

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



**PİRİDİN HALKASI İÇEREN İMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÇÖZELTİ ORTAMINDA KOMPLEKS OLUŞUMLARININ
FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKTUĞ KIRIMLIKURT

BALIKESİR, MAYIS - 2015

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



**PİRİDİN HALKASI İÇEREN İMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÇÖZELTİ ORTAMINDA KOMPLEKS OLUŞUMLARININ
FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKTUĞ KIRIMLIKURT

BALIKESİR, MAYIS - 2015

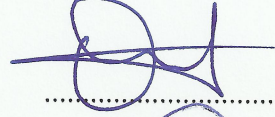
KABUL VE ONAY SAYFASI

Göktuğ KIRIMLIKURT tarafından hazırlanan “PİRİDİN HALKASI İÇEREN İMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÇÖZELTİ ORTAMINDA KOMPLEKS OLUŞUMLARININ FT-IR İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 15.05.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

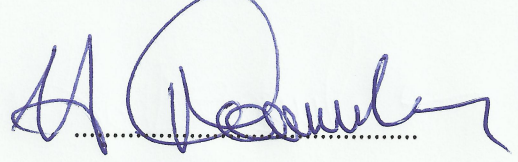
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN



Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI



Üye
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAHAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2014-131 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**PIRİDİN HALKASI İÇEREN İMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
ÇÖZELTİ ORTAMINDA KOMPLEKS OLUŞUMLARININ FT-IR İLE
İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÖKTUĞ KIRIMLIKURT
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ONUR TURHAN)**

BALIKESİR, MAYIS - 2015

Bu çalışmada 2-piridinkarbaldehit ile 2-aminoetanol ve 8-aminokinolinin reaksiyonları ve salisilaldehit ile 2-pikolaminin iminleşme reaksiyonları ile Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae), 2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) ve N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) ligantlarının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleşmeleri çözelti ortamında FT-IR ile çalışılmıştır.

Ligant-metal kompleksleşmelerinde etkileşime giren iki bileşen mevcuttur. Bunlardan biri ligant diğeri ise metaldir. Ligant metal etkileşimlerini FT-IR ile sıvı hücresinde izleyebilmek için bu iki bileşenden biri olan “*ligant çözeltisi*” background olarak tanımlanmıştır. Bu sayede kompleksleşme gerçekleşmeden önce liganttan gelen bütün titreşimler yok sayılmıştır. Ligant ve metal çözeltilerinin karışımlarının spektrumları ligant çözeltisi background olarak kaydedildikten sonra alınmıştır. Yeni oluşan kompleksten kaynaklanan titreşimler spektrumda transmitans çizgisinin altında, serbest liganttaki azalmadan kaynaklanan titreşimler de transmitans çizgisinin üzerinde çıkmıştır.

Pmae ve pmimph ligantlarının Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları ile metanol ortamında, pmqa ligantının da aynı iyonlarla 1/1 kloroform-metanol karışımı ortamında kompleks verdiği background tanımlama yöntemi ile belirlenmiştir.

Ayrıca background tanımlama yöntemi kullanılarak pmae, pmimph ve pmqa ligantlarının metal seçimlilikleri çalışılmıştır. Her üç ligantında Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları arasından kompleks yapmak için öncelikli olarak Cu^{2+} iyonunu tercih ettiği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELE: Çözeltide kompleksleşme, FT-IR, background tanımlama, metal iyonu seçimliliği.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF IMINE DERIVATIVES CONTAIN PYRIDINE RING AND INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATIONS OF THESE DERIVATIVES IN SOLUTION MEDIA BY FT-IR

MSC THESIS

GÖKTUĞ KIRIMLIKURT

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ONUR TURHAN)

BALIKESİR, MAY 2015

In this study, some Schiff bases were synthesized with imination reactions of 2-pyridinecarbaldehyde with 2-aminoethanole and 8-aminoquinoline and salicylaldehyde with 2-picolylamine. Complexation of synthesized ligands' 2-[(Pyridin-2-ylmethylene)-amino]-ethanol (pmae), 2-[(Pyridin-2-ylmethyylimino)-methyl]-phenol (pmimph) and Pyridin-2-ylmethylene-quinolin-8-yl-amine (pmqa) with Cu (II), Ni (II) and Co (II) metal ions was studied in solution by FT-IR.

There are two components in the interaction of ligand-metal complexation. One of them is ligand and the other one is metal. One of these two components, "**ligand solution**", was defined as background in order to monitor metal ligand interactions in solution with FT-IR. By this means, all the vibrations arising from the ligand, will be ignored by FT-IR instrument before getting spectrum of complexation media. While scanning the spectrum of mixture of the solution the absorption bands due to the complex formation appear below the transmittance line and due to the ligand decreasing appear above the transmittance line

The complexation of pmae and pmimph ligands with Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions in methanol and pmqa ligand with same ions in 1/1 chloroform-methanol mixture were determined by background defining method.

Metal selectivities of Pmae, pmimph and pmqa ligand were also studied using background defining method. It is found that all ligands primarily select Cu^{2+} ion for complex formation among the Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions.

KEYWORDS: Complexation in solution, FT-IR, background defining, metal ion selectivity.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	ix
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmada Kullanılan Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar.....	1
1.1.1 Karbonil Grubu Bileşikleri: Aldehit ve Ketonlar.....	1
1.1.1.1 Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılma.....	3
1.2 Aminler.....	4
1.2.1 Aminlerin Bazik ve Nükleofilik Özellikleri.....	6
1.3 Schiff Bazları.....	6
1.3.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri.....	9
1.4 Piridin ve Özellikleri.....	10
1.4.1 Piridin'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	11
1.4.2 Piridin'in Reaksiyonları.....	13
1.5 Koordinasyon Bileşikleri.....	16
1.5.1 Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ Oluşumu.....	16
1.6 İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi.....	17
1.7 İnfrared (Kızıl ötesi) Spektrumu Alma Tekniği.....	19
1.8 Bazı Literatür Çalışmaları.....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
2.1 Kompleks Oluşumlarında Kullanılan Ligantların Sentezi.....	29
2.1.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Sentezi.....	29
2.1.2 2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) Ligantının Sentezi.....	30
2.1.3 N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Sentezi.....	30
2.2 FT-IR' de Numune Analizi.....	31
2.3 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	36
2.3.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	37
2.3.1.1 Pmae Ligantının Cu ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	37
2.3.1.2 Pmae Ligantının Ni ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	38
2.3.1.3 Pmae Ligantının Co ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	39
2.3.2 2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	40
2.3.2.1 Pmimph Ligantının Cu ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	40

2.3.2.2	Pmimph Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	41
2.3.2.3	Pmimph Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	41
2.3.3	N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	42
2.3.3.1	Pmqa Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	42
2.3.3.2	Pmqa Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	43
2.3.3.3	Pmqa Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	44
2.4	Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücresinde FT-IR ile Belirlenmesi	45
2.4.1	2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	45
2.4.1.1	Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	45
2.4.1.2	Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	46
2.4.1.3	Pmae Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	46
2.4.2	2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	47
2.4.2.1	Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	47
2.4.2.2	Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	48
2.4.2.3	Pmimph Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	49
2.4.3	N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	49
2.4.3.1	Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik ...	49
2.4.3.2	Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	50
2.4.3.3	Pmqa Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	51
3.	BULGULAR	52
3.1	Çalışmada Kullanılan Ligantların Yapısal Analizleri	52
3.1.1	Pmae Ligantının Yapısal Analizi	52
3.1.2	Pmimph Ligantının Yapısal Analizi	53
3.1.3	Pmqa Ligantının Yapısal Analizi	54
3.2	Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	55
3.2.1	Pmae Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	55
3.2.1.1	Pmae Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	55
3.2.1.2	Pmae Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	56
3.2.1.3	Pmae Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	57
3.2.2	Pmimph Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	58

3.2.2.1	Pmimph Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	58
3.2.2.2	Pmimph Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	59
3.2.2.3	Pmimph Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	60
3.2.3	Pmqa Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	61
3.2.3.1	Pmqa Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	61
3.2.3.2	Pmqa Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	62
3.2.3.3	Pmqa Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi	63
3.3	Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücresinde FT-IR ile İncelenmesi	64
3.3.1	2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	64
3.3.1.1	Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	64
3.3.1.2	Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	65
3.3.1.3	Pmae Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	66
3.3.2	2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi..	67
3.3.2.1	Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi.....	67
3.3.2.2	Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi.....	68
3.3.2.3	Pmimph Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi.....	69
3.3.3	N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	70
3.3.3.1	Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	70
3.3.3.2	Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	71
3.3.3.3	Pmqa Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi	72
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	74
4.1	Sentezlenen Ligantların Çözelti Ortamında Cu^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} İyonları ile Kompleksleşmesi	74
4.2	Pmae, Pmimph ve Pmqa Ligantlarının Çözelti Ortamındaki Kompleksleşmelerinde Metal Seçicilikleri	76
5.	KAYNAKLAR.....	81

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbonilin yapısı.	2
Şekil 1.2: Karbonilin rezonans kararlılığı.	2
Şekil 1.3: Aldehit ve ketonların genel yapısı.	2
Şekil 1.4: Karbonil grubunun elektrofil ve nükleofil ile etkileşimi.	3
Şekil 1.5: Karbonil grubunun protonlanması ve nükleofilin karbonil grubuna saldırması.	3
Şekil 1.6: Nükleofilin karbonil grubuna eş zamanlı saldırması ve karbonil grubunun protonlanması.	4
Şekil 1.7: Nükleofilin saldırısı ve karbonil grubunun protonlanması.	4
Şekil 1.8: Aminlerin genel gösterimi ve sınıflandırılması.	4
Şekil 1.9: Bazı heterosiklik aminler.	5
Şekil 1.10: Aminin bağ açıları.	5
Şekil 1.11: Aminin asit ile tepkimesi.	6
Şekil 1.12: Aminin su ile tepkimesi.	6
Şekil 1.13: Schiff bazlarının genel gösterimi.	7
Şekil 1.14: İminleşme reaksiyonunun mekanizması.	7
Şekil 1.15: İmin ve imin grubuna bağlı süstitüentler.	9
Şekil 1.16: Orto hidroksi grup içeren schiff bazlarında görülen tautomerizasyon. ...	10
Şekil 1.17: O...H-N ve O-H...N tipi hidrojen bağları.	10
Şekil 1.18: Piridinin orbitallerindeki elektron dizilişi.	11
Şekil 1.19: Piridinin polar yapısı.	12
Şekil 1.20: Piridinin hidrojen bağı yapması.	12
Şekil 1.21: Piridinin pKb ve piridinyumun pKa değerleri.	13
Şekil 1.22: Piridinyum tuzunun oluşumu.	13
Şekil 1.23: Piridinin 2, 3 ve 4 konumlarına göre elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu.	14
Şekil 1.24: Piridin ve benzenin elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları.	14
Şekil 1.25: Piridinin elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarında piridinyum iyonuna dönüşmesi.	15
Şekil 1.26: Piridinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu.	15
Şekil 1.27: N-alkil piridinyum iyonunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu.	15
Şekil 1.28: Kompleks oluşum reaksiyonu.	16
Şekil 1.29: Moleküler titreşim hareketleri.	18
Şekil 1.30: IR gaz hücresi.	20
Şekil 1.31: NaCl diskler.	20
Şekil 1.32: Pelet hazırlama aparatı.	21
Şekil 1.33: Sıvı hücresinin parçaları.	22
Şekil 1.34: ATR aparatı ve çalışma prensibi.	22
Şekil 1.35: Literatürde bulunan biyolojik aktiviteye sahip bazı iminler.	24
Şekil 1.36: Transaminasyon reaksiyonu sırasında Schiff bazı oluşumu.	25
Şekil 1.37: Literatürdeki Schiff bazlarının genel yapısı.	26
Şekil 1.38: Metal (II) kompleksleri için önerilen yapı.	26
Şekil 1.39: 2,6-diaminopiridin ve 5-bromo salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı.	27
Şekil 1.40: Kinoksalin ligantının bpy ve diobpy ile dimerleşmesi ve iridyum metali ile kompleksleşmesi.	28

Şekil 2.1: 2-Piridinkarbaldehit ile 2-aminoetanolün iminleşme reaksiyonu.	30
Şekil 2.2: Salisilaldehit ile 2-pikoilaminin iminleşme reaksiyonu.	30
Şekil 2.3: 2-Piridinkarbaldehit ile 8-aminokinolinin iminleşme reaksiyonu.	31
Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin normal ölçümle elde edilen IR spektrumları.....	32
Şekil 2.5: (a) KBr peleti bg modu, (b) KBr + numune bg modu, (c) KBr bg okutulduktan sonra numunenin normal ölçümle alınmış FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 2.6: (a) Kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl ₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları.	34
Şekil 2.7: (a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin normal ölçümle alınan IR spektrumları.....	35
Şekil 2.8: Ligant ve metal kompleksleşmesinde ligantın bg olarak tanıtılması.	36
Şekil 2.9: Pmae ligantının Cu ²⁺ kompleksleşmesi.	37
Şekil 2.10: Pmae ligantının Ni ²⁺ kompleksleşmesi.	38
Şekil 2.11: Pmae ligantının Co ²⁺ kompleksleşmesi.	39
Şekil 2.12: Pmimph ligantının Cu ²⁺ kompleksleşmesi.	40
Şekil 2.13: Pmimph ligantının Ni ²⁺ kompleksleşmesi.	41
Şekil 2.14: Pmimph ligantının Co ²⁺ kompleksleşmesi.	41
Şekil 2.15: Pmqqa ligantının Cu ²⁺ kompleksleşmesi.	42
Şekil 2.16: Pmqqa ligantının Ni ²⁺ kompleksleşmesi.	43
Şekil 2.17: Pmqqa ligantının Co ²⁺ kompleksleşmesi.	44
Şekil 2.18: Pmae ligantının Cu ²⁺ ve Co ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimi.	45
Şekil 2.19: Pmae ligantının Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.....	46
Şekil 2.20: Pmae ligantının Co ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	46
Şekil 2.21: Pmimph ligantının Cu ²⁺ ve Co ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	47
Şekil 2.22: Pmimph ligantının Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	48
Şekil 2.23: Pmimph ligantının Co ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	49
Şekil 2.24: Pmqqa ligantının Cu ²⁺ ve Co ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	49
Şekil 2.25: Pmqqa ligantının Cu ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.....	50
Şekil 2.26: Pmqqa ligantının Co ²⁺ ve Ni ²⁺ ile metanol içindeki etkileşimleri.	51
Şekil 3.1: Pmae ligantı.	52
Şekil 3.2: 2-aminoetanolün, 2-piridinkarbaldehitin ve pmae ligantının IR spektrumları.....	53
Şekil 3.3: Pmimph ligantı.	53
Şekil 3.4: 2-pikoilaminin, salisilaldehitin ve pmimph ligantının IR spektrumları.....	54
Şekil 3.5: Pmqqa ligantı.....	54
Şekil 3.6: 8-aminokinolinin, 2-piridinkarbaldehitin ve pmqqa ligantının IR spektrumları.....	55
Şekil 3.7: (a) pmae ligantın, (b) ligant + Cu ²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.....	56
Şekil 3.8: (a) pmae ligantının, (b) ligant + Ni ²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.	57

Şekil 3.9: (a) pmae ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.....	58
Şekil 3.10: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Cu^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.....	59
Şekil 3.11: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Ni^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Ni^{2+} kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.	60
Şekil 3.12: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.....	61
Şekil 3.13: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Cu^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.....	62
Şekil 3.14: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Ni^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Ni^{2+} kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.....	63
Şekil 3.15: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.....	64
Şekil 3.16: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	65
Şekil 3.17: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	66
Şekil 3.18: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	67
Şekil 3.19: (a) pmimph ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	68
Şekil 3.20: (a) pmimph ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	69
Şekil 3.21: (a) pmimph ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	70
Şekil 3.22: (a) pmqa ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	71
Şekil 3.23: (a) pmqa ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	72
Şekil 3.24: (a) pmqa ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	73

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: IR spektral bölgeleri.....	17
Tablo 4.1: Pmae, pmimph ve pmqa ligantlarının çözelti ortamındaki metal seçimlilikleri.....	79

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
% T	: Yüzde Transmittans
ATR	: Attenuated Total Reflectance
bg	: Background
KBr	: Potasyum Bromür
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Ar	: Aromatik Halka
Nu	: Nükleofil
LCT	: Liquid Crystal Technology
M	: Metal
L	: Ligant
UV/Vis	: Ultraviolet Visible
OLED	: Organic Light Emission Diode
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
DFT	: Density Functional Theory
PLP	: Piridoksal-5-fosfat
MS	: Mass Spectroscopy
Kf	: Freezing Point Depression
Pmae	: 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol
Pmimph	: 2-[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol
Pmqa	: N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin
ν	: Frekans
$\bar{\nu}$	: Dalga Sayısı
λ	: Dalga Boyu
bkz	: Bakınız

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç Dr. Onur TURHAN yönetiminde, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana her zaman doğruya ulaşmamda yardımcı olan, yaptığım her türlü yanlışla rağmen benden umudunu kesmeyen, her konuda bilgisini ve tecrübesini paylaşmakta çekinmeyen çok değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN**' a göstermiş olduğu anlayış ve ilgiden dolayı çok teşekkür ederim.

Organik kimyayı bana tekrar tekrar sevdiren, tecrübe ve bilgisini çekinmeden paylaşan, kimyada bana çok farklı bir bakış açısı kazandıran ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam **Prof. Dr. Hilmi NAMLI**'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam süresince deneysel ve teorik kimya konusunda benimle her türlü bilgisini paylaşan sayın hocam **Doç. Dr. Sedat KARABULUT**'a ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar ortamında beni yalnız bırakmayan, her türlü bilgi paylaşımında bulunan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen isimlerini saymakla bitiremeyeceğim bütün çalışma arkadaşlarıma ve dostlarıma yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu yaşa gelene kadar benim her türlü kahrımı çeken beni ne olursa olsun hiçbir zaman yalnız bırakmayan anneme, maddi ve manevi benim yanımda olan babama ve bütün aileme hayatımın sonuna kadar minnettarım.

1. GİRİŞ

Schiff bazları, özellikle geçiş metalleriyle kararlı kompleks oluşturabilmelerinden dolayı koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamaktadır [1-7]. Schiff bazları ve kompleksleri bu özellikleri nedeniyle tıpta, sıvı kristal üretiminde, HPLC gibi ileri teknoloji ürünlerinde, elektronik materyallerde, ilaç ve plastik sanayisi gibi farklı alanlarda önemli bir yere sahiptir [8,9]. Ayrıca yapılarında bulunan gruptan dolayı renkli madde olduklarından boya endüstrisinde, pigment boya maddesi olarak [10] ve floresans materyallerde [11] sıkça kullanılmaktadır.

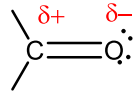
Schiff bazları birçok farklı metalle kompleks oluşturabildiği için bir çok oksidasyon tepkimesinde katalizör olarak da kullanılmaktadır [6,12]. Özellikle Schiff bazları ve komplekslerinin, antibakteriyel, antitümör ve antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasında önemi giderek artmaktadır [13,14]. Salisilaldehit ve türevlerinden elde edilen salen tipi Schiff bazlarının iyon seçici elektrot yapımında kullanılması literatürde bulunmaktadır [15]. Schiff bazlarının kullanım alanlarının bu kadar çeşitli olması kimyacılar başta olmak üzere biyologlar ve fizikçiler için birer ilgi odağı haline gelmiş ve bu konuda birçok araştırma yapılmaktadır. Öncelikle Schiff bazlarını oluşturan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verilecektir.

1.1 Çalışmada Kullanılan Fonksiyonel Gruplar ve Kimyasal Reaksiyonlar

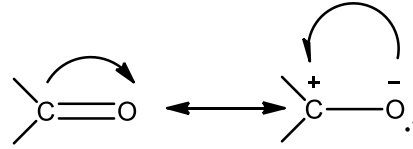
1.1.1 Karbonil Grubu Bileşikleri: Aldehit ve Ketonlar

Karbonil grubu bileşikleri karbon-oksijen çift bağından oluşur. Karbonilin karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır (3 tane σ sigma ve 1 tane π bağı). Bunun sonucu olarak karbonil grubu düzlemseldir ve bağ açısı da 120° dir. Karbonil grubundaki karbon-oksijen ikili bağı polarize bir bağıdır. Çünkü oksijen, karbon

atomuna göre daha elektronegatif olduğundan hem σ hem de π bağı elektronlarını kendine çekerek karbonil grubunun önemli ölçüde polarlanmasına sebep olur (Şekil 1.1). Bu durumda oksijen kısmi negatif karbon da kısmi pozitif yüklenmiş olur. Bu yüzden karbonil grubu polardır ve belirli bir dipol momente sahiptir [16]. Karbonilin kararlılığı rezonansla da gösterilebilir [17] (Şekil 1.2). Karbonil grubu bileşikleri IR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında karakteristik pik verirler [18].

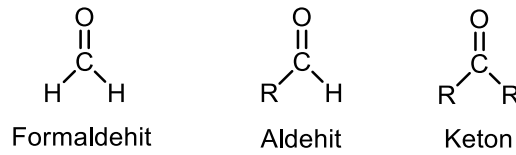


Şekil 1.1: Karbonilin yapısı.



Şekil 1.2: Karbonilin rezonans kararlılığı.

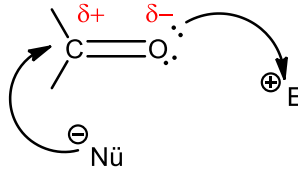
En basit olan formaldehit hariç, bütün aldehitler, bir tarafından bir alkil grubuna diğer tarafından ise bir hidrojene bağlı bir karbonil grubuna sahiptir. Ketonlarda ise karbonil grubu iki karbon atomu arasında yer alır. Aldehit ve ketonlar doğada yaygın olarak bulunurlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Aldehit ve ketonların genel yapısı.

1.1.1.1 Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılma

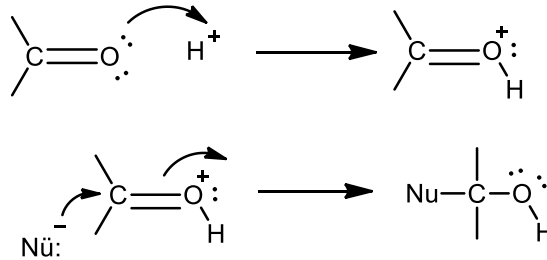
Karbonil grubunun, yani C=O çift bağının polarize olması, karbonun elektrofilik özellik, oksijenin ise nükleofilik özellik kazanmasını sağlar. Bu durumda nükleofiller karbon atomuna atak yaparken, oksijen ise elektrofille atak yapar [19] (Şekil 1.4).



Şekil 1.4: Karbonil grubunun elektrofil ve nükleofil ile etkileşimi.

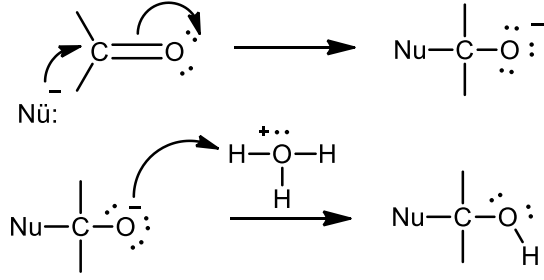
Karbonil grubuna nükleofilik katılma üç şekilde gerçekleşebilir:

(a) Karbonil grubu protonlanır ve nükleofil protonlanmış karbonil grubuna saldırarak π bağını kırar. Böylece oksijen bağ elektronlarını üzerine almış olur (Şekil 1.5).



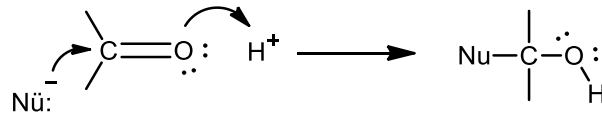
Şekil 1.5: Karbonil grubunun protonlanması ve nükleofilin karbonil grubuna saldırması.

(b) Nükleofil karbonil grubuna saldırarak katılmayı gerçekleştirir. Oksijen bu durumda negatif yüklenmiş olur. Ortamdaki bir protonu alarak protonlanmış olur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: Nükleofilin karbonil grubuna eş zamanlı saldırması ve karbonil grubunun protonlanması.

(c) Nükleofilin saldırısı ve protonlanma aynı anda gerçekleşir (Şekil 1.7).

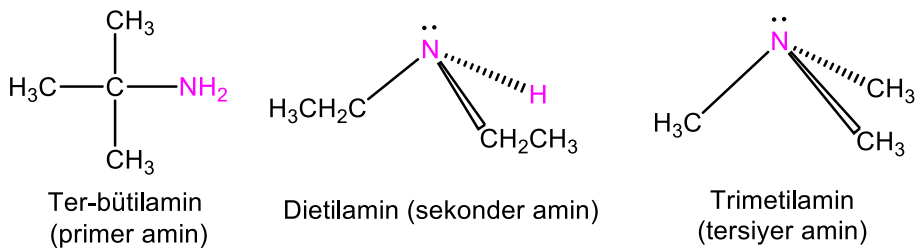


Şekil 1.7: Nükleofilin saldırısı ve karbonil grubunun protonlanması.

Üç şekilde de molekül geometrisi düzlem üçgenden düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıya dönüşür [20].

1.2 Aminler

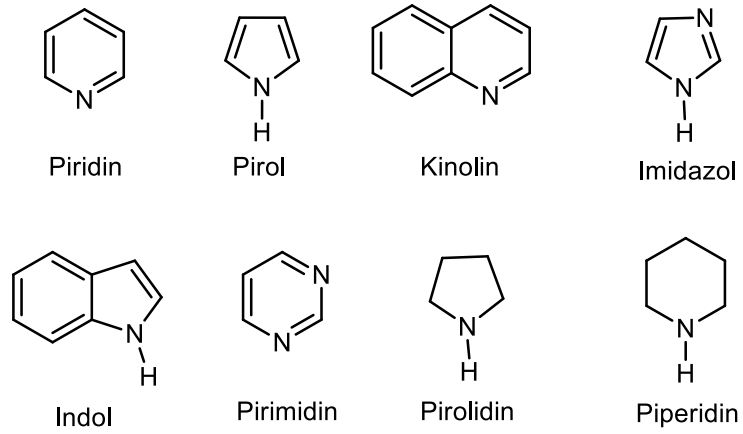
Aminler, bir veya daha fazla amonyak hidrojeninin alkil ya da aril grubu ile yer değiştirdiği bileşiklerdir [21]. Azot atomuna bağlı bulunan fonksiyonel grup sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer olarak isimlendirilir [22]. Aminlerin genel gösterimi ve sınıflandırılması Şekil 1.8'deki gibidir.



Şekil 1.8: Aminlerin genel gösterimi ve sınıflandırılması.

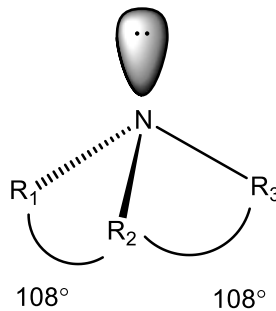
Düşük moleküler ağırlığa sahip primer ve sekonder aminler, hidrojen bağına sahip olduğundan kaynama noktaları yüksektir. Bu durum aynı zamanda suda çözündüklerini de açıklar. Tersiyer aminler, hidrojen bağı bulundurmadıkları için suda çözünmezler. Molekül ağırlığı arttıkça hem sudaki çözünürlüğü azalır hem de fiziksel hali gazdan katıya doğru değişir. Uçucu aminlerin kokusu balık kokusuna benzer [23].

Heterosiklik aminler, her biri halkasında bir tane azot atomu bulunduran yapılardır. Her birinin kendine özgü bir ismi vardır [24] (Şekil 1.9).



Şekil 1.9: Bazı heterosiklik aminler.

