

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SALİSİLALDOKSİM'İN Ni(II), Cu(II) VE Hg(II) İLE KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin KAYAGÜR

Balıkesir, Şubat-2011



T.C
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SALİSİLALDOKSİM'İN Ni(II), Cu(II) ve Hg(II) İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ
VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin KAYAGÜR

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Raif KURTARAN

Sınav Tarihi : 17.02.2011

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ) (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. İsmet BAŞARAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. İbrahim ŞAHİN (BAÜ)

Balıkesir, Şubat-2011

ÖZET

SALİSİLALDOKSİM'İN Ni(II), Cu(II) ve Hg(II) İLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Aylin KAYAGÜR

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi /Tez Danışmanı : Doç. Dr. Raif KURTARAN)

Balıkesir, 2011

Bu tez çalışmasının kapsamı içinde, salisilaldoksım ligandı ile Ni (II), Hg(II) ve Cu(II) metal tuzları kullanılarak tek çekirdekli kompleksler hazırlandı. Ni[Salox]₂, Hg[Salox]₂ ve Cu[Salox]₂ komplekslerinin yapıları, IR ve XRD gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. TGA ve DTA yöntemleri ile termal analizleri yapıldı.

ANAHTAR SÖZCÜKLER : salisilaldoksım ligandı; nikel(II); bakır(II); civa(II)

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ni(II), Cu(II) AND Hg(II) COMPLEXES OF SALICYLALDOXIME LIGAND

Aylin KAYAGÜR

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.S Thesis/ Supervisor : Asos. Prof. Dr. Raif KURTARAN)

Balıkesir-Turkey, 2011

In this thesis, using salicylaldoxime ligand Ni(II), Cu(II) and Hg(II) metal salts, mononuclear complexes have been synthesized. Ni[Salox]₂, Hg[Salox]₂ and Cu[Salox]₂ complexes have been characterized by IR, XRD and TGA -DTA methods.

KEY WORDS: salicylaldoxime ligand; nickel(II); mercury(II); copper(II)

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Koordinasyon Bileşikleri ile İlgili Genel Kavramlar	2
1.2 Schiff Bazları	2
1.2.1 Schiff Bazlarının Sentezi	5
1.2.2 Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	7
1.2.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	7
1.2.4 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	11
1.2.4.1 Schiff Bazlarının İnfrared Spektrumları	11
1.2.4.2 Schiff Bazlarının Floresans Özellikleri	14
1.2.4.3 Termal Gravimetrik Özellikler	16
1.2.4.4 X-Işımları Kırınımı	18
2. MATERYAL VE YÖNTEM	21
2.1 Kullanılan Cihazlar	21
2.2 Kullanılan Kimyasallar	21
2.3 Metal-Salox Komplekslerinin Sentezi	21

3. BULGULAR	23
3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	23
3.2 İnfared (IR) Spektrumları	26
3.3 Tek Kristal XRD Analizleri	30
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	36
4.1 İnfared (IR) Spektrumları	36
4.1.1 Salisilaldoksim Ligandı ve Komplekslerinin İnfared (IR) Spektrumları	36
4.2 Termal Analiz Eğrileri	37
4.2.1 Ni[Salox] ₂ , Cu[Salox] ₂ ve Hg[Salox] ₂ Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri	37
4.3 X-ışınları Sonuçları	38
4.3.1 Ni[Salox] ₂ Kompleksinin Kristal Yapısı	38
KAYNAKLAR	39

ŞEKİL LİSTESİ

Şeklin numarası	Şeklin adı	sayfa
Şekil 1.1	Salisilaldoksim	1
Şekil 1.2	Schiff bazlarının sentezi	6
Şekil 1.3	Schiff bazlarının isimlendirilmesi	7
Şekil 1.4	Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali	10
Şekil 1.5	Moleküler titreşim tipleri	13
Şekil 1.6	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , CaCO_3 bozunmasının diferansiyel termogramı	17
Şekil 1.7	Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı	19
Şekil 3.1	Salox ligandının bozunmasının diferansiyel termogramı	23
Şekil 3.2	$\text{Ni}[\text{Salox}]_2$ kompleksinin bozunmasının diferansiyel termogramı	25
Şekil 3.3	$\text{Cu}[\text{Salox}]_2$ kompleksinin bozunmasının diferansiyel termogramı	26
Şekil 3.4	$\text{Ni}[\text{Salox}]_2$ kompleksine ve Salisilaldoksim ait IR spektrumu	28
Şekil 3.5	$\text{Cu}[\text{Salox}]_2$ kompleksine ve Salisilaldoksim ait IR spektrumu	29
Şekil 3.6	$\text{Hg}[\text{Salox}]_2$ kompleksine ve Salisilaldoksim ait IR spektrumu	30
Şekil 3.7	$\text{Ni}[\text{Salox}]_2$ kompleksinin kristal yapısı	31
Şekil 3.8	$\text{Ni}[\text{Salox}]_2$ kompleksinin 3D görünümü	31

TABO LİSTESİ

Tablo numarası	Tablo adı	sayfa
Tablo 1.1	İnfrared Spektral Bölgeleri	12
Tablo 3.1	Ni[Salox] ₂ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları	32
Tablo 3.2	Ni[Salox] ₂ kompleksi için atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å ²)	33
Tablo 3.3	Ni[Salox] ₂ kompleksine ait atomik çıkarım parametleri (Å ²)	34
Tablo 3.4	Ni[Salox] ₂ kompleksine ait geometrik parametreler (Å)	35
Tablo 4.1	L _A ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri	36

SEMBOL LİSTESİ

salox	Salisilaldoksim
IR	İnfrared spektrometri
K	Kelvin
pH	Hidrojen iyonunun eksi logaritması
V	Volt
M	Molarite yada metal atomu
C	Konsantrasyon, derişim
TA	Termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
SCE	Standart kalomel elektrot
T	Sıcaklık
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DMF	Dimetil formamit
MeOH	Metil alkol

ÖNSÖZ

Bu tezin yapım aşamasında, bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Raif KURTARAN'a, tezin büyük bir kısmına katkısı bulunan ve bana her konuda yardımcı olan Ahmet KARAHAN'a, termal analizlerin alımında ki yardımları için Araş. Gör. Çiğdem HOPA'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisansa başlamama vesile olan rahmetli hocam Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN'a ve her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

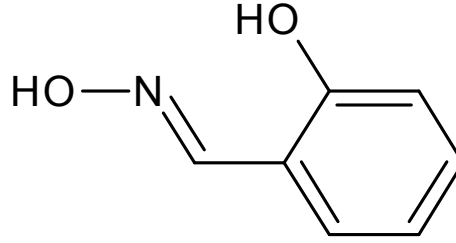
Balıkesir, Şubat 2011

KAYAGÜR

Aylin

1. GİRİŞ

Salisilaldoksim $C_6H_4CH=NOH-2-OH$ formülüyle tanımlanan kimyasal bir bileşiktir. Salisilaldehitin bir oksimidir. Molekül formülü $C_7H_7NO_2$, mol kütlesi $137.14 \text{ g.mol}^{-1}$, erime noktası $59-61 \text{ }^\circ\text{C}$, sudaki çözünürlüğü 25 g.L^{-1} olan beyaz kristal görünümlü bir bileşiktir. Bu kristal katı bir şelattır ve bazen parlak renkli koordinasyon bileşikleri oluşturan geçiş metal iyonlarını içeren örneklerin analizinde kullanılmaktadır [1].



Şekil 1.1 Salisilaldoksim

Salisilaldoksim gravimetrik tayinde metal iyonlarını seçici bir şekilde çöktürmek için kullanılabilir. Asetik asit varlığında pH 2,6'da bakır ile yeşilimsi-sarı bir çökelek oluşturur. Bu şartlar altında çöken tek metaldir ve nikel de pH 3,3'te çöker. Demir (III) girişimde bulunur [2].

Silika jel gibi katı bir desteğe kimyasal olarak bağlanma veya absorblanma, deniz suyu gibi seyreltik bir çözeltiden metal iyonlarını elde etmek veya önderiştirme için kullanılabilir [3]. Pb^{+2} ve Ni^{+2} ye iyi yanıt veren, iyon seçici elektrotlarda bir iyonofor olarak kullanılmaktadır [4].

Salisilaldoksim, kas dokusundaki iyon kanallarını araştırmak [5] ve fotosistemde bir prob olarak da kullanılmaktadır [6].

1.1 Koordinasyon Bileşikleri ile İlgili Genel Kavramlar

Bir veya birden çok metal katyonunun, donör ligandlarla oluşturduğu bileşiklere koordinasyon bileşikleri veya kompleks bileşikler denir. Bu bileşiklerin özelliklerini inceleyen bilim dalına ise “Koordinasyon Kimyası” adı verilmektedir. Koordinasyon kimyasının modern prensiplerle kurucusu olarak Alfred Werner kabul edilir. Alfred Werner’in koordinasyon kimyası üzerine teorisi 1913 yılında kendisine Nobel ödülünü kazandırmıştır. Werner’in teorisinin ortaya çıkmasından günümüze kadar koordinasyon bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar büyük bir ivme kazanarak devam etmektedir.

Koordinasyon bileşikleri genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler fakat literatürde geçiş metallerinin kararlı komplekslerine daha sık rastlanmaktadır. Literatürde bilinen çok sayıda ligand olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok azot, oksijen ve kükürt olduğu söylenebilir. Elektron alan metalin elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup polar kovalent özellik gösterir.

1.2 Schiff Bazları

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R¹ aril veya alkil sübtütientleridir. Schiff bazları aminotiyoller, amino fenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehitin katılmasından türetilebilirler.

Schiff bazları uzun yıllardan beri bilinen organik bileşiklerdir. Koordinatif özelliği olan Schiff bazları 1932 yılında ünlü Alman bilim adamı P. Pfeifer tarafından koordinasyon kimyası alanına sokulmuş ve yaklaşık 70 yıldır literatürlerde var olan bileşiklerdir. Kolay ve istenen geometrik yapılarda hazırlanabilmeleri Schiff bazlarını 70 yıldır koordinasyon kimyası literatürlerinde en önemli ligand

sınıflarından birisi olmasını sağlamaktadır. Schiff bazları ve metal kompleksleri günümüzde çok değişik yapı ve kullanım şekliyle karşımıza çıkmaktadır.

