



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ELVAN HASANOĞLU

Ağustos 2009

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ELVAN HASANOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Selma Yıldırım UÇAN

Ağustos 2009

Yrd. Doç. Dr. Selma UÇAN danışmanlığında **Elvan HASANOĞLU** tarafından hazırlanan “**Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Davranışlarının İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK (Selçuk Üniversitesi)
(Ünvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN (Niğde Üniversitesi)
(Ünvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR (Niğde Üniversitesi)
(Ünvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 25./08/2009 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun 04./09/2009 tarih ve 2009 (24-082) sayılı kararıyla kabul edilmiştir.



04./09/2009

Doç. Dr. Nurettin ACIR
Enstitü Müdür V.

ÖZET

SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

HASANOĞLU, Elvan

Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN

Ağustos 2009, 118 sayfa

Bu çalışmada, sübtitüe aminler ve İndol-3- karbaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile iki adet Schiff bazı sentezlendi. Sübtitüe amin olarak; 4-kloranilin ve p-toluidin(4-metilanilin) kullanıldı. Schiff bazlarının yapıları FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis Spektrumları, manyetik duyarlılık, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. Çalışmanın ikinci bölümünde Schiff bazlarının Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlendi ve komplekslerin yapıları FTIR, UV-Vis Spektrumları, manyetik duyarlılık, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. Tüm komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile indol'ün azotundan bağlandığı ve iki dişli olarak davrandığı belirlendi. Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapıya sahip olduğu gösterildi. Bu Schiff bazlarının ve komplekslerinin termogravimetri (TGA/DrTGA), diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri ile termal davranışları incelendi. Elde edilen verilerle üzerinde çalışılan Schiff bazlarının erime sıcaklıkları ve parçalanma sıcaklıkları rapor edildi. Ligandlardaki sübtitüentlerin (-Cl ve -CH₃) ve metallerin etkisi, erime noktası açısından yorumlandı.

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Co(II)kompleksi, Ni(II)kompleksi, Cd(II)kompleksi ve Zn(II)kompleksi, TGA\DTA, Magnetik süseptibilite, Karakterizasyon.

SUMMARY

CHARACTERIZATION, SYNTHESIS of SCHIFF BASES and INVESTIGATION of THERMAL BEHAVIOURS

HASANOĞLU, Elvan

Nigde University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assistant Professor Dr. Selma Y. UÇAN

August 2009, 118 pages

In this study, two Schiff bases have been synthesized by the condensation reaction of two substituted amine namely, 4-chloroaniline and p-toluidin (4-methylaniline) with Indole-3-carbaldehyde. Schiff bases obtained have been characterized by using FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis Spectral data, magnetic susceptibility, melting point determination, conductivity measurements. In the second part of study; Co(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) complexes of the Schiff bases have been prepared and characterized by FTIR, UV-Vis Spectra, magnetic susceptibility, melting point determination and conductivity measurements. The Schiff bases were found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and Indol's nitrogen atoms in all the complexes. The Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) complexes have been found to have tetrahedral geometry. All these Schiff bases' and complexes' thermal behaviours were investigated with thermogravimetry (TGA/DrTGA), differential thermal analysis (DTA) methods. From observed data, Schiff bases' melting points and decomposition temperatures were reported. The (-Cl and -CH₃) substituents' in ligands and impact of metals were discussed on the basis melting points.

Keywords: Schiff bases, Co(II)complexes, Ni(II)complexes, Cd(II)complexes and Zn(II)complexes, Thermal Studies (TGA\DTA), Magnetic susceptibility, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında, beni yönlendiren, tez süresince her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN'a; benden bilgi, öneri, hoşgörülerini esirgemeyen, büyük emekleri geçen hocam Sayın Prof. Dr. Kadriye KIRILMAZ'a, her zaman tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ertuğrul ŐAHMETLİOęLU ve Yrd. Doç. Dr. İbrahim DEMİR'e, gerek laboratuvar'da, gerekse araştırmalarımnda yardımlarını gördüğüm bölümümüz Araştırma Görevlileri Ersen TURAÇ ve Yavuz SÜRME'ye, TGA/DTA ve DrTGA Analizlerimi yapan Dr. Ahmet Nedim AY'a sonsuz teşekkür ederim.

Selçuk Üniversitesi'nde analizlerim sırasında laboratuvarlarının kapılarını açan, rahatça çalışabilmeme izin veren Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a ve Selçuk Üniversitesi'ndeki çalışmalarımnda büyük yardım gördüğüm Arş. Gör. Ahmet KURŐUNLU'ya ve arkadaşım Hakan DUMRUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca beni maddi ve manevi her açıdan destekleyen kıymetli aileme ve üzerimde emeği olan arkadaşlarım Onur DEMİRKOL ve Meltem OFLAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiii
KISALTMA VE SİMGELER	xiv
BÖLÜM I. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bakış	1
1.2 Çalışmanın Amacı	4
1.3 Kaynak Araştırması	4
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	9
2.1 Schiff Bazları.....	9
2.2 Schiff Bazları ve Özellikleri	11
2.3 Schiff Bazlarında pH Önemi	15
2.4 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	17
2.4.1 Primer aminler ile aldehit ve ketonların reaksiyonundan	17
2.4.2 Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından	18
2.4.3 Hidrazin ve türevlerinin aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan	19
2.4.4 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan	21
2.4.5 Metal amitlerin reaksiyonundan	21
2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	22
2.6 Merkez Atomları	24
2.7 Bağ Teorisi (Hibritleşme)	25
2.8 Schiff Bazları ve Tautomerleşmeleri	29
2.9 Komplekslerin Manyetik Özellikleri	30
2.10 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri	35
2.10.1 Ultraviyole (morötesi) /Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi	35

4.2.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit (C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl) ve kompleksleri	60
4.2.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit (C ₁₆ H ₁₄ N ₂) ve kompleksleri	62
4.3 UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi	64
4.3.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit (C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl) ve kompleksleri	65
4.3.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit (C ₁₆ H ₁₄ N ₂) ve kompleksleri	65
4.4 Kondüktometrik Ölçümler ve Magnetik Süsseptibilite	
Değerlendirilmesi.....	68
4.5 ¹ H-NMR Spektrumlarının Yorumlanması	73
4.6 ¹³ C-NMR Spektrumlarının Yorumlanması	80
4.7 TGA-DTA Ölçümlerinin Yorumları	86
4.7.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA/DTA yorumu	87
4.7.2 C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl'in metal komplekslerinin TGA/DTA yorumu	87
4.7.3 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA/DTA yorumu	89
4.7.4 C ₁₆ H ₁₄ N ₂ 'nin metal komplekslerinin TGA/DTA yorumu	90
BÖLÜM V. SONUÇLAR	94
BÖLÜM VI. ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	99
EKLER	107
Ek-1 Metal komplekslerin IR spektrumları	107
Ek-2 Metal komplekslerin UV spektrumları	111
Ek-3 Metal komplekslerin TGA/DTA termogramları	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelgeler

Çizelge 4.1	Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri	60
Çizelge 4.2	Ligandların ve komplekslerinin karakteristik FT-IR bandları	64
Çizelge 4.3	Ligandların ve komplekslerinin ABS, λ (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$) değerleri	67
Çizelge 4.4	Schiff bazları ve komplekslerinin denel verileri	69
Çizelge 4.5	Giriş maddelerinin ^1H -NMR spektrum değerleri δ (ppm)	75
Çizelge 4.6	Ligandların ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri	78
Çizelge 4.7	Giriş maddelerinin ^{13}C -NMR spektrum değerleri δ (ppm)	82
Çizelge 4.8	Ligandların ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri(δ ,ppm)	86
Çizelge 4.9	Ligand ve komplekslerin termal analiz sonuçları	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Schiff bazı oluşumu	10
Şekil 2.2 Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu	12
Şekil 2.3 β -amino keton oluşumu	13
Şekil 2.4 Asenaftakinonun o-aminofenol ile reaksiyonu	13
Şekil 2.5 Metal iyonların varlığında asenaftakinondaki karbonil grubun azometin bağına dönüşmesi	14
Şekil 2.6 Azometin bileşiklerinde pH'ya bağımlılık	16
Şekil 2.7 Primer amin ile aldehit reaksiyonu	17
Şekil 2.8 Aldehit ve semikarbazit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu	18
Şekil 2.9 Keton ve semikarbazit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu	18
Şekil 2.10 Hidrazin ve türevlerinin aldehit ve ketonlarla reaksiyonu	19
Şekil 2.11 Wolf Kishner çevrimi	20
Şekil 2.12 Fenilhidrazon oluşumu	20
Şekil 2.13 Hidrazon oluşumu	20
Şekil 2.14 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonu	21
Şekil 2.15 Metal amit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu	22
Şekil 2.16 Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali	23
Şekil 2.17 s ve p orbitalleri	26
Şekil 2.18 Karbon atomunun dış yörüngesinde bulunan s ve p orbitallerinin görünümü	27
Şekil 2.19 Hibritleşmemiş orbitaller, piramitsel sp^3 -hibrit orbitalleri, bir sp^3 -hibrit orbitalinin görünüşü	28
Şekil 2.20 Metan molekülü	28
Şekil 2.21 Schiff bazlarının keto-enol dengesi	29
Şekil 2.22 Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomer dengeleri	30
Şekil 2.23 Gouy terazisi	31
Şekil 2.24 UV Spektroskopisinde elektron geçişleri	36
Şekil 2.25 UV Spektrometresinin şeması	39
Şekil 2.26 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'ün bozunma termogramı	43
Şekil 2.27 Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması	45
Şekil 2.28 Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler	48
Şekil 2.29 Diferansiyel termal analiz cihazının şeması	49

Şekil 3.1	Reaksiyon düzeneği	53
Şekil 3.2	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının oluşum reaksiyon denklemini	54
Şekil 3.3	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemini	55
Şekil 3.4	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının oluşum reaksiyon denklemini	56
Şekil 3.5	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemini	57
Şekil 4.1	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in IR spektrumu	62
Şekil 4.2	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in IR spektrumu	63
Şekil 4.3	$C_{15}H_{11}N_2Cl$ 'in UV spektrumu	65
Şekil 4.4	$C_{16}H_{14}N_2$ 'in UV spektrumu	66
Şekil 4.5	Zn^{2+} 'nin elektron dizilişi	72
Şekil 4.6	Koordinasyon sayısı 4 'ün geometrileri	72
Şekil 4.7	İndol-3-karbaldehit'in 1H -NMR spektrumu	74
Şekil 4.8	4-kloranilin'in 1H -NMR spektrumu	74
Şekil 4.9	p-toluidin'in 1H -NMR spektrumu	75
Şekil 4.10	4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in $CHCl_3$ içerisindeki 1H -NMR spektrumu	76
Şekil 4.11	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in içerisindeki $DMSO-d_6$ 1H -NMR spektrumu	77
Şekil 4.12	İndol-3-karbaldehit'in ^{13}C -NMR spektrumu	81
Şekil 4.13	4-kloranilin'in ^{13}C -NMR spektrumu	81
Şekil 4.14	p-toluidin'in ^{13}C -NMR spektrumu	82
Şekil 4.15	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in $DMSO-d_6$ içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu	83
Şekil 4.16	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in $DMSO-d_6$ içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu	84
Şekil 4.17	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA-DTA termogramı	87
Şekil 4.18	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA-DTA termogramı	90

Şekil 5.1 Ligand yapısı	95
Şekil 5.2 Kompleks yapısı	96

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 2.1	Magnetik süsseptibilite cihazı	32
Fotoğraf 2.2	UV-Visible spektrofotometre	39
Fotoğraf 3.1	İnfrared spektrofotometresi	50
Fotoğraf 3.2	Erime noktası tayin cihazı	51

KISALTMA VE SİMGELER

KISALTMA/SİMGE

DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d ₆	Dötero Dimetilsülfoksit
CHCl ₃	Kloroform
N-H	Azot Hidrojen Bağı
M-N	Metal Azot Koordine Kovalent Bağı
L → M	Liganddan Metal'e e ⁻ geçişi
C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Ni	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Co	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Zn	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Cd	4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi
C ₁₆ H ₁₄ N ₂	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Ni	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Co	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Zn	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Cd	4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi
e.n.	Erime Noktası
m _A	Molekül Ağırlığı
°C	Derece Santigrat
ν	Frekans
g	Gram
(T)	Çözelti Geçirgenliği
λ	Dalga Boyu
ε	Molar Absorpsiyon Katsayısı (mol ⁻¹ .dm ³ .cm ⁻¹)
(ABS)	Absorbans
μ.	Manyetik Moment
μ _s .	Spin Manyetik Moment

B.M.	Bohr Magnetonu
c	Magnetik Süsseptibilite'de Terazi'nin Kalibrasyon Sabiti=1,09
n	Eşleşmemiş (tek) Elektron Sayısı
l	Örneğin Tüp İçerisindeki Yüksekliği
R ₀	Boş Tüp İçin Okunan Değer(erg.cm ⁻¹ .G ⁻²)
R	Tüp Örnek Dolu İken Okunan Değer(erg.cm ⁻¹ .G ⁻²)
m	Maddenin Net Ağırlığı (m ₀ -m _B)
X _g	Gram Süsseptibilite
X _M	Molar Duyarlılık(cm ³ /mol)
δ	Kimyasal Kayma
mL	Mililitre
cm	Santimetre
nm	Nanometre
%	Yüzde
ppm	Milyonda bir (mg/L)
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
J	İki protonun birbiriyle etkileşme sabiti
m	multiplet
s	singlet
d	doublet
dd	doublet'in doubleti
IR	İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis.	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
Z	Frekans Faktörü (dakika ⁻¹)
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ΔH	Entalpi Değişimi (kJ)
ΔS	Entropi Değişimi
ΔE	Potansiyel Fark (Enerji Değişimi)
T ₀	Örneğin (Numunenin) Sıcaklığı

Tr	Referans Maddenin Sıcaklığı
A	DTA'da Termogramında Pik Altında Kalan Alan
K	Numunenin Termal İletkenliğine Bağlı Sabit

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Genel Bakış

Günümüzde organik kimya alanında yazılmış olan kitaplarda karbonil bileşikleri konusunda karbonil grubu kondenzasyon tepkimeleri arasında azometin bileşikleri, imin bileşikleri veya bir başka deyişle Schiff bazları adı verilen bileşik sınıfı mutlaka yer alır.

Schiff bazları 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 [1].

Bunun yanı sıra koordinasyon kimyası literatürlerinde de Schiff bazlarına çok sık rastlanır. Yıllardır koordinasyon kimyası sürekli yayınlarının hemen hemen hepsinde bir Schiff bazı çalışması bulunmaktadır. Schiff bazları son derece ilginç bileşikler olup, geometrik izomerlik gösterirler ve kolaylıkla indirgenirler. Ancak buna karşın kolayca yükseltgenemezler ve geometrik yapılarına göre son derece kuvvetli ligandlardır.

İlk olarak 1869 yılında Alman Kimyacı H.Schiff tarafından hazırlandıklarından dolayı hala günümüzde Schiff bazı adıyla anılmaktadırlar [2]. Schiff bazlarının bilimsel alanda ilk kullanılmaları 1932 yılında başlar, ünlü Alman kimyacı P. Pfeifer özellikle 2-hidroksi benzaldehitten hazırladığı Schiff bazları ile çeşitli renklerde onlarca kompleks hazırlayarak Schiff bazlarını koordinasyon kimyası alanına sokar [3]. 1932 yılından sonra Schiff bazları anorganik kimyanın daha doğrusu koordinasyon kimyasının vazgeçilmez bir grubu haline gelmiştir. Bugün bilgisayarlı veri tabanı taramalarında Schiff bazı anahtar kelimesi verilirse onbinlerce çalışma karşımıza çıkmaktadır. P. Pfeifer'in çalıştığı yıllardan sonra özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra Schiff bazları tabanlı yüzlerce patentli pigment boya ortaya

çıkıştır. Fakat endüstriyel olarak 1950-1980 yılları arasında Schiff bazları çok fazla kullanım alanı bulamamışlar, daha çok bilimsel araştırmalarda kullanılmışlardır.

1980 sonrasında Schiff bazları ve onların kompleksleri tıpta, izleme tekniklerinde, sıvı kristal üretimi, HPLC cihazları gibi ileri teknoloji ürünlerinde boya endüstrisinde, elektronik materyallerde [4], kauçukların vulkanizasyonunda, ilaç sanayinde ve plastik sanayinde oldukça fazla kullanılmakta ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir [5,6]. Schiff bazlarının polimerleştirilmesiyle de bu alan daha da artmaktadır; katı halde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında [7], nükleer kimyada (su kirliliğinin kontrolünde) da yerlerini almışlardır [8]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemleri giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılmaları üzerinde araştırmalar devam etmektedir [9, 10, 11].

Tiyosemikarbazon ve tiyosemikarbazit'in antibakteriyel, antimolarial (sıtma), antiviral ve antitümör özelliklerinden dolayı fazlaca sentezlenmişlerdir [12]. 1,2,4-triazoller ve 1,2,4-triazin formuna sahip olan tiyosemikarbazitlerden heterosiklikler türetilmiş ve bunların önemli antifungal, antibakteriyel ve böcek öldürücü özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [13].

Elektron çekici grup (-Cl, -Br gibi) içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, tüberküloz mikrobi Koli basiline karşı oldukça yüksek antimikrobik aktivite gösterdiği [14], bütün Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin [15], özellikle hidroksi sübtitüe Schiff bazı ve komplekslerinin aktiviteyi daha da arttırdığı bulunmuştur [16,17]. Ayrıca bir takım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmuştur; Örneğin, Cu²⁺ ve Gd²⁺ komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntülemede kullanıldığı [18,19], platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği, kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği [20], demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı

bilinmektedir [21]. Katalizörler doğada, endüstride ve laboratuvarında geniş ölçüde kullanılmaktadır ve kalkınmış ülkelerdeki mamul ürünlerin altıda birinin yapımına katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir [22]. Ayrıca kimyasal üretimin yaklaşık %90'ı katalizörlerle yürütülür ve geçiş metalleri kullanılan katalizörlerde ana elementlerdir. Örneğin Ni, yağların hidrojenle doyurulmasında (hidrojenasyon); Pt, Pd ve Rh, otomobillerin katalitik konvertörlerinde; Fe₃O₄, amonyak sentezinde; V₂O₅, sülfürik asit elde edilmesinde SO₂'tin SO₃'te çevrilmesinde kullanılır [23].

Hidrojenasyon, hidroformilasyon ve karbonilasyon gibi homojen katalitik reaksiyonlarda metal karbonillerin reaktif özellikleri kanıtlanmıştır. Kompleksin ihtiyaç duyduğu elektronları burada karbonmonoksit karşılamıştır. Diğer taraftan Schiff bazları ve onların komplekslerinin oksijen ile bağlanmalarının geri dönüşümlü olması üzerine olan bir çalışma yapılmıştır. Olefinlerin hidrojenasyon'da katalitik aktiviteleri, amino gruplarının transferi, fotokromik özellikler ve toksik (zehirli) metallerle kompleks oluşturma eğilimleri incelenmiştir. Biyolojik sistemlerin çeşitliliği içindeki ilginç modeller enine boyuna düşünülmüş, metal-protein sistemleri için metal iyonları ve amino asitler arasındaki etkileşim, Schiff bazlarının metal komplekslerine benzetilmiştir [24].

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da arttırmıştır [25]. Geçiş metalleri ile farklı donör gruplara sahip ligandların meydana getirdikleri komplekslerin biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının (Hemoglobin'de oksijen transferi gibi) aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılmasıyla [5,6] ve özellikle bazı organik maddelerin bozunma, yükseltgenme tepkimelerinde [26,27], bazı alkenlerin dimerleşme ve polimerleşme tepkimelerinde katalizör etkilerinin bulunması [28], ağır makine yağlarında inceltici olarak kullanılması [29] farklı araştırma konularının doğmasına sebebiyet vermiştir [30]. Bu durumda Schiff bazı metal komplekslerinin sentezlenebilirliklerindeki kolaylık, yüksek seçicilik, farklı sübstitüentleri yapılarında bulundurabilmelerinden kaynaklanan yapısal esneklik önemli rol oynamaktadır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, 4-kloranilin ve p-toluidin (4-metilanilin) aminleri ile İndol-3- karbaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile literatürde bulunmayan iki yeni Schiff bazı ve bu Schiff bazlarının Co(II), Ni(II) Cd(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezleyip yapılarını FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis Spektrumları, manyetik duyarlılık, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleri ile aydınlatmak, tüm komplekslerde Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile indol'ün azotundan bağlandığı ve Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin tetrahedral yapıya sahip olduğunu göstermek, Schiff bazlarındaki farklı süstitüe grupların (-Cl ve-CH₃) ve Schiff bazlarının metal komplekslerindeki farklı metallerin termal kararlılığı nasıl etkileyeceğini görmek ve bunun için de sentezlenen ligand ve komplekslerin yapılarını termogravimetri (TGA/DrTGA), diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri ile ele almak, ayrıca TGA eğrilerine bakarak kompleksler oluşurken suyun koordinasyona katılıp katılmadığını tespit etmektir.

1.3 Kaynak Araştırması

Schiff bazlarının yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar 1940'lı yıllarda başlamıştır. Schiff bazları çok iyi ligand özelliğine sahiptir, bu yüzden çeşitli metallerle verdikleri komplekslerin özellikleriyle ilgili bir çok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam edilmektedir.

Aşağıda Schiff bazlarının çeşitli komplekslerinin karakterizasyonlarıyla (yapı aydınlatılması), termal özellikleriyle ve termal analiz yöntemleriyle ilgili son zamanlarda yapılan çalışmalara bazı örnekler verilmiştir.

Mülazımoğlu ve Mercimek'in 2008 yılında yaptıkları çalışmada, yeni bir Schiff bazı ligandını; 4-[(2-hidroksietilimino)metil] benzen-1,3-diol etanolamin ve 2,4-dihidroksibenzaldehit reaksiyonu ile sentezleyip ve yapıyı elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatmışlardır [31].

Şerbetçi ve Alkan'ın 2008 yılında yaptıkları çalışmada, 1,10- fenantrolin -5,6- dion sentezlenmiş ve imin ve imidazol reaksiyonlarıyla 4-(1H-İmidazo[4,5-f][1,10] Fenantrolin-2-il)-N,N-Dimetilbenzenamin ligandı sentezlenerek bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) asetatlarla kompleksleri hazırlanmıştır. Kompleks ve ligandın yapıları elementel analiz, UV, IR, NMR, TGA/DTA ve magnetik süseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır [32].

Dede ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada; N₄ donör (verici) içeren dört dişli Schiff bazı ligandlarının 12 adet homo ve hetero-nükleer bakır(II) kompleksleri birkaç basamakta hazırlanmıştır. Komplekslerin bağ yapıları ve karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, molar iletkenlik, magnetik moment ölçümleri ve termal analiz tarafından tespit edilmiştir. Bunların yanı sıra üç Schiff bazı ligandı ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Bütün bakır(II) komplekslerinin paramagnetik ve DMF içerisindeki molar iletkenliklerinin gösterdiği gibi 1:2 komplekslerinin elektrolitik olduğu görülmüştür. Çok güçlü anti-ferromagnetik etkileşimlerinden dolayı di ve tri nükleer komplekslerin magnetik moment değerleri normalden aşağıda bulunmuştur [30].

Mitra Ghassemzadeh ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada; 4-amino-5-etil-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-tion(AETT, L1) ile metanol içindeki 2-tiofen karbaldehit'in reaksiyonundan HL1a Schiff bazı sentezlemişlerdir. Etanol içerisindeki AgNO₃ ile L1'in verdiği iyonik kompleks $[{\text{Ag(L1)}}\text{NO}_3]_n$ (1) oluşmuştur. HL1a ile metanol ve asetonitril çözeltisi içerisindeki (PPh₃)₂AgNO₃'ün tepkimesi sonucu iyonik kompleks olan [(PPh₃)₂Ag(HL1a)₂]NO₃ CH₃CN (2) oluşurken metanol ve sodyum asetat içerisindeki [(PPh₃)₂PdCl₂] ile de nötral kompleks olan [(PPh₃)₂Pd(L1a)₂] 4MeOH (3) oluşmuştur. Bütün ürünler İnfrared spektroskopisi, elementel analiz ve X-ray diffraksiyonu ile aydınlatılmıştır [11].

Ahmed A. Soliman ve arkadaşlarının 2006 yılında Schiff bazlarıyla ilgili yapmış oldukları çalışmada; Etanolamin ile hem asetilasetonun hemde benzoilasetonun kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı ile M(CO)₆, (M=Cr ve Mo)'nin reaksiyonu incelenmiştir. Cr(CO)₆'nın benzen içinde HL = acacea H veya bacea H ile reaksiyonu

sonunda $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{HL})]$ oluşur. HL üç dişli liganddır. Bunun yanında $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 'nın HL ile dioksanda verdiği kompleks ise $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{HL})_2]$ 'dir ve tek dişlidir. Bütün komplekslerin özellikleri elementel analiz, IR, kütle spektrometresi, UV-Vis absorpsiyon spektrası ve magnetik ölçümler sonucu belirlenmiştir. Komplekslerin termal davranışları termogravimetri (TG) ile incelenmiş ve kütle fragmentlarının ayrılması boyunca bileşiklerin termal bozunma tabloları önerilmiştir [24].

Kiran Sing ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada; biyolojik aktiviteli ligandlar ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu liganlar 4-Amino-5-merkapt-3-metil-s-triazol (AMMT), 4-Amino-3-etil-5-merkapt-s-triazol (AEMT) ile 2-Asetilpridinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır. Komplekslerin yapıları elementel analiz, IR (İnfrared Spektroskopisi), $^1\text{H-NMR}$, elektronik ve magnetik ölçümler sonucu aydınlatılmıştır. Komplekslerin termal çalışmaları yapılmış ve antibakteriyel özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Bazı ticari antibiyotiklerden sonra heterosiklik Schiff bazları yüksek antibakteriyel aktiviteler ile ilişkilendirilmiştir [33].

Kumar ve Garg'ın 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada; N,N^1 -disalisilidin-1,2-fenilendiamin (H_2dsp), N,N^1 -disalisilidin-3,4-diaminotoluen (H_2dst), 4-nitro- N,N^1 -disalisilidin-1,2-fenilendiamin (H_2ndsp) ve N,N^1 -disalisilidinetilendiamin (H_2salen)'nin çinko(II) ile yapmış olduğu komplekslerin karakteristik özellikleri elektronik, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve termal analizler sonucu belirlenmiştir. Termogravimetrik çalışmalar komplekslerin bozunma basamaklarını göstermiştir. Bu bozunmalar kinetik ve termodinamik verilerle hesaplanmıştır. Komplekslerin aktivasyon enerjileri $60-87 \text{ kJ mol}^{-1}$ civarında bulunmuştur [34].

Yorulmaz'ın 2005 yılında yapmış olduğu tez çalışmasında, 2-hidoksi-1-naftaldehit ve salisilaldehit ile orto, meta, para pozisyonlarında süstitüe anilin ve amin türevleri ile ON, ONO, ONNO ve ONONO tiplerinde 81 adet Schiff bazı sentezlenmiştir ve sentezlenen Schiff bazlarının termal özellikleri termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemleri ile incelenmiştir [35].

Li ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada ligand olarak piridin ve amid (N,N'-bis (β -salisilaliminoetil)-2,6-piridindikarboksilik amid, H₄L) içeren Schiff bazları kullanılarak çeşitli geçiş metali kompleksleri hazırlanmış ve yapılar elementel analiz, IR, UV-Vis, ¹H-NMR, TG/DTA ve molar iletkenlik ile aydınlatılmıştır [36].

Mart ve arkadaşlarının 2004 yılındaki çalışmalarında oligo-4-hidroksibenzaldehitin anilin, 2-klor-anilin, 2-aminofenol, 2-aminotoluen, 4-aminotoluen ve 4-nitroanilin kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazı oligomerlerinin (sırasıyla OFAP, OKAP, OHAP, OOAP, OTAP ve ONAP) termal kararlılıklarını kıyaslamak için termogravimetrik analiz kullanılmış ve Schiff bazlarının termooksidatif ayrışmaya karşı dirençli olması gerektiğini bildirilmişlerdir. OFAP 122 ve 475 °C 'lerde %5'lik ve %50'lik kütle kayıpları meydana gelirken OKAP'de 118 ve 453°C'de, OHAP'de 182 ve 491°C'de, OOAP'de 150 ve 452°C'de, OTAP için 132 ve 401°C'de ve ONAP'ta 193 ve 414°C'de bu kayıplar gerçekleşmiştir [37].

2003 yılında Fătu ve Popescu tarafından Co(II) kompleks bileşimlerinin termal kararlılıklarındaki ligand etkisini göstermek için bir çalışma yapmışlardır ve bu çalışmada, Co (II)'nin beş Schiff bazıyla kompleksleri sentezlenmiştir; etilendiaminin, asetilaseton ve benzoilaseton ile kondenzasyonu; fenilendiaminin, benzoilaseton ile ve ayrıca antranilik asitin benzaldehit ile kondenzasyonu ile meydana getirilmişlerdir. Komplekslerin DTA, DTG ve TG analizleri yapılmıştır [38].

El-Said'in 2002 yılında yapmış olduğu çalışmada; Ni(II) ve Co(II)'in arilsalisilaldimin ve diğer bazı ligandlarla yaptığı kompleksler üzerinde çalışmıştır ve komplekslerin genel formüllerini: [M(Sal-T)L], [M(Sal-A)L].H₂O veya [Ni(Sal-T)₂(P-pic)₂].H₂O şeklinde olduğunu M= Ni(II) veya Co(II), Sal-T= p-tolilsalisilaldimin, Sal-A= p-anisilsalisilaldimin, L= 8-hidroksikinolin veya benzohidroksimit ve P-pic= P-pikolindir. Co(II) kompleksleri karedüzlem, Ni(II) komplekslerinin ise oktahedral yapıda olduğunu göstermiştir. Komplekslerin termal özellikleri TG ve DTG ile incelenmiştir. El-Said kompleksleşmiş Schiff bazının termal ayrışmasının 8-hidroksikinolin veya benzohidroksiimitten proton transferi aracılığıyla oluşan radikal mekanizmasıyla gerçekleştiğini önermiştir [39].

İ. Uçan'ın 2000 yılında yaptığı çalışmada; değişik süstitüe diaminlerle (1,4-fenilendiamin, 4,4'-diaminodifenil, 4,4'-diaminodifenilmetan ve 4,4'-diaminodifenileter) salisilaldehit'in reaksiyonu sonucu dört dişli Schiff bazları (1,4-fenilendiamin-bis-salisilaldehit, 1,1'-bifenil-4,4'diamino-bis-salisilaldehit, 1,1'-difenilmetan-4,4'-diamino-bis-salisilaldehit ve 1,1'-difeniloksi-4,4'-diamino-bis-salisilaldehit) sentezlenmiştir ve elde edilen Schiff bazlarının karedüzlem yapılı polimerik Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiş yapıları elementel analiz, IR ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır [40].

Sevgi E.'in 1995 yılında yapmış olduğu çalışmada o-hidroksifenilsalisilaldimin, o-hidroksifenil-β-hidroksi-α-naftaldimin Schiff bazları hazırlanmış ve bunların Cu(II), Ni(II), Sn(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları; UV-Vis, IR, magnetik süsseptibilite ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. IR spektrumuna bakıldığında yapıda merkez atomuna bağlı veya kristal suyu şeklinde su bulunduğu gözlenmiştir. Kararlılık sabitlerinin hesaplanması sonucunda; o-hidroksifenilsalisilaldimin-kalay(II) kompleksinin o-hidroksifenilsalisilaldimin-bakır(II) kompleksinden daha kararlı olduğu bulunmuştur [41].

P.Martin-Zarza ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; İndol içeren Schiff bazının Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin analitik, spektroskopik ve magnetik çalışmaları yapılmıştır. Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri için koordinasyonunun trans-planar (MO₂N₂ kromofor), Co(II) kompleksinin ise oktahedral geometride olduğu görülmüştür. Bu yüzden bu komplekslerin oksijen ve nitrojen donör atomları ile farklı sterik durumları termal denge ile incelenmiştir. Termal denge, TG ve bazı durumlarda DSC tarafından belirlenmiş ve metaller için dengenin bu sırada arttığı görülmüştür; Cu(II)<Co(II)≈Ni(II) [42].

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

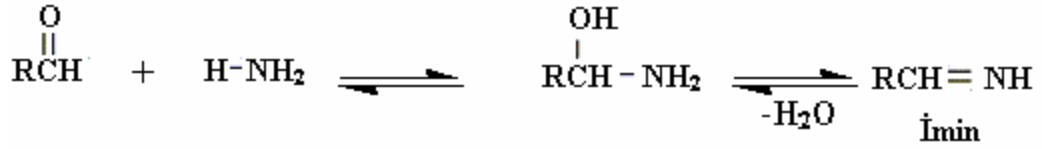
2.1 Schiff Bazları

Schiff bazları; İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlardır.

Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir [43]. Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridirler.

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır [44].

Schiff bazları azot donör ligandı ($-C=N$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğin oluşumunda kullanılan schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir [45]. Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi verebilen bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün, $C=N$ grubu içeren bir bileşik olan imindir.

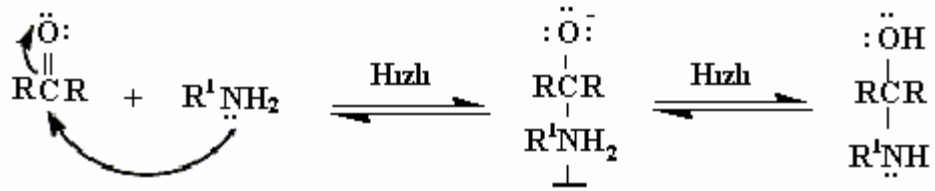


Şekil 2.1 Schiff bazı oluşumu

NH₃ ile tepkimeden elde edilen iminler, dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşirler. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında, daha dayanıklı olan süstitüe iminler (Schiff bazı) meydana gelir. Aromatik aldehitler (benzaldehit gibi) ya da aril aminler (anilin gibi) daha dayanıklı iminleri oluştururlar, fakat diğer aldehit, keton ve birincil aminler de kullanılabilirler.

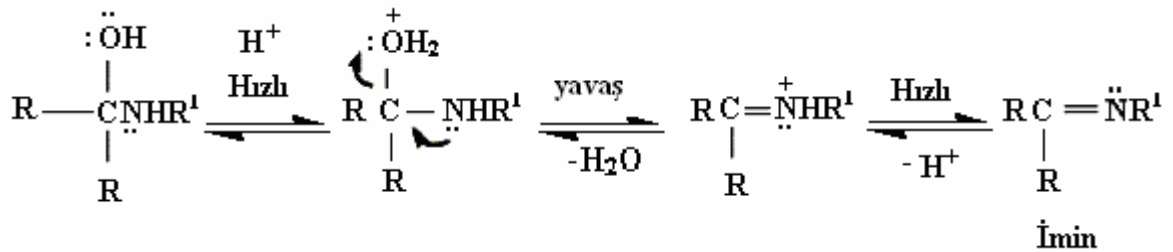
İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

Basamak 1. katılma:



2. basamakta ise, protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılır.

Basamak 2. ayrılma :



İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.

Asit içinde;



Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. (OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilen bir grup iken, -OH₂ zayıf baz ve iyi ayrılabilir grup olup, H₂O şeklinde kolayca ayrılabilir.).

Asitliğin yüksek olması, 2. basamağın daha hızlı, fakat 1. basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, 1. basamak daha hızlı, 2. basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH=3-4 dolayı). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır [46].

2.2 Schiff Bazları ve Özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığı takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı (stabilitesi) artmaktadır. Azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil yada aril sübstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdırlar.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonu ile oluşan, N-alkil veya N-aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı değildirler. Özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.



