**T.C.**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# YENİ MAKROSİKLİK SCHIFF BAZ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**DURSUN ŞAHİN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ**

**EDİRNE-2014**

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Doç.Dr. Gülay ŞEREN

Yrd.Doç.Dr. Gühergül ULUÇAM

Yrd.Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ

Tarih: 30/04/2014

**T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**ANORGANİK KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**
**DOĞRULUK BEYANI**

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

30/04/2014

Dursun ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi

Yeni Makrosiklik Schiff Baz Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

## ÖZET

Makrohalkalı bileşikler hayatımızda büyük önem taşıyan çoğu doğal ürünün yapısında bulunurlar ve bu yüzden de çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Schif-baz metal kompleksleri de özellikle biyolojik sistemlerde önemli rol oynarlar. Schif-baz komplekslerinin antitimör, antibakteriyal, antimikrobiyal, katalitik, enzimatik ve mesojenik özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada yapısında fenil grubu içeren diamin bileşiği ile yapısında fenil ve bifenil grubu bulunan aldehitler sentezlenerek, bu iki yapı kullanılıp Schif-baz kondenzasyonu ile yeni makrohalkalı koordinasyon bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligantlar ve metal tuzlarının reaksiyonlarından yeni bakır(II), nikel(II) ve paladyum(II) kompleksleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ligantların ve kompleks bileşiklerinin yapıları, Q-TOF Kütle Spektrumu, IR, $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, TG, iletkenlik ve manyetik suseptibilite ölçümlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır.

Yıl : 2014

Sayfa Sayısı : 116

Anahtar Kelimeler : Fenil, Bifenil, Ligand, Makrohalka Bileşikleri, Schiff Baz, Kompleks Bileşikler

Master Thesis

Synthesis of the New Macrocyclic Schiff Base Metal Complexes and Examination of their structure and properties

Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

## ABSTRACT

Heterocyclic compounds which have great importance in our lives and the structure of natural product are widely used in many different areas. Schiff base metal complexes are also a focus for scientific interest, due to their important role in biological systems and also Schiff base complexes are studied for their antitumor, antimicrobial, antiviral, catalytic, enzymatic and mesogenic characteristics., and represent an interesting model for metalloenzymes which efficiently catalyze the reduction of oxygen.

In this study, new macrocyclic coordination compounds were obtained from different diamino and dialdehayde compounds with transition metal ion controlled Schiff base condensations. New coordination compounds of copper(II), nickel(II) and palladium(II) were obtained with the reaction of these ligands and different some metal salts.

The structures of synthesised ligands and their complexes will be enlightened by using data obtained from Q-TOF MS, IR, 1H NMR, 13C NMR, DEPT spectrums, magnetic susceptibility, TG and elementel analysis.

Year : 2014

Number of Pages : 116

Keywords : Phenyl, Biphenyl, Ligand Macrocyclic Compound, Schiff Bases, Complexes Compounds.

# TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince çalışmalarımda her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince *h*er zaman yanımda olan, bilgileri ve yardımlarıyla her an beni destekleyen, dostluklarını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gül Pembe ÖĞRETMEN, Ar.Gör. Ali Osman KARATAVUK, Nurcihan TAN ve yüksek lisans çalışması boyunca gerek bilgi gerekse yakın ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilimdalı ve Kimya Bölümü hocalarıma, analiz sonuçlarında bana yardımcı olan TÜTAGEM çalışanları ve NMR analizlerim için Kimyager Tahir BAKKAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Yüksek Lisans yapmamda en büyük katkı sahibi olan her türlü desteği esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme gösterdikleri sabır, anlayış ve hoşgörü için sonsuz teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**


**BÖLÜM 1:** GİRİŞ 1

**BÖLÜM 2 :** GENEL BİLGİLER 3

**2.1.** Makrosiklik Bileşikler 3

**2.1.1.** Makrosiklik Bileşiklerin Sentezlenme Metodları 5

**2.1.1.1.** Seyreltik Çalışma Metodu 5

**2.1.1.2.** Kalıp Etkisi ( Templat Etki) 6

**2.2.** Schiff Bazları 9

**2.2.1.** Schiff Bazlarının Bulunuşu ve Gelişimi 11

**2.2.2.** Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması 12

**2.2.3.** Schiff Bazlarının Elde Edilme Yöntemleri 13

**a)** Karbonil Bileşiklerinin Primer Aminlerle Reaksiyonundan 13

**b)** Nitrillerin İndirgenmesinden 13

**c)** Fenollerin Nitrillerle Reaksiyonundan 14

**d)** Aminlerin Yükseltgenmesinden 14

**e)** C=N Bağlı Bileşikler ile Organometalik Bileşiklerin Reaksiyonundan 14

**f)** Aminoasitlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan 15

**g)** Ketonların Amonyak ile Reaksiyonundan 15

**2.2.4.** Schiff Bazlarının Koordinasyon Kimyasındaki Önemi 15

**2.2.5.** Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidroen Bağları 16

**2.2.6.** Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri 16

**2.2.7.** Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları 17

**2.2.8.** Schiff Bazı Bileşiklerinin Reaksiyonları 18

**BÖLÜM 3**: MATERYAL VE METHOD 27

**3.1.** Kullanılan Kimyasallar ve Çözücüler 27

3.2. Kullanılan Cihazlar 28

**BÖLÜM 4:** DENEYLER VE SONUÇLAR 29

**4.1.** $L^I$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi 31

**4.1.1.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit Bileşiğinin Elde Edilmesi 31
**4.1.2.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) İle 1,3-fenilendimetanamin(4) Bileşiklerinin Tepkimesi 32
**4.1.3.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) İle 1,3-fenilendimetanamin(4) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri 33
**4.2.** $L^{II}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi 34
**4.2.1.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit Bileşiğinin Elde Edilmesi 34
**4.2.2.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit(10) ile 1,3-fenilendimetanamin(4) Bileşiklerinin Tepkimesi 35
**4.2.3.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit(11) ile 1,3-fenilendimetanamin(4) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri 36
**4.3.** $L^{III}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi 37
**4.3.1.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin Bileşiğinin Elde Edilmesi 37
**4.3.2.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) İle 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))-dianilin(17) Bileşiklerinin Tepkimesi 38
**4.3.3.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))-dianilin(17) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri 39
**4.4.** $L^{IV}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi 41
**4.4.1.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit(10) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis

(sulfandiil))dianilin (17) Bileşiklerinin Tepkimesi 41
**4.4.2.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit(10) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen)) bis(sulfandiil))dianilin(17) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri 42
**BÖLÜM 5:** SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44
**5.1.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(17) Bileşiğinin Elde Sonuçları 44
**5.2.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) Bileşiğinin Elde Sonuçları 48
**5.3.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehit(10) Bileşiğinin Elde Sonuçları 52
**5.4.** $L^{I}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın (5) Elde Sonuçları 56
**5.5.** $L^{I}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (6) Sonuçları 61
**5.6.** $L^{I}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (7) Sonuçları 65
**5.7.** $L^{I}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (8) Sonuçları 68
**5.8.** $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın (11) Elde Sonuçları 71
**5.9.** $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (12) Sonuçları 76
**5.10.** $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (13) Sonuçları 80
**5.11.** $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (14) Sonuçları 83
**5.12.** $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (19) Sonuçları 86
**5.13.** $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (20) Sonuçları 90
**5.14.** $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (21) Sonuçları 93
**5.15.** $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (23) Sonuçları 95
**5.16.** $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (24) Sonuçları 98
**5.17.** $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (25) Sonuçları 101
**5.18.** Tartışma 104
**EK 1** Başlangıç Maddelerinin NMR Spektrumları 106
**EK 2** 1,3-Fenilendimetanamin Bileşiğinin NMR ve IR Spektrumları 109
**KAYNAKLAR** 110
**ÖZEÇMİŞ** 116

## SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---|---|
| Ark. | Arkadaşları |
| Ar | Aromatik |
| E.N. | Erime noktası |
| m | Multiplet |
| s | Singlet |
| d | Dublet |
| t | Triplet |
| $^0C$ | Santigrat derece |
| MHz | Megahertz |
| Hz | Hertz |
| mmol | Milimol |
| m/z | Kütle/yük |
| mg | Miligram |
| cm | Santimetre |
| $CDCl_3$ | Dötoro kloroform |
| δ | Kimyasal kayma |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| EtOH | Etil alkol |
| Ppm | Milyonda bir |

| | |
|---|---|
| BM | Bor magneton |
| THF | Tetrahidrofuran |
| g | Gram |
| NMR | Nükleer manyetik rezonans |
| IR | İnfrared spektroskopisi |
| J | Eşleşme sabiti |
| L | Ligant |
| M | Metal |
| μS | Mikro Siemens |
| TLC | İnce tabaka kromotografisi |
| UV | Ultraviyole spektroskopisi |
| TG | Termogravimetrik analiz |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

**Şekil 2.1**. Makrosiklik bileşik örnekleri 3
**Şekil 2.2.** Makrosiklik bileşiklerin yapısı 4
**Şekil 2.3.** Makrosiklik-metal iyonu etkileşimi 4
**Şekil 2.4.** Makrosiklik-iyon kompleksi 5
**Şekil 2.5.** Seyreltik çalışma metodu ile yapılan sentez 6
**Şekil 2.6.** Templat Etki 6
**Şekil 2.7.** Metal iyonunun templat reaksiyon mekanizması 7
**Şekil 2.8.** Templat Etkisi ile Makrohalka Eldesi 7
**Şekil 2.9.** [1+1] ve [2+2] Schiff bazı makrosiklik komplekslerinin metal template etkileri 8
**Şekil 2.10.** Schiff bazı genel oluşum reaksiyonu 9
**Şekil 2.11.** H.Schiff tarafından elde edilen schiff bazı 12
**Şekil 2.12.** Schiff bazlarının oluşum mekanizması 12
**Şekil 2.13.** Schiff bazı sentezi 13
**Şekil 2.14.** Nitrillerin indirgenmesiyle imin oluşumu 13
**Şekil 2.15.** Fenolün nitrille reaksiyonundan elde edilen imin 14
**Şekil 2.16.** Aminlerin yükseltgenmesiyle imin oluşumu 14
**Şekil 2.17.** Organometalik bileşiklerin C=N bağlı bileşiklerle reaksiyonu sonucu imin oluşumu 14
**Şekil 2.18.** Aminoasit ve aldehitin reaksiyonundan imin oluşum 15
**Şekil 2.19.** Ketonun amonyak ile reaksiyonundan imin oluşumu 15
**Şekil 2.20.** Orto hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi 16
**Şekil 2.21.** Metal – Salen kompleksi 16
**Şekil 2.22.** Schiff baz ligandı ve kompleksinin oluşum şeması 18
**Şekil 2.23.** Ligandın sentezi ve kompleksler için önerilen yapı 19
**Şekil 2.24.** Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi 20
**Şekil 2.25.** Templat etki ile schiff bazı oluşumu 21

**Şekil 2.26.** Sulukh Chandra ve Rajiv Kumar tarafından sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri 22
**Şekil 2.27.** Nasman tarafından sentezlenen makrosiklik kompleks 23
**Şekil 2.28.** Seçilen metal komplekslerine önerilen yapı 24
**Şekil 2.29.** Pd(II) komplekslerinin sentezi 25
**Şekil 2.30.** Sulekh Chandra ve Karuma Gupta'nın sentezledikleri Schiff bazı 26
**Şekil 4.1.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) bileşiğinin eldesi 31
**Şekil 4.2.** $\mathbf{L^{I}}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(5)** Sentez Mekanizması 32
**Şekil 4.3.** $\mathbf{L^{I}}$ ligantının metal komplekslerinin **(6), (7), (8)** sentez mekanizması 33
**Şekil 4.4.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**10**) bileşiğinin eldesi 34
**Şekil 4.5.** $\mathbf{L^{II}}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(11)** Sentez Mekanizması 35
**Şekil 4.6.** $\mathbf{L^{II}}$ ligantının metal komplekslerinin (**12**), (**13**), (**14**) sentez mekanizması 36
**Şekil 4.7.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşiğinin eldesi 37
**Şekil 4.8.** $\mathbf{L^{III}}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(18)** Sentez Mekanizması 38
**Şekil 4.9.** $\mathbf{L^{III}}$ ligantının metal komplekslerinin (**19**), (**20**), (**21**) sentez mekanizması 39
**Şekil 4.10.** $\mathbf{L^{IV}}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(22)** Sentez Mekanizması 41
**Şekil 4.11.** $\mathbf{L^{IV}}$ ligantının metal komplekslerinin (**23**), (**24**), (**25**) sentez mekanizması 42
**Şekil 5.1.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait IR spektrumu 45
**Şekil 5.2.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait $^{1}$H NMR spektrumu 46
**Şekil 5.3.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait $^{13}$C NMR spektrumu 47
**Şekil 5.4.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait IR spektrumu 49

**Şekil 5.5.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait $^{1}$H NMR spektrumu 50
**Şekil 5.6.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait $^{13}$C NMR spektrumu 51
**Şekil 5.7.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e(**10**) ait IR spektrumu 53
**Şekil 5.8.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e(**10**) ait $^{1}$H NMR spektrumu 54
**Şekil 5.9.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e(**10**) ait $^{13}$C NMR spektrumu 55
**Şekil 5.10.** $L^{I}$ ligantına (**5**) ait IR spektrumu 57
**Şekil 5.11.** $L^{I}$ ligantına (**5**) ait $^{1}$H NMR spektrumu 58
**Şekil 5.12.** $L^{I}$ ligantına (**5**) ait $^{13}$C NMR spektrumu 59
**Şekil 5.13.** $L^{I}$ ligantına (**5**) ait Q-TOF spekturumu 60
**Şekil 5.14.** $L^{I}$ ligantının Pd kompleksine (**6**) ait IR spektrumu 62
**Şekil 5.15.** $L^{I}$ ligantının Pd kompleksine (**6**) ait TG spektrumu 63
**Şekil 5.16.** $L^{I}$ ligantının Pd kompleksine (**6**) ait Q-TOF spektrumu 64
**Şekil 5.17.** $L^{I}$ ligantının Cu kompleksine (**7**) ait IR spektrumu 66
**Şekil 5.18. .** $L^{I}$ ligantının Cu kompleksine (**7**) ait Q-TOF spektrumu 67
**Şekil 5.19.** $L^{I}$ ligantının Ni kompleksine (**8**) ait IR spektrumu 69
**Şekil 5.20.** $L^{I}$ ligantının Ni kompleksine (**8**) ait Q-TOF spektrumu 70
**Şekil 5.21.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait IR spektrumu 72
**Şekil 5.22.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait $^{1}$H NMR spektrumu 73
**Şekil 5.23.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait $^{13}$C NMR spektrumu 74
**Şekil 5.24.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait Q-TOF spektrumu 75
**Şekil 5.25.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait IR spektrumu 77
**Şekil 5.26.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait TG spektrumu 78
**Şekil 5.27.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait Q-TOF spektrumu 79
**Şekil 5.28.** $L^{II}$ ligantının Cu kompleksine (**13**) ait IR spektrumu 81
**Şekil 5.29.** $L^{II}$ ligantının Cu kompleksine (**13**) ait Q-TOF spektrumu 82
**Şekil 5.30.** $L^{II}$ ligantının Ni kompleksine (**14**) ait IR spektrumu 84
**Şekil 5.31.** $L^{II}$ ligantının Ni kompleksine (**14**) ait Q-TOF spektrumu 85

**Şekil 5.32.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait IR spektrumu 87
**Şekil 5.33.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait TG spektrumu 88
**Şekil 5.34.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait Q-TOF spektrumu 89
**Şekil 5.35.** $L^{III}$ ligantının Cu kompleksine (**20**) ait IR spektrumu 91
**Şekil 5.36.** $L^{III}$ ligantının Cu kompleksine (**20**) ait Q-TOF spektrumu 92
**Şekil 5.37.** $L^{III}$ ligantının Ni kompleksine (**21**) ait IR spektrumu 94
**Şekil 5.38.** $L^{IV}$ ligantının Pd kompleksine (**23**) ait IR spektrumu 96
**Şekil 5.39.** $L^{IV}$ ligantının Pd kompleksine (**23**) ait TG spektrumu 97
**Şekil 5.40.** $L^{IV}$ ligantının Cu kompleksine (**24**) ait IR spektrumu 99
**Şekil 5.41.** $L^{IV}$ ligantının Cu kompleksine (**24**) ait Q-TOF spektrumu 100
**Şekil 5.42.** $L^{IV}$ ligantının Ni kompleksine (**25**) ait IR spektrumu 102
**Şekil 5.43.** $L^{IV}$ ligantının Ni kompleksine (**25**) ait Q-TOF spektrumu 103

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

Genel formülleri $RCH=NR^1$ olarak gösterilen ve bir amin ile aktif karbonil grubu içeren (aldehit veya keton) bileşiklerin kondenzasyonu sonucu oluşan bileşiklere "Schiff bazı" denilmektedir [1]. Schiff bazları metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabildiklerinden dolayı koordinasyon kimyasında çok önemli bir yere sahiptirler.

Genellikle Schiff bazlarının metal kompleksleri yüksek aktivite göstermektedirler. Bundan dolayı kanser tedavisi, ağrı kesici, antibakteriyel aktiviteler gibi tıp ve eczacılık alanlarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri, optik bilgisayarlar, sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, korozyon inhibatörü, boyar madde olarak boya endüstrisi, ve parfüm endüstrisi gibi değişik alanlarda da kullanılmaktadırlar.

Makrosiklik bileşiklerle ilgili ilk çalışma 1967 yılında C. J. Pederse'in taç eterlerle ilgili yaptığı bir çalışmadır. Pedersen, bu çalışmasıyla 1987'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Son yıllarda heteroatom içeren makrosiklik ligandların yapısı ve sentezi organik

kimya, anorganik kimya, çevre kimyası, ilaç kimyası ve koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle metallerin sudan uzaklaştırılmasında çeşitli metaller ile oluşturdukları komplekslerin kullanılması bu ligandların önemini daha da arttırmaktadır. Bu nedenle kullanılabilecek yeni ligandların ve bu ligandların komplekslerinin sentezlenmesi büyük önem taşımaktadır [2].

Bazı durumlarda fotosentez, depolama, moleküler oksijen taşınması ve bazı solunum sistemleri gibi birçok biyolojik fonksiyon için makrosiklik bileşiklerin türevleri tercih edilmektedir. Taç eterdeki oksijen donör atomunun kükürt veya azot

atomu ile yer değiştirilmesi ve halkada amit, ester, eter gibi farklı fonksiyonel grupların bulunması ile biyolojik sistemler için protein- metal bağlı modeller yapılabilmektedir [3].

Geniş uygulama alanına sahip olduklarından Schiff baz çalışmalarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmada da yeni schiff bazı ligantları ve bu ligantların bakır, nikel, paladyum kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu komplekslerin yapıları IR, $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, kütle spektroskopisi, elemental analiz, termogravimetrik analiz metodları kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

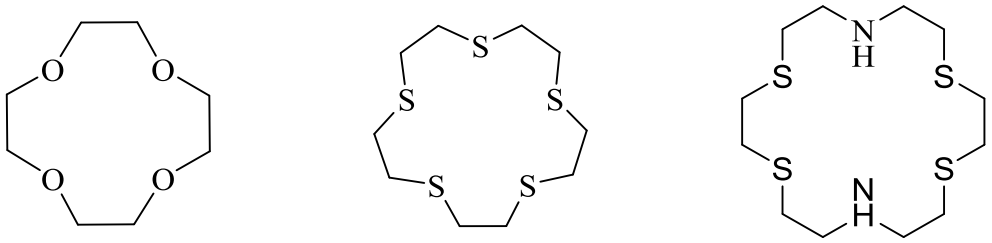
# BÖLÜM 2

# GENEL BİLGİLER

## 2.1.Makrosiklik Bileşikler

Yapısında en az dokuz atom bulunduran ve bunlardan en az üçünün donör karakterli olduğu halka sistemlerine makrosiklik bilesikler denilmektedir. Bu makrosiklik bileşikler aynı zamanda ligant olarak da bilinirler. Makrosiklik ligantların metal-iyon kimyası anorganik kimyanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Makrosiklik bileşikler sentezlenebildikleri gibi bir magnezyum kompleksi olan klorofil ve demir kompleksi olan hemoglobin gibi türevleri de doğada bulunabilmektedir [4].

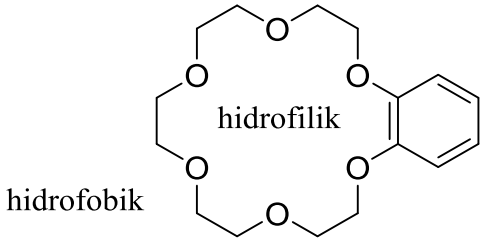
Makrosiklik halkada bulunan donör atomlar genellikle oksijen, azot, kükürt atomları olmakla birlikte az da olsa fosfor, arsenik ve silisyum atomlarına da donör atom olarak rastlanmaktadır. Ayrıca makrosiklik bileşikler tek tip donör atomları içerdikleri gibi karışık donör atomlarıda içerebilirler [5].




**Şekil 2.1.** Makrosiklik bileşik örnekleri

Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde iç tarafta elektronegatif veya elektropozitif bağ yapabilen atomlardan oluşan hidrofilik yapı, esnek olmayan bir boşluk (kavite) ve dış tarafta hidrofobik özelliği olan esnek bir çevreye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.2). Bu kavitenin büyüklüğü makrosiklik bileşikte bulunan atomların sayıları ile doğru orantılıdır [6]. Makrosiklik bileşikte üç donör atomu

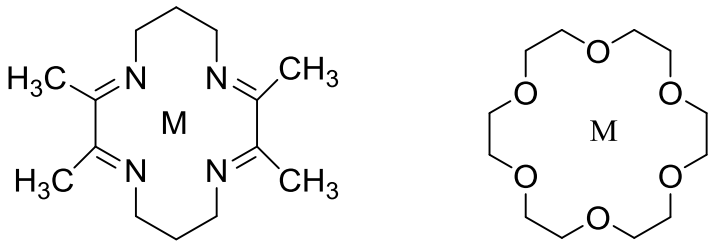
olduğunda dokuz-on üç üyeli, dört donör atomu olduğunda on iki-on yedi üyeli, beş donör atomu olduğunda on beş-on yedi üyeli ve altı donör atomu olduğunda on sekiz-yirmi beş üyeli makrosiklik halkalar oluşmaktadır [4].




**Şekil 2.2.** Makrosiklik bileşiklerin yapısı

Makrosiklik bileşikler alkali, toprak alkali ve geçiş metalleriyle kompleks oluşturuken "ser-sert, yumuşak-yumuşak" uyumuna göre hareket etmektedirler (Şekil 2.3). Burada sertlik kavramı elektronları çekirdek tarafından kutvetlice tutulan ve elektron hareketi zor olan, yumuşaklık kavramı ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetlice tutulmayan ve elektron hareketi kolay olan atom, molekül ve iyonlardan bahsedilmektedir [7].

Azot donör atomlarını içeren makrosiklik yapılar sert-yumuşak sınırındaki geçiş metal iyonları, yumuşak kükürt donör atomlarını içeren makrosiklik yapılar ağır metal iyonları, sert oksijen donör atomlarını içeren makrosiklik yapılar ise alkali metallleri ile koordine olabilmektedirler [7].



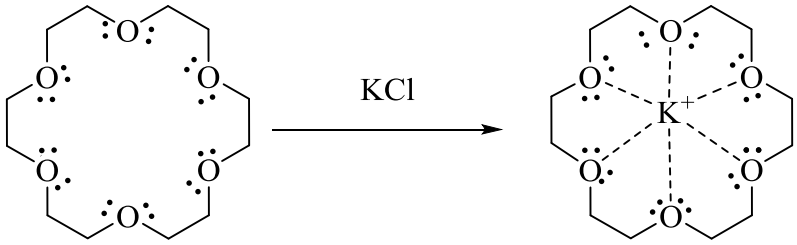

M= Ni (II), Pd (II), Pt (II)  M=Na, Li, K

**Şekil 2.3.** Makrosiklik-metal iyonu etkileşimi

Bir iyonun makrosiklik halkaya bağlanmasında iyon çapları büyük ölçüde önemlidir. Genellikle küçük bir kaviteye sahip olan makrosiklik halkalara küçük çaplı

iyonlar yerleşirken, büyük bir kaviteye sahip olan makrosiklik halkalara büyük çaplı iyonlar yerleşebilmektedir. Örnek olarak ortalama bir büyüklüğe sahip olan Benzo[18-taç-6] bileşiğinin $K^+$ ve $Ba^{+2}$ katyonları ile yapmış olduğu komplekslerin kararlılıkları diğer $Na^+$, $Rb^+$, $Cs^+$ katyonlarıyla yapmış olduğu komplekslerin kararlılığından daha yüksektir. Bunun nedeni ise $K^+$ ve $Ba^{+2}$ katyonlarının çaplarından dolayı makrosiklik halkanın kavitesine daha uygun olmalarıdır [6].

Katyonların makrosiklik halka ile kompleşleşmeleri, katyonun sahip olduğu pozitif yük ile makrosiklik halkanın sahip olduğu donör atomlara ait elektron çiftleri arasında meydana gelir (Şekil 2.4 ). Bazı durumlarda ise makrosiklik bileşikler anyonlar ile de kompleksleşmeye gidebilirler.




**Şekil 2.4.** Makrosiklik-iyon kompleksi

Birçok makrosiklik bileşik spesifik metal iyonları, anyonlar ya da nötr moleküllerin taşınması ve proteinlerin katalitik aktivitesinin anlaşılmasında yardımcı oldukları için doğal taşıyıcı bileşiklerin taklit edilmesi ile elde edildikleri düşünülmektedir [8].

Makrosiklik bileşikler biyokimya, malzeme bilimi, kataliz, kapsülleme, ulaşım ve hidrometalurjide meydana gelen moleküler süreçlerin anlaşılmasındaki rolleri nedeniyle artan bir ilgiye sahiptirler [8].

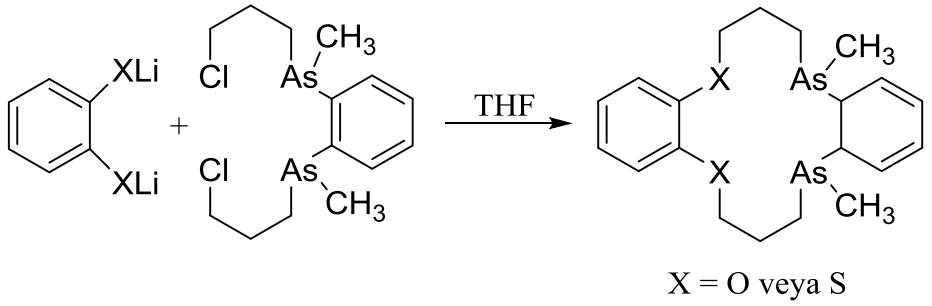
### 2.1.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezlenme Metodları

#### 2.1.1.1. Seyreltik Çalışma Metodu

Bu metodda metal iyonunun doğrudan bir etkisi yoktur. Sadece istenilen ürüne verebilecek A ve B reaktifleri seçilerek aşırı seyreltik bir ortamda aynı hızda ve çok yavaş bir şekilde damlatılarak ürün elde edilir ve bu metodla polimerik ürün oluşumu

engellenmiş olur. Bu yöntemin sakıncası, çok seyreltik bir ortamda son derece küçük miktarlarda çalışıldığı için ürünün düşük bir verimle elde edilmesi ve çok fazla çözücü kullanılmasıdır [9].

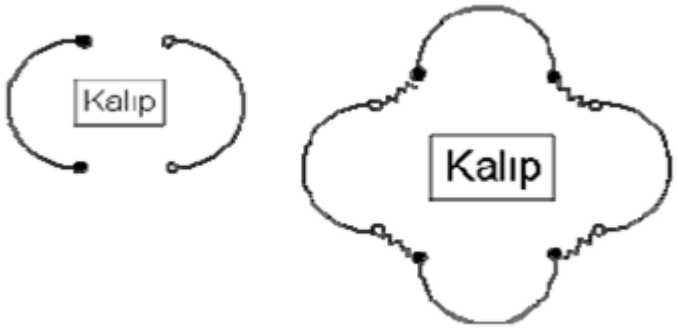
Bu metod ile yapılan bir çalışmada, çözücü olarak tetrahidrofuran ve gerekli reaktifler kullanılarak istenilen ürünler elde edilmiştir ( Şekil 2.6 ). Elde edilen ürünlerin verimleri %34 (X = O) ve %37 (X = S) dir [10].




**Şekil 2.5.** Seyreltik çalışma metodu ile yapılan sentez

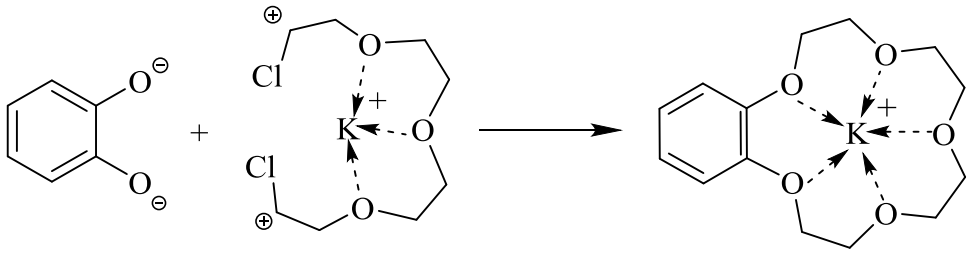
### 2.1.1.2. Kalıp Etkisi ( Templat Etki)

Seyreltik çalışma metodunun dezavantajlarından dolayı, bu metoda alternatif başka yollar aranmıştır. Metal iyonları kullanılarak kaynaşma reaksiyonları yapıldığında iki reaktifin aktif uçlarının birbirlerine doğru yönelmesi ve istenilen reaksiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Bu olaya kalıp (templat) etkisi denilmiş ve bu tip reaksiyonlarada templat reaksiyonları adı verilmiştir (Şekil 2.7) [9].



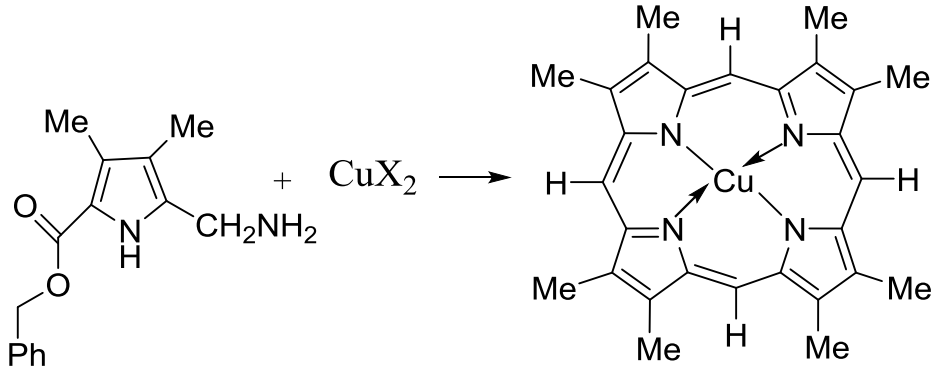

**Şekil 2.6.** Templat Etki

Metal iyonunun kompleks oluşturulması sırasında templat olarak kullanılmaktadır ve bu reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7**. Metal iyonunun templat reaksiyon mekanizması

1930'lu yılların ortalarından başlanarak korrin ve porfirinlerin template sentezi yapılmaya başlanmıştır. Bunlardan terpirrol ve terpirrolidinin metal kompleksleri elde edilmiştir. Özellikle Şekil 2.8 bu templat etkisine örnek olarak verilebilir [11].

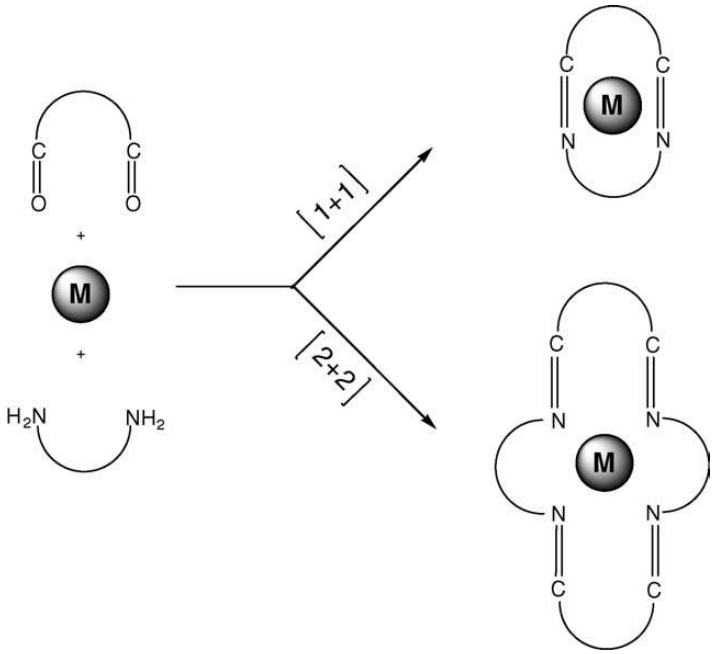


**Şekil 2.8.** Templat Etkisi ile Makrohalka Eldesi

Templat etkisi ile gerçekleşen reaksiyonlarda metal iyonunun varlığı reaksiyon mekanizmasını iki farklı şekilde etkilkeyebilir [12]. Birincisi metal iyonu, ürün ve reaksiyona girenlerin aynı anda bulunduğu karışımın içindeki halka ürünü ayırabilir. Böylelikle metal kompleksi olarak makrosiklik bileşik ayrılmış olur. Bunun sonucunda da metal iyonu dengenin konumunu değiştirmede etkili olmuştur. Bu duruma termodinamik templat etki denilmektedir. İkincisi metal iyonu sterik engelleri kontrol altına alarak elde edilmesi istenilen halkalı bileşiğin oluşumunu kolaylaştırır. Bu olaya da kinetik templat etki denilmektedir [4]. Supramoleküler kimyada, biyoanorganik kimya ve biyomedikal kimyada ayrışma ve kapsülleme gibi uygulama alanlarında makrosiklik bileşiklerin önemli olduğu görülmüş ve bu bileşiklerin sentezleri için farklı

yöntemler geliştirmeye çalışılmıştır. İdeal olarak bir makrosiklik kompleks oluşumu için daha önceden elde edilmiş olan makrosiklik liganta gerekli olan metal iyonunun eklenmesi ile oluşturulur. Bununla birlikte, makrosiklik bileşiğin doğrudan sentezi sırasında istenmeyen polimerizasyonların oluşması yada diğer yan ürünlerin baskın olması nedeni ile istenilen ürün düşük verimlerde elde edilebilir. Bu yüzden makrosiklik ligant komplekslerinin sentezi için reaksiyona girecek reaktif grupların aktif uçlarına metal iyonunun templat etki olarak yönlendirilmesi ile halka kapanması ve sonucunda da istenilen ürün elde edilebilir. Burada metal-ligant bağlarının oluşumu için uygun bir entalpi metal iyonu tarafından halkadaki multidentat ligantların olumsuz entalpisinin üzerinden gelir ve böylece halkalaşma reaksiyonunu gerçekleştirir [13,14].

Makrosiklik komplekslerin schiff baz sentezlerinde etkili bir metod, reaksiyonda sterik yönlendirme ile metal iyonu varlığında uygun dikarbonil bileşikleri ve primer diaminler arasında imin başı oluşturulmasıdır. Burada metal, templat etkisi göstererek [1+1] ya da [2+2] makrosiklik ürünler elde etmek için ligantların aktif uçlarının birbirlerine yönelmesini kolaylaştırarak kompleksi oluşturur [15].




**Şekil 2.9.** [1+1] ve [2+2] Schiff bazı makrosiklik komplekslerinin metal template etkileri

Burada molekül içi yoğunlaşmada [1+1] veya [2+2] makrosiklik komplekslerin elde edilmesi bazı nedenlere bağlıdır. Katyon ve ligantların donör atomlarının sayısı ve

yeri, zincir uzunluğu, halka büyüklüğü, ve metalin iyon yarıçapına kavitenin yeterli olup olmadığı gibi nedenler sıralanabilir. Bu tür komplekslerin sentezlerinde nadir toprak metal iyonlarının kullanıldığı görülşmüştür [15].

Templat reaksiyonlarının bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [9].

Avantajları:

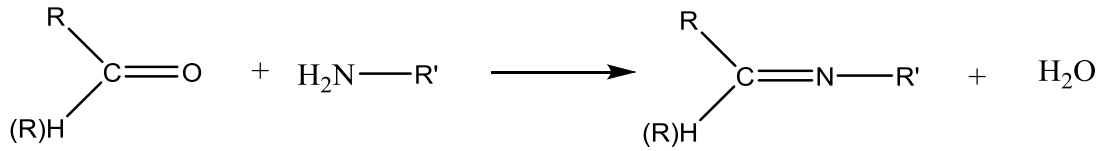
- Makrohalkalı bileşiklerinin metal komplekslerinin direk olarak reaksiyon ortamında elde edilmesi
- Elde edilmesi mümkün olmayan pek çok reaksiyonun templat etkisiyle gerçekleşebilmesi
- Seyreltik çalışma sorunluluğunun ortadan kalkarak çözücü kaybının engellenmesi ve verimin artırılması

Dezavantajları:

- Bütün metal iyonlarının templat etki göstermemesinden dolayı elde edilmesi istenen bir reaksiyon için uygun metalin bulunamaması
- Bazı durumlarda metal kompleksiyle birlikte elde edilen ürünün metalsiz kullanılması için metalin ortamdan uzaklaştırılamaması
- Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün istenilen kavite büyüklüğünden fazla olması.

### 2.2. Schiff Bazları

Genel formülleri $RCH{=}NR^1$ olarak gösterilen ve bir amin ile aktif karbonil grubu içeren (aldehit veya keton) bileşiklerin kondenzasyonu sonucu oluşan bileşiklere "Schiff Bazı" denilmektedir [1]. Burada bir çift bağ oluşmaktadır ve bu bağa imin yada azometin bağı adı verilmektedir. Reaksiyonda kullanılan karbonil bileşiği aldehit ise azometin, kullanılan karbonil bileşiği keton ise imin bağı denilmektedir [16,17].




**Şekil 2.10.** Schiff bazı genel oluşum reaksiyonu

Schiff Bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarak da bilinirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu esnasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verebilirler. Schiff bazları oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilirler, fakat bunun için amin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikincil bir fonksiyonel grubun bağlı olması gereklidir. Bu grup çoğu zaman hidroksil grubudur [18]. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak Schiff bazları ve özellikle de aromatik aldehitlerden oluşan iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu zaman, rezonans nedeniyle bu bileşikler kararlıdırlar [19].

Primer aminlerle imin bileşikleri oluşturmada aldehitler ketonlardan daha kolay reaksiyon verirler. Ketonların daha zor reaksiyon vermelerinin nedeni aldehitlere kıyasla sterik bakımdan daha engelli bir yapıya sahip olmasıyla açıklanabilmektedir [20]. Ketonlardan imin bileşiklerinin elde edilebilmesi için, katalizör seçimi, uygun reaksiyon sıcaklığının sağlanması ve uygun pH aralığı gibi faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir [21].

Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşikler olarak bilinirler. Amin ve karbonil reaktiflerine bağlı olan gruplar rezonans ve elektron çekici gruplar ise Schiff bazları o kadar kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğü için çözücü türleri ve ortamın pH'ı Schiff bazı bileşiklerinin oluşumunda önemli derecede etkilidirler [22].

Schiff bazlarının oluşturduğu koordinasyon bileşikleri günümüzde çok çalışılmaktadır. Yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligantlar donör atomlarla merkez atoma bağlanarak koordinasyon bileşiklerini oluştururlar ve Schiff bazı ligandları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu meydana getirirler. Bu özellikler sayesinde kompleks bileşikler vermeleri kolaylaşmaktadır [18].

Schiff bazlarının asıl önemi, metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyonlar verebilmesidir. İçerdiği aktif uçlardan metale elektron transfer edilmekte ve kompleks oluşturulmaktadır. Schiff bazları genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olan iki ya da üç dişli ligand olarak davranırlar [23].

Yalın haldeki Schiff bazlarının yapılarının tam olarak bilinmesi, metal komplekslerinin yapılarının açıklanabilmesinde oldukça önemlidir. Böylelikle kompleksleşmede ortam pH'ı, çözücü etkisi, taotomerik denge oluşum dereceleri ve hidrojen bağları gibi kompleks oluşumana olumlu yada olumsuz etki eden nedenleri açıklamak için son derece önemlidir. Bunun yanında Schiff bazlarının erime noktaları ve çözünürlükleri bağlı gruplardan etkilenir. Örneğin; hidrojen bağının kuvvetini arttıran gruplar yapıya bağlandığında Schiff bazının erime noktasının arttığı ve çözünürlüğün azaldığı, hidrojen bağının kuvvetini azaltan gruplar bağlandığında ise erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı görülmüştür [24].

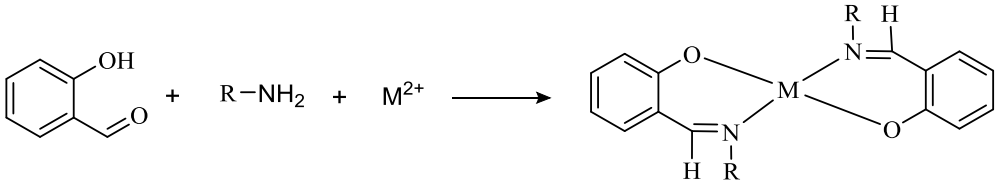
Benzen, diklorometan, THF veya asetonitril ortamında, bazı Schiff bazlarının asit varlığında katalitik etki ile oluştukları görülmüştür. Ayrıca da başlangıç maddelerinin stokiyometrik oranlarının farklı olması sonucu simetrik olmayan Schiff bazlarının oluşmasına neden olmaktadır. Schiff bazının oluşmasında gerekli koşullar sağlanmassa hidroliz olarak tekrar başlangıç maddelerine dönüşme olasılığı vardır. Bunun için Schiff bazı eldesinde ortamda su bulunmaması istenir ve genellikle susuz ortamlarda çalışılır [25].

### 2.2.1. Schiff Bazlarının Bulunuşu ve Gelişimi

Schiff bazları ilk defa 1964 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir ve adı bu kimyacıdan dolayı Schiff bazları olarak kullanılmaktadır [26]. Schiff bazları ligant olarak ilk defa Pfeiffer tarafından kullanılmışlardır [27]. Bu koordinasyon bileşikleri açısından çok önemli bir olay olarak görülmektedir. Bunun nedeni daha önce ligand olarak $CN^-$, $NH_3$, $C_2O_4^{-2}$ gibi küçük moleküllü ligantları kullanılmasıdır. Schiff bazlarının yapılarının açıklanması ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1940'lı yıllarda başlamış ve günümüzde halen daha devam etmektedir. 1979 yılında yapılan bir çalışmada 2-aminopiridin, o- aminofenol ve m-aminofenol'ün salisilaldehid ile meydana getirdikleri Schiff bazlarının protonasyon sabitleri ölçülmüş ve söz konusu Schiff bazlarının oluşum eğrilerinden yararlanılarak imin protonunun ve fenolik protonun basamaklı olarak dissosiye oldukları görülmüştür [28].