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

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

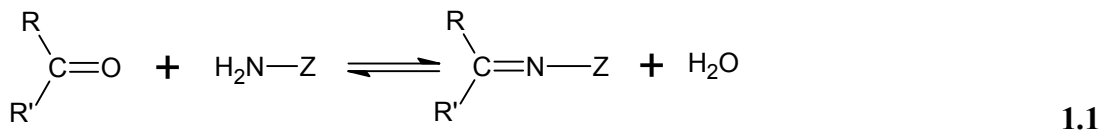
Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır.

Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdaki uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

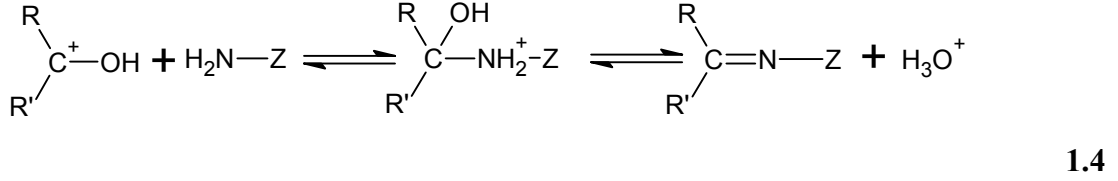
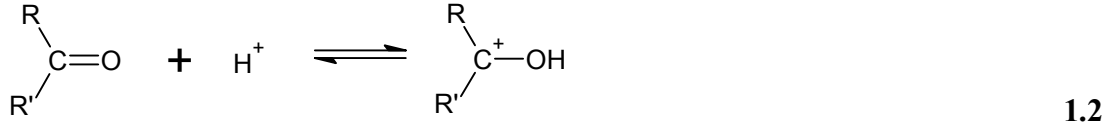
α - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay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

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması eşitlik 1.1'de verilmiştir.



R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar karardır. Kondensasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'sı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağımlılığını gösteren eşitlik 1.2 ve 1.3'de verilmiştir.



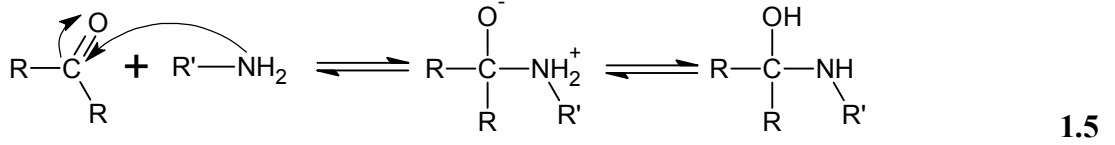
Görüldüğü gibi, bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak, aşırısından da çekilmek gerektiği yukarıdaki reaksiyonda da (1.4) görülmektedir. Eşitlik 1.4'de görüldüğü gibi H^+ iyonu reaksiyonu sağa kaydırır ve verimi düşürür. Bu yüzden susuz ortamlarda çalışılması uygundur [7,8].

1.2.1 Schiff Bazlarının Sentezi

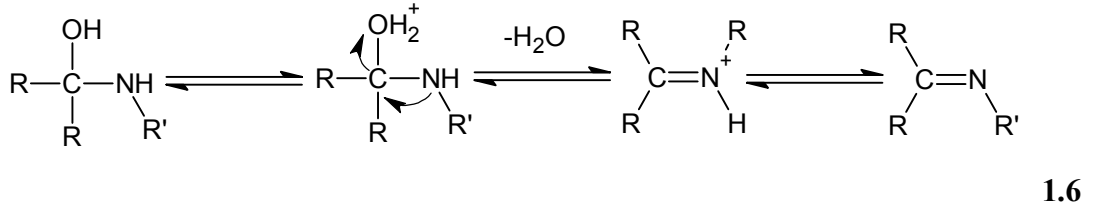
Karbonil bileşikleri, primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonu vererek karbon azot çifte bağını meydana getirirler. Bu bağa imin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonları, karbonil bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerine imkan vermektedir. Kondensasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiği aldehit ise elde edilen ürün aldimin olarak adlandırılır, kondensasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiğinin keton olması durumunda ise elde edilen ürün ketimin olarak adlandırılmaktadır.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.

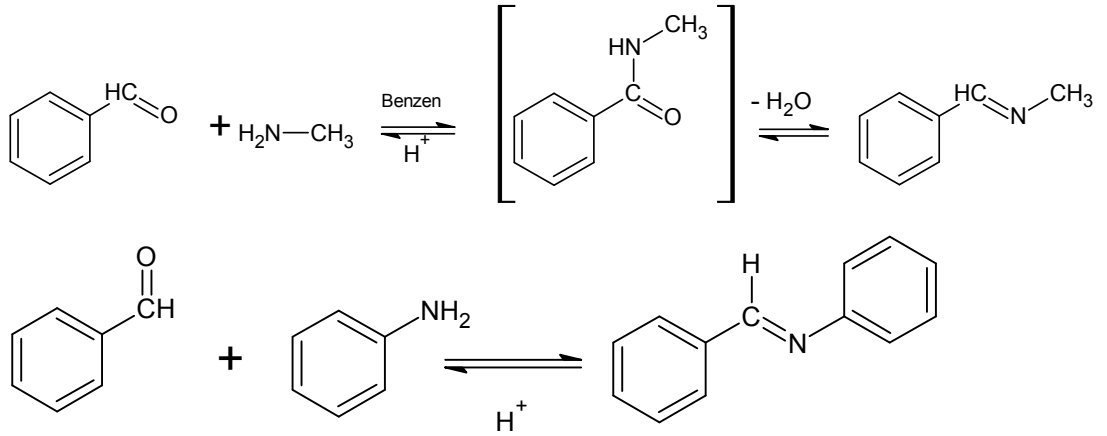
1. Basamak : katılma



2. Basamak : ayrılma



Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir.



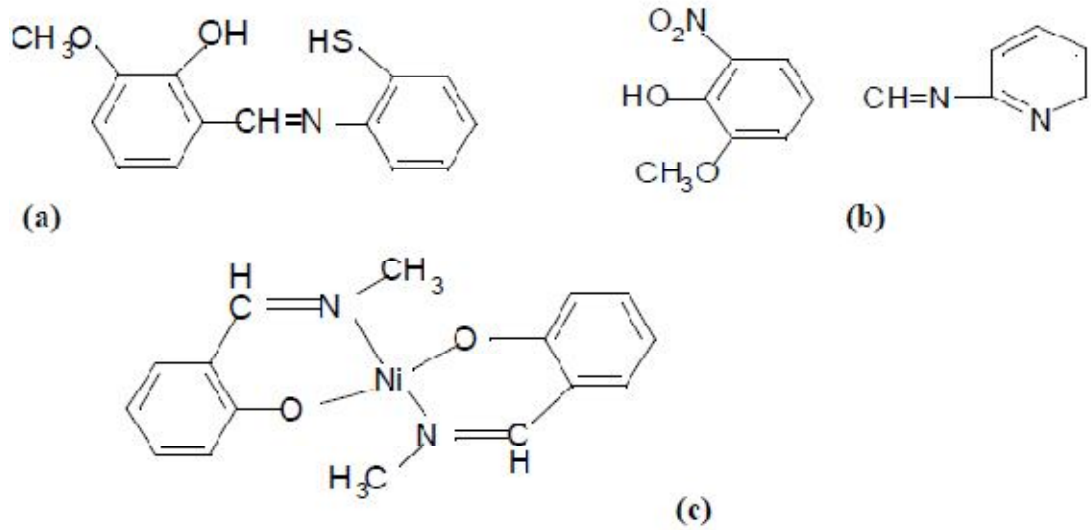
Şekil. 1.2 Schiff bazlarının sentezi

İmin oluşumu pH'ya bağlıdır. Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönleneşinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle

alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. En uygun pH 3-4 civarındadır [9].

1.2.2 Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Literatürde Schiff bazları için farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik bileşiklerin çoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşiklere salisilaldiimin, benzilaldiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir.



Şekil 1.3 Schiff bazlarının isimlendirilmesi a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol, b) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldiminve c) Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)

1.2.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir

ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Buna rağmen Schiff bazları endüstriyel anlamda çok fazla kullanılan bileşikler değildir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Bugün 1000'den fazla Schiff bazı patentli olarak boya ve pigment amaçlı olarak kullanılmakta ve bazı Schiff bazlarından sıvı kristal üretimi gerçekleştirilmektedir. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. İnsan metabolizmasında bazı biyokimyasal reaksiyonların Schiff bazı basamağı üzerinden yürüdüğü kesinlikle bilindiği halde Schiff bazlarının farmakoloji ve tıp alanında kullanılması son birkaç yıldır gerçekleşmiştir. Bugün radyolojide pozitron emisyon termografisi adı verilen yöntemde Schiff bazı metal kompleksleri kullanılmaktadır.

Bunun yanında analitik kimyada bu maddelerden anyon ve katyon iyon seçici elektrotlar, sensörler üretilmektedir. Bu durum ilk 1994 yılında gözlenmiş daha sonra analitik kimya literatürlerinde daha sıkça rastlanmıştır. Schiff bazları, bunun yanı sıra HPLC kolonlarında kelatlaştırıcı materyal olarak kullanılmaktadırlar. 1940'lı yıllarda analitik kimya alanında metal analizlerinde çöktürücü olarak kullanılmışlardır.

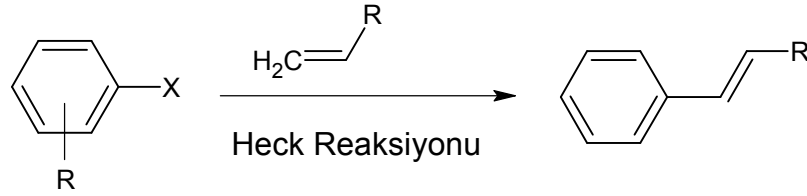
Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks

oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir.

Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır [10]. Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak kullanılmaktadır [11].

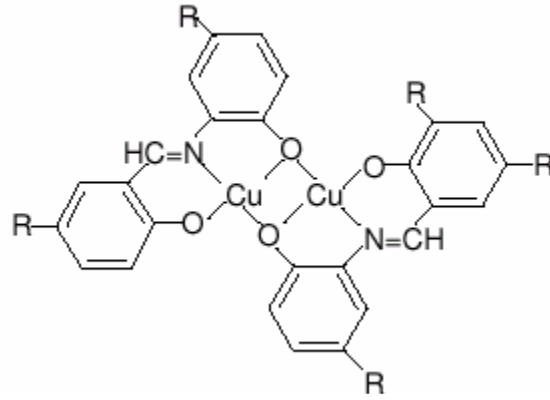
Schiff bazları metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyon vererek oluşturdukları komplekslerin, son yıllarda katalizör olarak uygulama alanı bulması, bu konuda yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır [12,13].