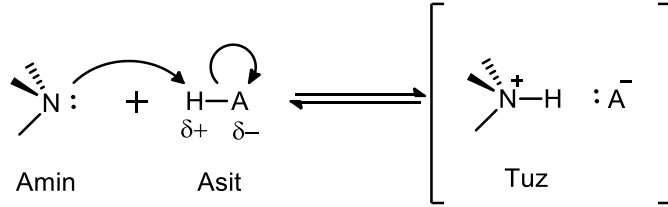
Amindeki azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Amonyakta olduğu gibi molekül geometrisi, azotun bağ yapmamış elektron çiftlerinin aminle bağ yapmış hidrojenleri itmesinden ötürü düzgün dörtyüzlü değil bozuk tetrahedraldir. Bu yüzden bağ açıları $109,5^\circ$ değil 108° dir [25] (Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Aminin bağ açıları.

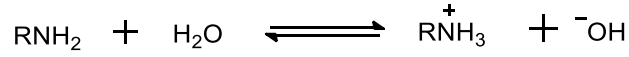
1.2.1 Aminlerin Bazik ve Nükleofilik Özellikleri

Aminler, azotun bağ yapmamış elektronlarından dolayı hem bazik hem de nükleofilik özellik gösterirler. Aminler, asitlerle tepkimeye girerek azot tuzlarını oluşturur (Şekil 1.11). Ayrıca elektrofillerle tepkimeye girerek bir çok polar reaksiyonda yer alırlar [26].



Şekil 1.11: Aminin asit ile tepkimesi.

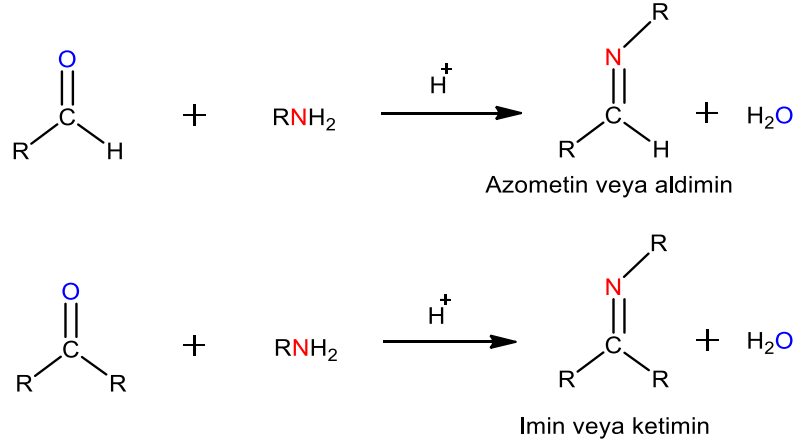
Aminler, alkollerden, eterlerden ve sudan daha baziktir. Aminler suda çözündüğünde suyun protik asit gibi davrandığı ve amine proton transfer ettiği bir denge elde edilir [27] (Şekil 1.12).



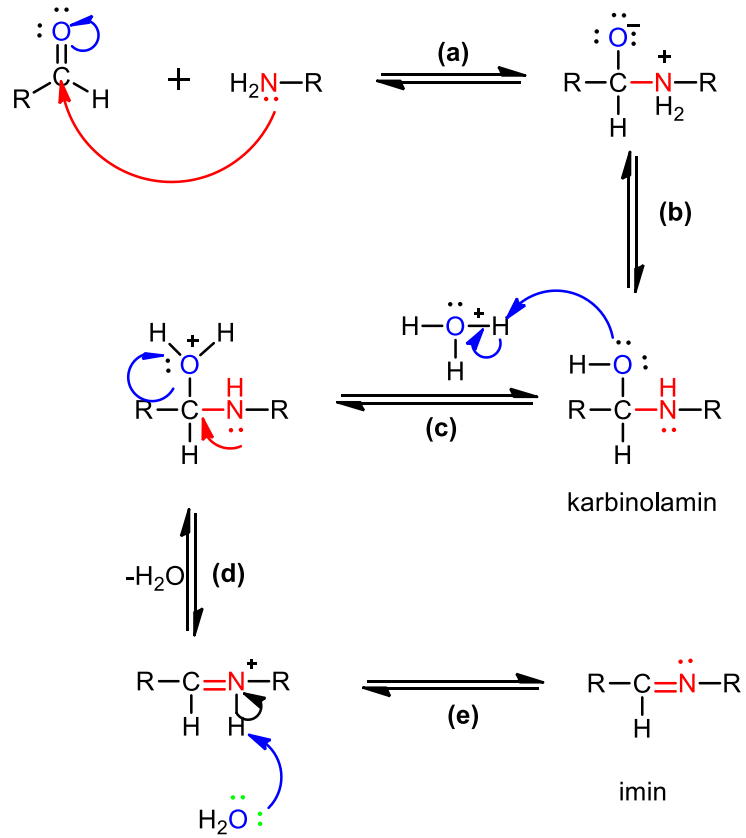
Şekil 1.12: Aminin su ile tepkimesi.

1.3 Schiff Bazları

Schiff bazları ya da imin adını verdiğimiz bileşikler aldehit ve ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleridir. Bu reaksiyon sonucu oluşan karbon-azot çifte bağına (-C=N-) azometin veya imin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği eğer aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Schiff bazlarının genel gösterimi.



Şekil 1.14: İminleşme reaksiyonunun mekanizması.

Schiff bazı oluşum reaksiyonları iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleşir. Birinci basamakta aminin azotu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftleri kısmen pozitif olan karbonil karbonunun π^* 'larına etki ederek π bağını açar [28]. Bu aşamada çözeltinin asiditesi yüksek olursa amin protonlanacağı için daha fazla

nükleofil olarak davranamaz. Bu yüzden bu basamak çok yavaşlar ve reaksiyonun hızını etkiler (şekil 1.14 a).

Oksijen protonlanır ve azotta    zeltideki baz aracılığıyla proton kaybederek bir tetrahedral **karbinolamin** ara ürününü oluşturur. Bu proton transferleri çok hızlı gerçekleşir (şekil 1.14 b).

 ikinci basamakta ise karbinolamin üzerindeki hidroksil grubunun ayrılması için oksijenin protonlanması gerekir (şekil 1.14 c).

Bu aşamadan sonra azot proton kaybeder ve azotun üzerindeki serbest elektron çiftleri suyun ayrılmasına yardımcı olur.    zeltinin pH'sı burada önemlidir. Çünkü    zelti bazik olursa karbinolaminin konsantrasyonu düşük olacağından suyun eliminasyon hızı da düşük olur (şekil 1.14 d).

Suyun eliminasyonu sonucunda ortaya çıkan ürün rezonans olarak kararlı bir yapıya sahip bir katyondur. Bu katyon daha sonra proton kaybederek **imini** oluşturur [29] (şekil 1.14 e).

 min oluşumu için asit katalizörü gereklidir. Asit katalizörü olmadan yapılan reaksiyonun hızı oldukça düşüktür. Fakat bazı durumlarda tepkimenin gerçekleştiği de görülür. Örneğin; oksimler asit katalizörü olmadan da elde edilebilirler. Ama asit katalizörü kullanılarak çok daha hızlı elde edilebilirler. Asit, iminleşme reaksiyonunun katılma basamağı için gerekli değildir. Aslında güçlü bir asitle protonlanan amin katılma basamağının hızını düşürmektedir. Fakat asit, suyun eliminasyonu için gereklidir.  minleşme reaksiyonu pH 4-6 civarında olduğu zaman en hızlı şekilde gerçekleşir. Eğer pH çok düşük olursa çok fazla amin protonlanır ve reaksiyonun ilk basamağı çok yavaş gerçekleşir. Eğer pH yüksek olursa proton konsantrasyonu düşük olacağından hidroksil grubunun da protonlanıp ayrılması zor gerçekleşir.  min oluşumu biyolojik reaksiyonlar gibidir. Reaksiyonun hızı, nötral ortama yakın ortamlarda en hızlıdır [30].

Sekonder aminlerle aldehitler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda **enamin** adı verilen bileşikler elde edilmektedir. Enaminler, iminlere göre daha az kararlıdır [31].

Aldehitler, primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi biraz daha zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için uygun çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun

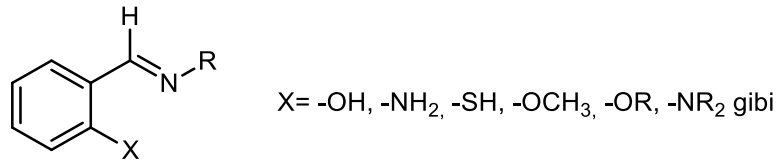
reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi pek çok faktörün göz önüne alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve uygun bir katalizör gereklidir [32].

1.3.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Schiff bazları, ilk kez 1869 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [1]. Sentezleyenin anısına ismi Schiff bazı olarak kullanılmaktadır. Yapısal özelliklerinden dolayı takip edilen yıllarda çok sayıda Schiff bazı sentezlenmiş ve bunların geçiş kompleksleri ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. İlk kez Pfeiffer tarafından 1932 yılında ligant olarak kullanılmıştır [33].

Schiff bazları, yapısında bulunan imin grubu ($-C=N-$) sayesinde kimyasal bir öneme ve mükemmel bir şelat oluşturma özelliğine sahiptir. Çünkü yapısında N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla imin grubu çok çeşitli kombinasyonlar oluşturabilir. Bu şelat oluşturma özelliği, kolay hazırlanış ve çeşitli kimyasal ortamlara karşı esnek olmasıyla birleşince Schiff bazları, koordinasyon kimyasında çok önemli bir yere sahip bir ligant türü olmuştur [34].

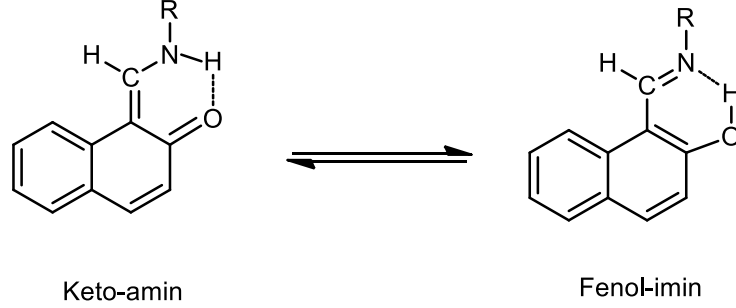
Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan Schiff bazları da çok çeşitli sayıda olmaktadır. Fakat her Schiff bazının da iyi bir ligant olduğu düşünülmemelidir. Örneğin; $Ar-CH=N-Ar$, $Ar-CH=N-R$ gibi fonksiyonel olarak sadece imin grubu içeren Schiff bazları içinde en iyi ligantlar, imin grubuna orto konumunda $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-OCH_3$ gibi elektron verici gruplar içerenlerdir [35] (Şekil 1.15).



Şekil 1.15: İmin ve imin grubuna bağlı süstitüentler.

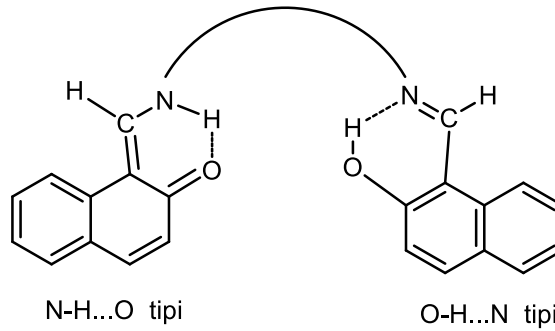
Schiff bazlarının yapısına etki eden diğer faktörlerden biri de indüktif etkidir. Bu bileşiklerde hem azot hem de karbon atomu süstitüe olabileceğinden karbonil bileşiklerinde görülmeyen bir tautomeri ortaya çıkar. Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan Schiff bazlarında fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip

tautomerik form gözlenir. Yapılan çalışmalar, Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerisinin, bileşiklerin biyolojik aktifliği ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynadığını göstermiştir [36] (Şekil 1.16).



Şekil 1.16: Orto hidroksi grup içeren schiff bazlarında görülen tautomerizasyon.

Schiff bazlarında proton transferinden dolayı oluşan tautomerik denge ve molekül içi hidrojen bağı oluşumu, bu bileşiklerde değişik fiziksel ve biyolojik özellikler göstermesine neden olmaktadır. Molekül içi hidrojen bağı, molekülün termodinamik olarak yüksek kararlılığa sahip olmasını sağladığından ötürü bu bileşikler çok farklı sistemlerde kullanılmaktadır [37]. Özellikle orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehytlerde molekül içi iki tip hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) bulunmaktadır [38] (Şekil 1.17).

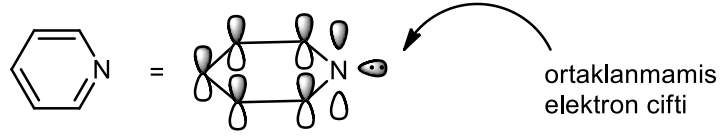


Şekil 1.17: O...H-N ve O-H...N tipi hidrojen bağları.

1.4 Piridin ve Özellikleri

Piridin, beş karbon ve bir azot atomundan meydana gelen altı üyeli bir hetero halkalı aromatik bileşiktir. Piridin halkası yapısı itibariyle benzene benzer. Benzenden

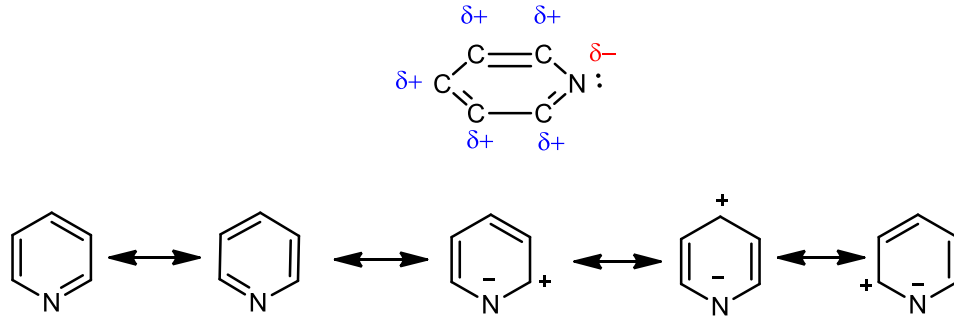
farklı olarak karbon atomlarından biri yerine azot atomu yerleşmiştir. Piridin halkası düzlemseldir. Halka atomları sp^2 hibritleşmesi yapmıştır ve p orbitallerinde aromatik halkaya katılan birer elektron taşırlar. Piridin, halkasında elektronegatif azot atomu bulundurduğundan dolayı benzen gibi simetrik değildir ve polardır. Azot atomu karbon atomu gibi sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Azot atomu üzerinde halka düzlemine dik bir elektron içeren p orbitali aromatik halkaya katılmıştır [39] (Şekil 1.18). Böylece azot piridin halkasına bir elektronla katkıda bulunur. Diğer taraftan azotun ortaklanmamış elektron çifti sp^2 düzleminde yani halka ile aynı düzlemde bulunur.



Şekil 1.18: Piridin orbitallerindeki elektron dizilişi.

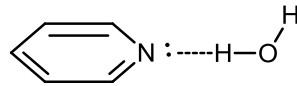
1.4.1 Piridin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Piridin, bağ düzeni bakımından benzene benzer. Fakat piridinde karbon atomlarından birinin yerine azot atomunun olması molekülün özelliklerinin çoğunu değiştirmektedir. Örneğin; piridin kaynama noktası benzeninkinden yaklaşık 35°C daha yüksektir (Piridin kaynama noktası 115°C , benzeninki 80°C 'dir.). Benzen gibi piridin de çoğu organik çözücü ile karışabilir. Fakat benzenin aksine piridin suyla da her oranda karışabilir. Suda çözünme ve yüksek kaynama noktasına sahip olma piridin benzenen daha polar olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni; piridin halkasındaki azot atomu karbona göre daha elektron çekici olduğundan dolayı elektronlar halkadaki karbondan azota doğru kayar. Azot kısmen negatif olur iken karbonlar kısmen pozitif olur [40] (Şekil 1.19).



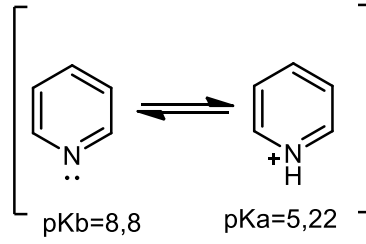
Şekil 1.19: Piridinin polar yapısı.

Piridinin benzenden daha polar olmasının bir başka nedeni de piridin halkasındaki azot atomunun hidrojen bağı yapabilmesidir. Piridine bağlı gruplar da hidrojen bağı yapabilme gücünü etkiler. Eğer elektron çekici bir grup bağlanırsa piridinin hidrojen bağı yapabilme gücü azalır. Tersinde hidrojen bağı yapabilme gücü artar [41] (Şekil 1.20).



Şekil 1.20: Piridinin hidrojen bağı yapması.

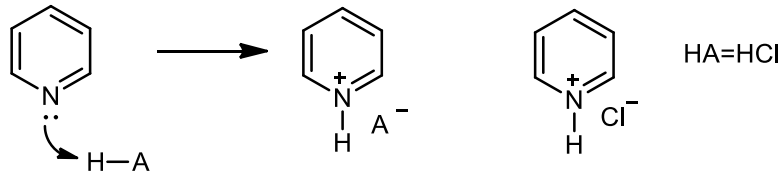
Piridin, zayıf bir organik bazdır ($pK_a = 5,22$). Piridinin bazlığı alifatik aminlerin bazlığından (Örneğin; trimetilaminin PK_a 'sı 9,8'dir.) çok daha zayıftır. (Şekil 1.21) Bunun nedeni piridin halkasındaki azot atomunun sp^2 hibritleşmesi yapmasıdır. Oysa ki alifatik amindeki azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır [42]. Azot atomundaki ortaklaşmamış elektron çifti halkadaki atomlarla aynı düzlemde bulunmasına karşın π -sisteminin bir parçası değildir ve bu elektronlar piridine zayıf bir baz özelliği kazandırır [43]. Piridin asitlerle, Lewis asitleriyle, metal iyonlarıyla ve reaktif halojenürlerle tepkimeye girerek tuzları, koordinasyon bileşiklerini, metal komplekslerini ve kuvarterner amonyum tuzlarını oluşturur [42].



Şekil 1.21: Piridinin pKb ve piridinyumun pKa değerleri.

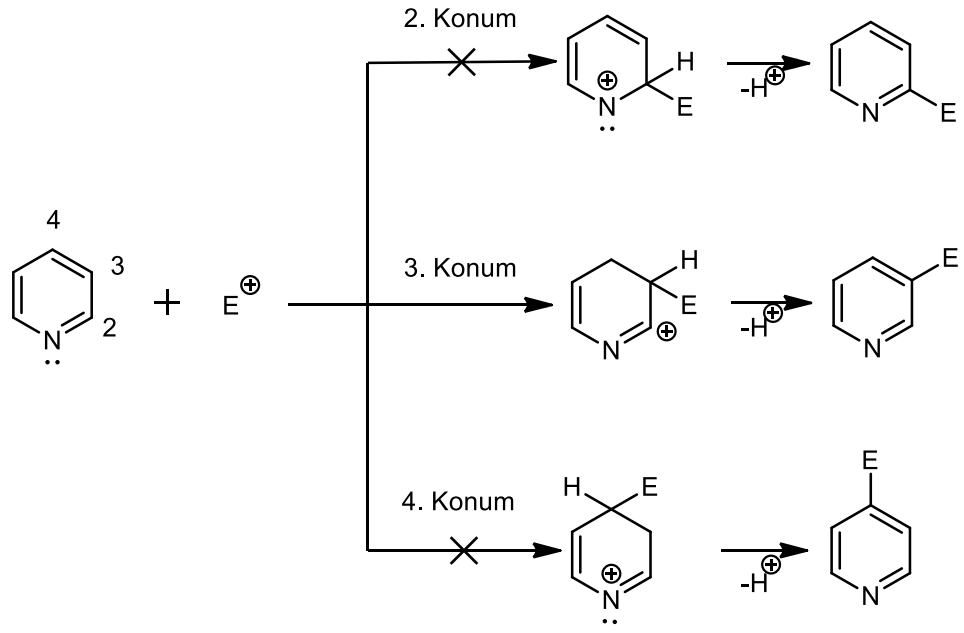
1.4.2 Piridinin Reaksiyonları

Piridin asitlerle tepkimeye girerek piridinyum tuzlarını oluşturur (Şekil 1.22). Piridinin bazlığı, eğer piridine elektron verici bir grup bağlanırsa artar. Elektron alıcı bir grup bağlandığında ise azalır [44].



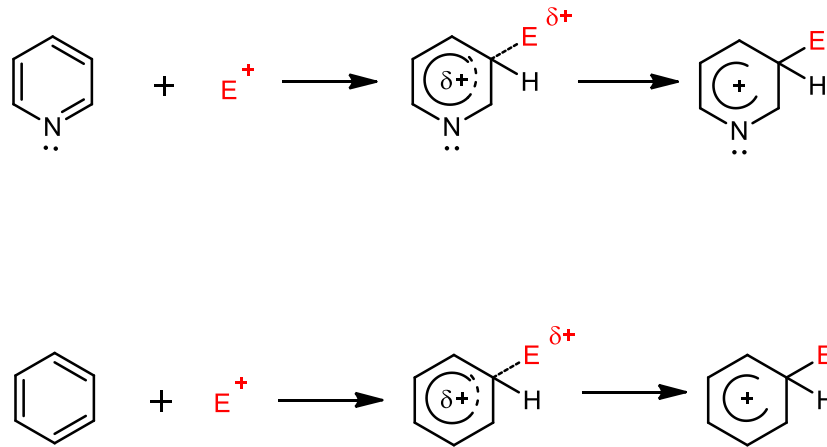
Şekil 1.22: Piridinyum tuzunun oluşumu.

Benzenin aksine piridin elektrofilik yer değiştirme tepkimelerini çok zor şartlarda gerçekleştirir. Örneğin; piridinin nitrolama ve sülfolama reaksiyonları güçlü bir asit katalizörlüğünde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon sırasında piridin halkasındaki azot atomunun pozitif yüklenmesi reaksiyonun hızını düşürmektedir. Reaktivite olarak piridin, nitrobenzen ile karşılaştırılabilir. Piridinin 4 veya 2 numaralı konumuna yapılan elektrofilik saldırı, piridin halkasında kararsızlığa neden olur. Dolayısıyla bu reaksiyonlarda elektrofil, rezonans kararlılığına sahip olan 3 konumunu tercih edecektir [45] (Şekil 1.23).

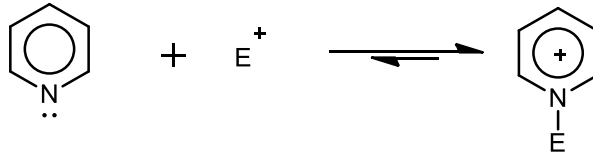


Şekil 1.23: Piridin 2, 3 ve 4 konumlarına göre elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu.

Piridin benzene göre elektrofilik reaksiyonlarda daha düşük etkinlikte olmasının sebebi piridin halkasındaki azot atomunun karbona göre daha elektronegatif olmasındandır. Piridin halkasındaki azot atomu, reaksiyon sırasında halkadaki pozitif iyonunu kendi bünyesinde barındırabilir. Bu da reaksiyonun oluşma hızını düşürür (Şekil 1.24). Ayrıca elektrofilik yer değiştirme sırasında piridin, piridinyum iyonuna dönüştüğü için halkadaki elektron yoğunluğu iyice düşer ve nötr pyridine göre elektrofilin halkaya bağlanması daha da zorlaşır [46-47] (Şekil 1.25).

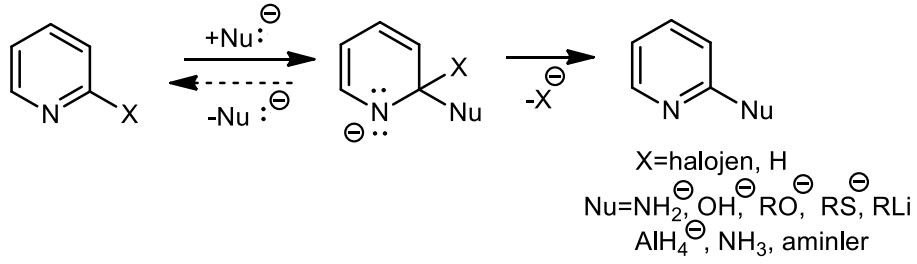


Şekil 1.24: Piridin ve benzenin elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları.



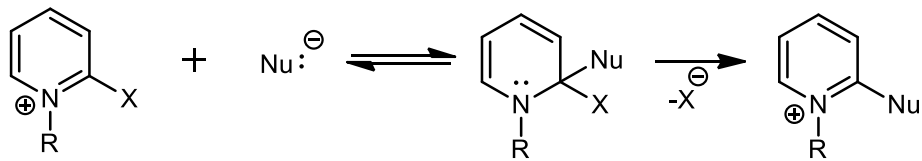
Şekil 1.25: Piridinin elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarında piridinyum iyonuna dönüşmesi.

Elektrofilik yer değiştirme tepkimelerini zor gerçekleştirirken piridin, halkasındaki elektronegatif azot atomu sayesinde nükleofilik yer değiştirme tepkimelerini yüksek etkinlikte gerçekleştirir. Güçlü nükleofiller kullanılarak (örneğin -NH_2 gibi) yüksek sıcaklıkta nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verebilir [48] (Şekil 1.26).



Şekil 1.26: Piridinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu.

N-alkil piridinyum iyonu, iyi bir ayrılan grup barındırdığında nötr piridinden çok daha hızlı nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verir (Şekil 1.27). Özellikle ayrılan grup 2-konumunda ise reaksiyon son derece hızlıdır. Örneğin; kloro-*N*-metil-piridinyum tuzu NaOEt yardımıyla EtOH içerisinde 20°C 'de reaksiyon verir. Reaksiyon hızı 2-Cl'de yaklaşık olarak 10^{11} , 4-Cl'de yaklaşık olarak 10^6 , 3-Cl'de yaklaşık olarak 10^5 ve 4-kloropiridinde bu hız 1'dir [49].

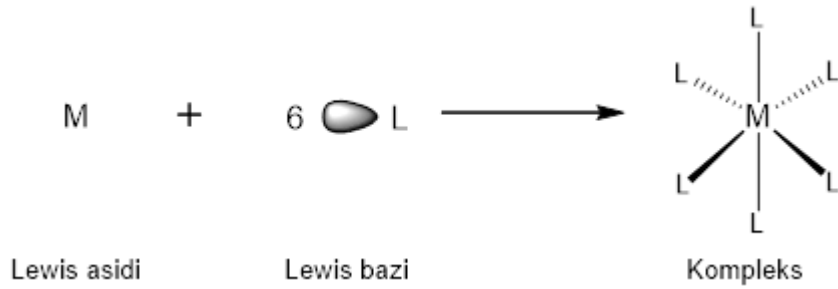


Şekil 1.27: *N*-alkil piridinyum iyonunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu.

1.5 Koordinasyon Bileşikleri

Bir metal katyonunun inorganik ve organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine **koordinasyon bileşikleri (kompleks)** adı verilir. İyonik veya moleküler halde bulunan ve metal (M) katyonu ile koordinasyona giren bileşiklere ise **ligant (L)** adı verilir [50]. Koordinasyon bileşikleriyle ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır [51]. Ligantlar nötral veya anyonik yapıda olabilir ve üzerlerinde bir veya daha fazla ortaklaşmamış elektron çifti bulundurabilirler. Anyonik ligantlara CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi iyonlar, nötral ligantlara ise H_2O , NH_3 , CO gibi moleküller örnek olarak verilebilir [52].

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınırsa, bir Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır [53].



Şekil 1.28: Kompleks oluşum reaksiyonu.

1.5.1 Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ Oluşumu

Geçiş metal komplekslerinde kimyasal bağ oluşumunda çok sayıda atom orbitali etkileşimde bulunur. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomun orbitallerinin uygun enerjide ve uygun simetride ligantın orbitalleri ile örtüşerek moleküler orbitalleri oluşturması gerekir [54].

1.6 İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi, maddenin kızıl ötesi ışınları soğurması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Elektromanyetik spektrumda infrared bölgesi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi (0,78-1000 μm veya 12500-10 cm^{-1}) arasındadır. Bu bölge dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak olmak üzere üç gruba ayrılır [55] (Tablo 1.1).