Schiff bazı salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınarak herhangi bir alifatik primer aminle alkollü ortamda az miktardaki NaOH ya da $CH_3COONa$

varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması ile N-alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri sentezlenmiştir [29].

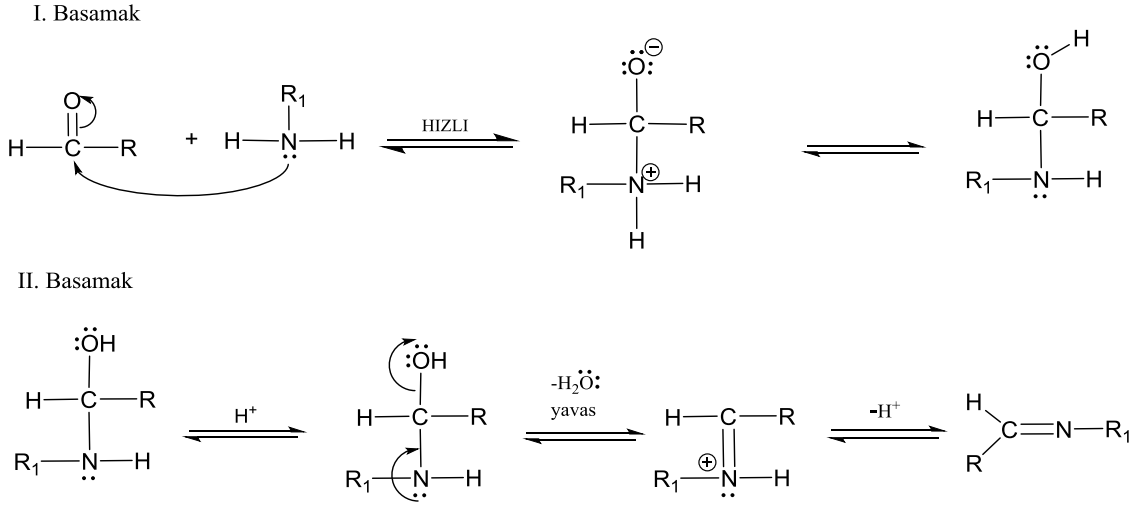


**Şekil 2.11.** H.Schiff tarafından elde edilen schiff bazı

1987 yılında Gündüz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, N-salisiliden-2-hidroksianilin bileşiklerinin asitlik ve bazlığına sübstitüentlerin etkileri incelenmiştir ve bu Schiff bazlarında hidroksil gruplarına göre 4-pozisyonunda –H, -Cl, -Br ve -$NO_2$ gruplarının bağlı olduğu durumun, hidroksil grubunun asitliğinin ve imin azotunun bazlığının nasıl değişiklik gösterdiği incelenmiştir. Sübstitüentlere göre bazikliğin $NO_2$>Br>Cl>H sırasına göre azaldığı bulunmuştur [30].

### 2.2.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta karbonil grubuna nükleofilik özelliğe sahip amin grubu katılır. Sonrasında azot bir proton kaybederken, oksijene bir proton katılır. İkinci basamakta ise ptoronlanarak –OH a dönüşen oksijen atomu su olarak ayrılır.




**Şekil 2.12.** Schiff bazlarının oluşum mekanizması

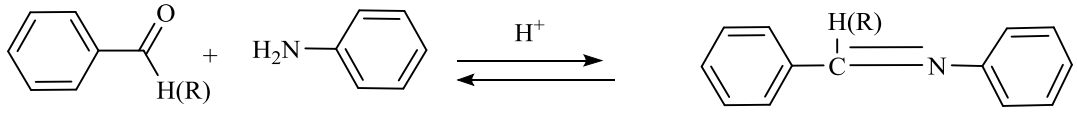
İmin oluşumu pH' ya bağlıdır. pH <3 olduğunda aminin tuzu oluşur ve serbest amin derişimi ihmal edilecek kadar düşer ve böylece normalde hızlı olan 1. Basamak yavaşlar ve tepkime mekanizması için hızı belirleyen basamak olmuş olur [31].

### 2.2.3. Schiff Bazlarının Elde Edilme Yöntemleri

Schiff bazlarının eldesinde bir çok yöntem kullanılmaktadır.

**a ) Karbonil Bileşiklerinin Primer Aminlerle reaksiyonundan**

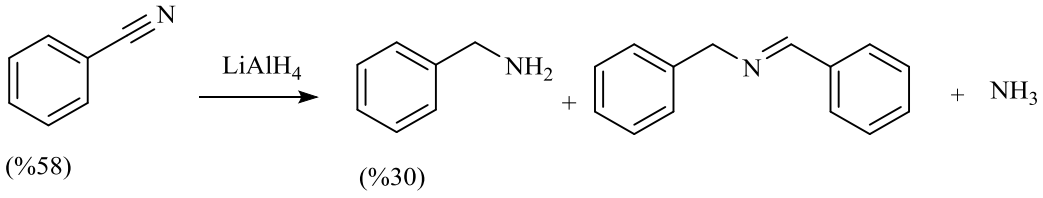
Schiff bazlarının eldesinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Karbonil bileşikleri olarak salisilaldehit, fenoller, o-hidroksi naftaldehit, 4-propanoil, diformil gibi bileşikler kullanılırken amin bileşikleri olarak genellikle diaminler ve alkil aminler kullanılmaktadır. Aromatik aminler ile aldehitlerden meydana gelen imin bilesikleri alifatik bilesiklerden meydana gelen iminlerde daha stabildir ve hidrolize karsı daha dirençlidirler.




**Şekil 2.13.** Schiff bazı sentezi

**b ) Nitrillerin İndirgenmesinden**

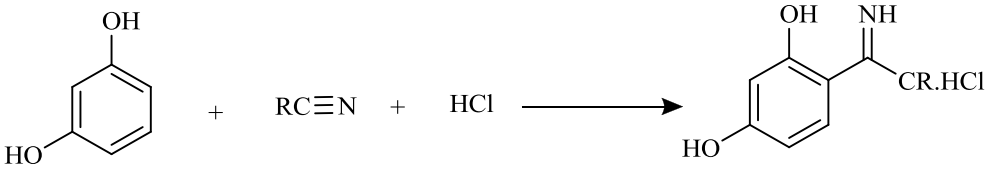
THF ortamında $LiAlH_4$ çözeltisinin aromatik nitrilleri amin ve imin oluşturmak üzere indirgediği görülmüştür. Reaksiyon sonucunda yan ürün olarak amonyak oluştuğuda görülmüştür.




**Şekil 2.14.** Nitrillerin indirgenmesiyle imin oluşumu

**c ) Fenollerin Nitrillerle Reaksiyonundan**

Alkil ya da aril siyanürlerin, fenollerle hidroklorik asit veya çinko klorür katalizörü kullanılarak yüksek verimle iminler sentezlenmiştir. Reaksiyon fenol ve nitrili eterde çözerek hidrojen klorürle doyurmak suretiyle elde edilmiştir.




**Şekil 2.15.** Fenolün nitrille reaksiyonundan elde edilen imin

**d ) Aminlerin Yükseltgenmesinden**

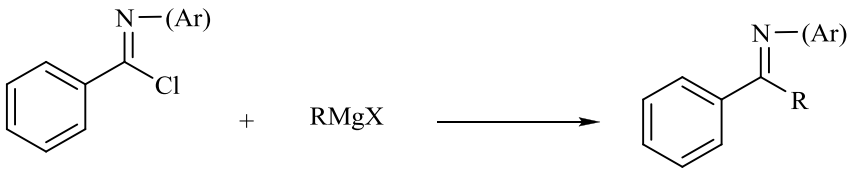
Primer veya sekonder alifatik aminlerden peroksitler veya hidroperoksitler kullanılarak iminler elde edilebilir.




**Şekil 2.16.** Aminlerin yükseltgenmesiyle imin oluşumu

**e ) C=N Bağlı Bileşikler ile Organometalik Bileşiklerin Reaksiyonundan**

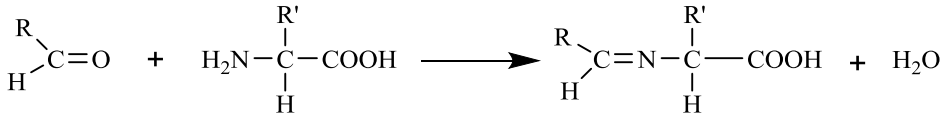
Cl-C-N-benzilideanilinler'deki klor atomunun Grignard reaktifinin aril veya alkil grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimlerde iminler elde edilmektedir.




**Şekil 2.17.** Organometalik bileşiklerin C=N bağlı bileşiklerle reaksiyonu sonucu imin oluşumu

**f ) Aminoasitlerin Aldehitlerle Reaksiyonundan**

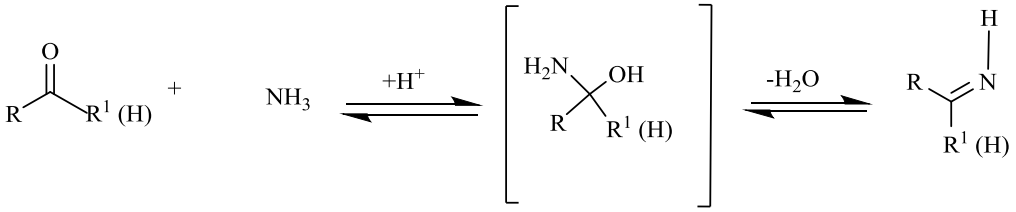
Amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu sonucunda iminler elde edilmektedir.



**Şekil 2.18.** Aminoasit ve aldehitin reaksiyonundan imin oluşum

**g ) Ketonların Amonyak ile Reaksiyonundan**

Ketonların asit katalizörlüğünde amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vermesi sonucu iminler oluşabilir. Bu reaksiyonla elde edilen iminler zamanla polimerleşebildikleri için çok kararalı bileşikler değildirler.



**Şekil 2.19.** Ketonun amonyak ile reaksiyonundan imin oluşumu

**2.2.4. Schiff Bazlarının Koordinasyon Kimyasındaki Önemi**

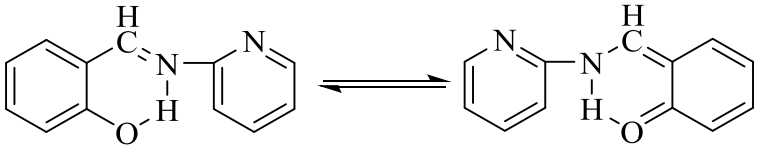
Bir metal iyonunun, elektron verebilen bir ligant ile bağ yapması sonucu oluşan maddelerin konfigürasyonları, yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyası için önemlidir [32].

Koordinasyon kimyasında genellikle ligant olarak kullanılan Schiff bazlarının O ve N donör atomları arasındaki moleküller arası hidrojen bağları, metal komplekslerinin oluşmasında önemli bir role sahiptirler [33]. Çok sayıdaki Schiff baz kompleksleri sahip oldukları ilginç ve önemli özelliklerinden dolayı incelenmektedirler. Bu özelliklerinden bazıları; oksijen donör atomunu ters yönde bağlama yetenekleri, hidroksilden (O) imin (N) atomlarına proton transfer ederek katı halde fotokromizm ve termokromizm özelliği göstermeleri, bazı toksik metallere karşı kompleksleşme yetenekleri olarak gösterilebilirler [34].

Schiff bazlarının kolay uygulanabilirlikleri, pratik olarak rahatlıkları, ağır metallerle kompleks yapabilme özelliklerinden dolayı son yıllarda bu konuda hazırlanmış çok sayıda araştırma bulunmaktadır [35].

### 2.2.5. Schiff Bazlarında Molekül İçi Hidrojen Bağları

Moleküller arası ve molekül içi olmak üzere iki çeşit hidrojen bağı vardır. Orto hidroksi grubu içeren aromatik bileşiklerden elde edilen Schiff bazlarında iki çeşit molekül içi hidrojen bağı (N-H···O veya N···H-O) görülmektedir. İmin grubuna ait azot atomu ile bu gruba göre orto pozisyonunda bağlı olan OH grubu arasında oluşan hidrojen bağlarının oluşumu stereokimyaya bağlı ve de kısadır. OH grubuna göre bazı mesafelerde bulunan hidrojen atomu tamamen azot atomuna transfer olabilmektedir. Diğer bir ifadeyle enol-imin - keto-amin dengesi kuvvetli olarak keto-amin yönüne yönelmektedir [35].

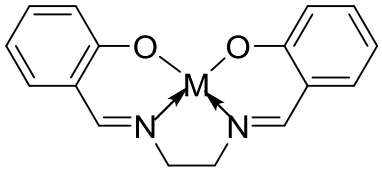



fenol-imin keto-amin

**Şekil 2.20.** Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi

### 2.2.6. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ondokuzuncu yüzyılın ortalarından itibaren Schiff bazların metal kompleksleri sentezlenmeye başlanmıştır. N,N'-etilen bis(salisilideniminato)(Salen) ilk örneği olarak verilebilir [36].




**Şekil 2.21.** Metal – Salen kompleksi

Schiff bazlarının içerdiği C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden biri, metallerle şelat özellik göstererek kararlı kompleskler oluşturabilmeleridir. Metal-şelat oluşumu önemli biyolojik aktivitelerde yer almaktadır. Diğeri ise, imin bağında bulunan azot atomu üzerindeki çiftleşmemiş elektron çiftini merkez atoma vererek koordine kovalent bağ oluşumunu sağlar. Azot atomunun π orbitalleri metal iyonlarının d orbitalleriyle geri bağlanma yapabilir. Bu yüzden azot atamonu içeren bu grup hem σ

donör hem de π donör-akseptör olarak davranabilir. Bu sayede oluşan kompleksler daha kararlı olurlar [37].

Schiff bazlarının geçiş metalleriyle oluşturdukları kompleksler yüksek kararlılıkları ve yüksek verimlerle kolayca sentezlenmelerinden dolayı organik maddeler açısından önemli oksidasyon katalizörleri olarak kullanılmaktadırlar. Bundan dolayı Schiff bazı geçiş metal kompleksleri yaygın kullanılmaktadırlar [38].

### 2.2.7. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Schiff baz ligantlarının ve metal komplekslerinin çok çeşitli uygulama alanları vardır. Enzimatik ve kataliz reaksiyonlarının geliştirilmesinde önemli bir yere sahiptirler [39,40,41]. Elektron çekici grup içeren ligantların meydana getirdiği metal komplekslerin biyoloik aktiviteleri oldukça yüksektir. Bütün bakır içeren komplekslerin antibakteriyel aktivite gösterdiği ve özellikle hidroksi grubu içeren Schiff bazı ve komplekslerinin çok yüksek aktiviteye sahip oldukları gözlemlenmiştir [42,43].

Schiff bazlarından bulunan C=N grubundan dolayı korozyon önleyici olarak kullanılırlar [44]. Schiff bazlarının daha önceden bakır, çelik ve alüminyum için etkili bir korozyon inhibitörü olarak kullanıldıkları belirlenmiştir [45,46,47,48].

Bazı Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite gösterdiği anlaşıldıktan sonra tıp dünyasında önemli bir yer almıştır. Aromatik aminlerden elde edilen Schiff bazı kompleksleri kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar [49]. Amino asitlerden elde edilen birçok Schiff bazının kalay kompleksinin antitümör ve antibakteriyel aktivite gösterdiği görülmüştür [50].

Shi ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada 5-kloro-salisilaldehitten bir dizi Schiff bazı sentezleyerek bunların antimikrobiyal özelliklerini incelemişler ve inceleme sonunda bu bileşiklerin potansiyel antimikrobiyel özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir. Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktivitelerinin artmasına genellikle yapıda bulunan hidrofilik veya aromatikliğe bağlı grupların neden olduğu görülmüştür [51].

Schiff bazları geçiş metal kompleksleri hariç renksiz katılardır. Bu özelliklerinden dolayı Schiff bazlarının metal kompleksleri boyar madde özelliği de gösterirler. Örneğin; 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen Schiff

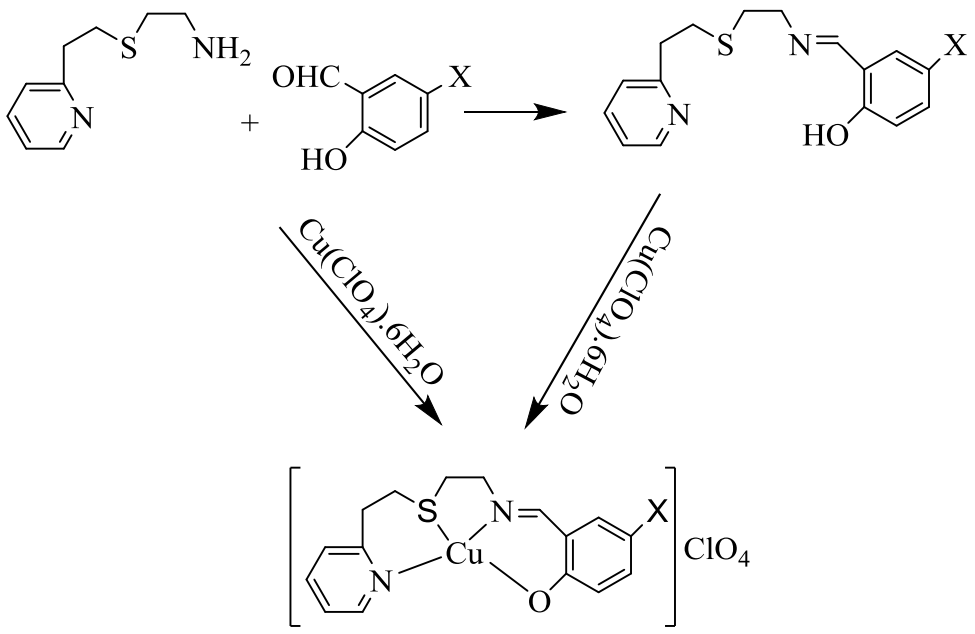
bazının $Ni^{+2}$ ve $Cr^{+3}$ ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği gösteren bileşikler olduklarından dolayı boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar [52,53].

Schiff bazları polimerik membran içerisinden iyon taşıyıcı rol oynamaktadırlar. Schiff bazlarının geometrisi ve içindeki boşluk, konuk-konak kompleksleşmesini ve lipofilik geçişi kontrol etmektedir. Özel iyonlar için kararlılık, duyarlılık ve önemli seçicilik sağlarlar. Bu yüzden literatürde Schiff bazlarının, $Gd^{3+}$ , $Tb^{3+}$ , $Ce^{3+}$ , $Nd^{3+}$ , $La^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Eu^{3+}$ gibi nadir toprak metalleri tespiti konusunda önemli çalışmalarına rastlanmaktadır [54].

Schiff baz komplekslerinin Pt kompelsklerinin antitümör etki gösterdiği bulunmuştur [55]. Bunun yanında schiff baz kompleksleri tarım ve teknoloji alanındada yaygın olarak kullanılmaktadırlar [56].

### 2.2.8. Schiff Bazı Bileşiklerinin Reaksiyonları

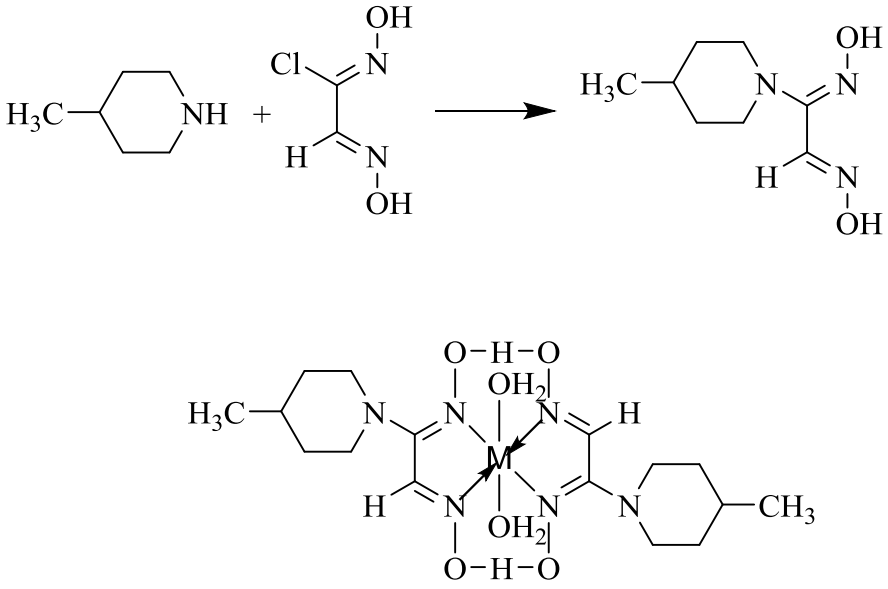
Daneshvar ve arkadaşları, 5-fenilazo salisilaldehit, 5-iyodo-salisilaldehit ve 1-(2-piridil)-3-tiya-5-amino pentan bileşiklerini kullanarak direk Schiff bazı ve Cu metali varlığında templat reaksiyonu ile Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapısını FTIR, $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR ve X-ray kristalografisiyle açıklanmıştır [57].




X= I, Br, $NO_2$, $OCH_3$, $N_2Ph$

**Şekil 2.22.** Schiff baz ligandı ve kompleksinin oluşum şeması

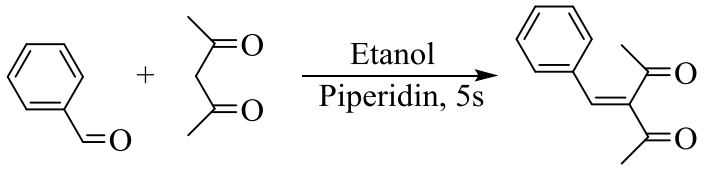
Kömürlü ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada 4-metilpiperidin ve antiklorogliokSim bileşikleri kullanılarak bir ligand elde edilmiş ve bu ligantın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR ile açıklamış ve metal:ligand oranının 1'e 2 olduğunu ayrıca da metal atomuna 2 tane su molekülünün bağlandığını elemental analiz ve TGA analizleri ile belirlemişlerdir. Elde edilen metal komplekslerinin manyetik susebtibilite değerlerine bakılarak hepsinin paramanyetik özellik gösterdiğini ve genel sonuçlara bakılarak da yapının oktahedral geometriye sahip olduğunu saptamışlardır [58].



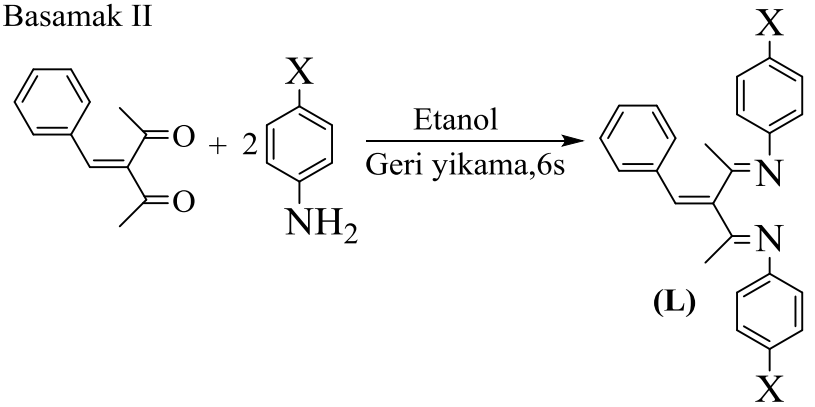

**Şekil 2.23.** Ligandın sentezi ve kompleksler için önerilen yapı

Raman ve Pravin Şekil 2.24'te verilen Schiff bazı ve komplekslerini 3 basamakta elde etmişler ve bunların yapılarını FTIR, NMR, UV-Vis, element analizi, kütle ve EPR tekniklerini kullanarak açıklamışlardır. Ayrıca bağlanma şeklini belirlemek için emilim titrasyonu, elektrokimyasal analizleri ve viskozite ölçümlerini de kullanmışlardır. Daha sonra sonuçlara göre DNA ile ligandlar ve bunların komplekslerinin etkileşimleriyle aralarında bağlayabilen bir interkalasyon modu saptanmış ve de metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite gösterdikleri de görülmüştür [59].

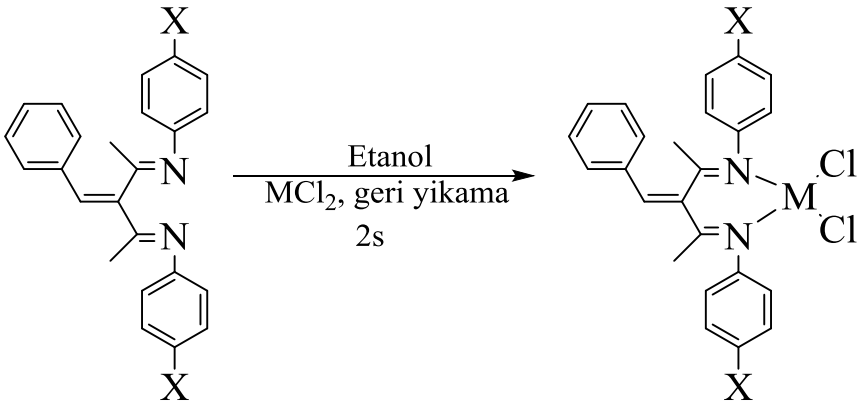
Basamak I




Basamak II



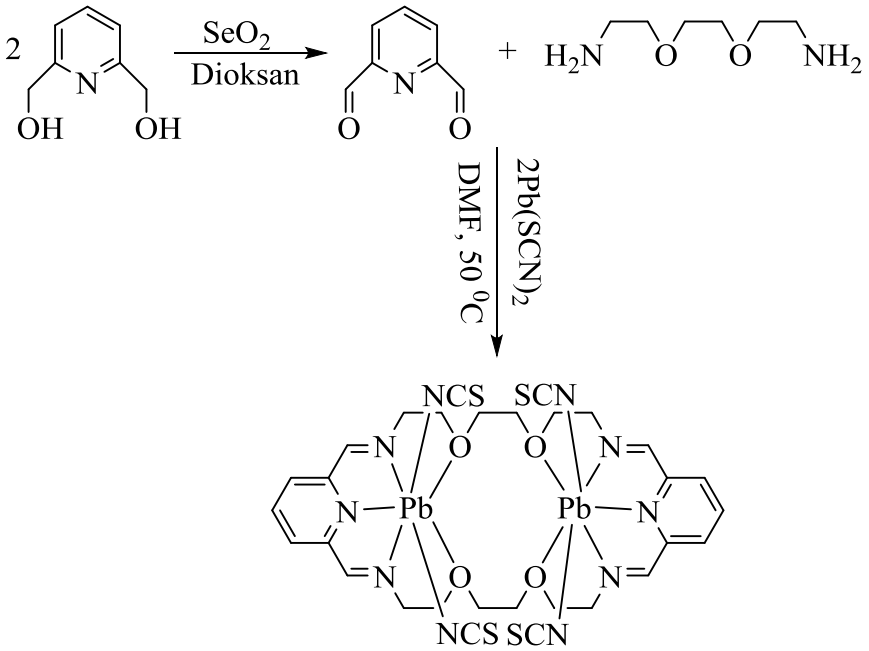

Basamak III




| M | X | Kompleks |
|---|---|---|
| Cu(II)/Zn(II) | $-NO_2$ ($L^1$) | $[CuL^1Cl_2]/[ZnL^1Cl_2]$ |
| Cu(II)/Zn(II) | -H ($L^2$) | $[CuL^2Cl_2]/[ZnL^2Cl_2]$ |
| Cu(II)/Zn(II) | -OH ($L^3$) | $[CuL^3Cl_2]/[ZnL^3Cl_2]$ |
| Cu(II)/Zn(II) | $-OCH_3$ ($L^4$) | $[CuL^4Cl_2]/[ZnL^4Cl_2]$ |

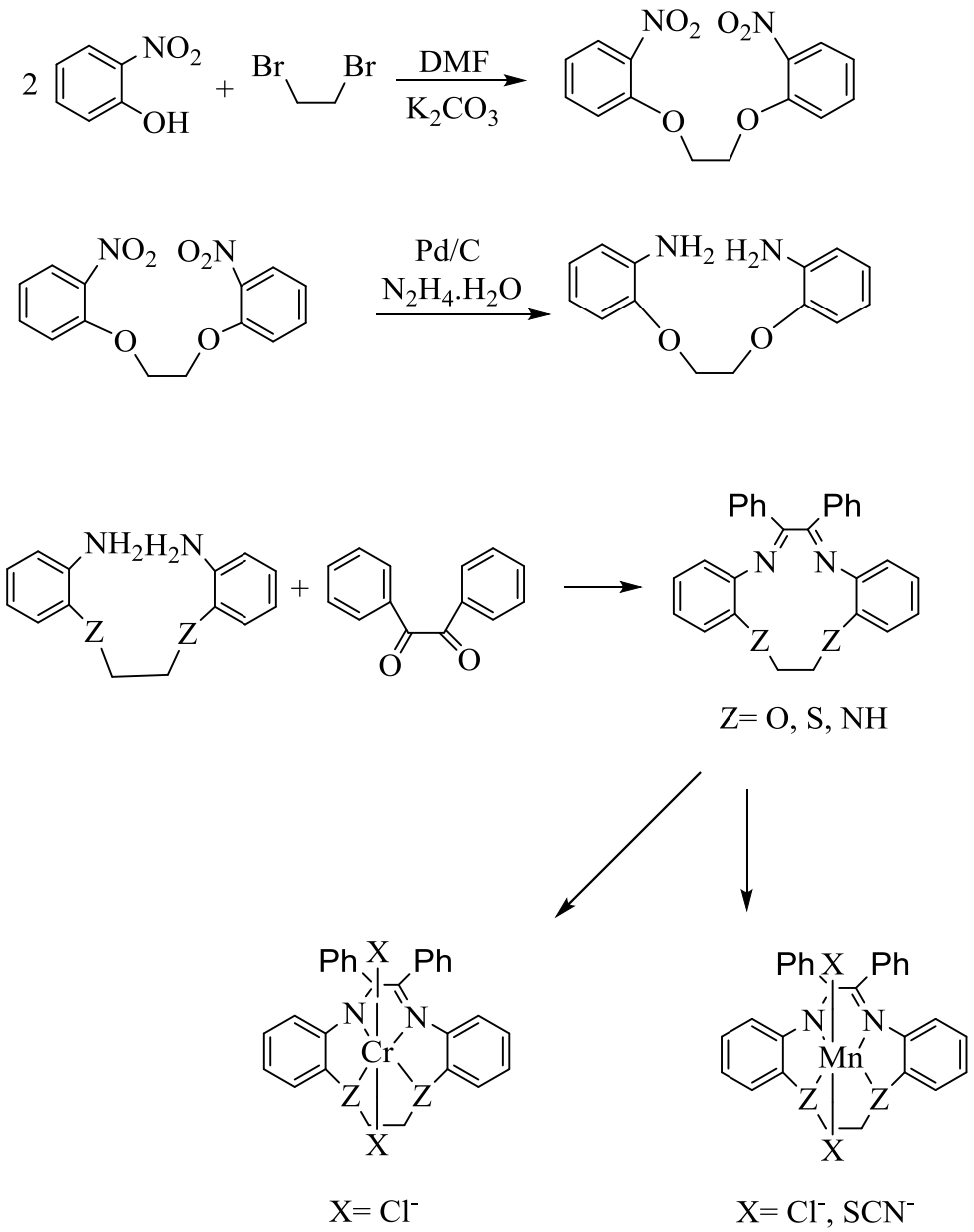
**Şekil 2.24.** Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi

Alam ve Mahbubul yaptıkları bir çalışmayla 2,6-bis(hidroksimetil) piridini $SeO_2$ ve dioksan kullanarak aldehite çevirmişler ve $Pb(SCN)_2$ bileşiğini templat olarak kullanarak 1,2-bis(2-aminoetoksi) etan bileşiğini aldehite bağlamışlardır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 2 tane Pb metali bağlandığı ortaya çıkmıştır [60].




**Şekil 2.25.** Templat etki ile schiff bazı oluşumu

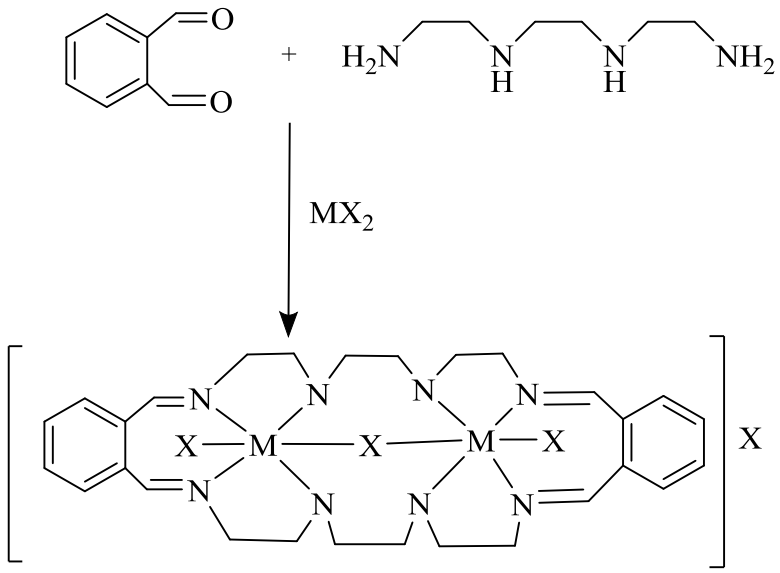
Chandra ve Kumar Şekil 2.26'da reaksiyonları verilen makrosiklik Schiff bazlarının krom(III) ve mangan(II) komplekslerini sentezlemişler ve bu kompleksleri IR, Kütle spektrumu, $^1H$ NMR, elektronik spektrum, manyetik ölçümler ve molar iletkenlikle karakterize etmişlerdir. Bu komplekslerden, krom(III) komplekslerinin molar iletkenliklerinin olduğu fakat mangan(II) komplekslerinin ise olmadığı saptanmıştır. Yapılan analizler sonucunda bu komplekslerin altı koordineli oktahedral yapıda oldukları belirlenmiştir [61].




**Şekil 2.26.** Sulukh Chandra ve Rajiv Kumar tarafından sentezlenen Schiff bazları ve metal komplekslerı

Nasman, trietilentetraamin ile ftalaldehiti Co, Ni, Cu, ve Zn metal iyonlarının varlığında template reaksiyonundan makrosiklik kompleksler elde etmiştir. Elde ettiği kompleksleri elementel analiz, IR, $^{1}$H NMR ve UV-vis spektroskopik çalışmaları, iletkenlik ve manyetik ölçümlerle karakterize etmiştir. İletkenlik ölçümü sonucu bütün metal komplekslerin iletken özellik gösterdiğini ispatlamıştır. Co kompleksinin havaya karşı duyarlı olduğu bulunmuştur. IR spektrumunda 1580- 1620 $cm^{-1}$ arasında bütün komplekslerin (C=N) gerilme titreşiminin görülmesi Schıff bazı komplekslerin

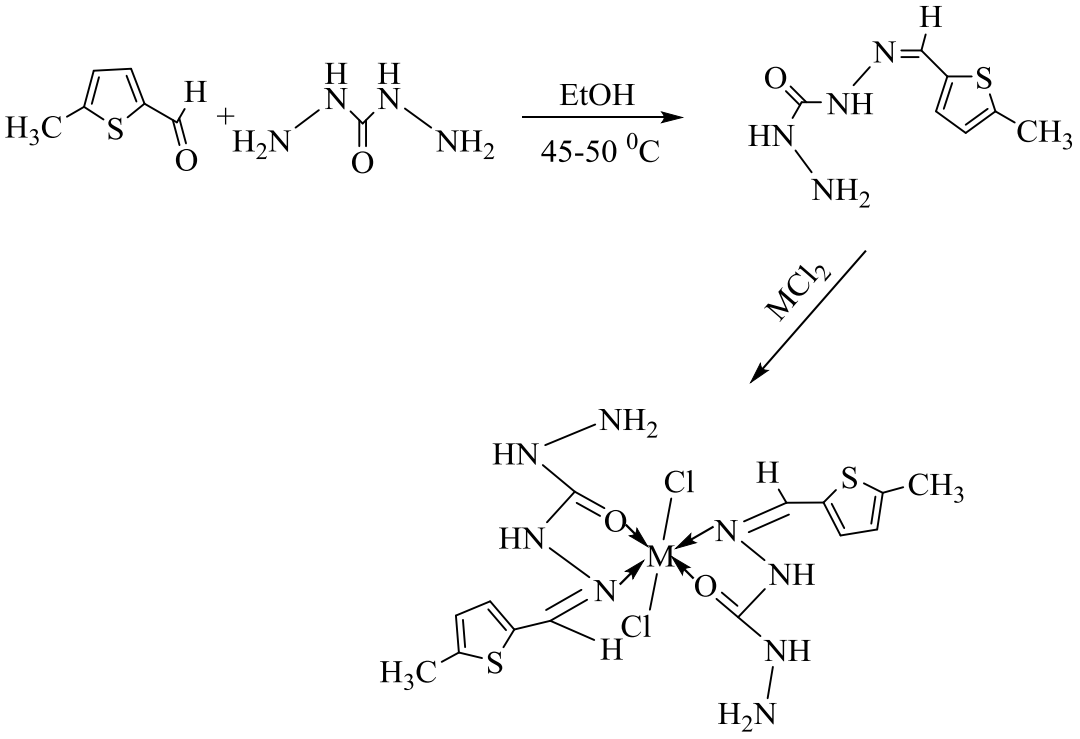
oluştuğunun göstergesidir. $^{1}H$ NMR'a bakıldığında ise 8.43-8.48 ppm'de imin protonunun görülmesi aynı şekilde yapıyı desteklemektedir [62].




M: Co, Ni, Cu, Zn X:Cl,Br

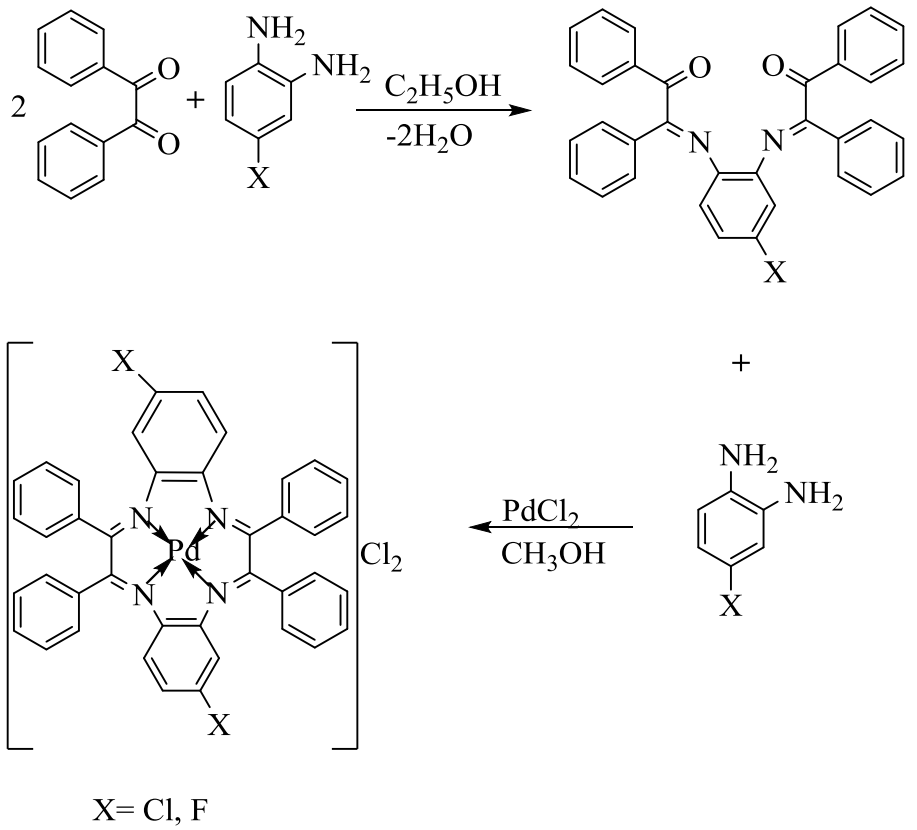
**Şekil 2.27.** Nasman tarafından sentezlenen makrosiklik kompleks

Harinath ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma da ise 5-metil tiyofen-2-karboksaldehit-karbohidrazon ve bunun $[M(L)_2X_2]$ (X = Cl) stokiyometrisine sahip Cu (II), Cd (II), Ni (II) ve Zn (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligand ve metal kompleksleri IR, $^{1}H$ NMR, ESR spektrum analizleri ve molar iletkenlik çalışmaları ile açıklanmıştır. Molar iletkenlik verileri komplekslerin elektrolit olmadığını göstermiş ve antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde ise bakır kompleksinin diğer komplekslerden daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [63].




**Şekil 2.28.** Seçilen metal komplekslerine önerilen yapı

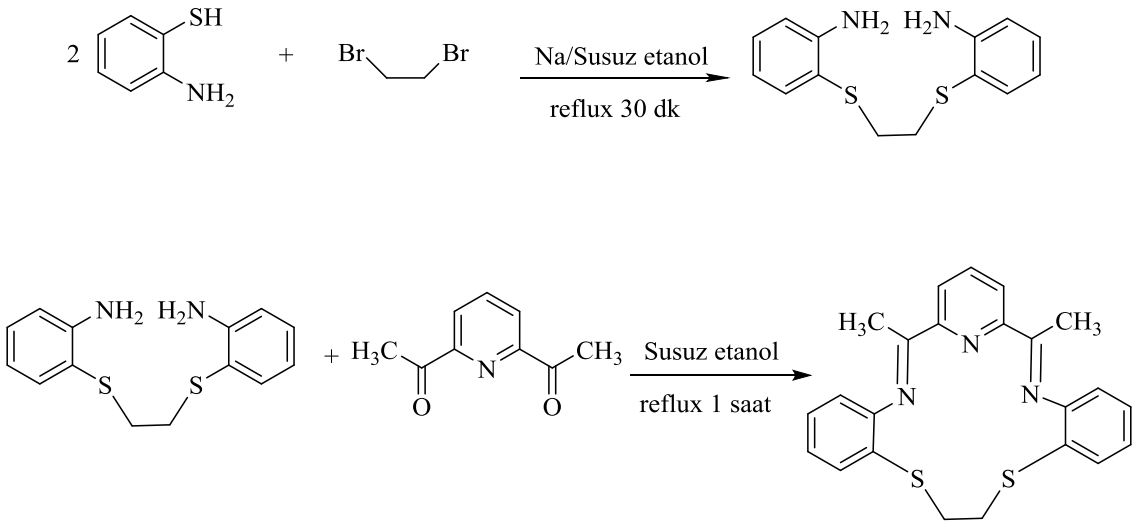
Masih ve Fahmi'nin çalışmasında 4-kloro 1,2-fenilendiamin ve 4-floro 1,2-fenilendiamin benzil ile reaksiyona sokularak bis(benzil)4-kloro 1,2-fenilen diamin ve bis(benzil)4-floro 1,2-fenilendiamin bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra templat reaksiyonundan faydalanarak, 4-kloro 1,2-fenilendiamin ve 4-floro 1,2-fenilendiamin bileşiklerini de bağlayıp yeni Pd(II) kompleksleri elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapıları IR, $^{1}$H NMR, elektronik spektrumu, iletkenlik ölçümü ve X-ray toz difraksiyonu ile açıklanmıştır. Metal etrafında karedüzlemsel geometri görülmüş ve komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin yüksek olduğu saptanmış ve böcek öldürücü madde olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir [64].