Şekil 2.2 Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu

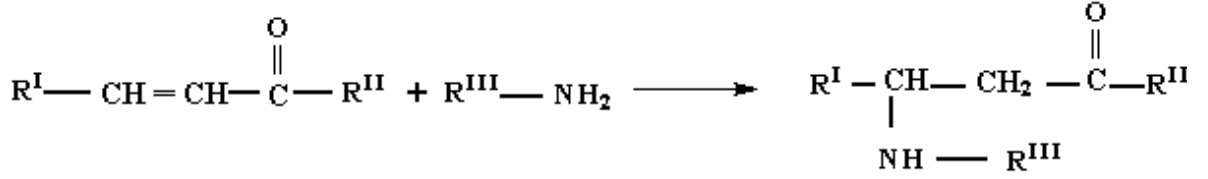
Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (Örneğin: hidroksilaminin, semikarbazit veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde, daha çok susuz ortamda çalışılır. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekli olmamaktadır. Çünkü diaril ve alkilaril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır [47,48]. Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verdikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir.

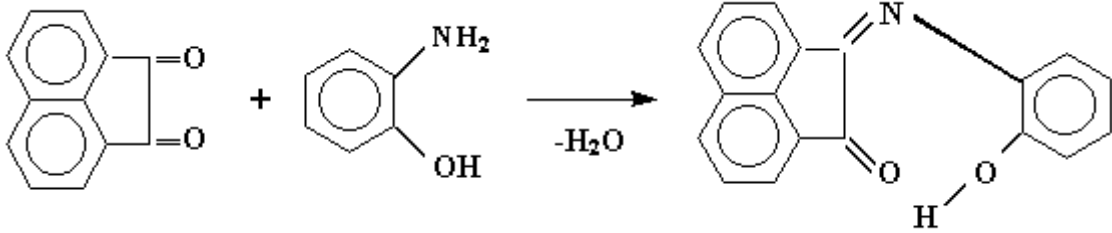
Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gerekmektedir [49,1].

α -, β - Doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β -amino ketonlar oluşur.



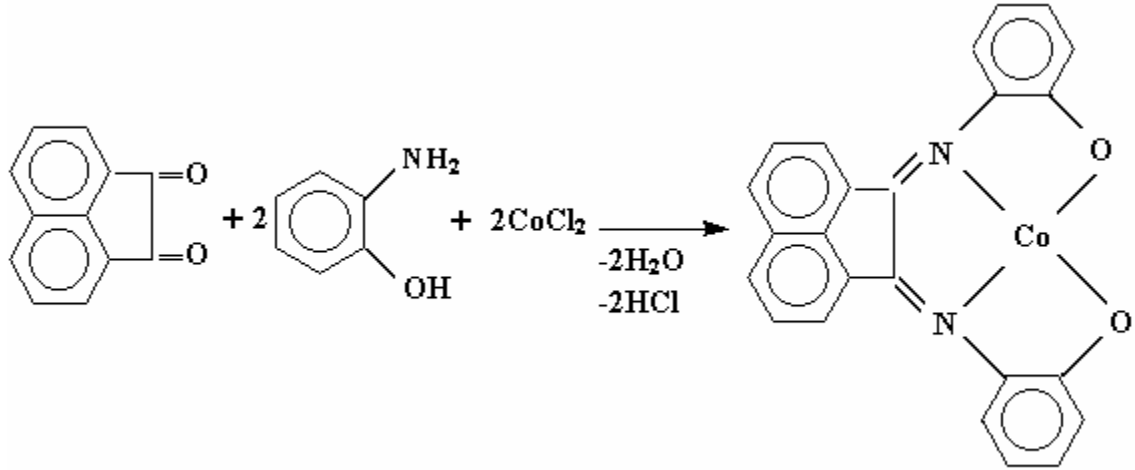
Şekil 2.3 β -amino keton oluşumu

Bir α -Diketon olan asenaftakinonun metanollü çözeltisinde o-aminofenol ile doğrudan reaksiyona girdiğinde karbonil gruplarından sadece birinin o-aminofenolle azometin bağı oluşturduğu aşağıda gösterilmiştir. Aynı reaksiyon Co^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları varlığında;



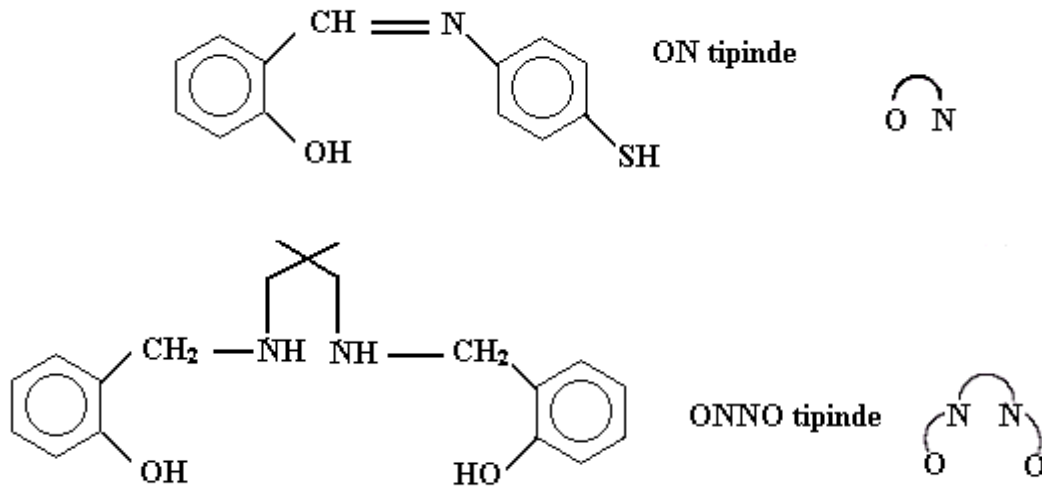
Şekil 2.4 Asenaftakinonun o-aminofenol ile reaksiyonu

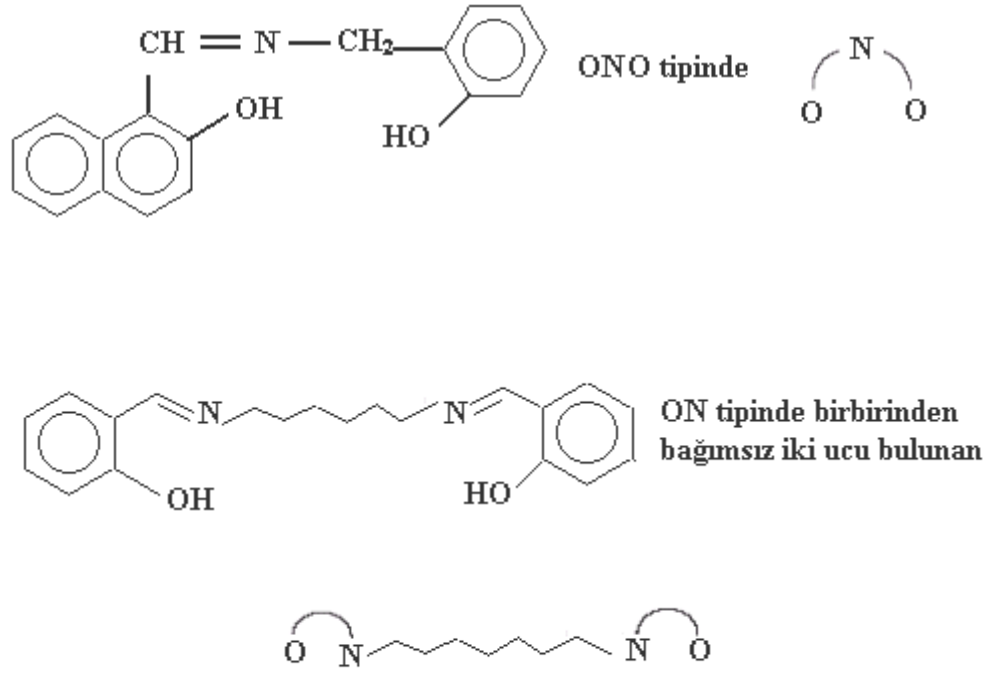
gerçekleştirildiğinde ise, metal iyonlarının yönlendirici etkisi nedeni ile asenaftakinondaki her iki karbonil grubunun azometin bağına dönüştüğü görülmüştür [50].



Şekil 2.5 Metal iyonların varlığında asenaftakinondaki karbonil grubun azometin bağına dönüşmesi

Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi süstitüe Schiff bazlarının istenen geometrik yapıya uygun olarak hazırlanabilmesidir [3]. Örneğin;



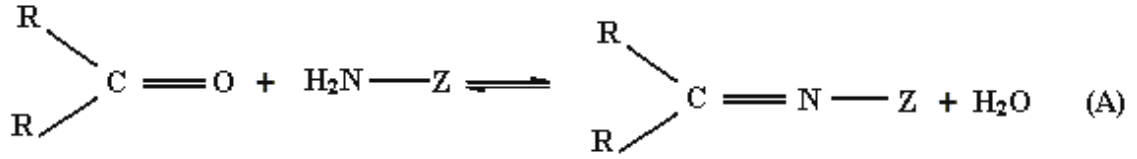


ligandlardır. Görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında yıllardır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

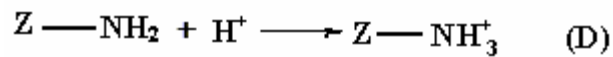
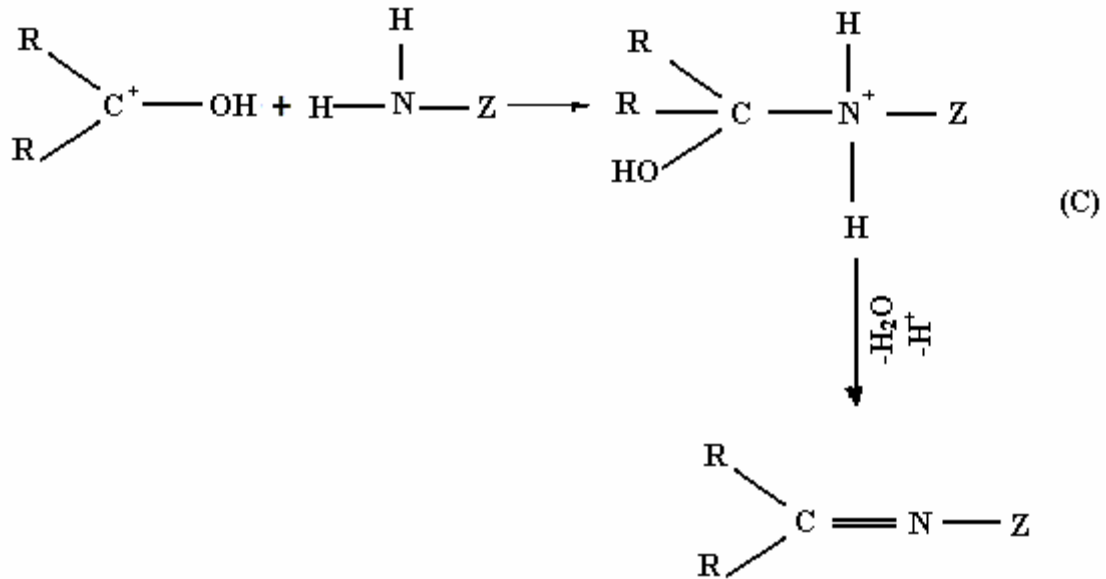
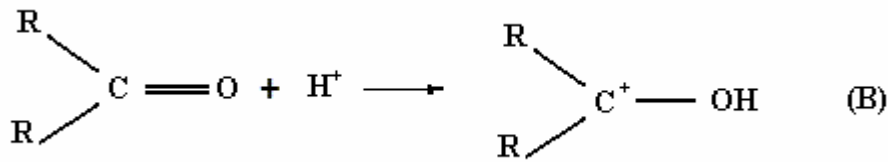
İmin oluşumu, birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir, çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan tepkimelerinde -NH₂ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, görme süreci sırasında meydana gelen tepkimelerin bir basamağında da önemlidir [51].

2.3 Schiff Bazlarında pH Önemi

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı oluşur. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Kondenzasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağı imin veya ketimin adı verilir [52-55].



R ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürür. Bu yüzden azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde ortamın pH'ı çok etkilidir. Reaksiyonun pH'a bağımlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.



Şekil 2.6 Azometin bileşiklerinde pH'ya bağımlılık

Görülüyor ki bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak (D) numaralı reaksiyonda da görüldüğü gibi aşırısından kaçmak gerekir.

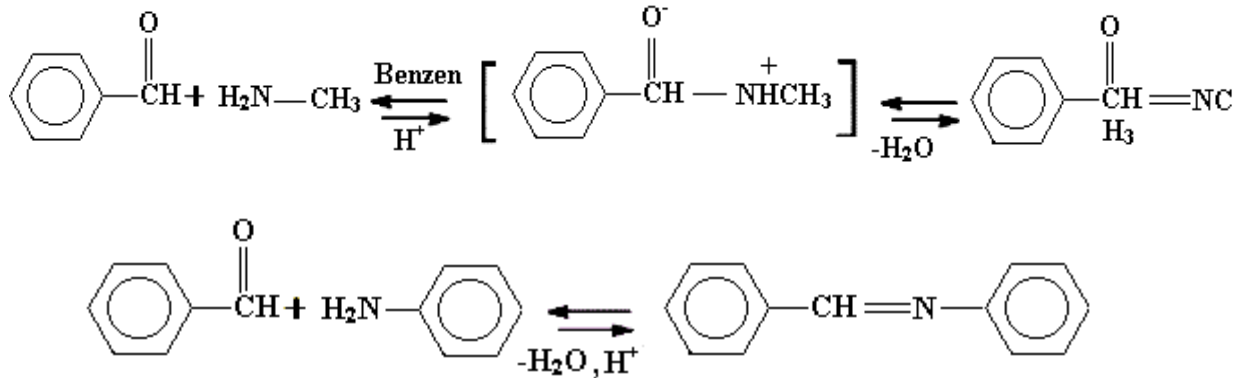
Yukarıda açıklanan karbonil kondenzasyon ürünlerinin bir grubu Schiff bazlarıdır. Her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH veya asidite vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artmaktadır.

Ayrıca kondenzasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması (A) numaralı reaksiyondan görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır bu da istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortadan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

2.4 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

2.4.1 Primer aminler ile aldehit ve ketonların reaksiyonundan

Schiff bazları birincil amino grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ($-H_2O$) ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin; Aminotiyoller, o-aminofenoller, α -aminoasitler ve amino alkollerle asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir. (Şekil 2.7)

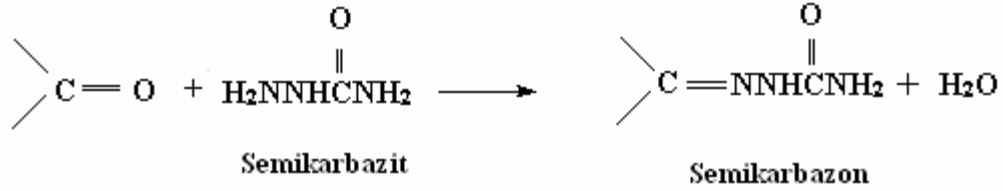


Şekil 2.7 Primer amin ile aldehit reaksiyonu

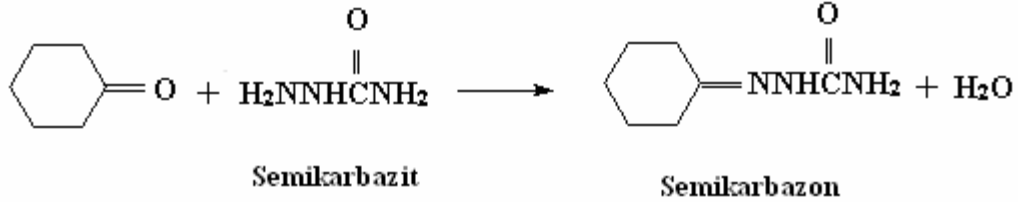
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı olmayıp ve bekletildiklerinde polimerleşebilirler, amonyak yerine primer aminler tercih edilirse daha dayanıklı bileşikler elde edilir .

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamaklıdır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonil amin ara ürünü meydana gelir. İkinci basamakta ise bu ara ürünün dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur.

2.4.2 Aldehit ve ketonların semikarbazit ile reaksiyonlarından



Şekil 2.8 Aldehit ve semikarbazit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu



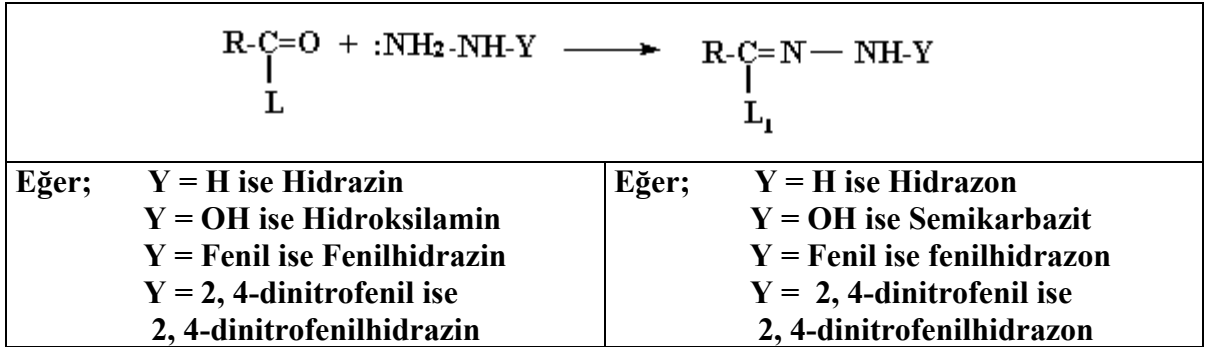
Şekil 2.9 Keton ve semikarbazit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu

Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlardan daha kolay hidrolize uğrarlar. Oksimlerin ve semikarbazonların oluşumu için optimum bir pH vardır. Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bunun sebebi; azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır.

Tiyosemikarbazit ve tiyosemikarbazonlar, geçiş metalleri ile şelat ligandları olarak davranırlar ve kararlı kompleksler oluştururlar. Leibermaster'in araştırmalarında belirttiği gibi, ilaç sanayinde önemli bir yere sahiptirler; mantar (antifungal), sıtma (antimolarial) ve pestisitler üzerinde büyük etkileri vardır. Ayrıca demir komplekslerinin antitümör özelliği olduğu bulunmuştur [56]. Bu bileşiklerin biyokimyasal aktiviteleri oldukça yüksektir; DNA sentezi için gerekli enzimlerin tutulması gibi... [57]. Bunların özelliklerinin yanısıra geniş analitik uygulamalara sahiptirler, bunlardan biri de atomik absorpsiyon spektroskopisinde arsenik tayininde; Cu, Ni, Pt vb. metalleri maskeleyici olarak kullanılmışlardır [58].

2.4.3 Hidrazin ve türevlerinin aldehit ve ketonlarla reaksiyonundan

Hidrazin; $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ yapısındadır. Hidrojen atomlarının başka bir grup atom ile yer değiştirdiği hidrazin türevleri vardır. N atomu üzerindeki ortaklanmamış bir çift elektron ile alkil karbonu reaksiyona girerek alkil C ile N atomu arasında bir çift bağ oluşturur.

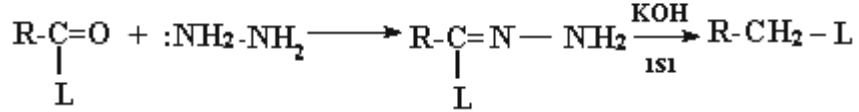


şekil 2.10 Hidrazin ve türevlerinin aldehit ve ketonlarla reaksiyonu

Organik kimyacılar tarafından aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılan hidrazin türevi 2, 4-D yani 2, 4-dinitrofenilhidrazindir.

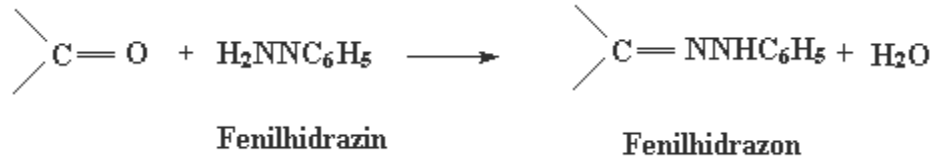
Bu, fenilhidrazine benzer ancak burada benzen halkasının 2 ve 4 konumunda 2 nitro grubu yer alır. Bu da 2, 4-dinitrofenilhidrazon ürünlerini oldukça renkli yapar. Genellikle organik kimyacılar 2, 4-D belirteciyle tahmini bir aldehit veya keton ile reaksiyona sokularak suda çözünmeyen ve çökelmeyen 2, 4-D hidrazon ürününü üretirler. Aldehit veya ketonlar

hidrazin yada hidrazitlerle tepkime vererek hidrazonlar adı verilen bileşikleri oluşturdukları görülmektedir. Hidrazonların C=N grubunun -CH₂ grubuna dönüştüğü durumlarda oluşturulabilir (Wolf Kishner Çevrimi). Bu metot bir aldehit ya da ketondaki karbonil grubunu C=O, -CH₂ grubuna dönüştürmek için oldukça sentetik bir yoldur. Bu işlem ilk olarak yüksek sıcaklıkta dönüşümü tamamlamak için hidrazin kullanarak hidrazonun KOH ile reaksiyonundan elde edilmiştir [59].

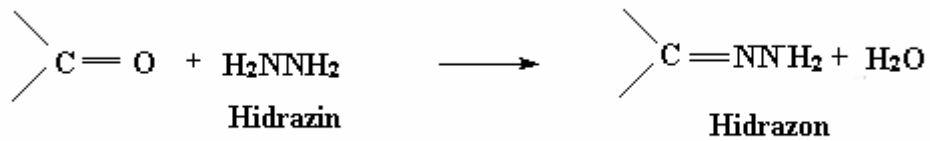


Şekil 2.11 Wolf Kishner çevrimi

Hidrazonların koordinasyon yetenekleri, farmakolojik aktiviteleri, antibakteriyel antifungal özelliklerinden dolayı, yapıları çok iyi bir şekilde araştırılmıştır. 1952 yılında salisilaldehit benzoilhidrazon'un bakteriyostatik özelliklere sahip olduğu gösterilmiş [60], 1982'de salisilaldehit benzoilhidrazon içeren bir dizi üç dişli ONO hidrazonlarının demir-şelatlaştırıcı ilaçlar olduğu tahmin edilmiştir [61]. Ayrıca salisilaldehit benzoilhidrazon bileşiğinin çok çeşitli insan ve hayvan hücrelerinin gelişiminde ve DNA sentezinde nadiren kullanılan güçlü bir inhibitör olduğu da belirlenmiştir [62,63].



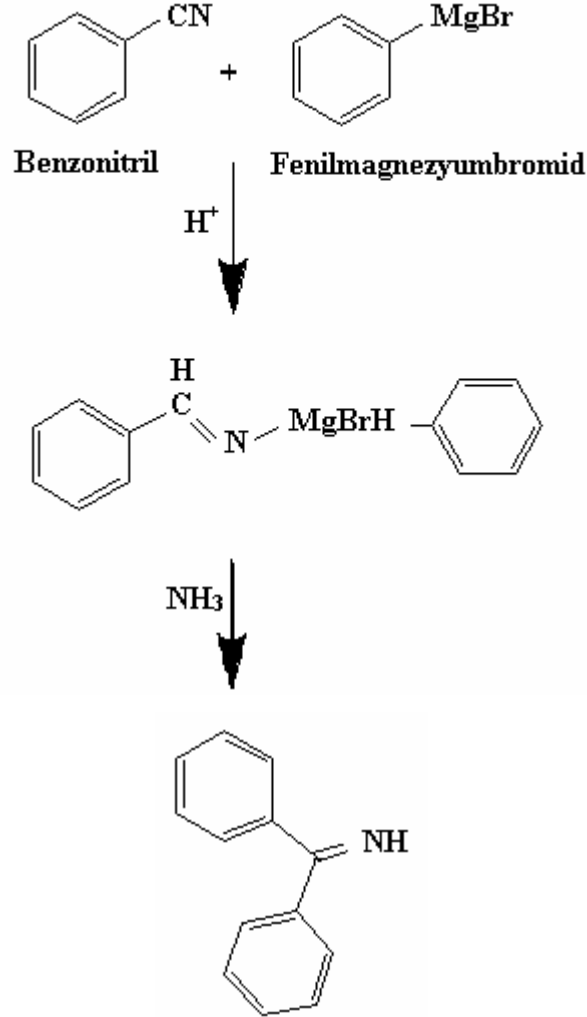
Şekil 2.12 Fenilhidrazon oluşumu



Şekil 2.13 Hidrazon oluşumu

2.4.4 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonundan

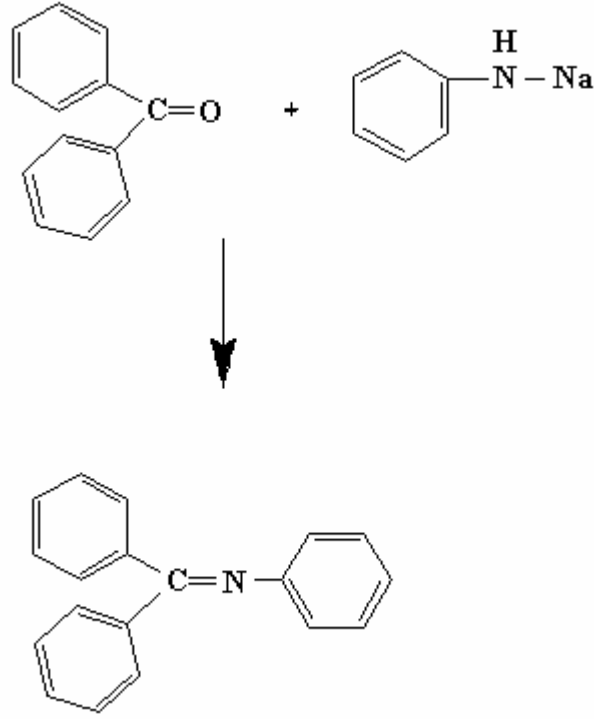
Bir alkil veya aril Grignard bir aril siyanüre eklendikten sonra hidrojen klorür ve ardından amonyakla muamele ederek -15°C 'de dikkatli bir hidroliz sonucu %70 verimle ketiminler elde edilmiştir [64].



Şekil 2.14 Organometalik bileşiklerin nitrillerle reaksiyonu

2.4.5 Metal amitlerin reaksiyonundan

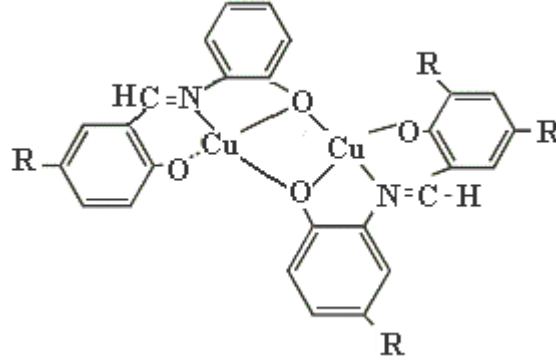
Primer aminlerin alkali metal veya kalsiyum tuzu aromatik ketonlarla imin oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Sekonder aminin alkali, kalsiyum magnezyum veya alüminyum metal amidi ise eter içerisinde dinitrillerle reaksiyon vermektedir [64].



Şekil 2.15 Metal amit reaksiyonundan schiff bazı oluşumu

2.5 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda -OH, -NH₂ ve -SH gibi fonksiyonel grupların bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bu güne kadar çok fazla sentezlenmiş ve hala da sentezlenmektedir. Schiff bazları mononükleer, binükleer ve trinükleer yapıda kompleksler verebilmelerine rağmen en fazla binükleer yapıdakilerin sentezlendikleri görülmektedir. Metal şelatlaşması, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının bir çok ligand ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir. Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve an-süstitüe, o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazları incelendiğinde, Cu(II) komplekslerinin yapısının dimer olduğu görülmektedir. (Şekil 2.16)



Şekil 2.16 Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

Yapısında ağırlıklı porfirin (halkalı) bulunduran yapılar ayarlanabilir optik (ışık) ve elektrokimyasal özelliklere sahip yeni maddelere ulaşmamızı sağlar, bunlara örnek olarak, enerji toplama, dağıtma reaktörleri gibi yeni fotonik aletlerde gösterilmiştir [34].

Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri; hidrojensasyon, hidrasyon, oksidasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, sikloproponasyon, Kharasch katılması, Diels-Alder reaksiyonu, enol-ester sentezi, atom transfer radikal polimerizasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda çeşitli kullanım alanlarına sahiptir [65].

Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır. Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III), Ru(III) gibi geçiş metalleri olefinlerin epoksidasyonunda kullanılan başlıca metallerdir [66]. Fakat, bunlar arasında, çevreye daha az zarar verdiklerinden dolayı Mn ve Fe kompleksleri daha çok tercih edilmektedir [67]. Sodyum hipoklorit, tert-butil peroksit, hidrojen peroksit gibi bu amaç için kullanılan oksidasyon maddeleridir.

Schiff bazı metal kompleksleri olefinlerin epoksidasyonunda genelde homojen katalizör özelliği göstermektedir. Homojen ortamda bu komplekslerin aktiviteleri zamanla ligand oksidasyonu veya dimerik okso veya perokso köprülü komplekslerin oluşumundan dolayı azalmaktadır. Bu açıdan bakıldığında homojen katalizörlerin heterojenleştirilmesi gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Böylece homojen katalizörlerin avantajıyla (yüksek

aktivite ve seçicilik) heterojen katalizörlerin avantajı (reaksiyon karışımından kolay ayrılabilen, sürekli reaksiyonlarda kullanım olanağı sağlayan, geri dönüşümü olan) birleştirilebilmektedir. Bu durum polimer, aktif kil, zeolit ve silika gibi destek maddelerinin kullanımıyla mümkün olmaktadır [68].

Schiff bazlarının ve metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabilceği tespit edilmiştir [69].

2.6 Merkez Atomları

Demir üçlüsü (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) metalleri doğada genellikle birarada bulunur. Artı iki değerlikte oldukları basit tuzları birbirine çok benzer. Bu metallere sadece demir, +2'nin dışında +3 değerlikte olduğu basit tuzlar oluşturur. Demir (II) tuzları kolaylıkla Demir(III) tuzları haline yükseltgenirler. Buna karşılık kobalt (III) iyonları sudaki çözeltilerinde kobalt (II)'ye indirgenerek suyu yükseltir. Nikel ise basit tuzlarında daima +2 değerliktedir.

Kobalt ; Kobalt $3d^74s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Geçiş metallere d elektronlarının sayısı attıkça; kobalt (+2 \rightarrow +3) yüksek yükseltgenme basamaklı bileşiklerinin kararlılığı azalmaktadır. Yani kobaltın +2 yükseltgenme basamaklı bileşikleri, +3'e göre daha kararlıdır [58].

Co(II)'nin zayıf alanda oktahedral komplekslerinin yanında tetrahedral kompleksleri de vardır. Spektrokimyasal seriye göre güçlü ligandlarla oluşan komplekslerde Co(II) kolayca elektron kaybederek Co(III)'e dönüşür, çok sayıda Co(III) kompleksi bulunmaktadır ve zayıf alan ligandları ile paramanyetik, kuvvetli alan ligandları ile diamanyetik kompleksler verirler [70,71].

Kobalt(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de olduğu gibi oktahedral, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ de olduğu gibi tetrahedral kompleksler oluşturur. Bazı şelatların koordinasyon konumlarını belirli geometride tutması

nedeniyle oluşan karedüzlem kompleksleri de vardır. Kuvvetli ligandların bulunması halinde kobalt(II), kobalt(III) haline yükseltgenir , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ve $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ gibi düşük spinli oktahedral kompleksler oluşturur [72].

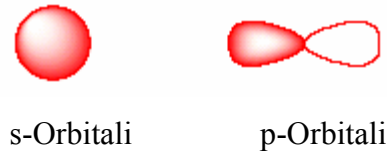
Nikel ; Nikel $3d^84s^2$ elektron dizilişinde bir metaldir. Suyun çözücü olduğu ortamda nikel'in yükseltgenme basamağı +2'dir. Suyun dışındaki ortamlarda da nikel komplekslerinin çoğunda +2 değerliklidir. Nikel (II)'nin kuvvetli ligandlarla oluşturduğu $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ gibi karedüzlem kompleksler diamanyetiktir. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ gibi oktahedral kompleksleri de diamanyetiktir. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ de olduğu gibi bazı halojenürler ve trifenilfosfin veya trifenilfosfit gibi büyük hacimli ligandlarla oluşturduğu tetrahedral kompleksler paramanyetiktir. Nikel komplekslerinin koordinasyon sayısı 4, 5 ve 6 olabilmektedir. Nikel kompleksleri, koordinasyon sayıları ve manyetik özellikleri açısından ilginç bulunmuşlardır ve bir çok araştırmacı tarafından incelenmişlerdir. Çalışmaların sonunda komplekslerinin yüksek veya alçak spinli, diamanyetik, paramanyetik, tetrahedral, oktahedral ve karedüzlem gibi bir çok dengede bulunabileceği görülmüştür [72].

Çinko ve Kadmiyum ; II B grubu metallere dirler ve d^{10} elektron dizilişindedirler. d orbitallerinin tamamen dolu olması nedeniyle, bileşiklerinde en fazla +2 yükseltgenme basamağında olabilirler ve diamanyetik özellik gösterirler. Aynı grup elementlerinden olan cıvaya göre oluşum sabitleri daha küçüktür. Kompleksleri genellikle tetrahedral, sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır [70].

2.7 Bağ Teorisi (Hibritleşme)

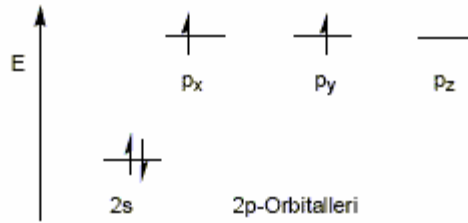
Bağlar, moleküler orbitallerin üst üste gelmesi ve bağ elektronlarının bu orbitallere yerleşmesi ile olur. Ancak karbon ve diğer atomlar bağ yaparken saf orbitallerini kullanmazlar. Bağlar saf orbitallerin oluşturmuş oldukları hibrit orbitallerinin üst üste gelmesi (overlapping) ile oluşur. İkinci periyot elementleri üç çeşit hibrit orbitali oluştururlar. Bunlar sp , sp^2 , ve sp^3 hibrit orbitalleridir [73]. (Komplekslerim sp^3 hibritleşmesi yaptığından sadece bu hibritleşme türü anlatılmıştır).

sp³-Hibrit Orbitaleri ; Karbon atomunun elektronik konfigürasyonu şöyledir; $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ve birinci yörünge iki elektronla tam doludur ($1s^2$). İkinci yörüngede dört elektron bulunur. Bu yörünge, bir tane s ($2s$) ve üç tane p orbitalinden oluşur ($2p_x, 2p_y, 2p_z$). s-orbitaleri küresel yapıdadır. p-Orbitaleri simetrik iki kısımdan oluşur. Bu orbitallerin enerji seviyeleri değişiktir. Karbon atomunun birinci yörüngesi tamamen dolu olduğundan, karbon bağlarını incelerken yalnız ikinci yörüngede bulunan elektronları nazarı dikkate alınır.



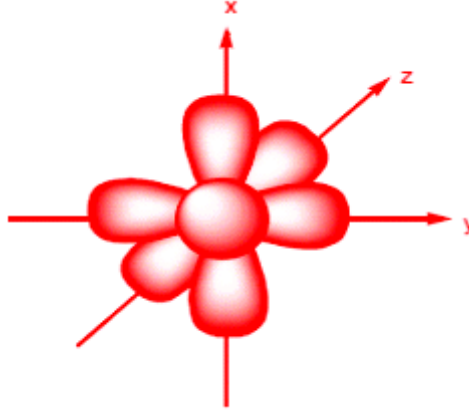
Şekil 2.17 s ve p orbitalleri

Bu orbitallerin enerji seviyeleri değişiktir. $2s$ orbitalinin enerjisi $2p$ orbitaline göre daha alt düzeydedir. $2p$ -orbitallerinin enerjileri yozlaşmıştır. Ancak manyetik bir alanda p-orbitallerinin enerji seviyeleri üçe ayrılır. Karbon atomunun temel halinde değerlik (valans) elektronları;



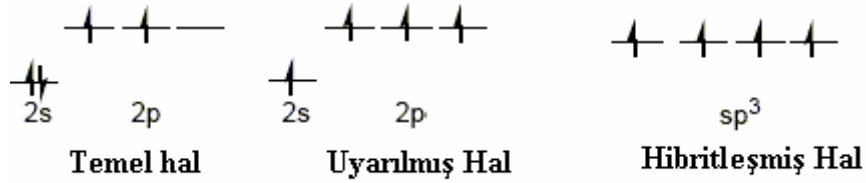
Metan molekülünün bağ yapısını inceleyelim. Karbon ve hidrojen atomları arasındaki bağlar orbitallerin üst üste gelmesi ve oluşan moleküler orbitallere ikişer elektronun yerleşmesi ile oluşur. Karbon atomunun dış yörüngesi (ikinci yörünge) bir s ($2s$) ve üç p ($2p$) orbitalinden oluşur. Karbon ile hidrojenler arasındaki bağların orbitallerin üst üste gelmesinden oluşacağını düşünürsek, dört hidrojen atomunun s orbitali ($1s$), karbon atomunun dört orbitali ile girişim yaparak 4 tane C—H bağını meydana getirecektir.

