T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ÇOK DİŞLİ LİGANDLARIN GEÇİŞ METALLERİ İLE ÇOKLU SİSTEMDE YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ZELİHA YORUÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç Dr Özlen ALTUN

EDİRNE-2017

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof Dr Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof Dr Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

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

Doç Dr Özlen ALTUN
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından KİMYA Anabilim Dalında bir YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Yrd Doç Dr Aylin FIRINCI YILDIZ	
Yrd Doç Dr Gühergül ULUÇAM	
Doç Dr Özlen ALTUN	

Tarih: 26/05/2017

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
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.

26/05/2017

Zeliha YORUÇ

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ÇOK DİŞLİ LİGANDLARIN GEÇİŞ METALLERİ İLE ÇOKLU SİSTEMDE YENİ KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilentriamin (L^4) ve p-brom benzoik asitten (L^5), oluşan karışım ligandları M (II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Pd ve M (III) = Cr, Fe, Au gibi geçiş metallerinin sulu çözeltileri ile çoklu sistemde reflux yöntemi uygulanarak reaksiyona sokulmuştur. Yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için elementel analiz, UV-Vis, IR, NMR, L-MS (Kütle), TG-DTA gibi spektrofotometrik ölçümlerden yararlanılmıştır. Daha sonra ise özellikle UV-Vis., Mol oranı tayini ve Job yöntemleri kullanılarak reaksiyonlar için gerekli optimum koşullar belirlenmiş ve komplekslerin bileşimleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, karışım ligandların kullanılan metal atomlarına değişik oranlarda koordine olduğunu göstermiştir.

Yıl : 2017

Sayfa Sayısı : 116……..

Anahtar Kelimeler : Spektrofotometre, Geçiş metalleri, Çok dişli ligandlar, Karışım ligandları, Kompleks bileşikler

……

Master's Thesis

The synthesis of the coordination compounds of some multi-dentad ligand with the trans metals in multiple system, the elucidation of the structures and the investigation of physical properties of theirs.

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In the present study, transition metal complexes of mixed ligand which obtained from p-Bromo-2,6-bis(hydroxymetyl)phenol (L^1), nicotinamide (L^2), m-nitroaniline (L^3), diethylenetriamine (L^4) and p-bromobenzoic acid (L^5) with metal precursors such as M (II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Pd ve M (III) = Cr, Fe, Au in water or ethanol were synhesized under refluxing conditions. The preparation and structural elucidation of the complexes were undertaken by using spectroscopic methods such as elementel analiz, UV-Vis, IR, NMR, L-MS (Mass), TG-DTA. Then, optimization of the reactions to obtain the composition of complexes were determined using expecially, UV-Vis., Molar Ratio and Job methods. Comparisons of the spectral measurements of mixed ligand with those of the metal complexes are useful in determining the atoms of the ligand that will be coordinated to the metal ion.

Year : 2017

Number of Pages : 116……..

Keywords : Spectrophotometry, Transition Metals, Multi-dentat Ligand, Mixed ligand, Complex compounds

……

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince çalışmalarımda her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Doç Dr Özlen ALTUN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim süresince her zaman yanımda olan, bilgileri ve yardımlarıyla her an beni destekleyen, dostluklarını hiç esirgemeyen değerli hocalarım Doç Dr Murat TÜRKYILMAZ'a, Prof Dr Hülya YAĞAR'a, Doç Dr Şbenem SELEN İŞBİLİR' e, Yrd Doç Dr Mesut BOZ'a, Laborant Nevin KÜTÜK'e, Doktora öğrencisi Kimyager Murat DÖNMEZ'e, analiz sonuçlarında bana yardımcı olan TÜTAGEM çalışanlarına 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 2

2.1. Kompleks Bileşikler 2

2.2. Ligandlar 3

2.3.p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) 3

2.4. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) metal kompleksleri 4

2.5. Nikotinamid (L^2) 6

2.6. Nikotinamidin Metal Kompleksleri 7

2.7. m-Nitro anilin (L^3) 10

2.8.m-Nitro anilinin metal kompleksleri 10

2.9. Dietilen tri amin (L^4) 12

2.10. Dietilentriaminin metal kompleksleri 12

2.11. p- Brom benzoik asit (L^5) 13

2.12. p-Brom benzoik asidin metal kompleksleri 13

2.13. Elektromanyetik spektrum 14

2.14. Elektronik geçişler 16

2.14.1. Ligand içi geçişler 16

2.14.2. d-d geçişleri 16

2.14.3. Yük aktarım geçişleri 17

2.15. Kompleks bileşiklerde renk 17

2.16. Optik Yöntemler 18

2.16.1. Sürekli Değişim Yöntemi 18

2.16.2. Eşit Absorpsiyon Veren Çözeltiler 19

2.16.3. Babko Yöntemi 20

2.16.4. Mol Oranı Yöntemi 20

BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD 21

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler 21

3.2. Kullanılan Cihazlar 23

3.3. Kullanılan Metodlar 25

BÖLÜM 4: DENEYLER 26

4.1.SENTEZ REAKSİYONLARI 26

4.1.1. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) sentezi **26**
4.1.2. p-Brombenzoat sentezi (L^5) **27**
4.1.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi **27**
4.1.4. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi **27**
4.1.4.1. Nikel komplekslerinin sentezi (I) **27**
4.1.4.2. Bakır komplekslerinin sentezi (II) **28**
4.1.4.3. Palladyum komplekslerinin sentezi (III) **28**
4.1.5. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi **29**
4.1.5.1. Mangan komplekslerinin sentezi (IV) **29**
4.1.5.2. Kobalt komplekslerinin sentezi (V**)** **29**
4.1.5.3. Çinko komplekslerinin sentezi (VI) **30**
4.1.5.4. Kurşun komplekslerinin sentezi (VII) **30**
4.1.6. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **31**
4.1.6.1. Krom komplekslerinin sentezi (VIII) **31**
4.1.6.2. Demir komplekslerinin sentezi (IX) **31**
4.1.7. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)**,** nikotinamid (L^2) ve m-nitro anilin (L^3)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **32**
4.1.7.1. Altın komplekslerinin sentezi (X ve XI) **32**
4.1.8. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün krom komplekslerinin sentezi (XII) **33**
4.1.9. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün altın komplekslerinin sentezi (XIII) **34**
4.1.10. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve etilentriamin (L^4)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **35**
4.1.10.1. Krom komplekslerinin sentezi (XIV) **35**
4.1.10.2. Demir komplekslerinin sentezi (XV) **35**
4.1.11. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın demir komplekslerinin sentezi (XVI) **36**

4.1.12. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın altın komplekslerinin sentezi (XVII) **37**
4.2. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER **38**
4.2.1. Çalışılan dalga boyunun saptanması **38**
4.2.2. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **39**
4.2.3. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **40**
4.2.4. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:3:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **42**
4.2.5. Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1) ve $L^1 + L^3 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **43**
4.2.6. Oktahedral yapıda $L^1 + M(III)$ (M(III) = Cr), (2:1) ve Kare Düzlem yapıda $L^1 + M(III)$ (M(III) = Au), (2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **44**
4.2.7. Oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:1:2) yapıda üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **45**
4.2.8. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe), (1:2:2) ve Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi **46**
4.2.9. $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **47**
4.2.10. $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **48**
4.2.11. $L^1 + L^2 + M$ (III) (M (III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **49**
4.2.12. $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **50**
4.2.13. $L^1 + M(III)$ (M(III) = Cr, Au) ikili sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **51**

4.2.14. L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **52**
4.2.15. L^1 + L^5 + M(III) (M(III) = Fe, Au) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi **53**
4.2.16. L^1 + L^2 + Au(III) ve L^1 + L^3 + Au(III) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi **54**
4.2.17. L^1 + Cr(III) ikili sisteminin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi **55**
4.2.18. L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi **55**
4.3. EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ **58**
4.3.1. Kare düzlem yapıdaki kompleks sistemleri için ekstraksiyon yöntemi **58**
4.3.2. Oktahedral yapıdaki kompleks sistemleri için ekstraksiyon yöntemi **60**
BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIŞMA **62**
5.1. Sentezlenen kompleks bileşiklerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi **62**
5.2. Tek başına ligand ve çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin UV-Vis. spektrumlarının analizi **63**
5.3. Tek başına ligand ve çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin IR spektrumlarının analizi **68**
5.4. Çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin LC-MS spektrumlarının analizi **70**
5.5. Diamanyetik karakterde olan I, III, VI, VII, X, XI, XIII, XVII no'lu komplekslerin ^{1}H spektrumlarının analizi **76**
5.6. Çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin TG-DTA grafiklerinin analizi **80**
5.7. Tartışma **81**
EK 1. UV-Vis. SPEKTRUMLARI **92**
EK 2. IR SPEKTRUMLARI **96**
EK 3. NMR SPEKTRUMLARI **102**
EK 4. TG-DTA GRAFİKLERİ **105**
KAYNAKLAR **111**
ÖZGEÇMİŞ **116**

SİMGELER DİZİNİ

CA: Kafein

Teo: Teofilin

NA: Nikotinamid

E.N.: Erime Noktası

s : Singlet

d : Dublet

t : Triplet

m : Multiplet

^{o}C: Santigrat derece

MHz : Megahertz

Hz: Hertz

mmol : Milimol

m/z : Kütle/Yük

mg: Miligram

g: Gram

cm: Santimetre

M: Molarite

δ : Kimyasal Kayma

A: Absorbans

Ppm: Milyonda bir

DMSO: Dimetil sülfoksit

EtOH: Etil Alkol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.a)$[Co(NH_3)_6]Cl_3$,b) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$,c)$[Co(NH_3)_6]Cl$ komplekslerinin yapıları **3**

Şekil 2.2. Bazı yaygın çok dişli ligandlar **3**

Şekil 2.3. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol ($BrC_8H_9O_3$) (L^1)'ün molekül yapısı **4**

Şekil 2.4. Fenoksi-köprülü binükleer bakır kompleksi **4**

Şekil 2.5. Fenoksi-köprülü heterodinükleer kompleksi **5**

Şekil 2.6. Fenoksi-köprülü asimetrik binükleer bakır kompleksi **5**

Şekil 2.7. Tiyo-köprülü binükleer nikel kompleksi **6**

Şekil 2.8. Nikotinamid ($C_6H_6N_2O$) (L^2)'in molekül yapısı **7**

Şekil 2.9. $[Co(C_7H_5O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu **7**

Şekil2.10.($[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$)genel fomüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri **8**

Şekil 2.11. ($[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$) (NA=Nikotinamid) kompleksinin [20] **8**

Şekil 2.12. $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı **9**

Şekil 2.13. Nikotinamidin, kafein ve KSCN ile çoklu sistemde Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin yapısı **9**

Şekil 2.14. Nikotinamidin, teofilinve KSCN ile çoklu sistemde Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin yapısı **9**

Şekil 2.15. Nikotinamidin ve kafeinin çoklu sistemde Au (III), Pt (II) ve Pd (II) komplekslerinin yapısı **10**

Şekil 2.16. m-Nitro anilin ($C_6H_5N_2O_2$) (L^3)'in molekül yapısı **10**

Şekil 2.17. m-Nitro anilinin bakır kompleksi **11**

Şekil 2.18. m-Nitro anilinin mangan kompleksi **11**

Şekil 2.19. m-Nitro anilin-benzaldehit schiff bazının kobalt kompleksi **11**

Şekil 2.10. m-Nitro anilin-isatin schiff bazının zirkonyum kompleksi **11**

Şekil 2.21. Dietilen triamin ($C_4H_{13}N_3$) (L^4)'ün molekül yapısı **12**

Şekil 2.22. Dietilen triamin ve benzilin Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) komplekslerinin molekül yapısı **12**

Şekil 2.23. Dietilen triamin ve 5-asetil-2,2-dihidroksi asetofenonun Cr (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) komplekslerinin molekül yapısı **13**

Şekil 2.25. p-Brom benzoik asit ($C_7H_5O_2Br$) (L^5)'in molekül yapısı **13**
Şekil 2.25. p-Brom benzoik asid ve nikotinamidin çinko kompleksinin yapısı **14**
Şekil 2.26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri **14**
Şekil 2.27. Kompleks bileşiklerde renk **18**
Şekil 4.1. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenolat'ın sentezi **26**
Şekil 4.2. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) sentezi **26**
Şekil 4.3. p-Brombenzoat sentezi (L^5) sentezi **27**
Şekil 4.4. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi **27**
Şekil 4.5. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi **29**
Şekil 4.6. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi **31**
Şekil 4.7. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **32**
Şekil 4.8. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2) ve m-nitro anilin (L^3)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **33**
Şekil 4.9. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün krom komplekslerinin sentezi **34**
Şekil 4.10. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün altın komplekslerinin sentezi **35**
Şekil 4.11. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve etilentriamin (L^4)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi **36**
Şekil 4.12. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın demir komplekslerinin sentezi **37**
Şekil 4.13. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın altın komplekslerinin sentezi **37**
Şekil 4.14. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **40**
Şekil 4.15. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **41**
Şekil 4.16. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **42**

Şekil 4.17. Karedüzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **43**

Şekil 4.18. Oktahedral yapıda $L^1 + Cr(III)$ ve kare düzlem yapıda $L^1 + Au(III)$ ikili sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **44**

Şekil 4.19. Oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **45**

Şekil 4.20. Oktahedral $L^1 + L^5 + Fe$ (III) ve kare düzlem yapıda $L^1 + L^5 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği **46**

Şekil 4.21. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd)'in mol oranı grafiği **47**

Şekil 4.22. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb)'in mol oranı grafiği **48**

Şekil 4.23. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe)'in mol oranı grafiği **49**

Şekil 4.24. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$'in mol oranı grafiği **50**

Şekil 4.25. Oktahedral yapıda $L^1 + Cr(III)$ ve kare düzlem yapıda $L^1 + Au(III)$ 'in mol oranı grafiği **51**

Şekil 4.26. Oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe)'in mol oranı grafiği **52**

Şekil 4.27. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5 + Fe(III)$ ve kare düzlem yapıda $L^1 + L^5 + Au$ (III)'in mol oranı grafiği **53**

Şekil 4.28. $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği **57**

Şekil 4.29. $L^1 + Cr(III)$ ikili sisteminin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği **57**

Şekil 4.30. $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği **58**

Şekil 4.31. Kompleks I'in ekstraksiyonu **58**

Şekil 4.32. Kompleks II'in ekstraksiyonu **58**

Şekil 4.33. Kompleks III'in ekstraksiyonu **59**

Şekil 4.34. Kompleks X'in ekstraksiyonu **59**

Şekil 4.35. XI no'lu kompleksin ekstraksiyonu **59**

Şekil 4.36. Kompleks XIII'in ekstraksiyonu **59**

Şekil 4.37. Kompleks XVII'in ekstraksiyonu **59**
Şekil 4.38. Kompleks IV'in ekstraksiyonu **60**
Şekil 4.39. Kompleks V'in ekstraksiyonu **60**
Şekil 4.40. Kompleks VI'in ekstraksiyonu **60**
Şekil 4.41. Kompleks VII'in ekstraksiyonu **60**
Şekil 4.42. Kompleks VIII'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 4.43. Kompleks IX'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 4.44. Kompleks XII'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 4.45. Kompleks XIV'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 4.46. Kompleks XV'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 4.47. Kompleks XVI'in ekstraksiyonu **61**
Şekil 5.1. I numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **71**
Şekil 5.2. II numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **71**
Şekil 5.3. III numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **71**
Şekil 5.4. IV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **72**
Şekil 5.5. V numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **72**
Şekil 5.6. VI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **72**
Şekil 5.7. VII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **73**
Şekil 5.8. VIII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **73**
Şekil 5.9. IX numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **73**
Şekil 5.10. X numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **74**
Şekil 5.11. XI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **74**
Şekil 5.12. XII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **74**
Şekil 5.13. XIII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **75**
Şekil 5.14. XIV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **75**
Şekil 5.15. XV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **75**
Şekil 5.16. XVI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **76**
Şekil 5.17. XVII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu **76**
Şekil 5.18. Kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd) komplekslerinin yapısı **84**
Şekil 5.19. Oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Mn, Co, Zn, Pb) komplekslerinin yapısı **85**

Şekil 5.20. Oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (III) (M (II) = Cr, Fe) komplekslerinin yapısı **85**

Şekil 5.21. Kare düzlem yapıda (a) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2) ve (a) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve m-nitro anilin (L^3)'ün Au(III) komplekslerinin yapısı **86**

Şekil 5.22. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün (a) oktahedral yapıda Cr (III) ve (b) kare düzlem yapıda Au(III) komplekslerinin yapısı **87**

Şekil 5.23. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve dietilentriamin (L^1)'in oktahedral yapıda Cr(III) ve Fe(III) komplekslerinin yapısı **88**

Şekil 5.24. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoik asit (L^5) (a) oktahedral yapıda Fe (III) ve kare düzlem yapıda Au(III) komplekslerinin yapısı **89**

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Tek başına ligand (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5)'ların pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri **38**

Tablo 4.2. Elde edilen kompleslerin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri **39**

Tablo 4.3. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **40**

Tablo 4.4. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M (II) (M (II) = Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **41**

Tablo 4.5. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M (III) (M (III) = Cr, Fe), (1:3:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **42**

Tablo 4.6. Kare Düzlem yapıda L^1 + L^2 + M (III) (M (III) = Au), (1:1:1) ve L^1 + L^3 + M (III) (M (III) = Au), (1:1:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **43**

Tablo 4.7. Oktahedral yapıda L^1 + M (III) (M (III) = Cr), (2:1) ve Kare Düzlem yapıda L^1 + M (III) (M (III) = Au), (2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **44**

Tablo 4.8. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M (III) (M (III) = Cr, Fe), (1:1:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **45**

Tablo 4.9. Oktahedral yapıda L^1 + L^5 + M (III) (M (III) = Fe), (1:2:2) ve Kare Düzlem yapıda L^1 + L^5 + M (III) (M (III) = Au), (1:2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri **46**

Tablo 4.10. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **47**

Tablo 4.11. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **48**

Tablo 4.12. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + M (III) (M (III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **49**

Tablo 4.13. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + Au (III) ve L^1 + L^3 + Au (III) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **50**

Tablo 4.14. Oktahedral yapıda L^1 + Cr (III) ve kare düzlem yapıda L^1 + Au (III) ikili sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **51**

Tablo 4.15. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M (III) (M (III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **52**

Tablo 4.16. Oktahedral yapıda L^1 + L^5 + Fe (III) ve kare düzlem yapıda L^1 + L^5 + Au (III) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri **53**

Tablo 4.17. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + Au (III) ve L^1 + L^3 + Au (III) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri **54**

Tablo 4.18. Oktahedral yapıda L^1 + Cr (III) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri **55**

Tablo 4.19. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M (III) (M (III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri **56**

Tablo 5.1. Tek başına ligand (L^1, L^2) ve kare düzlem yapıdaki M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları **63**

Tablo 5.2. Oktahedral yapıdaki M^{2+} (M^{2+} = Mn, Co, Zn, Pb) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları **64**

Tablo 5.3. Kare düzlem yapıdaki M^{3+} (M^{3+} = Au) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları **65**

Tablo 5.4. Oktahedral yapıdaki M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları **66**

Tablo 5.5. Tek başına ligand (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5) ve M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd, Pb, Mn, Co), M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe, Au) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrumları **68**

Tablo 5.6. Tek başına ligand ve I, III, VI, VII, X, XI, XIII, XVII no'lu komplekslerin ^1H NMR (δ,ppm) spektrumları **77**

Tablo 5.7. Metal komplekslerin TG-DTA sonuçları **80**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir merkez atomun (M), ligand (L) denen bir yada daha fazla sayıda atom yada moleküllerle sarılması ile oluşan bileşiğe "kompleks bileşik" denir. Merkez atom genellikle (+) yüklü d grubu elementidir. Ligandlar ise (-) yüklü yada nötral moleküllerdir. Üzerlerinde bir yada daha fazla ortaklanmamış elektron çiftleri bulunur. Kompleks bileşik oluşum reaksiyonu, merkez atom elektron çifti alıcısı, ligandlar ise elektron çifti vericisi olmak üzere bir Lewis asit-baz reaksiyonudur. Oluşan M-L bağı, genelde elektron çiftleri ligandlar tarafından verildiğinden "koordine kovalent bağ"dır.

