
Kompleks 3a'nın FT-IR Spektrumu



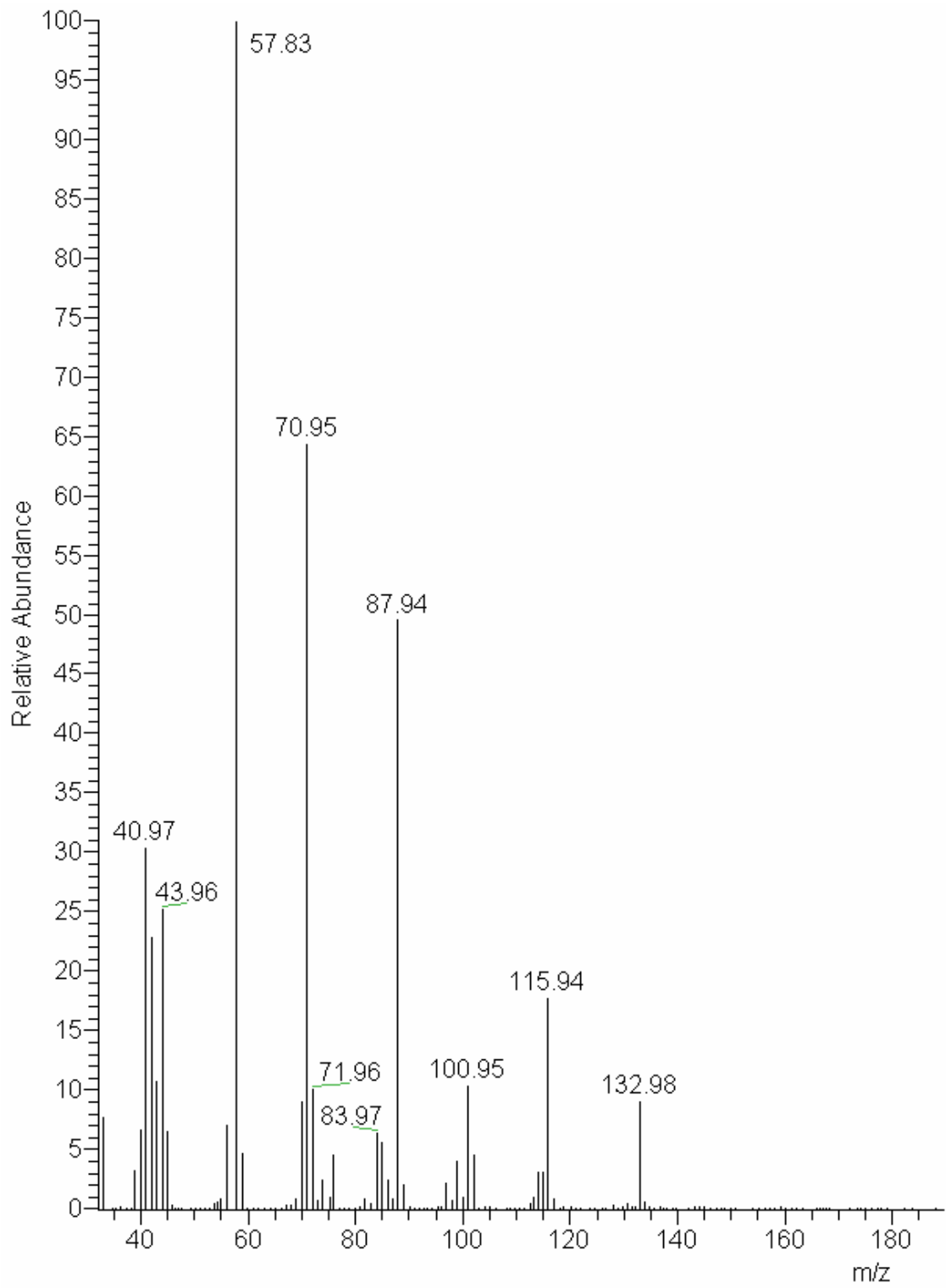
Kompleks **3d**'nin FT-IR Spektrumu



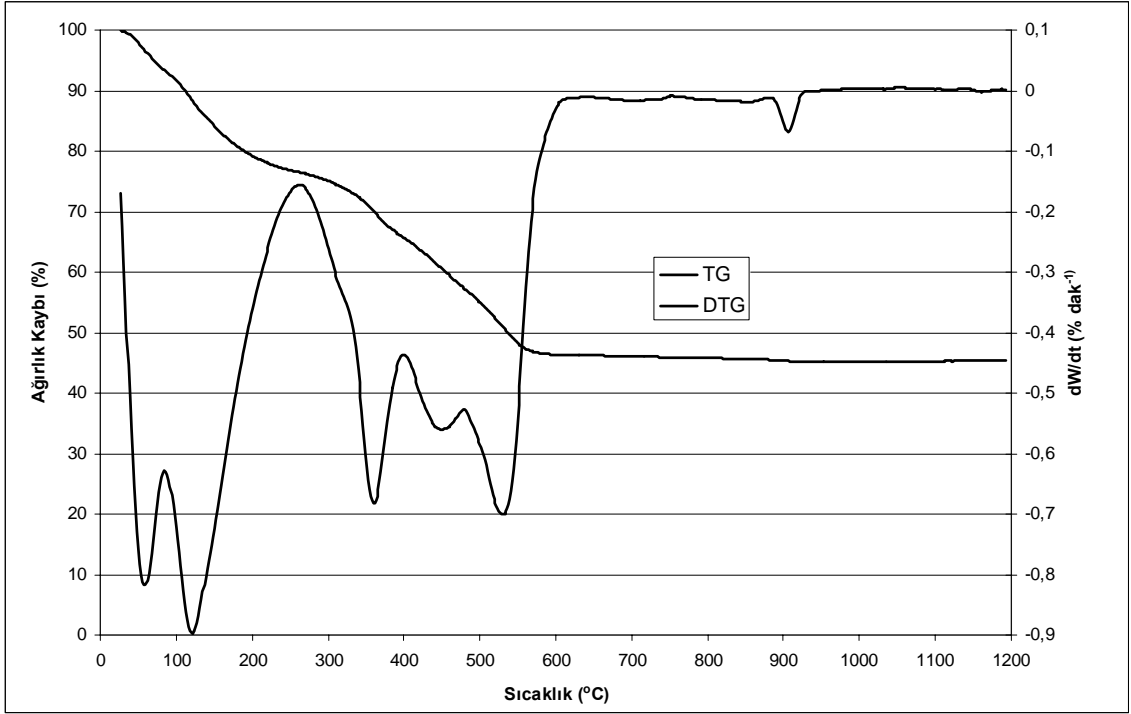
Ligand 1'in kutle spektrumu



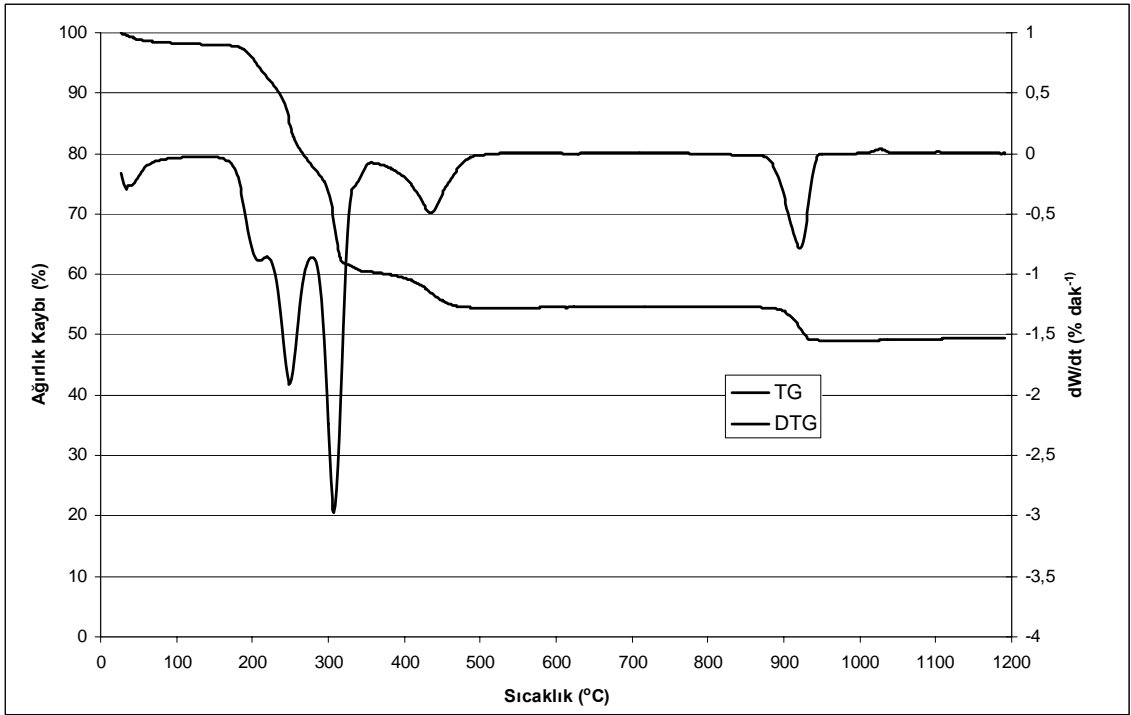
Ligand 2'nin kutle spektrumu



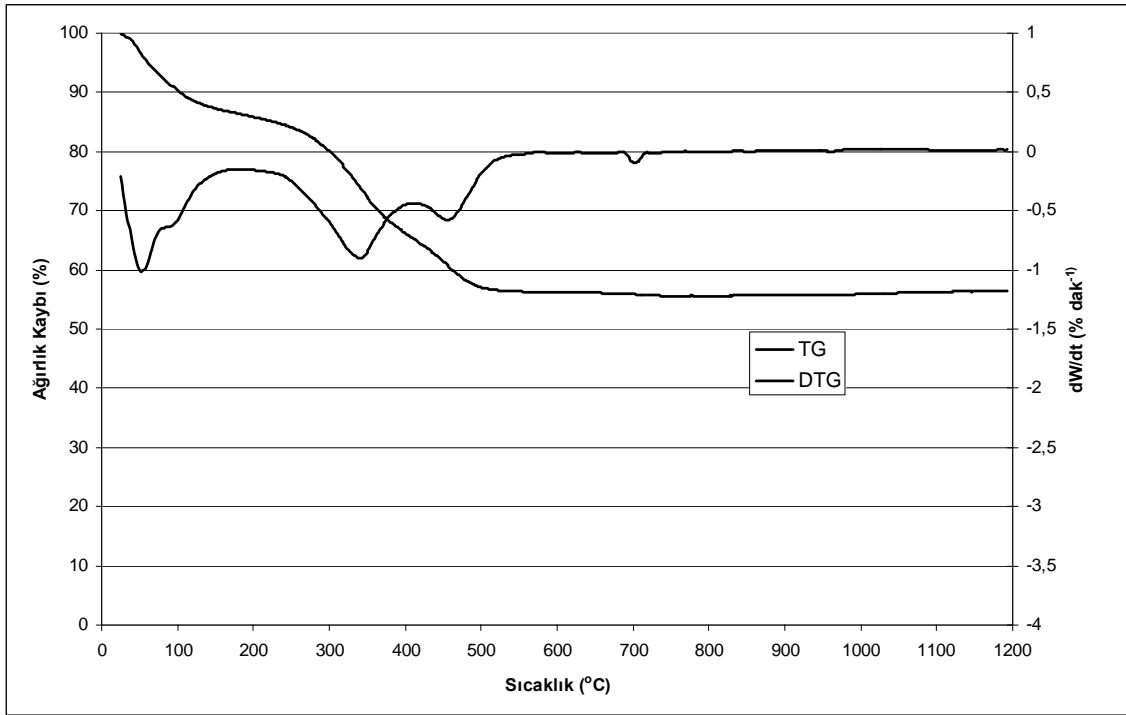
Ligand 3'ün kutle spektrumu



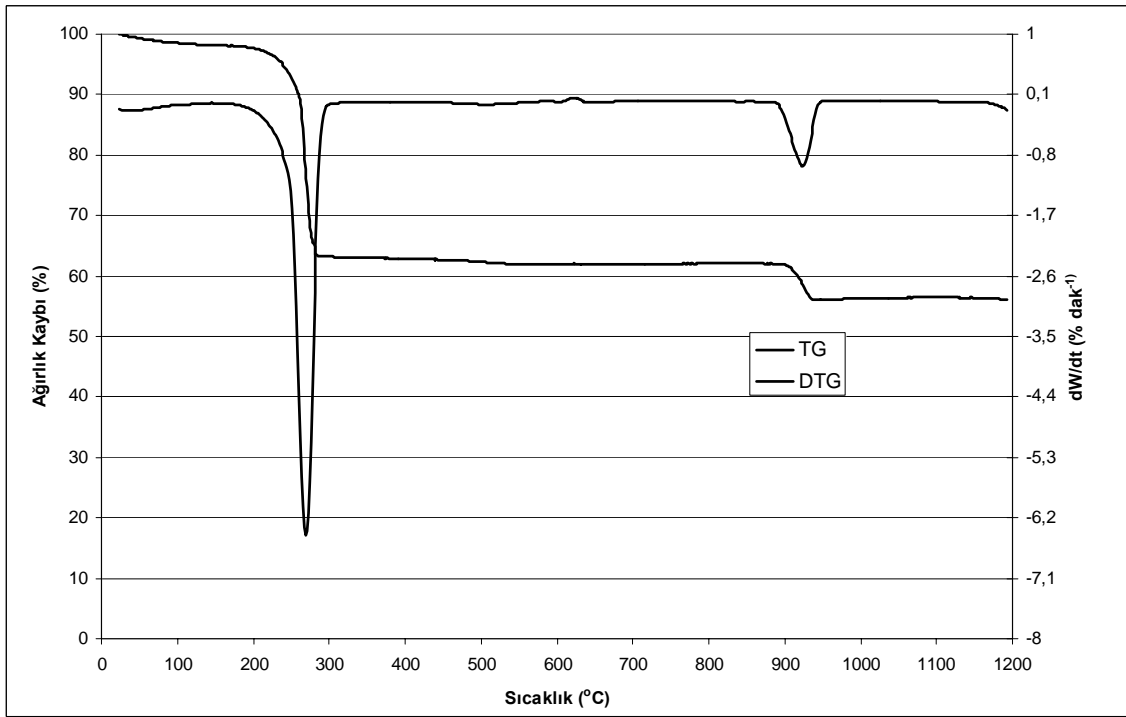
Kompleks **1a**'nın TG-DTG Termogramı



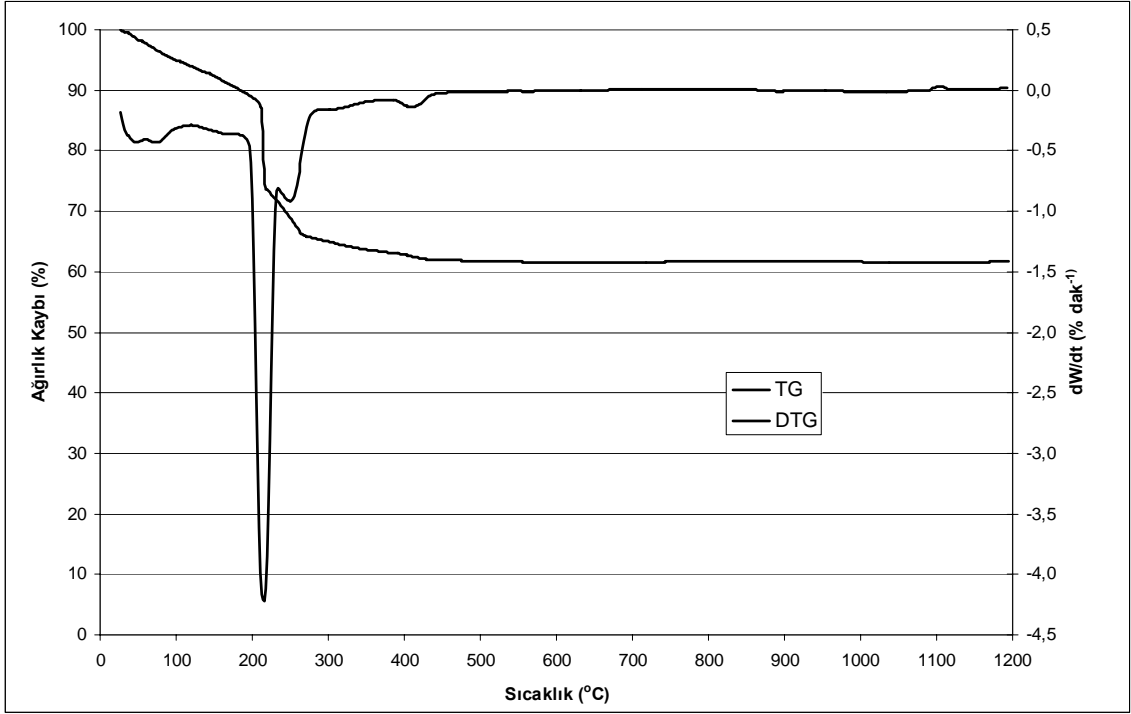
