

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALİFATİK DİAMİNLERDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZI
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ş. Sevinay AKPOLAT

TEZ YÖNETİCİSİ
Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALİFATİK DİAMİNLERDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZI
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ş. Sevinay AKPOLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 10/03/2008 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

Üye: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Üye: Doç. Dr. Niyazi BULUT

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../.....tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde bütün imkânları sağlayan, çalışmalarım süresince her türlü ilgi, teşvik ve yardımlarını esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunar, teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan Arş. Gör. Zuhâl ERGİN'e, Dr. Nevin TURAN ve Dr. Sibel DUMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

FÜBAB'a bu çalışmaya vermiş olduğu destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Üniversitemizin kuruluşunda büyük emeği olan ve her şeyden önce bugünlere ulaşmama vesile olan, değerli babam Tümer AKPOLAT 'ı rahmetle anıyorum.

Ş. Sevinay AKPOLAT

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu	6
2.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı.....	9
2.3. Geçiş Metalleri.....	11
2.3.1. Değerlik	11
2.3.2. Renk	12
2.3.3. Magnetik Özellikler	12
2.4. Merkez Atomları.....	12
2.4.1. Kobalt.....	12
2.4.2. Nikel.....	13
2.4.3. Bakır.....	13
2.4.4. Çinko.....	14
2.5. Schiff Bazları	14
2.5.1. Sulu Ortamın Schiff Bazlarına Etkisi	15
2.5.2. Schiff Bazlarının İzomerleri	16
2.5.3. Schiff Bazlarına pH'ın Etkisi.....	16
2.5.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	17
2.5.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	18
2.6. Aminler	18
2.6.1. Aminlerin Adlandırılması	18
2.6.2. Aminlerde Bağlanma	19
2.6.3. Aminlerin Fiziksel Özellikleri	20
2.6.4. Aminlerin Sentez Yöntemleri	21
2.6.4.1. Yer Değiştirme Tepkimeleri İle Yapılan Sentezler	21

2.6.4.2. İndirgenme Tepkimeleri ile Yapılan Sentezler	21
2.6.4.3. Amit Çevrilmesi İle Yapılan Sentezler	23
2.6.5. Aminlerin Verdikleri Reaksiyonlar	24
2.6.6. Aminlerin Bazlığı	26
2.6.7. Amin Bileşiklerinin Önemi.....	28
2.6.8. Aminlerin Spektroskopik Özellikleri.....	28
2.6.8.1. IR Spektrumları.....	28
2.6.8.2. ¹ H-NMR Spektrumu.....	29
2.7. Analiz Yöntemleri.....	29
2.7.1. Elementel Analiz.....	29
2.7.2. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri	29
2.7.3. Infrared Spektroskopisi (IR)	31
2.7.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	31
2.7.5. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)	31
2.8. Literatür Çalışmaları	32
3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Kullanılan Materyaller	35
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	35
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi.....	36
3.2.1. 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol Ligandının (LH ₂) Sentezi. 36	
3.2.2. 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol Ligandının (LH ₂) Co(II) Kompleksinin Sentezi	36
3.2.3. 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol Ligandının (LH ₂) Ni(II) Kompleksinin Sentezi	37
3.2.4. 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol Ligandının (LH ₂) Cu(II) Kompleksinin Sentezi	37
3.2.5. 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol Ligandının (LH ₂) Zn(II) Kompleksinin Sentezi	37

4. SONUÇLAR	38
4.1. 2-{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandının (LH ₂) Karakterizasyonu	38
4.2. 2-{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandının (LH ₂) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	40
5.TARTIŞMA	47
KAYNAKLAR	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde alan etkisindeki d orbitallerinin enerjileri	7
Şekil 3.1.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Sentezi	36
Şekil 4.1.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandı (LH ₂)	38
Şekil 4.2.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandına (LH ₂) ait IR Spektrumu	38
Şekil 4.3.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandına (LH ₂) ait ¹ H-NMR Spektrumu	39
Şekil 4.4.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Co(II) Kompleksinin Yapısı.....	40
Şekil 4.5.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Ni(II) Kompleksinin Yapısı.....	40
Şekil 4.6.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Cu(II) Kompleksinin Yapısı.....	40
Şekil 4.7.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Zn(II) Kompleksinin Yapısı.....	41
Şekil 4.8.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 4.9.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 4.10.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	42
Şekil 4.11.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu.....	42
Şekil 4.12.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Co(II) Kompleksinin TGA , DTA Termogramı	44
Şekil 4.13.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Ni(II) Kompleksinin TGA ,DTA Termogramı	45
Şekil 4.14.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Cu(II) Kompleksinin TGA , DTA Termogramı	45
Şekil 4.15.	2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH ₂) Zn(II) Kompleksinin TGA ,DTA Termogramı	46

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 Kompleks İyonlarının Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri	4
Tablo 2.1. Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri	8
Tablo 2.2: Bazı Aminlerin Adlandırılması.....	19
Tablo 2.3: Bazı Aminlerin Fiziksel Özellikleri	20
Tablo 2.4: Amonyak İle Bazı Primer, Sekonder ve Tersiyer Aminlerin 25 ⁰ C'deki P _{Ka} değerleri.....	27
Tablo 4.1. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandına (LH ₂) ait IR (cm ⁻¹) Spektrum Sonuçları	39
Tablo 4.2. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandına (LH ₂) ait ¹ H-NMR Spektrum Sonuçları	39
Tablo 4.3. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH ₂) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin IR (cm ⁻¹) Spektrum Sonuçları	43
Tablo 4.4. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH ₂) Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin Magnetik Momentleri (B.M.).....	43
Tablo 4.5. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH ₂) ve Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin E.N.'ları	43
Tablo 4.6. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino} fenol Ligandının (LH ₂) ve Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları (nm) (Aseton ve Kloroform)	44

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

ALİFATİK DİAMİNLERDEN ELDE EDİLEN SCHIFF BAZI
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU

Ş. Sevinay AKPOLAT
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 56+X

Bu çalışmada, 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol ligandı (LH₂) ve bu ligandın, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksleri hazırlandı.

Etilendiamin ve Salisilaldehitin kondenzasyonu ile 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol ligandı (LH₂) hazırlandı. Bu ligandın kompleksleri Co(NO₃)₂.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O ve Zn(NO₃)₂.6H₂O tuzları ile hazırlandı.

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol ligandının (LH₂) kompleksleri [Co₂(LH)₂(NO₃)₂].1.5.H₂O, [NiL], [Cu₂(LH₂)₂(NO₃)₂].2NO₃ ve [Zn₂(LH₂)₂(NO₃)₄(H₂O)₂] yapılarındadırlar.

Ligandın ve komplekslerin yapıları IR, Elementel Analiz, Magnetik Süsseptibilite, UV-VIS, ¹H-NMR, TGA, DTA spektroskopisi teknikleri kullanılarak tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Etilendiamin, Salisilaldehit, Schiff Bazı, Geçiş Metal Kompleksleri

ABSTRACT

Master Thesis

Ş. Sevinay AKPOLAT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE COMPLEXES FROM ALIFATIC DIAMINE

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

2008, Page: 56+ X

In this work, 2-{(2-[(2-Hydroxyphenyl)amino]ethyl)imino} ligand (LH₂) and its Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) complexes were synthesized.

2-{(2-[(2-Hydroxyphenyl)amino]ethyl)imino} ligand (LH₂) has been prepared via the condensation of ethylenediamine and salicylaldehyde. The complexes of this ligand were prepared with Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O salts.

The structure of the complexes of 2-{(2-[(2-Hydroxyphenyl)amino]ethyl)imino} ligand (LH₂) are [Co₂(LH)₂(NO₃)₂].1.5.H₂O, [NiL], [Cu₂(LH₂)₂(NO₃)₂].2(NO₃), [Zn₂(LH₂)₂(NO₃)₄(H₂O)₂].

The structures of ligand and complexes were determined by using IR, Elemental Analysis, Magnetic Susceptibility, UV-VIS, ¹H-NMR, TGA, DTA spectroscopic techniques.

Keywords: Ethylenediamine, Salicylaldehyde, Schiff Base, Transition Metal Complexes

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Bunun en önemli sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasını mümkün kılan yeni teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır [1].

Kompleks bileşikler olarak da bilinen koordinasyon bileşikler gün geçtikçe daha fazla ilgi toplamaktadır. Kimya ve anorganik kimyadaki araştırmaların büyük bir kısmı bu bileşikler ile ilgilidir. Bunların sentez ve karakterizasyonları, kullanım alanları ve değişik ortamdaki davranışları büyük önem taşımaktadır. Bugün koordinasyon bileşiklerinin girmediği alan yok gibidir [2].

Metal komplekslerinin elde edilmesi, saflaştırılması ve yapılarının aydınlatılması oldukça zor olmasına rağmen, bu bileşiklerin günlük yaşantımızdaki öneminden dolayı kimyanın güncelliğini koruyan dallarından biridir.

Geçiş metallerinin bir veya birden fazla anyon veya molekül ile çevrili olduğu bileşiklere Koordinasyon Bileşikler (Kompleks Bileşikler) denir.

Koordinasyon bileşiklerinin merkezinde yer alan, diğer yan gruplara bağlı atom veya iyon Merkez Atomu veya Merkez İyonu denir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir.

Merkez atomuna bağlı olan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden anyon ve moleküllere Ligand denir [1].

Koordinasyon bileşikler ile ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının başarılı çalışmaları üzerine inşa edilmiştir [3].

Werner koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra, kimyasal bağların aydınlatılması ile ilgili çeşitli kurallar geliştirilmiştir. Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla Valens Bağ Kuramı'nın bugün sadece tarihsel önemi vardır. Kristal Alan Teorisi ve Moleküler Orbital Teorisinin gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transferi ve yapısal özelliklerinin aydınlatılması mümkün olmuştur [4-5].

Kristal Alan Kuramı koordinasyon bileşiklerindeki kimyasal bağların açıklanmasında uzun yıllar geçerliliğini korumuş olsa da zamanla bazı yetersizlikleri ortaya çıkmıştır. Bu yetersizlikler şöyle özetlenebilir;

1. Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
2. Geometri belirlenmesinde, manyetik özellikler hakkındaki veriler gerçeği çok vermemektedir.
3. Dış orbital, iyonik gibi açıklanması güç kavramlar getirmektedir.
4. Spektral özelliklerin açıklanmasına yardımcı olmamaktadır [6].

Pauling, Değerlik Bağı Kuramını geliştirdiği dönemde H. Bethe 1929 yılında Kristal Alan Kuramını önermiştir. Kristal Alan Kuramında ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Onlar sadece noktasal eksi yüklerdir. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun d orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir.

Beş d orbitali, dilimleri koordinat eksenleri boyunca yönelmiş olanlar (dz^2 , dx^2dy^2) ve dilimleri koordinat eksenlerinin açışortayları boyunca yönelmiş olanlar (dxy , dxz , dyz) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

d orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynısıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d orbitalleri ligandlardan farklı etkileneceğinden d orbitallerinin birbirine göre enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan dz^2 , dx^2dy^2 orbitalleri oktahedral alanda daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden daha düşük olur. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına “Kristal Alan Yarıma Enerjisi” (KAYE) denir. 5d orbitallerinde en fazla 10 elektron bulunacağından yarıma enerjisi “ $10Dq$ ” ile gösterilir.

Koordinat eksenlerinin yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse, d orbitallerinin hiçbirinin ligandlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açışortayları doğrultusunda yerleşmiş olan dxy , dxz , dyz orbitalleri ligandlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan dz^2 ve dx^2dy^2 orbitallerinden daha yakındır. Bu nedenle dxy , dxz ve dyz orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir. dz^2 ve dx^2dy^2 orbitalleri ligandlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha düşüktür.

Kristal alan yarıma enerjisini etkileyen faktörler; koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligandlar olmak üzere dört grupta toplanabilir.

Kristal Alan Kuramı'nın yetersizliklerinin bir kısmı merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler Molekül Orbitali Kuramında dikkate alınarak, Kristal Alan Kuramının yetersizlikleri giderilmiştir [6].

Molekül orbital kuramında metal iyonu ile ligandın etkileşiminden sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Enerjisi ligand orbitallerininkine yakın olan bağ yapan molekül orbitaline ligand ağırlıklı molekül orbitali denir. Enerjileri metal orbitalininkine yakın olan bağ yapmayan ve bağa karşı molekül orbitallerine metal ağırlıklı molekül orbitali denir. Molekül orbitali kuramında elektronlar, artan enerjilerine göre molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, metal ağırlıklı molekül orbitallerinden düşük enerjili bağ yapmayan orbitalde tek elektron bulunduğu görülür.

Ligandlar anyon veya nötral moleküller olarak ikiye ayrılabilirler. Kloro (Cl^-), siyano (CN^-) ve nitro (NO_2^-) gibi iyonlar anyon ligandlara, akua (H_2O), amin (NH_3) gibi moleküller de nötral moleküllere örnek verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren (+) yüklü ligand yoktur. Bunların dışında çeşitli organik bileşikler, özellikle aromatik ve olefin yapıları da koordinasyon bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. O halde kompleks oluşması Lewis'in asit-baz tepkimesi olarak görülebilir [5].

Koordinasyon bileşiklerinde metale bağlı ligandların ilk koordinasyon küresinde bulunduğu belirtilir. Bir metal kompleksinin formülü yazılırken, ilk koordinasyon küresindeki ligandlar metal ile birlikte köşeli parantez içinde gösterilir. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-6}$ ve $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ örneklerinde görüldüğü gibi ilk koordinasyon küresi nötr, (-) yüklü veya (+) yüklü olabilir. İlk koordinasyon küresinin dışında, çözücü moleküllerin oluşturduğu ikincil, üçüncül koordinasyon küreleri de bulunmaktadır [7].

Bir komplekste metal iyonuna bağlı donör atomlarının sayısına "Koordinasyon Sayısı" denir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişir. Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2-12 arasında değişmektedir. Ancak en sık rastlanan koordinasyon sayıları 2,4 ve 6'dır. Bunların yapıları sırasıyla; çizgi, tetrahedron (veya kare düzlem) ve oktahedron'dur [7].

Tablo 1.1 Kompleks İyonlarının Koordinasyon Sayıları ve Geometrileri

İyonlar	Koordinasyon Sayısı	Geometri
<u>Cu⁺</u> , <u>Ag⁺</u> , Au ⁺	2	Lineer
Cu ⁺² , Ni ⁺² , <u>Pt⁺²</u> , Pd ⁺²	4	Kare Düzlem
Al ⁺³ , Co ⁺² , Ni ⁺² , Sn ⁺² , Cd ⁺²	4	Tetrahedron
Al ⁺³ , <u>Cr⁺³</u> , Fe ⁺² , <u>Fe⁺³</u> , Co ⁺²	6	Oktahedron
<u>Co⁺³</u> , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , <u>Pt⁺⁴</u>	6	Oktahedron

Altı çizili olan metallerin koordinasyon sayısı tektir.

Ligandlarda bir veya daha fazla sayıda donör atom (ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atom) bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. NH₃, CO ve F⁻ gibi ligandlar tek dişli ligantlardır. Bazı ligandlarda iki veya daha fazla sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara; iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden, iki dişli, üç dişli, ..., çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandalara “Şelat” denir. Metal katyonuna iki atomun bağlanmasıyla oluşan liganda bidentat (iki dişli) ligand, 3, 4, 5 veya daha fazla atomun bağlanmasıyla oluşan liganda polidentat (çok dişli) ligand denir. Şelatlar komplekslere dayanıklılık sağlar. Bidentat veya polidentat ligandlar ile metal arasında oluşan metal komplekslerine “Şelat Bileşiği” veya “Metal Şelat” denir. V. ve VI. grup ametalleri, özellikle N, O ve S çok güçlü donör olarak metallere bağlanırlar.

Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan donör olarak hareket eden ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak hareket eden elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu nedenle koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar [8].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar karbonil bileşiklerinin, özellikle aldehit ve ketonların primer amin ile kondenzasyona girmesi ile oluşurlar. Schiff bazları, eğer karbonil bileşikleri veya aminler veya her ikisi de aktif fonksiyonel gruplar içerirse etkin bir şelat grubu oluştururlar. Dolayısıyla Schiff bazları kompleks hazırlamada oldukça önemli gruplardır [9].

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin önemi gün geçtikçe daha da artmaktadır. Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazı bulunmuştur [10]. Özellikle N_2O_2 dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi değişik uygulama alanlarından dolayı artmıştır. Bunun sebebi Schiff bazı metal şelatlarının molekül yapılarıdır.

Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [11].

Schiff bazı komplekslerinin daha farklı uygulama alanları da bulunmaktadır. Örneğin; platin kompleksinin anti tümör aktivite göstermesi [12], kobalt komplekslerinin oksijen taşınması ve ayrılması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [13,14], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [15].

Ayrıca Schiff bazı komplekslerinin geçiş metal iyonlarıyla yaptıkları komplekslerinin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda göstermiş oldukları katalitik aktivite oldukça ilgi uyandırmıştır [16]. Yine Schiff bazlarının lantanit komplekslerinin de polimerizasyon reaksiyonlarında katalitik etki gözlenmiştir [17].

Bu çalışmada amaçlandığı gibi etilendiamin ve salisilaldehitten elde edilen 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol ligandı (LH_2) sentezlenerek $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzları ile kompleksleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Ligand ve komplekslerin karakterizasyonlarında spektroskopik ve analitik yöntemler kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu

Koordinasyon kimyası bütün kimya bilim dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının birlikte gelişmesine bağlı kalmış ve gecikmiştir. Yine Valans Bağ Teorisi de bu bilim dalının geç gelişmesinin başka bir nedeni olmuştur. Bu teoriye göre katyonlar, ancak Valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engellemiştir; fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine yardımcı olmuştur [18].

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili modern ve etkili çalışmaların A. Werner ve Sophus Mads Iorgensen kimyacıları tarafından başlatıldığı kabul edilir. Bu bilim adamları laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir. $\text{CoCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ amprik formülüne sahip farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğu Werner tarafından belirlenmiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak Cl^- ve NH_3 ligandlarının yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yaptığı başarılı çalışmalar ile koordinasyon bileşiklerinin geometrik yapılarını önemli ölçüde açıklamıştır. Bu çalışmaların başlatıldığı sırada Valans Bağ gibi modern teoriler henüz geliştirilemediğinden kompleks oluşumunun açıklamasında G. N. Lewis'in Oktet kuralı bu alana uygulanmaya çalışılmıştır. Bu teoriye göre, iki atom arasında iki elektron ortaklaşa kullanılırsa, bir bağ oluşur ve iki atom birbirine bağlanır. Atom etrafında sekiz elektron bulunduğu zaman oktet yapısı tamamlanmış olur [19]. Bu uygulamayı yapan N. V. Sidwick'e göre ligandlar elektron verebilen birer Lewis bazıdır ve metal iyonları bu elektronları alan birer Lewis asitidir [3]. Kompleks oluşumunu sağlayan kararlılığın ise elektron konfigürasyonunun soygazlara benzemesi ile mümkün olduğunu düşünmüştür.

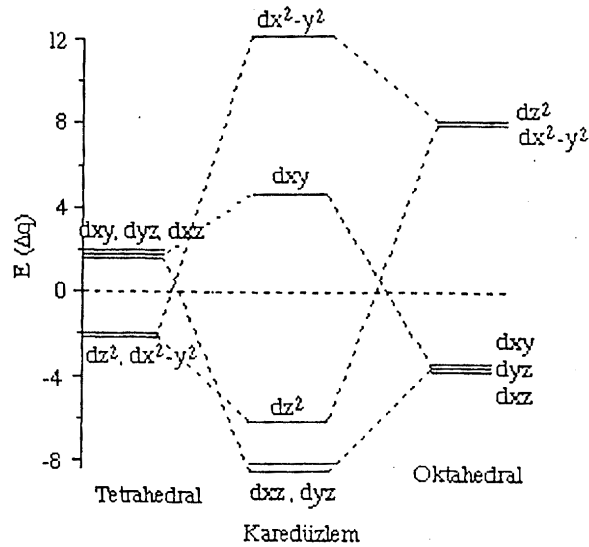
Metalin bütün elektronları ile ligandlar tarafından verilen elektronların toplamı etkin atom numarası (EAN) olarak tanımlanmıştır. EAN'sı bir soygazın atom numarasına eşit olan komplekslerin kurala uyduğu kabul edilmektedir. Bu kuralın bugün etkili olmadığı söylenebilir. Açıklamanın tatminkâr olmadığı ve istisnaların çok olması bu kuralın zayıflamasına neden olmuştur [19].

Koordinasyon bileşiklerinin oluşumu ile ilgili başarılı olarak uygulanan ilk teori Linus Pauling tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu teoriye göre ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği

varsayıldığından bu bağlara Koordine Kovalent Bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar lewis bazı, merkez atomu (iyonu) ise lewis asidi gibi davranmaktadır. Ayrıca değişik sayıda ligandlarla belli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır [20]. Bu teoride karşılaşılan en önemli güçlük olayın Lewis asit-baz etkileşmesi gibi dikkate alınması ile metal iyonunda oluşması gereken fazla negatif yüküdür. Her ne kadar Pauling ve arkadaşları tarafından geliştirilen elektronötrallite kuralı ile merkez atomunun yükü ve kompleksin kararlılığı arasında bir ilişki kurmaya çalışmışlarsa da bu alanda daha kapsamlı teorilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Bethe ve Van Vleck tarafından kristal alan teorisi geliştirilerek koordinasyon bileşiklerinin oluşumu daha başarılı olarak açıklanmıştır. Bu teori ile kompleks iyonlarının geometrisi ve manyetik süsseptibilitesi ile ilgili özellikleri açıklamak daha kolaydır. Bu teoriye göre metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşme elektrostattir. Bu etkileşme belirli yönlerde olabileceğinden daha önce aynı enerjiye sahip d orbitallerinin enerji seviyeleri ligandların alan etkisi ile farklılaşır. Bu da kompleks oluşumu ile ilgili kararlılık enerjisinin ortaya çıkmasının ana nedenidir [21].

Yaygın karşılaşılan oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde alan etkisindeki d orbitallerinin enerjileri Şekil 2-1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerinde alan etkisindeki d orbitallerinin enerjileri.

Değişik simetrijelerin kristal alan etkisindeki d orbitallerinin enerji seviyeleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Farklı Geometrilerin Kristal Alanda d Orbital Enerji Seviyeleri

Koordinasyon	Geometri	dz^2	dz^2-y^2	dxy	dyz	dxz
2	Lineer	+10,28	-6,28	-6,28	+1,14	+1,14
3	Trigonal Düzlem	-3,21	+5,46	+5,46	-3,86	-3,86
4	Tetrahedral	-2,67	-2,67	+1,78	+1,78	+1,78
4	Kare Düzlem	-4,28	+12,28	+2,28	-5,14	-5,14
5	Trigonal Bipiramit	+7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-2,72
5	Kare Piramit	+0,86	-9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	Oktahedral	+6,00	+6,00	-4,00	-4,00	-4,00

Bu veriler incelendiğinde alan etkisi ile bazı d orbitallerinin kısmen daha kararlı oldukları ve elektronların bu orbitallere yerleşmesi ile kompleks oluşumunda enerjinin düşebileceği kolayca anlaşılır. Bu teorinin de bazı zorlukları ve sınırlamaları bulunmaktadır. Etkileşme ile dikkate alınan modelde atomik orbitaldeki d elektronlarının elektrostatik olarak birer nokta yük gibi kabul edilen ligandlar tarafından itildiği kabul edilmektedir. Halbuki ligandlar birer nokta yükü değildir. Cr gibi monoatomik iyonlarda dahi yakınındaki bir katyonun etkisi ile elektron dağılımı bozulur ve polarize olur. Metallerin düşük olan elektronegatiflikleri dikkate alınırsa net bir elektrostatik etkileşmenin de her zaman olacağı söylenemez. Spektroskopik olarak ölçülen Dq değerleri de ligand üzerindeki net yük ile orantılı olmamaktadır. CO ligandı bu konuda en tipik örneği teşkil eder. Yüksüz olduğu halde d orbitallerinin enerjilerinin ayrılmasında oldukça etkilidir.

Kristal alan teorisinin yetersizliklerinin bir kısmı, merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmelerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür. Kısaca daha önce elektrostatik etkileşme olarak dikkate alınan olay burada orbitallerin katışarak yeni orbitaller oluşturduklarını düşündürmektedir. Kompleks oluşumunda kısmi bir kovalentliğin olabileceği esas alınarak

kristal alan teorisi ile molekül orbital teorisi (MOT) arası bir durum düşünülebilir. Van Vleck ve Griffith gibi araştırmacılara göre valans bağ ve kristal alan teorileri, molekül orbital teorisinin özel birer durumlarını temsil ederler [22].

2.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Yapısı

Komplekslerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen faktörlerden biri de bunların yapılarıdır. Komplekslerde koordinasyon sayısının 1 'den 16'ya kadar değişebileceği söylenirse de tipik koordinasyon bileşiklerinde bu sayı 2 ile 9 arasında değişir. 6 koordineli bileşikler yaygın ve önemlidir [23].

İki koordineli bileşiklerin sayıları sınırlıdır. Bunlar genellikle IB grubu metallerinin +1 yüklü iyonlarıdır. Bunların fazla kararlı olmadıkları bilinmektedir. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi daha yüksek koordinasyon sayısına sahip kompleks oluşturma eğilimi gösterirler.



İki koordineli yapıların lineer olması beklenir. sp hibrit orbitallerinin oluşumu veya basitçe elektrostatik etkileşme böyle bir geometriyi kolaylaştırır. Orgel'e göre d orbitallerinin enerjisinin bir üstteki s ve p orbitallerininkine yakın olması d_z^2 nin de hibritleşmeye katılarak ligandlardan elektron yoğunluğunu uzaklaştırabilecek ve böylece kompleks daha kararlı olabilecektir. Benzer yaklaşımlar Fisher ve Drago tarafından da yapılmıştır. Çok az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 3 tür. Koordinasyon sayısı $3d^{10}$ elektron dizilişindeki iyonlarla ilişkilidir ve en yaygın yapı düzlem üçgendir. Bunlara en iyi örnek Au(I) ve Cu(I) iyonlarının $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ ve $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$ kompleksleridir [24]. Hatta bazıları 3 koordineli görüldüğü halde gerçekten daha yüksek koordinasyon sayısına sahiptirler. Mesela, CsCuCl_3 yapısında Cu'ın koordinasyon sayısının 4 olduğu bilinmektedir. Koordinasyon kimyasında daha önemli yeri olan bir koordinasyon sayısı 4 tür. Bu yapıda izomeri olayı da ortaya çıkmaktadır. Geometrik yapılarda tetrahedral olduğu gibi kare düzlem de olabilmektedir. Sterik etki dikkate alındığında tetrahedral yapının oluşması daha kolay olmalıdır. Valans bağ yaklaşımı ile sp^3 hibritleşmesi böyle bir geometriyi oluşturur. Bunlar optikçe aktif oldukları halde geometrik izomeri göstermezler. Genellikle ligandların küçük olması durumunda kare düzlem geometride oluşabilir. Bu geometrinin kolay oluştuğu bazı metal iyonları d^8 konfigürasyonuna sahip Ni(II), Pd(II), Pt(II) ve Au(III) tür. (MA_2B_2) tipi kare düzlem komplekslerde cis-trans izomerisi söz

konusudur. Böyle yapıların dipol momentleri tayin edilerek birbirinden ayrılması kolaylaşır. Stokiyometrik olarak 5 koordineli görünen bazı komplekslerde koordinasyon sayısının farklı olabileceği tespit edilmiştir. 5 koordineli komplekslerin de yaygın bulunduğu söylenemez. Koordinasyon sayısı 5 için olası yapılar üçgen çift piramit, kare piramit ve beşgen düzlemdir. Üçgen çift piramit ve kare piramit yapıları arasında enerji farkı çok küçüktür [25]. Bu yapıdaki komplekslerin kolayca 4 ve 6 koordineli yapılara dönüşebileceği ifade edilmektedir. Bu koordinasyon sayısına sahip komplekslerin sayıları son yıllarda daha da artmıştır. Bu yapılarda beklenen geometri trigonal bipiramidaldir. Ancak kare piramidal yapıdaki kompleksler de bulunmaktadır. Değişik ligandlar içeren kompleksler ise genellikle bu iki yapının bozulmuş şekillerinde bulunurlar. 5 koordineli geometrinin dsp^3 hibritleşmesi ile gerçekleştiği söylenebilir. Ancak d^2sp^3 hibritleşmesi trigonal bipiramiti dz^2-sp^3 hibritleşmesi ise kare piramidali oluşturmaya daha yatkındır. Trigonal bipiramidal geometride bağ açılan da 90° ve 120° 'dir. Aynı düzlemdeki trigonal yapının sp^2 , diğerlerinin ise sp hibritleşmesi şeklinde gerçekleştiği söylenebilir.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayısı 6'dır. Bu yapılarda beklenen ideal geometride oktahedraldir. Cr(III), Co(III) gibi iyonlar hemen hemen bütün komplekslerinde bu yapıyı gösterirler. Oktahedral yapıda değişik izomerlerde önem kazanır. Oktahedral yapıda trigonal ve tetragonal olmak üzere iki çeşit bozunma gözlenir. Valans bağ teorisine göre bu yapının oluşumunda etkili olan hibritleşme d^2sp^3 'dür. Kristal alan teorisinin bu yapılara uygulanması da oldukça kolaydır. Oktahedral ligand alan etkisinde d orbitallerinin t_{2g} ve e_g grupları halinde iki enerji seviyesine ayrıldıkları kabul edilir. Oktahedral komplekslerde genellikle cis-trans izomeri şekli söz konusudur. Özellikle MA_2B_4 , MA_3B_3 tipi komplekslerde optik izomerden de söz edilebilir. Az rastlanılan bir koordinasyon sayısı da 7'dir. Bu yapının kararlılıklarının azalması, ligand-ligand etkileşmesi, bağların zayıflaması ve kristal alan kararlılık enerjisinin düşmesi ile izah edilebilir. Bu yapılar pentagonal bipiramidal olabilirler. $[UO_2F_3]^{-3}$ ve $[NbOF_6]^{-3}$ kompleksleri beşgen çift piramit yapısındadır [25].

Ayrıca 6 koordineli geometrilerin değişik yüzeylerine 7 ligandın yerleştirilmesi ile farklı geometriler oluşabilmektedir. $[M(\text{trenpy})]^{+2}$ tipi komplekslerin bu geometride olduğu bilinmektedir. Burada $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II)$; trenpy = $(C_5H_4NCH=NCH_2CH_2)_3N$ 'dir. Son yıllarda kompleks sayısı artan bir yapıda 8 koordineli olanlardır. Bu yapının oluşumunda metal katyonunun büyüklüğü önemli rol oynar. Yani bu iyon yeterince büyük olmalıdır. Örneğin 1. geçiş metalleri serisinde 8 koordineli kompleks yapan çok az metal vardır. Daha çok lantanit ve aktinitlerde bu tip komplekslere rastlanılmaktadır. Yine metal iyonunun yüksek formal oksidasyon basamağında bulunuşu kompleks oluşumunu kolaylaştırır. Bunu da elektronöralite prensibi ile açıklamak mümkündür. 8 koordineli çeşitli

polyhedral yapılar bulunabilirse de küp geometrisi daha yaygındır. 8 den daha büyük koordineli çok az kompleks bilinmektedir.

Mesela, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{+3}$ ve $[\text{M}(\text{Hg})_9]^{-2}$ (M = Te veya Re) bilinmektedir. Uranyum asetat ile oluşturduğu komplekslerde koordinasyon sayısının 10 olduğu kabul edilir.

2.3. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyodik çizelgesinin d bloku bölgesinde bulunur ve bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır.

Geçiş metalleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden” ayrılır. Ayrıcı temel özellikleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşiklerin çoğu paramagnetiktir.
3. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
4. Bileşikleri genellikle renklidir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir [4,6].