X= Cl, F

**Şekil 2.29.** Pd(II) komplekslerinin sentezi

Chandra ve Gupta Şekil 2.30'da reaksiyonu verilen makrosiklik Schiff bazını ve bu makrosiklik Schiff bazının $Cr^{III}$, $Mn^{II}$, $Fe^{III}$, $Co^{II}$, $Ni^{II}$ ve $Cu^{II}$ komplekslerini elde etmişlerdir. Bu ligand ve kompleksler elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik süsseptibilite, IR, elektronik spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu komplekslerin DMSO içindeki molar iletkenlikleri ölçüldüğünde Mn, Ni, Cu ve Co kompleksleri 1:1, Cr ve Fe ise 1:2 oranına uygun elektrolit oldukları; Mn, Co, Ni ve Cu. komplekslerinin [MLCl]Cl yapısına, Cr ve Fe $[MLCl]Cl_2$ yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. IR spektrumları incelendiklerinde ise 1600-1700 $cm^{-1}$ aralığında imine ait C=N gerilme titreşimlerinin görülmesi ve başlangıç maddelerinin aldehit ve amin değerlerinin görülmemesi muhtemel yapının oluştuğunu göstermektedir [65].




**Şekil 2.30.** Sulekh Chandra ve Karuma Gupta'nın sentezledikleri Schiff bazı

# BÖLÜM 3

# MATERYAL VE METOD

## 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Çözücüler

| | | |
|---|---|---|
| 1 | 2-aminotiyofenol | Aldrich |
| 2 | 1,2-bis(bromometil) benzen | Aldrich |
| 3 | 1,3-bis(bromometil) benzen | Merck |
| 4 | 4,4'-bis(klorometil)-1,1'-bifenil | Aldrich |
| 5 | 2-hidroksibenzaldehit | Merck |
| 6 | 1,3-fenilendimetanamin | Aldrich |
| 7 | Potasyum hidroksit | Merck |
| 8 | Diklorometan | Merck, Tekkim |
| 9 | $CDCl_3$ | Merck |
| 10 | DMSO-$d_6$ | Merck |
| 11 | Etanol | Merck, Tekkim |
| 12 | Etil asetat | Tekkim |
| 13 | Hekzan | Tekkim |
| 14 | %35'lik Hidroklorik asit | Merck |
| 15 | Kloroform | Merck, Tekkim |
| 16 | Magnezyum sülfat | Merck |
| 17 | Metanol | Merck, Tekkim |
| 18 | Silika jel 60 (70-230 mesh) | Merck |
| 19 | Sodyum karbonat | Merck |
| 20 | Potasyum karbonat | Tekkim |
| 21 | Palladyum Klorür | Merck |
| 22 | Bakır (II) perklorat-hekzahidrat | Merck |
| 23 | Nikel (II) Perklorat-hekzahidrat | Merck |

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

1. ETÜV: Mıdo / 2 / Al marka 0 - 240 O C termostatlı.

2. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: Chıttern Scıentıffıc firması yapımı 4 kademeli sıcaklık, 10 kademeli hız ayarlı.

3. ROTAVAPOR: Buchı Laboratoriums technik AGCH 9200.

4. VAKUM POMPASI: Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası BS 2212.

5. VAKUM DESİKATÖRÜ: Sanplatec Corp marka vakum desikatörü.

6. TERAZİ: Gec Avery virgülden sonra 4 haneli maksimum 330 gramlık hassas terazi.

7. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018 (-760 mmHg) Vakummetre (250°C)

8. ERİME NOKTASI TAYİN CİHAZI: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı

9. ULTRASONİK BANYO: Elma E 30 H Elmasonic marka ultrasonik banyo

10. UV LAMBASI: Vılber Lourmat marka uv lambası

11. ARGON TÜPÜ

12. NMR CİHAZI (Varian 300 MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi)

13. IR CİHAZI: Perkin Elmer Frontier FT-IR FIR Spectrometer ve Gladia ATR

14. İLETKENLİK ÖLÇÜM CİHAZI: Meter Lab

15. MAGNETİK SÜSEBTİBİLİTE CİHAZI: Scherwood Scientific

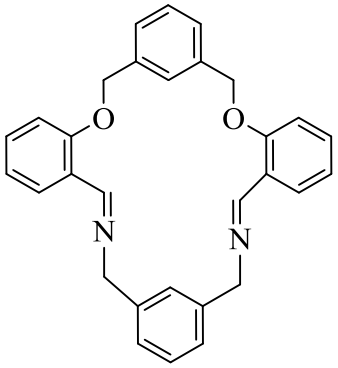
16. KÜTLE ANALİZ CİHAZI: Q-TOF: AB-SCİEX Triple TOF 4600 System

17. TG Cihazı: Seiko SII TG-DTA 6300-TG/DTA Termogravimetrik Analiz Cihazı

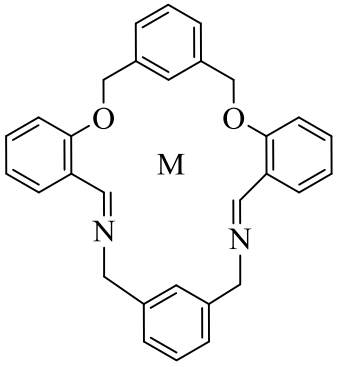
# BÖLÜM 4

## DENEYLER ve SONUÇLAR

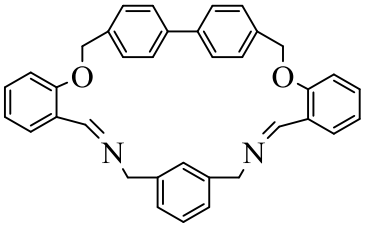
Aşağıda sentezlenmesi düşünülen $L^{I}$, $L^{II}$, $L^{III}$ ve $L^{IV}$ ligantları direk sentez yöntemi kullanılarak elde edilmeye çalışıldı, direk sentez yöntemiyle elde edilemeyen ligantlar ise metal varlığında templat etki kullanılarak elde edildi. Aynı zamanda bu ligantların Pd, Cu, Ni kompleksleri de elde edilmeye çalışıldı.



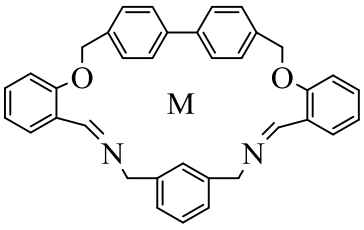

$L^{I}$



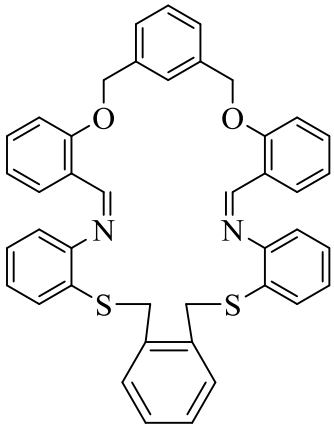

M= Pd, Cu, Ni



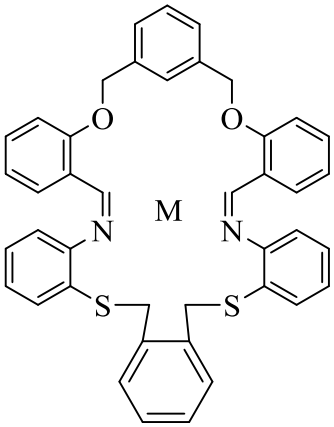

$L^{II}$



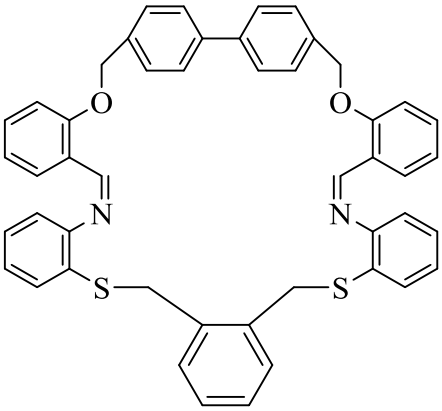

M= Pd, Cu, Ni



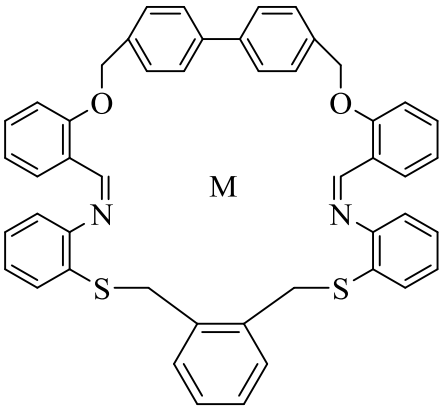

$L^{III}$




M= Pd, Cu, Ni



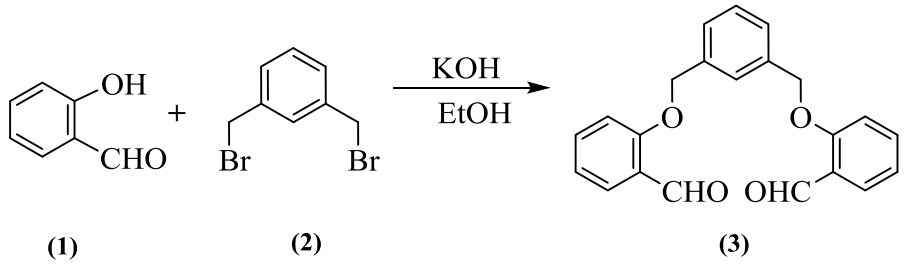

$L^{IV}$




M= Pd, Cu, Ni

## 4.1. $L^I$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi

### 4.1.1. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(3) Bileşiğinin Elde Edilmesi




**(1)** **(2)** **(3)**

**Şekil 4.1**. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) bileşiğinin eldesi

Etanol (5 mL) bulunan iki boyunlu balona, KOH (0.15g, 2.5 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Tepkime ortamına, etanol ile seyreltilmiş salisil aldehit(**1**) bileşiği (0.27 ml, 2.5 mmol ) damlatma hunisi yardımıyla 1 saat süre boyunca damla damla ilave edildi. Bu süre sonunda tepkime ortamına etanolde çözünmüş 1,3-bis(bromometil)benzen(**2**) bileşiği ( 0.327 g, 1.25 mmol ) 1 saat içinde eklendi. Sıcaklık yavaş yavaş artırılarak tepkimeye dört saat boyunca geri yıkama yapılarak devam edildi. Tepkime TLC [Etil asetat: Hekzan (1:2)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı çökelek süzülerek alındı ve sudan kristallendirildi. Oluşan beyaz renkli kristaller vakum etüvünde kurutuldu.

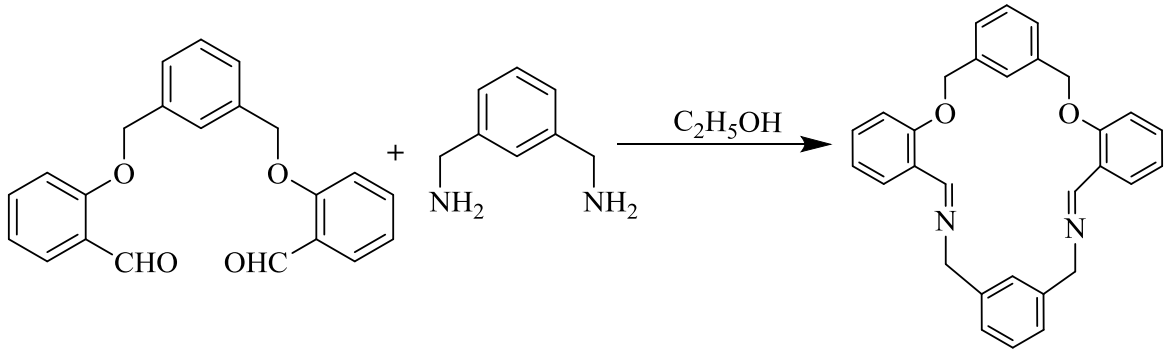
**Kapalı Formülü:** $C_{22}H_{18}O_4$ (**3**), MA: 346.38 g/mol (0.4g, %94 verim),E.N.: 117-123 $^0$C [66].

**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3100-2878 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1666 cm$^{-1}$ υ (C=O), 1597 cm$^{-1}$ υ (C=C).

**$^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 10.54 (s, 2H), 7.87 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.57-7.55 (m, 7H), 7.45 (s, 1H), 7.07, (t, J=8.3 Hz, 2H), 5.21 (s, 4H).

**$^{13}$C NMR (75 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 189.89 (C), 161.07, 136.95, 136.18, 129.46, 128.86, 127.40, 126.27, 125.37, 121.40, 113.18 (C), 70.42 ($CH_2$).

### 4.1.2. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (3) ile 1,3-fenilendimetanamin (4) Bileşiklerinin Tepkimesi




**(3)** **(4)** **(5), ($L^I$)**

**Şekil 4.2. $L^I$** Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(5)** Sentez Mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi)) dibenzaldehid(**3**) (0.11g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra 1,3-fenilendimetanamin(**4**) (0.044g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edildi ve 4-5 saat geri yıkama yapıldı. Beyaz kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı**.**

**Kapalı Formülü:** $C_{30}H_{26}N_2O_2$(**5**), MA: 446.55 g/mol (0.099g, %68 verim), EN: 81-85 $^0$C [66].

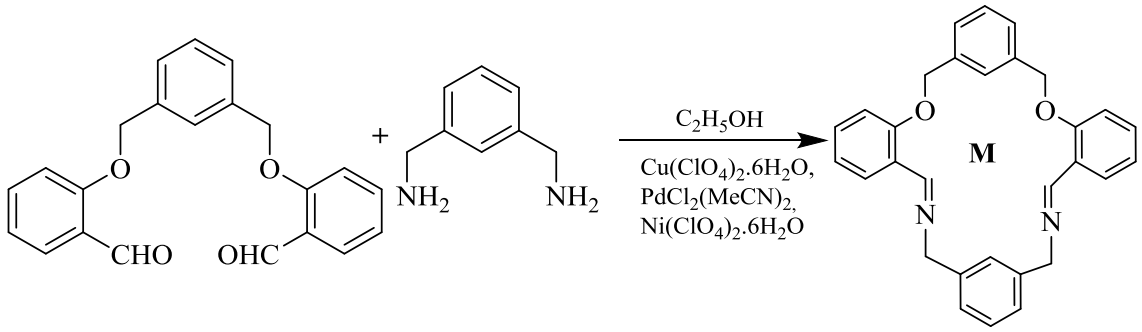
**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3075-2808 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1634 cm$^{-1}$ υ (CH=N), 1597 cm$^{-1}$ υ (C=C) .

**$^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ: 8.91 (s, 2H), 8.00 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.75-7.42 (m, 3H), 7.40-7.27 (m, 6H), 7.03-6.93 (m, 3H), 6.84 (d, J=8.1 Hz, 2H), 5.23 (s, 4H), 4.81 (s, 4H).

**$^{13}$C NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** *δ*: 158.66, 157.76, 139.30, 138.05, 132.01, 128.95, 128.89, 127.92, 127.89, 127.84, 126.60, 125.25, 124.94, 121.27, 112.71 (C), 69.98, 66.00 ($CH_2$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$L^I$], (446.3710).

### 4.1.3. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (3) ile 1,3-fenilendimetanamin (4) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri




**(3)** **(4)** **(6), (7), (8)**

**M= Pd, Cu, Ni**

**Şekil 4.3. $L^I$** ligantının metal komplekslerinin **(6), (7), (8)** sentez mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi)) dibenzaldehid(**3**) (0.11g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.085g, 0.33mmol), $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) veya $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol)'den bir tanesi 5 ml etanolde çözülerek ilave edildi ve yarım saat geri yıkama yapıldı. Sonrasında ise 1,3-fenilendimetanamin(**4**) (0.44g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkama bırakıldı. Pd kompleksinde gri **(6),** Cu kompleksinde mavi **(7)**, Ni kompleksinde ise açık yeşil **(8)** renkli kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldılar.

**Kapalı Formülü:** $[L^IPdCl_2].H_2O$ (**6**), MA: 641.87 g/mol (0.081g, %38 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3190-2880 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1590-1610 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1579 $cm^{-1}$ υ (C=C).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** $[L^IPd+H]^+$; (553.2056), $[C_{23}H_{22}N_2Pd]$; (432.2058), $[C_{28}H_{25}NO_2]$; (407.7218).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 8.9, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.19 BM.

**Kapalı Formülü:** $[L^ICu].(ClO_4)_2$ **(7),** MA: 708.99 g/mol (0.118g, %51 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3082-2800 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1621 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1600 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1092 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [**L$^{I}$Cu**+Na-2H]$^{+}$; (530.1793), [$C_{23}H_{22}CuNO_2$]; (407.7119).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 78, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 1.86 BM.

**Kapalı Formülü:** [**L$^{I}$**Ni].$(ClO_4)_2$ **(8),** MA: 704.14 g/mol (0.097g, %42 verim).

**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3000-2900 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1634 cm$^{-1}$ υ (CH=N), 1599 cm$^{-1}$ υ (C=C), 1089 cm$^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 cm$^{-1}$ υ ($ClO_4$).

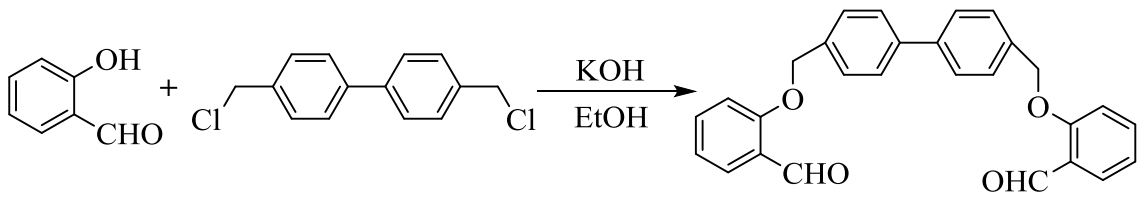
**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [**L$^{I}$Ni-**H]$^{+}$; (503.3044), [$C_{25}H_{25}N_2NiO_2$]; (443.7637), [$C_{22}H_{21}N_2NiO$]; (387.2218).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 74, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.27 BM.

## 4.2. L$^{II}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi

### 4.2.1. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(10) Bileşiğinin Elde Edilmesi




**(1)** **(9)** **(10)**

**Şekil 4.4.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**10**) bileşiğinin eldesi

Etanol (5 mL) bulunan iki boyunlu balona, KOH (0.15g, 2.5 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Tepkime ortamına, etanol ile seyreltilmiş salisil aldehit(**1**) bileşiği (0.27 ml, 2.5 mmol ) damlatma hunisi yardımıyla 1 saat süre boyunca damla damla ilave edildi. Bu süre sonunda tepkime ortamına 4,4'-bis(klorometil)-1,1'-bifenil(**9**) bileşiği katı olarak ( 0.313 g, 1.25 mmol ) yavaş yavaş ilave edildi. Sıcaklık yavaş yavaş artırılarak tepkimeye dört saat boyunca geri yıkama yapılarak devam edildi. Tepkime TLC [Etil asetat: Hekzan (1:2)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı çökelek süzülerek alındı ve sudan kristallendirildi. Oluşan beyaz renkli kristaller vakum etüvünde kurutuldu.

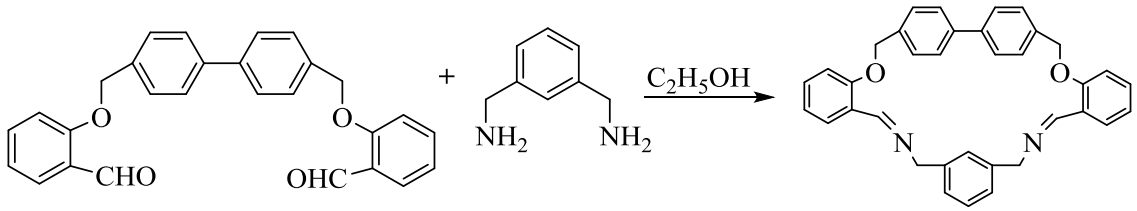
**Kapalı Formülü:** $C_{28}H_{22}O_4$ (**10**), MA: 422.48 g/mol (0.45g, %86 verim) EN: 193-198 $^0$C [67].

**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3000-2800 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1687 cm$^{-1}$ υ(C=O), 1595 cm$^{-1}$ υ (C=C).

**$^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 10.53 (s, 2H), 7.81 (dd, J=7.6 Hz, 4H), 7.62-7.52 (m, 8H), 7.48 (t, J=10.4 Hz 2H), 6.96 (t, J=5.8 Hz 2H), 5.18 (s, 4H).

**$^{13}$C NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 189.96 (C), 161.23, 140.83, 136.17, 135.56, 125.43, 121.33, 120.82, 113.25, 112.86, 106.25 (C), 70.42 ($CH_2$).

### 4.2.2. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (10) ile 1,3-fenilendimetanamin (4) Bileşiklerinin Tepkimesi




**(10)** **(4)** **(11), ($L^{II}$)**

**Şekil 4.5. $L^{II}$** Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(11)** Sentez Mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehid(**10**) (0.14g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra 1,3-fenilendimetanamin(**4**) (0.044g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkama yapıldı. Beyaz kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı.

**Kapalı Formülü:** $C_{36}H_{30}N_2O_2$ (**11**), MA: 522.65 g/mol (0.09g, %53 verim), EN: 173-178 $^0$C

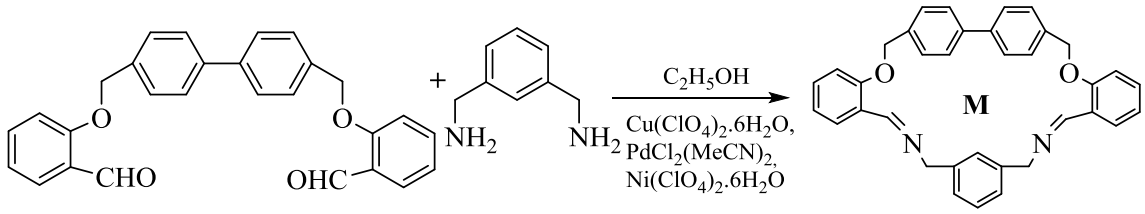
**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3050-2800 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1636 cm$^{-1}$ υ (CH=N), 1597 cm$^{-1}$ υ (C=C).

**$^1$H NMR (300 MHz, DMSO):** δ: 8.79 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.72-6.86 (m, 18H), 5.18 (s, 4H), 4.74 (s, 4H).

**$^{13}$C NMR (300 MHz, DMSO):** $\delta$: 158.23, 157.64, 140.37, 140.12,139.95, 136.75, 132.84, 128.82, 128.78,128.24, 127.51, 127.40, 125.17, 121.58, 114.15 (C), 70.08, 64.91 ($CH_2$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{II}}$+Na]$^+$; (545.1004), [$C_{29}H_{26}N_2O$]; (418.7045), [$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7154).

### 4.2.3. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (11) ile 1,3-fenilendimetanamin (4) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri




**(10)** **(4)** **(12), (13), (14)**
**M=Pd, Cu Ni**

**Şekil 4.6. $\mathbf{L^{II}}$** ligantının metal komplekslerinin **(12), (13), (14)** sentez mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))-dibenzaldehid(**11**) (0.14g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.085g, 0.33mmol), $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) veya $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol)'den bir tanesi 5 ml etanolde çözülerek ilave edildi ve yarım saat geri yıkama yapıldı. Sonrasında ise 1,3-fenilendimetanamin(**4**) (0.44g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkamaya bırakıldı. Pd kompleksinde gri **(12),** Cu kompleksinde mavi **(13)**, Ni kompleksinde ise açık yeşil **(14)** renkte kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldılar.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{II}}PdCl_2$].$H_2O$ (**12**), MA: 717.97 g/mol (0.09g, %38 verim).

**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3170-2900 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1590-1610 cm$^{-1}$ υ (CH=N), 1596 cm$^{-1}$ υ (C=C).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{II}Pd}$+H]$^+$; (629.1046), [$C_{23}H_{22}N_2Pd$]; (432.2066).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 9.6, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.14 BM.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{II}}$Cu].$(ClO_4)_2$ **(13),** MA: 785.10 g/mol (0.15g, %58 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3100-2900 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1619 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1600 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1091 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{II}Cu}$+H]$^+$; (586.1631), [$C_{29}H_{26}CuN_2O_2$]; (497.1428), [$C_{29}H_{26}CuN_2O$]; (481.1717), [$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7163).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 83, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 1.8 BM.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{II}}$Ni].$(ClO_4)_2$ **(14),** MA: 780.23 g/mol (0.118g, %46 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3100-2850 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1632 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1599 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1097 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

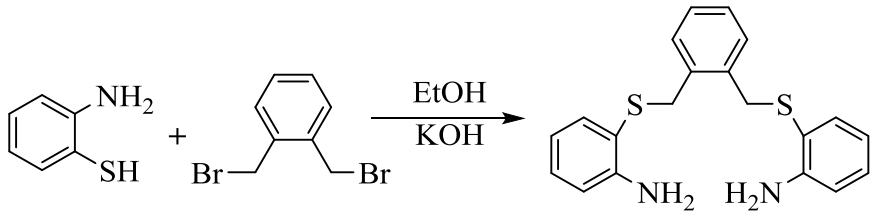
**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{II}Ni}$-2H]$^+$; (578.0074), [$C_{29}H_{26}N_2NiO$]; (476.2178), [$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7164).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 78, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.25 BM.

## 4.3. $L^{III}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi

### 4.3.1. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(17) Bileşiğinin Elde Edilmesi




**(15)** **(16)** **(17)**

**Şekil 4.7.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşiğinin eldesi

Etanol (5 mL) bulunan iki boyunlu balona, KOH (0.2g, 3.8 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Tepkime ortamına, etanol ile seyreltilmiş 2-aminotiyofenol(**15**) bileşiği ( 0.476 g, 3.8 mmol ) damlatma hunisi yardımıyla 1 saat süre boyunca damla damla ilave edildi. Bu süre sonunda tepkime ortamına etanolde çözünmüş 1,2-bis(bromometil)benzen(**16**) bileşiği ( 0.5 g, 1.9 mmol ) 1 saat içinde yavaş yavaş eklendi. Sıcaklık yavaş yavaş artırılıp tepkimeye bir gün boyunca geri yıkama yapılarak devam edildi. Tepkime TLC [Etil asetat: Hekzan (1:2)] ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı çökelek süzülerek alındı ve sudan kristallendirildi. Oluşan açık kahverenkli kristaller vakum etüvünde kurutuldu.

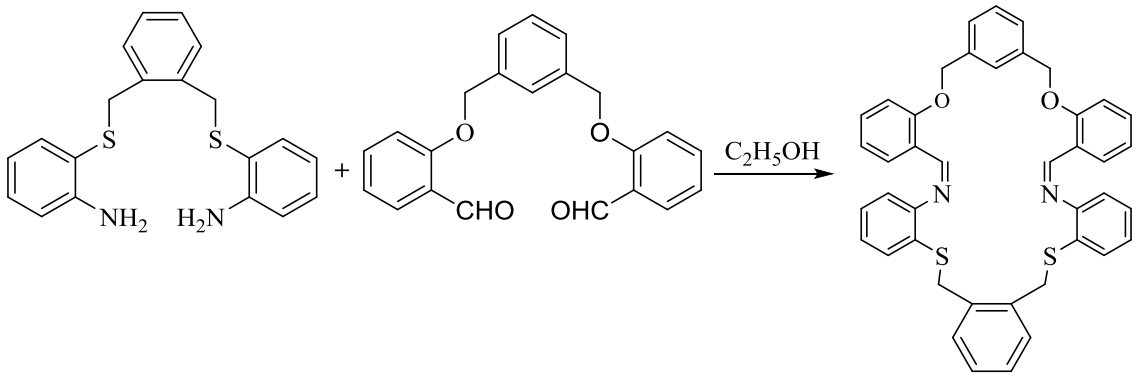
**Kapalı Formülü:** $C_{20}H_{20}N_2S_2$ (**17**), MA: 352.51 g/mol (0.45g, %65 verim) EN: 89-93 $^0C$

**IR(ATR) (4000-450 cm$^{-1}$):** 3445,3350 cm$^{-1}$υ (N-H), 3070-2910 cm$^{-1}$ υ (C-H), 1603 cm$^{-1}$ υ (C=C), 1018 cm$^{-1}$ υ (Ar-S-Ar).

**$^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 7.28 (d, $J$ = 2.6 Hz, 2H), 7.24 – 7.07 (m, 3H), 7.01 (d, $J$ = 3.2 Hz, 2H), 6.78-6.65 (m, 3H), 6.63 (t, $J$ = 6.9 Hz, 2H), 4.30 (s, 4H), 3.99 (s, 4H).

**$^{13}$C NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** $\delta$: 148.94 (C), 136.85, 136.46, 130.78, 130.41, 127.58, 118.71, 117.54, 115.11 (C), 36.90 ($CH_2$).

### 4.3.2. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (3) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) Bileşiklerinin Tepkimesi

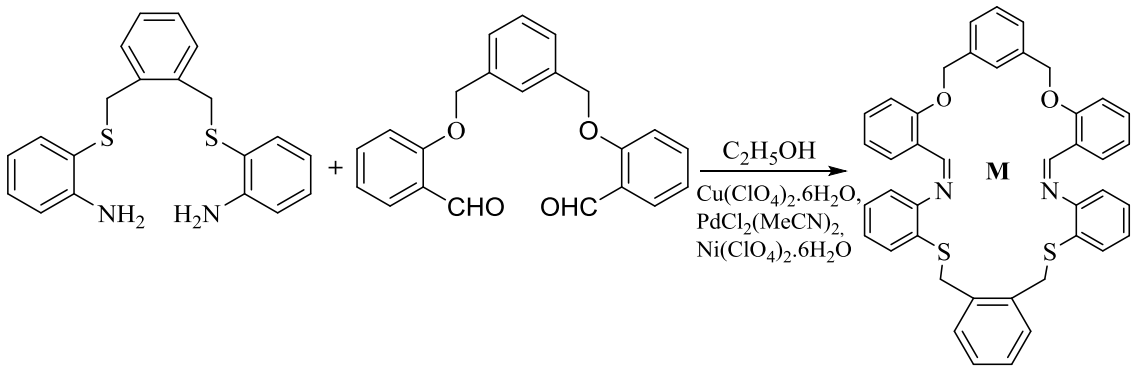



**(17)** **(3)** **(18), ($L^{III}$)**

**Şekil 4.8. $L^{III}$** Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(18)** Sentez Mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi)) dibenzaldehid(**3**) (0.11g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra 2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) (0.116g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkama yapıldı. Sarı kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı**.** Analiz sonuçlarına bakıldığında schiff bazının bir tarafının oluştuğu yapının tamamen kapanmadığı ve giderilemeyen kirliliklerin olduğu saptanarak yapının elde edilemediğine karar verildi.

### 4.3.3 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (3) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri




**(17)** **(3)** **(19), (20), (21)**
**M= Pd, Cu, Ni**

**Şekil 4.9. $L^{III}$** ligantının metal komplekslerinin **(19), (20), (21)** sentez mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi)) dibenzaldehid(**3**) (0.11g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.085g, 0.33mmol), $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) veya $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol)'den bir tanesi 5 ml etanolde çözülerek ilave edildi ve yarım saat geri yıkama yapıldı. Sonrasında ise 2'-((1,2-fenilenbis(metilen)) bis(sulfandiil))dianilin(**17**) (0.116g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkamaya bırakıldı. Pd kompleksinde kahverengi **(19),** Cu kompleksinde mavi **(20)**, Ni kompleksinde ise açık yeşil **(21)** renkte kristaller çöktü.

Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldılar.

**Kapalı Formülü:** [$L^{III}PdCl_2$].$H_2O$ (**19**), MA: 858.19 g/mol (0.113g, %40 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3060-2900 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1600-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1597 $cm^{-1}$ υ (C=C).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$L^{III}$**Pd**-H]$^+$; (767.1721), [$C_{35}H_{29}N_2O_2PdS_2$]; (679.4057).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 13.3, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.19 BM.

**Kapalı Formülü:** [$L^{III}$Cu].$(ClO_4)_2$ **(20),** MA: 925.30 g/mol (0.183g, %60 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3060-2850 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1600-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1596 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1087 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$L^{III}$**Cu**+H]$^+$; (726.1171).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 75, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 1.83 BM.

**Kapalı Formülü:** [$L^{III}$Ni].$(ClO_4)_2$ **(21),** MA: 920.45 g/mol (0.118g, %39 verim).

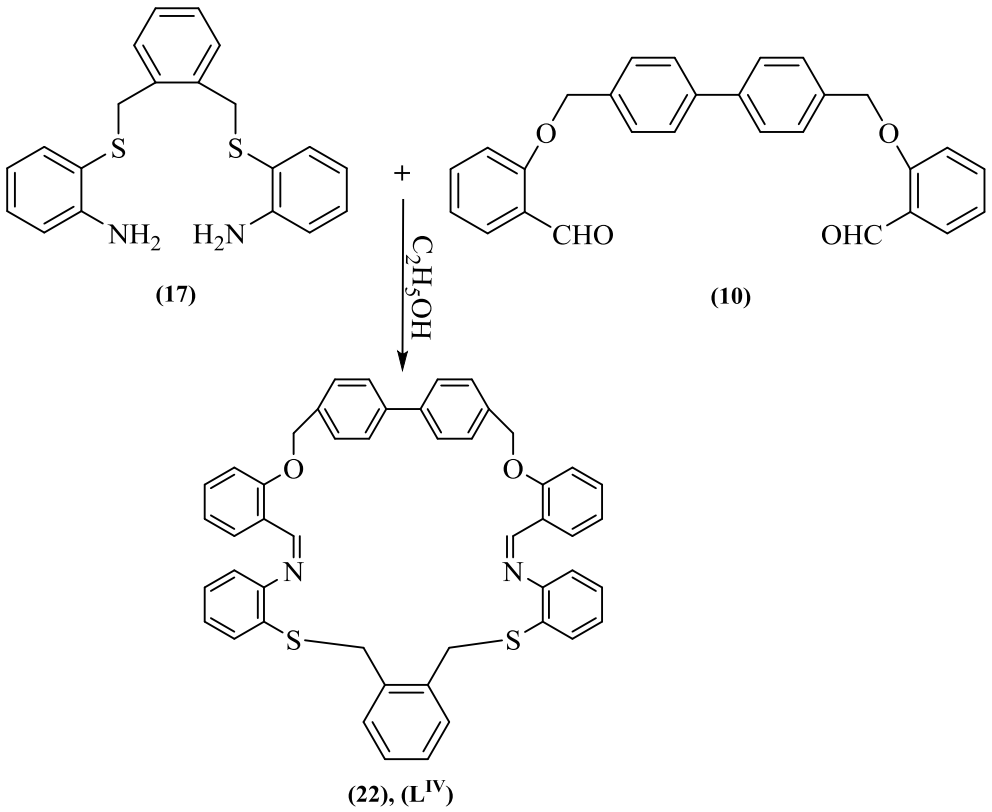
**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3070-2850 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1610-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1601 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1093 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 73, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.32 BM.

## 4.4. $L^{IV}$ Ligantı (Schiff Bazı)'nın ve Metal Komplekslerinin Eldesi

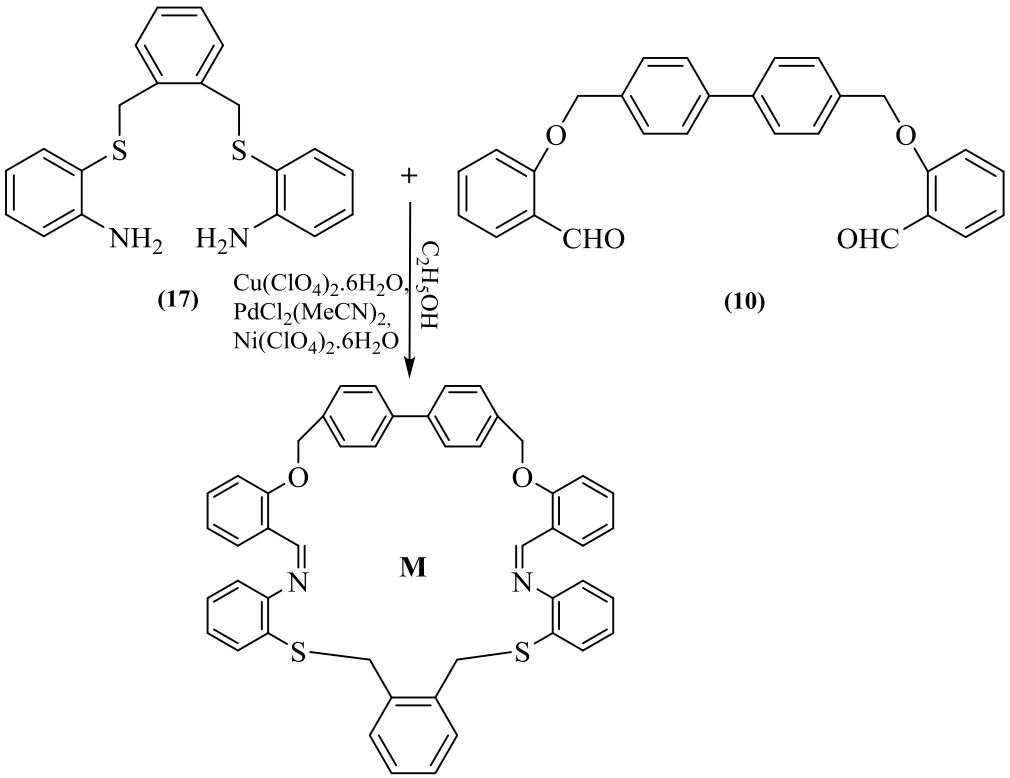
### 4.4.1. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (10) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) Bileşiklerinin Tepkimesi




**Şekil 4.10. $L^{IV}$** Ligantı (Schiff Bazı)'nın **(22)** Sentez Mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))-bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) (0.14g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra 2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) (0.116g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkama yapıldı. Sarı kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldı**. .** Analiz sonuçlarına bakıldığında schiff bazının bir tarafının oluştuğu yapının tamamen kapanmadığı ve giderilemeyen kirliliklerin olduğu saptanarak yapının elde edilemediğine karar verildi.

### 4.4.2. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (10) ile 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) Bileşiklerinin Pd, Cu, Ni Metal Kompleksleri




**Şekil 4.11. $L^{IV}$** ligantının metal komplekslerinin **(23), (24), (25)** sentez mekanizması

10 ml etanol bulunan balona 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))-bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) (0.14g, 0.33mmol) eklendi ve ısı verilerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra $PdCl_2(MeCN)_2$ (0.085g, 0.33mmol), $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol) veya $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ (0.12g, 0.33mmol)'den bir tanesi 5 ml etanolde çözülerek ilave edildi ve yarım saat geri yıkama yapıldı. Sonrasında ise 2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) (0.116g, 0.33mmol) 5 ml etanolde çözülerek yavaş yavaş ilave edilip 4-5 saat geri yıkama yapıldı. Pd kompleksinde açık kahverengi **(23),** Cu kompleksinde mavi **(24)**, Ni kompleksinde ise açık yeşil **(25)** renkte kristaller çöktü. Mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzülen kristaller etanol ile yıkanarak kurumaya bırakıldılar.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{IV}}PdCl_2$] (**23**), MA: 916.28 g/mol (0.09g, %30 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3070-2900 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1610-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1599 $cm^{-1}$ υ (C=C).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 11.2, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 0.1 BM.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{IV}}Cu$].$(ClO_4)_2$ **(24),** MA: 1001.40 g/mol (0.155g, %40 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3060-2860 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1610-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1598 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1087 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{IV}Cu}$-H]$^+$; (800.1340), [$C_{28}H_{22}CuN_2O_2$]; (481.1773), [$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7211), [$C_{27}H_{23}NO_2$]; (393.1408).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 77, 29.8 ºC.

**µeff (BM), 24 ºC:** 1.81 BM.

**Kapalı Formülü:** [$\mathbf{L^{IV}}Ni$].$(ClO_4)_2$ **(25),** MA: 996.55 g/mol (0.115g, %35 verim).

**IR(ATR) (4000-450 $cm^{-1}$):** 3070-2850 $cm^{-1}$ υ (C-H), 1610-1630 $cm^{-1}$ υ (CH=N), 1600 $cm^{-1}$ υ (C=C), 1094 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$), 622 $cm^{-1}$ υ ($ClO_4$).

**Q-TOF Kütle Spektroskopisi (m/z):** [$\mathbf{L^{IV}Ni}$+Na]$^+$; (819.1729), [$C_{28}H_{23}N_2NiOS_2$]; (525.1902), [$C_{28}H_{22}N_2NiO_2$]; (476.2185).

**ʌM (µS/cm),(DMSO, $10^{-3}$ M):** 71, 29.8 ºC.

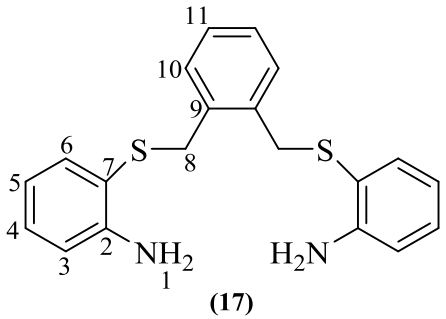
**µeff (BM), 24 ºC:** 0.29 BM.

# BÖLÜM 5

# SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 5.1. 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(17) Bileşiğinin Elde Sonuçları

2-aminotiyofenol(**15**) ile 1,2-bis(bromometil)benzen(**16**) bileşiklerinin reaksiyonundan %65 verimle açık kahverenkli kristaller olarak elde edilen maddenin yapısı $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.