Karbon atomunun orbitalleri değişik yapıda olduğundan (bir tane s ve üç tane p) metan molekülünde karbon–hidrojen bağlarının değişik olması gerekir. Ancak, metan molekülü üzerinde yapılan spektroskopik incelemeler, tüm karbon–hidrojen bağlarının birbirinden farksız, eşdeğer olduğunu ve piramitsel yapı teşkil ettiğini ortaya koymuştur.

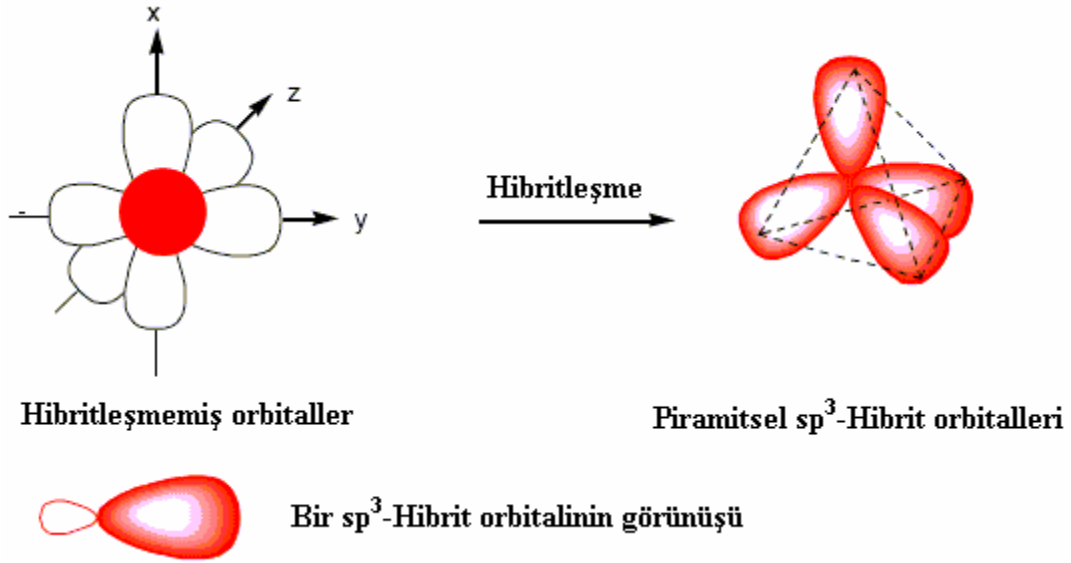


Şekil 2.18 Karbon atomunun dış yörüngesinde bulunan s ve p orbitallerinin görünümü

Böylece karbonun bağ yapan orbitallerinin eşdeğer olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum (farklı orbitallerle 4 eşit bağ yapma) yalnız hibritleşme (melezleşme) ile açıklanabilir. Karbon atomunun çeşitli elektronik konfigürasyonları;

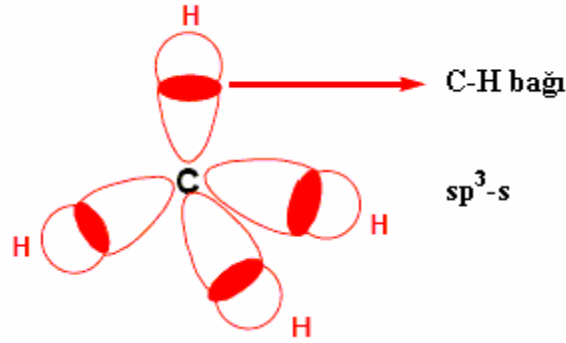


Karbon atomunun bir s–orbitali (2s) ile üç p–orbitali (2p_x , 2p_y, 2p_z) kendi aralarında birleşerek (kaynaşarak) yeni dört hibrit orbital meydana getirir. Birleşen orbital sayısı dört olduğundan oluşan hibrit orbital sayısı da dördür. Bu yeni orbitaller bir s ve üç p orbitalinden oluştuğundan, yeni orbitallere “sp³ hibrit orbitali”adı verilir. p üzerindeki üç rakamı, hibritleşmeye katılan p–orbitallerinin sayısını ifade eder. Bu hibritleşmeye “sp³–hibritleşmesi ” denir. Hibritleşmede tam dört sp³–hibrit orbitali oluşur. sp³–Hibrit orbitalleri piramitsel yapıda olup, hibrit orbitalleri arasındaki açı 109.5° dir.



Şekil 2.19 Hibritleşmemiş orbitaller, piramitsel sp^3 -hibrit orbitalleri, bir sp^3 -hibrit orbitalinin görünüşü

Hibritleşmeyi izah ettikten sonra, metan molekülünde bağ yapısını şöyle izah edilebilir. C atomunun dört eşdeğer sp^3 hibrit orbitalinin hidrojenlerin s-orbitalleri ile üst üste gelmesi sonucunda C—H bağları oluşur. sp^3 -hibrit orbitalleri piramitsel bir yapıda olduğundan, meydana gelen metan molekülü de piramitsel yapıdadır.



Şekil 2.20 Metan molekülü

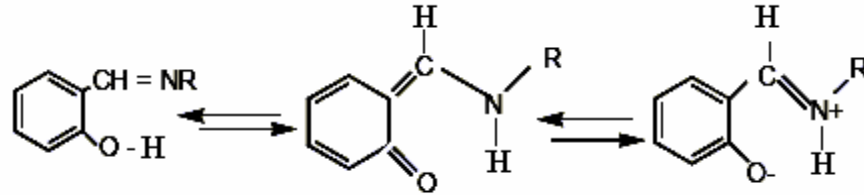
Doymuş tüm organik bileşikler sp^3 hibritleşmesine uğrar. Ancak bağlar arasındaki açılar değişebilir. Eğer bir karbon atomuna bağlı süstitüentler değişik ise, molekülde simetri

bozulacağından, piramitsel yapıda da değişiklik olur. Bağlar arasındaki 109.5° 'lik açı ancak eşdeğer gruplarda gözlenir.

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$, CH_3OH , CH_2Br_2 , $\text{RO-CH}_2\text{Cl}$, CH_3CHBrCl v.s. bileşiklerde de karbon atomlarının hibritleşmeleri sp^3 dür. Ancak, C'lara bağlı gruplar farklı olduklarından ve bu gruplar uzayda farklı yer kaplayacaklarından ayrıca gruplar arasında meydana gelecek elektrostatik itmeden dolayı, bağlar arasındaki açı tam 109.5° olmayıp küçük sapmalar meydana gelmektedir. Ancak bu sapmalar hibritleşmeyi değiştirmemektedir.

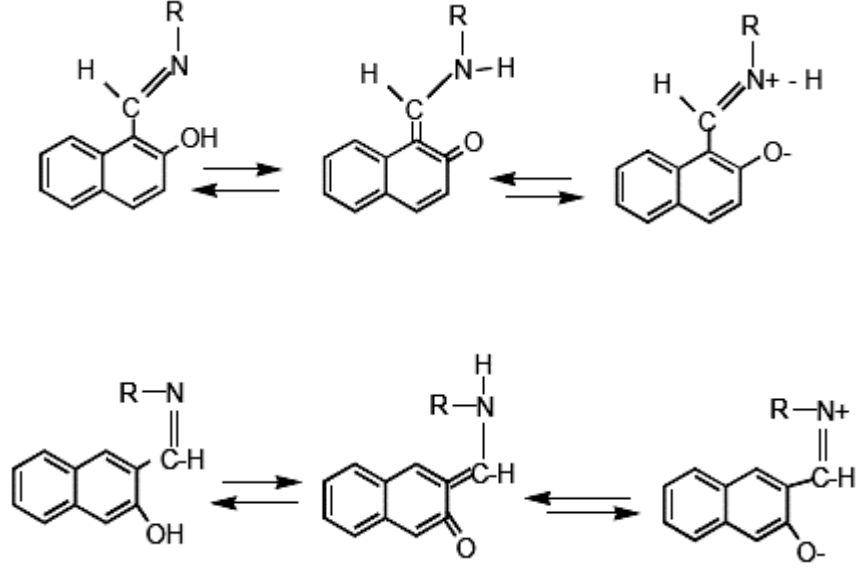
2.8 Schiff Bazları ve Tautomerleşmeleri

Schiff bazları genellikle çözelti içerisinde enol-imin tautomerleşmesi yaparlar, ve bu moleküller, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomer dengeleri gösterirler. Schiff bazı komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde enol-imin ve keto-enol dengelerinin olduğu doğrulanmıştır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Schiff bazlarının keto-enol dengesi

3-Hidroksi-2-naftaldiiiminler enol-imin formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiminler keto-amin tautomerini baskın bir şekilde gösterirler [74] (Şekil 2.22)



Şekil 2.22 Naftalin türevi schiff bazlarında tautomer dengeleri

2.9 Komplekslerin Manyetik Özellikleri

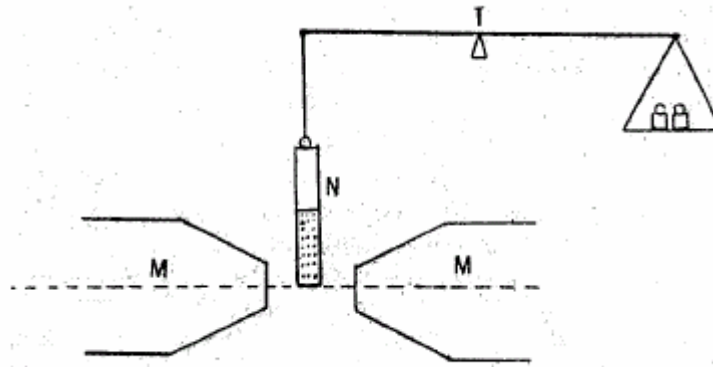
Bütün maddeler manyetik özelliğe sahiptir. Yani manyetik alan maddelere bazı yönlerden etki eder. Maddelerin manyetize olabilme kapasitesi veya bir maddeye manyetik alan tarafından etki eden kuvvetin ölçüsü manyetik duyarlılık ile verilir. Manyetik alan tarafından zayıfça itilen maddelere diamanyetik madde adı verilir. Diamanyetik maddelerin elektronları eşleşmiş ve manyetik duyarlılıkları negatif değerlidir. Bazı maddeler ise manyetik alan tarafından çekilir bu maddelere paramanyetik maddeler denir. Paramanyetizm eşleşmemiş özelliğin bir ölçüsüdür. Tek elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Manyetik değerlilikleri pozitif değerlidir [75].

Koordinasyon bileşikleri genelde iki tür manyetik özellik gösterir, bunlar paramanyetizma ve diamanyetizmadır. Paramanyetizma eşleşmemiş elektronlar sonucu oluşur. Paramanyetizmaya, hem eşleşmemiş elektron spinlerinin hem de orbital hareketlerinin katkıları vardır. Paramanyetik madde, manyetik alanda farklı enerjili orbitallerdeki eşleşmemiş elektronların manyetik alanın etkisiyle tek enerjili bir orbitalde toplanmasıyla manyetik alanın içine çekilir. Aynı işlem diamanyetik madde ile tekrarlandığında madde

manyetik alanın dışına itilir. Paramanyetik momentin sürekli var olmasına karşılık, diamanyetik moment, manyetik alan uygulandığında ortaya çıkar.

Geçiş metal komplekslerinin manyetik süsseptibilitelerinin tespitinde, çok çeşitli teknikler mevcuttur. Bunlardan bazıları Gouy metodu, Faraday metodu ve NMR'dır. Son iki teknik mikro tekniklerdir ve 50mg'dan daha az maddeler için çalışılmaktadır. Son yıllarda D.F.Evans tarafından geliştirilmiş yeni tip manyetik süsseptibilite terazisi kullanılmaktadır. Bu terazi ayrı bir magnet veya güç kaynağı gerektirmemekte ve kolayca taşınabilmektedir. Bu teraziden dijital değerler okunur, katıların yanı sıra sıvı ve çözeltiler için de kullanılır.

Gouy metodunda örnek bir terazi vasıtasıyla manyetik iki kutup arasında asılır ve terazi örneğin kütlesinde olan değişimi ölçer. Çünkü, örnek manyetik alan tarafından çekilir yada itilir. Çekim paramanyetik alandan kaynaklanır, diamanyetik örnekler ise itilir. Bu yöntem, bir maddenin havadaki ve manyetik alandaki ağırlıklarının farklı olması esasına dayanır. Bu nedenle manyetik süsseptibilitesi ölçülecek madde iyice toz edilip N tüpüne sıkıştırılarak doldurulur. Tüp önce boş tartılır ve manyetik alan uygulandıktan sonra tartım alınır. Numunenin alan içindeki ve alan dışındaki ağırlıkları bulunur [76].



Şekil 2.23 Gouy terazisi



Fotoğraf 2.1 Magnetik süsseptibilite cihazı

Evans terazisinde de Gouy metoduna benzer bir alet söz konusudur. Burada örnekler üzerine manyetik alanın uyguladığı kuvveti ölçmek yerine asılmış bir magnet üzerine örneğin uyguladığı eşit ve zıt kuvvet ölçülür. Evans terazisi, akımdaki değişimi ölçer. Terazi içine asılmış bir magnetin manyetik alanının örnek tarafından etkilenmesinden sonra manyetik alanını eski haline getirmek için gereken değişimi ölçer. Evans terazisi için kütle magnetik süsseptibilitesi X_g ;

$$X_g = \frac{c \cdot l \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^9}$$

X_g : Gram süsseptibilite, (gram duyarlılık cm^3/g)

l : numunenin uzunluğu(cm)

R : tüp numune ile doldurulduğunda okunan değer($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{G}^{-2}$)

R_0 : boş tüp için okunan değer($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{G}^{-2}$)

m : numunenin kütlesi(g)

c : terazinin kalibrasyon sabiti(1,09)

$$X_M = X_g \cdot M_A$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı(g/mol)

X_M : molar duyarlılık(cm^3/mol)

$$\mu = 2,828\sqrt{X_M \cdot T}$$

μ : manyetik moment (BM)

T : mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

$$\mu_s = \sqrt{n \cdot (n + 2)}$$

μ_s : spin manyetik moment

n : tek elektron sayısı

HESAPLAMA

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$ kompleksi için deney verileri;

$$l=1,5 \text{ cm}$$

$$m=(m_{\text{dolu}}-m_{\text{boş}})=0,6555-0,6067=0,0488\text{g}$$

$$M_A=527,31\text{g/mol}$$

$$R=227$$

$$R_0=-34$$

$$T=299,15^{\circ}\text{K}$$

$$X_g = \frac{c \cdot l \cdot (R - R_0)}{m \cdot 10^9}$$

$$\frac{1,09 \cdot 1,5 \cdot (227 - (-34))}{(0,6555 - 0,6067) \cdot 10^9} = 8,7445 \times 10^{-6}$$

$$X_M = X_g \cdot M_A$$

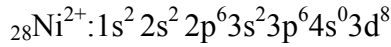
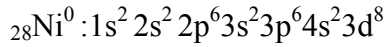
$$= 8,7445 \cdot 10^{-6} \cdot 527,31$$

$$= 46,1106 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

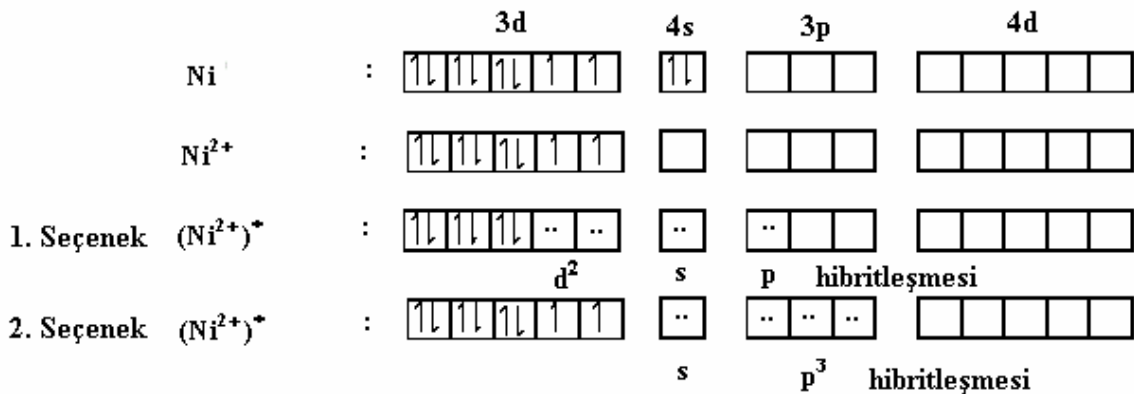
$$\mu = 2,828 \sqrt{X_M \cdot T}$$

$$= 2,828 \sqrt{46,1106 \times 10^{-4} \times 299,15}$$

$$= \mathbf{3,32} \text{ bulunur.}$$



[Ar] 3d⁸ yapısındadır ve n=2 'dir.(Teorik olarak)



$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{eşitliğinden ;}$$

$3,32 = \sqrt{n.(n+2)}$ ise; Her iki tarafın karesi alınır; $n^2+2n-11,0224=0$ denkleminin çözümünden $\Delta=b^2-4ac$ ve $n_{1,2}=(-b \pm \sqrt{\Delta})/2a$ eşitliklerinden n_1 ve n_2 bulunur, pozitif olan değer alınır.

$n = 2,46$ (Deneysel) $\Rightarrow n=2'$ dir.

Buna göre kompleksteki tek elektron sayısı 2'dir. Yani 2.seçenek; yapı tetrahedral, sp^3 hibritleşmesi yapmıştır ve paramanyetiktir. Eğer yapı karedüzlem olsaydı $n=0$ olmalıydı ve d^2sp hibritleşmesi yapardı ayrıca diamanyetiktir derdik. Tüm kompleksler için magnetik süsseptibilite sonuçları ve yorumları Bölüm IV (BULGULAR ve TARTIŞMA)'te Çizelge 4.4'te verilmiştir.

2.10 Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

2.10.1 Ultraviyole(morötesi)/Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi

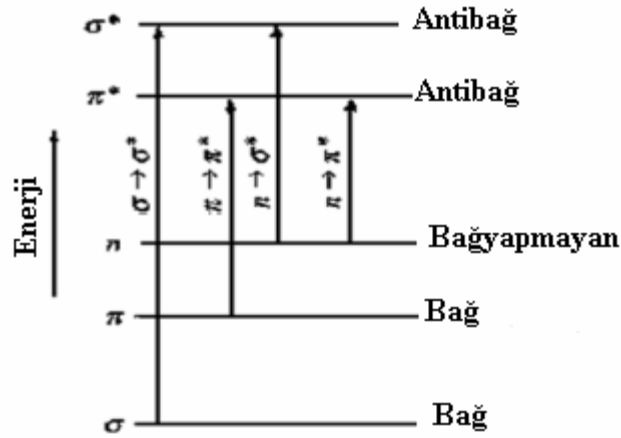
Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya absorpsiyon denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem moleküler absorpsiyon veya spektrofotometrik analiz yöntemi denir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (ABS) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV/GB bölgesindeki geçişler; 1-Organik moleküllerde; π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler 2-Koordinasyon komplekslerinde; d ve f orbitalleri arasındaki geçişler 3-Hem organik moleküller hemde komplekslerde; yük aktarım geçişleri olmaktadır.

2.10.1.1 π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm'den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır; bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar). Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$



Şekil 2.24 UV spektroskopisinde elektron geçişleri

2.10.1.2 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur.

Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen

metan (CH₄)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C₂H₆)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

2.10.1.3 n→σ* geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler σ→σ* geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır.

2.10.1.4 n→π* ve π→π* geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır. n→π* geçişlerinin molar absopitiviteleri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm⁻¹.mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık π→π* geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.

2.10.1.5 d ve f elektronları içeren kompleksler

Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya GB de absorpsiyon gösterirler, geçiş metallerinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. İlk iki geçiş metalleri serisindeki 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile birinde görünür ışığı absorplama eğilimindedirler. Örneğin, su ile kompleks yapan bakır (II) iyonu soluk mavi rengine karşılık, amonyak ile kompleks yapan bakır (II) iyonu koyu mavi renktedir.

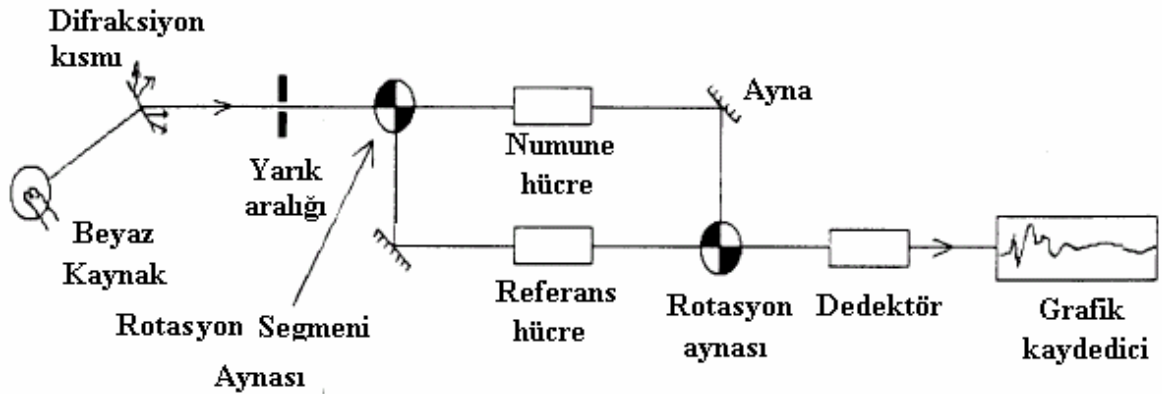
Geçiş metal iyonlarının renklerini ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan daha basit olanı, “kristal alan kuramı” olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitalleri arasındaki geçişler, GB’de absorpsiyon verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklerde oluşlarını açıklar.

2.10.1.6 Yük aktarım geçişleri

Analitik amaçlar doğrultusunda yük-aktarım absorpsiyonu gösteren türler özel bir öneme sahiptir. Çünkü bunların molar absopitiveleri çok yüksektir ($\epsilon_{maks} > 10000$). Bir inorganik kompleks, yük-aktarım absorpsiyonu gösterir. Bir kompleksin yük aktarım absorpsiyonu yapabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron verici değerinin ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda ışın absorpsiyonu elektron vericiden elektron alıcının orbitaline geçişine ilişkindir.

2.10.1.7 Ultraviyole -Visible spektrometrenin çalışma prensibi

Genellikle iki kaynaklı (lambalı) sistemler kullanılmaktadır. Bu lambalar UV dalga boyu aralığında ışın yapmaktadır. Hidrojen ve döteryum boşalım lambaları ve tungsten-halojen boşalım lambalarıdır. Kaynaktan çıkan ışın dalga boylarına ayrılır, yani difraksiyona uğrar. Daha sonra çok küçük yarık aralığından monokromatik ışına indirgeme olur. UV spektrumu için hücreler kuvartz’dan yapılmıştır.



Şekil 2.25 UV spektrometresinin şeması

Numune yada referans hücreden geçen ışınların deteksiyonu fotomultiplerle yada fotodiyotlarla yapılır. Bunlar radyasyon fotonlarını çok hassas elektrik akımına çevirirler veya yarı iletken hücreler bir elektron multipler ile kütle spektrometresinde olduğu gibi dekte ederler. Spektrum ile oluşturulan elektriksel akımın referans beamleri ile karşılaştırılması yapılır. Modern enstrümanlar, self-kalibrasyon yapabilirler.



Fotoğraf 2.2 UV-Visible spektrofotometre

Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait bandlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak, özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bandları, aromatik halkaya ait B bandları ile girişim yapabilmektedir [77].

2.10.1.8 ϵ Hesabı

Geçiş metallerine ait koordinasyon bileşiklerinin belki de en dikkat çekici özellikleri hepsinin canlı renklere olmasındır. Bunlar görünür bölgede şiddeti oldukça küçük bandlara rastlanır. Bunların katyona ait d orbitallerinin yarılmasıyla oluşan düşük enerjili d orbitallerinden yüksek enerjili d orbitallerine geçişleri ile ilgilidir. İlle de d orbitallerinden kaynaklandığını söyleyemeyiz d^0 ve d^{10} yapısında olan yapılarda yük aktarımı sayesinde şiddetli absorpsiyon bandı gösterirler.

C₃₂H₂₈N₄Ni kompleksi için ; $\lambda_{\text{bnzn/L} \rightarrow \text{M}} = 324 \text{ nm}$ $A=1,240$ $C=0,0001 \text{ mol.dm}^{-3}$
 $\lambda_{\text{(C=N)}} = 298 \text{ nm}$ $A=1,310$ $C=0,0001 \text{ mol.dm}^{-3}$

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A = absorpsiyon

ϵ = molar abs. katsayısı($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l = derinlik(cm)=1,28cm

$$1,240 = \epsilon \cdot 1,28 \cdot 0,0001$$

$$\epsilon = \mathbf{9688}$$

$$1,310 = \epsilon \cdot 1,28 \cdot 0,0001$$

$$\epsilon = \mathbf{10234}$$

Sentezlenen ligand ve komplekslerin ϵ değerleri Bölüm IV’de Çizelge 4.3’te verilmiştir.

2.10.2 Termal özellikler

Bir maddenin veya o maddenin türevlerinin belirli bir sıcaklık altında fiziksel özelliklerinde (ağırlık, enerji, manyetik özellik v.s.) meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Son yıllarda bu yöntemler endüstride, eczacılıkta, inorganik, organik, plastik, metalik, polimerik, seramik, cam mineral analizleri, silikat, kil, ferrit, alaşım, ilaç gibi çeşitli inorganik maddelerin ve değişik katalizörlerin analizleri ve

yapı saptaması, ısıl özelliklerinin belirlenmesi, organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma sıcaklıklarının saptanmasında, kalite kontrol araştırmalarında kullanılır [78].

Artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimini (TGA), referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (DTA) aynı anda ölçmektedir. TGA/DTA cihazı ile transformasyon, buharlaşma, süblimleşme, dekompozisyon, dekarbonasyon, dehidrosilasyon, dehidrasyon, organik maddelerin, kömür, yağ ve yakıtların yanma ürünleri, metallerin oksidasyonu, redüklenme, sinterizasyon, korozyon, polimerlerin bozunması gibi uygulamalar yapılabilmektedir.

TGA ile kimyasal ve doğal lif esaslı tekstil malzemelerinin (lif, iplik, kumaş) ısıya ve aleve dayanıklılığı kalite kontrol amacı ile test edilebilmektedir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukta tayin eder. Ayrıca kristallenme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir.

Isı etkisi, numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi Termogravimetri'nin temelini teşkil eder, enerji değişmesi ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetri'nin ve Diferansiyel Termal Analiz'in temelini oluşturur. TG numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken, DTA ve DSC reaksiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu, aktarılan ısı miktarlarının ölçülmesine imkan verir.

Endotermik ve ekzotermik etkiler numunede enerji değişimlerine sebep olur. Bu şekilde numuneyi eritebilmek için numuneyi katı halde bir arada tutan kuvvetlerin yenilmesi gerekmektedir. Numunenin dışarıdan ısı alarak değişikliğe uğraması endotermik bir olaydır. Kaynama ve buharlaşma hal değişikliğine neden olur ve her ikisi de endotermik olaydır. Donma ise ekzotermik bir olaydır. Termal analizler sabit basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz eşitliği})$$

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (⁰K)

$aA+bB\rightarrow cC+dD$ şeklindeki bir tepkimede $\Delta G=0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir.

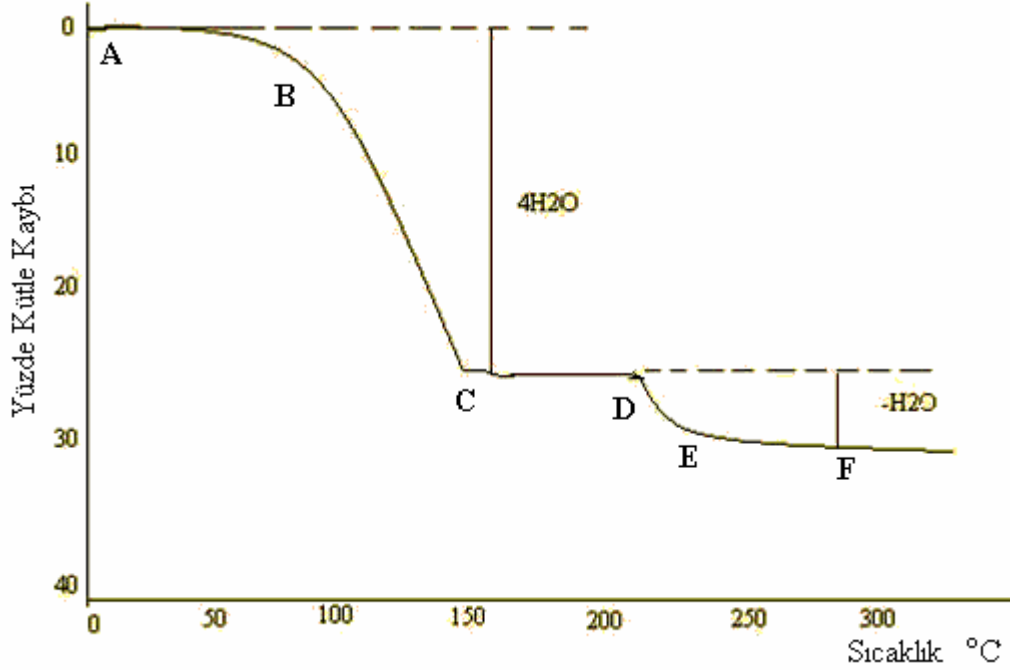
Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınır;

$d(\Delta G)/dT = -\Delta S$ denkleminin elde edilir.

Bu durumda ΔS negatif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden yürütmesi sağlanır [79].

2.10.2.1 Termogravimetri (TG)

Termogravimetride; numune, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken kütlesi zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklığa karşı grafiği çizilir. Bu grafiklere kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram adı verilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışması olayıdır. Bir termogramda ordinatta yüzde kütle kaybı, apsiste ise zaman veya sıcaklık bulunur. Örneğin; $CuSO_4.5H_2O$ tipindeki bir bileşiğin bozunma termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı takdirde alınan sonuç; Şekil 2.26'de gösterilmiştir.



Şekil 2.26 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ün bozunma termogramı

Şekil 2.26'daki termogramın ısıtma hızının $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ olduğu ve hava atmosferinde gerçekleştirildiği farzedilmektedir. AB arasında madde kararludur, kütle kaybı söz konusu değildir. BC arasında bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bir termogramda bu kütle azalması 100°C civarında ise suyun buharlaşmasına karşılıktır. Dolayısıyla BC arasında numunedeki suyun buharlaştığını söyleyebiliriz. CD bölgesinde CuSO_4 bileşiği bulunur ve kararludur. CuSO_4 bileşiği DE arasında bozunur ve bir kütle azalması daha meydana gelir. Analiz hava atmosferinde yapıldığından ve havada CuO_2 oluşumu çok kolay olduğundan son ürünün metal oksit'e dönüştüğü düşünülür. Burada şekilden de anlaşılacağı gibi termogramdaki ilk omuz oluşan ikinci omuzun 4 katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünden 4 su molekülünün ayrıldığı daha sonraki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığı göstermektedir. Bu da bize sonuçta $4\text{H}_2\text{O}$ molekülü ile tek H_2O molekülünün CuSO_4 farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık arttırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce $2\text{H}_2\text{O}$ molekülü, daha sonra tekrar $2\text{H}_2\text{O}$ molekülü ve son olarak ta tek H_2O molekülünün ayrıldığı göstermektedir. Bu da bize

ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve herbirinin birbirine eşit olması gerekmektedir. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

Termogramdaki bu değişik basamaklardan yararlanarak orijinal madde, ara ve son ürünler tahmin edilerek maddenin bozunma yüzdesi veya bozunma kesri hesaplanabilir. Termogramlar, tek bir ısıtma hızında ya da birden fazla ısıtma hızında kaydedilebilir.

Termogramlardan yararlanarak termal enerjinin, numunenin kütlesine nasıl etki ettiği saptanabilir; numunenin, ara ürünün ve eğer varsa artığın bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca, elde edilen termogramlar ile kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiği de aydınlatılabilir.

Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütlesinde bir değişim oluşturması gerekir. Ancak enerji değişimine sebep olan dönüşümler mutlaka bir kütle değişimi yaratmayabilir. Böyle durumlarda termogravimetrik incelemede hiçbir şey gözlenemez. Kütle değişiminin sebebi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşmasıdır. Genellikle uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışması kütle değişimine yol açar. Kütle değişimine yol açmayan faz değişimleri termogravimetri (TG) ile incelenemez.

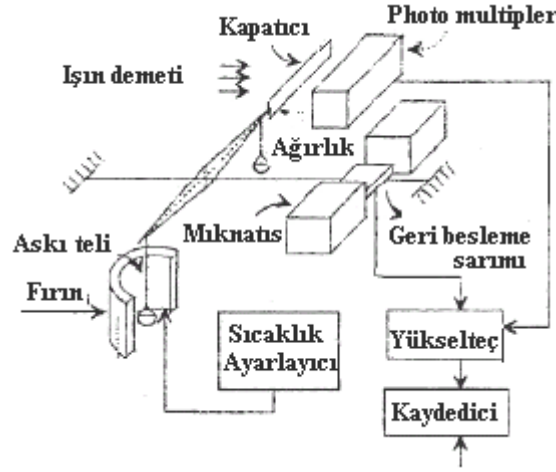
Termogravimetri kurutma işlemleri, bozunma reaksiyonları, inert atmosferlerde piroliz veya oksijen / azot / hava içinde oksidatif enerji kaybıyla ilgili ve stokiyometrik olarak meydana gelen bozulmaların aydınlatılmasında kullanılabilir.

Modern termogravimetri cihazlarında elde edilen termogramların türev eğrileri alınarak daha kesin sonuçlar elde edilebilmektedir.

Bir termogravimetri cihazındaki başlıca bileşenler şunlardır;

1. Analitik terazi, 2. Fırın, 3. İnert gaz temin etme sistemi, 4. Mikro bilgisayar, 5. Gaz süpürme sistemi (isteğe bağlı)

Genellikle termogravimetri cihazlarında kütle ölçümünde kullanılan otomatik tartım mekanizmasında bir fotoselden yararlanılır. Bunlar optik sensörlü termogravimetri cihazlarıdır. Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.27 Optik sensörlü bir TG düzeneğinin çalışma mekanizması (Shimadzu)

Termogravimetrik analizde numune, fırın içinde özel bir kroze (Platin) içinde belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Bu sırada sürekli olarak kütlesi kaydedilir. Böyle bir sistemde bir kaynaktan çıkan ışın demeti ince bir delikten geçirilerek bir çift fotosel üzerine düşürülür. Terazı dengedeiken fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti eşittir. Terazinin dengesi bozulduğunda terazinin ucundaki ışın kapatici ve üzerindeki yarık yer değıştirir.

Dolayısıyla fotoseller üzerine düşen ışın şiddeti değişir. Bu değişim sinyali elektronik devrede yükseltgenir ve kaydediciye gönderilir. Bu sinyal doğrudan numunedeki kütle değişiminin bir ölçüsüdür. Bu fark sinyali aynı zamanda terazi koluna tutturulmuş olan hareketli sarıma gönderilerek terazinin tekrar denge konumuna gelmesi sağlanır.

Termogravimetri cihazında en çok 5-20 mg aralığında çalışan termo-teraziler kullanılır. Terazinin yalnızca numune kabı ve tutucusu fırının içinde bulunur, diğer kısımları izole edilmiştir.

