

**T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİKOTİNİK HİDRAZİD VE 3-FLOROMETİL BENZALDEHİTLER
TEMELİNDE YENİ SCHİFF BAZLARI VE ONLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Mehmet Ali TAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2019**

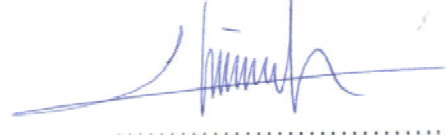
Prof. Dr. Veli KASIM danışmanlığında, Mehmet Ali TAŞ'ın hazırladığı “Nikotinik Hidrazid ve 3-Florometil Benzaldehitler Temelinde Yeni Schiff Bazları ve Onların Metal Komplekslerinin Sentezi” konulu bu çalışma 21/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Veli KASIM

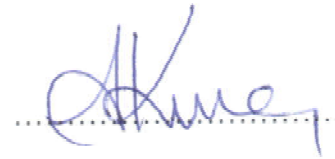
İmza



Üye : Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL



Üye : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ



Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 18169

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	2
1.2. Çalışmanın Önemi	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Schiff Bazları	4
2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	6
2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Uygulama Alanları	7
2.3.1. Biyolojik aktiviteleri	7
2.4. İzoniazid ve Nikotinik Asit Hidrazit	8
2.5. Hidrazonlar	9
2.5.1. Hidrazonların adlandırılması	9
2.5.2. Hidrazonların sentezi	10
2.5.3. Hidrazonların kullanım alanları	10
2.5.3.1. Spektrofotometrik uygulamalar	11
2.5.3.2. Florimetrik uygulamalar	12
2.5.3.3. Gravimetrik uygulamalar	13
2.5.3.4. Potansiyometrik çalışmalar	13
2.5.3.5. İndikatör uygulamaları	13
2.5.3.6. Spot-test (leke-testi) reaktifleri olarak uygulamalar	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Kimyasallar	15
3.2. Analiz Yöntemleri	15
3.3. Ligandların Sentezi	15
3.3.1. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH ¹)	15
3.3.2. 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH ²)	16
3.3.3. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH ³)	16
3.3.4. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH ⁴)	17
3.4. Komplekslerin Sentezi	17
3.4.1. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L ¹) ₂	17
3.4.2. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L ¹) ₂	18
3.4.3. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L ¹) ₂	18
3.4.4. 2, 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L ²) ₂	19
3.4.5. 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L ²) ₂	19
3.4.6. 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L ²) ₂	20
3.4.7. 2, 5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L ³) ₂	21
3.4.8. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L ³) ₂	21
3.4.9. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L ³) ₂	22
3.4.10. 3, 5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L ⁴) ₂	22
3.4.11. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L ⁴) ₂	23
3.4.12. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L ⁴) ₂	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1. Ligandların Analiz Bulguları	25
4.1.1. ¹ H-NMR bulguları	25
4.1.2. ¹³ C-NMR bulguları	26
4.1.3. ¹⁹ F-NMR bulguları	27
4.1.4. FT-IR bulguları	28

4.1.5. UV-VİS bulguları	29
4.2. Metal Komplekslerin Analiz Bulguları	29
4.2.1. Kompleks bileşiklerin FT-IR bulguları.....	29
4.2.2. Kompleks bileşiklerin UV-VİS bulguları	30
4.2.3. Ligand ve komplekslerin elementel analiz değerleri	31
4.2.4. Ligand ve komplekslerin erime noktaları	31
4.2.5. Manyetik moment analiz verileri	32
4.2.6. Kütle spektroskopisi	33
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	34
5.1. Sonuçlar	34
5.2. Öneriler	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	40
EKLER.....	41
Ek 1. Ligandların ¹ H-NMR Spektrumları	41
Ek 2. Ligandların ¹³ C-NMR Spektrumları	43
Ek 3. Ligandların ¹⁹ F-NMR Spektrumları.....	45
Ek 4. Ligandlar ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları.....	47
Ek 5. Ligandlar ve Komplekslerin UV-VİS Spektrumları	55
Ek 6. Komplekslerin LC-MS/MS Spektrumları	63

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NIKOTİNİK HİDRAZİD VE 3-FLOROMETİL BENZALDEHİTLER TEMELİNDE YENİ SCHİFF BAZLARI VE ONLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Ali TAŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Veli KASIM

Yıl: 2019, Sayfa:68

Bu çalışmada nikotinik asit hidrazit ile 4-triflorometil benzaldehit, 2,4-triflorometil benzaldehit, 2,5-triflorometil benzaldehit ve 3,5-triflorometil benzaldehit kondenzasyon reaksiyonlarından dört adet farklı ligand ve daha sonra bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile reaksiyonundan metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, manyetik moment, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ⁹F-NMR, UV-VİS, LC-MS/MS ve FT-IR spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Schiff bazı, nikotinik, hidrazit, metal kompleksler

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASES AND THEIR COMPLEXES ON THE BASIS OF NICOTINIC HYDRAZIDE AND TRIFLUOROMETHYL BENZALDEHYDES

Mehmet Ali TAŞ

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Veli KASIM

Year: 2019, Page:68

In this study, four different ligands from the reaction of nicotinic acid hydrazide with 4-trifluoromethyl benzaldehyde, 2,4-trifluoromethyl benzaldehyde, 2,5-trifluoromethyl benzaldehyde, 3,5-trifluoromethyl benzaldehyde and then metal complexes from the reaction of these ligands with the Cu (II), Ni (II) and Co (II) salts were synthesized. The structures of the obtained compounds were elucidated using elemental analysis, magnetic momentum, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, UV-VIS, LC-MS/MS and FT-IR spectroscopy.

KEY WORDS: Schiff bases, nicotinic, hydrazide, metal complexes,

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Veli KASIM'a, değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na ve Prof. Dr. Ahmet KILIÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca eğitim hayatım boyunca hep arkamda olan değerli aileme, abim Zülküf TAŞ'a ve eşime teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. O,N,N,O tipi Schiff bazları	5
Şekil 2.2. Biyolojik aktif Schiff bazları	6
Şekil 2.3. Tetradentat ve tridendat Schiff bazları	6
Şekil 2.4. Jakobsen katalizörü	7
Şekil 2.5. İzonikotinik hidrazid	9
Şekil 2.6. Farklı hidrazon yapıları	9
Şekil 2.7. Hidrazonların yapısı	10
Şekil 3.1. LH ¹ bileşiğinin sentez şeması	16
Şekil 3.2. LH ² bileşiğinin sentez şeması	16
Şekil 3.3. LH ³ bileşiğinin sentez şeması	17
Şekil 3.4. LH ⁴ bileşiğinin sentez şeması	17
Şekil 3.5. Cu(L ¹) ₂ kompleksinin sentez şeması	18
Şekil 3.6. Ni(L ¹) ₂ kompleksinin sentez şeması	18
Şekil 3.7. Co(LH ¹) ₂ kompleksinin sentez şeması	19
Şekil 3.8. Cu(L ²) ₂ kompleksinin sentez şeması	19
Şekil 3.9. Ni(L ²) ₂ kompleksinin sentez şeması	20
Şekil 3.10. Co(L ²) ₂ kompleksinin sentez şeması	20
Şekil 3.11. Cu(L ³) ₂ kompleksinin sentez şeması	21
Şekil 3.12. Ni(L ³) ₂ kompleksinin sentez şeması	22
Şekil 3.13. Co(L ³) ₂ kompleksinin sentez şeması	22
Şekil 3.14. Cu(L ⁴) ₂ kompleksinin sentez şeması	23
Şekil 3.15. Ni(L ⁴) ₂ kompleksinin sentez şeması	23
Şekil 3.16. Co(L ⁴) ₂ kompleksinin sentez şeması	24

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Ligandların ^1H -NMR kayma (ppm) değerleri.....	26
Çizelge 4.2. Ligandların ^{13}C -NMR kayma (ppm) değerleri.....	27
Çizelge 4.3. Ligandların ^{19}F -NMR kayma (ppm) değerleri	28
Çizelge 4.4. Ligandlar için seçilmiş bazı karakteristik band değerleri.....	28
Çizelge 4.5. Ligandların elektronik geçişlerine ait değerler	29
Çizelge 4.6. Kompleksler için seçilmiş bazı karakteristik band değerleri.....	30
Çizelge 4.7. Komplekslerin elektronik geçişlerine ait değerler	30
Çizelge 4.8. Ligand ve komplekslere ait elementel analiz değerleri.....	31
Çizelge 4.9. Ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri	32
Çizelge 4.10. Manyetik moment sonuçları.....	33

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Ac	Asetat
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Ni	Nikel
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared
LC-MS/MS	Kütle Spektroskopisi
UV-VİS	Ultraviolet Visible Spektroskopisi



1.GİRİŞ

Neredeyse yüzyıldır Aril ($\text{Ar-NH-N} = \text{CH-R}$; $\text{R} = \text{alkil veya aril}$) ve aroil ($\text{Ar-CO-NH-N} = \text{CH-R}$; $\text{R} = \text{alkil veya aril}$) hidrazonların kimyası üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Çok yönlü özellikleri ve uygulamaları nedeniyle hala dikkat çekmektedirler. Benzersiz yapısal özellikleri nedeniyle hidrazonlar, metal katyonları, anyonları ve nötr molekülleri tespit etmek için moleküler sensörler olarak kullanılmıştır (Bartkowiak, 2015; Garau, 2015; Su, 2014).

Bu tür birçok bileşik, antikanser, antibakteriyel, antimikrobiyal, antidepresan ve antienflamatuar ajanlar olarak biyolojik aktiftir (Dweedar, 2014; Rollas, 2007; Suvarapu, 2012; Vanucci-Bacque, 2014). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, nikotinik asit hidrazonlarının, yeni antikonvülsan ilaçların tasarımında farmakoforlar olarak düşünülebileceğini göstermiştir (Sinha, 2011). Ek olarak, bazı 2-süstitüe fenil nikotinik asit hidrazit türevleri umut verici analjezik ve antienflamatuar aktivitelere sahiptir (Khalil, 2013). İzonikotinoil hidrazitin salisilaldehit türevinin ümit verici farmakolojik özelliklere sahip seçici bir demir şelatlayıcı olduğu gösterilmiştir (Hruskova, 2011). Bununla birlikte, farmakokinetik çalışmalar, bu bileşik sınıfı için tipik olan hidrazon bağının hidrolizine bağlı olarak nispeten kısa biyolojik yarı ömrüne işaret etmektedir (Buss, 2003; Hruskova, 2011; P. Kovarikova ve ark., 2005; P. Kovarikov ve ark., 2006; Kovarikova, ve ark., 2008; Lees-Gayed, 1992 b).

Hidrazonların analitik reaktifler veya biyolojik aktif bileşikler olarak başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için protonasyon sabitleri, hidroliz kinetiği, vb. gibi fiziko kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Düşük çözünürlükleri ve sulu çözeltilerdeki olası hidrolizleri nedeniyle, protonasyon sabitlerinin güvenilir değerlerini elde etmek zor olabilmektedir. (Galic ve ark., 2008; Galic ve ark., 1997).

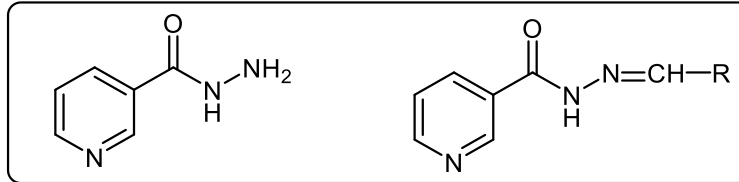
Katı halde ve çözelti içinde nikotinik asit hidrazitten türetilen aroilhidrazonların yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Galic, ve ark., 2013; Galic ve ark., 2001). Güçlü intramoleküler veya çözünen-çözücü hidrojen bağları ile stabilize edilmiş en stabil form, moleküllerin Ar-CO-NH-N= kısmına göre keto amino tautomeri ve hidrazonların salisiden kısmı ile ilgili enol imino tautomeri olduğu tespit

edilmiştir. Ayrıca yakın zamanda, nikotinik asit hidrazitin salisilaldehit veya o-vanilin ile kondenzasyonundan elde edilen aroilhidrazon türevlerinin hidroliz kinetiği hakkında da çalışmalara rastlanmıştır (Budimir, 2013).

Literatür çalışmaları incelendiğinde flor grubu içeren nikotinik asit hidrazitten türetilen aroil hidrazonlara ya da Schiff bazlarına rastlanmamıştır. Çalışmamız flor grubu içeren benzaldehitlerin nikotinik asit ile reaksiyonundan elde edilen ligandlar ve bu ligandların bakır, nikel ve kobalt metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonunu içermektedir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Çalışmada nikotinik hidrazit ve bazı triflorometilbenzaldehitlerin reaksiyonu ile yeni Schiff bazları ve bunların bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR, UV-VİS, ^1H -NMR, ^9F -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MS/MS spektroskopileri, ile manyetik süssebtilite ve erime noktası tekniği ile aydınlatılmıştır.



Şekil 1. Nikotinik hidrazit ve nikotinik hidrazon

1.2. Çalışmanın Önemi

Bu çalışmada tüberküloz tedavisinde uzun yıllardır kullanılmakta olan izoniazidin bir esteri olan nikotinik hidrazit ile bazı flor süstitüe benzaldehitlerin reaksiyonu sonucunda yeni hidrazon veya daha yaygın olan adıyla Schiff bazları ve bu bileşiklerin de Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile tepkimesinden geçiş metali kompleksleri hazırlanmıştır.

Elde edilen bütün bileşikler hem aldehit grubundaki flor elementinden hem de nikotinik hidrazitten gelen önemli biyolojik ve farmakolojik özellikleri nedeniyle

önem arz etmektedir. Ayrıca elde ettiğimiz bütün bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış olması nedeniyle gelecekte farklı bilim dallarındaki araştırmacıların çalışmalarına temel oluşturacağı kanaatindeyiz. Bu yönüyle de çalışmamızın önemli bir boşluğu dolduracağı inancındayız.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

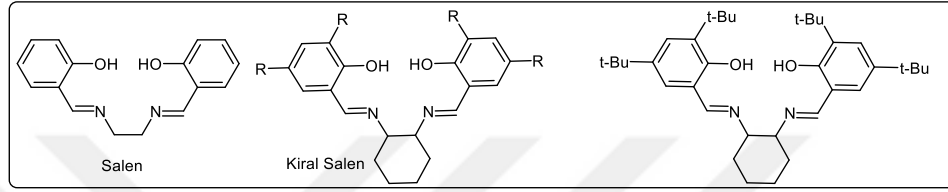
İlk olarak 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından bir aldehit ve bir aminin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. İsmi kendisini keşfeden bilim adamından alan Schiff bazlarının, ligand olarak kullanıldığı metal kompleksleri bilim dünyasında fazlaca yer almaktadır (Raman ve ark., 2003). Çok esnek ve değişken yapısal özelliklere sahip olan Schiff bazlarından çok sayıda sentezlenmiş ve incelenmiştir (Ölmez, 1998). Schiff bazlarını ligand olarak ilk kez 1937’de kullanan Pfeiffer’dir (Patai, 1970). İminler, azometinler olarak adlandırılan Schiff bazlarının genel formülü $R_2C=NR$ şeklindedir. Genellikle türetildikleri aldehit ya da ketonun isminin sonuna imin, aldimin ya da ketimin ekleri konularak adlandırılırlar (Derin, 2018).

Schiff bazları, sentetik esneklikleri, merkez metal atomuna karşı seçicilikleri ve duyarlılıkları, doğal biyolojik maddeler ile yapısal benzerlikleri nedeniyle önemli bir ligand sınıfıdır. Schiff baz ligandları, azometin grubu ($-HC=N-$) içeren "ayrıcalıklı ligandlar" olarak kabul edilir (Cozzi, 2004).

Birincil aminlerle karbonil bileşiğinin kondenzasyonundan oluşurlar. Azometin grubu, N atomunun ortaklaşmamış elektron çifti yoluyla metal iyonlarına bağlanmasına uygundur.

Schiff bazları $-C=N-$ grubuna ek olarak bir veya daha fazla verici atom içerdiğinde, polidentat kenetleyici ligandlar (şelatlar) veya makrosiklik bileşikler gibi davranırlar. Hem aldehitler hem de ketonlar Schiff bazları oluşturur; bununla birlikte, ketonlardan daha çok aldehitler Schiff bazı sentezinde kullanılmaktadır. Schiff bazlarının çok yönlülüğü nedeniyle, ilginç yapılar içeren çok sayıda kompleks hala sentezlenmektedir. Alifatik aldehitlerden türetilmiş Schiff bazları kararsız ve kolayca polimerleşebilmektedirler. Ancak aromatik aldehitlerden türetilen Schiff bazları daha kararlıdır. Schiff bazları genellikle kristalimsidir ve zayıf baz özelliği taşımaktadır (Li ve ark., 1993).

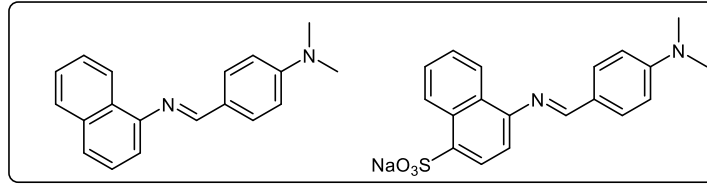
Genellikle Schiff bazları asit veya baz katalizörlüğünde veya sadece ısıtılarak hazırlanabilmektedir. İki eşdeğer salisilaldehit bir eşdeğer diamin ile birleştirildiğinde, özel bir şelatlayıcı Schiff bazı elde edilir. Bunlara salen ligandları denir. Salen ligandları genellikle dört koordinasyonludur. Salen terimi, sadece etilendiaminden türetilen tetradentat Schiff bazlarını tanımlamak için kullanılmıştır. Daha genel olarak Salen tipi terimi, literatürde (O, N, N, O) tetradentat bis-Schiff baz ligandlarının sınıfını tarif etmek için kullanılmaktadır (Cozzi, 2004).



Şekil 2.1. O,N,N,O tipi Schiff bazları

Kiral salen ligandları, asimetrik reaksiyonlarda kullanılmalarından dolayı ilgi çekmektedir. Salisilaldehit ve diamin bileşikleri sentetik olarak elde edilebildiğinden ucuzdur ve salen ligandı sentez reaksiyonları neredeyse kantitatif verimde gerçekleşir (Larrow ve Jacobsen, 2004).

Schiff bazları birçok alanda, örneğin biyolojik, inorganik, analitik ve ilaç sentezinde yaygın olarak kullanılmıştır. Amino grubunun katalitik aktivitesi (Henrici-Olivé ve Olivé, 1984) ve transferi, fotokromik özelliği (Dugas ve Penney, 1981) ve bazı toksik metallere karşı kompleksleştirme kabiliyeti gibi önemli özellikleri, Schiff bazı ve komplekslerini vazgeçilmez yapmıştır (Sancak ve ark., 2006). Bazı Schiff bazları küçük pH değişikliklerinin spektrofotometrik takibinde floresan indikatörü olarak kullanılmaktadır (İbrahim ve Sharif, 2007).



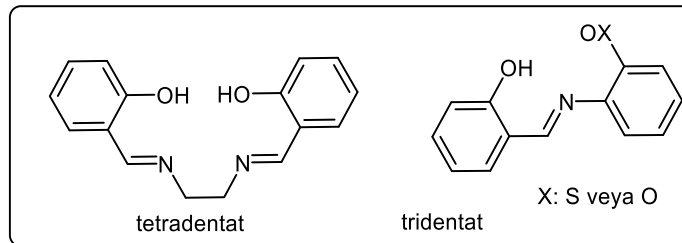
Şekil 2.2. Biyolojik aktif Schiff bazları

2.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri genellikle metal halojenürlerin Schiff bazı ligandlarıyla uygun deneysel koşullar altında reaksiyonlarıyla hazırlanır. Özel durumlarda metal alkoksitler, metal amitler, metal alkiller veya metal asetatlar da kullanılmaktadır. Schiff baz metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu hakkında çok sayıda literatür çalışması vardır (Costamagna, 1992; Kojima ve ark., 2003; Syamal ve Maurya, 1989).

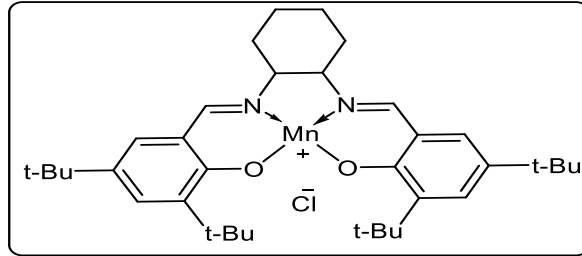
Genel olarak geçiş metal iyonları, değişken oksidasyon durumları, farklı koordinasyon geometrileri ve ilginç fizikokimyasal özelliklerinden dolayı koordinasyon komplekslerini hazırlamak için kullanılır. Literatürde çok sayıda tetradentat ve tridentat Schiff baz ligandları sentezlendiği bildirilmiştir (Kim, 2004 ; Soliman ve Linert, 2007; Vigato ve Tamburini, 2004).

Schiff bazlarında mevcut olan azometin grubuna *orto*- konumdaki -OH veya -SH varlığı bileşikte farklı yapılara yol açabilmektedir (Leeju, 2011).



Şekil 2.3. Tetradentat ve tridentat Schiff bazları

İyi bilinen bir Schiff bazı kompleksi olan N,N-bis(3,5-di-tert-butilsalisiliden)-1,2-sikloheksandiaminomangan (III) klorür Jacobsen katalizörü olarak bilinir ve epoksidasyon reaksiyonlarında asimetrik katalizör olarak kullanılır (Leeju, 2011).



Şekil 2.4. Jacobsen katalizörü

2.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff baz kompleksleri, hidroksilasyon, aldol kondenzasyonu ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonların katalizlenmesinde daha seçicidir. Ayrıca çeşitli biyolojik sistemlerde, polimerlerde ve boyalarda katalizör olarak kullanılırlar (Leeju, 2011).

2.3.1. Biyolojik aktiviteleri

Schiff bazı ligandlarının ve bunların metal kompleksleri antimikrobiyal ve antifungal aktiviteye sahiptirler (Balasubramanian, 2006; Prabhakaran, 2004; Raman, ve Jeyasubramanian, 2001; Ren, 2002). Schiff bazlarının biyolojik aktivitesi metal iyonlarıyla şelatlaşmalarıyla artmakta veya azalmaktadır. Rutenyum (II) [RuCl (CO) (PPh₃) (B)(L)] tipindeki karbonil kompleksleri (B: PPh₃, piridin, piperidin veya morfolin; L: bidentat Schiff bazlarının anyonu), *S. aureus* ve gram negatif *E. Coli* karşı anti bakteriyel aktivite göstermektedir (Kumar ve Ramesh, 2004).

Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II), vanilin ve DL- α aminobutirik asitten türetilmiş Schiff bazının komplekslerinin, serbest Schiff bazlarına kıyasla daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur (Nair ve Joseyphus, 2008).

Salisilaldehit ve o-amino benzoik asitten türetilen Schiff bazının Cu, Ni, Fe ve Çinko kompleksleri, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *Klebsiella pneumonia* ve *Staphylococcus aure* gibi çeşitli patojenik bakterilere karşı iyi antibakteriyel aktivite göstermektedir (Johari, 2009). Fenilaminoasetohidrazit ve dibenzoilmetandan türetilmiş Schiff bazlarının bazı tek ve çift çekirdekli geçiş metali kompleksleri, serbest ligandlara göre daha güçlü antibakteriyel ve antifungal özellik göstermektedirler (El-Tabl ve ark., 2008).

Platin (IV) kompleksleri $[Pt(L)_2Cl_2]$ (burada, L: benzil-N-tiyohidrazid, (benzil-N-tiyo)-1,3-propandiamin, benzaldehitbenzil-N-tiyohidrazon ve salisilaldehitbenzil-N-tiyohidrazon) antibakteriyel aktivite göstermektedir (Mishra ve ark., 2006).

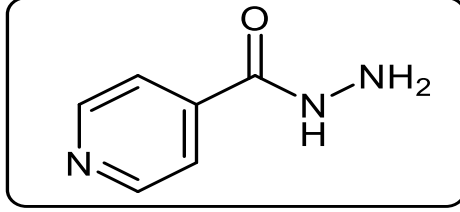
Çeşitli aminlerle furan veya furil glikokal arasında oluşan Schiff bazları ve metal kompleksleri, *helminthosporium gramineum*'a karşı antifungal aktiviteler göstermektedir (Dhakrey ve Saxena, 1987). Asetoasetanilido-4-aminoantipirinden türetilmiş Schiff bazının Cu (II), Ni (II), Co (II), Mn (II), Zn (II), VO (IV), Hg (II) ve Cd (II) kompleksleri 2-aminobenzoik asit ile *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Rhizopus stolonifer*, *Candida albicans*, *Rhizoctonia bataicola* ve *Trichoderma harizanum*'a karşı antifungal aktivite göstermektedir (Raman ve ark., 2007). Dietilftalat ve benzidinden hazırlanan Schiff bazının Cu (II) kompleksi; *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *Trichoderma harizanum*, *T. Viridae* ve *Rhizoctonia solani*'ye karşı mantar önleyici aktivite gösterir (Raman ve Parameswari, 2007).

2.4. İsoniazid ve Nikotinik Asit Hidrazit

İzonikotinik asidin hidrazidi olan isoniazid (INH), *mycobacterium* türlerine etkili tüberküloz tatik ajandır ve geniş ölçüde klinik amaçlar için kullanılır.

İsoniazid hala mevcut olan antitüberküloz ilaçların en güçlüsüdür. Klinik dozlarla oluşan konsantrasyonlarda dormant basiller üzerinde bakteriyostatik, hızlı çoğalanlar üzerinde bakterisit (tüberküloid) etki yapar. İsoniazid, mikobakterilerde ileri derecede morfolojik değişiklikler meydana getirir. Bakterinin aside dayanıklı olma özelliği kaybolur. Ziehl boyası ile boyanma özellikleri değişir. Ayrıca isoniazid,

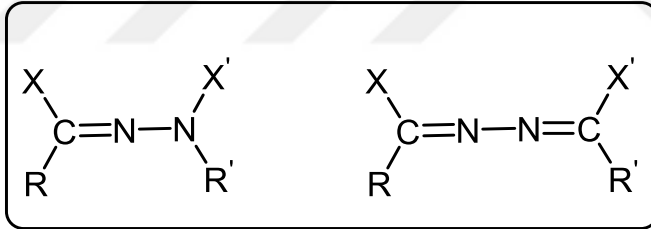
mycobacterium tuberculosis türünden başka bakteriler üzerinde antibakteriyel etki yapmaz. Bu nedenle dar spektrumlu bir ilaçtır.



Şekil 2.5. İzonikotinik hidrazid

2.5. Hidrazonlar

Hidrazonlar $-C=N-N$ grubunun varlığı ile karakterize edilen azometinlerdir. Birbirine bağlı ($-N-N-$) iki azot atomunun varlığı ile iminler ve oksimler ve benzerlerinden ayrılırlar. Hidrazonlar içeren organik bileşikler genel olarak şekilde verilen iki durumdan birine uymaktadır (Singh ve ark., 1982).



Şekil 2.6. Farklı hidrazon yapıları

2.5.1. Hidrazonların adlandırılması

Hidrazonlar genellikle türetildikleri karbonil bileşiklerinin adlarından sonra hidrazon kelimesi getirilerek adlandırılırlar. Örneğin benzaldehit ve fenilhidrazinden elde edilen hidrazon bileşiği *benzaldehitfenilhidrazon* olarak adlandırılır. İlk zamanlar bu hidrazon bileşiği *benzilidenfenilhidrazon* olarak adlandırılmaktaydı. Ancak daha sonraları elde edilen hidrazonların adlandırılmalarında ortaya çıkan karmaşıklık nedeniyle karbonil bileşik adından sonra hidrazon kelimesi eklenerek yapılan adlandırma şekli benimsenmiştir. α -diketonların bishidrazonlarına genellikle

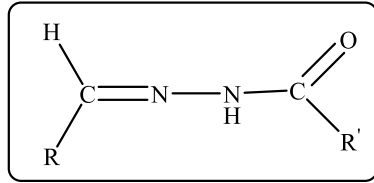
osazonlar denmektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan adlandırma çoğu zaman IUPAC kurallarına uygun değildir (Singh ve ark., 1982).

