

**YENİ DÜMİN, TRİİMİN VE HEKSAİMİN SCHIFF
BAZLARININ SENTEZİ VE KATI HAL
İLETKENLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elif GÜNDOĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012
ANKARA**

Elif GÜNDOĞAN tarafından hazırlanan YENİ DİİMİN, TRİİMİN VE HEKSAİMİN SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE KATI HAL İLETKENLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Zeliha HAYVALI

.....

Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.

Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Nurşen SARI

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 07 06 2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif GÜNDOĞAN

**YENİ DİİMİN, TRİİMİN VE HEKSAİMİN SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ
VE KATI HAL İLETKENLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek lisans Tezi)

Elif GÜNDOĞAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2012

ÖZET

Bu çalışmada önce 4- nitro-1,2-fenilendiamin' in salisilaldehit, 5- klorosalisilaldehit ve 5-metilsalisilaldehit etkileşmesi sonucu üç Schiff bazı S-1, S-2, S-3 sentezlendi. Bu Schiff bazlarının nitro grupları $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgendi. Oluşan amino bileşiklerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesi sonucu N-1, N-2, N-3 bileşikleri, terafitaldialdehit ile tepkimesinden T-1, T-2 ,T-3 bileşikleri sentezlendi. Bileşiklerin yapıları element analizi, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ yapılarak aydınlatıldı. Bileşiklerin katı hal iletkenliği van der Pouw tekniği ile belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.005

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, diiminler, hekzaiminler, indirgeme, katı hal iletkenliği.

Sayfa adeti :74

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOLID STATE CONDUCTIVITY
OF NEW DIIMINE, TRIIMINE AND HEGZAIMINE SCHIFF BASES**

(M.Sc. Thesis)

Elif GÜNDOĞAN

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Jun 2012

ABSTRACT

In this study, three Schiff bases S-1, S-2 , S-3 have been synthesised firstly the reaction between 4-nitro-1,2-phenylenediamine and salicylaldehyde (for S-1) , 5-chlorosalicylaldehyde (for S-2) and 5-methylsalicylaldehyde (for S-3). Nitro groups of them have been reduced to amino group with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. N-1, N-2, N-3 and T-1, T-2, T-3 compounds have been formed by adding 1-hydroxy-2-naphthaldehyde and terephthaldialdehyde into the reduced solution, respectively. The new compounds have been characterized with elemental analyses, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy. Solid state conductivity of the compounds have been determined with van der Pouw technique.

Science Code : 201.1.005

**Key Words : Schiff bases, diimines, hegzaimines, reduction, solid state
conductivty**

Page Number:74

Adviser : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın araştırılması, planlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkı sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Perihan GÜRKAN'a, katkı hal iletkenlik ölçümlerinin alınmasını sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Bekir SARI'ya, deneylerim sırasında bilgisi ve yorumlarıyla birçok konuda yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Arş. Gör. Özlem GÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince neşeli ve keyifli sohbetleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, manevi destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma, çalışmamın her aşamasında manevi olarak desteğini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Cem SANLITÜRK'e teşekkür ederim.

Tüm eğitimim süresince desteğini benden esirgemeyen, maddi ve manevi her zaman yanımda olan aileme, bütün hayatım boyunca yanımda olduğu için sonsuz huzur ve mutluluk duyduğum çok değerli teyzem Saadet GÜNGÖR'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Schiff Bazları	3
2.1.1. Poliimin Schiff bazları	4
2.1.2. Aromatik Nitro bileşiklerinin indirgenmesi.....	6
2.2. Katı Hal İletkenliği.....	8
2.2.1 Van Der Pouw tekniği.....	14
3.KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
3.1 Schiff Bazları	15
3.2 Unsimetrik Schiff Bazları Ve Schiff Bazlarının Katı Hal İletkenlikleri	19
4. MATERYAL VE YÖNTEM	24
4.1 Kullanılan Maddeler Ve Çözücüler	24
4.2 Analiz İçin Kullanılan Cihazlar	24
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
5.1. Diimin Schiff Bazlarının Sentezi Genel Yöntem.....	25

	Sayfa
5.1.1. S-1 Diimin Schiff bazının sentezi	25
5.1.2. S-2 Diimin Schiff bazının sentezi	25
5.1.3. S-3 Diimin Schiff bazının sentezi	25
5.2. S-1, S-2 ve S-3 Diimin Schiff bazlarının indirgenmesi	26
5.3 N-1, N-2 ve N-3 Triimin Schiff Bazları Sentezi Genel Yöntem.....	26
5.3.1. N-1 Triimin Schiff bazının sentezi.....	27
5.3.2. N-2 Triimin Schiff bazının sentezi.....	27
5.3.3. N-3 Triimin Schiff bazının sentezi.....	27
5.4. T-1 , T-2 ve T-3 Heksaimin Schiff Bazlarının Sentezi Genel Yöntem.....	27
5.4.1. T-1 Heksaimin Schiff bazının sentezi	28
5.4.2. T-2 Heksaimin Schiff bazının sentezi	28
5.4.3. T-3 Heksaimin Schiff bazının sentezi	28
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE YORUM.....	32
6.1. Element Analizi.....	32
6.2. FTIR Spektrumları	33
6.2.1. S-1 Diimin Schiff bazı	33
6.2.2. S-2 Diimin Schiff bazı	33
6.2.3. S-3 Diimin Schiff bazı	33
6.2.4. N-1 Triimin Schiff bazı.....	34
6.2.5. N-2 Triimin Schiff bazı.....	34
6.2.6. N-3 Triimin Schiff bazı.....	34
6.2.7. T-1 Heksaimin Schiff bazı	34
6.2.8. T-2 Heksaimin Schiff bazı	35

	Sayfa
6.2.9. T-3 Heksaimin Schiff Bazı.....	35
6.3. NMR Spektrumları.....	37
6.3.1. Dimin Schiff bazları (S-1 ,S-2 ,S-3).....	37
6.3.2. Triimin Schiff bazları (N-1 ,N-2 ,N-3)	39
6.3.3. Heksaimin Schiff bazları (T-1,T-2,T-3).....	42
6.5. Katı Hal İletkenlik Ölçümleri	48
SONUÇ	50
KAYNAKLAR	51
EKLER.....	54
EK-1. IR Spektrumu.....	55
EK-2. IR Spektrumu.....	56
EK-3. IR Spektrumu.....	57
EK-4. IR Spektrumu.....	58
EK-5. IR Spektrumu.....	59
EK-6. ¹ H-NMR Spektrumu	60
EK-7. ¹ H-NMR Spektrumu	61
EK-8. ¹ H-NMR Spektrumu	62
EK-9. ¹ H-NMR Spektrumu	63
EK-10. ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
EK-11. ¹ H-NMR Spektrumu	65
EK-12. ¹ H-NMR Spektrumu	66
EK-13. ¹ H-NMR Spektrumu.....	67
EK-14. ¹ H-NMR Spektrumu.....	68

	Sayfa
EK-15. ^{13}C -NMR Spektrumu.....	69
EK-16. ^{13}C -NMR Spektrumu.....	70
EK-17. ^{13}C -NMR Spektrumu.....	71
EK-18. ^{13}C -NMR Spektrumu.....	72
EK-19. ^{13}C -NMR Spektrumu.....	73
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1 Ligantların sembol kapalı ve açık formülleri.....	29
Çizelge 6.1 Schiff bazlarının element analizi sonuçları ve fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 6.2 Schiff Bazlarının Seçilmiş IR spektrumları	36
Çizelge 6.3 Triimin Schiff bazlarının ¹ H-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)	46
Çizelge 6.4 Diimin ve Heksaimin Schiff bazlarının ¹ H-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)	46
Çizelge 6.5 ¹³ C-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri(δ ,ppm).....	47
Çizelge 6.6 Katı Hal İletkenlik Ölçümleri	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Metal, yalıtkan ve yarıiletkenlerin bant yapıları	10
Şekil 2.2 Değerlik ve iletkenlik bantlarındaki geçişler	10
Şekil 2.3 Katkılı yarı iletken yapısı.....	13
Şekil 2.4 Van Der Pouw metodu şematik gösterimi	14
Şekil 3.1 OFP ve PFP radikallerinin rezonans yapıları.....	15
Şekil 3.2 BSPEA'nın yapısı	16
Şekil 3.3 Zr kompleksinin yapısı	17
Şekil 3.4 Triimin Schiff Bazları	17
Şekil 3.5 Ligant ve komplekslerin yapıları	18
Şekil 3.6 Schiff bazlarının yapısı	18
Şekil 3.7 Unsimetrik Schiff bazı ligandı	19
Şekil 3.8 Schiff bazı ve polimerlerinin yapıları	20
Şekil 3.9 Ligantların tautomerik yapıları	20
Şekil 3.10 Keto-enol tautomerliği.....	21
Şekil 3.11 Ligantın yapısı	21
Şekil 3.12 Unsimetrik diimin Schiff bazı.....	22
Şekil 3.13 Molibden polimer kompleksi.....	22
Şekil 3.14 Aminoasit Schiff bazları	23
Şekil 5.1. Diimin Schiff bazının sentezi	25
Şekil 5.2 Diimin Schiff bazlarının indirgenmesi	26
Şekil 5.4 Heksaimin Schiff bazlarının sentezi	28
Şekil 6.3.1. Diimin Schiff bazlarının genel gösterimi.....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3.5. Triimin Schiff bazlarının genel gösterimi.....	39
Şekil 6.3.9. Heksaimin Schiff bazlarının genel gösterimi.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Simgeler	Açıklama
Ω	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
ν	Gerilme titreşimi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde
Ar-	Aromatik

Kısaltma

Açıklama

DMSO	Dimetil sülfoksit
EtOH	Etil alkol
IR	Infared spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Primer aminler ile karbonil grubu içeren bileşiklerin (aldehit veya ketonların) tepkimesi sonucu oluşan imin bileşiklerinde azot atomunun üzerinde ortaklanmamış bir elektron çifti vardır. Azot bu nedenle bir Lewis bazı gibi davranır.[Nartop D., 2006].

Bu bileşiklerin sentezi ilk olarak 1869 yılında Alman kimyacı H.Schiff tarafından yapıldığı için ‘‘Schiff bazları’’olarak isimlendirilmişlerdir. Genel olarak $RCH=NR_1$ şeklinde gösterilirler [Özelcanat Ç., 2008]. Ligant olarak ilk defa 1930‘da Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. [Pfeiffer, 1937] Bundan sonra Schiff bazlarının kompleks oluşum tepkimeleri daha kapsamlı şekilde incelenmeye başlanmıştır. 1950‘ lı yıllardan beri Schiff bazları çok dişli ligantlar olarak koordinasyon kimyasında metalleri kompleksleştirmekte kullanılan önemli bileşiklerdir.

İlk yıllarda yeni Schiff bazı ligantlarının hazırlanması ve farklı metallerle oluşturdukları komplekslerin yapılarının araştırılması şeklinde bilimsel araştırmalar yürütülmüştür. Daha sonraki yıllarda Schiff bazları ve komplekslerinin değişik kullanım alanları incelenmeye başlanmıştır [Nartop D., 2006].

Science Direct veri tabanında son 5 yılda (2008-2012) ‘Schiff bases’ adı ile yapılan çalışmalar incelendiğinde (29.05.2012 tarihi itibariyle) 10,200 den fazla makale bulunmuştur. Bu çalışmalar Schiff bazları ile ilgili birçok farklı konudan oluşmuştur. Örneğin; Schiff bazı geçiş metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri, Schiff bazları antimikrobiyal aktiviteleri ve Schiff bazlarının komplekslerinin incelendiği diğer çalışmalar.

Bu sonuçlar da göstermektedir ki Schiff bazları üzerine çalışmalar hızla devam etmektedir. Günümüzde hala koordinasyon kimyasının önemli bir ligant grubunu Schiff bazları oluşturmaktadır.

Yapısında iki amino grubu taşıyan fenilendiamin türevlerinin bulunabilir (hazır olarak satın alınabilirler) olmalarına rağmen yapısında üç amino grubu bulunduran aromatik triaminler bulunmamaktadır. Bu nedenle yapısında üç adet imin grubu taşıyan Schiff bazları direkt olarak elde edilemez.

Literatür araştırmamızda da, triimin Schiff bazlarının doğrudan sentezlenmediği görülmektedir. Araştırmamızın geniş bölümü kaynak araştırılması bölümünde verilmiştir. Çalışmalarımızda elde ettiğimiz Schiff bazları aşağıdaki yönteme göre hazırlanmıştır.

1-) Önce yapısında NO_2 grubu bulunan bir aromatik diamin ile aromatik aldehitten Schiff bazı hazırlanmıştır.

2-) Sadece Schiff bazındaki $-\text{NO}_2$ grubunu indirgeyen, imin grubunu ve aromatik halkaları indirgemeyen seçimli bir indirgen olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (sodyum ditiyonit) kullanılarak $-\text{NO}_2$ grubu, $-\text{NH}_2$ amino grubuna indirgenmiştir.

3-) İndirgenme tepkimesi sonucunda oluşan amin bileşiği üzerine aynı ortama yeni aldehitler (naftaldehit ve terafitalaldehit) ilave edilerek üçüncü imin grubu oluşturulmuştur.

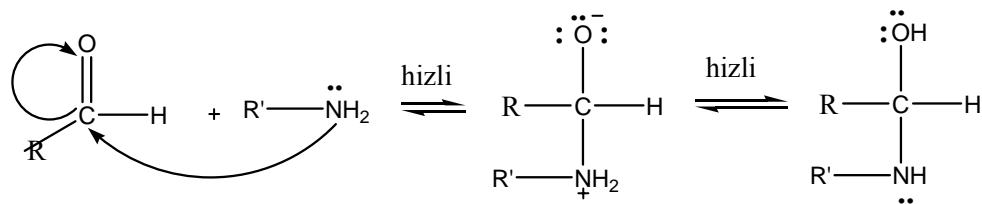
Bileşiklerin açık yapıları ve kısaltmalar Çizelge 5.1. (Sayfa 29) verilmiştir. Bileşiklerin yapıları element analizleri, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ile aydınlatılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

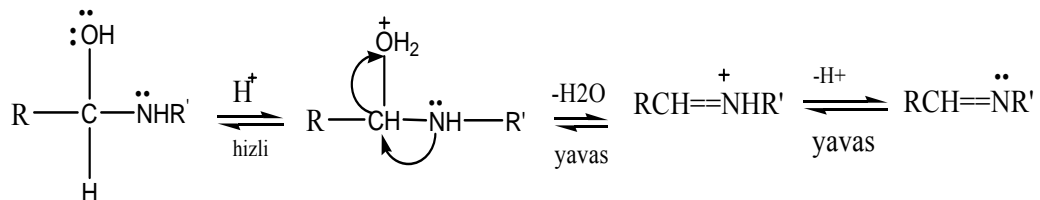
2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları, karbonil grubu bileşiklerinden olan aldehit ve ketonlar ile primer aminlerin tepkimesi sonucu meydana gelir. Tepkime sonucu oluşan $>C=N-$ bağına imin ya da azometin bağı denir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşir. Aminin yapısındaki azot, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini vermek ister. Bunun için en uygun elektronegatif yer olan karbonil grubunun oksijenini seçer [Nartop D, 2006].

Birinci basamak, azotun elektron kaybetmesi ve oksijenin elektron kazanmasını içerir. Primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği oluşur.



İkinci basamakta ise $-\text{OH}$ grubunun proton olarak bileşikten su olarak ayrılmasını içerir [Fessenden, 1992].



Bu tepkimeler sonucu imin oluşumu pH'a bağlı olarak yürümektedir. Eğer $\text{pH} < 3$ olursa amin bileşikleri (azotun elektron çiftinin etkisiye) Lewis bazı gibi davranır. Protonlanarak (+) yüklü duruma dönüşür. Bağ yapmayan amin bileşiğinin derişimi azalır. Derişimdeki bu azalış ile normal koşullarda hızlı olan katılma basamağı yavaşlar. Basamaklı yürüyen tepkimelerde hızı belirleyen basamak yavaş basamak

olduğu için katılma tepkimesinin gerçekleştiği basamak mekanizmanın hız belirleyen basamağı olur. pH artarsa 1. basamak daha hızlı , 2. basamak daha yavaş gerçekleşir. En uygun pH bu iki aşırı ucun ortalarında bir pH dır. Uygun pH hem nükleofilik katılma tepkimesinin başlayabilmesi hem de ayrılmanın yeterli hızda olabilmesi için önemlidir [Sürücüoğlu K., 2008].

Schiff bazları (Schiff bases) başlığı ile 16 Mart 2012 tarihinde yapılan aramalarda son 5 yılda (2008-2012) Science Direct veri tabanında 9,724 makale bulunmuştur. Bu çalışmalardan ilginç olan bir kaç tanesinin özeti kaynak araştırılması bölümünde verilmiştir.

2.1.1. Poliimin Schiff bazları

Schiff bazı polimerleri ya da poliimin olarak bilinen poliazometinler, Adams ve Bullock tarafından ilk kez sentezlenmiş ve böylece tamamen yeni bir polimer sınıfı ortaya çıkmıştır [Çulhaoğlu S., 2010].

1980 yıllarına gelindiğinde bu polimerlerin sadece yüksek performanslı polimerler olmadığı aynı zamanda gözle görülebilir termal dayanımları, mekanik dirençleri, yarı iletken malzeme olarak kullanılabilmesi de ortaya çıkarılmıştır [Grigoras, 2004].

Poliiminler veya poliazometinler yapılarında çok sayıda azometin bağı bulunmasından dolayı güçlü protik asitlerden olan sülfürik asit, hidrojen florür, formik asit, kloro sülfonik asitlerde kolaylıkla çözünürler [Morgan P., 1987].

Poliazometinlerin elektriksel özellikleri de mevcuttur. Bu özellikler hem teorik olarak hem de farklı yöntemler ile çalışılmıştır. Poliazometinler yapısal olarak çoğunlukla konjuge bağ yapısına sahip makromoleküllerdir. Ancak yapıdaki küçük modifikasyonlar yardımı ile yarı alifatik yarı aromatik şekle de sokulabilmektedirler. Konjugasyon sebebiyle bu makromoleküllerin yapılarında bulunan π -elektronlarının zincir boyunca kayması sonucunda rezonans enerjileri düşer. Dolayısıyla bu durum

onlara paramagnetiklik, elektriksel, yarı iletkenlik,yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık gibi özellikler kazandırır.

Son zamanlarda, konjuge yapılı sistemler, esnek ve uzun alifatik zincirler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler, elektronik, sıvı kristal, termal dayanım, yüksek mekanik güç, metal iyonları ile bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır.

Poliazometinler için klasik sentez mekanizması öncelikle polikondenzasyon reaksiyonları temeline dayanır. Dialdehit ya da diketonlar diaminler ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek Schiff bazı polimerlerini oluştururlar. Meydana gelen polimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri zayıf olmasına rağmen termal özellikleri oldukça iyidir ve birçok sahada kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin yapılarındaki konjugasyon ve çok sayıdaki aromatik heterosiklik halka nedeniyle termal dayanımı iletkenlikleri yüksektir. Tüm poliazometinler, olağanüstü termal dayanıklılığa sahiptirler.

Tereftalaldehit ile alifatik diaminlerden sentezlenen konjuge olmayan poliazometinlerin renkleri beyazdır, termal dayanıklılığı ise azot ortamında 300°C, hava ortamında ise 250°C civarındadır .

Tamamıyla konjuge olan poliazometinlerin renkleri ise sarıdan siyaha kadar değişirken termal dayanıklılıkları da ciddi bir şekilde artar ve yaklaşık olarak 480-550°C'ye kadar uzanır.

Poliazometinler ayrıca radyasyona karşı dayanıklı olup radyasyonun şiddetiyle de termal dayanıklılık değişim göstermez. Şu anda bu tarz polimerler ve onların türevleri ferromanyetik materyallerde, iletkenlerde, yeni kompozit ve fotoelektronik maddelerde, manyetik rezonans görüntüleme potansiyel parlaklık ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Polimerik maddeler günümüzde insan hayatında çok önemli bir yere sahiptir. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan su borularına, çok yumuşak veya sert, çok hafif veya ağır pek çok malzemenin yapımında kullanılmaktadır [Çulhaoğlu S.,2010].

2.1.2. Aromatik Nitro bileşiklerinin indirgenmesi

Aromatik nitro bileşikleri genellikle sıvı halde bulunurlar. Ancak mol kütlesi büyük olanlar katı halde bulunabilir. Renkleri genellikle sarıdır ve karakteristik kokuları vardır. Oldukça polar bileşiklerdir bu nedenle polar çözücü olarak kullanılabilirler, suda ki çözünürlükleri azdır [Tüzün, 1996].

Aromatik aminlerin erime ve kaynama noktaları yüksektir sudaki çözünürlükleri azdır. Nitro grubunun negatif oksijeni proton bağlayabileceğinden H_2SO_4 gibi susuz güçlü asitlerde çözünürler. Ayrıca organik polar çözücülerdeki çözünürlükleri de yüksektir. Aromatik nitro bileşiklerinde komşu karbondaki proton olmadığı için asidik durum yoktur. Aromatik nitro bileşiklerinde N atomu en yüksek yükseltgenme basamağında (+5) bulunduğundan bu tür bileşiklerin belli başlı tepkimeleri indirgenmedir. İndirgenme en eski amin elde etme yöntemlerinden biri olup özellikle aromatik aminler için kullanılır.

Alifatik aminler yaygın olarak boyaların sentezinde, kimyasal sentezlerde, eczacılığa ait sentezlerde kullanıldıkları için endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptirler.

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde çoğunlukla asidik ortam kullanılır. Bazik koşullarda yapılan indirgemeler azdır. Nitro bileşiklerinin indirgenmeleri tepkimenin ısı veren (ekzotermik) olması nedeniyle dikkatli yapılmalıdır [Nartop D., 2006].

Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenme yöntemleri

Metal-asit sistemi

Bu yöntemde indirgeme sulu veya alkollü ortamda katalitik miktarda asit veya NaCl, $FeCl_3$, $FeSO_4$ tuzları kullanılarak yapılır.

Metal hidrürleri ile indirgeme

Bu yöntemde LiBH_3 (lityum bor hidrür), LiAlH_4 (lityum tetra alüminat), NaBH_4 (sodyum tetra hidro borat) gibi hidrür bileşiklerinden hidrür geçişi ile nitro bileşikleri amin grubuna indirgenebilir.

Katalitik hidrojenleme

Bu yöntem hidrojen gazı ile indirgenecek madde arasındaki tepkime katalizör yüzeyde gerçekleştirilir.

Ametal bileşikleri ile indirgeme

Aromatik nitro bileşikleri C, Ni, Pt katalizörlüğünde H_4N_2 (hidrazin) ile Fe_2O_3 veya $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katalizörlüğünde $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin hidrat) ile indirgeme yapılır [Sürücüoğlu K.,2008].

İndirgen Madde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Sulu faz kimyasında aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmeleri çok çeşitli indirgen kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bu metotların çoğu ağır metal katalizörleri, asidik koşullar, yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'ün özelliği ise seçimli indirgeme yapabilmesi, ucuz ve kolay bulunabilir olmasıdır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 50°C altında kararlı bir yapıya sahip olup yüksek sıcaklıklarda bozulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kararlı değildir, bisülfid (HSO_3^-) ve tiyosülfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) iyonlarına ayrışır [Nartop D.,2006].