2.3.1. Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerlikleri daha karardır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok basit kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle +2 veya +3 yüklü iyonlar ve daha yüksek değerliği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır [26].

2.3.2. Renk

Geçiş metallerinin d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar hariç hidratlaşmış iyonlar genellikle renklidir.

Geçiş metal bileşiklerin renkli olmalarının nedeni d orbitallerindeki elektron geçişlerindedir. Elektron geçişleri başlıca iki türdür. Bunlardan birincisine d-d geçişi denir. Metalin d orbitalindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi olur. Yük transferi geçişlerinde ışık soğurması çok şiddetli, d-d geçişlerinde ışık soğurması zayıftır [26].

2.3.3. Magnetik Özellikler

Elektronun spininden ileri gelen magnetik moment dış magnetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin magnetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından çiftlenmiş elektronların spin magnetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunanlar paramagnetik, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise diyamagnetik özellik gösterir [26].

2.4. Merkez Atomları

2.4.1. Kobalt

$3d^7 4s^2$ elektron konfigürasyonuna sahip olan kobalt, +2, +3 ve +4 değerlikleri ile kararlı bileşikler yapabilen bir metaldir. Kobaltın +2 değerlikli bileşikleri +3 değerlikli bileşiklerine göre daha karardır. Geçiş metallerinde d elektronlarının sayısının artmasına karşın yüksek değerlikli bileşiklerin kararlılığının genellikle azalması özelliğine uygun olarak kobaltın değerliliğinin +4'ten büyük olduğu bileşiklere rastlanılmamaktadır.

Co(II) tetrahedral yapıya da sahiptir. Bunun nedeni Co(II)'nin zayıf alan komplekslerinde oktahedral kararlılık enerjisinin oldukça düşük olmasıdır. Co(II)'nin oktahedral geometriye sahip kompleksleri genellikle yüksek spinlidir. Co(II)'nin CN^- ve NO_2^- gibi güçlü ligandlarla yaptığı komplekslerde Co(II) kolaylıkla elektron vererek Co(III)'e dönüşür [26].

Co(III) kolaylıkla kompleks oluşturduğundan dolayı ve oldukça yavaş yer değiştirme reaksiyon mekanizmasına sahip olan ligand yer değiştirme reaksiyonları, kolay incelenebildiği için çok sayıda Co(III) bileşiği sentezlenmiştir [27,28]. Ayrıca Co(III) iyonu özellikle amonyak ve etilendiamin ile N atomuna olan ilgisi nedeniyle kolaylıkla kompleks oluşturmaktadır.

2.4.2. Nikel

$3d^84s^2$ elektron konfigürasyonuna sahip bir metal olan nikel çözücü olarak suyun kullanıldığı ve suyun dışındaki ortamlarda +2 değerlik alır. Nikelin karışık değerlikli oksitler veya stokiometrik olmayan bileşiklerde bulunan +3 veya +4 değerlikli olduğu bileşiklere rastlanmaktadır.

Koordinasyon sayısı 4 olan nikelin trifenilfosfinli komplekslerinde kare düzlem yapıda olmasına rağmen trialkilfosfinle yaptığı bileşiklerde tetrahedral yapıdadır [25]. Bazı şelatlarla üçgen bipiramit veya kare piramit yapısında kompleksler oluşturur [26].

2.4.3. Bakır

Kararlı bileşiklerinde genellikle +1, +2 ve +3 değerliklerini alan bakır $3d^94s^2$ elektron dizilişine sahip bir metaldir. Doğada en çok bulunan filizleri oksit ve sülfürleridir. Bakır; açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

Havada yavaş ve yüzeysel olarak Cu_2O 'e yükseltgenen bakır, sadece HNO_3 ve derişik H_2SO_4 gibi yükseltgen asitlerde çözünür.

+1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesiyle koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel kompleksler oluşturur. Örneğin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2$ iyonunda olduğu gibi.

Cu(II) tuzlarının birçoğu ve kompleksleri tetragonal bozunmaya uğrar. Cu(II) d^9 yapısına sahiptir. t_{2g} orbitallerinde 6, e_g orbitallerinde 3 elektron bulunur. Merkez atomunun d

orbitaleri ile ligandlar arasındaki itmeyi azaltabilmek için iki elektron dz^2 orbitaline, bir elektronda dx^2-y^2 orbitaline girer. z ekseninde yer alan iki ligand daha çok itileceğinden tetragonal uzamış tetrahedral yapı oluşur.

Cu(II) kare düzlem kompleksler de verir. Bunun nedeni ise zayıf ve kuvvetli alanda bir eşleşmemiş elektrona sahip olmasıdır. Üçgen çift piramit yapıdaki bakır komplekslerinin koordinasyon sayısı 5'tir. Bunun en iyi örneği ise $[CuCl_5]^{-3}$ iyonudur [25].

2.4.4. Çinko

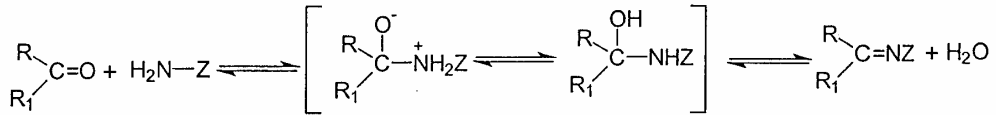
Bileşiklerinde +2 değerliğini alan Çinko $3d^{10} 4s^2$ dizilişine sahip bir metaldir. Sert ve kırılıgandır. Erime ve kaynama noktası düşüktür. Doğada daima bileşikleri halinde bulunur. Bunların en önemlileri $ZnCl_2$, ZnS ve $ZnCO_3$ 'dür.

2.5. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan bileşiklere Schiff Bazları (imin) denir. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir [29]. Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. C=N çift bağına azometin denir. Çok zayıf bazik özellik gösteren bu bileşikler koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar. Merkez atomunun yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Ligandın yapısında azometin bağında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler verirler. Schiff bazları ligand olarak ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [30]. O güne kadar ligand olarak sadece CN^- , $C_2O_4^{2-}$, H_2O , NH_2 , NH_3 gibi küçük moleküller kullanıldığı için, böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir.

Schiff bazları $R-CH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir. Bu formülde R, R_1 alkil veya alkil sübstitüentleridir [31].

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



R, R₁ ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır [32].

2.5.1. Sulu Ortamın Schiff Bazlarına Etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril sübtitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

α - pozisyonunda bir sübtitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α - pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondenze olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılmasına gerek kalmadan kolayca kondenzasyon yapabilirler.

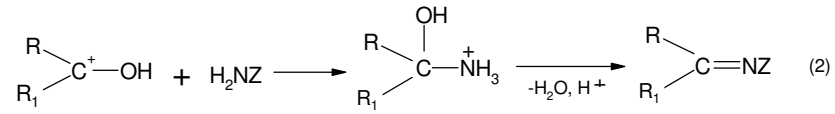
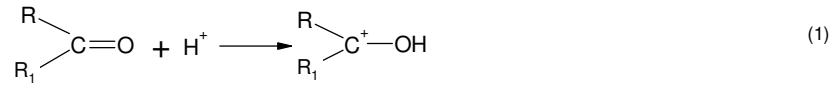
İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar [33].

2.5.2. Schiff Bazlarının İzomerleri

Azometinler syn- ve anti- izomerleri halinde oluşurlar. Alkenlerdeki cis- izomerine karşın olan izomere syn-,trans-izomerine karşı olan izomere anti-izomeri denir. Bu izomerler arasında enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır.

2.5.3. Schiff Bazlarına pH'ın Etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizmayı şu şekilde gösterebiliriz.

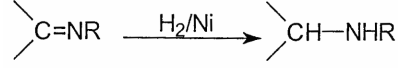


Görülüyor ki reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanmaz. Bu grup nükleofilik özellik göstermez.

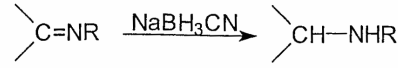
İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asitlerle olur. Çünkü zayıf asitlerle reaksiyonda karbokasyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar (pH = 3-4'de çalışmalıdır).

2.5.4. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

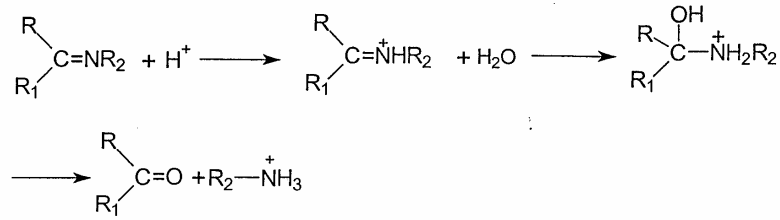
1. İmin bileşiklerine nikel katalizöründe hidrojen eklenmesi sonucu sekonder aminler oluşur.



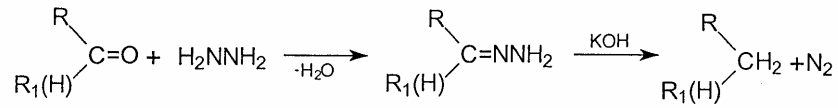
2. İmin bileşiklerine metal hidrür olan sodyumsiyanoborhidrür (NaBH_3CN) kullanılarak imin indirgenir ve ikincil amin oluşur.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde karbonil grubu ve amonyum iyonu oluşur.



4. Kishner indirgenmesinde bir aldehit veya keton, hidrazin ve bir baz ile muamele edilerek yaklaşık 200°C 'ye ısıtılır. Reaksiyon sonunda bir alkan ve azot gazı oluşur [34].



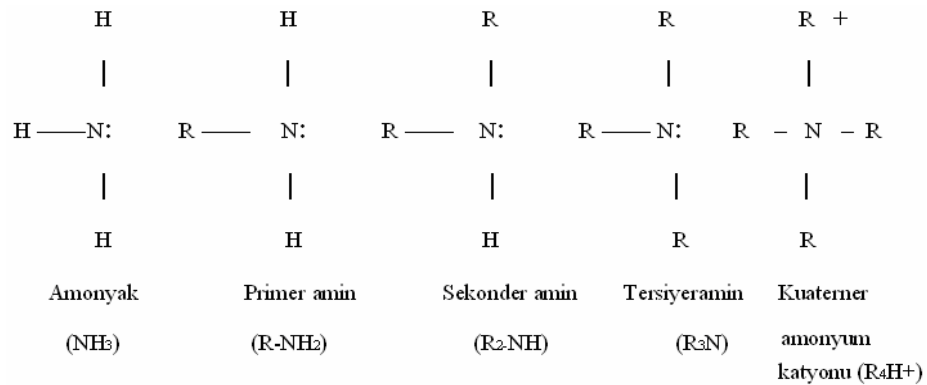
2.5.5. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

-C=N- bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın diğer bir özelliği de çiftleşmemiş elektron taşıyan bir metal iyonuyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları, karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonundan oluşan bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler [35, 36].

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [37]. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [38, 39].

2.6. Aminler

Aminler, bir veya daha fazla karbon atomuna bağlı, üç değerli azot atomu içeren organik bileşiklerdir. Bir başka deyişle aminler, amonyağın alkillenmiş türevleridir. Amonyanın hidrojenleri yerine bir, iki, üç veya dört alkil grubu bağlanabilir. Bunun sonucunda primer, sekonder, tersiyer aminler ve kuarterner amonyum katyonu (tuz halinde) meydana gelir [40].



2.6.1. Aminlerin Adlandırılması

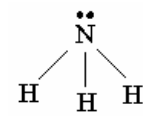
Aminler, azot üzerine bağlanan alkil grubu ve bunların sayısına göre adlandırılırlar. JUPAC adlandırma sisteminde ise alkanların adları kullanılarak “amino” ön ekiyle veya “-amin” son ekiyle adlandırılırlar [40].

Tablo 2.2: Bazı Aminlerin Adlandırılması

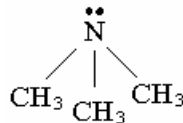
Formül	Alkil Grubuna Göre	IUPAC Sistemine Göre
R-NH ₂	Alkilamin	Aminoalkan veya alkanamin
R ₂ -NH	Dialkilamin	Alkilaminoalkan
R ₃ -N	Trialkilamin	Dialkilaminoalkan
CH ₃ -NH ₂	Metilamin	Aminometan veya metanamin
CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	Etilamin	Aminoetan veya etanamin
CH ₃ -NH-C ₂ H ₅	Metil-etilamin	Metilaminoetan

2.6.2. Aminlerde Bağlanma

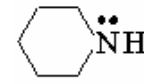
Aminlerdeki bağ düzeni, amonyağın yapısındaki gibi sp³ hibritleşmesi yapmış bir azot atomunun üç farklı atom ya da gruba bağlanması şeklindedir [40].



Amonyak

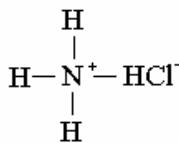


Trimetilamin

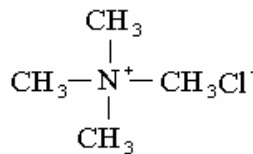


Piperidin

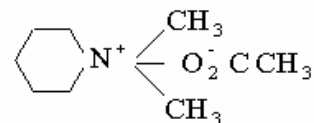
Kuarterner amonyum tuzunda (veya bir amin tuzunda) dördüncü sigma bağı ortaklanmamış elektron çifti oluşturur [40].



Amonyum Klorür



Tetrametilamonyumklorür



N-Metilpiperidinyumasetat

2.6.3. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Aminlerin kaynama noktalarını etkileyen en önemli faktör alkollerde olduğu gibi moleküller arasındaki hidrojen bağlarıdır. Azot atomunun elektronegatifliği oksijenden daha az olduğundan NH bağı daha az polardır N...HN hidrojen bağı, O...HO hidrojen bağından daha zayıftır. Dolayısıyla aminlerin kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür.

Aminlerin molekül ağırlıklarıyla birlikte kaynama noktaları da artar. Yine molekül ağırlıkları aynı olan primer, sekonder ve tersiyer aminlerin kaynama noktaları karşılaştırıldığında primer>sekonder>tersiyer olduğu görülür. Bunun nedeni de bu sıraya göre moleküller arası hidrojen bağı yapma yeteneğinin gittikçe azalmasıdır. Tersiyer aminler N-H bağı içermediğinden hidrojen bağı oluşturmazlar.

Küçük molekül ağırlıklı aminler, su ile hidrojen bağı oluşturabildiklerinden suda çözünebilirler [40].

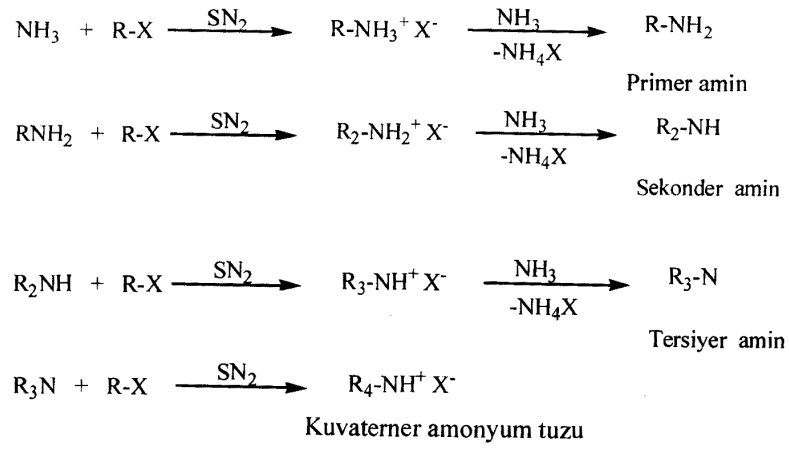
Tablo 2.3: Bazı Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Adı	Yapısı	k.n.(⁰ C)	Sudaki Çözünürlüğü
Metilamin	CH ₃ NH ₂	-6,3	-----
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	7,5	-----
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	3,0	-----
Etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	16,6	-----
Benzilamin	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	185,0	-----
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	184,0	3,7gr/100ml

2.6.4. Aminlerin Sentez Yöntemleri

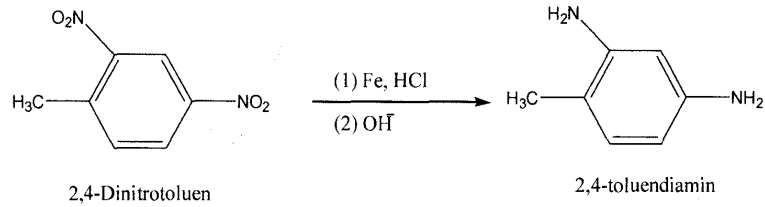
2.6.4.1. Yer Değiştirme Tepkimeleri İle Yapılan Sentezler

Aminlerin sentez yöntemlerinden biri amonyağın alkillenmesidir. Bu reaksiyonlarda amonyak ya da aminler ortaklanmamış bir elektron çifti taşıdıklarından nükleofil gibi davranır, alkil halojenürler veya dialkil sülfatlar da substrat gibi davranır [40].