2.5.2. Hidrazonların sentezi

Genel olarak hidrazonlar, uygun bir çözücü içinde çözölmüş uygun hidrazin ile aldehit veya ketonun stokiyometrik miktarlarının karıştırılmasıyla hazırlanır (Brown ve Sucrow, 1975). Ancak artık birçok hidrazon ticari olarak satılmaktadır.

2.5.3. Hidrazonların kullanım alanları

Hidrazonlar sahip oldukları özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Fizyolojik olarak aktif hidrazonların birçoğunun tüberküloz, cüzzam ve zihinsel bozukluk gibi hastalıkların tedavisinde uygulama bulduğu ve aroilhidrazonların da tüberkülozik aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir. Bu, hücrede bulunan geçiş metalleriyle stabil şelatların oluşumuna bağlanmaktadır. Bu yüzden, bu geçiş metalleri tarafından katalize edilen birçok hayati enzimatik reaksiyonlarda, hidrazonlar yer alamaz (Kitaev, 1970; Singh ve ark., 1982).



Şekil 2.7. Hidrazonların yapısı

Hidrazonlar ayrıca herbisitler, böcek öldürücüler, nematositler, kemirgen öldürücüler ve bitki büyüme düzenleyicileri olarak etkilidir. Spazmolitik aktivite, hipotansif etki ve lösemi sarkomlarına ve diğer habis doku büyümesine (habis tümörlere) karşı aktivite gösterirler. Hidrazonlar, plastikleştiriciler, polimerler, polimerizasyon başlatıcılar, antioksidanlar stabilizatörler vb. olarak kullanılır. 2-metilftalazonun hidrazonları, ev sinekleri için etkili steril maddelerdir. 3-N-Metil-N-(4- kloro-1-ftalazinil) ve 3-N-metil-N-(4-okso-1-ftalazinil) hidrazonlar, parazitik solucanlara karşı aktiviteye sahiptir. Analitik kimyada, hidrazonların oluşumu

karbonil grubu içeren bileşiklerin tespitinde, tanımlanmasında ve izole edilmesinde yaygın olarak kullanılır. Aldehitler ve ketonları belirlemek için kullanılan fotometrik yöntemlerin temeli, karşılık gelen hidrazonları oluşturmak için ilgili aldehit ve ketonların 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonlarına dayanmaktadır Singh ve ark., 1982).

2.5.3.1. Spektrofotometrik uygulamalar

Bis-sikloheksanon oksalildihidrazon, bakırın spektrofotometrik tayini için kullanılan en eski hidrazonlardan biridir. Bakır ile mavi renk verir ve kâğıt hamuru ürünlerinde, insan serumunda (Peterson, 1955), çelik tesislerinde (Havwood ve Sutcliffe, 1956), demirin dışındaki metallerde, alaşımlarda ve kadmiyum sülfitte bakır tayininde kullanılmaktadır.

Etiliden oksalildihidrazon, çinko ve alaşımlarındaki bakırın belirlenmesinde kullanılmıştır. Benzer bir reaktif türü olan bis (etileasetoasetat) oksalildihidrazon, bakır için çok seçici ve hassas bir belirteçtir. Bakır tayini için asetaldehit varlığında oksalildihidrazon kullanılmıştır. Lions ve Martin, piridin-2-aldehid-2-piridihidrazon (PAPH) ve benzer hidrazon tiplerini tanıttı ve metal kompleksleri üzerinde detaylı fiziko-kimyasal araştırmalar yaptılar. 1963 yılında Cameron ve diğerleri, metal iyonları ve PAPH içeren sulu çözeltilerin görünür spektrumları hakkında bir araştırma yayınlamalarıyla bu bileşiklerin analitik kimyada kullanılmaları için geniş bir alan açtılar. PAPH'nin kalorimetrik bir reaktif ve asit baz indikatörü olarak yararlı olabileceğini belirttiler. Gıda maddelerinde bakır tayini için PAPH kullanılmıştır (Singh ve ark., 1982).

Quddus ve Bell, PAPH ve Zn, Cd, Fe (II), Cu (II), Ni (II), Mn (II) ve Pd arasında oluşan kompleksleri incelemiştir. Komplekslerin kloroform ve çeşitli pH değerlerinde tampon çözeltileri arasındaki dağılım oranlarını ve ekstraksiyonla hassasiyetin arttığını belirlemişlerdir. Analog pikolinaldehit-2-piridilhidrazon, paladyum (II) ile reaksiyona girer ve kobalt (II) ve eozin ile üçlü bir kompleks oluşturduğunu tespit etmişlerdir (Quddus ve Bell, 1968).

Çeşitli yeni hidrazonlar hazırlanarak metal iyonlarının spektrofotometrik tayini için kullanılmıştır. Biasetil, hidrazin ve Fe(II) etkileşmesinden kaynaklanan ürün ($\lambda_{\max}$ 490nm) demirin kalorimetrik tahminine uygulanmıştır. Girişimler, Fe(II)'nin 1,10-fenantrol ve 2,2-bipiridil ile belirlenmesinde olduğu gibidir, ancak yöntem ucuz ve basittir. Mohr tuzu, amonyum iyonunun biasetil ile reaksiyonundan dolayı demir sülfattan farklı şekilde davranır. Çinko, kadmiyum ve alüminyum büyük miktarlarda tolere edilebilir ve EDTA ve sitrat maskelerinin eklenmesi birçok olası müdahaleyi içerir. Fe(II) 'ye indirgenmesi ile Fe(III) iyonları belirlenmiştir. Ayrıca bu kompleksin nitrobenzen ile de ekstrakte edilebildiği belirtilmiştir (Singh ve ark., 1982).

2.5.3.2. Florimetrik uygulamalar

Kloroform içerisinde piridin-2-aldehit 2-kinolilhidrazon (PAQH) ile pH 8'de oluşturulan çinko kompleksinin floresansı, 0.026-31 ppm çinkonun belirlenmesi için 485 nm'de uyarma ile 535 nm'de ölçülmüştür (Jensen ve Pflaum, 1966).

Organotiofosforlu pestisitler silis jeli üzerinde TLC ayrılmasından sonra florimetri ile belirlenmiştir. İşlem bromlama ve Mn(II) ve salisil-2-aldehit-2-kinolilhidrazon karışımı ile püskürtmeyi içerir. Pestisitlerdeki kükürt atomlarının duyarlılığı ve sayısı ile oksidasyon durumu arasında doğrudan bir ilişki vardır. Çok sayıda karbonil bileşiğinin (2-hidroksi-1-naftaldehit, salisilaldehit, 2- hidroksi-m-tolualdehit, 3-hydroxy-p-tolualdehit, 4-hidroksi-m-tolualdehit, 3-kloro-2-hidroksibenzaldehit, 5- kloro-2- hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksiasetofenon) izonikotinik asit hidrazonlarının floresans özelliği incelenmiştir. Alüminyum varlığında, bu hidrazonlar, bir asetat tamponunda sarımsı-yeşil bir floresan verirken, benzer koşullar altında, ana karboniller, sadece zayıf floresans sergilerler. 2-hidroksi-1-naftaldehit hidrazonunun (alüminyum varlığında) floresans yoğunluğu özellikle güçlüdür ve aldehitin 0.1-ppm izonikotinik asit hidrazitin florimetrik tayini için iyi bir reaktif olduğu bulunmuştur. Alkali ortamda (tercihen 0.1 M potasyum hidroksit), kalsiyum, 8-hidroksikinaldehit-8-kinolilhidrazon ile 1:1 oranlı floresan kompleksi oluşturur. Bu yöntem, potasyum klorür ve metiltriklorosilan içindeki 0.1 ppm'ye kadar kalsiyumun belirlenmesi için kullanılmıştır. Floresans yaklaşık 510 nm'de ölçülür (yaklaşık 420 nm'de uyarma ile). Ivanova ve arkadaşları bu reaktifi alkali metal klorür

ve iyodürlerde kalsiyum izlerinin florimetrik tayini için kullanmışlardır (Singh ve ark., 1982).

2.5.3.3. Gravimetrik uygulamalar

Resacetofenon fenilhidrazonun bir etanolik çözeltisi, amonyak çözeltisindeki bakırı kantitatif olarak çöktürür; kadmiyum varlığında 32 mg'a kadar kesin olarak tespit edilebilmektedir (Umapathy ve Raju, 1963).

Fenolik aldehytler ve ketonların türevlerinden hazırlanan sekiz fenilhidrazondan salisilaldehitfenilhidrazonun Cu(II) için en iyi gravimetrik reaktif olduğu tespit edilmiştir. Reaktifin%10'luk bir etanolik çözeltisi kullanılmış ve çökelti okside bağlanmıştır. 25-60 mg miktarındaki Cu(II), 100 mg kadmiyum varlığında <%0,1 hatayla belirlenmiştir. o-hidroksiasetofenon fenilhidrazonun, paladyum (II) için test edilen çeşitli hidrazonlar arasında en iyisi olduğu bulunmuştur. Bu yöntemle 15-47 mg seviyesindeki paladyumu belirlemek mümkündür (Jain ve ark., 1982).

2.5.3.4. Potansiyometrik çalışmalar

Piridin-2-aldehit-2-piridihidrazonun bakır, çinko, kadmiyum, manganez, demir ve nikel ile oluşturduğu komplekslerin denge sabitleri incelenmiştir. Üç dişli şelatlar olan 6-metilpiridin-2-aldehit 2-piridilhidrazon, piridin-2-aldehit-2-pirimidilhidrazon ve piridin-2-aldehit-3'-metil-2'-pirazinilhidrazon Fe(II) kompleksleri için formasyon ve deprotonasyon dengesi incelenmiştir. Kenetleme maddeleri ile ilgili denge sabitleri $\log\beta_1$: 6.3, 6.0, 7.9; $\log\beta_2$: 12.6, 14.0, 15.6; İlgili protonlanmış komplekslerinin asit ayrılma sabitleri Pk_1 : 6.28, 4.56, 4.12; Pk_2 : 7.95, 6.09, 5.61 olarak tespit edilmiştir (Singh ve ark., 1982).

2.5.3.5. İndikatör uygulamaları

İki değerli Cu, Zn, Cd, Fe ve Ni'nin, piridin-2-aldehit-2-piridilhidrazon (PAPH) kompleksleri, zayıf ve kuvvetli asitler ve bazların titrasyonunda asit-baz indikatörü olarak kullanılmıştır. Yoğun renklendirilmiş protonlu formlarının organik çözücüler ile ekstraksiyonuna dayanarak, bakır, nikel ve demir kompleksleri, kuvvetli asit ve baz

titrasyonlarında indikatör olarak kullanılmıştır. 2,2'-bipiridil-2-piridilhidrazonun çinko ve kadmiyum kompleksleri, sulu çözeltide asit baz titrasyonlarında indikatör olarak denenmiştir, görünen pK değerleri sırasıyla 8,5 ve 9,5'tir. İndikatörlerin fenoltaleinin davranışlarına benzer şekilde keskin uç noktaları verdiği kanıtlanmıştır. Piridin-2-aldehitin p-nitrofenilhidrazonu yakın zamanda kalorimetrik pH ölçümleri için bir gösterge olarak önerilmiştir. Katıyar ve arkadaşları demir için metalokromik bir gösterge olarak N-izonikotinoil -N'-salisilidenehidrazin önermiştir (Singh ve ark., 1982).

2.5.3.6. Spot-test (leke-testi) reaktifleri olarak uygulamalar

Singh, 2,2'-bipiridil 2-kinolil hidrazon ve 2,2'-bipiridil-2-piridilhidrazonu demir, kobalt ve bakırın tespiti için spot-test reaktifleri olarak kullanmıştır. p-dimetilaminobenzaldehit izonikotinoilhidrazon, hafif asidik, nötr veya hafif alkali ortamlarda Hg(I) veya Hg(II) ile yoğun turuncu-sarı bir çökelti oluşturmaktadır. p-dimetilaminobenzaldehit bileşiği, benzer şekilde davranır, ancak cıva (II) için daha düşük hassasiyete sahiptir. Libergott ve diğerleri, kadmiyumun seçimli tespiti için benzen içinde piruvildidin-2-hidrazinobenzotiyazol kullandı, alkali bir test çözeltisi ile geliştirilen turuncu bir renk. Testin, siyanür varlığında oldukça seçici olduğu belirtilmiştir (Libergott ve AguilarNato, 1978). Sawicki ve arkadaşları. p-aminobenzen varlığında nitritin tespiti için benzaldehid-2-benzotiyazolilhidrazon kullanmıştır (Sawicki ve Albert, 1961).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölüm çalışmada kullanılan kimyasallar, karakterizasyon için kullanılan teknikler ve bileşiklerin sentezini kapsamaktadır.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmamızda izoniazid, 4-triflorometil benzaldehit, 2,4-triflorometil benzaldehit, 2,5-triflorometil benzaldehit, 3,5-triflorometil benzaldehit, Ni(ac)₂, Cu(ac)₂.2H₂O, ve Co(ac)₂ tuzları, etil alkol, metil alkol, dietileter, kloroform, dimetilsülfoksit kimyasalları kullanılmıştır. Kullanılan bütün kimyasal Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Analiz Yöntemleri

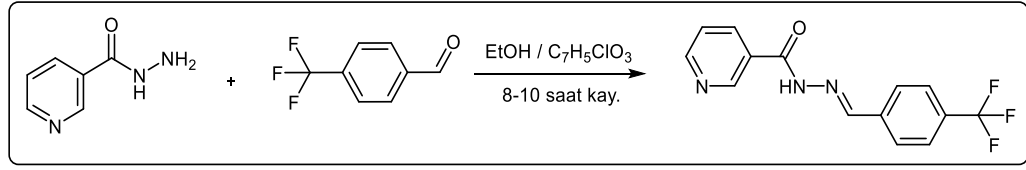
Bileşiklerin karakterizasyonu ve yapılarının aydınlatılmasında ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, FT-IR, LC-MS/MS ve UV-VİS spektroskopik yöntemleri ile erime noktası, elementel analiz ve manyetik süssebtibilite teknikleri kullanılmıştır.

3.3. Ligandların Sentezi

Ligandlar literatürdeki bazı şartlar değiştirilerek sentezlenmiştir.

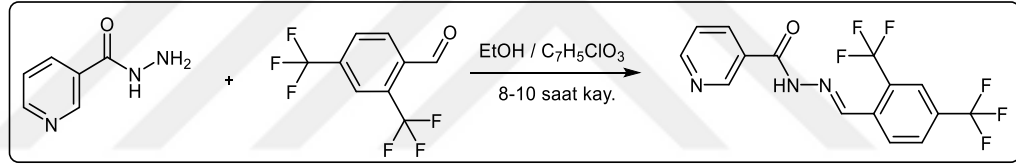
3.3.1. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH¹)

0,4 mol nikotinik hidrazid 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine ekivalent miktarda 4-triflorometil benzaldehit'in 30 ml sıcak etanoldeki çözeltisi eklenerek üzerine 0,03 gram 3-kloroperbenzoikasit ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 8-10 saat kadar kaynatıldıktan sonra çözelti hacmi yarıya inecek şekilde buharlaştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Oluşan katı çökelti süzüldü ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.1. LH¹ bileşiğinin sentez şeması

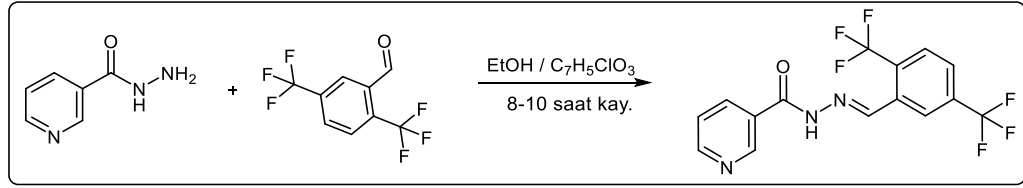
3.3.2. 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH²)

0,4 mol nikotinik hidrazid 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine ekivalent miktarda 2,4-triflorometil benzaldehit'in 30 ml sıcak etanoldeki çözeltisi eklenerek üzerine 0,03 gram 3-kloroperbenzoik asit ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 8-10 saat kadar kaynatıldıktan sonra çözelti hacmi yarıya inecek şekilde buharlaştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Oluşan katı çökelti süzüldü ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.2. LH² bileşiğinin sentez şeması

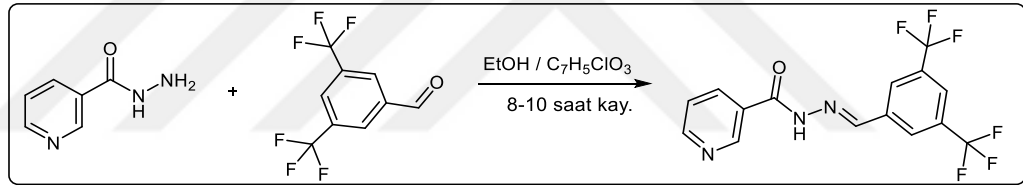
3.3.3. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH³)

0,4 mol nikotinik hidrazid 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine ekivalent miktarda 2,5-triflorometil benzaldehit'in 30 ml sıcak etanoldeki çözeltisi eklenerek üzerine 0,03 gram 3-kloroperbenzoik asit ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 8-10 saat kadar kaynatıldıktan sonra çözelti hacmi yarıya inecek şekilde buharlaştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Oluşan katı çökelti süzüldü ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.3. LH³ bileşiğinin sentez şeması

3.3.4. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH⁴)

0,4 mol nikotinik hidrazid 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine ekivalent miktarda 3,5-triflorometil benzaldehit'in 30 ml sıcak etanoldeki çözeltisi eklenerek üzerine 0,03 gram 3-kloroperbenzoik asit ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 8-10 saat kadar kaynatıldıktan sonra çözelti hacmi yarıya inecek şekilde buharlaştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Oluşan katı çökelti süzüldü ve birkaç defa soğuk etanol ile yıkanarak oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.4. LH⁴ bileşiğinin sentez şeması

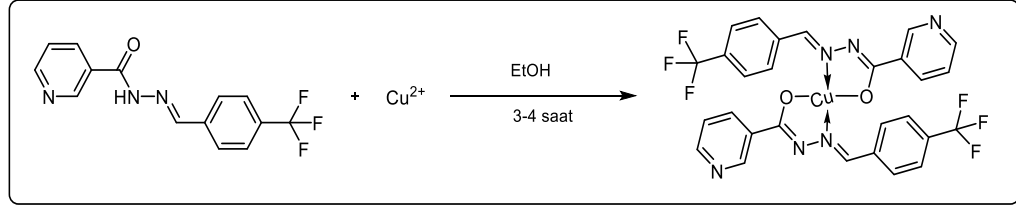
3.4. Komplekslerin Sentezi

Kompleksler, metal/ligand oranı 1:2 olacak şekilde literatür şartlarında bazı değişiklikler yapılarak sentezlendi.

3.4.1. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L¹)₂

0,1 mol 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Cu(ac)₂.2H₂O tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında

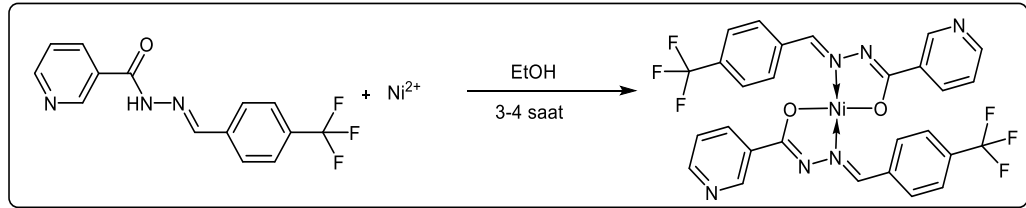
kariştirildi. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzöldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.5. Cu(L¹)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.2. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L¹)₂

0,1 mol 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülererek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Ni(ac)₂ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında kariştirildi. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzöldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.

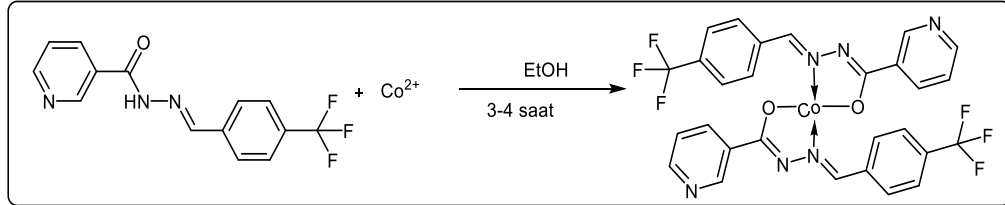


Şekil 3.6. Ni(L¹)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.3. 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L¹)₂

0,1 mol 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülererek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Co(ac)₂ tuzu çözeltisi damla

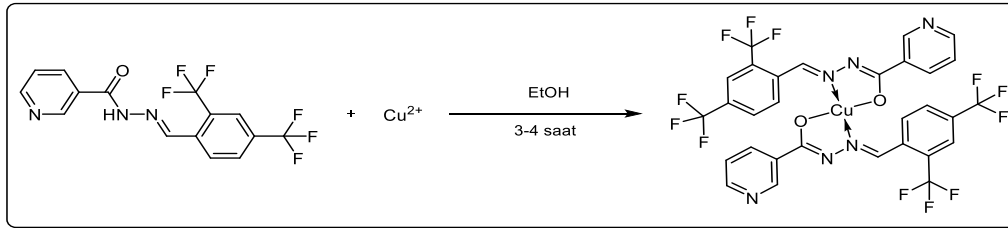
damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.7. Co(LH¹)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.4. 2, 4-triflorometil benzaldehyt nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L²)₂

0,1 mol 2,4-triflorometil benzaldehyt nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Cu(ac)₂.2H₂O tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.

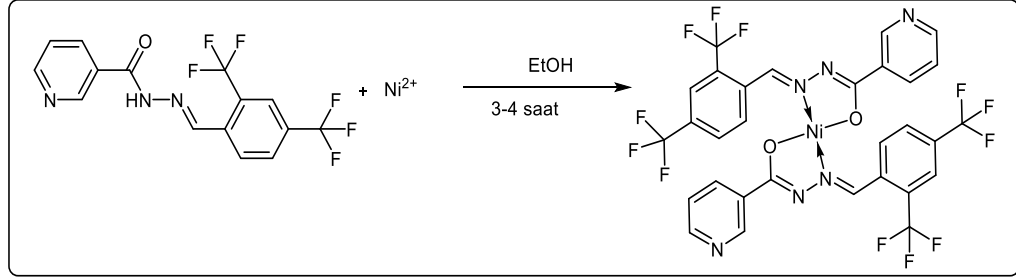


Şekil 3.8. Cu(L²)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.5. 2,4-triflorometil benzaldehyt nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L²)₂

0,1 mol 2,4-triflorometil benzaldehyt nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Ni(ac)₂ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında

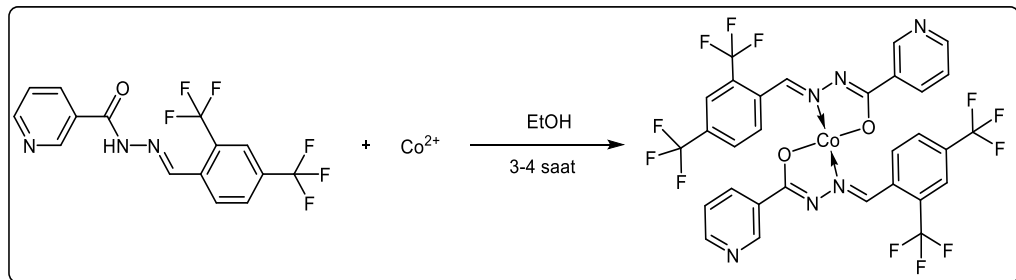
kariştirildi. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzöldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.9. Ni(L²)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.6. 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L²)₂

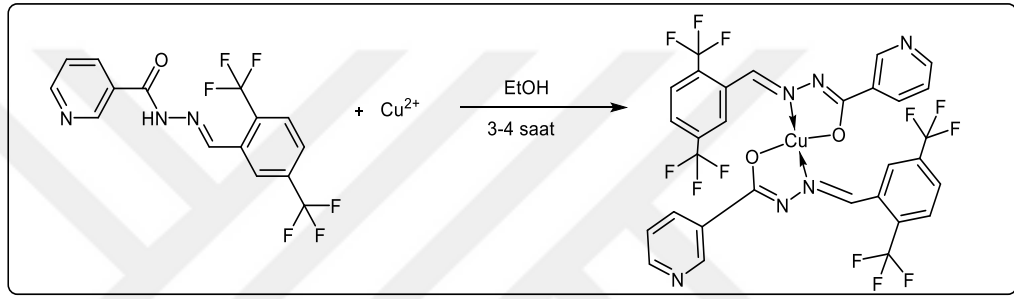
0,1 mol 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözümlerek üzerine yine etil alkolde çözümlen 0,05 mol Co(ac)₂ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında kariştirildi. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzöldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.10. Co(L²)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.7. 2, 5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi $\text{Cu(L}^3\text{)}_2$

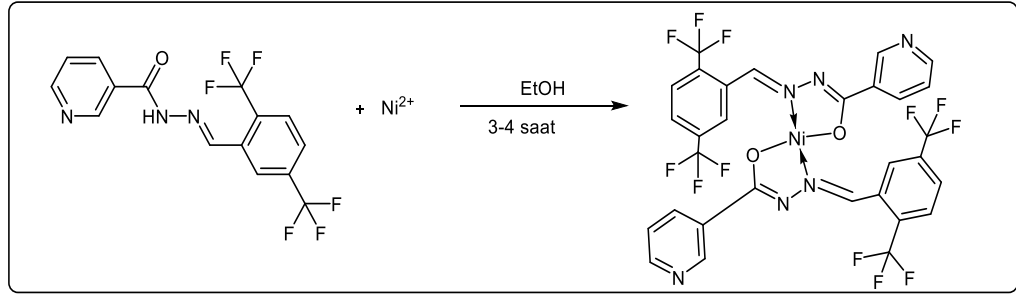
0,1 mol 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol $\text{Cu(ac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.11. $\text{Cu(L}^3\text{)}_2$ kompleksinin sentez şeması

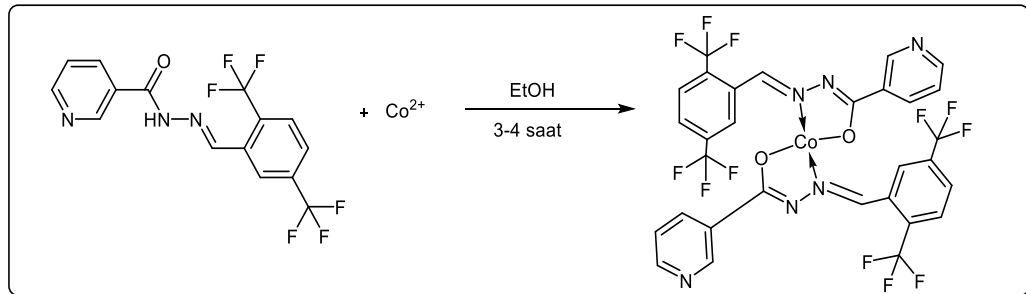
3.4.8. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi $\text{Ni(L}^3\text{)}_2$

0,1 mol 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Ni(ac)_2 tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.12. Ni(L³)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.9. 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi Co(L³)₂

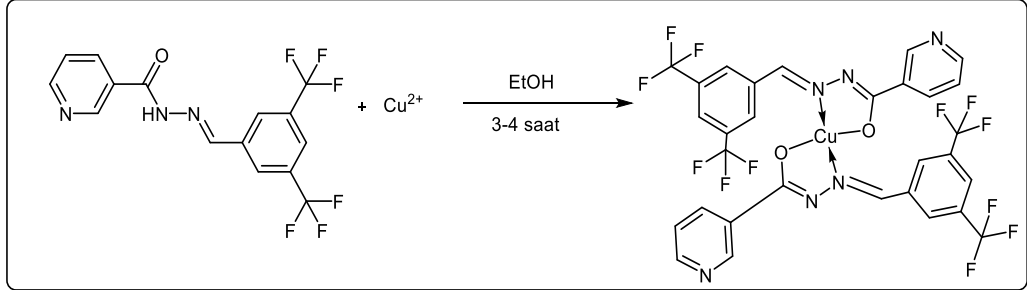
0,1 mol 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Co(ac)₂ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.