Bu çalışmada elde edilen komplekslerde seçilen ligandların elektron yapısına göre hem kovalent hemde koordine kovalent bağlar meydana gelmektedir. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilentriamin (L^4) ve p-brombenzoik asitten (L^5), oluşan karışım ligandları M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Pd ve M(III) = Cr, Fe, Au gibi d grubu metallerinin uygun çözücülerdeki çözeltileri ile reflux yöntemi uygulanarak reaksiyona sokulmuş ve yeni kompleks bileşiklerinin sentezleri yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yapılarının aydınlatılması için elementel analiz, iletkenlik, magnetik moment, erme noktası tayini, çözünürlük, kütle (LC-MS), UV-Vis, IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR, XRD, TG-DTA gibi yöntemlerden yararlanılmıştır. Sonuçlar, ligandların kullanılan metal atomlarına kovalent yada koordine kovalent bağlarla koordine olduğunu göstermiştir.

Daha sonra, spektrofotometrik yöntemlerden özellikle UV-Vis. kullanılarak reaksiyonlar için gerekli optimum koşullar belirlenmiş ve komplekslerin bileşimleri tayin edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca ürünlerin birbirleri ile benzerliği konusunda bir fikir edinebilmek için ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

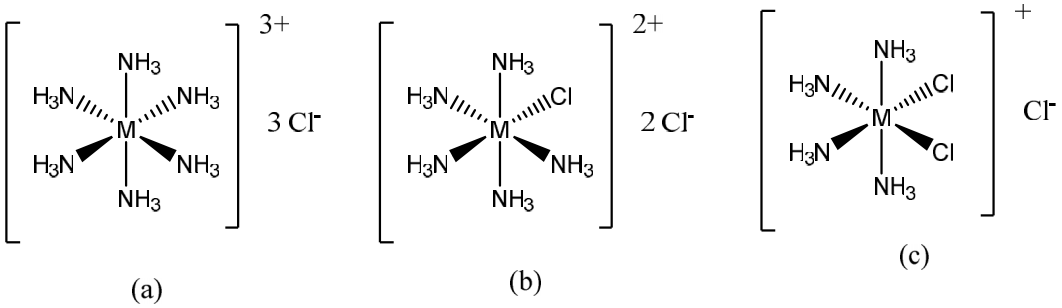
GENEL BİLGİLER

2. 1. Kompleks Bileşikler

Kompleks bileşiklerin yapısı konusundaki ilk çalışmalar [1], Danimarkalı S.M. Jorgensen ve İsviçreli A. Werner tarafından yapılmıştır. Werner, $CoCl_3$ tuzunu amonyak (NH_3) ile reaksiyona sokmuş ve sırasıyla $CoCl_3.6NH_3$ (sarı), $CoCl_3.5NH_3$ (mor) ve $CoCl_3.4NH_3$ (yeşil) bileşiklerini elde ederek aralarındaki kimyasal bağın niteliğini açıklayabilmek için, komplekslerdeki metal atomunun farklı iki değerliğe sahip olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bunlar,

1.Birincil değerlik: Yöne bağlı olmayan bu değerlik kompleks iyonun pozitif yük miktarı anlamındadır. Örneğin, $CoCl_2$ ($Co^{2+} + 2Cl^-$) bileşiğinde iki adet birincil değerlik (iyonik bağ) vardır. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ kompleksi gerçekte $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ve $3Cl^-$ şeklinde bulunduğundan birincil değerlik üçtür, yani üç adet iyonik bağ vardır ve aşırı $AgNO_3$ ilavesiyle 3 mol AgCl vermektedir.

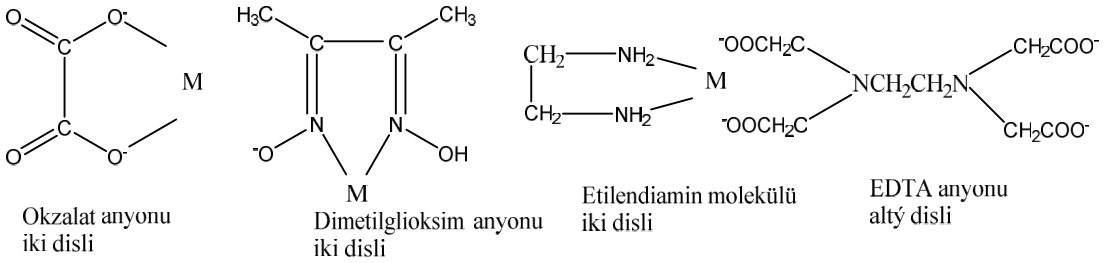
2.İkincil değerlik: Yöne bağlı olan bu değerlik, metal atomuna koordine olan ligand atomlarının miktarı yani koordinasyon sayısı anlamındadır. Ligandlar genel olarak Cl^- gibi negatif iyonlar yada NH_3 gibi nötral moleküllerdir. Buna göre, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ kompleks bileşiğinde, üç tane Cl^- iyonu yüzünden Co atomunun birincil değerliği, yani koordinasyon sayısı altıdır. İkincil değerlik yöne bağlı olduğundan kompleksin geometrisini tayin eder. Buna göre, Wernerin kobalt komplekslerinin yapıları,



Şekil 2.1. a) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, b) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, c) $[Co(NH_3)_6]Cl$ komplekslerinin yapıları

2.2. Ligandlar

Merkez atomu kuşatan Cl^-, CN^- gibi negatif iyonlar yada H_2O, NH_3 gibi nötral moleküllerdir. NO^+ iyonu gibi katyonik ve kararsız ligandlara az rastlanır. Ligandlar, tek atomlu ise doğrudan merkez atoma bağlanır. Çok atomlu ise ligandın bir yada daha çok sayıda verici atomu (donör grup) olabilir ve değişik sayıda metale bağlanabilir. Merkez atoma bir atomla bağlanan ligandlara bir dişli (monodentat), iki atomu ile bağlananlara iki dişli (bidentat) ligand….. denir. Çok dişli ligandların oluşturdukları halkalı komplekslere de şelat denir. Bu kompleksler daha kararlıdır. Çünkü tek dişli ligandları uzaklaştırmak için sadece bir bağın kırılması gerekirken, çok dişli ligandları uzaklaştırmak için ikiden fazla bağın kırılması gerekir. Bazı çok dişli ligandlar,

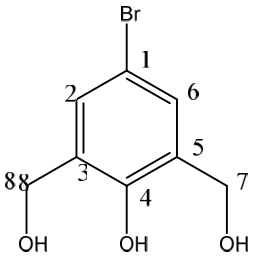


Şekil 2.2. Bazı yaygın çok dişli ligandlar

2.3. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)

Kapalı formülü $BrC_6H_2[C(CH_3)_3]_2OH$, MA (g/mol): 285.22, EN (°C): 78-83 °C dir. 2,6-di-ter-butilfenolün bromlanmasıyla elde edilir. ^1H NMR [2] spektrumu ile yapısı doğrulanmıştır. Benzen içindeki fotoliz reaksiyonları incelenmiş olup [3], 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-quinone katkılı fotokimyasal reaksiyonları EPR spectroskopisi ile çalışılmıştır [4].

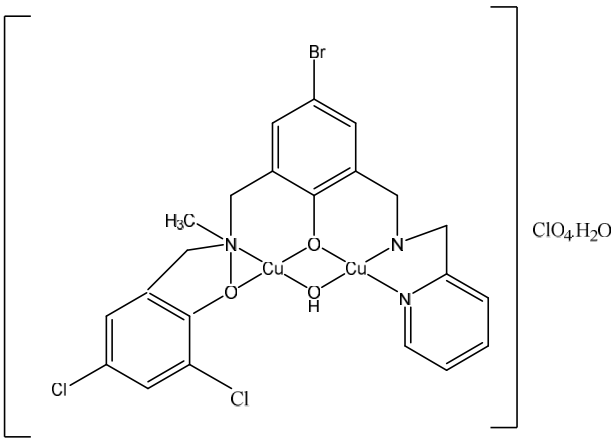
Bu molekül, 4-bromo-2,6-dimetilfenolün kalatitik faz transfer polimerizasyonunda sonlandırıcı co-monomer fenol olarak [2], 1,10-dibromodecane reaksiyonu ile poly(*p*-phenylenevinylene) türevi bir monomer olan 1,1-[1,10-decanediylbis(oxy)]bis[(2,6-ditertbutyl-4-bromo)benzene]'in sentezinde [5], antioksidan engel bir fenol taşıyan 2,6-di-*tert*-butyl-phenolnorbornene (N_{ArOH})'in sentezinde [6] ve karbonil bileşiklerine çeşitli epoksitlerin transformasyonu için kullanılabilen metialüminyumbis(4-bromo-2,6-di-tert-butylphenoxide) (MABR)'un metil aliminyum ile kataliz reaksiyonlarında [7, 8] kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol ($BrC_8H_9O_3$) (L^1)'ün molekül yapısı

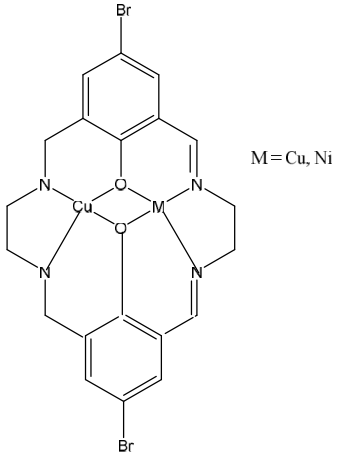
2.4. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) metal kompleksleri

P. Amuda ve arkadaşları [9] tarafından, simetrik olmayan ligandlarla, dinükleer Bakır(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada, ligandlar, metaller ile yapılarında bulunan fenoksi, amin ve imin grupları üzerinden koordine olmuştur. Fenoksi gruplarından birisi iki metal arasında köprü konumunda bulunmaktadır. Değişik spektroskopik yöntemlerle elde edilen bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır.



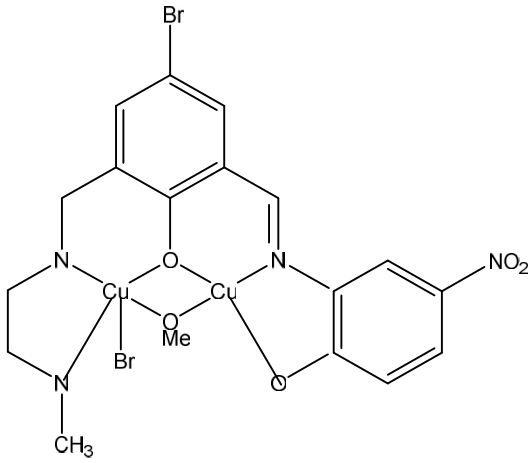
Şekil 2.4. Fenoksi-köprülü binükleer bakır kompleksi

Masami ve arkadaşları [10], Bir tarafında aminler üzerinden etilen zinciri ile diğer tarafından ise imin grupları üzerinden birbirine bağlı iki mol makrosiklik ligandın Kobalt(II) ve Nikel(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezin ilk basamağında, reaksiyona önce Metal(II) katılmış daha sonra ise metal yönlendirici olarak kullanılarak binükleeer yapıya bağlanması sağlanmıştır. Bileşiklerin yapıları çeşitli spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve formüllerinin sırasıyla $[CoCu(L)(CH_3CN)(2\text{-}PrOH)][ClO_4]_2$ ve $[NiCu(L)(DMF)_2][ClO_4]_2$ olduğu saptanmıştır.



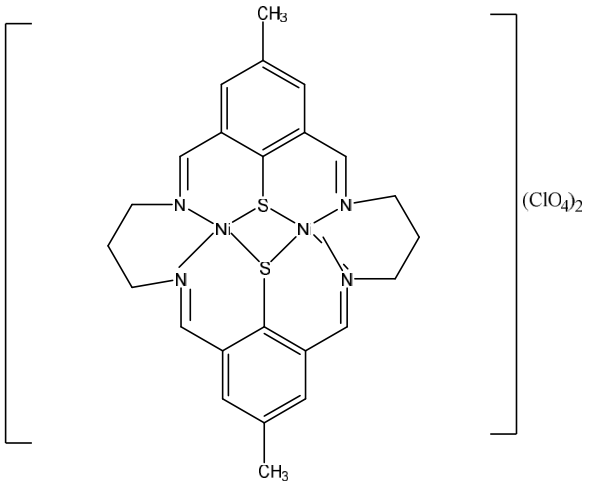
Şekil 2.5. Fenoksi-köprülü heterodinükleer kompleksi

Jonathan D. Crane ve arkadaşları [11], Simetrik olmayan ligandlarla binükleer Cu(II) komplekslerinin sentezlerini yapmışlardır. Sentezlenen bileşiklerden bir tanesi X-Ray'le kristal yapısı belirlenen $[Cu_2(OMe)Br\ (MeOH)_2L]$ kompleksidir.



Şekil 2.6. Fenoksi-köprülü asimetrik binükleer bakır kompleksi

Son olarak, Sally Broker ve arkadaşları [12], 1,3-diaminopropan ile S-(2,6-diformil-4-metil-fenil)dimetiltiyokarbamat bileşiğinden elde ettikleri makrosiklik ligandla yeni binükleer Ni(II) ve Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve elde ettikleri kompleks bileşiklerin formüllerini $[Zn_2LH_2O][O_3SCF_3]_2.H_2O$ ve $[Ni_2L][ClO_4]_2$ olarak bulmuşlardır. Çinko(II) metali ile N_2S_2 donör ligandları ile üçgen çift piramit yapıda iken Nikel(II) metali aynı ligandla, kare düzlem geometride yapıdadır.



Şekil 2.7. Tiyo-köprülü binükleer nikel kompleksi

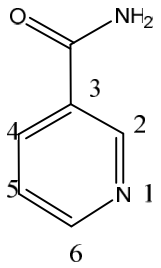
2.5. Nikotinamid (L^2)

IUPAC ismi 3-piridin karboksamid, kimyasal formülü $C_6H_6N_2O$, MA (g/mol): 122.12, EN (°C):128-131'dir. Diğer isimleri niyasinamid ve niyasindir. Nikotinamid temelde nikotinik asidin bir amididir. Sudaki çözünürlüğü 20°C' de 100g/100ml iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 ml'dir ve etanolde sudan daha iyi çözünür. Eterde çok yavaş çözünür, yağlarda ise çözünmez [12-15].

Renksiz olup kendisine ait tadı ve kokusu vardır. Katı bir maddedir. Nikotinamid, B3 vitamini türevi olup hafif ve orta şiddetli akne tedavisinde kullanılmaktadır. Ticari ismi "freederm" olup % 34'lük jel şeklindeki ürünleri tropikal kullanıma uygundur. Bu jelin kullanımı ile deride beyaz ve kırmızı ve beyaz noktaların oluşmasını engellenir.

B3 vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamid, piridin halkasına sahip olduğundan piridine ait karakteristik reaksiyonlarını verir. Nikotinamidin bazı d grubu metalleriyle yaptığı koordinasyon bileşiklerinin spektroskopik ve termal incelenmesi sonucunda aromatik halkada (piridin halkası) bulunan bir numaralı azot atomu üzerinden monodentat bir ligand olarak koordinasyona

girdikleri bilinmektedir. Termal ve analitiksel araştırmalar sonucunda özellikle Magnezyum(II) komplekslerinde biyoaktif ligand olarak görev yapmaktadır.