Aril halojenürlerin alkenlerle, palladyum katalizörlüğünde C-C bağ oluşturması Heck eşleşmesi olarak bilinir ve sentetik kimyada oldukça önemlidir [14].



1.7

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.4.).



Şekil 1.4 Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

Gölcü ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada yeni polidenter Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir.

Amino asitlerin canlı metabolizmasında birçok rolleri bilinmesine rağmen biyokimyasal mekanizmalar hala tam olarak çözülememiştir. Bu nedenle, amino asitler gerek biyokimyacıların gerek moleküler biyolojiyle ilgili birçok araştırmacının ilgisini çekmeye devam etmektedirler. Amino asitlerin Schiff bazları önemli türevleridir ve bunlar özellikle transaminasyon, rasemizasyon ve dekarboksilasyon gibi biyokimyasal reaksiyonlardaki mekanizmalarda önemli rollere sahiptirler. Ayrıca amino asitlerin fonksiyonel gruplar enzim yapılarındaki aktif bölgelerde enzimin anahtar kilit sistemiyle oluşturdukları reaksiyonların oluşmasında çok etkin rol oynarlar. Özellikle, histidine ait indol halkasının aktif bölgelerde metallerle bağlanarak kofaktör olarak birçok mekanizmanın oluşmasına katkıda bulunduğu bilinmektedir [15]. Birçok araştırmacı amino asitlerin değişik türevlerini sentezlemekte ve yapılarını incelemektedir [16]. Ayrıca elde edilen türevlerin biyokimyasal reaksiyonlardaki mekanizmalarda çözülmeye çalışılmaktadır [17]. Sonuçta Schiff bazları yeni uygulama alanları için son derece uygun bileşiklerdir. Schiff bazlarının yanında kullanılan yardımcı ligand azit anyonudur. Bu anyon μ -köprüsü oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Bu maddelerin ligand olarak ve μ -köprüsü olarak kullanılmaları 1990'lı yılların başına rastlar, yani son on yıldır bu tür

kompleksler literatürde yer almaktadırlar. Literatürde görülen bu tür komplekslerde değişik magnetik özelliklerin bulunmasıdır. Azit anyonu yardımı ile elde edilen köprülü kompleksler magnetizmanın anlaşılmasında önemli rol oynayacaklardır. Bu yardımcı ligandların yanı sıra yine son on yıldır literatürde görülen bis-2,6-(3,5-dimetil pirazoil) piridin ligandı ile yine kompleksler hazırlanmış ve metal çekirdekleri azit iyonu yardımı ile birbirlerine bağlanmışlardır. Literatürde son on yıldır azit ve benzeri iyonlarda aşırı rağbete sebep olan olay azit iyonunun iki farklı μ -köprüsü teşkil edebilme yeteneğidir. Bu şekilde çok farklı kompleksler ortaya çıkmaktadır. Azit komplekslerinin yeni kompleksler olması nedeni ile adlandırılmasında oluşmuş bir fikir birliği ve belirlenmiş kurallar yoktur. Schiff bazları yukarıda belirtildiği gibi yaklaşık 130 yıldır literatürde yer aldığı halde bu maddelerin ve bu maddelerden elde edilmiş komplekslerin elektrokimyasal incelenmeleri 1990 yılına kadar gerçekleştirilememiştir. Bu konuda literatürde 1990'dan sonra bazı çalışmalara rastlanmıştır.

1.2.4 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

1.2.4.1 Schiff Bazlarının İnfrared Spektrumları

Elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya $0,78$ ile $1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu kısmını kapsar. İnfrared spektrumu, yakın-, orta- ve uzak infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bunlardan her birinin sınırları Tablo 1.1' de gösterilmektedir. Yakın ve uzak infrared bölgeleri organik yapı analizinde yararlı değildir. İnfrared spektrumundan organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu grupların belirlenmesi ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasında yararlanılır. İnfrared ışınları, görünür ve X-ışınları ile meydana gelen elektronik geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle infrared ışınının absorpsiyonu, moleküllerin titreşme ve dönme enerji düzeylerini uyarır ve atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır.

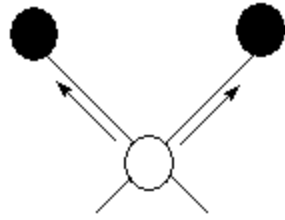
Tablo 1.1 İnfared Spektral Bölgeleri

Bölge	Dalga boyu Aralığı (λ), μm	Dalga sayısı Aralığı (ν), cm^{-1}	Frekans Aralığı (ν), Hz
Yakın	0.78 – 2.5	12800 – 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta	2.5 – 50	4000 – 200	1.2×10^{14} – 6.0×10^{12}
Uzak	50 -1000	200 – 10	6.0×10^{12} – 3.0×10^{11}
En çok kullanılan	2.5 – 15	4000 - 670	1.2×10^{14} - 2.0×10^{13}

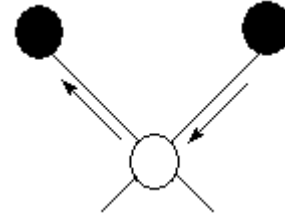
İnfared ışınını absorpladığında bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelir. Sadece bu şartlarda, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişime neden olur.

Titreşimler gerilme ve eğilme denen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde, iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilebilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma (Şekil 1.5b). Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm^{-1} veya daha azdır ($>100 \mu\text{m}$). Şekil 1.5'te gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.

Organik bileşiklerde fonksiyonlu gruplar için belli titreşme ve eğilme titreşimleri vardır. İnfared spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü $4000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki soğurma bantları ise parmak izi bölgesidir ve tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) aittir. İki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir.

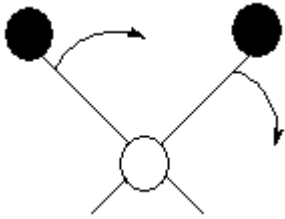


Simetrik

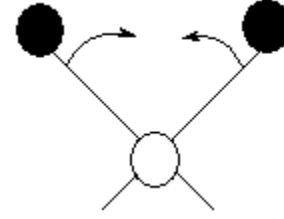


Asimetrik

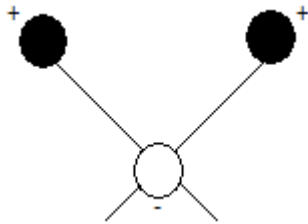
a) Gerilme Titreşimleri



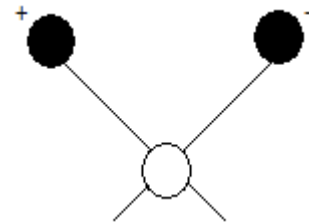
Düzlem içi sallanma



Düzlem içi makaslama



Düzlem dışı sallanma



Düzlem dışı burkulma

b) Eğilme Titreşimleri

Şekil. 1.5 Moleküler titreşim tipleri

Schiff bazlarının IR spektrumlarında görülen başlıca karakteristik pikler C=N esneme titreşimi, O-H esneme ve eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan ν_{OH} frekansındaki kaymalar da göz önüne alınması gereken özelliklerdir [7,8].

Schiff bazlarında C=N esneme titreşimleri genellikle 1610-1640 cm^{-1} 'de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik gözlenir. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640 cm^{-1} 'de, metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise 1600-1627 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan 10-25 cm^{-1} dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağın elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait olan titreşim piki olduğu zannedilmektedir [18].

Genellikle 3500 cm^{-1} 'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun hidrojen bağı vermeye yatkın olmasından dolayı 2700 cm^{-1} 'de görülür ve bu durum literatür ile uyum halindedir [19, 7]. Literatürde halka deformasyon titreşim piklerine de rastlanmıştır. Bu tip titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır ve demir(II)'nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve asetilasetonun kendisinde gözlenmiştir [20]. Ayrıca Schiff bazlarına metal bağlanması durumunda ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kriterdir.

1.2.4.2 Schiff Bazlarının Floresans Özellikleri

Analitik anlamda tek başına Schiff bazlarının spektrofotometrik uygulamalarına literatürde fazla rastlanmamıştır. Fakat fluorimetrik reaktif olarak kullanılmaları sonucunda ise floresant kompleksler oluşturmaktadırlar.

Cimerman vd [21] schiff bazlarının floresansı üzerine yaptığı bir çalışmada, floresans şiddetinin yapısal özelliklere, tautomerik dengeye, pH'ya ve çözücüye göre değişiklik gösterdiğini bulmuştur.

Fluoresans şiddetinin yapısal özelliğe bağlı olarak değişmesinden yararlanılarak amino bileşiklerinin tayini için çeşitli metotlar geliştirilmektedir. Bu amaçla amin bileşiklerinin çeşitli aromatik aldehitlerle Schiff bazları elde edilerek fluoresans şiddetleri ölçülmüştür. Bunun için HPLC yardımı ile amino asit analizlerinde o-ftaldehit Schiff bazı oluşturuucu aldehit olarak kullanılmıştır ve fluorimetrik dedektör yardımı ile kolondan çıkan Schiff bazı türevleri tespit edilmiştir.

Bu konu ile ilgili olarak Hayashi vd [22] schiff bazlarını fenton reaktifi (Fe^{+2} - H_2O_2) ile yükseltgemesi ve yayılan ışın şiddetinin ölçülmesi esasına dayanarak amin bileşiklerinin tayininin yapılabileceğini göstermişlerdir. Bu metot kemilüminesans olarak da bilinmektedir. Buna göre, amin bileşiklerinin çeşitli alifatik ve aromatik aldehitlerle verdiği schiff bazlarının fenton reaktifi ile yükseltgenmesi sonucu yapmış olduğu kuvvetli emisyon şiddeti ölçülerek amin tayinleri yapılmıştır. Buna göre PAA+hekzil aminli schiff bazının uygun bir oksidant ile yükseltgenmesi sonucu fluoresans şiddetinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebi, H_2O_2 'nin parçalanması ile hidroksi radikallerini ortama vermesi sonucu hidroksimetil ve metoksi radikallerini oluşturmasıdır [8, 23].