**(17)**

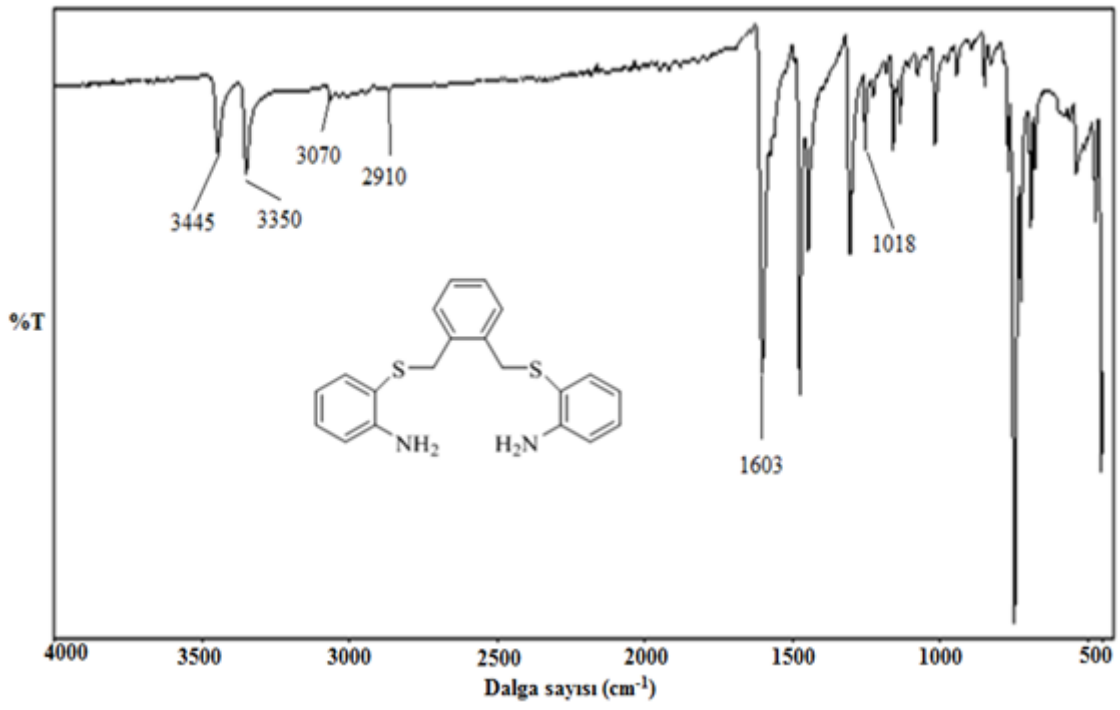
2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e(**17**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3445, 3350 $cm^{-1}$ de $NH_2$'ye ait N-H pikleri, 3070-2910 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1603 $cm^{-1}$ de aromtik halkaya ait C=C piki ve 1018 $cm^{-1}$ de yapıya ait Ar-S-Ar piki görülmektedir (Şekil 5.1).

2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e(**17**) ait $^{1}H$ NMR spektrumu incelendiğinde 4.30 ppm'deki 1 numaralı pik $NH_2$'ye ait hidrojen piki olup singlettir ve integrali 4'tür. 3.99 ppm'deki 8 numaralı pik ise $CH_2$'ye ait hidrojen pikidir singlet ve integrali 4'tür. 3 ve 5 $NH_2$'nin bulunduğu aromatik halkaya bağlı olup integralleri 2 ve sırasıyla dublet ve triplettirler. 4,6 numaralı piklerin integralleri 2 olup

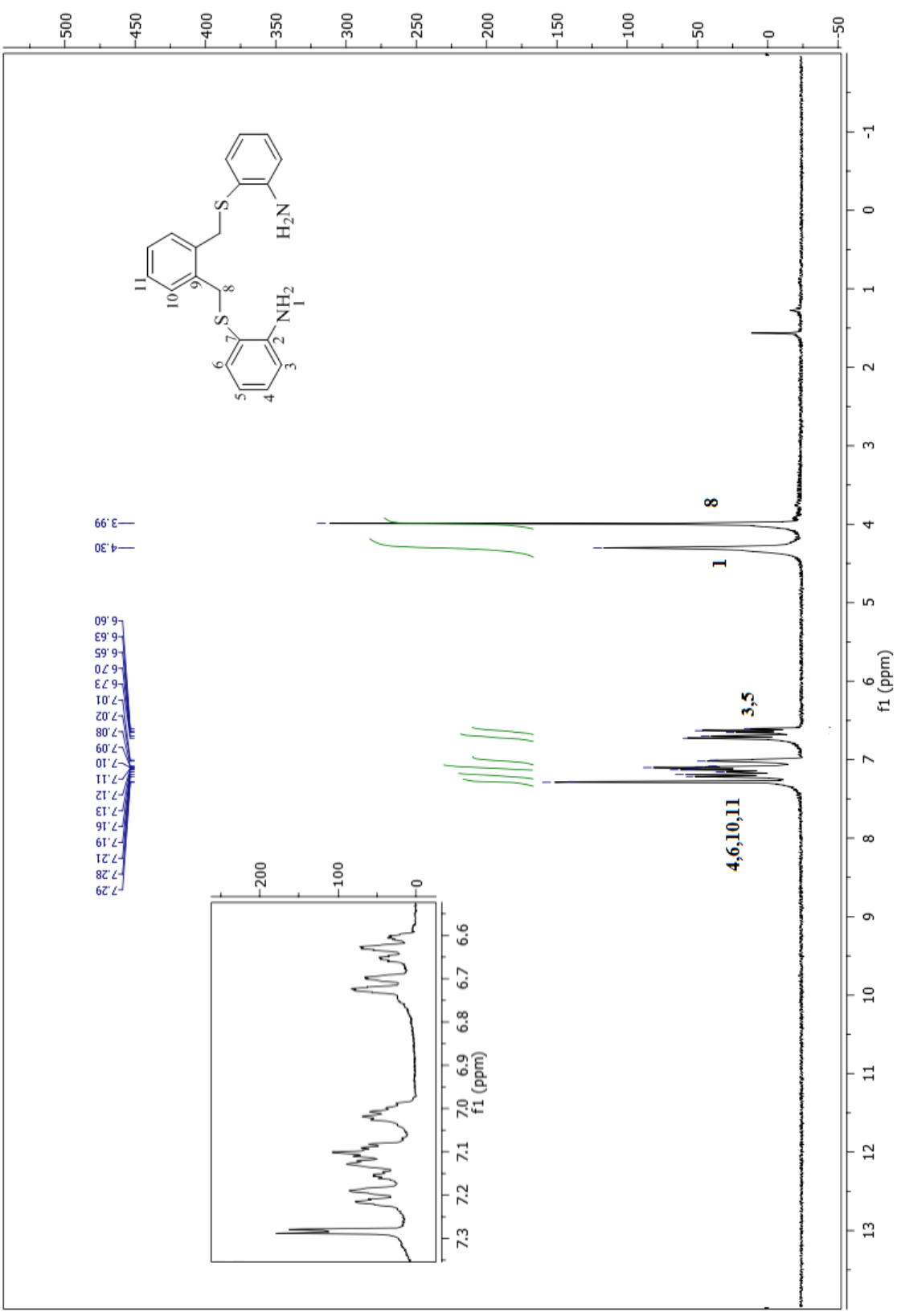
sırasıyla onlarda triplet ve dublettirler. 10 ve 11 numaralı piklerin ise integralleri 2 ve multiplettirler (Şekil 5.2).

2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**)'e ait $^{13}C$ NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkasına ait olan pikler 2,9,6,4,10,11,7,5,3 olup, sırasıyla 148.94, 136.85, 136.46, 130.78, 130.41, 127.58, 118.71, 117.54, 115.11 ppm'de görülmektedirler. $CH_2$ karbonuna ait olan 8 numaralı pik ise 36.90 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.3).

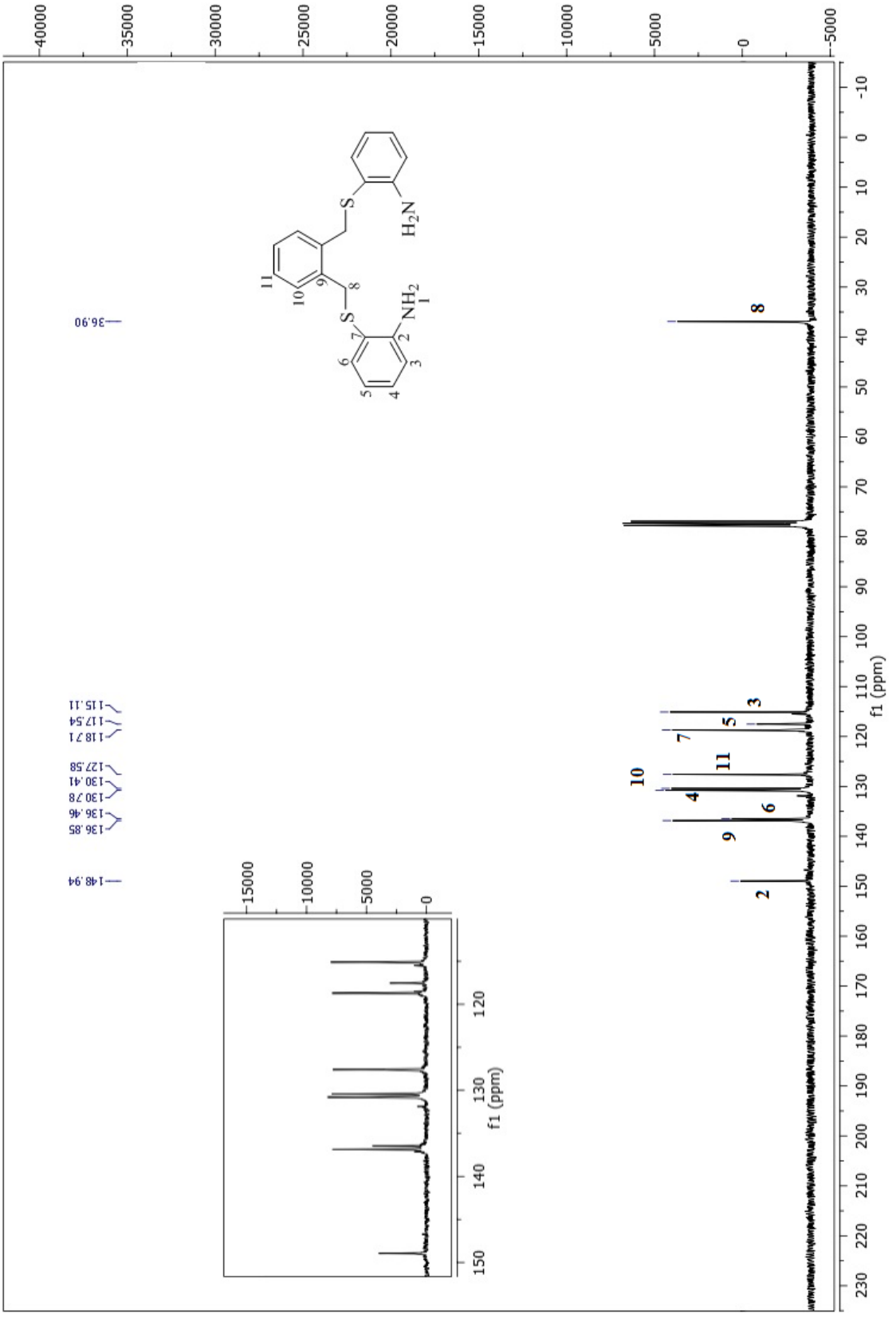
IR spektrumunda 3350, 3345 $cm^{-1}$ de $NH_2$'ye ait N-H piklerinin görülmesi, $^1H$ NMR spektrumunda 2-aminotiyofenol(**15**) bileşiğine ait 2.94 ppm'deki singlet S-H pikinin kaybolması, 4.2 ppm'de $NH_2$'ye ait olan singlet pikin 4.3 ppm'e kayması ve 2-bis(bromometil)benzen(**16**) bileşiğine ait olan $CH_2$ pikinin 4.68 ppm'den 3.99 ppm'e kayması, $^{13}C$ NMR spektrumunda 36.90 ppm'deki $CH_2$ pikinin ve toplamda 11 karbona ait piklerin görülmesi yapının oluştuğunu ispatlamaktadır.




**Şekil 5.1.** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait IR spektrumu



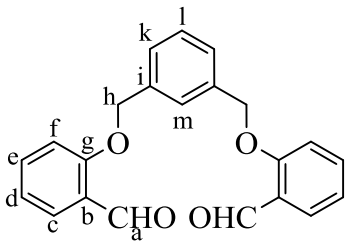

**Şekil 5.2** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait $^{1}$H NMR spektrumu




**Şekil 5.3** 2,2'-((1,2-fenilenbis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin'e (**17**) ait $^{13}C$ NMR spektrumu

## 5.2. 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (3) Bileşiğinin Elde Sonuçları

Salisilaldehit(**1**) ve 1,3-bis(bromometil)benzen(**2**) bileşiklerinin reaksiyonundan %94 verimle beyaz renkli kristaller olarak elde edilen maddenin yapısı $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.




**(3)**

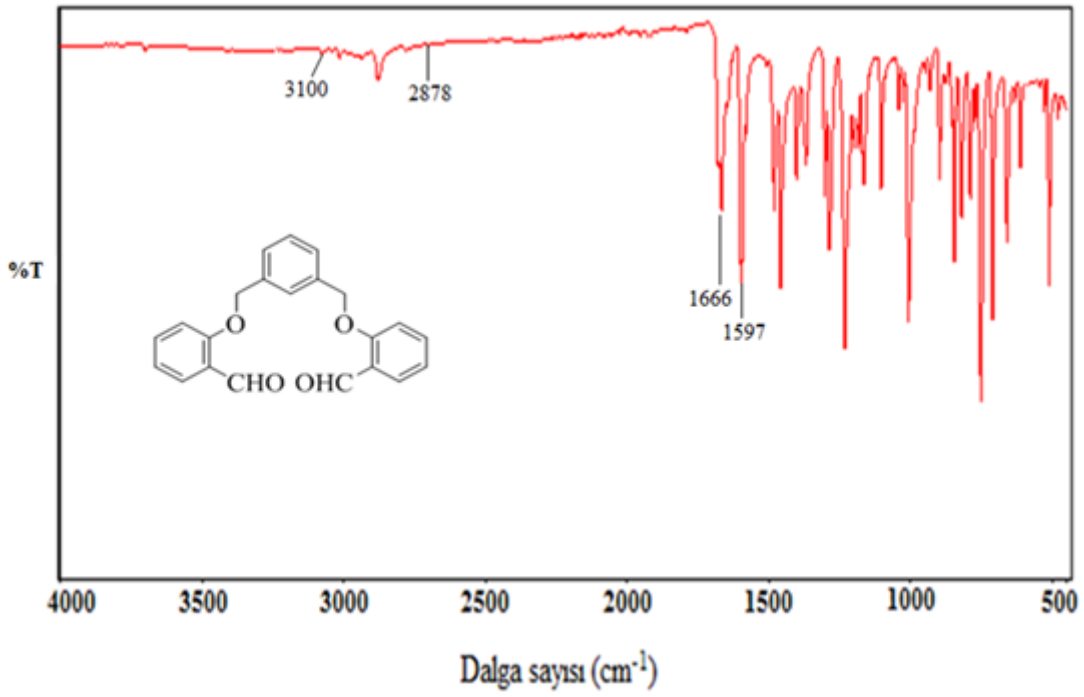
2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**)'e ait IR spektrumuna bakıldığında 3100-2878 $cm^{-1}$ de aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1666 $cm^{-1}$ de aldehit grubuna ait keskin C=O piki ve 1597 $cm^{-1}$ de ise aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.4).

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**)'e ait $^{1}H$ NMR spektrumu incelendiğinde 5.21 ppm'deki h ile gösterilen pik $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup singlettir ve integrali 4'tür. 7.07 ppm de d ile gösterilen pik aromatik halkaya aittir integrali 2 ve triplettir. 7.45 ppm de ise m piki aromatik halkaya aittir integrali 1 ve singlettir. 7.57-7.55 ppm arasındaki aromatik halkaya ait e,f,k,l piklerinin integrali 7 ve multiplettirler. 7.87 ppm de bulunan ve aromatik halkaya ait olan c pikinin integrali 2 ve dublettir. 10.54 ppm de bulunan ve aldehite ait olan a piki ise singlettir ve integrali 2' dir (Şekil 5.5).

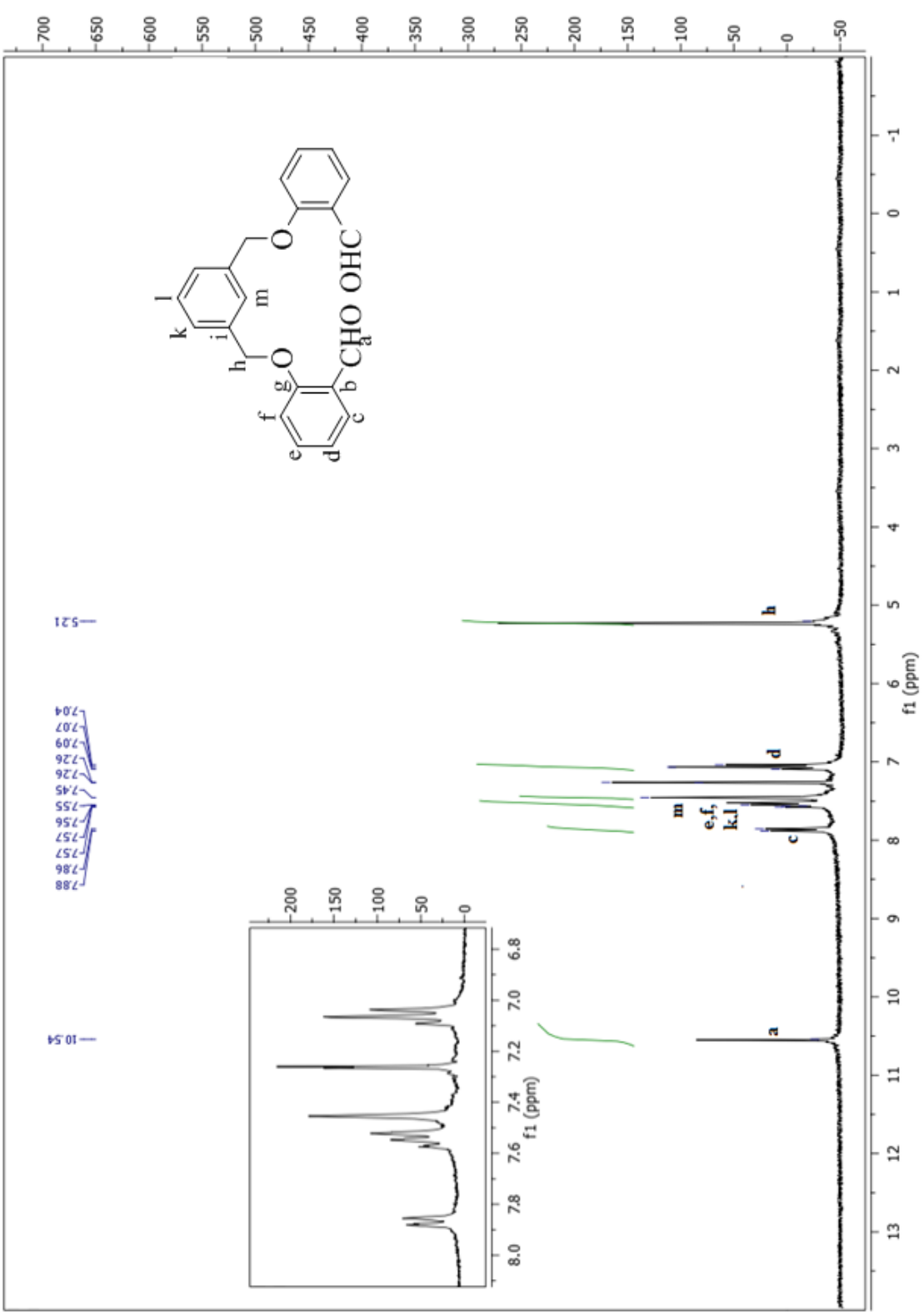
2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**)'e ait $^{13}C$ NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkasına ait olan pikler g,i,e,c,l,k,m,b,d,f olup, sırasıyla 161.07, 136.95, 136.18, 129.46, 128.86, 127.40, 126.27, 125.37, 121.40, 113.18 ppm'de görülmektedirler. Karbonil grubuna ait olan pik 189.96 ppm'de görülmekte, $CH_2$ karbonuna ait olanve h ile gösterilen pik ise 70.42 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.6).

IR spektrumunda 1666 $cm^{-1}$ de C=O pikinin görülmesi, $^{1}H$ NMR spektrumunda salisil aldehit(**1**) bileşiğine ait olan 11.02 ppm'deki singlet OH pikinin kaybolması, 9.88 ppm de bulunan karbonil hidrojenine ait olan singlet pikin 10.54 ppm'e kayması ve 1,3-

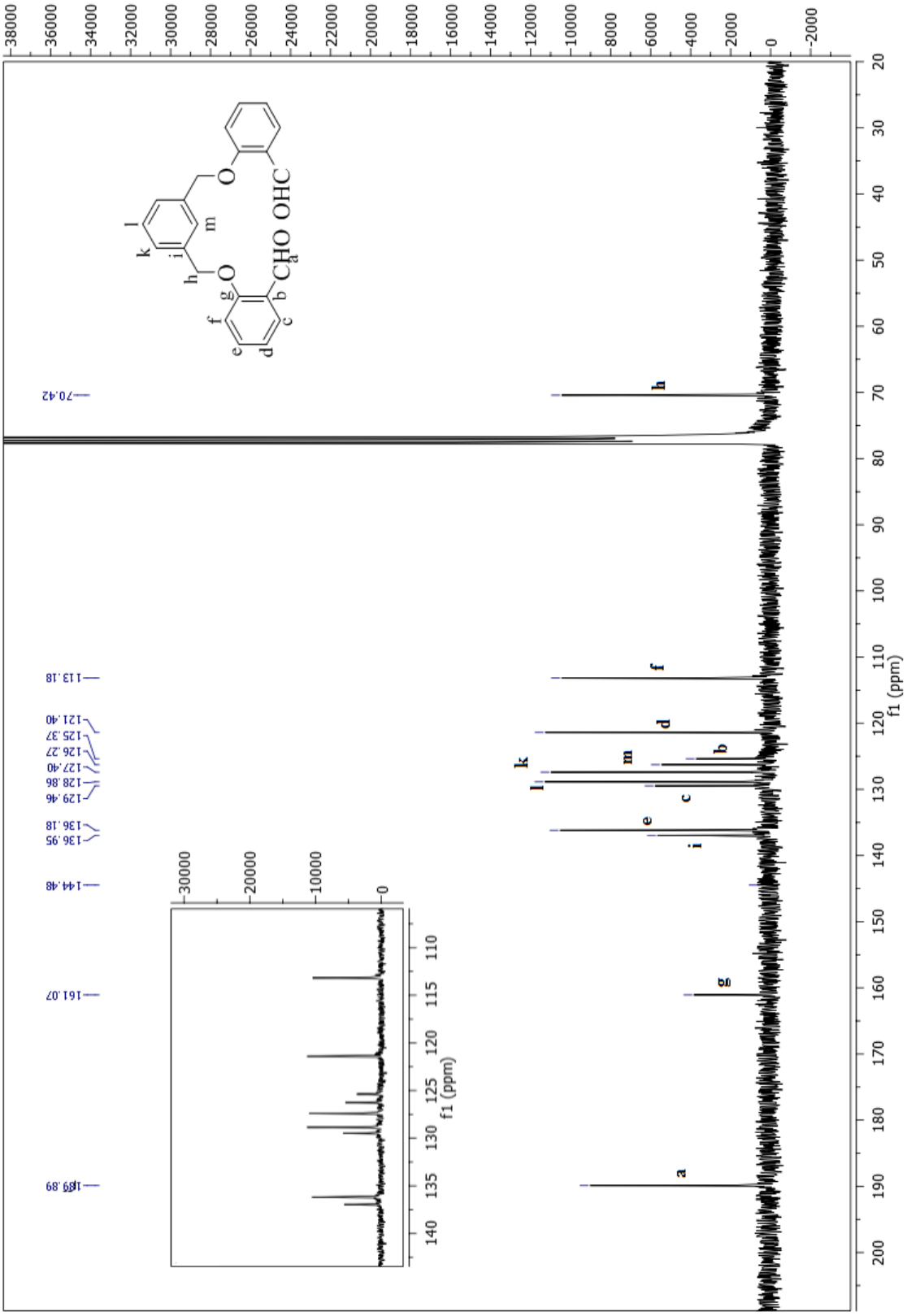
bis(bromometil)benzen(**2**) bileşiğine ait olan $CH_2$ pikinin 4.52 ppm'den 5.21 ppm değerine kayması, , $^{13}C$ NMR spektrumunda 70.42 ppm'de $CH_2$ pikinin,189.89 ppm'de C=O piki ve toplamda 12 karbona ait piklerin görülmesi yapının oluştuğunu ispatlamaktadır.




**Şekil 5.4.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait IR spektrumu



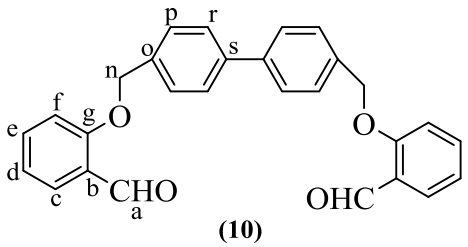

**Şekil 5.5.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait $^{1}$H NMR spektrumu




**Şekil 5.6.** 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**3**) ait $^{13}C$ NMR spektrumu

### 5.3. 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (10) Bileşiğinin Elde Sonuçları

Salisilaldehit(**1**) ve 4,4'-bis(klorometil)-1,1'-bifenil(**9**) bileşiklerinin reaksiyonundan %86 verimle beyaz renkli kristaller olarak elde edilen maddenin yapısı $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.




**(10)**

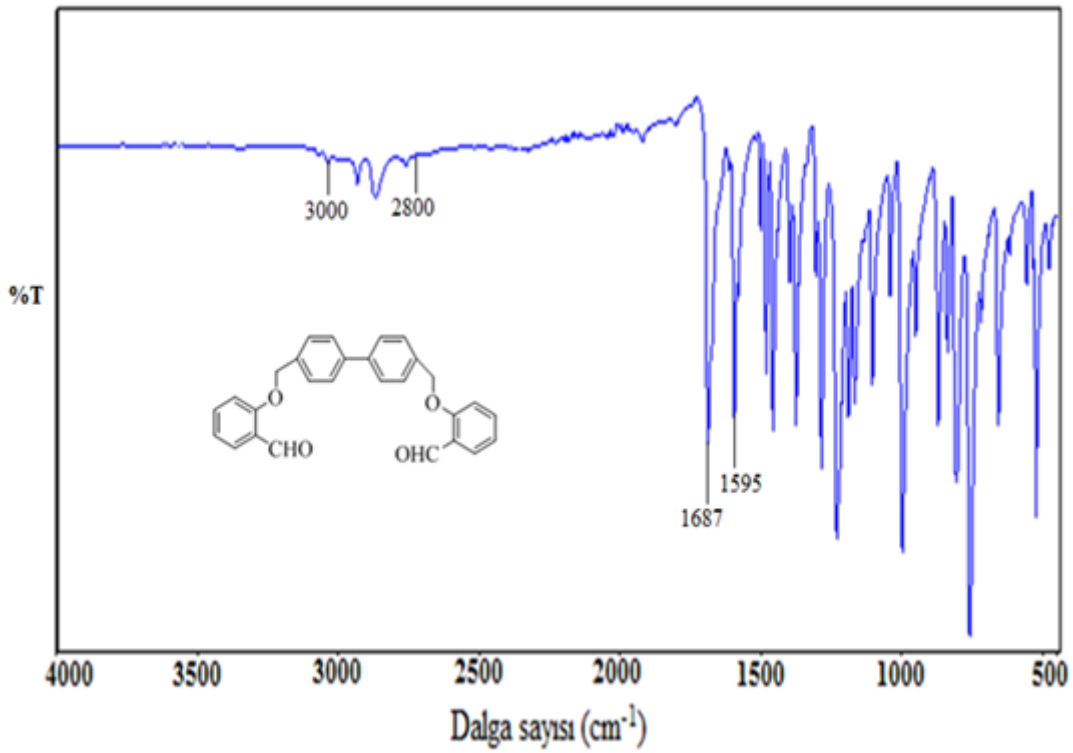
22,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**10**)'e ait IR spektrumuna bakıldığında 3000-2800 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1687 $cm^{-1}$ de aldehit grubuna ait keskin C=O piki ve 1595 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.7).

22,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**10**)'e ait $^{1}H$ NMR spektrumuna bakıldığında 5.18 ppm de n ile gösterilen pik $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup singlettir ve integrali 4'tür. 6.96 ppm de d ile gösterilen aromatik halkaya ait pikin integrali 2 ve triplettir. 7.48 ppm deki e ile gösterilen ve aromatik halkaya ait olan pikin integrali 2 ve triplettir. 7.62-7.52 ppm arasındaki p,r ile gösterilen bifenil grubuna ait aromatik piklerin integrali 8 ve multiplettir. 7.81 ppm de c,f ile gösterilen aromatik halkaya ait piklerin integrali 4 ve dubletin dubletidirler. 10.53 ppm de bulunan ve aldehite ait olan a piki ise singlettir ve integrali 2' dir (Şekil 5.8).

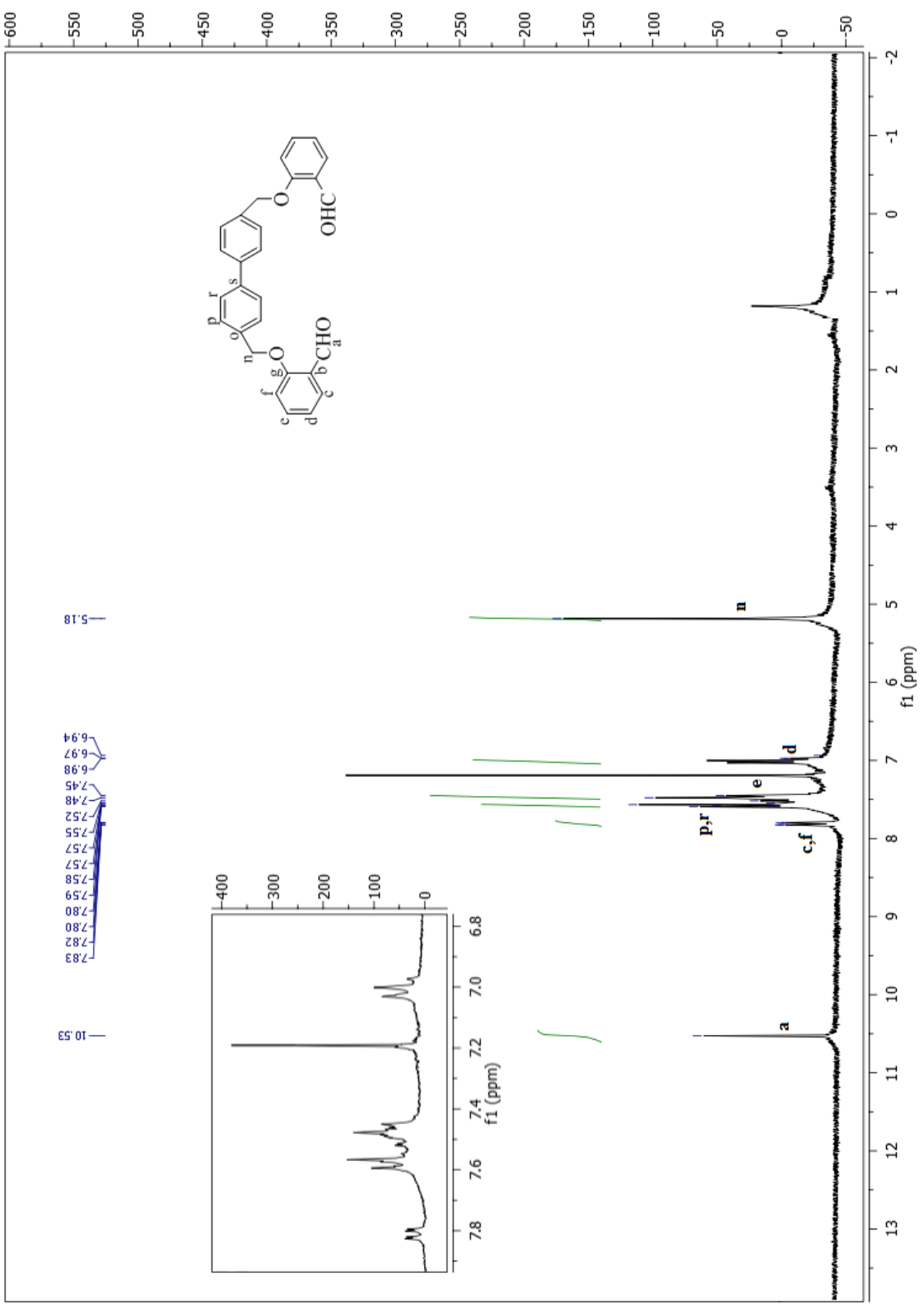
2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**10**)'e ait $^{13}C$ NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkasına ve bifenil grubuna ait olan pikler g,s,o,e,c,p,r,b,d,f olup, sırasıyla 161.23, 140.83, 136.17, 135.56, 125.43, 121.33, 120.82, 113.25, 112.86, 106.25 ppm'de görülmektedirler. Karbonil grubuna ait olan pik 189.96 ppm'de görülmekte, $CH_2$ karbonuna ait olan ve n ile gösterilen pik ise 70.42 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.9).

IR spektrumunda 1687 $cm^{-1}$ de C=O pikinin görülmesi, $^{1}H$ NMR spektrumunda salisil aldehit(**1**) bileşiğine ait olan 11.02 ppm'deki singlet OH pikinin kaybolması, 9.88 ppm de bulunan karbonil hidrojenine ait olan singlet pikin 10.53 ppm'e kayması ve

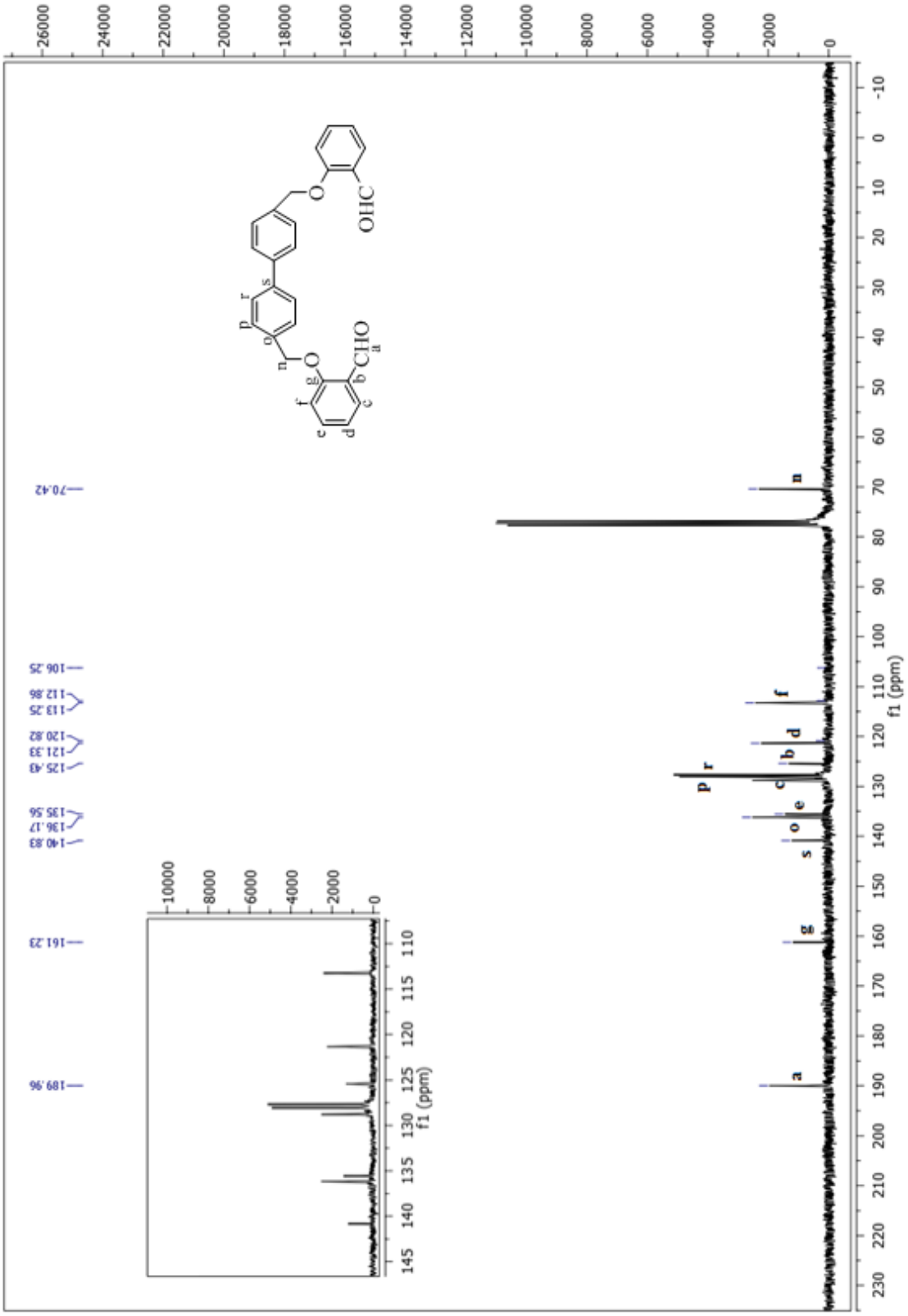
4,4’-bis(klorometil)-1,1’-bifenil(**9**) bileşiğine ait olan $CH_2$ pikinin 4.68 ppm’den 5.18 ppm’e kayması, $^{13}C$ NMR spektrumunda 70.42 ppm’de $CH_2$ pikinin,189.69 ppm’de C=O piki ve toplamda 12 karbona ait piklerin görülmesi yapının oluştuğunu ispatlamaktadır.




**Şekil 5.7.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit’e (**10**) ait IR spektrumu



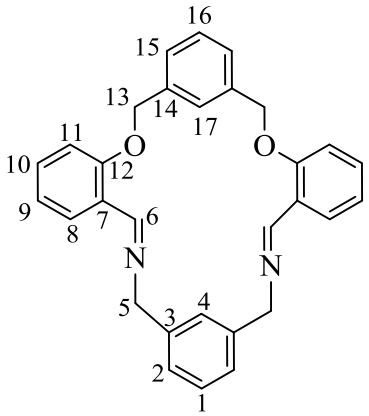

**Şekil 5.8.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**10**) ait $^{1}H$ NMR spektrumu




**Şekil 5.9.** 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit'e (**10**) ait $^{13}C$ NMR spektrumu

### 5.4. $L^I$ Ligantı (Schiff bazı)'nın (5) Elde Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 1,3-fenilen dimetanamin(**4**) bileşiklerinin reaksiyonundan %68 verimle beyaz renkli kristaller olarak elde edilen Schiff bazı (**5**)'nın yapısı $^1$H NMR, $^{13}$C NMR, IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.




**($L^I$), (5)**

$L^I$ Ligant(**5**)'ına ait IR spektrumuna bakıldığında 3080-2800 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1634 $cm^{-1}$ de imine ait keskin CH=N piki ve 1597 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.10).

$L^I$ Ligant(**5**)'ına ait $^1$H NMR spektrumuna bakıldığında 4.81 ppm de 5 ile gösterilen pik azota bağlı olan $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup singlettir ve integrali 4'tür. 5.23 ppm de 13 ile gösterilen pik oksijene bağlı olan $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup integrali 4 ve singlettir. 6.84 ppm de 2 ile gösterilen pik aromatik halkaya ait integrali 2 ve dublettir. 7.03-6.93 ppm arasındaki 1,4,17 ile gösterilen aromatik halkaya ait piklerin integralleri 3 ve multiplettirler. 7.40-7.27 ppm de 9,11,15 ile gösterilen aromatik halkaya ait piklerin integralleri 6 ve multiplettirler. 7.75-7.42 ppm de 10,16 ile gösterilen aromatik halkaya ait pikler multiplettir ve integralleri 3'tür. 8 ppm de 8 ile gösterilen aromatik halkaya ait pikin integrali 2 ve dublettir. 8.91 ppm de bulunan ve imine ait olan 6 numaralı pik ise singlettir ve integrali 2' dir (Şekil 5.11).

$L^I$ Ligant(**5**)'ına ait $^{13}$C NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkasına ait olan pikler 1,2,3,4,7,8,9,10,11,12,14,15,16,17 olup, sırasıyla 157.76, 139.30, 138.05, 132.01, 128.95, 128.89, 127.92, 127.89, 127.84, 126.60, 125.25, 124.94, 121.27, 112.71

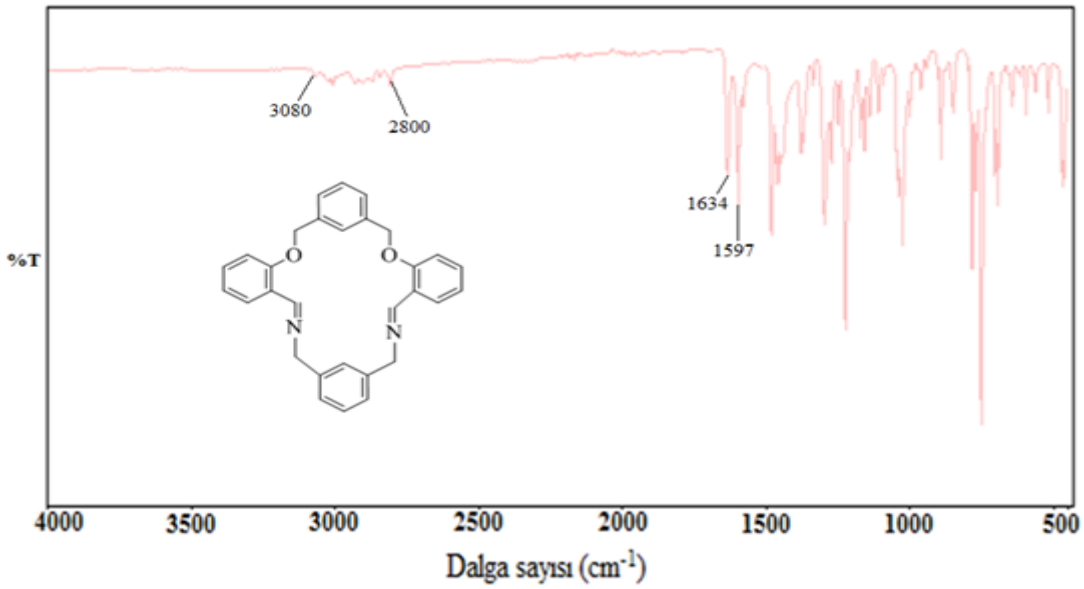
ppm'de görülmektedirler. İmin grubuna ait olan karbon piki 158.66 ppm'de görülmektedir. Oksijene bağlı $CH_2$ karbonuna ait olan ve 13 ile gösterilen pik 69.98 ppm'de görülmekte, Azota bağlı $CH_2$ karbonuna ait olan ve 5 ile gösterilen pik ise 66.00 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.12).