Kompleks **1b**'nin TG-DTG Termogramı



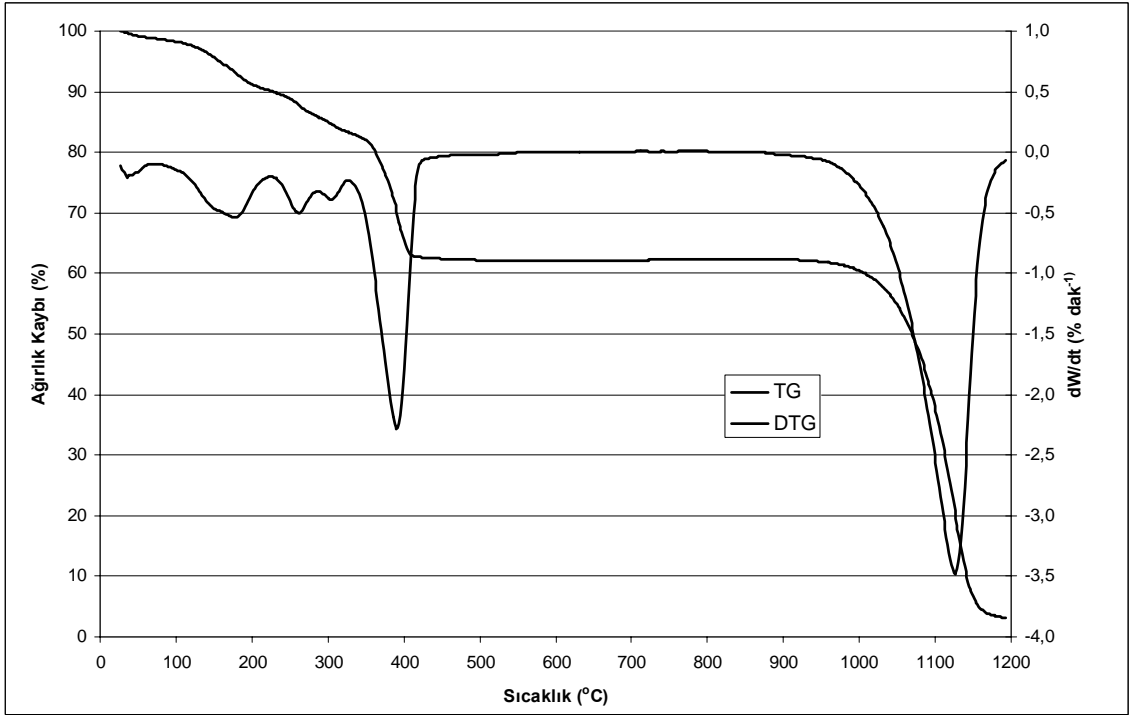
Kompleks **2a**'nin TG-DTG Termogramı



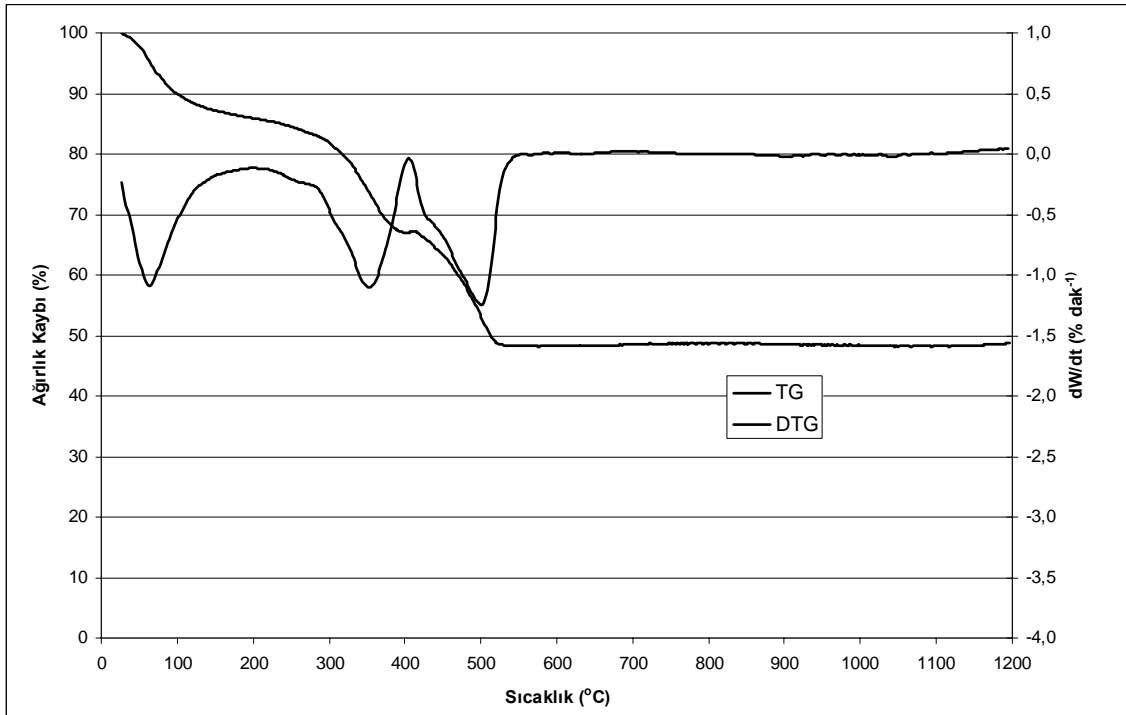
Kompleks **2b**'nin TG-DTG Termogramı



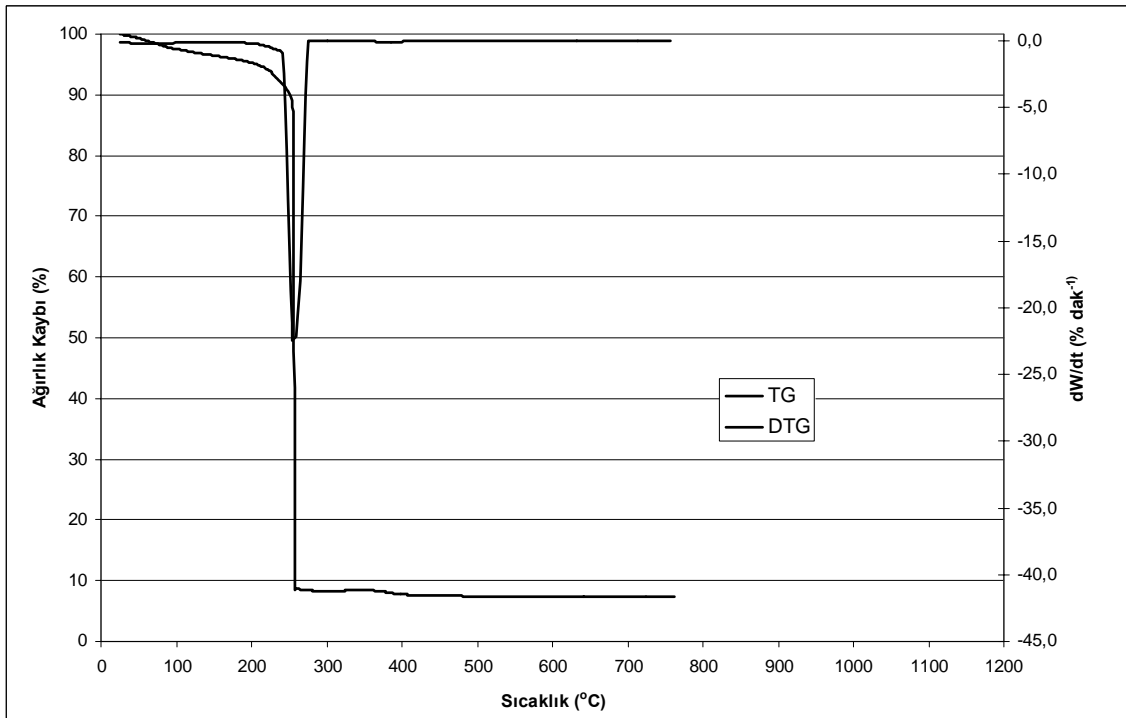
Kompleks **2c**'nin TG-DTG Termogramı



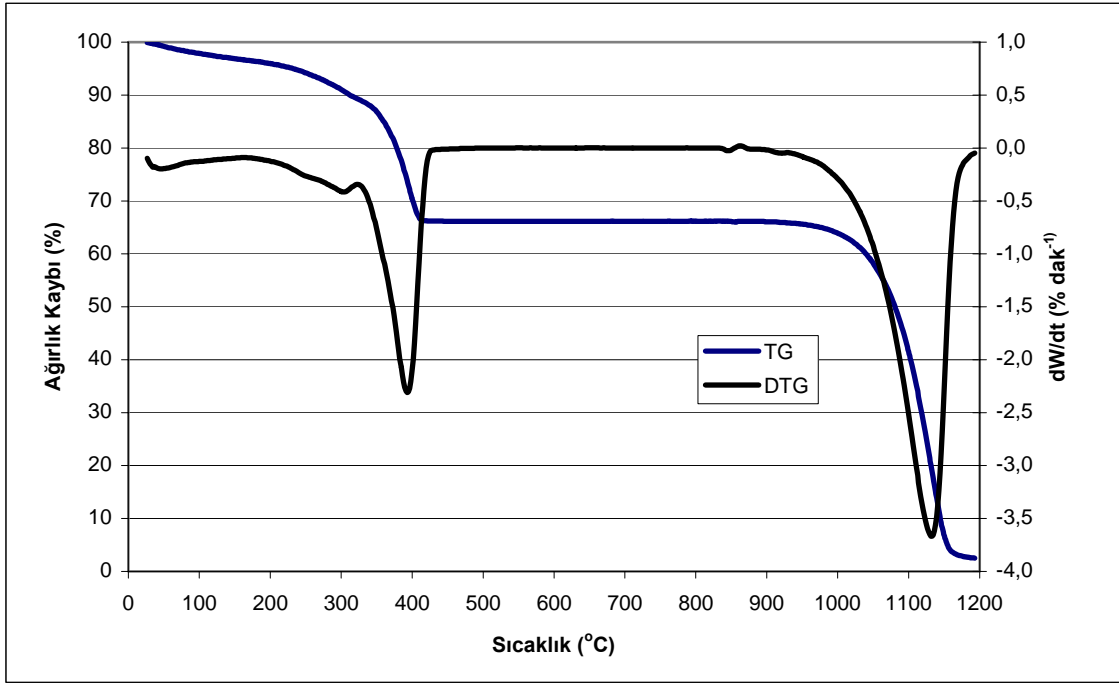
Kompleks **2d**'nin TG-DTG Termogramı



Kompleks **3a**'nın TG-DTG Termogramı



Kompleks **3b**'nin TG-DTG Termogramı



Kompleks **3d**'nin TG-DTG Termogramı