Tablo 1.1: IR spektral bölgeleri.

BÖLGE	Dalga Boyu (λ) Aralığı, μm	Dalga Sayısı (ν) Aralığı, cm^{-1}	Frekans (ν) Ara- lığı, $\text{Hz (s}^{-1}\text{)}$
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta IR	2.5-50	4000-200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Uzak IR	50-1000	200-10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}

Organik yapıların analizinde en çok orta kızıl ötesi (IR) bölgesi kullanılır. Diğer bölgeler yapı tayini için uygun değildir.

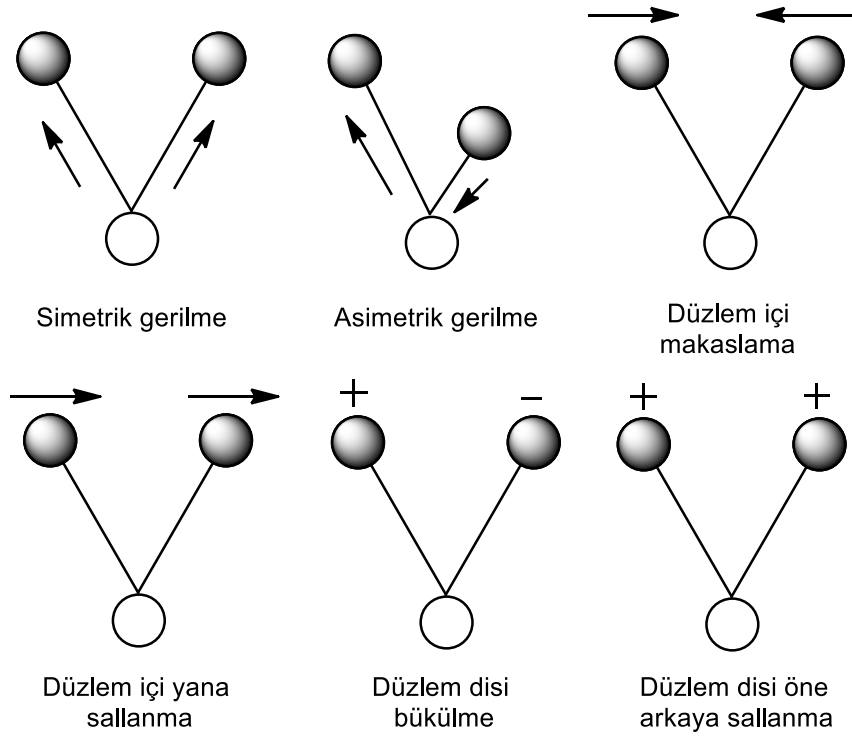
Kızıl ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Kızıl ötesi ışımalarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kızıl ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir [56].

Moleküllerin yapısında bulunan atomlar sürekli hareket halindedir. Moleküllerin uzaydaki konumları üç hareketle düzenlenir:

- Molekülün yaptığı öteleme hareketleri,
- Molekülün yaptığı bir eksen etrafında dönme hareketleri,
- Moleküldeki kimyasal bağların yaptığı, bağ uzunluklarının periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri.

n tane atom bulunan bir molekülün $3n$ tane hareket türü vardır. Bunların üçü öteleme, üçü x,y,z eksenleri etrafında periyodik dönme ve $3n-(3+3)=3n-6$ (doğrusal moleküllerde $3n-5$) tanesi de titreşim hareketidir [57].

Moleküllerin yapmış olduğu titreşim hareketleri gerilme titreşimi ve eğilme titreşimi olmak üzere iki türdür. Bir molekülde gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ eksenli boyunca atomlar arasındaki uzaklığın değişmesi (simetrik ve asimetrik) olarak nitelendirilebilir. Eğilme titreşiminde ise iki bağ arasındaki açının değişmesi söz konusudur. Makaslama ve salınma (düzlem içi eğilme), sallanma ve burkulma (düzlem dışı eğilme) olmak üzere dört çeşittir [58].



Şekil 1.29: Moleküler titreşim hareketleri.

Infrared ışınını absorblayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin; HCl molekülünü inceleyecek olursak; Cl elektronegatif bir element olduğundan H-Cl bağındaki elektron dağılımı Cl tarafında daha yoğun olacaktır. HCl molekülündeki

elektron dağılımı simetrik olmadığından dolayı molekül polardır ve dipol momentinde değişiklik meydana gelir. Bu tür maddelere “infrared aktif maddeler” adı verilmektedir. Ancak O₂, N₂, Br₂ gibi homonükleer moleküller IR ışınını absorplayamazlar çünkü bu moleküllerde elektron dağılımı eşit olduğundan dolayı apolardır. Bu yüzden dipol momentlerindeki değişim sıfırdır. Dolayısıyla bu tür maddeler infrared aktif değildir [59].

Kızıl ötesi spektrumu moleküller hakkında iki türlü bilgi verir:

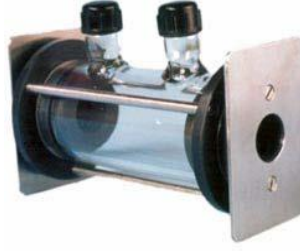
- 1) Organik bileşiğin yapısındaki fonksiyonlu gruplar
- 2) İki organik bileşiğinin karşılaştırılması [56].

IR spektroskopisi moleküler yapıların açıklanmasında yüksek bir potansiyele sahiptir. Sonuç olarak organik bir bileşiğin IR spektrumu izomerler dahil diğer bileşiklerin IR absorpsiyonlarından ayrılabilen bir parmak izidir. Yani referans spektrum mevcutsa çoğu bileşik IR spektrumları vasıtasıyla tanınabilir [19]. IR'nin diğer spektroskopik tekniklere karşı en önemli avantajı çoğu bileşiğin absorpsiyon göstermesi ve bu yüzden hem kalitatif hem de kantitatif analiz yapılabilmesidir [60].

1.7 Infrared (Kızıl ötesi) Spektrumu Alma Tekniği

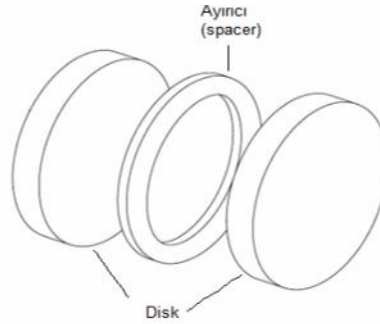
Bileşiğin iyi bir infrared spektrumunun alınabilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler maddenin fiziksel haline göre (gaz, sıvı, katı) veya çözelti halinde oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan ölçümlerde frekans kaymaları veya band farklılıkları ortaya çıkar. Bu sebeple spektrumun hangi yöntemle (KBr peleti, saf sıvı, çözelti veya gaz) alındığı muhakkak belirtilmelidir.

Gaz fazındaki maddelerin IR spektrumunu analiz edebilmek için yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir gaz hücresine alınarak örneğin ışıma yolu üzerine yerleştirilir (Şekil 1.30). Hücrenin ışıma yolu üzerindeki pencerelerin kızıl ötesi ışınları geçirmesi gerekir. Bunun için kullanılan madde KBr tuzudur. Organik bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncının düşük olmasından dolayı bu yöntem pek yararlı değildir. Bu yüzden duyarlılığını arttırmak için ışıma demetinin gaz hücresinden birkaç defa yansıtılmasını sağlayan iç aynalar kullanılır.



Şekil 1.30: IR gaz hücresi.

Saf sıvı olan maddelerin spektrumunu almanın en uygun yolu, bir tuz diskli üzerine bir-iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diskli bunun üstüne bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. Filmin kalınlığı iyi bir spektrum elde etmek için önemlidir ve kalınlığı 0,1-0,3 mm olmalıdır. Eğer madde uçucuysa ve/veya spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı azsa iki disk arasına bir teflon ayırıcı yerleştirerek iki film arasındaki hacmi arttırmak mümkündür. Tuz diskleri için genellikle NaCl tuzu kullanılır fakat maddenin özelliğine göre CaF_2 , KBr, AgCl, CsBr'den yapılan diskler de kullanılır.



Şekil 1.31: NaCl diskler.

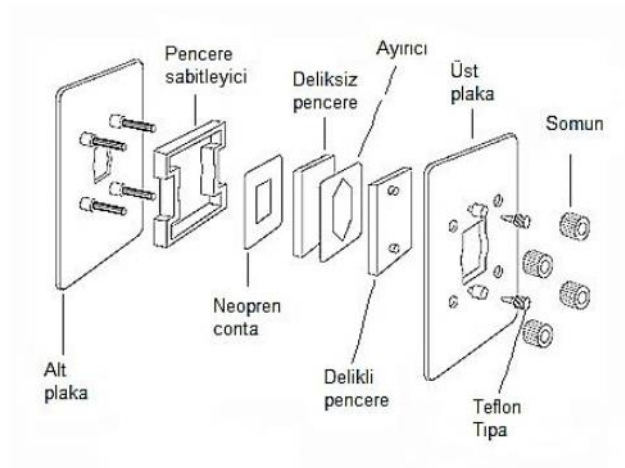
Katı maddelerin IR spektrumunu alabilmek için; KBr peleti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl diskli üzerinde katı filmi oluşturulması olmak üzere üç farklı yöntem kullanılır. Katı maddelerin spektrumunu almak için en güvenilir yöntem KBr peleti hazırlanmasıdır. Bunun için 0,5-1 mg madde 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve hidrolik preste 4500 kg/cm^2 'lik bir basınçla birkaç dakika bekletilir. Uygulanan basınç sayesinde yaklaşık 13 mm çapında ve 0,3 mm kalınlığında ve

örneğin KBr içinde yaklaşık % 0,1-0,2'lik çözeltisinden ibaret bir KBr peleti elde edilir (Şekil 1.32). Pelet, örnek bölmesine yerleştirilir ve IR spektrumu alınır. KBr peleti hazırlamak zor olduğu için düzgün ve geçirgen bir pelet elde etmek de zordur. KBr peleti presten alınıp örnek bölmesine nakledilirken oldukça kırılındır. Bu yüzden çalışırken dikkatli olmak gerekir [61].



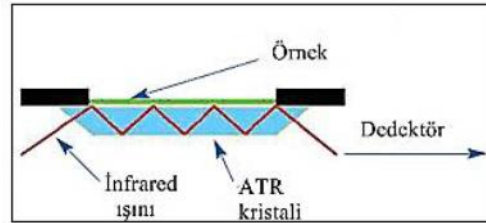
Şekil 1.32: Pelet hazırlama aparatı.

Katı ve sıvılar için en iyi spektrum alma yöntemi, çözelti halinde alınan yöntemidir. Çözeltilerin spektrumu için 0,01-1 mm kalınlığında geçirgen pencereler arasına ayıraçlar konularak kapatılmış ve kurşun veya politetrafloroetilenden yapılmış sıvı hücreleri kullanılır (Şekil 1.33). Analiz işlemi için; sıvı hücresi temiz ve kuru bir enjektör yardımıyla % 0,05-10'luk çözelti ile doldurulur ve örnek bölmesine yerleştirilerek IR spektrumu alınır. Bu yöntem için dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, kullanılan çözücünün maddeyi iyi çözmesi ve kızıl ötesi bölgede ışığı absorplamaması gerekir. Fakat kızıl ötesi bölgesinin tümünde ışığı absorplamayan bir çözücü yoktur. Bunun için ışığı en az absorplayan çözücü seçilmelidir. Ayrıca kullanılan çözücünün çözünen ile bir etkileşim halinde olmaması gerekir. Apolar çözücü kullanmanın çözücü-çözünen etkileşimlerini azaltmaktan öte bir yararı da az sayıda soğurma bandı vermeleridir. Bu yüzden pratikte en çok kullanılan çözücü karbonditetraklorür (CCl_4), eğer örnek çözünmüyorsa kloroform (CHCl_3) kullanılır [62].



Şekil 1.33: Sıvı hücresinin parçaları.

İlerleyen teknoloji sayesinde artık önceden hazırlığa gerek duymadan doğrudan katı veya sıvı fazında olan maddeleri inceleyen ve kızıl ötesi spektroskopisi ile birlikte kullanılan bir örnekleme tekniği ortaya çıkmıştır. Bu teknik yalıtım kabinli toplam yansıma (Attenuated Total Reflectance kısaca ATR) denilen bir aparat yardımıyla uygulanır. ATR aparatı Şekil 1.34’te gösterilmiştir.



Şekil 1.34: ATR aparatı ve çalışma prensibi.

ATR’nin temel prensibi; kendisine gelen kızıl ötesi ışığını içindeki kristal sayesinde birden fazla yansıtması ve bir geçici dalga meydana getirmesidir. Kızıl ötesi ışık ışını, en az bir kez numune ile temas ettiğinde iç yüzeyine yansır ve ATR kristalinden geçer. Bu yansıma örnek boyunca geçici dalga oluşturur. Örnek içindeki nüfuz derinliği, tam değer ışık dalga boyuna, geliş açısına ve ATR kristali için kırılma endeksine göre değişebilir fakat ortalama 0,5-2 μm arasındadır. Yansıma sayısı geçiş

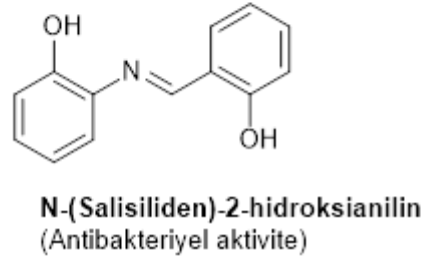
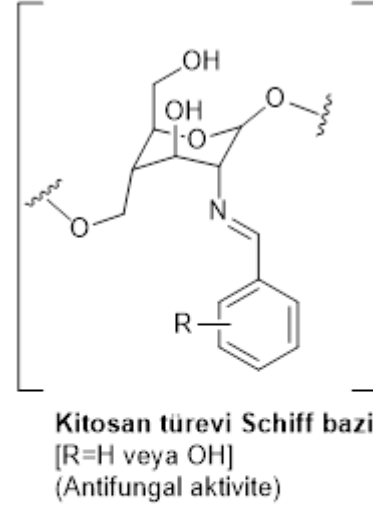
açısını çeşitlendirerek değiştirilebilir. Işın kristalden çıktıktan sonra bir dedektör tarafında toplanır ve spektruma dönüştürülür (Şekil 1.34).

Modern kızıl ötesi spektrometrelerinin örnek bölmesine ATR aparatı monte edilerek ATR üzerinden örnekler tanımlanabilir. Eğer kristal çalışılan maddeden daha fazla kırılma indisine sahipse geçici etki çalışır. Aksi halde ışık örnekte kaybolur [27].

1.8 Bazı Literatür Çalışmaları

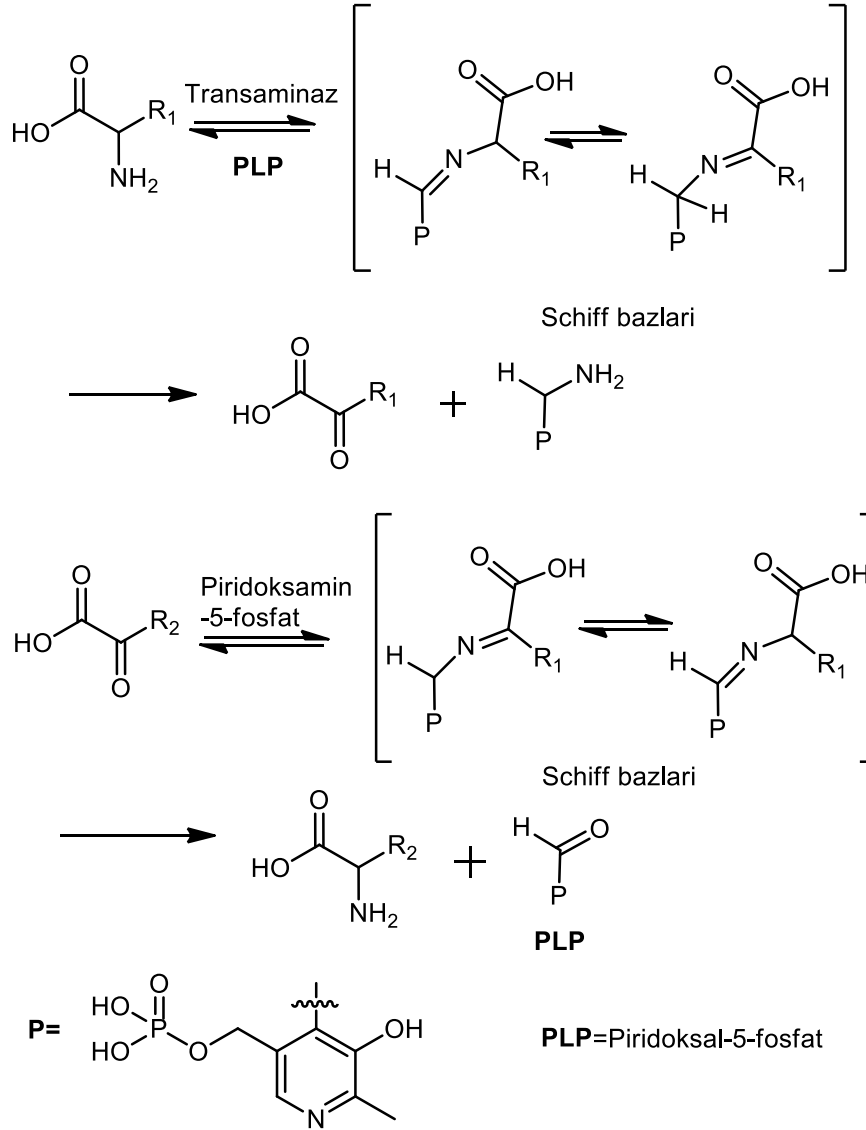
Schiff bazları günümüz organik kimyasında çok önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Bunun nedenleri arasında imin yani schiff bazının destilasyon altında herhangi bir primer amin ve aldehit/ketonun kondenzasyonundan elde edilebilmesidir. Bu da schiff bazlarına çeşitlilik kazandırmaktadır [63-65]. Daha da önemlisi bu bileşikler, yapılarında bulunan N, O, S gibi heteroatomlar sayesinde geçiş metali ve toprak metali iyonlarıyla farklı yükseltgenme basamaklarında çok kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı yemek endüstrisinde, boya endüstrisinde, farmakolojide, elektrokimya ve analitik kimyada, organik katalizörlerde, optik sanayisinde ve sıvı kristal teknolojisi (LCT) gibi birçok alanda yer almaktadır [66-70].

Schiff bazları, yapılarında bulunan C=N çift bağı sayesinde biyolojik aktiviteye de sahiptir. Schiff bazları kolay elde edilişi ve geçiş metalleri ile oluşturduğu kararlı kompleksler sayesinde ilaç sektöründe önemli bir yere sahiptir. Literatürde antibakteriyel, antiviral, antifungal, antikanser ve antitümör özelliklere sahip birçok schiff bazı ligantı yayınlanmıştır [71-74].



Şekil 1.35: Literatürde bulunan biyolojik aktiviteye sahip bazı iminler.

Schiff bazlarının biyolojik açıdan ne kadar önemli olduğunu, hayat döngüsünde proteinin oluşumunda rol alan transaminasyon reaksiyonunda görebiliriz. Bu reaksiyonda imin oluşumu ara üründe gerçekleşmektedir [75] (Şekil 1.36).

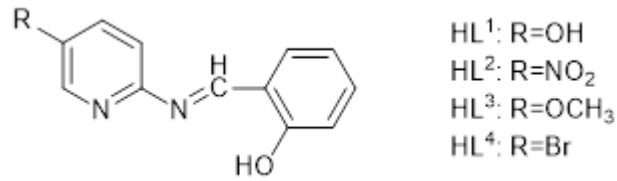


Şekil 1.36: Transaminasyon reaksiyonu sırasında Schiff bazı oluşumu.

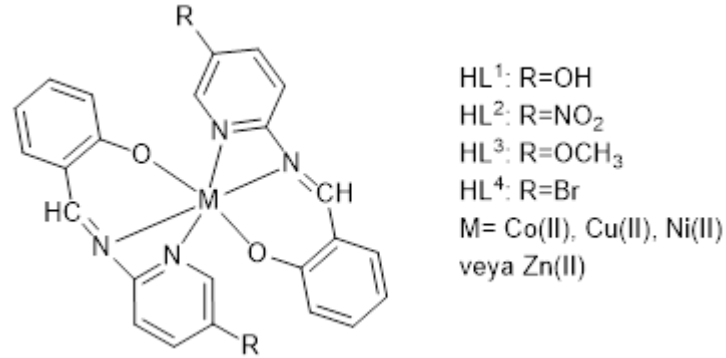
Piridin ve türevi olan bileşiklerin tıbbi ve biyolojik olarak çok büyük bir önemi vardır. Suda ve organik çözücülerin çoğunda rahatlıkla çözünür. Bitkisel ürünlerin birçoğunda piridin ve türevlerine rastlanır. Aynı şekilde piridine, nükleik asitlerde de rastlanır. Dolayısıyla piridin içeren Schiff bazları da daha çok ilaç öncüsü olarak yer alırlar.

Literatürde piridin türevli Schiff bazlarıyla ilgili pek çok yayın bulunmaktadır. Bunlardan birinde dört farklı piridin türevli Schiff bazı ligantıyla çalışılmış (Şekil 1.37) ve bunların Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) geçiş metalleriyle kompleksleşmesi incelenmiştir. Bu komplekslerin karakterizasyonu, fiziksel ve

spektroskopik özellikleri; IR, NMR ve UV-Vis yöntemleriyle incelenmiştir. Ayrıca bu komplekslerin 4 farklı bakteri üzerinde antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Ligantlarla metallerin kompleksleşme oranları ML olarak 1:2 şeklinde bulunmuştur. Bütün komplekslerin koordinasyon sayıları altı olarak hesaplanmıştır ve geometrileri oktahedral olarak bulunmuştur (Şekil 1.38). Ligantların IR spektrumuna bakıldığında yaklaşık olarak 1635 cm^{-1} 'de C=N (imin bağı) ve yaklaşık olarak 3430 cm^{-1} 'de OH bağına ait titreşimler ön plana çıkmaktadır. Komplekslerin IR spektrumuna bakıldığında ise kaymalar gözlenmektedir. Bu kaymalar kompleksleşmelerin gerçekleştiğini göstermektedir [76].



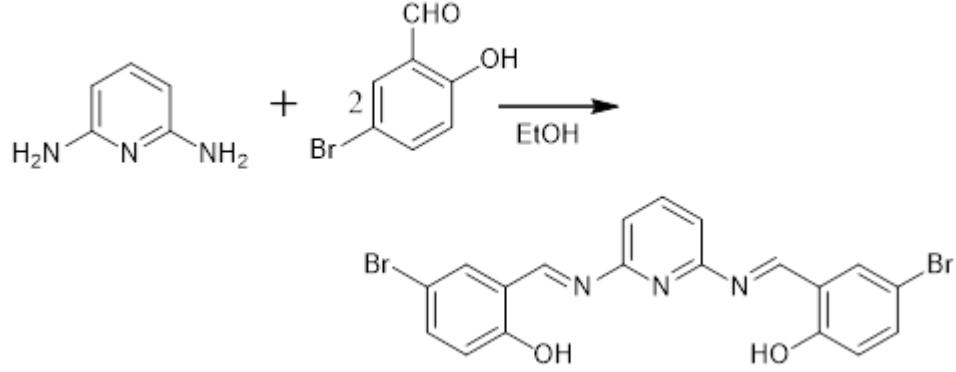
Şekil 1.37: Literatürdeki Schiff bazlarının genel yapısı.



Şekil 1.38: Metal (II) kompleksleri için önerilen yapı.

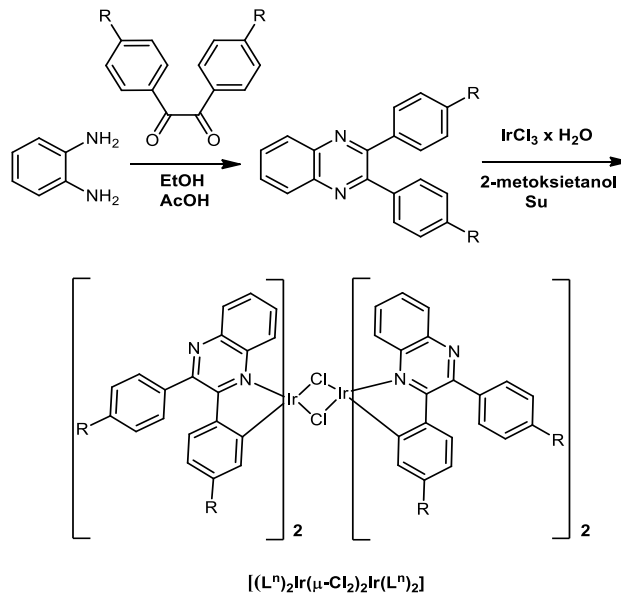
Bir başka çalışmada 2,6-diaminopiridin ve 5-bromo salisilaldehit, etanol ortamında reaksiyona sokularak Schiff bazı ligantı elde edilmiştir (Şekil 1.39). Bu ligantın; Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) ve Hg(II) metalleriyle kompleksleşmesi incelenmiştir. Komplekslerin karakterizasyonu, fiziksel ve spektroskopik özelliklerini hesaplamada IR, H-NMR, UV-vis ve MS yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca ligantın bu beş metalle yaptığı komplekslerin Kf değerleri yani kompleks kararlılık değerleri, entalpileri ve entropileri; DFT yöntemi kullanılarak asetonitril ortamında hesaplanarak sıralanmıştır. Buna göre; $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ şeklinde sıralanmıştır.

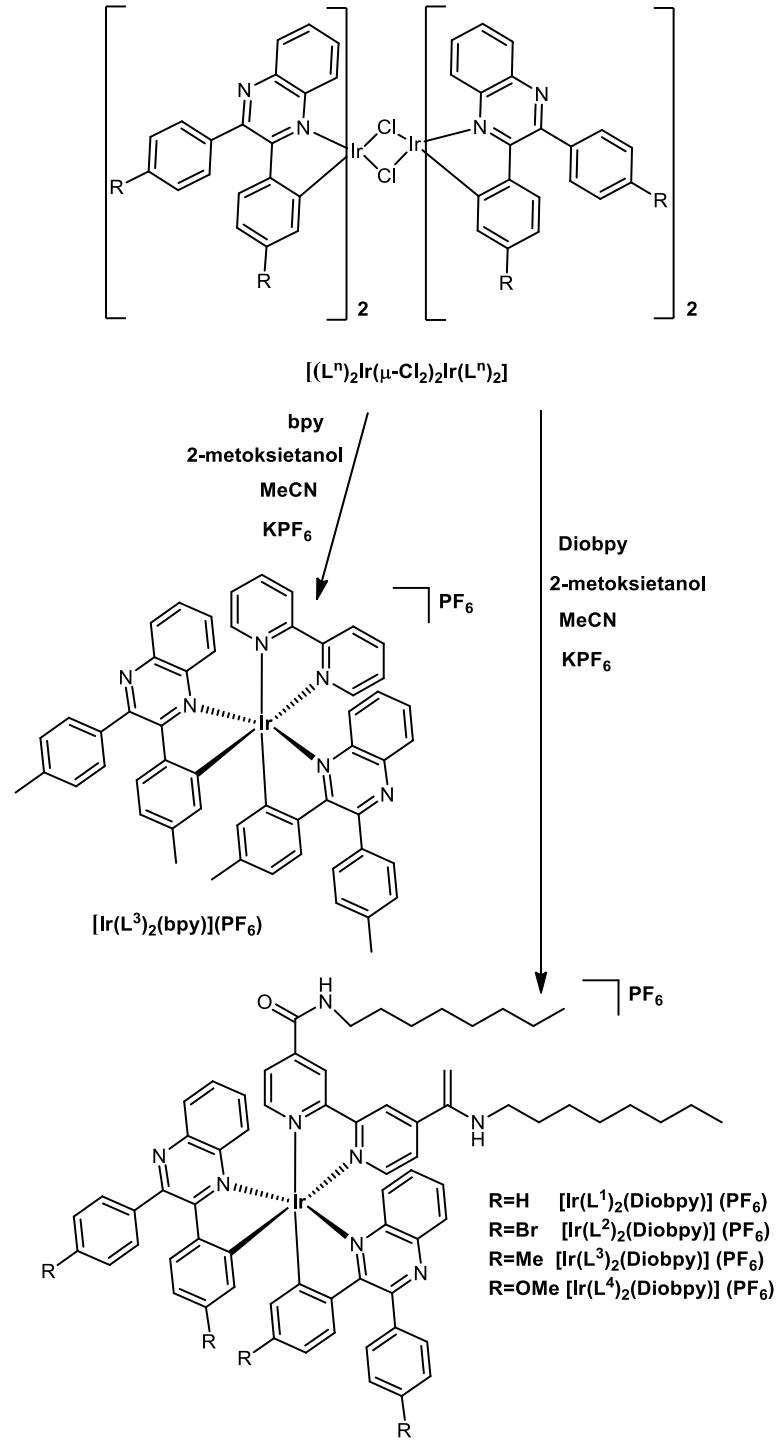
Ligantın IR spektrumuna baktığımızda ise 1607 ve 1542 cm^{-1} 'de C=N (imin) bağına ait titreşimler görülmektedir [77].