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin kaybolduğu onun yerine 1634 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu görüldü.

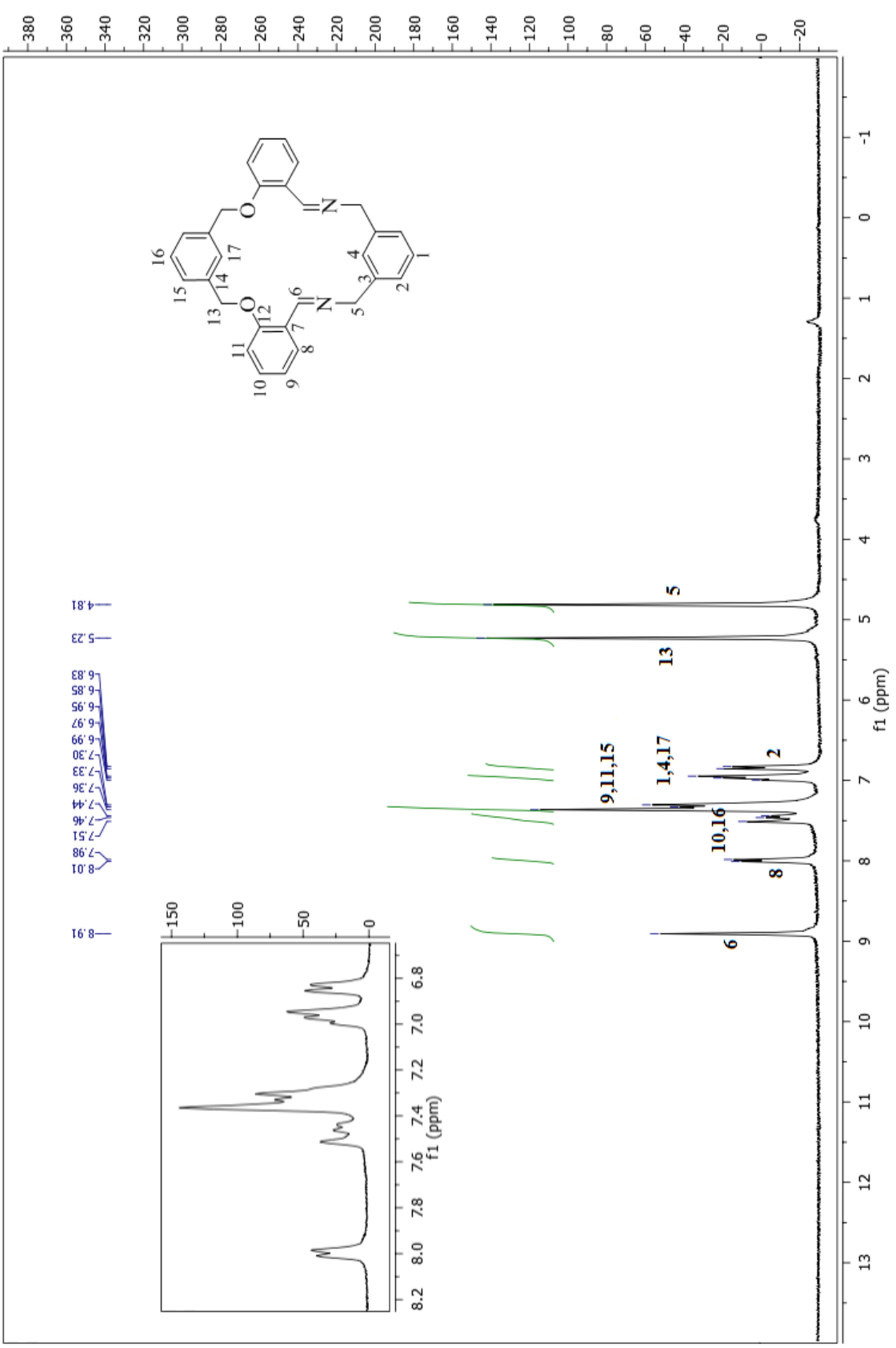
$^1$H NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (**3**) bileşiğine ait olan 10.54 ppm'deki aldehit pikinin kaybolduğu, 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşiğine ait olan 1.38 ppm'de bulunan $NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 8.91 ppm'de imin pikinin oluşumu, ayrıca 4.81 ve 5.23 ppm'de sırasıyla azot ve oksijene bağlı $CH_2$ piklerinin oluştuğu görüldü.

$^{13}$C NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (**3**) bileşiğine ait 189.89 ppm'deki karbonil pikinin kaybolup 158,66 ppm'de imine ait karbon pikinin oluştuğu, oksijen ve azota ait $CH_2$ piklerinin sırasıyla 69.98 ve 66.00 ppm'de oluştuğu ve toplamda 17 karbona ait piklerin görülmesi yapıyı ispat etmektedir.

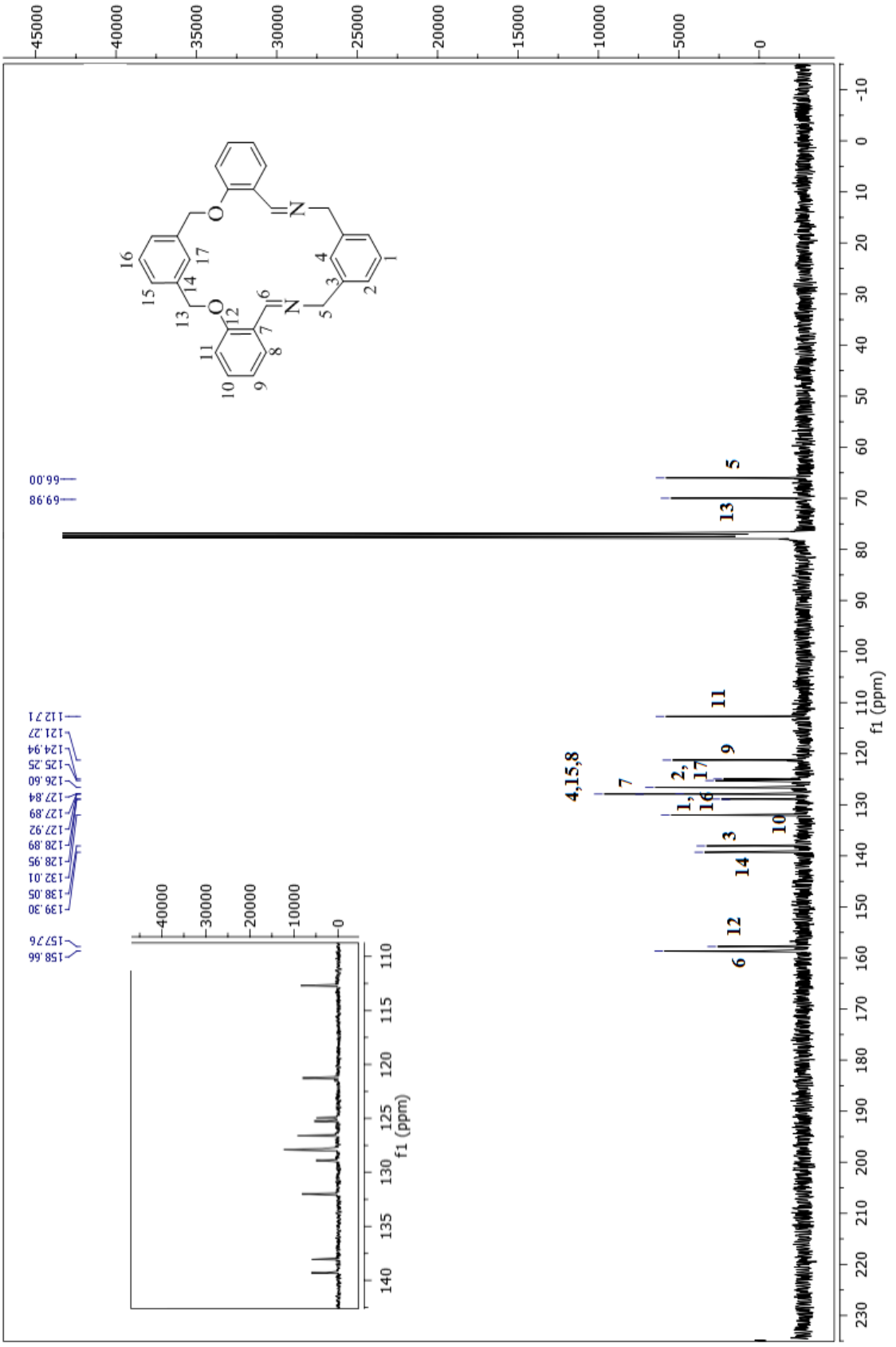
Schiff bazının alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin $C_{30}H_{26}N_2O_2$ [$\mathbf{L^I}$], (446.3710) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.13) Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



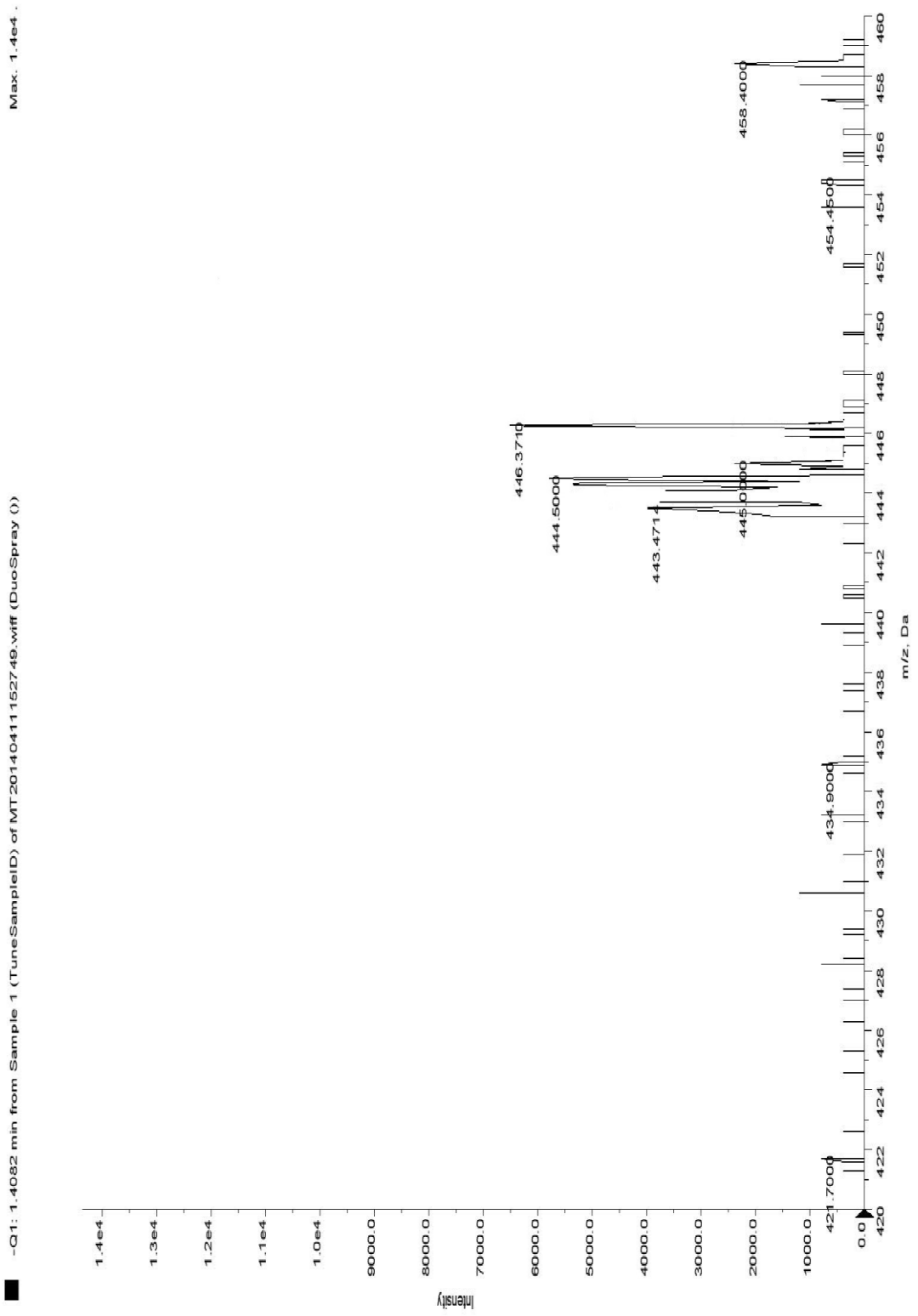

**Şekil 5.10.** $L^I$ ligantına (**5**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.11.** $L^I$ ligantına (**5**) ait $^1H$ NMR spektrumu



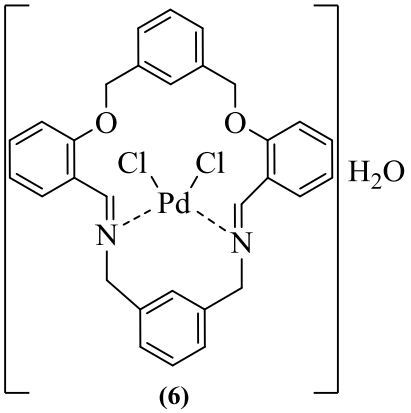

**Şekil 5.12.** $L^I$ ligantına (**5**) ait $^1H$ NMR spektrumu




**Şekil 5.13.** $L^I$ ligantına (**5**) ait Q-TOF spekturumu

### 5.5. $L^I$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (6) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 1,3-fenilen dimetan amin(**4**) bileşikleri ve $PdCl_2$ tuzunun reaksiyonundan %38 verimle gri renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, TG, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(6)**

$L^I$ Ligantının Pd kompleksine (**6**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3190-2880 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1590-1610 $cm^{-1}$ aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki ve 1579 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.14).

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1579 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1590-1610 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

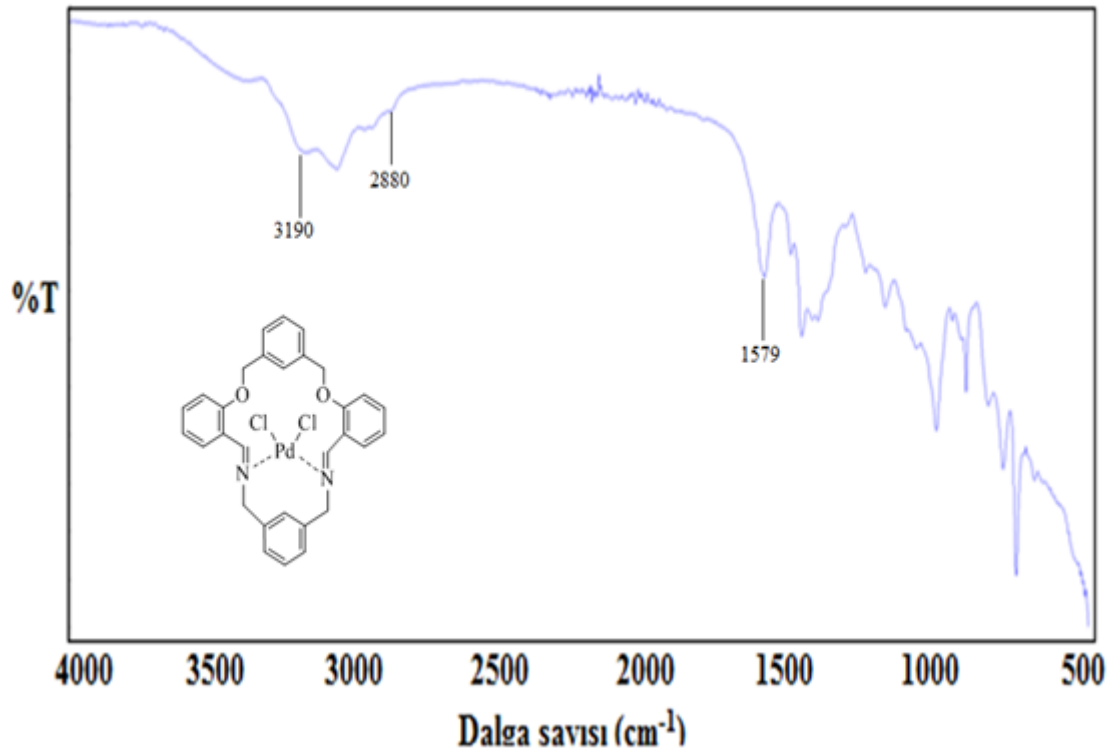
Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir (Şekil 5.15).

Grafikte görüldüğü gibi; ilk olarak %3.1 'lık bir nem kaybı görülmüştür. Daha sonra organik kısmın ilk olarak %67.7 lik kısıma kadar ve sonrasında parçalanmaya devam ettiği böylelikle iki aşamada parçalanarak geriye %20.9 luk bir PdO'in kaldığı görülmüştür. Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Buda yapımızın elde edildiğini göstermektedir.

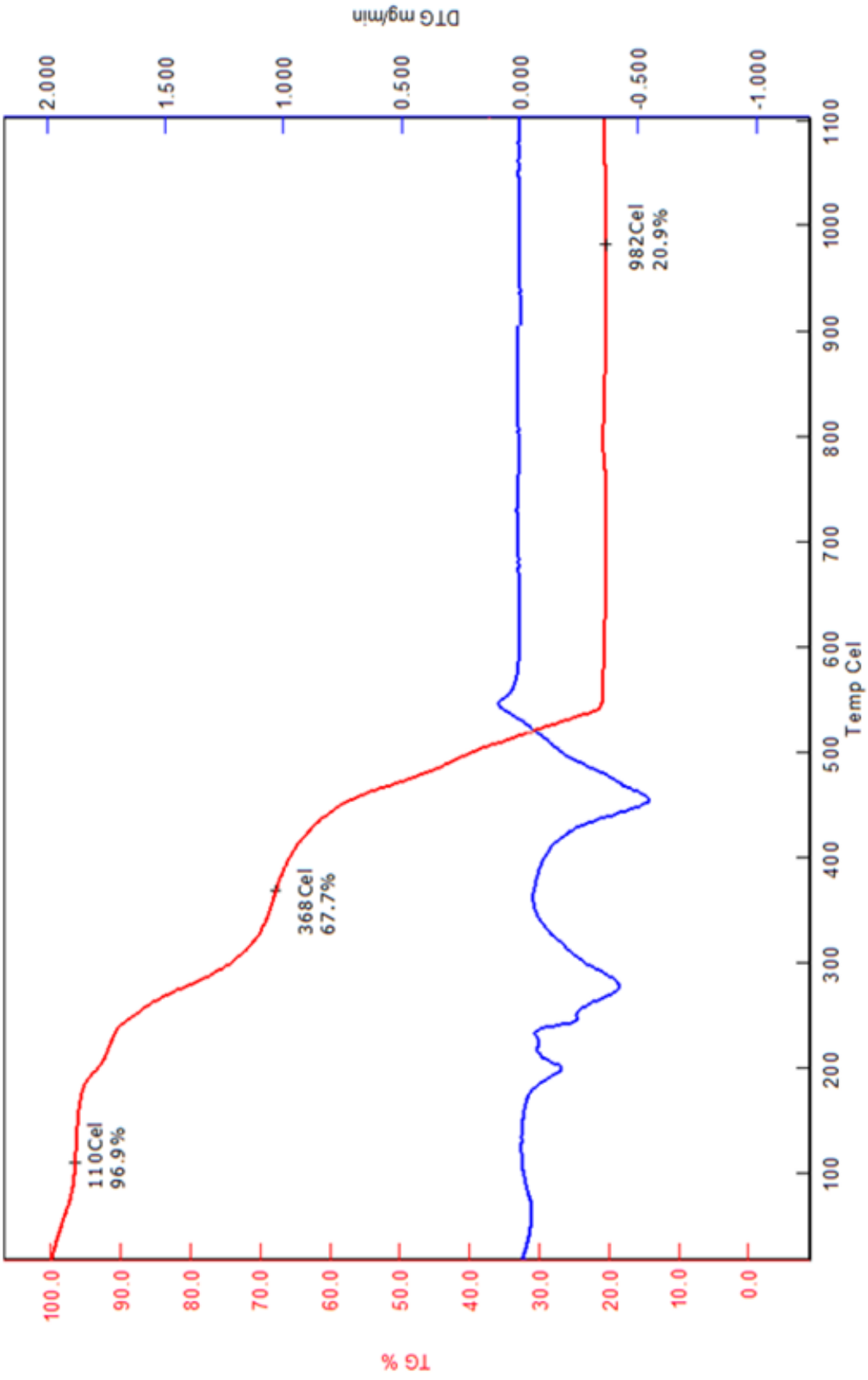
Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0,19 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 8.9 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Yani kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

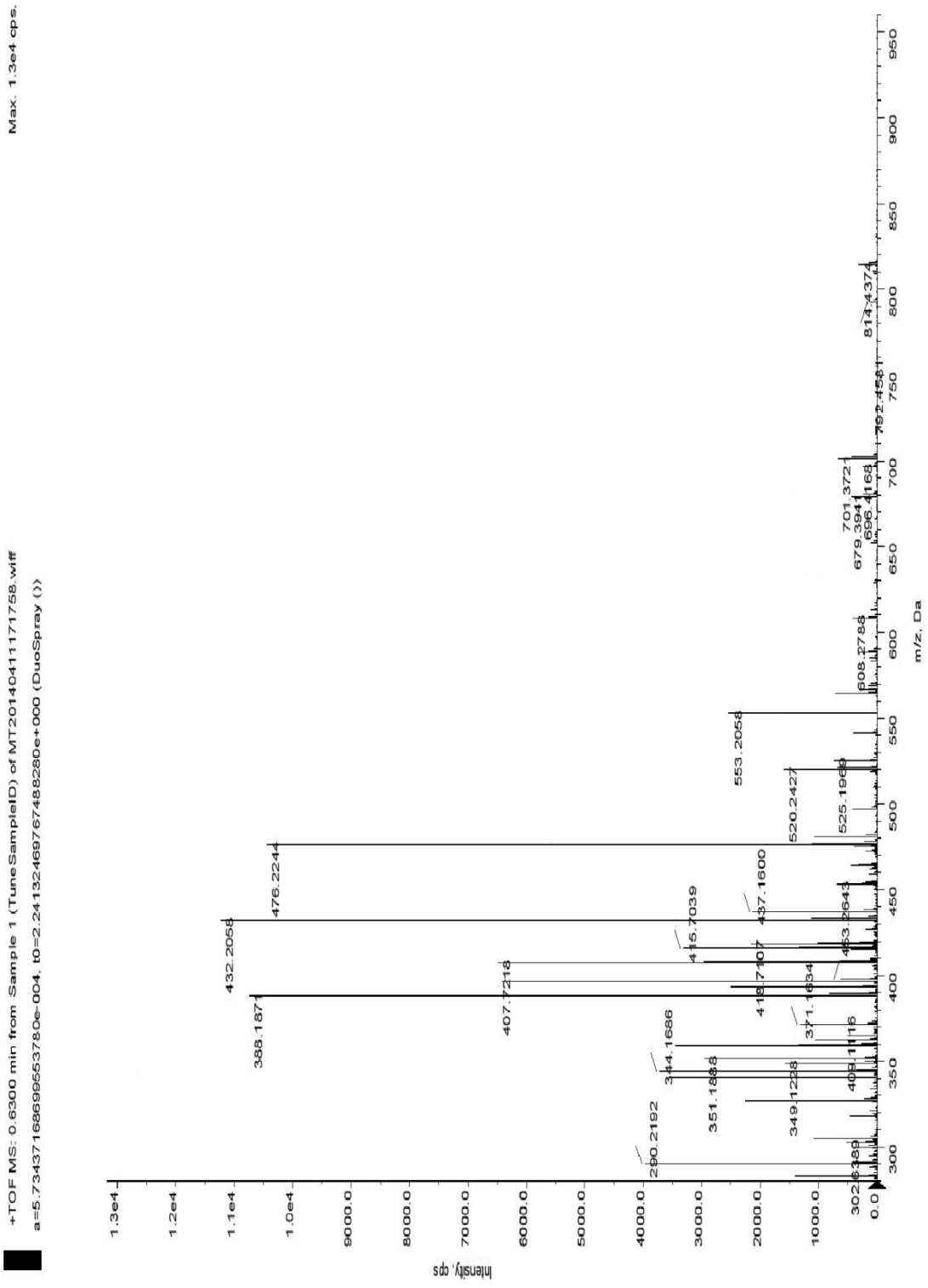
Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [$\mathbf{L^IPd}$+H]$^+$; (553.2056), [$C_{23}H_{22}N_2Pd$]; (432.2058), [$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7218) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.16). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.




**Şekil 5.14.** $L^I$ ligantının Pd kompleksine (**6**) ait IR spektrumu



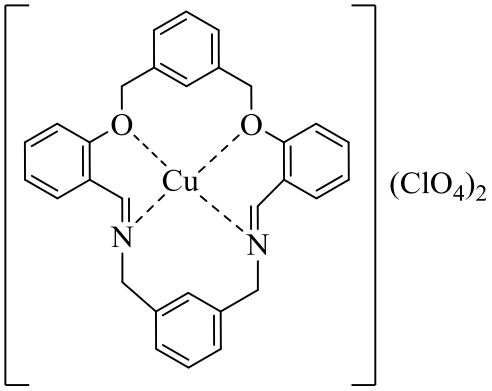

**Şekil 5.15.** $L^{I}$ ligantının Pd kompleksine (**6**) ait TG spektrumu




**Şekil 5.16.** $L^I$ ligantının Pd kompleksine (**6**) aitQ-TOF spektrumu

### 5.6. $L^I$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (7) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 1,3-fenilendimetan amin(**4**) bileşikleri ve $Cu(ClO_4).6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %38 verimle açık yeşil renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(7)**

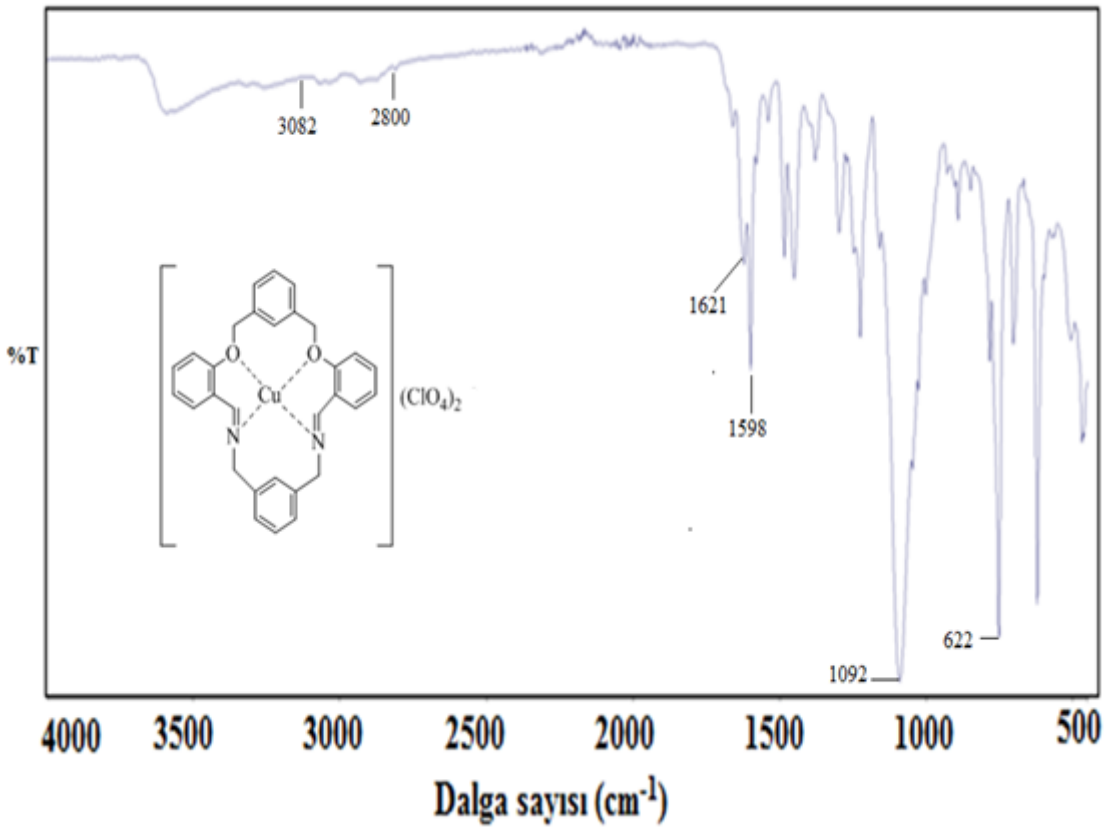
$L^I$ Ligantının Cu kompleksine (**7**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3082-2800 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1621 $cm^{-1}$ de imine ait keskin CH=N piki, 1600 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1092, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.17).

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1621 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1092, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

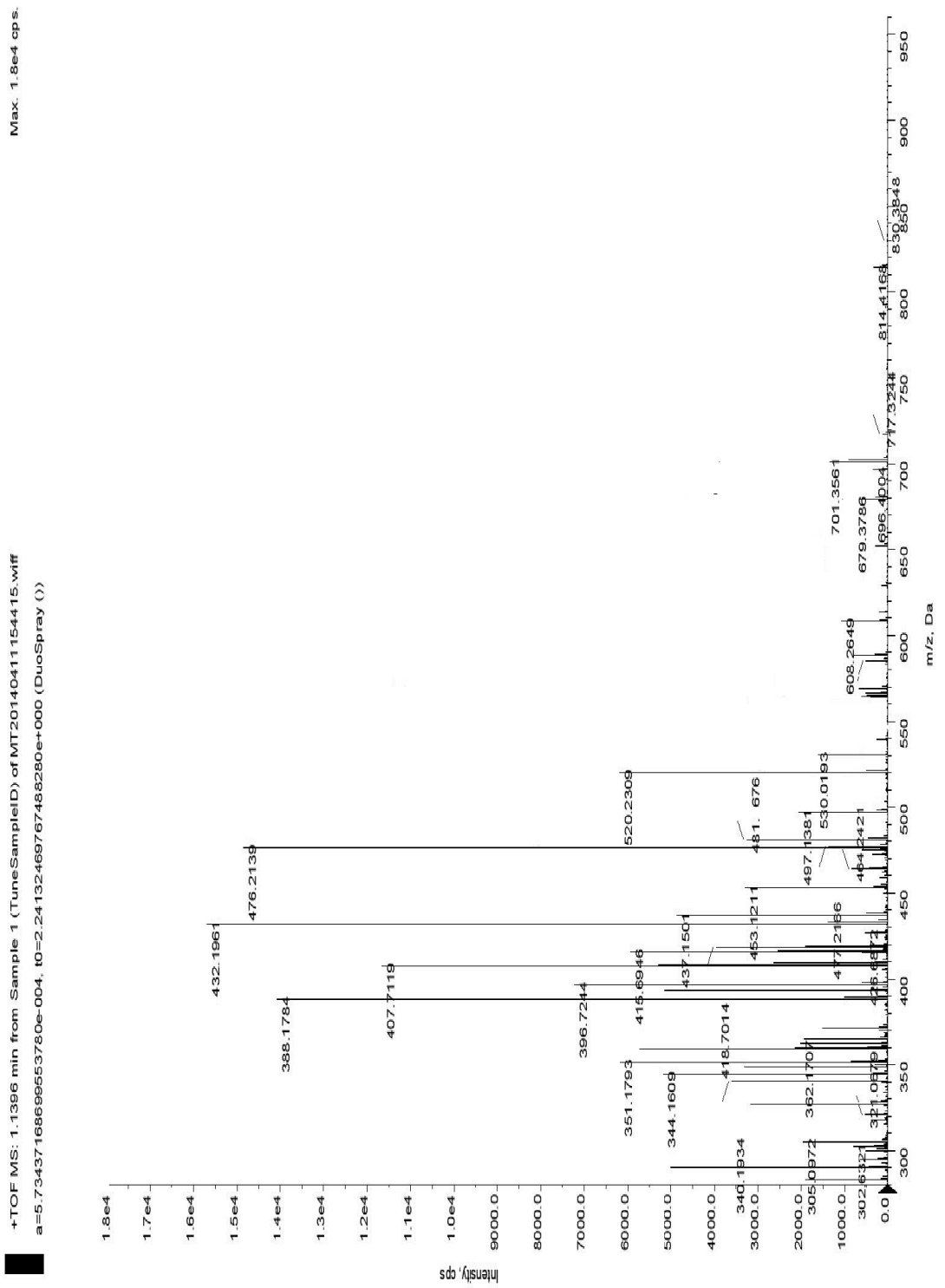
Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 1.86 BM'dur.Bu değere göre yapı paramanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 78 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin $[\mathbf{L^{I}Cu}+Na-2H]^{+}$; (530.1793), $[C_{23}H_{22}CuNO_2]$; (407.7119) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.18). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



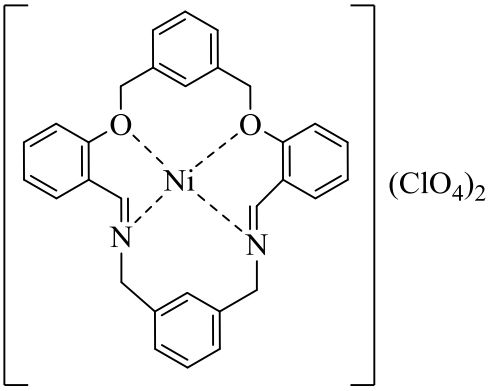

**Şekil 5.17.** $L^{I}$ ligantının Cu kompleksine (**7**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.18.** $L^{I}$ ligantının Cu kompleksine (**7**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.7. $L^I$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (8) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 1,3-fenilendimetan amin(**4**) bileşikleri ve $Ni(ClO_4).6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %42 verimle açık kahve renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(8)**

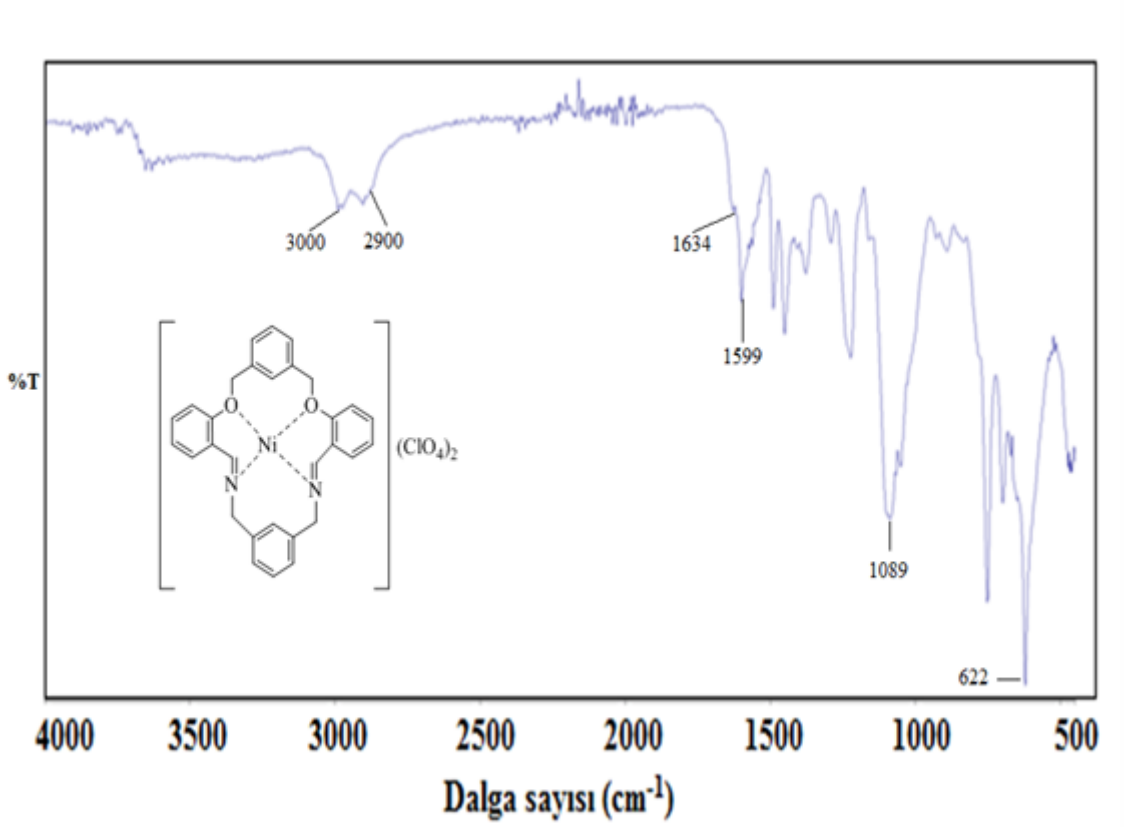
$L^I$ Ligantının Ni kompleksine (**8**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3000-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1634 $cm^{-1}$ de imine ait CH=N piki, 1599 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1089, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.19).

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1634 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1092, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

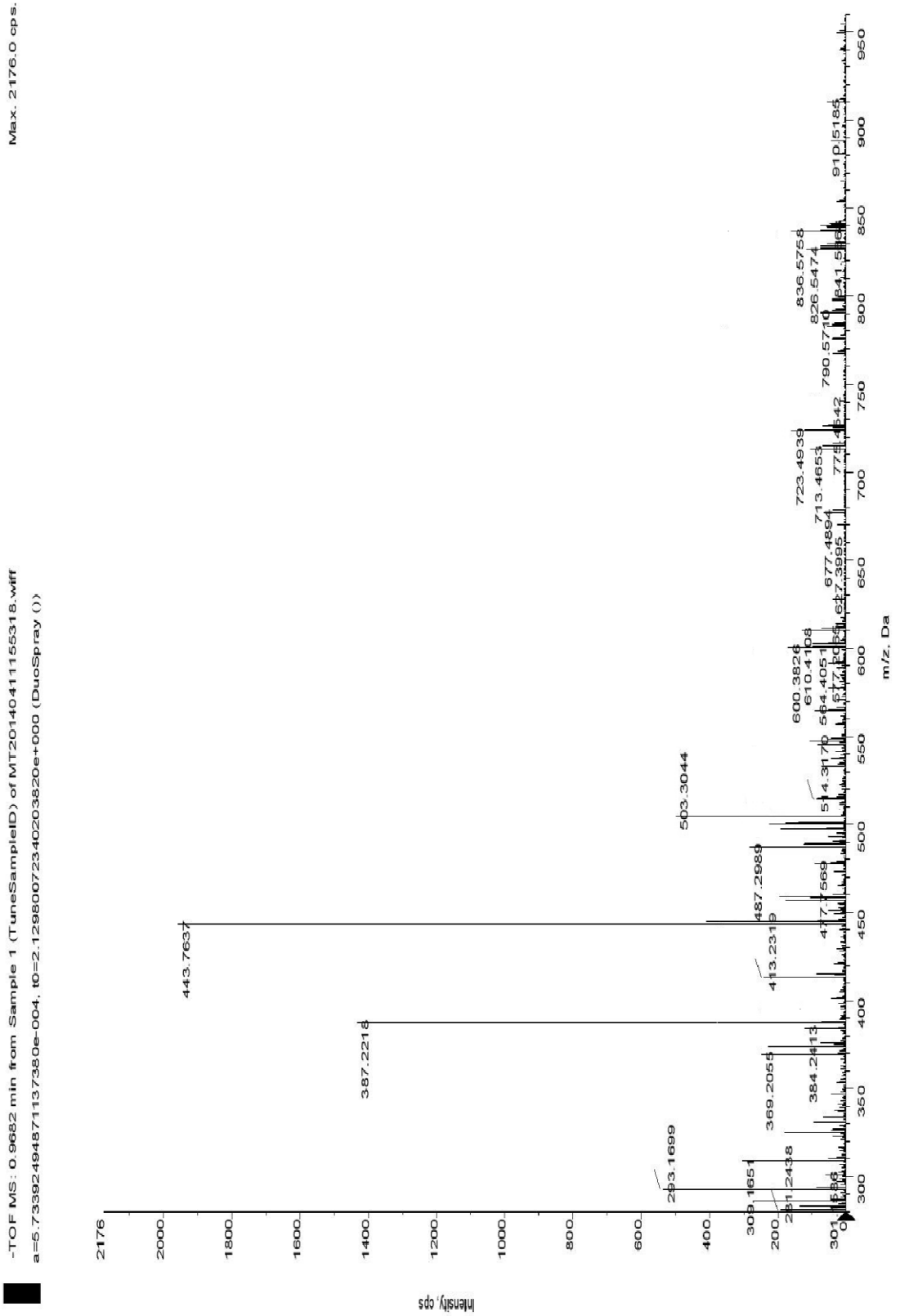
Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0,27 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 74 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [**L$^{I}$Ni-**H]$^{+}$; (503,3044), [$C_{25}H_{25}N_2NiO_2$]; (443.7637), [$C_{22}H_{21}N_2NiO$]; (387.2218) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.20). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



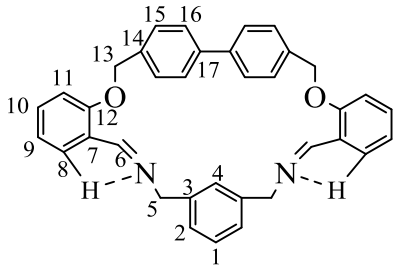

**Şekil 5.19.** L$^{I}$ ligantının Ni kompleksine (**8**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.20.** $L^I$ ligantının Ni kompleksine (**8**) ait Q-TOF spektrumu

## 5.8. $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın (11) Elde Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşiklerinin reaksiyonundan %53 verimle beyaz renkli kristaller olarak elde edilen Schiff bazı (**11**)'nın yapısı $^{1}H$ NMR, $^{13}C$ NMR, IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisiyle aydınlatılmıştır




**($L^{II}$), (11)**

$L^{II}$ Ligantına (**11**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3050-2800 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1636 $cm^{-1}$ de imine ait keskin CH=N piki ve 1597 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.21).

$L^{II}$ Ligantına (**11**) ait $^{1}H$ NMR spektrumuna bakıldığında 4.74 ppm de 5 ile gösterilen pik azota bağlı olan $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup singlettir ve integrali 4'tür. 5.18 ppm de 13 ile gösterilen pik oksijene bağlı olan $CH_2$'ye ait hidrojen piki olup integrali 4 ve singlettir. 7.72-6.86 ppm arasındaki 1,2,4,9,10,11,15,16 ile gösterilen aromatik halkaya ait piklerin integralleri 18 ve multiplettirler. 7.85 ppm de 8 ile gösterilen aromatik halkaya ait pikin integrali 2 ve singlettir. 8.79 ppm de bulunan ve imine ait olan 6 numaralı pik ise singlettir ve integrali 2' dir (Şekil 5.22).