Termogravimetri cihazında kullanılan fırınların sıcaklık aralığı genellikle oda sıcaklığı ile 1500°C arasındadır. Isıtma veya soğutma hızları ise 200°C/dak'ya kadar çıkabilmektedir. Ama genelde 5-25°C/dak'lık ısıtma hızları kullanılır. Termal analiz cihazları, fırından sürekli gaz akışını sağlayabilirler. Termogravimetri cihazında duruma göre fırına gönderilecek gaz seçilir. İnert bir atmosfer için N₂ veya Argon, yükseltgen bir atmosfer için hava veya oksijen gazları kullanılabilir.

Termogravimetri analizleri vakumda veya yüksek basınçlarda da gerçekleştirilebilir. Termogravimetride numunenin sıcaklığını ölçen termoçiftler iki türlü kullanılabilir. 1- Termoçiftlerin doğrudan numune içine daldırılmasıdır, ancak termoçiftler numunenin bozunması-na, kirlenmesine veya hatalı tartımlara yol açabilir. 2- Termoçiftin numune kabına olabildiğince yakın yerleştirilmesidir. Numune ve termoçift arasındaki sıcaklık farkı, ısıtma hızına, gaz atmosferinin termal iletkenliğine ve gaz akış hızına bağlıdır [35].

2.10.2.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesine (Al₂O₃) aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Numune ve referans maddesi, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır [80].

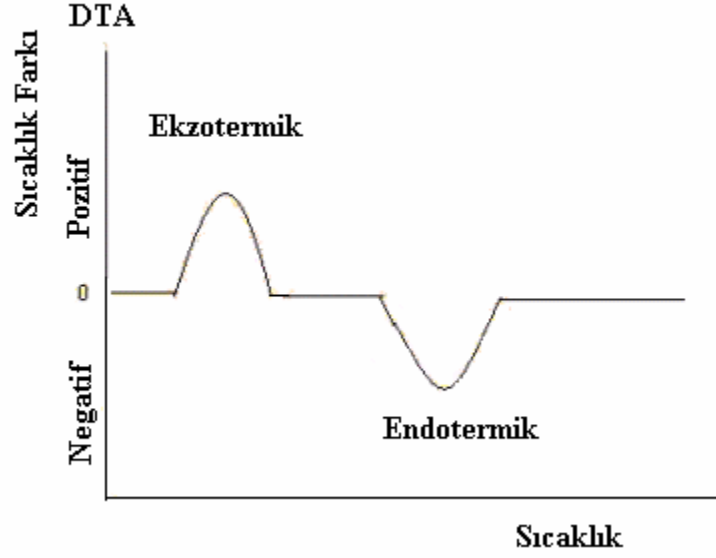
DTA'da numunenin ve termal olarak inert olan referansın içine birer diferansiyel termoçift daldırılır ve sıcaklık ölçümü gerçekleştirilir.

Numunenin ve referans madde ile sıcaklıkları denk olduğunda net voltaj çıkışı sıfırdır. Bu iki maddenin sıcaklıkları farklıken ise sistemin voltaj farkı doğrudan sıcaklık farkının ölçüsüdür. Bu sıcaklık farkının zamana veya maddelerden birinin sıcaklığına karşı değişimini gösteren grafik DTA termogramını meydana getirir. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal değişim, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride bir maksimum oluşturur. Bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında fikir yürütülür. Bir DTA termogramında ordinatta sıcaklık farkı, apsiste ise zaman ya da sıcaklık yer alır [79].

Eğer, fırın, numune ve referans madde içindeki ısı akışı aynı ise, sıcaklık farkı sıfırdır ve kaydedici cihaz ana hattı çizer. Eğer, numunede ısı değişimi mevcutsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeden farklı olur ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkı dağılımına bağlıdır ve termal prosesin yapısını gösterir.

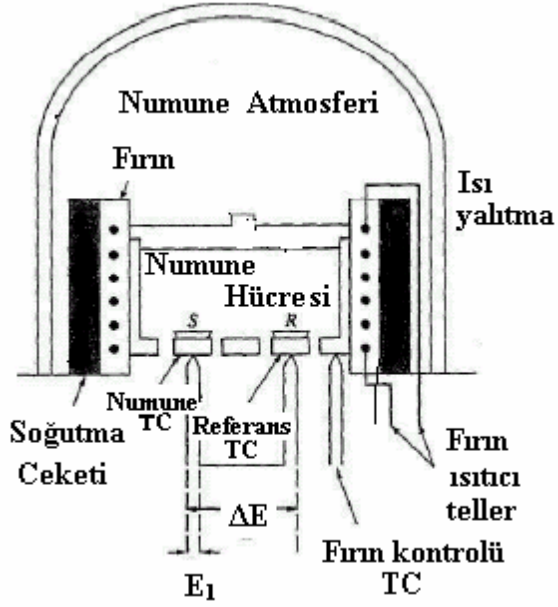
DTA hem nitel hemde nicel analizde kullanılabilir; piklerin gözlemlendiği sıcaklık ve pik şekilleri numunenin bileşiminin tespiti için kullanılırken, pik alanları da tepkime ısısı ve madde miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı , ısıtma hızı, numunenin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenmektedir. Eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında yardımcı olmaktadır.

DTA ısının absorplandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon , süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir. Endotermik prosesler negatif, ekzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olurlar.



Şekil 2.28 Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Örneğin sıcaklığı (T_0) ve referans maddesinin sıcaklığı (T_r) arasındaki DT farkı sürekli olarak kaydedilir. Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır.



Şekil 2.29 Diferansiyel termal analiz cihazının şeması (TC=termoçift)

Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen ΔE potansiyel farkı yükseltılarak DT sıcaklık farkına dönüştürülerek termogram elde edilir. Termogramdaki pik altında kalan alan (A), alınan numunenin kütlesine (m), fiziksel ve kimyasal olaydaki entalpi değişimine (ΔH), ısı değişimine ve bir takım sabitlere (K) bağlıdır verilen bir örnek için ısıtma hızı ve numunenin parça büyüklüğü sabitse K değeri sabit olur.

$$A = - Km\Delta H \quad (\text{Pik alan hesabı})$$

BÖLÜM III

MATERYAL METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Çalışmada kullanılan cihazlar

UV-Visible spektrofotometre: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu marka 160-A model UV-Vis. spektrofotometresi ile çekildi.(Cihaz Bölüm II'de Fotoğraf 2.10.1'de gösterilmiştir).

Kondüktometre: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan WTW LF model 330 Kondüktometre ile ligand ve komplekslerin molar iletkenliği ölçüldü.

İnfrared spektrofotometresi: IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer 400–4000 cm^{-1} model 1605 FT-IR spektrofotometre ile çekildi.



Fotoğraf 3.1 İnfrared spektrofotometresi

NMR spektrofotometresi: ^{13}C -NMR spektrumları ve ^1H -NMR Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan VARIAN 400 mr marka NMR cihazı ile çekildi.

pH metre: DMF içerisinde hazırlanan çözeltilerin pH ölçümleri Orion marka 420 A model cam elektrotlu pH metre ile yapıldı.

Erime noktası tayini: Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin erime noktaları Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Büchi melting Point B-540 Switzerland model cihaz ile sıcaklık aralığı olarak dakikada $10\text{ }^\circ\text{C}$ arttırılarak ölçüldü.



Fotoğraf 3.2 Erime noktası tayin cihazı

Magnetik süsseptibilite: Magnetik süsseptibilite değerleri Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Sherwood Scientific Cambridge Science Park Mx1 model Gouy Magnetik Süsseptibilite Terazisinde yapıldı. (Cihaz Bölüm II'de Fotoğraf 2.9.1'de gösterilmiştir).

TG Analizi (TGA/DTA) : Örneklerin Termal bozunmaları ve kütle kayıpları, $10\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ve N_2 atmosferinde (gaz akış hızı 100ml/dk) $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında, platin kroze

içerisinde, (referans olarak α -Al₂O₃ kullanılmıştır) Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Yapısal Analiz Laboratuvarında bulunan Shimadzu TGA-50 model termal analiz cihazı ile incelendi.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

3.1.2.1 Aminler

p-toluidin (C₇H₉N)(m_A: 107,16g/mol) Merck Firmasından temin edilmiştir. 4-kloranilin (C₆H₆NCl)(m_A: 127,5g/mol) Uçan tarafından sentezlenmiştir.

3.1.2.2 Aldehit

İndol-3- karbaldehit (C₉H₇NO) (m_A: 145,16g/mol), (en: 192 °C)

3.1.2.3 Çözücüler ve asit

Etilalkol (Ticari), DMF (Merck), Asetik Asit (C₂H₄O₂), (m_A: 60,05g/mol), (Merck)

3.1.2.4 Metal tuzları

Çinko(II)asetat-dihidrat (CH₃COO)₂Zn*2H₂O (m_A: 219,49g/mol), (Merck),
Kobalt(II)asetat-tetrahidrat (CH₃COO)₂Co*4H₂O (m_A: 249,09g/mol), (Fluka Chemika),
Kadmiyum(II)asetat-dihidrat (CH₃COO)₂Cd*2H₂O (m_A: 266,52g/mol), (Merck),
Nikel(II)asetat-tetrahidrat Ni(OCOCH₃)₂4H₂O (m_A: 248,86g/mol), (Fluka-Garantie für)
firmalarından temin edilmiştir.

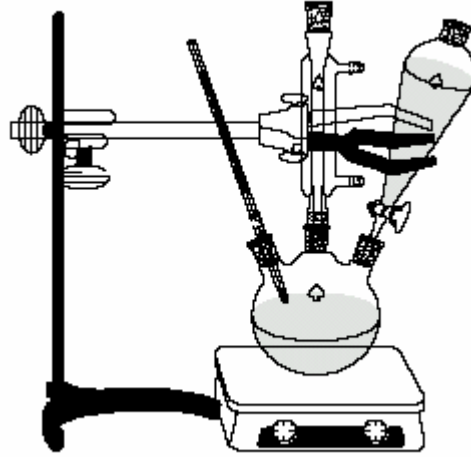
3.2 Metot

3.2.1 Sentezler

Bu çalışmada, iki Schiff bazı ve dörder metal kompleksi, Deepa Sinha ve Anjani K. Tiwari'nin yöntemleri kullanılarak, bölümümüz kimya laboratuvarlarında İndol-3-karbaldehit'den çıkılarak sentezlenmiştir [81].

İndol-3-karbaldehit alkollü(distile etil alkol) ortamda 4-kloranilin ve p-toluidin ile yeni iki ligand; 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ve 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit sentezlendi. 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'den dört yeni Zn(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) metal kompleksleri, 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'den de dört yeni Zn(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, C₁₃-NMR, UV-Vis, Kondüktometre, Magnetik süsseptibilite, TGA/DTA spektroskopik yöntemleriyle aydınlatıldı. Bileşiklerin erime noktası, renkleri, bazı çözücülerdeki çözünürlükleri, DMF içerisindeki iletkenlik değerleri tespit edildi.

3.2.1.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in (C₁₅H₁₁N₂Cl) sentezi

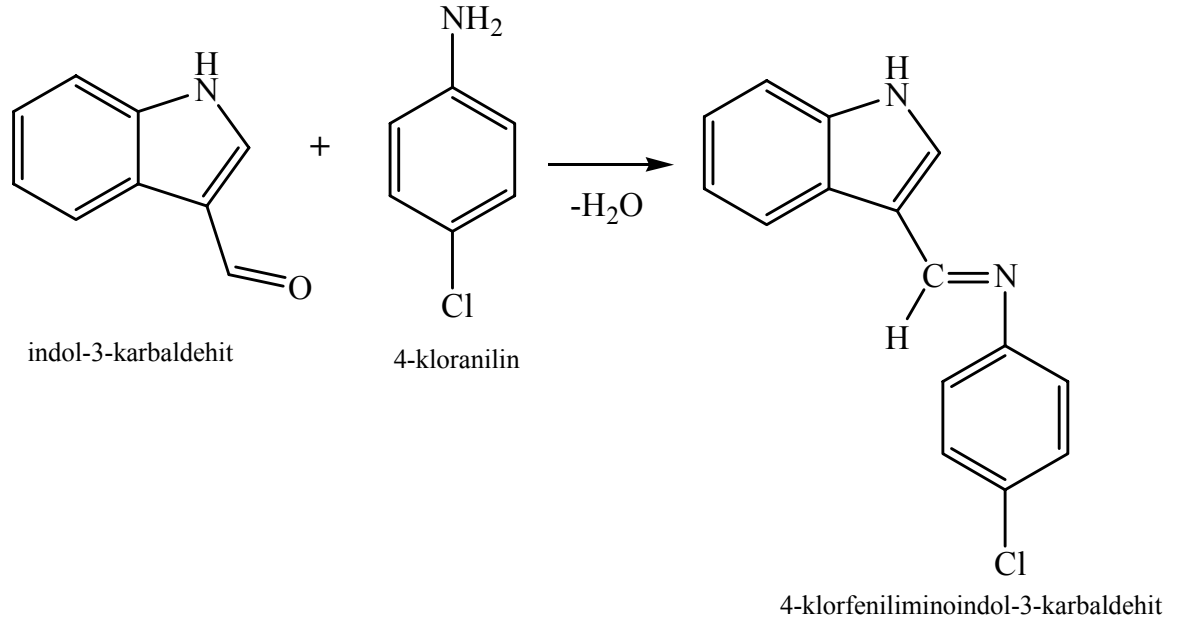


Şekil 3.1 Reaksiyon Düzenegi

100 mL' lik bir balon içerisinde, 0,6 mmol (0,0871g) indol-3-karbaldehit alınarak 10 mL distile etanolde çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında 20–30 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0,6mmol (0,0765g) 4-kloranilin 'in 5 mL lik etanoldeki çözetisi damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 4-6 saat karıştırmaya devam edildi. (Reaksiyonun ilerleme basamakları TLC ile kontrol edildi ve pH aralığı 3,5-4 te tutuldu). Oluşan katı madde vakum altında süzülüp alkol ile iki defa yıkandı ve kurutuldu. Etilalkol de tekrar kristallendirilerek oda sıcaklığında kurutuldu.

Ligand'ın fiziksel özellikleri: Verim : 0,1176g (% 77), e.n. : 122-126°C , Renk:Turuncu

Bu bileşik, DMSO, DMF, etanol, CHCl_3 çözünürken, CCl_4 , hegzan da az çözüldü, suda çözünmedi.



Şekil 3.2 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının oluşum reaksiyon denklemi

3.2.1.1.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit metal komplekslerinin hazırlanması

100 mL'lik bir balon içerisine 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit 'den, 0,08 mmol (0,0204g) alınarak 5 mL etil alkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 0,04 mmol (0,0099g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 mL alkoldeki çözeltisi, sıcak su banyosunda ısıtılıp, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Üç saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks vakum altında süzüldü. Alkol ile 2 defa yıkanıp etüvde kurutuldu.

Sırası ile $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0088 g, 0,04mmol), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0099 g, 0,04 mmol) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0107g, 0,04 mmol) metal tuzları 10 mL lik etanol de ayrı ayrı çözümlenerek 5 mL 0,08 mmol'lük ligand ile geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Soğutulan kompleksler etanolde iki defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen komplekslerde;

Co(II) kompleksi güvez (koyu kırmızı), Zn(II) kompleksi koyu turuncu, Ni(II) kompleksi sarımsı kahve (kahve köpüğü), Cd(II) kompleksi sarı renkli meydana gelmiştir.

Komplekslerin fiziksel özellikleri:

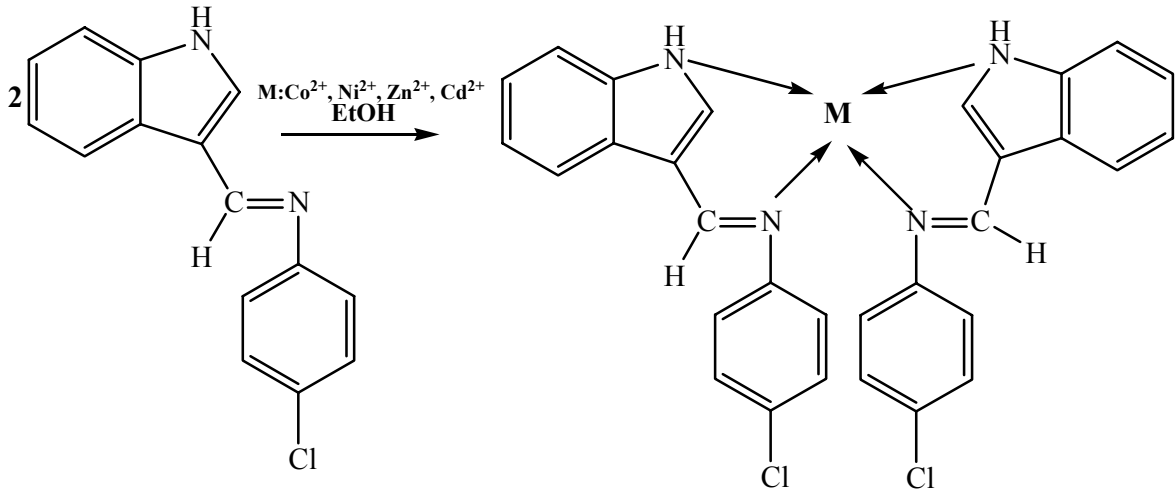
Verim: Co kompleksi; 0,0159g (%70), e.n: 180-185°C

Zn kompleksi; 0,0172g (%75), e.n: 242-246 °C

Ni kompleksi; 0.0154g (%68), e.n: 162-164 °C

Cd kompleksi; 0.0155g (%62), e.n: 323-327°C

Kompleksler etilalkol, DMF, DMSO, asetonitril’de çözünürken, su, hegzan ve CCl₄’de çözünmedi.



Şekil 3.3 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit’in metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi

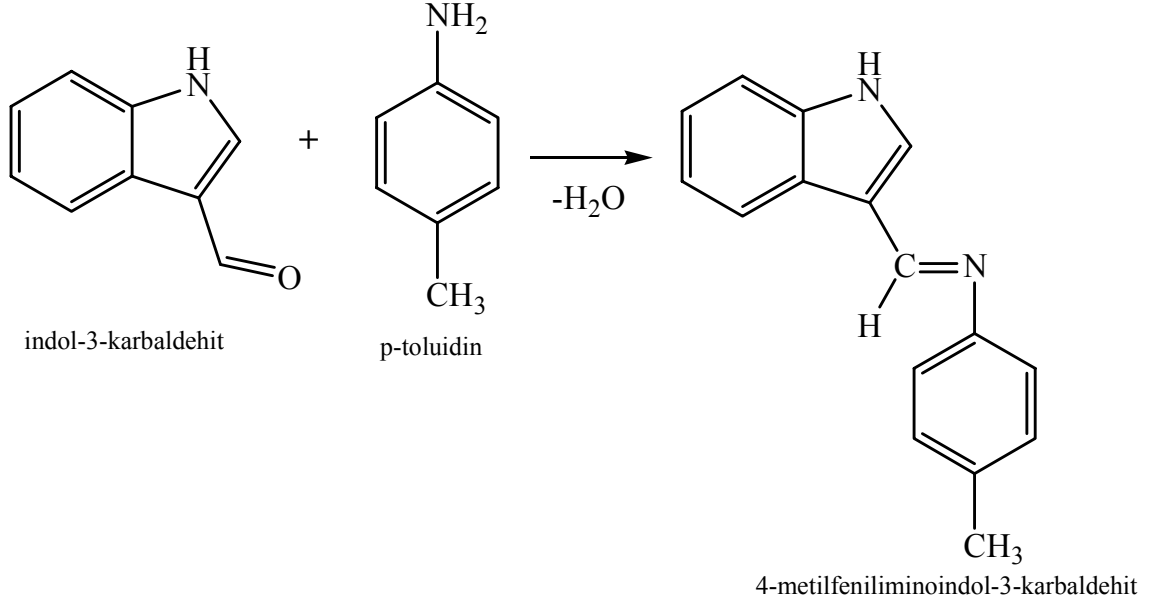
3.2.1.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit’in(C₁₆H₁₄N₂) sentezi

100 mL’ lik bir balon içerisine, 0,6 mmol (0,0871g) indol-3-karbaldehit alınarak 10 mL distile etanolde çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında 20–30 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 0,6mmol (0,0643g) p-toluidin ‘in 5 mL lik etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Geri soğutucu altında 4-6 saat karıştırmaya devam edildi (Reaksiyonun ilerleme basamakları TLC ile kontrol edildi ve pH aralığı 3,5-4 te tutuldu). Oluşan katı

madde vakum altında süzülüp alkol ile iki defa yıkandı ve kurutuldu. Etilalkol de tekrar kristallendirilerek oda sıcaklığında kurutuldu.

Ligand'ın fiziksel özellikleri: Verim : 0,1125g (% 80), e.n.: 105-109°C , Renk: Parlak Sarı

Bu bileşik, DMSO, DMF, etanol, CHCl₃ çözünürken, CCl₄, hegzan da az çözüldü, suda çözünmedi.



Şekil 3.4 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının oluşum reaksiyon denklemi

3.2.1.2.1 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit metal komplekslerinin hazırlanması

100 mL'lik bir balon içerisine 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit 'den, 0,08 mmol (0,0187g) alınarak 5 mL etilalkolde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 0,04 mmol (0,0099g) Co(CH₃COO)₂.4H₂O 10 mL alkoldeki çözeltisi, sıcak su banyosunda ısıtılıp, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Üç saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks vakum altında süzüldü. Alkol ile 2 defa yıkayıp etüvde kurutuldu. Sırası ile Zn(CH₃COO)₂.H₂O (0,0088 g, 0,04mmol), Ni(CH₃COO)₂.4H₂O (0,0099 g, 0,04 mmol) ve Cd(CH₃COO)₂.2H₂O (0,0107g, 0,04 mmol) metal tuzları 10 mL lik etanol de ayrı ayrı

çözülerek 5 mL 0,08 mmol lük ligand ile geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Soğutulan kompleksler etanolde iki defa yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen komplekslerde; Co(II) kompleksi petrol yeşili (koyu yeşil), Zn(II) kompleksi kirli sarı, Ni(II) kompleksi yeşilimsisarı, Cd(II) kompleksi hardal(kahverengi) renkli meydana gelmiştir.

Komplekslerin fiziksel özellikleri:

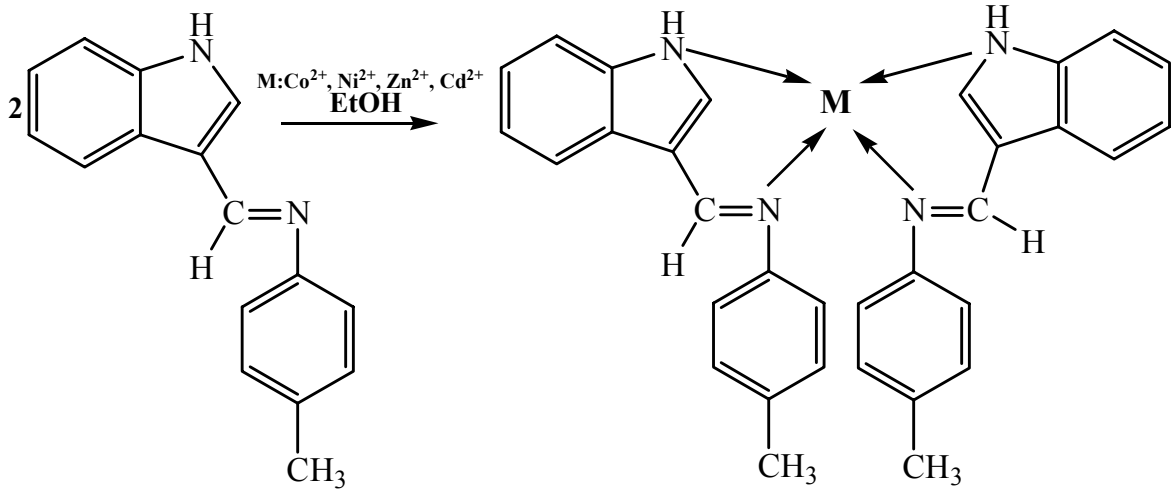
Verim: Co kompleksi; 0,0145g (%69), e.n: 169-173°C

Zn kompleksi; 0,0164g (%77), e.n:163-170 °C

Ni kompleksi; 0,0152g (%72), e.n:135-139 °C

Cd kompleksi; 0,0151g (%65), e.n:125-132°C

Kompleksler etilalkol, DMF, DMSO, asetonitril'de çözünürken, su, hegzan ve CCl₄'de çözünmedi.



Şekil 3.5 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinin oluşum reaksiyon denklemi

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada iki Schiff bazı ve dörder metal kompleksi, literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. İndol-3-karbaldehit ile 4-kloranilin ve p-toluidin aminlerinin kondenzasyon reaksiyonundan iki yeni ligand; 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit, 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ve bu ligandların da Zn(II)asetat, Co(II)asetat, Cd(II)asetat ve Ni(II)asetat ile kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni ligandların ve metal komplekslerin yapıları; ¹³C-NMR, ¹H-NMR, Kondüktometri, FTIR, Erime noktası tayini, Magnetik Süseptibilite, UV-Vis, TGA/DTA spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

4.1 Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligand ve komplekslerin; erime noktaları, renkleri, kapalı formülleri ve verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler yüksek olmuştur. Dağılım aralığı % 82 - % 62’dir. Komplekslerin erime noktaları beklenildiği gibi ligandlardan yüksek çıkmıştır. Erime noktalarının dağılım aralığı, ligandlarda 105 °C -122 °C, komplekslerde 162 °C -323 °C olmuştur. Ligandlar kendi aralarında değerlendirildiğinde ise (C₁₅H₁₁N₂Cl)’in erime noktasının (C₁₆H₁₄N₂)’den daha yüksek olduğu görülmüştür, bu farklılık ligandlarda bulunan -CH₃ ve -Cl süstitüe gruplardan ileri gelmektedir. -Cl, - CH₃ ‘e göre daha hacimli grup olduğundan -Cl’lu ligandın erime noktası daha yüksek çıkmıştır. “Molekül ağırlığı arttıkça erime noktası artmıştır.” [51].

Çizelge 4.1 Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşikler	Mol Ağırlığı (g/mol)	Renk	Erime Noktası(°C)	Verim %
$C_{15}H_{11}N_2Cl$	254,73	Turuncu	122,4	77
$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Cd$	621,87	Sarı	322,6	62
$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Ni$	568,17	Sarımsıkahve (kahveköpüğü)	161,6	68
$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Zn$	574,83	Koyu turuncu	241,9	75
$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Co$	568,39	Güvez (Koyukırmızı)	180,1	70
$C_{16}H_{14}N_2$	234,32	Parlak Sarı	105,8	80
$C_{32}H_{28}N_4Cd$	581,05	Hardal (Kahvrenge)	124,9	65
$C_{32}H_{28}N_4Ni$	527,35	Yeşilimsisarı	135,0	72
$C_{32}H_{28}N_4Zn$	534,01	Kirlisarı	162,8	77
$C_{32}H_{28}N_4Co$	527,57	Petrol Yeşili (Koyu Yeşil)	169,7	69

4.2 FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 10 yeni bileşiğin kızılötesi (FT-IR) spektrumları KBr ile disk yapılarak elde edilmiştir ve spektrumlar değerlendirilerek toplu halde Çizelge 4.2 de verilmiştir. 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'e ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de, 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'e ait FT-IR spektrumu ise Şekil 4.2'de görülmektedir. Spektrumlar üzerinde, bileşiklerin yapısında bulunan işlevsel gruplardaki bağlara ait eğilme ve gerilme titreşimleri not edilmiştir. Metal komplekslere ait spektrumlar, Ek 1'de verilmiştir.

4.2.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ($C_{15}H_{11}N_2Cl$) ve kompleksleri

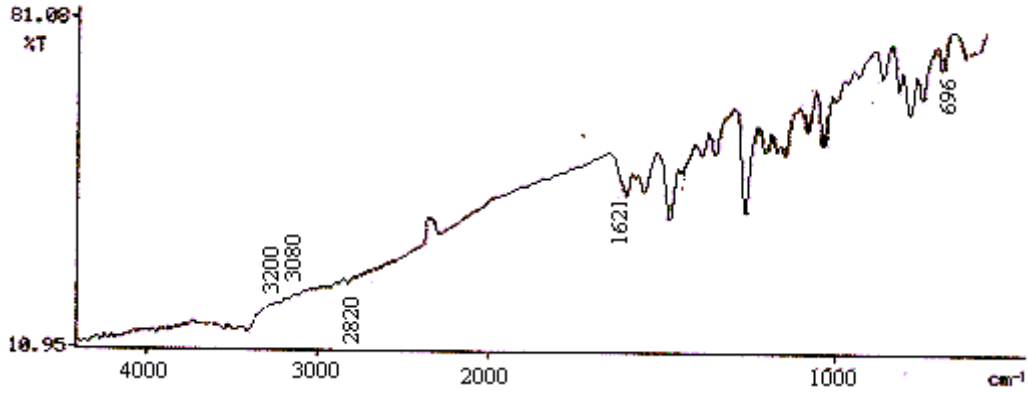
Liganda; Azometin grubuna ait ν (C=N) gerilmesi 1621 cm^{-1} de keskin pik halinde görülmüştür. Aromatik C-H gerilme titreşimi ν 3080 cm^{-1} de görülürken alifatik C-H gerilme titreşimi 2820 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik (Benzen'deki) ν (C=C)gerilme

titreşimi 1566 cm^{-1} de orta şiddette görülmüştür. Bunun yanı sıra N-H gerilme titreşimi 3200 cm^{-1} de, alifatik C-N titreşimi 1049 cm^{-1} de zayıf bir pik olarak görülmüştür [83]. Karbon halojen gerilme titreşimine ait pik 696 cm^{-1} de gözlenmiştir. $1490\text{-}735\text{ cm}^{-1}$ arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır [81].

4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandın'da 1621 cm^{-1} de görülen $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin bandı Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde düşük dalga boyuna kayarak 1619 cm^{-1} - 1595 cm^{-1} aralığında keskin pik olarak görülmüştür. Bu kayma metal ile ligandın $\nu(\text{C}=\text{N})$ grubundaki N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin Ni, Co, Zn, Cd atomlarına bağlandığını gösterir. (Burada geri bağlanma söz konusudur azot atomu üzerindeki iki elektron ile azot ve metal arasında koordine kovalent bağ oluşur, metal üzerinde toplanan negatif yükü metal azotun anti bağ orbitaline elektronu yollayarak dağıtır ve kararlı hale geçer, geri bağlanmayla ligandda 1621 cm^{-1} de görülen $\nu(\text{C}=\text{N})$ imin bandının komplekslerde daha aşağı değerlerde çıkmasını sağlar.)

Bu da koordinasyon varlığının bir göstergesidir [82].

Komplekslerin aromatik (C-H) gerilme bantları 3080 cm^{-1} - 3030 cm^{-1} 'de görülürken, alifatik C-H gerilme bantları; 2820 cm^{-1} - 2765 cm^{-1} de görülmektedir. Komplekslerde aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimleri 1566 cm^{-1} - 1443 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde metal heteroatom bağlarına ait IR bantları M-N bağları için $491\text{-}585\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Ligandda görülmeyen bu pikler kompleks oluşumu sırasında metal iyonunun N üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Ayrıca IR spektrumunda gözlenen zayıf ve yayvan su bandının KBr'in neminden gelmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in IR Spektrumu

Ligandın metal komplekslerinin IR Spektrumları EKLER'de (Ek-1) verilmiştir.

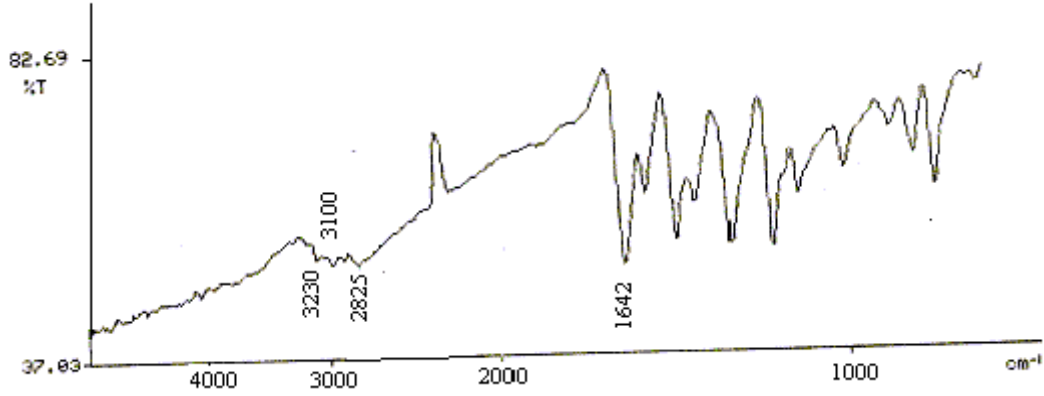
4.2.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ($C_{16}H_{14}N_2$) ve kompleksleri

Liganda; Azometin grubuna ait $\nu(C=N)$ gerilmesi 1642 cm^{-1} de keskin pik halinde görülmüştür. Aromatik C-H gerilme titreşimi $\nu\ 3100\text{ cm}^{-1}$ de görülürken alifatik C-H gerilme titreşimi 2825 cm^{-1} de gözlenmiştir. $2400\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen overton benzen halkasının varlığının göstergesidir. Aromatik (Benzen'deki) $\nu(C=C)$ gerilme titreşimi 1584 cm^{-1} de görülürken, bunun yanı sıra N-H gerilme titreşimi 3230 cm^{-1} de, alifatik C-N titreşimi 1137 cm^{-1} de zayıf bir pik olarak görülmektedir [83]. $1495-737\text{ cm}^{-1}$ arasındaki karakteristik halka titreşimleri aromatik halkanın varlığını tanımlamaktadır [81].

4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandın'da 1642 cm^{-1} de görülen $\nu(C=N)$ imin bandı metal komplekslerinde düşük dalga boyuna kayarak $1640\text{ cm}^{-1} - 1631\text{ cm}^{-1}$ de keskin pik olarak görülmüştür. $\nu(C=N)$ titreşiminin kompleks oluşumu ile düşük dalga boyuna kayması imin grubundaki N atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çiftlerinin Ni, Co, Zn, Cd metallerine bağlandığını gösterir. Bu da koordinasyon varlığının bir göstergesidir [82].

Komplekslerde Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) için zayıf aromatik C-H gerilme bantları 3073 cm^{-1} - 3045 cm^{-1} arasında görülürken, alifatik C-H gerilme bantları ise 2819 cm^{-1} - 2807 cm^{-1} 'de görülmektedir. Komplekslerde aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilmine ait zayıf ve şiddetli bantlar ise 1595 cm^{-1} - 1425 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekslerde metal heteroatom bağlarına ait IR bantlarının dağılım aralığı, M-N bağları için 590 cm^{-1} - 491 cm^{-1} aralığında olmuştur [84].

Liganda görülmeyen bu pikler kompleks oluşumu sırasında metal iyonlarının [Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II)] N üzerinden koordinasyona katıldığıının göstergesidir. Ayrıca IR spektrumunda gözlenen zayıf ve yayvan su bandının KBr'ın neminden gelmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in IR Spektrumu

Ligandın metal komplekslerinin IR Spektrumları EKLER'de (Ek-1) verilmiştir.

Uçan ve Mercimek 1,2-propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) ve 1,2-etil-imino-bis(izonitrozo-2-asetil naftalin) ligandlarını ve Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Hg(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandların IR spektrumunda $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ 3080 cm^{-1} - 3090 cm^{-1} 'de, $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2750 cm^{-1} - 2840 cm^{-1} 'de, karakteristik imin bantları ise $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1615 - 1620 cm^{-1} 'de keskin pik olarak görülmüştür. Komplekslerin IR spektrumunda ise $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ 3045 cm^{-1} - 3070 cm^{-1} , 3045 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} 'de, $\nu(\text{C-H}_{\text{alif}})$ 2700 cm^{-1} - 2890 cm^{-1} , 2760 cm^{-1} - 2900 cm^{-1} 'de, karakteristik imin bantları ise $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1579 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} 'de gördüklerini bildirmişlerdir [85].