Şekil 1.39: 2,6-diaminopiridin ve 5-bromo salisilaldehitten elde edilen Schiff bazı.

Son yıllarda iridyum metali ile yapılan kompleks çalışmaları, fosforesans özellik gösteren organik ışık emisyon diodu gibi organik özelliğe sahip optoelektronik cihazların çalışma prensibi hakkında önemli bir kaynak olmaktadır. Örneğin; 1,2-fenilendiamin ve uygun diketonla kondenzasyonundan elde edilen dört farklı kinoksalin ligantı, daha önceden yayınlanmış iki ligant (bpy= 2,2'-bipiridin ve diobpy= 4,4'-dioktilamido-2,2'-bipiridin) türü ile dimerleştirilip iridyum metal atomuyla kompleksleşmesi incelenmiştir. Elde edilen beş farklı kompleks türünün karakterizasyonu, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR ve UV-Vis yöntemiyle incelenmiştir. Ayrıca luminesans özellikleri ve HOMO ve LUMO geçişleri UV-Vis spektrometresiyle incelenmiş ve DFT yöntemi kullanılarak bu geçişler ve enerji seviyeleri karşılaştırılmıştır [78] (Şekil 1.40).





Şekil 1.40: Kinoksalin ligantının bpy ve diobpy ile dimerleşmesi ve iridyum metali ile kompleksleşmesi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligant hazırlama çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından ticari olarak alınmış ve ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

Kullanılan Aletler

İnfrared ölçümleri Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm olan CaF₂ sıvı hücresiyle alınmıştır.

NMR ölçümleri Agilent Technologies 400/54 Premium Shielded Model Spektrum cihazı tarafından alınmıştır.

Tartım işlemleri SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0.1 mg, standart sapma ≤ 0.1 mg ve Denver, MXX-212 tartım kapasitesi 210 g, d=0.001 g olan elektronik terazilerle yapılmıştır.

Magnetik karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı ve Wisestir MSH 20A ya da MK350 kullanılmıştır.

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

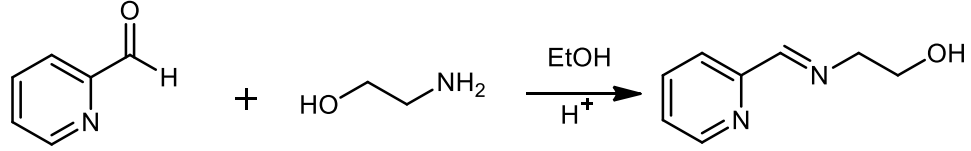
Otomatik Pipet: NICHIRYO Le (1000 μ l) ve THERMO Finnipipette F1 (100-1000 μ l)

2.1 Kompleks Oluşumlarında Kullanılan Ligantların Sentezi

2.1.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Sentezi

0,02 mol (1,9 ml) 2-piridinkarbaldehit, 0,02 mol (1,2 ml) 2-aminoetanol ve 1-2 damla glasiyal asetik asit 80 ml etanol içerisinde karıştırılarak yaklaşık 15 saat boyunca reflüks edilir. Çözücü evapore edilerek uzaklaştırılır. Evaporasyon sonucu

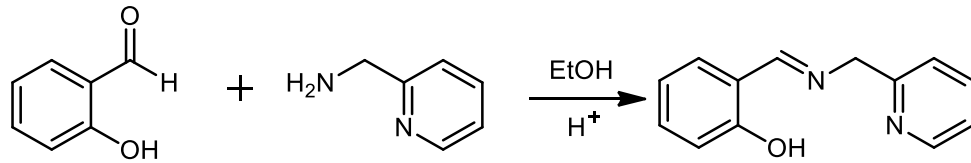
elde edilen yağımsı ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak koyu kahverengi yağımsı ürün elde edilir. Ligandın yapısı Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: 2-Piridinkarbaldehit ile 2-aminoetanolün iminleşme reaksiyonu.

2.1.2 2-(((piridin-2-ylmetil)imino)metil]fenol (pmimph) Ligantının Sentezi

0,02 mol (2,09 ml) salisilaldehit, 0,02 mol (2,06 ml) 2-pikoilamin ve 1-2 damla glasiyal asetik asit 80 ml etanol içerisinde karıştırılarak yaklaşık 13 saat boyunca reflüks edilir. Çözücü evapore edilerek uzaklaştırılır. Evaporasyon sonucu elde edilen yağımsı ham ürün ilk önce diklormetan ile ekstrakte edilir. Daha sonra kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak reçinemsiz ürün elde edilir. Ligandın yapısı Şekil 2.2 ‘de gösterilmiştir.

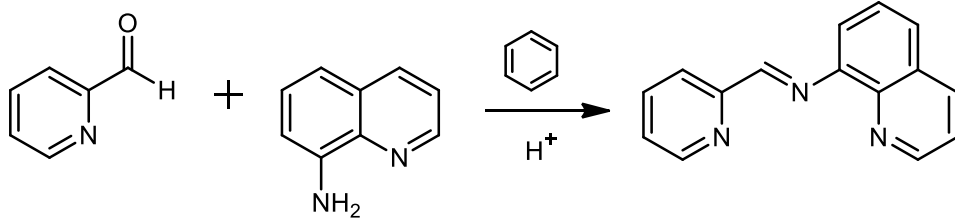


Şekil 2.2: Salisilaldehit ile 2-pikoilaminin iminleşme reaksiyonu.

2.1.3 N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqqa) Ligantının Sentezi

0,02 mol (1,9 ml) 2-piridinkarbaldehit, 0,02 mol (2,88 g) 8-aminokinolin ve 2 spatül ucu kadar p-toluensülfonik asit 50 ml benzen içerisinde karıştırılarak yaklaşık 10 saat boyunca reflüks edilir [79]. Çözücü evapore edilerek uzaklaştırılır. Evaporasyon sonucu elde edilen ham ürün benzen-toluen çözücü karışımı içerisinde

kristallendirme yöntemiyle saflaştırılarak kırmızı renkte ürün elde edilir. Ligandın yapısı Şekil 2.3’ de gösterilmiştir.

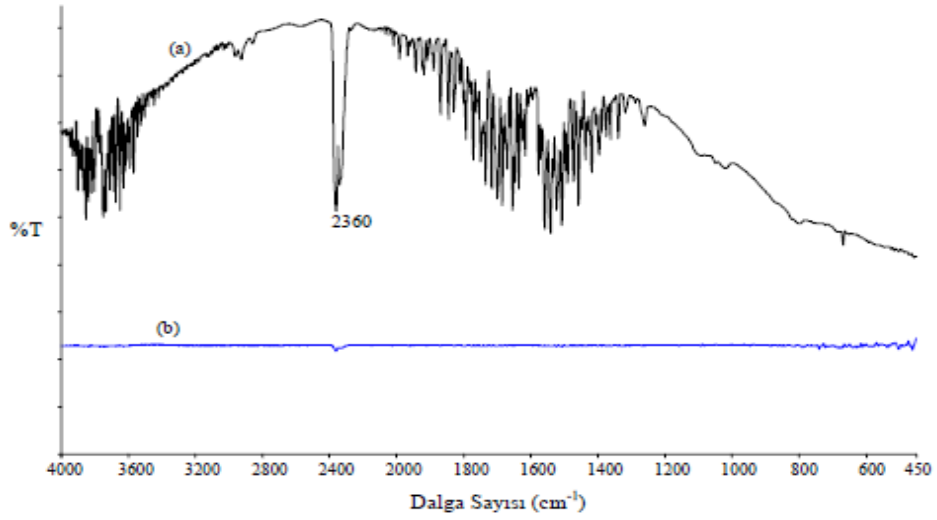


Şekil 2.3: 2-Piridinkarbaldehit ile 8-aminokinolinin iminleşme reaksiyonu.

2.2 FT-IR’ de Numune Analizi

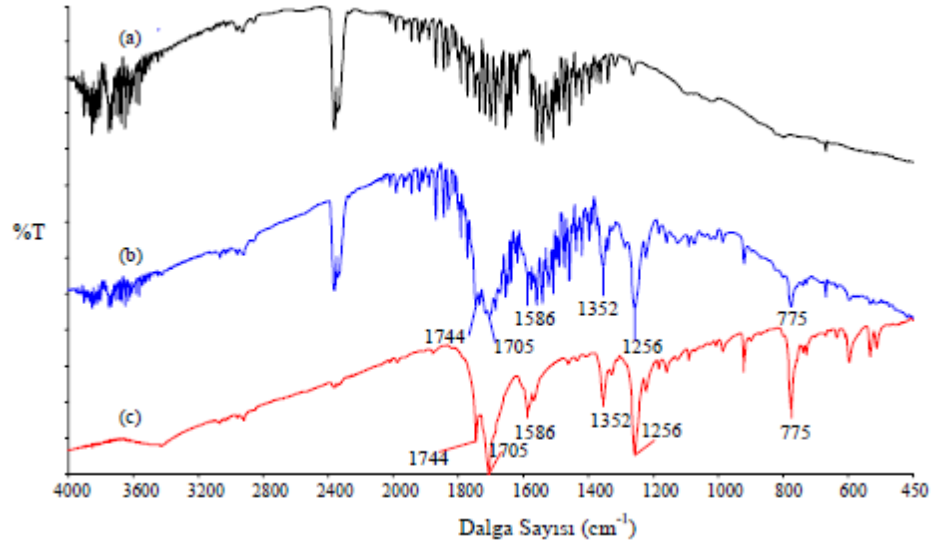
Kullanılan analiz yöntemini açıklamadan önce IR’ de ” Numune analizi nasıl yapılır?” sorusunu cevaplandırmamız gerekir. Bu yüzden bu bölümde numune analizi hakkında bilgi verilecektir. Bütün spektrofotometrelerde olduğu gibi IR’ de de, örneğin dışında girişim yapan etkenlerin ortadan kaldırılması gerekir. Bu işlem UV spektrofotometrisinde kör okutma işlemiyle gerçekleştirilirken, IR spektrofotometrisinde bu işlem background (bg) okutma olarak gerçekleştirilmektedir.

Katı maddelerin IR spektrumları alınırken KBr peleti hazırlandığından ilk önce saf KBr peleti background olarak tanımlanır. Bu şekilde cihaz, numunenin KBr peletinden önce hazırlanan saf KBr peletinin spektrumunu ortadan kaldırır ve geriye sadece numuneden kaynaklanan pikler kalır. Ayrıca KBr’nin kızıl ötesi ışığını absorplamamasına karşın bg alınmasındaki amacı, KBr dışında oluşabilecek ve ortamdan gelebilecek safsızlıkları (KBr’deki az da olsa nem vb safsızlıklarla cihazın ışık yolu üzerindeki havada bulunan nem ve CO₂ gibi gazlardan gelen safsızlıklar) yok saymaktır. Bu şekilde spektrumda safsızlıklara ait olan pikler ortadan kaldırılmış olur. Şekil 2.4 (a)’da saf KBr peletinin bg olarak okutulmasından oluşan spektrum görülmektedir. Bu spektrumda 2360 cm⁻¹’deki pik, ortamdaki CO₂ ve girişim yapabilecek bileşenlerden (cihazının ışık yolundaki havadan kaynaklanan nem ya da safsızlıklar) dolayı oluşmaktadır. Şekil 2.4 (b)’de ise saf KBr peleti bg olarak okutulup kaydedildikten sonra aynı pelet örnek olarak yeniden okutulmuştur. Bu şekilde ortamdan gelebilecek bütün bileşenlerden gelen pikler sıfırlanmış olur.



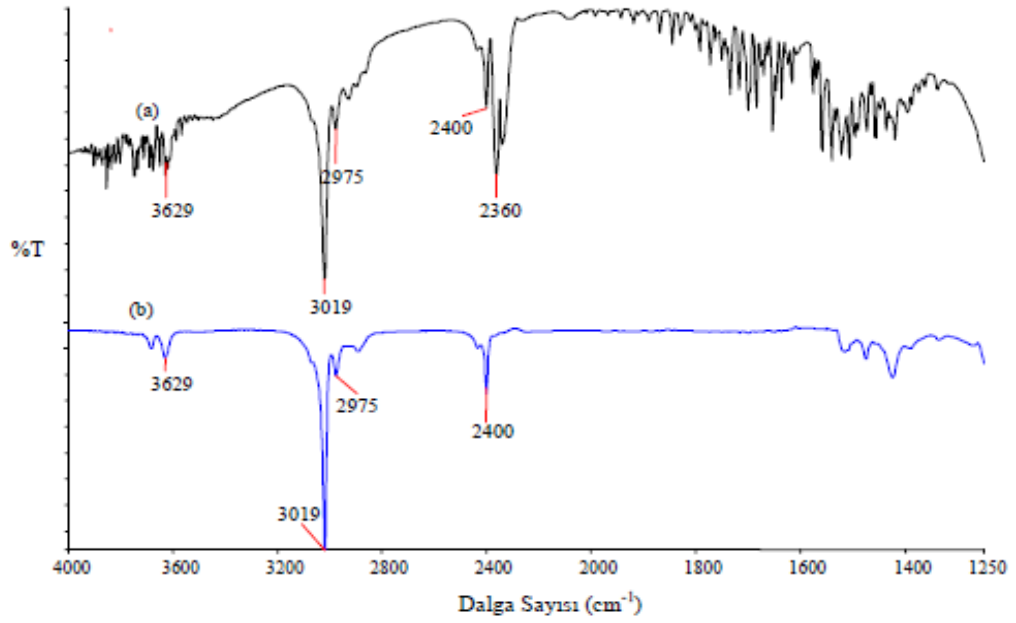
Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin normal ölçümle elde edilen IR spektrumları.

Şekil 2.5’deki spektrumlarda saf KBr peletinin bg olarak okutulması (a), numunenin KBr peleti ile hazırlanmış peletinin bg olarak okutulması (b) gösterilmektedir. (b) spektrumunda KBr’den kaynaklı pikler ihmal edilmemiştir. (c) spektrumunda ise saf KBr peleti bg olarak tanımlandıktan sonra, numunenin KBr ile hazırlanarak elde edilen peletinin okutulmasıyla elde edilmiştir. Saf KBr peleti bg olarak okutulmadığında bir numunenin spektrumu, (b)’deki spektrum gibi karışık olur. Bunun nedeni; KBr tuzundan, ışık yolunda bulunan diğer bileşenlerden veya hava ve nemden kaynaklıdır. (c)’deki gibi KBr peleti bg olarak alınırsa pikler daha temiz ve anlaşılır olur. Bu spektrumdaki pikler sadece numune kaynaklıdır [28].



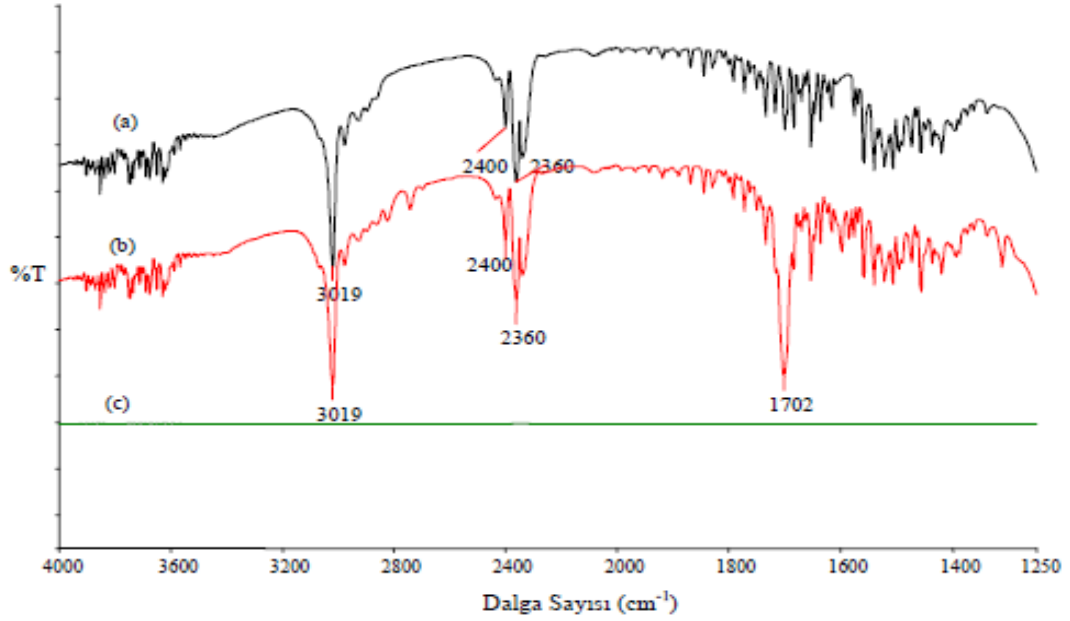
Şekil 2.5: (a) KBr peleti bg modu, (b) KBr + numune bg modu, (c) KBr bg okutulduktan sonra numunenin normal ölçümle alınmış FT-IR spektrumları

Çözeltilerin IR spektrumlarını almak, katı, sıvı ve gaz fazında olan maddelere kıyasla çok daha karışıktır. Bunun nedeni; çözelti ortamının IR spektrumu alınırken, çözücü de organik bir madde olduğu için IR ışınıyla etkileşimde bulunarak analiz sonucunu olumsuz etkilemesidir. Ayrıca kullanılan çözücünün numuneyi homojen bir şekilde çözmesi gerekir. Bu yüzden numuneyi çözebilecek çözücü seçimi de önemlidir. Bunun için bir maddenin çözelti içerisindeki IR spektrumunu alabilmek adına saf çözücüyü önceden bg olarak kaydetmek (saf KBr peleti gibi) ve sonraki analizlerde çözücünden gelen tüm piklerin ortadan kaldırılması gerekir.



Şekil 2.6: (a) Kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları.

Şekil 2.6'daki IR spektrumlarına baktığımızda kloroformun bg modunda okutulan (a) spektrumunda 3629, 3019, 2975 ve 2400 cm⁻¹'de kloroformdan gelen pikler gözükmemektedir. Bu spektrum bg olarak kaydedildiği için kloroformdan gelen bütün pikler, bundan sonraki spektrumlarda yok sayılmış olacak ve sadece ölçümü yapılacak numunenin pikleri gözlenebilecektir. Ayrıca kloroform bg tanımlanırken ışık yolunda havada bulunan CO₂'ye ait pikler de bulunmaktadır. Örneğin; (a) spektrumunda 2360 cm⁻¹'deki pik CO₂'ye aittir. Bu durumda kloroform çözücüsü bg tanımlandığında, aynı zamanda ortamda bulunan CO₂'de bg olarak tanımlanmıştır.



Şekil 2.7: (a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin normal ölçümle alınan IR spektrumları.

Şekil 2.7’deki spektrumları incelediğimizde *saf çözücüler* bg olarak okunup kaydedilebildiği gibi *çözeltilerde* bg olarak okunup kaydedilebilmektedir. (c) spektrumunda bu durum açıkça görülmektedir. Şekil 2.7 (b) spektrumunda ise benzaldehit, kloroform çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmiştir. Bu spektrumda 2360 cm^{-1} ’de CO_2 piki, 1702 cm^{-1} ’de benzaldehitin karbonil grubuna ait olan pik ve 3019 ve 2400 cm^{-1} ’de kloroforma ait olan pikler görülmektedir. (b) spektrumu bg olarak kaydedilip tekrardan ölçüm alındığında (c) spektrumu elde edilmiştir. Şekil 2.7 (c) spektrumunda çözelti içerisindeki bütün bileşenlerden ve havadan kaynaklanan etkenler sıfırlandığı için, spektrum düz bir çizgi şeklindedir. Bu yüzden “**Herhangi bir anda bg tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin piklerini ortadan kaldırabilmektedir.**” bilgisi çözelti ortamında kompleksleşmeleri incelediğimiz yöntemin de temelini oluşturmaktadır [28].

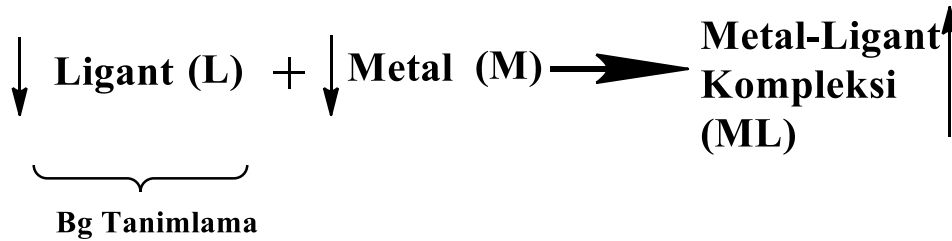
2.3 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Kompleks oluşumunda metal (M) ve ligant (L) olmak üzere iki bileşen bulunmaktadır. Elde edilen ligantların (L) metal (M) ile kompleksleşmesini inceleyebilmek için FT-IR’ de belirli adımları uygulamamız gerekir. Bu adımlar şunlardır:

(i) M ve L maddelerinin (reaktiflerin) belirli (reaksiyon için gerekli oranlar) ve eşdeğer konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır.

(ii) FT-IR ‘ de karşılaştırma yapabilmek için ilk önce ligantın (L) spektrumu kaydedilir. Bu çalışmadaki yöntemin en önemli noktası ligant (L) çözeltisinin **background** tanımlanmasıdır. Bu sayede metal (M) ve ligant (L) etkileşime girmeden önce serbest liganttan gelebilecek bütün titreşimler yok sayılacaktır.

(iii) L ve M maddelerinin çözelti karışımları L maddesinin bg tanımlanmasına karşı okutulduğunda liganttan kaynaklanan pikler transmittans çizgisinin üstünde, oluşan kompleksten kaynaklanan pikler ise transmittans çizgisinin altında oluşur. Bu şekilde ligantın (L) ve metalin (M) kompleks oluşturup oluşturmadığına bakılmış olur.



Şekil 2.8: Ligant ve metal kompleksleşmesinde ligantın bg olarak tanıtılması.

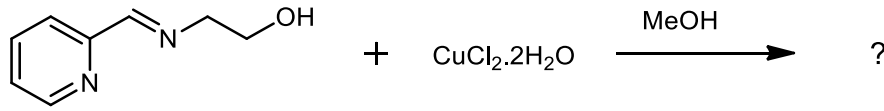
Kompleks (ML) oluşumu sırasında serbest ligant (L) ve serbest metal (M) ortamda azalmaya başlar. Dolayısıyla ML oluşumu artar. Serbest L pikleri ortamda azaldığı için transmittans çizgisinin üstünde yukarıya doğru transmittansı artan pikler vermeye başlar. L ve M etkileştikçe M pikleri de azalacaktır. Fakat M bg tanımlanmadığı için transmittans çizgisine doğru azalan pikler verecektir. ML ortamda artmaya başladıkça yani kompleks oluşumu arttıkça ML pikleri de transmittans çizgisinden aşağı doğru pik vermeye başlayacaktır. Ayrıca metal tuzları çalışılan IR aralığında herhangi bir titreşim bandı göstermediği için kompleks oluşumu sırasında

oluşan piklerde metal tuzlarına ait belirgin bir pik bulunmamaktadır. Dolayısıyla metal ile ligantın kompleks oluşturup oluşturmadığı bu yöntemle anlaşılabilir.

Sentezlenen ligantlardan Pmae ve Pmimph ligantı ve Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} metalleriyle etkileşimleri metanol çözücüsü kullanılarak FT-IR’ de sıvı hücresiyle incelenmiştir. Pmq ligantında ise 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı kullanılarak FT-IR’de sıvı hücresiyle incelenmiştir. Yöntemin nasıl uygulandığı ayrıca metal seçimliliklerinde kullanılışı sentezlenen ligantlar üzerinde açıklanmıştır.

2.3.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

2.3.1.1 Pmae Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



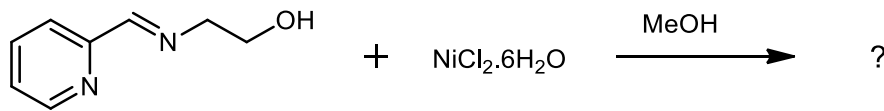
Şekil 2.9: Pmae ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi.

FT-IR’ de sıvı hücresiyle kompleks oluşum reaksiyonunu inceleyebilmek için pmae ligantının ve CuCl_2 ’ün 0,1 M’lık metanoldeki çözeltileri hazırlanır.

- 0,1 M ligant çözeltisinden 0,5 ml alınıp üzerine 1,5 ml metanol ilave edilir. Ligant çözeltisi şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır ve spektrumu kaydedilir. Daha sonra ligant çözeltisi bg okutulur. Bu şekilde liganttan gelebilecek pikler sıfırlanmış olur.
- 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,5’er ml ve metanolden 1 ml alınarak bir deney tüpünde karıştırılır. **Son hacim, bu ve diğer bütün çözeltilerde aynı olup 2 ml olacak şekilde kullanılmıştır.**

- Ligant ve metal çözeltisi karışımı temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır. Karışımın IR spektrumu kaydedilir (bkz. Şekil 3.7 b).
- Elde edilen spektrumlar ile karşılaştırma yapmak amacıyla ligantın ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg'sine karşı alınmış ve kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.7 a,c).

2.3.1.2 Pmae Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

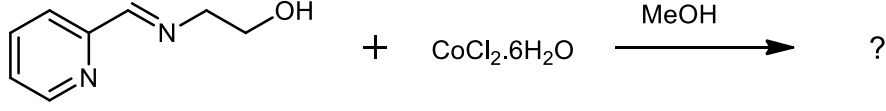


Şekil 2.10: Pmae ligantının Ni²⁺ kompleksleşmesi.

Kompleks oluşumundan önce ligantın ve NiCl₂'ün 0,1 M'lık metanoldeki çözeltileri hazırlanır. 0,1 M ligant çözeltisinden 0,5 ml alınıp üzerine 1,5 ml metanol ilave edilir. Ligant çözeltisi şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılıp spektrumu kaydedilir. Ardından ligant çözeltisi bg olarak kaydedilir. Bu sayede kompleks oluşumunda liganttan gelebilecek pikler sıfırlanmış olur. Sonra 0,1 M ligant ve 0,1 M NiCl₂·6H₂O çözeltilerinden 0,5'er ml alınıp üzerine 1 ml metanol ilave edilir ve deney tüpünde karıştırılır. Bu karışım bir şırınga yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve spektrumu kaydedilir. Ortaya çıkan spektrum kompleksleşmeye ait spektrumdur (bkz. Şekil 3.8 b).

Kompleksleşmeyle karşılaştırma yapmak için ligant çözeltisi ve metal ligant çözeltisinin IR spektrumları metanol bg'sine karşı okunup kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.8 a,c).

2.3.1.3 Pmae Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



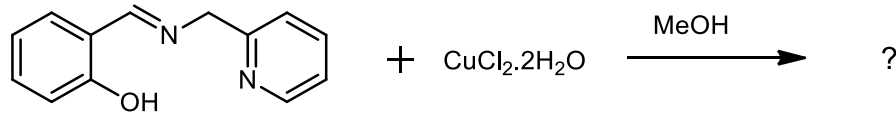
Şekil 2.11: Pmae ligantının Co^{2+} kompleksleşmesi.