$L^{II}$ Ligantına (**11**) ait $^{13}C$ NMR spektrumuna bakıldığında benzen halkasına ait olan pikler 12,17,3,14,10,1,8,16,15,4,2,7,9,11 olup, sırasıyla 157.64, 140.37, 140.12,139.95, 136.75, 132.84, 128.82, 128.78,128.24, 127.51, 127.40, 125.17, 121.58, 114.15 ppm'de görülmektedirler. İmin grubuna ait olan karbon piki 158.23 ppm'de görülmektedir. Oksijene bağlı $CH_2$ karbonuna ait olan ve 13 ile gösterilen pik 70.08 ppm'de görülmekte, Azota bağlı $CH_2$ karbonuna ait olan ve 5 ile gösterilen pik ise 64.91 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.23).

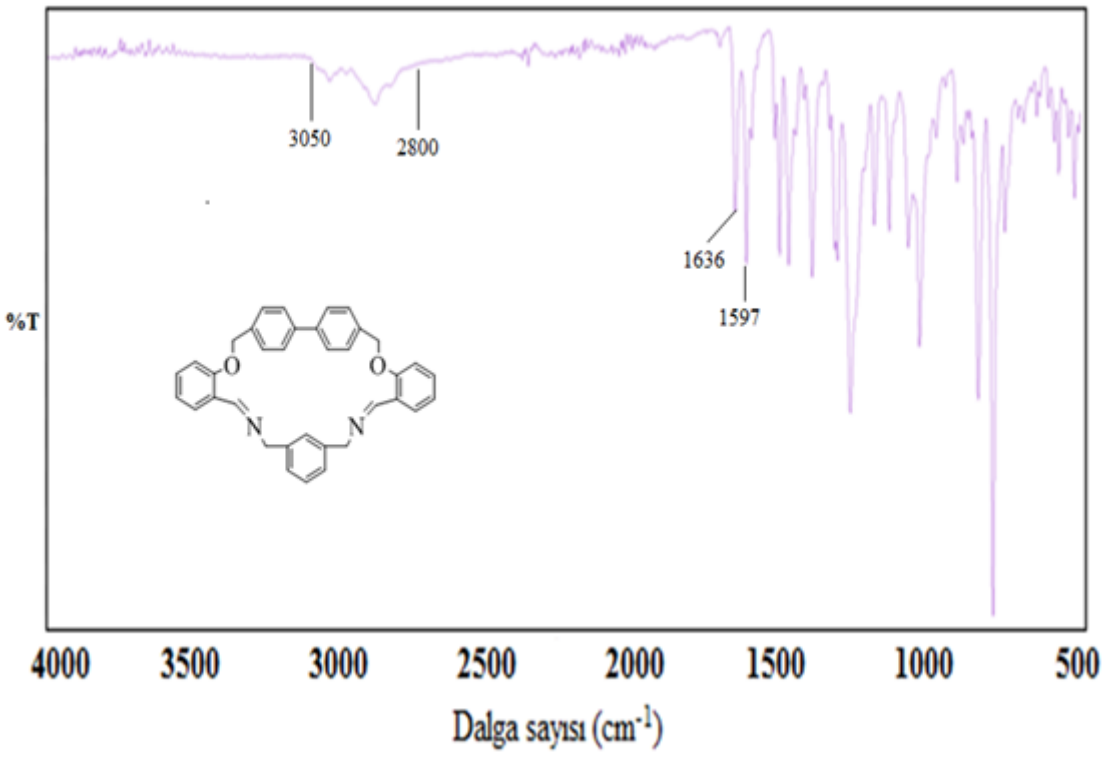
IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin kaybolduğu onun yerine 1636 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 3362-3281, 3022-

2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu görüldü.

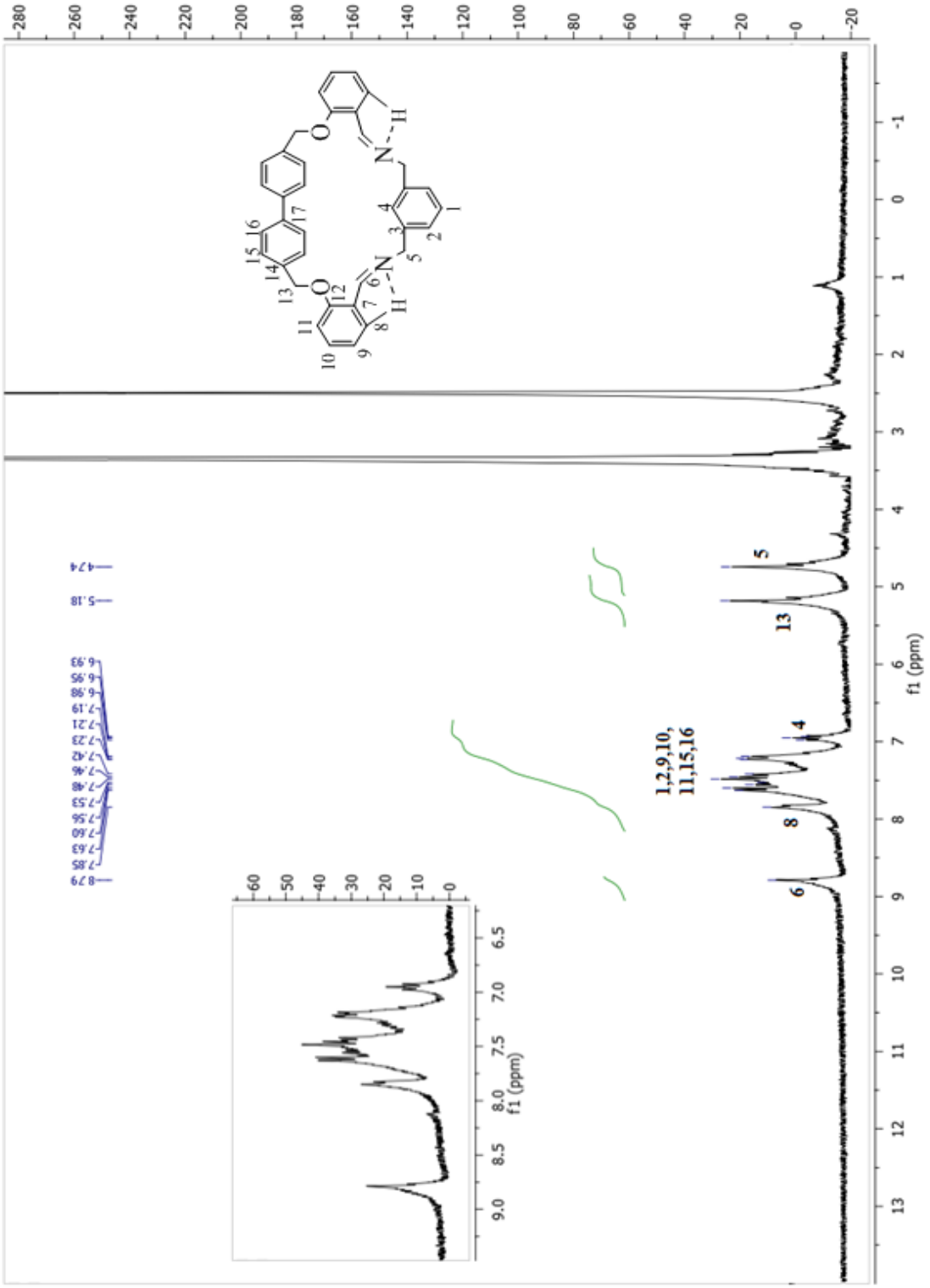
$^{1}H$ NMR spektrumunda 2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit (**3**) bileşiğine ait olan 10.54 ppm'deki aldehit pikinin kaybolduğu, 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşiğine ait olan 1.38 ppm'de bulunan $NH_2$ pikinin kaybolduğu ve 8.79 ppm'de imin pikinin oluşumu, ayrıca 4.74 ve 5.18 ppm'de sırasıyla azot ve oksijene bağlı $CH_2$ piklerinin oluştuğu görüldü.

$^{13}C$ NMR spektrumunda 2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen)) bis(oksi)) dibenzaldehit'e (**10**) bileşiğine ait 189.96 ppm'deki karbonil pikinin kaybolup 158,23 ppm'de imine ait karbon pikinin oluştuğu, oksijen ve azota ait $CH_2$ piklerinin sırasıyla 70.08 ve 64.91 ppm'de oluştuğu ve toplamda 17 karbona ait piklerin görülmesi yapıyı ispat etmektedir.

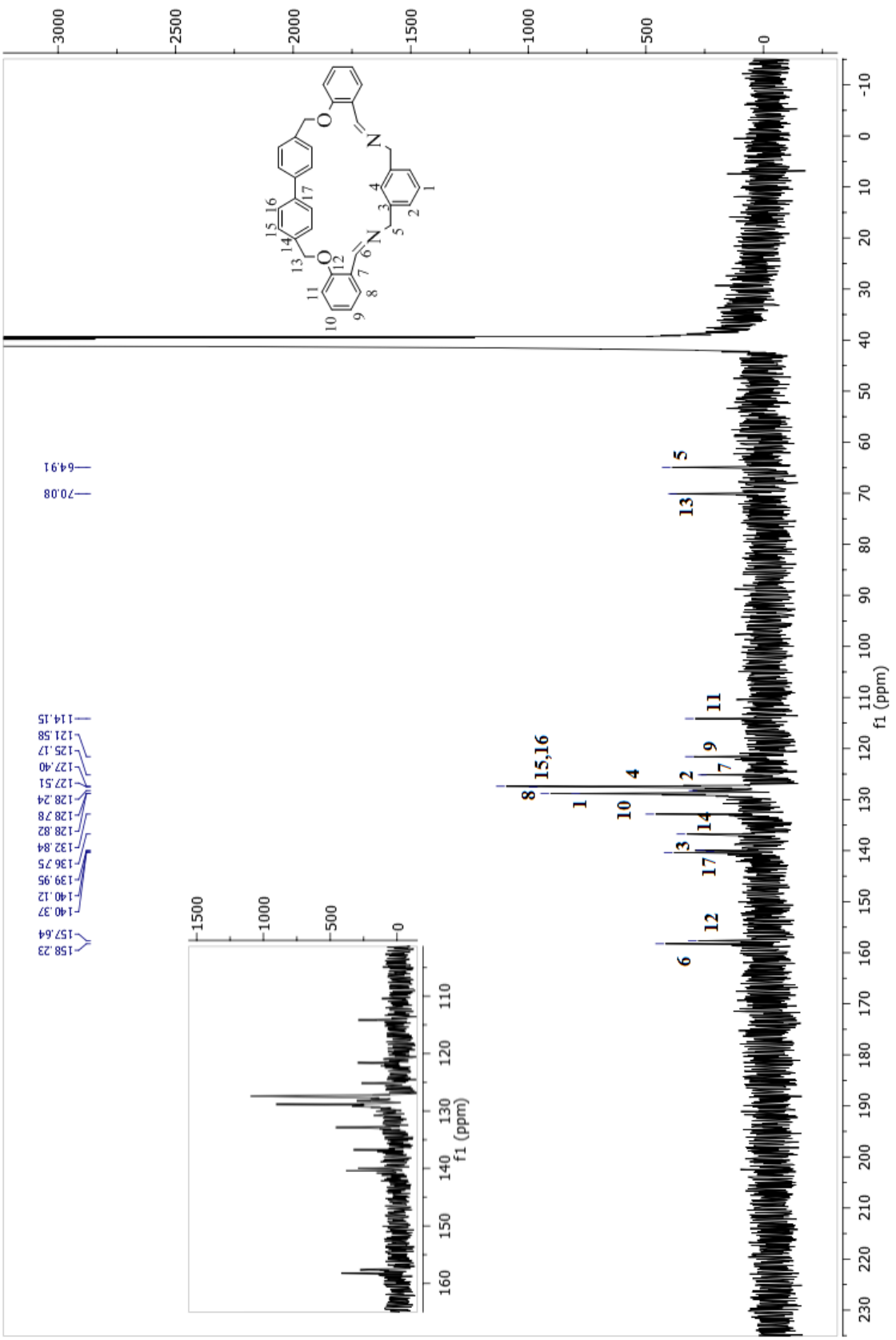
Schiff bazının alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin $[\mathbf{L^{II}}+Na]^+$; (545.1004), $[C_{29}H_{26}N_2O]$; (418.7045), $[C_{28}H_{25}NO_2]$; (407.7154) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.24) Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



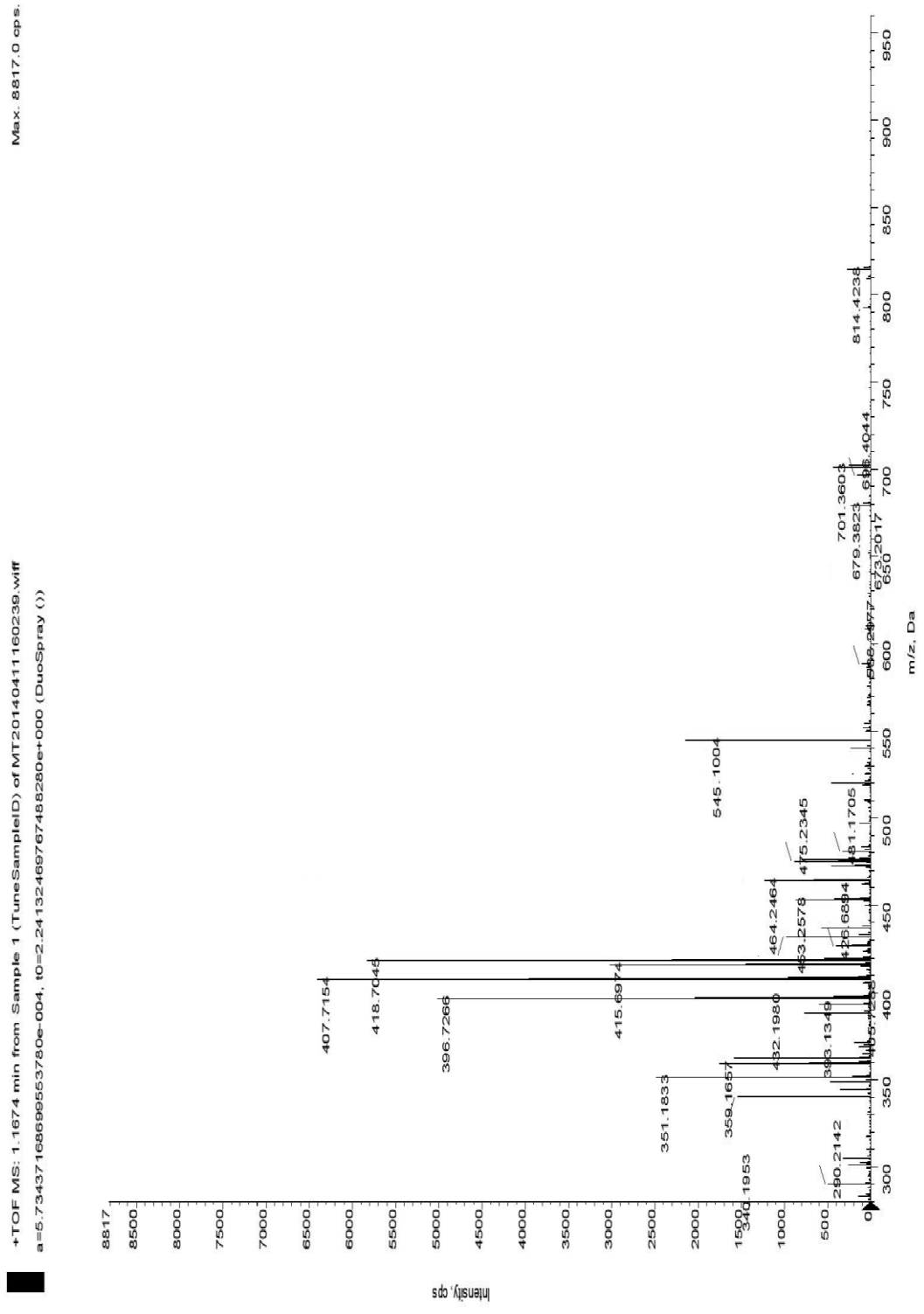

**Şekil 5.21.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.22.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait $^{1}H$ NMR spektrumu



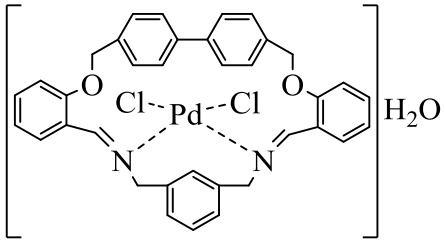

**Şekil 5.23.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait $^{13}C$ NMR spektrumu




**Şekil 5.24.** $L^{II}$ ligantına (**11**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.9. $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (12) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşikleri ve $PdCl_2$ tuzunun reaksiyonundan %38 verimle gri renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, TG, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(12)**

$L^{II}$ Ligantının Pd kompleksine (**12**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3170-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1590-1610 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki ve 1596 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.25).

IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1596 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1590-1610 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir (Şekil 5.26).

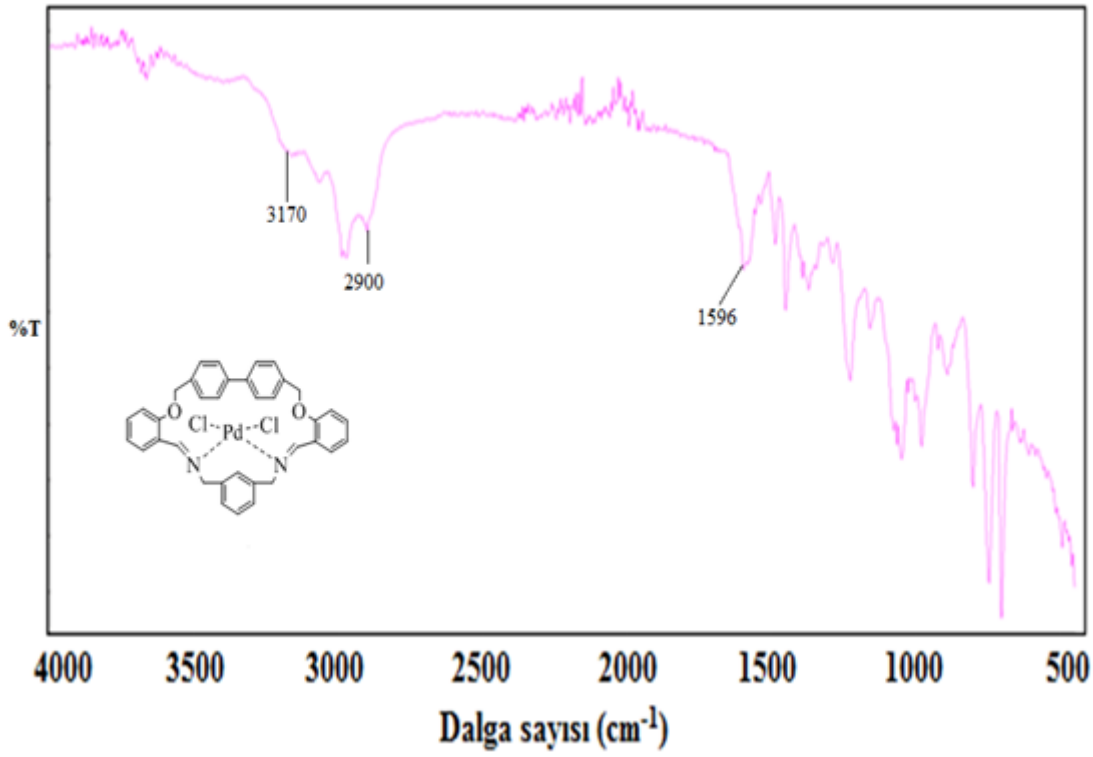
Grafikte görüldüğü gibi; ilk olarak %2.7 'lik bir nem kaybı görülmüştür. Daha sonra organik kısmın ilk olarak %56.2 lik kısıma kadar ve sonrasında parçalanmaya devam ettiği böylelikle iki aşamada parçalanarak geriye %18.3 luk bir PdO'in kaldığı görülmüştür. Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Buda yapımızın elde edildiğini göstermektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.14 BM çıkarak yapının diamanyetik özellikte olduğunu göstermiştir [68].

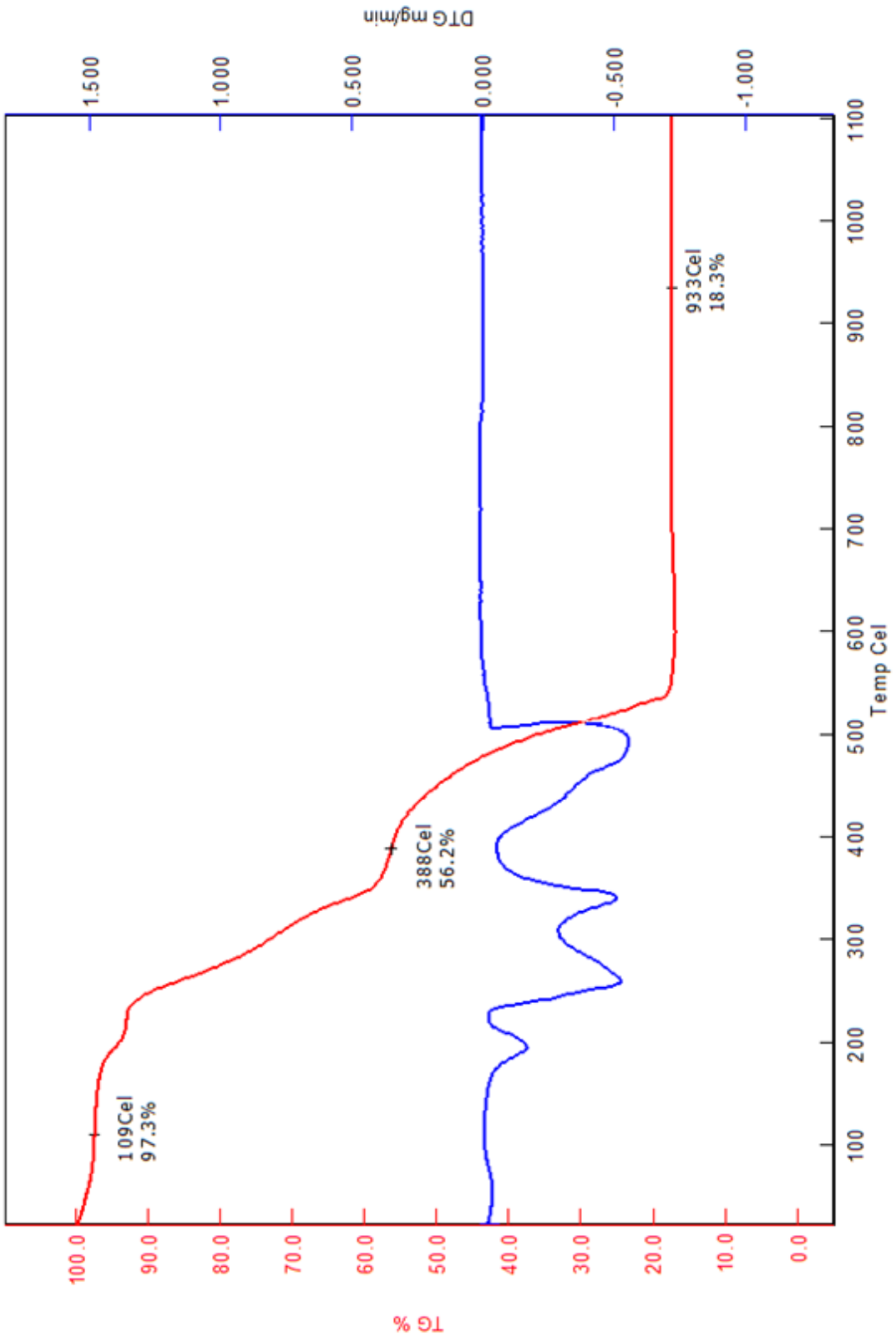
Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 9.6 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında

elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Yani kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

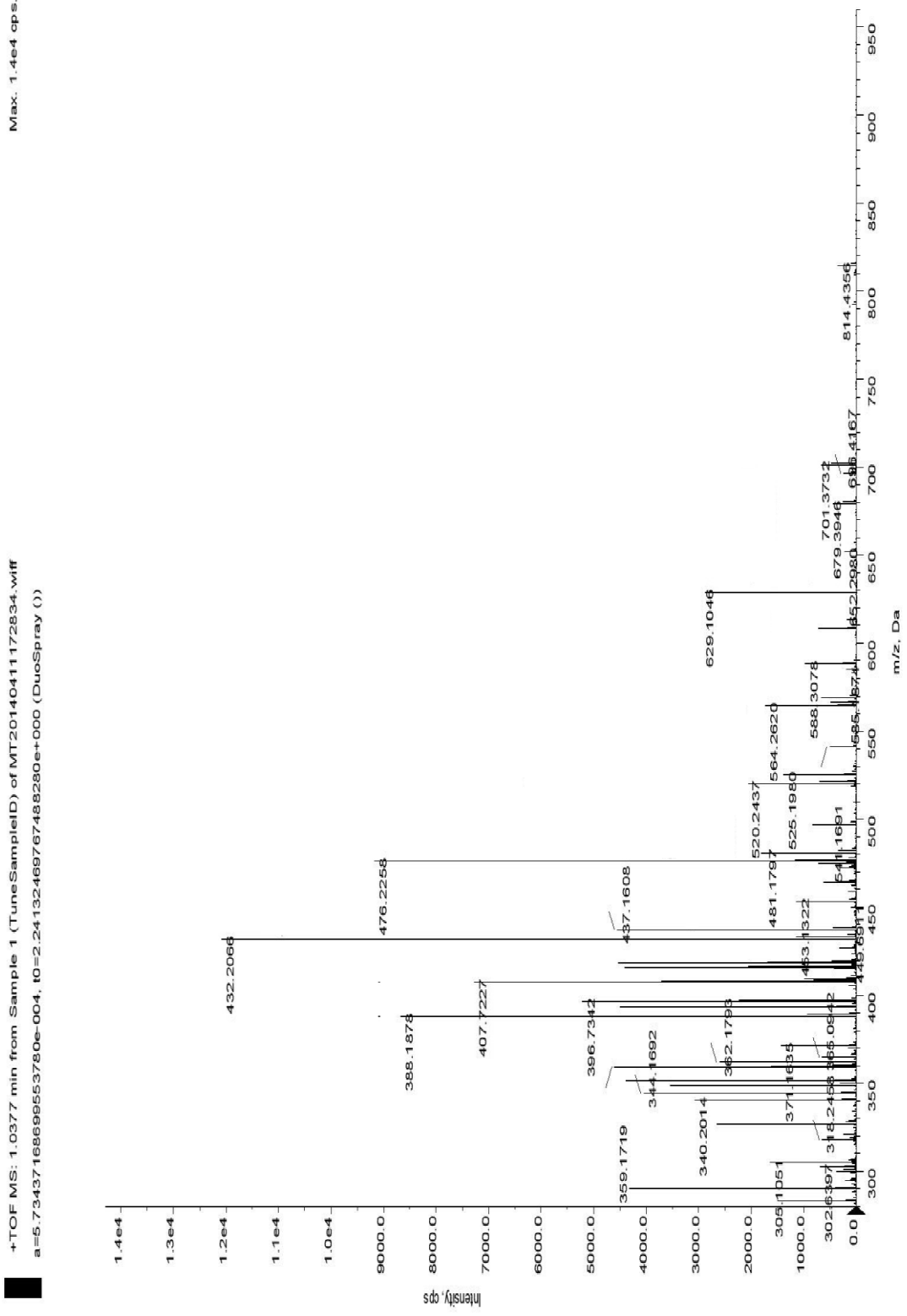
Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [$\mathbf{L^{II}Pd}$+H]$^+$; (629.1046), [$C_{23}H_{22}N_2Pd$]; (432.2066) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.27). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.




**Şekil 5.25.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait IR spektrumu



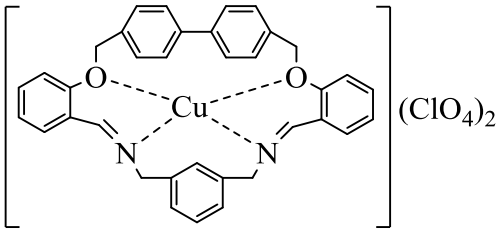

**5.26.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait TG spektrumu




**5.27.** $L^{II}$ ligantının Pd kompleksine (**12**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.10. $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (13) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşikleri ve $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %58 verimle açık yeşil renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(13)**

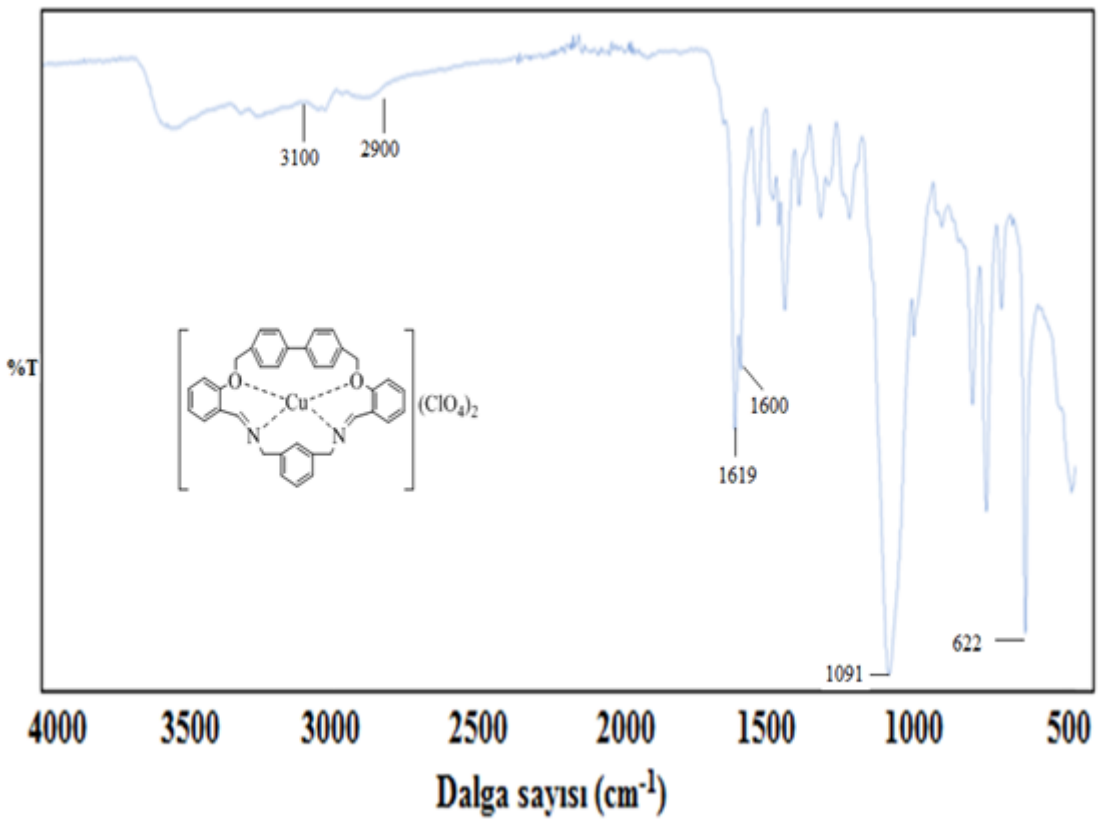
$L^{II}$ Ligantının Cu kompleksine (**13**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3100-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1619 $cm^{-1}$ de imine ait keskin CH=N piki, 1600 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1091, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.28).

IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1619 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1091, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

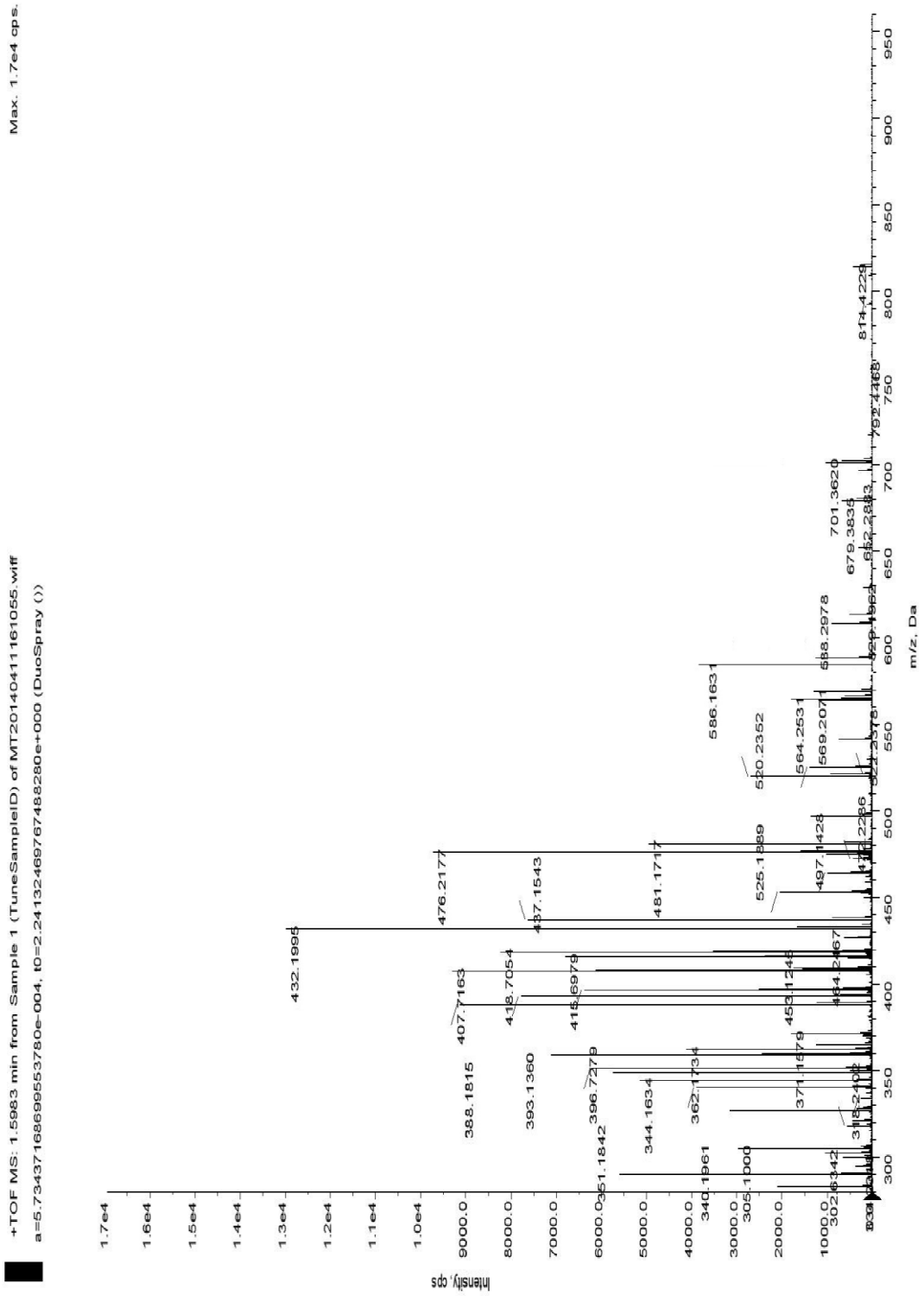
Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 1.8 BM'dur.Bu değere göre yapı paramanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 83 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin $[\mathbf{L^{II}Cu}+H]^+$; (586.1631), $[C_{29}H_{26}CuN_2O_2]$; (497.1428), $[C_{29}H_{26}CuN_2O]$; (481.1717), $[C_{28}H_{25}NO_2]$; (407.7163) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.29). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



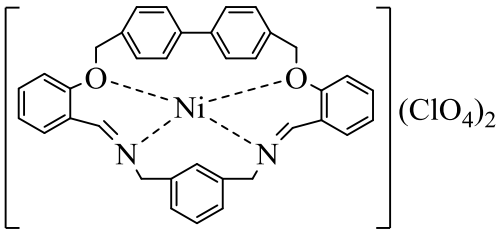

**Şekil 5.28.** $L^{II}$ ligantının Cu kompleksine (**13**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.29.** $L^{II}$ ligantının Cu kompleksine (**13**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.11. $L^{II}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (14) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 1,3-fenilendimetanamin(**4**) bileşikleri ve $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %56 verimle sarı renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(14)**

$L^{II}$ Ligantının Ni kompleksine (**14**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3100-2850 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1632 $cm^{-1}$ de imine ait CH=N piki, 1599 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1097, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.30).

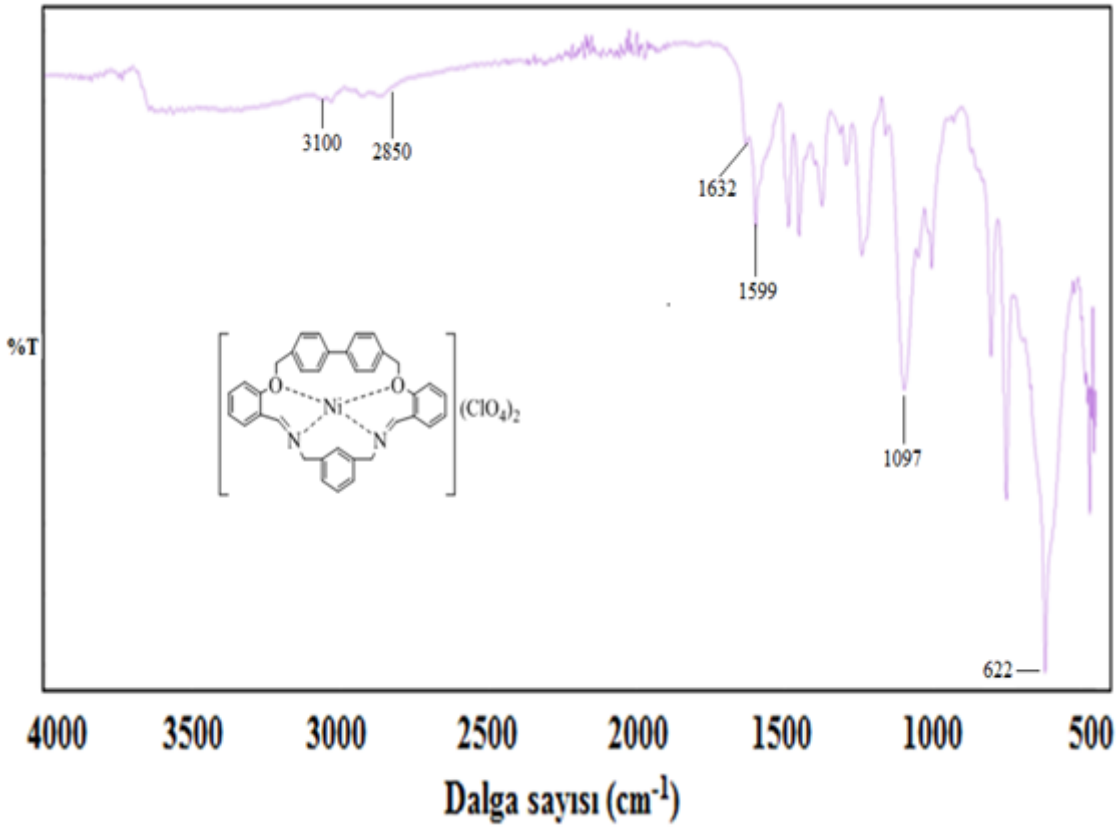
IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3362-3281, 3022-2854 $cm^{-1}$ de bulunan 1,3-fenilendimetanamin(**4**) ait $NH_2$ piklerinin kaybolduğu, 1632 $cm^{-1}$ de karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1097, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0,25 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

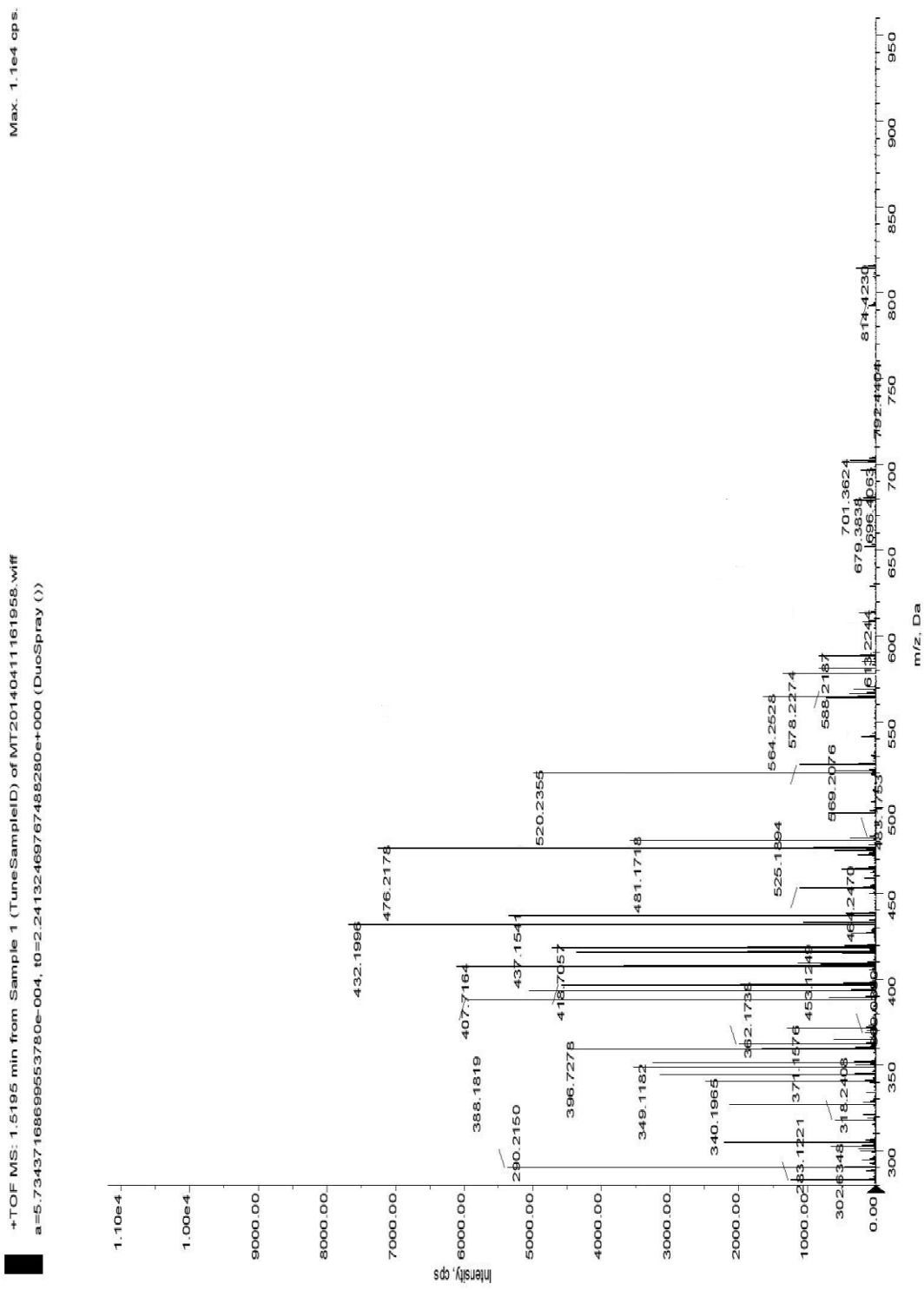
Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 78 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin $[\mathbf{L^{II}Ni}\text{-}2H]^+$;(578.0074), $[C_{29}H_{26}N_2NiO]$; (476.2178),

[$C_{28}H_{25}NO_2$]; (407.7164) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.31). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



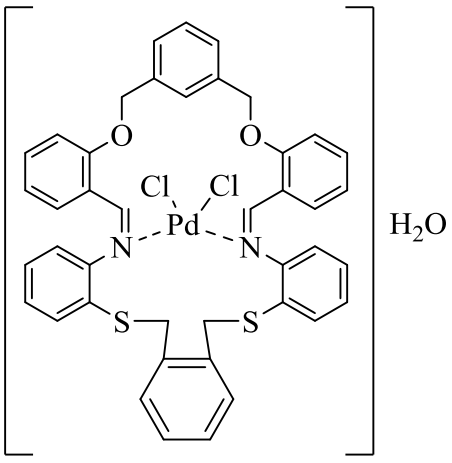

**Şekil 5.30.** $L^{II}$ ligantının Ni kompleksine (**14**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.31.** $L^{II}$ ligantının Ni kompleksine (**14**) ait Q-TOF spektrumu

## 5.12. $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (19) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $PdCl_2$ tuzunun reaksiyonundan %40 verimle kahverengi kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, TG, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(19)**

$L^{III}$ Ligantının Pd kompleksine (**19**) ait IR spektrumuna bakıldığında 3060-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1600-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki ve 1597 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.32).