Peadres ve arkadaşları, 2-pridinkarbaldehit-2aminosülfonilbenzoilhidrazon ligandını ve Co(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligandın IR spektrumuna ait titreşim bandları ν (N-H) 3204 cm^{-1} 'de görülürken, karakteristik imin bandı ν (C=N) 1668 cm^{-1} 'de keskin pik olarak ortaya çıktığını bildirmişlerdir [86]. Çalışmamızda bulunan değerler, literatür bulgularıyla uyum içerisindedir [85,86].

Çizelge 4.2 Ligandların ve komplekslerinin karakteristik FTIR bandları (cm^{-1} , KBr Pellet)

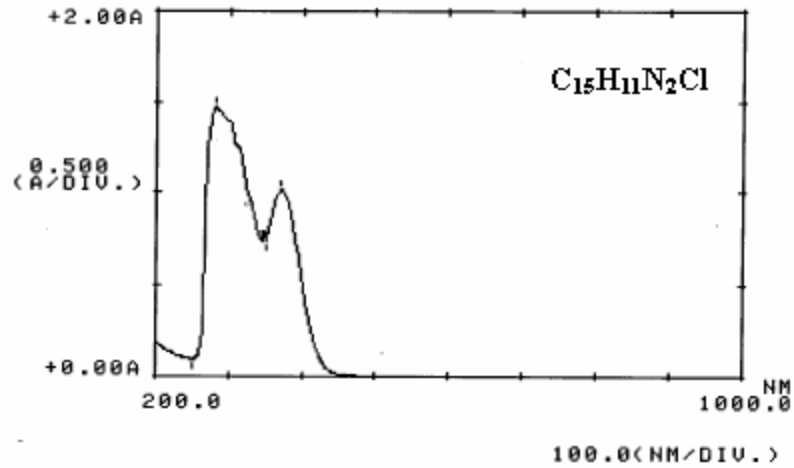
Bileşikler	ν (N-H)	ν (C-H _{arom})	ν (C-H _{alif})	ν (C=N)	ν (M-N)
C₁₅H₁₁N₂Cl	3200	3080	2820	1621	-
C₃₀H₂₂N₄Cl₂Ni	3196	3060	2813	1618	520
C₃₀H₂₂N₄Cl₂Co	3187	3040	2800	1619	491
C₃₀H₂₂N₄Cl₂Zn	3192	3030	2805	1595	585
C₃₀H₂₂N₄Cl₂Cd	3180	3045	2792	1601	555
C₁₆H₁₄N₂	3230	3100	2825	1642	-
C₃₂H₂₈N₄Ni	3210	3073	2815	1640	529
C₃₂H₂₈N₄Co	3222	3045	2810	1637	491
C₃₂H₂₈N₄Zn	3225	3055	2807	1635	590
C₃₂H₂₈N₄Cd	3217	3060	2819	1631	579

4.3 UV-Vis Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandların ve komplekslerinin UV-Vis spektrumları 10^{-4}M 'lık DMF içerisindeki çözeltileri hazırlanarak çekilmiştir ve absorbans'a ($\log_{10} I_0 \setminus I = A$:0.00-2.00 aralığında) karşı dalga boyu (λ :200.0 -1000.0 nm aralığında) grafikleri alınmıştır. Lambert - Beer kanunundan ϵ değerleri hesaplanmıştır. (Bölüm II'de Ultraviyole Visible Spektroskopisi başlığı altında hesaplama örneklerle gösterilmiştir.)

4.3.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit (C₁₅H₁₁N₂Cl) ve kompleksleri

Schiff bazının, benzen halkasının π - π^* geçişinden kaynaklanan aromatik bandı 282 nm ($\epsilon=11478$)’de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik π - π^* geçiş bandı 371 nm ($\epsilon=7922$) de ortaya çıkmıştır. Komplekslerin UV-Visible spektrumlarında, L \rightarrow M geçişleri Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla 374 nm($\epsilon=6352$), 370 nm($\epsilon=11977$) , 374 nm ($\epsilon=3313$), 371 nm ($\epsilon=4391$)’de gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerdeki azometin’e ait (C=N) karakteristik π - π^* geçiş bandı Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla 281 nm ($\epsilon=13391$), 278nm ($\epsilon=2461$), 281nm ($\epsilon=5274$) ve 279nm ($\epsilon=10484$)’de gözlenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) metalleri d^{10} elektron dizilişine sahip olduğu için d-d geçişleri gözlenmemiştir. Dienlerin absorpsiyon dalga boyunun K bandına kayması π - π^* geçişlerde molar absorpsiyon katsayısını $\epsilon=10.000$ civarına yükseltir, Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin ϵ değerlerine bakıldığında π - π^* geçişlerinin olduğu görülmektedir [87].

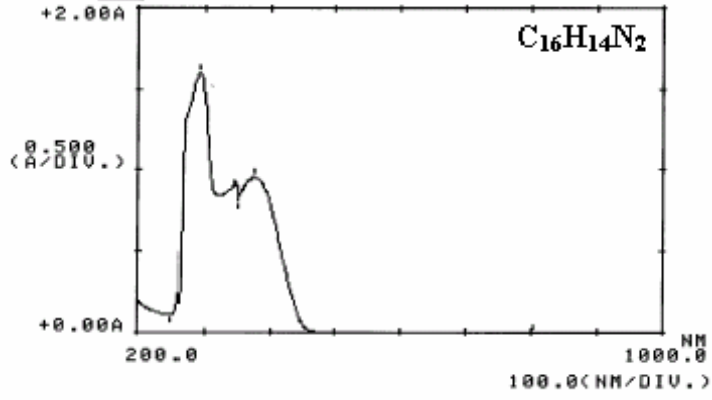


Şekil 4.3 C₁₅H₁₁N₂Cl’in UV spektrumu

4.3.2 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit (C₁₆H₁₄N₂) ve kompleksleri

Schiff bazının, benzen halkasının π - π^* geçişinden kaynaklanan aromatik bandı 293 nm ($\epsilon=12484$)’de gözlenmiştir. Azometin grubuna ait (C=N) karakteristik π - π^* geçiş bandı 376 nm ($\epsilon=7492$) de ortaya çıkmıştır. Komplekslerin UV-Visible spektrumlarında, L \rightarrow M

geçişleri Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla 324 nm ($\epsilon=9688$), 295 nm ($\epsilon=7797$), 325 nm ($\epsilon=9914$), 325 nm ($\epsilon=9820$) 'de gözlenmiştir. Ayrıca komplekslerdeki azometin'e ait (C=N) karakteristik $\pi-\pi^*$ geçiş bandı Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) kompleksleri için sırasıyla 298 nm ($\epsilon=10234$), 255nm ($\epsilon=7797$), 273nm ($\epsilon=6125$) ve 273nm ($\epsilon=7484$)'de gözlenmiştir. Zn(II) ve Cd(II) metalleri d^{10} elektron dizilişine sahip olduğu için d-d geçişleri gözlenmemiştir.



Şekil 4.4 C₁₆H₁₄N₂ 'in UV spektrumu

Ligandların metal komplekslerinin UV spektrumları EKLER'de (Ek-2) verilmiştir.

Çizelge 4.3 Ligandların ve komplekslerinin ABS, $\lambda(\text{nm})$, $\epsilon(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$ değerleri

Bileşik	$\pi-\pi^*_{\text{bnzn}}$ $\lambda(\text{nm})/ \text{ABS}$	$\pi-\pi^*_{(\text{C}=\text{N})}$ $\lambda(\text{nm})/ \text{ABS}$	$\text{L} \rightarrow \text{M}$ /ABS	$\epsilon_{\text{bnzn}/ \text{L} \rightarrow \text{M}}$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{(\text{C}=\text{N})}$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$	282nm/ 1,469	371/ 1,014	-	11478	7922
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ni}$	–	281/ 1,714	374/ 0,813	6352	13391
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cd}$	–	278/ 1,922	370/ 0,211	11977	2461
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$	–	281/ 0,675	374/ 0,424	3313	5274
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$	–	279/ 1,342	371/ 0,562	4391	10484
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$	293nm/ 1,598	376/ 0,959	–	12484	7492
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$	–	298/ 1,310	324/ 1,240	9688	10234
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cd}$	–	255/ 0,041	295/ 0,998	7797	320
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Zn}$	–	273/ 0,784	325/ 1,269	9914	6125
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Co}$	–	273/ 0,958	325/ 1,257	9820	7484

UV-Vis spektrumları ile komplekslerin geometrilerinin açıklanmasında yararlı ip uçları veren d-d geçişlerine ait absorpsiyon şiddetlerinin düşük ayrıca organik çözücülerde çözünürlüklerinin az olması sebebiyle bu geçişlerin gözlenmesi zor olmaktadır. d-d geçiş bandları, ligandlara ait bandlarla çakışabildiklerinden bu bandların ayırt edilmeleri ve gözlenmeleri zorlaşmaktadır. Zaten hiçbir spektroskopik yöntem tek başına yapıyı aydınlatmada kullanılamaz sadece destekleyicidir.

Gök ve Bekaroğlu'nun yaptıkları çalışmada komplekslerin imin grubuna ve aromatik halkaya ait karakteristik bandların değişmediğini görmüşlerdir. Ayrıca komplekslerin UV-Vis spektrumlarında, kompleks geometrilerinin açıklanmasında yararlanılacak olan d-d geçişlerine karşılık gelen bantların çok zayıf olmaları nedeniyle gözleyememişlerdir, bunun nedenini de UV-Vis bölgedeki yük transfer bandları ile liganda ait bandların çakışması

olarak göstermişlerdir. Bu çalışmada UV-Vis spektrumlarından yeterince yararlanılmamıştır [88].

Tümer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise Schiff bazlarının azometin grubuna ait (C=N) karakteristik $\pi-\pi^*$ geçiş bandını 345-465 nm'de gözlemlemişlerdir, ligandların metal komplekslerine baktıklarında ise dalga boyunda kayma görmüşler ve bu kaymanında ligandın imin grubundaki azot atomu üzerinden metal atomu ile koordinasyona katılmasına bağlamışlardır. Ligandların metal komplekslerinde 611 ve 647 nm'de Cu(II) iyonunun d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlar görmüşlerdir [89].

4.4 Kondüktometrik Ölçümler ve Magnetik Süsseptibilite Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin 1×10^{-4} M DMF çözeltisinde ve $26 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de yapılan kondüktometrik ölçüm sonuçları ($\text{s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) ve pH değerleri, magnetik süsseptibilite sonuçları (μ , B.M.), geometrik yapıları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ligand ve komplekslerinin iletkenlik değerleri hesaplandığında 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in $18 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla; $24 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $20 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $21 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $23 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ hesaplanırken 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in $94 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, Ni(II), Cd(II), Zn(II) ve Co(II) kompleksleri için sırasıyla; $58 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $23 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $28 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, $43 \text{ s.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler ligand ve komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiştir, ligandların yapısında bulunan metil ve klor'un (hacimli grup metil'e göre) etkisinden, yapısında farklı olarak metil bulunduran 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in iletkenliği 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'e göre daha yüksek çıkmıştır. Hacimli grup olan (-Cl) e^- akışını zorlaştırdığından iletkenlik değeri (-CH₃) bulunduran liganda göre daha düşük bulunmuştur. (İletkenlik; iyonların, elektronların hareketleri sonucu ortaya çıkmaktadır).

Ligandları kendi kompleksleriyle değerlendirmeye aldığımızda ise 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinde iletkenliğin giderek arttığı görülürken, 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinde ise iletkenliğin düştüğü

görülmüştür. 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinde iletkenlik değerlerinin liganda göre artması beklenen bir durum iken, 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in metal komplekslerinde durumun tersi olması da -CH₃ grubunun kristal örgünün e⁻ akışını zorlamasından ileri geldiği düşünülmektedir. (**NOT:** Çözelti hazırlanırken kullanılan DMF'nin iletkenliği (referans); 19 s.cm².mol⁻¹ dur.)

Yüzüak'ın yapmış olduğu çalışmada; (PAA-SB-Cl) bileşiğinin iletkenliği 3.21x10⁻⁶ s.cm⁻¹ olurken metal komplekslerinin; Co(PAA-SB-Cl)'nin 6.80x10⁻⁶ s.cm⁻¹ ve Ni(PAA-SB-Cl)'nin 6.75 x10⁻⁶ s.cm⁻¹ olmuştur. Metal komplekslerde iletkenlik değerleri ligandan yüksek olmuştur [90].

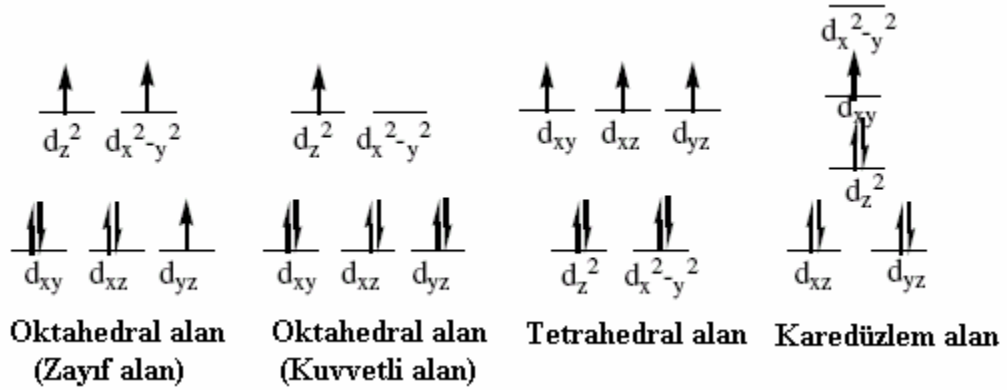
Bir başka çalışmada yine metal komplekslerin iletkenlik değerlerine bakıldığında ligandan yüksektir; [C₄₈H₄₅N₇O₄]H₂AD bileşiğinde iletkenlik değeri okunmazken, metal komplekslerinde ise; [C₇₂H₆₁N₁₁O₁₃Cu₂Cl₂][Cu(AD)Cu(phen)₂]'de 166 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, [C₇₂H₆₁N₁₁O₁₃CuMnCl₂][Cu(AD)Mn(phen)₂]'de 181 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, [C₇₂H₆₁N₁₁O₁₃CuCoCl₂][Cu(AD)Co(phen)₂]'de 178 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ iletkenlik değerleri bulunmuştur [91].

Çizelge 4.4 Schiff bazları ve komplekslerinin denel verileri

Bileşikler	İletkenlik (s.cm ² .mol ⁻¹)	Geometrik Yapı	μ Teorik , μ Deneysel	B.M.
C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	18	-	-	-
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Ni	24	Tetrahedral	2 / 2,26	3,11
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Co	23	Tetrahedral	3 / 3.61	4,51
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Zn	21	Tetrahedral	Dia	-
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Cd	20	Tetrahedral	Dia	-
C ₁₆ H ₁₄ N ₂	94	-	-	-
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Ni	58	Tetrahedral	2 / 2.46	3.32
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Co	43	Tetrahedral	3 / 2.99	3.86
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Zn	28	Tetrahedral	Dia	-
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Cd	23	Tetrahedral	Dia	-

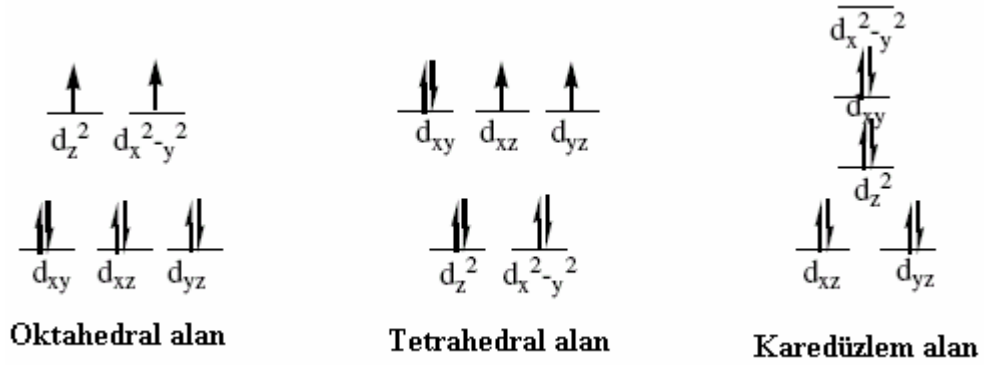
Komplekslerin yapıları belirlenirken özellikle, elektron dağılımlarından, magnetik özelliklerinden yararlanılır. Numunelerin manyetik duyarlılık ölçümleri Sherwood Scientific Cambridge Science Park M×1 model Gouy Terazisinde yapıldı. Havanda ince toz haline getirilen numuneleri, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks camdan yapılmış duyarlılık tüpü içine, numune boyu 1,5 cm'den az olmamak şartıyla konuldu. Sonra tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve değer sabitlenene dek beklendi, ölçümler kaydedildi. Bu ölçümlerden komplekslerin B.M. ve μ değerleri hesaplandı. Sentezlenen metal komplekslerin Bohr Magneton cinsinden magnetik moment değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

d^7 yapısındaki Co(II) iyonunun kristal alan teorisine göre orbitallere dağılımı aşağıdaki gibidir ;



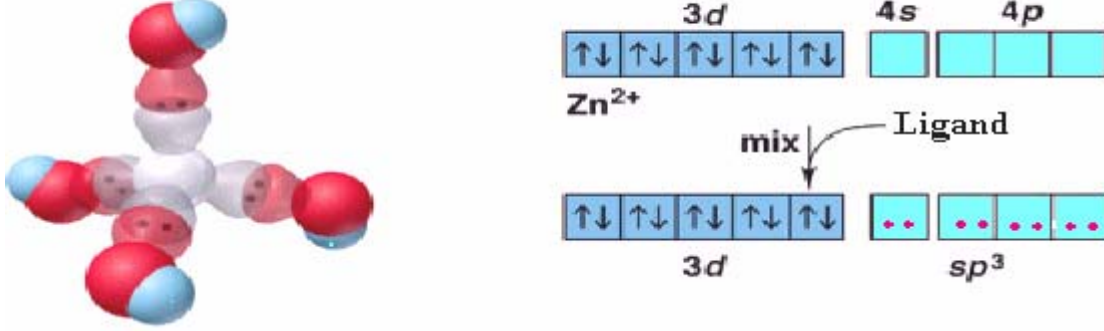
Kuvvetli oktahedral alanda ve karedüzlem alanda ortaklanmamış elektron sayısı bir, zayıf oktahedral alanda ortaklanmamış elektron sayısı iki, tetrahedral alanda ise üçtür. $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Co$ ve $C_{32}H_{28}N_4Co$ komplekslerinin magnetik moment değerleri 3,61 BM, 2,99 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler Co(II) komplekslerinin sp^3 hibritleşmesi yaptığını ve tetrahedral geometride olduğunu göstermektedir.

d^8 yapısındaki Ni(II) iyonunun kristal alan teorisine göre orbitallere dağılımı aşağıdaki gibidir ;



Oktahedral ve tetrahedral alanda ortaklanmamış elektron sayısı ikidir. $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Ni$ ve $C_{32}H_{28}N_4Ni$ komplekslerinin magnetik moment değerleri 2,26 BM, 2,46 BM olarak ölçülmüştür. Bu değerler Ni(II) komplekslerinin manyetik ölçüm sonuçlarına göre her iki yapıda da olabileceğini göstermektedir, ancak Ni(II) komplekslerinin sp^3 hibritleşmesi yaptığı ve tetrahedral geometride olduğu diğer spektroskopik yöntemlerle desteklenmiştir.

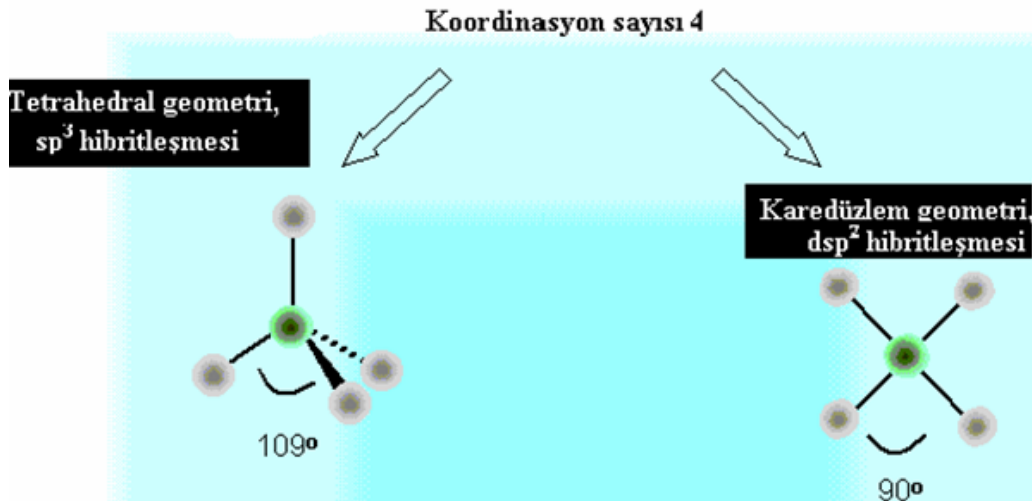
4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni^{2+} ve Co^{2+} metal kompleksleri için ortaklanmamış elektron sayıları sırasıyla 2 ve 3 olarak bulunmuştur. Bulunan değerlerden hibritleşmenin sp^3 , komplekslerin tetrahedral geometride ve paramanyetik olduğu sonucuna varılmıştır. Ligandın Zn^{2+} ve Cd^{2+} komplekslerine baktığımızda ise R'ları " - " değer çıktığından diamanyetik özellikte oldukları bulunmuştur, zaten bu beklenen bir durumdur; çünkü Zn^{2+} ve Cd^{2+} 'nin elektron dizilişine bakacak olursak d orbitallerinin iki metalde de dolu olduğunu görürüz yani ortaklanmamış elektronları yoktur ve teorikte de diamanyetik özellik gösterirler, tetrahedral yapıda olup sp^3 hibritleşmesi yaparlar.



Şekil 4.5 Zn^{2+} 'nin elektron dizilişi

4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni^{2+} ve Co^{2+} metal kompleksleri için ortaklanmamış elektron sayıları diğer ligandın metal kompleksleri gibi 2 ve 3 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre hibritleşmenin sp^3 , geometrinin tetrahedral ve paramanyetik olduğu düşünülmüştür. 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn^{2+} ve Cd^{2+} komplekslerine baktığımızda da R değerlerinin “ - “ çıktığı görülmüştür yani diamanyetik özellik göstermişlerdir. Bu beklenen bir durumdur; Zn^{2+} ve Cd^{2+} 'nin elektron dizilişine bakacak olursak d orbitallerinin iki metalde de dolu olduğu görülür, elektronlarının hepsi eşleşmiştir bu yüzden diamanyetik özellik gösterirler denir.

Ligandların metal kompleksleri oluşurken ligandlarda bulunan azotlar üzerinden (4 tane azot atomu) bağlanma gerçekleşmiştir, koordinasyon sayısı 4'tür. Koordinasyon sayısı 4 olan komplekslerde yapı tetrahedral yada karedüzlem olabilir.



Şekil 4.6 Koordinasyon sayısı 4 'ün geometrileri

Yapıların tetrahedral olduğu konusunda açıklama getirecek olursak; yapılan magnetik süsseptibilite sonuçlarından her bir metal kompleks için B.M. değerleri hesaplandı ve bu değerlerden deneysel (ortaklanmamış elektron sayıları) değerleri bulundu. (Bölüm II’de hesaplamalar anlatıldı). Her iki ligandında Ni²⁺ ve Co²⁺ komplekslerinde ortaklanmamış elektron sayıları sırasıyla 2 ve 3 olarak hesaplandı bu da metal komplekslerin tetrahedral yapıyı seçtiğini gösterdi, sp³ hibritleşmesi yaptılar.

Sonuç olarak gerek 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandım gerekse 4metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandım elektronları eşleşmeye zorlayamadıklarından zayıf ligand olduklarına karar verildi.

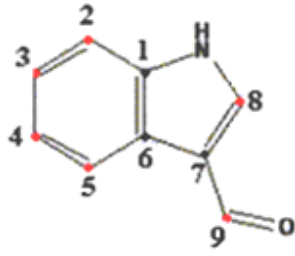
Sharaby’nin çalışmasında , 2-tiyofenkarboksialdehit-sülfometrol Schiff bazı ve Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) ve Cu(II) komplekslerini sentemiş, komplekslerin magnetik moment değerlerini 1,93-2,32 B.M. olarak bildirmişlerdir [17].

Uçan ve Mercimek’in çalışmalarında, 1,2-propilimino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin) ve 1,2-etil-imino-bis(izonitrozo-2-asetilnaftalin)’nin Ni(II) komplekslerinin, magnetik moment değerlerini sırasıyla 2,20 ve 2,22 BM olarak bulmuşlardır. Ni(II) komplekslerinin paramagnetik, Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise diamagnetik özellikte olduğunu bildirmişlerdir [85].

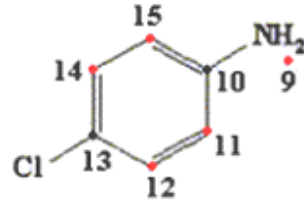
Çalışmamızda bulunan değerler, literatür bulgularıyla uyum içerisindedir [17,85].

4.5 ¹H-NMR Spektrumlarının Yorumlanması

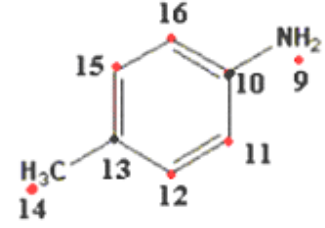
Sentezlenen 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının DMSO-d₆ içerisinde ve 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit’in ise CDCl₃ (kloroform)’da alınan ¹H-NMR Spektrumları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de görülmektedir. Çizelge 4.6’da ligandların ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm) olarak ve eşleşme sabitleri (J,Hz) olarak verilmiştir.



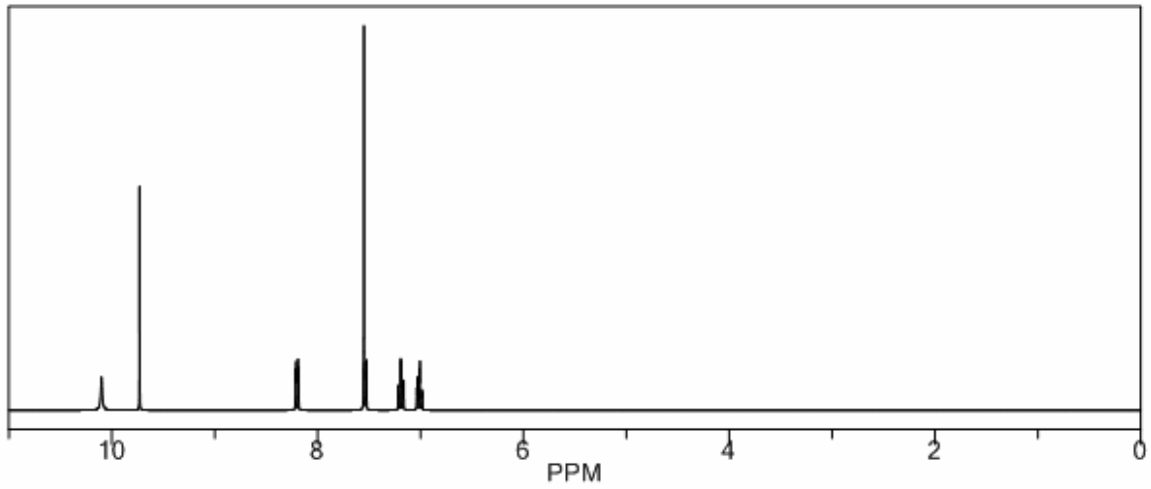
İndol-3-karbaldehit



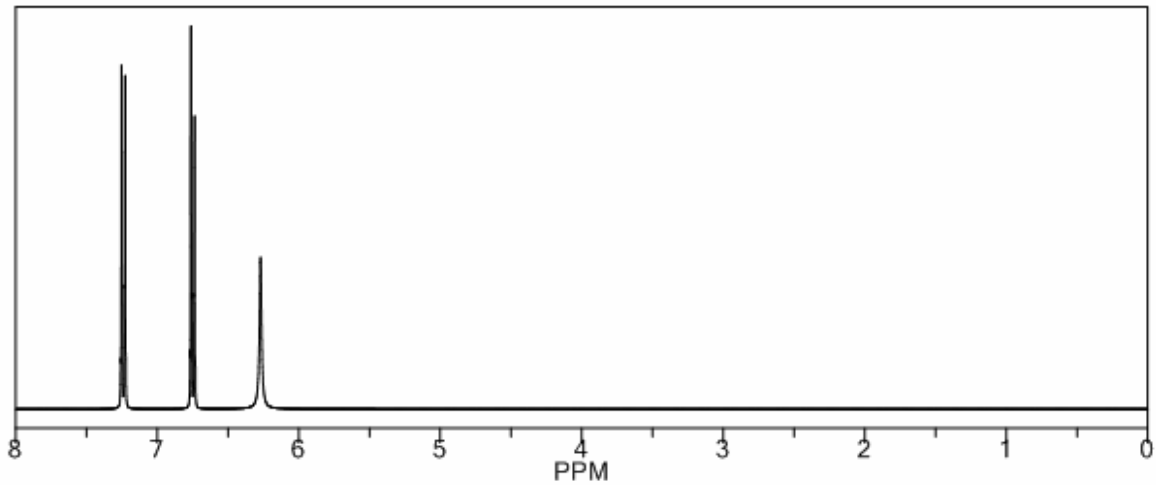
4-kloranilin



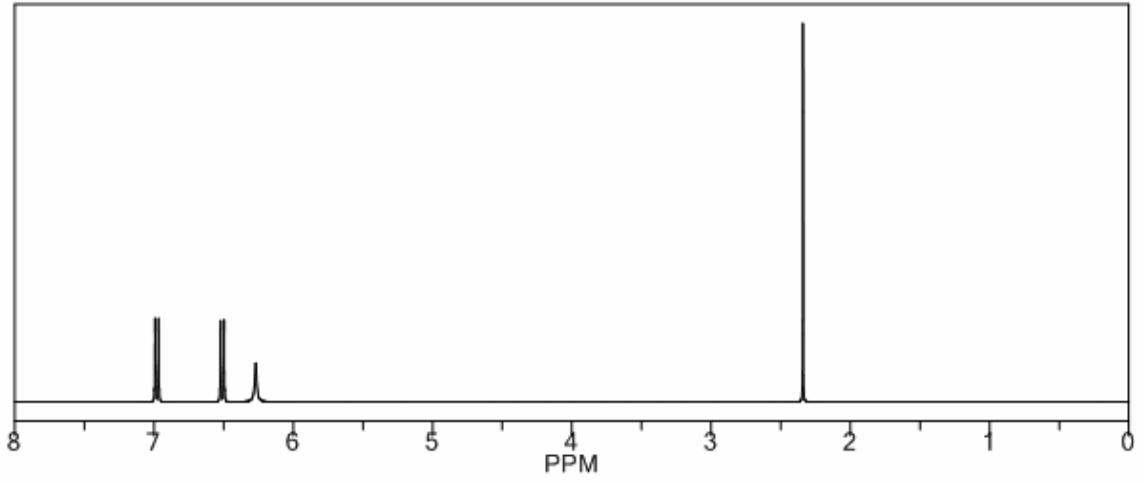
p-toluidin



Şekil 4.7 İndol-3-karbaldehit'in ^1H -NMR spektrumu



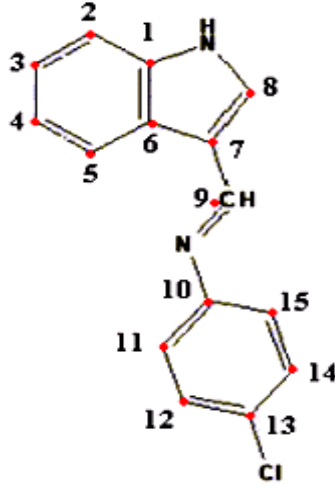
Şekil 4.8 4-Kloranilin'in ^1H -NMR spektrumu



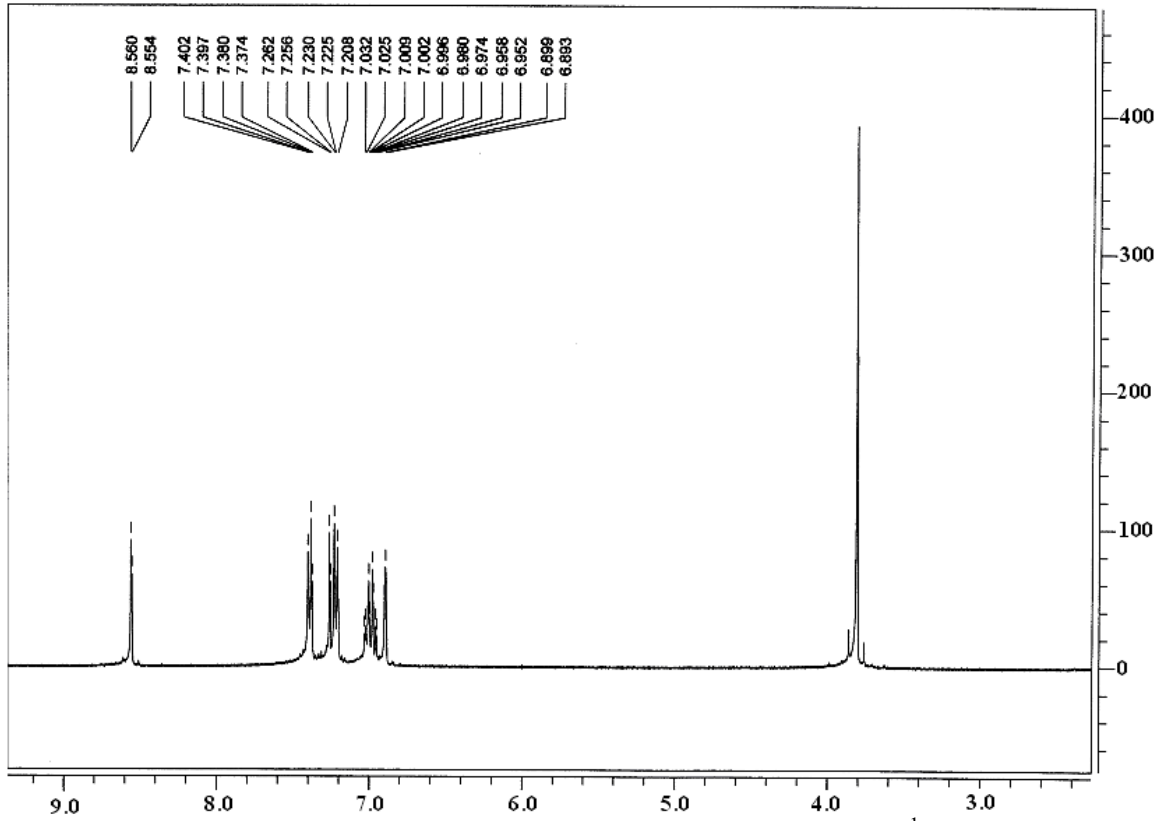
Şekil 4.9 p-toluidin'in ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.5 Giriş maddelerinin ¹H-NMR spektrum değerleri δ (ppm)

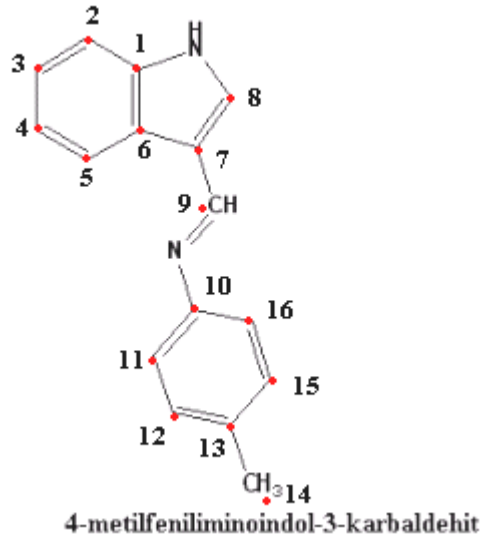
Giriş maddeleri	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
İndol-3-karbaldehit	-	7,54	7,01	7,19	8,20	-	-	7,55	9,73	-	-	-	-	-	-	-
4-kloranilin	-	-	-	-	-	-	-	-	6,27	-	6,75	7,24	-	7,24	6,75	-
p-toluidin	-	-	-	-	-	-	-	-	6,27	-	6,51	6,98	-	2,34	6,98	6,51



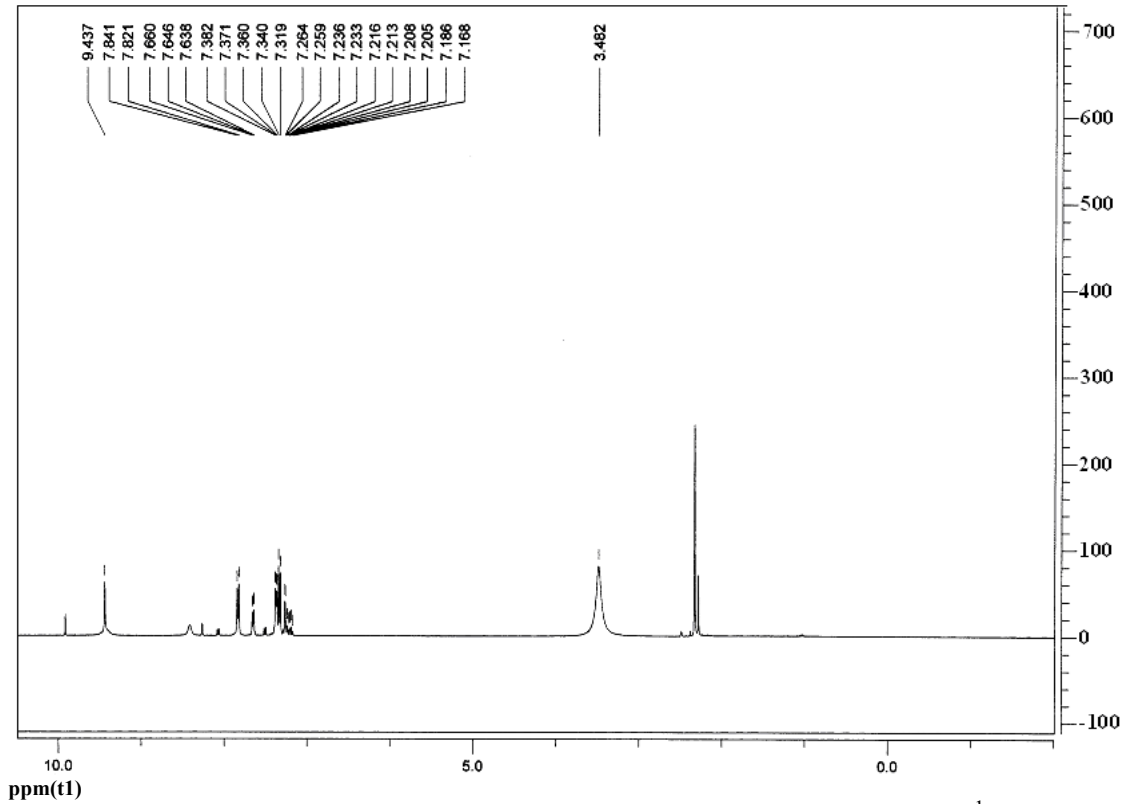
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 8,55 (s, 1H, NH), 7,40(d, $J = 7,64\text{Hz}$, 1H, H_5), 7,37 (s, 1H, H_9), 7,25 (d, $J = 7,64$ Hz, 1H, H_2), 7,23-7,20 (m, 3H, $\text{H}_{8,12,14}$), 7,03- 7,00(m, 2H, $\text{H}_{11,15}$), 6,98 (dd, $J = 7,64$ Hz, $J_2 = 2,30$ Hz, 1H, H_3), 7,89 (d, $J = 7,64$ Hz, 1H, H_4).