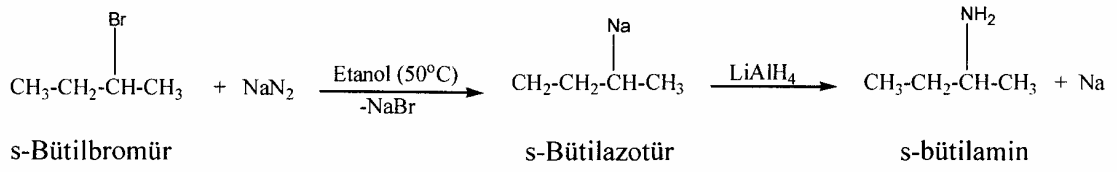


2.6.4.2. İndirgenme Tepkimeleri ile Yapılan Sentezler

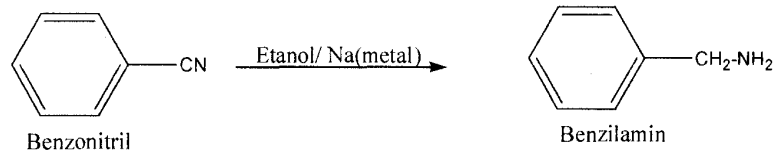
Aminlerin elde edilmesinde kullanılan en uygun yöntem indirgenme tepkimeleridir.



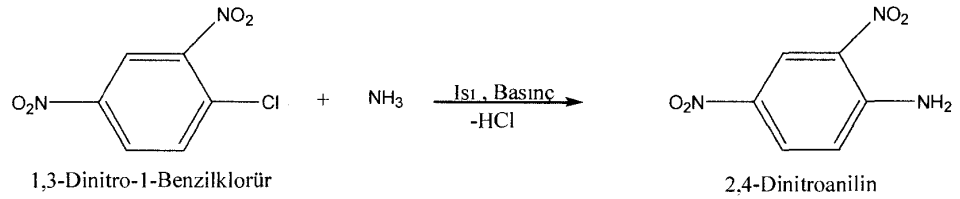
Alkil azotürler katalitik hidrojenleme veya LiAlH₄ ile indirgenmesiyle primer aminler sentezlenebilir.



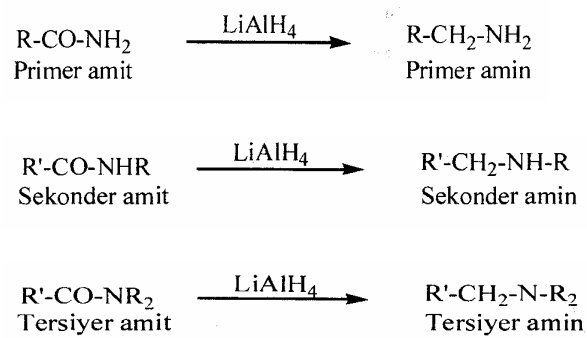
Nitrillerin indirgenmesiyle primer aminler elde edilir.



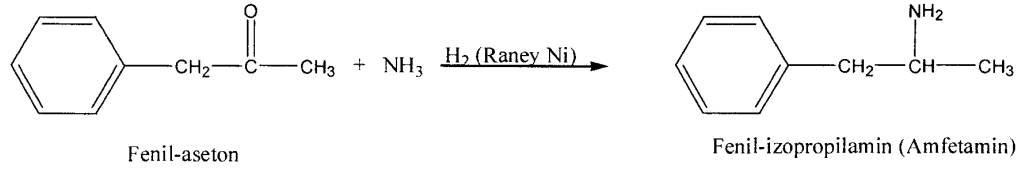
Bazı ani aminler, ani halojenürlerle aminlerin etkileşmesi ile elde edilir.



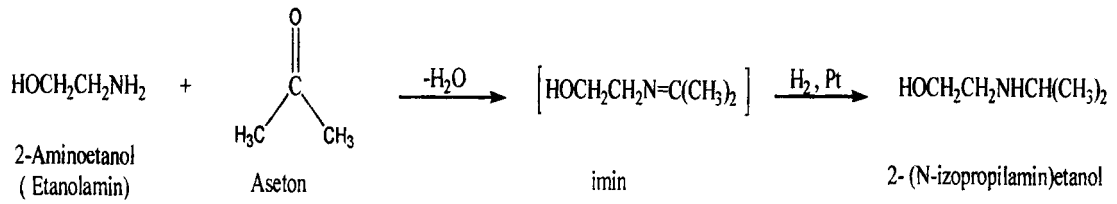
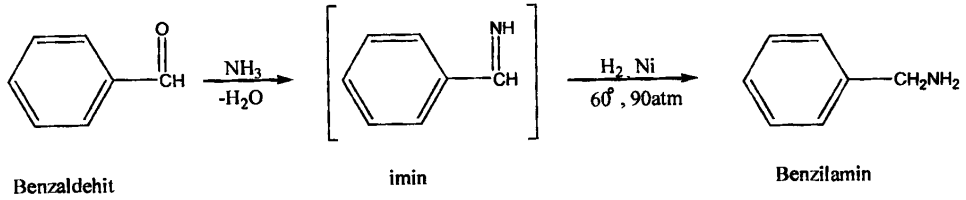
Primer, sekonder ve tersiyer amitlerin indirgenmesiyle primer, sekonder ve tersiyer aminler yüksek verimle elde edilir [40].



Bir karbonil bileşiği amonyak veya aminli ortamda Raney nikel ile katalitik olarak hidrojenlendiğinde aminler elde edilebilir.

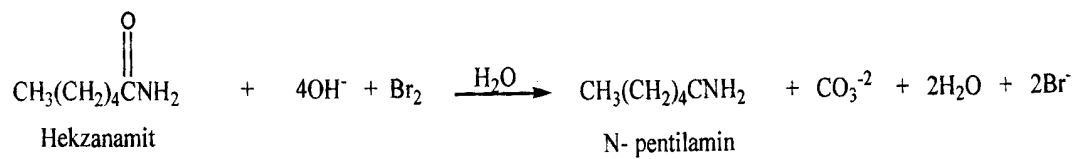


Keton ve aldehitlerin indirgenmesiyle R_2CHNH_2 yapısındaki birincil aminler sentezlenir [40].



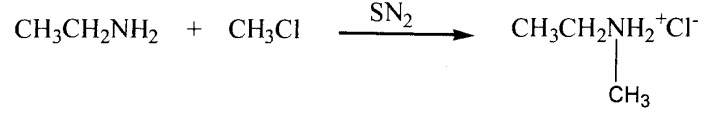
2.6.4.3.Amit Çevrilmesi İle Yapılan Sentezler

Süstitüe olmamış bir amit (RCONH_2) bromun sudaki bazik çözeltisi ile tepkimeye sokulursa, amit bir çevrilmeye uğrar ve amin oluşur. Bu tepkimeye Hofmann Çevrilmesi denir. bu tepkime sırasında karbonil grubu CO_3^{-2} halinde uzaklaştığı için oluşan amin, başlangıçtaki amitten bir karbon atomu daha az karbon zinciri içerir [40].

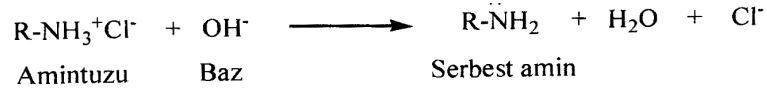


2.6.5. Aminlerin Verdikleri Reaksiyonlar

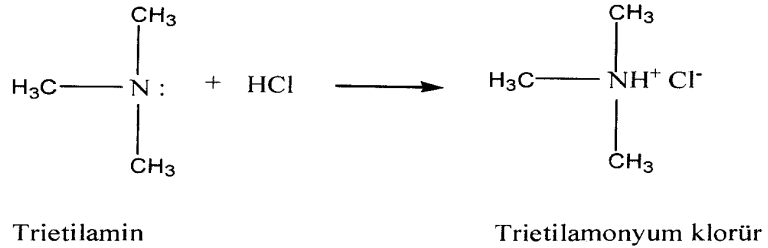
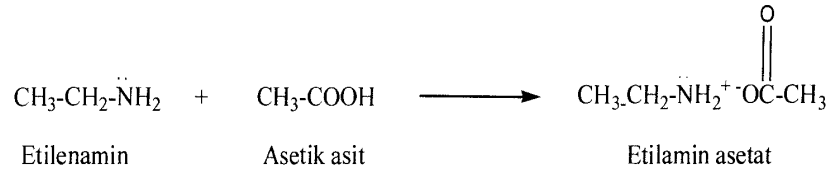
1. Aminler alkil halojenürlerle yer değiştirme tepkimesi verirler.



2. Güçlü bir bazla amin tuzlarının reaksiyonu sonucu amin elde edilir. Kuaterner amonyum tuzlan bu reaksiyonları gerçekleştiremezler.

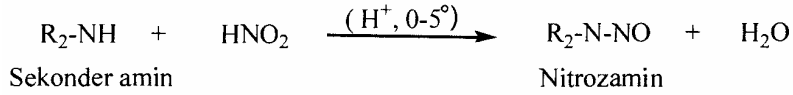
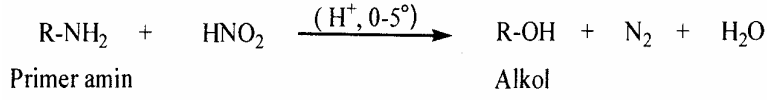


3. Bir mineral asidi veya bir karboksilli asit ile aminin tepkime vermesiyle amin tuzu oluşur.

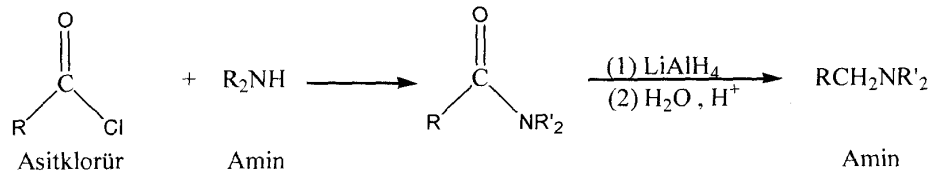


4. Primer ve sekonder aminler nitroz asitle (soğukta ve asitli ortamda) değişik reaksiyon verirler:

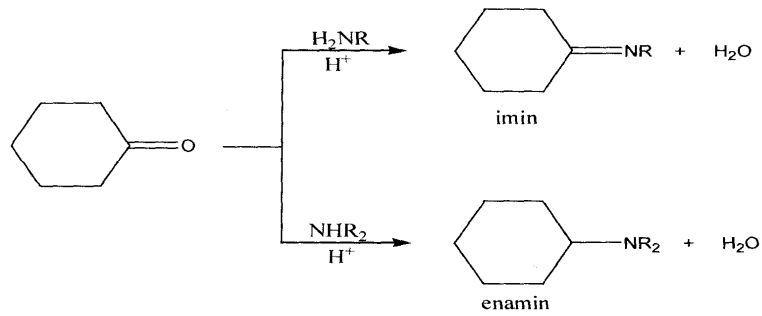
Primer aminler azot çıkışıyla primer alkolleri; sekonder aminler nitrozaminleri (N-nitrozamin) verirler. Tersiyer aminler ise reaksiyon vermezler.



5. Aminler açillendirilerek amide dönüşürler ve oluşan amidin indirgenmesi ile diğer aminler elde edilir.

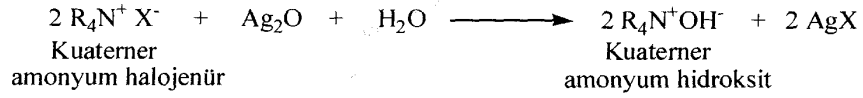


6. Aminlerin aldehit ve ketonlarla tepkimeleri sonucu imin ve enaminler oluşur [40].

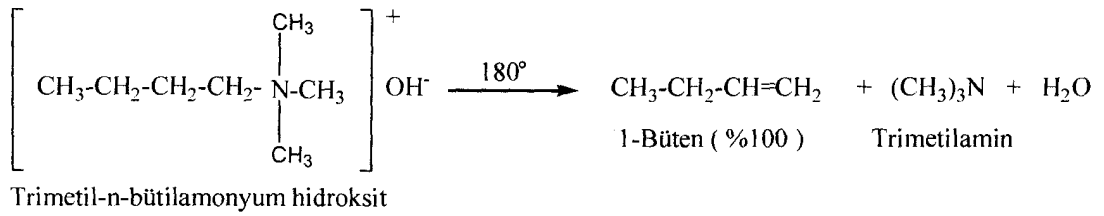


7. Hoffmann Ayrılması

Hoffmann ayrılma tepkimeleri kuarterner amonyum hidroksitler amonyum halojenürlerin sulu gümüş oksitle tepkimeye sokulması sonucu elde edilmesidir.

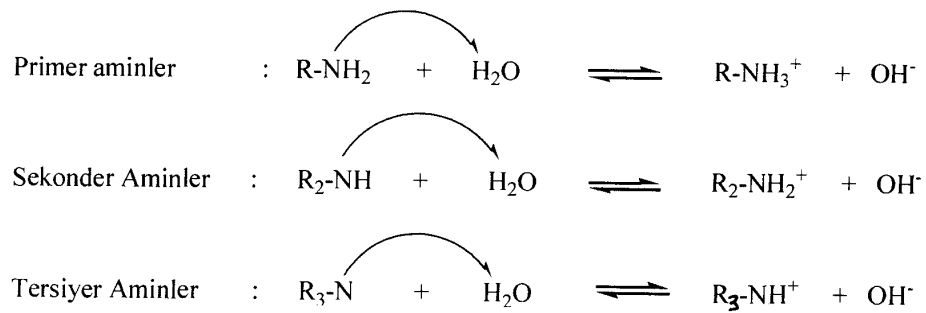


Katı kuarterner amonyum hidroksit ısıtıldığı zaman bir alken ve amin meydana gelir.

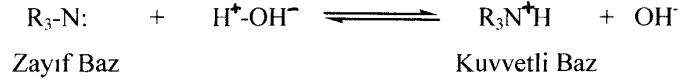


2.6.6Aminlerin Bazlığı

Aminler, amonyağın alkil türevi olduğundan, aynı şekilde bunlar da baz özelliği gösterirler; yani sulu çözeltilerde su moleküllerinden bir proton alarak alkilamonyum katyonu ve hidroksil iyonu oluştururlar.



Serbest amin katyondan daha kararlı ise amin zayıf baz; eğer katyon serbest aminden daha kararlı ise amin kuvvetli bir bazdır [40].

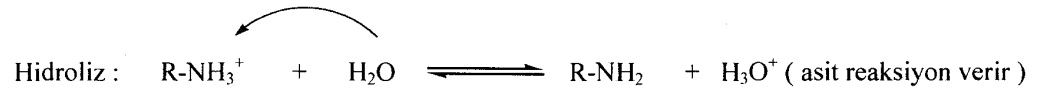
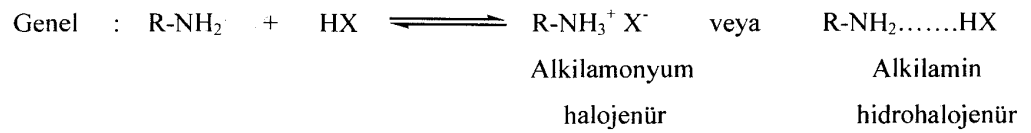


Amonyak baz özelliği gösterir. Hidrojenlerin yerine başka gruplar bağlanırsa bazlık kuvvetinde değişiklikler olur. Bağlanan gruplar elektron çekici gruplar olursa bazlığı azaltıcı, elektron salıcı gruplar bağlanırsa bazlığı artırıcı yönde etki yapar.