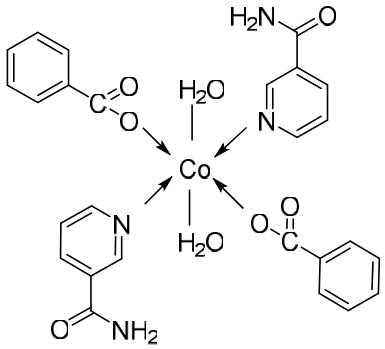


Şekil 2.8. Nikotinamid ($C_6H_6N_2O$) (L^2)'in molekül yapısı

2.6. Nikotinamidin Metal Kompleksleri

Nikotinamidin d grubu metalleriyle verdikleri koordinasyon bileşiklerinin spektroskopik olarak incelenmesi sonucu, tek dişli ligand (monodentant) özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Nikotinamidin d grubu metal komplekslerinde piridin halkasında bulunan bir numaralı azot atomu üzerinden koordinasyona girdiği bulunmuştur.

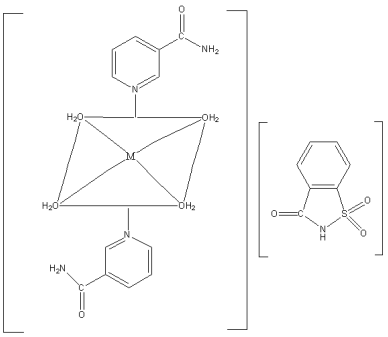
Örneğin $[Co(C_7H_5O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleks bileşiği simetri merkezli bir Co(II) kompleksi olup monomeriktir [16-18].



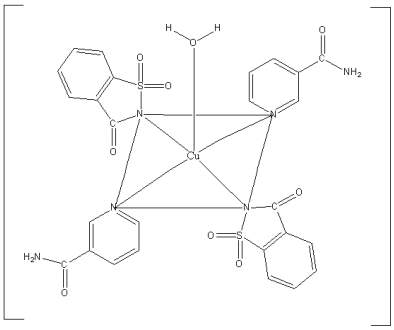
Şekil 2.9. $[Co(C_7H_5O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu

Nikotinamidin sakkarin ve Bakır(II), Kobalt(II), Nikel(II), Çinko(II) ile dört yeni karışık ligand koordinasyon bileşikleri elde edilmiş ve elementel analiz, manyetik moment, FT-IR, UV-Vis gibi çeşitli spektroskopik analizlerle karakterize edilmiştir. Bakır(II) kompleksinin yapısı Kobalt(II), Nikel(II) ve Çinko(II) komplekslerinin yapılarından farklı olduğu görülmüştür. Sakkarinatın karbonmonoksit ve kükürtdipksit modlarının frekanslarından, $([M)NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ genel formülünde Kobalt(II), Nikel(II) ve Çinko(II) kompleksleri koordine olmayıp iyonlar olarak bulunmaktadır.

([$Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)$]) genel formülündeki Bakır(II) komplekslerinde ise sakkarinatlar metal iyonu ile sarılmaktadır. Komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.10. ([$M(NA)_2(H_2O)_4$]($Sac)_2$) genel fomüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri[19]

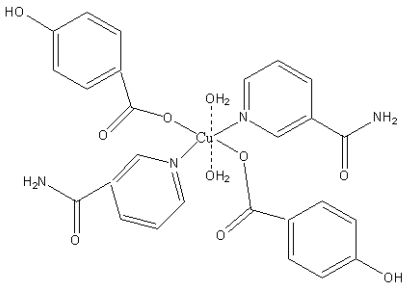


Şekil 2.11. ([$Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)$]) (NA=Nikotinamid) kompleksinin [20]

$RuCl_2(PPh_3)_2$ (İNA) [21] formülüne sahip koordinasyon bileşiğinde, $RuCl_2(PPh_3)_3$, başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Bu kompleksin yapısı, UV-vis, IR, NMR gibi çeşitli spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yine ligand olarak, nikotinamid, histidin, 4-pikoklin, 4-kloropiridin, 4-siyanopiridin, piridin, imidazol ve su kullanılarak trans-[$RuSO_4(NH_3)_4L$]Cl kompleks bileşiği [22] sentezlenmiş yapısı UV-vis, IR ve EPR ile aydınlatılmıştır.

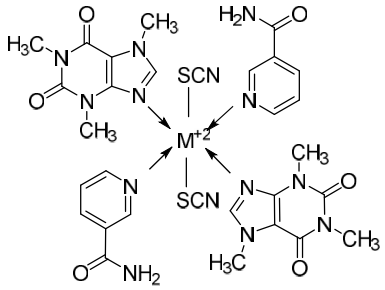
Bir diğer çalışmada ise, nikotinamidin asetat ve metal formiyatlarla verdiği koordinasyon bileşiklerinde, nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki bir numaralı azot atomu üzerinden merkez metal atomuyla koordine olduğu görülmüştür. Genel formülleri [$Cu(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)$], [$Cu_2(CH_3COO)_4(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2$] [23], [$Zn(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2$], [$Zn(CH_3COO)_4(C_6H_6N_2O)_2$], [$Cd(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2$], [$SbF_3(C_6H_6N_2O)_2$] şeklinde olan kompleks bileşiklerin çeşitli spektroskopik yöntemlerle analiz edilmiştir. Bu bileşiklerde, piridin halkasında bulunan azot atomu üzerinden katılma gerçekleşmektedir. Elde edilen Kompleks

bileşiklerin yapıları genel olarak birbirine benzemektedir. Ayrıca nikotinamidin Mn(II) ve Ni(II) halojenürleri ile vermiş oldukları kompleks bileşiklerinin yapıları termik analiz yöntemiyle incelenmiştir.



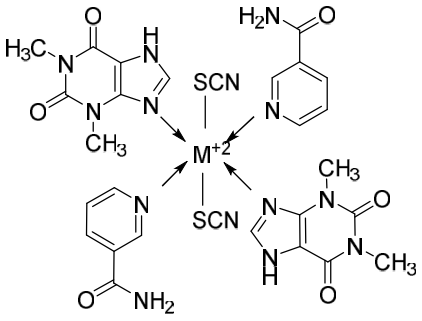
Şekil 2.12. $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı

Yine yakın zamanda, Mehtap Şuözer tarafından [24], nikotianamidin, kafein, teofilin ve KSCN varlığında Co, Ni, Cu ve KSCN olmadan Au, Pt ve Pd kompleksleri sentezlenmiş çeşitli spektral yöntemlerle yapılar aydınlatılarak karakterize edilmiştir.



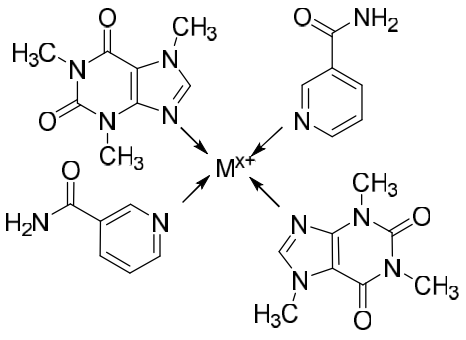
M(II) = Co(II); Ni(II); Cu(II)

Şekil 2.13. Nikotinamidin, kafein ve KSCN ile çoklu sistemde Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin yapısı



M(II) = Co(II); Ni(II); Cu(II)

Şekil 2.14. Nikotinamidin, teofilinve KSCN ile çoklu sistemde Co (II), Ni (II) ve Cu (II) komplekslerinin yapısı

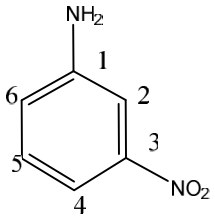


Şekil 2.15. Nikotinamidin ve kafeinin çoklu sistemde Au (III), Pt (II) ve Pd (II) komplekslerinin yapısı

2.7. m-Nitro anilin (L^3)

Kimyasal formülü $C_6H_6N_2O_2$ olan m-nitroanilin katı bir maddedir. Aromatik yapılı olan bileşiğin IUPAC adı 3-nitroanilin'dir. Molekül ağırlığı 138,14 g /mol, erime noktası 114^0C, kaynama noktası 306^0C ve yoğunluğu 1,4 g/cm^3'tür. Sarı renkli katı bir madde olan 3-nitro anilin suda çözünmezken alkolde çözünür. Genellikle boyalar için hammadde olarak kullanılan nötral, asidik yada bazik çözeltileri kararlı olan bir katıdır. Düşük bioakümülasyonu ile biyolojik olarak kolay parçalanmaz. Organik reaksiyonlarda, azo capling bileşen 17 için bir kimyasal ara ürün olarak kullanılır. Kimyası, boyama prosesi esnasında m-nitro fenole dönüşür.

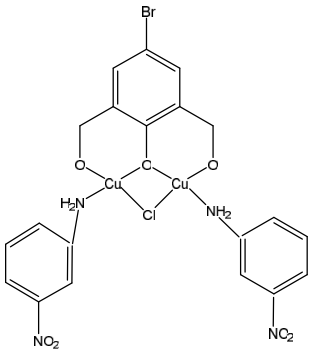
3-nitrobenzamidi Hoffman reaksiyonuyla oluşan benzamidin nitrotasyonu ile sentezlenir. Benzamid grubundaki amin grubunun sodyum hipo bromit yada sodyum hipo klorit ile muamelesiyle oluşur.



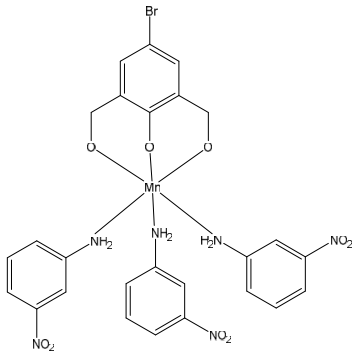
Şekil 2.16. m-Nitro anilin ($C_6H_5N_2O_2$) (L^3)'in molekül yapısı

2.8. m-Nitro anilinin metal kompleksleri

Daha önce Şahin Us [25] tarafından yüksek lisans çalışmasında p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol ve m-nitro anilinin bakır ve Mn metalleri ile ayrı ayrı reaksiyonları sonucu m-nitro anilin içeren bakır ve mangan kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR, TG-DTA ile analiz edilmiştir.

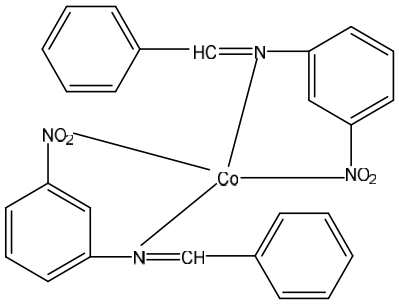


Şekil 2.17.m-Nitroanilinin Cu kompleksi



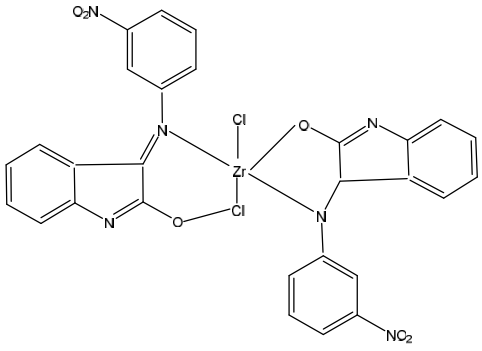
Şekil 2.18. m-Nitroanilinin Mn kompleksi

Yine K. Muzammil ve arkadaşları [26] benzaldehit ve m-nitro anilinin vermiş olduğu schif bazını Co metali ile reaksiyona sokmuş elde ettikleri kompleksin yapısını çeşitli enstrümental analizlerle karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.19. m-Nitro anilin-benzaldehit schiff bazının kobalt kompleksi

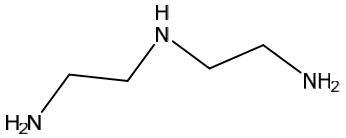
Son olarak A. Kriza ve arkadaşları [27] tarafından sentezlenen m-nitro anilinin isatinle vermiş olduğu schiff bazının Zr kompleksidir. Yine kompleksin yapısı çeşitli spektroskopik metodlarla analiz edilmiştir.



Şekil 2.20. m-Nitro anilin-isatin schiff bazının zirkonyum kompleksi

2.9. Dietilentriamin (L^4)

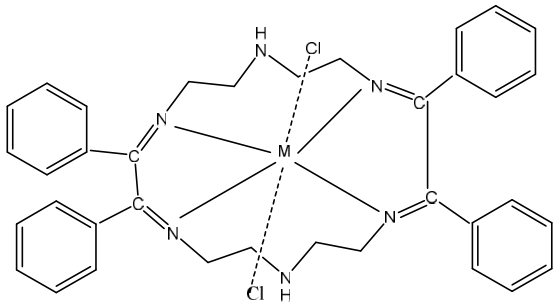
Kimyasal adı DETA olup kapalı formülü $C_4H_{13}N_3$ ve yoğunluğu 955 kg/m^3'tür. Diğer isimleri N-(2-aminoetil)-1,2-etilendiamin, 2,2'-diaminodietilen amindir. İki sekonder amin grubuna sahiptir. Nem kapıcı bir katıdır. Antelmintiklerin ve psikoaktif ilaçların ana bileşenidir. Su, alkol, gliserol, hidrokarbonlar ve glikolde çözünür. Endüstriyel ilaçlarda, böcek ilaçlarında, epoksi reçineleri için serleştiricilerde, yakıt ve yağlayıcılar için katkılarda, korozyon önleyicilerde, kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılır. Sülfür, asidik gaz, reçine için bir çözücü olarak, yakıt ve yağ alanında ise bir katkı malzemesi olarak kullanılır. Asidik materyallerin sabunlaşma ajanıdır.



Şekil 2.21. Dietilen triamin ($C_4H_{13}N_3$) (L^4)'ün molekül yapısı

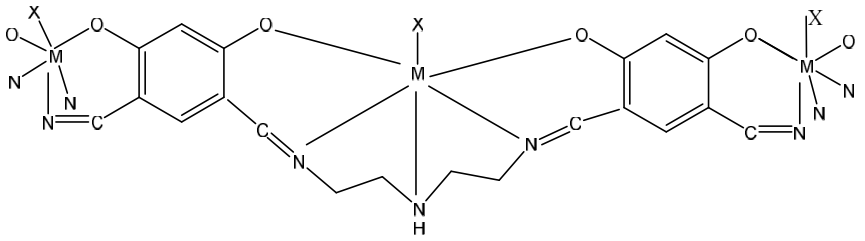
2.10. Dietilentriaminin metal kompleksleri

S. Khan ve arkadaşları [28], ilk öce benzil ve dietilentriamini reaksiyona sokmuş sonra elde edilen molekülün Mangan(II), Demir, Kobalt(II), Nikel(II), Bakır(II), Çinko(II), Kadmiyum(II), Civa(II) komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri kompleksin molekül yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.22. Dietilen triamin ve benzilin Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II) komplekslerinin molekül yapısı

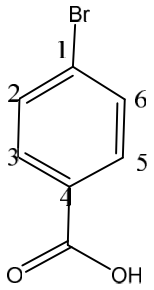
Yine P.S. Reedy ve arkadaşları tarafından [29], 5-asetil-2,2-dihidroksi asetofenon ve dietilentriaminin Krom(III), Mangan(II), Demir(III), Kobalt(II), Nikel(II), Bakır(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları analiz edilmiştir.



Şekil 2.23. Dietilen triamin ve 5-asetil-2,2-dihidroksi asetofenonun Cr (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) komplekslerinin molekül yapısı

2.11. p- Brombenzoikasit (L^5)

Kapalı formülü $C_7H_5O_2Br$ olup beyaz kristal bir maddedir. Molekül ağırlığı, 201.02 g /mol, erime noktası, 154 ^oC'tir. Tıp ve endüstride çok kullanılır. Biyolojik açıdan önemli olup farmakolojide ara ürün olarak kullanılır [30].



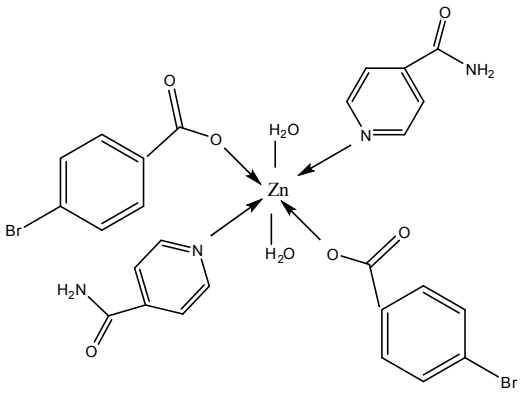
Şekil 2.24. p–Brom benzoik asit ($C_7H_5O_2Br$) (L^5)'in molekül yapısı

2.12. p-Brom benzoik asidin metal kompleksleri

N. Musayev ve arkadaşları tarafından [31], $[Mn(XC_6H_4COO)_2].2H_2O$ (X = H, F, Cl, Br, I) kompleksleri sentezlenmiş, NMR, IR, UV-Vis, X-Ray ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. X-Ray çalışmaları kompleksin rombik yapıda kristallendiğini göstermiştir.

F.M. Çıragov ve arkadaşları tarafından [32], yapılan bir çalışmada yine $[Co(p\text{-}XC_6H_4COO)].3H_2O$ (X = H, F, Cl, Br, I) kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin X-Ray analizleri $[Co(C_6H_5COO)].2H_2O$ ve $[Co(p\text{-}FC_6H_4COO)_2].3H_2O$'nun eş yapılı olduklarını göstermiştir.

Yine Songül Edebalinin yüksek lisans çalışmasında [33], çinko p-floro ve p-bromo benzoatları nikotinamid, izonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinmid kompleksleri sentezlenmiş ve özellikleri çeşitli spektral yöntemlerle incelenmiştir.