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ için en uygun çözücü sudur, organik çözücülerdeki çözünürlüğü ise oldukça düşüktür. Sulu ortamda 1M konsantrasyon ile 50°C sıcaklıkta aromatik nitro gruplarını etkili bir şekilde indirgemektedir.

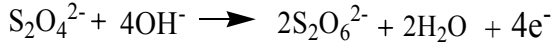
Sodyum ditiyonit çözeltisinin kararlılığı, sıcaklığa, çözeltinin hızlı karıştırılmasına, konsantrasyonun azalmasına ve hava ile temas etmesine bağlıdır.

Sodyum ditiyonitin indirgenmesi ortamın pH ile yakından ilgilidir. Ortamın asitliğinin artışı indirgeme gücünü artırır. Sodyum ditiyonit farklı koşullarda aşağıdaki gibi yükseltgenir.

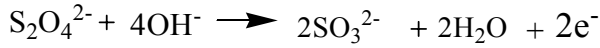
1. Zayıf asidik ortamda;



2. Zayıf bazik ve nötral ortamda;



3. Kuvvetli bazik ortamda;



Kuvvetli asidik ortamda hızlı, kuvvetli bazik ortamda ise yavaş bir şekilde bozunarak kükürtdioksit (SO_2) ve diğer kükürt bileşiklerine dönüşür. Sodyum ditiyonit kristal halde iken dahi çok çabuk bozular [Sürücüoğlu K., 2008].

Çalışmamızda seçimli indirgen olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kullanılmıştır. İmin grupları bulunduran bileşiklerde, seçimli olarak $-\text{NO}_2$ grubu $-\text{NH}_2$ ye indirgenir.

2.2. Katı Hal İletkenliği

Katılarla ilgili çalışmalar tarihin ilk çağlarından beri yapılmış olmakla birlikte, katıların atom ve moleküllerin düzgün sıralanmış dizilerinden oluştuğu düşüncesi ilk defa gazların atomik ve kinetik teorilerinin geliştirilmesi sırasında ortaya konulmuş bulunmaktadır. On dokuzuncu yüzyılın ilk yarısında, maddenin atomik teorisi geliştirilmeye başlanmış ve buna dayalı olarak metallerde elektriksel iletkenlik açıklanabilmiştir. Yirminci yüzyıl başlarında da, kuantum mekaniğinin ve kuantum istatistiğinin geliştirilmesi katılarla ilgili pek çok temel problemin çözümüne yardım etmiştir [Turton Richard, 2005].

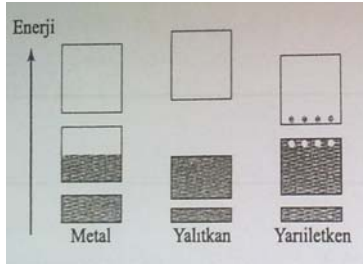
Metalik katıların elektronik yapıları atomların verdiği değerlik elektronlarının bütün yapıya yayılması fikrine dayanır. Bu kavram metalik katının sonsuz büyüklükte bir molekül gibi görüldüğü molekül orbital kuramı biraz daha genişleterek verilebilir. Çok sayıda atom orbitalinin örtüşmesi enerjileri birbirine yakın molekül orbitallerini oluşturur ki bu molekül orbitaller topluluğu bir band olarak adlandırılır [Özkar S.,2005].

Molekül orbital kuramının kristal yapılara uygulanması band kuramı olarak bilinir. İki atomik orbitalin etkileşmesinden biri bağ diğeri karşı bağ olmak üzere iki molekül orbital oluşur.

Bir bandın alt ve üst sınırları arasındaki uzaklık band genişliği olarak adlandırılır. Band genişliği, bandın oluştuğu orbitalin hacmine ve çekirdekler arasında uzaklığa bağlıdır. Ardışık iki band arasındaki uzaklığa band aralığı denir. Band aralığı bandları oluşturan kabukların enerjileri arasındaki farka ve band genişliğine bağlıdır [Kaya C., 2009].

Enerji düzeyleri arasındaki farkın sonsuz küçük olması nedeniyle orbitalleri bağ yapan veya bağa karşı diye ayırmak mümkün değildir İletkenliği yüksek olan tüm metalik elementlerde değerlik alt kabuklarından oluşan bantlar örtüşüktür ve kısmen doludur. Kısmen dolu bantlar elektriksel iletkenliği sağlar. Genelde değerlik elektronları ile dolu olan düşük enerjili banda değerlik bandı , yüksek enerjili boş banda ise iletkenlik bandı denir [Özkar S., 2005].

Periyodik cetvelde yalıtkanlar IV A grubu elementleri civarında metallerin sağında ve yalıtkanların solunda yer alırlar. Yarıiletkenlerde bant aralığı çok ince olduğundan titreşim enerjisiyle dahi uyarılıp iletkenlik bandına geçebilirler [Taylor R., 2008].



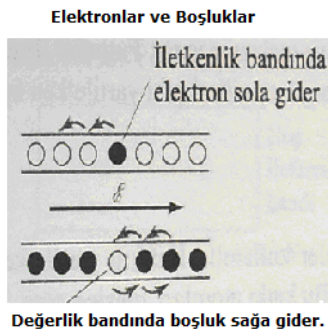
Şekil 2.1 Metal, yalıtkan ve yarıiletkenlerin bant yapıları [Taylor R.,2008].

Yarıiletkenlerde değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Böyle maddelerde oda sıcaklığında az sayıda elektron dolu banttaki iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandına geçen elektronların serbest hareket etmesi ve değerlik bandında bırakılan boşlukların elektron hareketini sağlaması nedeniyle iletkenlik özelliği ortaya çıkar [Kaya C., 2009].

Eğer bir maddedeki enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise madde yalıtkandır [Özkar S.,2005].

Öz yarıiletkenlerde yük taşıyıcı yoğunluğu, tümüyle bant aralığından uyarılıp geçenlerden kaynaklanır. Öz yarıiletkenlerin iletkenliğini arttırmada kullanılan bir diğer yöntem aşılama yöntemidir. Bu yöntemde öz yarıiletkenin içerisine çok az miktarda safsızlık ilave edilir [Kaya C., 2009].

Safsızlık yarıiletkenlerde ise iletkenlik, katkının türü ve miktarına bağlıdır. Teknolojide katkılı yarıiletkenler daha önemlidir.



Şekil 2.2 Değerlik ve iletkenlik bantlarındaki geçişler

Bir değerlik elektronu iletkenlik bandına atladığında, geride değerlik bandında bir boşluk bırakır. Sağa doğru bir elektrik alan uygulanırsa elektronlar sola giderken boşluklara artı yüklü birer parçacık gibi, sağa doğru hareket ederler [Taylor R., 2008,].

Öz yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron, ısısal enerji etkisiyle iletkenlik bandına uyarıldığında, değerlik bandında bir boşluk bırakır. Elektron gittiğinde geride artı yüklü bir iyon kalacağından, bu boşluğun yükünün artı olduğunu söyleyebiliriz. İletkenlik bandındaki eksi yüklü elektronlar gibi, valans bandındaki bu artı yüklü boşluklar da hareketlidir ve elektrik akımına katkıda bulunurlar. Sağa doğru bir elektrik alan uygulandığında, iletkenlik bandındaki elektronlar sola, değerlik bandındaki boşluklar da sağa hareket ederler. Böylece net olarak sağa doğru bir elektrik akımı oluşur. Değerlik bandındaki boşluğun sağındaki elektron, elektrik alanın etkisiyle boşluğa atladığında, boşluk sağa kaymış olur. Onun sağındaki elektronda yine boşluğu kapatır boşluk bir kez daha sağa kaymış olur. Böylece boşluk, artı yüklü bir parçacıkmış gibi değerlik bandında serbestçe dolaşır akım taşıyabilir. O halde, özgün bir yarıiletkendeki sağa doğru akım iki bileşenden oluşur. İletkenlik bandında sola giden elektronlar ve değerlik bandında buna eşit sayıda olup sağa giden boşluklar. Boşlukları sanki birer parçacık gibi gören bu yaklaşım katkılı yarıiletkenleri incelerken önemli bir rol oynayacaktır [Taylor R., 2008].

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde ilk bakışta metallerin iletken ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak metallerle ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği göstermeye de yatkın elementler vardır. Bunlara yarımetaller denir. Yarı metallere örnek silisyum, germanyum, arsenik, kalay, tellur, polonyum ve astatin verilebilir. Elektrik iletkenliği metallere oranla düşük olan maddelere yarı iletken maddeler denir. Fakat yarıiletken maddeleri metallerden ayıran en belirgin özellik iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimidir. Metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalırken, yarıiletkenlerin ki artar.

Elektronların dolu banttı boş banta uyarılması ışık enerjisi ile de sağlanabilir. Böyle olan maddeler ışığa tutulduklarında elektrik iletkenlikleri yükselir. Fotosellerde

kullanılan bu maddelere fotoiletkenler denir. Sıcaklığı değiştirmeden bir yarı iletkenin iletkenliğini başka yollarla arttırmak uygulama ağısından büyük önem taşıtmaktadır. Bu yollardan biri, yarı iletken malzemeye uygun safsızlık katarak onun iletkenlik özelliğinin değiştirilmesidir [Özkar S., 2005].

Saf halde yarıiletken olmayan elemente yarıiletken özellik kazandırmak için enerji seviyeleri kendine yakın olan bir başka elementten az miktarda katılır. Bu işlemlle elde edilen yarı iletken safsızlık yarı iletkeni (aşılı yarıiletken, katkılı yarıiletken) denir. Katılama (doplama veya aşılama) , az sayıda yarıiletken olmayan element atomlarının elektron sayısı daha az veya daha fazla olan safsızlık atomları ile yer değiştirme işlemi olarak düşünülebilir [Gürkan P.,2009].

Bu katkı atomları, cinsine göre iletkenlik elektronları veya değerlik boşlukları yaratırlar. Katkılı iletkenler n-tipi veya p-tipi olarak sınıflandırılırlar. Teknolojik uygulamalarının çoğunda katkılı yarıiletkenler kullanılır [Taylor R., 2008].

Yarıiletken olmayan bir elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından az olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yarı iletken de *p*-tipi yarıiletken veya yük taşıyıcılarının artı yüklü boşluklar olduğunu vurgulamak için pozitif yarıiletken denir [Gürkan P., 2009].

P-tipi yarıiletkenlerde katkı atomları değerlik bandında daha fazla boşluk oluşturur ve pozitif yük taşıyıcı konsantrasyonunu arttırlar [Taylor R.,2008].

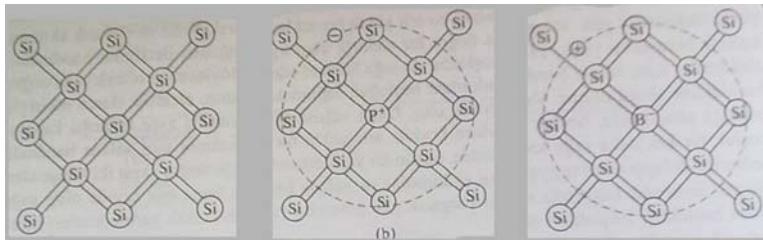
Dolu bant ile boş bant arasında elektron geçişini kolaylaştırmak için enerji aralığına başka bir bant konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olur. Örneğin dördüncü grup elementlerinden germanyum yarı iletken bir maddedir. Bunun içine çok az miktarda üçüncü grup elementlerinden galyum katıldığında enerji aralığına boş bir bant konulmuş olur. Böyle yarıiletkenlik p-tipi veya pozitif yarı iletkenler denir.

Safsızlık yarı iletkenliklerinin bir üstünlüğü, yarıiletkenin özelliğinin safsızlık derişimi ile değişebilmesidir. Böylece istenilen özellikte yarıiletken hazırlanabilir [Özkar S., 2005].

Yarıiletken olmayan bir elemente, değerlik elektron sayısı kendi atomunun değerlik elektron sayısından fazla olan safsızlık atomunun katılmasıyla elde edilen yarı iletkene de *n*-tipi yarıiletken veya yük taşıyıcılarının eksi yüklü boşluklar olduğunu vurgulamak için negatif yarıiletken denir [Gürkan P.,2009].

N-tipi yarıiletkenlerde katkı atomları iletkenlik bandına elektron katarlar ve negatif yük taşıyıcı konsantrasyonunu arttırmırlar [Karaoğlu B., 2008].

Germanyuma beşinci grup elementlerinden arsenik katıldığında, enerji aralığına bu kez dolu bant konulmuş olur. Dışarıdan dolu bant eklemek suretiyle elde edilen bu yarıiletkenlere n-tipi veya negatif iletkenlik denir [Özkar S., 2005].

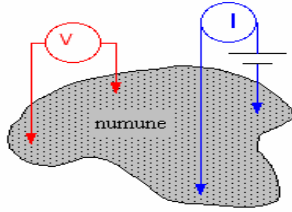


Şekil 2.3. Katkılı yarı iletken yapısı

Bazı metal oksitleri ve halojenürleri belirli bir sıcaklığın altında aşırı iletkenlik vermektedir. Hemen hemen hiçbir direnç göstermeden elektriği ileten bu maddeler süper iletken olarak anılır. 1987'ye kadar bilinen süper iletkenlerin bu özellikleri yaklaşık 20 K'nin altındaki sıcaklıklarda gözleniyordu. 1987'den sonra yüksek sıcaklık süper iletkenleri keşfedildi. Bunların son yıllarda 120 K'de de süper iletken olanları elde edildi. Zamanla daha yüksek sıcaklıklarda süper iletkenlik gösterebilecek maddelerin olabileceği yönünde söylentiler de vardır [Özkar S., 2005].

2.2.1. Van Der Pauw tekniği

Yarıiletken numunelerin öz direnç ölçümleri için iki problu ve dört problu Van der Pauw metodları kullanılmaktadır. Yarıiletken numuneden akım geçerken, numunenin belirli bir bölgesindeki oluşan potansiyel fark ölçümleri yapılarak numunenin iletkenlik ve öz dirençlerinin ölçümü bu yöntemin temelini oluşturur. İki problu ölçüm metodunda yarıiletken numunelerin şekli tam belirgin olmalıdır. Van der Pauw tekniğinde kullanılan numunelerin şekli önemli değildir. Dört nokta (four point) tekniğinde sıkıştırılarak pelet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan numunelere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken, diğer ikisinden de akım ölçülür. Örneğe uygulanacak maksimum akım değerleri önceden belirlenip örneğin belirli akım değerlerindeki akım ve potansiyel değerleri de ölçülebilir. Daha sonra grafiksel yöntemle akım/potansiyel (I/V) oranları hesaplanarak polimerin iletkenliği hesaplanır [SARI B., KİM.574 İletken Polimerler Ders Notları].



Şekil 2.4. Van Der Pauw metodu şematik gösterimi

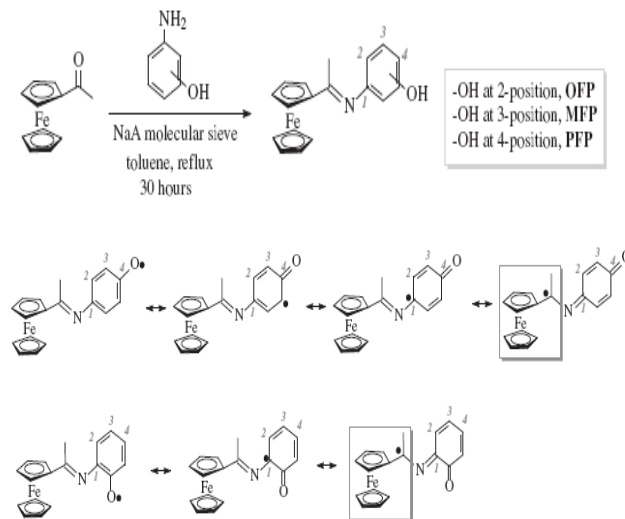
Van der Pauw metodu yarıiletken numunelerin öz dirençlerini doğrulukla ölçülmesini sağlamaktadır. Polimerik Schiff bazı bileşiklerinde konjugasyon miktarı arttıkça öz dirençleri azalmaktadır. Yarıiletken bir numunede öz direncin azalması tercih edilen bir durumdur.

3.KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Schiff Bazları

Bu kısımda öncelikle veri tabanlarında Schiff bases başlığı altında bulunan çok sayıda çalışmadan son 5 yıla ait olan ilginç birkaç tanesinin özeti, ardından da çalışmalarımızda sentezlediğimiz bileşikler ile ilgili literatür araştırması verilmiştir.

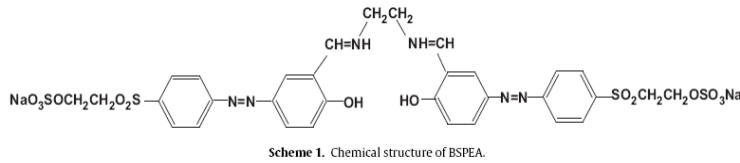
Yan-Feng Li ve arkadaşı Zai-Qun Liu ferrosen Schiff bazlarının DNA oksidasyon hasarlarına karşı, antioksidan özellikleri üzerine çalışmışlardır. Antioksidan özelliği gösteren o-,m-,p- konumlarında –OH grupları bulunan farklı Schiff bazları sentezlemişlerdir. Bütün ferrosen Schiff bazları oksidan özellik göstermiştir. Orto konumundaki ferrosen diğerlerine göre daha zayıf oksidan özelliğinde olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada ferrosen grubu taşıyan Schiff bazlarının antioksidan etkinliğinin benzen halkası taşıyan Schiff bazları ile kıyaslandığında daha etkin olduğu görülmüştür [Yan-Feng Li,2011].



Scheme 2. Resonance structures of radicals of OFP and PFP.

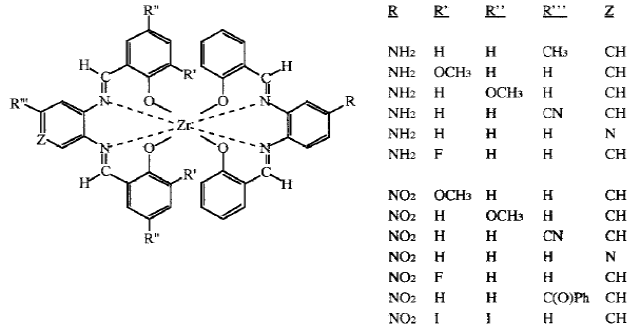
Şekil 3.1. OFP ve PFP radikallerinin rezonans yapıları

UV (ultraviyole) radyasyonu polimer veya tekstil malzemelerinin bozulmasının en önemli nedenlerinden biridir. Yuyan Wang ve arkadaşları bu radyasyon etkilerini azaltabilecek Schiff bazları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. UV radyasyonu, cildin üst tabakasına nüfus edebilir. Bu da cildin yaşlanmasına ve ciddi cilt kanserlerine neden olarak sağlığa olumsuz bir dizi etki yapabilir. Deriyi bu etkilerden koruyan yüksek UV ışını engelleyici kumaşlar üretilmiştir. Araştırmacılar, azobenzen Schiff bazlarının cis-trans değişikliği ile UV radyasyonunu absorbe edebileceğini; böylece radyasyonun zararlı etkisini dönüştürülebileceğini öne sürmüşlerdir. Selüloz yapısının kimyasal ve morfolojik yapılarını SEM ile incelemişler, fonksiyonel UV korucu özelliklerini tartışmışlardır. Yaptıkları çalışmaların sonucunda mükemmel bir UV koruma özelliğine sahip kumaş elde etmişlerdir. Giyim tekstil pazarında büyüyen bir talep karşısında schiff bazlarının işlevsel selüloz kumaşı olarak incelenmesi devam etmektedir [Yuyan Wang ,2011].



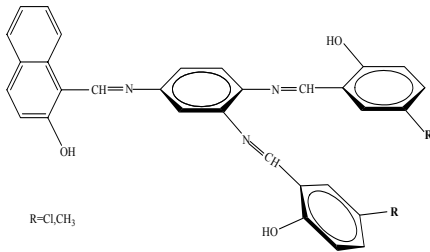
Şekil 3.2. BSPEA'nın yapısı

Marvin L. Illingsworth ve arkadaşları çalışmalarında çeşitli en türevlerinden Schiff bazları hazırlamışlar ve Zr komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompleksler Şekil 3,3 de verilmiştir. Bu çalışmada bizim çalışmamızda kullandığımız S1 Schiff bazının kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca araştırmacılar -NO₂ grubu içeren komplekslerdeki nitro grubunu H₂/Pd ile amino grubunu indirgemişlerdir. Çalışmada ilginç olan; önce komplekslerin sentezlenmiş daha sonra indirgemenin yapılmış olmasıdır. Farklı ligantlarla (MLL') yapısında unsimetrik Zr kompleksleri yapılmış ve imin gruplarının çevresinin değişimi incelenmiştir [Marvin L. Illingsworth,2004].



Şekil 3.3. Zr kompleksinin yapısı

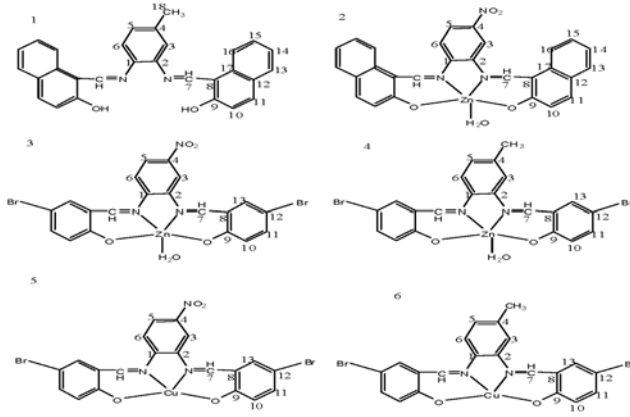
Güngör Ö. ve Gürkan P. çalışmalarında yapısında üç adet azometin grubu içeren, O₃N₃ tipinde, altı dişli iki adet yeni unsimetrik triimin Schiff bazı sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları erime noktası, element analizi, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Molekül içi hidrojen bağları nedeniyle bileşiklerin tautomerik özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Sentezlenen bu bileşiklerin bizim çalışmamızda sentezlediğimiz N-2, N-3 Schiff bazları olduğu görülmektedir [Güngör Ö.,2012].



Şekil 3.4. Triimin Schiff Bazları

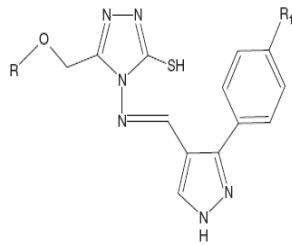
Abeer M. Farag ve arkadaşları günümüzde her yıl 600.000 den fazla kişinin ölümüne neden olan bir kanser tipi olan karaciğer kanseri tedavisinde kullanılabilecek Schiff bazı sentezi üzerine çalışmışlardır. Günümüzde kanserli hücrelerin tedavisinde cerrahi işlemler ve kemoterapi ilaçları kullanılmaktadır. Bu ilaçların iyileştirici etkilerinin yanı sıra çok sayıda yan etkisi vardır. İlaçların bu yan etkilerini azaltmak için yeni metal bazlı antikanser ilaçları üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmada 4-metil-1,2 ve 4-nitro etilendiamin (en) ligantlarını kullanarak diimin Schiff bazları hazırlanmış ve Cu (II) ile Zn (II) komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır. Ligant ve komplekslerin hepatitli hücreler üzerine sitotoksik

etkilerini araştırmışlardır. 4 ve 5 nolu komplekslerinin etkilerinin standart fluorosil ilaç ile kıyaslanabilir ölçüde iyi olduğu görülmüştür [Abeer M. Farag, 2010].