FT-IR’de kompleks oluşumunu inceleyebilmek için ilk önce 0,1 M ligant ve 0,1 M CoCl_2 ’nin metanoldeki çözeltileri hazırlanır. Elimizdeki 0,1 M ligant çözeltisinden 0,5 ml alındıktan sonra üzerine 1,5 ml metanol ilave edilerek karıştırılır. Ligant çözeltisi temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır. Spektrumu kaydedilir. Ligant çözeltisi bg olarak kaydedilerek kompleks oluşumunda liganttan gelebilecek titreşimlerin sıfırlanması sağlanır. Ardından 0,5 ml 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,5 ml 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden alınıp üzerine 1 ml metanol ilave edilir ve deney tüpünde karıştırılır. Karışım bir enjektör yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu alınır. Bu sayede kompleksleşmeye ait spektrum elde edilmiş olur (bkz. Şekil 3.9 b).

Kompleksleşme ortamıyla karşılaştırma yapmak amacıyla ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından oluşan kompleks çözeltisinin IR spektrumu metanol bg’sine karşı alınarak kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.9 a,c).

2.3.2 2-(((piridin-2-ylmetil)imino)metil]fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

2.3.2.1 Pmimph Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

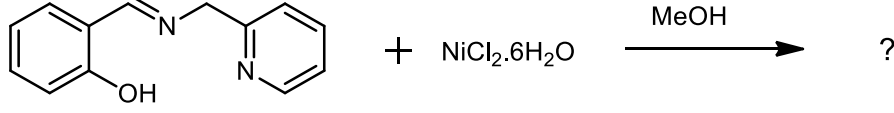


Şekil 2.12: Pmimph ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi.

Kompleks oluşumunu FT-IR sıvı hücresinde incelemeye önce 0,1 M pmimph ligant çözeltisi ve 0,1 M CuCl_2 çözeltisi hazırlanır. Ligant çözeltisinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1,5 ml metanol eklenir. Karıştırılır ve IR sıvı hücresine aktararak spektrumu kaydedilir. Ligant çözeltisi daha sonra bg olarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşumunda liganttan gelen pikler yok sayılmış olur. 0,1 M ligant ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,5 ml olmak üzere alınıp deney tüpünde karıştırılır. Karışımın olduğu deney tüpüne 1 ml metanol ilave edilir. Homojen karışım temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla alınarak IR sıvı hücresine aktarılır. Kompleksin IR spektrumu kaydedilir (bkz. Şekil 3.10 b).

Karşılaştırma yapabilmek için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleksin IR spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.10 a,c).

2.3.2.2 Pmimph Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

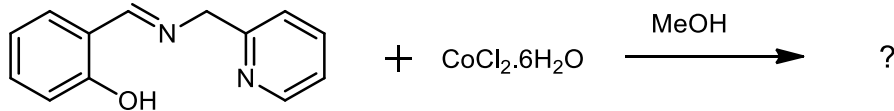


Şekil 2.13: Pmimph ligantının Ni²⁺ kompleksleşmesi.

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR sıvı hücresinde inceleyebilmemiz için önce 0,1 M ligant çözeltisi ve 0,1 M NiCl₂ çözeltileri hazırlanır. Ligant çözeltisinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1,5 ml metanol ilave edilerek şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır. Sonra IR spektrumu kaydedilir. Ligant çözeltisi bg olarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşumu sırasında liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. Ardından 0,1 M ligant ve NiCl₂·6H₂O çözeltilerinden 0,5'er ml alınarak üzerine 1 ml metanol ilave edilir ve bir deney tüpünde karıştırılır. Karışım şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu kaydedilir. Oluşan IR spektrumu kompleksleşme ortamına ait spektrumdur (bkz. Şekil 3.11 b).

Karşılaştırma yapılabilmesi için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleksin IR spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.11 a,c).

2.3.2.3 Pmimph Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



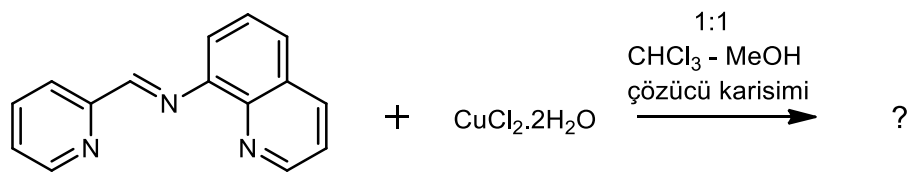
Şekil 2.14: Pmimph ligantının Co²⁺ kompleksleşmesi.

FT-IR sıvı hücresinde kompleks oluşumunu incelemekten önce 0,1 M ligant ve 0,1 M CoCl_2 çözeltileri hazırlanır. Ligant çözeltisinden 0,5 ml alınarak üzerine 1,5 ml metanol ilave edilerek karıştırılır ve IR spektrumu kaydedilir. Ardından ligant çözeltisi bg olarak kaydedilir. Bu sayede kompleks oluşum reaksiyonu sırasında liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. 0,1 M ligant çözeltisi ve 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,5'er ml alınır ve üzerine 1 ml metanol ilave edilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Oluşan karışım IR sıvı hücresine aktarılır ve IR spektrumu kaydedilir. Ortaya çıkan spektrum kompleksleşmeye ait spektrumdur (bkz. Şekil 3.12 b).

Karşılaştırma yapabilmek için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından ortaya çıkan kompleksin IR spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.12 a,c).

2.3.3 N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

2.3.3.1 Pmqa Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



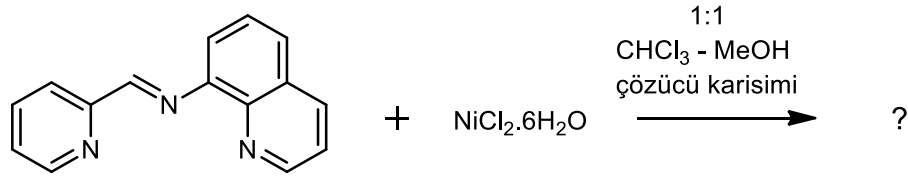
Şekil 2.15: Pmqa ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi.

Kompleks oluşumunu FT-IR sıvı hücresinde inceleyebilmek için ilk önce 0,1 M ligant çözeltisi ve 0,1 M CuCl_2 çözeltisi hazırlanır. Ardından ligant çözeltisinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1,5 ml 1:1 kloroform-metanoldan oluşan çözücü karışımı eklenir (Pmqa ligantı metanolde iyi çözünmediği için kloroform-metanol çözücü karışımı kullanılmıştır). Bir deney tüpünde karıştırılır ve IR spektrumu kaydedilir.

Sonraki adımda ligant çözeltisi bg olarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşumu sırasında liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. 0,1 M ligant ve 0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1 ml 1:1 kloroform-metanolden oluşan çözücü karışımı ilave edilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Karışım bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak IR spektrumu alınır ve kaydedilir (bkz. Şekil 3.13 b).

Karşılaştırma yapmak amacıyla ligant ve metal ligant çözeltisinden elde edilen kompleksin IR spektrumları 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı bg'sine karşı alınarak kaydedilir (bkz. Şekil 3.13 a,c).

2.3.3.2 Pmq Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

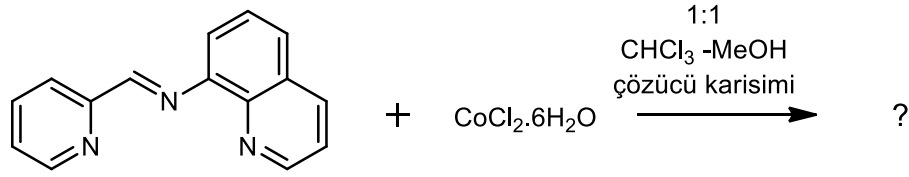


Şekil 2.16: Pmq ligantının Ni^{2+} kompleksleşmesi.

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR sıvı hücresinde inceleyebilmemiz için 0,1 M ligant çözeltisi ve 0,1 M NiCl_2 çözeltisi 1:1 kloroform-metanol karışımında hazırlanır. Ligant çözeltisinden 0,5 ml alınarak üzerine 1,5 ml 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı eklenir ve IR spektrumu alınarak kaydedilir. Ardından ligant çözeltisi bg alınarak kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşimlerin sıfırlanması sağlanır. 0,1 M ligant çözeltisi ve 0,1 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1 ml çözücü karışımından eklenerek bir deney tüpünde karıştırılır. Elde edilen karışım temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır ve IR spektrumu alınır. Ortaya çıkan spektrum kompleks oluşumuna ait spektrumdur (bkz. Şekil 3.14 b).

Karşılaştırma yapabilmemiz için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleksin IR spektrumları 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı bg'sine karşı alınarak kaydedilir (bkz. Şekil 3.14 a,c).

2.3.3.3 Pmq Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.17: Pmq ligantının Co^{2+} kompleksleşmesi.

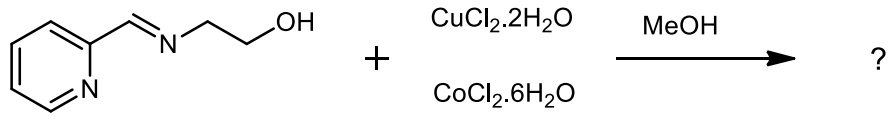
FT-IR’de kompleks oluşumunu inceleyebilmemiz için önce 0,1 M ligant ve 0,1 M CoCl_2 çözeltilerinden hazırlanır. Ligant çözeltisinden 0,5 ml alınır ve üzerine 1,5 ml 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımından eklenerek bir deney tüpünde karıştırılır ve IR spektrumu alınır. Sonraki adımda ligant çözeltisi bg alınarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşum reaksiyonu sırasında liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. Ardından 0,1 M ligant ve 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinden 0,5’er ml alınarak üzerine 1 ml 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımından eklenir. Daha sonra bir deney tüpünde karıştırılarak bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır. IR spektrumu alınır. Ortaya çıkan spektrum kompleksleşmeye ait spektrumdur (bkz. Şekil 3.15 b).

Karşılaştırma yapabilmek amacıyla ligant çözeltisini ve metal ligant karışımından oluşan kompleksin IR spektrumları çözücü karışımı bg’sine karşı alınarak kaydedilir (bkz. Şekil 3.15 a,c).

2.4 Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücresinde FT-IR ile Belirlenmesi

2.4.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

2.4.1.1 Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.18: Pmae ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi.

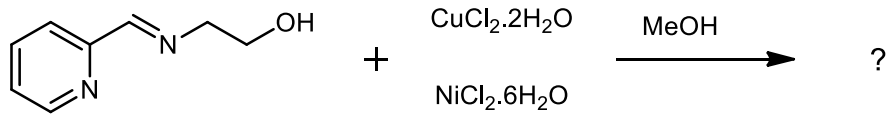
Ligantın hangi metal iyonu ile kompleksleşme yaptığını FT-IR sıvı hücresinde belirleyebilmek için ligantın ve metal tuzlarının 0,1 M'lık stok çözeltileri hazırlanır.

- 0,5 ml ligant çözeltisinden ve 1,5 ml metanolden bir mikropipet yardımıyla alınarak bir deney tüpünde karıştırılır. Karışım IR sıvı hücresine aktarılır ve IR cihazında bg olarak okutulur. Bu şekilde ligant çözeltisi bg okutulduğu için kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur.
- 0,5'er ml Cu^{2+} ve Co^{2+} metal çözeltileri ve 0,5 ml metanol mikropipetle çekilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine 0,5 ml ligant çözeltisinden ilave edilerek homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım IR cihazında okutulur. Ortaya çıkan IR spektrumu kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.16 b).
- Kompleks oluşumunda ligantın hangi metali seçtiğini öğrenebilmek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Co çözeltilerinin metanol bg'sine karşı spektrumları alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.16 a,c,d).

Seçimlilik çalışmalarında bg tanımlanan ligant çözeltisindeki ligant konsantrasyon ile seçimlilik ortamındaki çözeltideki ligant konsantrasyonları ve

ortamdaki metal iyonu (iki metal) konsantrasyonları birbirine eşit olacak şekilde ayarlanmıştır.

2.4.1.2 Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

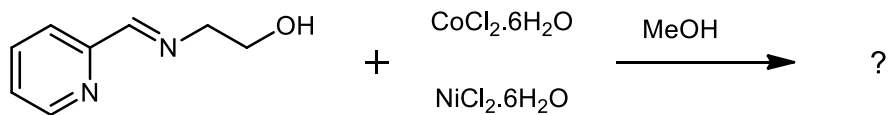


Şekil 2.19: Pmae ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0,1 M'lık stok çözeltileri hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden ve 1,5 ml metanolden mikropipet yardımıyla alınarak deney tüpünde karıştırılır. Şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılır ve IR'de bg olarak okutulur. Böylece kompleks oluşum reaksiyonunda liganttan gelen titreşim pikleri sıfırlanmış olur. Ardından Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal çözeltilerinden 0,5'er ml alınarak üzerine 0,5 ml metanol ilave edilerek karıştırılır. 0,5 ml ligant da eklenerek homojen bir karışım elde edilir. Karışım IR sıvı hücresine şırınga yardımıyla aktarılır ve IR cihazında okutulur. Ortaya çıkan spektrum kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.17 b).

Kompleksleşme ortamında hangi metal iyonunun seçildiğini anlayabilmek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Ni çözeltilerinin metanol bg'sine karşı spektrumları alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.17 a,c,d).

2.4.1.3 Pmae Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



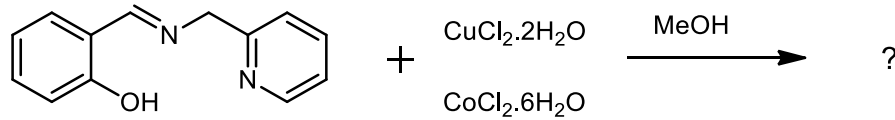
Şekil 2.20: Pmae ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0,1 M'lık metanol çözeltileri hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden ve 1,5 ml metanolden mikropipetle alınarak deney tüpünde karıştırılır. Karışım IR sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında bg olarak okutulur. Bu sayede kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşim pikleri yok sayılmış olur. Co^{2+} ve Ni^{2+} metal çözeltilerinden 0,5'er ml alınır ve üzerine 0,5 ml metanol eklenir. Ardından ligant çözeltisinden 0,5 ml alınarak eklenir ve homojen bir karışım elde edilir. Şırıngayla sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.18 b).

Ligantın hangi metal iyonunu seçtiğini belirleyebilmek için ligantın, ligant-Co ve ligant-Ni çözeltilerinin spektrumları metanol bg'sine karşı spektrumları alınarak karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 3.18 a,c,d).

2.4.2 2-(((piridin-2-ylmetil)imino)metil)fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

2.4.2.1 Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



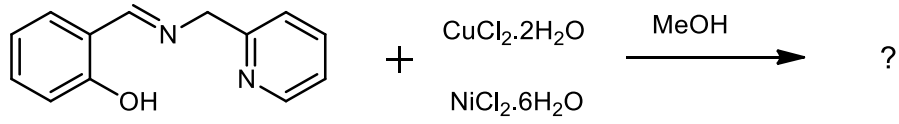
Şekil 2.21: Pmimph ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0,1 M'lık çözeltileri metanolde hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden mikropipetle alınarak 1,5 ml metanolde karıştırılır. Karışım IR cihazında okutulur ve spektrumu kaydedilir. Bu spektrum daha sonra bg alınarak kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşimlerin sıfırlanması sağlanır. Cu^{2+} ve Co^{2+} metal çözeltilerinden 0,5'er ml ve ligant çözeltisinden 0,5 ml alınarak deney tüpünde karıştırılır. Homojen karışıma 0,5 ml metanol de eklenerek son hacmin 2 ml olması sağlanır. Ardından karışım sıvı

hücreesine aktararak IR spektrumu kaydedilir. Elde edilen spektrum kompleksleşmeye aittir (bkz. Şekil 3.19 b).

Ligantın hangi metal iyonunu seçtiğini anlayabilmek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Co çözeltilerinin IR spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak karşılaştırma yapılmıştır (bkz. Şekil 3.19 a,c,d).

2.4.2.2 Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

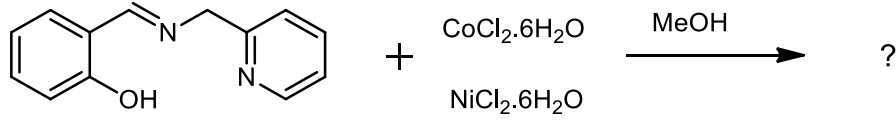


Şekil 2.22: Pmimph ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın ve metal tuzlarının 0,1 M'lık stok çözeltileri metanolde hazırlanır. Mikropipetle 0,5 ml ligant çözeltisinden alınarak üzerine 1,5 ml metanol ilave edilir. Elde edilen karışım IR cihazında okutulur. Ardından karışım bg olarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. Bir deney tüpüne Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal çözeltilerinden 0,5'er ml alınarak üzerine 0,5 ml metanol ilave edilir. Karışıma 0,5 ml ligant çözeltisinden de eklenir. Homojen karışım bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücreesine aktararak IR cihazında okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.20 b).

Ligantın hangi metal iyonunu seçtiğini belirlemek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Ni çözeltilerinin spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 3.20 a,c,d).

2.4.2.3 Pmimph Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

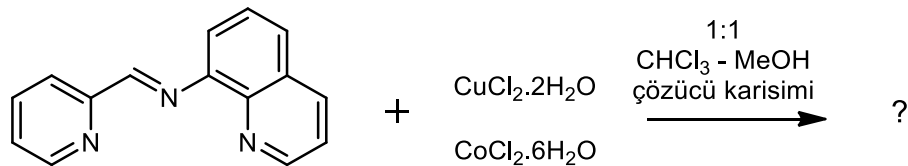


Şekil 2.23: Pmimph ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0,1 M'lık metanol çözeltileri hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden mikropipetle alınarak bir deney tüpüne aktarılır. Üzerine 1,5 ml metanol eklenerek karıştırılır ve IR cihazında okutulur. Ardından bg olarak kaydedilip kompleks oluşumunda liganttan gelebilecek titreşim piklerinin sıfırlanması sağlanır. Başka bir deney tüpüne 0,5'er ml Co^{2+} ve Ni^{2+} metal çözeltilerinden alınır. Üzerine 0,5'er ml ligant çözeltisinden ve metanolden eklenerek homojen bir karışım elde edilir. Karışım IR cihazında okutulur. Ortaya çıkan spektrum kompleksleşmeye aittir (bkz. Şekil 3.21 b). Kompleksleşme ortamında hangi metal iyonunun tercih edildiğini belirleyebilmek için ligantın, ligant-Co ve ligant-Ni çözeltilerinin spektrumları metanol bg'sine karşı alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.21 a,c,d).

2.4.3 N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

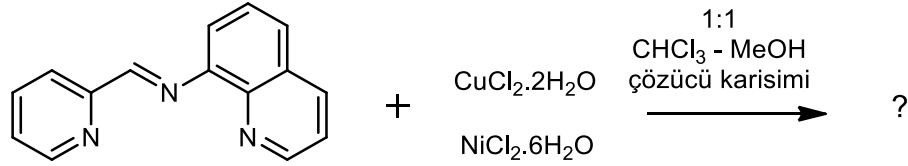
2.4.3.1 Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.24: Pmqa ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0.1 M'lık 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımındaki çözeltileri hazırlanır (Pmq ligantı metanolde iyi çözünmediği için çözeltiler 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımında hazırlanmıştır.). 0,5 ml ligant çözeltisinden alınarak üzerine 1,5 ml çözücü karışımı eklenir. Karışım sıvı hücresine aktarılır ve IR cihazında okutulur. Ardından bg olarak kaydedilir. Böylece kompleks oluşumunda liganttan gelen titreşimler yok sayılmış olur. Bir deney tüpüne 0,5'er ml Cu^{2+} ve Co^{2+} metal çözeltileri eklenir. Üzerine 0,5 ml ligant çözeltisi eklenerek karıştırılır. En son 0,5 ml çözücü karışımı da eklenerek homojen bir karışım olması sağlanır. Karışım şırınga yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve IR cihazında okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşmeye aittir (bkz. Şekil 3.22 b). Kompleksleşme ortamında hangi metal iyonunun tercih edildiğini belirlemek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Co çözeltilerinin spektrumları çözücü karışımı bg'sine karşı alınarak karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 3.22 a,c,d).

2.4.3.2 Pmq Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

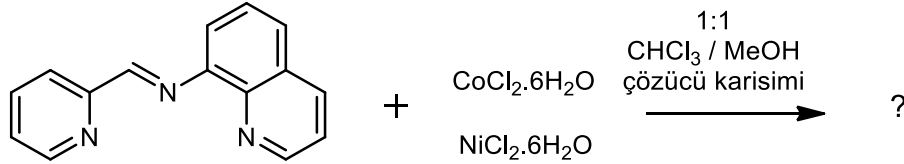


Şekil 2.25: Pmq ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın ve metal tuzlarının 0,1 M'lık stok çözeltileri 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımında hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden mikropipetle alınarak üzerine 1,5 ml çözücü karışımı eklenir. Karışım sıvı hücresine aktarılarak cihazda okutulur. Ardından bg olarak kaydedilerek kompleks oluşumunda liganttan gelebilecek titreşim pikleri sıfırlanmış olur. 0,5'er ml Cu^{2+} ve Ni^{2+} çözeltilerinden eklenerek üzerine 0,5'er ml ligant çözeltisinden ve çözücü karışımından ilave edilir ve homojen bir karışım oluşturulması sağlanır. Karışım sıvı hücresine bir şırınga yardımıyla aktarılarak cihazda okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.23 b). Ligantın hangi metal iyonunu seçtiğini belirleyebilmek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Ni çözeltilerinin spektrumları 1:1

kloroform-metanol çözücü karışımı bg'sine karşı alınarak karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 3.23 a,c,d).

2.4.3.3 Pmq Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



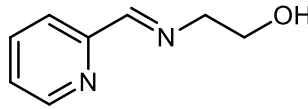
Şekil 2.26: Pmq ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimleri.

Ligantın, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0,1 M'lık 1:1 kloroform-metanol çözeltileri hazırlanır. 0,5 ml ligant çözeltisinden alınarak üzerine 1,5 ml çözücü karışımı ilave edilir. Karışım sıvı hücrelerine aktararak IR cihazında spektrumu alınır. Ardından bg olarak kaydedilir. Bu şekilde kompleks oluşum ortamında liganttan gelen titreşimler yok sayılır. 0,5'er ml metal çözeltilerinden bir deney tüpüne alınarak üzerine 0,5 ml ligant çözeltisinden ve 0,5 ml çözücü karışımından eklenir. Homojen karışım bir şırınga yardımıyla sıvı hücrelerine aktararak cihazda spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamına aittir (bkz. Şekil 3.24 b). Ligantın hangi metal iyonunu seçtiğini belirleyebilmek için ligantın, ligant-Co ve ligant-Ni çözeltilerinin spektrumları çözücü karışımı bg'sine karşı alınarak karşılaştırılmıştır (bkz. Şekil 3.24 a,c,d).

3. BULGULAR

3.1 Çalışmada Kullanılan Ligantların Yapısal Analizleri

3.1.1 Pmae Ligantının Yapısal Analizi

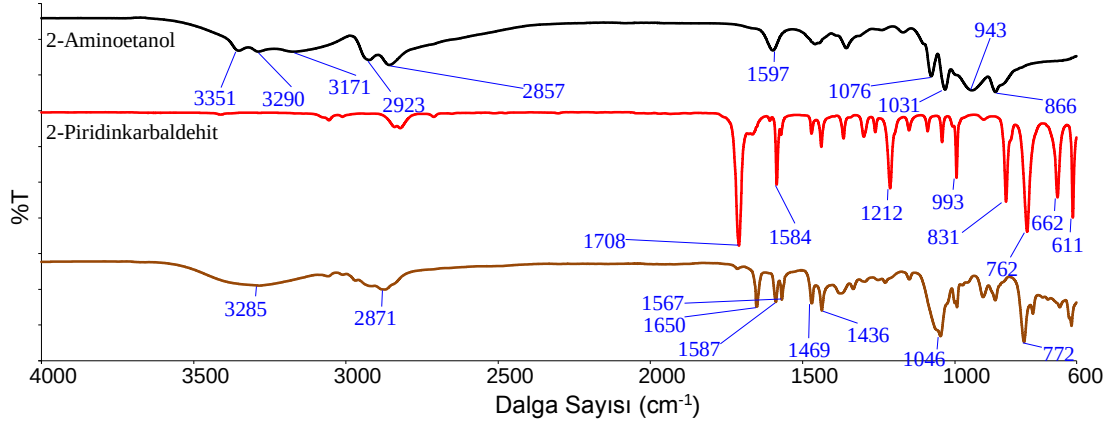


Şekil 3.1: Pmae ligantı.

Pmae ligantı sentezinin olup olmadığını anlamak için giriş maddelerinin ve ligantın IR spektrumları alınmıştır. IR spektrumlarında özellikle giriş maddelerindeki fonksiyonel grupların yaptığı titreşim piklerinin kaybolması veya ligantta farklı fonksiyonel grupların yaptığı titreşim piklerinin oluşmasına bakılarak karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 3.2’de incelenirse 2-aminoetanolün 3351 ve 3290 cm^{-1} ’deki NH_2 asimetrik ve simetrik gerilmelerinden kaynaklanan karakteristik amin pikleri görülmektedir. Her ne kadar 3351 cm^{-1} ’den 3000 cm^{-1} ’lere kadar alkolik O-H karakteristik piki amin piklerini kapatsa da primer amine ait ikili pik belli olmaktadır. 2-piridinkarbaldehite ait olan 1708 cm^{-1} ’deki karakteristik karbonil grubu piki de görülmektedir. Liganda ait spektrumda ise giriş maddelerine ait fonksiyonel grupların pikleri kaybolmuştur. Buna karşın ligantın spektrumunda 1650 cm^{-1} ’deki iminden ($-\text{C}=\text{N}-$) kaynaklanan pikin olması ligantın sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3285 cm^{-1} ’deki geniş pik olan karakteristik alkolik O-H piki de ligantın spektrumunda görülmektedir (Şekil 3.2).

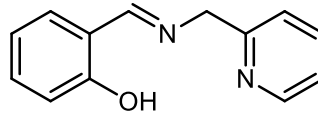
^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 2.9 (exc. 1H, OH), 3.78 (t, 2H), 3.91 (t, 2H), 7.28 (m, 1H), 7.69 (t, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.38 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.60 (d, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 62.0 ($-\text{CH}_2-\text{N}$), 63.3 ($-\text{CH}_2-\text{O}$), 121.5, 124.5, 136.5, 149.4, 153.9 (Ar-H), 163.2 ($\text{C}=\text{N}$).



Şekil 3.2: 2-aminoetanölün, 2-piridinkarbaldehitin ve pmae ligantının IR spektrumları.

3.1.2 Pmimph Ligantının Yapısal Analizi

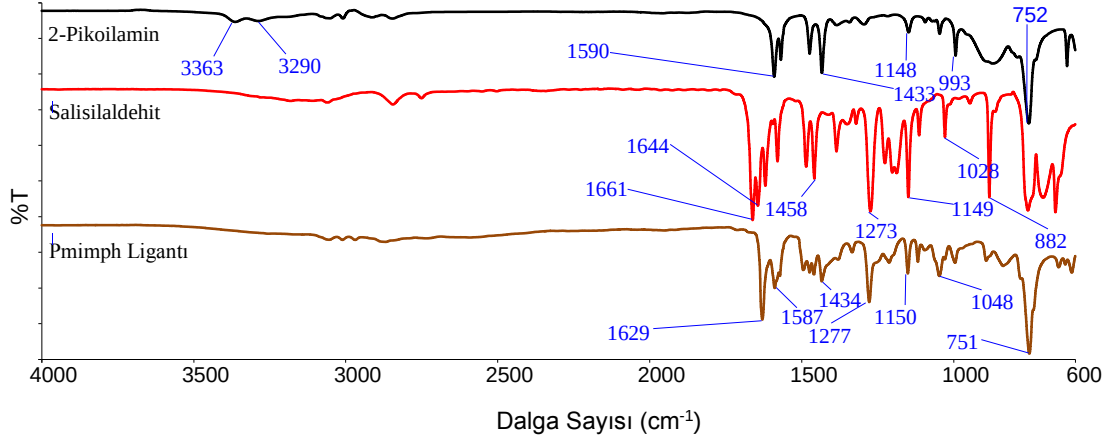


Şekil 3.3: Pmimph ligantı.