Aromatik Schiff bazlarından bazılarının fluoresans özellikleri gözlenememiştir. Bu konu ile yine Cimermen vd yaptığı çalışmada 2-(3-piridil metiliminometil) fenol schiff bazının pH=8 ve dioksan/su (1:1), DMF ve MeOH polar protik çözücülerde fluoresans özelliğinin olmadığını bulmuşlardır. Bunun nedenini ise tautomerik değişimle ketoamine dönüşmesi ve enol yapının azalması olarak açıklamışlardır.

N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin ligandları kullanılarak hazırlanan iki çekirdekli çinko komplekslerinin fluorescent özellik gösterdiği tespit edilmiştir [8].

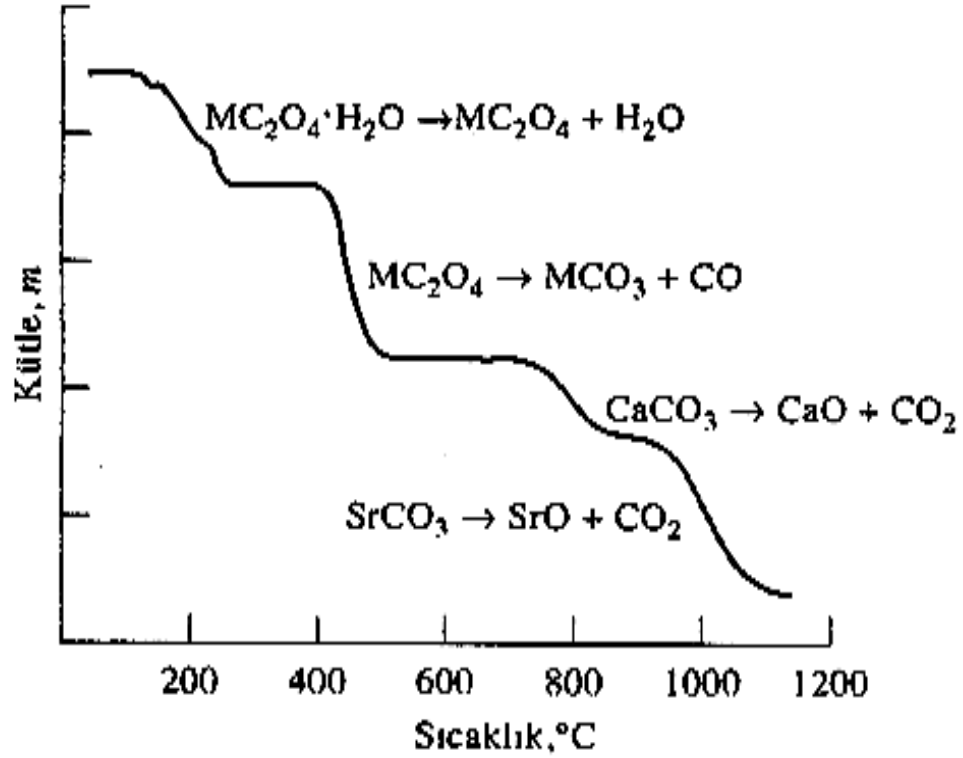
1.2.4.3 Termal Gravimetrik Özellikler

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddeden veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir.

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin, alaşımların, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasotiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Termal gravimetrik analiz metotları;

- 1) Termogravimetri
 - 2) Diferansiyel Termal Analiz
 - 3) Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
- olarak sınıflandırılır.

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan bazen de eksiltelen bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen değişiklik, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe *termogram* veya *termal bozunma eğrisi* denir.



Şekil 1.6 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , CaCO_3 bozunmasının diferansiyel termogramı

Diferansiyel termal analiz, polimerler ve saf silikatlar, killer, ferritler, seramikler, katalizörler, camlar gibi inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerde kullanılır. Bu yöntem organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktalarının tayininde tercih edilir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceler. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem, diğerinin sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır.

1.2.4.4 X-Işınları Kırınımı

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromagnetik ışınlardır.

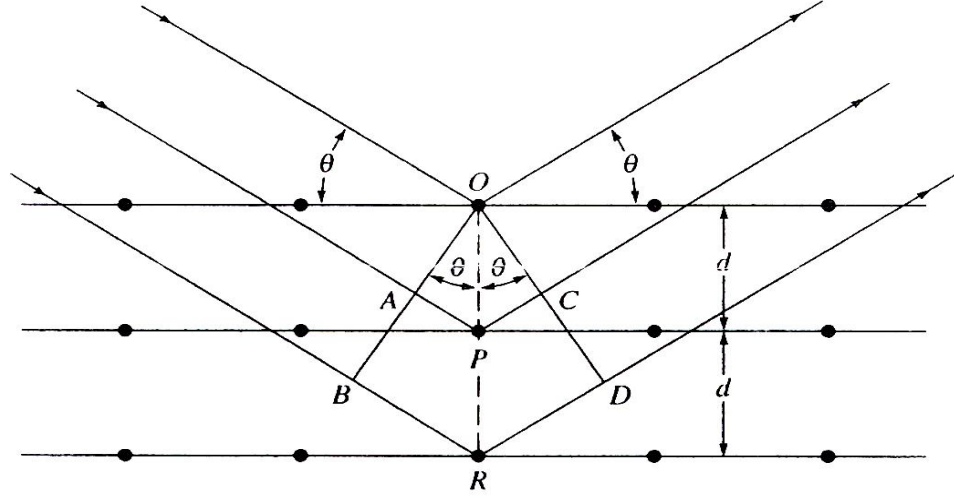
X-ışınları, 1895'te Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiş, dalga boyu aralığı 10^{-5} Å' dan 100 Å'a kadar olan, yüksek enerjili elektromagnetik ışınlardır. Klasik X-ışınları spektroskopide yaklaşık 0.1 Å - 0.25 Å arasındaki bölge kullanılır.

X-ışınları kırınım yöntemleri, 1912 yılında Von Lave tarafından keşfedildikten sonra, endüstri ve bilim alanlarına önemli bir bilgi kaynağı olmuştur. Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki, bilgilerin çoğu kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir.

X-ışınının elektrik vektörü ışının içinden geçtiği madde elektronları ile etkileşmesiyle saçılma meydana gelir. Bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılan X-ışınları, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe ışın dalga boyu ile (X-ışını dalga boyu) aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim yaparlar ve bu durumda kırınım meydana gelir.

X-ışınları kırınımı için : (1) Atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalı (2) Saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdır.

W.L. Bragg, 1912'de kristallerin X-ışınları kırınımını incelemiştir. İncelemeleri sonucunda oluşturduğu Bragg yasasına göre; bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer.



Şekil 1.7 Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Şekilde ince bir ışın demeti kristal yüzeye θ açısıyla çarpmaktadır. Işının O, P ve R deki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır.

$$AP + PC = n\lambda \quad (1.8)$$

ise (n tam sayı), saçılan ışın OCD'de aynı fazdadır ve kristal ışınını yansıtacaktır.

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (1.9)$$

d kristaldeki tabakalar arası mesafedir. Bu durumda kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti olumlu girişim şartı

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.10)$$

λ = gelen ışın dalga boyu

θ = gelen ve yansıyan demetin düzlemlerle yaptığı açı

n = yansımanın mertebesi

d = düzlemler arası uzaklık

Eşitlik 1.10'a **Bragg Eşitliği** denir ve önemli işleve sahiptir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısı şu şartı yerine getirmesi gerekir.

$$\sin\theta = \frac{n \lambda}{2 d}$$

Diğer bütün açılarda olumsuz girişim meydana gelir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

1) IR çalışmalarında Perkin Elmer 1600 Series FTIR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile 4000–200 cm^{-1} aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.

(Balıkesir Üniversitesi F.E.F Kimya Bölümü)

2) Termogravimetrik analizler için Perkin-Elmer Diamond marka Termal Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi. (Balıkesir Üniversitesi F.E.F Kimya Bölümü)

Referans	: Sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	: 10 $^\circ\text{C}/\text{dak}$.
Kroze	: Seramik kroze
Atmosfer	: Azot atmosferi
Gaz akış hızı	: 200 mL/dak
Numune miktarı	: 5–10 mg
Sıcaklık aralığı	: 20–1200 $^\circ\text{C}$

3) Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin Tek kristal XRD analizleri -Bruker SMART CCD alan-dedektör difraktometresi ile MoK α İtalya, Floransa Üniversitesindeki tek kristal difraktometresinde toplanmıştır.

2.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka, Riedel, Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

2.3 Metal-Salox Komplekslerinin Sentezi

Ni[Salox]₂ Kompleksinin Sentezi:

Ni(II) kompleksi sentezi için 1 mmol, 0,238g NiCl₂.6H₂O tartılarak 20 mL etanol içinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye salox ligandının (1mmol, 0,137g) 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım manyetik ısıtıcıda

kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra elde edilen parlak yeşil kristaller oda sıcaklığında kurutuldu.

Cu[Salox]₂ Kompleksinin Sentezi:

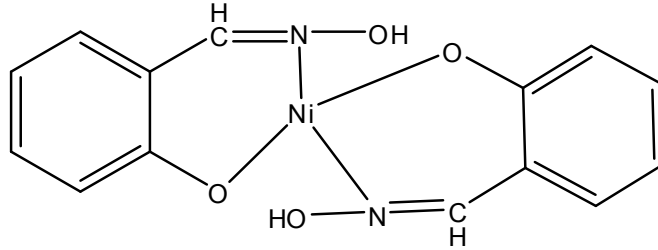
Cu(II) kompleksi için 1 mmol, 0,137g salox ligandının sıcak etanoldeki çözeltisine 1mmol, 0,134g CuCl₂ ün 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Oluşan kahve renkli çözelti kristallenmeye bırakılır. 1-2 gün sonra oluşan sarı yeşil renkli kristaller süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Hg[Salox]₂ Kompleksinin Sentezi:

Hg(II) kompleksi için 1 mmol, 0,137g salox ligandının sıcak etanoldeki çözeltisine 1mmol, 0,162g MnCl₂.2H₂O nun 20 mL sıcak etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Oluşan açık yeşil-sarı renkli çözelti kristallenmeye bırakılır. 1-2 gün sonra oluşan renksiz kristaller süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

3. BULGULAR

3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)



saldoxim

A name could not be generated for this structure.