Şekil 3.5. Ligant ve komplekslerin yapıları

Dhanya Sunil ve arkadaşları çalışmalarında şekil 3.6 da görülen üç farklı Schiff bazının iki farklı konsantrasyonda kanserli fareler üzerinde antikanser etkilerini incelemişlerdir. Salgı bezlerinde ve dokularda görünen bir kanser türüne (EAC) yakalanmış fareler 7 ayrı gruba ayrılmıştır. Üç schiff bazı iki ayrı derişimde kullanılmış, gruplardan birine cis-platin verilmiştir. Sonuçlarda SB-1 ve SB-3 ün 100 mg/kg dozda verildiğinde farelerin yaşam sürelerinin cis-platine yakın bir oranda arttığı gözlenmiştir. Ayrıca farelerin ağırlık azalmaları da cis-platine göre daha azdır. Schiff bazlarının yan etkileri araştırılmak üzere histopatolojik çalışmaları da yapılmıştır [Dhanya Sunil, 2010].



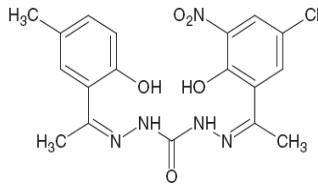
SB-1: R = 4-**metil** benzen , R₁= Cl, SB-2: R = 4-**metil** benzen , R₁= F

SB-3: R = 2-**metil** benzen , R₁= F

Şekil 3.6. Schiff bazlarının yapısı

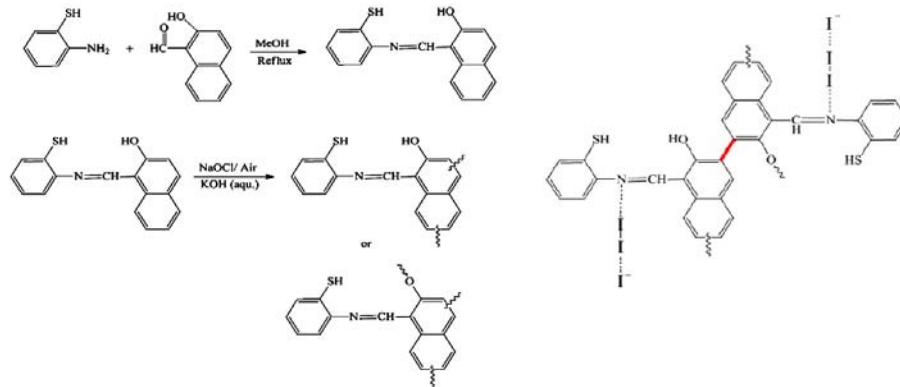
3.2. Unsimetrik Schiff Bazları Ve Schiff Bazlarının Katı Hal İletkenlikleri

Gaurav Pethe ve arkadaşları, 2hidroksi-5-metil asetofenon,2-hidroksi-5kloro-3-nitroasetofenon ve hidrazini 1:1 oranında kullanarak yeni bir unsimetrik Schiff bazı ligantı sentezlemişlerdir. Bu ligantların VO(IV), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Zr(IV), MoO₂(VI), WO₂(VI) ve UO₂(VI) komplekslerini hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu komplekslerin yapıları element analizi, UV-VİS ve IR spektroskopi, manyetik moment ve termogravimetrik analiz yöntemleriyle karakterizasyonunu yaparak yapıları aydınlatmışlardır. Bu komplekslerin DC elektriksel iletkenlikleri üzerine de çalışmalarını devam ettirmişlerdir. Hazırladıkları komplekslerin 313-403 K sıcaklıkta pelet formları hazırlanarak katı hal iletkenliklerini ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışmaların sonucunda sıcaklık arttıkça katı hal iletkenliğinin de arttığını gözlemlemişlerdir [Gaurav Pethe,2012].



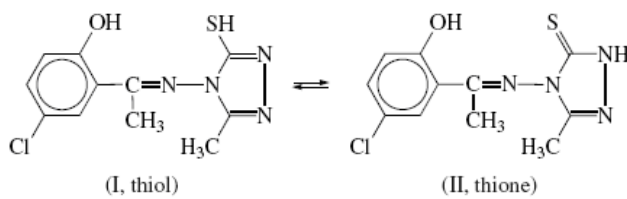
Şekil 3.7. Unsimetrik Schiff bazı ligandı

Kaya İ. yaptığı çalışmada 2-merkaptofenil-iminometil-2-naftol Schiff bazının hava ve NaOCl kullanarak 40 C ve 90 C de oksidasyonunu çalışmıştır. Polimer ve polimerlerin metal komplekslerinin katı hal iletkenliğini incelemiştir. Katılı ve katısız polimer ve polimer-metal komplekslerinin iletkenliklerini oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında dört noktalı prob tekniğini kullanarak ölçmüştür [Kaya İ.,2010].



Şekil 3.8. Schiff bazı ve polimerlerinin yapıları

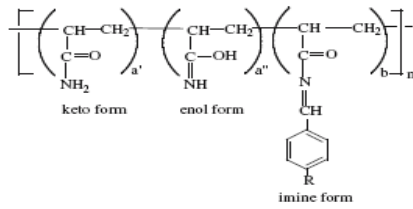
Badwaik V. B. ve arkadaşları 2-hidroksi-5-kloroasetofenol ve 4-amino-5-merkapt-3-metil-1,2,4 trizol den yeni Schiff bazları sentezlemişlerdir. Bu ligantların Ti, VO, Cr, Mn, Fe, Zr, MoO₂ ve UO₂ komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu ligand ve komplekslerin karakterizasyonu için elektriksel iletkenlik, mol kütlesi, IR ve elektronik spektrumları, manyetik duyarlılık ölçümleri ve termogravimetrik analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Ligant ve komplekslerin E.Coli, S.Typhi, P.aeruginosa ve S. aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitelerini gözlemlemişlerdir. Katı hal elektrik iletkenliğini 313-403 K de ölçmüşlerdir. Komplekslerin doğal yarı iletken olduğunu bulmuşlardır [Badwaik V. B.,2007].



Şekil 3.9. Ligantların tautomerik yapıları

Sarı N. ve Yüzüak N. çalışmalarında, poliakrilamit ve aldehit (4-metoksi benzaldehit ve 4-kloro benzaldehit) taşıyan schiff bazlarının Co ve Ni komplekslerini kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Bu polimer Schiff bazlarının katı hal iletkenliklerini incelemişlerdir. Polimer-Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin karakterizasyonunu yaparken molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, elektronik ve IR spektrumları üzerinde çalışmışlardır. Bütün polimer-metal

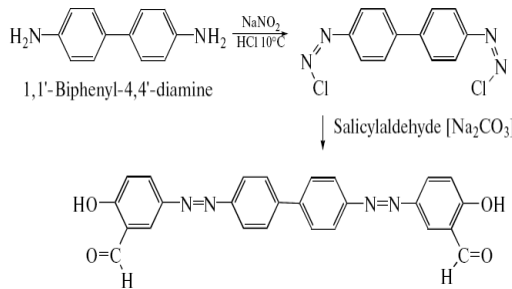
komplekslerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu gözlemlemiştir. Katı örneklerin, katı hal iletkenliği dört nokta tekniği ile ölçmüşlerdir. Katı hal iletkenlik iletkenliklerini bakıldığında, komplekslerin ve polimer schiff bazlarının yarı iletken olduğunu görülmüştür. Komplekslerin iletkenlikleri, polimer schiff bazlarının iletkenliklerinden daha yüksek olduğunu, ayrıca metoksi (-OCH₃) ve klor (-Cl) gruplarının schiff bazlarının iletkenlik mekanizmasında önemli rol oynadığını görmüşlerdir. Benzer şekilde metal iyonundaki eşleşmemiş elektronlar, iletkenlik davranışında önemli olmadığı görülmüştür [Sarı N. 2006].



Scheme 5. Keto-enol tautomerism.

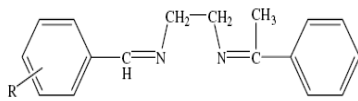
Şekil 3.10. Keto-enol tautomerliği

Pardhi A.V. ve arkadaşları koordinasyon polimerlerinin (4, 4'-bis[(N-etan salisil aldehitamin-5)azo]bifenil) Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ve Cd komplekslerini hazırlamışlardır. Bu komplekslerin karakterizasyonunu yaparken element analizi, IR ve elektronik spektrum, manyetik duyarlılık ölçümleri, termogravimetri analiz yöntemlerini kullanarak komplekslerin yapılarını önermişlerdir. 313-413 K de ligantların ve polişelatların peletlerini hazırlamışlar ve katı hal iletkenliğini ölçmüşlerdir. Yarı iletken olduklarını gözlemlemiştir [Pardhi A.V.,2010].



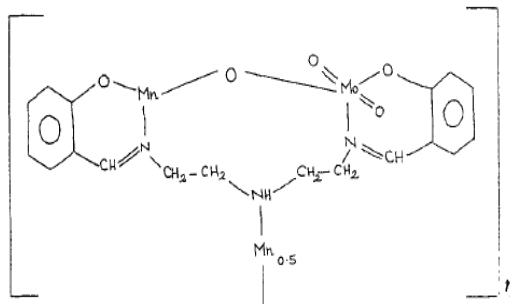
Şekil 3.11. Ligantın yapısı

Rabie U. M. ve arkadaşları, 2-hidroksiasetofenon, etilendiamin ve çeşitli aldehitlerin kondenzasyonu ile üç tane asimetrik Schiff bazı sentezlemişlerdir. Schiff bazlarındaki elektron geçişlerini ve değişik polarlıkta çözücülerin bu geçişlere etkilerini UV-vis spektrumları ile incelemişlerdir. Hazırladıkları Schiff bazlarının yapılarını tayin ederken, element analizi, molar iletkenlik, elektronik absorpsiyon, IR spektrumlarını kullanmışlardır [Rabie U. M.,2008].



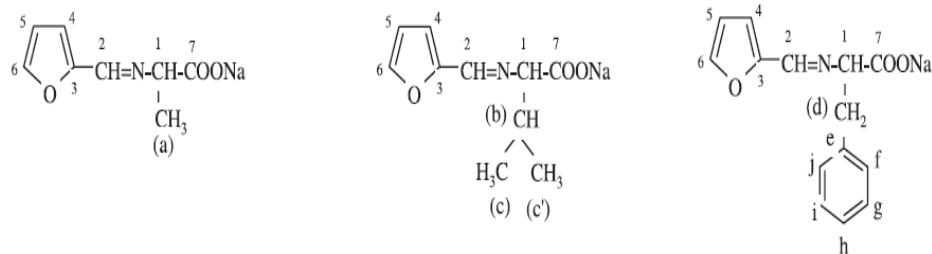
Şekil 3.12. Unsimetrik diimin Schiff bazı

Nagaraja K.S. ve arkadaşları, dietilentriamin ile salisilaldehitin kondenzasyon tepkimesinden yeni Schiff bazları sentezlemişlerdir. Bu Schiff bazlarının mangan ve molibden komplekslerini hazırlamışlardır. Bu çalışmada katı haldeki komplekslerin değişik potansiyel ve sıcaklıklarda iletkenliklerini ölçmüşlerdir. Katı halde bulunan örnekler 306 K ile 376 K aralığında, 10 K farklarla ölçümler tekrarlanmış ve bu sonuçlarda iletkenlik değişimine bakmışlardır. Katı halde bulunan örnekler 1 atmosfer iyot basıncı altında yaklaşık 8 saat bekletilerek iyot doping işlemi yapılmış, 1 saat aralıklarla iletkenlik değişimini ölçmüşlerdir. Doping (katkı) işleminin iletkenliği nasıl etkilediğini açıklamışlardır. İletkenlik ölçüm sonuçlarını incelemişlerdir. Sıcaklık değişimi (306 -376K) ve iyot doping miktarının artışıyla, iletkenlik artışının gerçekleştiği ve bu yüzden bu etkilerin iletkenlik üzerinde önemli ölçüde etkili olduğunu görmüşlerdir [Nogoraja K.S.,1998].



Şekil 3.13. Molibden polimer kompleksi

Gürkan P. ve Sarı N. çalışmalarında Cu^{II} , Ni^{II} ve Co^{II} komplekslerini yeni üç dişli aminoasit-schiff bazlarını furforal ve DL-alain, DL-valanin ve DL-fenilan-atanin ile hazırlamışlardır. Komplekslerin yapılarının tayinini, analitik, spektroskopik (i.r. uv-vis, ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr) teknikleri, molar iletkenlik, magnetik ve temel ölçümler ile incelenmiştir. Schiff bazlarının protonlanma sabiti ve komplekslerin kararlılık sabitleri potansiyometrik yöntemle incelenmiştir. Katı hal iletkenliklerini dört nokta tekniği kullanarak oda sıcaklığında ölçmüşlerdir. Yarı iletken malzemelerin iletkenliklerinin 10^{-7} - 10^2 Scm^{-1} aralığında olduğu bilinmektedir. Schiff bazlarının iletken olmamalarına rağmen, komplekslerin yarı iletken olduklarını bulmuşlardır. Yapısında H_2O bulunan komplekslerin diğerlerine göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu, komplekslerdeki konjugasyon arttıkça iletkenliğin de arttığı gözlenmiştir. Bunların yanı sıra Cu komplekslerinin iletkenliği, Co komplekslerinkinden fazla olduğu kararlılık sabitlerinin ise Cu kompleksinde Co kompleksine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Sonuç olarak yüksek kararlılık sabitleri bulunan komplekslerin iletkenliklerin düşük olduğu belirlenmiştir [Gürkan P. 2003].



Şekil 3.14. Aminoasit Schiff bazları

Suh S. C ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada hem karbazol halkası hem de azo boyar grubu içeren bazı Schiff Bazı polimerlerinin yapılarına bağlı olarak çözünürlük testleri uygulamıştır. Araştırmasında çözünürlük için önemli açıklamalar yapmış ve çözünürlük sorunlarını giderebilmek için yapı üzerinde çok sayıda metilen zincirlerinin olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bunun yanı sıra yapının elektriksel iletkenlik parametrelerini incelemiş ve yapı üzerinde ne kadar fazla konjuge grup var ise iletkenlik değerlerinin o derece fazla olacağını öne sürmüştür [Suh S. C, 2004].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Maddeler Ve Çözücüler

Çalışmamızda, 4-nitro-1,2-fenilendiamin, salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit, 5-metilsalisilaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, terafitaldialdehit ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Aldrich firmasından, çözücü olarak metil alkol Merck firmasından temin edilmiştir.

4.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar

Element analizleri ODTÜ Merkez laboratuvarında yapılmıştır.

IR spektrumları GAZİ Üniversitesi Fen Fakültesi kimya bölümünde MATTSON-1000 model FTIR spektrofotometresinde yapılmıştır.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları GAZİ Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

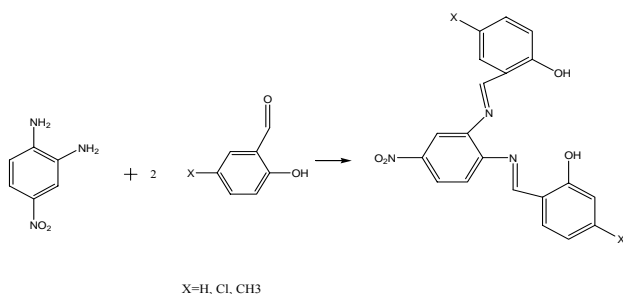
Schiff bazlarının erime noktası ölçümleri GAZİ Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Gallen Kamp model erime noktası cihazı ile yapılmıştır.

Bileşiklerin katı hal iletkenlik ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya araştırma laboratuvarında yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Diimin Schiff Bazlarının Sentezi Genel Yöntem

$2,32 \times 10^{-3}$ mol (0,354 g) 4-nitro-1,2-fenilendiamin alınarak, 30 ml etil alkolde çözüldü. Üzerine 30 ml etil alkoldeki $4,64 \times 10^{-3}$ mol ilgili aldehit çözeltisi damla damla eklenerek 60°C sıcaklıkta 4 saat geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Oluşan çökelek süzgeç kağıdı ile süzülde, etil alkolden tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı.



Şekil 5.1. Diimin Schiff bazının sentezi

5.1.1. S-1 Diimin Schiff bazının sentezi

$2,32 \times 10^{-3}$ mol (0,35 g) 4- nitro-1,2 fenilendiamin ve $4,64 \times 10^{-3}$ mol (0,33ml) salisilaldehit alınarak 5.1 de anlatıldığı gibi hazırlandı.

Verim % 91, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.1.2. S-2 Diimin Schiff bazının sentezi

$2,32 \times 10^{-3}$ mol (0,35 g) 4- nitro-1,2 fenilendiamin ve $4,64 \times 10^{-3}$ mol (0,73 g) 5- klorosalisilaldehit alınarak 5.1 de anlatıldığı gibi hazırlandı.

Verim % 96, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

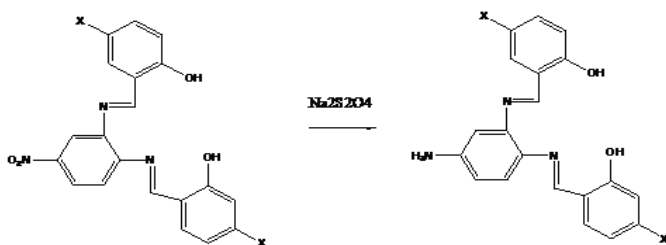
5.1.3. S-3 Diimin Schiff bazının sentezi

$2,32 \times 10^{-3}$ mol (0,35 g) 4- nitro-1,2 fenilendiamin ve $4,64 \times 10^{-3}$ mol (0,63 g) 5- metilsalisilaldehit alınarak 5.1 de anlatıldığı gibi hazırlandı.

Verim % 54, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.2. S-1, S-2 ve S-3 Diimin Schiff bazlarının indirgenmesi

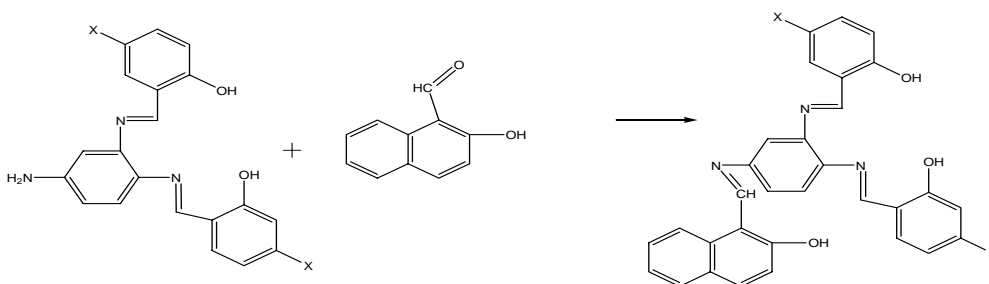
5.1 de anlatıldığı şekilde hazırlanan diimin Schiff bazlarından $0,75 \times 10^{-3}$ mol alınarak, 60 ml etilalkol eklendi. Tamamen berrak bir çözelti elde edildikten sonra 30 ml saf su damla damla eklendi(saf su indirgeme işleminde indirgenin çözünmesini sağlamak için kullanılır). $3,4 \times 10^{-3}$ mol (0,58 g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (sodyum ditiyonit) katı kısımlar halinde. 1 saat içinde eklendi. Ekleme işlemi yapılırken çözeltinin renginin açılmaya başladığı görüldü. İndirgen maddenin katılımı ile rengin açılması $-\text{NO}_2$ grubunun $-\text{NH}_2$ 'ye dönüştüğünü gösterir. Bu işlemde sonra çözelti 1,5 saat oda sıcaklığında karıştırıldı.



Şekil 5.2. Diimin Schiff bazlarının indirgenmesi

5.3 N-1, N-2 ve N-3 Triimin Schiff Bazları Sentezi Genel Yöntem

5.2 de açıklandığı gibi indirgenen diimin Schiff bazları $0,75 \times 10^{-3}$ mol alındı. Üzerine $1,8 \times 10^{-3}$ mmol (0,32 g) 2-hidroksi-1-naftaldehit ilave edildi. Elde edilen çözelti 50°C sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı, 4 gün oda koşullarında bekletildikten sonra kristaller süzülür. Kristalleri saflaştırmak için 30 ml etilalkol ilave edildi, kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtıldı, soğutulup süzülerek saf kristaller elde edildi.



Şekil 5.3. Triimin Schiff bazlarının sentezi

5.3.1. N-1 Triimin Schiff Bazının Sentezi

5.2 de anlatıldığı şekilde indirgenen S-1 diimin Schiff bazının üzerine $1,8 \times 10^{-3}$ mmol (0,31g) 2-Hidroksi-1-naftaldehit eklenerek, 5.3 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Verim %.91, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.3.2. N-2 Triimin Schiff Bazının Sentezi

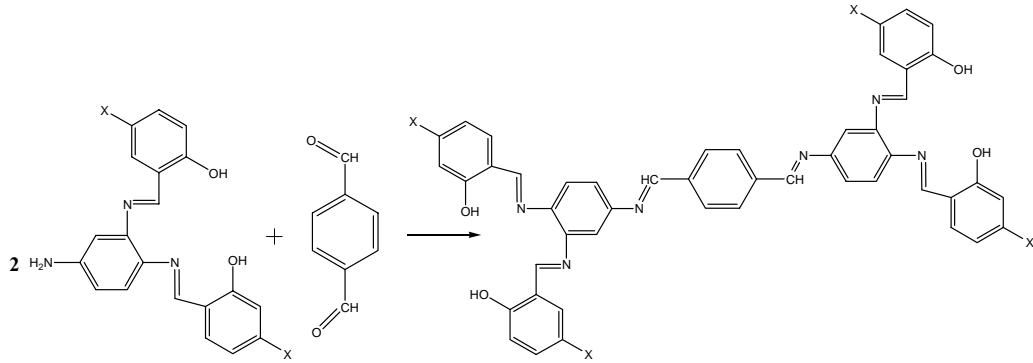
5.2 de anlatıldığı şekilde indirgenen S-2 Schiff bazının üzerine $1,8 \times 10^{-3}$ mol (0,31g) 2-Hidroksi-1-naftaldehit eklenerek, 5.3 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Verim % 48, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.3.3. N-3 Triimin Schiff Bazının Sentezi

5.2 de anlatıldığı şekilde indirgenen S-3 Schiff bazının üzerinde $1,8 \times 10^{-3}$ mol (0,31 g) 2-Hidroksi-1-naftaldehit eklenerek 5.3 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Verim %.37, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.4. T-1, T-2 ve T-3 Heksaimin Schiff Bazlarının Sentezi Genel Yöntem

5.2 de açıklandığı gibi İndirgenen diimin Schiff bazlarının üzerine $0,69 \times 10^{-3}$ mol (0,09 g) terafitaldialdehit ilave edildi. Elde edilen çözelti 60°C sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı. Çözelti 1 hafta boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan kristaller süzüldü, saflaştırmak için 60 ml etilalkol ilave edildi, kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklığa kadar ısıtıldı, soğutuldu ve saf kristaller elde edildi.