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (**17**) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1597 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1600-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve kompleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir (Şekil 5.33).

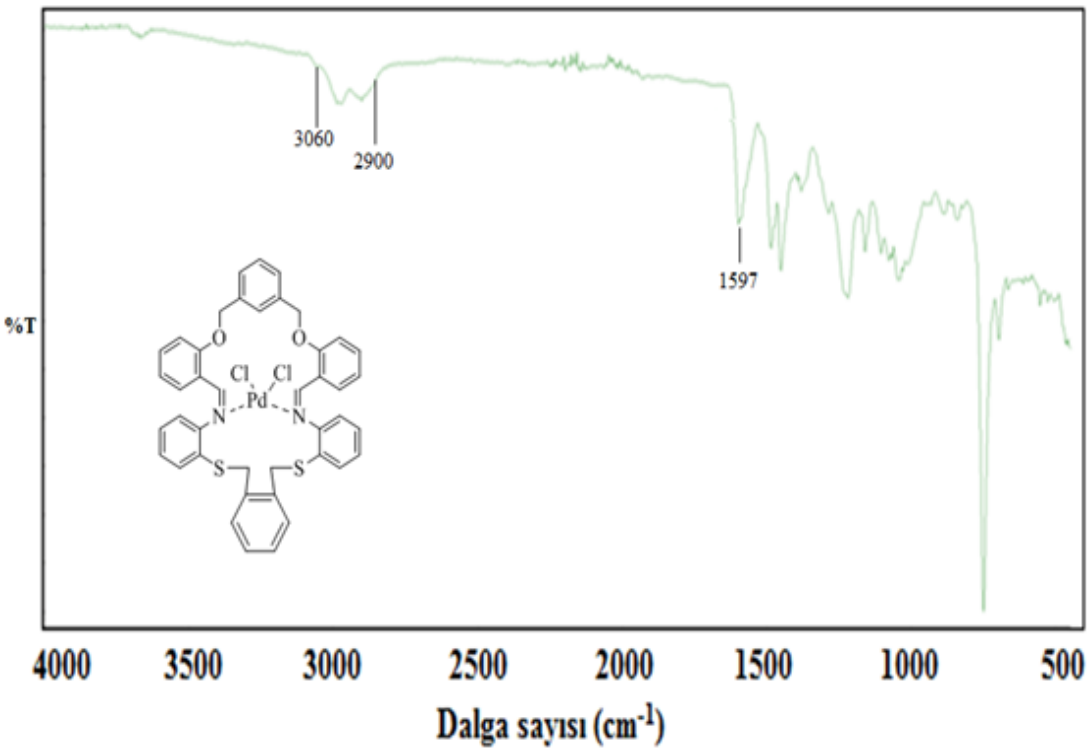
Grafikte görüldüğü gibi; ilk olarak %2 'lik bir nem kaybı görülmüştür. Daha sonra organik kısmın ilk olarak %62.4 lük kısıma kadar ve sonrasında parçalanmaya devam ettiği böylelikle iki aşamada parçalanarak geriye %15.5 lik bir PdO'in kaldığı

görülmüştür. Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Buda yapımızın elde edildiğini göstermektedir.

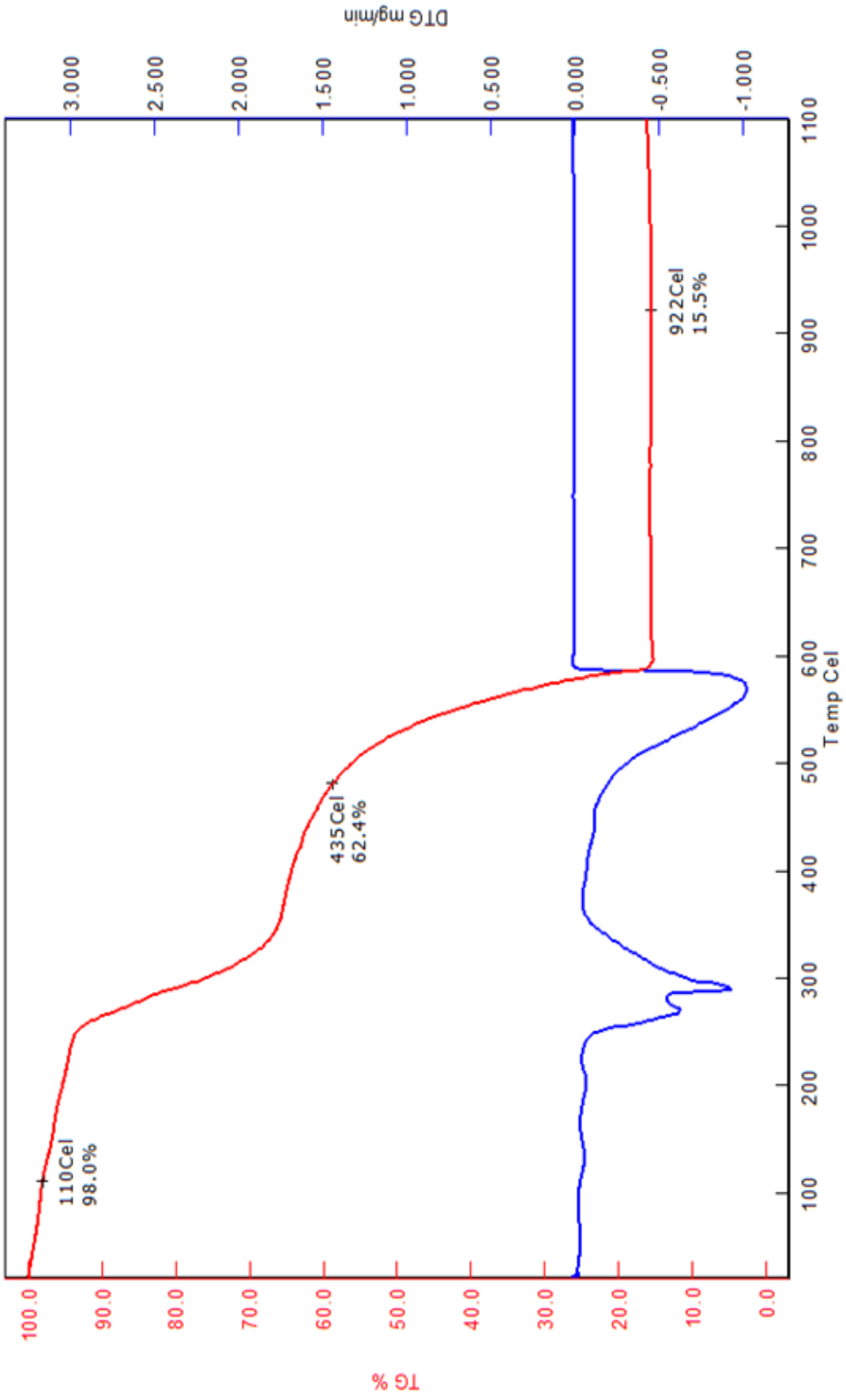
Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.19 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 13.3 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Yani kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].

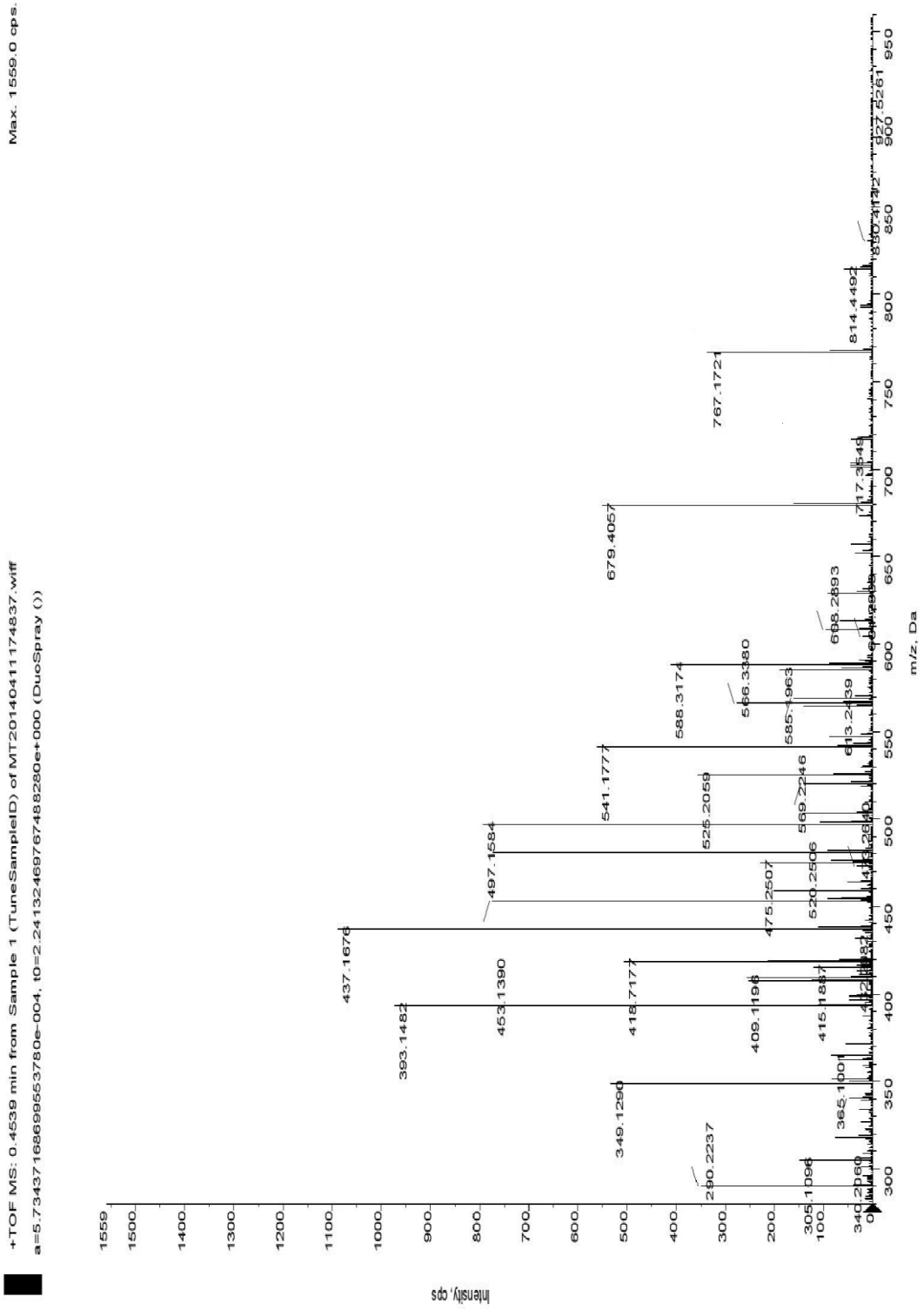
Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerler ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [$\mathbf{L^{III}Pd}$-H]$^+$; (767.1721), [$C_{35}H_{29}N_2O_2PdS_2$]; (679.4057) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.34). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.




**Şekil 5.32.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait IR spektrumu



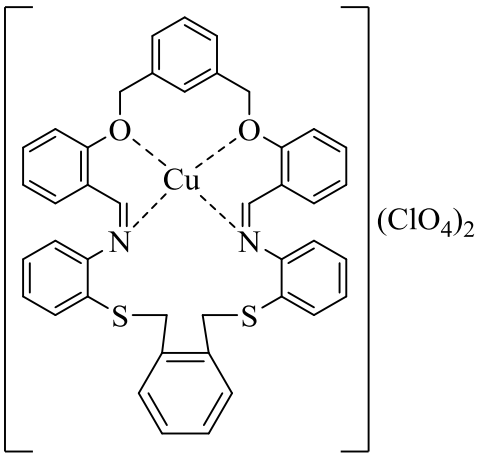

**Şekil 5.33.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait TG spektrumu




**Şekil 5.34.** $L^{III}$ ligantının Pd kompleksine (**19**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.13. $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (20) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %60 verimle koyu yeşil renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(20)**

$L^{III}$ Ligantının Cu kompleksine (20) ait IR spektrumuna bakıldığında 3060-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1600-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki, 1596 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1087, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.35).

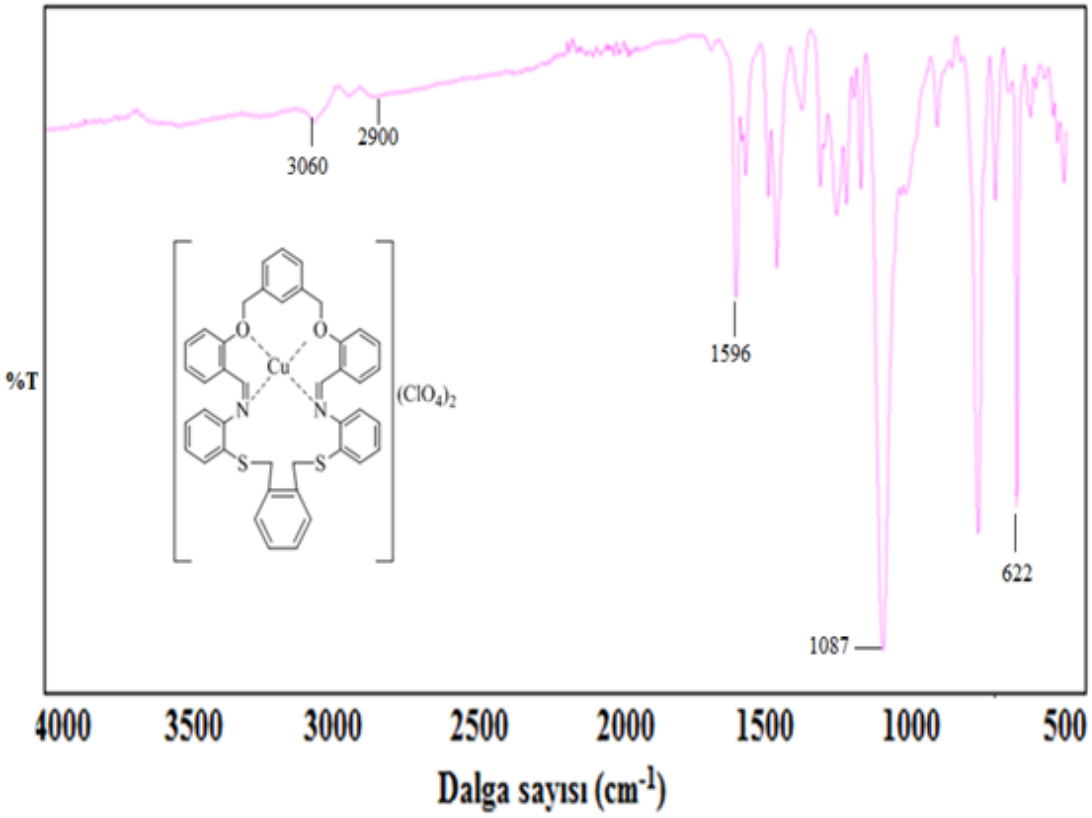
IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(17) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1596 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1600-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1087, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 1.83 BM'dur.Bu değere göre yapı paramanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

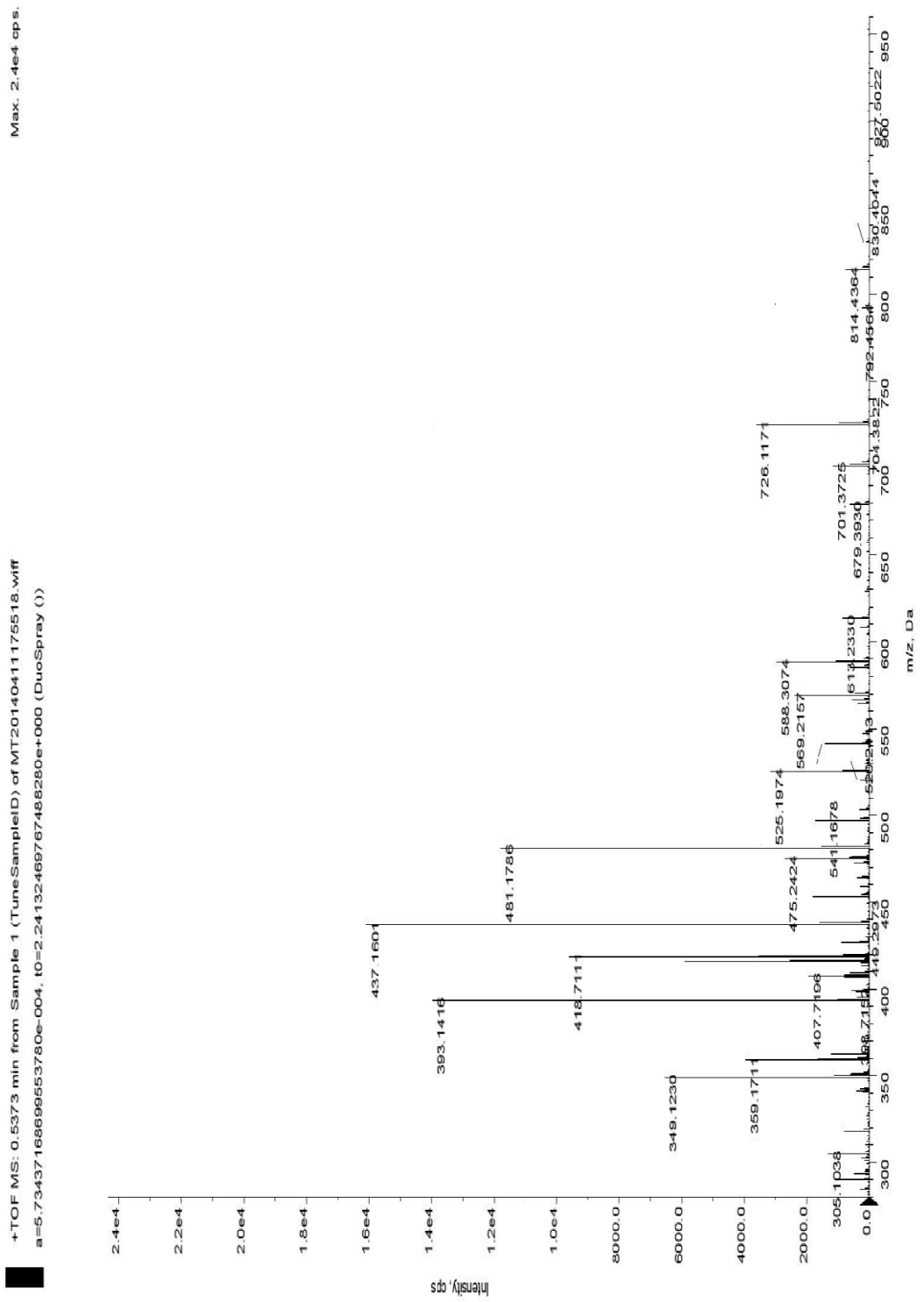
Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 75 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu

görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değer ile analiz sonucu elde edilen değerin [$\mathbf{L^{III}Cu}$+H]$^+$; (726.1171) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.36). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



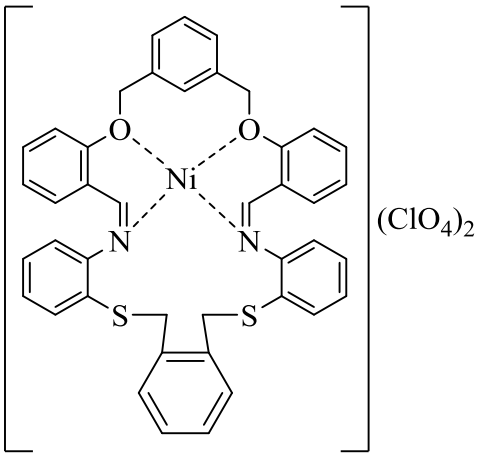

**Şekil 5.35.** $L^{III}$ ligantının Cu kompleksine (**20**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.36.** $L^{III}$ ligantının Cu kompleksine (**20**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.14. $L^{III}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (21) Sonuçları

2,2'-((1,3-fenilenbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehit(**3**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %39 verimle sarı renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(21)**

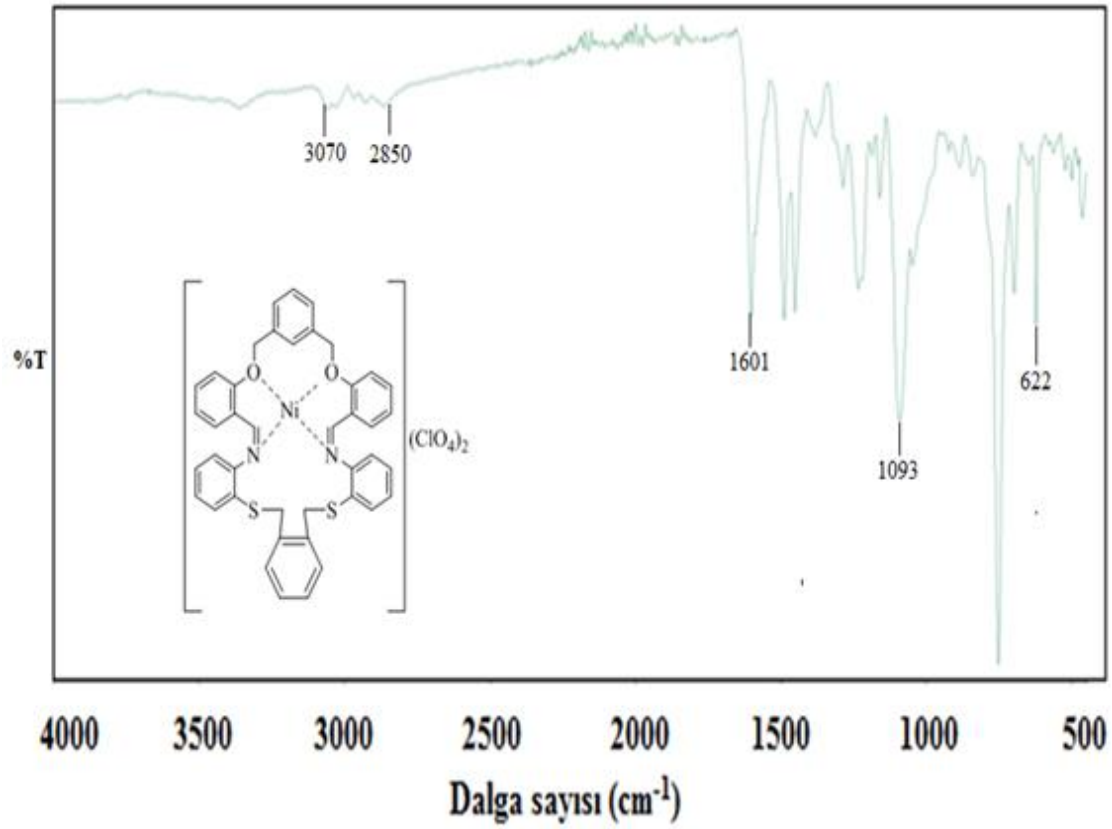
$L^{III}$ Ligantının Ni kompleksine (21) ait IR spektrumuna bakıldığında 3070-2850 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1600-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki, 1601 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1093, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir.

IR spektrumuna bakıldığında 1666 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(17) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1601 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1600-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1093, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.32 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 73 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu

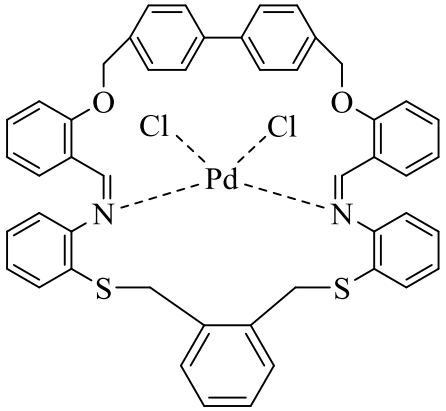
görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır. Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir [69,70].




**Şekil 5.37.** $L^{III}$ ligantının Ni kompleksine (**21**) ait IR spektrumu

### 5.15. $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Pd Kompleksi (23) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $PdCl_2$ tuzunun reaksiyonundan %30 verimle açık kahverenkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, TG, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(23)**

$L^{IV}$ Ligantının Pd kompleksine (23) ait IR spektrumuna bakıldığında 3070-2900 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1610-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki ve 1599 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki görülmektedir (Şekil 5.38).

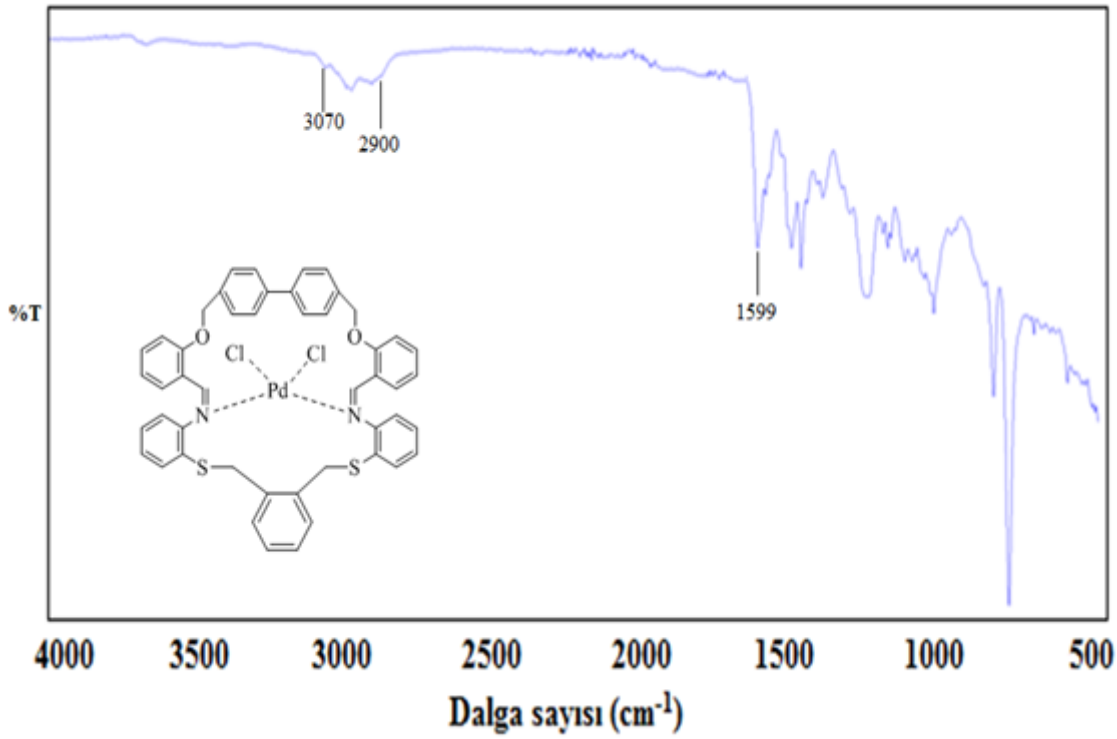
IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1599 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1610-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve kompleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksten yeterli miktarda krozeye konularak TG cihazıyla azot gazı altında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarındaki azalma miktarları verilmiştir (Şekil 5.39).

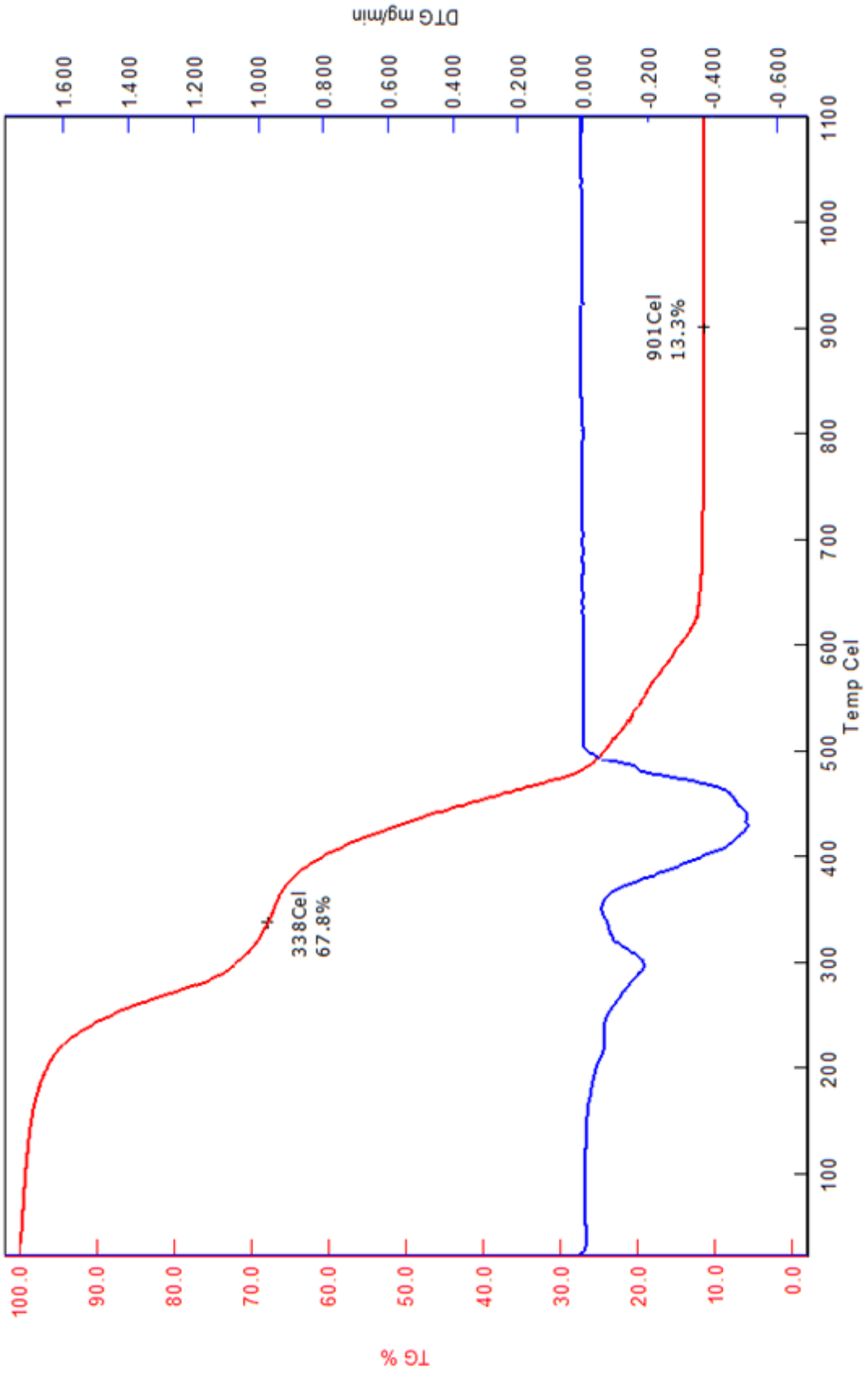
Grafikte görüldüğü gibi; bir nem kaybı olmamıştır. Daha sonra organik kısmın ilk olarak %67.8 lük kısıma kadar ve sonrasında parçalanmaya devam ettiği böylelikle iki aşamada parçalanarak geriye %13.3 lik bir PdO'in kaldığı görülmüştür. Yani oluşan komplekste 1:1 bağlanma söz konusudur. Buda yapımızın elde edildiğini göstermektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.1 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 11.2 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerden çok düşük olduğu görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellikte olmadığını gösterir. Yani kompleksin dış küresinde herhangi iyon bulunmamaktadır. Bu sonuç da önerdiğimiz yapıyı desteklemektedir [69,70].



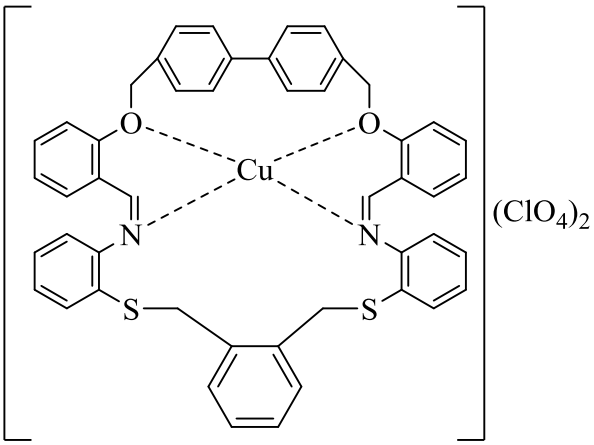

**Şekil 5.38.** $L^{IV}$ ligantının Pd kompleksine (**23**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.39.** $L^{IV}$ ligantının Pd kompleksine (**23**) ait TG spektrumu

### 5.16. $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Cu Kompleksi (24) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %47 verimle koyu yeşil renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(24)**

$L^{IV}$ Ligantının Cu kompleksine (24) ait IR spektrumuna bakıldığında 3060-2860 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1610-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki, 1598 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1087, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.40).

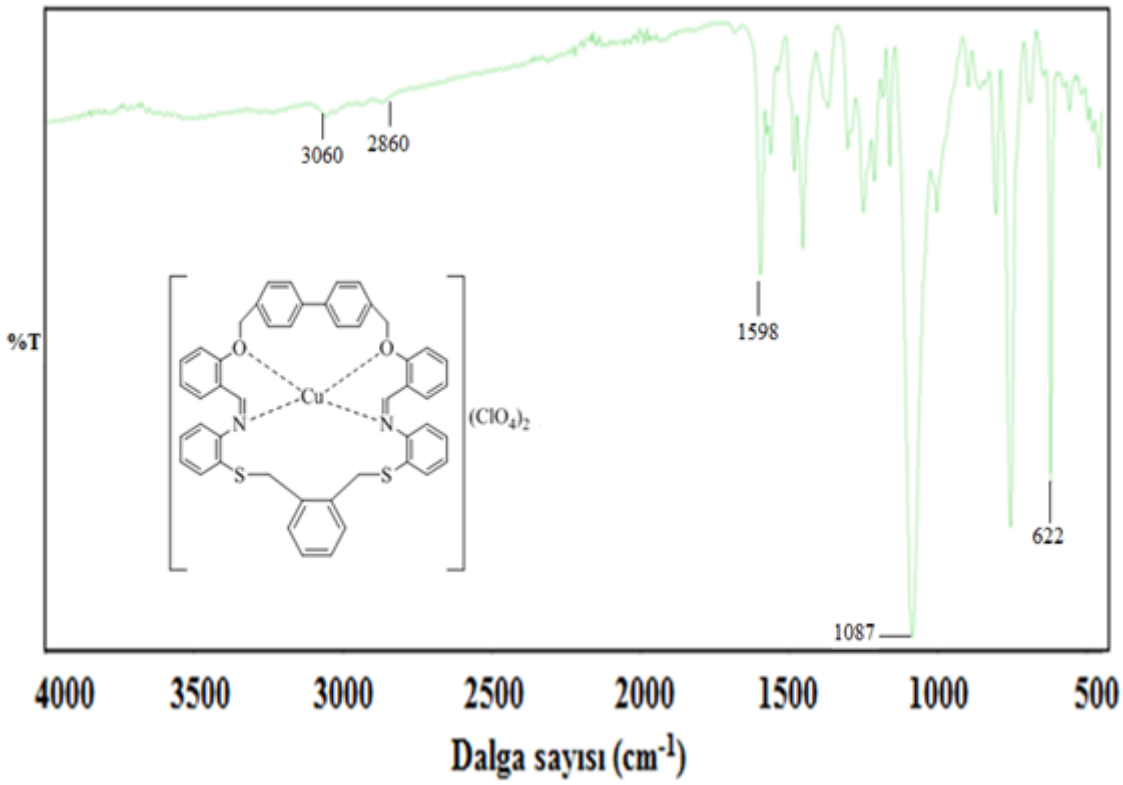
IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1598 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1610-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1087, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 1.81 BM'dur.Bu değere göre yapı paramanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

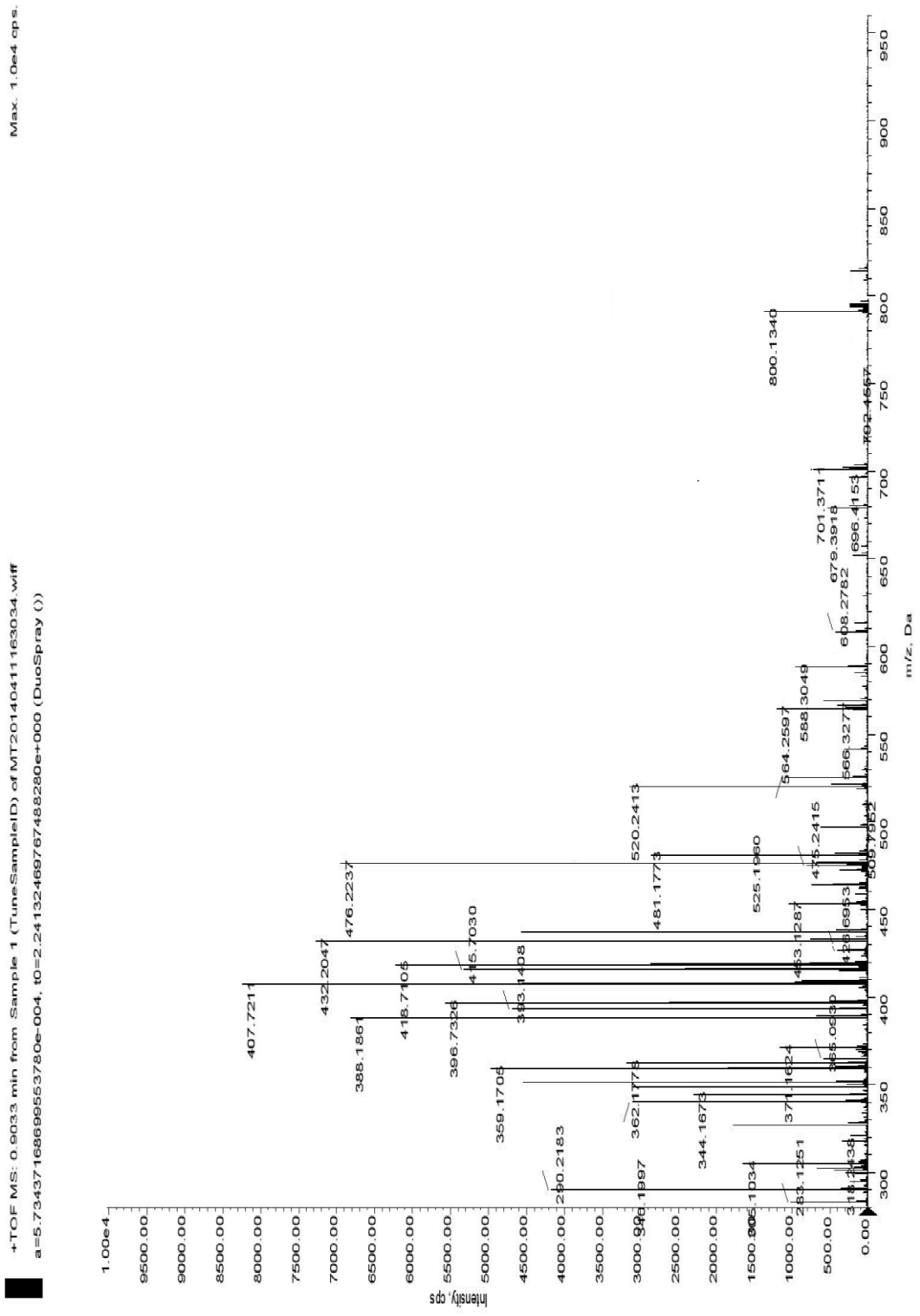
Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 77 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu

görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerleri ile analiz sonucu elde edilen değerlerin $[\mathbf{L^{IV}Cu\text{-}H}]^+$; (800.1340), $[C_{28}H_{22}CuN_2O_2]$; (481.1773), $[C_{28}H_{25}NO_2]$; (407.7211), $[C_{27}H_{23}NO_2]$; (393.1408) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.41). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.



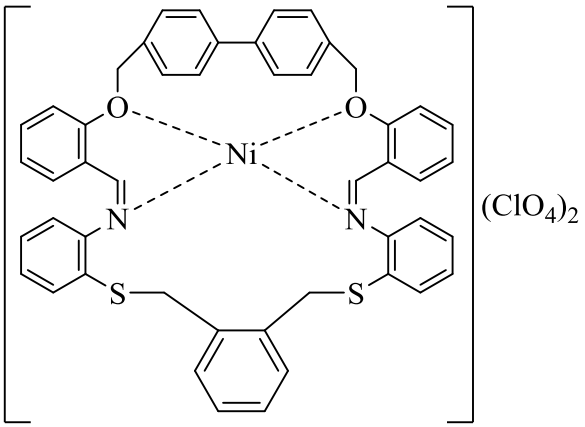

**Şekil 5.40.** $L^{IV}$ ligantının Cu kompleksine (**24**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.41.** $L^{IV}$ ligantının Cu kompleksine (**24**) ait Q-TOF spektrumu

### 5.17. $L^{IV}$ Ligantı (Schiff bazı)'nın Ni Kompleksi (25) Sonuçları

2,2'-(([1,1'-bifenil]-4,4'-diilbis(metilen))bis(oksi))dibenzaldehid(**10**) ile 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin(**17**) bileşikleri ve $Ni(ClO_4)_2.6H_2O$ tuzunun reaksiyonundan %35 verimle sarı renkli kristaller olarak elde edilen kompleksin yapısı IR spektroskopisi, Q-TOF kütle spektroskopisi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite analizleriyle aydınlatılmıştır.