Şekil 4.10 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in CHCl_3 içerisindeki ^1H -NMR spektrumu



^1H NMR (400 MHz, DMSO, δ ppm) 9,43(s, 1H, NH), 7,83(s, 1H, H₉), 7,65(d, J =7,64Hz, 1H, H₅), 7,50(d, J =7,64Hz, 1H, H₂), 7,37(s, 1H, H₈), 7,25-7,20(m, 5H, H_{3,11,12,15,16}), 7,18(d, J =7,64Hz, 1H, H₄), 2,32(s, 3H, H₁₄).



Şekil 4.11 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in içerisindeki DMSO- d_6 ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.6 Ligandların ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm) ve eşleşme sabitleri(J,Hz)

	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	C ₁₆ H ₁₄ N ₂
NH	8,55 (s,1H)	9,43(s,1H)
H2	7,25 (d, J = 7,64, 1H)	7,50 (d, J =7,64, 1H)
H3	6,98 (dd, J = 7,64, J ₂ =2,30,1H)	7,25-7,20(m,1H)
H4	7,89 (d, J = 7,64, 1H)	7,18 (d, J = 7,64, 1H)
H5	7,40 (d, J = 7,64, 1H)	7,65 (d, J = 7,64, 1H)
H8	7,23-7,20(m, 1H)	7,37(s, 1H)
H9	7,37(s, 1H)	7,83(s,1H)
H11	7,03-7,00(m, 1H)	7,25-7,20(m,1H)
H12	7,23-7,20(m, 1H)	7,25-7,20(m,1H)
H14	7,23-7,20(m, 1H)	2,32(s,3H)
H15	7,03-7,00(m, 1H)	7,25-7,20(m,1H)
H16	-	7,25-7,20(m,1H)

δ,çözücü: CDCl₃ : 7,26 ppm ve DMSO-d₆: 2,52 ppm

Benzen halkası sentezi yapılan tüm bileşiklerde bulunmaktadır. Erdik, eş değer protonların kimyasal kayma değerlerinin aynı olması gerektiğini, kimyasal eşdeğer olmayan protonların kimyasal kaymalarının çoğunlukla farklı olduğunu belirtmiştir [83].

Sentezlenen ligandların yapısında bulunan benzen halkasına ait 4 proton (H_2, H_3, H_4 ve H_5) eşdeğer değildir. Bu nedenle ligandların yapısında bulunan bu tür protonların literatürde verilen 6,0-9,0 ppm kimyasal kayma değerlerinde pik vermesi gerekmektedir [92].

Sentezlenen 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandı için bu bölgede saptanan kimyasal kayma değerleri 7,65-7,18 ppm arasında doublet pik olarak görülürken 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandında 7,40-6,98 ppm arasında doublet pik vermiştir. Giriş maddesi olan indol-3- karbaldehit'in H_2, H_3, H_4 ve H_5 protonlarının kimyasal değerleri ise 8,20-7,01 ppm aralığındadır bu değerler sentezlenen ligandlarla karşılaştırıldığında protonların kimyasal değerlerinin değiştiği görülmüştür. Ligandları kendi arasında değerlendirirsek; 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandındaki $-CH_3$ grubun elektron salıcı etkisinden kimyasal kayma değerlerinin 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandındaki kayma değerlerine göre daha yukarı alanda çıkmıştır. $-Cl$ ise daha elektronegatif olduğundan kayma değerlerini aşağı alana kaydırmıştır. Ligandlara ait ($H-C=N$) protonları (H_9 'lar) 7,83 ve 7,37 ppm'de singlet olarak görülmüştür. İndol halkasındaki azot atomunun hidrojeni ($-NH$) indol-3-karbaldehit'te 10,1 ppm'de görülürken ligandalarda 9,43 ve 8,55 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Ayrıca süstitüe grupların bağlı olduğu benzen halkasındaki aromatik $-CH$ 'ların kayma değerlerine bakacak olursak ($H_{11}, H_{12}, H_{13}, H_{14}, H_{15}, H_{16}$) 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandında 4 proton vardır ve H_{11} ile H_{15} ve H_{12} ile H_{14} 'ün protonlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan aynı yerde rezonans olmuşlardır yani iki tür proton gözlenmiştir bunlarda 7,03-7,00 ppm ve 7,20-7,23 ppm'de multipler olarak görülmüştür. 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandında da 4 proton vardır ve H_{11}, H_{12}, H_{15} ve H_{16} 'nın protonları eş protonlardır aynı yerde rezonans olmuşlardır ve bu protonlar 7,25-7,20 ppm'de multipler olarak görülmüştür. 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandındaki $-CH_3$ gruba ait olan pikte 2,32 ppm'de singlet olarak görülmektedir.

Ancin ve arkadaşları çalışmalarında, 1H -NMR spektrumlarında $H-C=N$ protonlarının kimyasal kaymasını 8,6 ppm'de, aromatik $C-H$ 'ları 6,94-7,25 ppm'de, $-CH_3$ 1,89-2,27 ppm'de olduğunu rapor etmişlerdir [93].

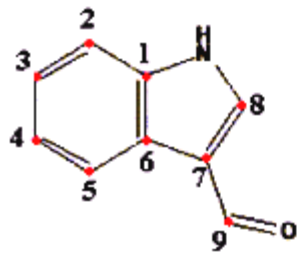
Khandar ve Nejati'nin yapmış oldukları çalışmada, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ligand protonlarının kimyasal kayma değerlerinin $-\text{CH}=\text{N}-$ 8,5 ppm, $-\text{CH}_2$ 4,04 ppm'de gözlemlendiğini bildirmişlerdir [94].

Erdemir'in 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada p-fenilendiamin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,3 ppm, 6,9 ppm, 7,6 ppm'de gözlenen keskin piklerin sırasıyla $-\text{CH}$, aromatik halka, $-\text{CH}=\text{N}-$ gruplarının protonlarına ait olduğunu söylemiştir [95].

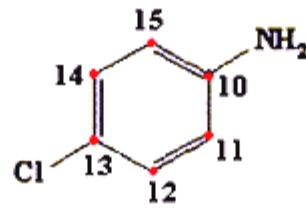
Araştırmamızın sonunda elde ettiğimiz $^1\text{H-NMR}$ verileri literatürlerde verilen değerlerle uyum içindedir [93-95].

4.6 $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumlarının Yorumlanması

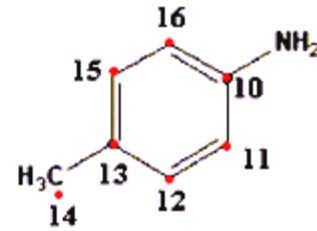
Sentezlenen 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının ve 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in DMSO-d_6 içerisinde alınan $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' de görülmektedir. Bu spektrumlar üzerinde, bileşiklerin karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri yer almaktadır. Giriş maddelerinin $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm) Çizelge 4.7'de verilirken ligandların $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ , ppm) Çizelge 4.8'de verilmiştir.



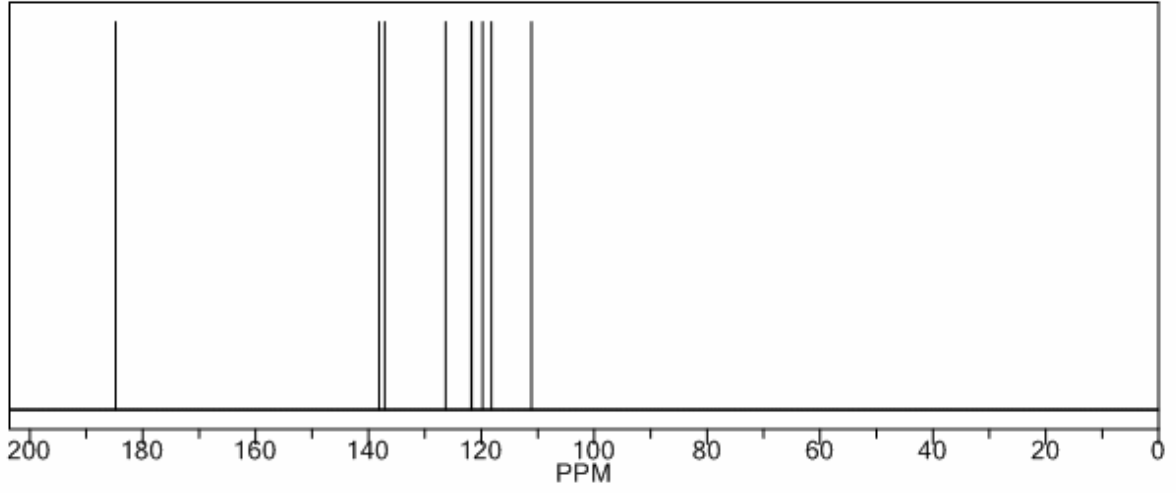
İndol-3-karbaldehit



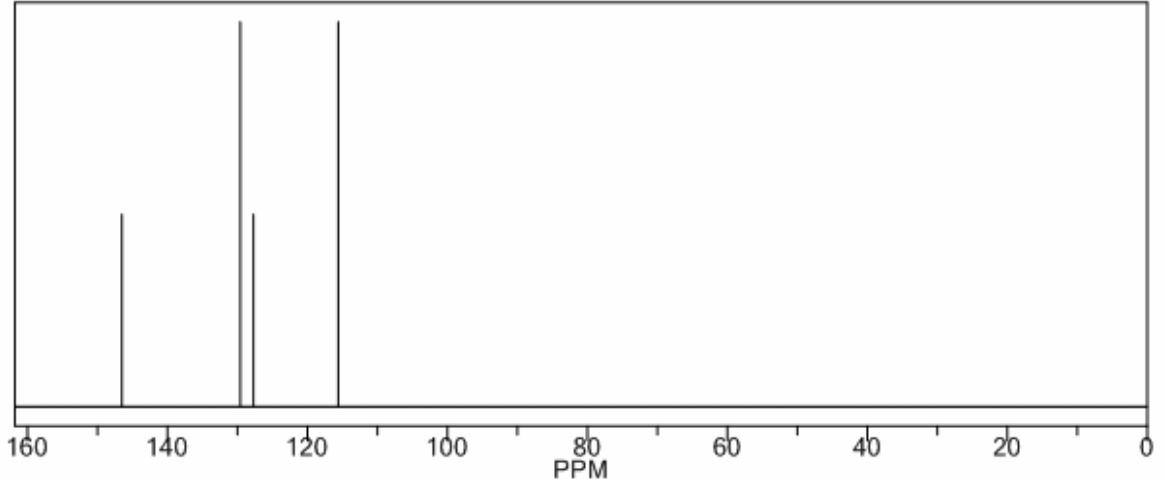
4-kloranilin



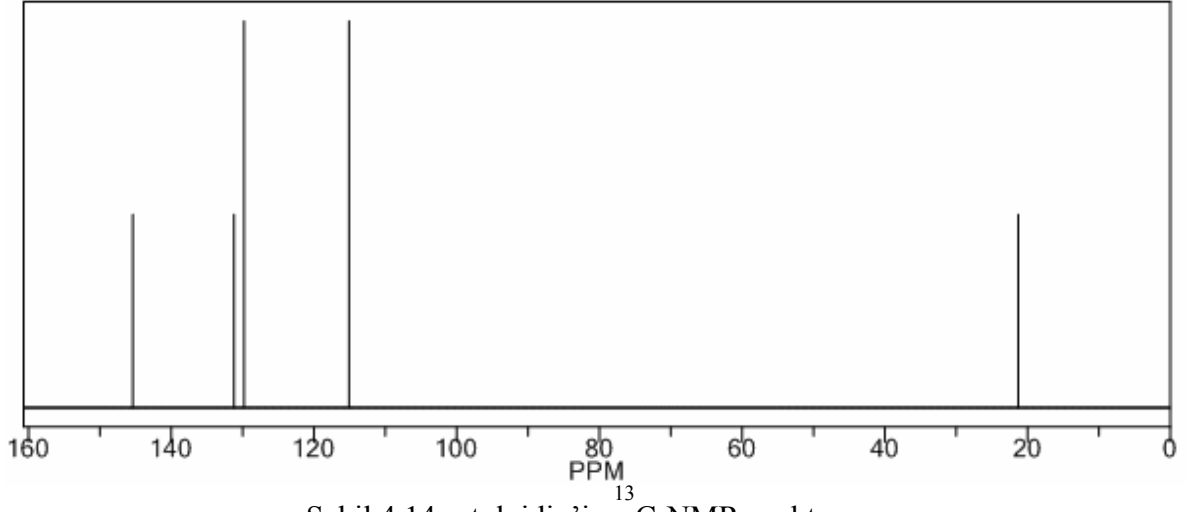
p-toluidin



Şekil 4.12 İndol-3-karbaldehit'in ^{13}C -NMR spektrumu



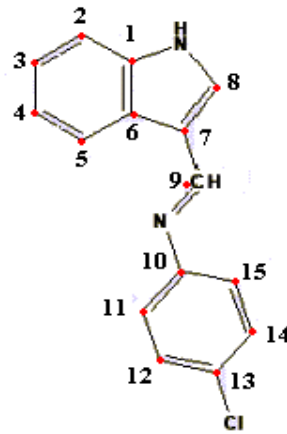
Şekil 4.13 4-Kloranilin'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.14 p-toluidin'in ^{13}C -NMR spektrumu

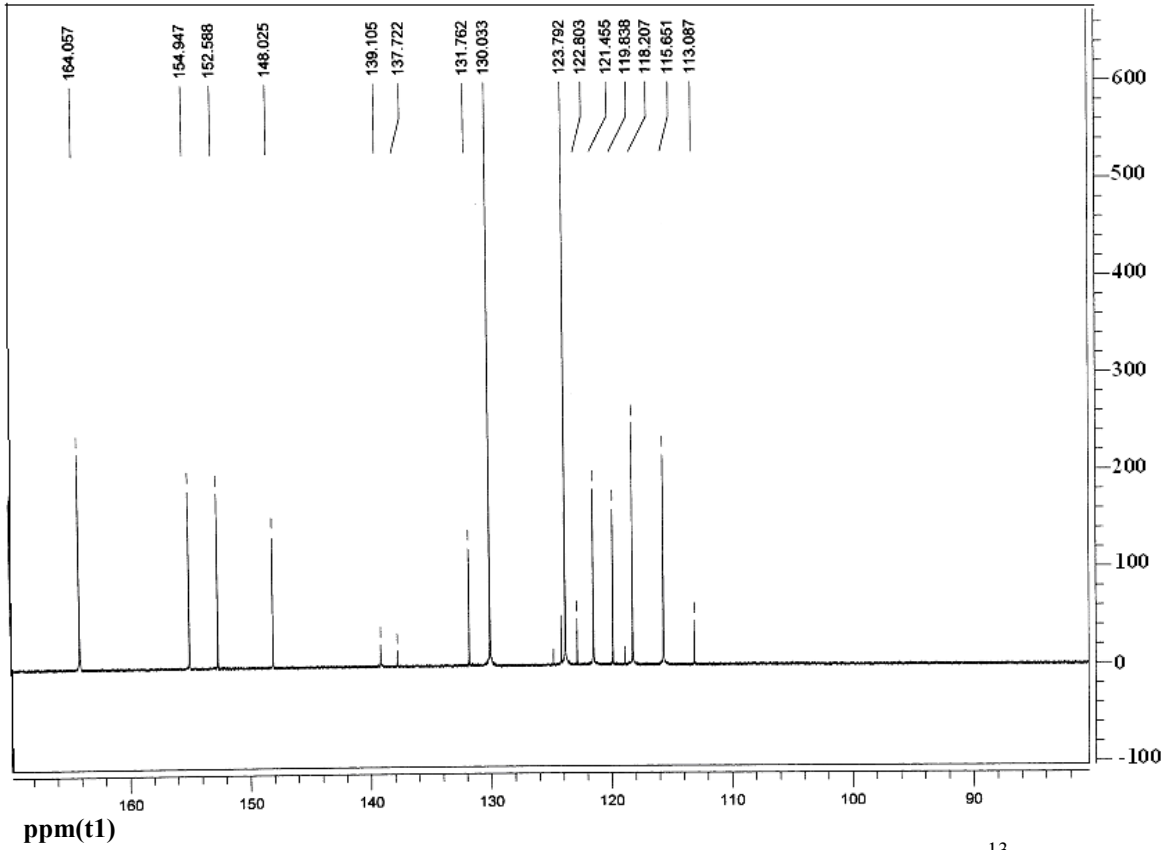
Çizelge 4.7 Giriş maddelerinin ^{13}C -NMR spektrum değerleri δ (ppm)

Giriş maddeleri	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
İndol-3-karbaldehit	137,1	111,1	121,7	119,8	121,8	126,3	118,2	138,1	184,8	-	-	-	-	-	-	-
4-kloranilin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	146,5	115,6	129,6	127,7	129,6	115,6	-
p-toluidin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	145,4	115,1	129,8	131,2	21,3	129,8	115,1

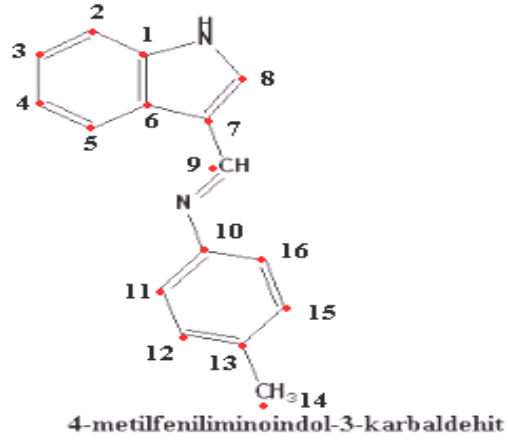


4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit

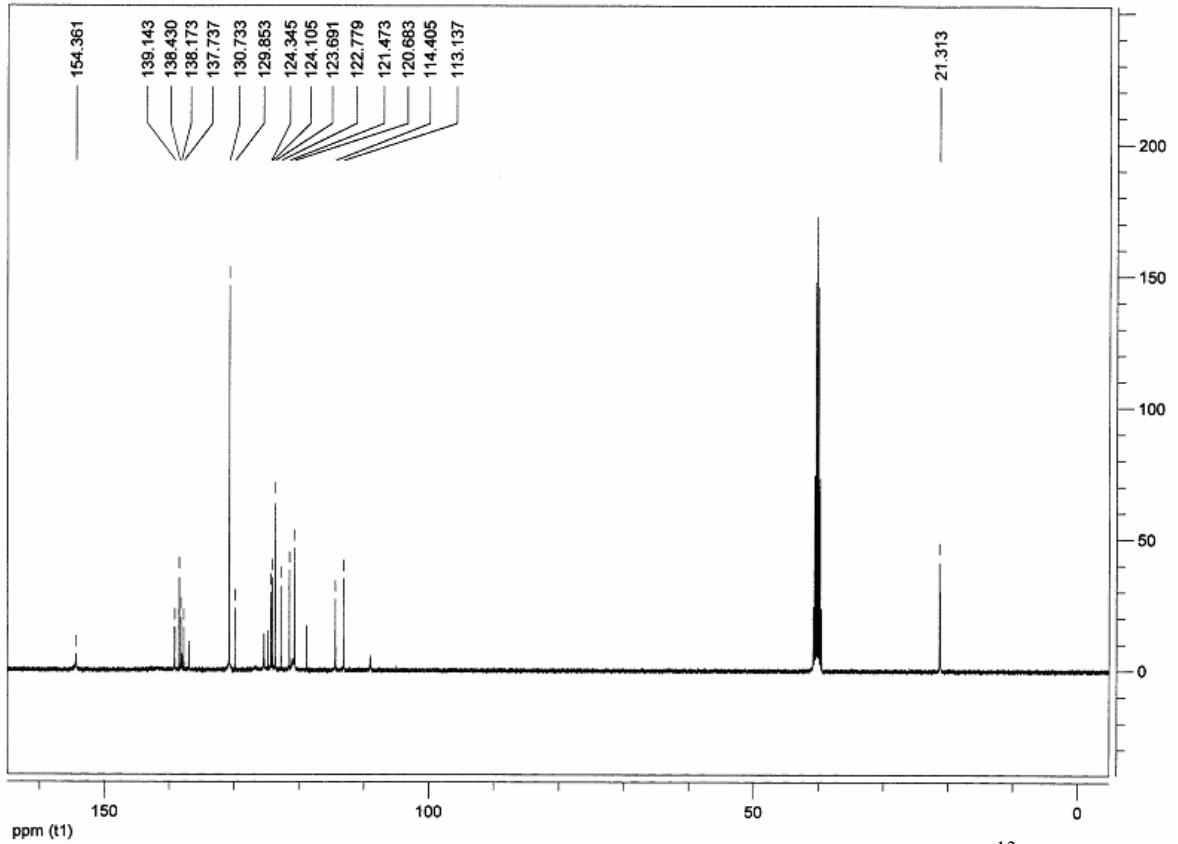
^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 164,057 (1C, C₉) , 154,947 (q, 1C, C₁₀), 152,588 (q, 1C, C₁), 148,025 (q, 1C, C₁₃), 139,105 (1C, C₈), 137,722 (1C, C₁₂), 131,762 (1C, C₁₄), 130,033 (q, 1C, C₆), 123,792 (1C, C₁₁), 122,803 (1C, C₁₅), 121,455 (1C, C₄), 119,838 (1C, C₃), 118,207 (1C, C₅), 115,651 (1C, C₂), 113,087 (q, 1C, C₇).



Şekil 4.15 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in DMSO- d_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu



^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) 154,361 (1C, C₉), 139,143 (q, 1C, C₁₀), 138,430 (q, 1C, C₁₃), 138,173 (q, 1C, C₁₁), 137,737 (1C, C₈), 130,733 (1C, C₁₂), 129,853 (1C, C₁₅), 124,345 (q,1C, C₆), 124,105 (1C, C₁₁), 123,691 (1C, C₁₆), 122,779 (1C, C₄), 121,473 (1C, C₃), 120,683 (1C, C₅), 114,405 (1C, C₂), 113,137 (q, 1C, C₇), 21,313 (1C, C₁₄).



Şekil 4.16 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in DMSO- d_6 içerisindeki ^{13}C -NMR spektrumu

Sentezlenen ligandların ¹³C-NMR'larına baktığımızda 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandı için 16 karbon atomuna ait pik görülürken, 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandı için de 15 karbon atomuna ait pik gözlenmiştir. Aromatik halkadaki C atomları (C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅ ve C₁₆) 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ve 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandları için sırasıyla; 154,947 - 113,087 ppm ve 139,43 - 113,137 ppm aralıklarında gözlenmiştir. Giriş maddeleri olan indol-3-karbaldehit'in, 4-kloranilin'in ve p-toluidin'in aromatik halkalarındaki C atomlarının kimyasal kayma değerleri ise 118,2 ppm (C₇), 146,5-115,6 ppm ve 145,5-115,1 ppm aralığındadır bu değerler sentezlenen ligandlarla karşılaştırıldığında karbon atomlarının kimyasal değerlerinin değiştiği görülmüştür. Liganların azometin grubunun (-C=N-) (C₉'lar) karbon atomlarının kimyasal kaymalarının 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandında 164,057 ppm'de, 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandında ise 154,361 ppm'de görülmüştür.

Uçan 'ın 2002 yılında yapmış olduğu çalışmada; İzonitrozo-2-asetilnaftalin ve ligandlarda, aromatik halkanın karbon atomlarına ait piklerinin kimyasal kayma değerlerinin 135,88-125,61 ppm aralığında benzer pikler halinde gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Ligandlardaki azometin gruplarının karbon atomlarına ait kaymaların ise 189,59-189,36 ppm aralığında, -CH=N'deki karbonun'da 50,19 ppm'de gözlemlemiştir [96].

Tümer ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; ¹³C-NMR spektrumunda azometin grubunun (-C=N-) karbon atomlarının kimyasal kaymalarının 166,75-161,95 ppm'de görüldüğü rapor edilmiştir [89].

Bu araştırmada saptadığımız değerler, literatürlerdeki Schiff bazlarının ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri ile uyum içindedir [89,96].

Çizelge 4.8 Ligandların ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ, ppm)

	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	C ₁₆ H ₁₄ N ₂
C1	152,588, (q,1C)	138,173, (q,1C)
C2	115,651, (1C)	114,405, (1C)
C3	119,838, (1C)	121,473, (1C)
C4	121,455, (1C)	122,779, (1C)
C5	118,207, (1C)	120,683, (1C)
C6	130,033, (q,1C)	124,345, (q,1C)
C7	113,087, (q,1C)	113,137, (q,1C)
C8	139,105, (1C)	137,737, (1C)
C9	164,057, (1C)	154,361, (1C)
C10	154,947, (q,1C)	139,143, (q,1C)
C11	123,792, (1C)	124,105, (1C)
C12	137,722, (1C)	130,733, (1C)
C13	148,025, (q,1C)	138,430, (1C)
C14	131,762, (1C)	21,313, (1C)
C15	122,803, (1C)	129,853, (1C)
C16	-	123,691, (1C)

δ,çözücü: DMSO-d₆: 40,76 ppm

4.7 TGA-DTA Ölçümlerinin Yorumları

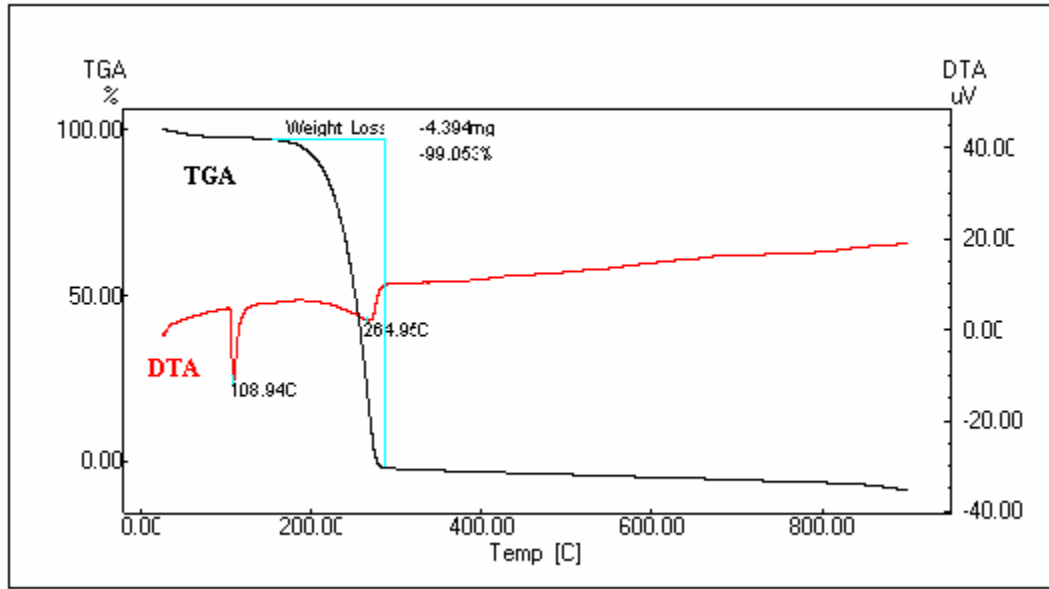
Ligand ve metal komplekslerin termogravimetrik analizleri 10-900 °C sıcaklıkları arasında ve N₂ atmosferinde (gaz akış hızı 100ml/dk) °C /dk ısıtma hızında, platin kroze içerisinde, referans (α-Al₂O₃) eşliğinde yapılmıştır. Ligandların ve metal komplekslerinin termogravimetrik analiz diagramları incelendiğinde bozunmaların benzer basamaklar üzerinden ilerlediği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte ligandlarda ve metal komplekslerde amin, fenil gruplarının kaybı gözlenmiştir. Genellikle 900 °C'de maddelerin parçalanması tamamlanmamıştır ve TG hesaplarına göre komplekslerde kalıntı olarak metal kalıntının kaldığı anlaşılmıştır.

Ligandların ve metal komplekslerinin termal bozunmaları (erime ve bozunma sıcaklıkları), bu bozunmaların kaç basamakta gerçekleştiği ve her basamaktaki %kütle kayıpları TGA-DTA termogramlarında gösterilmektedir. (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18) Ligandların metal

komplekslerinin TGA-DTA termogramları EKLER’de (Ek-3) verilmiştir. Ayrıca ligand ve komplekslerin erime ve bozunma sıcaklıkları, % kütle kayıpları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

4.7.1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit’in TGA/DTA yorumu

$C_{15}H_{11}N_2Cl$ genel formülüne sahip ligandı 180-305 °C aralığında tek basamakta bozunmuştur (bulunan kütle kaybı 99,05%, hesaplanan kütle kaybı 99,14%).