Pmimph ligantı ve giriş maddelerinin IR spektrumları alınarak bu spektrumlar Şekil 3.4'te karşılaştırılmıştır. 2-pikolaminin IR titreşimlerine bakılacak olursa 3363 ve 3290 cm^{-1} 'deki ikili pik, N-H bağının asimetrik ve simetrik geriliminden yani primer aminden kaynaklı piklerdir. Salisilaldehitin spektrumunda da 1661 cm^{-1} 'de karakteristik karbonil grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Pmimph ligantının spektrumuna baktığımızda ise giriş maddelerine ait fonksiyonel grupların titreşimlerinin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca ligantın fonksiyonel grubu olan imine ($-\text{C}=\text{N}-$) ait titreşim, 1629 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu da ligantın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 3.4).

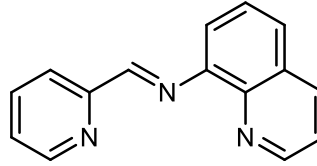
^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 6.78 (exc. 1H, OH), 4.92 (s, 2H), 6.90 (t, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.70 (t, 1H), 8.53 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.57 (d, 1H)

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) 65.0 ($-\text{CH}_2-\text{N}$), 117.0, 118.7, 122.0, 122.4, 128.3, 131.6, 132.5, 136.9, 149.3, 157.9, 161.0, (Ar-H), 166.8 ($\text{C}=\text{N}$).



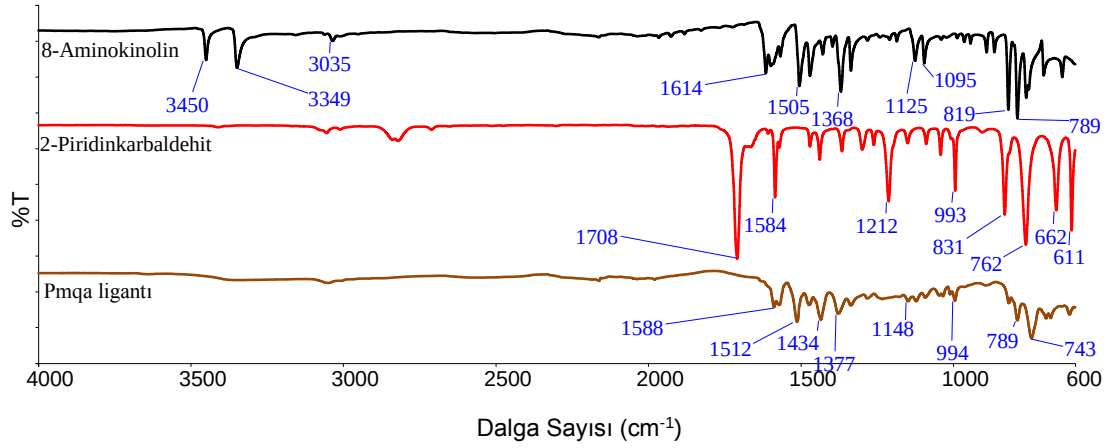
Şekil 3.4: 2-pikoilaminin, salisilaldehitin ve pmimph ligantının IR spektrumları.

3.1.3 Pmqı Ligantının Yapısal Analizi



Şekil 3.5: Pmqı ligantı.

Şekil 3.6’da pmqı ligantı ve giriş maddelerinin IR spektrumları alınarak karşılaştırılmıştır. 8-aminokinolinin spektrumuna baktığımızda 3450 ve 3349 cm^{-1} ’deki pikler N-H bağının simetrik ve asimetrik geriliminden kaynaklı piklerdir. Bu ikili pik primer aminin karakteristik pikleridir. 2-piridinkarbaldehitin spektrumuna bakıldığında ise 1708 cm^{-1} ’de, karbonil grubuna ait karakteristik titreşim görülmektedir. Ayrıca 1584 cm^{-1} ’de, piridin halkasından kaynaklanan bir titreşim bulunmaktadır. Pmqı ligantının spektrumunda 1588 cm^{-1} ’de iminden ($-\text{C}=\text{N}-$) kaynaklanan titreşim görülmektedir. Bu pikin olması ve giriş maddelerine ait fonksiyonel grupların piklerinin olmaması ligantın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: 8-aminokinolinin, 2-piridinkarbaldehitin ve pmqı ligantının IR spektrumları.

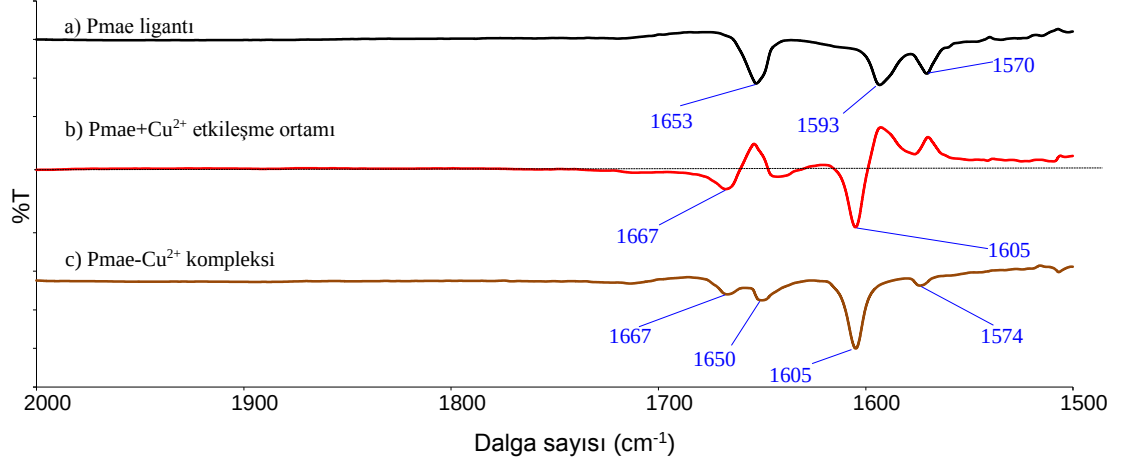
3.2 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

3.2.1 Pmae Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

3.2.1.1 Pmae Ligantının Cu²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

Çözelti ortamında pmae ligantının Cu²⁺ metal iyonuyla kompleksleşmesini incelemek için bölüm 2.3.1.1’de yer alan adımlar uygulanmış olup şekil 3.7’deki spektrumlar elde edilmiştir. Şekil 3.7 a’ya bakıldığında ligantın metanol bg’sine karşı alınmış spektrumu görülmektedir. 1653 cm⁻¹’de C=N çift bağından kaynaklanan pik bulunmaktadır. Pmae+Cu²⁺ etkileşme ortamının ligant bg’ye karşı alınmış Şekil 3.7 b spektrumuna bakıldığında ise liganttan kaynaklanan 1653, 1593 ve 1570 cm⁻¹’deki pikler transmitans çizgisinin üstünde çıkmıştır. Ayrıca 1605 cm⁻¹’deki pikin transmitans çizgisinin altında çıkması kompleksleşmenin olduğunu göstermektedir. Ortamdaki ligant Cu²⁺ iyonu ile etkileşerek kompleks oluşturmuş ve liganta ait pikler azaldığı için transmitans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Aynı şekilde komplekse ait pikler arttığı için transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Pmae-Cu²⁺ kompleksine ait

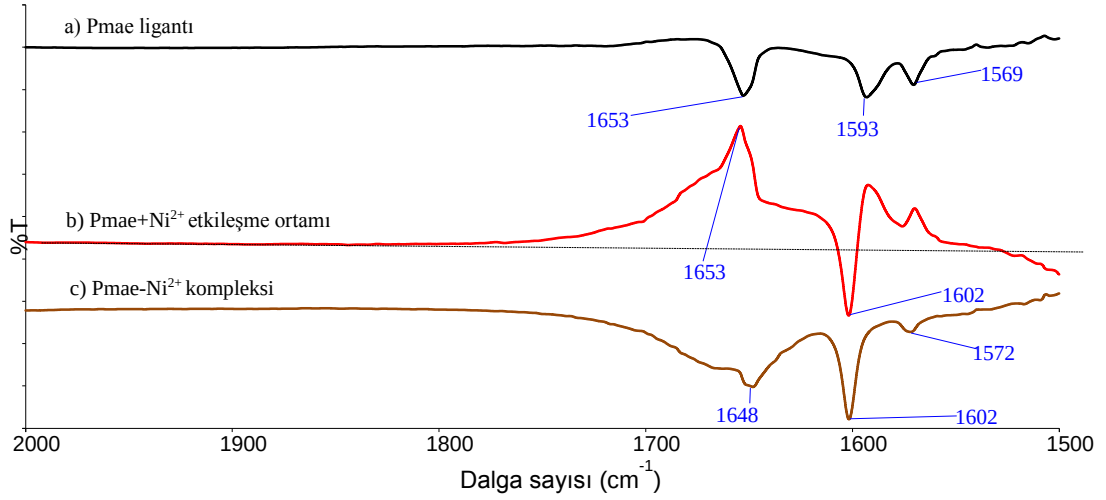
Şeki 3.7 c'deki spektrumda da 1667 cm^{-1} 'deki pik, metal tuzunun hidrat suyuna ait titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.7: (a) pmae ligantın, (b) ligant + Cu^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.1.2 Pmae Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

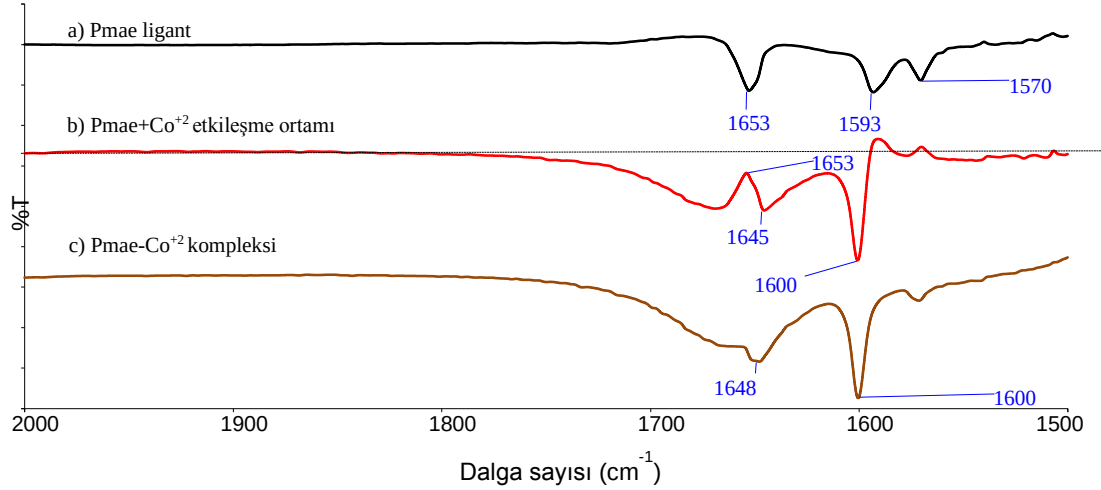
Kompleksleşmenin incelenmesi için elde edilen spektrumlar Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8 a'da 1653 cm^{-1} 'deki pikin ligantın C=N çift bağından kaynaklandığı görülmektedir. Pmae + Ni^{2+} etkileşme ortamına ait spektrumda ise (Şekil 3.8 b) 1653 , 1593 ve 1570 cm^{-1} 'deki pikler transmittans çizgisinin üzerine çıkmıştır. Ayrıca 1602 cm^{-1} 'de ligantta olmayan yeni bir pik gözlenmiştir ve bu pik transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Şekil 3.8 c'de 1648 cm^{-1} 'deki pikin de oluşması bu kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.8: (a) pmae ligantının, (b) ligant + Ni²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.1.3 Pmae Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

Pmae ligantının Co²⁺ metal iyonuyla kompleks oluşumuna ait spektrumlar Şekil 3.9'daki şekilde elde edilmiştir. Şekil 3.9 b'de Pmae + Co²⁺ etkileşme ortamına ait spektrum verilmiştir. Bu spektrum ligantın ve Pmae-Co²⁺ kompleksinin spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Şekil 3.9 a'da 1653 cm⁻¹'deki pik, imin grubuna aittir. Şekil 3.9 b'de 1653, 1593 ve 1570'deki pikler transmitans çizgisinin üzerindedir. Ayrıca 1600 ve 1645 cm⁻¹'deki pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu piklerin oluşması kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

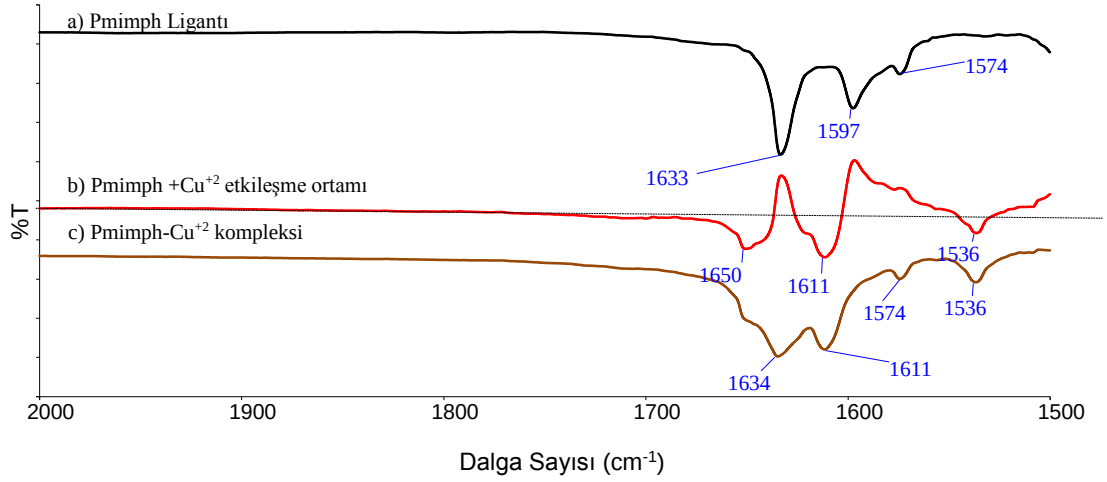


Şekil 3.9: (a) pmae ligantın, (b) ligant + Co²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.2 Pmimph Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

3.2.2.1 Pmimph Ligantının Cu²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

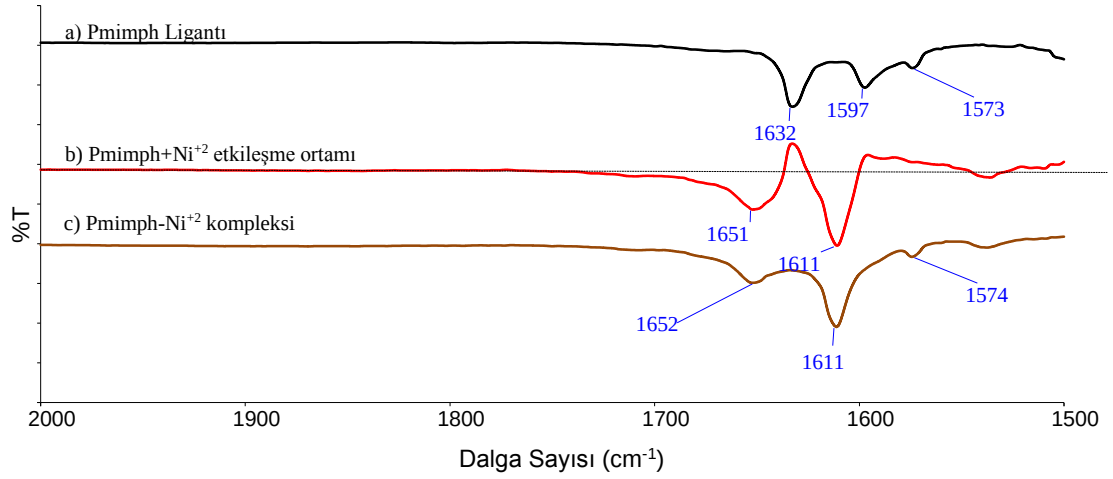
Bölüm 2.3.2.1’ deki adımları uygulayarak Şekil 3.10’daki IR spektrumları elde edilmiştir. Pmimph ligantına ait spektrum Şekil 3.10 a’da görülmektedir. 1633 cm⁻¹’deki pik, liganttaki imin grubuna (C=N) aittir. Pmimph + Cu²⁺ etkileşme ortamının spektrumunda ise 1633 ve 1597 cm⁻¹’deki pikler transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır (Şekil 3.10 b). Buna karşılık 1650, 1611 ve 1536 cm⁻¹’de piklerin transmittans çizgisinin altında çıkması kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.10: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Cu²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.2.2 Pmimph Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

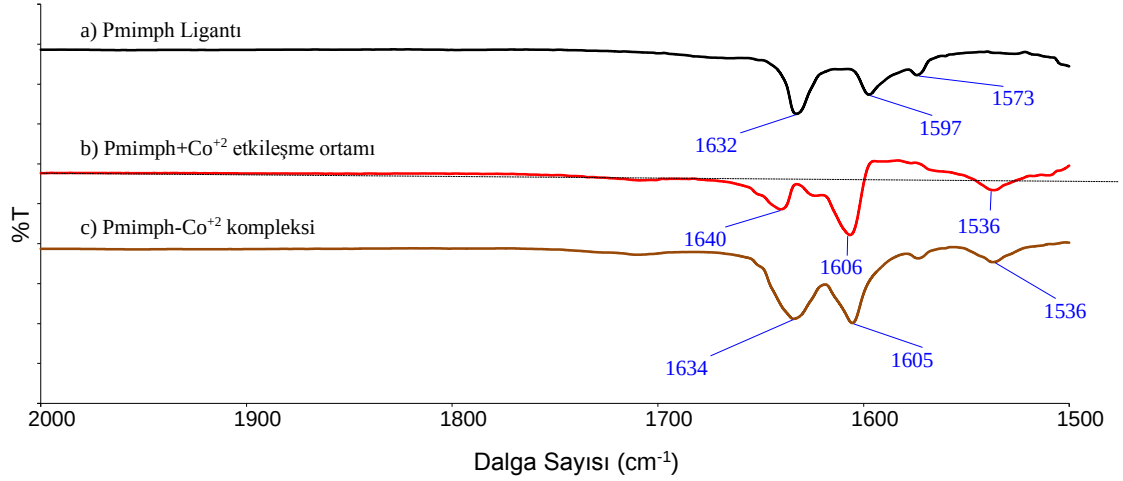
Kompleks oluşumuna ait spektrumlar Şekil 3.11’de verilmiştir. Şekil 3.11 a’daki spektrumda ligant, 1632 cm⁻¹’de pik vermiştir. Bu pik ligantın imin grubuna ait olup Pmimph + Ni²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda transmittans çizgisinin üzerine çıkmıştır (Şekil 3.11 b). Ayrıca ligant spektrumunda 1597 cm⁻¹’deki pik de transmittans çizgisinin üzerindedir. Bununla beraber 1651 ve 1611 cm⁻¹’deki pikler transmittans çizgisinin altında çıkarak kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.11: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Ni²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.2.3 Pmimph Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

Pmimph ligantının Co²⁺ metal iyonu ile kompleks oluşumuna ait spektrumlar Şekil 3.12’de verilmiştir. Liganta ait spektrumda 1632 cm⁻¹’de C=N piki görülmektedir (Şekil 3.12 a). Pmimph + Co²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda ise 1632 ve 1597 cm⁻¹’deki pikler transmittans çizgisinin üzerindedir. Buna karşılık 1640, 1606 ve 1536 cm⁻¹’deki pikler ise yeni pikler olup transmittans çizgisinin altında ortaya çıkmıştır (Şekil 3.12 b). Dolayısıyla bu pikler kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

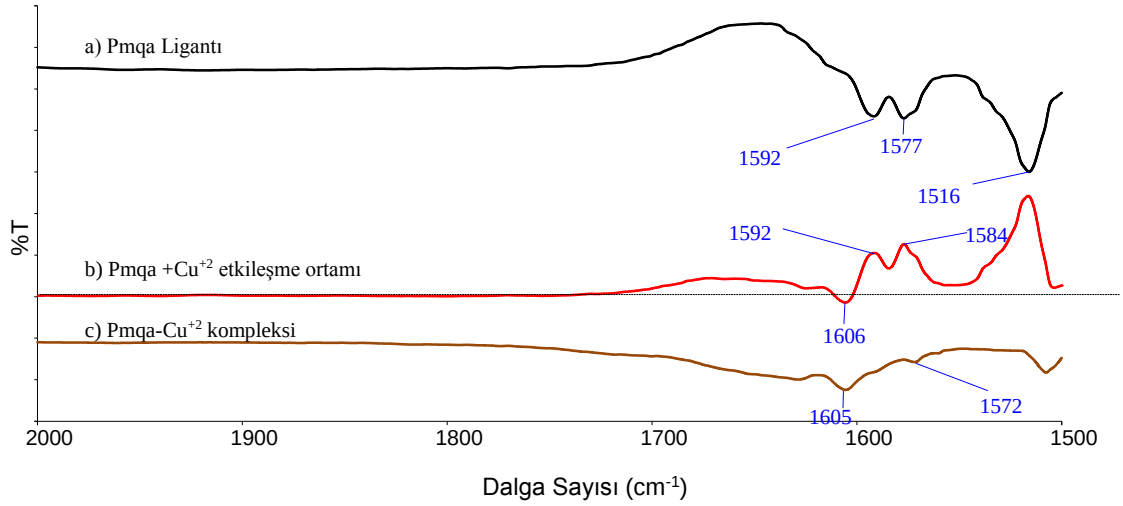


Şekil 3.12: (a) pmimph ligantının, (b) ligant + Co²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin metanoldeki IR spektrumları.

3.2.3 Pmq Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

3.2.3.1 Pmq Ligantının Cu²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

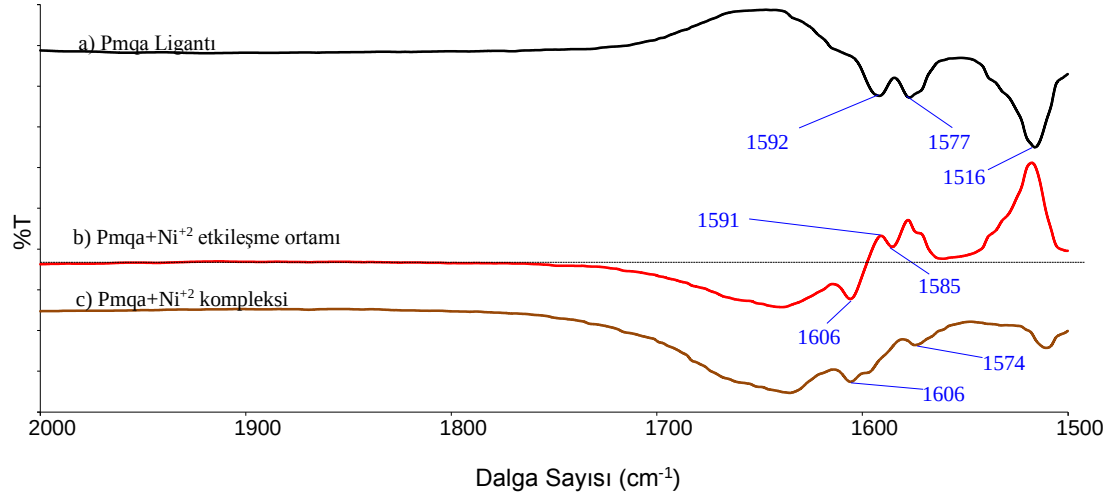
Çözelti ortamında kompleks oluşumunu inceleyebilmek için bölüm 2.3.3.1’de bahsedilen adımlar uygulanıp Şekil 3.13’deki IR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 3.13 a’ya bakıldığında 1592 ve 1577 cm⁻¹’de liganttan kaynaklanan iki tane pik bulunmaktadır. Pmq+Cu²⁺ etkileşme ortamının spektrumunda ise 1592, 1577 ve 1516 cm⁻¹’deki pikler transmitans çizgisinin üstünde çıkmış olup 1606 ve 1584 cm⁻¹’de kompleksten kaynaklı pikler elde edilmiştir (Şekil 3.13 b). Bu karşılaştırmalara dayanarak kompleksleşmenin gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.13: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Cu²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.

3.2.3.2 Pmq Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

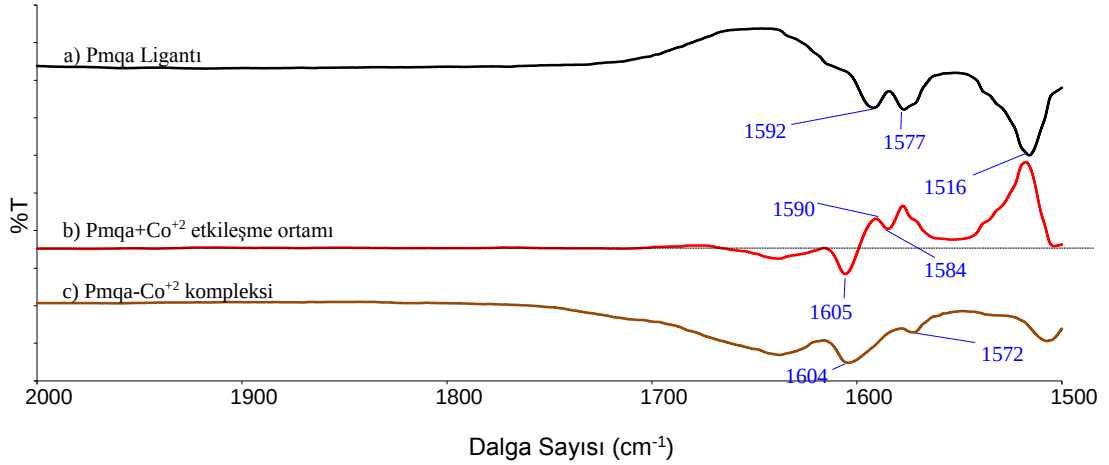
Şekil 3.14’de elde edilen IR spektrumlarında pmqa ligantının Ni²⁺ metal iyonuyla kompleksleşmesi incelenmiştir. Liganta ait spektruma bakıldığında 1592, 1577 ve 1516 cm⁻¹’de üç tane pik görülmektedir (Şekil 3.14 a). Pmq + Ni²⁺ etkileşme ortamını gösteren spektrumda 1592, 1577 ve 1516 cm⁻¹’deki bu üç pik transmittans çizgisinin üstüne çıkmıştır. Ayrıca 1606 ve 1585 cm⁻¹ civarlarında iki tane yeni pik oluşmuştur ve transmittans çizgisinin altındadır (Şekil 3.14 b). Bu pikler kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.14: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Ni²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni²⁺ kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.

3.2.3.3 Pmq Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile Belirlenmesi

Pmq ligantının kompleksleşmesiyle ilgili olarak ölçülen IR spektrumları, Şekil 3.15'te verilmiştir. 1592, 1577 ve 1516 cm⁻¹'de liganta ait pikler gözlenmiştir (Şekil 3.15 a). Pmq + Co²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda 1592, 1577 ve 1516 cm⁻¹'deki pikler transmittans çizgisinin üstüne çıkmış olup 1605 ve 1584 cm⁻¹'de yeni pikler gözlenmiştir. Bu pikler de transmittans çizgisinin altındadır. Bu karşılaştırmalara dayanarak kompleksleşmenin gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.15: (a) pmqa ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımındaki IR spektrumları.