Şekil 5.4. Heksaimin Schiff bazlarının sentezi

5.4.1. T-1 Heksaimin Schiff Bazının Sentezi

5.1. de anlatıldığı şekilde indirgenen S-1 Schiff bazının üzerine $0,69 \times 10^{-3}$ mol (0,09 g) terafitalaldehit eklenerek, 5.4 de anlatıldığı gibi sentezlendi.

Verim % 52, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.4.2. T-2 Heksaimin Schiff Bazının Sentezi

5.1. de anlatıldığı şekilde indirgenen S-2 Schiff bazının üzerine $0,69 \times 10^{-3}$ mmol (0,09 g) terafitalaldehit eklenerek, 5.4 de anlatıldığı gibi sentezlendi.

Verim %44,6, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

5.4.3. T-3 Heksaimin Schiff Bazının Sentezi

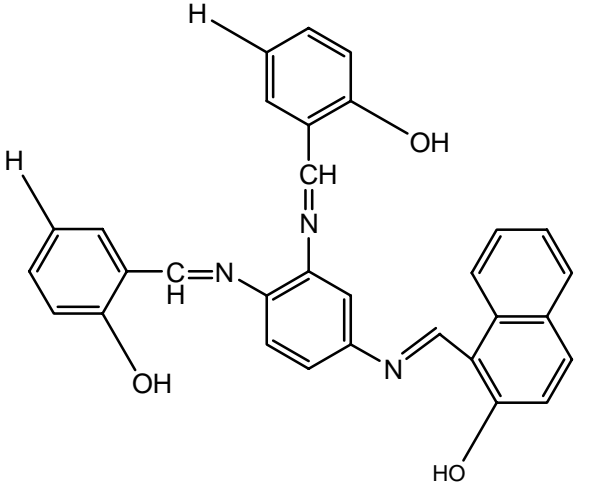
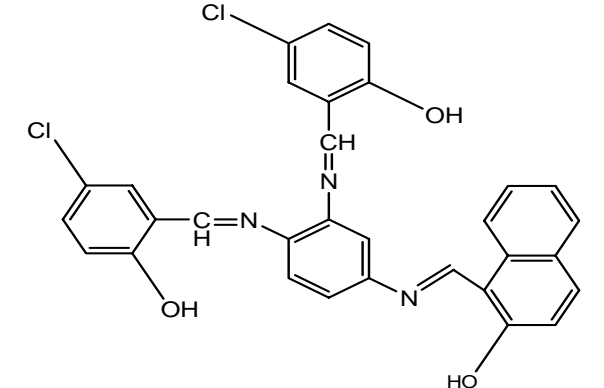
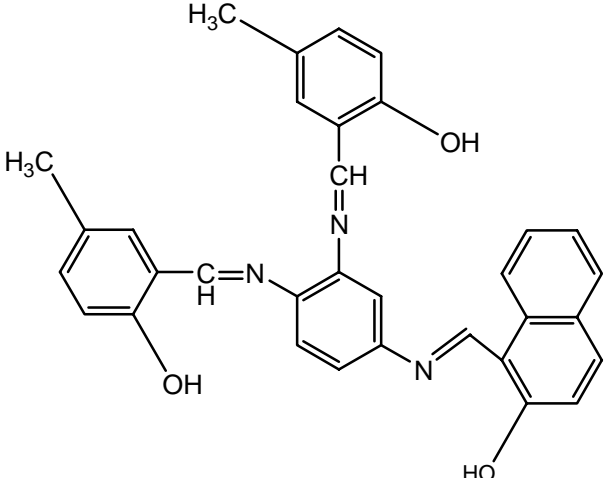
5.1. de anlatıldığı şekilde indirgenen S-3 Schiff bazının üzerine $0,69 \times 10^{-3}$ mmol (0,09 g) terafitalaldehit eklenerek, 5.4 de anlatıldığı gibi sentezlendi.

Verim %.82, diğer fiziksel özellikleri Çizelge 6.1 de (sayfa 32) verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ligantların sembol kapalı ve açık formülleri

SEMBOL	KAPALI FORMÜLLER	AÇIK FORMÜLLER
S-1	$C_{20}H_{15}N_3O_4$	
S-2	$C_{20}H_{13}N_3O_4Cl_2$	
S-3	$C_{22}H_{19}N_3O_4$	

Çizelge 5.1.(Devam) Ligantların sembol kapalı ve açık formülleri

SEMBOL	KAPALI FORMULLER	AÇIK FORMÜLLER
N-1	$C_{31}H_{23}N_3O_3$	
N-2	$C_{31}H_{21}N_3O_3Cl_2$	
N-3	$C_{33}H_{27}N_3O_3$	

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE YORUM

6.1. Element Analizi

Schiff bazlarının C,H ve N yüzdeleri ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Schiff bazlarının element analizi sonuçları ve fiziksel özellikleri

Bileşik adı	Molekül kütlesi (hesaplanan) (renk)	Element analizi Bulunan /(Hesaplanan)			Erime Noktası °C
		% C	% H	% N	
S-1	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ 361 g/mol (sarı)	65,95 (66,48)	4,39 (4,15)	11,49 (11,63)	220
S-2	C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ Cl ₂ 429 g/mol (koyu turuncu)	53,54 (55,68)	3,56 (3,48)	13,58 (9,74)	240
S-3	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄ 389 g/mol (koyu sarı)	63,04 (67,86)	5,10 (4,88)	14,04 (10,79)	234
N-1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃ 485 g/mol (turuncu)	73,47 (76,70)	4,79 (4,72)	8,98 (8,65)	*260
N-2	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₃ Cl ₂ 553 g/mol (turuncu)	67,06 (67,26)	4,71 (3,79)	9,3 (7,59)	*275
N-3	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ 361 g/mol (sarı)	65,95 (66,48)	4,39 (4,15)	11,49 (11,63)	*267
T-1	C ₄₈ H ₃₆ N ₆ O ₄ 760 g/mol (turuncu)	72,86 (75,78)	4,77 (4,73)	- (11,05)	>300
T-2	C ₄₈ H ₃₂ N ₆ O ₄ Cl ₄ 896 g/mol (açık sarı)	56,69 (64,28)	3,58 (3,57)	12,50 (9,37)	>300
T-3	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃ 485 g/mol (turuncu)	73,47 (76,70)	4,79 (4,72)	8,98 (8,65)	>300

Çizelgede * bozulma sıcaklığını göstermektedir.

6.2. FTIR Spektrumları

Bileşiklerimizin FTIR spektrumları Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarlarında yapılmış ve sonuçları analiz edilmiştir. Spektrumlar Ekler bölümünde, bazı seçilmiş bantlar ise Çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir

6.2.1. S-1 Diimin Schiff bazı

S-1 bileşiğine ait IR spektrumu EK1 (sayfa 55), spektrum verileri Çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik -OH gerilmesi 3458 cm^{-1} de, nitro grubuna ait asimetric ve simetric ONO gerilmeleri 1557 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} de, imin grubuna ait CH=N gerilmesi 1510 cm^{-1} ve 1476 cm^{-1} de. Aromatik C=C ve C-H titreşimleri ise sırasıyla 1613 cm^{-1} ve 3094 cm^{-1} de gözlenmiştir.

6.2.2. S-2 Diimin Schiff bazı

S-2 bileşiğe ait IR spektrumu EK1 (sayfa 55), spektrum verileri Çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik -OH gerilmesi 3340 cm^{-1} de, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1521 cm^{-1} ve 1481 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak, 1623 cm^{-1} de aromatik C-H titreşimleri ise 3082 cm^{-1} de, C-Cl titreşimine ait pik 819 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

6.2.3. S-3 Diimin Schiff bazı

S-3 bileşiğe ait IR spektrumu EK2 (sayfa 56), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3300 cm^{-1} , imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1522 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1} gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak 1616 cm^{-1} aromatik C-H titreşimleri ise 3093 cm^{-1} de, C-CH₃ titreşimine ait pik 2917 cm^{-1} ortaya çıkmıştır.

6.2.4. N-1 Triimin Schiff bazı

N-1 bileşiğine ait IR spektrumu EK2 (sayfa 56), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3427 cm^{-1} de, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1543 cm^{-1} , 1513 cm^{-1} ve 1483 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak 1617 cm^{-1} de, aromatik C-H titreşimleri ise 3024 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

6.2.5. N-2 Triimin Schiff bazı

N-2 bileşiğine ait IR spektrumu EK3 (sayfa 57), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3413 cm^{-1} de imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1586 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak 1619 cm^{-1} de, aromatik C-H titreşimleri ise 2916 cm^{-1} de, C-Cl titreşimine ait pik 820 cm^{-1} ortaya çıkmıştır.

6.2.6. N-3 Triimin Schiff bazı

N-3 bileşiğine ait IR spektrumu EK3 (sayfa 57), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3447 cm^{-1} de, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1543 cm^{-1} , 1511 cm^{-1} ve 1462 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak 1625 cm^{-1} de, aromatik C-H titreşimleri ise 2919 cm^{-1} de, Ar-CH₃ titreşimine ait pik 2919 cm^{-1} ortaya çıkmıştır.

6.2.7. T-1 Heksaimin Schiff bazı

T-1 bileşiğine ait IR spektrumu EK4 (sayfa 58), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3421 cm^{-1} de, imin gruplarına ait CH=N gerilme titreşimleri 1547 , 1516 ve 1464 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmeleri şiddetli pik olarak 1629 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

6.2.8. T-2 Heksaimin Schiff bazı

T-2 bileşimine ait IR spektrumu EK4 (sayfa 58), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 58) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3348 cm^{-1} de, imin gruplarına ait $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimleri 1608 , 1521 ve 1485 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri şiddetli pik olarak 1695 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{Cl}$ titreşimleri ise 823 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

6.2.9. T-3 Heksaimin Schiff Bazı

T-3 bileşimine ait IR spektrumu EK5 (sayfa 59), spektrum verileri çizelge 6.2 de (sayfa 36) verilmiştir. Fenolik OH gerilmesi 3423 cm^{-1} de, imin gruplarına ait $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimleri 1610 , 1520 ve 1469 cm^{-1} de gözlenmiştir. Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri şiddetli pik olarak 1695 cm^{-1} de, $\text{Ar}-\text{CH}_3$ titreşimleri ise 2922 ve 2851 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır.

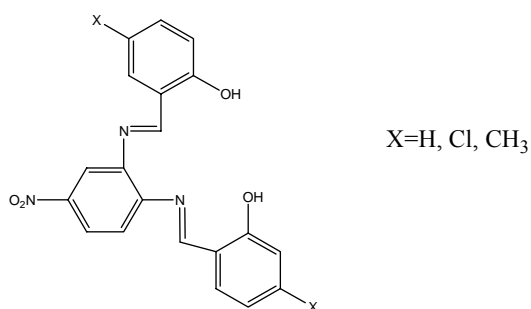
Çizelge 6.2. Schiff Bazlarının Seçilmiş IR spektrumları

Bileşik adı	Seçilmiş IR spektrumları						
	ν_{OH}	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$	ν_{NO_2} (asim)	ν_{NO_2} (sim.)	ν_{C-Cl}	ν_{Ar-CH_3}
S-1	3458	1613	1510 1476	1557	1339	-	-
S-2	3340	1623	1521 1481	1605	1335	819	-
S-3	3300	1616	1522 1497	1590	1341	-	2917
N-1	3427	1617	1543 1513 1483	-	-	-	-
N-2	3413	1619	1586 1546 1511	-	-	820	-
N-3	3447	1625	1543 1511 1462	-	-	-	2919
T-1	3421	1629	1547 1516 1464	-	-	-	-
T-2	3348	1695	1608 1521 1485	-	-	823	-
T-3	3423	1695	1610 1520 1469	-	-	-	2922 2851

6.3. NMR Spektrumları

Bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Sonuçlar analiz edilmiştir.

6.3.1. Dimin Schiff bazları (S-1 ,S-2 ,S-3)



Şekil 6.3.1. Diimin Schiff bazlarının genel gösterimi

Bu gruptaki bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde $-\text{OH}$ protonlarına ait piklerin 13,6 -12,2 ppm aralığında, $\text{CH}=\text{N}$ protonlarına ait piklerin 9,1-8,5 ppm aralığında, aromatik protonlara ait piklerin ise 8,5-6,2 ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Spektrumlarda fenol ve imin protonlarının beklendiği yerlerde bulunmasından fenol-imin, keto-amin tautomerleşmesinin oluşmadığı anlaşılmaktadır. Keto-amin tautomere ait 16 ppm yakınındaki N-H bantlarının olmaması da bunun sonucudur.

Bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında imin $\text{C}=\text{N}$ karbonlarına ait pikler 163 ppm ve 157 ppmde, C-NO_2 karbonuna ait pikler 160 -154 ppm aralığında, C-OH karbonuna ait pikler 158-143 ppm aralığında ve aromatik karbonlara ait pikler ise 138 ppm ve 109 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşiklerde 190 ppm civarında HC-NH bantlarına ait piklerin gözlenmemesi tautomerleşmenin olmadığına diğer bir kanıttır.

S-1 diimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK.6 (sayfa 60) spektrum verileri Çizelge 6.4 'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO'lu çekimlerde 12,2 ppm ve 12,6 ppm de gözlenen pikler OH protonlarına aittir. İmin protonlarına ait pikler ise 9,1 ppm ve 9,0 ppm' de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 8,5 ppm ile 7,0 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK.15 (sayfa 69) spektrum verileri Çizelge 6.5 'de (sayfa 47) verilmiştir. S-1 diimin Schiff ^{13}C -NMR spektrumunda imin C=N karbonlarına ait pikler 163 ppm ve 161 ppm de, C-NO₂ karbonuna ait pik 160 ppm de gözlenmiştir. C-OH karbonlarına ait pikler 158 ppm ve 153 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 138 ppm ve 113 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

S-2 Diimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK.7 (sayfa 61), spektrum verileri Çizelge 6.4'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,6 ppm ve 12,3 ppm de gözlenen pikler OH protonlarına aittir. D₂O ile çalkalanma ardından çekilen bu bantların kaybolduğu görülmektedir. İmin protonlarına ait pikler 8,9 ppm ve 8,5 ppm' de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler ise 8,2-7,0 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

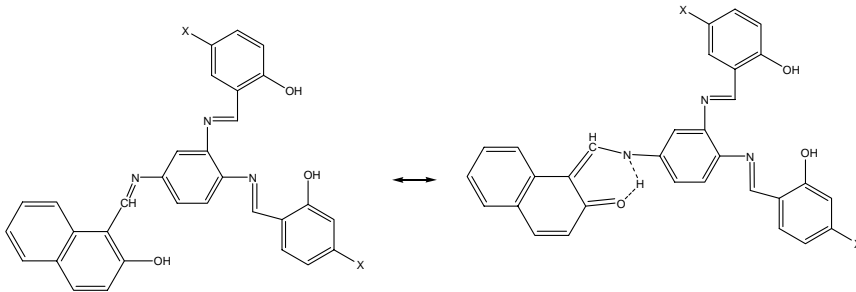
Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK.15 (sayfa 69),spektrum verileri Çizelge 6.5 'de (sayfa 47) verilmiştir. İmin C=N karbonlarına ait piklerin 160 ppm ve 157 ppmde, C-NO₂ karbonuna ait pik 154 ppm de gözlenmiştir. C-OH karbonlarına ait pikler 147ppm ve 143 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 137-109 ppm aralığında gözlenmiştir

S-3 Diimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK.8 (sayfa 62), spektrum verileri Çizelge 6.4'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,4 ppm ve 12,2 ppm de gözlenen pikler OH protonlarına aittir. İmin protonuna ait pikler 8,9 ppm ve 8,51 ppm' de gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 8,2-6,2 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Bu bileşikte $-\text{CH}_3$ protonuna ait pik 2,3 ppm de görülmüştür.

Bu bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK.16 (sayfa 70) , spektrum verileri Çizelge 6.5'de verilmiştir İmin $\text{C}=\text{N}$ karbonlarına ait pikler 163 ppm ve 157 ppm de, C-NO_2 karbonuna ait pikler 156 ppm de ortaya çıkmıştır. C-OH karbonlarına ait pikler 154 ppm ve 147 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 137 - 109 ppm aralığında C-CH_3 karbonuna ait pik 21 ppm de gözlenmiştir

6.3.2. Triimin Schiff bazları (N-1 ,N-2 ,N-3)



Şekil 6.3.5. Triimin Schiff bazlarının genel gösterimi

O-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde keto-amin, fenol-imin tautomerliğinin varlığı eskiden beri bilinmektedir [S.R. Salman, 1997], [S.R. Salman, 2002], [H. Nazır, 2000].

Triimin Schiff bazlarında diimin Schiff bazlarındaki iki imine ilave olarak bir naftaldimin grubu daha vardır. Naftaldimin türevlerinde keto-amin tautomer salisilaldimin türevlerine kıyasla daha karardır. Çünkü keto amin yapısının oluşması naftalin halkasının D_{2h} simetrisi bozulmadan gerçekleşir. Oysa

salisilaldimin türevlerinde keto amin tautomerin oluşması ile benzen halkasının simetrisi bozular. Bu da enerjice daha kararsız bir yapıdır [Z. Popovic, 2001], [Güngör Ö.,Gürkan P., 2010].

Keto-amin tautomerin varlığı N-H piklerinin ortaya çıkması ile anlaşılır. Gerçekten Triimin bileşiklerinde 16 ppm civarında ortaya çıkan yeni pikler (N-2 bileşiği için D₂O ile çalkalanması sonucu kayboldu) N-H protonun varlığını göstermektedir. Bileşiğin dimin kısmındaki OH protonlarına ait pikler 12,0-13,5 ppm aralığında, CH=N protonlarına ait pikler 10,82-8,5 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde de bileşiklerin o-hidroksinaftaldimin bölümündeki tautomerinin varlığı görülmektedir. Spektrumlarda 193-194 ppm aralığında gözlenen pik naftaldimin grubunda keto-amin tautomerliğinin oluşması sonucu ortaya çıkan C=O karbonuna aittir. Triimin bileşiklerinde salisilaldimin gruplarında tautomerlik olmadığı fenol ve imin karbonlarına ait piklerin varlığından anlaşılmaktadır.

İmin C=N karbonlarına ait pikler 170-156 ppm aralığında, =CH-NH karbonuna ait pik 139-138 ppm aralığında, C-OH karbonlarına ait pikler ise 159-157 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Aromatik karbonlara ait pikler ise 137-109 ppm aralığında gözlenmiştir.

N-1 Triimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu EK.9 (sayfa 63) , spektrum verileri Çizelge 6.3'de (sayfa 45) verilmiştir. N₁ bileşiğindeki salisilaldimin protonlarına ait HC=N pikleri 8,95 ve 9,0 ppm de ortaya çıkmış olup; yerleri S-1 bileşiğindeki (9,1ve 9,0 ppm de) imin pikleri ile yaklaşık aynıdır. Böylece 10,8 ppm deki pik naftaldimin protonuna ait olur. Naftaldimin CH=N protonun ortaya çıkması fenol-imin taotomerinin varlığını; 16,1 ppm deki zayıf N-H..O piki ise keto-amin taotomerin varlığını göstermektedir.

Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK.16 (sayfa 70) , spektrum verileri Çizelge 6.5 'de (sayfa 47) verilmiştir Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu da naftaldimin tarafındaki taotomerliği desteklemektedir. Bu taraftaki keto $\text{C}=\text{O}$ karbonuna ait pik 193 ppm de, $=\text{CH}-\text{NH}$ karbonunun piki ise 139 ppm de gözlenmiştir. Salisilaldimin tarafındaki imin karbonlarına ait pikler 170 ppm ve 164 ppm de, $\text{C}-\text{OH}$ karbonuna ait pikler 159 ppm ve 157 ppm de ortaya çıkmıştır. Aromatik karbonlara ait pikler ise 137-109 ppm aralığında gözlenmiştir.

N-2 Triimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK.10 (sayfa 64),spektrum verileri Çizelge 6.3'de (sayfa 45) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,5 ppm ve 13,1 ppm de gözlenen pikler salisilaidimin tarafındaki $\text{OH}\cdot\text{N}$ pikleridir.16,1 ppm de gözlenen pik ise naftaldimin tarafındaki $\text{N}-\text{H}\cdot\text{O}$ pikidir. Salisilaldimin tarafındaki imin protonlarına ait pikler 8,9 ppm, 8,5 ppm' de gözlenmiştir. Naftaldimin tarafındaki imin taotomere ait $\text{CH}=\text{N}$ piki 9,8 ppm de, $=\text{CH}-\text{NH}$ piki ise 8,6 ppm de ortaya çıkmıştır.

Bu bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumu EK.17 (sayfa 71), spektrum verileri Çizelge 6.5'de (sayfa 47) verilmiştir. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu da naftaldimin tarafındaki taotomerliği desteklemektedir. Bu taraftaki keto $\text{C}=\text{O}$ karbonuna ait pik 194 ppm de, $=\text{CH}-\text{NH}$ karbonunun piki ise 139 ppm de gözlenmiştir. Salisilaldimin tarafındaki imin karbonlarına ait pikler 170 ppm ve 164 ppm de, $\text{C}-\text{OH}$ karbonuna ait pikler 157 ppm ve 152 ppm de ortaya çıkmıştır. $\text{C}-\text{Cl}$ karbonuna ait pik 137 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 133,5-109 ppm aralığında gözlenmiştir.

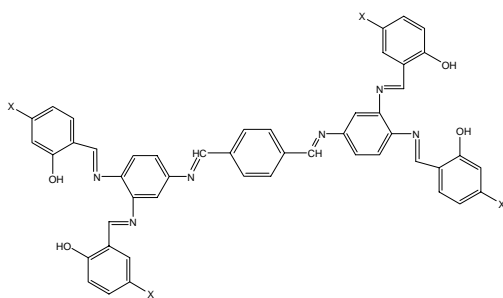
N-3 Triimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu EK.11 (sayfa 65), spektrum verileri Çizelge 6.3'de (sayfa 45) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,4 ppm ve 12,0 ppm gözlenen pikler salisilaldimin tarafındaki fenolik OH protonlarına aittir.16 ppm yakınında pik olmaması naftaldimin tarafında keto-amin taotomerliğinin belirgin olmadığını

düşündürmektedir. Gerekten naftaldimin tarafındaki imin protonuna ait pik 10,82 ppm de gözlenmektedir. Salisilaldimin tarafındaki imin protonlarına ait pikler 8,5 ve 8,9 ppm de gözlenmiştir. Aromatik karbonlara ait pikler 6,9-8,2 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu bileşikte -CH₃ protonuna ait pik 2,2 ppm de görülmüştür.

Bu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu EK.17 (sayfa 71), spektrum verileri Çizelge 6.5'de (sayfa 47) verilmiştir. Bileşiğin H spektrumunda 16 ppm yakınında N-H piki gözlenmemesine rağmen ¹³C-NMR spektrumlarında 194 ppm deki pik naftaldimin tarafındaki taotomerliği desteklemektedir. Bu tarafta taotomerlik sonucu oluşan keto C=O karbonuna ait pik 194 ppm de, =CH-NH karbonunun piki ise 138 ppm de gözlenmiştir. Salisilaldimin tarafındaki imin karbonlarına ait pikler 156 ppm ve 164 ppm de, C-OH karbonuna ait pikler 155 ppm ortaya çıkmıştır. C-CH₃ karbonuna ait pik 134 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 132,1-109,0 ppm aralığında gözlenmiştir.