Tablo 2.4: Amonyak İle Bazı Primer, Sekonder ve Tersiyer Aminlerin 25⁰C’deki P_{Ka} değerleri

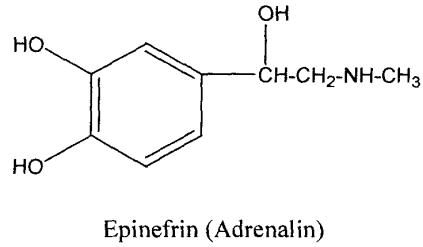
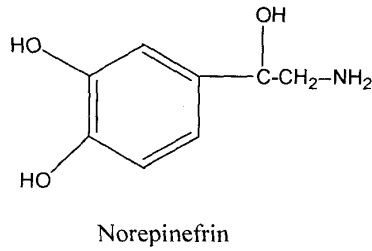
Adı	Yapısı	P _{Ka} Değeri
Amonyak	NH ₃	9.24
Metilamin	CH ₃ NH ₂	10.62
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	10.73
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	9.79
Etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	10.64

Aminler güçlü asitlerle tuz oluştururlar. Bu tuzlar katı olup suda çözünürler ve hidroliz sonucu asit reaksiyon verirler [40].



2.6.7. Amin Bileşiklerinin Önemi

Canlı sistemlerde karbon, hidrojen ve oksijenle beraber en çok rastlanan dördüncü element azottur. Azot, protein ve nükleik asitlerin yapısında bulunduğu gibi, hem hayvansal hem de bitkisel kökenli bileşiklerin büyük çoğunluğunda bulunur. Bitki ve hayvanlarda oldukça çok bulunan ve fizyolojik etkinlikler gösteren aminler azotlu bileşiklerdir. Epinefrin ve norepinefrin gibi amin bileşiklerinin insan vücudunun sempatik sinir sisteminin savaşmak yada kaçmak gibi iki doğal uyarısı örnek olarak verilebilir.



Geçiş metallerinin diamine reaksiyonu sonucunda elde edilen metal kompleksleri enzimatik metotlarla doğal sudaki civanın belirlenmesinde, renkli termoplastik reçinelerin yapılmasında, basınca duyarlı fotoğrafçılıkta, epoksi reçinelerde çapraz bağlı yapıyı oluşturmada, tıpta alerjiye karşı hazırlanmış bazı bileşiklerde kullanılır [41, 42].

2.6.8. Aminlerin Spektroskopik Özellikleri

2.6.8.1. IR Spektrumları

C-N ve N-H pikleri aminlerin IR soğurması veren en karakteristik pikleridir. Bütün alifatik aminler parmak izi bölgesinde C-N gerilme piki gösterirler. Birincil ve ikincil aminler spektrumunda C-H pikinin solunda ayırt edici bir şekilde N-H gerilme piki verirler. Aynı yerde soğurma yapan O-H soğurması, N-H soğurmasından daha yaygın ve şiddetlidir. Bunun nedeni O-H grubunun hidrojen bağının daha kuvvetli ve polar olmasıdır.

Aminlerin N-H gerilme piki C-H pikinin soluna doğru 3000-3700 cm⁻¹'de gözlenir. NH soğurması amine bağlı hidrojen sayısına göre farklılık gösterir. Birincil aminlerin N-H

soğurması 3250-3400 cm^{-1} 'de çiftli bir pik, ikincil aminlerin N-H soğurması 3330 cm^{-1} 'de bir pik şeklinde gözlenir. Üçüncül aminlerde H bağı olamadığından bu bölgede hiç pik gözlenmez. Parmak izi bölgesinde 1° amin, 2° amin ve 3° aminlere ait C-N gerilme pikleri 1020 cm^{-1} 'de gözlenir [43].

2.6.8.2. ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR spektrumunda aminlerin N-H pikleri keskin bir singlettir ve komşu proton etkisiyle yarılmaz. Alifatik aminler 0.5-5.0 ppm aralığında, aril aminler 2.6-4.7 ppm aralığında N-H soğurması verirler. α protonlarının elektronegatif azot tarafından perdeleme etkisinin azaltılmasından dolayı kimyasal kayması 2.2-2.8 ppm aralığındadır [40,43].

2.7. Analiz Yöntemleri

Koordinasyon bileşiklerinin analiz ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

2.7.1. Elementel Analiz

Kimyasal bileşiklerin nicel ve nitel olarak belirlenmesi önemli ölçüde içerdiği elementlerin cins ve miktarlarının tayinini gerektirir. Ürünün karakterize edilebilmesi için genellikle diğer yöntemlerin sonuçları elementel analiz sonuçları ile desteklenir. Bu amaçla değişik analiz yöntem ve teknikleri geliştirilmiştir. Element ve örneğinin özelliklerine göre uygun yöntem tercih edilir.

2.7.2. Magnetik Süsseptibilite Ölçümleri

Magnetik süsseptibilite maddelerin magnetik alanda polarlaşması olarak tanımlanabilir. Magnetik alanda maddeler paramagnetizma ve diyamagnetizma diye iki türlü özellik gösterirler. Yarı dolu orbitallerdeki elektronların spinleri çiftleştiğinde diyamagnetizma, aksi halde paramagnetizma oluşur [44].

Magnetik süsseptibilitenin deneysel olarak tayini için geliştirilen bazı metodlar bulunmaktadır. Gouy metodu bunlardan birisidir. Bu metod; homojen olmayan magnetik alanın, numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Magnetik alanda paramagnetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamagnetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Gouy terazisi ile ölçme yaparken madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlanır ve cam tüplere 1.5 cm boyunda boşluk kalmayacak şekilde numune doldurulup magnetik süsseptibilite ölçülür.

Gram başına magnetik süsseptibilite X_g ,

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

Bağıntısına göre hesaplanır. Burada;

m : Numunenin ağırlığı (g) ($m = m_2.m_1$)

m_1 : Boş tüpün ağırlığı (g)

m_2 : Tüp + numunenin ağırlığı (g)

X_g : Gram magnetik süsseptibilite

C_{BAL} : Kalibrasyon sabiti

l : Örneğin uzunluğu (cm)

R : Numunenin okunan değeri

R_0 : Boş tüpün okunan değeri

Gram süsseptibilite X_g , hesaplandıktan sonra molar süsseptibilite X_M ,

$$X_M = X_g . M$$

bağıntısı ile bulunur. Burada M , maddenin molekül ağırlığıdır. Bohr Magneton cinsinden magnetik moment μ ,

$$\mu = 2.84. \sqrt{(T.X_M)}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada T , Kelvin eşeline göre sıcaklıktır.

2.7.3. Infrared Spektroskopisi (IR)

Infrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 vb) moleküler hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir.

Infrared spektroskopisi daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküler titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüüp küçüldüğünde, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim infrared ışının elektriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorplanır ve ışın absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momentini büyür, buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol momentini değişmesi olmadığından bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar.

2.7.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında etkili olan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Bu çekirdekler pek çok inorganik ve koordinasyon bileşiklerinin de yapısında bulunur.

Bu metotla bir molekülde hidrojen ihtiva eden grupların sayıları yanında buna komşu olan gruplar da tespit edilmektedir. Az da olsa kantitatif amaçlar için de kullanılmaktadır. Kantitatif amaçlarda az kullanılmasının nedeni çok pahalı ve ancak yüzde 5-10'luk numunelere uygulanabilir olmasıdır.

2.7.5. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)

UV ve görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometreleri yapı aydınlatılmasında oldukça etkidir. UV alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. Spektrum genel olarak dalga uzunluğu ve frekans ile absorpsiyon şiddeti (T veya A) arasında çizilmiş bir grafik ise de burada spektral verilerin molar absorptivite (ϵ ve $\log \epsilon$) şeklinde verilmesi yaygındır. Bu

veriler daha çok maksimum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu (λ_{mak}) ve buna karşılık gelen λ_{mak} (veya $\log \lambda_{mak}$) değerlerini içeren tablolar halinde gösterilir. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi belirler. σ elektronları kararlı olup uyarılmaları güçtür. Bunlar ancak uzak UV bölgede (<200 nm) uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun boylu dalga boyunda geçiş sağlayabilirler.

2.8. Literatür Çalışmaları

Son yıllarda yapılan çalışmalarda; Mozaffar Asadi ve Zahra Asadi bazı yeni asimetrik Schiff bazı ligandları ((N-Salisiliden-N¹-Piroliden)-1,2-etilendiamin (H₂ salpiren)(H₂L¹), (H₂ Mesalpinen)(H₂L²), (H₂ Fsalpiren)(H₂L³), (N-Salisiliden-N¹-piroliden)1,3-propilendiamin(H₂ salpript)(H₂L⁴), (H₂ Mesalpript)(H₂L⁵), (H₂ falpript)(H₂L⁶)) ve bu ligandların Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu komplekslerin karakterizasyonunda Elementel Analiz, IR, UV-VIS, ¹H-NMR, manyetik moment teknikleri kullanmışlardır [45].

M.N. Patel ve arkadaşları salisilaldehit ve bromosalisilaldehitin geçiş metalleri ile komplekslerinin 1:2 molar oranında olduğunu ve sırasıyla [M(H₂O)₂(Sal)₂].H₂O (1) ve [M(H₂O)₂(Br-Sal)₂].H₂O (2) bileşimine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca etilendiamin ve benzaldehitin alkol çözeltisi içerisinde elde edilen Schiff bazının bis (benziliden) etilendiamin (benen) olduğunu tespit etmişlerdir [46].

Aurel Pui salisilaldehit ve 2-Hidroksi asetofenon veya 2-Hidroksi, 3-X, 5-metil asetofenon (X=Cl, Br, I) ile kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının Mangan(II) komplekslerinin tetradentat yapıya sahip olduğunu tespit etmiştir. Bu komplekslerin yapılarını IR, UV-VIS, ESMS, EPR spektroskopileri ve termal analiz yöntemleriyle aydınlatmıştır [47].

M. Saidul İslam ve arkadaşları salisilaldehit ve etilendiaminin kondenzasyonundan elde edilen tridentat ligandının HL ONN verici bir düzene sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu ligandın komplekslerinin [M(L)(SCN)], [M = Ni(II), Cu(II), Pd(II) ve Pt(II)], K[Ti(L)(SCN)₃], [Au(L)-(SCN)]Cl ve K[V(O)(L)(SCN)₂] yapısında olduğunu tespit etmişlerdir. Bu kompleksleri Elementel Analiz, iletkenlik ve manyetik ölçümler, NMR, IR yöntemleri ile karakterize etmişlerdir [48].

Bouwman ve arkadaşları, yeni üç dişli N.N-bis(2-etil-5-metil-imidazol)-4yl-metilaminopropan (biap) ligandını ve bu ligandın geçiş metalleri ile koordinasyon bileşiklerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin genel formülünü [M(biap)(X)(Y)(H₂O)_n].[X, Y = Cl⁻, Br⁻,

NO_3^- , CH_3COO^- , NSCN^- , ve $n = 0$ ve $M = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Zn(II) 'dir]. Kompleksler XRD, IR, NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir [49].

Şekerci ve Alkan, 6,7-O-Siklopentilidin-1-amino-4-azaheptan ile onun Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını IR, NMR, UV-VIS, Termal Analiz, magnetik moment, diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve mikrokimyasal analiz teknikleri ile aydınlatmışlardır. $\text{UO}_2(\text{VI})$ kompleksi hariç sentezlenen diğer komplekslerin bozulmuş oktahedral yapıda oldukları tespit edilmiştir [50].

Şekerci ve Alkan, farklı 1,3-Dioksalan halkalı diammin ligandlarını ve bu ligandların Cu(II) , Ni(II) , Co(II) komplekslerini sentezleyerek bu maddelerin yapılarını IR, UV, NMR, TGA, DTA, iletkenlik, magnetik moment ve elementel analiz tekniklerini kullanarak aydınlatmışlardır [51].

Şekerci ve arkadaşları, benzilklorür ile 1,2-diaminoetan'ın kondenzasyon sonucu 1-amino-2-(N-benzilamino)etan ligandını ve bu ligandın Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , $\text{UO}_2(\text{VI})$, Cd(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin yapılarının Elementel Analiz, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, TGA, magnetik süsseptibilite, kondüktometre yardımı ile aydınlatmışlardır [52].

Şekerci, 1,2-O-İzopropiliden-4-aza-7-aminoheptan ligandını, 1-klor-2,3-O-izopropilidenpropan'dan başlayarak sentezlenmiş ve bu ligandın Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ve $\text{UO}_2(\text{VI})$ komplekslerini hazırlamıştır. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını Elementel Analiz, IR, UV-VIS, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları, magnetik süsseptibilite, TGA ve DTA teknikleri ile aydınlatmıştır [53].

Cahwla ve Sandhy, a) $\text{cis-[Co(en)(tn)ACl]}$ Y (en: 1,2-diaminoetan, tn: 1,3-diaminopropan, A: NH_3 , Me: NH_2 , n-Bu- NH_2 , Pridin (Py), β ve γ -pikolin (pic), imidazol (imz), Y: ZnCl_4^{2-} veya 2ClO_4^- ve b) $\text{Cis-[Co(tn)}_2\text{ACl]}$ Y [A: Py, β ve γ -pikolin (pic), 1-Me-imz ve 1,2-dimetil-imidazol (Mez-imz)] sentezlemişler ve yapısını UV-Vis, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Bu komplekslerde asidik çözeltilerde klor iyonu açığa çıkışının kinetiği incelenmiş, 40-50 $^\circ\text{C}$ 'de çalışılmıştır. Her iki tip komplekste de reaksiyon mertebesinin aynı olduğu gözlemlenmiştir [54].

Şekerci ve Alkan, iki veya daha fazla azot ihtiva eden aminlerin geçiş metalleri ile şelat olarak verdikleri kararlı bileşiklerin büyük önem taşıdığını belirtmişler ve bu çalışmanın ilk basamağında benzilklorür ile 1,3-diaminopropan reaksiyonu sonucunda 1-amino(N-benzilamino)propan ligandını elde etmişlerdir. Daha sonra bu ligandın Cu(II) , Ni(II) , Cd(II) komplekslerini hazırlamışlar ve yapılarını Elementel Analiz, IR, UV, magnetik süsseptibilite, $^1\text{H-NMR}$, TGA, kondüktometre yardımı ile aydınlatmışlardır [55].

Robles ve arkadaşları, vanadyum(II)'un 1,3-Diaminopropan-N,N,N',N'-tetraasetat ([V(trda)]⁺) ve 1,diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraasetat ([V₂(dpo)₂]²⁺) komplekslerini sentezlemişler, kristal yapılarını X-ışınlarıyla incelemişler, yapının bozulmuş oktahedral yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Bu kompleksler dimanokarboksilat içeren 6 koordineli vanadyum(III) komplekslerine ilk örnektir [56].

Aizawa ve arkadaşları, saf 1,3-Propandiamin (tn) ve n-propilamin kullanılarak kobalt(II) ile oktahedral kompleks oluşumunu N-14 NMR ile incelemişlerdir. Bu kompleksin karakterizasyonu elektronik absorpsiyon spektroskopisi ve X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Tetrahedral yapıda saf n-propilamin dengesi gözlemlendiği halde 1,3-propandiamin de gözlenmemiştir [57].

Şekerci ve Alkan, 5,6-O-Sikloheksilidin-1-amino-2-azaheksan (L) ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve UO₂(VI) komplekslerini hazırlamışlar, bu ligand ve komplekslerin yapılarını IR, NMR, UV, termal analiz, magnetik süsseptibilite, diferansiyel puls polarografi (DPP) ve mikrokimyasal analiz, teknikleri ile aydınlatmışlardır [58].