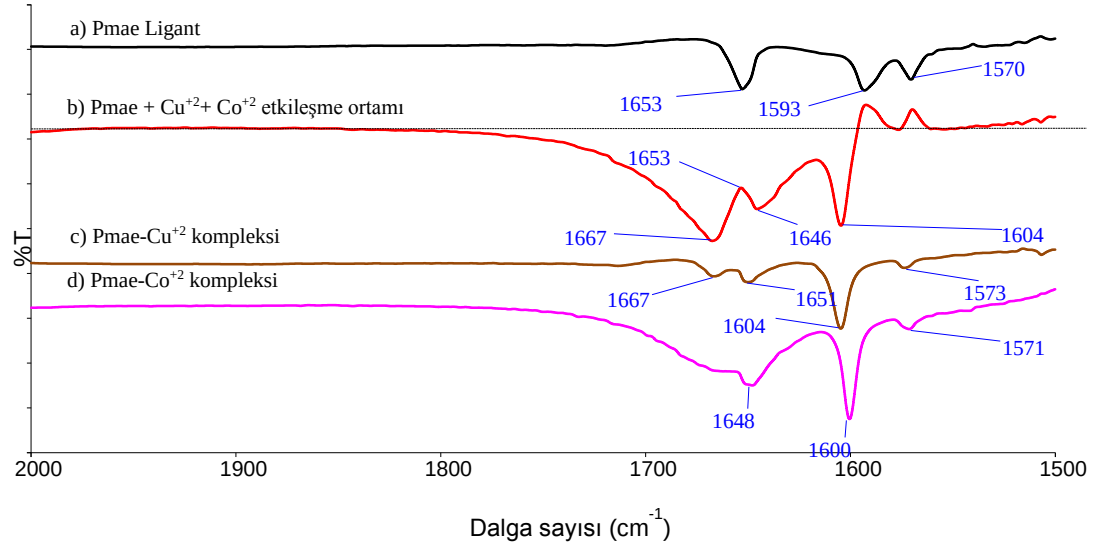
3.3 Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücresinde FT-IR ile İncelenmesi

3.3.1 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

3.3.1.1 Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

Pmae ligantının metallerle etkileşimi sırasında hangi metal iyonunu tercih ettiğini belirleyebilmek için bölüm 2.4.1.1’de verilen adımlar uygulanır. Pmae ligantı, pmae- Cu^{2+} ve pmae- Co^{2+} komplekslerine ait spektrumlar metanol bg’sine karşı alınmıştır (Şekil 3.16 a,c,d). Daha sonra pmae ligantı bg olarak okutulur. Bir deney tüpünde metanol, Cu^{2+} ve Co^{2+} metal iyonları pmae ligantıyla karıştırılarak homojen bir çözelti haline getirilir. Çözelti pmae ligantı bg’sine karşı okutulurak IR spektrumu alınır (Şekil 3.16 b). Liganta ait spektrumda 1653, 1593 ve 1570 cm^{-1} ’de üç tane pik gözlenmiştir (Şekil 3.16 a). Etkileşme ortamına ait spektrumda bu piklerin transmitans çizgisinin üstünde çıktığı görülmektedir. Ayrıca 1667 ve 1604 cm^{-1} ’deki pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu iki pikin özellikle pmae- Cu^{2+}

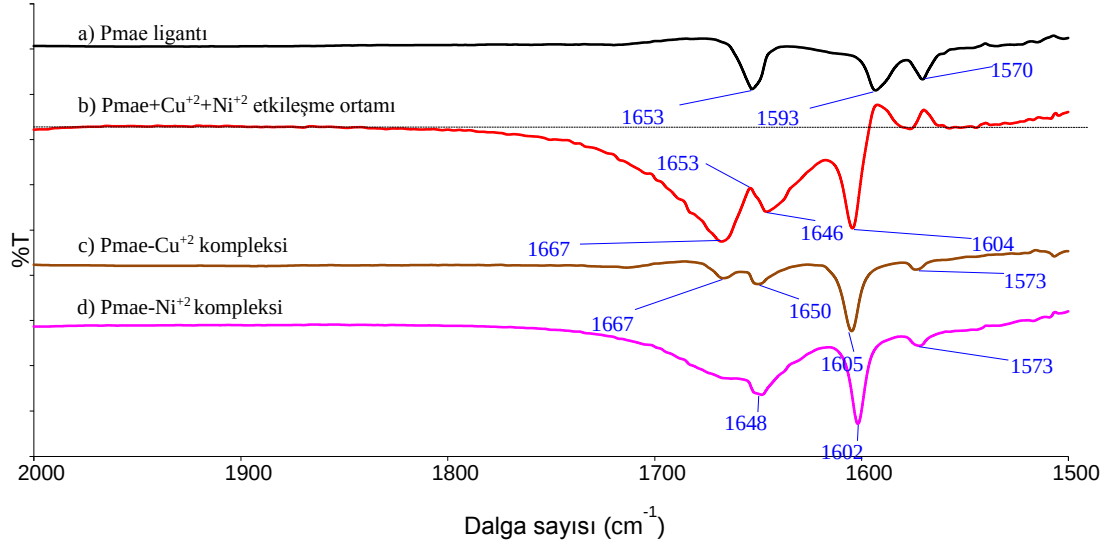
kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi pmae ligantının kompleksleşmede Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.16: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.1.2 Pmae Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

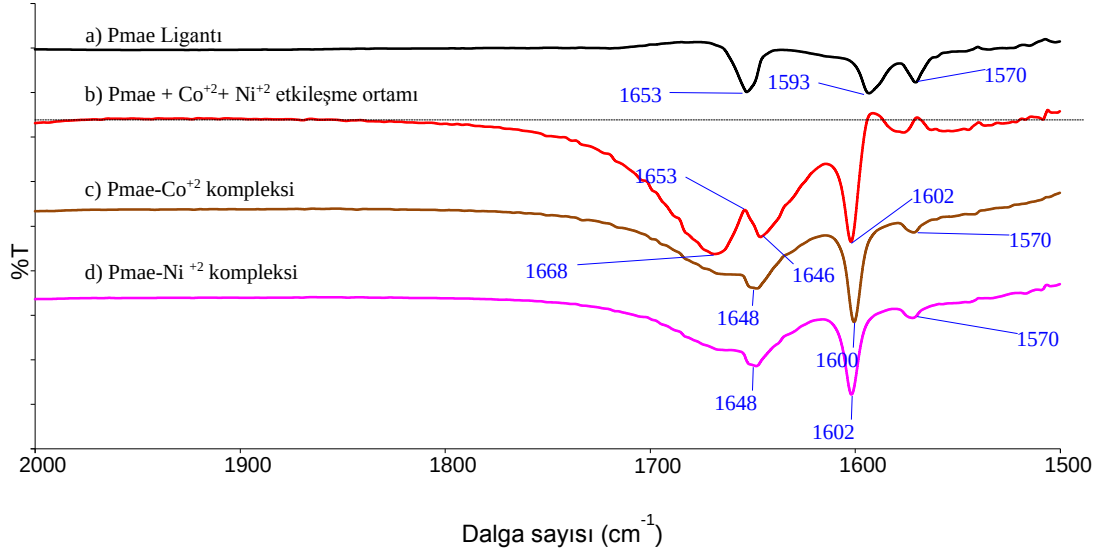
Şekil 3.17'de verilen IR spektrumları, pmae ligantının çözelti ortamındaki metal seçiciliğini belirlemek için bölüm 2.4.1.2'deki basamaklar uygulanarak elde edilmiştir. Şekil 3.17 a'ya bakıldığında 1653, 1593 ve 1570 cm^{-1} 'de ligantın imin grubuna ait pikler görülmektedir. Bu pikler etkileşme ortamına ait spektrumda transmitans çizgisinin üstünde çıkmıştır (Şekil 3.17 b). Ayrıca pmae ligantı bg olarak okutulduğunda kompleksleşmeden oluşan transmitans çizgisinin altında görülen pikler bulunmaktadır. Bu piklerden 1667 ve 1604 cm^{-1} 'deki pikler, pmae- Cu^{2+} kompleksine ait spektrumdaki piklere daha yakındır. Dolayısıyla pmae ligantının kompleks oluşumunda Cu^{2+} metal iyonunu tercih ettiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.17: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.1.3 Pmae Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

Bölüm 2.4.1.3'deki adımlar uygulanarak pmae ligantının çözelti ortamında metal seçiciliğini belirleyen IR spektrumları Şekil 3.18'de verilmiştir. Liganta ait spektrumda 1653, 1593 ve 1570 cm^{-1} 'de üç tane pik bulunmaktadır. Etkileşme ortamına ait spektrumda ise 1653, 1593 ve 1570 cm^{-1} 'deki pikler transmittans çizgisinin üstünde görülmektedir (Şekil 3.18 a,b). Etkileşme ortamına ait spektrumda pmae ligantı bg olarak kullanılmış olup ligantın hangi metalle kompleksleşme yaptığı belirlenmek istenmiştir. 1646 ve 1602 cm^{-1} 'deki pikler ise transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu pikler pmae- Ni^{2+} kompleksi spektrumundaki piklere daha yakındır. Bundan ötürü pmae ligantının kompleks oluşturmada Ni^{2+} metal iyonunu tercih ettiğini düşünebiliriz.

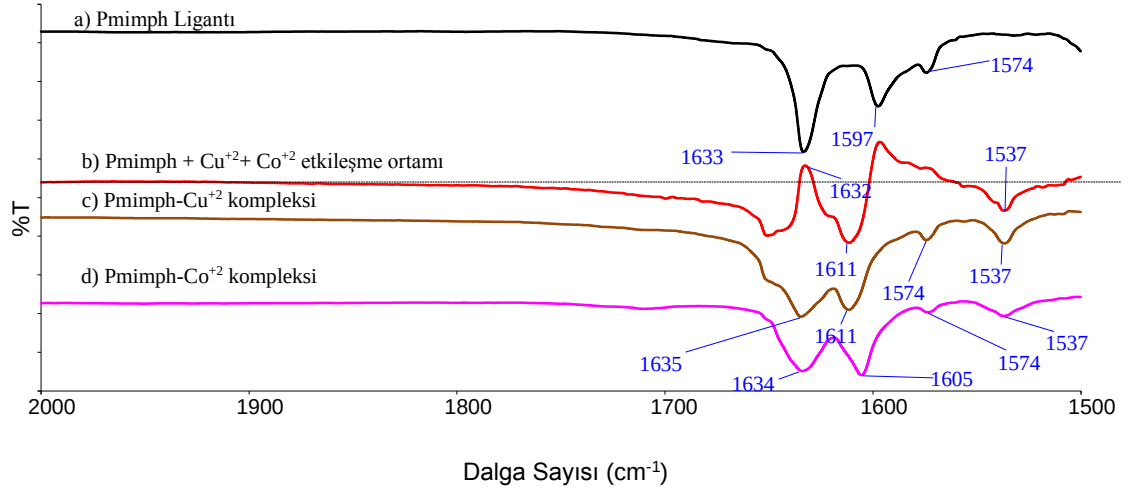


Şekil 3.18: (a) pmae ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.2 2-[[piridin-2-ylmetil]imino)metil]fenol (pmimph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

3.3.2.1 Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

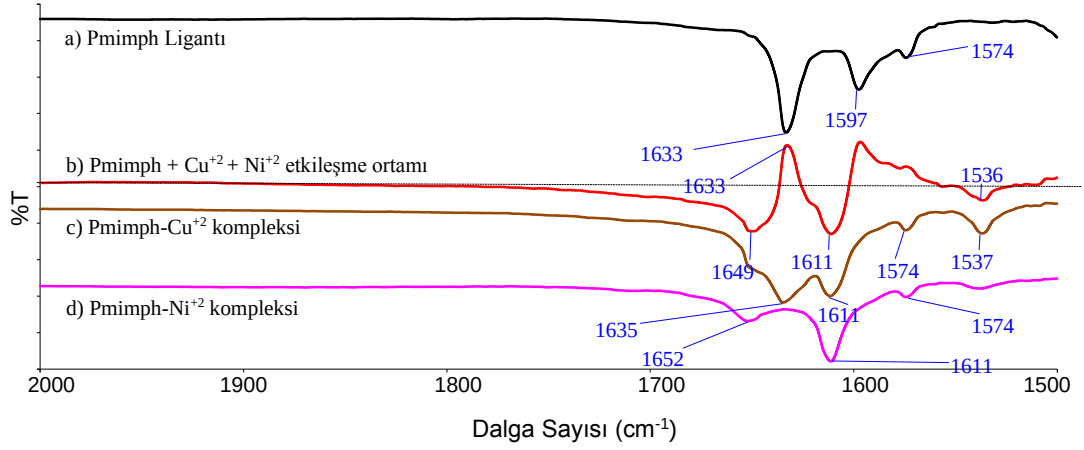
Pmimph ligantının çözelti ortamında hangi metali seçtiğini belirlemek için bölüm 2.4.2.1'deki basamaklar uygulanıp Şekil 3.19'daki IR spektrumları elde edilmiştir. Ligantın, pmimph- Cu^{2+} ve pmimph- Co^{2+} komplekslerinin metanol bg'sine karşı IR spektrumları okutulmuştur. Şekil 3.19 a'da 1633, 1597 ve 1574 cm^{-1} 'de liganta ait 3 tane pik gözlenmiştir. Daha sonra ligant bg okutulup metanol, ligant, Cu^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının homojen bir karışımında IR spektrumu alınır (Şekil 3.19 b). Diğer spektrumlarla karşılaştırma yapıldığında, etkileşme ortamının spektrumunda bulunan 1611 cm^{-1} 'deki pik pmimph- Cu^{2+} kompleksinin spektrumundaki pikle örtüşmektedir (Şekil 3.19 b,c,d). Buna göre pmimph ligantının kompleks oluşumunda Cu^{2+} metal iyonunu tercih ettiği görülmektedir.



Şekil 3.19: (a) pmimph ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.2.2 Pmimph Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

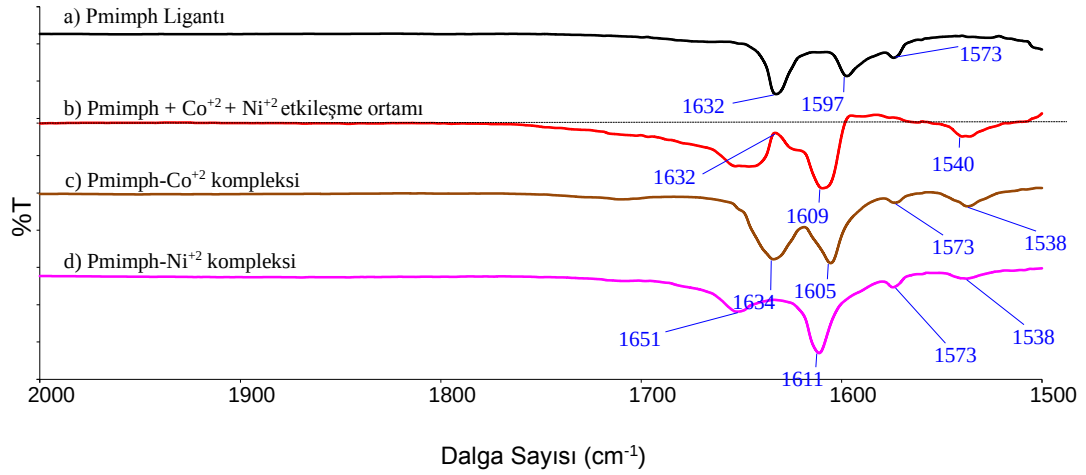
Pmimph ligantının metal seçiciliğini belirleyebilmek için bölüm 2.4.2.2'deki adımlar uygulandıktan sonra elde edilen IR spektrumları Şekil 3.20'de verilmiştir. Bu spektrumlardan ligantın, pmimph- Cu^{2+} ve pmimph- Co^{2+} kompleksinin spektrumları metanol bg'sine karşı alınmıştır. Ligantın spektrumunda 1633, 1597 ve 1574 cm^{-1} 'de üç tane belirgin pik bulunmaktadır (Şekil 3.20 a). Etkileşme ortamına ait spektrumda ise pmimph ligantı bg okutulduktan sonra metanol, ligant, Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları homojen bir karışım olarak spektrumda okutulur. Bu karışımın spektrumuna bakıldığında özellikle 1611 cm^{-1} 'deki pik önemlidir. Çünkü bu pik aynı zamanda pmimph- Cu^{2+} ve pmimph- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumlarında da görülmektedir. Bu duruma göre ligantın Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonu seçimliliği belirgin değildir.



Şekil 3.20: (a) pmimph ligantının, b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.2.3 Pmimph Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

Şekil 3.21'de ligantın, pmimph- Co^{2+} , pmimph- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumları metanol bg'sine karşı alınmıştır. Ayrıca pmimph ligantı bg okutularak metanol, ligant, Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları karıştırılmış ve bu homojen karışımın IR spektrumu alınmıştır (Şekil 3.21 b). Bu spektruma bakıldığında 1609 cm^{-1} 'deki pik göze çarpmaktadır. Çünkü pmimph- Co^{2+} kompleksinin spektrumunda 1605 cm^{-1} 'de pik görülürken, pmimph- Ni^{2+} kompleksinin spektrumunda 1611 cm^{-1} 'de pik görülmektedir (Şekil 3.21 b,c,d). Bu durumda pmimph ligantının kompleks oluşumunda Ni^{2+} metal iyonunu Co^{2+} metal iyonuna göre öncelikli olarak seçtiğini söyleyebiliriz.

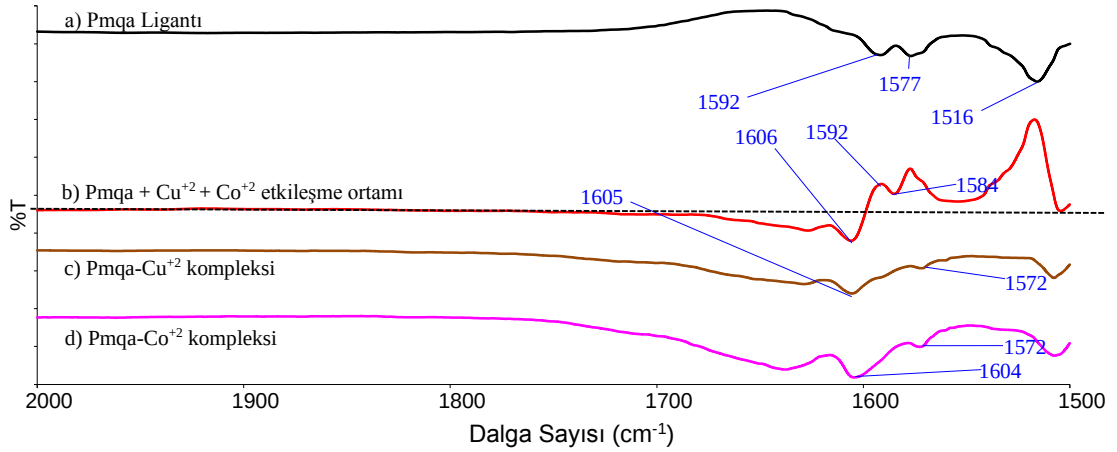


Şekil 3.21: (a) pmimph ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co^{2+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.3 N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin (pmqa) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

3.3.3.1 Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

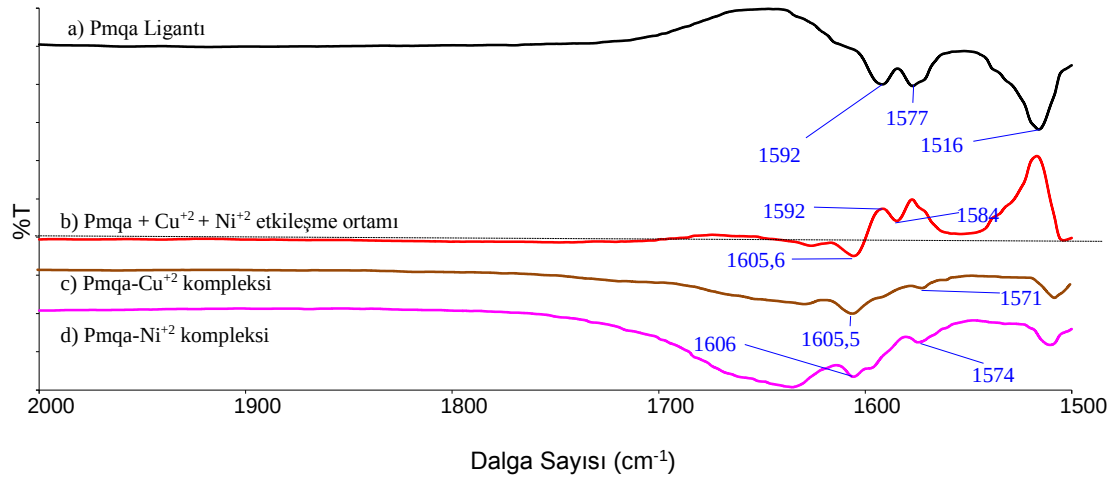
Bölüm 2.4.3.1'deki basamaklar uygulanarak Şekil 3.22'de elde edilen IR spektrumları, Pmqa ligantının çözelti ortamında hangi metal iyonunu tercih ettiğini belirleyebilmek için kullanılmıştır. Önce ligantın, pmqa- Cu^{2+} ve pmqa- Co^{2+} komplekslerinin spektrumları 1:1 metanol-kloroform bg'sine karşı okutulmuştur (Şekil 3.22 a,c,d). Daha sonra pmqa ligantı bg olarak alınarak 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımı, ligant, Cu^{2+} ve Co^{2+} metal iyonları homojen bir karışım haline getirilip IR spektrumu alınmıştır (Şekil 3.22 b). Elde edilen diğer spektrumlarla karşılaştırma yapıldığında özellikle 1606 cm^{-1} 'deki pik seçimlilik konusunda belirleyicidir. Çünkü pmqa- Cu^{2+} kompleksinin spektrumunda 1605 cm^{-1} 'de pik görülürken pmqa- Co^{2+} kompleksinin spektrumunda da 1604 cm^{-1} 'de pik görülmektedir. Her ne kadar pikler yakın olsa da ligantın Cu^{2+} metal iyonunu Co^{2+} metal iyonuna göre öncelikli olarak seçtiği düşünülmektedir.



Şekil 3.22: (a) pmqa ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Co^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.3.2 Pmqa Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

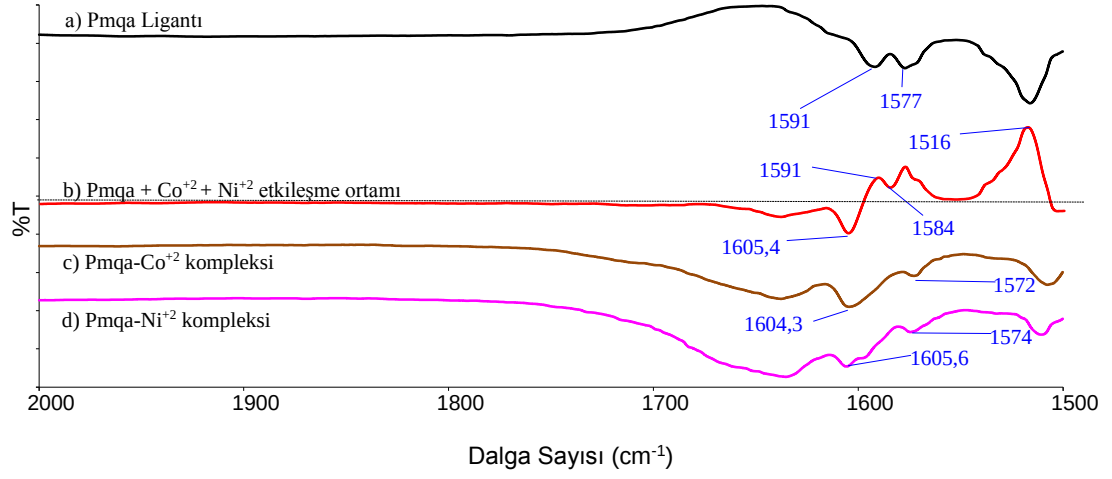
Pmqa ligantının hangi metal iyonunu seçtiğini belirleyebilmek için elde edilen spektrumlar Şekil 3.23'te verilmiştir. Ligantın, pmqa- Cu^{2+} ve pmqa Ni^{2+} komplekslerinin spektrumları 1:1 metanol-kloroform bg'sine karşı alınmıştır (Şekil 3.23 a,c,d). Etkileşme ortamına ait spektrumda pmqa ligantı bg olarak okutulur. Daha sonra ligant, 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımı, Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarından oluşan homojen karışımın IR spektrumu alınır (Şekil 3.23 b). Karışımın spektrumu incelenecek olursa 1605 cm^{-1} 'de bir pik görülür. Bu pik komplekslerin spektrumlarıyla karşılaştırıldığında pmqa- Cu^{2+} kompleksinin spektrumunda da 1605 cm^{-1} 'de pik görülür. Fakat pmqa- Ni^{2+} kompleksinin spektrumunda ise 1606 cm^{-1} 'de pik gözlenmiştir. Dolayısıyla kompleksleşmeye ait pikler birbirine çok yakındır. Bu yüzden pmqa ligantının hangi metal iyonunu öncelikli olarak tercih ettiği bilinmemektedir.



Şekil 3.23: (a) pmqa ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Ni^{2+} karışımının, c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları.

3.3.3.3 Pmqa Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimliliğin Belirlenmesi

Şekil 3.24'te verilen spektrumda ligantın, pmqa- Co^{2+} ve pmqa- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumları 1:1 metanol-kloroform çözücü karışımı bg'sine karşı alınmıştır (Şekil 3.24 a,c,d). Etkileşme ortamına ait spektrumda ise pmqa ligantı bg olarak okutulmuştur. Daha sonra ligant, metanol, Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının homojen bir karışım olarak IR spektrumu alınmıştır (Şekil 3.24 b). Karışımın spektrumu göz önüne alındığında 1605 cm^{-1} 'deki pik önemlidir. Komplekslerin spektrumlarıyla kıyaslandığında pmqa- Co^{2+} kompleksinin spektrumunda 1604 cm^{-1} 'de pik görülürken, pmqa- Ni^{2+} kompleksinin spektrumunda 1605 cm^{-1} 'de pik görülmektedir. Her ne kadar pikler yakın olsa da pmqa ligantının Ni^{2+} metal iyonunu öncelikli olarak seçtiği düşünülmektedir.



Şekil 3.24: a) pmqa ligantının, b) ligant bg'lu ligant + Co²⁺ + Ni²⁺ karışımının, c) ligant-Co²⁺ kompleksinin, d) ligant-Ni²⁺ kompleksinin IR spektrumları.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Organik kimyada FT-IR spektroskopisi, yapı analizinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu çalışmada metal-ligant etkileşimini çözelti ortamında incelemek için daha önce geliştirilen background tanımlama yöntemi kullanılmıştır [80].

Bu yöntem background okutma mantığını temel olarak almıştır. Bg okutmanın amacı analiz edilecek maddenin dışındaki bütün etkenleri (çözücü, nem, CO₂, hava) yok saymak ve onlardan gelebilecek titreşim piklerini sıfırlamaktır. Kullanılan yöntemde, normal şartlarda çok hızlı gerçekleşen reaksiyonlardaki değişimleri inceleyebilmek mümkündür. Bu çalışmada ise ligant çözeltisi bg olarak okutulduktan sonra çözelti ortamındaki metal-ligant etkileşimleri incelenmiştir. Sentezlenen ve yapıları IR ve NMR teknikleri ile aydınlatılan 2-[(piridin-2-ylmetilen)amino]etanol (pmae) ve 2-[[[(piridin-2-ylmetil)imino]metil]fenol (pmimph) ligantlarının metanol ortamında, N-(piridin-2-ylmetilen)kinolin-8-amin ligantının da 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı ortamında Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri ile kompleksleşmeleri çalışılmıştır.

4.1 Sentezlenen Ligantların Çözelti Ortamında Cu²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ İyonları ile Kompleksleşmesi

Metal-ligant etkileşme ortamının IR spektrumları ligant çözeltisi bg tanımlanarak alındığı için klasik IR spektrumlarından farklı görünmektedir. Ligant çözeltisi bg olarak okutulduğundan serbest ligant azalmasından kaynaklanan pikler transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken yeni ya da ortamda oluşan komplekse ait pikler ise transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu yöntemin en önemli avantajı; oluşan metal kompleksinden ve harcanan liganttan kaynaklanan piklerin birbiriyle karışmaması ve metal-ligant etkileşiminin kolaylıkla izlenebilmesidir.