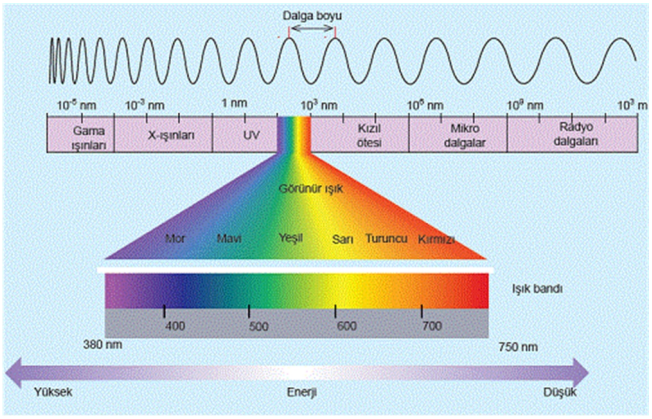


Şekil 2.25. p-Brom benzoik asid ve nikotinamidin çinko kompleksinin molekül yapısı

2.13. Elektromanyetik spektrum

Koordinasyon bileşiklerinin çoğu mor ötesi (UV) ve görünür bölge (Visible) ışığını absorplar. Absorpsiyonla, ışık enerjisi maddenin iyon, atom yada moleküllerine geçer. Işık enerjisini absorplamış olan iyon yada moleküller, uyarılmış hale gelirler. Absorplanma yeteneği ve ışığın dalga boyları arasında çizilen eğriler maddenin "absorbsiyon spektrumlarını" verir. Her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır ve bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklıdır. [34].

"Elektromanyetik spektrum" bütün frekansları kapsayan elektromanyetik ışıma dizisidir. (Şekil 2.26.). Elektromanyetik spektrum frekanslara göre çeşitli bölgelere ayrılır. Gözümüzün duyarlı olduğu alana "görünür bölge" denir.



Şekil 2.26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

"Spektroskopi", elektromanyetik spektrumlardaki ışınların madde ile etkileşimini inceler. Işık absorpsiyonuyla madde miktarı arasındaki ilişkiden yola çıkarak, analiz

yapılmasına ise "spektrofotometri" denir. Spektroskopik çalışmalar ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede yapılabilir [35-36].

İlk kez Lambert (1760) tarafından ışıma enerjisinin bir madde tarafından absorblanması kanıtlanmıştır. Çalışmalarında, maddeye giren ve maddeden çıkan ışımanın şiddetleri arasındaki ilişkinin araştırmıştır. Lambert'e göre, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derinliğiyle logaritmik olarak azalır;

$$I=I_0.10^{-bl.}$$

Burada, I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, b çözeltiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, I çözeltinin kalınlığıdır.

Daha sonra Beer (1852) benzer araştırmaları çözeltiler için yapmıştır. Beer'e göre aynı derinlikteki bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorblanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla (c) logaritmik olarak azalır;

$$I=I_0.10^{-bc}$$

İki bağıntı birleştirildiğinde, ışığın bir madde içinden geçişine ait Lambert-Beer yasası ortaya çıkmıştır. [37].

$$I=I_0.10^{\varepsilon bc} = \log I_0 / I = \varepsilon lc = A$$

Burada, ε molarite ve cm başına absorplama katsayısıdır ve ε yüksekse ε birim yüzeye çarpan ışık miktarı absorplaması yüksek olur. Bu kanuna Lambert-Beer kanunu denir.

Çözeltinin ışık geçirgenliği (transmitans, T), çözeltiden çıkan ve çözeltiye giren ışık şiddetlerinin birbirine oranıdır (I/I_0); bu oranın 100 ile çarpılması ile yüzde transmitans (%T) olarak tanımlanır. Eğer ışığın tümü herhengi bir soğurma olmaksızın çözeltiden geçerse geçirgenlik % 100 ve absorbans sıfırdır. Işığın tümü absorplanırsa geçirgenlik yüzdesi sıfır, absorbans sonsuz olur.

Derişimleri bilinen bir dizi standart çözeltinin A değeleri sabit bir dalga boyunda, ölçülür. A değerleri ile çözeltilerin derişimleri arasında çizilen grafikten bir doğru elde edilir. Bu doğruya kalibrasyon eğrisi yada çalışma eğrisi denir. Işık yolu 1cm olduğunda bu doğrunun eğimi o maddenin molar sönüm katsayısına (ε) eşittir. Sönüm katsayısı, madde üzerinde gönderilen dalga boyu, çözeltinin derişim türü ve ışığın yolu ile ilişkilidir.

2.14. Elektronik geçişler

Kompleks bileşiklerde, ligand içi geçişler, d-d geçişleri ve yük aktarım geçişleri olmak üzere üç tip geçiş görülmektedir. Bu geçişler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde enerji soğurulmasıyla gerçekleşirse renkliliğe sebep olur [1].

2.14.1. Ligand içi geçişler

Bu geçişler, bir bağ (σ, π), karşı bağ (σ*, π*) ve bağ yapmayan (n) ligand molekül orbitalleri arasındaki elektronik geçişler olup σ→σ*, n→σ*, n→π*, π→π* şeklindedir. σ→σ* geçişleri yüksek enerjilidir, UV-görünür bölge spektrumunda (200-800 nm) gözlenmez. Ortaklanmamış elektron çiftleri olan doymuş bileşklerde n→σ* geçişleri gözlenir. Bu geçiş, σ→σ* geçişinden daha düşük enerjilidir (150-250 nm). π elektronları içeren moleküller doymamış karakterdedir. Bu tip ligandlar, 200-800 nm'de n→π* ve π→π* geçişlerini verir. n→π* geçişlerinin molar absorpsiyon katsayıları 10-100 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ arasında iken π→π* geçişlerininki 1000-10000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ arasındadır.

Bileşiklerin içinde çözündüğü çözücü de spektrumu etkiler. Çözücü polarlığı arttıkça, n→π* geçişleri daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kayar. Çünkü ortaklanmamış elektronların daha şiddetli solvasyonu, n orbitalinin enerjisini düşürür.. Bazen de çözücü polarlığı arttıkça, π→π* geçişlerinde kırmızıya kayma gözlenebilir. Çözücü ile çözünen arasında artan polarlaşma kuvvetleri, uyarılmış düzeyin (π*) enerjisini uyarılmamış düzeyin (π) enerjisinden daha çok düşürdüğünden aralarındaki enerji farkını bir miktar azaltabilir.

2.14.2. d-d geçişleri

Bu geçişler kristal alan teorisine göre metalin d orbitalleri arasında gerçekleşir. d-d geçişlerinde, elektronlar metalin d orbitalleri arasında hareket eder, temel ve uyarılmış haller için yük dağılımı hemen hemem aynı kalır. Oktahedral komplekslerde metalin t_{2g} orbitallerinden e_g orbitallerine elektron geçişleri gerçeklerşir. Soğurulan enerji kristal alan yarılma enerjisi ile ilgilidir. Tetrahedral kompleks bileşiklerde ise, metalin e orbitallerinden t_2 orbitallerine elektron geçişleri meydana gelir. d-d geçişleri elektromanyetik spektrumun yakın IR, görünür bölge (Visible) ve UV bölgede olabilir. Bazen bu geçişler yük aktarım geçişleri tarafından örtülebilir ve görünmezler. d-d geçişleri ligand içi geçişler ve yük aktarım geçişlerinden daha düşük enerjide bulunmaktadır.

2.14.3. Yük aktarım geçişleri

Bu geçişlerde, elektron ağırlıkça ligand orbitali karakterinde olan bir molekül orbitalinden, ağırlıkça metal orbitali karakterinde olan bir molekül orbitaline (yada tersi) geçer. Bu geçişler sonucu kompleksin temel ve uyarılmış hallerinin yük dağılımında önemli farkler ortaya çıkar. Yük aktarım geçişleriyle merkez atom elektron kazandığı yada kaybettiği için, redoks geçişleri olarak da adlandırılır.

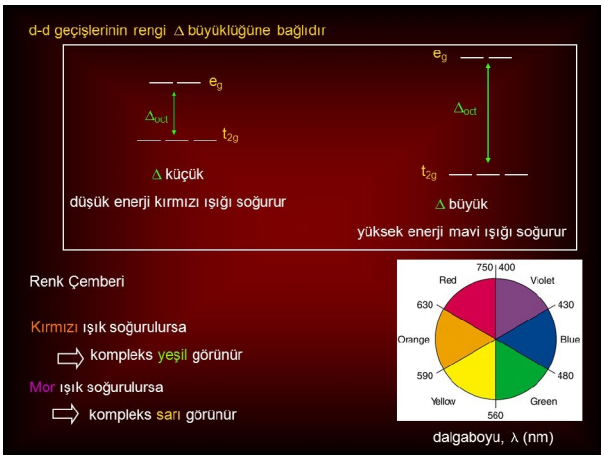
Yük aktarım geçişleri liganddan metale (L→M) yada metalden liganda (M→L) olabilir. Bu geçişlerin çoğu d-d geçişlerinden daha yüksek enerjilidir. Genelde spektrumun mor yada mor ötesi bölgesinde ortaya çıkarlar. Molar absorpsiyon katsayıları 10^3-10^4 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ arasında yada daha büyüktür. Bu nedenle bu geçişler görünür bölgede oluşuyor yada bu bölgede oluşmakla beraber mor ötesi bölgesine kayıyorsa bileşiklerin koyu (keskin) renkli olmasına neden olurlar.

2.15. Kompleks bileşiklerde renk

Geçiş metallerine ait kompleks bileşiklerin en belirgin özellikleri hemen hepsinin canlı renklerde olmasıdır [1]. Örneğin hala matbaa mürekkebi olarak kullanılan Prusya mavisi siyanür ligandları ile oktahedral Fe (II) ve Fe (III) içeren bir kompleks bileşiktir. Deneylerde iri ve düzgün kristal elde edilişini göstermek için çoğu kez $CuSO_4.5H_2O$ bileşiği kullanılır. Pek çoğu renksiz olan ve görünür bölgede soğurma yapmayan organik bileşiklerin aksine kompleks bileşiklerin renkli oluşu metalin d orbitalleri arasındaki geçişlerle ilgilidir. d-d geçişlerinin rengi kristal alan yarılma enerjisi (Δ) büyüklüğüne bağlıdır (Şekil 2.27.). Örneğin oktahedral yapılı bir kompleks bileşikte eksenler arası orbitaller olan t_{2g} orbitalleri ile eksenler üstü orbitaller olan e_g orbitalleri arasındaki Δ_{oct} değeri büyükse düşük enerji kırmızı ışık soğurur. Δ_{oct} değeri küçükse yüksek enerji mavi ışık soğurur.

Şekil 2.27'teki renk çemberinde tamamlayıcı renkler görülmektedir. Bir kompleks bileşik herhangi renkteki bir ışığı soğurduğunda onun tamamlayıcı renginde görünür. Örneğin kırmızıdan mora tüm görünür bölge dalga boylarını içeren beyaz ışık, kırmızı ışığı soğuran bir bir maddeden geçirilirse yeşil renkli görünür. Yeşil, kırmızı rengin tamamlayıcısı olduğundan, beyaz ışık kırmızı ışıktan çıkarılırsa yeşil renk hakim olur. Aynı şekilde beyaz ışık mor ışığı soğuran bir maddeden geçirilirse sarı renkli görünür.

Burada sarı, mor rengin tamamlayıcısıdır. Örneğin, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ iyonunu içeren Cu^{2+} çözeltileri koyu mavi renklidir. Bu kompleks taklaşık 600-800 nm dalga boyları arasında soğurma yapar. Bu bölge sarı ile kırmızı ötesi arasındaki bölgedir ve tamamlayıcı rengi mavidir.



Şekil 2.27. Kompleks bileşiklerde renk

2.16. Optik Yöntemler

2.16.1. Sürekli Değişim (JOB)Yöntemi

Bu yöntem diğer adıyla "Job Yöntemi" olarak bilinir [38, 39]. Bu yöntemin uygulanabilmesi için kompleksin Beer yasasına uyması gerekir. Bir metal iyonu ile bir ligand kompleks bileşik vermek üzere reaksiyona girdiğinde reaksiyonun denge sabiti,

$$M + nL \leftrightarrow ML_n \quad ; \quad K = \frac{[M\ ]n}{[M][L]n}$$

olur. Böyle bir kompleks oluşumunda $C_M + C_L = C$ olarak alınırsa (C = toplam konsantrasyon sabiti) oluşan ML_n kompleksinin konsantrasyonu maximum olduğu zaman, [L]/[M] = n olur. Başka bir deyişle, metal ile ligandın toplam konsantrasyonu sabit olduğunda, metal ve ligandın kompleks bileşikteki konsantrasyonlarının oranı "n" gibi bir değere eşit olur. Metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde hazırlanan çözeltiler uygun pH değerine getirilerek absorpsiyonlar ölçülür. Çözelti bileşimi absise, absorbanslar ordinata konarak çizilen eğrinin maximum noktası kompleks bileşiğin bileşimini verir. Ortamda buluna metal ve ligandın absorpsiyonlarının kompleks bileşiğin absorpsiyonu ile girişim yapmaması halinde çözeltinin absorbansı kompleks konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylece çözeltinin bileşimine karşı değişimini gösteren grafik kompleks formülüne karşı olan bileşimde bir maximum yapar. Eğer

ortamda olan maddeler kompleks ile aynı alanda absorpsiyon yapıyorsa ölçülen absorbansta gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilmelidir.

2.16.2. Eşit Absorpsiyon Veren Çözeltiler

Bu yöntemde [40], bir çözeltinin absorbansı, dengeye karışan bileşenlerden birinin (genelde kompleks) bağıl konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. Bunun için ortamdaki maddelerden yalnız birinin belirlenebilir bir renge sahip olması veya öteki renkli

$$M + nL \leftrightarrow ML_n \quad ; \quad K = \frac{[M\ ]n}{[M][L]n}$$

Ölçüm için kullanılan dalga boyu aralığında ML kompleksinin absorpsiyon yapan tek madde olduğu düşünülürse, Beer yasasının ML için geçerli olması koşuluyla sabit ışık yolu için çözeltinin absorbansı,

$$[ML] = Ka$$

Olur. Burada A = çözeltinin absorbansı, k = orantı katsayısıdır. Bu sabit uygun optik yöntemlerle belirlenir, eşit absorbansa sahip olup değişik konsantrasyonlarda metal ve kompleks yapıcı içeren iki çözelti için,

$$[ML]_1 = kA_1 \text{ ve } [ML]_2 = kA_2$$

Yazılır. $A_1 = A_2$ olduğundan $[ML]_1 = [ML]_2 = [ML]$ olur. Buna göre,

$$K = \frac{[M\ ]}{(C\ \ -[M\ ]1)\,(C\ \ -[M\ ])} = \frac{[M\ ]}{(C\ \ -[M\ ]1)\,(C\ \ -[M\ ])}$$

Our. Burada, C_{M1}ve C_{M2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı metal türlerin toplam konsantrasyonu, C_{L1}ve C_{L2} = sırasıyla birinci ve ikinci çözeltilerdeki serbest ve bağlı kompleks yapıcı türlerin toplam konsantrasyonudur. C_M ve C_L değerleri deneysel olarak bilindiğinden yukardaki denklem [ML] ve K için çözülebilir.

$$K = \frac{X}{(a\ -X)\,(b\ -X)} = \frac{X}{(a\ -X)\,(b\ -X)} \; ; \; X = \frac{a\ \ -a}{(a\ -a\ )+(b\ -b\ )}$$

Burada, a_1 ve a_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam metal konsantrasyonu, b_1 ve b_2 = birinci ve ikinci çözeltideki toplam ligand konsantrasyonu, X = dengedeki kompleks konsantrasyonudur.

2.16.3. Babko Yöntemi

Ostwald ve Beer yasasını birleştiren Babko [41], komplekslerin dissasiasyon sabitleri için aşağıdaki formülü elde etmiştir,

$$\Delta = \frac{A - A}{A} \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{n} - 1)$$

Burada, Δ = kompleks konsantrasyonunun C1'den Cn'e seyreltilmesi halinde absorpsiyonun fonksiyonel azalması, Kd = kompleksin dissosiasyon sabiti, n = C1/Cn seyrelme derecesidir. Bu bağıntının çıkarılmasında α dissosiasyon derecesinin küçük bir etkisi olduğu yani 1- α = 1 olduğu yaklaşımı yapılmıştır. Bu bağıntı belli hallerde yaklaşık bir K değeri eldesinde kullanılır.

2.16.4. Mol Oranı Yöntemi

Bu yöntemde [42], eşit konsantrasyonda metal iyonu, farklı konsantrasyonlarda ligand içeren bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerdeki konsantrasyon oranları 0.1'den 10 yada 20'ye kadar değiştirilir. Çözeltilerin ölçülen absorbansları kompleksin denge konsantrasyonu ile orantılıdır. Elde edilen eğrinin dönüm noktasının yuvarlaklığı kompleksin dissosiasyon derecesine bağlıdır. Bir metal iyonu ile bir ligandın 1:1 oranında birleşerek [ML] kompleksi verdiği varsayılırsa, metal iyonu konsantrasyonu C ise dönüm noktasında ligand konsantrasyonu da C'dir. Dönüm noktasına karşı gelen absorbans A ekstrapolasyon yoluyla bulunur (Şekil 2. 20). Ligandın aşırısının varlığında kompleks dissosiasyonu bastırılmıştır ve bu duruma karşı gelen absorbans (Am) dönüm noktasına karşı gelenden daha büyüktür. Buna göre,

$$[ML] = \frac{A}{A} C \quad ve \quad [M] = [L] = C\text{-}[ML] = C \left(1\text{-} \frac{A}{A} \right)$$

Olur. Dissosiasyon sabiti ise,

$$Kd = C. \frac{\left[1-\left(\frac{A}{A}\right)\right]2}{A/A}$$

A/Am oranı C konsantrasyonuna bağlıdır. Kompleksin dissosiasyonu artan seyreltme ile beraber artar. En iyi sonuçlar, A/Am oranının 0.7-0.9 arasında olduğu hallerde elde edilir. Bulunan dissosiasyon sabitinden K = 1/Kd formülü yardımıyla oloşum sabiti bulunabilir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

1. p-Brom fenol (Sigma-Aldrich)
2. NaOH (Merck)
3. Formaldehit (Sigma-Aldrich)
4. Asetik asit (Sigma-Aldrich)
5. Dietil eter (Sigma-Aldrich)
6. p-Brom benzoik asit (Sigma-Aldrich)
7. $NaHCO_3$ (Merck)
8. Asetonitril (Merck)
9. Nikotinamid (Sigma-Aldrich)
4. Etil alkol (Merck)
6. $NiCl_2.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)
7. $CuCl_2.2H_2O$ (Sigma-Aldrich)
8. $PdCl_2$ (Sigma-Aldrich)
9. $MnCl_2.4H_2O$ (Sigma-Aldrich)
10. $CoCl_2.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)
11. $ZnCl_2.2H_2O$ (Sigma-Aldrich)
12. $Pb(NO_3)_2.2H_2O$ (Sigma-Aldrich)
13. $Cr_2(SO_4)_3$ (Sigma-Aldrich)
14. $FeCl_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)
15. m-Nitro anilin
16. $Na[AuCl_4].2H_2O$ (Sigma-Aldrich)
17. Dietilen tri amin (Sigma-Aldrich)
18. Metil alkol (Merck)
19. $CHCl_3$ (Merck)
20. C_2H_6 (Merck)
21. $CDCl_3$ (Merck)
22. d DMSO (Merck)
23. $HClO_4$ (Merck)

3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Etüv: 0-240°C sıcaklık ayarlı, Mıdo/2/AL marka. Elde edilen kristalleri kurutmak için kullanıldı.

2. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: 10 kademeli hız, 4 kademeli sıcaklık ayarlı. Chittern Scientific firması yapımı. Tüm deneylerde, ısıtma ve karıştırma işlemlerinde kullanıldı.

3. Rotavapor: Buch Laboratoriums technick AGCH 9200. Elde edilen kristallerin çözücülerini uçurmak için kullanıldı.

4. Vakum pompası: iki kademeli, Edwards E2M2 marka, BS 2212 marka vakum pompası. Rotavapor'a bağlı bir alettir.

5. Vakum desikatörü: Sanplatec Corp marka vakum desikatörü. Elde edilen kristallerin saklanmak üzere havanın neminden etkilenmemesi için kullanıldı.

6. Vakum etüvü: -760 mm Hg basınç, 250^{o} C sıcaklık ayarlı, Nüve EV 018 marka. Rotavapor'a bağlı bir alettir.

7. Terazi: Virgülden sonra 4 haneli, maximum 330 g'lık, Gec Avery marka hassas terazi. Tüm tartım işlemlerinde kullanıldı.

8. Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı. Elde edilen kristallerin erime noktalarını tayin etmek için kullanıldı.

9. Ultrasonik banyo: Elma E 30 H Elmasonic marka ultrasonik banyo. Bazı deneylerde su banyosu olarak kullanıldı.

10. UV-VİS Cihazı: 200-800nm dalga boylarında, Shimadzu UV-1700 Pharma marka spektrofotometre. Çalışılan dalga boyunun saptanmasında, spektral analiz ve ekstraksiyon yöntemlerinde kullanıldı

11. NMR Cihazı: 300 MHz'lik Varian marka Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi. Elde edilen kristallerin yapı analizinde kullanıldı.

12. IR Cihazı: Perkin Elmer Frontier marka FT-IR spektrofotometresi. Elde edilen kristallerin yapı analizinde kullanıldı.

13. İletkenlik ölçüm cihazı: Meter Lab. Elde edilen kristallerin iletkenlik ölçümlerinde kullanıldı.

14. Magnetik süseptibilite cihazı: Scherwood Scientific marka. Elde edilen kristallerin manyetik moment ölçümlerinde kullanıldı.

15. Kütle analiz cihazı: Q-TOF, AB-SCİEX Triple TOF 4600 System. Elde edilen kristallerin yapı analizinde kullanıldı.

16. TG-DTA Cihazı: Serko SII TGG-DTA porselen kaplarına sahip, DTA 6300-T marka Termogravimetrik Analiz Cihazı. Elde edilen kristallerin yapı analizinde, hangi sıcaklıkta hangi ürünlerin parçalandığını ve kalan ürünü belirlemek amacıyla kullanıldı.

17. Elemental Analiz Cihazı: Leco Truespec Micro marka. Elde edilen kristallerin yapısında bulunan elementleri belirlemek amacıyla kullanıldı.

3.3. Kullanılan Metodlar

1. Bölüm 2, 2.13. Elektromanyetik spektrum: Deneylerde çaışılan dalga boyunun saptanması ve pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi için Lambert-Beer yasasından yaralanılmıştır.

2. Bölüm 2, 2.14. Elektronik geçişler: UV-Görünür bölgede gözlenen elektronik geçişlerin saptanması için kullanılmıştır.

3. Bölüm 2, 2.16.4. Mol Oranı Yöntemi: Bölüm 4'de 4.2.10'dan 4.2.11'e kadar olan kısımda çoklu sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi için kullanulmıştır.

4. Bölüm 2, 2.16.1. Job Yöntem: Bölüm 4'de 4.2.16'dan 4.2.18'e kadar olan kısımda kısımda çoklu sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının belirlenmesi için kullanulmıştır.

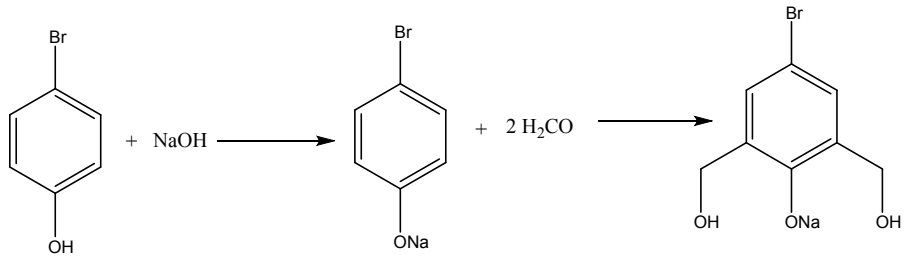
BÖLÜM 4

DENEYLER

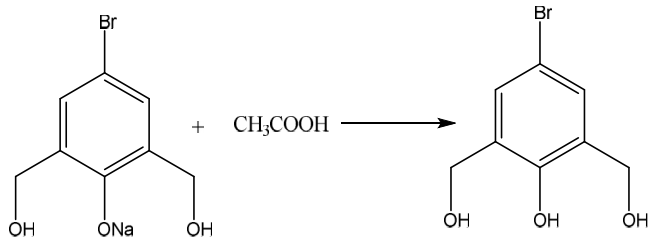
4.1. SENTEZ REAKSİYONLARI

4.1.1. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) sentezi

1g (1mol) NaOH'un 4ml sudaki çözeltisine 4.32g (1mol) p-bromfenol oda sıcaklığında eklendi. 30 dakika karıştırıldı. Açık kahverengi olan çözelti üzerine 4.25ml %35'lik formaldehit eklendi. Çözelti bir hafta reflux yapıldı. 1 hafta sonunda oluşan açık krem rengi ürün suda çözülerek magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üstünde pH 5 olana dek damla damla asetik asit eklendi. Oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve birkaç kez su ve dietileter ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu [25].



Şekil 4.1. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenolat'ın sentezi

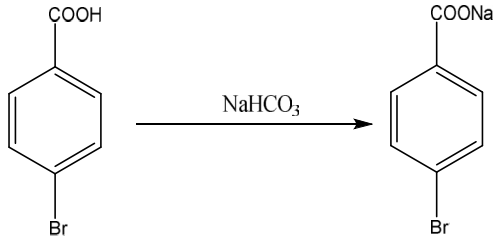


Şekil 4.2. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) sentezi

$C_8H_5O_3Br$ (p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol) (L^1) : Renk:Beyaz, Verim (%): 85, MA (g/mol): 233, EN. (°C): 152, Elementel Analiz (%): Teorik: C 41.20, H 2.15, O 20.60, Br 34.33; Bulunan: C 41.17, H 2.13, O 20.57, Br 34.29, IR (cm^{-1}): 3401-3300 ν(OH), 2966-2887 ν(CH_2), 1649-1587 ν(C=C), ^{1}H NMR (δ, MHz): 4.73 (s, 4H, CH_2), 7.28 (s, 2H, Ar-CH), ^{13}C NMR (δ, MHz): 61.4 (CH_2), 116 (Ar-CBr), 129 (Ar-CH), 130 (Ar-CCH_2), 153 (Ar-COH), UV-Vis. 246, 353, MS (m/z, EI): 915.40.

4.1.2. p-Brombenzoat sentezi (L^5)

$2x10^{-3}$mmol p-brom benzoik asit, $2x10^{-3}$mmol $NaHCO_3$'ün sulu çözeltisi ile tepkimeye sokuldu. Tepkime sırasında meydana gelen CO_2 ortamdan tamamen uzaklaşana dek 1 saat süreyle karıştırıldı [33].



Şekil 4.3. p-Brombenzoat sentezi (L^5) sentezi

4.1.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi

Palladyumlu deneylerde reaksiyonları kolaylaştırmak için polimer yapıdaki $PdCl_2$ yerine monomer yapıdaki $PdCl_2(CH_3CN)_2$kullanıldı. Bunun için 2mmol $PdCl_2$ üzerine 4ml asetonitril eklendi. Ar atmosferi altında 80°C sıcaklıkta 1 gece reflux yapıldı [43].

$$PdCl_2\,(polimer) + 2\,CH_3CN \longrightarrow PdCl_2(CH_3CN)_2\,(monomer)$$

Şekil 4.4. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi

4.1.4. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi

4.1.4.1. Nikel komplekslerinin sentezi (I)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.237g ($2x10^{-3}$mmol) $NiCl_2.6H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Ni_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl.12H_2O$ (I): Renk:Yeşil, Verim (%): 75, MA (g/mol): 837.88, EN. (°C): 194, Elementel Analiz (%): Teorik C 28.64, H 5.01, O 32.46, N 6.68; Bulunan: C 28.59, H 4.89, O 31.98, N 6.63, IR (cm^{-1}): 3347 ν(NH), 1692 ν(C=O), 1603 ν(C=N), 1499 ν(C=C), 1221 ν(C-N), 597 ν(M-N), 683 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 249, 435. Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 837.6.

4.1.4.2. Bakır komplekslerinin sentezi (II)

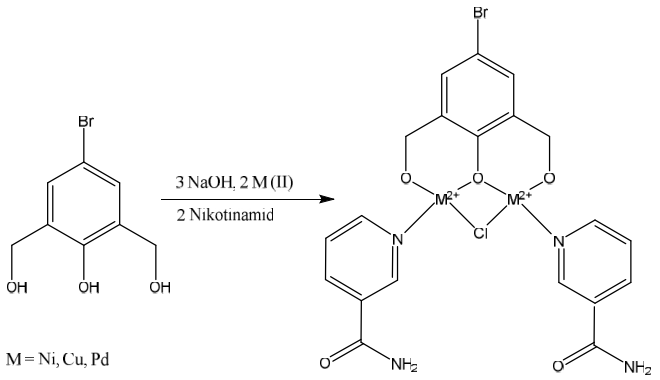
0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.171g ($2x10^{-3}$mmol) $CuCl_2.2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Cu_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl.4H_2O$ (II): Renk: Kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 814.5, EN. (°C): 208, Elementel Analiz (%): Teorik: C 29.46, H 3.19, O 17.68, N 6.87; Bulunan: C 29.38, H 3.15, O 17.60, N 6.83, IR (cm^{-1}): 3277 ν(NH), 1706 ν(C=O), 1605 ν(C=N), 1584 ν(C=C), 1231 ν(C-N), 539 ν(M-N), 684 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 241, 442. Magnetik Moment (BM): 1.42, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 815.

4.1.4.3. Palladyum komplekslerinin sentezi (III)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.355g ($2x10^{-3}$mmol) $PdCl_2$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Pd_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl$ (III): Renk:Kahverengi, Verim(%):75, MA(g/mol):828.34, EN.(°C): 207, Elementel Analiz(%): Teorik: C 28.97, H 2.41, O 9.66, N 6.76; Bulunan: C 28.93, H 2.38, O 9.62, N 6.72, IR(cm^{-1}): 3446 ν(NH), 1695 ν(C=O), 1621 ν(C=N), 1526 ν(C=C), 1278 ν(C-N), 585 ν(M-N), 680 ν(M-N), UV-Vis.(nm): 242,450. Magnetik Moment(BM):Diaman., İletkenlik($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$):19.22, MS(m/z, EI): 828.8.



Şekil 4.5. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi

4.1.5. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi

4.1.5.1. Mangan komplekslerinin sentezi (IV)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.306g ($2x10^{-3}$mmol) $MnCl_2.4H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. **$Mn_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl(H_2O)_4.4H_2O$ (IV):** Renk: Kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 760.5, EN. (°C): 230, Elementel Analiz (%): Teorik: C 31.56, H 4.47, O 27.35, N 7.36; Bulunan: C 31.51, H 4.43, O 27.32, N 7.32, IR (cm^{-1}): 3473 ν(NH), 1616 ν(C=O), 1576 ν(C=N), 1524 ν(C=C), 1260 ν(C-N), 567 ν(M-N), 671 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 241, 477. Magnetik Moment (BM): 1.57, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 760.3.

4.1.5.2. Kobalt komplekslerinin sentezi (V)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.239g ($2x10^{-3}$mmol) $CoCl_2.6H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. **$Co_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl(H_2O)_4.8H_2O$ (V):** Renk: Kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 848.36, EN. (°C): 199, Elementel Analiz (%): Teorik: C 28.29, H 4.00, O 32.06, N 6.60 ; Bulunan: C 28.24, H 3.95, O 32.01, N 6.57, Cu 7.55, IR (cm^{-1}): 3434 ν(NH), 1621 ν(C=O), 1575 ν(C=N), 1519 ν(C=C), 1263 ν(C-N), 568 ν(M-N), 662 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 252, 432. Magnetik Moment (BM): 1.59, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 848.90.

4.1.5.3. Çinko komplekslerinin sentezi (VI)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.137g

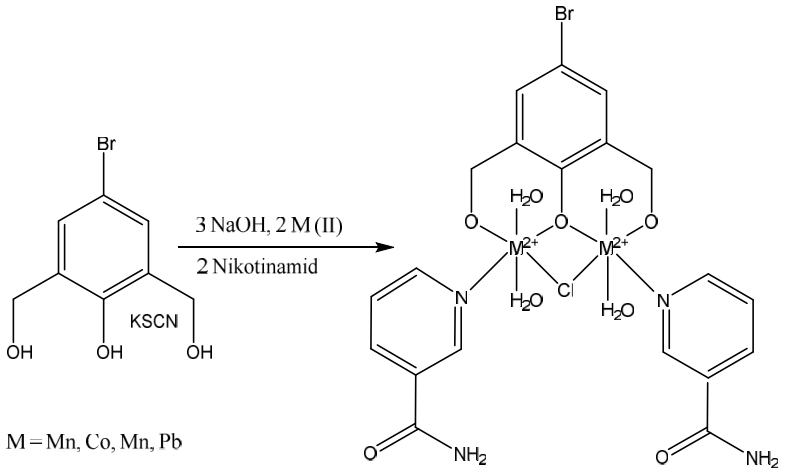
($2x10^{-3}$mmol) $ZnCl_2.2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Zn_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrCl(H_2O)_4$ (VI): Renk: Açık krem rengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 746.28, EN. (°C): 234, Elementel Analiz (%): Teorik: C 32.16, H 2.68, O 10.72, N 7.50; Bulunan: C 31.98, H 2.65, O 10.69, N 7.46, IR (cm^{-1}): 3244 ν(NH), 1693 ν(C=O), 1606 ν(C=N), 1584 ν(C=C), 1266 ν(C-N), 541 ν(M-N), 636 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 247, 460. Magnetik Moment (BM):Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 746.7.

4.1.5.4. Kurşun komplekslerinin sentezi (VII)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.121g ($2x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.171g ($2x10^{-3}$mmol) $Pb(NO_3)_2.2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Pb_2C_{20}H_{18}O_5N_4BrNO_3(H_2O)_4.8H_2O$ (VII): Renk: Krem rengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 969, EN. (°C): 230, Elementel Analiz (%): Teorik: C 24.77, H 1.86, O 13.21, N 7.22; Bulunan: C 24.67, H 1.82, O 13.17, N 7.18, IR (cm^{-1}): 3340 ν(NH), 1688 ν(C=O), 1600 ν(C=N), 1500 ν(C=C), 1219 ν(C-N), 595 ν(M-N), 689 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 245, 472. Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 969.7.



Şekil 4.6. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{2+} komplekslerinin sentezi

4.1.6. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

4.1.6.1. Krom komplekslerinin sentezi (VIII)

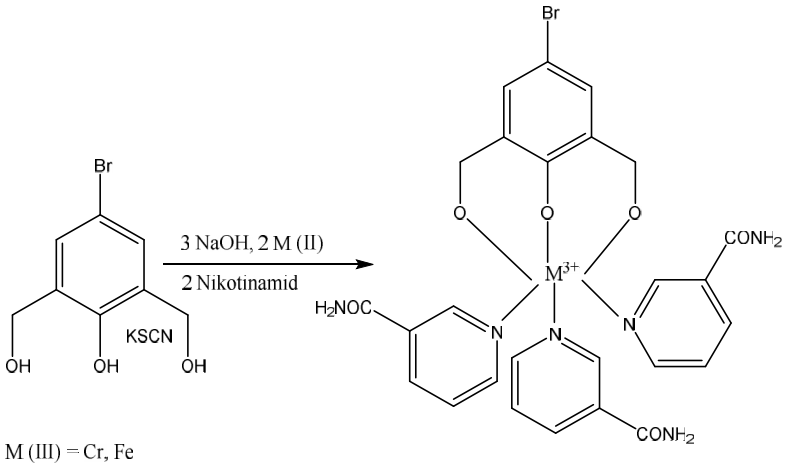
0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.183g ($3x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.209g ($1x10^{-3}$mmol) $Cr_2(SO4)_3$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$CrC_{26}H_{24}O_6N_6Br$ (VIII): Renk: Koyu mavi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 722, EN. (°C): 134, Elementel Analiz (%): Teorik: C 43.21, H 3.32, O 13.30, N 11.63; Bulunan: C 43.18, H 3.26, O 13.25, N 11.59, IR (cm^{-1}): 3306 ν(NH), 1587 ν(C=O), 1477 ν(C=N), 1330 ν(C=C), 1258 ν(C-N), 594 ν(M-N), 690 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 247, 445. Magnetik Moment (BM): 3.63, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 722.5.