Duman, 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandını iki basamakta hazırlamıştır. Birinci basamakta epiklorhidrin ve siklopentanondan 1-Klor-2,3-O-siklopentilidenpropan'ı sentezlemiş daha sonra da 1-Klor-2,3-O-siklopentilidenpropan ile 1,3-diaminopropan'ı reaksiyona sokarak 6,7-O-Siklopentiliden-1-amino-4-azaheptan ligandını elde etmiştir ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini hazırlamıştır. Ligand ve komplekslerin yapılarının Elementel Analiz IR, UV-VIS, magnetik süsseptibilite, kondüktometre, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopileri ile aydınlatmıştır [59].

Turan, 8-Amino-[1-(2-hidroksifenil)imino]-naftalen ligandını 1,8-Diaminonaftalin ve salisilaldehitin kondenzasyonu ile hazırlamış ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini sentezlemiştir. Ligand ve komplekslerin yapılarını molar iletkenlik, Elementel Analiz, magnetik süsseptibilite, IR, UV-VIS, ¹H-NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatmıştır [60].

Selçuk, 1,2-bis(O-aminofenoksi)etan (L¹) ve 1,2-bis(P-aminofenoksi)etan (L²) ligandlarını 1,2-bis(O-nitrofenoksi)etan ve 1,2-bis(P-nitrofenoksi)etan'dan yola çıkarak sentezlemiştir. Daha sonra bu ligandların Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerini hazırlamıştır. Ligandların ve komplekslerin yapılarını IR, Elementel Analiz, magnetik süsseptibilite, UV-VIS, ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile tespit etmiştir [61].

Demirbaş, 1,2-bis(P-aminofenoksi)etan ligandını ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) metallerinin klorür tuzları ile komplekslerini hazırlamıştır. Bu ligand ve komplekslerin yapılarını Elementel Analiz, magnetik süsseptibilite, IR, UV-VIS, NMR teknikleri ile aydınlatmıştır [62].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. FT-IR (Perkin Emler Precisely Spectrum One Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) Spektrofotometresi

2. UV-VIS (Shimadzu UV-1700 Spectrophometer, Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

3. Jeol FX 90Q, 90 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi

4. Magnetik Süsseptibilite (Christon)

5. Elementel Analiz Cihazı (Leco 932 CHNS-O)

6. Magnetik ve Mekanik Karıştırıcılar

7. Erime Noktası Tayini Cihazı (Schmelzpunktbestimmer SMP II)

8. Elektronik Terazi (Gec Avery)

9. Etüv (Memmert)

10. Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda reaksiyon balonları, geri soğutucular, huniler, beherler, pipetler.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

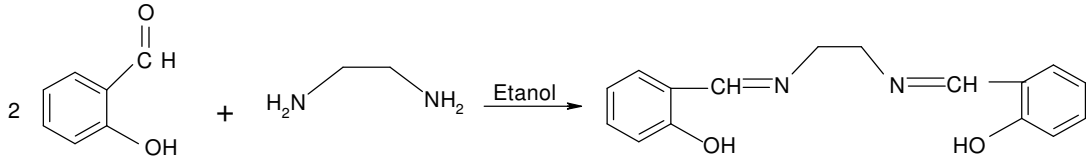
Etilendiamin, Salisilaldehit, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Çözücü olarak; mutlak etilalkol, aseton, kloroform ve DMSO.

3.2. Ligand ve Komplekslerin Sentezi

3.2.1. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Sentezi

6.00 gram (0.10 mol) etilendiamin 250 mL'lik balonda 100 mL mutlak etilalkolde çözüldü. Geri soğutucu eşliğinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edildi. Üzerine 14.56 mL salisilaldehit damla damla ilave edildi. Reaksiyon 4 saat kadar devam ettirildi. Bu süre sonunda çözeltinin rengi koyu turuncudan sarıya dönüştü. Oluşan madde sıcak olarak süzüldü, alkol ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: %71.64(%71.24), H: %5.97 (%5.86), N: %10.45 (%10.10), Verim:17.66gr. (%66), M_A: 268 gr/mol, E.N.: 135 °C [48].



Şekil 3.1. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Sentezi

3.2.2. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Co(II) Kompleksinin Sentezi

1.10 gram (0.004 mol) 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol ligandı (LH₂) 75 mL etil alkolde 10 dk ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.582 gram (0.002 mol) Co(NO₃)₂.6H₂O tuzunun 25 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile, açık sarı olan çözelti rengi koyu kahverengine dönüştü. Reaksiyon 24 saat reflaks edildikten sonra oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülerek ayrıldı, alkolde yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: %47.82 (%47.57), H:% 4.11 (%4.36), N: %10.46 (%10.29), Verim: 0.945gr (%59), M_A: 802.86 gr/mol, E.N.: 180 °C.

3.2.3. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Ni(II) Kompleksinin Sentezi

1.10 gram (0.004 mol) 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol ligandı (LH₂) 75 mL etil alkolde 10 dk ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.582 gram (0.002 mol) Ni(NO₃)₂.6H₂O tuzunun 25 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilave edilince çözeltinin rengi açık sarıdan kahverengi ile turuncu arası bir renge dönüştü. Reaksiyon 6 saat reflaks edildikten sonra koyu kiremit renkli bir çökelek oluştu. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı, alkolde yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: %59.13 (%59.09), H: %4.31 (%4.27), N: %8.62 (%8.34), Verim: 0.532 gr (%82), M_A: 324.71 gr/mol, E.N.: 355 °C.

3.2.4. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Cu(II) Kompleksinin Sentezi

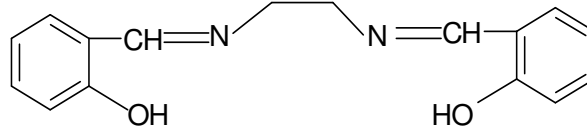
1.10 gram (0.004 mol) 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol ligandı (LH₂) 75 mL etil alkolde 10 dk ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.483 gram (0.002 mol) Cu(NO₃)₂.3H₂O tuzunun 25 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzunun ilave edilmesi ile açık sarı olan çözeltinin rengi koyu kahverengine dönüştü. 6 saatlik bir reflaks işleminden sonra koyu yeşil renkli bir çökelek oluştu. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı, alkolde yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: %42.15 (%42.65), H: %3.51 (%3.37), N: %9.22 (%9.49) Verim: 1.12 gr (% 62), M_A: 911.1 gr/mol, E.N.: 245°C.

3.2.5. 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Zn(II) Kompleksinin Sentezi

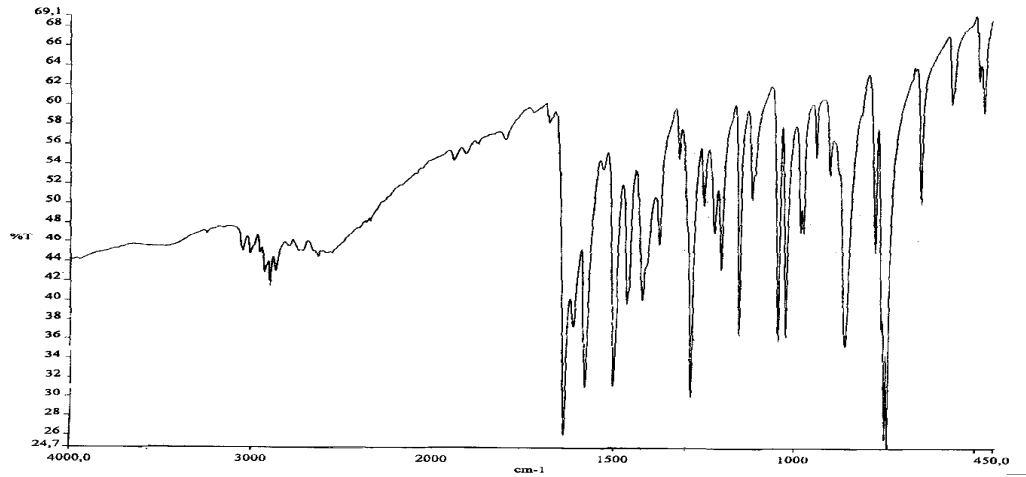
1.10 gram (0.004 mol) 2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol ligandı (LH₂) 75 mL etil alkolde 10 dk ısıtılarak çözüldü. Üzerine 0.595 gram (0.002 mol) Zn(NO₃)₂.6H₂O tuzunun 25 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Metal tuzu ilave edilince çözeltinin rengi çok açık sarı oldu. Reaksiyon 6 saat reflaks edildikten sonra çok açık sarı renkli bir çökelek elde edildi. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı, alkolde yıkanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elementel analiz sonuçları; Teorik (Deneysel) C: %40.39(%40.65), H: %3.26 (%3.35), N: %11.78 (%11.47), Verim: 1.18 gr (% 62), M_A: 950.76 gr/mol, E.N.: >360 °C.

4. SONUÇLAR

4.1. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandının (LH₂) Karakterizasyonu



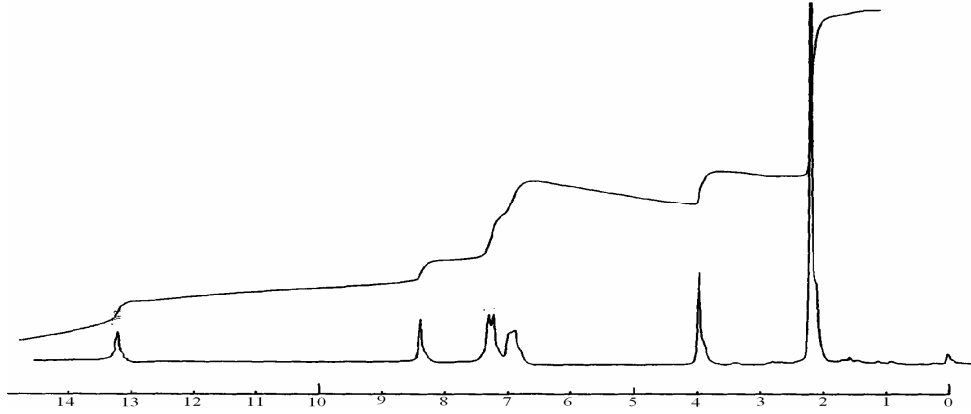
Şekil 4.1. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandı (LH₂)



Şekil 4.2. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandına (LH₂) ait IR Spektrumu

Tablo 4.1. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandına (LH₂) ait IR (cm⁻¹) Spektrum Sonuçları

IR (cm ⁻¹) (KBr Disk)	
Aromatik C-H	3049
Alifatik C-H	2923, 2900, 2862
CH=N	1636
Aromatik C=C	1577
-CH ₂	1461, 1418
Fenolik C-OH	1371

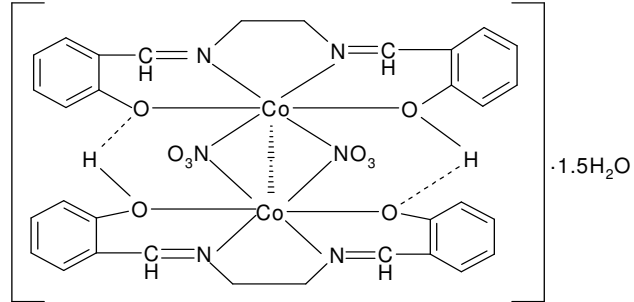


Şekil 4.3. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandına (LH₂) ait ¹H-NMR Spektrumu

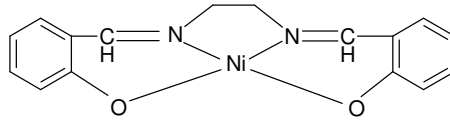
Tablo 4.2. 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol Ligandına (LH₂) ait ¹H-NMR Spektrum Sonuçları

¹ H-NMR (ppm) (Kloroform-d)	
Aromatik CH protonları	6.98-7.39 (8H Çoklu Band)
CH=N	8.25 (2H Tekli Band)
Ar-OH	13.2 (2H Geniş Band)
-CH ₂ -CH ₂ -	3.96 (4H Geniş Band)

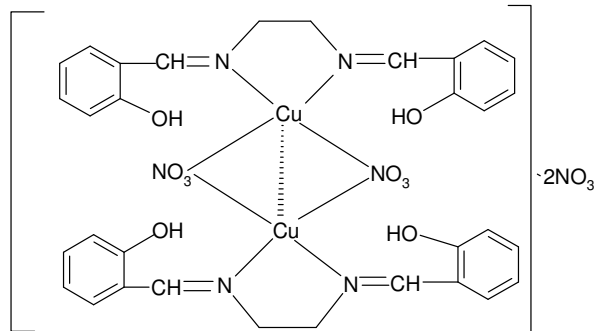
4.2. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu



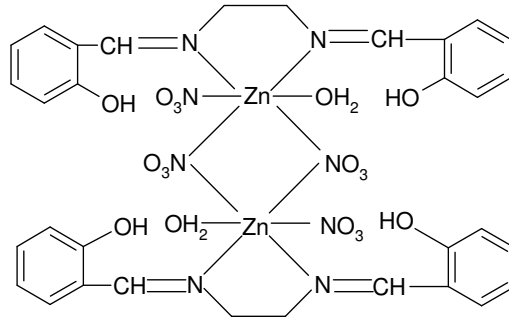
Şekil 4.4. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Co(II) Kompleksinin Yapısı



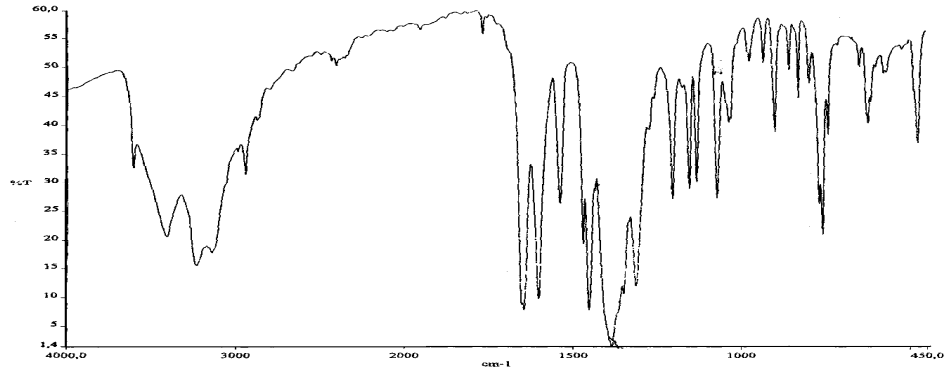
Şekil 4.5. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Ni(II) Kompleksinin Yapısı



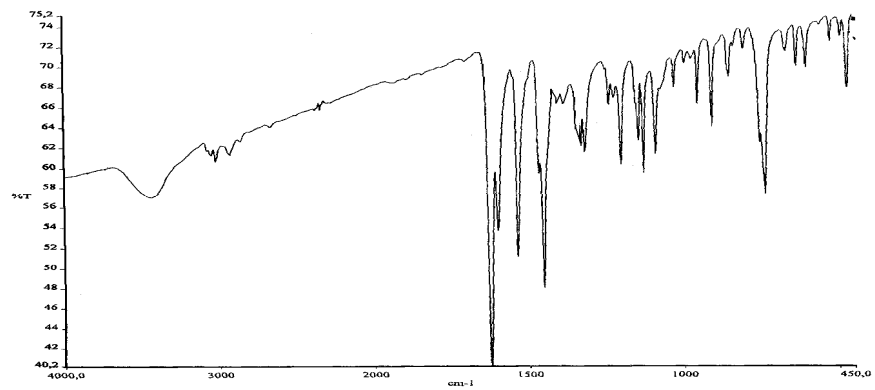
Şekil 4.6. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Cu(II) Kompleksinin Yapısı