Şekil 3.13. Co(L³)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.10. 3, 5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Cu(II) kompleksi Cu(L⁴)₂

0,1 mol 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Cu(ac)₂.2H₂O tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında

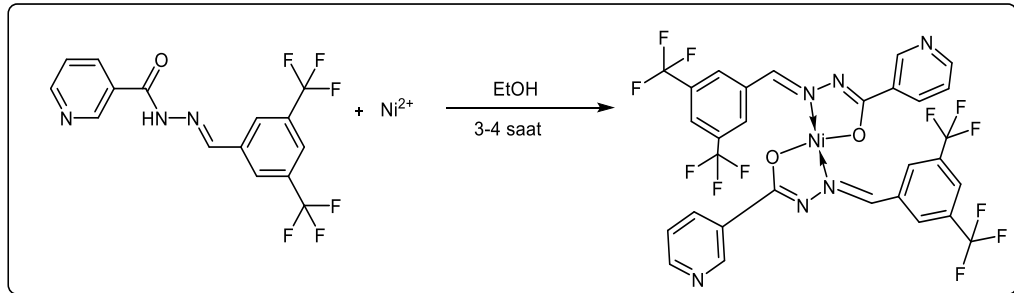
karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.14. Cu(L⁴)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.11. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Ni(II) kompleksi Ni(L⁴)₂

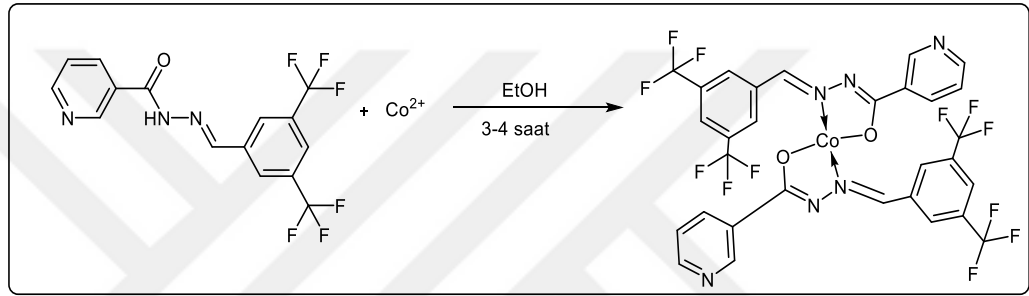
0,1 mol 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Ni(ac)₂ tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.15. Ni(L⁴)₂ kompleksinin sentez şeması

3.4.12. 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon Co(II) kompleksi $\text{Co(L}^4\text{)}_2$

0,1 mol 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon 30 ml sıcak etanolde çözülerek üzerine yine etil alkolde çözülen 0,05 mol Co(ac)_2 tuzu çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra sıcaklık 200 °C de 3-4 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu çıkarılarak çözücünün yaklaşık %70-80'i buharlaştırıldı. Oluşan katı madde süzüldü, birkaç defa etanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.



Şekil 3.16. $\text{Co(L}^4\text{)}_2$ kompleksinin sentez şeması

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmamızda başlangıç bileşiği olan nikotinik asit hidrazit ile triflorometil sübstitüentli benzaldehitlerin reaksiyonundan hidrazon ligandları elde edilmiş ve bu hidrazon ligandlarının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile reaksiyonundan metal ligand oranı 1:2 olan kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler, manyetik moment, elementel analiz, erime noktası teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen veriler bileşiklerin beklenen yapıları desteklemektedir. Elde edilen bulgular ve tartışmalar bu bölümde özetlenmiştir.

4.1. Ligandların Analiz Bulguları

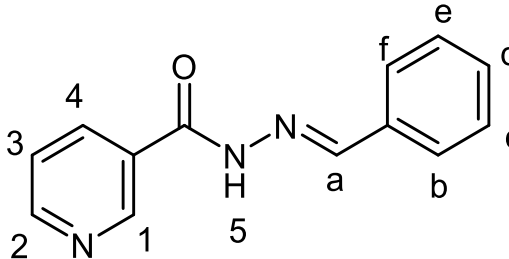
Ligandların yapılarının aydınlatılması amacıyla yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bu spektrumlardan seçilen karakteristik değerlerden elde edilen tablolar verilmiştir.

4.1.1. ¹H-NMR bulguları

Ligandların ¹H-NMR spektrumlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde; nikotinik hidrazit grubundaki protonları gösteren 1, 2, 3, 4 ve 5 ile belirtilen protonlara ait kayma değerleri sırasıyla 8.73-8.75 ppm, 8.22-8.55 ppm, 7.81-8.24 ppm, 7.73- 8.25 ve 9.10-9.20 ppm olarak tespit edilmiştir.

Aldehit grubundan gelen protonlara ait kayma değerleri ise; 9.51 ppm'deki **a** protonlarına, 7.65 ppm'deki kayma **LH¹** bileşiği için **b** ve **f** protonlarına, 7.50 ppm'deki kaymalar ise **c** ve **e** protonlarına atfedilmiştir. **LH²** bileşiği için ilgili protonlara ait kaymalar; 11.2 ppm'deki **a**, 7.41 ppm'deki **c**, 7.23 ppm'deki **e** ve 7.38 ppm'deki kayma ise **f** protonlarına atfedilmiştir.

¹H-NMR spektrumlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde tahmin edilen yapıların doğruluğunu desteklediği görülmektedir. Spektrumlardan elde edilen kayma değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

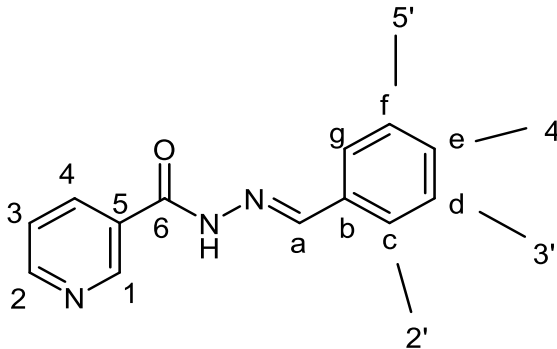
Çizelge 4.1. Ligandların ¹H-NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri


Proton (H)	LH ¹	LH ²	LH ³	LH ⁴
1	8.77, <i>s</i>	8.73, <i>s</i>	8.75-8.74, <i>d</i>	8.80-8.79, <i>d</i>
2	8.45, <i>s</i>	8.34-8.28, <i>d</i>	8.55, <i>s</i>	8.24-8.22, <i>d</i>
3	7.89, <i>s</i>	7.81, <i>s</i>	8.24-8.03, <i>d</i>	7.88 <i>s</i>
4	8.23, <i>s</i>	7.74-7.73, <i>d</i>	8.25, <i>s</i>	8.24-8.22, <i>d</i>
5	9.20, <i>s</i>	9.19, <i>s</i>	9.12, <i>s</i>	9.10, <i>s</i>
a	9.51, <i>s</i>	11.2, <i>s</i>	10.51-9.88, <i>d</i>	9.60, <i>s</i>
b	7.65, <i>s</i>	-	-	7.24, <i>s</i>
c	7.50, <i>s</i>	7.41, <i>s</i>	7.23, <i>s</i>	-
d	-	-	7.43-7.40, <i>m</i>	8.18, <i>s</i>
e	7.50, <i>s</i>	7.23, <i>s</i>	-	-
f	7.65, <i>s</i>	7.38-7.36, <i>d</i>	7.79, 7.71, <i>d-d</i>	7.24, <i>s</i>

4.1.2. ¹³C-NMR bulguları

Ligandların ¹³C-NMR spektrumları DMSO-d₆ çözücüsünde alınmıştır. ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen değerler tabloda verilmiştir. Elde edilen kayma değerleri ligand sisteminin amaçlandığı gibi gerçekleştiğini göstermekte ve yapıyı desteklemektedir.

Spektrumlarından elde edilen kayma değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Ligandların ^{13}C -NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri


Proton (C)	LH ¹	LH ²	LH ³	LH ⁴
1	148.7	148.7	148.7	148.7
2	148.1	148.1	148.1	148.1
3	125.1	125.1	125.1	125.1
4	135.3	135.3	135.3	135.3
5	130.7	130.7	130.7	130.7
6	163.2	163.2	163.2	163.2
a	146.8	143.3	143.3	146.8
b	137.0	125.9	122.9	134.3
c	129.5	128.4	131.4	128.8
d	125.2	123.2	125.5	131.4
e	133.3	133.6	127.7	125.4
f	125.2	128.5	134.4	131.4
g	129.5	129.8	125.8	128.8
2'	-	122.0	121.7	-
3'	-	-	-	124.4
4'	124.1	124.4	-	-
5'	-	-	124.1	124.4

4.1.3. ^{19}F -NMR bulguları

Ligandların spektrumlarından elde edilen kimyasal kaymalarla ilgili olarak; 4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH¹) ligandının spektrumunda -63.33 ppm de görülen kayma 3 tane F çekirdeğine, 2,4-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH²) ligandının spektrumundaki -62.96 ve -63.00'daki kaymanın 2 ve 4 konumunda bulunan 6 tane F çekirdeğine, 2,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH³) ligandının spektrumundaki -63.20 ve -63.49 ppm'deki kaymaların da 2 ve 4 konumunda bulunan 6 tane F çekirdeğine ve son olarak 3,5-triflorometil benzaldehit nikotinik hidrazon (LH⁴) ligandının spektrumundaki -62.96 ppm'deki

şiddetli kaymanın da 3 ve 5 konumunda bulunan 6 tane F çekirdeğine ait oldukları değerlendirilmiştir.

Ligandların ^{19}F -NMR spektrumları Kloroformda alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen değerler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ligandların ^{19}F -NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri

Bileşik	2	3	4	5
LH ¹	-	-	63.33, 3F	-
LH ²	-62.96,-63.00, 3F	-	-62.96,-63.00, 3F	-
LH ³	-63.20, 3F	-	-	-63.49, 3F
LH ⁴	-	-62.96, 3F	-62.96, 3F	-

4.1.4. FT-IR bulguları

Sentezlenen ligandların FT-IR spektroskopisinde elde edilen spektrumlarından sırasıyla 1659, 1656, 1652 ve 1645 cm^{-1} de görülen bandların nikotinic hidrazitteki C=O grubuna, sırasıyla 1556, 1614, 1564,1548 cm^{-1} C=N grubuna ve 3178 ile 3510 cm^{-1} de gözlenen bandların ise N-H grubuna atfedilmiştir.

Ligandların IR spektrumları ATR’de alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen seçilmiş fonksiyonel gruplara ait bazı değerler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ligandlar için seçilmiş bazı karakteristik band değerleri

Bileşik	C=O	C=N	N-H
LH ¹	1659	1556	3245
LH ²	1656	1614	3510, 3440
LH ³	1652	1564	3178, 3050,300
LH ⁴	1645	1548	3259,3223

4.1.5. UV-VİS bulguları

Ligandların spektrumlarından elde edilen 219-223 nm arasındaki geçişlerin $\pi-\pi^*$, 298-304 nm aralığındaki geçişler ise $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilmiştir. Spektrumlarda görülen iki keskin absorpsiyon bandının $\pi-\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerine ait olduğu, olabilecek ligand-metal yük geçişlerinin de bu bandların altında kaldığı değerlendirilmiştir. Absorbans katsayı (ϵ) 1000'den büyük olduğu durumlarda yük transfer geçişlerinin varlığından bahsedilebileceği de göz önünde bulundurulmuştur.

Ligandların UV-VİS spektrumları etil alkolde alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen değerler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ligandların elektronik geçişlerine ait değerler

Bileşik	$\pi-\pi^*$ ($\lambda_{\max}$)	$n-\pi^*$ ($\lambda_{\max}$)
LH ¹	219	298
LH ²	223	304
LH ³	222	302
LH ⁴	221	297

4.2. Metal Komplekslerin Analiz Bulguları

Bu bölümde elde edilen metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik çalışmalardan elde edilen FT-IR ve UV-VİS spektrumları ve bu spektrumlardan seçilen karakteristik değerlerden elde edilen tablolar verilmiştir.

4.2.1. Kompleks bileşiklerin FT-IR bulguları

Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR spektroskopisinde elde edilen spektrumlarından sırasıyla 1574-1620 cm^{-1} de görülen bandların C=O grubuna, sırasıyla 1503-1529 cm^{-1} bandların C=N grubuna ve 3070 ile 3093 cm^{-1} de gözlenen bandlar ise N-H grubuna atfedilmiştir. Fonksiyonel gruplarda gözlenen kaymalar kompleksleşmenin gerçekleştiğinin kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

Kompleks bileşiklerin FT-IR spektrumları ATR'de alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen seçilmiş fonksiyonel gruplara ait bazı değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kompleksler için seçilmiş bazı karakteristik band değerleri

Bileşik	C=O	C=N	N-H
Cu(L ¹) ₂	1605	1517	3090
Ni(L ¹) ₂	1606	1503	3093
Co(L ¹) ₂	1605	1522	3082
Cu(L ²) ₂	1612	1512	3095
Ni(L ²) ₂	1603	1513	3083
Co(L ²) ₂	1605	1512	3086
Cu(L ³) ₂	1574	1519	3190
Ni(L ³) ₂	1611	1519	3093
Co(L ³) ₂	1610	1516	3090
Cu(L ⁴) ₂	1603	1513	3070
Ni(L ⁴) ₂	1610	1529	3087
Co(L ⁴) ₂	1620	1520	3093

4.2.2. Kompleks bileşiklerin UV-VİS bulguları

Komplekslerin UV-VİS spektrumlarından elde edilen 250-262 nm arasındaki geçişlerin $\pi-\pi^*$, 350-367 nm aralığındaki geçişler ise $n-\pi^*$ geçişlerine atfedilmiştir. Spektrumlarda metalden liganda yük transferi geçişleri ve metalden kaynaklanan d-d geçişlerine ait absorpsiyon bandlarına rastlanmamıştır. Bu geçişlerin $n-\pi^*$ geçişleri altında kaldığı söylenebilir. Kompleks bileşiklerin UV-VİS spektrumları DMSO'da alınmıştır. Spektrumlardan elde edilen değerler tabloda verilmiştir. Spektrumlardan elde edilen geçişler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Komplekslerin elektronik geçişlerine ait değerler

Bileşik	$\pi-\pi^*$ ($\lambda_{\max}$)	$n-\pi^*$ ($\lambda_{\max}$)
Cu(L ¹) ₂	262	311
Ni(L ¹) ₂	258	308
Co(L ¹) ₂	260	315
Cu(L ²) ₂	259	314
Ni(L ²) ₂	260	321
Co(L ²) ₂	257	324
Cu(L ³) ₂	256	318
Ni(L ³) ₂	257	327
Co(L ³) ₂	260	326
Cu(L ⁴) ₂	261	313
Ni(L ⁴) ₂	257	315
Co(L ⁴) ₂	250	263

4.2.3. Ligand ve komplekslerin elementel analiz değerleri

Elementel analiz sonucunda ligandlar ve kompleksleri için elde edilen veriler teorik değerlerle uyum içinde olup sentezlenen bileşiklerin yapılarını desteklemektedir. Elementel analiz değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ligand ve komplekslere ait elementel analiz değerleri

Bileşik	%C	%H	%N
LH ¹	57.64 (57.34)	3.17 (3.44)	14.38 (14.33)
LH ²	49.86 (49.87)	2.70 (2.51)	11.41 (11.63)
LH ³	49.58 (49.87)	2.63 (2.51)	11.55 (11.63)
LH ⁴	49.34 (49.87)	2.65 (2.51)	11.45 (11.63)
Cu(L ¹) ₂	51.34 (51.90)	3.19 (2.80)	12.33 (12.97)
Cu(L ²) ₂	46.05 (45.96)	2.30 (2.06)	10.37 (10.72)
Cu(L ³) ₂	44.24 (45.96)	2.77 (2.06)	9.93 (10.72)
Cu(L ⁴) ₂	44.46 (45.96)	2.64 (2.06)	9.82 (10.72)
Ni(L ¹) ₂	50.30 (52.29)	3.20 (2.82)	12.18 (13.07)
Ni(L ²) ₂	49.19 (46.25)	2.60 (2.07)	9.69 (10.79)
Ni(L ³) ₂	46.15 (46.25)	2.43 (2.07)	9.14 (10.79)
Ni(L ⁴) ₂	44.64 (46.25)	2.34 (2.07)	9.96 (10.79)
Co(L ¹) ₂	50.84 (52.27)	3.12 (2.82)	12.26 (13.06)
Co(L ²) ₂	45.22 (46.23)	2.37 (2.07)	10.37 (10.78)
Co(L ³) ₂	45.24 (46.23)	2.12 (2.07)	9.78 (10.78)
Co(L ⁴) ₂	45.42 (46.23)	2.98 (2.07)	9.19 (10.78)

4.2.4. Ligand ve komplekslerin erime noktaları

Ligand ve komplekslere ait erime noktası, renk ve % verim gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ligand ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Erime Noktası (°C)	Renk	% Verim
LH ¹	208	Krem	80
LH ²	172	Krem	85
LH ³	180	Krem	90
LH ⁴	207	Krem	75
Cu(L ¹) ₂	250	Yeşil	70
Cu(L ²) ₂	241	Yeşil	70
Cu(L ³) ₂	208	Yeşil	70
Cu(L ⁴) ₂	202	Yeşil	65
Ni(L ¹) ₂	348 ^b	Açık yeşil	75
Ni(L ²) ₂	335 ^b	Açık yeşil	75
Ni(L ³) ₂	336 ^b	Açık yeşil	75
Ni(L ⁴) ₂	312 ^b	Açık yeşil	70
Co(L ¹) ₂	330 ^b	Bordo	65
Co(L ²) ₂	330 ^b	Bordo	60
Co(L ³) ₂	325 ^b	Bordo	70
Co(L ⁴) ₂	218	K. Kahverengi	65

b: bozunma

4.2.5. Manyetik moment analiz verileri

Geçiş metalleri komplekslerinin bazılarının eşleşmemiş elektron içermeleri manyetik özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Eşleşmemiş elektron içeren geçiş metali kompleksleri manyetik özellikleri nedeniyle paramanyetik olarak, eşleşmemiş elektronu bulunmayanlar ise diamanyetik olarak ifade edilmektedir.

Bileşiğin momentumu eşleşmemiş elektron sayısına, bileşiğin geometrisine, moleküller arası etkileşimlerin özelliklerine, sıcaklığa ve ölçüm yapılan ortama göre değişmektedir.

Cu(II) komplekslerinin manyetik momentum değerleri 1.66 ile 2.22 M.B. aralığında değişmektedir. Elde ettiğimiz Cu(II) kompleksleri için ölçülen değerler 1.65 ile 1.75 MB arasındadır. Bu değerler de elde etmiş olduğumuz Cu(II) komplekslerinin tek çekirdekli, monomer ve karedüzlem yapıda olduklarını göstermektedir.

Ni(II) kompleksleri için elde edilen manyetik momentum değerleri ise 2.51-2.95 MB arasında değer almıştır. Bu da elde edilen Ni(II) komplekslerinin diamanyetik

karedüzlem yapıda olduklarını göstermektedir. Ölçülen manyetik momentum değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Co(II) kompleksleri için ölçülen 3.87-5.2 MB değerleri yüksek spin komplekslerin oluştuğuna işaret etmektedir. Çalışmamızda elde ettiğimiz Co(II) bileşiklerinin ölçülen manyetik momentum değerleri de 3.92-4.17 aralığındadır. Bu da Co(II) komplekslerinin yüksek spin olduklarını işaret etmektedir.

Çizelge 4.10. Manyetik moment sonuçları

Bileşikler	μ_{ef} (μB)
$Cu(L^1)_2$	1,65
$Cu(L^2)_2$	1,69
$Cu(L^3)_2$	1,69
$Cu(L^4)_2$	1,73
$Ni(L^1)_2$	2,95
$Ni(L^2)_2$	2,51
$Ni(L^3)_2$	2,74
$Ni(L^4)_2$	2,66
$Co(L^1)_2$	4,17
$Co(L^2)_2$	3,93
$Co(L^3)_2$	3,97
$Co(L^4)_2$	3,92

4.2.6. Kütle spektroskopisi

Çalışmamızda elde edilen kompleks bileşiklerin analizden elde edilen kütle spektrumları Ek 6'da verilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu bölümde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş, önerilerde bulunulmuştur.

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada bir aroil hidrazit olan nikotinik asit hidrazit ile 4-triflorometil benzaldehit, 2,4-triflorometil benzaldehit, 2,5-triflorometil benzaldehit ve 3,5-triflorometil benzaldehit'in reaksiyonundan 4 farklı ligand ve daha sonra bunların Cu(II), Ni(II) ve Co(II) tuzları ile reaksiyonundan 12 adet metal kompleksi ilk defa tarafımızdan sentezlenmiştir.

Elde edilen bütün bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası, manyetik süssebtilibilite ve spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Ligandların yapıları elementel analiz, erime noktası, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^9\text{F-NMR}$, UV-VİS ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^9\text{F-NMR}$, UV-VİS ve FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler ligand sisteminin öngörülen yapı ile uyum içinde olduğunu göstermiştir.

Metal komplekslerin yapısı ise elementel analiz, manyetik momentum, erime noktası ile UV-VİS, LC-MS/MS ve FT-IR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin ilgili spektroskopik tekniklerden elde edilen spektrumundaki değişimler ligand sistemiyle birleşmenin gerçekleştiğini ve öngörülen kompleks yapılarla uyum içinde olduğunu göstermiştir.

5.2. Öneriler

Çalışmamızda sentezlemiş olduğumuz bileşikler literatürde ilk olarak tarafımızdan sentezlenmiştir. Bu nedenle sentezlemiş olduğumuz bu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin incelenmesinin gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- BALASUBRAMANIAN, K. P. P., CHINNUSAMY, K.V., PRABHAKARAN, R., and NATARAJAN, K., 2006. Synthesis, Characterization, Electro Chemistry, Catalytic and Biological Activities of Ruthenium(III) Complexes with Bidentate N, O/S Donor Ligands. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 65(3-4): 678-683.
- BARTKOWIAK, G., POPENDA, L., JURGA, S., and SCHROEDER, G., 2015. Synthesis and NMR and Mass Spectrometric Study of Ammonioacetohydrazone of Formylphenylboronic Acids As Novel Ionic Prospective Sugar Receptors.. *New J. Chem.*, 39: 4695–4707.
- BUDIMIR, A., BENKOVIC, T., TOMISIC, V., GOJMERAC IVSIC, A., and GALIC, N., 2013. Hydrolysis and Extraction Properties of Aroylhydrazones Derived From Nicotinic Acid Hydrazide. *J. Solution Chem.*, 42(1): 935–1948.
- BUSS, J. L., and PONKA, P., 2003. Hydrolysis of Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone and Its Analogs. *Biochim. Biophys. Acta*, 1619: 177–186.
- COSTAMAGNA, J. V., J.; LATORRE, R.; ALVARADO, A.; MENA, G., 1992. Coordination Compounds of Copper, Nickel and Iron with Schiff Bases Derived from Hydroxynaphthaldehydes and Salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119: 67-88.
- COZZI, P. G., 2004. Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem Soc Rev*, 33(7): 410-421.
- DERİN, S., 2018. Yeni Tip Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi Karakterizasyonu, Kompleksleşme, Polimerleşme ve Katalitik Özelliklerinin Araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 105s.
- DHAKREY, R., and SAXENA, G., 1987. Synthesis of Ni (II) Complexes with Heterocyclic Aldehyde Schiff Base. *J. Indian Chem Soc.*, 64, 685.
- DUGAS, H., and PENNEY, C., 1981. *Bioorganic Chemistry A Chemical Approach to Enzyme Action*, New York, Springer, 517s.
- DWEEDAR, H. E., MAHROUS, H., IBRAHIM, H.S., and ABDEL-AZIZ, H.A., 2014. Analogue-Based Design, Synthesis and Biological Evaluation of 3-substituted-(methylenehydrazono) Indolin-2-ones as Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 78: 275–280.
- BROWN, E. V., PAOLUCCI, L. C., G. and W. SUCROW., 1975. Hydrazines and Hydrazones, in *Methodicurn Chenicum, C-N Compounds Vol. 6*. New York, Academic Press.
- EL-TABL, A. S., EL-SAIED, F. A., PLASS, W., and AL-HAKIMI, A. N., 2008. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Biological Activity of The Metal Complexes of The Schiff Base Derived From Phenylaminoacetohydrazide and Dibenzoylmethane. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(1): 90-99.
- GALIC, N., BRODANAC, I., KONTREC, D., and MILJANIC, S., 2013. Structural Investigations of Aroylhydrazones Derived from Nicotinic Acid Hydrazide In Solid State and In Solution. *Spectrochim. Acta A*, 107: 263-270.

- GALIC, N., CIMERMAN, Z., and TOMISIC, V., 2008. Spectrometric Study of Tautomeric and Protonation Equilibria of O-Vanillin Schiff Base Derivatives and Their Complexes with Cu(II). *Spectrochimica Acta A*, 71: 1274–1280.
- GALIC, N., CIMERMAN, Z., and TOMISIC, V., 1997. Tautomeric and Protonation Equilibria of Schiff Bases of Salicylaldehyde with Aminopyridines. *Anal. Chim. Acta*, 343: 135-143.
- GALIC, N., PERIC, B., KOJIC-PRODIC, B., and CIMERMAN, Z., 2001. Structural and spectroscopic characteristics of aroylhydrazones derived from nicotinic acid hydrazide. *J. Mol. Struct.*, 559: 187-194.
- GARAU, A., OLIVER, M., ROSENDE, M., MAÑUEL-VEZ, M.P., and MIRO', M., 2015. High-Throughput Automatic Flow Method for Determination of Trace Concentrations of Aluminium in Dialysis Concentrate Solutions Using Salicylaldehyde Picolinoylhydrazone as a Turn-On Fluorescent Probe. *Talanta*, 133: 120-126.
- HAVWOOD, L. J. A., and SUTCLIFFE, P., 1956. Determination of Copper in Steel *Analyst.*, 81: 651.
- HENRICI-OLIVÉ, G., and OLIVÉ, S., 1984. *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 238s.
- HRUSKOVA, K., KOVARIKOVA, P., BENDOVA, P., HASKOVA, P., MACKOVA, E., STARIAT, J., VAVROVA, A., VAVROVA, K., and SIMUNEK, T., 2011. Synthesis And Initial in Vitro Evaluations of Novel Antioxidant Aroylhydrazone Iron Chelators with Increased Stability Against Plasma Hydrolysis. *Chem. Res. Toxicol.*, 24: 290–302.
- İBRAHİM, M. N., and SHARIF, S. E. A., 2007. Synthesis, Characterization and Use of Schiff Bases as Fluorimetric Analytical Reagents. *E-Journal of Chemistry*, 4(4): 531-535.
- JENSEN, R. E., and PFLAUM, R. T., 1966. Fluorometric Determination of Zinc. *Anal. Chem.*, 38: 1268.
- KHALIL, N. A., AHMED, E.M., MOHAMED, K.O., and ZAITONE, S.A.B., 2013. Synthesis of New Nicotinic Acid Derivatives and Their Evaluation as Analgesic and Anti-Inflammatory Agents. *Chem. Pharm. Bull.*, 61, 933–940.
- KIM, E. C., EDUARDO E.; KAMARAJ, KALIAPPAN; KARLIN, and KENNETH D., 2004. Synthetic Models for Heme-copper Oxidases. *Chem. Rev.*, 104: 1077-1133.
- KITAEV, Y. P., BUZYKIN, B. I., and TROEPOL'SKAYA, T. V., 1970. The Structure of Hydrazones. *Russian Chemical Reviews*, 39(6): 441.
- KOJIMA, M., TAGUCHI, H., TSUCHIMOTO, M., and NAKAJIMA, K., 2003. Tetradentate Schiff Base-oxovanadium(IV) Complexes: Structures and Reactivities in the Solid State, *Coordination Chemistry Reviews* 237: 183-196
- KOVARIKOVA, P., KLIMES, J., STERBA, M., POPELOVA, O., MOKRY, M., GERSL, V., and PONKA, P., 2005. Development of High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Salicylaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone in Rabbit Plasma and Application of This Method to an in Vivo Study. *J. Sep. Sci.*, 28: 1300–1306.