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 5.2.1.	Ligandların FT-IR Spektrum Verileri (KBr disk, ν cm^{-1}).....	37
Çizelge 5.2.3.1.	Komplekslerin TG-DTG Verileri	40
Çizelge 5.2.4.1.	Ligand 2' nin Kristal ve Deneysel Verileri	43
Çizelge 5.2.4.2.	Ligand 2' nin Bağ Uzunlukları (Å), Bağ ve Torsiyon Açılıarı ($^{\circ}$) Verileri	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.1.	TG Termogramı	19
Şekil 2.2.	DTA Termogramı	20
Şekil 2.3.	Çinko İçin Erime ve Donma Noktası	20
Şekil 2.4.	1,2-Dikloroetanın Faz Değişimleri	21
Şekil 2.5.	Kükürdün DTA Termogramı	22
Şekil 2.6.	PVC, PMMA, LDPE, PTFE, PI Termogramları	22
Şekil 2.7.	Ekzotermik Bir Tepkimeye Katalizör İlavesi	23
Şekil 2.8.	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O'nun Bozunma Termogramı	24
Şekil 2.9.	TG Termogramı	25
Şekil 2.10.	DTG Termogramı	25
Şekil 5.1.	Ligand 2' nin X-ışınları Yapısı	41
Şekil 5.2.	Ligand 2'nin Paketlenmesi	42