4.1.6.2. Demir komplekslerinin sentezi (IX)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.183g ($3x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.081g ($1x10^{-3}$mmol) $FeCl_3.6H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$FeC_{26}H_{24}O_6N_6Br$ (IX): Renk: Kırmızı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 616, EN. (°C): 254, Elementel Analiz (%): Teorik: C 50.65, H 3.90, O 15.58, N 13.64; Bulunan: C 50.46, H 3.86, O 15.51, N 13.59, IR (cm^{-1}): 3307 ν(NH), 1588 ν(C=O), 1477 ν(C=N), 1330 ν(C=C), 1259 ν(C-N), 592 ν(M-N), 683 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 247, 424. Magnetik Moment (BM): 1.35, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 616.5.



Şekil 4.7. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

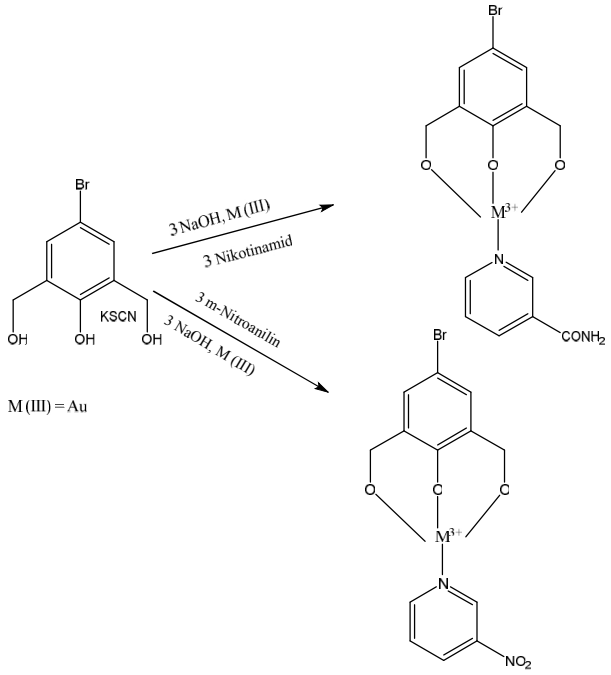
4.1.7. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2) ve m-nitro anilin (L^3)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

4.1.7.1. Altın komplekslerinin sentezi (X ve XI)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.061g ($1x10^{-3}$mmol) nikotinamid ile 0.195g ($1x10^{-3}$mmol) $Na[AuCl_4].2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. Aynı deney 0.069g ($1x10^{-3}$mmol) m-nitroanilin ile tekrar edildi.

$AuC_{14}H_{12}O_4N_2Br.2H_2O$ (X): Renk: Sarı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 691, EN. (°C): 202, Elementel Analiz (%): Teorik C 24.31, H 2.60, O 13.89, N 4.05; Bulunan: C 324.26, H 2.58, O 13.84, N 3.98, IR (cm^{-1}): 3358 ν(NH), 1674 ν(C=O), 1615 ν(C=N), 1522 ν(C=C), 1201 ν(C-N), 1339 ν(Ar.NO_2), 574 ν(M-N), 669 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 242, 447. Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 691.5.

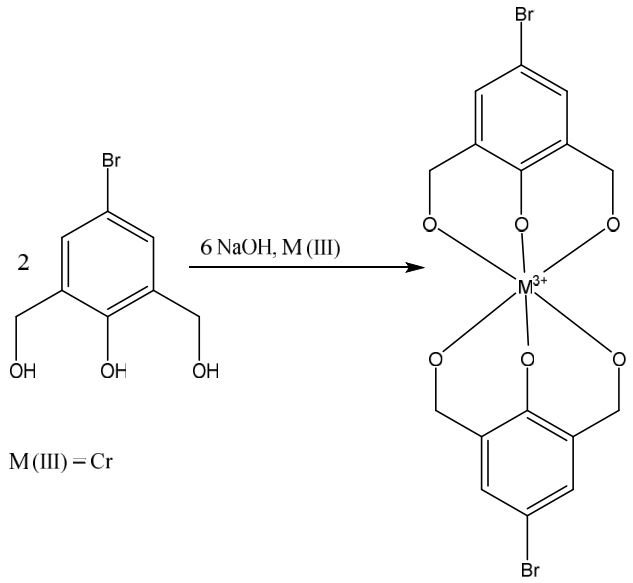
$AuC_{14}H_{12}O_5N_2Br.2H_2O$ (XI): Renk: Sarı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 707, EN. (°C): 141, Elementel Analiz (%): Teorik: C 23.76, H 2.54, O 11.31, N 3.96; Bulunan: C 23.72, H 2.51, O 11.27, N 3.94, IR (cm^{-1}): 3435 ν(NH), 1688 ν(C=O), 1622 ν(C=N), 1581 ν(C=C), 1247 ν(C-N), 1347 ν(Ar.NO_2), 562 ν(M-N), 658 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 245, 492. Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 707.5.



Şekil 4.8. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2) ve m-nitro anilin (L^3)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

4.1.8. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün krom komplekslerinin sentezi (XII)

0.233g ($2x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 50ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.120g ($6x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.209g ($1x10^{-3}$mmol) $Cr_2(SO4)_3$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. **$CrC_{16}H_{12}O_6Br_2$ (XII):** Renk: Krem rengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 492, EN. (°C): 135, Elementel Analiz (%): Teorik: C 39.02, H 2.44, O 19.51; Bulunan: C 38.96, H 2.39, O 19.47, IR (cm^{-1}): 1555 ν(C=C), 2034 ν(CH_2), 582 ν(M-N), 691 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 248, 460. Magnetik Moment (BM): 3.51, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 491.5.

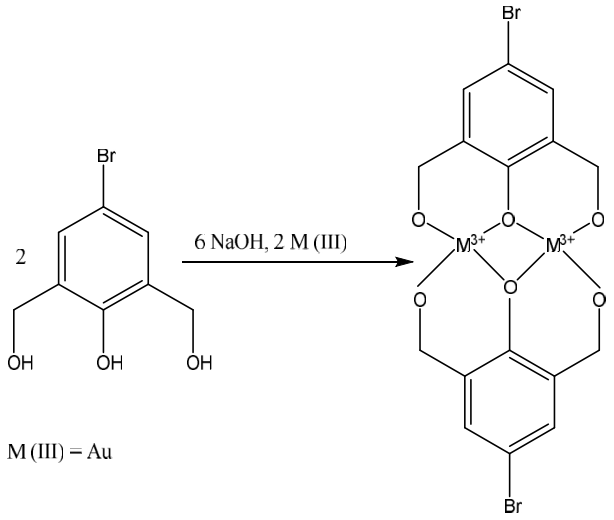


Şekil 4.9. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün krom komplekslerinin sentezi

4.1.9. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün altın komplekslerinin sentezi (XIII)

0.233g ($2x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 50ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.120g ($6x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.398g ($2x10^{-3}$mmol) $Na[AuCl_4].2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$Au_2C_{16}H_{12}O_6Br_2.4H_2O$ (XIII): Renk: Kırmızı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 1068, EN. (°C): 140, Elementel Analiz (%): Teorik: C 17.98, H 1.87, O 14.98; Bulunan: C 17.92, H 1.82, O 14.94, IR (cm^{-1}): 1556 ν(C=C), 2034 ν(CH_2), 574 ν(M-N), 679 ν(M-O),UV-Vis. (nm): 245, 470. Magnetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 1068.



Şekil 4.10. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün altın komplekslerinin sentezi

4.1.10. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve etilentriamin (L^4)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

4.1.10.1. Krom komplekslerinin sentezi (XIV)

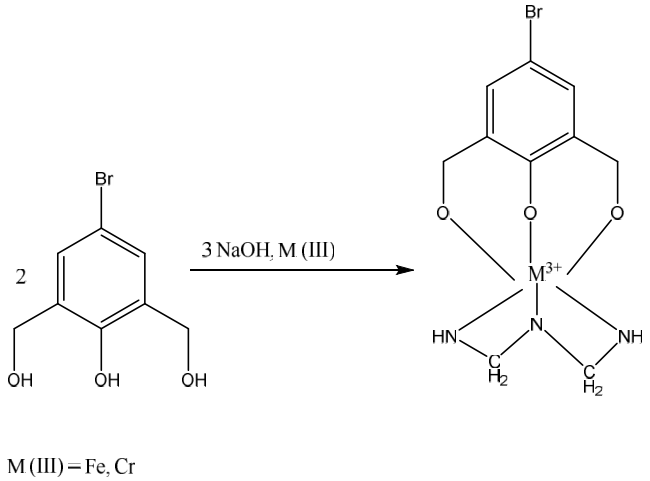
0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.1ml ($1x10^{-3}$mmol) etilentriamin ve 0.209g ($1x10^{-3}$mmol) $Cr_2(SO_4)_3$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$CrC_{12}H_{19}O_3N_3Br$ (XIV): Renk: Kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 491, EN. (°C): 250, Elementel Analiz (%): Teorik: C 29.33, H 3.87, O 9.77, N 8.55; Bulunan: C 29.28, H 3.85, O 9.73, N 8.51, IR (cm^{-1}): 1625 ν(C=C), 594 ν(M-N), 687 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 248, 458. Magnetik Moment (BM): 3.28, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 491.5.

4.1.10.2. Demir komplekslerinin sentezi (XV)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.1ml ($1x10^{-3}$mmol) etilentriamin ve 0.081g ($1x10^{-3}$mmol) $FeCl_3$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

$FeC_{12}H_{19}O_3N_3Br$ (XV): Renk: Kırmızı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 354, EN. (°C): 213, Elementel Analiz (%): Teorik: C 40.68, H 5.37, O 13.56, N 11.86; Bulunan: C 40.60, H 5.31, O 13.49, N 11.79, IR (cm^{-1}): 1629 ν(C=C), 593 ν(M-N), 686 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 285, 436. Magnetik Moment (BM): 1.30, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 354.8.

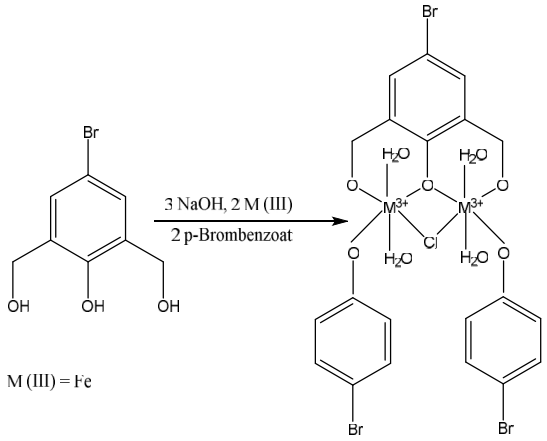


Şekil 4.11. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve etilentriamin (L^4)'nin M^{3+} komplekslerinin sentezi

4.1.11. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın demir komplekslerinin sentezi (XVI)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol 25 ml etanol içinde 55°C'ta çözüldü. Ortamı bazikleştirmek için çözelti üzerine 0.06g ($3x10^{-3}$mmol) NaOH eklendi. Daha sonra bu çözelti üzerine $2x10^{-3}$mmol p-brombenzoat ve 0.270g ($2x10^{-3}$mmol) $FeCl_3.6H_2O$ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu.

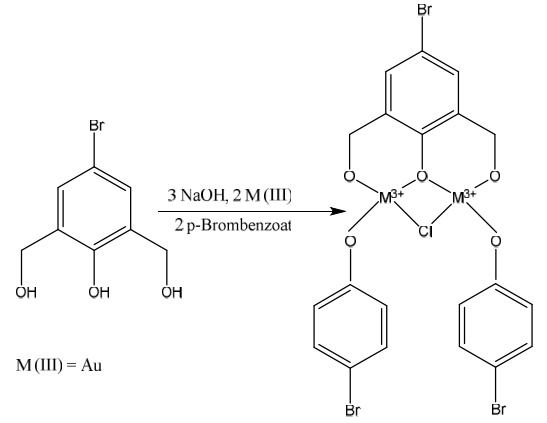
$Fe_2C_{22}H_{16}O_7Br_3Cl(H_2O)_4.8H_2O$ (XVI): Renk: Kırmızı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 957.5, EN. (°C): 150, Elementel Analiz (%): Teorik: C 36.76, H 4.18, O 31.75; Bulunan: C 36.69, H 4.09, O 31.69, IR (cm^{-1}): 1588 ν(NH), 1415 ν(C=C), 676 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 244, 471. Magnetik Moment (BM): 1.37, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 957.



Şekil 4.12. Çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın demir komplekslerinin sentezi

4.1.12. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın altın komplekslerinin sentezi (XVII)

0.116g ($1x10^{-3}$mmol) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenolat çözeltisi üzerine $2x10^{-3}$mmol p-brombenzoat ve 0.398g ($2x10^{-3}$mmol) $Na[AuCl_4].2H_2O$ ilave edildi. 1 gün süreyle reflux yapıldı. Elde edilen kristaller suyla yıkanarak vakumlu etüvde kurutuldu. **$Au_2C_{22}H_{16}O_7Br_3Cl.2H_2O$ (XVII):** Renk: Sarı-kahverengi, Verim (%): 75, MA (g/mol): 1064.5, EN. (°C): 205, Elementel Analiz (%): Teorik: C 33.08, H 1.88, O 13.53; Bulunan: C 32.98, H 1.82, O 13.47, IR (cm^{-1}): 1589 ν(NH), 1416 ν(C=C), 685 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 245, 468. Mag. Mom. (BM): Diaman., İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 19.22, MS (m/z, EI): 1064.8



Şekil 4.13. Çoklu sistemde kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoat (L^5)'ın altın komplekslerinin sentezi

4.2. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLER

4.2.1. Çalışılan dalga boyunun saptanması

Reaksiyonlar sırasında çalışılan dalga boylarının ve ortamın pH'nın saptanması [44-49] için 0.1M $HClO_4$ ve 0.1M NaOH kullanılarak pH = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda ($1x10^{-3}$M), L^1, L^2, L^3, L^4 ve L^5 ligandları hazırlandı ve spektrumları alındı. Elde edilen çözeltiler renksiz olup 400-800nm dalga boyu aralıklarında bir absorbsiyon bantı vermediler (Bkz. EK 1). Çalışma ortamı olarak pH = 7 seçildi pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Tek başına ligand (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5)'ların pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri

Ligand	Dalga boyları (λ)	Renk
L^1	246, 353	Beyaz
L^2	254, 360	Beyaz
L^3	247, 358	Beyaz
L^4	244, 359	Beyaz
L^5	244, 361	Beyaz

Daha sonra yine aynı pH'larda sitokiyometrik konsantrasyonlarda,
$L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd, Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2),
$L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:3:1), $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1),
$L^1 + L^3 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1), $L^1 + M(III)$ (M(III) = Cr), (2:1),
$L^1 + M(III)$ (M(III) = Au), (2:2), $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:1:2),
$L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe) (1:2:2) ve $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:2:2)
içeren çözeltiler hazırlandı ve spektrumları alındı (Bkz. EK 1) Bu çözeltilerin çeşitli pH'larda verdikleri dalga boyları (λ) değerleri saptandı ve elde edilen değerlere göre yine çalışma ortamı olarak pH = 7 seçildi. pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri Tablo 4.2.'de gösterilmiştir

Tablo 4.2. Elde edilen kompleslerin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri

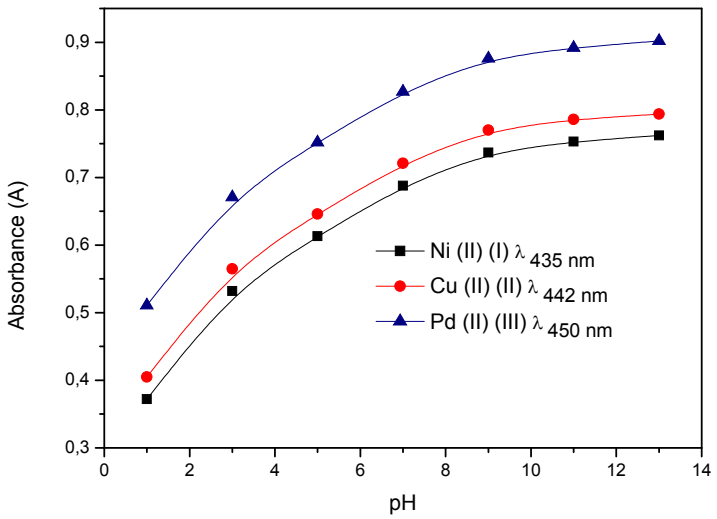
Ligand + Metal	Dalga boyları (λ)	Renk
I	249, 435	Yeşil
II	241, 442	Kahverengi
III	242, 450	Kahverengi
IV	241, 477	Kahverengi
V	252, 432	Kahverengi
VI	247, 460	Açık Krem
VII	245, 472	Krem
VIII	247, 445	Koyu Mavi
IX	247, 424	Kırmızı-Kahverengi
X	242, 447	Sarı-Kahverengi
XI	245, 492	Sarı-Kahverengi
XII	248, 460	Krem
XIII	245, 470	Kırmızı-Kahverengi
XIV	248, 458	Kahverengi
XV	285, 436	Kırmızı-Kahverengi
XVI	244, 471	Kırmızı-Kahverengi
XVII	245, 468	Sarı-Kahverengi

4.2.2. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + M(II) (M(II) = Ni, Cu, Pd), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, L^1 + L^2 + M(II) (M(II) = Ni, Cu, Pd) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. I no'lu Ni kompleksi için λ = 249, 435nm, II no'lu Cu kompleksi için λ = 241, 442nm ve III no'lu Pd kompleksi için λ = 242, 450nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.3.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.14.).