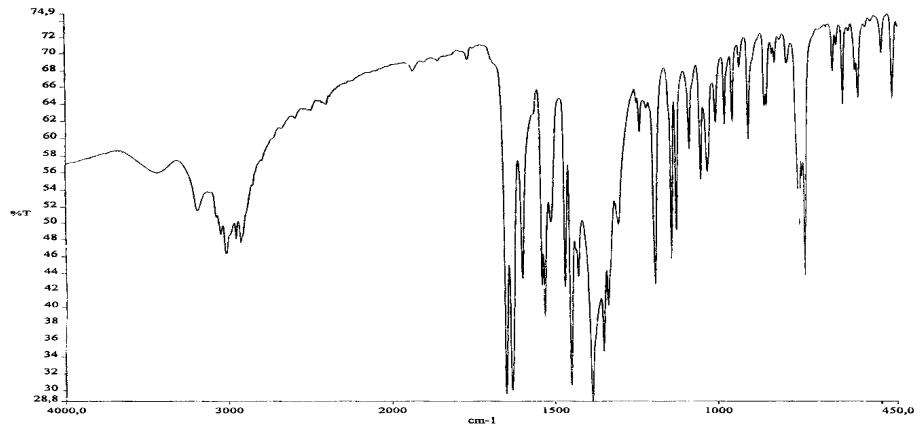
Şekil 4.7. 2-((2-((2-Hidroksifenil)amino)etil)imino)fenol Ligandının (LH₂) Zn(II) Kompleksinin Yapısı



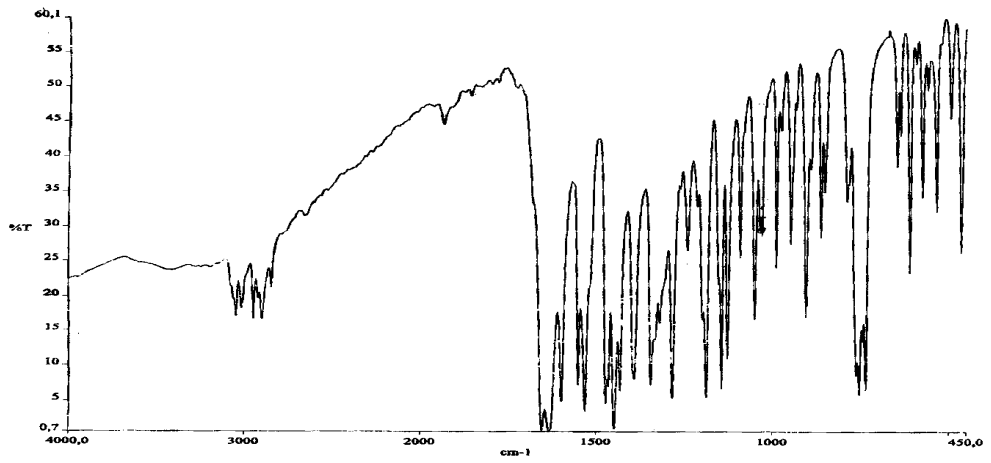
Şekil 4.8. 2-((2-((2-Hidroksifenil)amino)etil)imino)fenol Ligandının (LH₂) Co(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.9. 2-((2-((2-Hidroksifenil)amino)etil)imino)fenol Ligandının (LH₂) Ni(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.10. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Cu(II) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 4.11. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Zn(II) Kompleksinin IR Spektrumu

Tablo 4.3. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin IR (cm⁻¹) Spektrum Sonuçları

	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
Aromatik C-H	3137	3049	3049	3047
Alifatik C-H	2938	2928	2926	2949
C=N	1644	1621	1649	1654
Aromatik C=C	1601	1599	1599	1598
-CH ₂	1451	1451	1449	1447
Fenolik O-H	1311	-	1350	1343
O-H Köprü	1762	-	-	-
NO ₃ Köprü	1467	-	1468	1471
NO ₃ Koordine	-	-	-	1390
NO ₃ İyon	-	-	1385	-
M-O	474	467	-	-
M-N	581	520	570	533

Tablo 4.4. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin Magnetik Momentleri (B.M.)

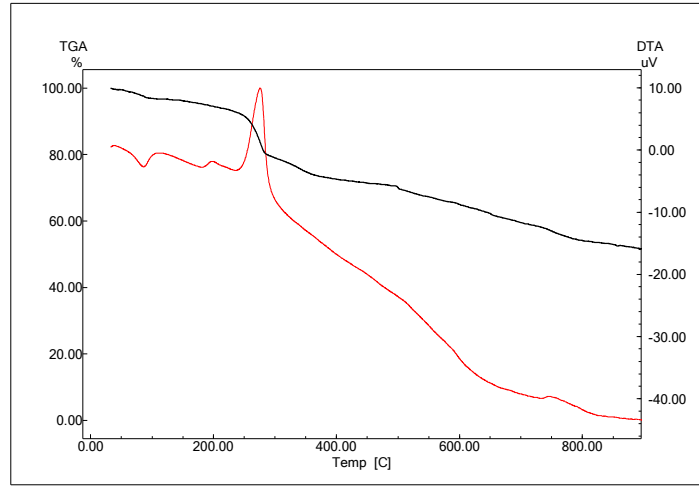
Kompleks	d Orbitalindeki Elektron Sayısı	Komplekslerin Geometrisi	d Orbitalindeki Eşlenmemiş Elektron Sayısı	Deneysel B.M. (Metal Başına)
[Co ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₂].1.5H ₂ O	(d ⁷)	Oktahedral	1	1.96
[NiL]	(d ⁸)	Kare düzlem	Dia	-
[Cu ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₂].2NO ₃	(d ⁹)	Tetrahedral	1	1.23
[Zn ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	(d ¹⁰)	Oktahedral	Dia	-

Tablo 4.5. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) ve Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin E.N.'ları

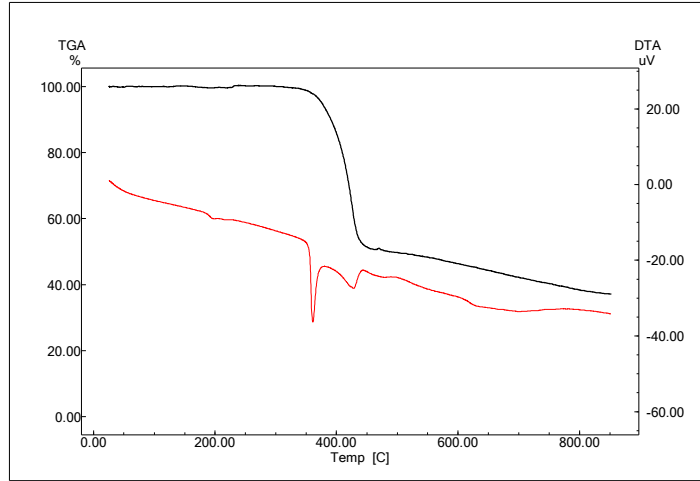
Ligand-Kompleks	E.N. (°C)
LH ₂	135.0
[Co ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₂].1.5H ₂ O	180.0
[NiL]	355.0
[Cu ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₂].2NO ₃	245.0
[Zn ₂ (LH ₂) ₂ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	>360.0

Tablo 4.6. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) ve Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları (nm) (Aseton ve Kloroform)

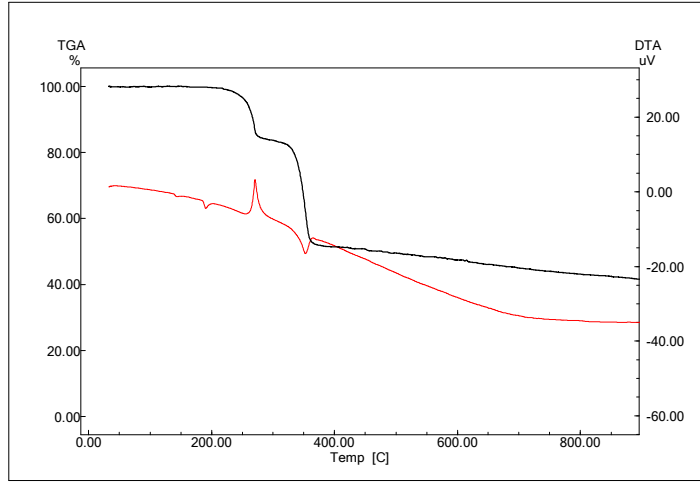
Ligand-Kompleks	Liganda Ait Geçişler	Komplekslere Ait Geçişler	
LH ₂	350-476	-	-
[Co ₂ (LH) ₂ (NO ₃) ₂].1.5H ₂ O	365-485	572	620
[NiL]	408-490	612	980
[Cu ₂ (LH) ₂ (NO ₃) ₂].2NO ₃	410-496	572	980
[Zn ₂ (LH) ₂ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	415-494	607	-



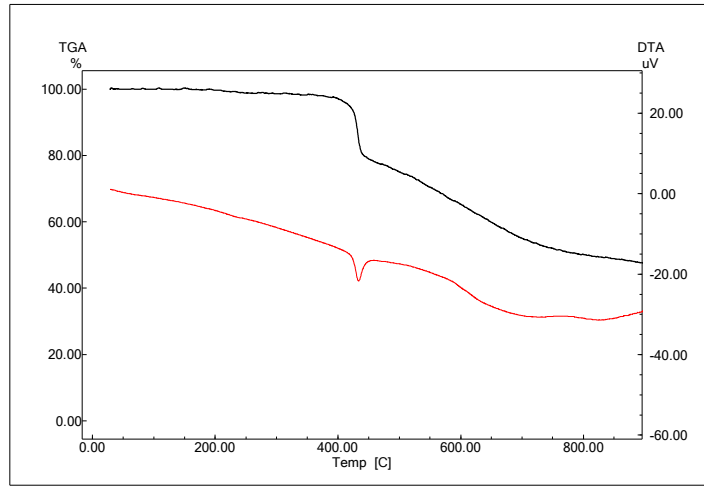
Şekil 4.12. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol Ligandının (LH₂) Co(II) Kompleksinin TGA, DTA Termogramı



Şekil 4.13. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Ni(II) Kompleksinin TGA, DTA Termogramı



Şekil 4.14. 2-[(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino]fenol Ligandının (LH₂) Cu(II) Kompleksinin TGA, DTA Termogramı



Şekil 4.15. 2-((2-((2-Hidroksifenil)amino)etil)imino)fenol Ligandının (LH₂) Zn(II) Kompleksinin TGA, DTA Termogramı

5.TARTIŞMA

Bu çalışmada; etilendiamin ile salisilaldehit reaksiyona sokularak 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandı sentezlendi. Sentezlenen bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin nitrat tuzlarıyla kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, Magnetik Süsseptibilite, IR, ¹H-NMR, UV-VIS, TGA, DTA, DSC teknikleri ile aydınlatılmıştır.

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının ve komplekslerinin çözünürlükleri araştırılmıştır. Ligandın etil alkol, aseton, kloroform, DMF gibi çözücülerde, komplekslerin ise kloroform, DMF ve DMSO gibi çözücülerde çözündükleri tespit edilmiştir.

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerinin yapılarındaki fonksiyonel gruplar ile komplekslerin yapılarının oluştuğunun tespiti için Infrared spektroskopisinden yararlanılmıştır. Liganda ve komplekslere ait karakteristik titreşim bandları tespit edilmiş ve elde edilen spektrum sonuçlarından yararlanılarak bu yapıların literatürde uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre;

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının IR Spektrumu incelendiğinde 1636 cm⁻¹'de gözlenen keskin bandın azometin (CH=N) grubuna ait gerilme titreşimini ve 1371 cm⁻¹'de gözlenen absorpsiyon bandı ise fenolik O-H eğilme titreşimini göstermektedir [63]. Bu bandların varlığı Schiff bazının sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının ¹H-NMR spektrumunda 13.2 ppm'de aromatik O-H protonları, 8.25 ppm'de azometin (CH=N) grubu protonları, 6.98-7.39 ppm'de aromatik protonlar ve 3.96'da -CH₂-CH₂- grubuna ait protonlar gözlenmiştir [64]. Ligandın Elementel Analiz sonuçları da yukarıdaki düşüncüyü desteklemektedir.

2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metalleri ile yapmış oldukları komplekslerin sırasıyla; [Co₂(LH)₂(NO₃)₂].1.5H₂O, [NiL], [Cu₂(LH₂)₂(NO₃)₂].2NO₃, [Zn₂(LH₂)₂(NO₃)₄(H₂O)₂] yapılarında oldukları tespit edilmiştir.

Bu komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde 2-{{2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil}imino}fenol (LH₂) ligandının IR spektrumunda 1636 cm⁻¹'de gözlenen azometin (CH=N) grubuna ait titreşim bandı komplekslerde kayma göstermiş ve Co(II)

kompleksinde 1644 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde 1621 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksinde 1649 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde 1654 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu kayma azometin (CH=N) gruplarındaki azot atomlarının M-N bağının oluşumunda yer aldığını göstermektedir [65-66]. Yani azot atomları sahip oldukları ortaklanmamış elektronları metal iyonuna vererek metal ile koordine kovalent bağ yapmıştır.

2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol (LH_2) ligandının IR spektrumunda gözlenmeyen fakat komplekslerin IR spektrumlarında gözlenen NO_3 köprü bandları da saptanmıştır. Bu bandlar Co(II) kompleksinde 1467 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksinde 1468 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde 1471 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [67].

Yine Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin Infrared Spektrumunda gözlenen 3604 cm^{-1} ve 3395 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bandlar H_2O ihtiva eden kompleks bileşikleri için karakteristik O-H gerilme titreşimleridir [68,69].

Ayrıca Cu(II) kompleksinin Infrared Spektrumunda 1385 cm^{-1} 'de gözlenen pikler kompleksin yapısında iyonik NO_3 'ların bulunduğunu kanıtlamaktadır [70].

Zn(II) kompleksinin Infrared Spektrumunda 1390 cm^{-1} 'de gözlenen pikler de kompleksin yapısında koordine NO_3 'ların bulunduğunu göstermektedir [70].

Co(II) kompleksinin IR spektrumunda 1762 cm^{-1} 'de gözlenen pikler kompleksin yapısında O-H köprü bulunduğunu kanıtlamaktadır [71].

Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin IR spektrumlarında metal-oksijen (M-O) bağlarına ait bandlar da gözlenmiştir. Bu bandlar Co(II) kompleksinde 474 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde 467 cm^{-1} 'de, gözlenmiştir [72].

Yine komplekslerin IR spektrumlarında metal-azot (M-N) bağlarına ait titreşim bandları Co(II) kompleksinde 581 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde 520 cm^{-1} 'de, Cu(II) kompleksinde 570 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde 533 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [73].

2-{(2-[(2-Hidroksifenil)amino]etil)imino}fenol (LH_2) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin Magnetik Süsseptibilite ölçümleri sonucuna göre Co(II) kompleksinin paramagnetik olduğu ve magnetik momentinin 1.96 B.M. olduğu saptanmıştır [74,75, 76]. Cu(II) kompleksinin yine paramagnetik olduğu ve magnetik momentinin 1.23 B.M. olduğu bulunmuştur [65]. Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin μ_{eff} değerinin beklenenden daha az olması, bu metaller arasındaki etkileşimin moleküle antiferromagnetik özellik kazandırmasından kaynaklanmaktadır [77,78]. Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin de diamagnetik oldukları tespit edilmiştir.

Elementel Analiz ve Magnetik Süsseptibilite değerleri göz önüne alınarak 2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol (LH₂) ligandının Co(II) kompleksinin oktahedral [76], Ni(II) kompleksinin karedüzlem [74,75], Cu(II) kompleksinin tetrahedral [74], Zn(II) kompleksinin oktahedral [79] yapılarında olduğu belirlenmiştir.

2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol (LH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerin UV-VIS spektrumları sonuçlarına göre; Co(II) kompleksinde 17480 cm⁻¹'de ²A_{1g} → ²E_g ve 16120 cm⁻¹'de ²A_{1g} → ²B_{2g} geçişleri gözlenmiştir. Bu geçişler kuvvetli alan alçak spinli oktahedral yapıyı desteklemektedir [76]. Ni(II) kompleksinin UV spektrumunda 10204 cm⁻¹'de ve 16320 cm⁻¹'de gözlenen geçişler sırasıyla ³A_{2g} → ³T_{2g} ve ³A_{2g} → ³T_{1g} geçişleridir. Bu geçişler de karedüzlem yapıyı desteklemektedir [80,81]. Cu(II) kompleksinin UV spektrumunda 17482 cm⁻¹ ve 10204cm⁻¹ de gözlenen geçişler tetrahedral Cu(II) kompleksi için karakteristiktir [82]. Zn(II) kompleksinin UV spektrumunda 16455 cm⁻¹'de gözlenen geçişler yük aktarım geçişleridir ve oktahedral yapı ile uyumludur [79].