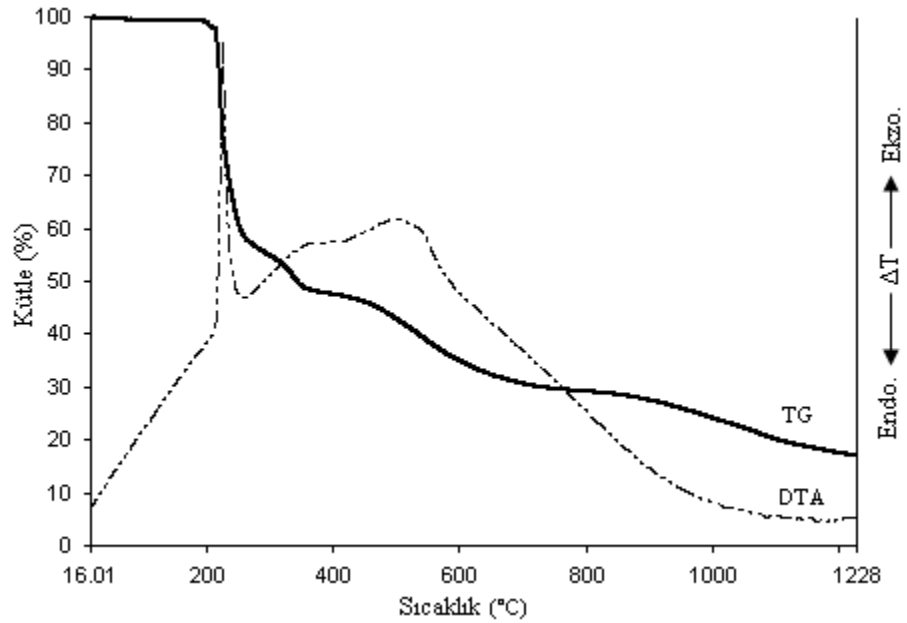
Chemical Formula: $C_{14}H_{12}N_2NiO_4$

Exact Mass: 330,02

Molecular Weight: 330,95

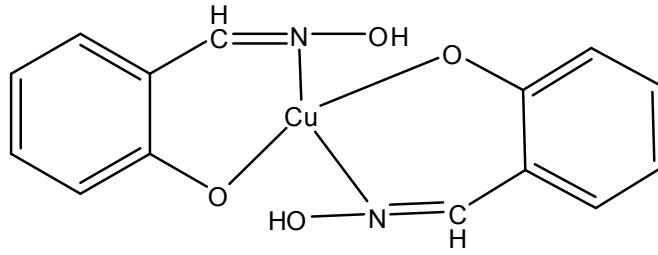
m/z: 330,02 (100,0%), 332,01 (38,5%), 331,02 (15,4%), 333,01 (7,9%), 334,01 (6,0%), 332,02 (2,0%), 336,01 (1,5%)

Elemental Analysis: C, 50.81; H, 3.65; N, 8.46; Ni, 17.73; O, 19.34



Şekil 3.1 Ni[salox]₂ kompleksinin bozunmasının diferansiyel termogramı

Kompleksin 213 °C'ye kadar kararlı olduğu TG eğrisinden anlaşılmaktadır. Kompleksin bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 281, 338, 470 °C'dir. Kompleksin erime noktası bulunmamakta, doğrudan bozunmaya uğramaktadır. Bozunmalarla ilgili olarak DTA eğrisinde 261 °C'de bir endotermik pik, 295 °C'de bir ekzotermik pik ve 1077 °C'de bir endotermik pik görülmektedir. 213-1200 °C arasında kompleksin %78,4'ü bozunmuştur. Bu, yapıdaki iki saldoxim ligandının yapıdan ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%82,9). 1200 °C' de ortamdaki kalıntı miktarı %21,6'dır. Bunun Ni ile birlikte bir miktar karbon kalıntısı olduğu düşünülmektedir.



saldoxim

A name could not be generated for this structure.

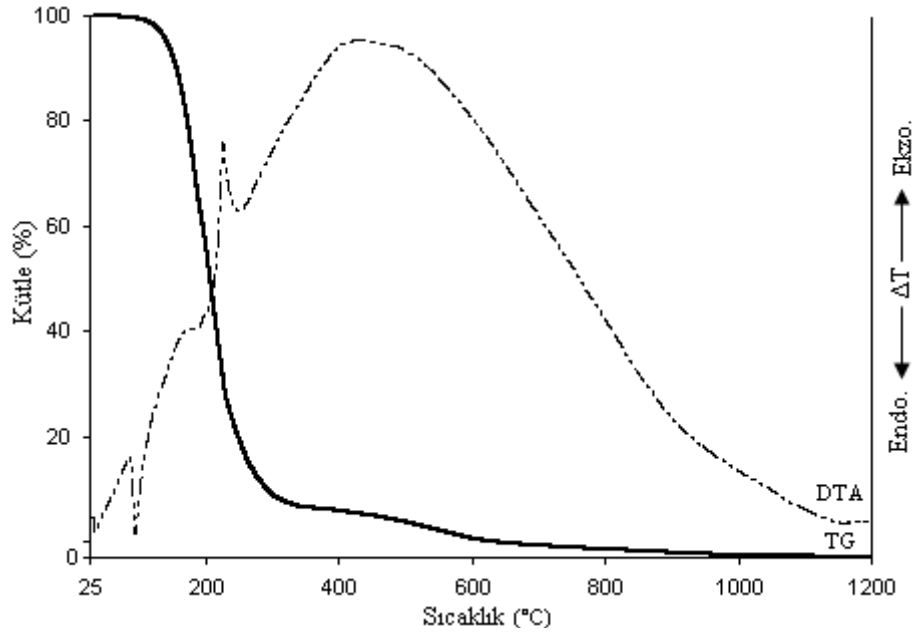
Chemical Formula: $C_{14}H_{12}CuN_2O_4$

Exact Mass: 335,01

Molecular Weight: 335,80

m/z: 335,01 (100,0%), 337,01 (45,5%), 336,01 (16,0%), 338,01 (6,9%), 337,02 (1,1%)

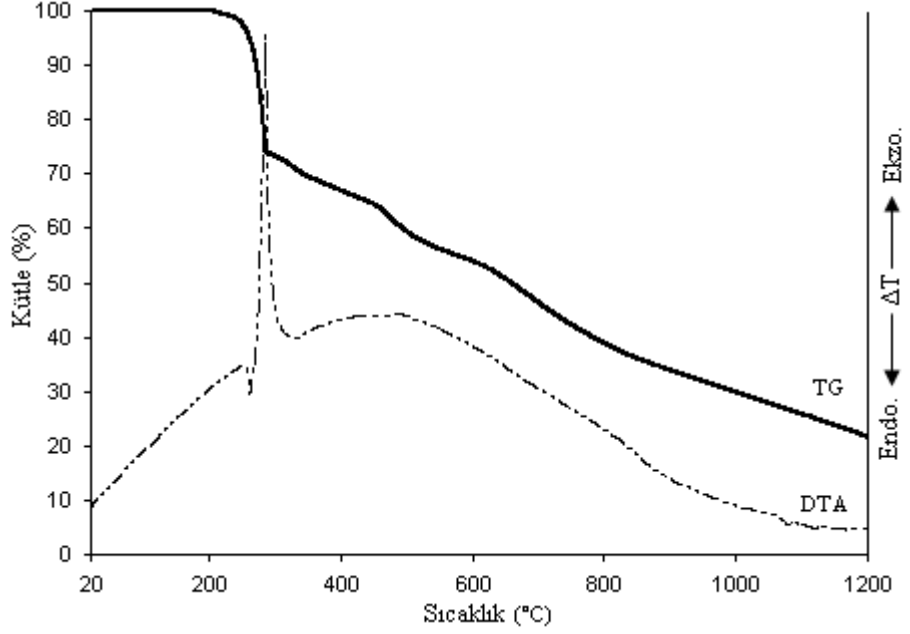
Elemental Analysis: C, 50.07; H, 3.60; Cu, 18.92; N, 8.34; O, 19.06



Şekil 3.2 Cu[Salox]₂ kompleksinin bozunmasının diferansiyel termogramı

Kompleks 190 °C'ye kadar kararlı olup, bozunması 3 basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Kompleksin erime noktası bulunmayıp doğrudan bozunmaya uğramaktadır. 200 °C'ye kadar DTA eğrisinde herhangi bir endotermik pik görülmemesi yapıda çözücü moleküllerinin olmadığını kanıtlar. 190 °C-1200 °C arasında kompleksin toplam %82,5'i bozunmuştur. Bunun yapıdan Cl'larla birlikte ligandların ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (hesaplanan=%81,7). 1200

°C’de ortamda %17,5 kalıntı bulunmaktadır. Bunun Cu olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%18,9).



Şekil 3.3 Hg[Salox]₂ kompleksinin bozunmasının diferansiyel termogramı

DTA eğrisinde 93°C’de gözlenen ilk endotermik pik kompleksin erime noktası ile ilgilidir. Kompleksin bozunması aşamalı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bozunmayla ilgili olarak DTA eğrisinde 201°C’de bir ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık 1000°C’ye kadar ortamda hiç kalıntı bırakmadan yapının tamamen parçalandığı TG eğrisinden görülmektedir.