Tablo 4.3. Kare düzlem yapıda L^1 + L^2 + M(II) (M(II) = Ni, Cu, Pd), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
I A (λ_{435}) Renk	0.372 A.yeşil	0.532 A.yeşil	0.613 Yeşil	0.688 Yeşil	0.737 K.yeşil	0.753 K.yeşil	0.762 K.yeşil
I A (λ_{442}) Renk	0.405 A.sarı	0.565 Sarı	0.646 K.sarı	0.721 Kahve	0.770 Kahve	0.786 K.kahve	0.794 K.kahve
I A (λ_{450}) Renk	0.511 A.sarı	0.671 Sarı	0.752 K.sarı	0.827 Kahve	0.876 Kahve	0.892 K.kahve	0.902 K.kahve



Şekil 4.14. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

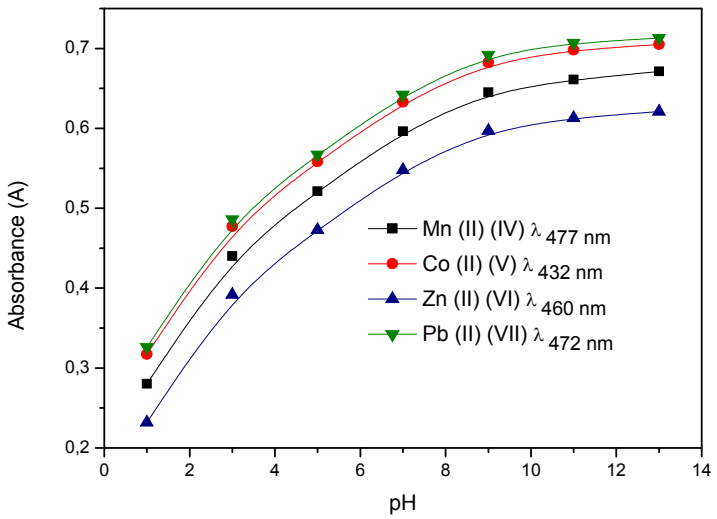
4.2.3. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. IV no'lu Mn kompleksi için λ = 241, 477nm, V no'lu Co kompleksi için λ = 252, 432nm, VI no'lu Zn kompleksi için λ = 247, 460nm ve VII no'lu Pb kompleksi için λ = 245, 472nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü

ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.4.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.15.).

Tablo 4.4. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
IV A (λ_{477}) Renk	0.280 Sarı	0.440 Sarı	0.521 Kahve	0.596 Kahve	0.645 K.kahve	0.661 K.kahve	0.671 K.kahve
V A (λ_{432}) Renk	0.317 Mavi	0.477 K.mavi	0.558 Kahve	0.633 Kahve	0.682 K.kahve	0.698 Siyah	0.705 Siyah
VI A (λ_{460}) Renk	0.232 Beyaz	0.392 Beyaz	0.473 A. krem	0.548 Krem	0.597 Krem	0.613 K.krem	0.621 K.krem
VII A (λ_{472}) Renk	0.326 Beyaz	0.486 A.krem	0.567 Krem	0.642 Krem	0.691 K.krem	0.707 K.krem	0.713 K.krem



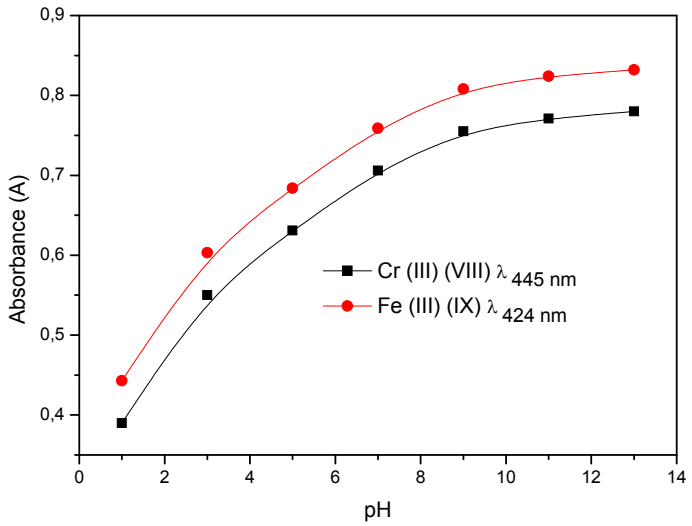
Şekil 4.15. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.4. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M(III) (M(III) = Cr, Fe), (1:3:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, L^1 + L^2 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. VIII no'lu Cr kompleksi için λ = 247, 445nm ve IX no'lu Fe kompleksi için λ = 247, 424nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.5.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.16.).

Tablo 4.5. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M(III) (M(III) = Cr, Fe), (1:3:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
VIII A (λ_{445}) Renk	0.390 A.mavi	0.550 Mavi	0.631 Mavi	0.706 K.mavi	0.755 K.mavi	0.771 K.mavi	0.780 K.mavi
IX A (λ_{424}) Renk	0.443 A.kırmızı	0.603 A.kırmızı	0.684 Kırmızı	0.759 Kırmızı	0.808 K.kırmız	0.824 Kahve	0.832 Kahve



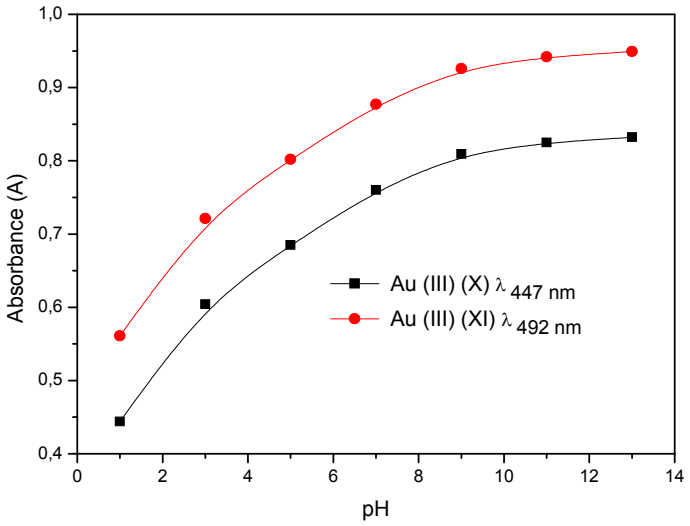
Şekil 4.16. Oktahedral yapıda L^1 + L^2 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.5. Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1) ve $L^1 + L^3 + M$ (III) (M(III) = Au), (1:1:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au) ve $L^1 + L^3 + M(III)$ (M(III) = Au) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. X no'lu Au kompleksi için λ = 242, 447nm ve XI no'lu Au kompleksi için λ = 245, 492nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.6.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.17.).

Tablo 4.6. Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1) ve $L^1 + L^3 +$ M(III) (M(III) = Au), (1:1:1) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
X A (λ_{447}) Renk	0.444 Sarı	0.604 Sarı	0.685 K.sarı	0.760 Kahve	0.809 K.kahve	0.825 Siyah	0.832 Siyah
XI A (λ492) Renk	0.561 Sarı	0.721 Sarı	0.801 K.sarı	0.877 Kahve	0.926 Kahve	0.942 Siyah	0.949 Siyah



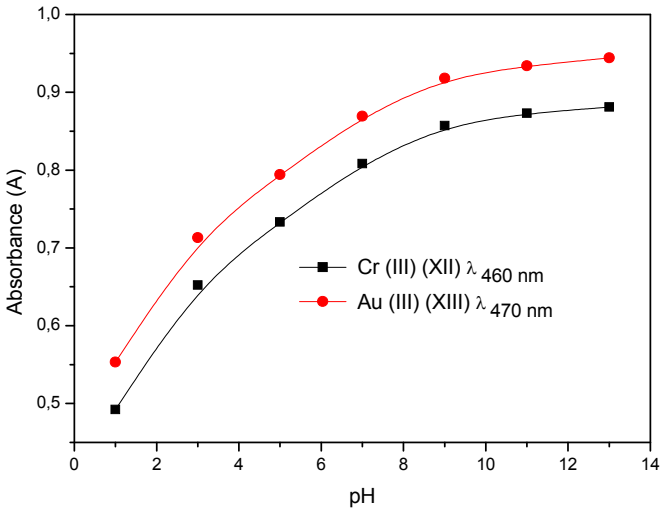
Şekil 4.17. Karedüzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.6. Oktahedral yapıda L^1 + M(III) (M(III) = Cr), (2:1) ve Kare Düzlem yapıda L^1 + M(III) (M(III) = Au), (2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, L^1 + M(III) (M(III) = Cr) ve L^1 + M(III) (M(III) = Au) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. XII no'lu Cr kompleksi için λ = 248, 460 nm ve XIII no'lu Au kompleksi için λ = 245, 470nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.7.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.18.).

Tablo 4.7. Oktahedral yapıda L^1 + M (III) (M (III) = Cr), (2:1) ve Kare Düzlem yapıda L^1 + M(III) (M(III) = Au), (2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
XII A (λ_{460}) Renk	0.492 A.krem	0.652 A.krem	0.733 Krem	0.808 Krem	0.857 Kahve	0.873 K.kahve	0.881 K.kahve
XIII A (λ_{470}) Renk	0.553 Kırmızı	0.713 Kırmızı	0.794 K.kırmızı	0.869 Kahve	0.918 Kahve	0.934 Siyah	0.944 Siyah



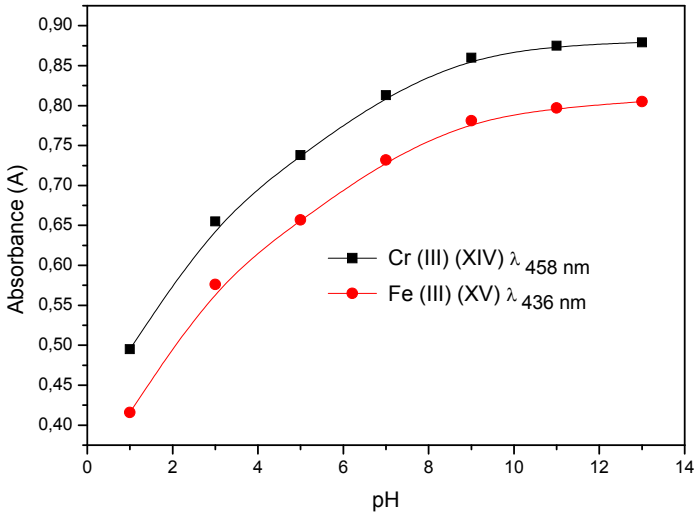
Şekil 4.18. Oktahedral yapıda L^1 + Cr(III) ve kare düzlem yapıda L^1 + Au(III) ikili sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.7. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe), (1:1:2) yapıda üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. XIV no'lu Cr kompleksi için λ = 248, 458nm ve XV no'lu Fe kompleksi için λ = 285, 436nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.8.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.19.).

Tablo 4.8. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe), (1:1:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
XIV A (λ_{458}) Renk	0.495 A.kahve	0.655 A.kahve	0.737 A.kahve	0.811 Kahve	0.860 Kahve	0.875 K.kahve	0.879 K.kahve
XV A (λ436) Renk	0.416 Kırmızı	0.576 Kırmızı	0.657 K.kırmızı	0.732 Kahve	0.781 K.kahve	0.797 Siyah	0.805 Siyah



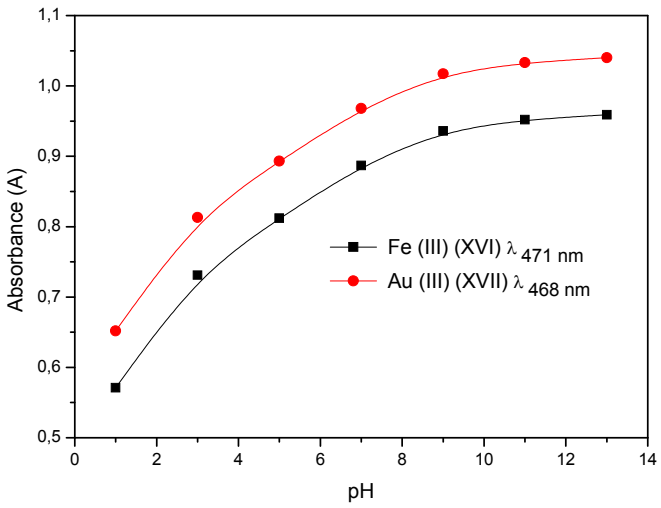
Şekil 4.19. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.8. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe), (1:2:2) ve Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:2:2) üçlü sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) değişimlerinin incelenmesi

Reaksiyon oluşumunun ortamın pH'a bağlılığını incelemek için sitokiyometrik konsantrasyonlarda, $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe) ve $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au) içeren pH = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13'de bir dizi çözelti hazırlandı. XVI no'lu Fe kompleksi için λ = 244, 471nm ve XVII no'lu Au kompleksi için λ = 245, 468nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü ve renk değişimleri gözlendi (Tablo 4.7.). Bu sistemlere ait pH'a bağlı olarak absorbans değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.20.).

Tablo 4.9. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe), (1:2:2) ve Kare Düzlem yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:2:2) ikili sistemlerinin pH'a bağlı olarak absorbans (A) ve renk değişimleri

pH	1	3	5	7	9	11	13
XVI	0.571	0.731	0.812	0.887	0.936	0.952	0.959
A (λ_{471})							
Renk	Kırmızı	Kırmızı	K.kırmızı	Kahve	Kahve	Siyah	Siyah
XVII	0.652	0.812	0.893	0.968	1.017	1.033	1.040
A (λ_{468})							
Renk	Sarı	Sarı	K.sarı	K.sarı	Siyah	Siyah	Siyah



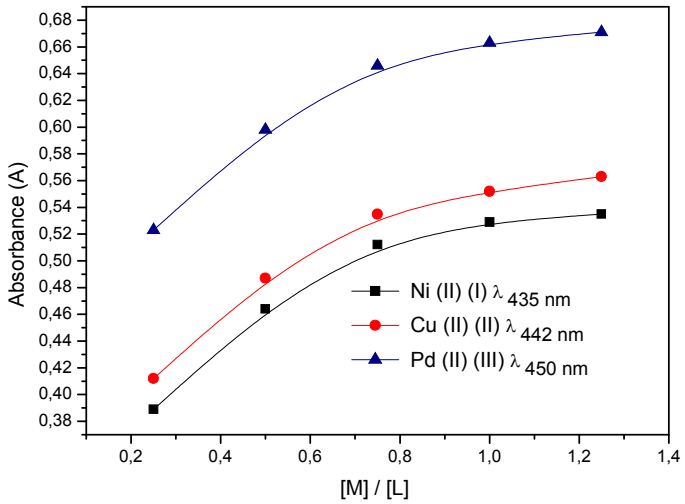
Şekil 4.20. Oktahedral $L^1 + L^5$ + Fe(III) ve kare düzlem yapıda $L^1 + L^5$ + Au(III) üçlü sistemlerinin pH-Absorbans değişim grafiği

4.2.9. $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M(II) = Ni, Cu, Pd iyonları ile L^1 ve L^2'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini [42] bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^2$ konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.10) ile mol oranları ([M/L], mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.21.).

Tablo 4.10. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
I A (λ_{435})	0.389	0.464	0.512	0.529	0.535
I A (λ_{442})	0.412	0.487	0.535	0.552	0.565
I A (λ_{450})	0.523	0.598	0.646	0.663	0.671



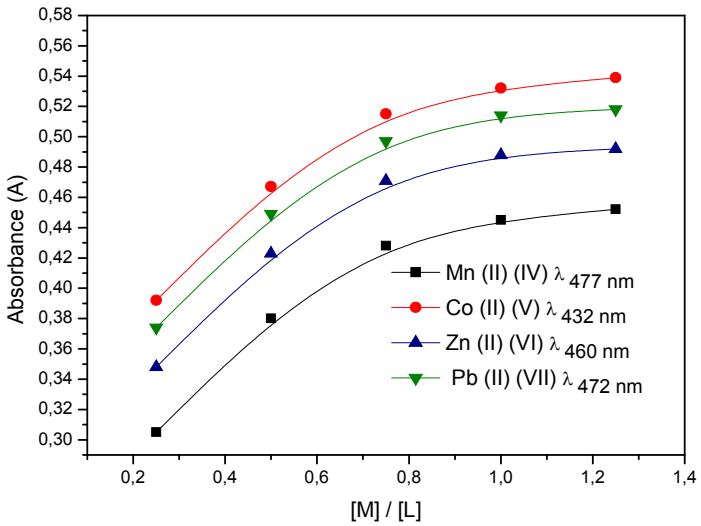
Şekil 4.21. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd)'in mol oranı grafiği

4.2.10. $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M(II) = Mn, Co, Zn, Pb iyonları ile L^1 ve L^2'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^2$ konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.11) ile mol oranları (M/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.22.).

Tablo 4.11. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) =Mn, Co, Zn, Pb) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
IV A (λ_{477})	0.305	0.380	0.428	0.445	0.452
V A (λ_{432})	0.392	0.467	0.515	0.532	0.539
VI A (λ_{460})	0.348	0.424	0.471	0.488	0.492
VII A (λ_{472})	0.374	0.449	0.497	0.514	0.518



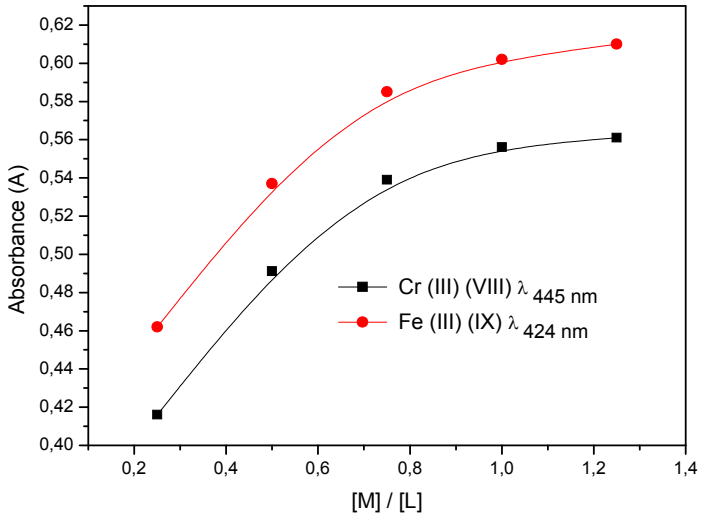
Şekil 4.22. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb)'in mol oranı grafiği

4.2.11. $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M(III) = Cr, Fe iyonları ile L^1 ve L^2'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^2$ konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.12) ile mol oranları (M/L, mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.23.).