2-[(2-(2-Hidroksifenil)amino)etil]imino}fenol (LH₂) ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) komplekslerinin TGA ve DTA eğrileri 15 °C/dak. ısıtma hızı ile elde edilmiştir. Co(II) kompleksinin TGA eğrisinde 36.7 °C'de bozunmaya başladığı gözlenmiştir. 125.8 °C'de % 3.70'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu değer komplekste teorik olarak hesaplanan %3.37'lik 1.5 mol hidrasyon suyuna karşılık gelmektedir. Bu olay DTA eğrisinde 85.3 °C'de gözlenen endotermik pik ile karakterize edilmiştir. Cu(II) kompleksi 215 °C'ye kadar kararlılık göstermiş, 283.7 °C'de bozunmaya başlamıştır. Ni(II) kompleksi 320 °C'ye kadar kararlılık göstermiş, 455 °C'de bozunmaya başlamıştır. Zn(II) kompleksi 345 °C'ye kadar kararlılık göstermiş, 452 °C'de bozunmaya başlamıştır. 900 °C'de bozunmalar halen devam etmektedir. Komplekslerin DTA eğrilerinde gözlenen endotermik ve ekzotermik pikler de bu aralıklardaki bozunmaları desteklemektedir.

KAYNAKLAR

1. Porterfield, W.W., 1986, Inorganic Chemistry, Adisson Wesley Publishing Company, Canada, 286.
2. Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul.
3. Huheey, E. J., 1972, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row, New York.
4. Bekaroğlu, Ö. Ve Tan, N., 1990 Anorganik Kimya 1, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
5. Gündüz, T., 1994 Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
6. Özkan, S., Tunalı, N. K., Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Ankara.
7. Tunalı, N. K. Ve Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.
8. Pursell, K. F., Kotz, J. C., 1977, Inorganic Chemistry, W. B. Soundos. Co., Philadelphia.
9. Öncü, B. B., 1989, Bazı Birinci Sıra Geçiş Metalleri ve Antimon'un Propan 1,3-Disalisilaldimin Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
10. Huili, C., and Chang T.C., 1991, Evr. Polym. J., 27, 1, 35-29.
11. Ready, K. H. And Lingappa, Y., 1994, Indion J. of Chemistriy, 919-923.
12. Kuduk, J., 1994, Transition Metal Chemistry, 19, 239-296.
13. Chen, D., Martel, A. E., Sun, Y., 1989, Inorg. Chemistry, 28, 2647-2652.
14. Felicio, R. C., Cavalheiro, E. T.G., Dockal, E.R., 2001, Polyhedron, 20, 261-268.
15. Gaber, M. and Issa, R. M., Alf, F. A., 1989, Studies of Ti(IV) Chaletes with N₂O₂ Schiff Bases of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyhde with Aromatic Diamines, Thermochemica Acta, 155, 309-316.
16. Xu, D., Chen, B.K., Cheng, C.K., Miki, N., 1989, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2384.

17. Dutta, R., L., Das, B. R., 1988, Schiff Base Complexes of Lanthanides, Journal Science: Indian Research, 547, 564.
18. Tüzün, C., 1996, Organik Kimya, Ankara, 545-547.
19. Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
20. Pauling, L., 1960, The Nature of The Chemical Bond, Cornel University Press, Ithaco, N. Y., 145.
21. Boztepe, H., 1999, Anorganik Kimya Prensipleri ve Uygulamaları, Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Adana.
22. Griffith, J. S. And Orgel, L. E., 1960, An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Mathuen, London.
23. Greenwood, N. N. And Earnshaw, A., Chemistry of The Elements, Pergamon Press, Elmford, N. Y., 1077 p.
24. Klonberg, F., Muetterties, E. L. And L. J., 1968, Inorganic Chemistry, 7, 2273.
25. Miessler, G. L. and Terr, D. A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana.
26. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1999, Anorganik Kimya, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.
27. Mc. Clure, M. L., Jung, K. W. and Worrel, J. H., 1998, High Resolition NMR Analysis of Cobalt(III) Complexes with 1,8-Diamino-3,6-Dithiactone, Coordination Chemistry Reviews, 174, 33-50.
28. Massoud, S. S., 1994, Spectroscopic Investipation of Co(III) Comlexes of 1,10-Diamino-4,7-Diazadecane, Polyhedron, 13, (9), 1467-1473.
29. Schiff, H., 1869, Untercuhungen Über Salicinderivate, Ann. Chem., 150, 193-200.
30. Pfeiffer, T., and All, 1932. "Tricyclische Orthokondensierte Nebenvaleanzring", Liebigs Annalen der Chemic, 492, 81-127.
31. Köksal, H., 1996. Geçiş Metallerinin Naftilsalisilaldiminlerle Kompleks Bileşiklerinin Sentezi, Yapı ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi, K. S. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

32. Yılmaz, E., 2000, Bazı Birinci Sıra Geçiş Metallerinin Yeni Tiyazol Türevleriyle Verdikleri Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
33. Ağaoglu, G., 1999, Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
34. Tüzün. C., 1996, Organik Reaksiyonlar, 171-176, A.Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No: 3, Ankara.
35. Köksal, H. 1999, Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ.
36. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ. and Ahmedzade, M., 2000, "Synthesis and Characterization of a New Cyclobutane Substituted Schiff Base Ligand and It's Co(II), Cu(II) and Ni(II) Komplexe" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 30 (5), 843-855.
37. Serin, S., 1980, 1,3-Difenil-2-to-4,5-Bis (Hidroksimino)-1,2,4,5-Tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Fonksiyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
38. Scovill, J. P., Klayman, D. L., Franchino, F., 1982, J. Med. Chem. 25, 1261.
39. West, D. X. and Panel, K., 1989, Trans. Metal Chem., 14, 457.
40. Tüzün, C., 1999, Organik Kimya, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 240-258.
41. Yakuphanoglu, F., Aydoğdu, Y., Aydoğdu, A., Şekerci, M. and Eken, M., 2001, XRD SEM, ESR and Electrical Charge Transport Measurements Studies in Cu(II) Complexes Including Ligands 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-8-amino-heptane and 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-7-aminoheptane, First Hellenic-Turkish International Physics Conference, Bodrum-Turkey and Kos-Greece, 94.
42. Yakuphanoglu, F., Aydoğdu, Y., and Şekerci, M. , 2002, Electronic Conductivity of Some Transition Metal Complexes Cu(II) Complexes of Ligands 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-8-aminoheptane and 1,2-O-Cyclohexylidene-4-aza-7-aminoheptane, Chemical Physics, İstanbul, 103.
43. Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1993, Organik Kimya, Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, Ankara, 230 p.

44. Bekaroğlu, Ö., Can, S., 1988, Synthesis and Characterization of a Crown-Ether Substituted Salicylaldimine Schiff Base Ligands and It's Complexes with Cobalt(II), Cupper(II), Nickel(II) and Uranyl(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2831.
45. Asadı, M., Asadı, Z., 2006, Synthesis, Characterization and The Thermodynamic Studies of Some Unsymmetrical Tetradentate Schiff-Base Ligands and Their Ni(II) and Cu(II) Complexes. Journal of Coordination Chemistry, 2007, I-II,; First.
46. Patel, M., N., Patel, N., H., Patel, N., K., Dholakiya, P., Patel, D., H., 2003, Synthesis Caharacterization and Biocidal Studies of Some Transition Metal Complexes Containing Bidentate Monobasic Hydroxyaldehydes and a Neutral Bidentate Shiff Base. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry vol. 33, No.1, pp. 51-62, 2003.
47. Pui, A., 2006, Manganase(II) comlexes with bis (3-halo-2-hydroxy-5-methylacetophenone) ethylenediamine; structure, characterization and redox behavior. Journal of Coordination Chemistry, vol. 60, No.7, 2007, 709-718.
48. Islam, M. S., Frooque, M., A., Bodrudoza, M., A. K., 2002, Synthesis and caracterization of some thiocyanato complexes of Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Au(III), Ti(III) and V(IV) containing a tridentate schiff base ligand. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, vol. 32, No. 10, p:p, 1811-1823, 2002.
49. Bouwman, E., Douziech, B., Gutierrez-Soto, L., Beretta, M., Dnessen, W. L., Reedijk, J., Merdoza-Diaz, G., 2000, Co(II), Ni(II) and Zn(II) Compounds of The New Tridantate Ligand N.N-Bis(2-Ethyl-5-Methyl-Imidazole-4-yl-Methyl) Amino Propane (biap), X-Ray Stuctures of biap. H₂O, [Co(biap)(NCS)(OAC)], [Ni(biap)(NCS)(OAC)], [Ni(biap)(NCS)₂(MeCN)] (MeCN) and [Ni(biap)₂(BF₄)₂(EtOH)], Inorganica Chemicia. Acta, 304, 250-259.
50. Şekerci, M., Alkan, C., 1999, Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II), UO₂ (VI) complexes with 6,7-o-Cyclopentlydine-1-Amino-4-Azaheptane and Their Semiconducting and Thermal Properties, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 196.
51. Şekerci, M., Alkan, C., 1999, Synthesis and Metal Complexation of New Amine Derivatives Containing 1,3-Dioksalane, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 138.
52. Şekerci, M., Gömleksiz, M., Yazıcı, A., 1999, 1-Amino-2-(N-benzilamino)etan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 153.

53. Şekerci, M., 2000, Spectrophotometric Studies, Synthesis and Magnetic Properties Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂ (VI) Complexes of 1,2-O-Isopropylidene-4-aza-7-aminoheptane, Russ. J., Inorg. Chem. 45, 1348.
54. Chawla, S. K. A., Sandhy, S. S., 1992, Polymer, Vol. 11, No: 13, pp. 1679-1986.
55. Şekerci, M., Alkan, C., 1999, 1-Amino-3-(N-benzilamino)propan Ligandı'nın Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi, 11, 191.
56. Robles, J. C., Matsuzaka, Y., Inomata, S., Shimoi, M., Mori, W., and Ogino, H., 1993, Inorg. Chem., 32, 13-17.
57. Aızawa, S. I., Lida, S., Matsuda, K., and Funahashi, S., 1996, Inorg. Chem., 35, 1338-1342.
58. Şekerci, M., and Alkan. C., 2000, Preparation and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and UO₂ (VI) Complexes with 5,6-O-Cyclohexylidene-1-Amino-3-azahexane, XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, 62.
59. Duman, S., 2002, 1,3-Dioksalan Grubu İçeren Amino Bileşiklerinin Geçiş Metal Asetatları ile Komplekslerinin Hazırlanması, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
60. Turan, N., 2003, 1,8-Diaminonaftalinden Elde Edilen Schiff Bazının Co(II), Ni(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
61. Selçuk, A., 2006, Aromatik Daimin Ligandlarının Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
62. Demirbaş, Ü., 2003, 1,2-bis(p-aminofenoksi)etan Ligandının Co(II), Ni(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
63. Tümer, M., Erdoğan, B., Köksal, H., Serin, S., and Nutku Y., 1998, Preparation Spectroscopic Characterization and Thermal Analysis Studies of The Cu(II), Pd(II) and Vo(IV) Complexes of some Schiff Base Ligands, Snth. Rect. Inorg. Met.-Org. Chem., 28(4), 529-542.
64. Biroder, N. S. And Kulkarni, V. H., 1971, A. Spectroscopic Study of Tin(IV) Complexes with Bidentate Schiff Base, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2451-2547.

65. Kolawole, A., and Patel, K. S., 1981, The Stereochemistry of Oxovanadium(IV) Complexes Drived from Salicylaldehyde and Polymetlylenediamines, J. Cehm. Soc. Dalton Trans., 1241-1245.
66. Lin, C., 1993. Synthesis and Caharacterization of Some Indium(III) Complexes of Schiff Bases, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 23 (7), 1097-1106.
67. Paschalidis, D. G., 2005, Synthetic and Spectroscopic Studies of some nitratokonthanide (III) Hydrazone complexes of Higher Coordination Synth. React. Met-Org Chem. number 34(8), 1401-1415.
68. Şekerci, M., 1999, The Synthesis and Co(II), Ni(II), Cu(II), UO₂(VI) Complexes of a New Amine Group Containing 1,3-Dioxalane, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 161.
69. Şekerci, M., and Alkan, C., 1999, Synthesis and Metal Complexation of a New Amine Derivatives Containing 1, 3-Dioxalone, XIII. Ulusal Kimya Kongresi-Samsun, 138.
70. Ajithlcumar, G., Radhakrishnan, P., K., 2002, Yttrium and Lanthanide nitrate complexes of 2,3-dimethyl-4-formyl (benzhydrazide)-1-phenyl-3-pyrazdine-5-one. Synt. React. İnorg. Met.-Org. Chem., 32 (4), 831-842.
71. Deveci, M. A., 1994, İminooksin türevlerinin eldesi ve onların bazı geçiş elementleri ile metal kompleks yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
72. Sarkar, S., and Dey, K., 2005, Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand, Spect. Chim. Acta Part A, 1-10.
73. Uren, H. F., Illhan-Cabeza, A. N., Moreno-Carretero, M. N., Penas-Chamarro, L. A., and Fawre, R., 2000, Ni(II), and Cu(II) complexes with the diaminonnic N,N,O-tridentate Schiff base 6-amino-5-formyl-1,3-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal structure of the monodimensionally hydrogen-bonded aqua-[6-amino-1,3-dimethyluracilato-benzoylhydrazone (2)-N⁶,N⁵¹,O⁵²]copper(II)hydrate, Polyhedron, 19, 689-693.
74. Hasson Aly, M. A., 1997, Complexes of aqvadridentate Schiff Base Ligand Dermed from o-phenylendiamine and 2-formylcyolohexanone with Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pb(II) and UO₂ (VF), Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem, 27, 6, 921.
75. Attori M. H., Mubarek, M. S. And Khdili, F. I., 1997, Preparal son and Caharacterization of Some Tetradentate Schiff Base Synth. React. Inorg. Met., 27, 1, 2.

76. Ölmez, H., Yılmaz V.T., 2004, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Otak Form-Ofset Basım San.ve Tic. A.Ş. , Samsun, 425-426.
77. Andrey, I., Poddelsky Viadimir K., Cherkasov, Georgy K. Fukin, Michael P. Budnov, Ludnina G. Abakumova and Gleb A. Abakunov. New. four-and five-coordinated complexes of cobalt with sterically hindered o-iminobenzoquinone ligands:synthesis and structure. *Inorganica Chimica Acta* vol.357 (12),3637-3640.
78. El-Dissouky, A., Al-Fulij, O., and Kandil, S.S., 2004, Cobalt(II) and Cupper(II) complexes of (2-thiophene)-(5,6-diphenyl)-[1,2,4]-triazin-3-yl-9-hydrazone, I. *Coor. Chem.*,57, 7, 605, 614.
79. Temel, H., İlhan, S., Şekerci, M., 2002, Synthesis and Characterization of a new bidentate Schiff base and its transition metal complexes, synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chem. vol. 32, No. 6, pp. 1625-1634.
80. Chandra, S., Gupta, N. And Gupta, L., K., 2004, Synthesis and EPR Spectral Studies of Mono and Binuclear Cobalt(II) and Nickel(II) complexes with 20-Membered Dithiatetraazamacrocyclic [N₄S₂] Ligand. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-org. chem., vol. 34, No. 5, pp. 919-927.
81. Temel, H., İlhan, S., Şekerci, M. And Ziyadanoğulları, R., 2002, The Synthesis and Spectral Characterization of new Cu(II), Ni(II), Co(III) and Zn(II) complexes with Schiff Base. *Spectroscopy Letters*, 35 (2) 219-228 (2002).
82. *Inorganic Electronic Spectroscopy (Second Edition)* A.B.P. LEVER, 1984, Department of Chemistry, Faculty of Science, York University.