- KOVARIKOVA, P., MOKRY, M., KLIMES, J., and VAVROVA, K., 2006. HPLC Study on Stability of Pyridoxal Isonicotinoyl Hydrazone. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 40: 105–112.
- KOVARIKOVA, P., MRKVICKOVA, Z., and KLIMES, J., 2008. Investigation of the Stability of Aromatic Hydrazones in Plasma and Related Biological Material. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 47: 360–370.
- KUMAR, K. N., and RAMESH, R., 2004. Synthesis, Characterization, Redox Property and Biological Activity of Ru(II) Carbonyl Complexes Containing O,N-Donor Ligands and Heterocyclic Bases. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 60(12): 2913-2918.
- LARROW, J. F., and JACOBSEN, E. N., 2004. Asymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen)Metal Complexes. *Topics Organomet Chem*, 6: 123–152.
- LEEJU, P., 2011. DNA Interaction and Catalytic Activity Studies of Some New Transition Metal Complexes of Schiff Bases Derived from Quinoxaline. Cochin University, Kochi, 235s.
- LEES-GAYED, N. J., ABOU-TALEB, M.A., EL-BITASH, I.A., and ISKANDER, M.F., 1992. Studies on Biologically Active Acylhydrazones. Part 1. Acid-Base Equilibria and Acid Hydrolysis of Pyridoxal Aroylhydrazones and Related Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2: 213-217.
- LI, Z., CONSER, K. R., and JACOBSEN, E. N., 1993. Asymmetric Alkene Aziridination with Readily Available Chiral Diimine-Based Catalysts. *Journal of The American Chemical Society*, 115(12): 5326-5327.
- LIBERGOTT, E. K., ROQUETTE-PINTO, C. L. S., and AGUILARNATO, P. L. A., 1980. Extraction-spectrophotometric Determination of Cadmium With Pyruvylidine-2-Hydrazinobenzothiazole in Benzene. *Analytica Chimica Acta*, 117: 349-351.
- MISHRA, A. K., MISHRA, S. B., MANAV, N., SALUJA, D., CHANDRA, R., and KAUSHIK, N. K., 2006. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Cytotoxic Study of Platinum (IV) Complexes. *Bioorg Med Chem*, 14(18): 6333-6340.
- NAIR, M. S., and JOSEYPHUS, R. S., 2008. Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes of Tridentate Schiff Base Derived from Vanillin And DL-Alpha-Aminobutyric Acid. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 70(4): 749-753.
- ÖLMEZ, H., YILMAZ V.T., 1998. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. Furkan Kitapevi, İstanbul, 425s.
- PATAI, S. (1970). *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*. New York: Wiley.
- PRABHAKARAN, R., THILAGAVATHI, M., KARVEMBU, R., KRISHNAN, V., BERTAGNOLLI, H., and NATARAJAN, K., 2004. Synthesis, Characterization, EXAFS Investigation and Antibacterial Activities of New Ruthenium(III) Complexes Containing Tetradentate Schiff base. *J Inorg Biochem*, 98(12): 2131-2140.
- QUDDUS, M. A., and BELI, C. F. 1968. The Solvent Extraction of Metal Complexes of Pyridine-2-aldehyde-2'-pyridylhydrazone. *Anal. Chim. Acta*, 503-513.
- PETERSON, R. E., and Bollier, M. E., 1955. Spectrophotometric Determination of Serum Copper with Biscyclohexanoneoxalyldihydrazone. *Anal. Chem.*, 27 (7): 1195-1197.

- RAJEEV JOHARI, G. K., DHARMENDRA KUMAR and SHAILANDRA SINGH., 2009. Synthesis and Antibacterial Activity of M(II) Schiff Base Complex. *J. Ind. Council Chem.*, 26(1): 23-27.
- RAMAN, N., MUTHURAJ, V., RAVICHANDRAN, S. and KULANDAISAMY, A., 2003. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) And Zn(II) Complexes Derived from Acetylacetone and P-Anisidine and Their Antimicrobial Activity. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 115(3): 161–167.
- RAMAN, N., PARAMESWARI, S., 2007. Designing and Synthesis of Antifungal Active Macrocyclic Ligand and Its Complexes Derived from Diethylphthalate and Benzidine. *Mycobiology*, 35: 65-68.
- RAMAN, N., SAKTHIVEL, A., and RAJASEKARAN, K., 2007. Synthesis and Spectral Characterization of Antifungal Sensitive Schiff Base Transition Metal Complexes. *Mycobiology*, 35(3): 150-153.
- RAMAN, N. K., A.; JEYASUBRAMANIAN, K., 2001. Synthesis, Spectroscopic Characterization, Redox, and Biological Screening Studies of Some Schiff Base Transition Metal(II) Complexes Derived from Salicylidene-4-Aminoantipyrine and 2-Aminophenol/ 2-Aminothiophenol. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31: 1249-1270.
- SANCAK, K., ER, M., ÜNVER, Y., YILDIRIM, M., DEĞİRMENCİOĞLU, I., ve SERBEST, K., 2006. Cu(II), Ni(II) And Fe(II) Complexes With a New Substituted [1,2,4] Triazole Schiff Base Derived From 4-Amino-5-(Thien-2-yl- Ethyl)-2,4- Dihydro- 3H- 1, 2, 4-Triazol-3-One and 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde: Synthesis, Characterization and A Comparison of Theoretical and Experimental Results By Ab Initio Calculation. *Transition Metal Chemistry*, 32(1): 16-22.
- SAWICKI, E., STANLEY, T.W. and ELBERT, W. C., 1961. Spot test and spectrophotometric determination of nitrites and aromatic nitrosamines with benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone and p-phenylazoaniline. *Mikrochim. Acta*. 891-898.
- REN, S. R. W., K.KOMATSU, P.BONAZ-KRAUSE, Y. ZYRIANOV, C.E. MCKENNA, C.CSIPKE, Z.A. TOKES, E.J. LIEN, 2002. Synthesis, Biological Evaluation, and Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of New Schiff Bases of Hydroxysemicarbazide as Potential Antitumor Agents. *J. Med. Chem.*, 45: 410-419.
- SINGH, R. R., JAIN, P., SINGH, R. P., 1982. Hydrazones as Analytical Reagents: A Review. *Talanta*, 29: 77-84.
- SINHA, R., SINGH SARA, U.V., KHOSA, R.L., STABLES, J., JAIN, J., 2011. Nicotinic Acid Hydrazones: A Novel Anticonvulsant Pharmacophore. *Med. Chem. Res.*, 20: 1499–1504.
- SOLIMAN, A. A., and LINERT, W., 2007. Structural Features of ONS-Donor Salicylidene Schiff Base Complexes. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 138(3): 175-189.
- ROLLAS, S., GÜNİZ KÜÇÜKGÜZEL, S., 2007. Biological Activities Of Hydrazone Derivatives. *Molecules*, 12: 1910–1939.
- SU, X., APRAHAMIAN, I., 2014. Hydrazone-Based Switches, Metallo-Assemblies And Sensors. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 1963–1981.

- SUVARAPU, L. N., SEO, Y.K., BAEK, S.O., and AMMIREDDY, V.R., 2012. Review on Analytical and Biological Applications Of Hydrazones and Their Metal Complexes. *J. Chem. Pharm. Res.*, 9: 1288–1304.
- SYAMAL, A. and MAURYA, M. R., 1989. Coordination chemistry of Schiff base complexes of molybdenum. *Coordination Chemistry Reviews*, 95, 183-238.
- UMAPATHY, P. and RAJU, N. A., 1963. Phenylhydrazones as Analytical Reagents for Copper. *Indian J. Chem.*, 1: 272-275.
- VANUCCI-BACQUE, C., CARAYON, C., BERNIS, C., CAMARE, C., NE`GRE-SALVAYRE, A., BEDOS-BELVAL, F., BALTAS, M., 2014. Synthesis, Antioxidant and Cytoprotective Evaluation of Potential Antiatherogenic Phenolic Hydrazones. A Structure-Activity Relationship Insight. *Bioorgan. Med. Chem.*, 22: 4269–4276.
- VIGATO, P. A. and TAMBURINI, S. (2004). The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(17-20): 1717-2128.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

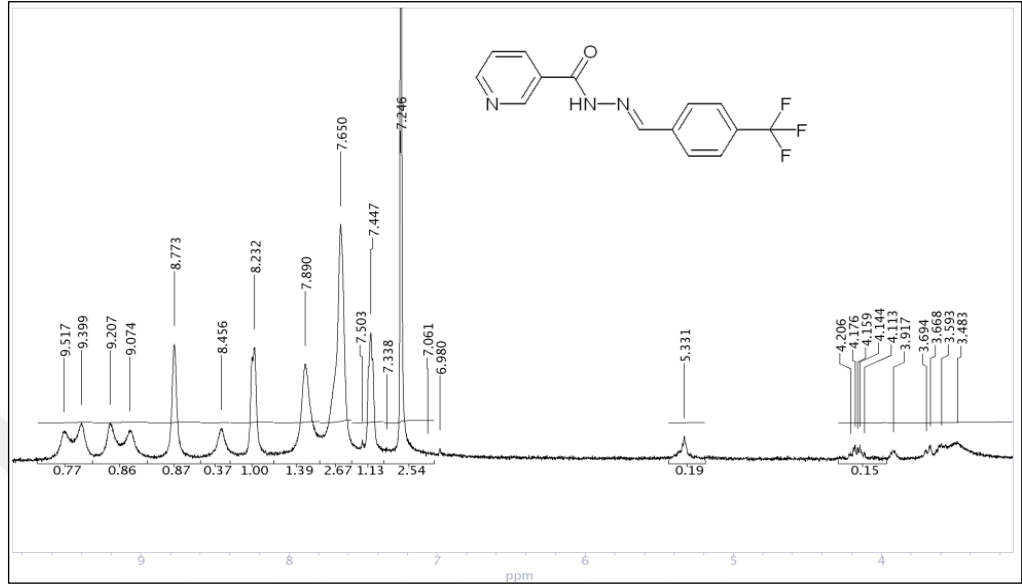
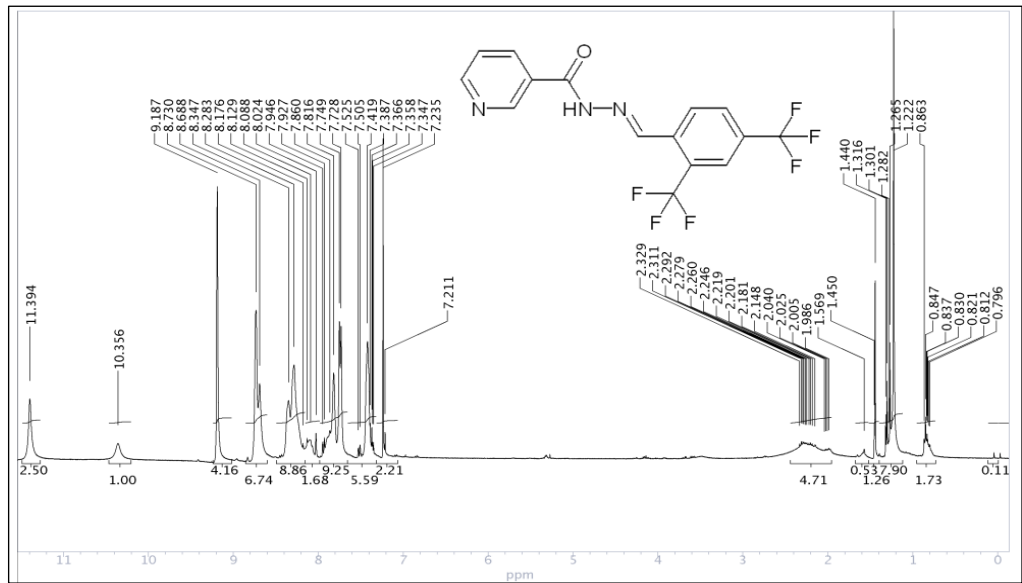
Adı Soyadı : Mehmet Ali TAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Bozova, 1984
Telefon : 0 545 299 35 68
e-mail : maksimoski@hotmail.com

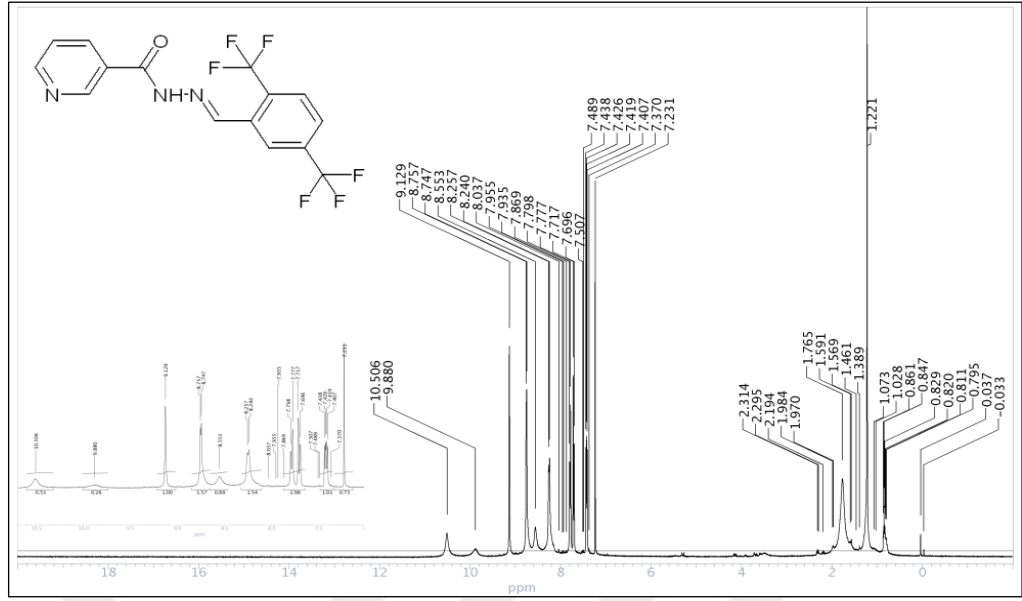
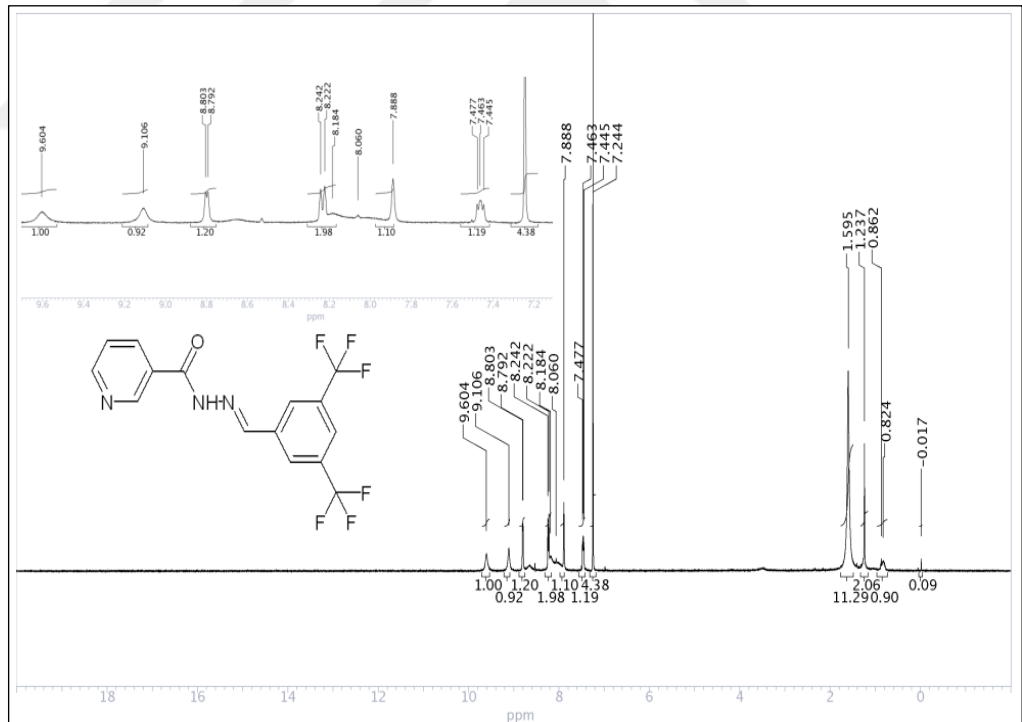
EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Mehmet Güneş Anadolu Öğretmen Lisesi	2003
Üniversite	: İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi	2008
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi	2019

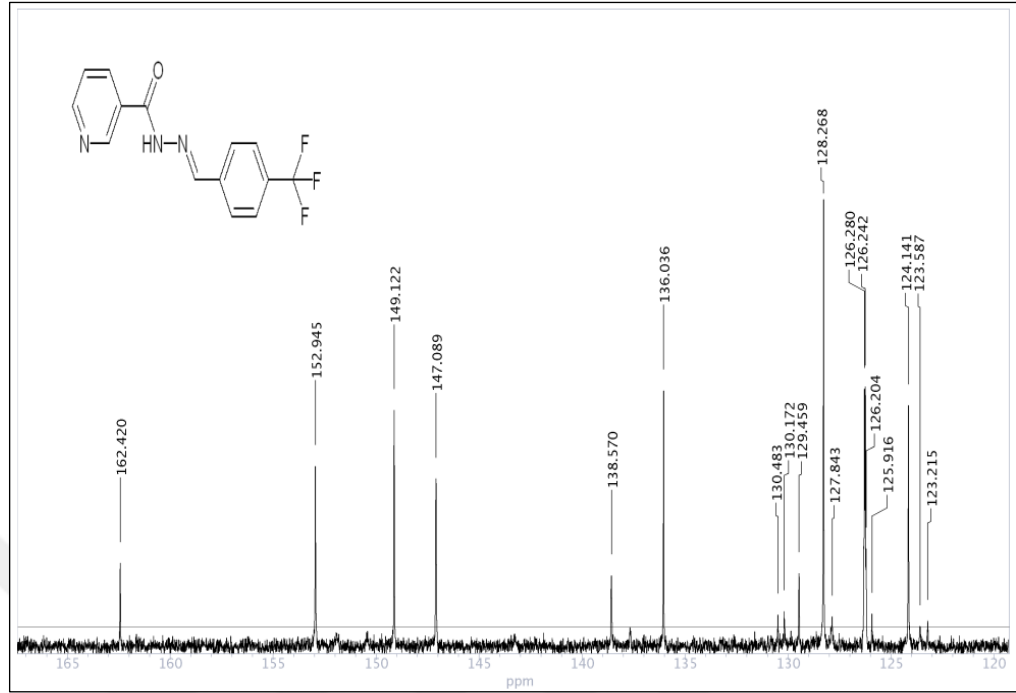
YABANCI DİLLER: İngilizce

EKLER

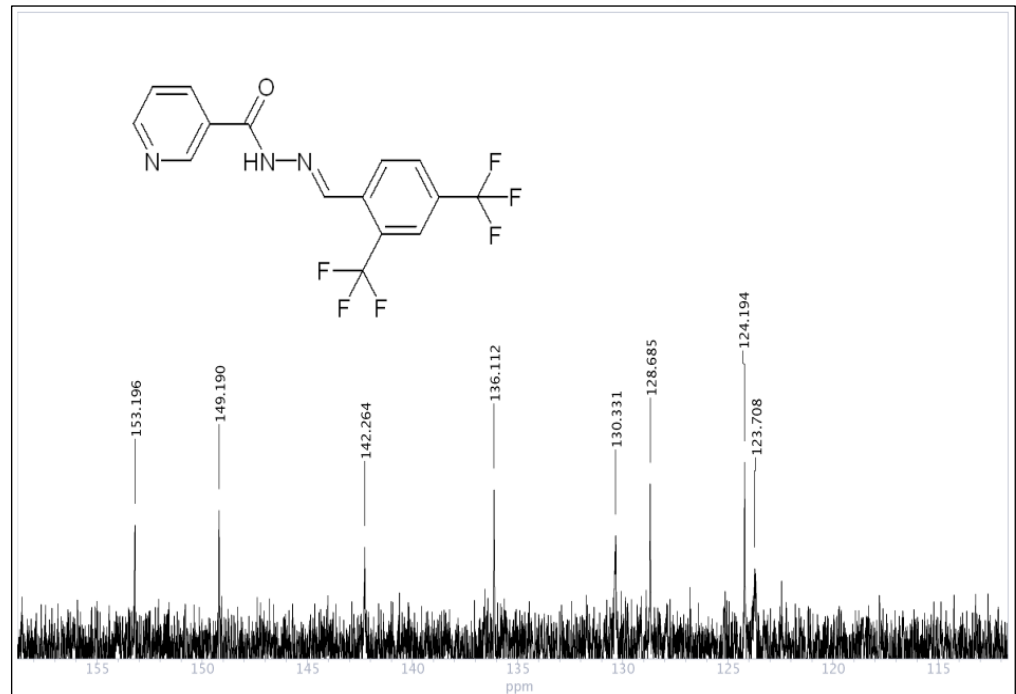
Ek 1. Ligandların ^1H -NMR SpektrumlarıEk 1 Şekil 1. LH¹ bileşiğine ait ^1H -NMR SpektrumuEk 1 Şekil 2. LH² Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

Ek 1 Şekil 3. LH³ Bileşiğinin ¹H-NMR SpektrumuEk 1 Şekil 4. LH⁴ Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

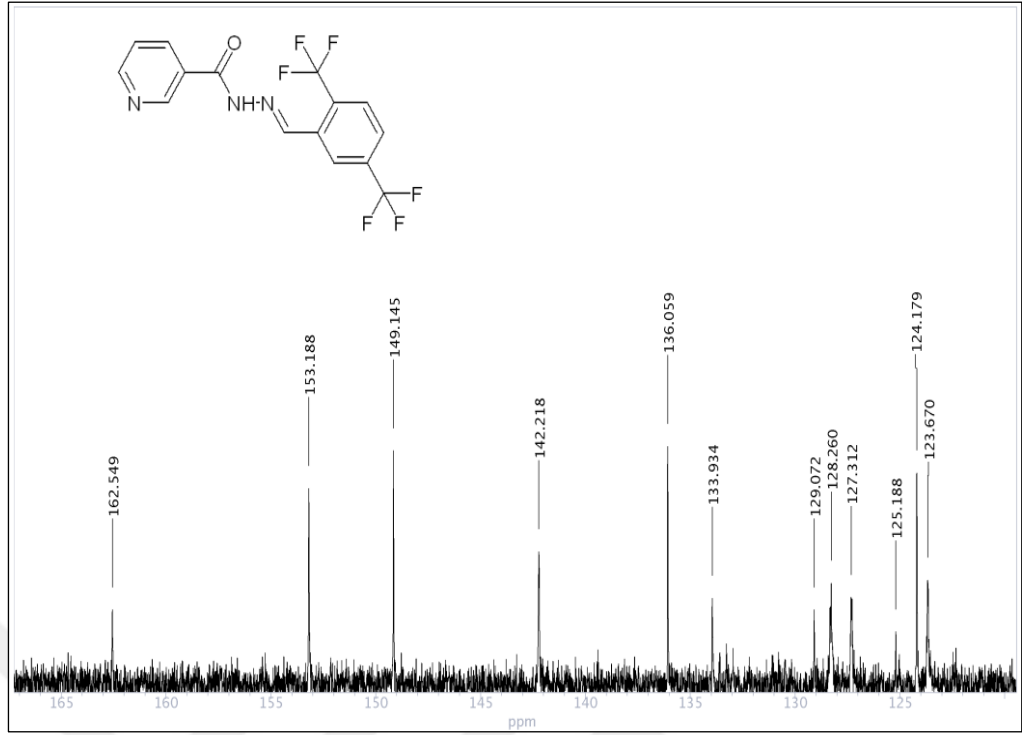
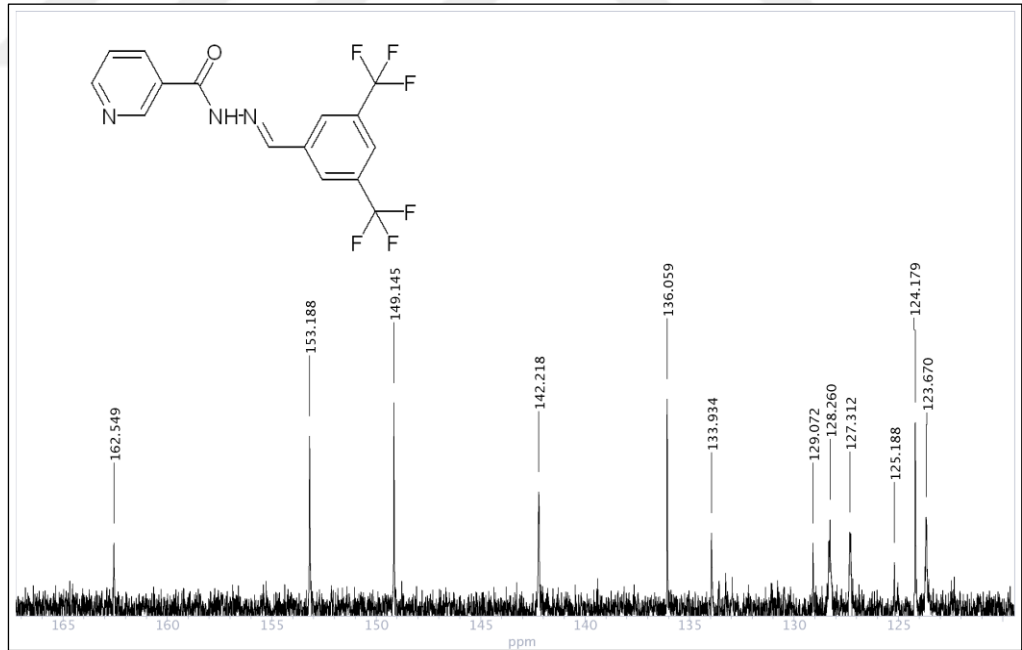
Ek 2. Ligandların ^{13}C -NMR Spektrumları