6.3.3. Heksaimin Schiff bazları (T-1,T-2,T-3)



Şekil 6.3.9. Heksaimin Schiff bazlarının genel gösterimi

Heksaimin Schiff bazlarında ilginç bir durum ortaya çıkmıştır. Bileşikleri ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, keto-amin taotomerinin oluşmadığı, yapıların fenol-imnin karakterinde olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık ¹³C-NMR spektrumlarında 193 ppm ve 194 ppm deki pikler keto-amin taotomerisinin varlığını göstermektedir. Bu pikler bileşiklerin her üçünde de gözlenmiştir. Bu da şu sonucu ortaya çıkarmaktadır; ¹H-NMR spektrumları keto-amin taotomerisini göstermezken, ¹³C-NMR spektrumu bu taotomerleşmeyi göstermektedir.

Heksaimin Schiff bazları teraftaldiimin grubuna göre simetrik olduğu için değerlendirmelerde bileşiklerin yarısı göz önüne alınmaktadır. İmin gruplarının ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde üç tane imin protonlarına ait pikler gözlenmektedir. Bunların ikisi 8,4-9,0 ppm aralığında gözlenmiş olup salisilaldimin gruplarına aittir. Teraftaldimine ait imin protonu ise 10,1-10,8 ppm aralığında gözlenmektedir. OH protonlarına ait pikler 13,8-12,0 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu sonuçlar bileşiklerin ^1H -NMR spektrumunda tautomerleşmenin olmadığını her üç imin grubunun da fenol-imin yapısında olduğunu göstermektedir.

^{13}C spektrumlarında 165-155 ppm aralığında tek bir imin piki gözlenmektedir. Bunun teraftaldimin grubundaki imin karbonuna ait olduğu söylenebilir. Çünkü bu grubun tautomerleşmesi için o-konumunda -OH yoktur. Buna karşılık salisilaldimin gruplarında tautomerleşme olduğu ve bu imin gruplarına ait piklerin kaybolduğu, keto-amin tautomerdeki C=O grubuna ait 194 ppmdeki piklerin ortaya çıkmasından anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak heksaimin bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında C=O karbonuna ait pik 193-194 ppm aralığında, C=N karbonlarına ait pikler 165-156 ppm aralığında, =CH-NH karbonunun piki 139-138 ppm aralığında, C-OH karbonlarına ait pikler 155-144 ppm aralığında, aromatik karbonlara ait pikler ise 134-113 ppm aralığında gözlenmiştir.

^1H -NMR ve ^{13}C spektrumları arasındaki bu farkın nedeni şöyle açıklanabilir; ^1H -NMR spektrumları çözeltilerin hazırlanmasının hemen ardından alınmış ancak ^{13}C -NMR spektrumları 1-3 haftalık bir sürede alınabilmiştir. ^{13}C spektrumunun deney tüpü içerisinde uzun süre beklemesi sonucu tautomerleşmenin oluşmuş olması mümkündür. İlginç olan sonuç salisilaldiimin türevlerinde tautomerleşme simetri bozulması nedeniyle kararsız olduğu halde, bileşiklerimizde yüksek konjugasyon nedeniyle kararlı hale geçmiş olabilir. Başlangıçta tautomerlik görülmediği halde zamanla tautomerleşmiştir, denilebilir.

T-1 Heksaimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK12 (sayfa 66), spektrum verileri Çizelge 6.4'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,2 ppm ve 12,0 ppm de gözlenen piklerin OH piki olduğu düşünülmüştür. İmin protonlarına ait pikler 10,8 ppm, 9,0 ppm, 8,9 ppm de ortaya çıkmıştır. Aromatik H ler 8,4-7,1 ppm aralığında gözlenmiştir.

Bu bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK.18 (sayfa 72), spektrum verileri Çizelge 6.5 'de (sayfa 47) verilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında C=O karbonuna ait pik 193 ppm de, C=N karbonuna ait pikler 165 ppmde, =CH-NH karbonunun piki 139 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 130-113 ppm aralığında gözlenmiştir.

T-2 heksaimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK13 (sayfa 67), spektrum verileri Çizelge 6.4'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,5 ppm ve 12,4 ppm de gözlenen piklerin OH piki olduğu düşünülmüştür. İmin protonuna ait pikler 10,1 ppm, 8,60-8,55 ppm ve 8,45-8,40 ppm de gözlenmiştir.

Bu bileşiğe ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu EK18 (sayfa 72), spektrum verileri Çizelge 6.5'de (sayfa 47) verilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında C=O karbonuna ait pik 193 ppm de, C=N karbonuna ait pikler 157 ppm ve 155 ppm de, C-OH karbonlarına ait pik 144 ppm de, =CH-NH karbonunun piki 137 ppm de, C-Cl karbonuna ait pik 134 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 133-114 ppm aralığında gözlenmiştir.

T-3 heksaimin Schiff bazı

Bu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EK14 (sayfa 68), spektrum verileri Çizelge 6.4'de (sayfa 46) verilmiştir. DMSO' lu çekimlerde 13,8 ppm, 13,5 ppm ve 12,1 ppm de gözlenen piklerin OH piki olduğu düşünülmüştür. İmin protonlarına ait pikler 10,2

ppm, 8,52 ppm, 8,42-8,40 ppm de gözlenmiştir. -CH₃ protonuna ait pik 2,2 ppm ve 2,4 ppm de aromatik protonlara ait pikler 8,3-7,0 ppm aralığında görülmüştür.

Bu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu EK19 (sayfa 73), spektrum verileri Çizelge 6.5 'de (sayfa 47) verilmiştir. ¹³C-NMR spektrumlarında C=O karbonuna ait pik 193 ppm de, C=N karbonlarına ait pikler 156 ppm de, C-OH karbonuna ait pik 144 ppmde, =CH-NH karbonunun piki 138 ppm de, aromatik karbonlara ait pikler ise 134-118 ppm aralığında gözlenmiştir. C-CH₃ karbonuna ait pik 20 ppm de ortaya çıkmıştır.

Çizelge 6.3. Triimin Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri (δ,ppm)

Bileşik	Salisilaidimin kısmı				Naftalidimin kısmı					
	Fenol-İmin		Keto-Amin		Fenol-İmin		Keto-Amin		Ar-H	CH ₃
	O-H..N	CH=N	N-H..O	=CH-NH	O-H..N	CH=N	N-H..O	=CH-NH		
N-1	12,1 13,3	9,0	-	-	13,3	10,8	15,2	8,2	7,2-8,0	-
N-2	13,1 13,5	8,9 8,5	-	-	12,1	9,8	16,0	8,6	7,0-8,2	-
N-3	13,4 12,0	8,9 8,5	-	-	13,4	10,8	-	-	6,9-8,2	2,2

Çizelge 6.4. Diimin ve Heksaimin Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrum kimyasal kayma değerleri (δ ,ppm)

Bileşik adı	Seçilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumları			
	OH	CH=N	Ar-H	-CH ₃
S-1	12,6 12,2	9,1 9,0	8,5 7,0	-
S-2	13,6 (yayvan pik) 12,3 (yayvan pik)	8,9 8,5	8,2 7,1	-
S-3	13,4 (yayvan pik) 12,2	8,9 8,51	8,2 6,2	2,3
T-1	13,2 (yayvan pik) 12 11	10,8 9,0 8,9	8,4 7,1	-
T-2	13,5 12,4 (yayvan pik)	10,1 8,60-8,55 8,40-8.45	8,2-7,1	-
T-3	13,8 13,5 12,1	10,2 8,52 8,40 8,42	8,2-7,0	2,2 2,4

Çizelge 6.5. ¹³C-NMR spektrum kimyasal kayma değerleri(δ,ppm)

Bileşik adı	¹³ C-NMR spektrumları							
	C-NO ₂	C-OH	HC=N	C=O	=CH-NH	Ar-C	*C-CH ₃ C-Cl	CH ₃
S-1	160	158 153	163 161	-	-	138-113	-	-
S-2	154	147 143	160 157	-	-	137-109	-	-
S-3	156	154 147	163 157	-	-	137-109	*136,7	21
N-1	-	159 157	170 164	193	139	136,9-109,1	-	-
N-2	-	157 152	170,5 164	193,3	138,9	133,6-109,1	136,9	-
N-3	-	155	164 156	193,3	38,9	132,1-109,1	*133,5	20,5
T-1	-	-	164,4	193,4	138,9	130-113	-	-
T-2	-	144	157 155	193	137	133-114	134	-
T-3	-	144	156	193	138	134-118	*133,9	20

6.5. Katı Hal İletkenlik Ölçümleri

Bileşiklerin katı hal iletkenlik ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya araştırma laboratuvarında yapıldı. Çizelge 6.6 (sayfa 49) diimin ve triimin Schiff bazlarının iletkenlikleri çok küçük ($<10^{-8}$)dür. Buna karşın heksaiminlerin iletkenliği diğerlerinden en az $10^4 - 10^5$ kez daha fazladır.

Heksaimin bileşiklerinin oda sıcaklığındaki bu yüksek iletkenliği organik yarıiletkenlikler (OSC) olarak bilinen bileşikler olarak incelenebileceklerini gösterir. Organik yarıiletkenler (OSC) dipol-dipol kuvvetleri ile etkileşen karbon bazlı moleküllerden oluşur. Organik yarıiletkenler çoğunlukla polimer yapılıdır.

Heksaimin bileşiklerimiz gibi polimer yapılı olmayan, moleküler bileşiklerde iletkenliğin oluşumu şöyle açıklanmaktadır. Organik moleküllerin birbirine çok yakın olduğu moleküler katılarda farklı moleküllerin molekül orbitalleri üst üste biner. Ancak moleküller arasındaki etkileşmeden dolayı molekül orbitallerinin enerjileri yarılr. Böylece çok sayıda molekülün etkileştiği bir sistemde enerjilerdeki yarılmalar inorganik yarıiletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bantlarına benzer bir bant oluşturur [Küsoğlu G.,2010]. Bileşiklere ait katı hal iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 6.6 de verilmiştir.

Çizelge 6.6. Katı Hal İletkenlik Ölçümleri

İmin grubu sayısına göre Schiff Bazları	Bileşik	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Diimin Schiff Bazları	S-1	$< 10^{-8}$
	S-2	$< 10^{-8}$
	S-3	$< 10^{-8}$
Triimin Schiff Bazları	N-1	$< 10^{-8}$
	N-2	$< 10^{-8}$
	N-3	$< 10^{-8}$
Heksaimin Schiff Bazları	T-1	$4,3 \times 10^{-3}$
	T-2	4×10^{-3}
	T-3	$3,8 \times 10^{-4}$

SONUÇ

Bu çalışmada 4-nitro-1,2-fenilendiamin ile 5X-salisilaldehit'in (X=H, Cl, Me) tepkimesinden üç adet diimin bileşiği, üç diimin bileşiğinin indirgenmesinin ardından 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesinden üç triimin bileşiği ve indirgenen üç diimin bileşiğinin teraftaldialdehit ile tepkimesinden üç heksaimin bileşiği elde edilmiştir. Bileşiklerin yapıları element analizleri, IR, ^{13}C ve ^1H NMR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır.

Triimin bileşiklerindeki naftaldimin kısmında fenol-imin keto-amin tautomerisinin olduğu NMR spektrumlarından anlaşılmıştır.

Heksaimin bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları tautomerinin olmadığını gösterirken ^{13}C -NMR spektrumları tautomerliğin varlığını göstermektedir. Bu durumun bileşik çözeltilerinin ^{13}C -NMR spektrumları için bekletilmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

İletkenlik sonuçlarına bakıldığında heksaimin bileşiklerin inorganik yarıiletkenler düzeyinde iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. İletkenliklerine ait çalışmalara devam edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abeer M. Farag , “Synthesis,Characterization and in vitro Cytotoxic Properties of some Novel Schiff Base Metal Complexes in Hep G2 Cells”,*World Applied Sciences Journal*, 11(10):1196-1209,2010.
- Badwaik V. B., “Synthesis ,Characterization , and Biological Studies of Some Schiff Base Complexes ”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 755-760,2007.
- Badwaik V. B., “Synthesis and Physicochemical Studies of Some Semicarbazone Complexes”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 179-185,2008.
- Çulhaoğlu Süleyman, “Fonksiyonel Poliazometinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Mart 2010,Çanakkale.
- Dhanya Sunil, “In vivo anticancer and histopathology studies of Schiff bases on Ehrlich ascitic carcinoma cells”, *Arabian Journal of Chemistry*, İndia, 2010.
- Fessenden R.J.,”Organik Kimya” ,Uyar ,T., *Güneş Kitapevi*, Ankara,610-612,1992.
- Gaurav Pethe,“Synthesis, spectroscopic and thermal studies of some complexes of unsymmetrical Schiff base ligand” , *J. Therm Anal. Calorim*, 107:97-103,2012.
- Grigoras M. ve Catanescu C. O., “Imine oligomers and polymers”, *J. Macromol. Sci. Part C-Polym. Rev.*, 1-37, 2004.
- Güngör Ö. ve Gürkan P., "Synthesis and spectroscopic properties of novel asymmetric Schiff bases ", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Ankara, Türkiye, 2010.
- Güngör Ö. ve Gürkan P.,“O₃N₃ tipi, yeni unsimetrik triimin Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve tautomerlik dengesinin UV-GB Spektroskopisi ile incelenmesi ”, Çanakkale, 2012.
- Gürkan P.,Karacan N., “İnorganik Kimya ”, *Palme Yayınları*, Ankara, 2009.
- Gürkan P., Sarı N.,“Investigation of the solid-state conductivity and the potentiometric stability constant relationships of new amino acid-Schiff bases and their complexes”, *Transition Metal Chemistry*, 687-693, 2003.
- H. Nazır, M. Yıldız, H. Yılmaz, M.N. Tahir, D. Ülkü, *J. Mol. Struct.* 241–250, 2000.
- Kaya C., “İnorganik Kimya 1”, *Palme Yayınları*, Ankara, 2009.

Kaya İ., “Synthesis, Characterization, Conductivity, Band Gap, and Thermal Analysis of Poly-[(2-mercaptophenyl)iminomethyl]-2-naphthol and Its Polymer-Metal Complexes”, *J. Inorg Organomet Poly*, 369-379, 2010.

Küsoğlu Gülşen, “Organik ışık yayan diyotların imali ve karakterizasyonu”, *Marmara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2010.

Marvin L. Illingsworth, “Functional Derivatives of [4-Amino-N,N’bis-(2-hydroxybenzidene)-1,2-phenylenediaminato][N,N’bis(2-hydroxybenzidene)-1,2phenylenediaminato]zirconium(IV), Zr(adsp)(Rdsp), for Use as Pendent Groups”, *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 593–609, 2004.

Morgan P. W., Kwolek S. L. ve Pletcher T. C., “Aromatic azomethine polymers and fibers”, *Macromolecules*, 729–739. 1987.

Nagaraja K.S. , “Solid State electrical conductivity studies on manganese-molybdenum Schiff base polymer ”, *Bull.Mater. Sci.*, 403-407, 1998.

Nartop Dilek, “Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi” , *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, 2006.

Özelcanat Çiğdem, “Yeni Tip Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” , *Çukurova Üniversitesi , Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 2008.

Özkar S., "Anorganik Kimya ", *Gazi Kitapevi*, Ankara, 2005.

Pardhi A.V., “Synthesis, Characterization, Electrical Conductivity, and Catalytic Studies of Some Coordination Polymers of Salen –Type Schiff Base”, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 298–304, 2010.

Pfeiffer, P., Hesse, T., Pfitzner, H., Scholl, W., Thielent, H., *J. Prakt.Chem.*, 149:217, 1937.

Rabie U. M., “Unsymmetrical Schiff Bases functionalize as bibasic tetradentate (ONNO) and monobasic tridentate (NNO) ligands on complexation with some transition metal ions”, *Journal of Molecular Structure*, 113-122, 2008.

Popovic Z., V. Roje, G. Pavlovic, D.M. Calogovic, G. Giester, *J. Mol. Struct.*, 39–47, 2001.

Sarı N.ve Yüzüak N., “Synthesis and Characterization of Novel Polymeric-Schiff Bases and Their Complexes”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polimers and Materials*, 16, 2006.

Suh S. C. ve Shim S. C., “Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity”, *Synthetic Met.*, 91-95, 2000.

Salman S.R., F.S. Kamounah, *Spectr. Lett.* 327–335, 2002.

Salman S.R., N.A.I. Saleh, *Spectrosc. Lett.* 1289–1300, 30, 1997.

Sürücüoğlu Koray, “Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerden Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ,Potansiyometrik Özelliklerinin incelenmesi ”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi , Haziran, 2008, Ankara.*

Taylor R., Zafiratos D., Dubson A., “Fen ve Mühendislikte Modern Fizik, ” çeviren, Karaoğlu Bekir, 2.baskı, *Okutman yayınları*, Ağustos, 2008.

Turton Richard, “Katıların Fiziği”,çeviren, Prof. Dr Yahya Kemal Yoğurtçu, *Aktif yayınevi*, Erzurum, 2005.

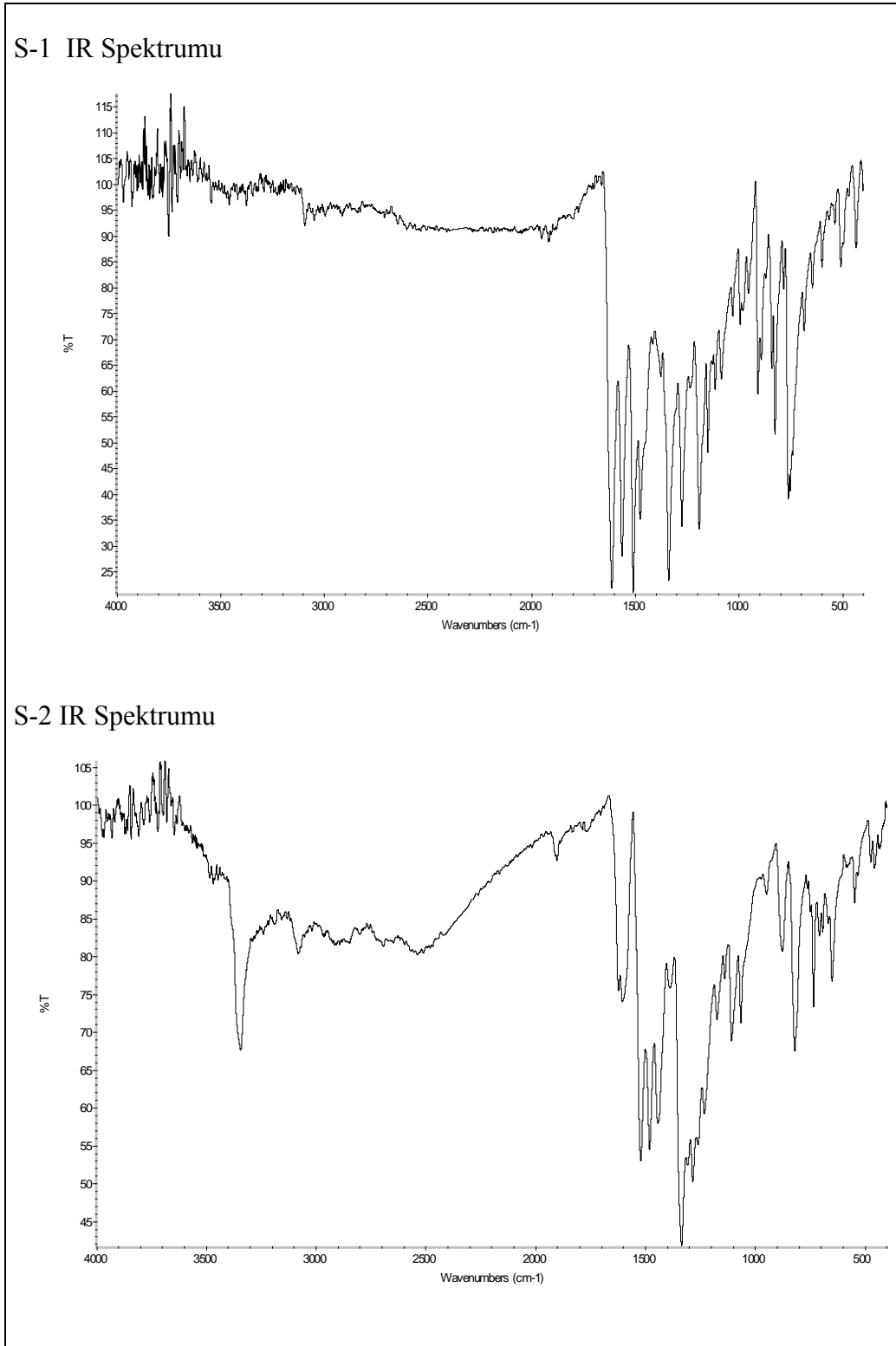
Tüzün, C., *Palme Yayınları*, Ankara, 418, 1996.

Yan-Feng Li , “Ferrocenyl Schiff base as novel antioxidant to protect DNA against the oxidation amage”,*Elsevier*, China, 2011.

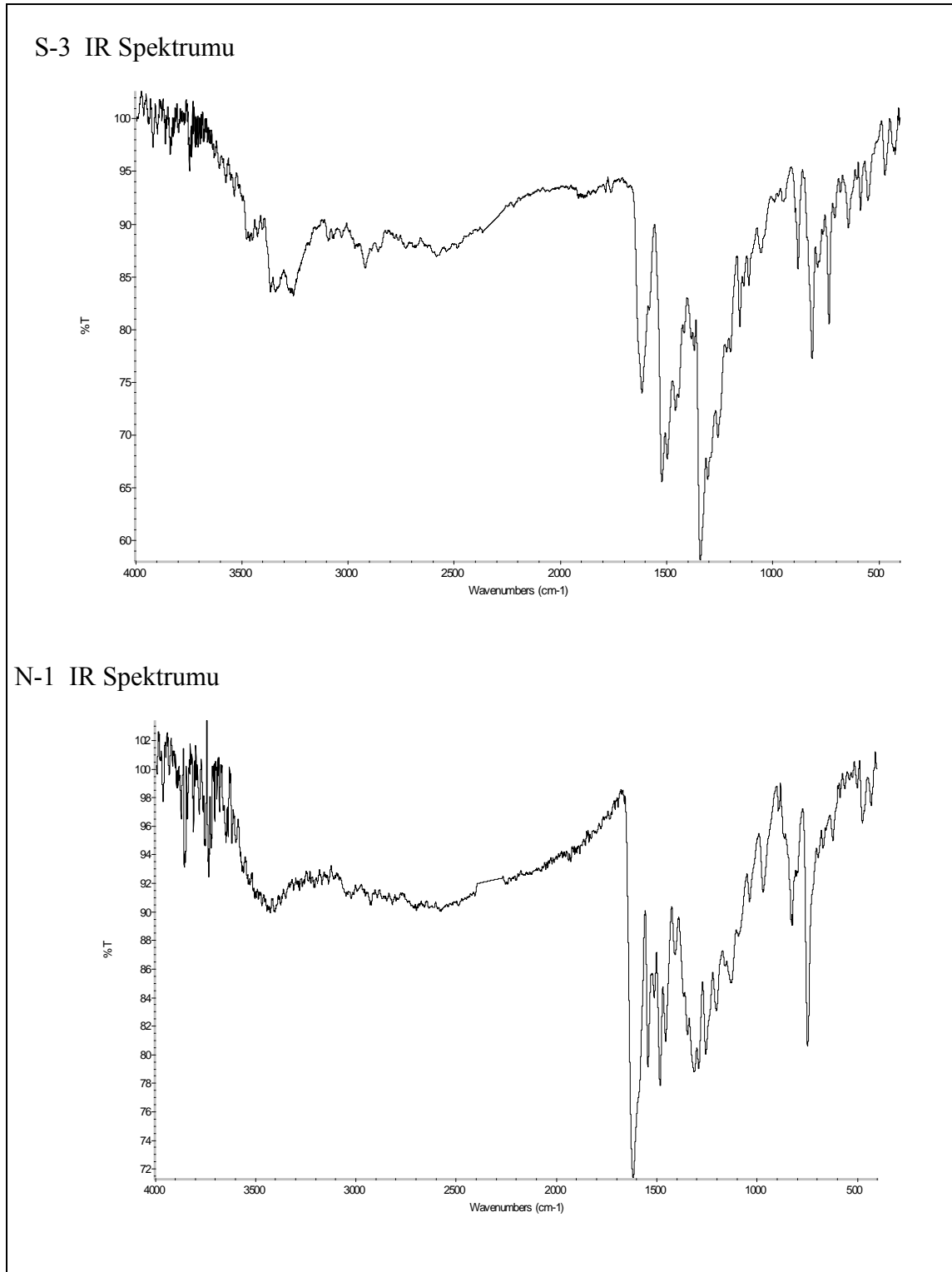
Yuyan Wang , “Peparation and UV-protective properties of functional cellulose fabrics based on reactive azobenzene Schiff base derivative ”, *Elsevier*, China, 2011.