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrumun Adı	Sayfa No
Ligand 1'in FT-IR spektrumu	I
Ligand 2'nin FT-IR spektrumu	II
Ligand 3'ün FT-IR spektrumu	II
Ligand 4'ün FT-IR spektrumu	III
Ligand 5'in FT-IR spektrumu	IV
Kompleks 1a'nın FT-IR spektrumu	V
Kompleks 1b'nin FT-IR spektrumu	V
Kompleks 2a'nın FT-IR spektrumu	VI
Kompleks 2b'nin FT-IR spektrumu	VII
Kompleks 2c'nin FT-IR spektrumu	VIII
Kompleks 2d'nin FT-IR spektrumu	IX
Kompleks 3a'nın FT-IR spektrumu	IX
Kompleks 3d'nin FT-IR spektrumu	X
Ligand 1'in kütle spektrumu	XI
Ligand 2'nin kütle spektrumu	XII
Ligand 3'ün kütle spektrumu	XIII
Kompleks 1a'nın TG-DTG termogramı	XIV
Kompleks 1b'nin TG-DTG termogramı.....	XIV
Kompleks 2a'nın TG-DTG termogramı	XV
Kompleks 2b'nin TG-DTG termogramı.....	XV
Kompleks 2c'nin TG-DTG termogramı.....	XVI
Kompleks 2d'nin TG-DTG termogramı.....	XVI
Kompleks 3a'nın TG-DTG termogramı.....	XVII
Kompleks 3b'nin TG-DTG termogramı.....	XVII
Kompleks 3d'nin TG-DTG termogramı.....	XVIII

YAŞAM ÖYKÜSÜ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Zeynep Doğanay
Doğum Yeri ve Yılı : İstanbul / 1978
Adres : Cevatpaşa Mah. Bahriye Üçok Cad. No:50 / 17
ÇANAKKALE

Öğrenim Durumu

1984-1989 Nail Reşit İlkokulu / İstanbul
1989-1992 Cumhuriyet Orta Okulu / İstanbul
1992-1996 Pertevniyal Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) / İstanbul
1997-2001 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Lisans / Çanakkale
2004- Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans / Çanakkale

Meslek Deneyimi

2006- Çanakkale Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisi / Kimyager / Çanakkale
2005-2006 Genç Doğan Dericilik / Kimyager / Çanakkale
2003-2004 Aydınlık Tekstil / Kimyager / İstanbul
2002-2003 Arman Polat İlköğretim Okulu / Sınıf Öğretmeni / İstanbul
2001-2002 Gaziosmanpaşa Kız Meslek Lisesi / Kimya Öğretmeni / İstanbul