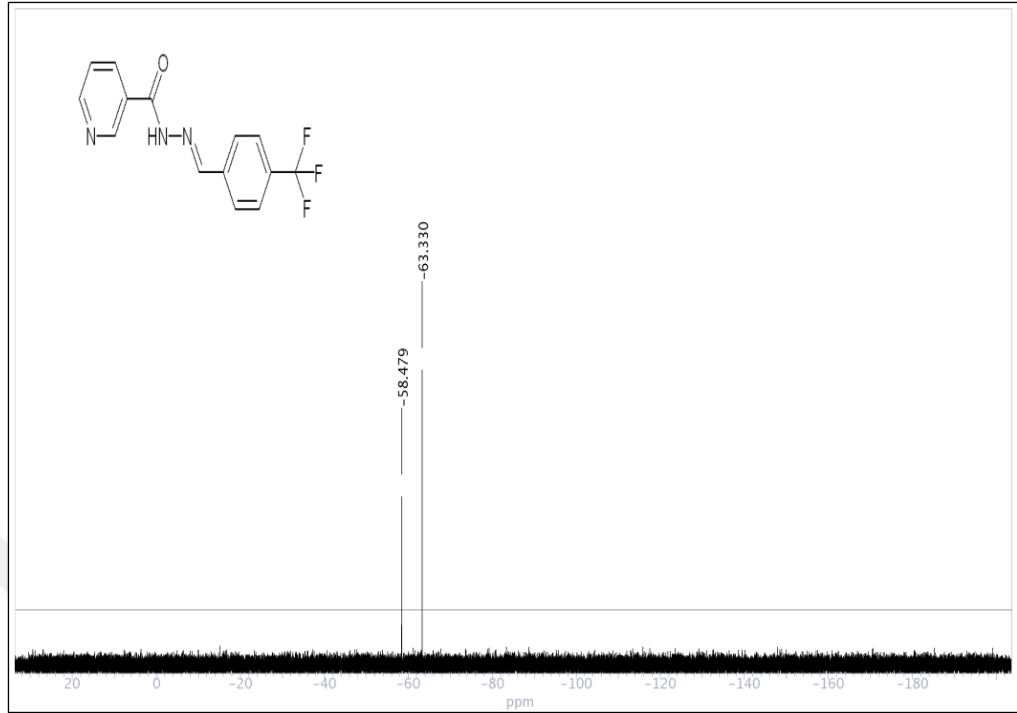
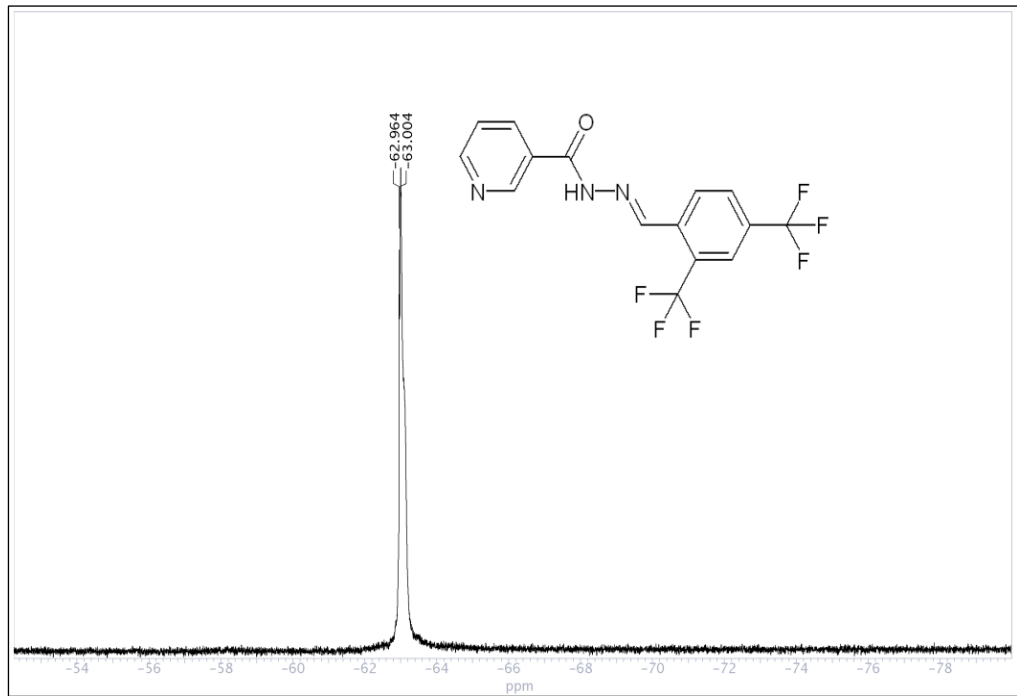


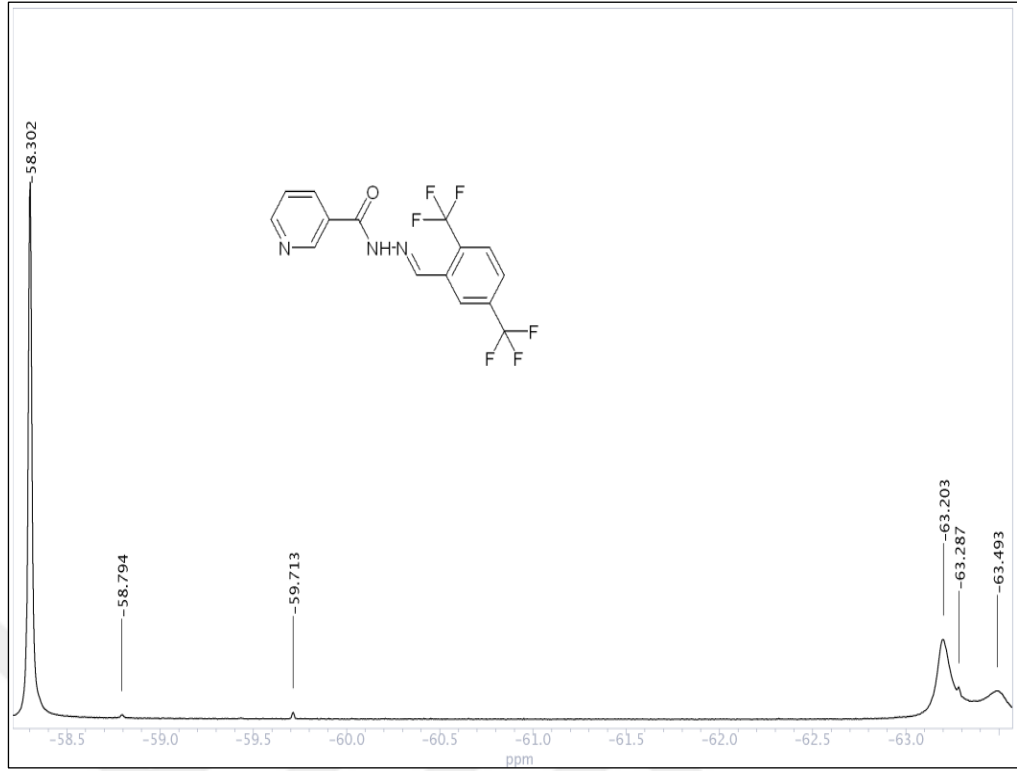
Ek 2 Şekil 1. LH¹ Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

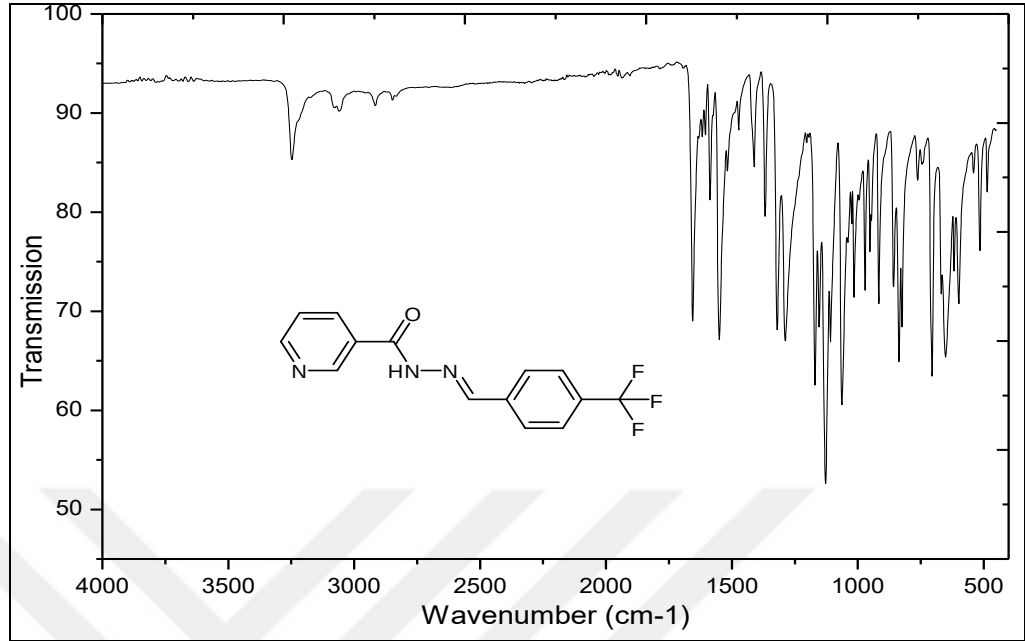
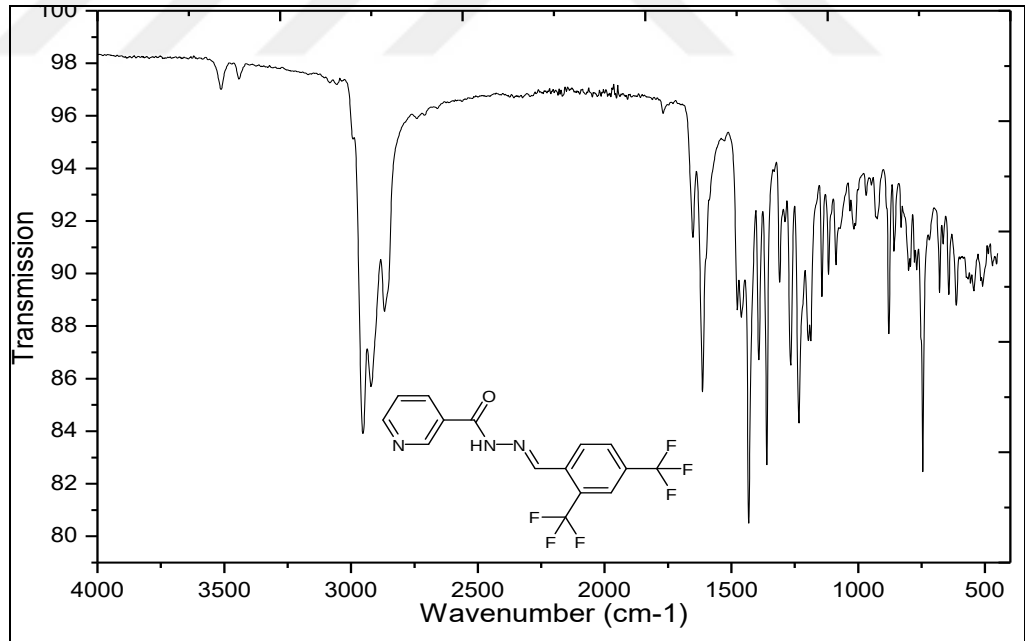


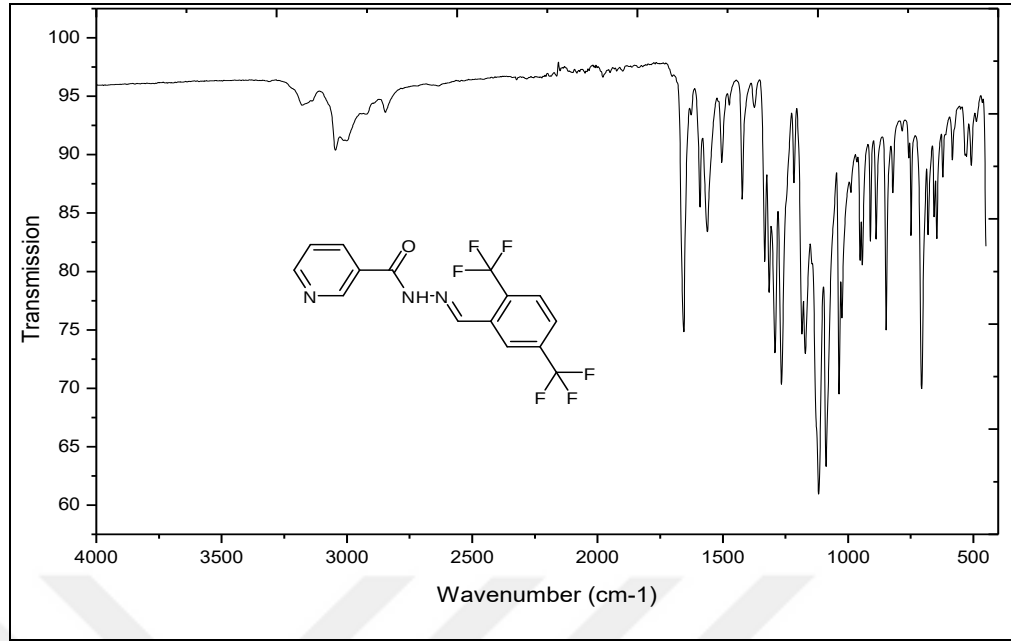
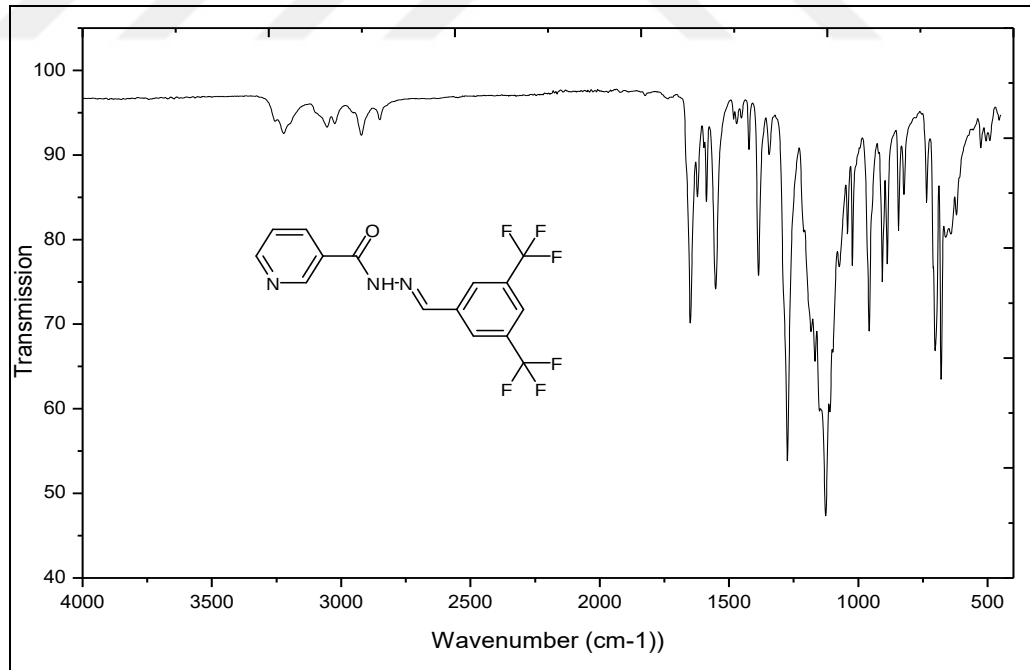
Ek 2 Şekil 2. LH² Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

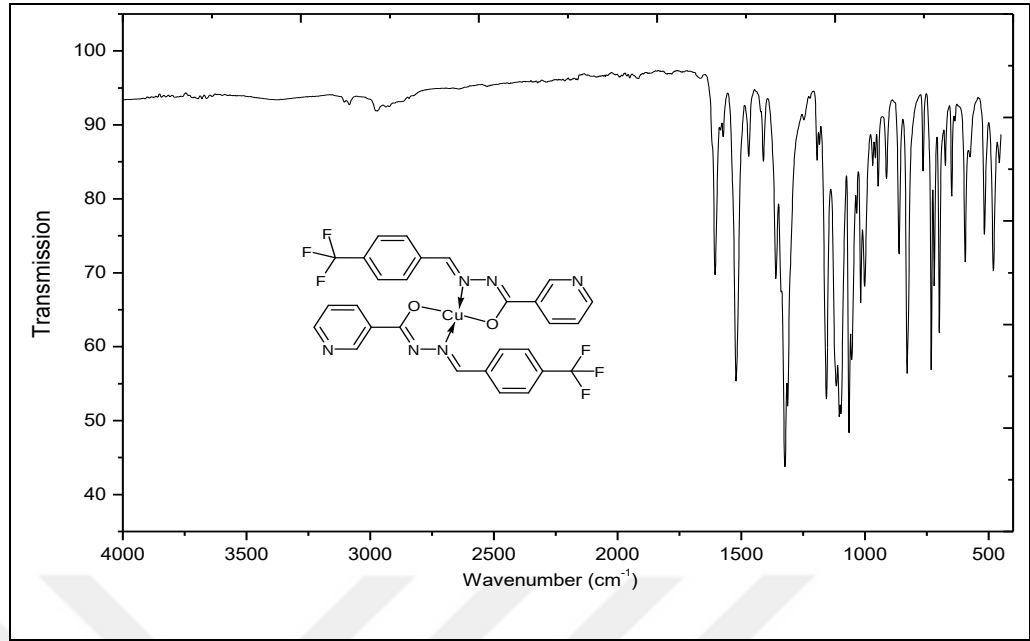
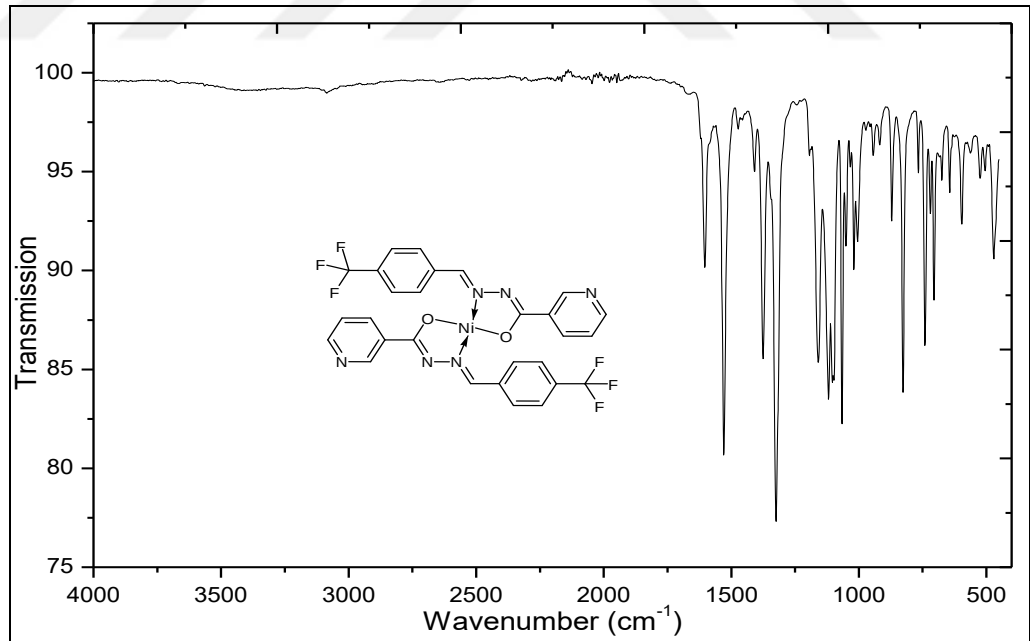
Ek 2 Şekil 3. LH³ Bileşiğinin ¹³C-NMR SpektrumuEk 2 Şekil 4. LH⁴ Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

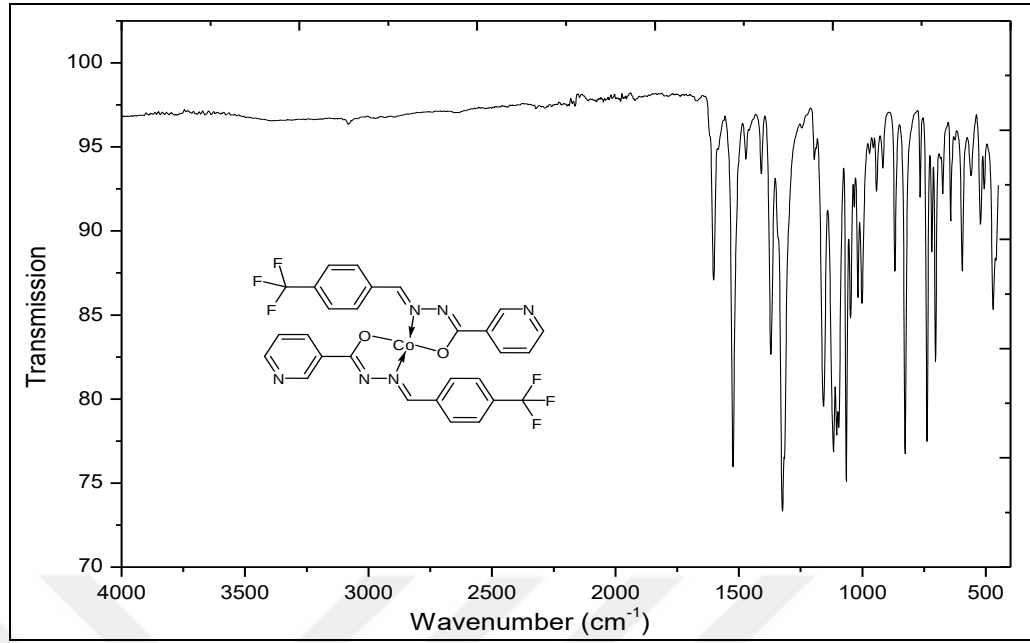
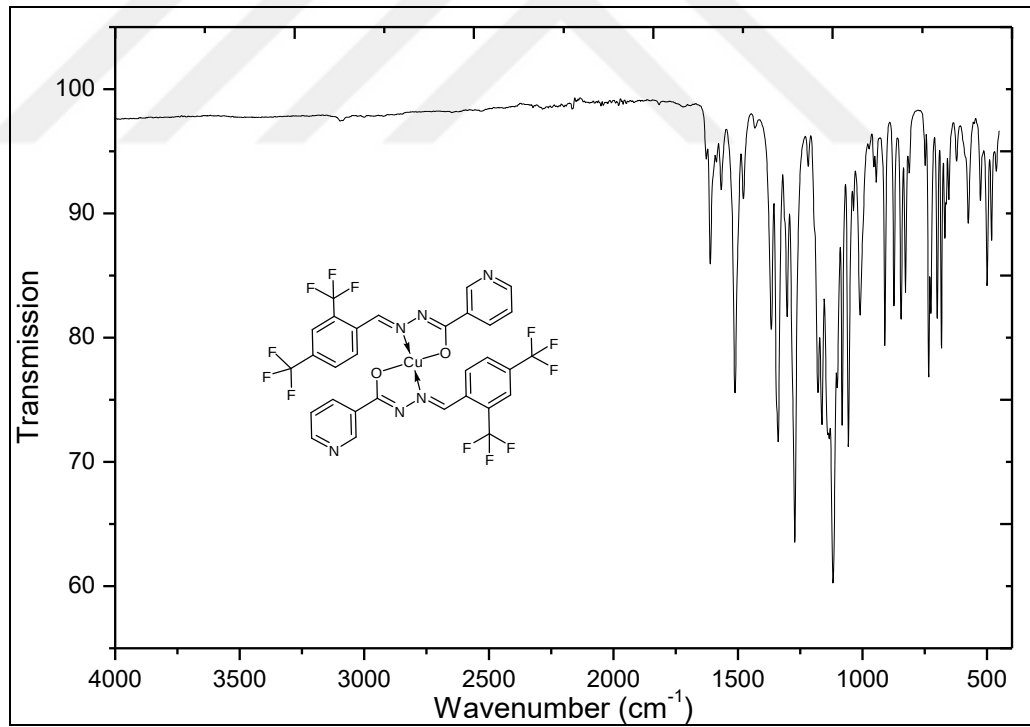
Ek 3. Ligandların ^{19}F -NMR SpektrumlarıEk 3 Şekil 1. LH¹ Bileşiğinin ^{19}F -NMR SpektrumuEk 3 Şekil 2. LH² Bileşiğinin ^{19}F -NMR Spektrumu

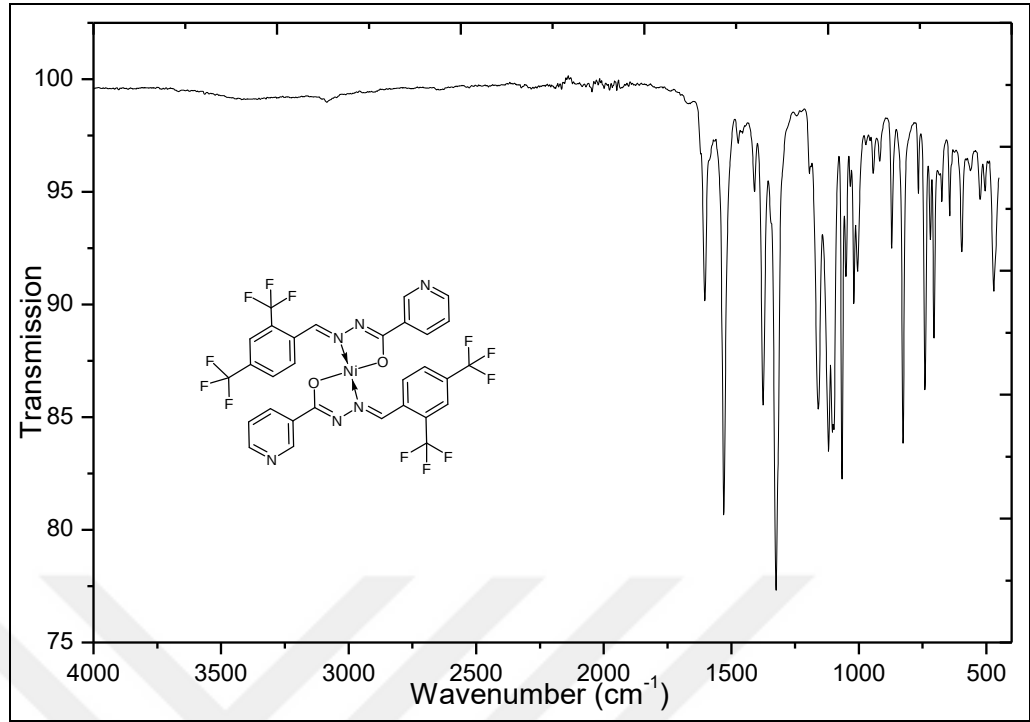
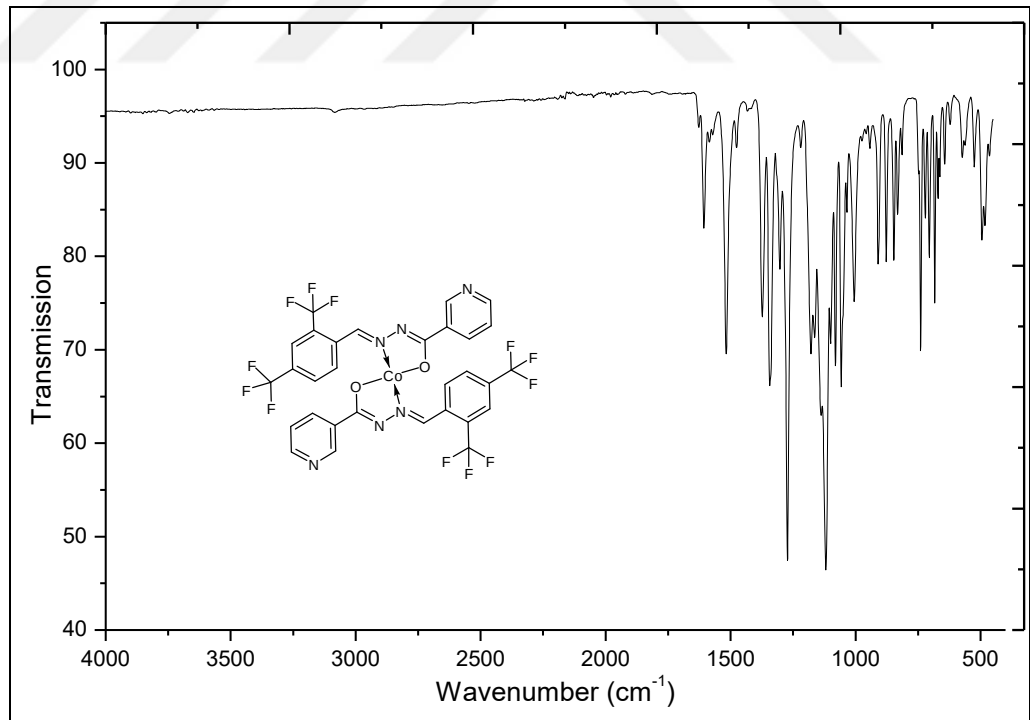
Ek 3 Şekil 3. LH^3 Bileşiğinin ^{19}F -NMR SpektrumuEk 3 Şekil 4. LH^4 Bileşiğinin ^{19}F -NMR Spektrumu