3.2 İfrared (IR) Spektrumları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları KBr ile pelet hazırlama tekniği kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve komplekslerin yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

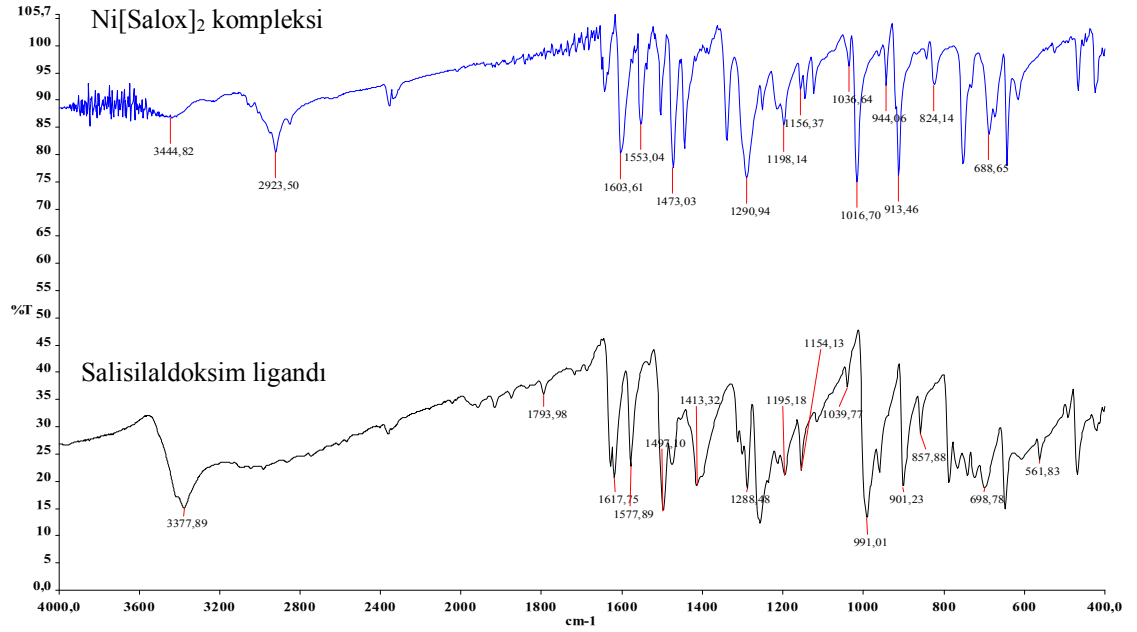
Schiff bazlarının spektrumunda en belirgin olanı C=N ve fenil halkasına bağlı olan ortohidroksi gruplarına ait olan titreşimlerdir. Bu titreşimlerden azometin

titreşiminin frekansı 1620-1640 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli bir band olarak verir, ayrıca fenil halkasına bağlı olan ortohidroksi grubuna ait olan titreşim frekansı ise 2750-2900 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Bu titreşim bandı, azometin frekansının kuvvetinden farklı olarak daha geniştir. Ortohidroksi grubu ile azometin grupları arasında oluşan hidrojen bağı OH gerilme frekansını daha düşük dalga boylarına kaydırabilmektedir. Ayırt edici olmamakla birlikte 800 cm^{-1} bölgesinde karbon halojen gerilimi gözlenmektedir.

Schiff bazı-metal komplekslerinde ise koordinasyona katılan grupların titreşimleri Schiff bazındaki yerlerinden 15-25 cm^{-1} 'lik kadar kaymalar gözlenebilir. Yukarıda belirtildiği gibi bu kaymanın mevcudiyeti koordinasyonun varlığının bir göstergesidir. Söz konusu kaymalar azot atomu üzerinden kompleks oluşumuyla birlikte C=N çift bağına ait elektron yoğunluğunun azalması; dolayısıyla bağ uzunluğunun artmasıyla ilgilidir. Aynı durum C-O gerilme titreşimi için de geçerlidir. Kompleksleşmeyle birlikte 1230 cm^{-1} değerlerinde gözlenen C-O gerilme titreşimi, yaklaşık olarak 1210 cm^{-1} değerine kaymaktadır.

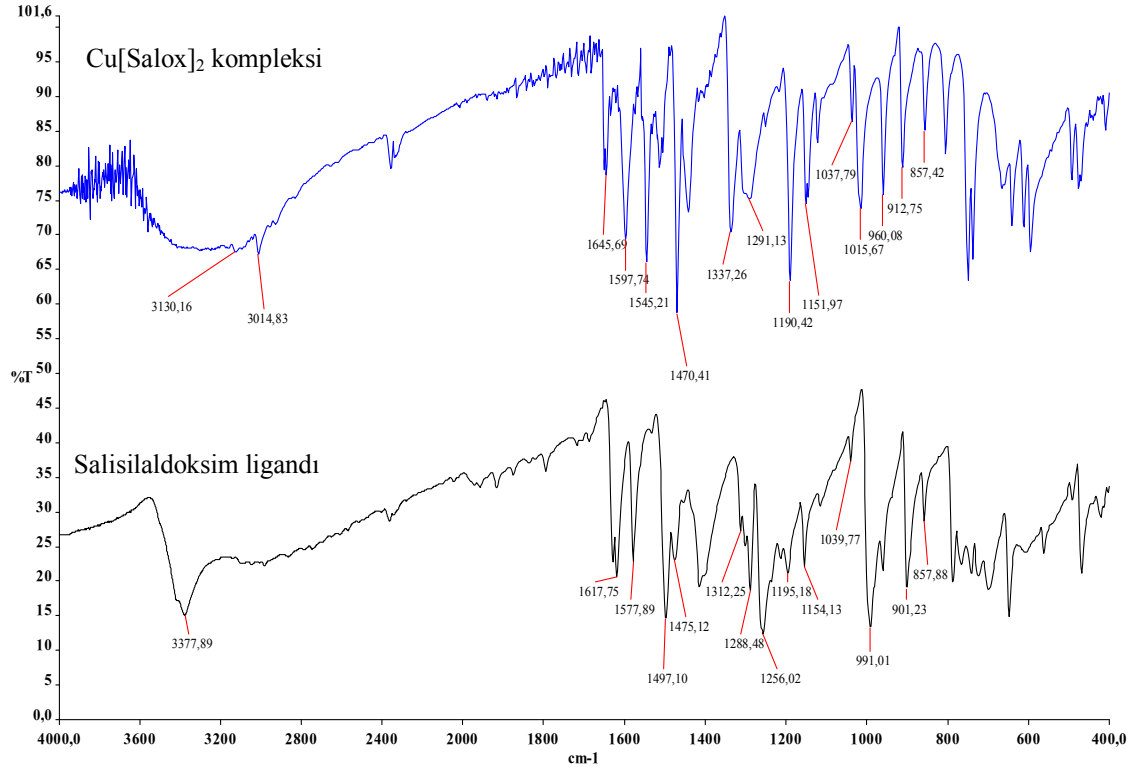
Ayrıca komplekslerde gözlenen 640-680 cm^{-1} aralığında gözlenen pik M-N gerilimine aittir, 430-500 cm^{-1} aralığında gözlenen pik ise M-O gerilimine aittir ve bu pikler sırasıyla ligandın azometin grubunun N atomu ile OH grubunun O atomunun metal iyonu ile kompleksleştiğini gösterir.

Monomerlere ait spektrumlar salox ligandının spektrumu ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1617 cm^{-1} 'de görülen pikin, komplekslerde Ni(II) monomerinde bu pikin 1603 cm^{-1} 'e, Cu(II) monomerinde 1645 cm^{-1} 'e ve Hg(II) monomerinde 1615 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir.



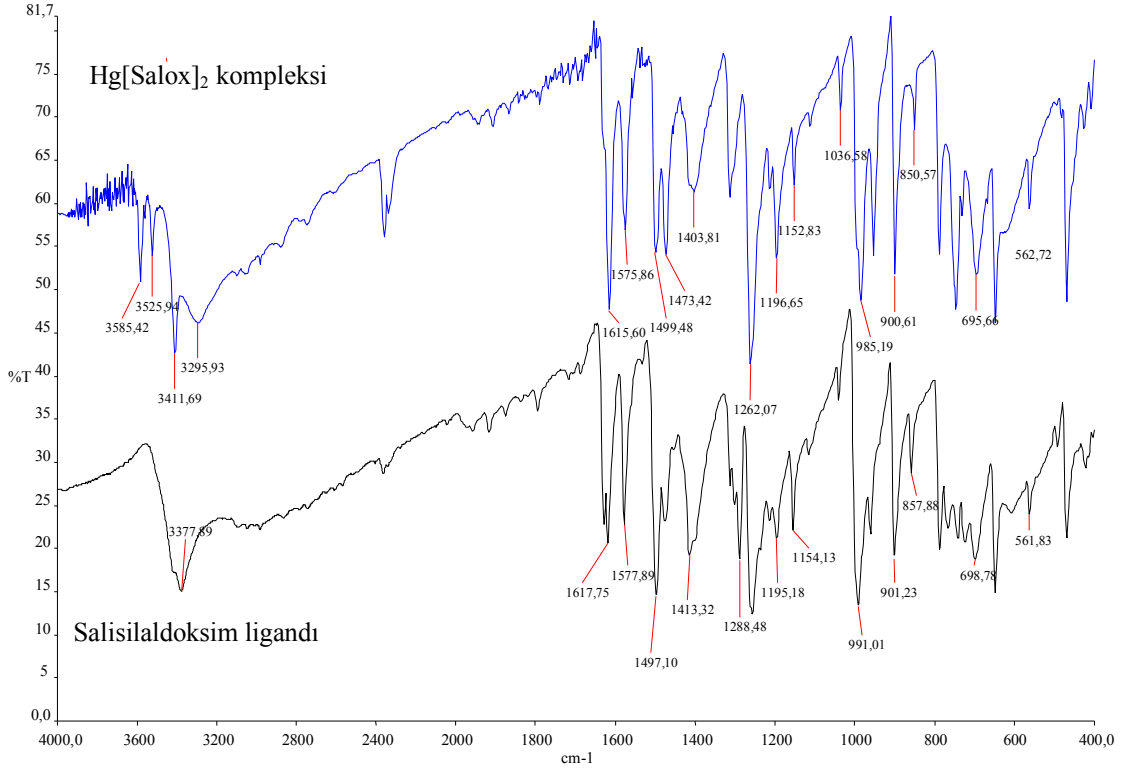
Şekil 3.4 Ni[Salox]₂ kompleksine ve Salisilaldoksim ligandına ait IR spektrumu

Salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda karakteristik pik sayılan 1617 cm⁻¹'de C=N piki gözlemlenebilir. Salisilaldoksim ligandının nikel (II) kompleksi ve liganda ait spektrumlar karşılaştırıldığında, C=N titreşiminden kaynaklanan 1617 cm⁻¹'de görülen pikin, nikel kompleksinde 1603 cm⁻¹ değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca, salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda C-O titreşiminden kaynaklanan 1288cm⁻¹'de gözlenen pikin, nikel (II) kompleksinde 1290 cm⁻¹'e, O-H titreşiminden kaynaklanan 3377 cm⁻¹'de gözlenen pikin 3444 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.4). Bu kaymalar kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.