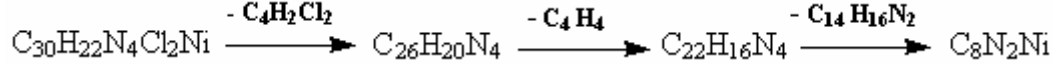


Şekil 4.17 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit’in TGA-DTA termogramı

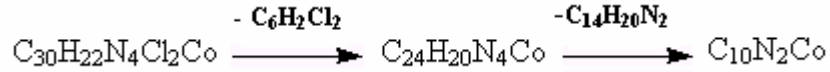
4.7.2 $C_{15}H_{11}N_2Cl$ ’in metal komplekslerinin TGA/DTA yorumu

$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Ni$ genel formülüne sahip kompleks 100-900 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 100 °C ve 265 °C arasında gerçekleşen 1. ve 2. bozunma basamağının sonunda toplam 21,19%’luk kaybın yapıdan ($C_4H_2Cl_2$) (bulunan 21,19%, hesaplanan 21,29%) uzaklaşması olarak yorumlanırken, 265 °C ile 360 °C ’deki bozunmanın 3. basamağında 9,18%’lik kayıp yapıdan (C_4H_4) (bulunan 9,18%, hesaplanan 9,17%) grubunun ayrıldığı düşünülmektedir. 390-900 °C aralığındaki 4. bozunma basamağında ise yapıdan 35,69%’lik kaybın yapıdan ($C_{14}H_{16}N_2$)’nın ayrıldığını göstermektedir (bulunan

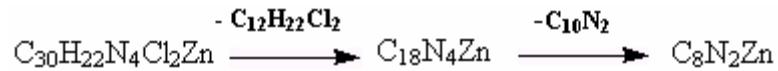
35,69%, hesaplanan 37,36%). 10 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin dört basamakta bozunmasının sonunda 33,95%'luk (C₈N₂Ni) metal kalıntısı bozunmadan kalmıştır (bulunan 33,95%, hesaplanan 32,20%).[91]. Bozunma sırası;



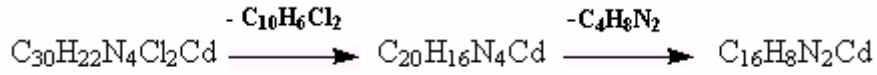
C₃₀H₂₂N₄Cl₂Co genel formülüne sahip kompleks 250-900 °C aralığında iki basamakta bozunmuştur. İlk bozunma 250-410 °C aralığında olup yapıdan 25,10%'lik bir kopmanın olduğu görülmüştür bunun da (C₆H₂Cl₂) grubuna ait olduğu düşünülmektedir (bulunan 25,10%, hesaplanan 25,50%). 410-900 °C'de gerçekleşen 2.basamaktaki bozunmanın sonunda ise yapıdan 37,76%'lik bir kopma meydana gelmiştir bu da (C₁₄H₂₀N₂)'ye aittir (bulunan 37,76%, hesaplanan 38,05%).10 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin iki basamakta bozunmasının sonunda 37,15%'lik (C₁₀N₂Co) metal kalıntısı kalmıştır (bulunan 37,15%, hesaplanan 36,42%).[91]. Bozunma sırası;



C₃₀H₂₂N₄Cl₂Zn genel formülüne sahip kompleks 40-900 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 40-440 °C arasında üç bozunma basamağı yer almaktadır ve bu bozunmaların sonunda toplam 41,77 %'lik bir kaybın (C₁₂H₂₂Cl₂)'nin yapıdan uzaklaşması olarak yorumlanırken (bulunan 41,77%, hesaplanan 41,26%), 440-900 °C'deki 4.basamaktaki bozunma sonunda yapıdan 25,54%'lik (C₁₀N₂)'nin (bulunan 25,54%, hesaplanan 25,76%) ayrıldığı düşünülmektedir. 10 °C ile 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin dört basamakta bozunmasının sonunda 32,69%'lik (C₈N₂Zn) metal kalıntısı bozunmadan kalmıştır (bulunan 32,69%, hesaplanan 32,96%) [91]. Bozunma sırası;

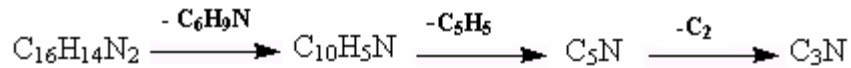


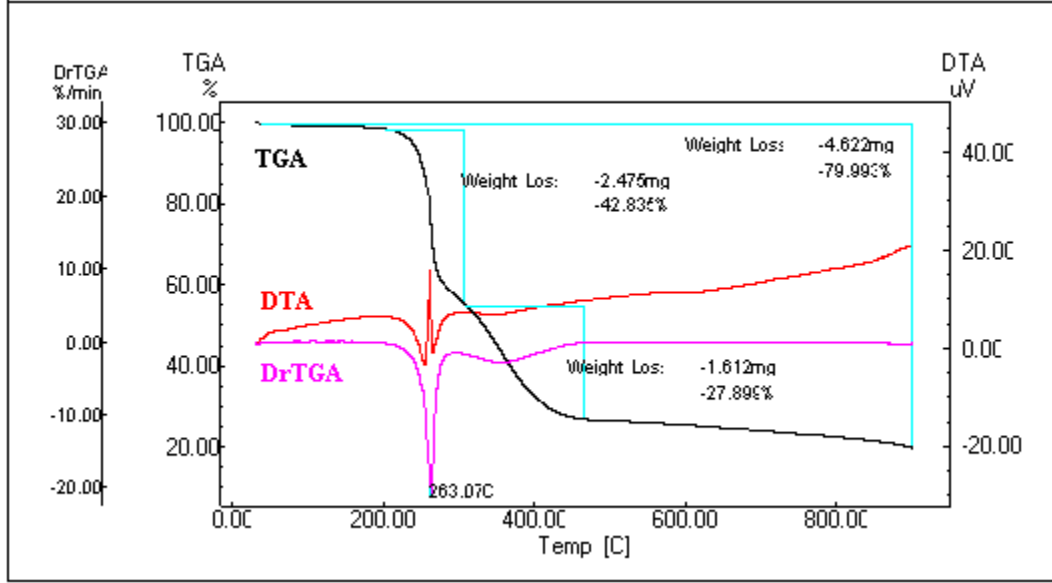
$C_{30}H_{22}N_4Cl_2Cd$ genel formülüne sahip kompleks 40–900 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 40-320 °C aralığında gerçekleşen 1. ve 2. basamaklardaki bozunmaların sonunda 31,55%'lik kayıpla yapıdan ($C_{10}H_6Cl_2$)'nin uzaklaştığı düşünülmektedir (bulunan 31,55%, hesaplanan 31,68%). 320-360 °C'deki 3.basamaktaki bozunmanın sonunda yapıdan 13,66%'lik bir kayıp söz konusudur ve buda yapıdan ($C_4H_8N_2$)'nin (bulunan 13,66%, hesaplanan 13,53%) koptuğunu göstermektedir. 560-900 °C'deki 4.basamaktaki bozunmada ise 53,15%'lik bir kayıp görülmüştür buda yapıdan ($C_{16}H_8N_2Cd$)'nin koptuğunu göstermektedir (bulunan 53,15%, hesaplanan 54,78%). 10 °C 'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin dört basamakta bozunmasının sonunda kompleksin 98,36%'lik kısmı bozunmuştur [17]. Bozunma sırası;



4.7.3 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA/DTA yorumu

$C_{16}H_{14}N_2$ genel formülüne sahip ligandın termal bozunması 225-900 °C aralığında olup üç basamakta gerçekleşmiştir. Bozunmanın sonunda 20%'lik bir kısım bozunmadan kalmıştır. 225-320 °C aralığında başlayan termal bozunmada 42,84%'lük kütle kaybı meydana gelmiştir bununda (C_6H_9N)'e ait olduğu düşünülmektedir (bulunan kütle kaybı 42,84%, hesaplanan kütle kaybı 40,60%). 320-460 °C'de ikinci kütle kaybı meydana gelmiştir ve burada da yapıdan (C_5H_5) ayrılmıştır (bulunan kütle kaybı 27,90%, hesaplanan kütle kaybı 27,80%) 460 °C'den 900 °C'ye kadar olan 3.basamaktaki bozunmada ise yapıdan 9,26%'lik (C_2)'nin ayrılması görülmektedir (bulunan kütle kaybı 9,26%, hesaplanan kütle kaybı 10,20%). 10 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin üç basamakta bozunmasının sonunda 20,01%'lik (C_3N) kalıntısının bozunmadan kaldığı görülmüştür (bulunan 20,01%, hesaplanan 21,30%) [17]. Bozunma sırası;

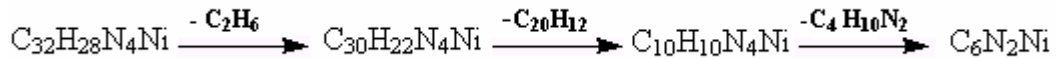




Şekil 4.18 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in TGA-DTA termogramı

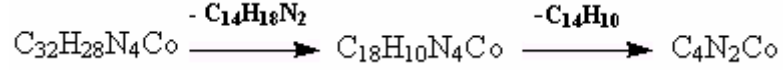
4.7.4 C₁₆H₁₄N₄'nin metal komplekslerinin TGA/DTA yorumu

C₃₂H₂₈N₄Ni genel formülüne sahip kompleks 45-900 °C aralığında beş basamakta bozunmuştur ve ilk kayıp 45-110 °C'de 5,53%'lük olup kompleksten 2 mol metil (2CH₃) grubun ayrıldığını göstermektedir (bulunan 5,53%, hesaplanan 5,70%). 110-390 °C'de gerçekleşen 2. ve 3. basamaklardaki bozunmada ise yapıdan 47,83%'lük (C₂₀H₁₂) kopması meydana gelirken (bulunan 47,83%, hesaplanan 47,85%), 395-900 °C'deki 4. ve 5. basamakta ise yapıdan (C₄H₁₀N₂) kopmuştur (bulunan 17,06%, hesaplanan 16,34%). 10 °C 'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin dört basamakta bozunmasının sonunda 29,59%'luk (C₆N₂Ni) metal kalıntısı kalmıştır (bulunan 29,59%, hesaplanan 30,11%) [17]. Bozunma sırası;

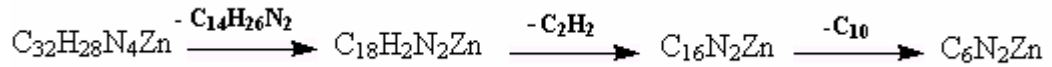


C₃₂H₂₈N₄Co genel formülüne sahip kompleks 240-900 °C aralığında iki basamakta bozunmuştur. İlk kayıp 40,94%'lük olup kompleksten (C₁₄H₁₈N₂) grubunun ayrıldığı

düşünülmüştür (bulunan 40,94%, hesaplanan 40,60%). 430-900 °C'deki 2. basamaktaki bozunmada ise 31,75%'lik bir kayıp söz konusudur bununda (C₁₄H₁₀) grubuna ait olduğu düşünülmüştür (bulunan 31,75%, hesaplanan 33,78%). 10 °C 'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin iki basamakta bozunmasının sonunda 27,31%'lik (C₄N₂Co) kalıntısı kalmıştır (bulunan 27,31%, hesaplanan 25,60%) [91].

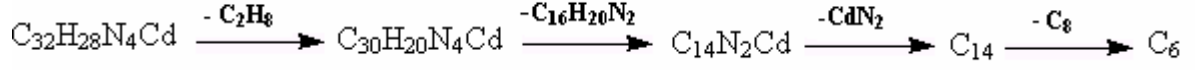


C₃₂H₂₈N₄Zn genel formülüne sahip kompleks 240-900 °C aralığında üç basamakta bozunmuştur ve ilk kayıp 240-435 °C'de 41,44%'lük olup kompleksten (C₁₄H₂₆N₂) grubunun ayrıldığı görülmektedir (bulunan 41,44%, hesaplanan 41,64%). 530-610 °C'deki 2.basamaktaki bozunmada ise yapıdan 5,70%'lik (C₂H₂) kopması meydana gelmiştir (bulunan 5,70%, hesaplanan 4,88%). 610-900 °C'de gerçekleşen 3. basamaktaki bozunmada yapıdan 22,32%'lik (C₁₀)'nun ayrıldığı görülmüştür (bulunan 22,32%, hesaplanan 22,49%). 10 °C 'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin bozunmasının sonunda 30,55%'lik (C₆N₂Zn) kalıntısının bozunmadan kaldığı görülmektedir (bulunan 30,55%, hesaplanan 30,98%) [30].



C₃₂H₂₈N₄Cd genel formülüne sahip kompleks 60-900 °C aralığında dört basamakta bozunmuştur. 60-140 °C'de 5,57%'lik ilk kayıp yapıdan (C₂H₈)'in uzaklaştığı aralık olmuştur (bulunan 5,57%, hesaplanan 5,52%). 220 ve 400 °C aralığındaki 2. basamaktaki bozunmada ise yapıdan 42,90%'lük (C₁₆H₂₀N₂) grubunun ayrıldığı düşünülmemektedir (bulunan 42,90%, hesaplanan 41,37%). 450-610 °C ve 610-900 °C'deki 3. ve 4. basamaklardaki bozunmaların sonunda ise yapıdan sırasıyla 24,19%'lük (N₂Cd) kopması

(bulunan 24,19%, hesaplanan 24,17%) ve 15,07%'lik (C₈)'nun kopması (bulunan 15,07%, hesaplanan 16,53%) meydana gelmiştir. 10 °C 'den 900 °C'ye kadar ısıtılan kompleksin bozunmasının sonunda 12,26%'lık (C₆)'nun bozunmadan kaldığı görülmektedir (bulunan 12,26%, hesaplanan 12,40%) [17].



Araştırmamızdaki bulgular literatürdeki verilen değerlerle uyum içindedir [17,30,91].

Çizelge 4.9 Ligand ve komplekslerin termal analiz sonuçları

Bileşikler	TG aralığı (°C)	Basamak Sayısı	Bulunan % Kütle Kaybı (Hesaplanan)	Değişim	Bulunan % Metalik Kalıntı (Hesaplanan)	Toplam Kütle Kaybı %
C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	180-305	1.	99,05 (99,14)	C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl	-	99,05
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Ni	100-265 265-360 390-900	1. ve 2. 3. 4.	21,19 (21,29) 9,18 (9,17) 35,69 (37,36)	C ₄ H ₂ Cl ₂ C ₄ H ₄ C ₁₄ H ₁₆ N ₂	C ₈ N ₂ Ni 33,95 (32,20)	66,05
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Co	250-410 410-900	1. 2.	25,10 (25,50) 37,76 (38,05)	C ₆ H ₂ Cl ₂ C ₁₄ H ₂₀ N ₂	C ₁₀ N ₂ Co 37,15 (36,42)	62,86
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Zn	40-440 440-900	1.,2. ve 3. 4.	41,77 (41,26) 25,54 (25,76)	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ C ₁₀ N ₂	C ₈ N ₂ Zn 32,69 (32,96)	67,31
C ₃₀ H ₂₂ N ₄ Cl ₂ Cd	40-320 320-360 560-900	1. ve 2. 3. 4.	31,55 (31,68) 13,66 (13,53) 53,15 (54,78)	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ C ₄ H ₈ N ₂ C ₁₆ H ₈ N ₂ Cd	-	98,36
C ₁₆ H ₁₄ N ₂	225-320 320-460 460-900	1. 2. 3.	42,84 (40,60) 27,90 (27,80) 9,26 (10,20)	C ₆ H ₉ N C ₅ H ₅ C ₂	C ₃ N 20,01 (21,3)	79,99
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Ni	45-110 110-390 395-900	1. 2. ve 3. 4. ve 5.	5,53 (5,70) 47,83 (47,85) 17,06 (16,34)	2CH ₃ C ₂₀ H ₁₂ C ₄ H ₁₀ N ₂	C ₆ N ₂ Ni 29,59 (30,11)	70,41
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Co	240-430 430-900	1. 2.	40,94 (40,60) 31,75 (33,78)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ C ₁₄ H ₁₀	C ₄ N ₂ Co 27,31 (25,60)	72,69
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Zn	240-435 530-610 610-900	1. 2. 3.	41,44 (41,64) 5,70 (4,88) 22,32 (22,49)	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ C ₂ H ₂ C ₁₀	C ₆ N ₂ Zn 30,55 (30,98)	69,45
C ₃₂ H ₂₈ N ₄ Cd	60-140 220-400 450-610 610-900	1. 2. 3. 4.	5,57 (5,52) 42,90 (41,37) 24,19 (24,17) 15,07 (16,53)	C ₂ H ₈ C ₁₆ H ₂₀ N ₂ N ₂ Cd C ₈	C ₆ 12,26 (12,40)	87,74

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada; sırasıyla iki Schiff bazı ve sekiz metal kompleksi literatürde verilen yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. 4-kloranilin ve p-toluidin (4-metilanilin) aminleri ile İndol-3-karbaldehit'in kondenzasyon tepkimesi ile literatürde bulunmayan iki yeni ligand ve bu ligandlarında Co(II), Ni (II) Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen 10 yeni ligand ve kompleksin yapısı FT-IR, TGA/DTA, UV-Vis spektrumları, magnetik duyarlılık, erime noktası tayini, iletkenlik ölçümleriyle, bu yöntemlere ek olarak iki ligandın yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Bulgular ve Tartışmalar bölümünde verilen tüm bulgular literatür bilgileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

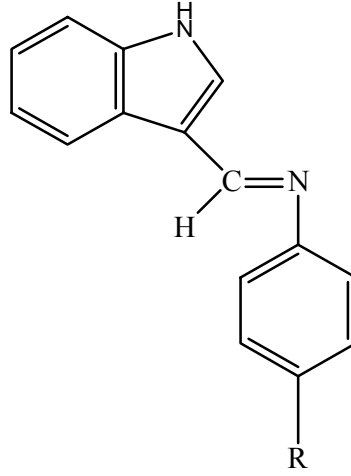
1. Erime noktalarının dağılım aralığı;ligandlarda 105-122 °C, komplekslerinde 125-323 °C olmuştur. Ligandlar DMSO, DMF, etanol ve kloroform'da çözünürken, karbontetraklorür ve hegzan'da az çözünmüştür. H₂O'da ise çözünmemiştir. Kompleksleri ise DMSO, DMF, etanol ve asetonitril'de çözünmüş, H₂O, hegzan ve karbontetraklorür'de çözünmemiştir.

2. FT-IR, TGA/DTA, UV-Vis, magnetik süsseptibilite, molar iletkenlik ¹H-NMR ve ¹³C-NMR bulguları ile literatür verileri dikkate alınarak ligandlar ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.Ligandların hazırlanması sırasında farklı süstitüe grup içeren mono aminler seçilmiş, bu ligandların yapılarının şeklinde (Şekil 5.1) olduğu sonucuna varılmıştır.

3. Ligandların Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları tetrahedral olarak önerilmiştir. Bu yapıda, metal iyonu, imin azotu ve indol'ün azotundan koordinasyona girmiştir. Komplekslerin yapıları Şekil 5.2'de görüldüğü gibidir.

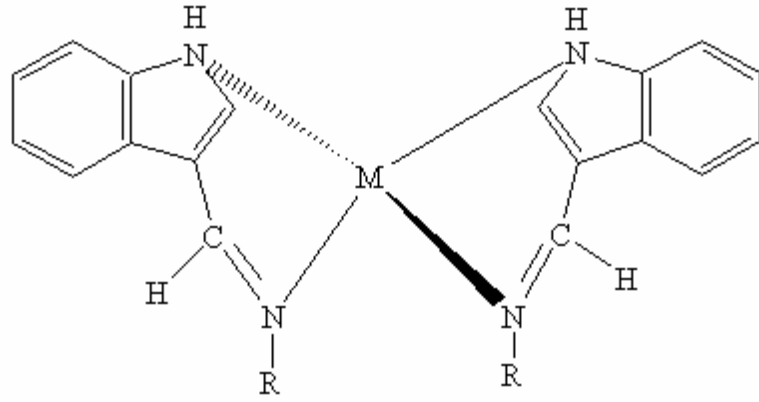
4. Ayrıca çalışmanın ikinci bölümünü oluşturan Schiff bazlarındaki farklı süstitüe grupların (-Cl ve-CH₃) ve Schiff bazlarının metal komplekslerindeki farklı metallerin

termal kararlılığa nasıl etkidiğini görmek için sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları termogravimetri (TGA/DrTGA), diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri ile de incelenmiştir ve bunun sonucunda ligandların Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin 10 -900 °C aralığında incelenen termal bozunmalarının sonunda sadece 62-67% bozunmaya uğradığı görülmüştür, termal kararlılık yönünden nikel ve çinko komplekslerinin daha kararlı oluşuna ayrıca liganlar aralarında karşılaştırıldıklarında ise 4-metilfeniliminoindol-3-karbaldehit ligandının 4-klorfeniliminoindol-3-karbaldehit liganda göre daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır ve bu kararlılıkta metil grubunun elektron salıcı etkisinden ileri geldiği düşünülmüştür , ayrıca TGA eğrilerinin incelenmesi ile kompleksler oluşurken suyun koordinasyona katılıp katılmadığı tespit edilmiştir yani magnetik süsseptibilitede komplekslerin yapılarının tetrahedral olması gerektiğini TGA’da desteklemiştir. Çünkü TGA/DTA termogramlarında yapıya bağlı koordine su molekülleri görülmemiştir.



R= C₆H₄Cl, C₇H₇

Şekil 5.1 Ligand yapısı



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

Şekil 5.2 Kompleks yapısı

BÖLÜM VI

ÖNERİLER

Bu çalışmada; İndol-3-karbaldehit'den çıkılarak, 4-kloranilin ve p-toluidin (4-metilanilin)'den iki yeni Schiff bazı ve Ni(II), Zn(II), Co(II) ve Cd(II) asetat ile 8 kompleks sentezlenmiştir.

1. Yaptığımız çalışmadan yararlanılarak; İndol-3-karbaldehit'in farklı amin gruplarıyla kondenzasyon reaksiyonlarından yeni Schiff bazlarının sentezlenmesini ve bu ligandların da farklı metallerle kompleksleri sentezlenip literatüre yeni ligandlar ve kompleksler kazandırılmasını, eğer sentezlenecek maddelerin termal özellikleri incelenecekse ligandların aminleri seçilirken aminlerin süstitüe yada dallanmış olmasını, metal seçiminde ise uranyum, molibden, lantan gibi metallerden yana tercih kullanılmasını, (bu metallerin komplekslerinin termal açıdan daha kararlı olduğu literatürlerde yer almaktadır)

2. Termal analiz sonuçlarını desteklemek amacıyla ligand ve komplekslerin GC-MS'le (kütle fragmantlarını belirlemede) analizlerinin yapılmasını,

3. TGA/DTA sonuçlarından özel programlar yardımıyla termodinamik parametre hesaplarının yapılmasını,

4. Süstitüe grupların ve metallerin termal kararlılığa nasıl etkidiğini anlamak için yapıların X-ray'lerinin çekilmesini,

5. Bu çalışmada, sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin araştırılmasını, (antimikrobiyal, antitümör etkilerinin olup olmadığı)

6. Bazı metallerin ekstraksiyon ile ayrılmasında yada tayininde kullanılabilirliğine bakılmasını,

7. Sentezlenen komplekslerin ligand değiştirici sabit faz maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasını,

8. Komplekslerin farklı çözücü ve farklı tarama hızlarında elektrokimyasal davranışlarının incelenmesini, önermekteyim.

KAYNAKLAR

- [1] Patai, S., The Chemistry of Carbon Nitrogen double bond group, London, 1970.
- [2] Schiff, H., Untersuchungen über salicinderivate, Annalen der Chemie, 150, 193-200, 1869.
- [3] Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T., Tricyclische orthokondensierte Nebenvolenzringe, Annalen der Chemie, 503, 84-127, 1933.
- [4] Oyama, N., Takeo and Nakanishi, M., Electrochemically polymerized N,N - dimethyl aniline film containing tris-(bathophenanthrolinedisulfonato) iron (II/III) complexes, J. Macromol. Sci. Chem., A 24 (3 & 4): 37388, 1997.
- [5] Bella, S.D., Fragala, I. Leonardi, N. and Sortino, S., Inorganica Chimica Acta, 357, 3865-3870, 2004.
- [6] Taylor, K., Reglinski M. and Wallece, J., D. Polyhedron, 23, 3201-3209, 2004.
- [7] Hanack, M., Deger, S. and Lange, A., Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes, Coord.Chem.Rev., 83-115, 1988.
- [8] Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Vallentini, G., Polymer effect on catalysis by macromolecules / transition metal complexes, J.Macromol. Sci.Chem., A:26 (2 & 3):327-347, 1989.
- [9] Scovill, J.P., Klayman, D. and Franchino, F., J.Med. Chem, 25-1261, 1982.
- [10] West, D.X. and Pannell, L.K., Transition Met. Chem, 14-457, 1989.
- [11] Mitra Ghassemzadeh, Leyla Fallahnedjad, Majid M. Heravi, and Bernhard Neumu"ller, Synthesis, characterization and crystal structure of new silver (I) and palladium(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties, Polyhedron 27 ;1655–1664, 2008.
- [12] Beraldo H., Gambino D., Mini Rev. Med. Chem., 4,31;(b) A. Go´mez Quiroga, C. Navarro Ranninger, Coord. Chem. Rev., 248; 11, 2004.
- [13] Kucukguzel, I., Kucukguzel, S.G., Rollas, S. and Kiraz, M., Bioorg. Chem. Lett., 11,1703, 2001.
- [14] Muslin, L., Roth, W., Erlenmayer, H., Helv. Chim. Acta, 36, 886, 1953.
- [15] Elzbieata, C., Zygmunt, E., Romuald, K., Hanna, K. and Elzbieata Z., Diss. Pharm., 15 (5) 369, 1964.
- [16] Reddy, S.P. and Reddy, H.K., Polyhedron, 19, 1687- 1692, 1994.

- [17] Sharaby, C.M., Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from[N1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde, *Spectrochimica Acta*, 66; 1271–1278, 2007.
- [18] Blower, P.J., Small Coordination complexes as radiopharmaceutical for cancer targeting, *Transition Met. Chem*, 23, 109-112, 1998 .
- [19] Reichert, D.E., Lewis, J.S. and Anderson, C. J., Metal complexes as diagnostic tools, *Coordination Chem.Rev*, 184,3-66, 1999.
- [20] Salman, H. Siddiqi., *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, Volume 14, Issue 1, 34, 1991.
- [21] Gaber, M., Issa R.M., Aly, F.A. and Ayad M.I., Studies of Ti (IV) and Zr (IV) chelates with N₂O₂; Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines, *Thermochimica Acta*, Volume 155, 10 p.309-316, 1989.
- [22] Atkins, P.W. and Shriver, D.F., *Inorganic Chemistry*, 485-508, 1999.
- [23] Petrucci, R.H., Harwood, W.S. and Herring, F.G., *Genel Kimya 2*. Palme yayıncılık, 953, Ankara, 2002.
- [24] Soliman, A.A., Saadia A.A., Adel Orabi, Spectral and thermal studies of some chromium and molybdenum complexes with ONO donor Schiff bases, *Spectrochimica Acta* , 65 ; 841–845, 2006.
- [25] Koç, Z.E., Schiff Bazları Sentezleri ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2001.
- [26] Chukhadzhyan, G. A., Sarkisyan, E. L., Elbakyan, T.S., *Coord. Chim.*, 2 (7) 965, C.A. Vol., 85,149530, 1976.
- [27] Mouchan, L.A., Kudryavtsev, A.S., and Savich, I.A., *Zh. Fiz. Chim.*, 43(6) 1584, 1969.
- [28] Mix, H., Kurros, E., Wilcke, F.W., Reishing, J., Schulz, W., Fuhrmann, H., Grassert, I. and Fuchs, W., Meissener, J., Patent Ger (East) 99, 556 (Cl.C.07c), C.A. Vol. 80, 132760 j, 1973.
- [29] Barchan, G. P., Dorofeenko, G.N., Chigorenko, G.G., Ryabukhin Yu, I., Chigrina V.A., Patent SSSR 810, 777, C.A. Vol. 95 64965, 1981.

- [30] Dede, B., Karipcin, F., Cengiz, M., Novel homo - and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases, synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2008.
- [31] Mülazımoğlu, A. E., Mülazımoğlu, İ. E., Mercimek, B., Synthesis, Characterization, Modification and Investigation of Electrochemical Behaviors of 4-[(2-Hydroxyethylimino) Methyl] Benzene - 1,3- Diol, Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi Sayı 26, S. 167 –176, 2008.
- [32] Şerbetçi, Z., Alkan, C., Synthesized and Characterization of the 4- (1h- Imidazole [4,5-F] [1,10] Phenanthroline–2-II) - N,N'- Dimethylbenzenamine Ligand and its' Metal Complexes, *Science and Eng. Journal of Fırat Univ.* 20 (1), 91-97, 2008.
- [33] Singh, K., Singh Barwa, M. and Tyagi, P., Synthesis, characterization and biological studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with bidentate Schiff bases derived by heterocyclic ketone, *European Journal of Medicinal Chemistry* 41,147-153, 2006.
- [34] Kumar, D.N. and Garg, B. S., Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N₂O₂ donor groups, *Spectrochimica Acta*, 141-147, 2006.
- [35] Yorulmaz, E. ve Akay A., Investigation of schiff bases with thermal methods, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Ankara, 2005.
- [36] Li, M., Hu, P., Zhu, J., Liu, Y. and Xu, K., Study on synthesis and anti-bacterial activities of some new transition metal complexes with Schiff base ligand containing pyridine and amide moieties, *Chin. J. Chem.*, 22; 162-166, 2004.
- [37] Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E. ve Vilayetoğlu, A.R., Synthesis and Properties of Novel Schiff Base Oligomers Based on Oligo-4-Hydroxybenzaldehyde, *Journal of Polymer Science*, 42; 1120-1125, 2004.
- [38] Fatu, D. and Popescu, V., The thermal behaviour of some Co(II) complex combinations with Schiff bases. *J. Therm. Anal. Cal.*, 71; 521-529, 2003.
- [39] El-Said, A.I., Studies on some Nickel(II) and Cobalt(II) mixed ligand complexes of arylsalicyl-alimine and other ligands, *J. Therm. Anal. Cal.*, 68; 917-929, 2002.
- [40] Uçan, İ. H., The synthesis of Fourdentate Schiff Bases and Their Complexes with Cu(II) and Ni(II) S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi S.17, 23-28, Konya, 2000.

- [41] Sevgi, E., Bazı Schiff Bazları Cu(II), Ni(II), Sn(II) komplekslerinin yapılarının aydınlatılması ve kararlılık sabitlerinin hesaplanması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara,1995.
- [42] Martin-Zarza, P., Gili, P., Mederos, A., Medina, A., Valenzuela, C. and Bernalte, A., Thermal studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with schiff base derivatives of 1h-indole-3-ethylene-salicylaldimine, *Thermochimica Acta*, Volume 156, Issue 2, 30, 231-238, 1989.
- [43] Şener, K., Bazı Tridentat schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, K.S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 1999.
- [44] Oskay, E., Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara, 1990.
- [45] Çolak, A.T., Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, K.S.Ü., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 1999.
- [46] Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. and Logue, M.W. *Organic Chemistry*, 1.Baskı, Öncü Basımevi, 563-564 , 2001.
- [47] Pratt, E. F. and Kamlet, M. J., Reaction rates by distillation. IX the condensation of anilines with benzaldehydes. *J. Of Org. Chem.*, 26, 4029-4032, 1961.
- [48] Mokhles, M., Spectroscopic Characterization of some Tetradentate Schiff Bases and Their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Zn(II), *J. of the Chinese Chem. Society*, 48, 153-158, 2001.
- [49] Bilman, J. H. and Tai, K. M., Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and structurally related compounds. *J. of Org. Chem.*, 23, 535-539, 1958.
- [50] Bıçak, N., 1,2-Asenaftendion'un primer aminlerle doğrudan ve metal iyonları varlığındaki reaksiyonları, İ.T.Ü. Kimya.Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul, 1980.
- [51] Solomons, G., and Fryhle, C., *Organik Kimya LiteratürYayıncılık, Bölüm II Organik Kimya 7.Basımdan Çeviri. LiteratürYayıncılık*, 2000.
- [52] Beyer, H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, 174-177, Stuttgart, 1980.
- [53] Atakol, O., ve Gündüz, T., Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi Ankara, 1986.
- [54] Brown, W.H., *Organic Chemistry. Saunders College Publishing*, 674-675, 1995.

- [55] Kale, C. ve Atakol, O., Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-8, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2004.
- [56] Leibermeister, K., Z. Naturforsch B, 5, p. 79, 1950.
- [57] Javier Garcia-Tojal, Roberto Cortes, Inorg. Chim. Acta., 249, 25-32, 1996.
- [58] Moses, K., Woode, R., Bryan, F. And Adzei Bekoe, D., Acta Cryst. C, 43, 2324-2327, 1987.
- [59] Logan, R.H., Instructor of Chemistry Dallas Country Community College District, North Lake College.
- [60] Offe, H.A., Siefken, W., Domagk, G., Naturforsch Z., Teil B 7: 446, 1952.
- [61] Johnson, D.K., Pippard, M.J., Murphy, T.B. and Rose, N.J., J.Pharmacol Exp.Ther. 221: 339, 1982.
- [62] Johnson, D.K., Murphy, T.B., Rose, N.J., Goodwin, W.H. and Pickart, L., Inorg.Chim.Acta 67: 159, 1982.
- [63] Pickart, L., Goodwin, W.H., Burgua, W., Murphy, T.B. and Johnson, D.K., Biochem. Pharmacol 32: 3868, 1983.
- [64] Sandler, R. S., Karo, W., Organic Functional Group Preparations, Academic Pres, New York, 1986.
- [65] Drozdak, Allaert, Ledoux, B., Dragutan, N., Dragutan, I., V. and Verpoort, F., Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands efficient catalysts for organic and polymer syntheses, Coordination Chemistry Reviews, 249; 3055–3074, 2005.
- [66] Du X. D. and Yu X. D., Synthesis of Catalytically Active Polymer – Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins. Journal of Polymer Science, 35; 3249-3254, 1997.
- [67] Krishnan, R. and Vancheesan, S., Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H₂O₂. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 157; 15-24, 2000.
- [68] Bahramian, B., Mirkhani, V., Moghadam, M. and Tangestaninejad, S., Manganese (III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate, Catalysis Communications, 7; 289–296, 2006.

- [69] Birbiçer, N., Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, s.13.(Yayınlanmamış) Şubat, Adana, 1998.
- [70] Cotton, F.A. and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 3.ed., 503-505, 514, 833, 836, 845, 846,892, 894, 1972.
- [71] Purcell, K.F. and Kotz, J.C., *Inorganic Chemistry II*, p. 527,528, 1977.
- [72] Tunalı N.K., Özkar S., *Anorganik Kimya*, 4. Baskı, Kasım,Gazikitabevi, Ankara, 1999.
- [73] Balcı, M., *Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları (Ders Notları)*, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Yayınları, 1. Bölüm Organik Kimyada Bağ Teorisi.
- [74] Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A. and Mena, G., *Coordination Chemistry Reviews*, 119:67-88, 1992.
- [75] Robert J. Angelici, *Synthesis and technique Inorganic Chemistry*.
- [76] Gündüz, T., *İnstrümental Analiz* , 3. Baskı, Bilge Yayıncılık (Tercüme ve Dağıtım) Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, s.352-368, 1993.
- [77] Karapınar, N., Doktora Tezi, Oksimlerin Bazı Analitik Uygulamalarının İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2004.
- [78] Toğrul, T., *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 101-117, Ankara, 1995.
- [79] Koç, Z.E., Tiripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi,Konya, 2006.
- [80]Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 273-284, Ankara, 1997.
- [81] Deepa Sinha, Anjani K. Tiwari, Sweta Singh , Gauri Shukla ,Pushpa Mishra, Harish Chandra, Anil K. Mishra, Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde, *European Journal of Medicinal Chemistry* 43; 160-165, 2008.
- [82] Barandika, M.G., Cortes, R., Lezama, L., Urtiaga, M.K. Arriortua, and Rojo, Synthesis and magnetostructural characterization of two ferromagnetic nickel (II) dimers, 3 . *Chem. Soc. , Dalton Trans*; 2971-2976, 1999.

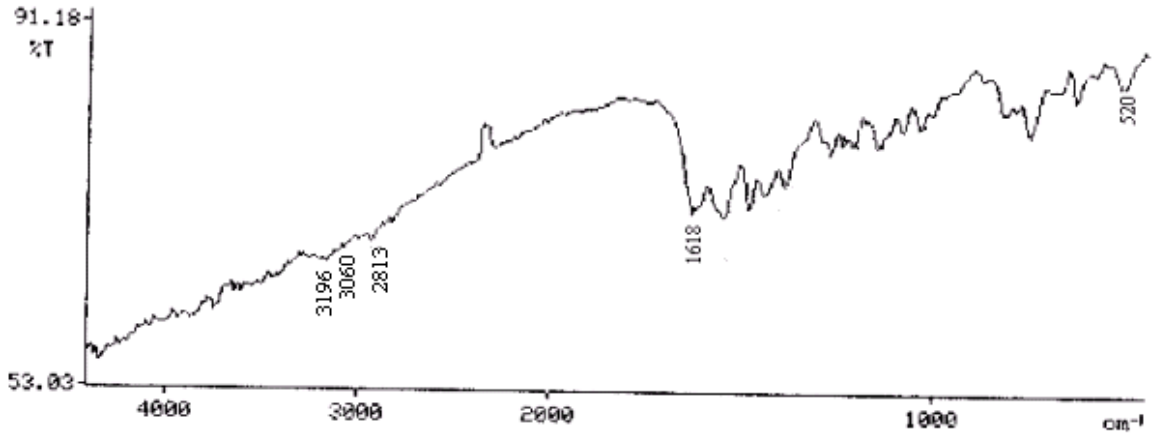
- [83] Erdik, E., Denel Organik Kimya 4.Baskı (Genişletilmiş), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Gazi Kitabevi, Ocak, 2007.
- [84] Uçan. H.İ., Karataş, İ., İrez, G., Devenci, M.A. and Mercimek, B., Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem. 27, 455, 1997.
- [85] Uçan S.,Y. and Mercimek B., Synthesis and characterization of tetradentate N₂O₂ schiff base ligands and their transition metal complexes, Synth. React. Inorg. Met-Org. and Nano-Metal Chem. 35, 197, 2005.
- [86] Sousa-Peadres, A., Garcia – Vazquez, J.A., Camina, N., Romero, J., Duran, M. L., Sousa, A., Electrochemical synthesis and crystal structure of cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes with 2 – pyridinecarbaldehyde - (20 - aminosulfonylbenzyl) hydrazone. Polyhedron 27, 3391-3397, 2008.
- [87] Demircan. A., Enstrumantal Analiz Ders Notları, 2002.
- [88] Gök. Y. and Bekaroğlu, Ö., The Synthesis and complex formation of stereoisomers of some new vic-dioximes synth. react. Inorg. Met-Org. Chem., 11,621, 1981.
- [89] Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S., Synthesis and characterization of mononuclear Cu(II), Co(II) and Ni(II) chelates with new bidentate aromatic Schiff bases. Synth. React. Inorg. Met.–Org. Chem 27(5), 775-786, 1997.
- [90] Yüzüak, N., Synthesis and characterization of some polymeric Schiff bases and their metal complexes, (M. Sc. Thesis) Gazi University Institute of Science and Thecnology, 2005.
- [91] Dede, B., Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007.
- [92] Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [93] Ancin, N., İde. S. Oztaş, S. G. Tüzün M., Journal of Molecular Structure 606, 45-50, 2002.
- [94] Khandar, A., Nejati, K., Polyhedron 19, 607-613, 2000.
- [95] Erdemir, S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.

[96] Uçan, Y. S., İminooksimli Schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2002.