Pmae ligantı ile Cu²⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarının kompleksleşmeleri IR spektroskopisi yöntemiyle metanol çözücüsü içerisinde incelenmiştir.

Öncelikle pmae ligantı bg olarak okutulmuştur. Pmae ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlandıktan sonra pmae-Cu²⁺ karışımının IR spektrumu alınır. Liganttan kaynaklanan 1653 (C=N bağı), 1593 ve 1570 cm⁻¹'deki pikler transmitans

çizgisinin üstünde çıkarken, komplekse ait 1667 ve 1605 cm^{-1} 'deki pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu da pmae ile Cu^{2+} iyonunun metanol içerisinde kompleksleşme verdiğini göstermektedir (Şekil 3.7).

Pmae- Ni^{2+} kompleksleşmesini incelemek için de pmae ligantı bg okutulduktan sonra pmae- Ni^{2+} karışımının IR spektrumu alınır. 1653 (C=N bağı), 1593 ve 1569 cm^{-1} 'deki liganta ait titreşim pikleri transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken komplekse ait 1602 cm^{-1} 'deki titreşim piki transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu duruma göre pmae ligantının Ni^{2+} iyonu ile çözelti ortamında kompleks oluşturduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.8).

Aynı şekilde pmae ligantının Co^{2+} ile olan kompleksleşmesi pmae ligantı bg olarak okutulduktan sonra incelenmiştir. Karışımın spektrumunda liganttan kaynaklanan 1653 (C=N bağı), 1593 ve 1570 cm^{-1} 'deki pikler transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken 1645 ve 1600 cm^{-1} 'de kompleksten kaynaklanan iki pik transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu sonuca göre pmae ligantının Co^{2+} iyonu ile kompleks oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.9).

Pmimph ligantının Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarıyla kompleksleşmesi metanol içerisinde çözeltileri hazırlanarak FT-IR'de incelenmiştir. İlk başta pmimph ligantı bg olarak okutulmuştur.

Pmimph ligantının Cu^{2+} ile metanoldeki kompleksleşmesinde pmimph ligantının bg olarak tanımlanmıştır. Pmimph ligantı bg olarak tanımlandığı için liganta ait 1633 (C=N bağı), 1597 ve 1574 cm^{-1} 'deki pikler transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken, komplekse ait olan 1650, 1611 ve 1536 cm^{-1} 'deki pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Özellikle 1611 cm^{-1} 'deki pik pmimph- Cu^{2+} kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.10).

Pmimph ligantının Ni^{2+} ile kompleksleşmesi pmimph ligantı bg olarak okutulduktan sonra incelenmiştir. Karışımın spektrumunda 1632 (C=N bağı) ve 1597 cm^{-1} 'deki liganta ait pikler transmitans çizgisinin üzerinde çıkmış olup 1651 ve 1611 cm^{-1} 'deki komplekse ait pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. 1611 cm^{-1} 'deki pik pmimph- Ni^{2+} kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.11).

Pmimph- Co^{2+} kompleksleşmesini incelemek için de pmimph ligantı bg olarak okutulduktan sonra pmimph- Co^{2+} karışımının IR spektrumu alınır. 1632 (C=N bağı) ve 1597 cm^{-1} 'deki liganta ait iki pik transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken, 1640 ve

1606 cm⁻¹'deki komplekse ait pikler transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Özellikle 1606 cm⁻¹'de bulunan pik bu kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.12).

Pmq ligantının Cu²⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ metalleriyle kompleksleşmesi IR spektrofotometresi yardımıyla 1:1 kloroform-metanol çözücü karışımı içerisinde incelenmiştir.

Pmq ligantının Cu²⁺ ile kompleksleşmesi pmq ligantı bg okutulduktan sonra incelenmiştir. Pmq ligantına ait 1592 (C=N bağı), 1577 ve 1516 cm⁻¹'deki titreşim pikleri transmittans çizgisinin üstünde çıkarken, pmq-Cu²⁺ kompleksine ait olan 1606 cm⁻¹'deki pik transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu da Cu²⁺ metal iyonu ile pmq ligantının çözücü karışımı içerisinde kompleks oluşturduğu sonucunu vermektedir (Şekil 3.13).

Pmq ligantının Ni²⁺ metal iyonu ile kompleksleşmesini incelemeye önce ligant bg olarak okutulur. Sonra pmq-Ni²⁺ karışımının spektrumu alınarak spektrumlar karşılaştırılır. Pmq ligantına ait 1592 (C=N bağı), 1577 ve 1516 cm⁻¹'deki pikler transmittans çizgisinin üzerinde çıkmış olup pmq-Ni²⁺ kompleksine ait titreşim piki olan 1606 cm⁻¹'deki pik transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu sonuca dayanarak pmq ligantı Ni²⁺ metal iyonu ile kompleks oluşturmaktadır (Şekil 3.14).

Pmq ligantının Co²⁺ metal iyonu ile kompleksleşmesi de pmq ligantı bg tanımlanarak belirlenmiştir. Karışımın spektrumunda liganta ait pikler olan 1592 (C=N bağı), 1577 ve 1516 cm⁻¹'deki titreşim pikleri transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Komplekse ait olan 1605 cm⁻¹'deki pik ise transmittans çizgisinin altındadır. Sonuç olarak pmq ligantı Co²⁺ metal iyonu ile kompleks oluşturmuştur (Şekil 3.15).

4.2 Pmae, Pmimph ve Pmq Ligantlarının Çözelti Ortamındaki Kompleksleşmelerinde Metal Seçicilikleri

Pmae ligantının Cu²⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarından kompleks oluşturmak için hangisini seçeceği yukarıda anlatılan yöntemle ikili metal iyonu karışımları oluşturularak incelenmiştir.

Seçimliliği incelemek için öncelikle pmae ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra derişimleri 0,1 M olan Cu^{2+} ve Co^{2+} çözeltileri üzerine aynı derişimdeki pmae ligantının çözeltisi eklenir. Elde edilen karışımın IR spektrumu alınmıştır. Bu spektrum incelendiğinde ortamdaki kompleksten kaynaklanan 1667 ve 1604 cm^{-1} 'deki iki pik ligantın kompleks oluşumunda Cu^{2+} metal iyonunu öncelikli olarak seçtiğini göstermektedir (Şekil 3.16).

Pmae ligantı bg olarak tanımlandıktan sonra derişimi 0,1 M olan eşit konsantrasyonlardaki Cu^{2+} , Ni^{2+} ve pmae ligant karışımının IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamının spektrumundaki 1667 ve 1604 cm^{-1} 'deki pikler ligantın kompleks oluşturmak için yine Cu^{2+} metal iyonunu tercih ettiğini göstermektedir (Şekil 3.17).

Pmae ligantının metanol içinde Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları arasındaki seçimliliği de yine aynı yöntem kullanılarak incelenmiştir. Pmae ligantı bg olarak tanımlandıktan sonra derişimleri 0,1 M olan ve eşit derişime sahip Co^{2+} , Ni^{2+} ve pmae ligant karışımının IR spektrumu alınmıştır. Bu spektrumda 1602 cm^{-1} 'deki pik, etkileşme ortamında pmae ligantının Ni^{2+} metal iyonunu seçtiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3.18).

Pmimph ligantının Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarından metanol içerisinde kompleks oluşturmak için hangisini seçeceği, ikili metal iyonu karışımları oluşturularak aynı yöntemle incelenmiştir.

Pmimph ligantı bg olarak okutulduktan sonra derişimleri 0,1 M olan Cu^{2+} ve Co^{2+} metal çözeltileri üzerine aynı derişimde pmimph ligantının çözeltisi eklenir. Elde edilen karışımın IR spektrumu alınır. Buna göre ortamdaki kompleksin piki 1611 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Sonuç olarak pmimph ligantı kompleks oluşumunda Cu^{2+} metal iyonunu seçmiştir (Şekil 3.19).

Pmimph ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları arasındaki seçiciliği yine aynı işlemler uygulanarak incelenmiştir. Etkileşme ortamının spektrumuna bakıldığında 1611 cm^{-1} 'deki pik, hem pmimph- Cu^{2+} hem de pmimph- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumunda görülmektedir. Bu pikin her iki kompleksin spektrumunda da gözlemlendiği için hangi metal iyonunu seçtiği belirlenememiştir (Şekil 3.20).

Pmimph ligantının metanoldeki Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları arasındaki seçiciliği de çözelti ortamında incelenmiştir. Elde edilen spektrumlara bakıldığında

ortamdaki komplekse ait 1609 cm^{-1} 'deki pik, bu iki metal iyonundan öncelikli olarak Ni^{2+} metal iyonu ile kompleks yaptığını göstermektedir (Şekil 3.21).

Pmq ligantının da Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} metal iyonlarından çözücü karışımı içerisinde kompleks oluşturmak için hangi metal iyonunu seçtiği, ikili metal iyonu karışımları şeklinde oluşturularak yine aynı yöntemle incelenmiştir.

Pmq ligantının çözücü karışımındaki Cu^{2+} ve Co^{2+} metal iyonu seçiciliği çözelti ortamında incelenmiştir. Önce pml ligantı bg okutulur. Sonra derişimleri 0,1 M olan ve eşit derişimlerdeki Cu^{2+} , Co^{2+} ve pml ligantı içeren karışımın IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamında bulunan kompleksin piki 1606 cm^{-1} 'de görölmektedir. Komplekslere ait spektrumlarda her ne kadar pikler birbirine yakın gözükse de etkileşme ortamının spektrumuna bakarak pml ligantının Cu^{2+} metal iyonunu Co^{2+} metal iyonuna göre daha çok tercih ettiğini söyleyebiliriz (Şekil 3.22).

Pmq ligantı bg okutulduktan sonra derişimleri 0,1 M olan Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal çözelti üzerine aynı derişimdeki pml ligantının çözeltisi eklenir. Elde edilen bu karışımın IR spektrumu alınır. Bu spektrum incelendiğinde ortamda oluşan komplekse ait 1605 cm^{-1} 'de pik görölmüştür. Pmq- Cu^{2+} ve pmq- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumlarına baktığımızda ise pmq- Cu^{2+} kompleksinde 1605 cm^{-1} 'de bir pik, pmq- Ni^{2+} kompleksinde ise 1606 cm^{-1} 'de bir pik görölmektedir. Bu durum her iki kompleksin de ortamda bulunduğuna işarettir. Spektruma bakarak pml ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarından hangisini seçtiği belli değildir (Şekil 3.23).

Son olarak pml ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları arasındaki seçiciliği incelenmiştir. Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonları çözücü karışımının bulunduğu ortama eklenir. Daha sonra pml ligantı çözeltisi de eklenerek elde edilen karışımın IR spektrumu alınır. Spektrumda oluşan kompleksten kaynaklanan 1605 cm^{-1} 'de pik görölmektedir. Komplekslere ait spektrumlarda her ne kadar birbirine çok yakın dursa da pml ligantının Ni^{2+} metal iyonunu daha çok tercih ettiği söylenebilir (Şekil 3.24).

Pmae, pmimph ve pml ligantları için verilen çözücü ve ilgili metal tuzları ile oda sıcaklığındaki seçicilik sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Pmae, pmimph ve pmqa ligantlarının çözelti ortamındaki metal seçimlilikleri.

<i>Pmae Ligantının Seçimliliği</i>		<i>Pmimph Ligantının Seçimliliği</i>		<i>Pmqa Ligantının Seçimliliği</i>	
Etkileşme Ortamları	Seçilen Metal	Etkileşme Ortamları	Seçilen Metal	Etkileşme Ortamları	Seçilen Metal
Cu²⁺-Co²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ -Co ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ -Co ²⁺	Cu ²⁺
Cu²⁺-Ni²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ -Ni ²⁺	belirsiz	Cu ²⁺ -Ni ²⁺	belirsiz
Co²⁺-Ni²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ -Ni ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺ -Ni ²⁺	Ni ²⁺

Koordinasyon kimyası çalışan araştırmacıların karşılaştıkları en önemli problemlerden biri katı kompleks elde etmek ve katı kompleksin karakterizasyonudur. Çoğu zaman katı komplekslerin tek kristal olarak elde edilmesi istenmektedir. Çünkü tek kristal yapıların X-Ray ile karakterizasyonu çok kolay olmaktadır [81]. Çoğunlukla çözelti ortamında oluşan komplekslerin tek kristal yapısının eldesinde zorlanılmaktadır. Eğer kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiği ispatlanabilirse katı kompleks elde etme zorunluluğu ortadan kalkabilir. Ayrıca çözelti ortamında yapılan kompleksleşme izlenip katı kompleks elde edilip edilemeyeceği hakkında bilgi edinmek mümkün olabilir. Bu nedenle, çözelti ortamında kompleksleşmenin izlenmesi çalışması önem kazanmaktadır.

Sentezlenen ligantların bir kısmıyla daha önce çalışılmış, bir kısmının da türevleri ile çalışılmıştır. Özellikle bu tarz ligantların, geçiş metalleri ile kompleks verebilmeleri literatürde sıklıkla rastlanmaktadır ve bir çok örneği bulunmaktadır. Fakat bu çalışmayı önemli kılan; kullanılan yöntemin farklılığındandır. Bu yöntemin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- 1) Ligant çözeltisi bg alınarak sadece metal-ligant etkileşiminde meydana gelebilecek değişimler izlenmektedir. Bu sayede çözücünden, liganttan ve ortamdan gelebilecek tüm etkenlerin titreşim pikleri yok sayılmış olur.
- 2) Ortam spektrumunda ligant pikleri transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken oluşan kompleksin pikleri transmitans çizgisinin altında

çıkılmaktadır. Böylece hem liganın ortamda azaldığı hem de kompleksleşmenin gerçekleştiği bu spektrumdan anlaşılabılır.

- 3) Reaksiyon sırasında oluşan ürünü saflaştırmaya gerek duymadan reaksiyon karışımı ortamında gözleyebilmek mümkündür. Ayrıca reaksiyon ortamının IR spektrumu da alınmış olur.
- 4) IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi edinilebilir [28].

5. KAYNAKLAR

- [1] Schiff, H., "Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen", *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 131, 118-119, (1864).
- [2] Asadi, M., Sepehrpour, H. and Mohammadi, K. H., "Tetradentate schiff base ligands of 3,4-diaminobenzophenone: synthesis, characterization and thermodynamics of complex formation with Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions", *J. Serb. Chem. Soc.*, 76, 63-74, (2011).
- [3] Brooker, S., "Some copper and cobalt complexes of schiff base macrocycles containing pyridazine head units", *Eur. J. Inorg. Chem.*, (10), 2535-2547, (2002).
- [4] Martell, A. E., Perutka, J. and Kong, D., "Dinuclear metal complexes and ligands: Stabilities and catalytic effects", *Coordination Chemistry Reviews*, 216-217, 55-63, (2001).
- [5] Monfared, H. H., Vahedpour, M., Yeganeh M. M., Ghorbanloo, M., Mayer, P. and Janiak, C., "Concentration dependent tautomerism in green $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{L}^2)]$ and brown $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{HL}^2)]$ with $\text{H}_2\text{L}^1=(\text{E})\text{-N}'\text{-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzoylhydrazone}$ and $\text{HL}^2 = \text{pyridine-4-carboxylic (isonicotinic) acid}$ ", *Dalton Transactions*, 40 (6), 1286-1294, (2011).
- [6] Naeimi H. and Moradian M., "Efficient Synthesis and Characterization of Some Novel Nitro-Schiff Bases and Their Complexes of Nickel(II) and Copper(II)", *Journal of Chemistry*, 2013, 1-8, (2013).
- [7] Chamayou, A.C., Lüdeke, S., Brecht, V., Freedman, T. B., Nafie, L.A. and Janiak, C., "Chirality and Diastereoselection of Δ/Λ -Configured Tetrahedral Zinc Complexes through Enantiopure Schiff Base Complexes: Combined Vibrational Circular Dichroism, Density Functional Theory, ^1H NMR, and X-ray Structural Studies", *Inorganic Chemistry*, 50 (22), 11363-11374, (2011).
- [8] Hasanoğlu, E., "Schiff Bazlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Niğde Üniversitesi*, Niğde, (2009).

- [9] Bella, S. D., Fragala, I., Leonardi, N. and Sortino, S., "Synthesis, crystal structure, and second-order nonlinear optical properties of [N,N'-bis(1H-pyrrol-2-ylmethylene)-1,2-benzenediaminato]nickel(II) Schiff base complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3865-3870, (2004).
- [10] Whitesell, J. K., "C₂ symmetry and asymmetric induction", *Chem. Rev.*, 89 (7), 1581-1590, (1989).
- [11] Tsai, L., Szweda P. A., Vinogradova, O. and Szweda L. I., "Structural characterization and immunochemical detection of a fluorophore derived from 4-hydroxy-2-nonenal and lysine", *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 95 (14), 7975-7980, (1998).
- [12] Katsuki, T., "Chiral Metallosalen Complexes: Structures and Catalyst Tuning for Asymmetric Epoxidation and Cyclopropanation", *Adv. Synth. Catal.*, 344 (2), 131-147, (2002).
- [13] Mishra, A. P., Mishra, R. K. and Shrivastava P., "Structural and antimicrobial studies of coordination compounds of VO(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with some Schiff bases involving 2-amino-4-chlorophenol", *J. Serb. Chem. Soc.*, 74, 523-535, (2009).
- [14] Ghassemzadeh, M., Fallahnedjad, L., Heravi, M. M. and Neumüller B., "Synthesis, characterization and crystal structure of new silver (I) and palladium(II) complexes containing 1,2,4-triazole moieties", *Polyhedron*, 27, 1655-1664, (2008).
- [15] Abbaspour, A., Esmaeilbeig, A. R., Jarrahpour, A. A., Khajeh, B. and Kia, R., "Aluminium(III)-selective electrode based on a newly synthesized tetradentate Schiff base", *Talanta*, 58 (2), 397-403, (2002).
- [16] Carey, F. A., *Organic Chemistry*, Fourth Edition, USA: The McGraw-Hill Companies Inc., 654-658, (2001).
- [17] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 530, (1998).
- [18] Parsons, A. F., *Keynotes in Organic Chemistry*, Oxford: Blackwell Science Ltd., 125-130, (2003).

- [19] Atıcı, S., "Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2013).
- [20] Carey, F. A and Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, Fifth Edition, USA: Springer Science + Business Media, LLC, 630, (2007).
- [21] Bruice, P. Y., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: Prentice Hall Publishing Company, 77-78, (2013).
- [22] McMurry, J., *Fundamentals of Organic Chemistry*, Fifth Edition, USA: Brooks/Cole Publishing Company, 977, (1999).
- [23] McMurry, J., *Fundamentals of Organic Chemistry*, Fifth Edition, USA: Brooks/Cole Publishing Company, 84-87, (1999).
- [24] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 945, (1998).
- [25] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 945-946, (1998).
- [26] McMurry, J., *Fundamentals of Organic Chemistry*, Fifth Edition, USA: Brooks/Cole Publishing Company, 983, (1999).
- [27] Tezbaşaran, E., "Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücresinde İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).
- [28] Turhan, O., "Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi", Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2008).
- [29] Bloch, D. R., *Organic Chemistry Demystified*, USA: The McGraw-Hill Companies Inc., 422-423, (2006).
- [30] Clayden, J., Greevs, N., Warren, S. and Wothers P., *Organic Chemistry*, Oxford: University Press, 349, (2001).

- [31] Aykanat, Ö. Y., “Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Anadolu Üniversitesi*, Eskişehir, (2007).
- [32] Patai, S., *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*, London: Interscience Publisher, 360, (1970).
- [33] Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H., “Innere Komplexalze der Aldimin und Azzoreihe”, 149, 217-296, (1937).
- [34] Arun, V., “Synthesis and Characterization of New Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from 3-hydroxyquinoxaline-2-carboxaldehyde and Application of Some of These Complexes as Hydrogenation and Oxidation Catalysts”, Ph. D Thesis, *Department of Applied Chemistry Cochin University of Science and Technology*, India, (2009).
- [35] Koç, Z. E., “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi*, Konya, (2006).
- [36] Karpuz, Ö., “Bazı 2-Hidroksi Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Onsekiz Mart Üniversitesi*, Çanakkale, (2013).
- [37] Koll, A., Rospenk, M., Jagodzinska, E. and Dziembowska, T., “Dipole moments and conformation of Schiff bases with intramolecular hydrogen bonds”, *Journal of Molecular Structure*, 552, 193-204, (2000).
- [38] Bilge, S., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Hökelek, T. and Safran, S., “Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases: Part VI. Syntheses and structural investigation of salicylaldimine and naphthaldimine derivatives”, *J. Chem. Sci.*, 6, 989-1001, (2009).
- [39] Uyar, T., *Organik Kimya*, Ankara: Palme Yayınları, 385, (1998).
- [40] Mosher, H. S. and Elderfield R. C., *Heterocyclic Compounds*, vol 1, New York: John Wiley & Sons, Inc., 397, (1950).

- [41] Şendoğan, E., “İlaç Öncüsü Bazı Piridin Schiff Bazlarının Sentezi ve İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir, (2007).
- [42] Katritzky, A. R. and Pozharskii, A. F., *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Second Edition, UK: Elsevier Science Ltd., 169, (2000).
- [43] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 643, (1998).
- [44] Joule, J. A. and Mills, K., *Heterocyclic Chemistry*, Fourth Edition, UK: Wiley-Blackwell Publishing, 16, (2008).
- [45] Eicher, T., and Hauptmann, S., *The Chemistry of Heterocycles*, Second Edition, Germany: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 273-274, (2003).
- [46] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, Seventh Edition, USA: John Wiley & Sons Inc., 1000, (1998).
- [47] Katritzky, A. R. and Pozharskii, A. F., *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Second Edition, UK: Elsevier Science Ltd., 184-185, (2000).
- [48] Scriven, E. F. V., Katritzky, A. R. and Rees, C. W., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol 2, Oxford: Pergamon Press, 165, (1984).
- [49] Eicher, T., and Hauptmann, S., *The Chemistry of Heterocycles*, Second Edition, Germany: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 277, (2003).
- [50] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, 3. Baskı, Ankara: Gazi Kitabevi, 1, (2005).
- [51] Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 286, (1997).
- [52] Lawrence, G. A., *Introduction to Coordination Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 15-16, (2010).
- [53] Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., *Anorganik Kimya*, Üçüncü Baskı, Bursa: MKM Yayıncılık, 323, (2004).

- [54] Sezek, S., “Çok Dişli Schiff Bazları İle Koordinasyon ve Organometalik Polimerlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, Zonguldak, (2005).
- [55] Civan, M., “Bazı Organik Moleküller İle Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Moleküler Yapılarının Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, (2007).
- [56] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 5. Baskı, Ankara: Gazi Kitapevi, 82, (2008).
- [57] Özgür, İ., “Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole ve NMR Spektroskopileri Yardımı İle Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Afyon Kocatepe Üniversitesi*, Afyon, (2014).
- [58] Ay, M., *Nitel ve Nicel Organik Analiz*, Ankara: Gazi Kitapevi, 175, (2003).
- [59] Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, New York: John Wiley & Sons, Ltd., 5, (2004).
- [60] Bunaciu, A. A., Aboul-Enein, H. Y. and Fleschin, S., *II Farmaco*, 60, 685, (2005).
- [61] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 5. Baskı, Ankara: Gazi Kitapevi, 91-93, (2008).
- [62] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 5. Baskı, Ankara: Gazi Kitapevi, 93, (2008).
- [63] Da Silva, C. M., Da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V. B. and Fatima, A. D., “Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities”, *J. Advanced Res.*, 2, 1-8, (2011).
- [64] Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G and Tatchelli, A. R., *Vogels Text Book of Practical Organic Chemistry*, vol 5, USA: Prentice Hall Publishing Company, 782, (2006).

- [65] Mohammed, I. A. and Subrahmanyam, E. V. S., "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted N'-arylidene-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazides", *Acta Phar. Sci.*, 51, 163-168, (2009).
- [66] Keypour, H., Rezaeivala, M., Valencia, L., Perez-Lourido, P. and Raza Khavasi, H., "Synthesis and characterization of some Co(II) and Cd(II) macroacyclic Schiff base complexes containing piperazine moiety", *Polyhedron*, 28, 3755-3758, (2009).
- [67] Saadeh, S. M., "Synthesis, characterization and biological properties of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with an SNO functionalized ligand", *Arab. J. Chem.*, 6, 191-196, (2013).
- [68] Gomathi, V., Selvameena, R., Subbalakshmi, R. and Valarmathy, G., "Synthesis, Spectral Characterization and Antimicrobial Screening of Mn(II) and Zn(II) Complexes Derived from (E)-1-((p-tolylimino)methyl)naphthalene-2-ol", *Orient. J. Chem.*, 29, 533-538, (2013).
- [69] Youssef, S. N., El-Zahany, E., El-Seidy, A. M. A., Caselli, A. and Cenin, S., "Synthesis and characterization of some transition metal complexes with a novel Schiff base ligand and their use as catalysts for olefin cyclopropanation", *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 308, 159, (2009).
- [70] Ando, R., Mori, S., Hayashi, M., Yagyu, T. and Maeda, M., "Structural characterization of pentadentate salen-type Schiff-base complexes of oxovanadium(IV) and their use in sulfide oxidation", *Inorg. Chim. Acta*, 357, 1177-1184, (2004).
- [71] Yasser, M. S. A., Al-Kahraman, Hassan, M. F., Madkour, Dildar, A. and Yasinzai, M., "Antileishmanial, Antimicrobial and Antifungal Activities of Some New Aryl Azomethines" *Molecules*, 15, 660-671, (2010).
- [72] Kılıç, A., Taş, E., Devereç, B. and Yılmaz I., "Synthesis, electrochemical and *in situ* spectroelectrochemical studies of new transition metal complexes with two new Schiff-bases containing N₂O₂/N₂O₄ donor groups", *Polyhedron*, 26, 4009-4018, (2007).

- [73] Mourya, R. C. and Rajput, S., "Oxovanadium(IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling and analysis of some oxovanadium(IV) complexes involving the O, N-donor environment of pyrazolone-based sulfa drug Schiff bases", *J. Mol. Struct.*, 794, 24-34, (2006).
- [74] Anand, P., Patil, V. M., Sharma, V. K., Khosa, R. L. and Masand, N., "Schiff bases: A Review on Biological Insights", *Int. J. Drug Design and Disc.*, 3 (3), 851-868, (2012).
- [75] Snell, E. E. and Jenkins, W. T., "The mechanism of the transamination reaction", *J. Cell. Comp. Phys.*, 54, 161-177, (1959).
- [76] Chohan, Z. H., Munawar, A. and Supuran, C. T., "Transition Metal Ion Complexes of Schiff-Bases, Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties", *Metal Based Drugs*, 8 (3), 137-143, (2001).
- [77] Payehghadr, M., Nourifard, F., Kalhor, M. and Shahoei C., "Synthesis and Solution Complexation Studies of a new Schiff base ligand", *J. Phys. Theor. Chem.*, 11 (4), 165-175, (2014).
- [78] Langdon-Jones, E. E., Hallett, A. J., Routledge, J. D., Crole, D. A., Ward, B. D., Platts, J. A. and Pope, S. J. A., "Using Substituted Cyclometalated Quinoxaline Ligands To Finely Tune the Luminescence Properties of Iridium(III) Complexes", *Inorg. Chem.*, 52, 448-456, (2013).
- [79] Qin, W., Long, S., Panunzio, M. and Biondi, S., "Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool", *Molecules*, 18, 12264-12289, (2013).
- [80] Turhan, O., Kurtaran, R. and Namlı, H., "In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions", *Vib. Spectrosc.*, 56, 111-115, (2011).
- [81] Maji, K. T., Mostafa, G., Mukherjee, P. S., Mondal, A., Welch, A. J., Okamoto, K. and Chaudhuri, N. R., *Polyhedron*, 19, 1903, (2000).