Şekil 3.5 Cu[Salox]₂ kompleksine ve Salisilaldoksim ligandına ait IR spektrumu

Salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda karakteristik pik sayılan 1617 cm⁻¹'de C=N piki gözlemlenebilir. Salisilaldoksim ligandının bakır (II) kompleksi ve liganda ait spektrumlar karşılaştırıldığında, C=N titreşiminden kaynaklanan 1617 cm⁻¹'de görülen pikin, bakır kompleksinde 1645 cm⁻¹ değerlerine kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.5). Ayrıca, salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda C-O titreşiminden kaynaklanan 1288cm⁻¹'de gözlenen pikin, bakır (II) kompleksinde 1256 cm⁻¹'e, O-H titreşiminden kaynaklanan 3377 cm⁻¹'de gözlenen pikin 3014 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.5). Bu kaymalar kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.



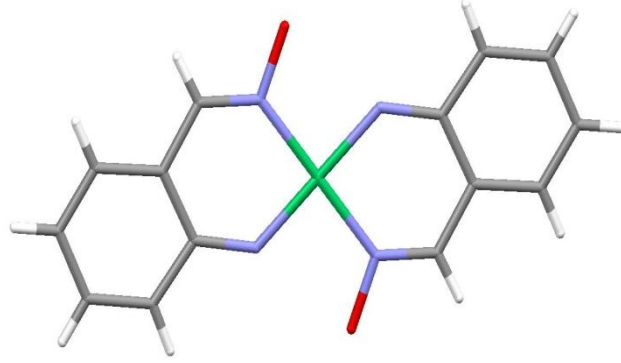
Şekil 3.6 Hg[Salox]₂ kompleksine ve Salisilaldoksim ligandına ait IR spektrumu

Salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda karakteristik pik sayılan 1617 cm⁻¹'de C=N piki gözlemlenebilir. Salisilaldoksim ligandının civa (II) kompleksi ve liganda ait spektrumlar karşılaştırıldığında, C=N titreşiminden kaynaklanan 1617 cm⁻¹'de görülen pikin, civa kompleksinde 1615 cm⁻¹ değerlerine kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.6). Ayrıca, salisilaldoksim ligandının IR spektrumunda C-O titreşiminden kaynaklanan 1288cm⁻¹'de gözlenen pikin, civa (II) kompleksinde 1262 cm⁻¹'e, O-H titreşiminden kaynaklanan 3377 cm⁻¹'de gözlenen pikin 3411 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.6). Bu kaymalar kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

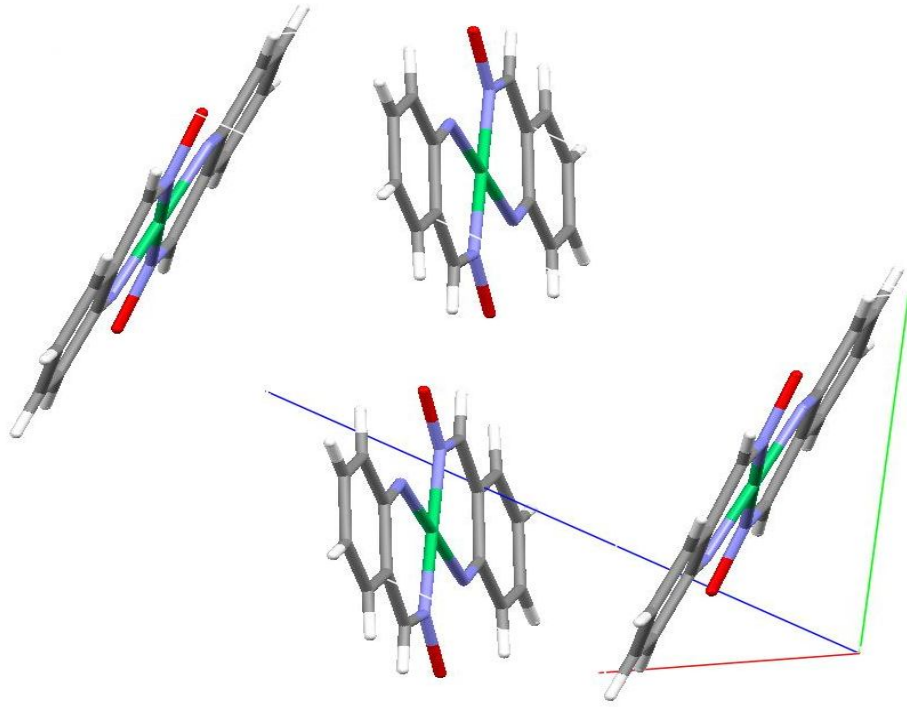
3.3 Tek Kristal XRD Analizleri

Salisilaldoksim ligandıyla nikel (II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kristal yapısı incelendiğinde, yapıdaki metal atomunun dörtlü koordinasyona sahip olup karedüzlem geometride olduğu görülmektedir. Kompleksin geometrik yapısının uzay grubu P21/c'dır. Birim hücreye ait $\alpha=90$, $\beta=90,610(8)$ ve $\gamma=90$ derecedir.

Birim hücre uzunlukları ise; $a = 4.9874 (4) \text{Å}$, $b = 7.4664 (5) \text{Å}$, $c = 17.4057 (13) \text{Å}$ değerindedir. Koordinasyon sisteminde birim hücre başına iki kompleks molekülü düşmektedir. Ni[Salox]₂ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.1’de, yine komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.2 ve tablo 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.7 Ni[Salox]₂ kompleksinin kristal yapısı



Şekil 3.8 Ni[Salox]₂ kompleksinin 3D görünümü

Tablo 3.1 Ni[Salox]₂ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ NiO ₄
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	330,97
Uzay grubu	P21/c
a (Å)	4.9874 (4) Å
b (Å)	7.4664 (5) Å
c (Å)	17.4057 (13) Å
α, β, γ (°)	90/90.610(8)/90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	648.12 (8) Å ³
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m ⁻³)	1.696 Mg m ⁻³
Elektron Sayısı (F ₀₀₀)	340
Soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	1.51 mm ⁻¹
X-ışını ve dalga boyu	MoK α , 0,71073 Å
Veri toplama sıcaklığı	293 K
R _{int}	0,032
h, k, l aralığı (°)	-6/6, -9/10, -21/22
θ_{\min} - θ_{\max} (°)	4.5-29.1
Gözlenen yansımalar (I > 2 σ (I))	711
Ölçülen yansımalar	2586
Bağımsız yansımalar	1198
Parametre sayısı	98
R; R _w (I > 2 σ (I))	0.046; 0.121
S	0.86
$\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å ³)	-0.25 ; 0.30
Kristal rengi	Koyu yeşil

Tablo 3.2 Ni[Salox]₂ kompleksi için atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik çıkarılmış parametreler (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.5000	0.0000	0.5000	0.0437 (2)
C2	0.9737 (6)	0.0083 (5)	0.36965 (18)	0.0446 (8)
C3	1.1747 (7)	0.0111 (5)	0.3132 (2)	0.0569 (10)
H3	1.2095	-0.0927	0.2855	0.068*
N1	0.6471 (5)	-0.1731 (3)	0.43505 (16)	0.0494 (8)
O1	0.7327 (4)	0.1728 (3)	0.46645 (13)	0.0528 (6)
C1	0.8357 (7)	-0.1564 (5)	0.3852 (2)	0.0498 (9)
H1	0.8854	-0.2576	0.3576	0.060*
C7	0.9175 (6)	0.1644 (4)	0.41099 (19)	0.0443 (8)
C4	1.3198 (7)	0.1629 (6)	0.2982 (2)	0.0643 (10)
H4	1.4535	0.1625	0.2613	0.077*
C6	1.0661 (7)	0.3187 (5)	0.3941 (2)	0.0595 (10)
H6	1.0317	0.4244	0.4205	0.071*
C5	1.2627 (7)	0.3157 (5)	0.3389 (2)	0.0637 (11)
H5	1.3590	0.4197	0.3291	0.076*
O2	0.5444 (5)	-0.3459 (3)	0.43855 (14)	0.0685 (7)
H2	0.4352	-0.3522	0.4733	0.103*

Tablo 3.3 Ni[Salox]₂ kompleksine ait atomik çıkarım parametreleri (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni1	0.0480 (4)	0.0384 (3)	0.0444 (3)	-0.0031 (3)	-0.0004 (3)	-0.0032 (3)
C2	0.0409 (18)	0.0516 (18)	0.0413 (17)	0.003 (2)	0.0022 (17)	-0.002 (2)
C3	0.059 (2)	0.0549 (19)	0.057 (2)	0.009 (2)	0.000 (2)	-0.010 (2)
N1	0.0570 (18)	0.0373 (14)	0.0539 (18)	-0.0057 (14)	0.0022 (17)	-0.0073 (15)
O1	0.0614 (15)	0.0392 (12)	0.0580 (14)	-0.0061 (11)	0.0060 (14)	-0.0063 (12)
C1	0.053 (2)	0.0477 (19)	0.049 (2)	0.0039 (18)	0.008 (2)	-0.0114 (19)
C7	0.044 (2)	0.0473 (19)	0.0418 (19)	-0.0022 (18)	0.0000 (18)	0.0039 (18)
C4	0.054 (2)	0.084 (3)	0.055 (2)	-0.006 (2)	0.012 (2)	0.005 (2)
C6	0.066 (3)	0.054 (2)	0.058 (2)	-0.0075 (19)	0.003 (2)	0.0037 (19)
C5	0.067 (3)	0.061 (2)	0.064 (2)	-0.016 (2)	0.005 (2)	0.010 (2)
O2	0.089 (2)	0.0413 (12)	0.0756 (19)	-0.0158 (12)	0.0224 (14)	-0.0115 (14)

Tablo 3.4 Ni[Salox]₂ kompleksine ait geometrik parametreler (Å)