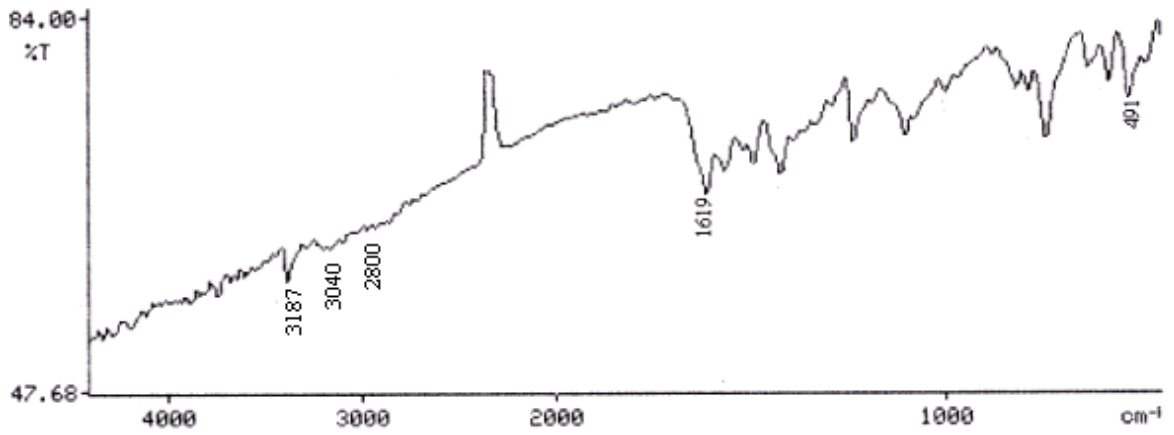
BÖLÜM VI

EKLER

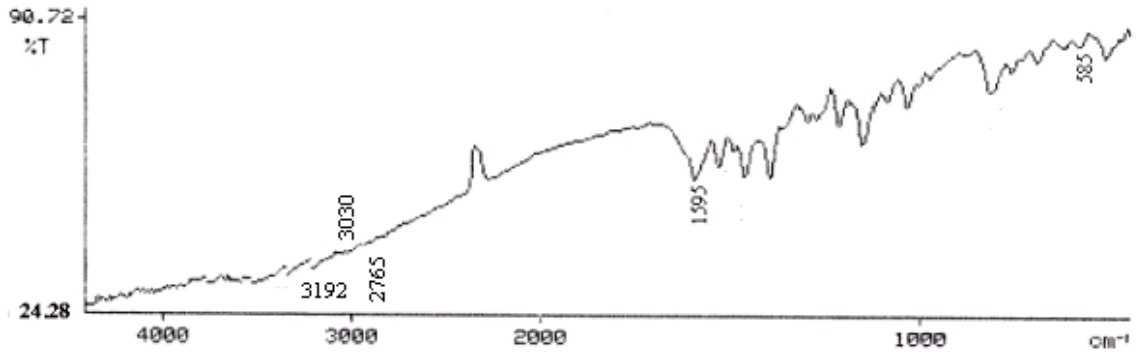
Ek-1 Metal komplekslerin IR spektrumları



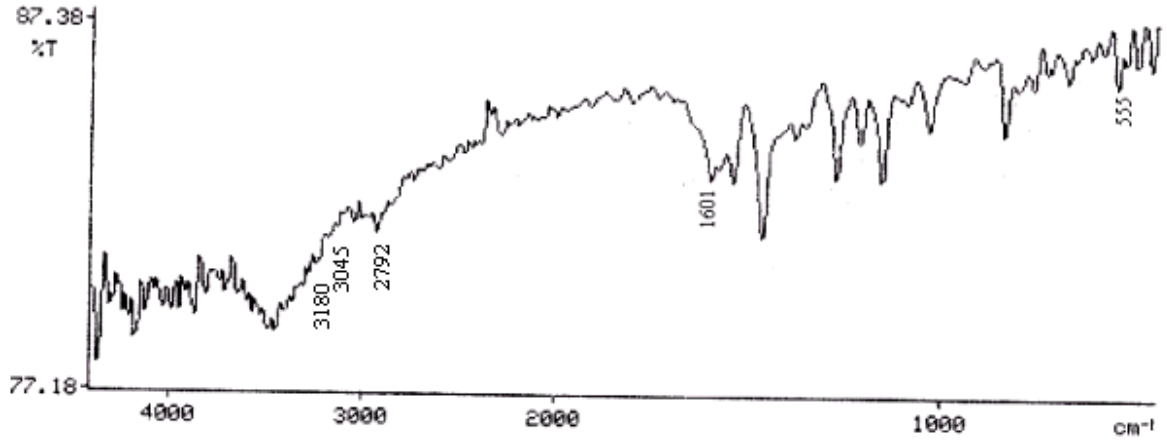
Şekil 1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi'nin IR spektrumu



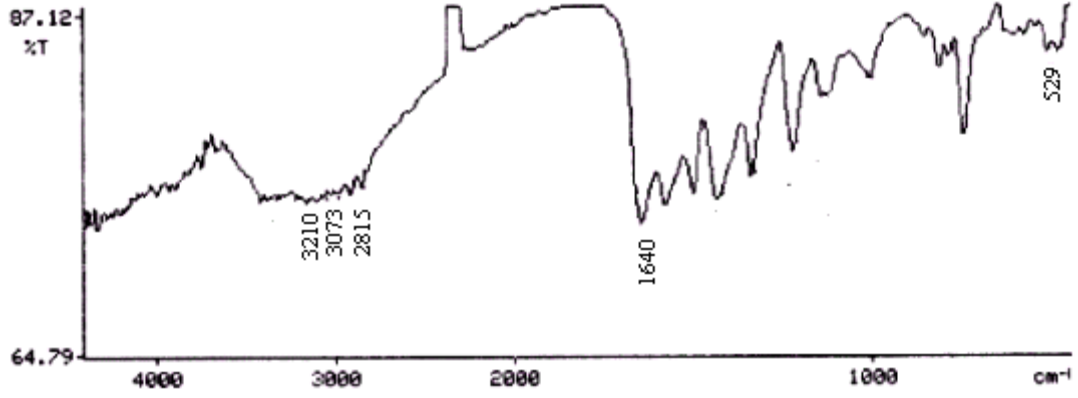
Şekil 2 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi'nin IR spektrumu



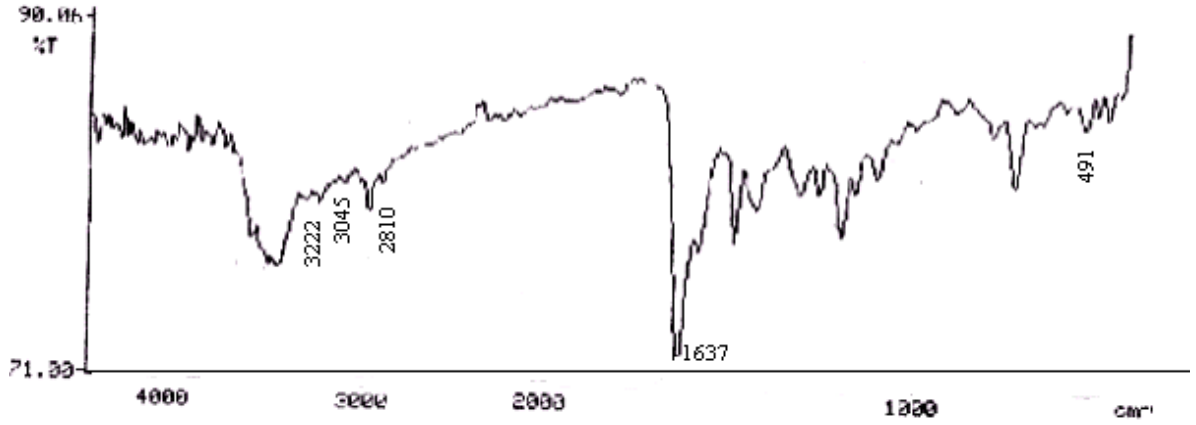
Şekil 3 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi'nin IR spektrumu



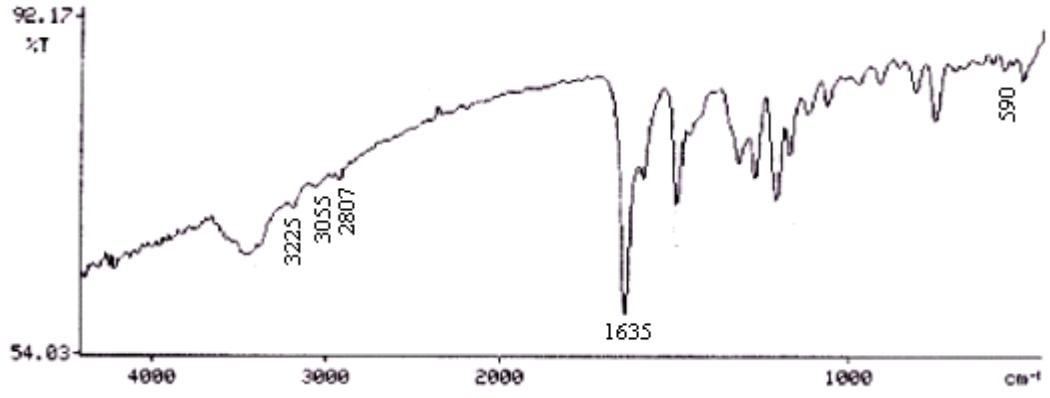
Şekil 4 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi'nin IR spektrumu



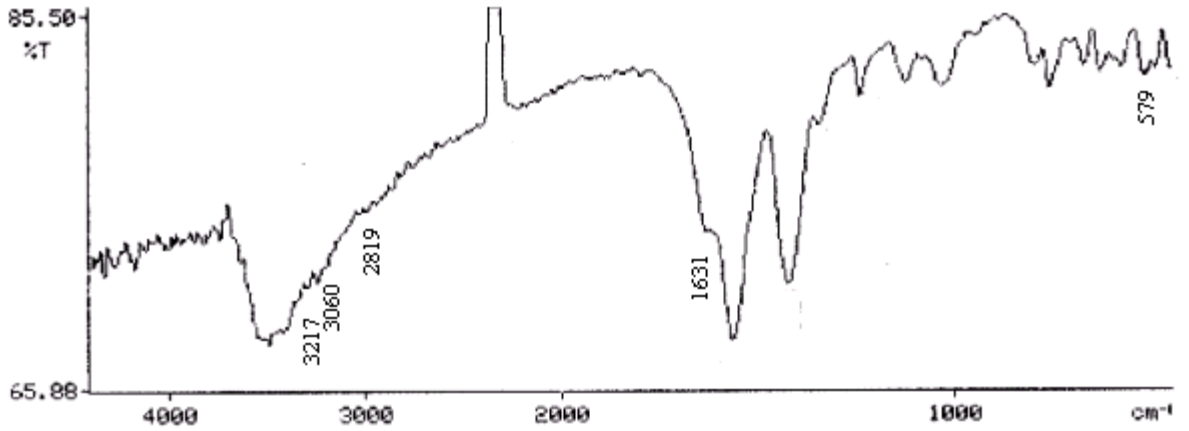
Şekil 5 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi'nin IR spektrumu



Şekil 6 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi'nin IR spektrumu

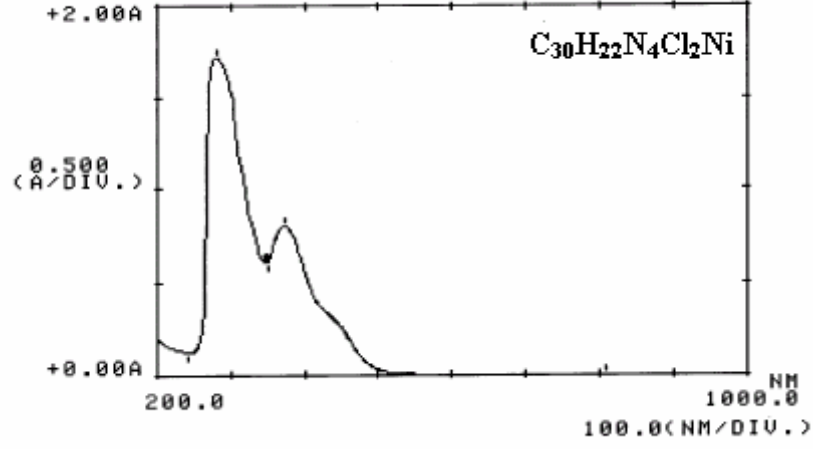


Şekil 7 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi'nin IR spektrumu

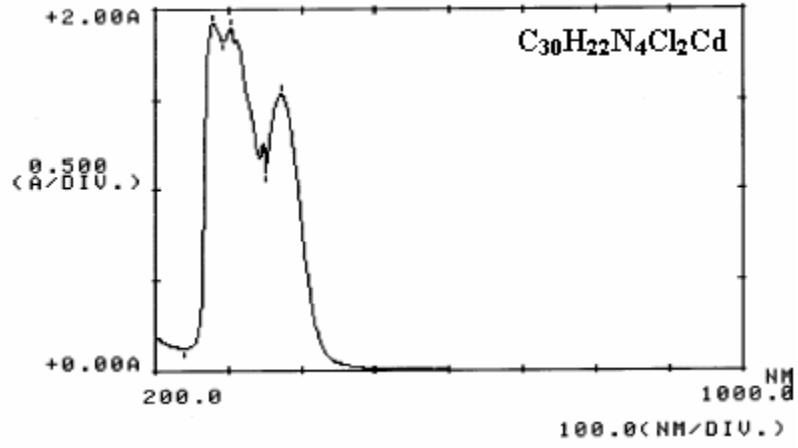


Şekil 8 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi'nin IR spektrumu

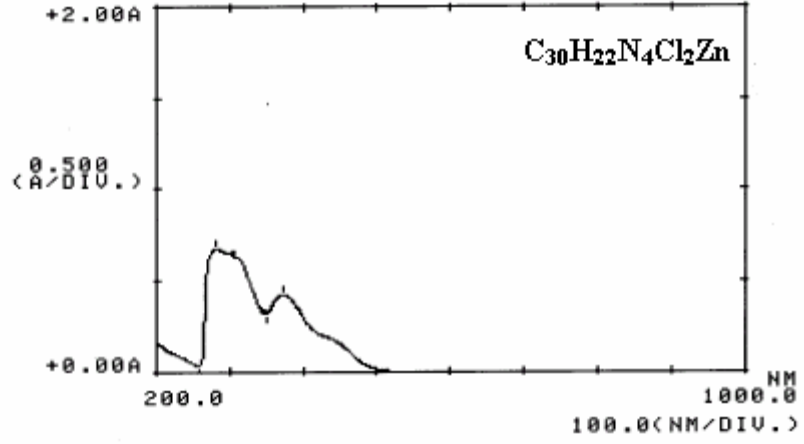
Ek-2 Metal komplekslerin UV spektrumları



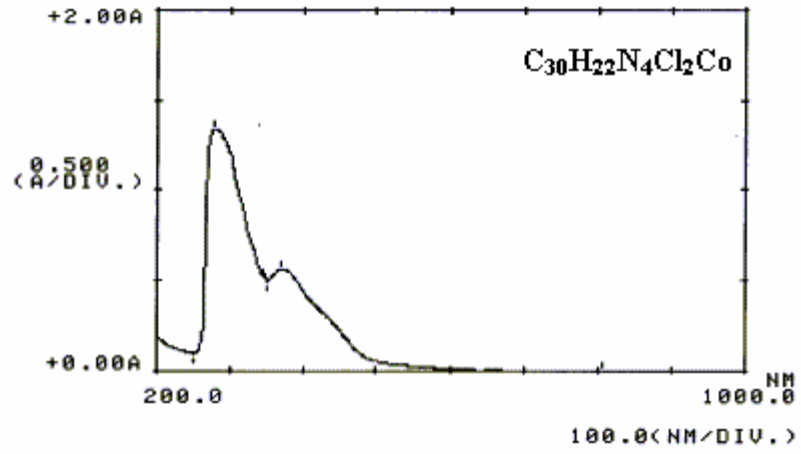
Şekil 1 $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Ni$ kompleksi'nin UV spektrumu



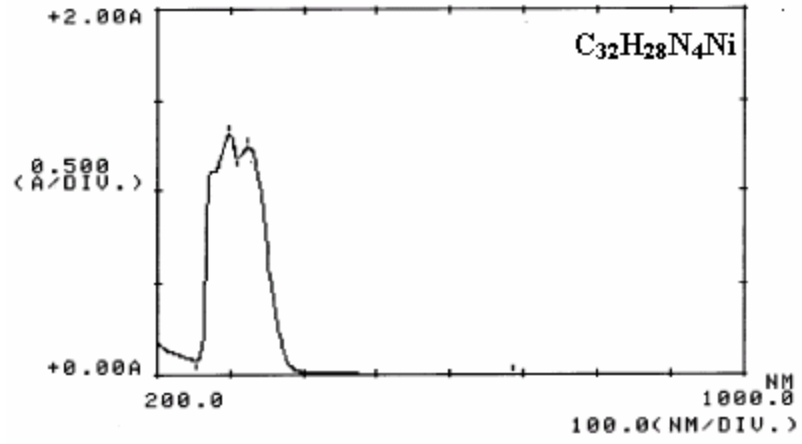
Şekil 2 $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Cd$ kompleksi'nin UV spektrumu



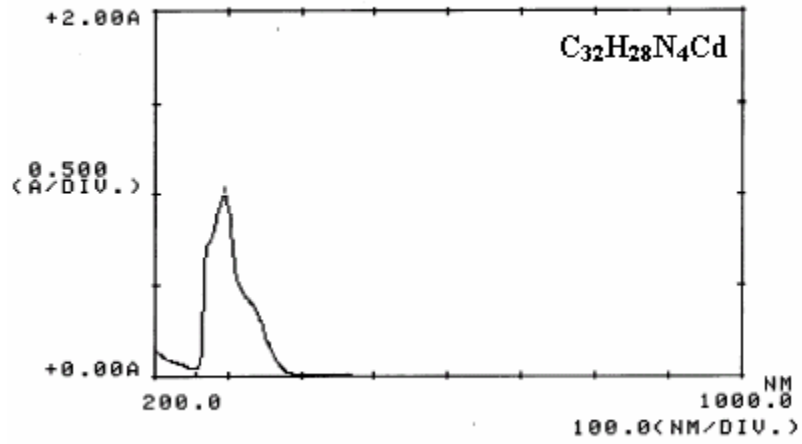
Şekil 3 $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Zn$ kompleksi'nin UV spektrumu



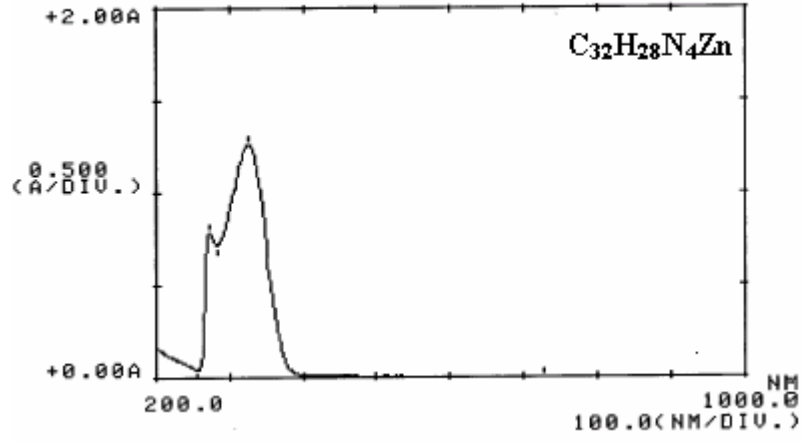
Şekil 4 $C_{30}H_{22}N_4Cl_2Co$ kompleksi'nin UV spektrumu



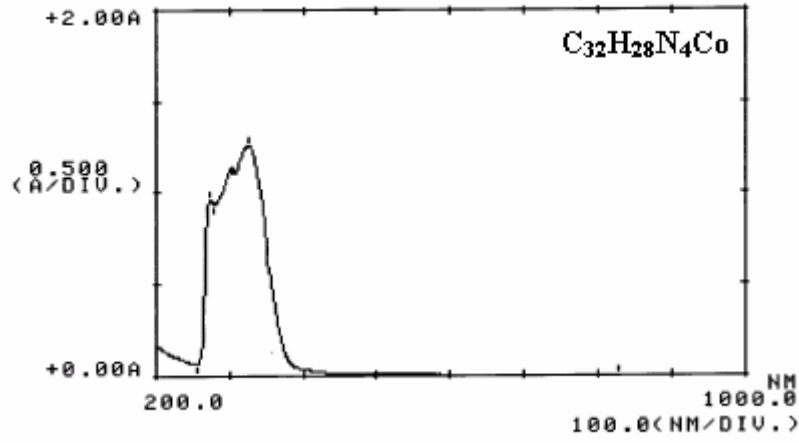
Şekil 5 $C_{32}H_{28}N_4Ni$ kompleksi'nin UV spektrumu



Şekil 6 $C_{32}H_{28}N_4Cd$ kompleksi'nin UV spektrumu

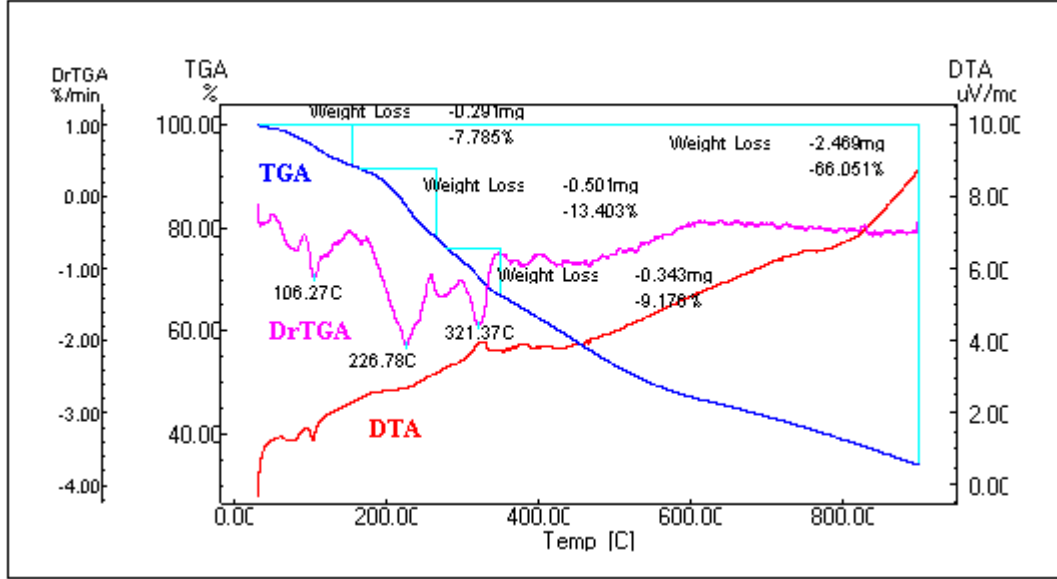


Şekil 7 $C_{32}H_{28}N_4Zn$ kompleksi'nin UV spektrumu

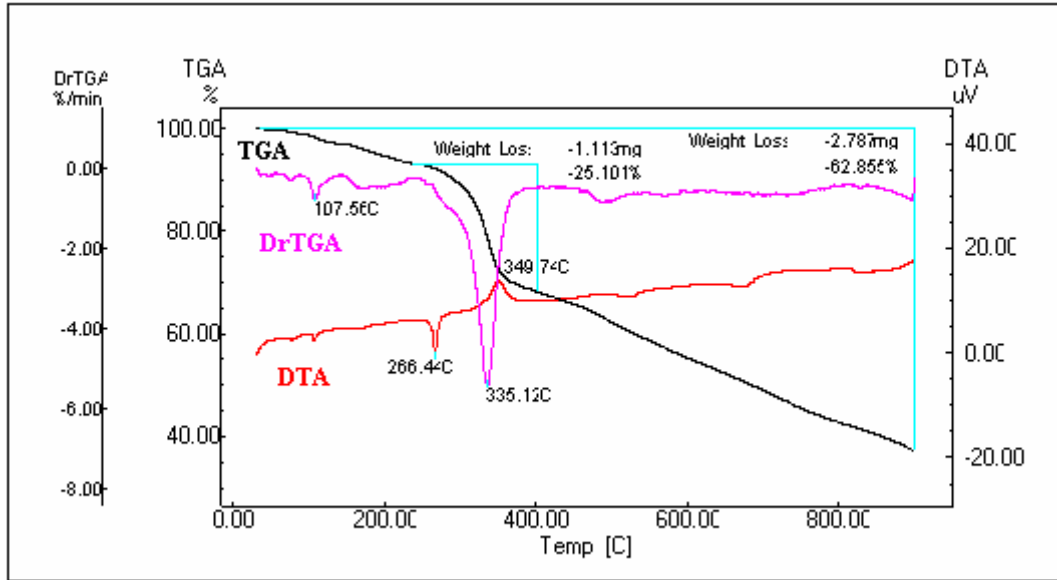


Şekil 8 $C_{32}H_{28}N_4Co$ kompleksi'nin UV spektrumu

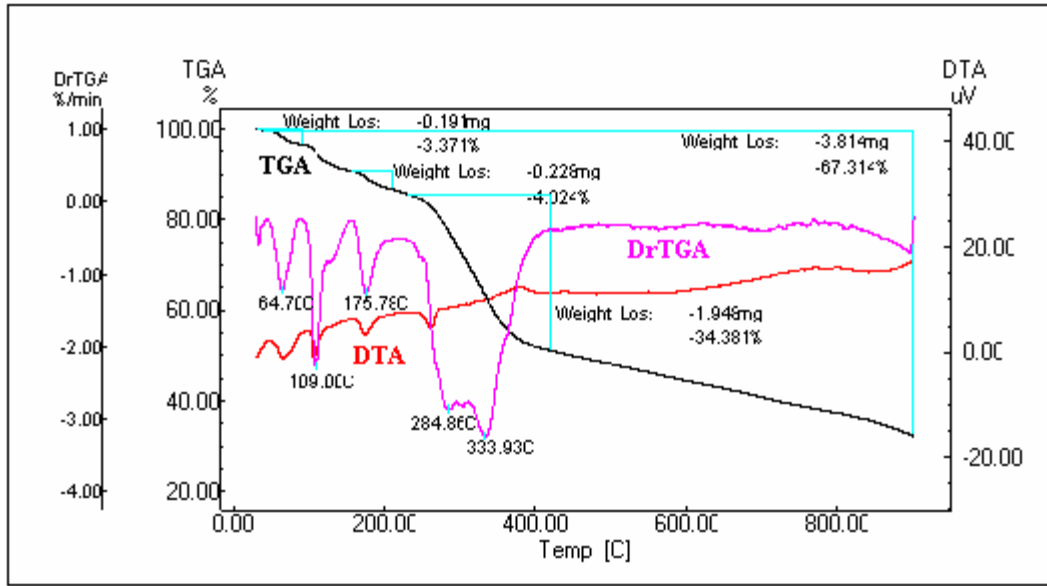
Ek-3 Metal komplekslerin TGA/DTA termogramları



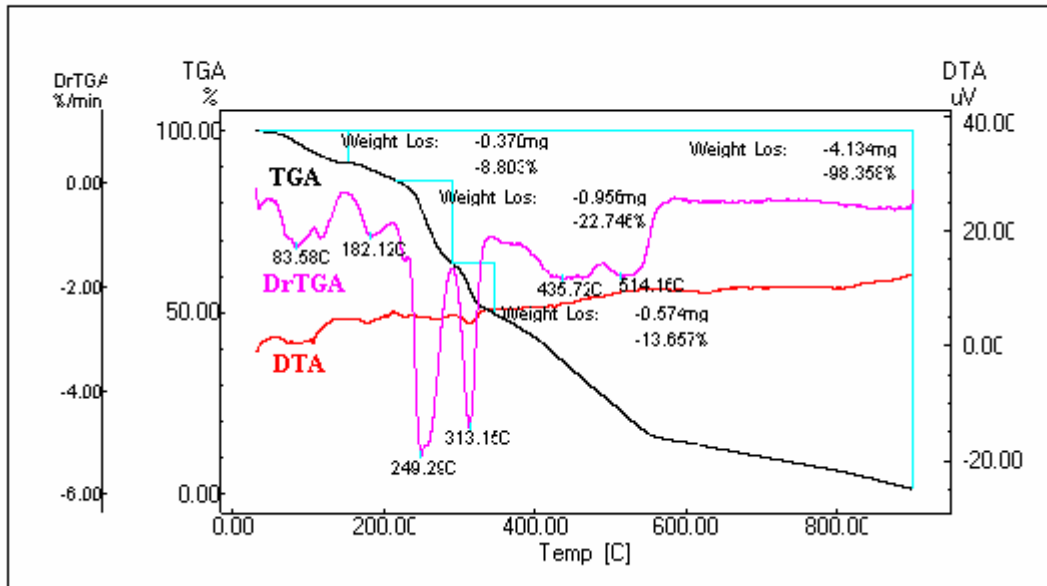
Şekil 1 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



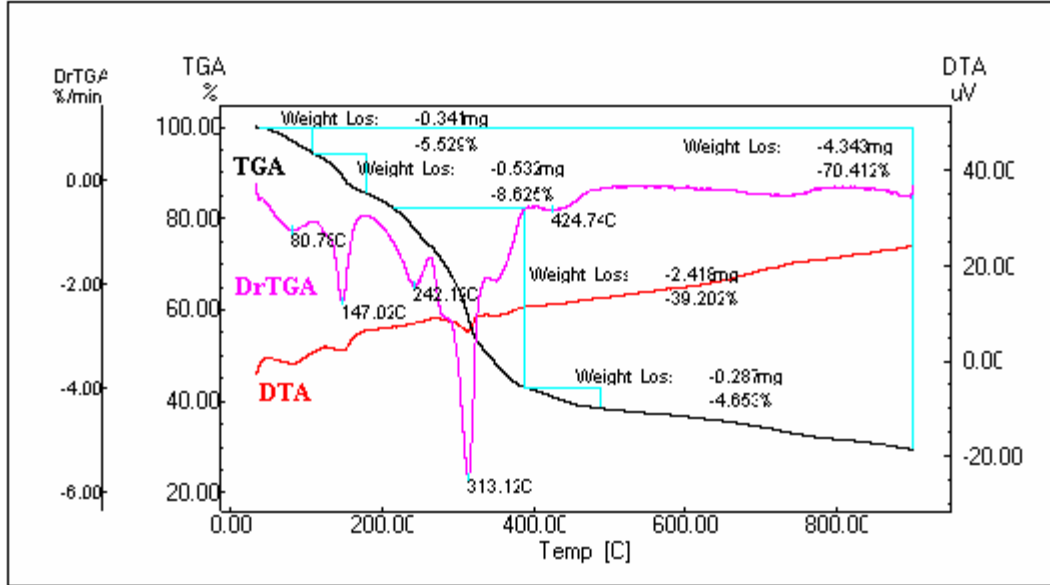
Şekil 2 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



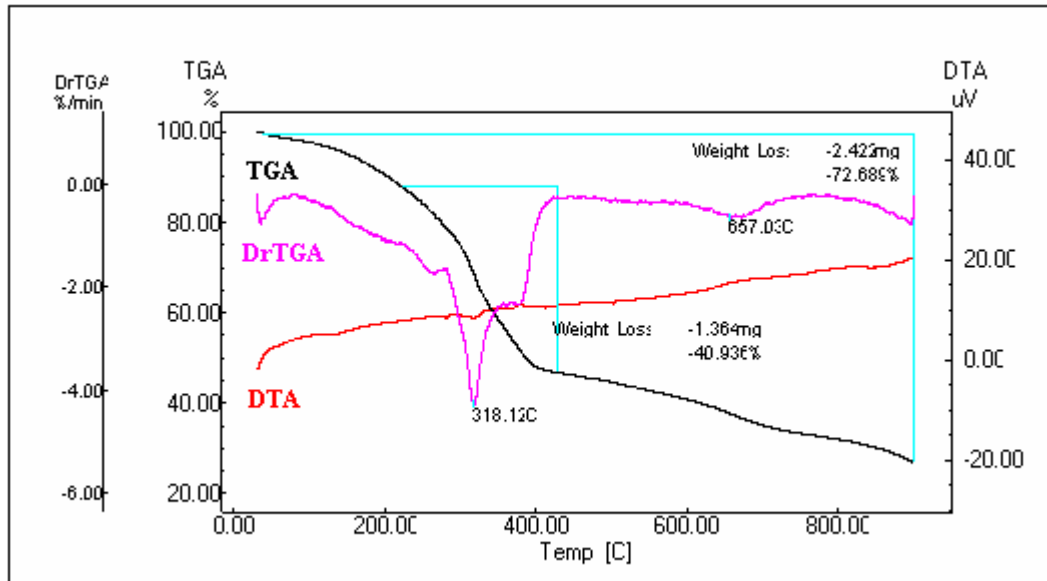
Şekil 3 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



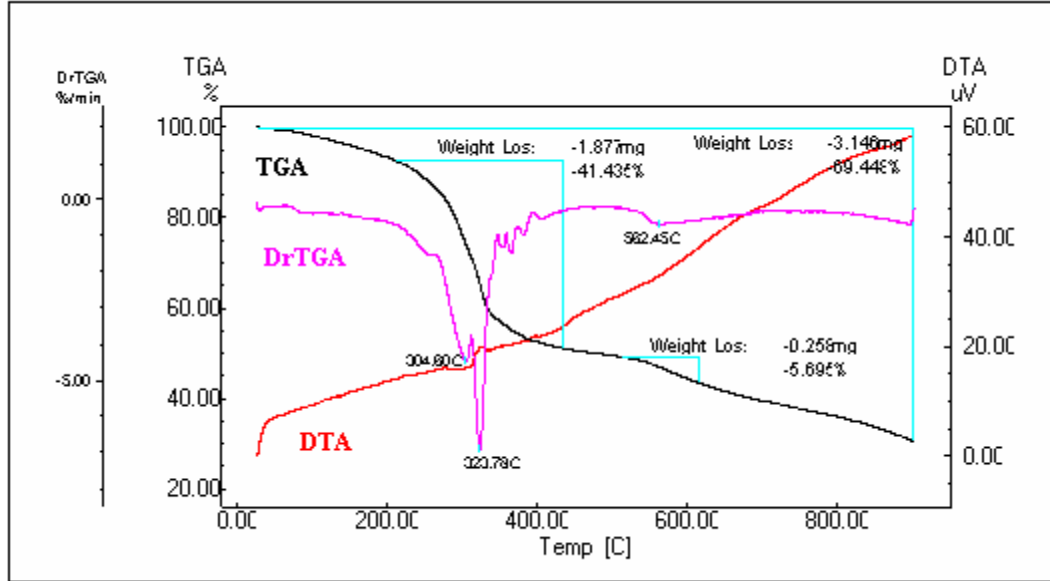
Şekil 4 4-Klorfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



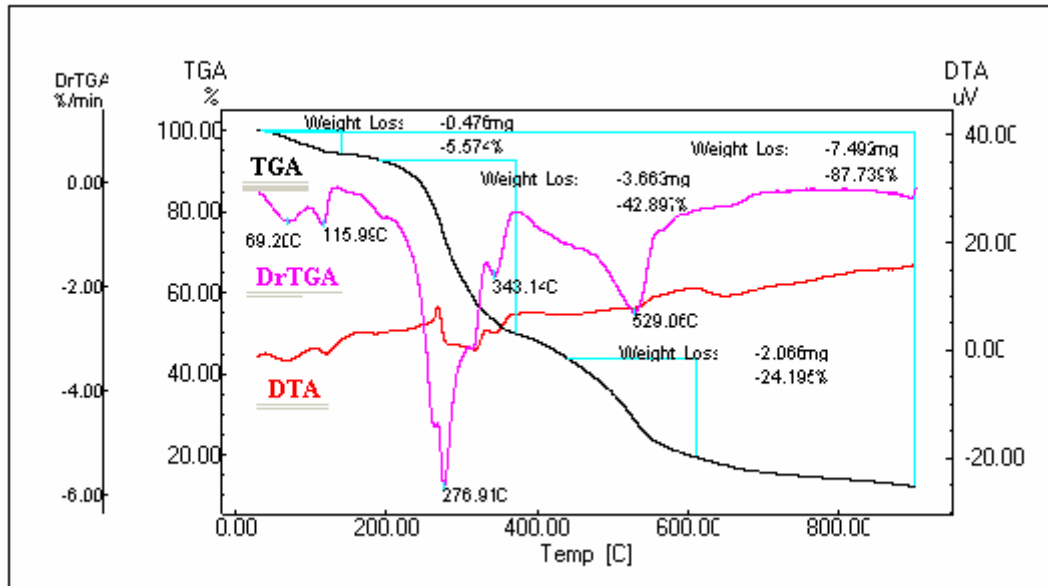
Şekil 5 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Ni kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



Şekil 6 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Co kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



Şekil 7 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Zn kompleksi'nin TGA/DTA termogramı



Şekil 8 4-Metilfeniliminoindol-3-karbaldehit'in Cd kompleksi'nin TGA/DTA termogramı