**(25)**

$L^{IV}$ Ligantının Ni kompleksine (25) ait IR spektrumuna bakıldığında 3070-2850 $cm^{-1}$ arasında aromatik halkaya ait C-H pikleri, 1610-1630 $cm^{-1}$ de aralığında yayvan pikin altında kalan imine ait CH=N piki, 1600 $cm^{-1}$ de aromatikliğe ait C=C piki ve 1094, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir (Şekil 5.42).

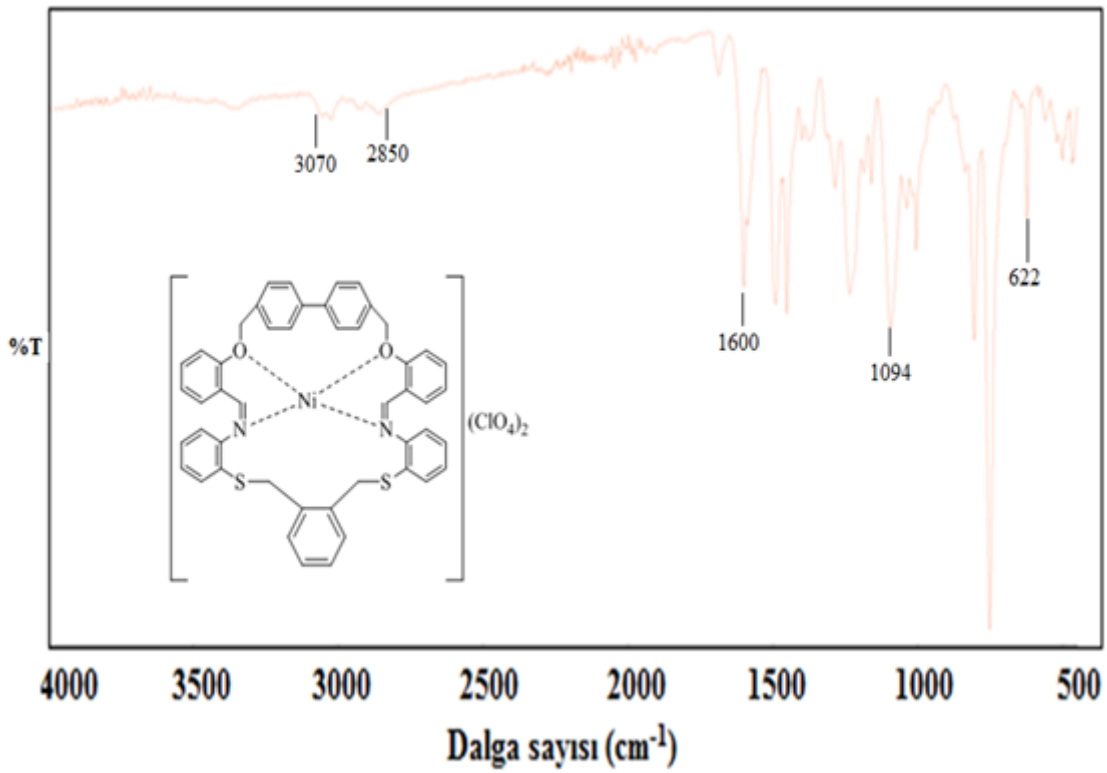
IR spektrumuna bakıldığında 1687 $cm^{-1}$deki aldehit pikinin ve 3445-3350 $cm^{-1}$ de bulunan 2'-((1,2-fenilen bis(metilen))bis(sulfandiil))dianilin (17) ait $NH_2$ pikinin kaybolduğu, 1600 $cm^{-1}$ de bulunan yayvan pikin altında 1610-1630 $cm^{-1}$ aralığında karakteristik imin pikinin (CH=N) oluştuğu ve 1094, 622 de ise $ClO_4^-$ pikleri görülmektedir. Böylece kopleksimizin elde edildiği düşünülmektedir.

Kompleksimiz için ölçülen manyetik moment değeri 0.29 BM'dur.Bu değere göre yapı diamanyetik özellikte olup, $dsp^2$ hibritleşmesi yapmış ve karedüzlemseldir [68].

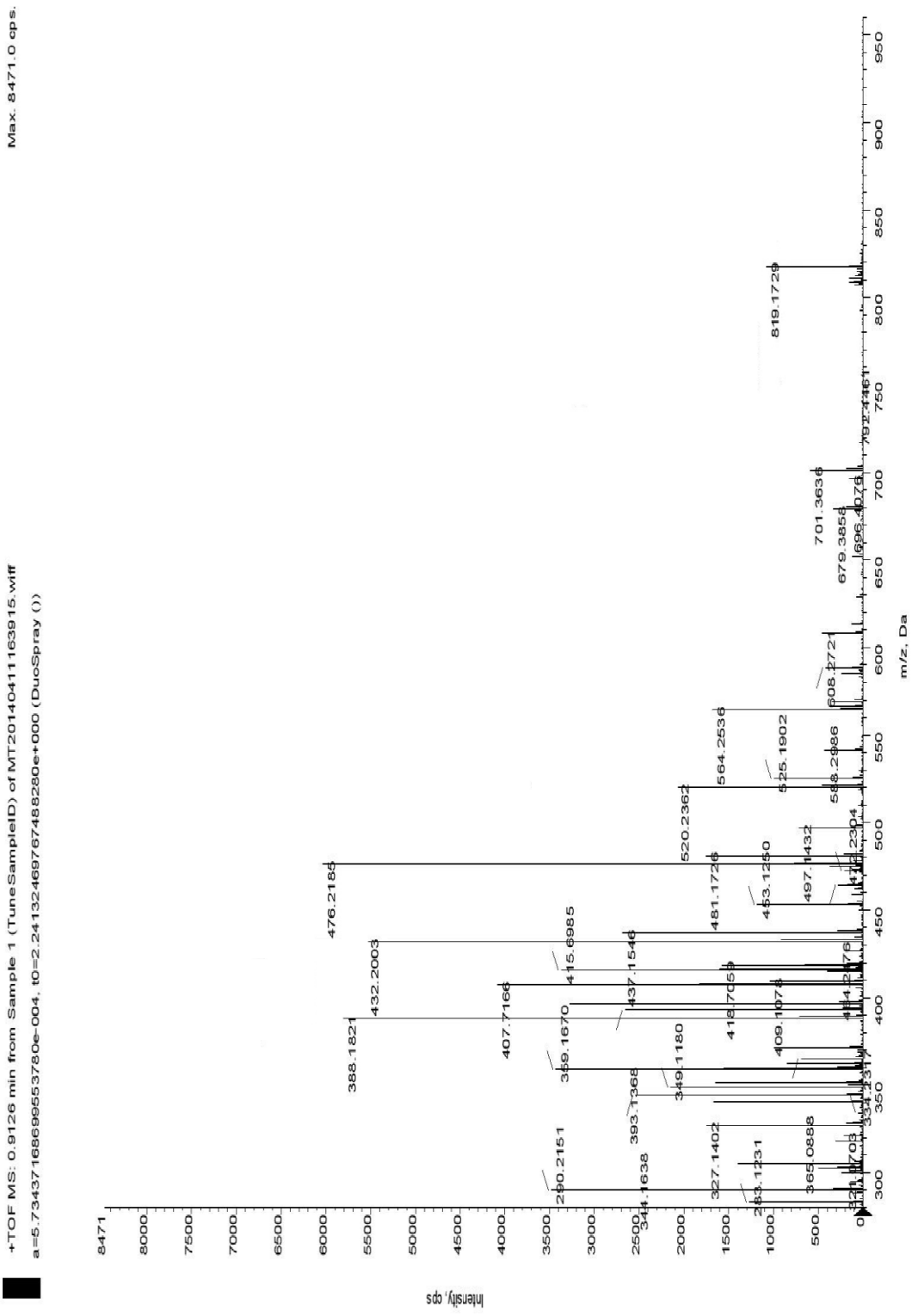
Kompleksimizin $10^{-3}$ M konsantrasyonlu DMSO çözeltisindeki molar iletkenlik değeri ölçülmüş ve 29.8 ºC sıcaklığında 71 µS/cm bulunmuştur. Bu değere bakıldığında elektrolit özellik gösteren kompleksler için beklenen değerler arasında olduğu

görülmüştür. Bu bileşiğin elektrolit özellik göstermektedir. Yani iyonların kompleksin dış küresinde 1:2 oranında bulunduğu anlaşılmıştır [69,70].

Kompleksin alınan Q-TOF spektrumunda hesaplanan değerleri ile analiz sonucu elde edilen değerlerin [$\mathbf{L^{IV}Ni}$+Na]$^+$; (819.1729), [$C_{28}H_{23}N_2NiOS_2$]; (525.1902), [$C_{28}H_{22}N_2NiO_2$]; (476.2185) uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 5.43). Bu da yapımızın elde edildiğini desteklemektedir.




**Şekil 5.42.** $L^{IV}$ ligantının Ni kompleksine (**25**) ait IR spektrumu




**Şekil 5.43.** $L^{IV}$ ligantının Ni kompleksine (**25**) ait Q-TOF spektrumu

## 5.18. Tartışma

Bu çalışmada, öncelikle salisil aldehit ile sırasıyla 1,3-bis(bromometil)benzen ve 4,4'-bis(klorometil)-1,1'-bifenil bileşikleri 2:1 oranında reaksiyona sokularak dialdehitler sentezlenmiştir. Bunun yanında 2-aminotiyofenol bileşiği ile 1,2-bis(bromometil) benzen bileşiğinin 2:1 oranında reaksiyona girmesiyle yeni bir diamin bileşiği elde edilmiştir. İlk olarak salisil aldehit ve 2-aminotiyofenol bileeşiklerinden hidrojen koparılmıştır. Literatürlerde hidrojen koparmak için çok farklı bazların kullanıldığını ve bunun yanısıra çözücü seçimininde önemli olduğu görülmüştür [74,75]. Yapılan deneylerde KOH ve etanol kullanıldığında yüksek verimli sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sentezlenen dialdehitler hazır alınan 1,3-fenilendimetanamin ve sentezlediğimiz diamin bileşiği ile sırasıyla reaksiyona sokularak direk sentez yöntemiyle ligantlar elde edilmeye çalışılmış fakat bu ligantların 2 tanesi elde edilebilmiştir. Diğer 2 ligant direk sentez yöntemiyle elde edilememiştir. Bu elde etmeye çalıştığımız dört ligantımızın $Cu^{+2}$, $Ni^{+2}$ ve $Pd^{+2}$ metal tuzları kullanılarak kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen başlangıç bileşiklerimiz IR, $^{13}C$ ve $^{1}H$ NMR ile açıklanmıştır. $^{1}H$ NMR sonucuna bakıldığında –OH ve –SH gruplarının ortadan kaybolduğu, Br atomuna bağlı $CH_2$ gruplarında kaymaların olduğu, $^{13}C$ NMR sonucunda istenilen sayıda pikin görülmesi ve IR spektrumunda aldehit için karbonil, diamin için $NH_2$ piklerinin görülmesi maddelerimizin elde edildiğini göstermektedir. Ligantların yapıları IR spektroskopisi, Q-TOF külte spektroskopisi, $^{13}C$ ve $^{1}H$ NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Burada IR spektrumuna bakıldığında karbonil ve amin gruplarına ait piklerin kaybolarak onların yerine 1610-1630 arasında spesifik imin piklerinin oluştuğu görülmüş, $^{1}H$ NMR sonucuna bakıldığında yaklaşık 8.9 civarında imin protunun görülmesi, $^{13}C$ NMR da istenilen sayıda pikin çıkması ve Q-TOF kütle spektroskopisinde hesaplanan kütle değerlerinin çıkması yapının elde edildiğini ispatlamaktadır.

Komplekslerin yapıları sadece DMSO içerisinde az miktarda çözündükleri için $^{13}C$ ve $^{1}H$ NMR ile açıklanamamış, IR spektroskopisi, Q-TOF külte spektroskopisi, TG analizi, iletkenlik ve manyetik susebtibilite yöntemleriyle açıklanmıştır. Bu elde

ettiğimiz $L^I$ ligantı ve $Cu^{+2}$, $Ni^{+2}$ kompleksleri daha önce elde edilmiş fakat sadece $L^I$ ligantının yapısı açıklanmıştır [66]. IR spektroskopilerinde karbonil ve amin gruplarına ait piklerin kaybolması ve bunların yerine 1610-1630 arasında imin piklerinin oluşması yapının elde edildiğini düşünmemize neden olmuştur.

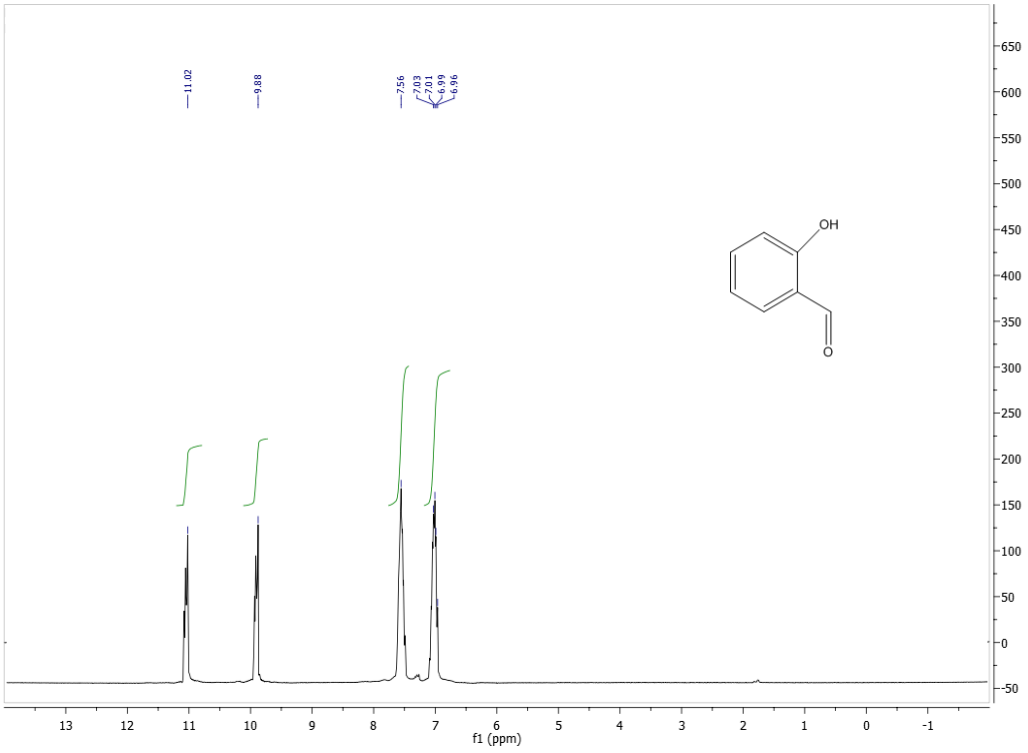
İletkenlik değerlerine baktığımızda komplekslerimizden Pd bağlananların iletkenlikleri çok düşük çıkmış ve elektrolit özellik göstermediğine karar verilmiş, Cu ve Ni için ise tam tersi yüksek değerler çıkarak kürenin dış tarafında iyonların 1:2 oranında bulunduğuna karar verilmiştir. Bunlarda yapıların elde edildiğini desteklemektedir.

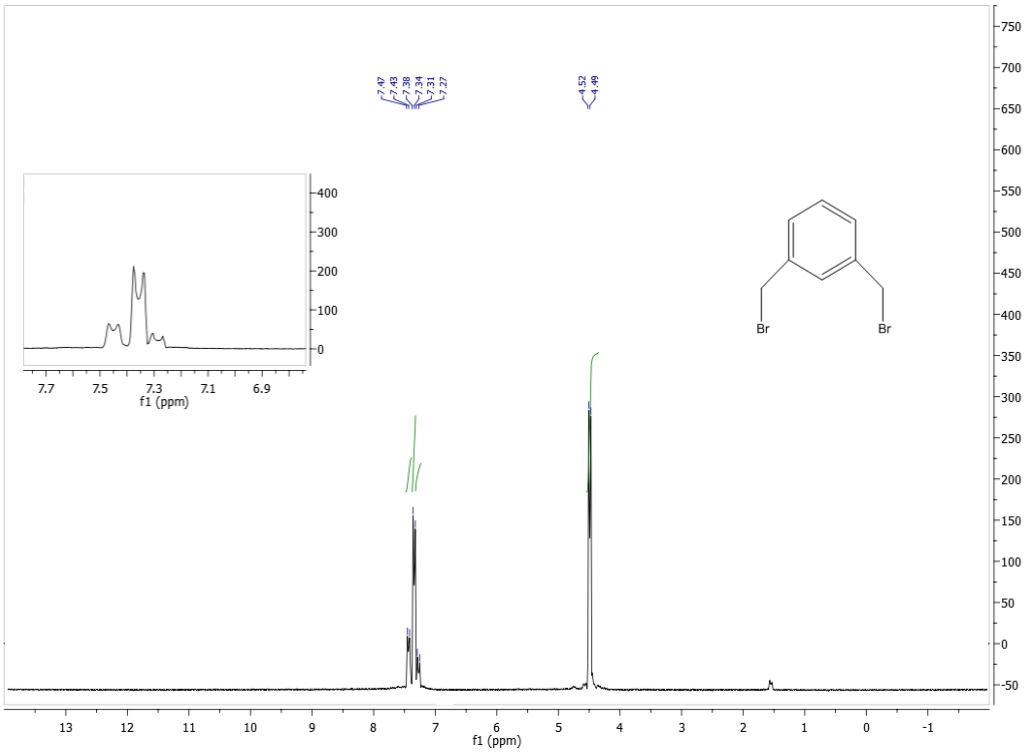
Manyetik susebtibilite analizleri sonucu bu dört ligantın Pd ve Ni komplekslerinin diamanyetik özellik göstermesi, $dsp^2$ hibritleşmesi yapması karedüzlemsel yapıda olduklarını göstermektedir. Ligantların Cu komplekslerinin 1,79-1,88 arasında değerler alması bu yapıların paramanyetik özellikte olduğunu, $dsp^2$ hibritleşmesi yaptığını ve karedüzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlarda yapılarımızın elde edildiğini desteklemektedir.

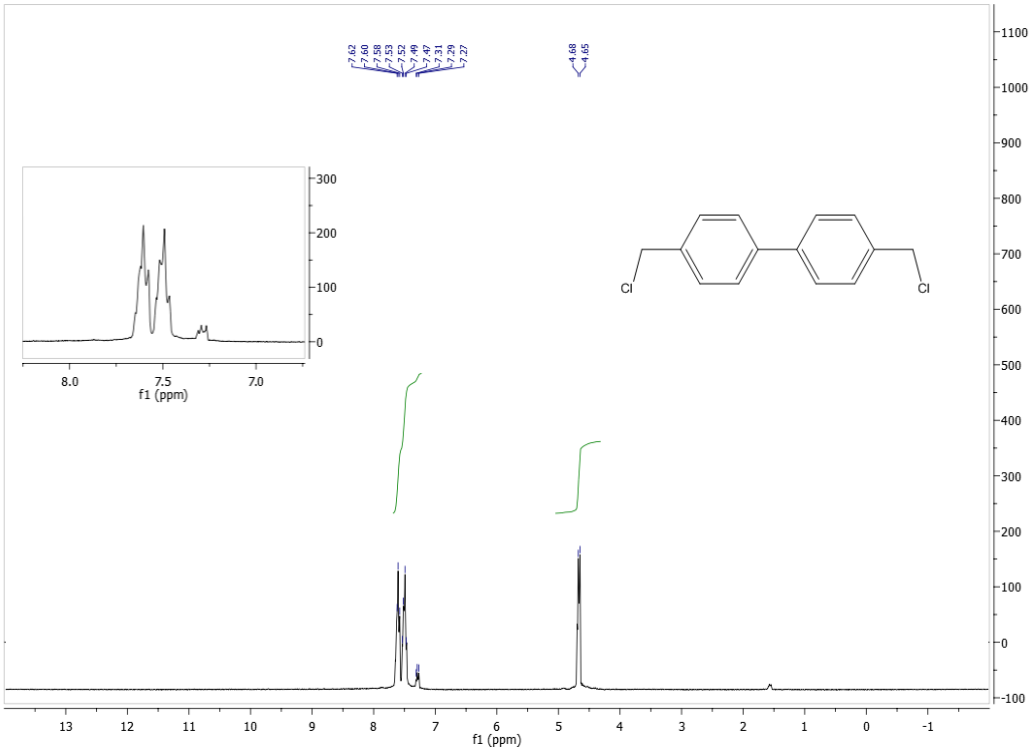
Q-TOF kütle spektroskopisi sonuçlarının ise hesaplanan değerlerle uyumlu çıkması metallerin bağlandığını ve yapılarımızın elde edildiğini ispatlamıştır.

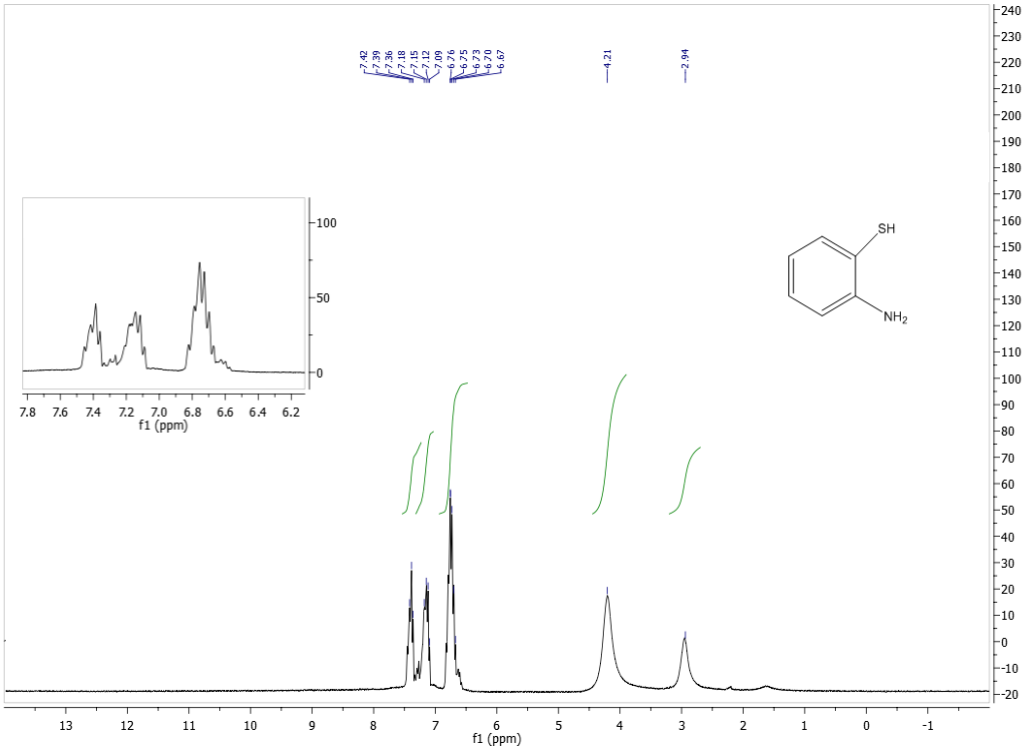
# EK 1

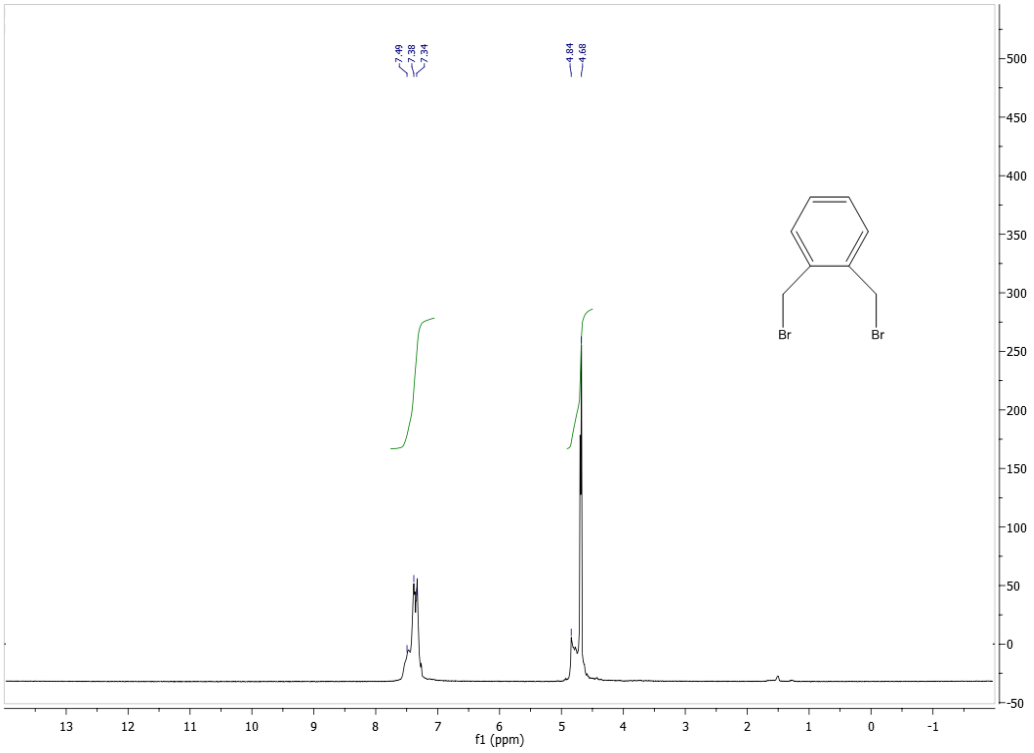
## Başlangıç Maddelerinin NMR Spektrumları



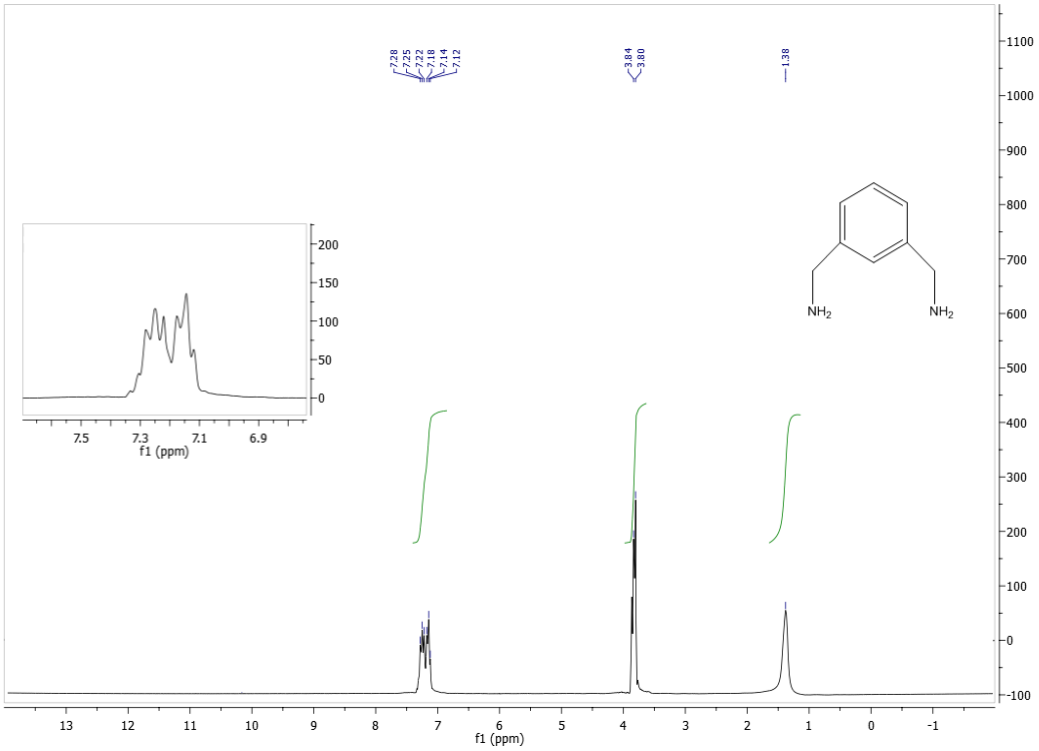

7.62
7.60
7.58
7.53
7.53
7.49
7.47
7.31
7.29
7.27
4.68
4.65
Cl
Cl
f1 (ppm)

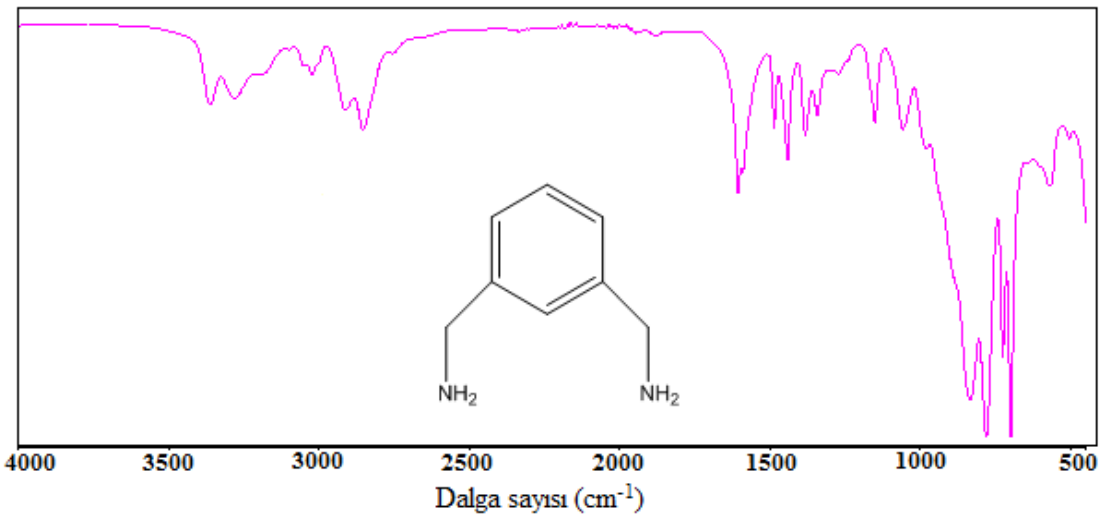

7.42
7.39
7.36
7.18
7.15
7.12
7.09
6.76
6.75
6.73
6.70
6.67
4.21
2.94
SH
NH2
f1 (ppm)


7.49
7.38
7.34
4.84
4.68
Br
Br
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
f1 (ppm)

# EK 2

## 1,3-Fenilendimetanamin Bileşiğinin NMR ve IR Spektrumları



# KAYNAKLAR


[1] Kurşunlu A.N., ***Bazı Klorlu Schiff Bazlarının Sentezi ve İmmobilizasyon Uygulamaları,*** Selçuk Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).

[2] BAYDAR Ç., ***Bazı Heteroatomlu Makrosiklik Ligantların Sentezi ve Antifungal ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Trakya üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, (2012).

[3] Rajakumar P., Rasheed M.A., " ***Synthesis, Characterization and ion transportation studies of some novel cylophane amides***", Tetrahedron 61,5351-5362 (2005).

[4] Lindoy L.F., ***The Chemistry of Macrocyclic Ligands Complexes***, (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

[5] Busch D.H., ***Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands***, Acc. Chem. Res., 11, 392-400, (1978).

[6] Sarıgül S., ***Yeni Ftalosiyanin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi***, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul (1990).

[7] Tunalı N.K., Özkar S., ***Anorganik Kimya***, (Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, (1993).

[8] Pietro Alessandro Vigato, Sergio Tamburini ***The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives*** Coordination Chemistry Reviews 248, 1717–2128, (2004).

[9] Akkurt B., ***http://www.students.itu.edu.tr/~akkutrtb/dersler/makro/makro.htm*** (2006).

[10] Kyba E. P. & Chou S.-S. P. ,*Journal of Organic Chemistry*, 46, 860-3, (1981).

[11] GARNOVSKİY A.D., VASİLÇENKO İ.S., GARNOVSKİY D.A., FEYİZOĞLU(ABDULLAYEV) A.M. ***Metal Kompleks Sentezlerinin Modern Yöntemleri***, ( 2006).

**[12] Thompson M.C., & Busch D.H., *Journal of the American Chemical Society*, 86,3651-5, (1964).**

[13] Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burges J., ***Template Synthesis of Macrocyclic Compounds***, Wiley–VCH, Weinheim, (1999).

[14] Bush D.H., Vance A.L., Kolochinksii A.G., in: Lehn J.-M. (Ed.), ***Comprehensive Supramolecular Chemistry***, vol. 9, Pergamon Press, Chapter 1 (1996).

[15] Paryzek W. R., Patroniak V., Lisowski J., ***Metal complexes of polyaza and polyoxaaza Schiff base macrocycles***, Coordination Chemistry Reviews 249, 2156–2175, (2005).

[16] Beyer H., ***Lehrbuch der Organischen Chemie***, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 174- 177, Stuttgart, (1980).

[17] Atakol O. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s, Ankara, (1986).

[18] PATAI S., " ***Chemistry of the Carbon-Nitrojen Double Bond***", pp. 238-47, Wiley, New York, (1970).

[19] Oskay E., ***Organik Kimya,*** (Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, 243, Ankara, 1990).

[20] ŞENER M.K., ***Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komlekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ocak – (1999).

[21] Nımıtz J.S., ***Experiment in Organic Chemistry***, From Microscale to Macrocale, (1991).

[22] Uyar T., ***Organik Kimya***, (Palme Yayıncılık, 9. Baskı, 208-274, 1998).

[23] Bukhari I.H., ***Preparation, Characterization and biological evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances,*** Doktora tezi, Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan. (2002).

[24] BİLGİÇ R., ***Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması***, Ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).

[25] Borisova, N., Reshetova, M.D. and Ustynyuk, Y.A., ***Metal-Free Methods in Synthesis of Macrocylic Schiff Bases***, Chem.Rev., 107(1); 46-79 (2007).

[26] ORGEL L. E., ***An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field***, 300s, (1960)

[27] Pfeiffer et. al., ***Trcyclische orthokondesierte Nebenvalenzringe***, *Ann.Chem*., 492, 81-127, (1932).

[28] Bera C.R., Chattopadhyay S., and Sengupta G.P., *J. Indian Chem. Soc*.,LVI, 416-418, (1979).

[29] Schiff H., ***Untersuchungen Über Salicinderivate***, Ann. Chem., 150-197, (1869).

[30] Gündüz T., . Gündüz N, Kılıç E. ve Gürkan P., ***Analyst***, 112, 1057 (1987)

[31] Fessenden R.J., Fessenden S.S., , "Organic Chemistry 4th. Ed.", ***Brooks/Cole Publishing Company***, California, (1980).

[32] Sarıkahya Y., Güler Ç., Sarıkahya F., ***Genel Kimya II***, (Büyük Basımevi, Bornova/İZMİR, 1987).

[33] Eleman Y., Kabak Y., Elmalı A., Naturforsch Z., B **57**, 651, (2002).

[34] Khalil M. H., Aboaly M., Ramadan R. M., *Spectrochim.Acta* **A 61**, 157 (2005).

[35] AYKANAT Ö.Y., ***Piridin Türevli Schiff Bazlarından Bakır Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması,*** Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2007).

[36] UYSAL Ş., ***Üç Yönlü ve Polimerik Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin İnecelenmesi***, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2008).

[37] Yamada M., Araki K., and Shiraishi S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1,2687, (1990).

[38] Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., and Lempers H.E.B., *Catal. Today*, 41,387, (1998).

[39] Kalıyappan T. ve Kannan P**.**, Prog. Polym. Sci., 25, 343, (2000).

[40] Archer R.A., Coord. Chem. Rev., 128**,** 49, (1993).

[41] Ziessel R., Coord. Chem. Rev. 195**,** 216-217, (1993).

[42] Reichert D.E., Lewis J.S., Anderson C.J., ***Metal complexes as diagnostic tools***, Coordination Chem. Rev.**184**, 3-66, (1999).

[43] Blower P.J., Transition Met. Chem. **23**, 109–116, (1998).

[44] Shokry H., Yuasa M., Sekine I., Issa R.M., El-Baradie H.Y., Gomma G.K., Corros. Sci. 40, 2173–2186,(1998).

[45] Lashgari M., Arshadi M.R., Miandari S., Electrochim. Acta 55, 6058–6063, (2010).

[46] Bilgic S., Caliskan N., J. Appl. Electrochem. 31, 79–83, (2001).

[47] Issaadi S., Douadi T., Zouaoui A., Chafaa S., Khan M.A., Bouet G., Corros. Sci. 53n, 1484–1488, (2011).

[48] Li S., Chen S., Lei S., Ma H., Yu R., Liu D., Corros. Sci. 41, 1273–1287, (1999).

[49] Mohamed E.M., Mohyi M.E., Sherif A.K., and Eiman M.I.F., ***Aspects of Surface Modification, Structure Characterization, Thermal Stability and Metal Selectivity Properties of Silicagel Phases Immobilized-amine Derivatives***, Analytica Chimica Acta, 525, 123-132, (2004).

[50] Çelebier M., ***Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri***, Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, FY 85, (2004).

[51] Shi L., Ge H.M., Tan S.H., Li H.Q., Song Y.C., Zhu H.L. and Tan R.X., *Eur. J. Med. Chem*., 1-7, (2006).

[52] Papic S., Koprivanac N., Grabaric Z., and Parac-Osterman D. , ***Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases***, Dyes Pigment, 25, 299-240, (1994).

[53] Grabaric Z., Koprivanac N., Papic S., Parac-osterman D. and Matanic H., ***Synthesis, Application Biodegration of a Chromium Azomethine Dye***, Dyes Pigment, 23 , 255-265, (1993).

[54] Gupta V.K., Goyal R.N., Pal M.K., Sharma R.A., ***Comparative studies of praseodymium(III) selective sensors based on newly synthesized Schiff's bases***, Analytica Chimica Acta 653, 161–166, (2009).

[55] Salman S.R., Forront R.D. and Lindon J.C., *Spektrosc. Lett*., **24(9),** 1071-1078, (1991).

[56] Öztürk N.S., ***Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçis Metal Komplekslerinin Hazırlanması***, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1998).

[57] Daneshvar N., Entezami A.A., Khandar A.A., Saghatforoush L.A., ***Synthesis and characterization of copper(II) complexes with dissymmetric tetradentate Schiff base ligands derived from aminothioether pyridine. Crystal structures of [Cu(pytIsal)]ClO4.0.5CH3OH and [Cu(pytAzosal)]ClO4***, Polyhedron 22, 1437_/1445, (2003).

[58] KÖMÜRLÜ F., CANPOLAT E. ve KAYA M., ***1-[1,2-bis(hidroksiamino)etil]-4-metilpiperidin Ligandının Sentezi Karakterizasyonu ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi,*** F. Ü., Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(4), 661-667, (2004).

[59] Raman N., Pravin N., Spectrochimica Acta ***Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*** 118, 867–882, (2014).

[60] ALAM MD., MAHBUBUL***, Template Synthesis of New Type of Macrocyclic Molecule Derived From Pyridine-2, 6-Dicarboxaldehyde and 1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane,*** Journal of Bangladesh Academy of Sciences, Vol. 35, No. 1, 61-65, (2011).

[61] Chandra S., Kumar R., ***Synthesis and Spectral Studies on Mononuclear Complexes of Chromium(III) and Manganese(II) With 12-Membered Tetradentate $N_2O_2$, $N_2S_2$ and $N_4$ Donor Macrocyclic Ligands***, Transition Metal Chemistry, 29, 269-275, (2004).

[62] Nasman O.S.M., ***Bınuclear $N_8$ 28-Membered Macrocyclıc Transıtıon Metal Complexes Synthesıs and Characterızatıon,*** Synthesis And Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 31(8), 1433-1442, (2001).

[63] Harinath Y., Harikishore D., Kumar R., Kumar B.N., Apparao Ch., Seshaiah K., ***Synthesis, spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base, 5-methyl thiophene-2 carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes***, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 101, 264–272, (2013).

[64] Masih I., Fahmi N., ***Synthesis, spectroscopic studies and electrochemistry of palladium (II) macrocyclic complexes derived from a new tetraazahalogen substituted ligands by template method and their antimicrobial and pesticidal activities,*** Spectrochimica Acta Part A 79, 940– 947,(2011).

[65] Chandra S., Gupta K., ***Chromium(III), manganese(II), iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes with a pentadentate, 15-membered new macrocyclic ligand***, Transition Metal Chemistry, 27, 196-199, (2002).

[66] Moreno-Corral R., Höpfl H., Machi-Lara L. and Lara K. O., ***Synthesis, Structural Characterization and Metal Inclusion Properties of 18-, 20- and 22-Membered Oxaazacyclophanes and Oxaazacalix[4]arene Analogues: Macrocyclic Amine and Schiff Base Receptors with Variable NxOy Donor Sets,*** Eur. J. Org. Chem., 2148–2162, (2011).

[67] Reyes-Márqueza V., Tiburciob J., Höpflc H., Sanchez-Vazquezd M., Hernández-Ahuactzid I.F., Moreno-Corrala R. and Laraa K.O., ***[2]pseudorotaxanes derived from 27- and 29-membered oxaazacyclophanes and 1,2-bis(benzimidazolium)ethane salts,*** J. Phys. Org. Chem., 25,1042–1052, (2012).

[68] GERLOCH M., ***Magnetism and Ligand-Field Analysis, Oxford University Press, Oxford***, England,(1984).

[69] Geary W. J., ***The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds,*** Coor. Chem. Rew., 7, 81-122, (1971).

[70] Riyadh M.A., Enaam I.Y. and Mohamad J.A., ***Co(II) and Cd(II) Complexes Derived from Heterocyclic Schiff-Bases: Synthesis, Structural Characterisation and Biological Activity,*** The ScientificWorld Journal Volume, (2013).

[74] Deligeorgiev G.T.***, "An environmentally benign procedure for the synthesis of substituted 2-thiobenzothiazoles, 2-thiobenzoxazoles, 2-thiobenzimidazoles, and 1,3-oxazolopyridine-2-thiols,"*** Monatsh Chem, (2011).

[75] Earle K.R., Seddon M.J. and McCormac P.B., ***"Regioselective alkylation in ionic liquids.,"***Chem. Commun, pp. 2245–2246, (1998).

# ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Samsun'un Bafra ilçesinde doğdu. Lise öğrenimini 2006 yılında Kapaklı Çok Programlı lisesinde tamamladı. 2007 yılında kazandığı Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümünü 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.