EKLER

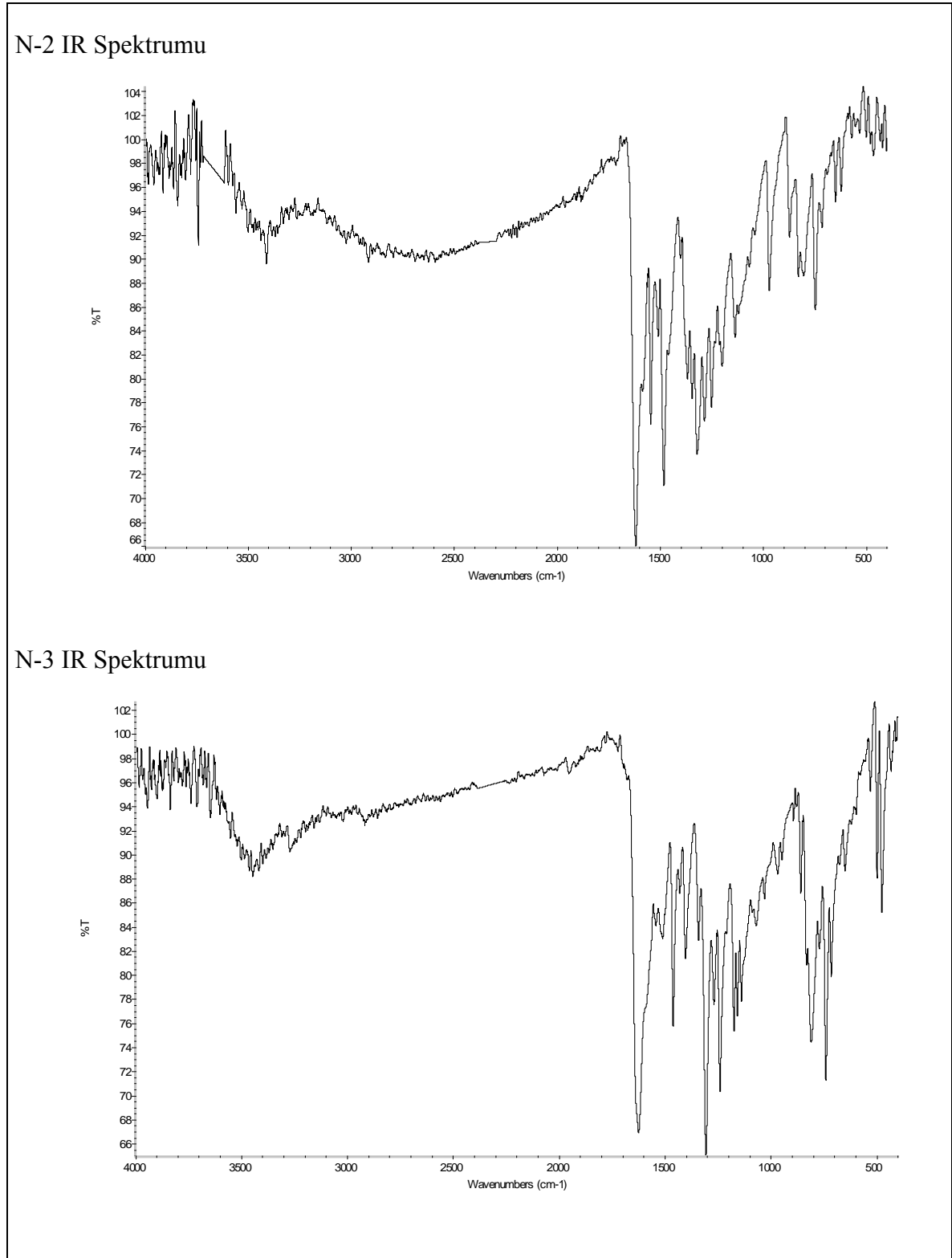
EK-1 IR Spektrumları



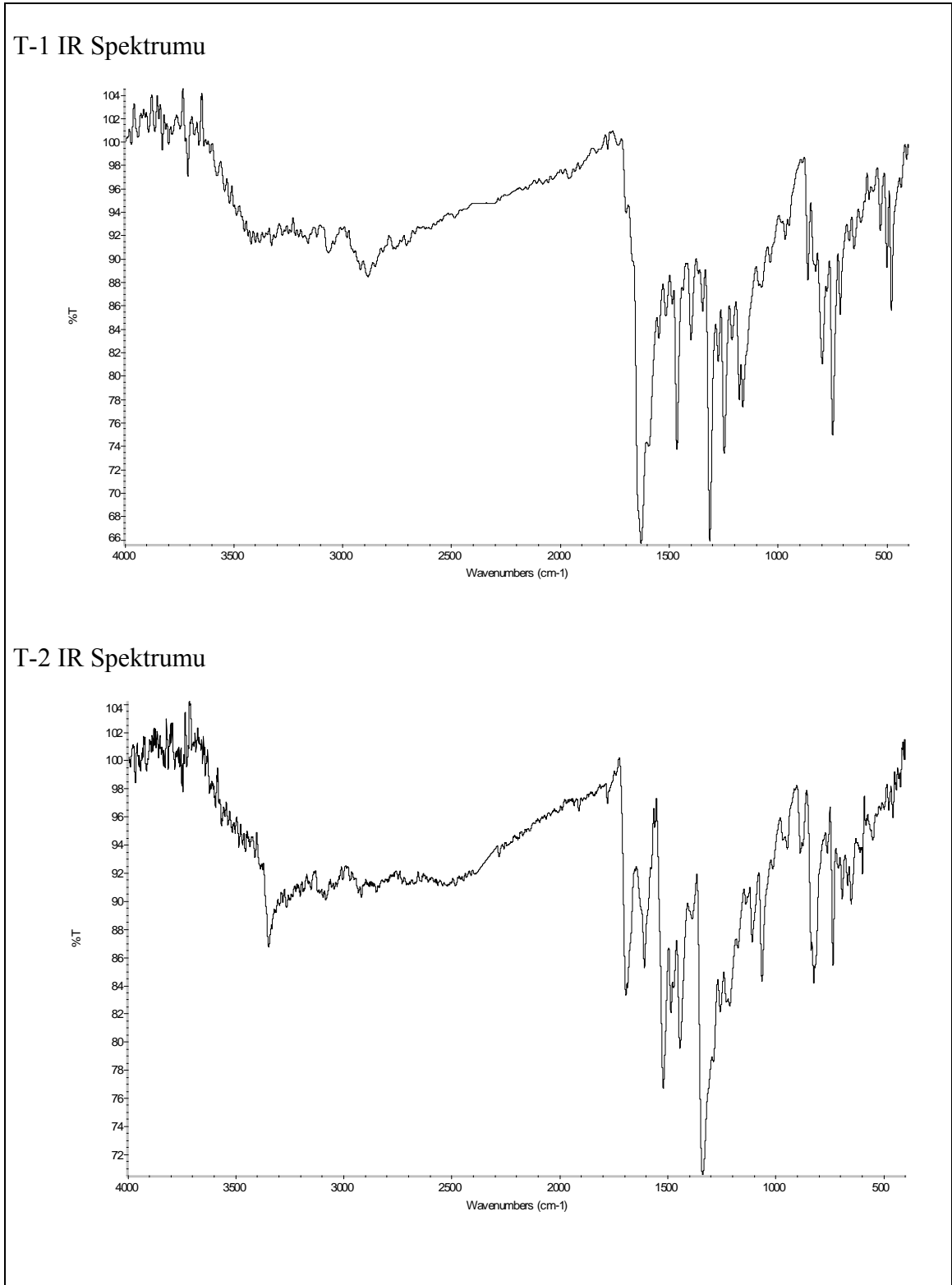
EK-2 IR Spektrumları



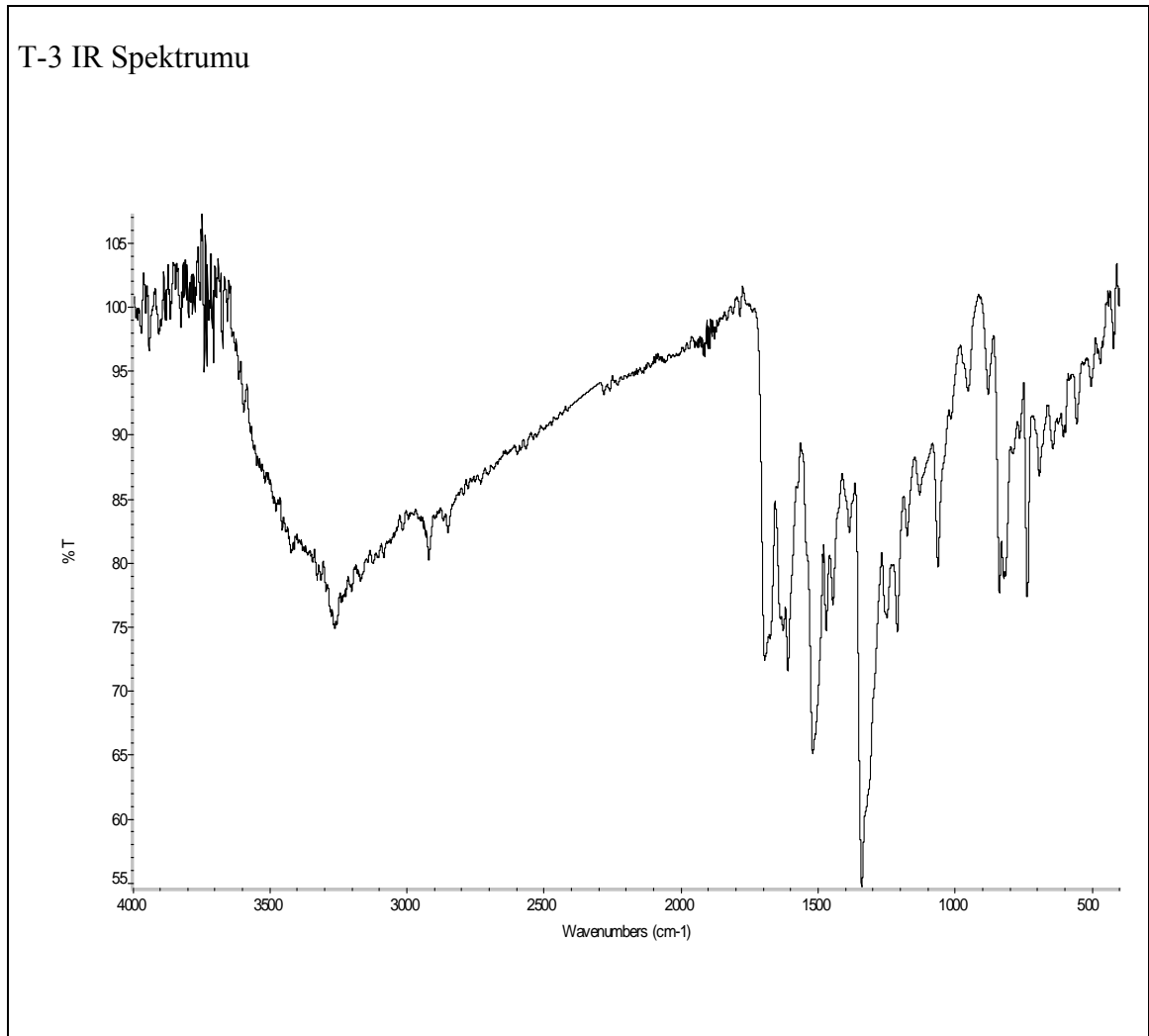
EK-3 IR Spektrumları

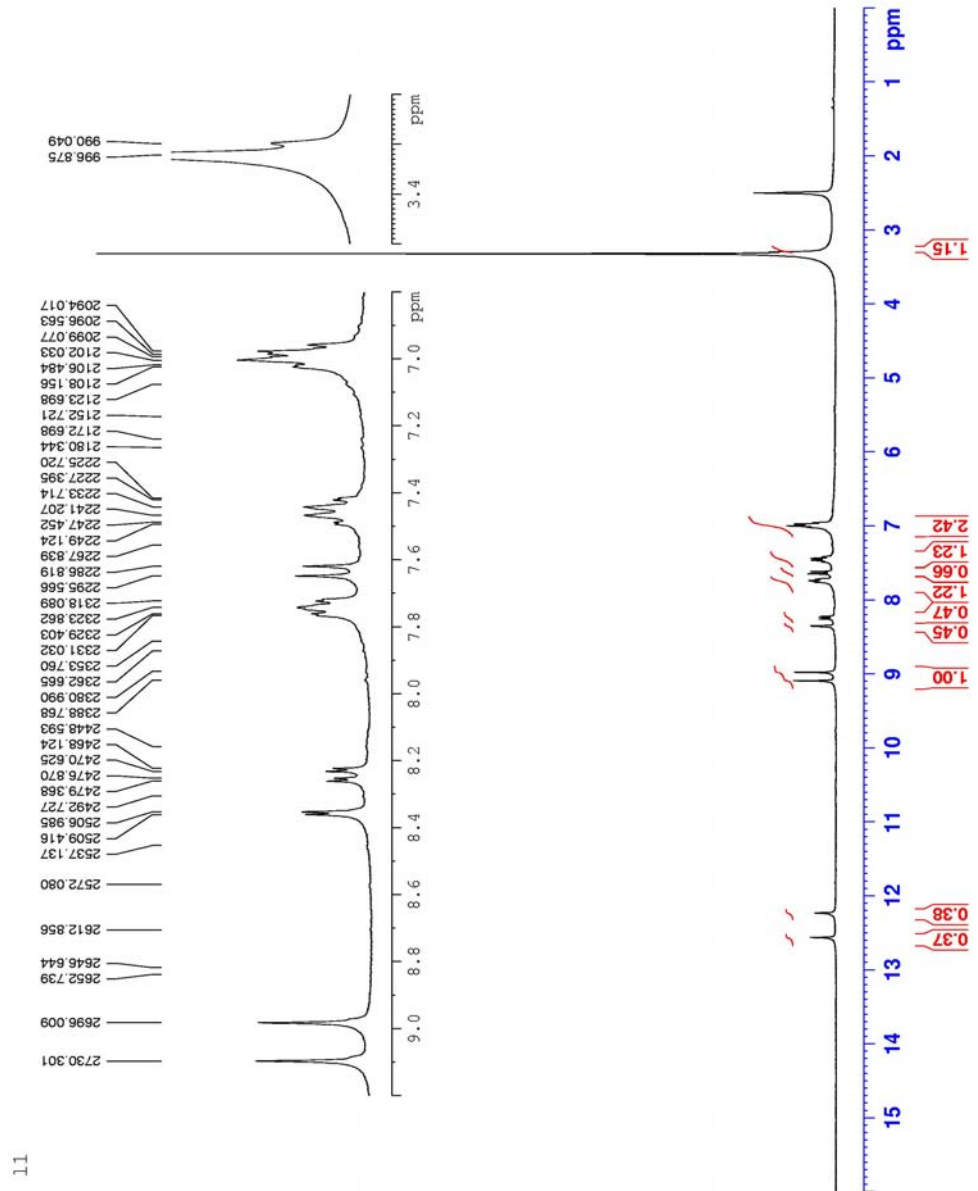


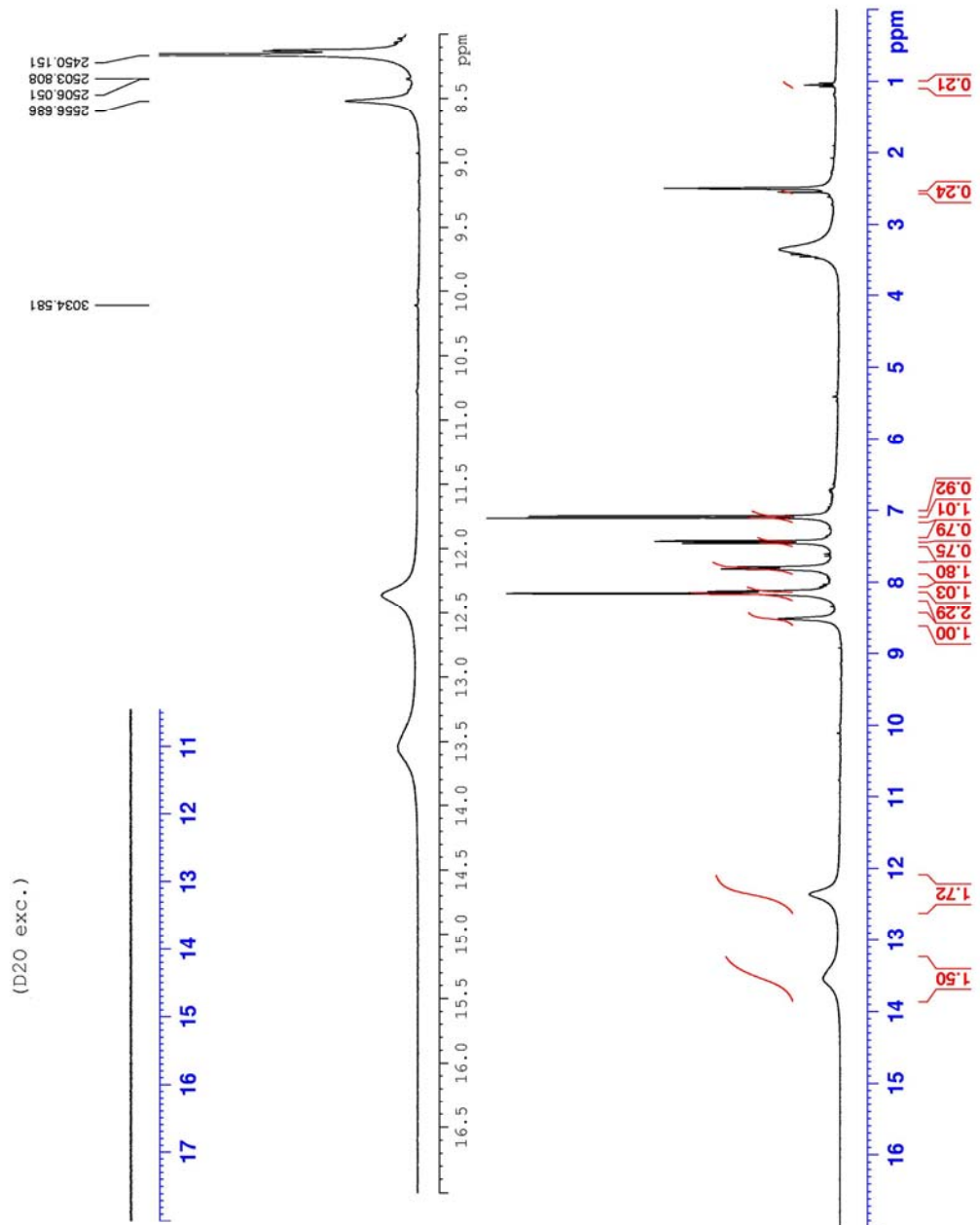
EK-4 IR Spektrumları

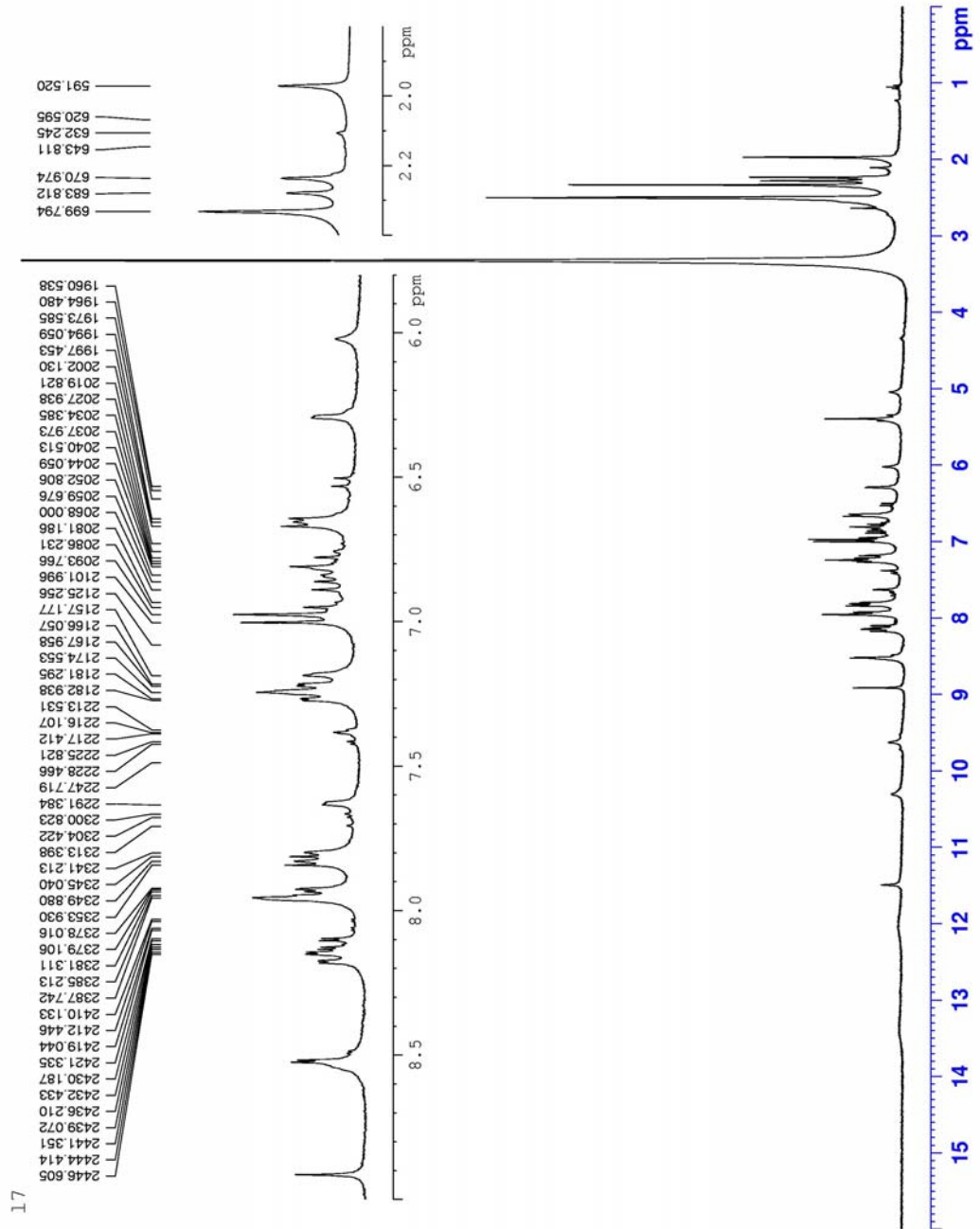


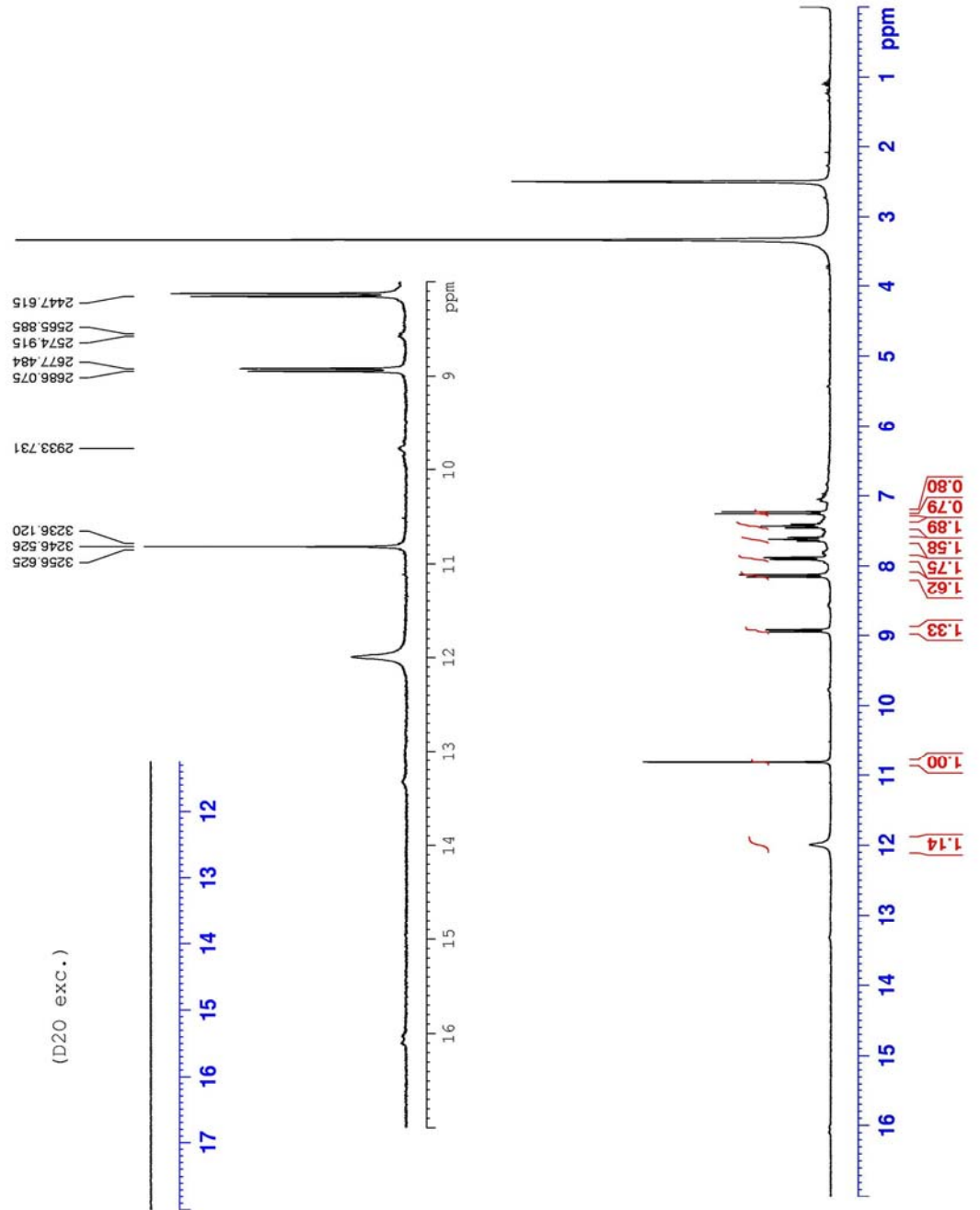
EK-5 IR Spektrumları



EK-6. ^1H -NMR SpektrumuS-1 ^1H -NMR Spektrumu

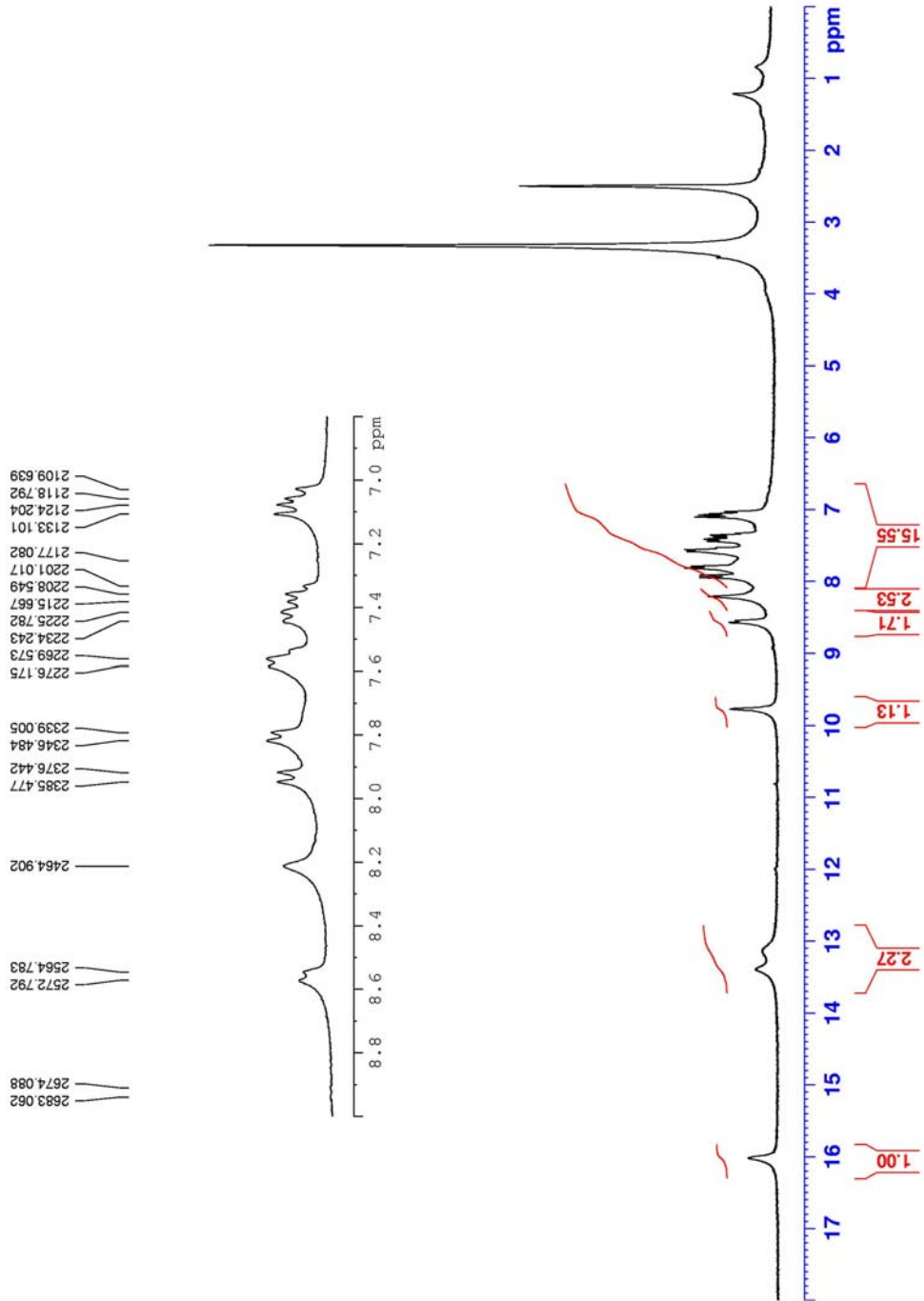
EK-7 ^1H -NMR SpektrumS-2 ^1H -NMR Spektrum

EK-8. ^1H -NMR SpektrumuS-3 ^1H -NMR Spektrumu

EK-9 $^1\text{H-NMR}$ SpektrumuN-1 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