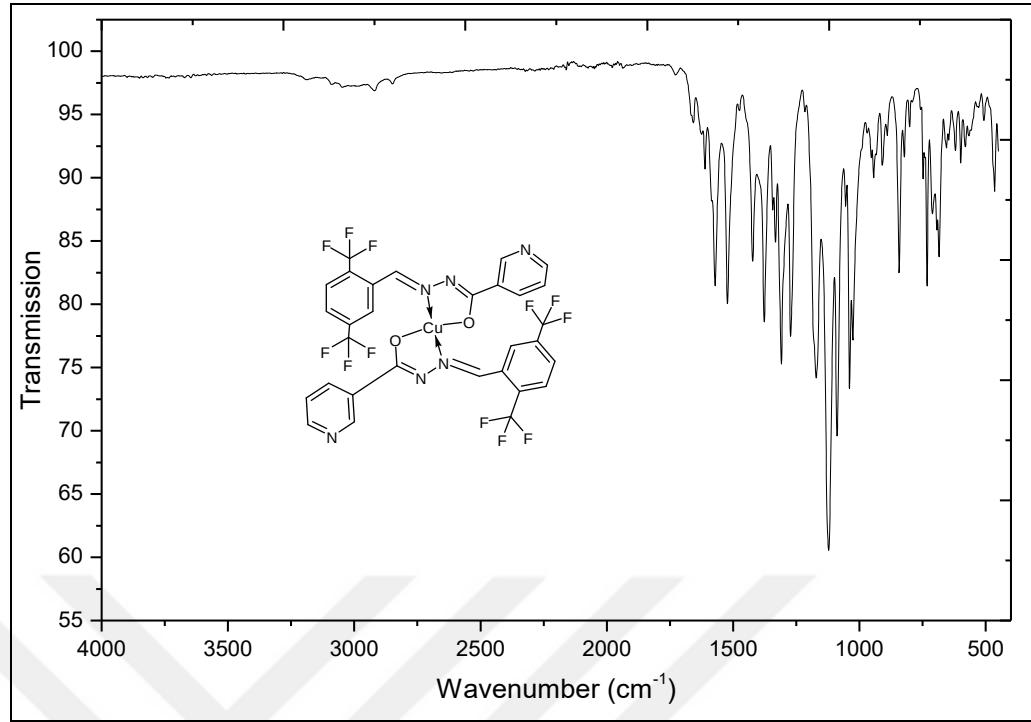
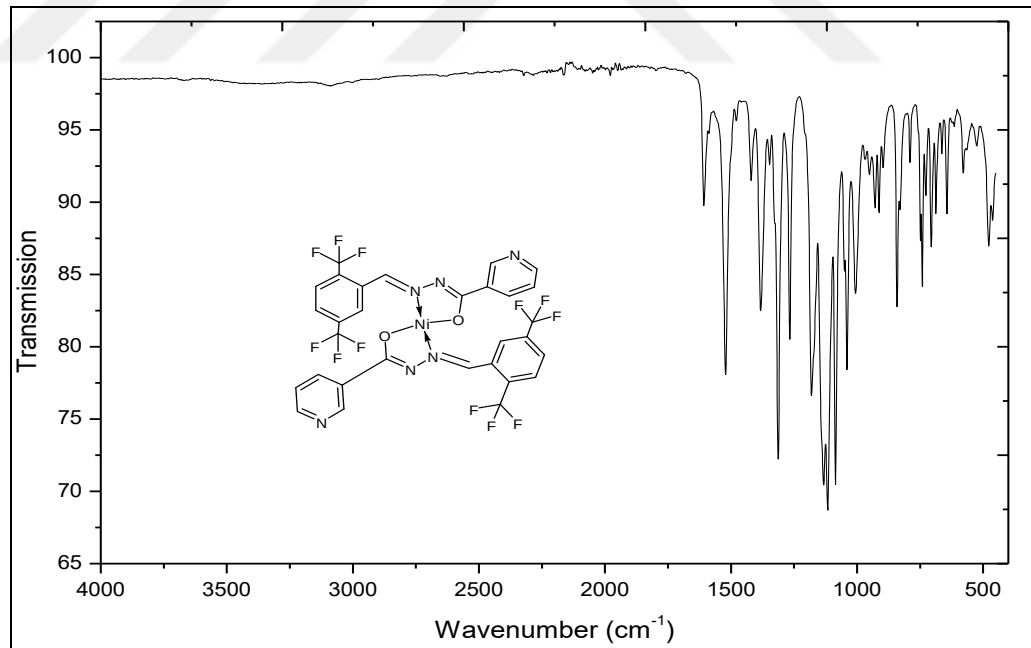
Ek 4. Ligandlar ve Komplekslerin FT-IR SpektrumlarıEk 4 Şekil 1. LH¹ Bileşiğinin FT-IR SpektrumuEk 4 Şekil 2. LH² Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

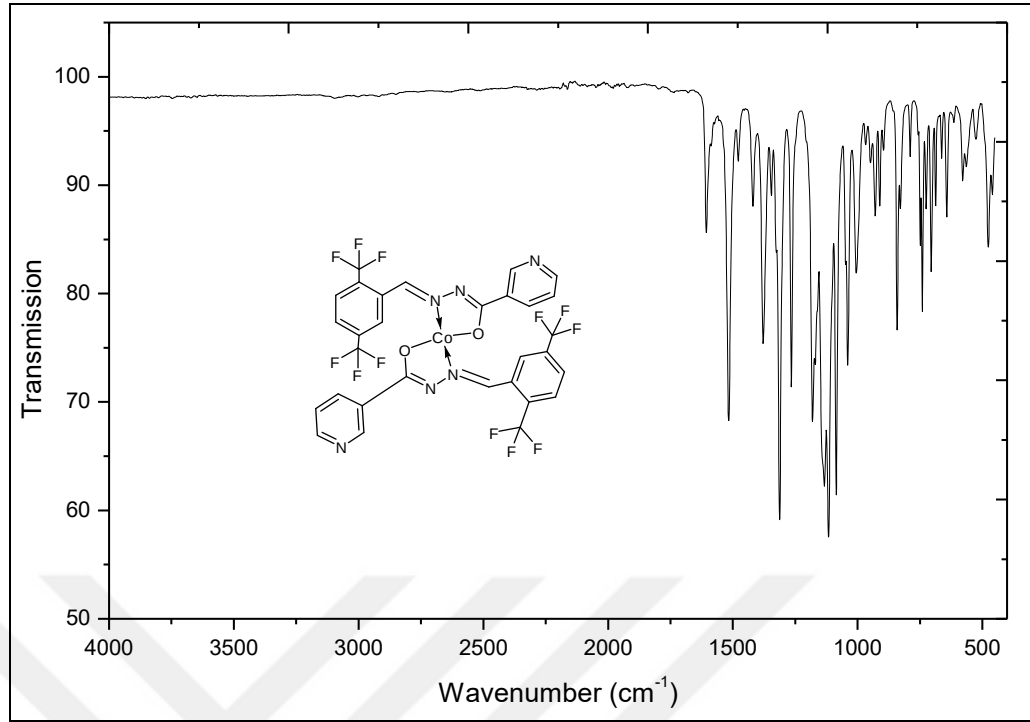
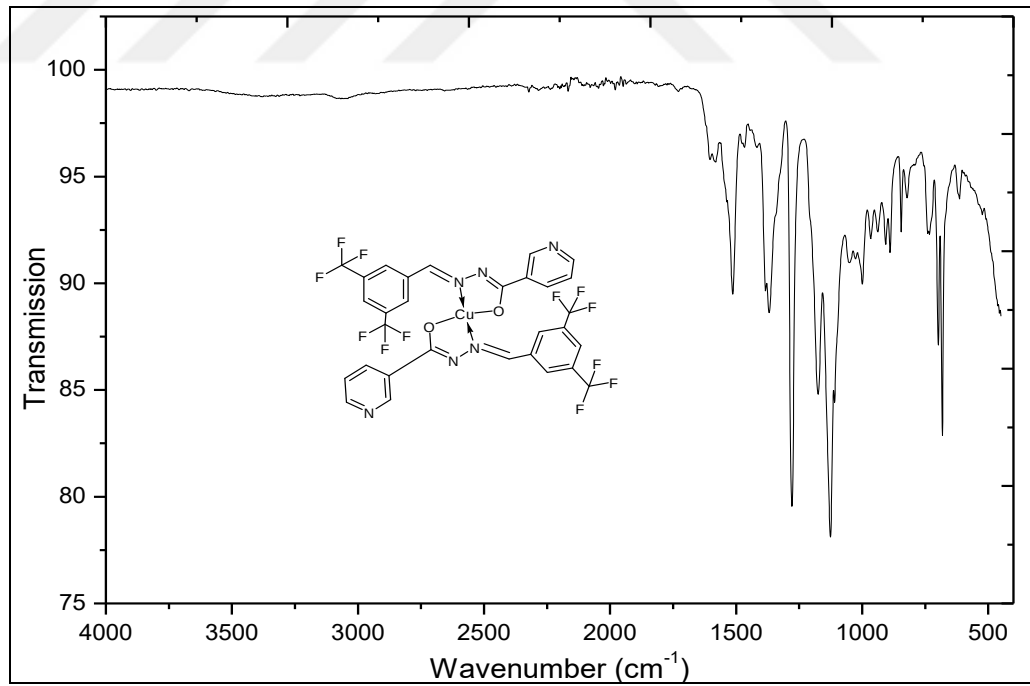
Ek 4 Şekil 3. LH³ Bileşiğinin FT-IR SpektrumuEk 4 Şekil 4. LH⁴ Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

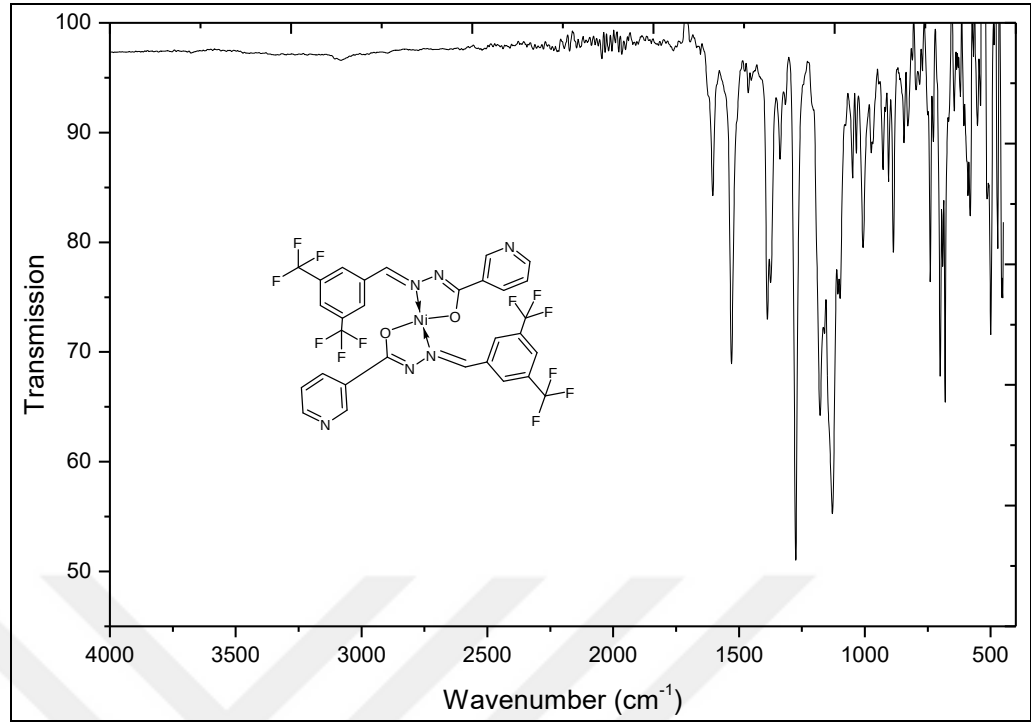
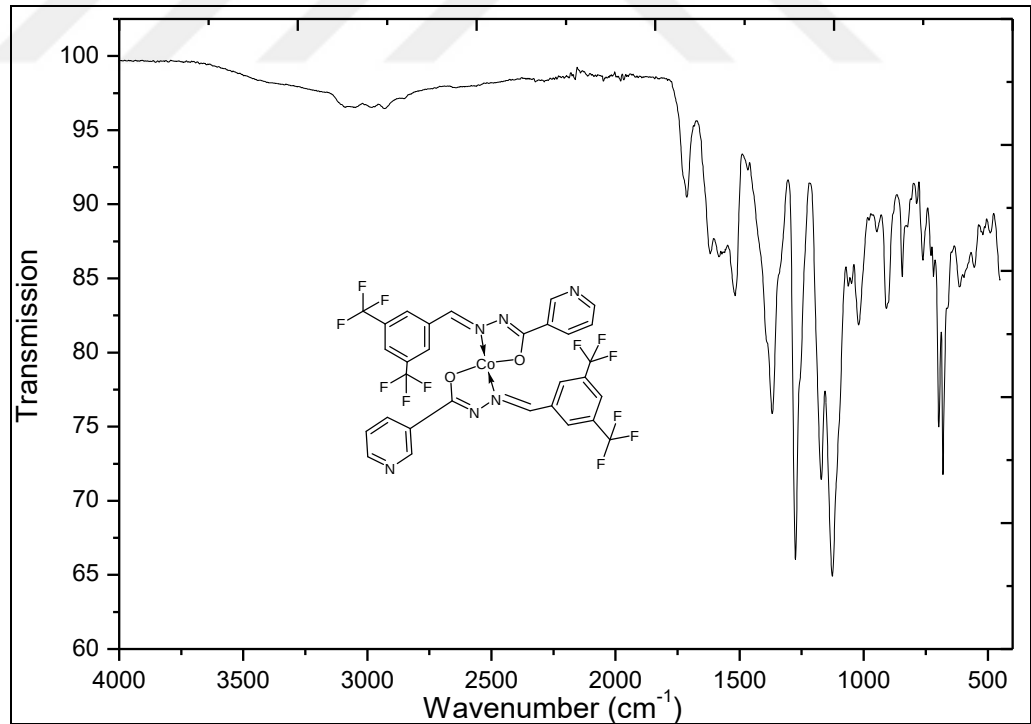
Ek 4 Şekil 5. Cu(L¹)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 6. Ni(L¹)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu

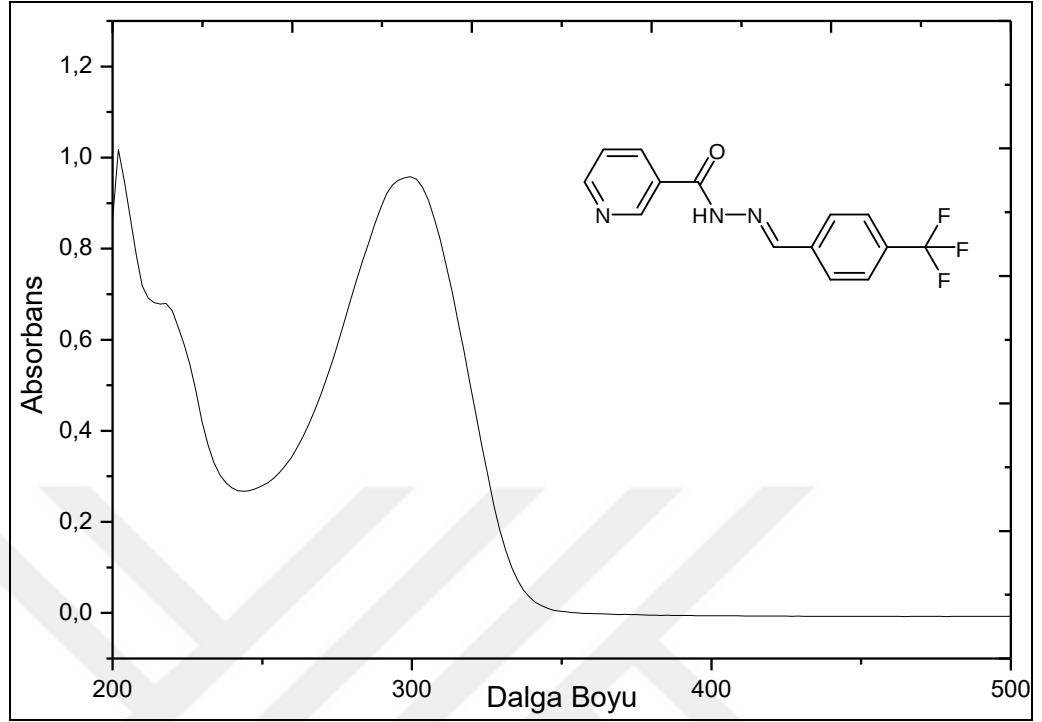
Ek 4 Şekil 7. $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 8. $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

Ek 4 Şekil 9. Ni(L²)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 10. Co(L²)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu

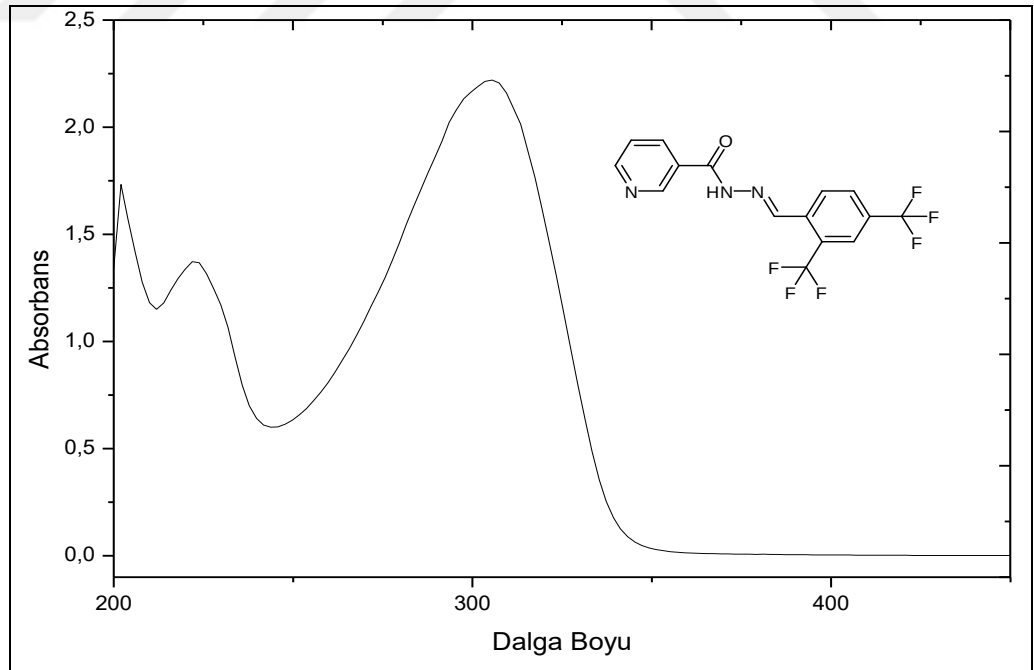
Ek 4 Şekil 11. Cu(L³)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 12. Ni(L³)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu

Ek 4 Şekil 13. $\text{Co}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 14. $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin FT-IR spektrumu

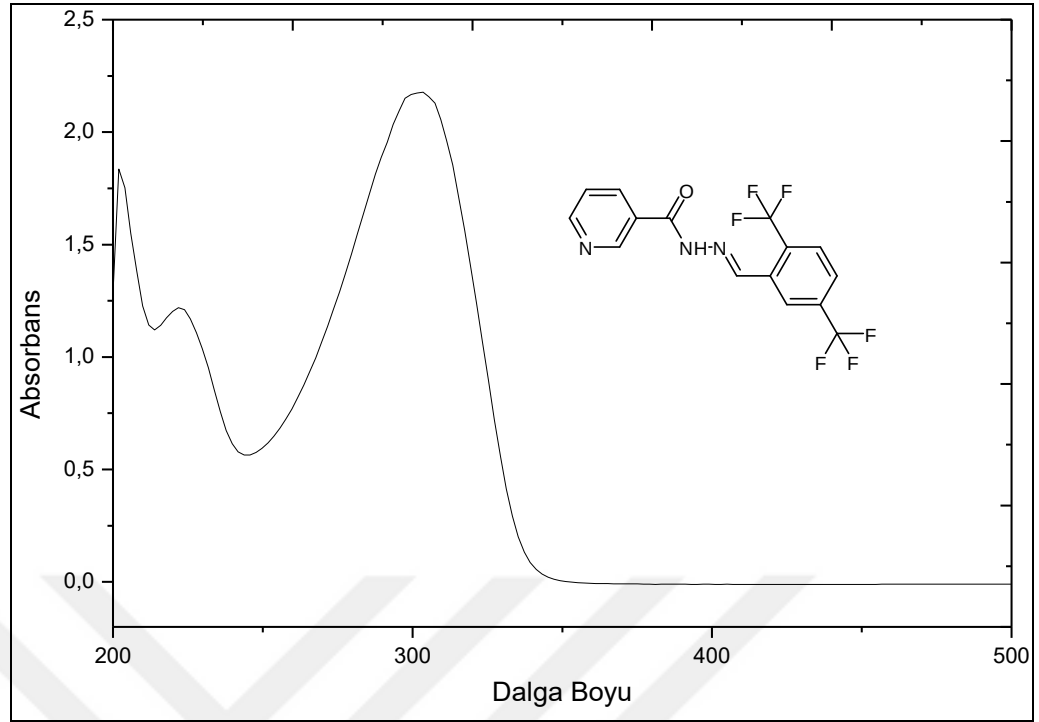
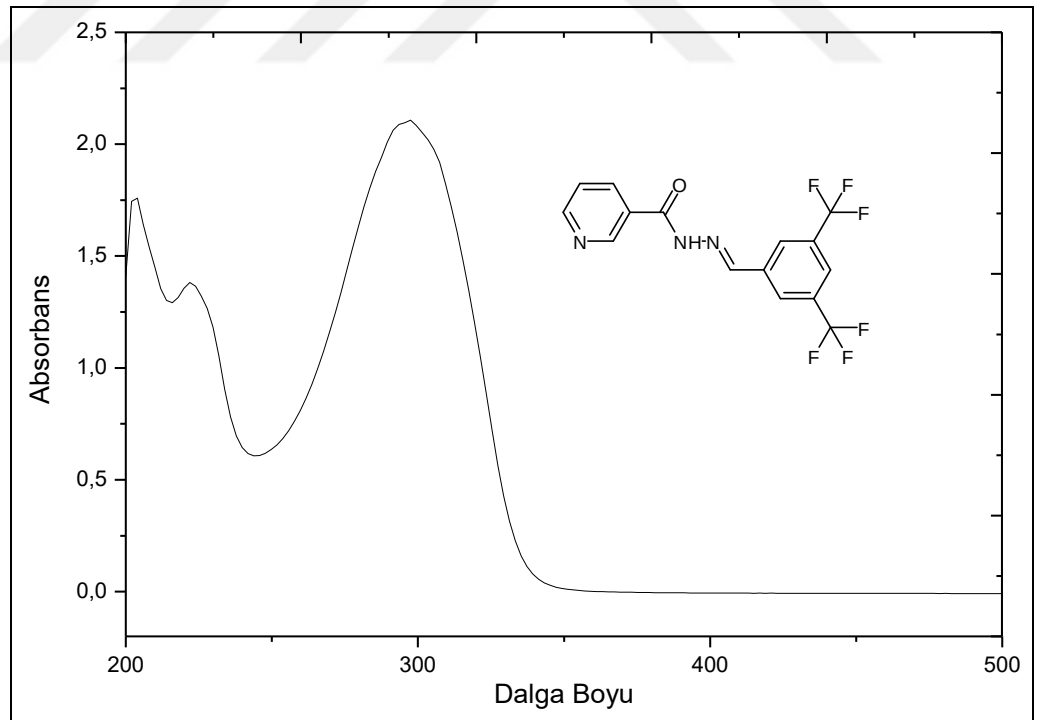
Ek 4 Şekil 15. Ni(L⁴)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumuEk 4 Şekil 16. Co(L⁴)₂ Kompleksinin FT-IR spektrumu

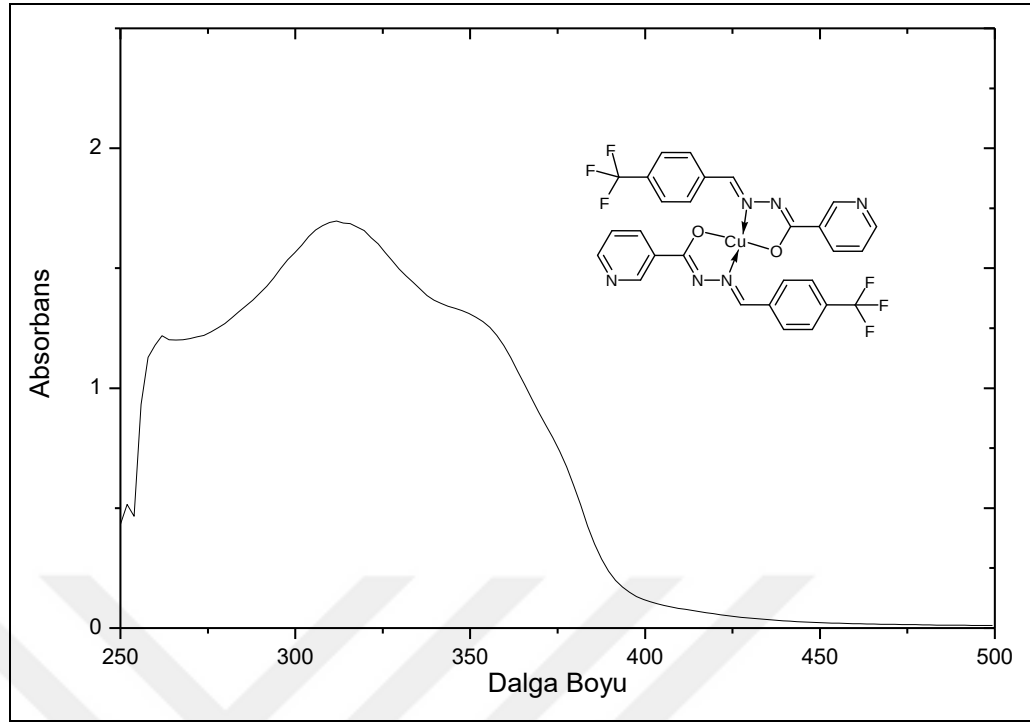
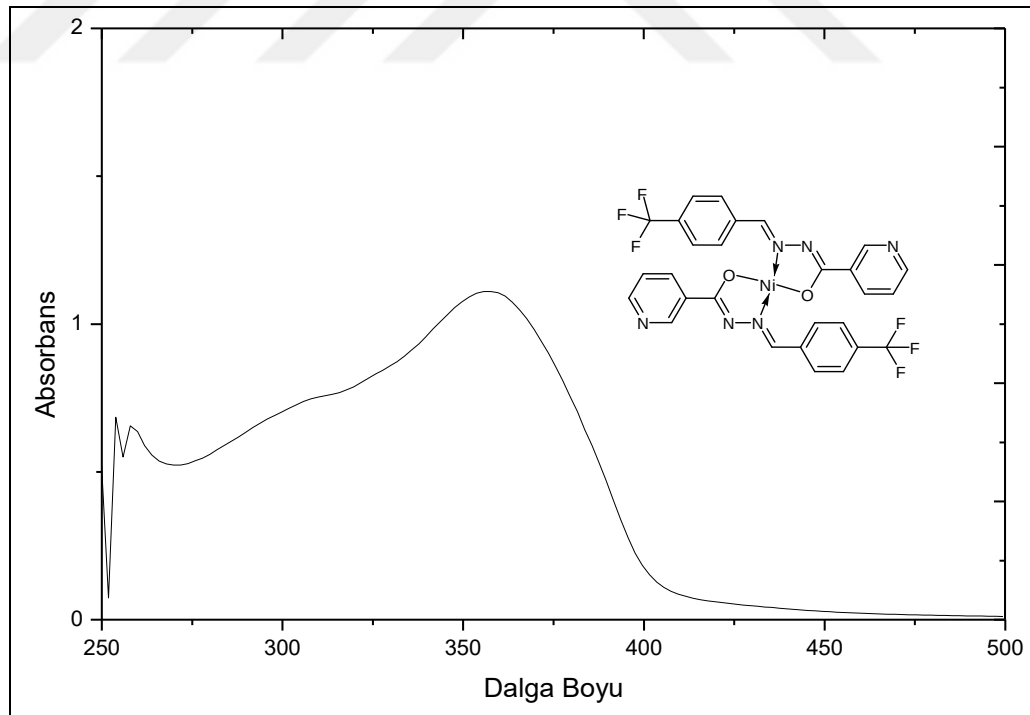
Ek 5. Ligandlar ve Komplekslerin UV-VİS Spektrumları