Ni1—O1	1.835 (2)	N1—O2	1.390 (3)
Ni1—O1 ⁱ	1.835 (2)	O1—C7	1.343 (4)
Ni1—N1	1.872 (3)	C1—H1	0.9300
Ni1—N1 ⁱ	1.872 (3)	C7—C6	1.403 (4)
C2—C7	1.399 (4)	C4—C5	1.375 (5)
C2—C3	1.411 (4)	C4—H4	0.9300
C2—C1	1.436 (5)	C6—C5	1.380 (4)
C3—C4	1.372 (5)	C6—H6	0.9300
C3—H3	0.9300	C5—H5	0.9300
N1—C1	1.293 (4)	O2—H2	0.8200
O1—Ni1—O1 ⁱ	180.00 (9)	N1—C1—C2	124.2 (3)
O1—Ni1—N1	92.29 (12)	N1—C1—H1	117.9
O1 ⁱ —Ni1—N1	87.71 (12)	C2—C1—H1	117.9
O1—Ni1—N1 ⁱ	87.71 (12)	O1—C7—C2	123.4 (3)
O1 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	92.29 (12)	O1—C7—C6	118.7 (3)
N1—Ni1—N1 ⁱ	180.00 (13)	C2—C7—C6	117.9 (4)
C7—C2—C3	119.6 (4)	C3—C4—C5	118.3 (4)
C7—C2—C1	121.2 (4)	C3—C4—H4	120.8
C3—C2—C1	119.3 (4)	C5—C4—H4	120.8
C4—C3—C2	121.7 (4)	C5—C6—C7	120.9 (4)
C4—C3—H3	119.2	C5—C6—H6	119.6
C2—C3—H3	119.2	C7—C6—H6	119.6
C1—N1—O2	113.0 (3)	C4—C5—C6	121.7 (4)
C1—N1—Ni1	129.2 (2)	C4—C5—H5	119.2
O2—N1—Ni1	117.9 (2)	C6—C5—H5	119.2
C7—O1—Ni1	129.59 (19)	N1—O2—H2	109.5

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 İnfared (IR) Spektrumları

4.1.1 Salisilaldoksim Ligandı ve Komplekslerinin İnfared (IR) Spektrumları

Aldoksimlerin IR spektrumlarında en belirgin pikler C=N gerilme titreşimlerine aittir. Salisilaldoksim ligandındaki C=N pikleri 1617 cm^{-1} değerinde gözlenmektedir. Normalde 3500 cm^{-1} değerinde gözlenmesi gereken OH gerilme titreşiminin frekansı moleküller arası hidrojen bağından dolayı net olarak gözlenmemektedir. Ayrıca fenolik C-O pikleri 1288 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kompleks oluşumunda C=N piklerine ait titreşim frekanslarının 15 ile 25 cm^{-1} daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Tek kristali elde edilerek yapısı aydınlatılan tek çekirdekli nikel kompleksinde C=N titreşimleri 1602 cm^{-1} değerine kaymıştır. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Kompleksin C=N bağına ait titreşimlerin liganda göre daha düşük ya da daha büyük değerlere kayması, metalin azot üzerinden koordine olduğunun kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca komplekse ait farklı piklerde de liganda göre kaymalar ve pik şiddetlerinde değişimler gözlenmektedir. Salisilaldoksim ligandı ve komplekslerine ait bazı önemli IR spektrum değerleri tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 L_A ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri

Ligand/Kompleksler	$\nu(\text{O-H})$ gerilmesi	$\nu(\text{C=N})$ gerilmesi	$\nu(\text{C-O})$ Gerilmesi (aromatik)
Salisilaldoksim	3377	1617	1288
Ni[Salox] ₂	3444	1602	1290
Cu[Salox] ₂	3014	1645	1256
Hg[Salox] ₂	3411	1615	1262

4.2 Termal Analiz Eğrileri

4.2.1 Ni[Salox]₂, Cu[Salox]₂ ve Hg[Salox]₂ Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri

Ni[Salox]₂ kompleksinin 213 °C'ye kadar kararlı olduğu TG eğrisinden anlaşılmaktadır. Kompleksin bozunması 3 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklara ait maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 281, 338, 470 °C'dir. Kompleksin erime noktası bulunmamakta, doğrudan bozunmaya uğramaktadır. Bozunmalarla ilgili olarak DTA eğrisinde 261 °C'de bir endotermik pik, 295 °C'de bir ekzotermik pik ve 1077 °C'de bir endotermik pik görülmektedir. 213-1200 °C arasında kompleksin %78,4'ü bozunmuştur. Bu, yapıdaki iki saldoxim ligandının yapıdan ayrılması ile ilgilidir (hesaplanan=%82,9). 1200 °C' de ortamdaki kalıntı miktarı %21,6'dır. Bunun Ni ile birlikte bir miktar karbon kalıntısı olduğu düşünülmektedir.

Cu[Salox]₂ kompleksinin 190 °C'ye kadar kararlı olup, bozunması 3 basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Kompleksin erime noktası bulunmayıp doğrudan bozunmaya uğramaktadır. 200 °C'ye kadar DTA eğrisinde herhangi bir endotermik pik görülmemesi yapıda çözücü moleküllerinin olmadığını kanıtlar. 190 °C-1200 °C arasında kompleksin toplam %82,5'i bozunmuştur. Bunun yapıdan Cl'larla birlikte ligandların ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (hesaplanan=%81,7). 1200 °C'de ortamda %17,5 kalıntı bulunmaktadır. Bunun Cu olduğu düşünülmektedir (hesaplanan=%18,9).

Hg[Salox]₂ kompleksinin DTA eğrisinde 93°C'de gözlenen ilk endotermik pik kompleksin erime noktası ile ilgilidir. Kompleksin bozunması aşamalı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bozunmayla ilgili olarak DTA eğrisinde 201°C'de bir ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık 1000°C'ye kadar ortamda hiç kalıntı bırakmadan yapının tamamen parçalandığı TG eğrisinden görülmektedir.

4.3 X-ışınları Sonuçları

4.3.1 Ni[Salox]₂ Kompleksinin Kristal Yapısı

Salisilaldoksim ligandıyla nikel (II) metalinin oluşturduğu tek çekirdekli kompleksin kristal yapısı incelendiğinde, kompleksteki metal atomu dörtlü koordinasyona sahip olup karedüzlem geometride olduğu görülmektedir. Kompleksin geometrik yapısının uzay grubu P21/c'dir. Birim hücreye ait $\alpha=90$, $\beta=90.610(8)$ ve $\gamma=90$ derecedir. Birim hücre uzunlukları ise; $a=4.9874(4)\text{Å}$, $b=7.4664(5)\text{Å}$, $c=17.4057(13)\text{Å}$ değerindedir. Koordinasyon sisteminde birim hücre başına iki kompleks molekülü düşmektedir. NO tipi dört dişli ligandın oksijen ve azot atomları kare düzlem sistemin köşelerinde bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Sedwick, P., Shinn, D., Zeitlin H., "The Separation Of Metals From Treated Deep-Sea Ferromanganese Nodules By Adsorptive Bubble Techniques Using Salicylaldoxime And Sodium Diethyldithiocarbamate As Organic Precipitating Reagents", *Separation Science and Technology*, vol.19, (1984), 2-3, 183–190.

[2] Simonsen, SH., Burnett HM., "Spectrophotometric Determination Of Copper With Salicylaldoxime - Application To Analysis Of Aluminum Alloys", *Analytical Chemistry* vol. 27,8, (1955), 1336–1339.

[3] Sarkar AR., Datta, PK., Sarkar M., "Sorption Recovery of Metal Ions Using Silica Gel Modified with Salicylaldoxime", *Talanta* vol. 43, 11, (November 1996), 1857–1862.

[4] Quagraine, EK., Gadzekpo, VPY., "Studies Of Spectrophotometric Reagents In Some Transition-Metal And Lead Ion-Selective Electrodes". *Analyst* vol. 117, 12, (December 1992), 1899–1903.

[5] Chunlei, H., Sellin, LC., "Multiple Effects Of Salicylaldoxime On Rat Cardiac Action-Potentials", *Pharmacology & Toxicology*, vol. 77, 6, (December 1995), 386–390.

[6] Katoh, S., San Pietro, A., "Inhibitory Effect Of Salicylaldoxime On Chloroplast Photooxidation-Reduction Reactions", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol.24, (1966), 6, 903.

[7] Atakol, O., O,O'-dihidroksi schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara 1986.

- [8] Aksu, M., Çinko(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonları ile schiff bazları arasında mono-,di- ve trinükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, 2001.
- [9] Menderos, A., Dominiquez, S., Hernandez, M. R., Coordination Chemistry Reviews, (1999), 193-195.
- [10] Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., and Mena, G., Coordination Chemistry Reviews, (1992.), 119,67-88.
- [11] Serin, S., Gök, Y., Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T.Kimya D.C., 12(3), (1988), 325-331.
- [12] Purcell, K., Kortz, F., J. C., Inorganic Chemistry II, 1977, 527-528.
- [13] Pasini, A., Demartin, F., Piovesana, O., Chiari, B., Cinti A., Crispu, O., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 19, 2000, 3467-3472
- [14] Heck, R.F., Noley, J.R., J. Org. Chem., 37, (1972), 2320-2322; Miyaura, N., Suzuki, A., Chem. Rev., 95, 1995, 2457-2461
- [15] Wilkins, P.C., Wilkins, R.G., "Inorganic Chemistry in Biology", Oxford University Press, Oxford, (1997), 9-10.
- [16] Kokko, K.P., Hopper, H.B., ve Dix, T.A., "Synthesis of cyclic and acyclic N α -methyl-N ω -alkyl-L-arginine analogues", *Tetrahedron Letters*, vol.45, (2004), 2151-2153.
- [17] Li, X., Atkinson, R.N. ve King, S.B., "Preparation and evaluation of new L-canavanine derivatives as nitric oxide synthase inhibitors", *Tetrahedron*, vol.57, (2001), 6557-6565.

[18] Durmuş, S., Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., Kimya Bölümü, Ankara, 2001.

[19] Freedman, H.H., Intramolecular H-bonds. I. Spectroscopic study of the hydrojen bond between hydroxyl and nitrojen, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 83, (1961), 2900-2905.

[20] Nakamoto, K., The infrared spectra of inorganic and complex molecules, *J. Wiley and Sons. Inc., first edition*, (1982)

[21] Cimerman, Z., Miljanic, S. and Antolic, J., “Fluorescence characteristics of schiff bases derived from amino and aminoalkylpyridines”, *Spectroscopy letters.*, vol.32, (1999), 181-196.

[22] Hayashi, J., Yamada, M., Hobo, T., “Schiff base chemiluminescence with fenton’s reagent for the determination of primary amines and amino acids”, *Anal. Chim. Acta.*, 247, (1991), 27-35.

[23] Bilgiç, R., “Schiff bazlarının spektrofluorimetrik özellikleri”, Seminer, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, (2001).