EK-10 ¹H-NMR Spektrumu

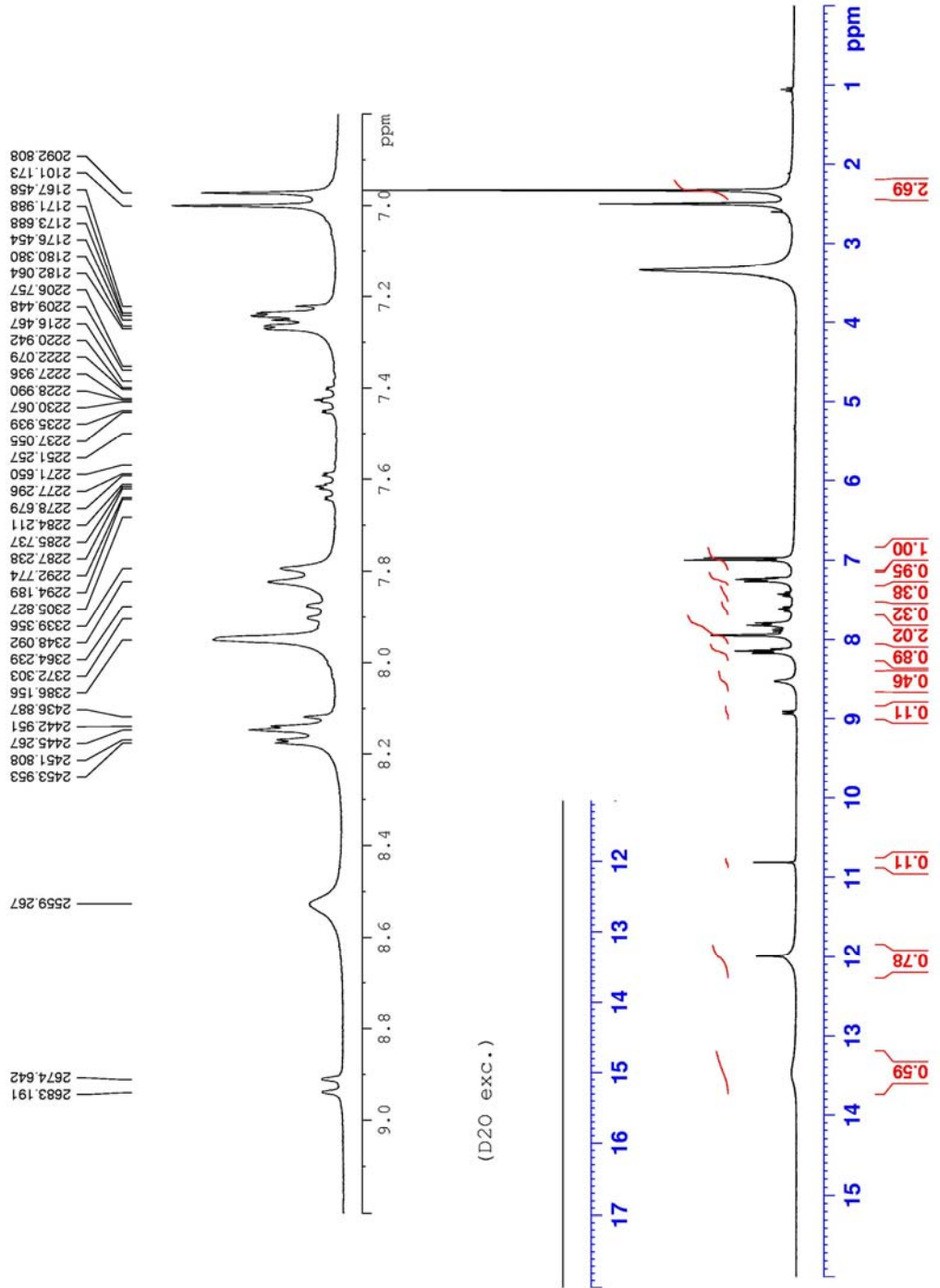
N-2 ¹H-NMR Spektrumu

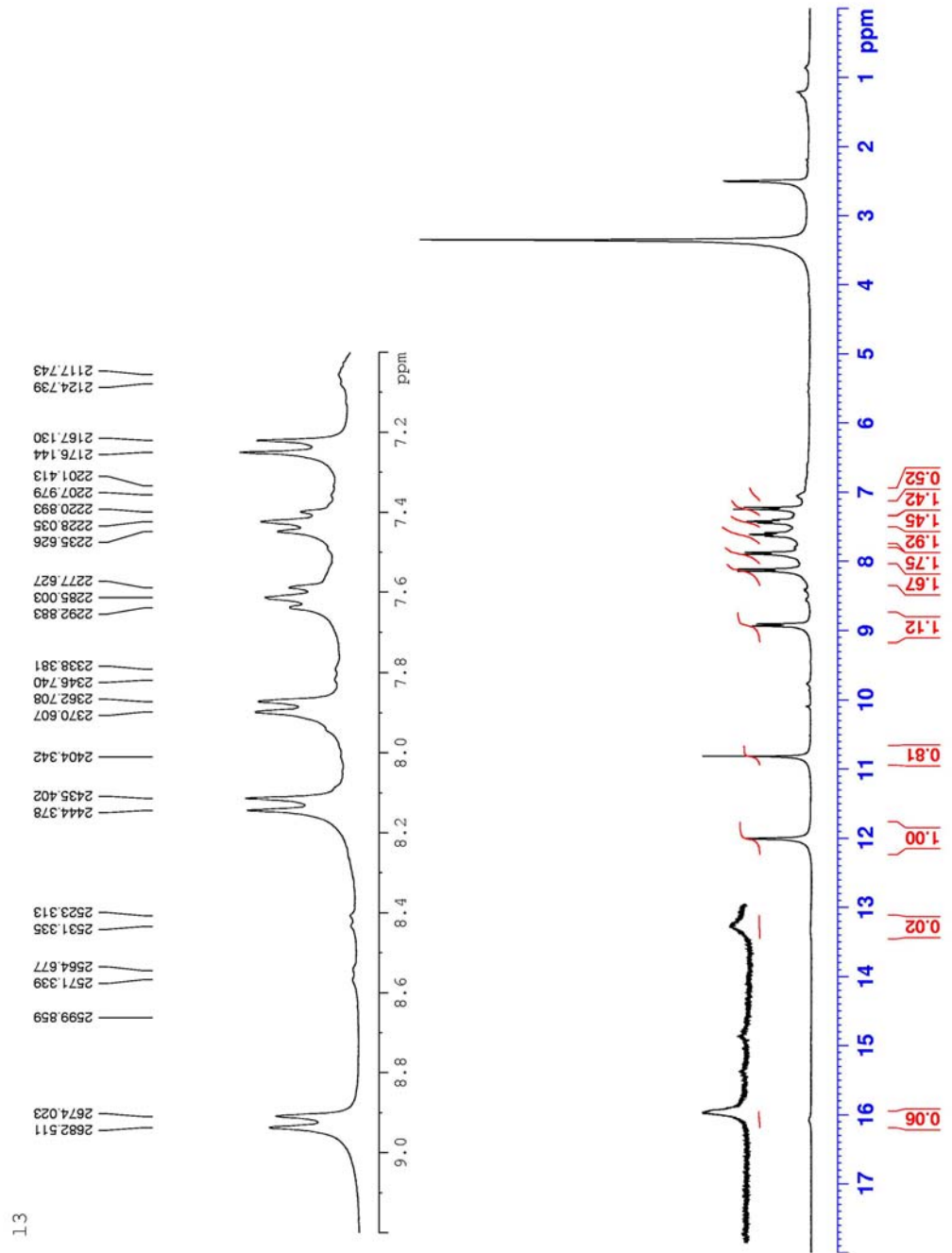


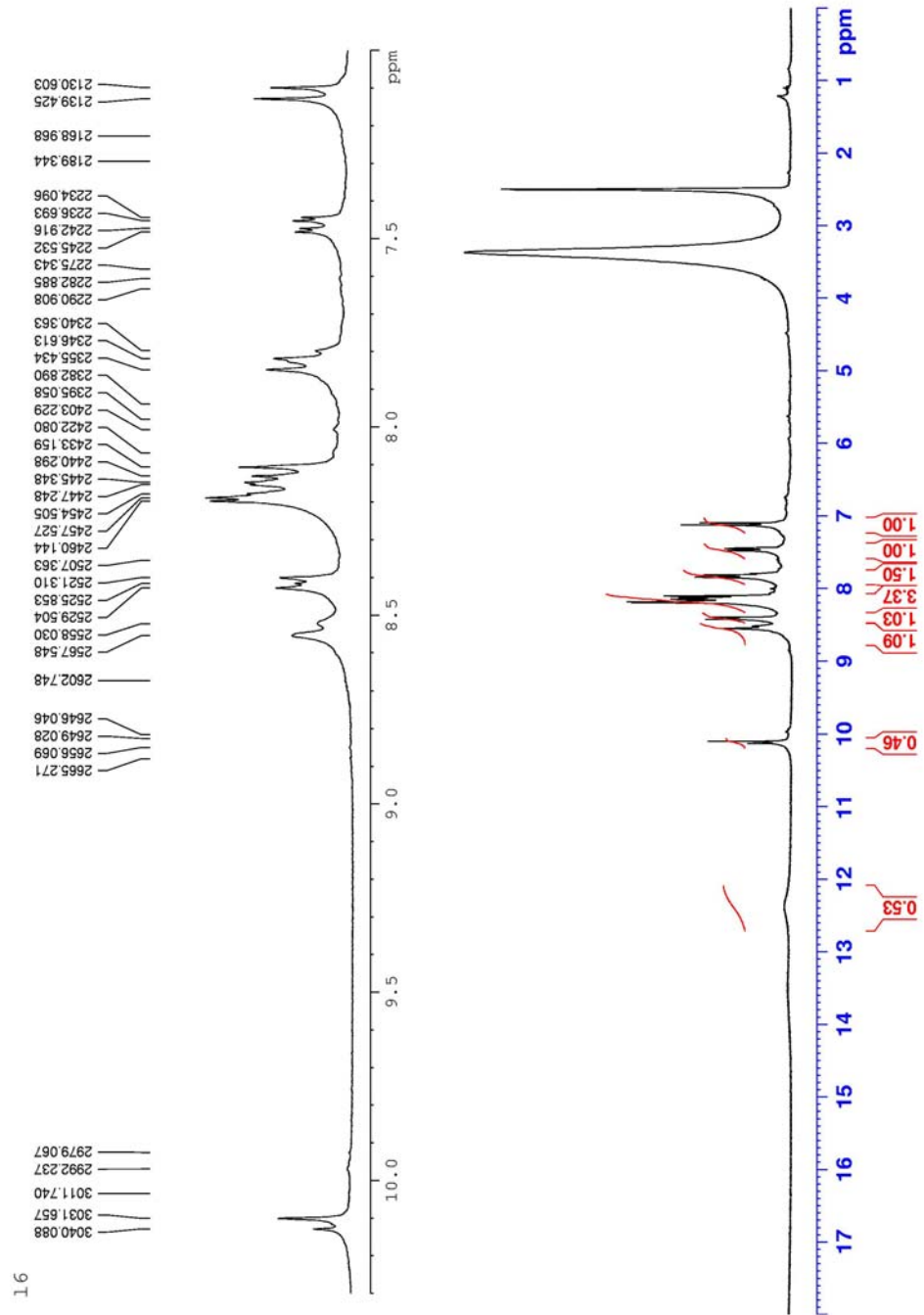
EK-11 ¹H-NMR Spektrumu

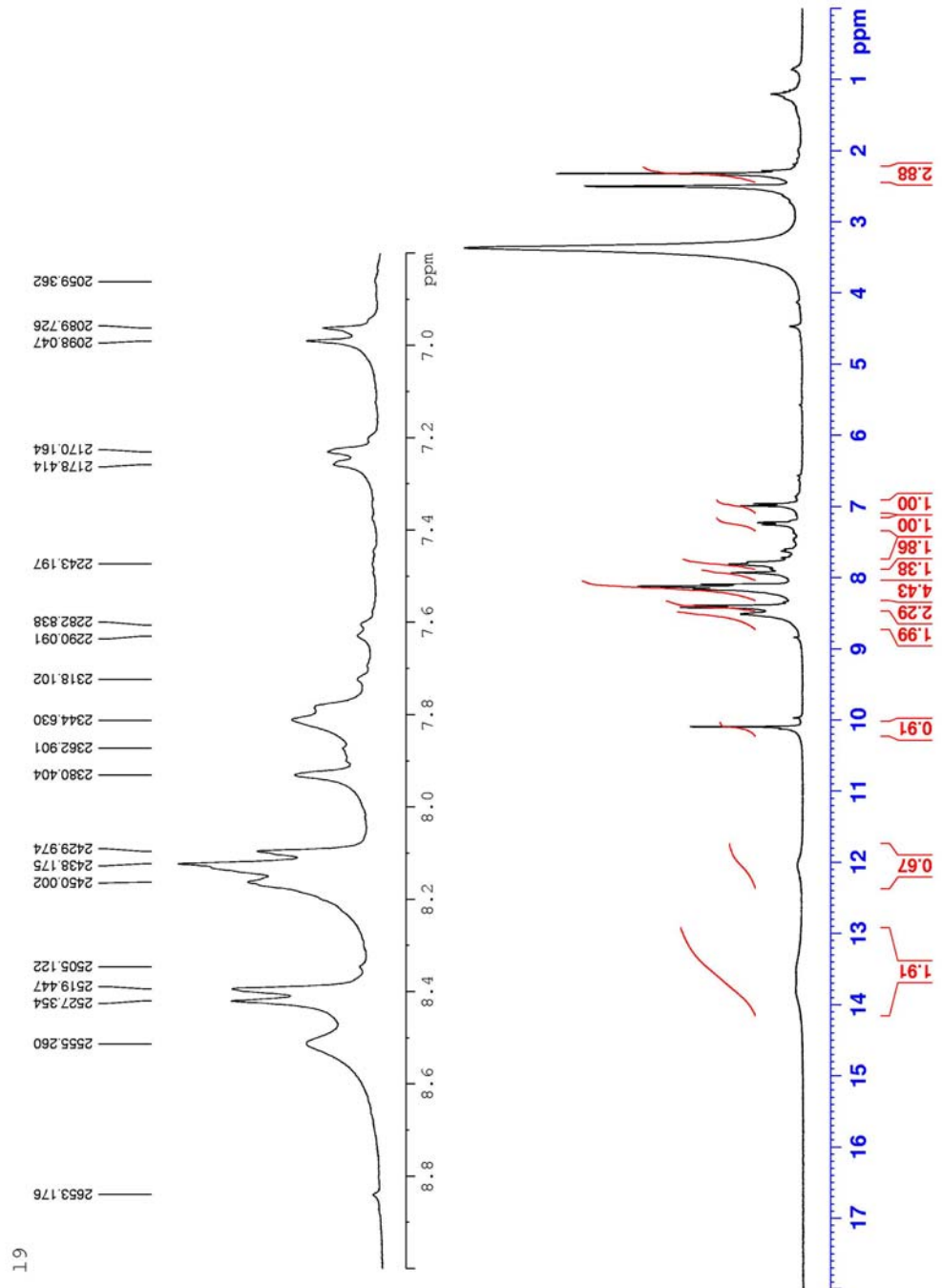
N-3 ¹H-NMR Spektrumu

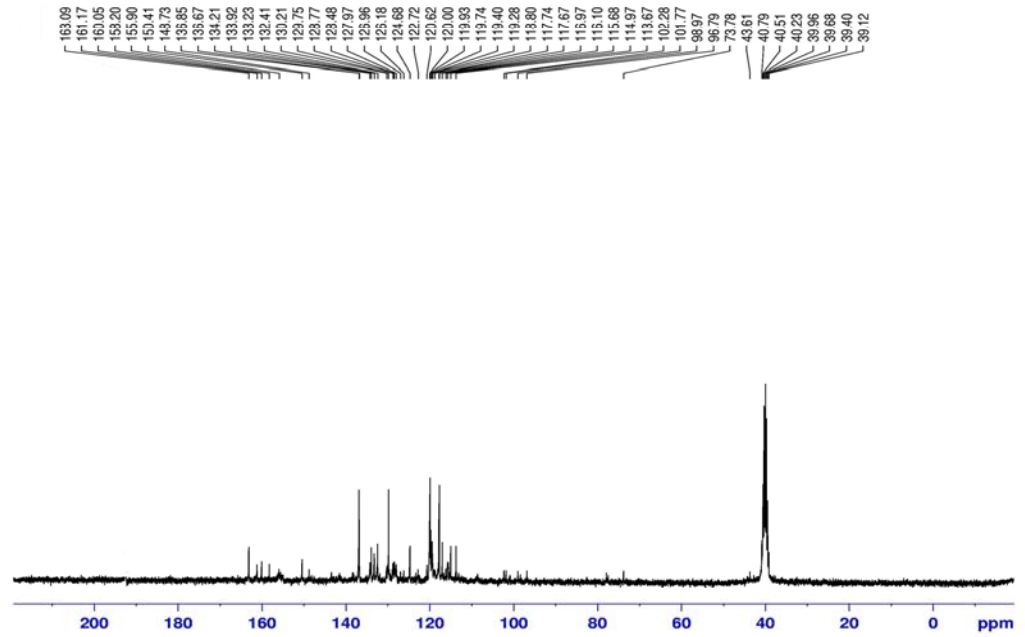
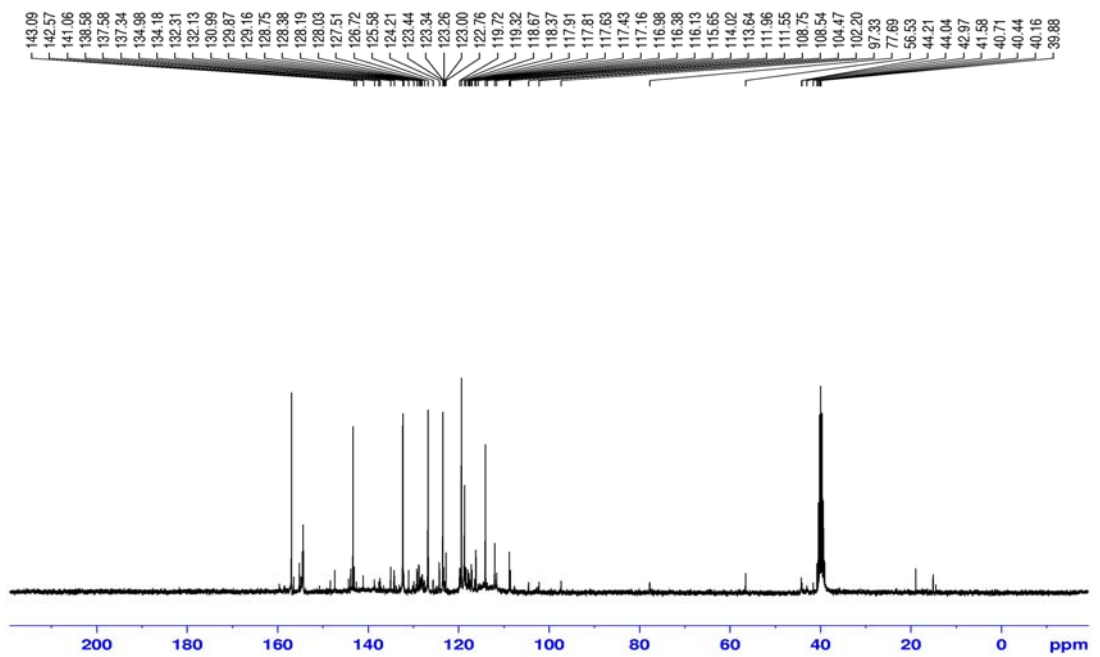
18

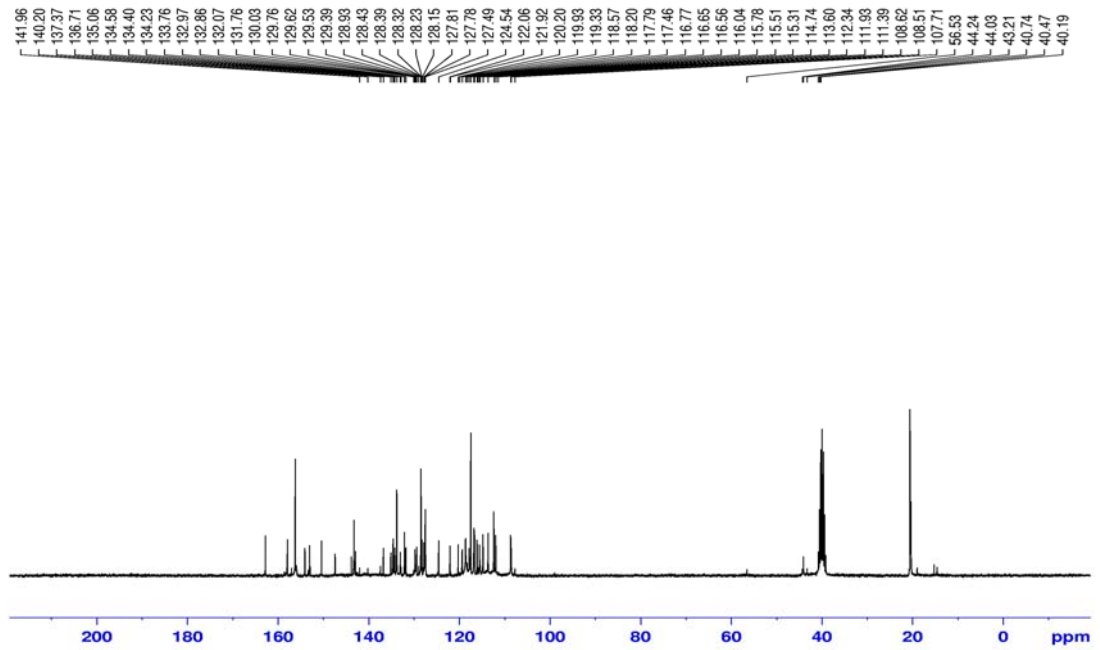
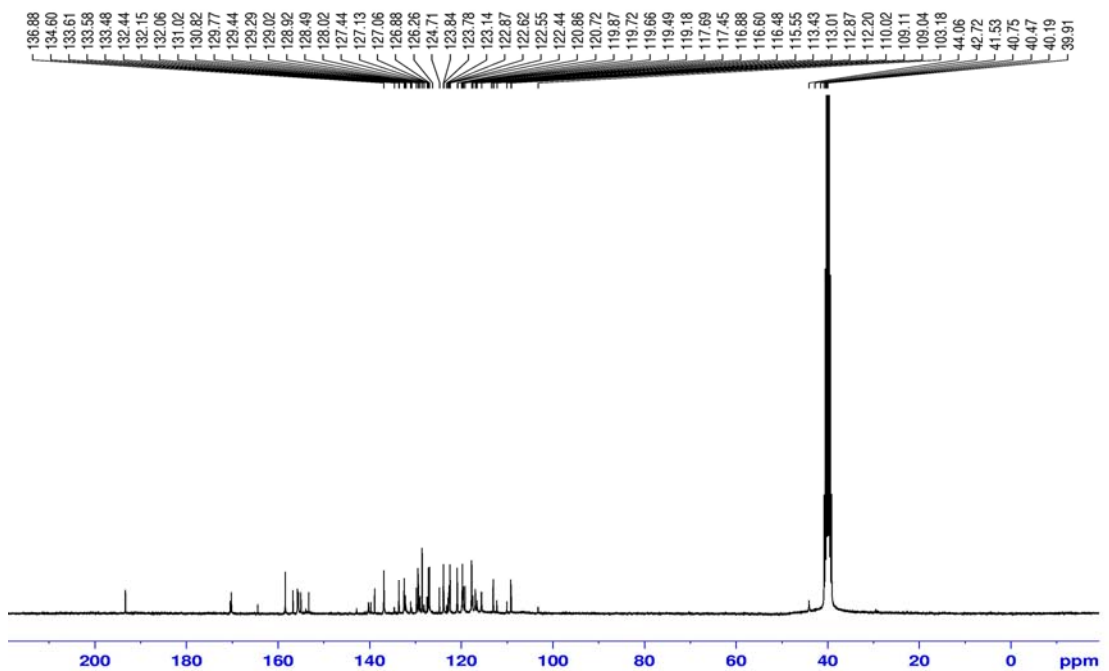


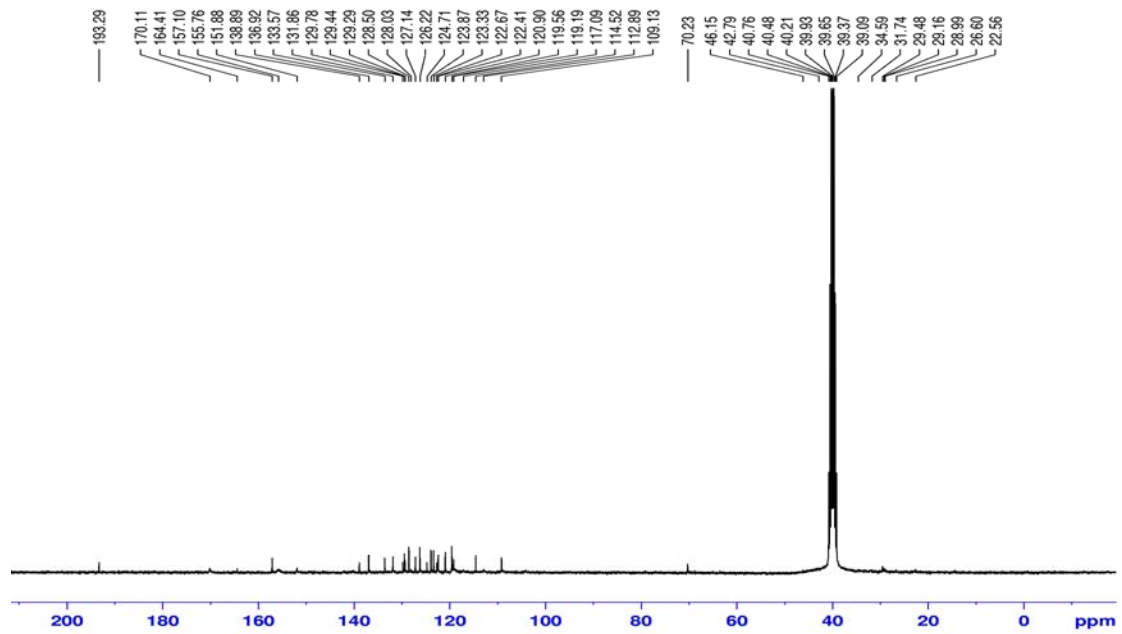
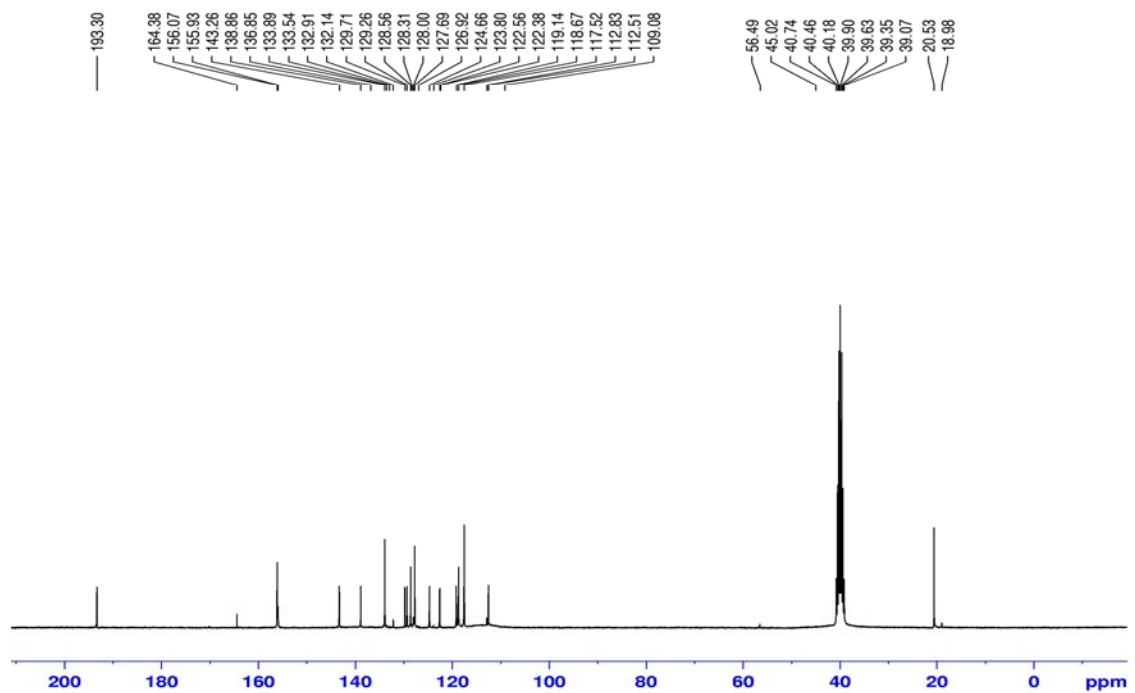
EK-12 ^1H -NMR SpektrumT-1 ^1H -NMR Spektrum

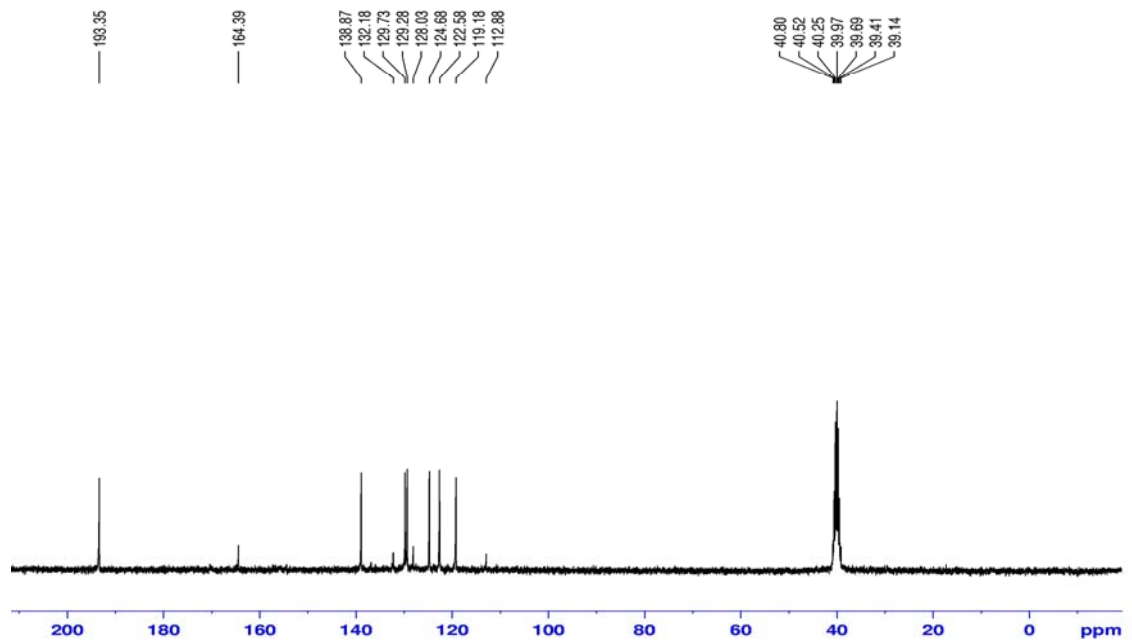
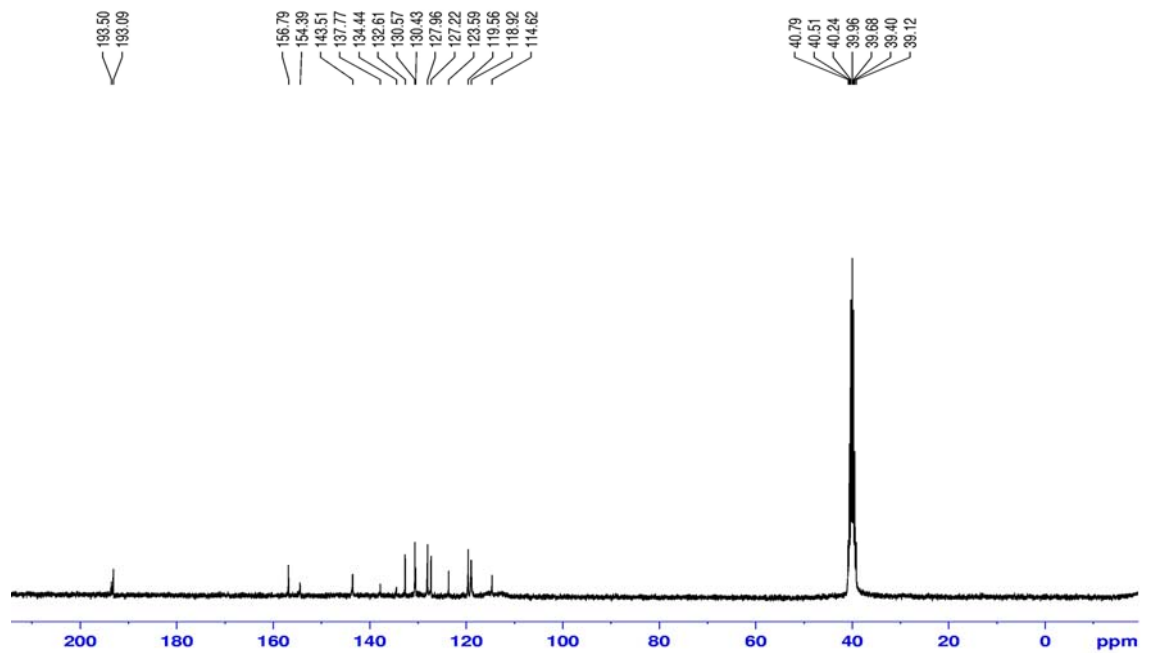
EK-13 ^1H -NMR SpektrumT-2 ^1H -NMR Spektrum

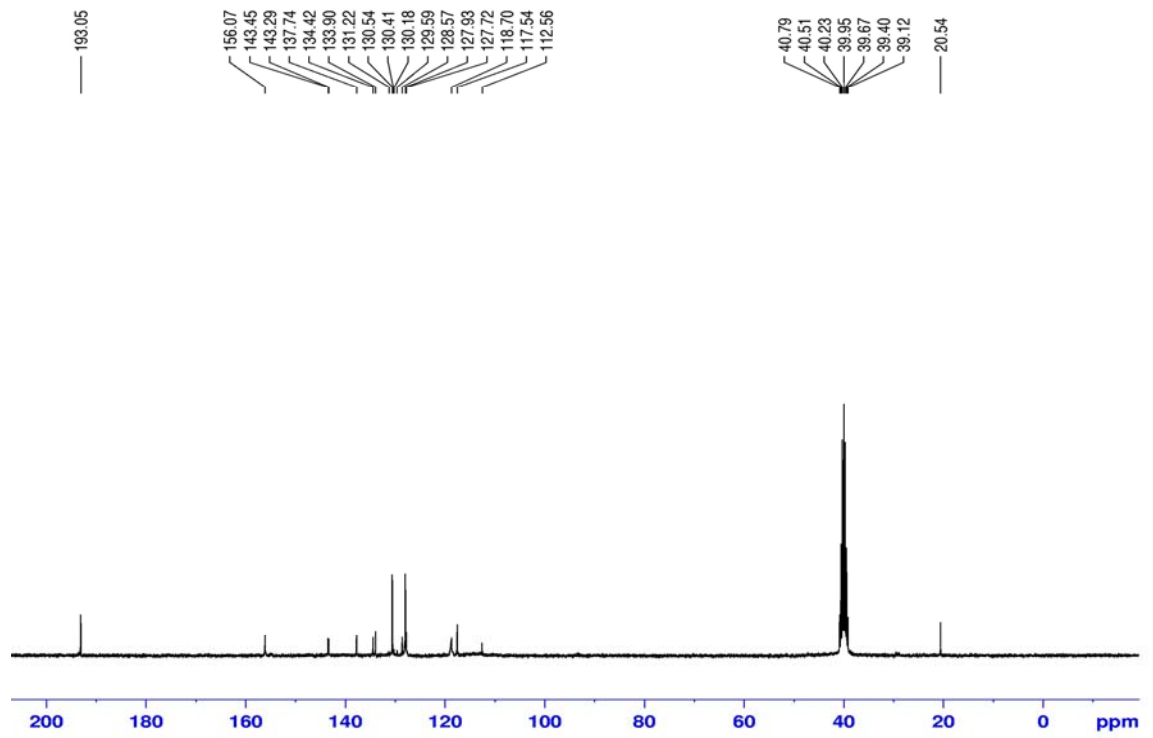
EK-14 ^1H -NMR SpektrumT-3 ^1H -NMR Spektrum

EK-15 ^{13}C -NMR SpektrumuS-1 ^{13}C -NMR SpektrumuS-2 ^{13}C -NMR Spektrumu

EK-16 ^{13}C -NMR SpektrumuS-3 ^{13}C -NMR SpektrumuN-1 ^{13}C -NMR Spektrumu

EK-17 ^{13}C -NMR SpektrumN-2 ^{13}C -NMR SpektrumN-3 ^{13}C -NMR Spektrum

EK-18 ^{13}C -NMR SpektrumT-1 ^{13}C -NMR SpektrumT-2 ^{13}C -NMR Spektrum

EK-19 ^{13}C -NMR SpektrumT-3 ^{13}C -NMR Spektrum

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : GÜNDOĞAN Elif

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 15.04.1986 Ankara

Telefon : 0 536 632 51 70

e-mail : elifgundogan@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü	-
Lisans	Gazi Üni. Fen Edebiyat Fakültesi	2008
Lise	Ayrancı Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2004

İs Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Kimya Öğretmeni	Özel sektör	2010-

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca.

Hobiler

Müzik dinlemek, yüzmek, kitap okumak.