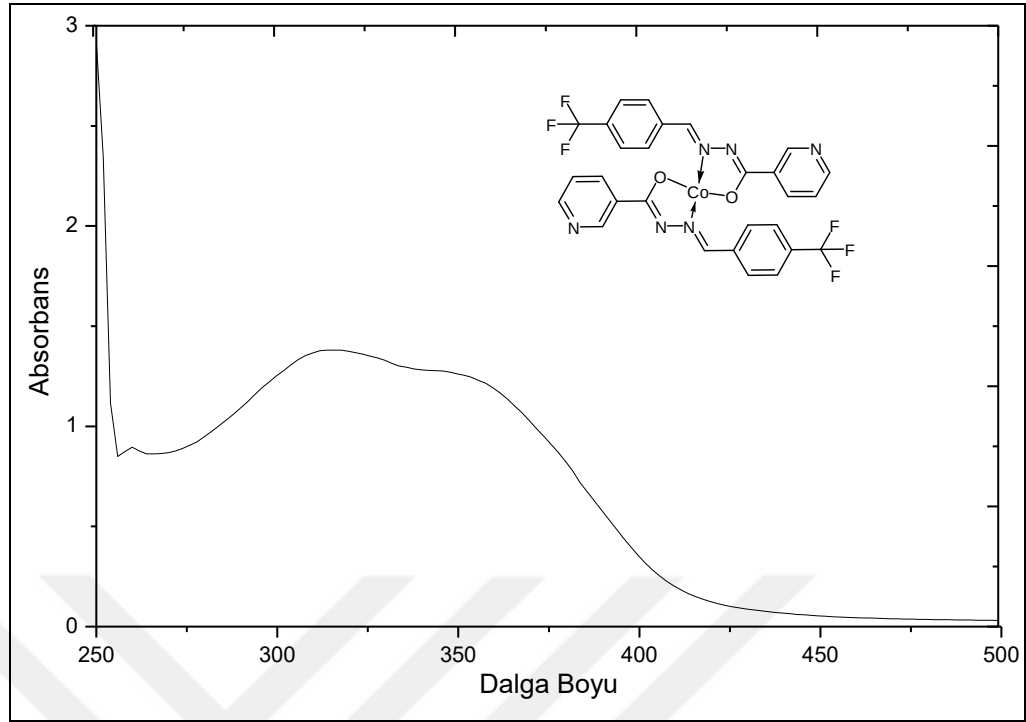
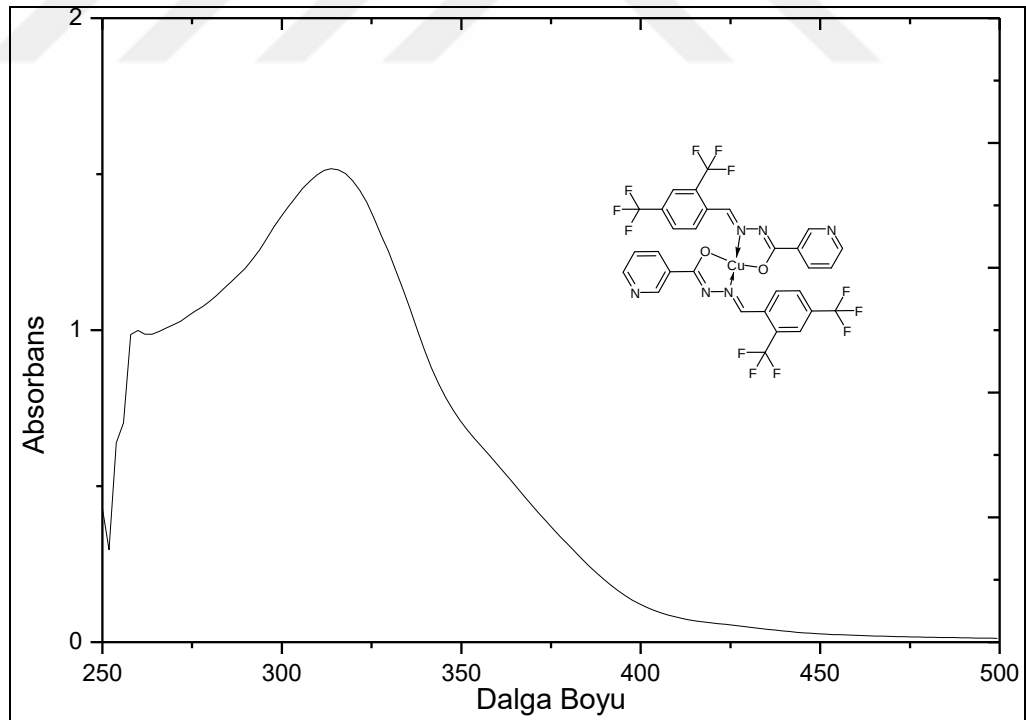
Ek 5 Şekil 1. LH¹ Bileşiğinin UV-VİS Spektrumu

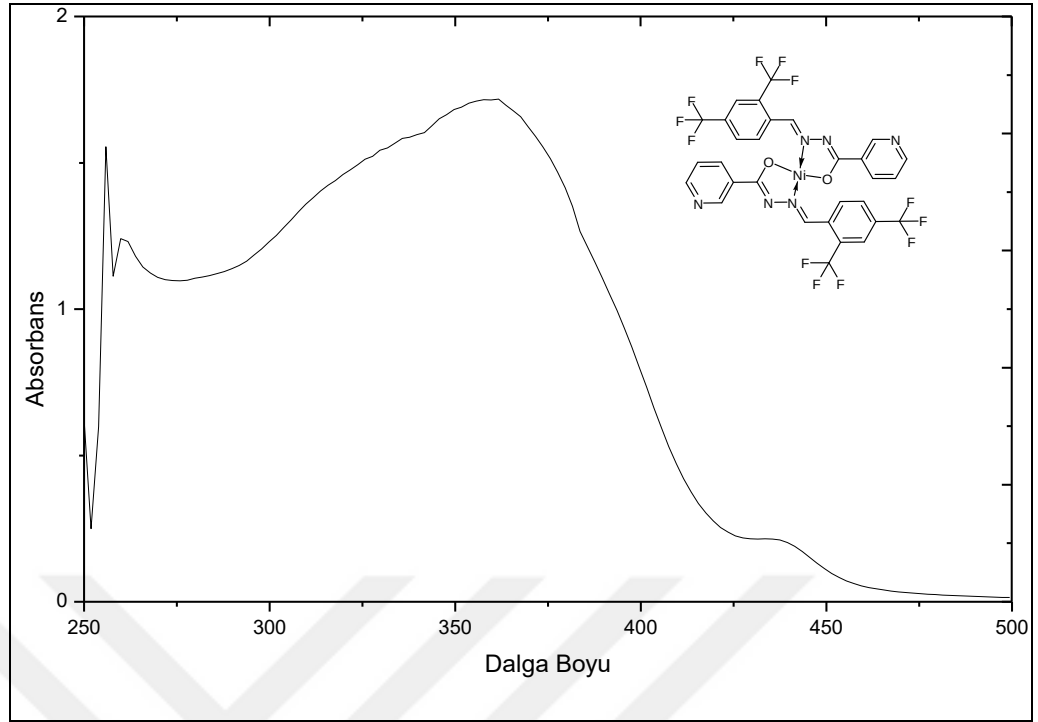
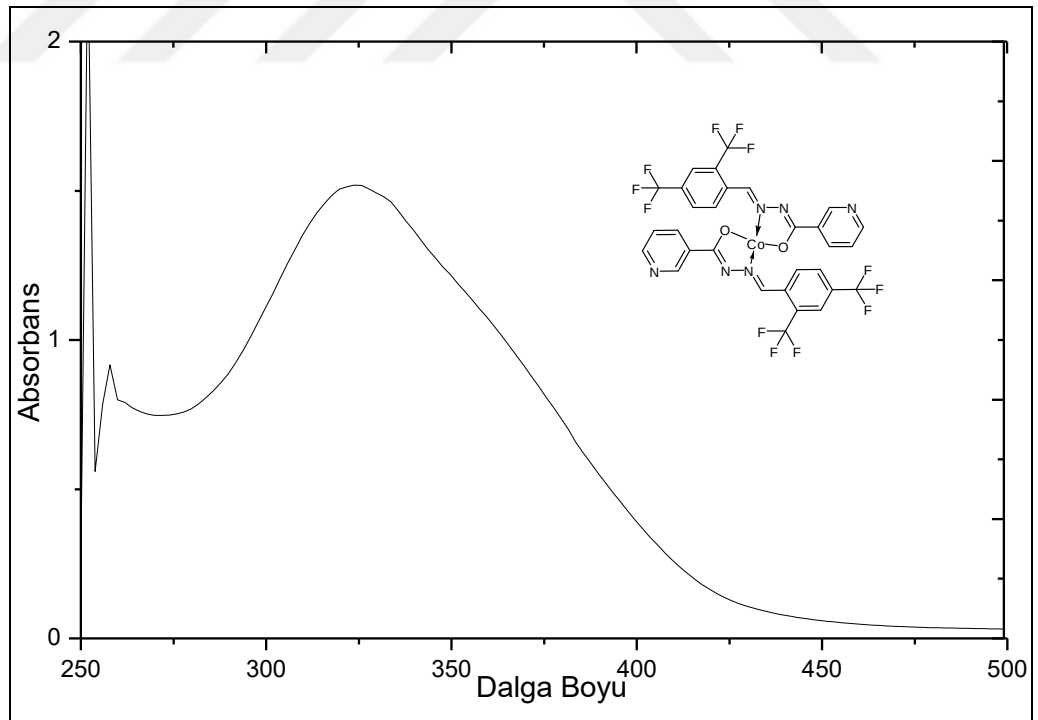


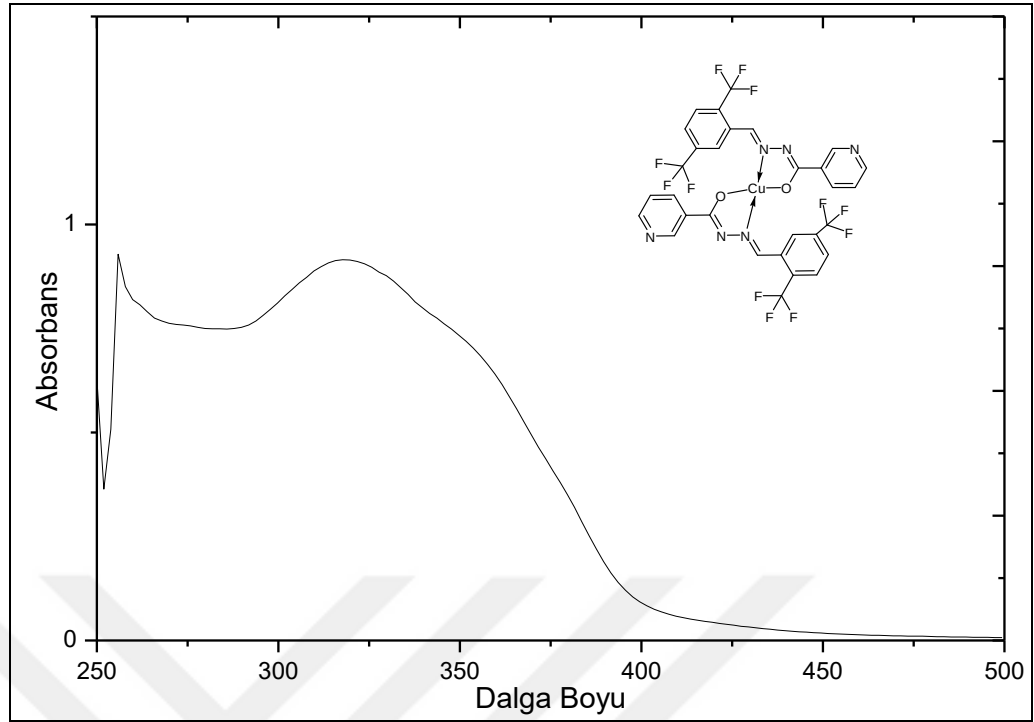
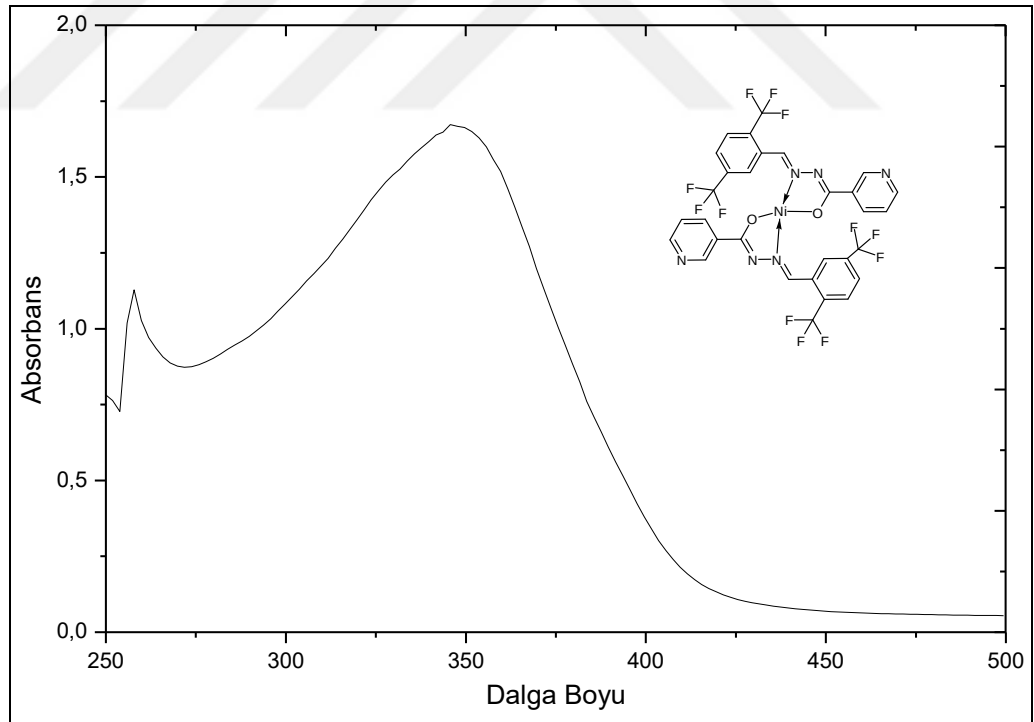
Ek 5 Şekil 2. LH² Bileşiğinin UV-VİS Spektrumu

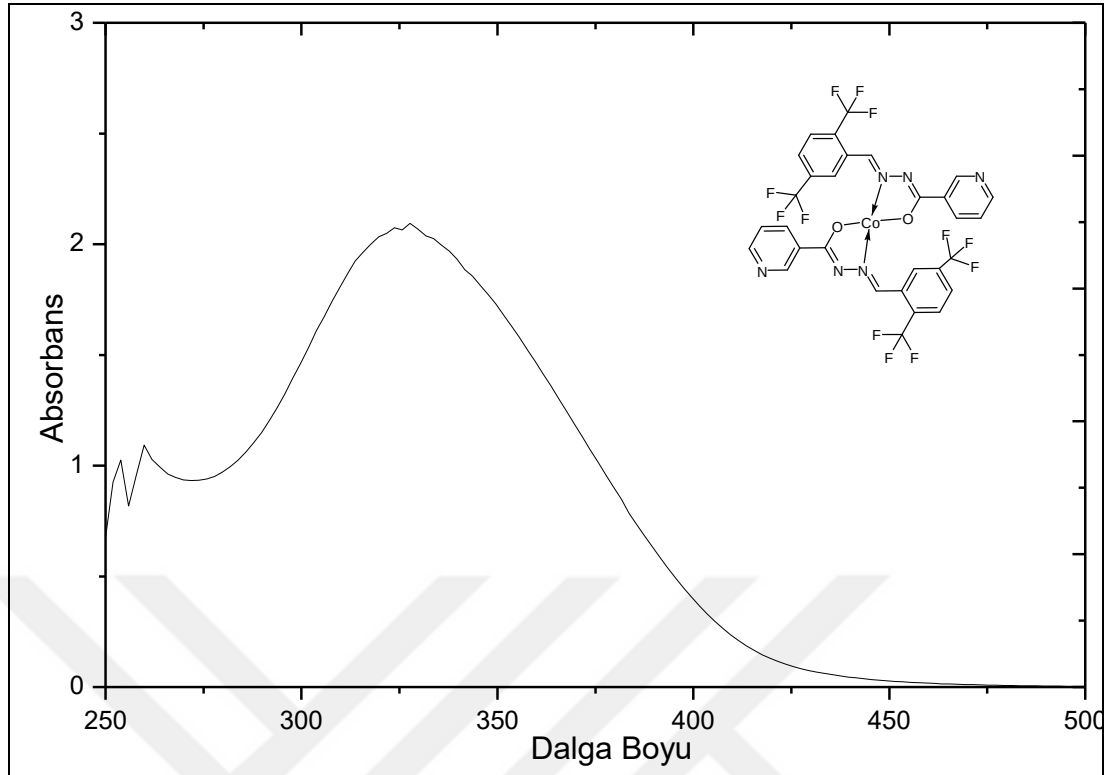
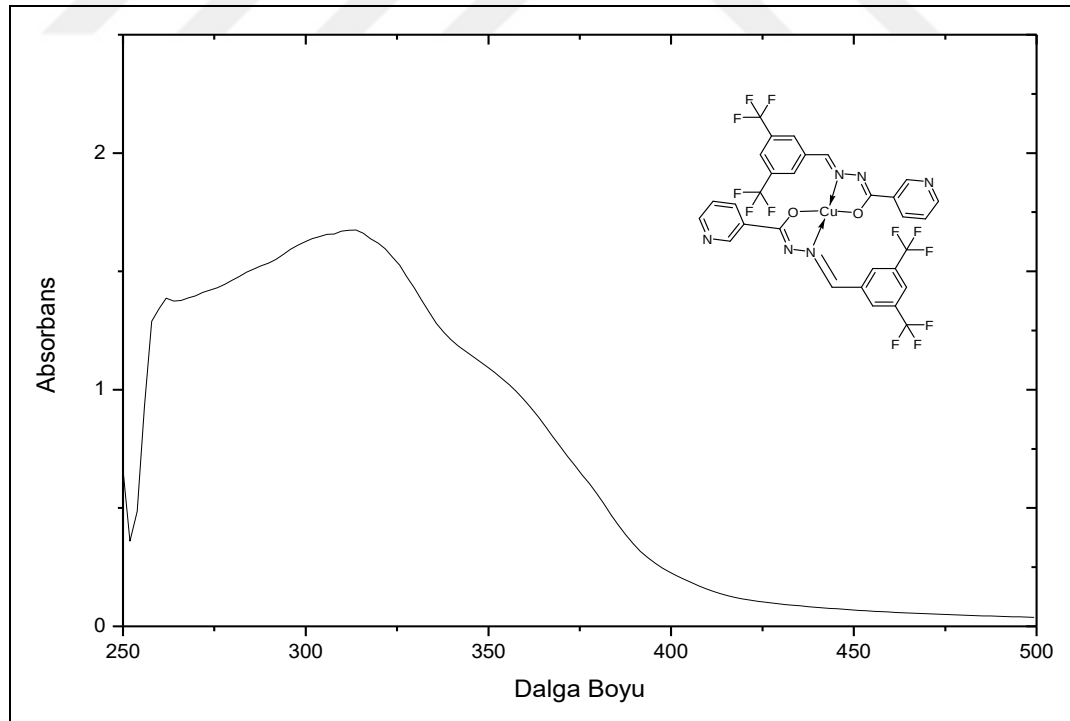
Ek 5 Şekil 3. LH³ Bileşiğinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 4. LH⁴ Bileşiğinin UV-VİS Spektrumu

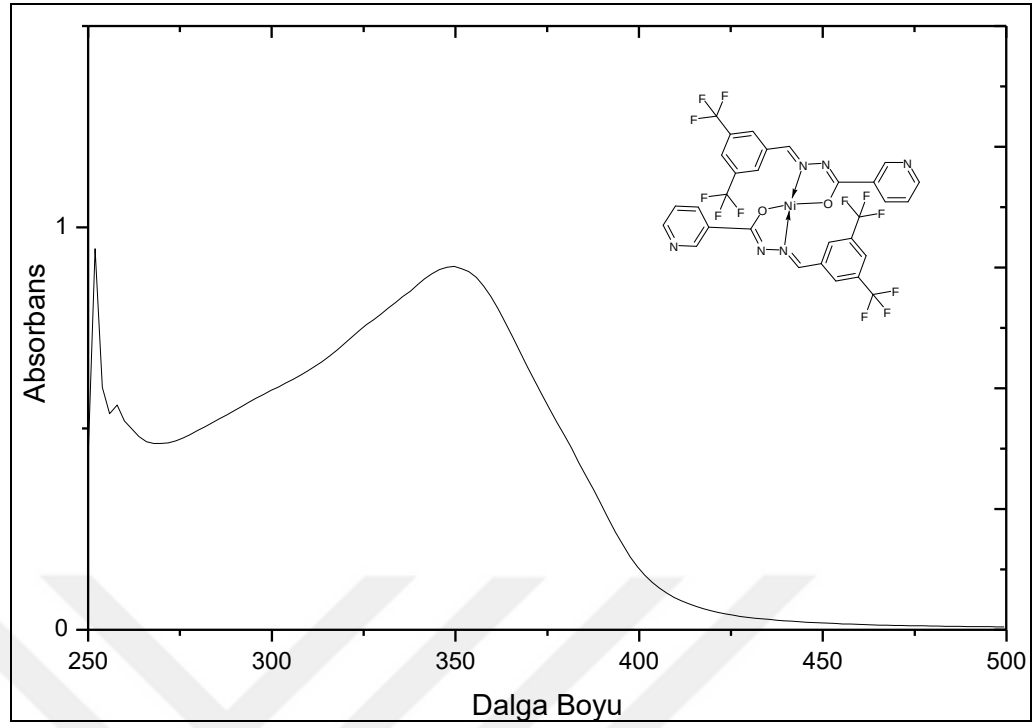
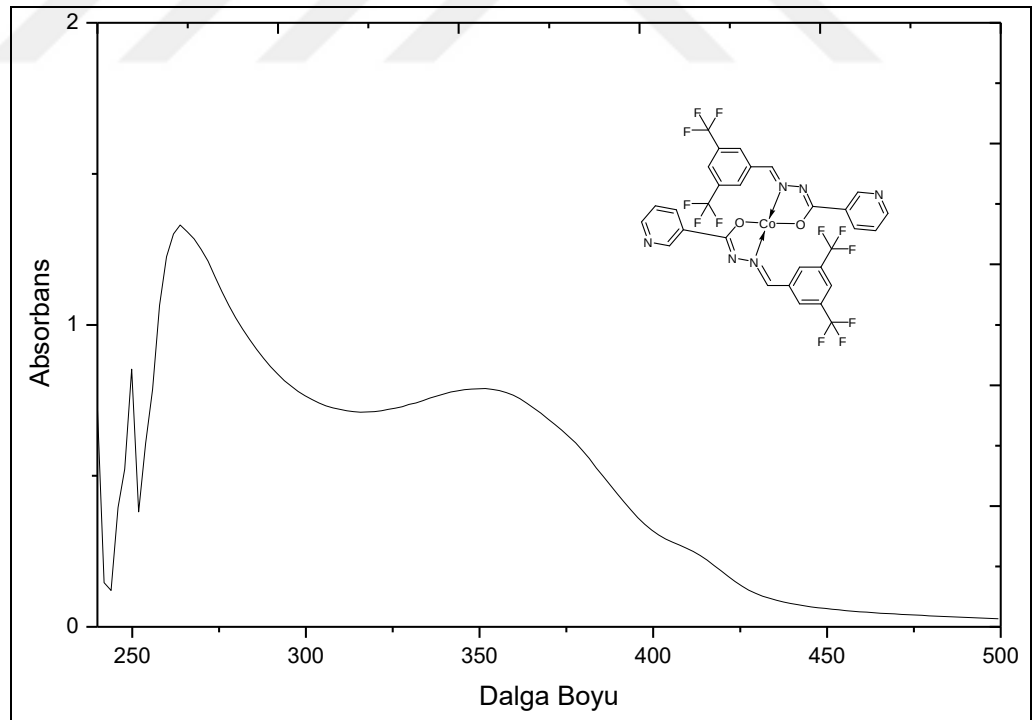
Ek 5 Şekil 5. $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 6. $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

Ek 5 Şekil 7. $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 8. $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

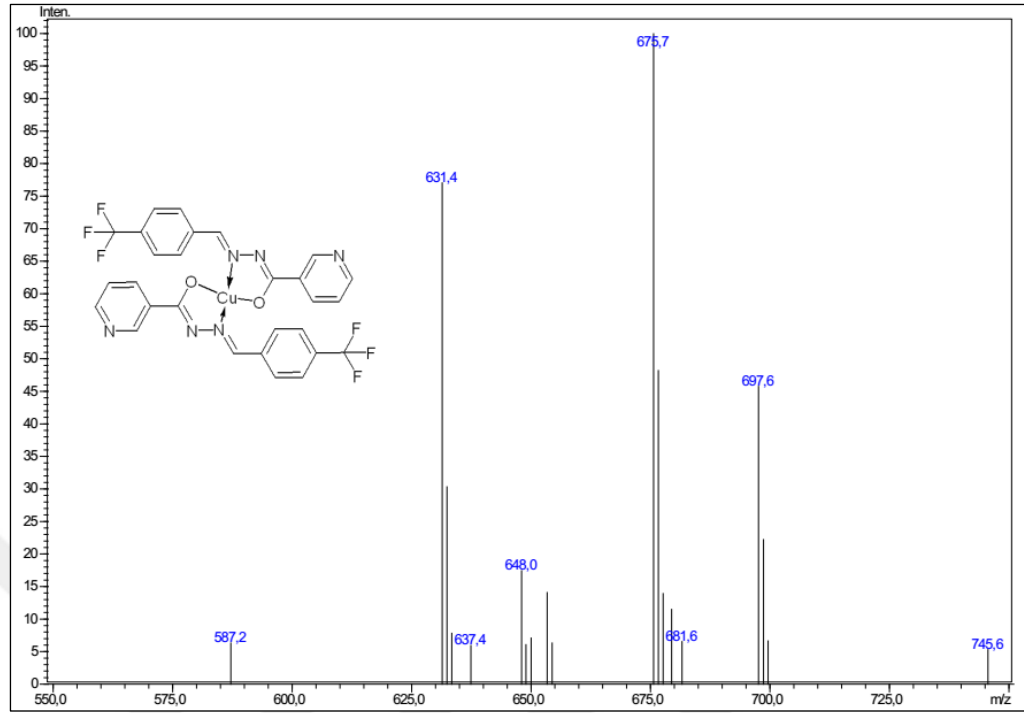
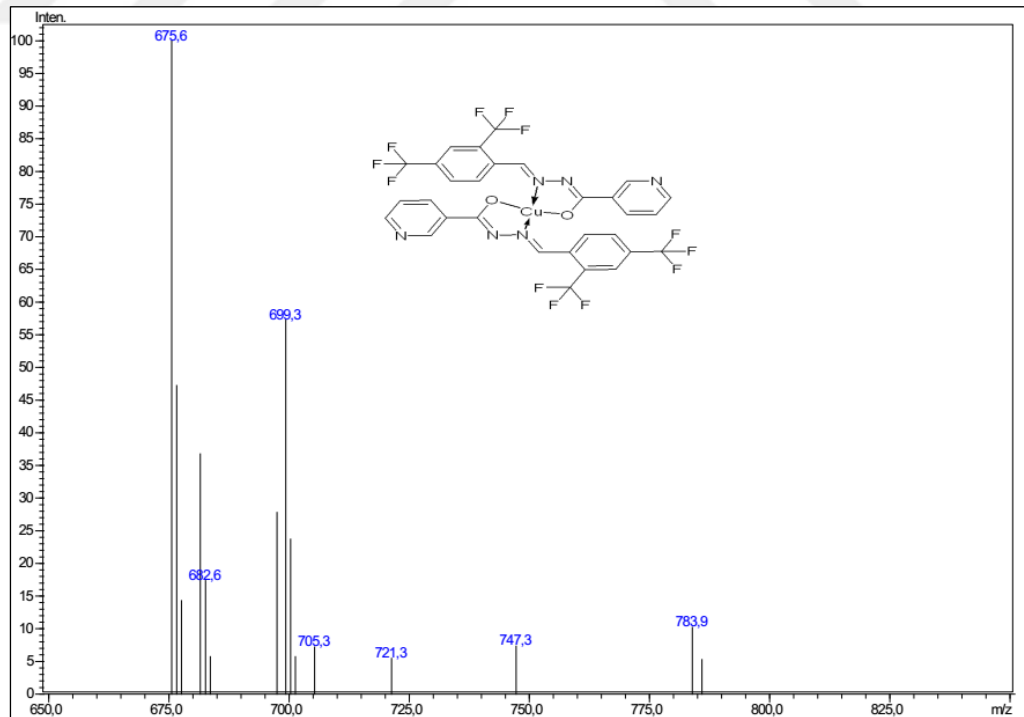
Ek 5 Şekil 9. $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 10. $\text{Co}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

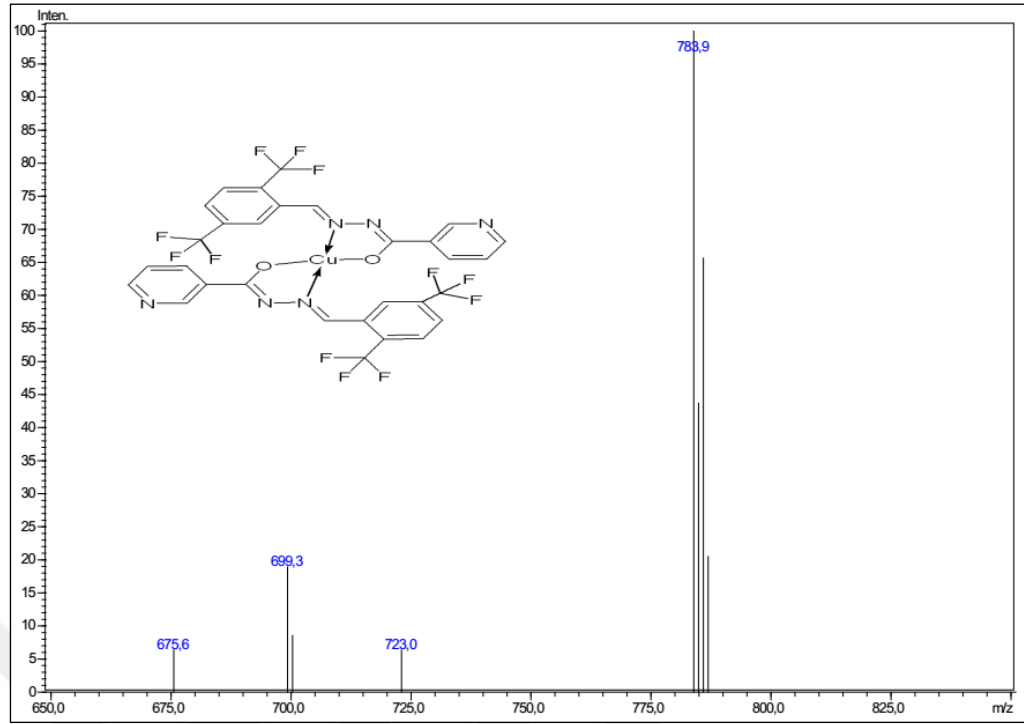
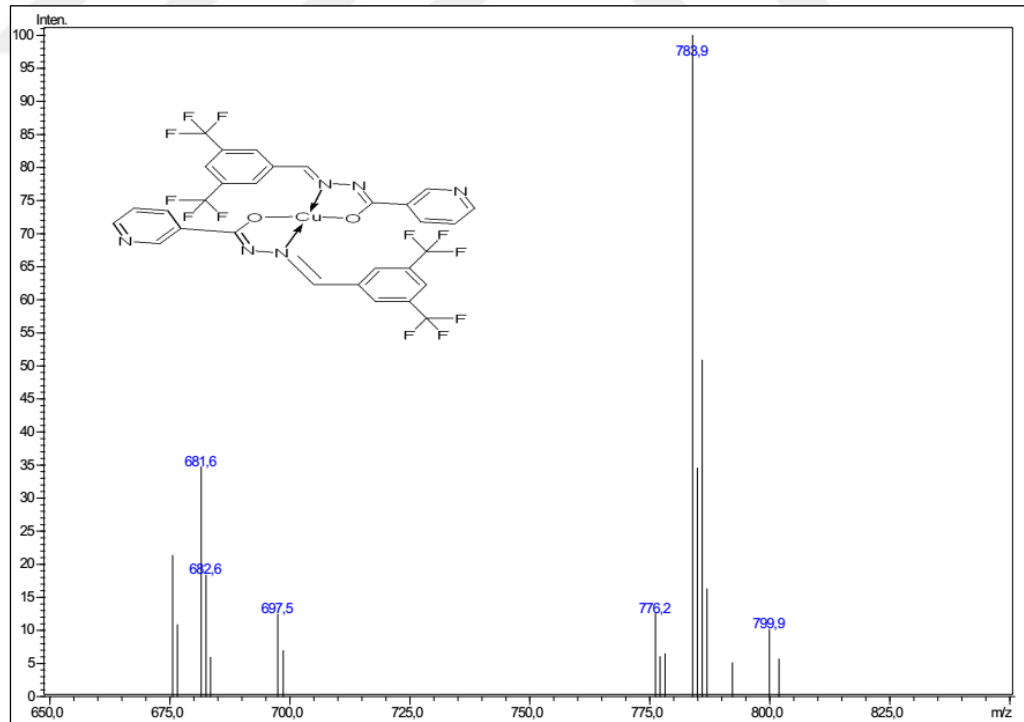
Ek 5 Şekil 11. $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 12. $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

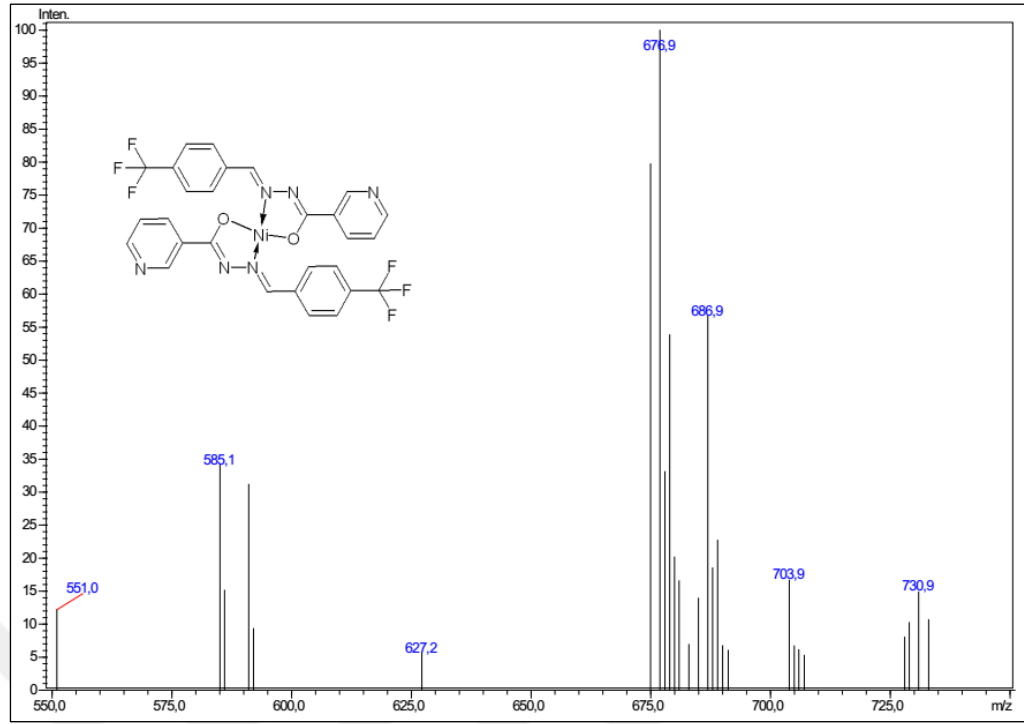
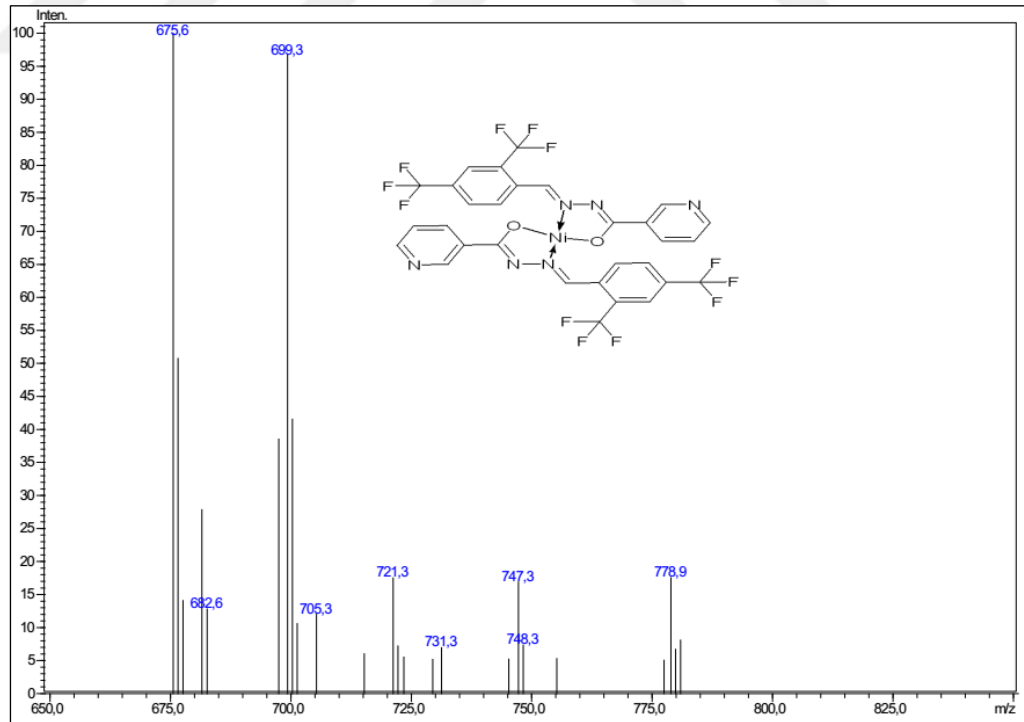
Ek 5 Şekil 13. $\text{Co}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 14. $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

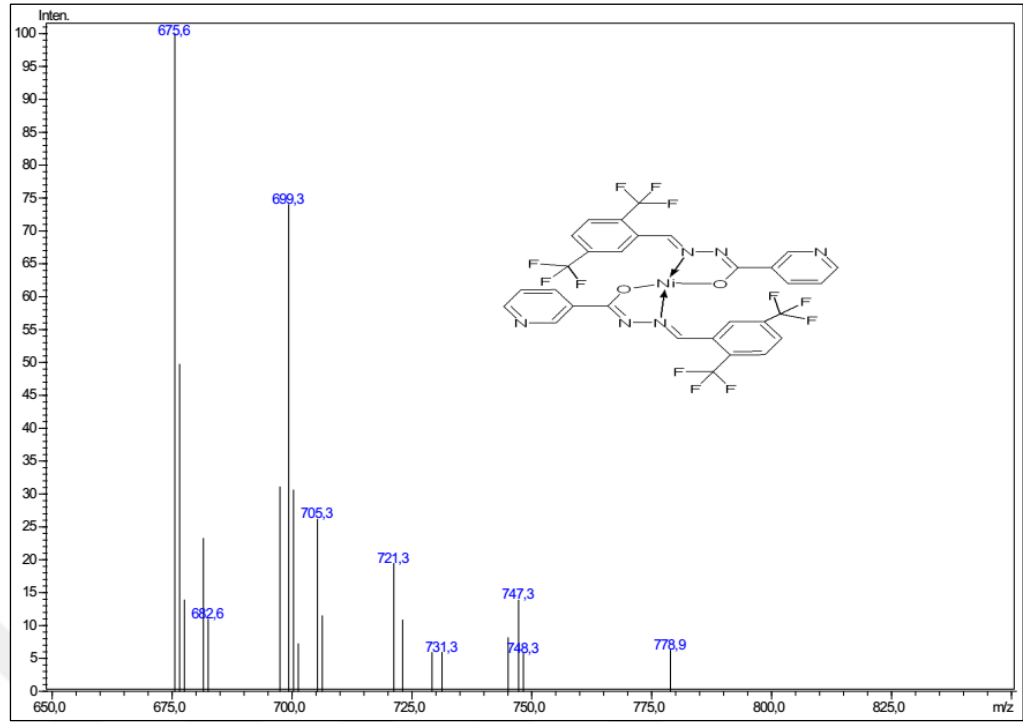
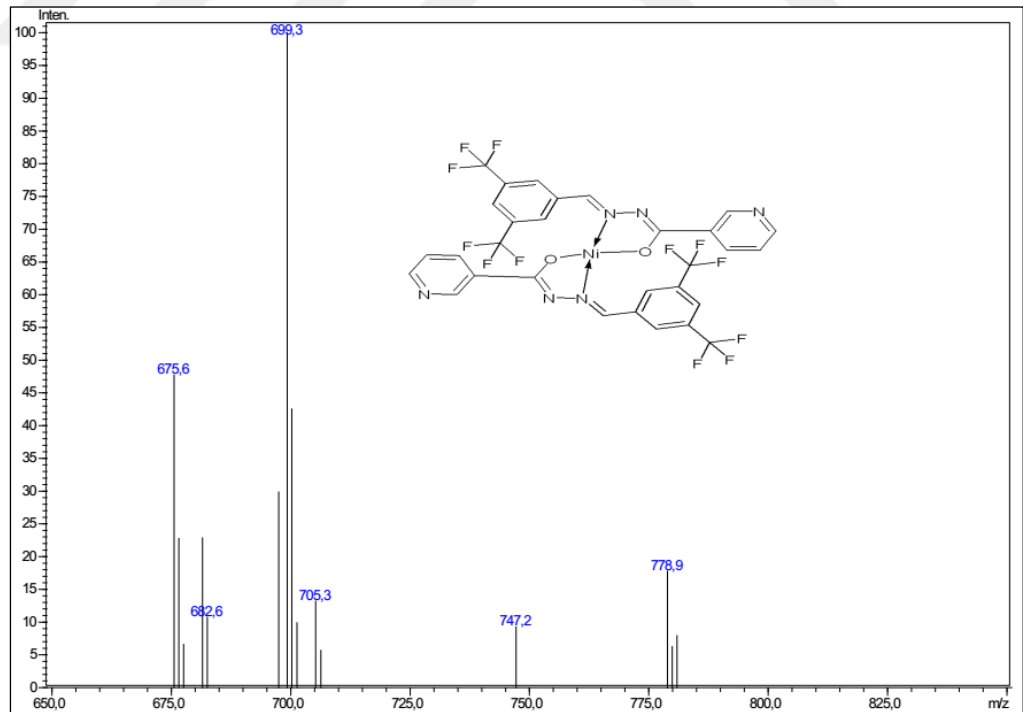
Ek 5 Şekil 15. $\text{Ni}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin UV-VİS SpektrumuEk 5 Şekil 16. $\text{Co}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

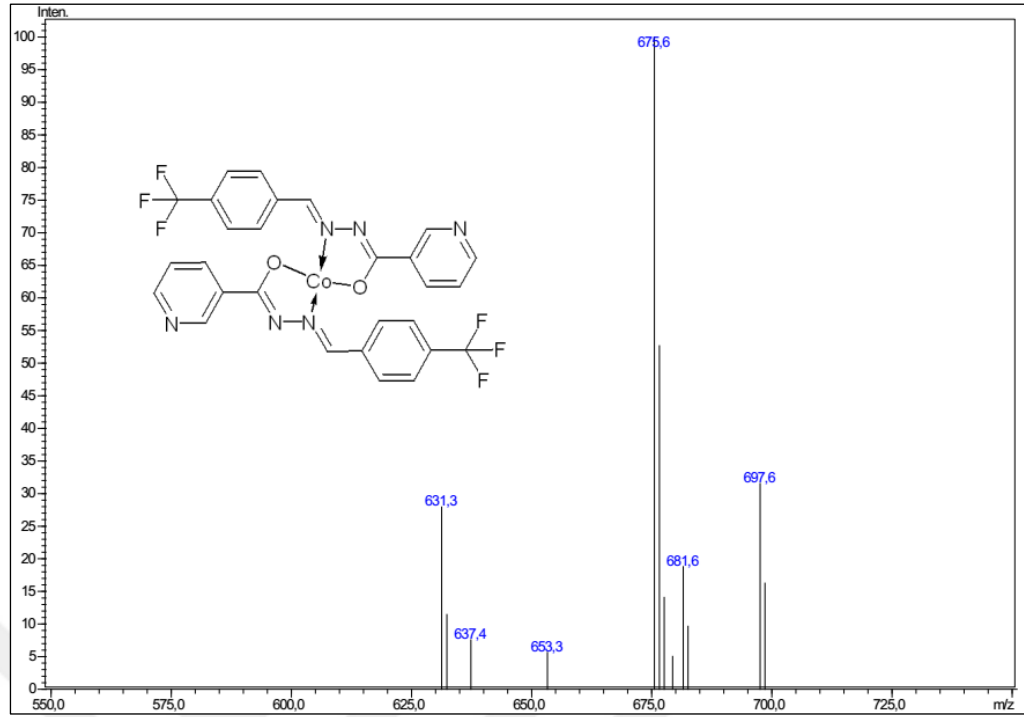
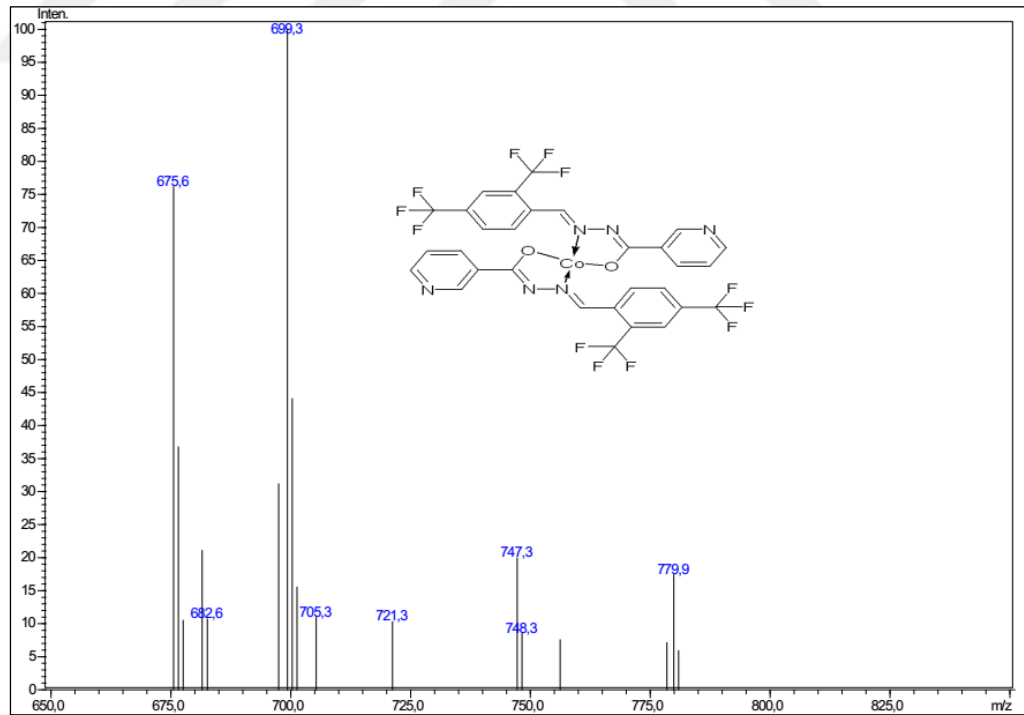
Ek 6. Komplekslerin LC-MS/MS Spektrumları

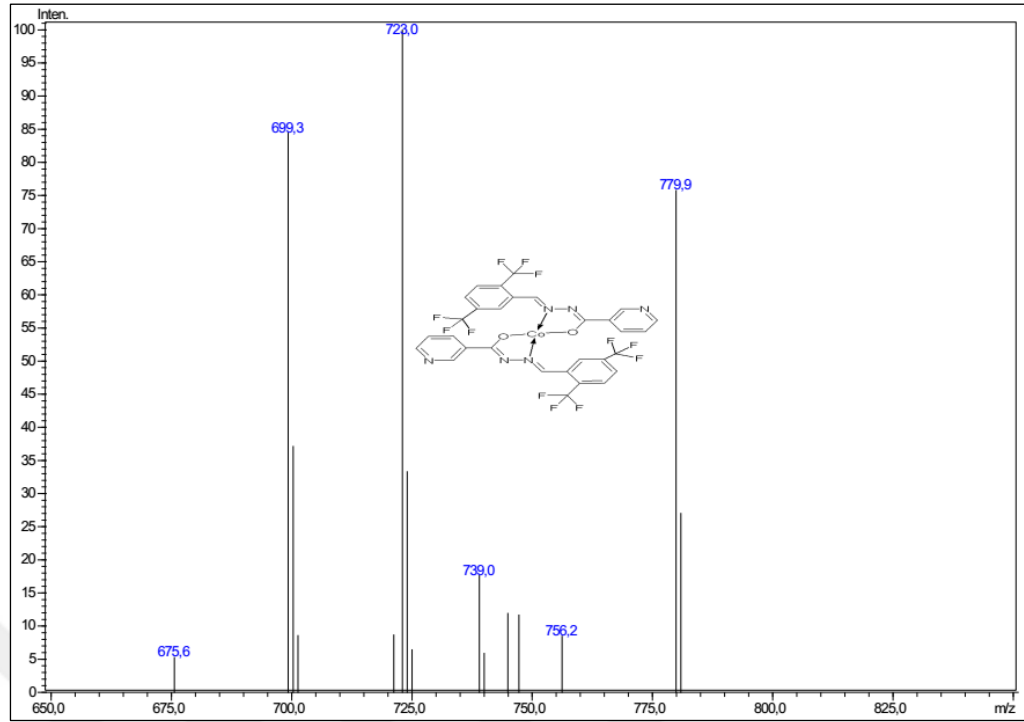
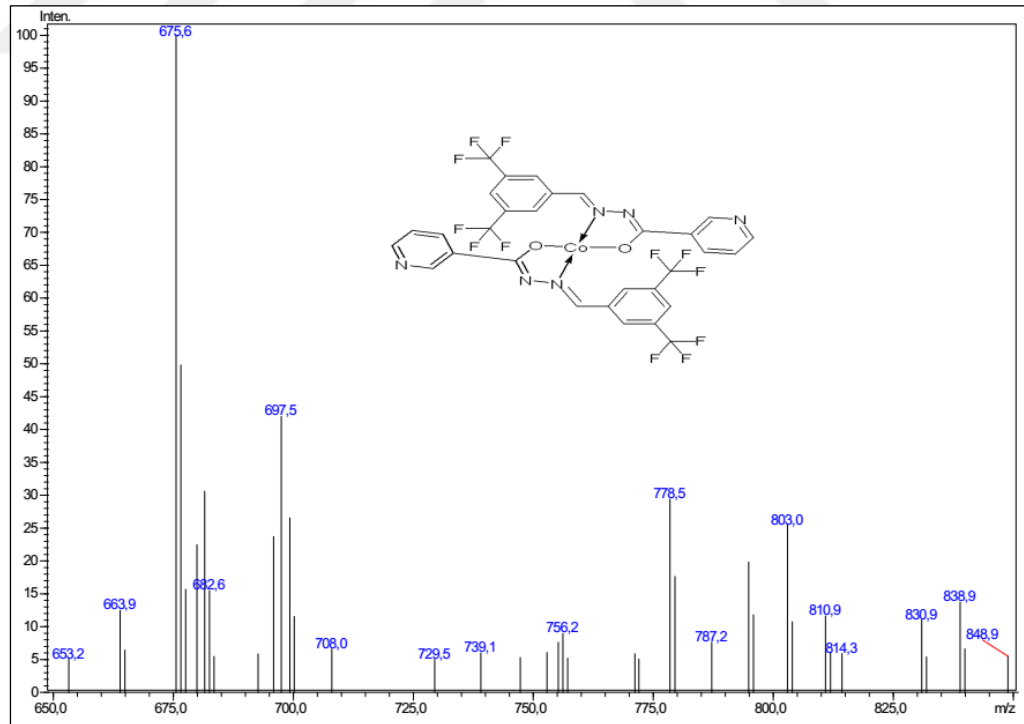
Ek 6 Şekil 1. $\text{Cu}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 2. $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu

Ek 6 Şekil 3. $\text{Cu}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 4. $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu

Ek 6 Şekil 5. $\text{Ni}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 6. $\text{Ni}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu

Ek 6 Şekil 7. $\text{Ni}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 8. $\text{Ni}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu

Ek 6 Şekil 9. $\text{Co}(\text{L}^1)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 10. $\text{Co}(\text{L}^2)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu

Ek 6 Şekil 11. $\text{Co}(\text{L}^3)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS SpektrumuEk 6 Şekil 12. $\text{Co}(\text{L}^4)_2$ Kompleksinin LC-MS/MS Spektrumu