Tablo 4.12. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
VIII A (λ_{445})	0.416	0.491	0.539	0.556	0.561
IX A (λ_{424})	0.462	0.537	0.585	0.602	0.610



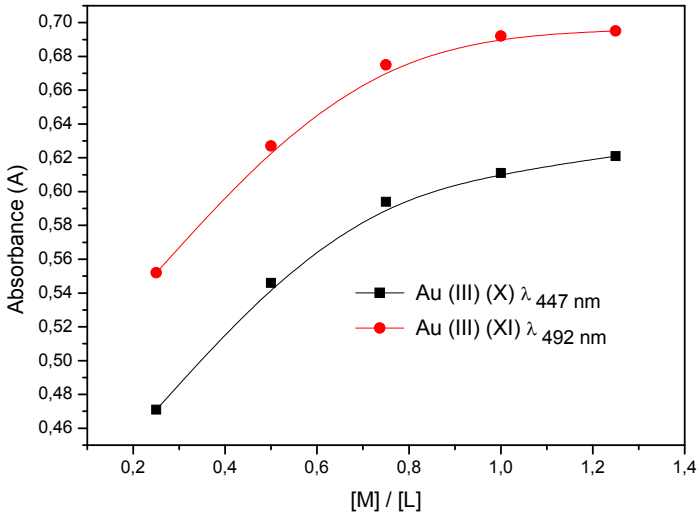
Şekil 4.23. Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe)'in mol oranı grafiği

4.2.12. $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

Au(III) iyonunun L^1 ve L^2 ve L^1 ve L^3 ile hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir Au(III) iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^2$ ve $L^1 + L^3$ konsantrasyonları $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki Au(III) iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.13) ile mol oranları (M/L, mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.24.).

Tablo 4.13. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
X A (λ_{447}	0.471	0.546	0.594	0.611	0.621
XI A (λ_{492})	0.552	0.627	0.675	0.692	0.695



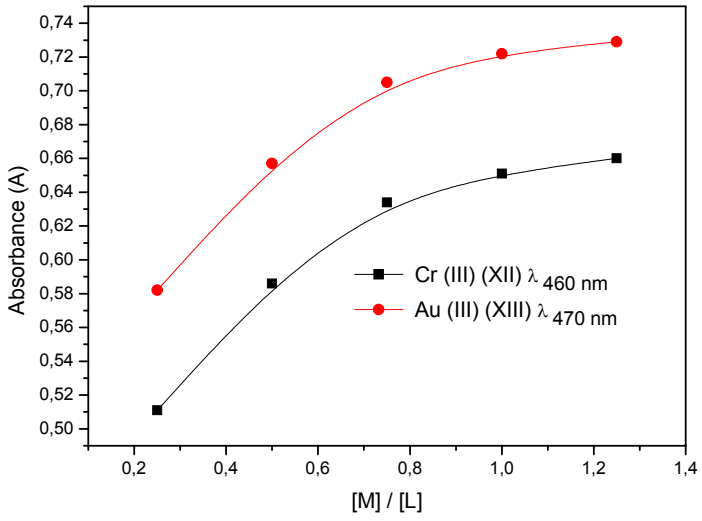
Şekil 4.24. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$'in mol oranı grafiği

4.2.13. L^1 + M(III) (M(III) = Cr, Au) ikili sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M (III) = Cr, Au iyonları ile L^1'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. L^1 konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbanslar okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.14) ile mol oranları (M/L, mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.25.).

Tablo 4.14. Oktahedral yapıda L^1 + Cr(III) ve kare düzlem yapıda L^1 + Au(III) ikili sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
XII A (λ460)	0.511	0.586	0.634	0.651	0.660
XIII A (λ_{470})	0.582	0.657	0.705	0.722	0.729



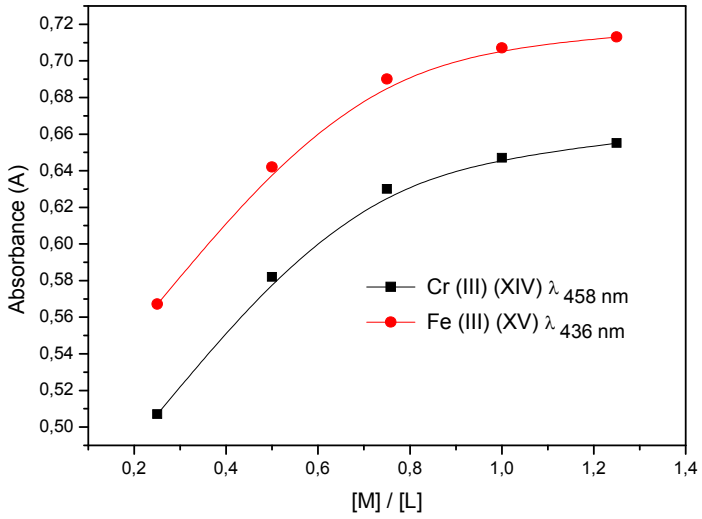
Şekil 4.25. Oktahedral yapıda L^1 + Cr(III) ve kare düzlem yapıda L^1 + Au(III) 'in mol oranı grafiği

4.2.14. $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M(III) = Cr, Fe iyonları ile $L^1 + L^4$'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^4$ konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.15) ile mol oranları (M/L, mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.26.).

Tablo 4.15. Oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
XIV A (λ_{458})	0.507	0.582	0.630	0.647	0.655
XV A (λ_{436})	0.567	0.642	0.690	0.707	0.713



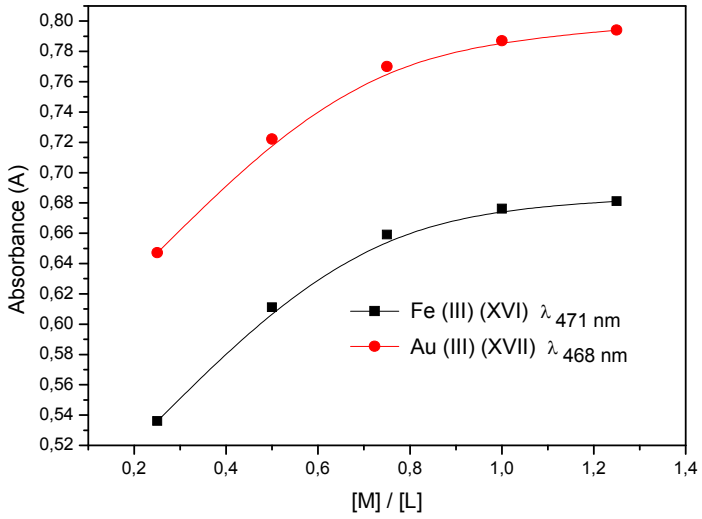
Şekil 4.26. Oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe)'in mol oranı grafiği

4.2.15. $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe, Au) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Mol Oranı Yöntemi" ile belirlenmesi

M(III) = Fe, Au iyonları ile $L^1 + L^5$'nin hangi mol oranlarında birbiri ile tepkimeye girdiğini bulabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) herbir metal iyonu için ayrı ayrı bir dizi çözelti hazırlandı. $L^1 + L^5$ konsantrasyonu $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutularak daha önce hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltileri ile karıştırıldı. pH = 7'de göstermiş oldukları dalga boylarında absorbansları okundu. Alınan spektrumlardan absorbans değerleri (A) (Tablo 4.16) ile mol oranları (M/L, mol/L) grafiğe geçirildi (Şekil 4.27.).

Tablo 4.16. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5$ + Fe(III) ve kare düzlem yapıda $L^1 + L^5$ + Au(III) üçlü sistemlerine ait mol oranı [M/L], absorbans (A) değişimleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
XVI A (λ_{471})	0.536	0.611	0.659	0.676	0.681
XVII A (λ_{468})	0.647	0.722	0.770	0.787	0.794



Şekil 4.27. Oktahedral yapıda $L^1 + L^5$ + Fe(III) ve kare düzlem yapıda $L^1 + L^5$+ Au(III)'in mol oranı grafiği

4.2.16. $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi

1:1:1 oranlarında reaksiyona girmesi beklenen $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerine Job yöntemi [38,39] uygulandı. Deneylerde, ayrı ayrı onar tüpe $1x10^{-3}$M Au(III) çözeltilerinden sırayla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9ml alındı. Üzerleri $1x10^{-3}$mol/L $L^1 + L^2$ ve $1x10^{-3}$mol/L $L^1 + L^3$ karışım çözeltileri ile toplam hacim 10ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin λ = 447 ve 492nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü (Tablo 4.17.). Ölçülen absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. (Şekil 4.28.). Grafikten, $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemleri için $[Au^{3+}]/\{[Au^{3+}] + [Mixed\ Ligand] = 0.5$ olacak şekilde bir maximum verdiği görülmektedir. Bu metoda göre bu oran, 1mol ligand ile 1mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.17. Kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

C_M/C_M+C_L	A (λ_{447}) Au(III)	A (λ_{497}) Au(III)
0.0	0.004	0.003
0.1	0.075	0.091
0.2	0.123	0.124
0.3	0.150	0.136
0.4	0.189	0.150
0.5	0.199	0.159
0.6	0.195	0.154
0.7	0.184	0.143
0.8	0.164	0.138
0.9	0.136	0.132
1.0	0.004	0.004

4.2.17. L^1 + Cr(III) ikili sisteminin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi

2:1 oranlarında reaksiyona girmesi beklenen L^1 + Cr(III) ikili sistemine Job yöntemi uygulandı. Deneylerde, ayrı ayrı on tüpe $2x10^{-3}$mol/L Cr(III) çözeltisinden 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9mL alındı. Üzerleri $1x10^{-3}$mol/L L^1 çözeltisi ile toplam hacim 10ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin λ = 460nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) öiçüldü. (Tablo 4.18.). Ölçülen absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. (Şekil 4.29.). Grafikten, L^1 + Cr(III) ikili sistemi için $[Cr^{3+}]/\{[Cr^{3+}] + [L^1] < 0.5$ olacak şekilde bir maximum verdiği görülmektedir. Bu metoda göre bu oran, 2mol ligand ile 1mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.18. Oktahedral yapıda L^1 + Cr(III) ikili sisteminin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

C_M/C_M+C_L	A (λ_{460}) Cr(III)
0.0	0.065
0.1	0.167
0.2	0.270
0.3	0.351
0.4	0.357
0.5	0.326
0.6	0.282
0.7	0.232
0.8	0.182
0.9	0.132
1.0	0.096

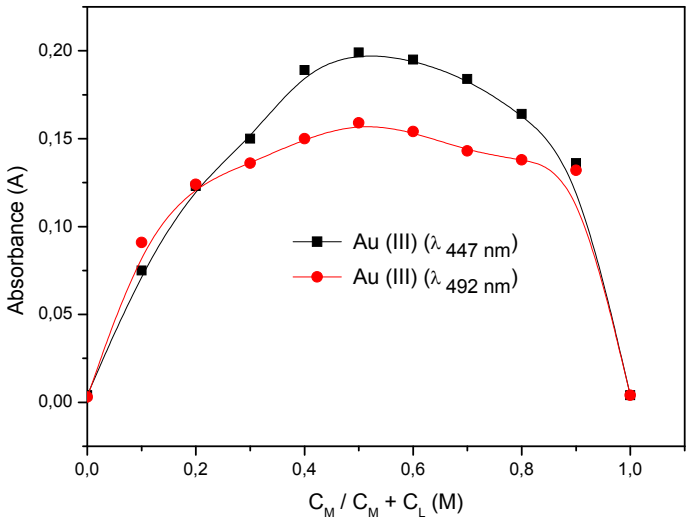
4.2.18. L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin birbiri ile reaksiyona girebilecek mol oranlarının "Job Yöntemi" ile belirlenmesi

1:1:2 oranlarında reaksiyona girmesi beklenen L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerine Job yöntemi uygulandı. Deneylerde, ayrı ayrı onar tüpe $2x10^{-3}$mol/L Cr(III) ve $2x10^{-3}$mol/L Fe(III) çözeltilerinden sırayla 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9ml alındı.

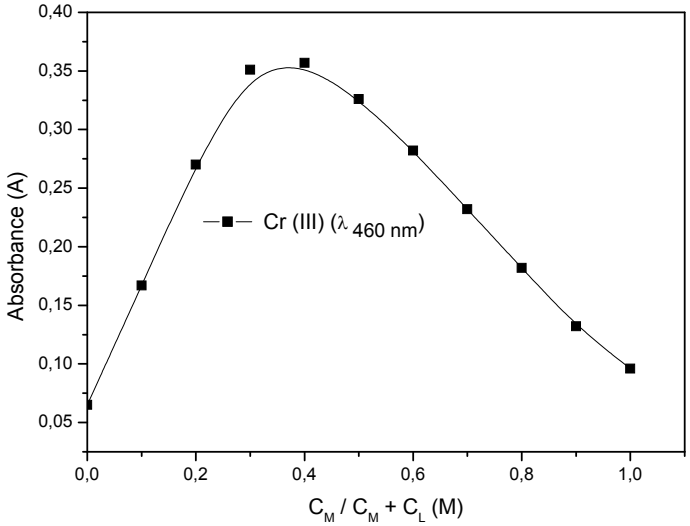
Üzerleri $1x10^{-3}$mol/L L^1 + L^4 karışım çözeltileri ile toplam hacim 10ml olacak şekilde tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin λ = 458 ve 436nm dalga boyunda absorbans değerleri (A) ölçüldü. (Tablo 4.19.). Ölçülen absorbans değerleri mol kesrine karşı grafiğe geçirildi. (Şekil 4.30.). Grafikten, L^1 + L^4 + Cr(III) ve L^1 + L^4 + Fe(III) üçlü sistemleri için $[M^{3+}]/\{[M^{3+}]$ + [Mixed Ligand] > 0.5 olacak şekilde bir maximum verdiği görülmektedir. Bu metoda göre bu oran, 1mol ligand ile 2mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Tablo 4.19. Oktahedral yapıda L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

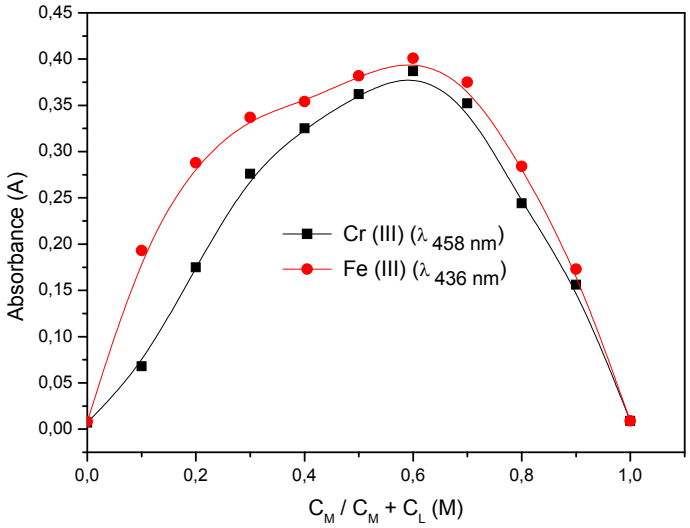
C_M/C_M+C_L	A (λ_{458}) Cr(III)	A (λ_{436}) Fe(III)
0.0	0.007	0.008
0.1	0.068	0.193
0.2	0.175	0.288
0.3	0.276	0.337
0.4	0.325	0.354
0.5	0.362	0.382
0.6	0.387	0.401
0.7	0.352	0.375
0.8	0.244	0.284
0.9	0.156	0.173
1.0	0.009	0.009



Şekil 4.28. $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au(III)$ üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği



Şekil 4.29. $L^1 + Cr(III)$ ikili sisteminin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

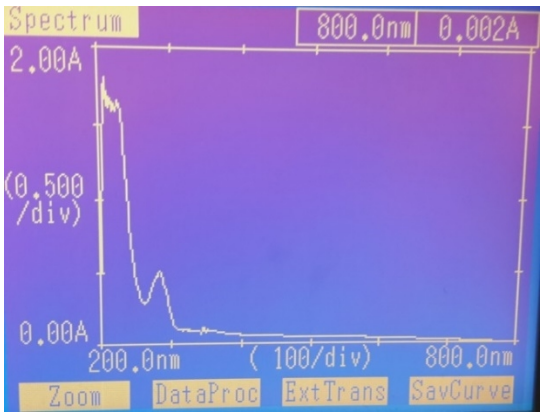


Şekil 4.30. L^1 + L^4 + M(III) (M(III) = Cr, Fe) üçlü sistemlerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

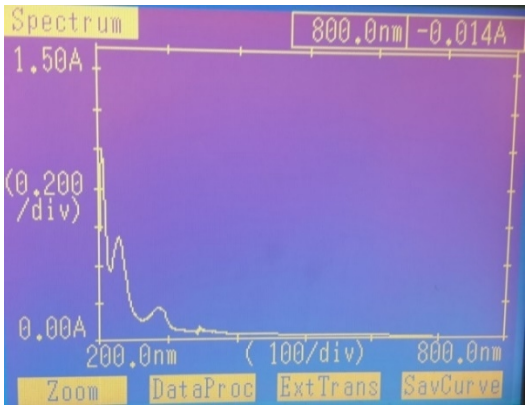
4.3. EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

4.3.1. Kare düzlem yapıdaki kompleks sistemleri için ekstraksiyon yöntemi

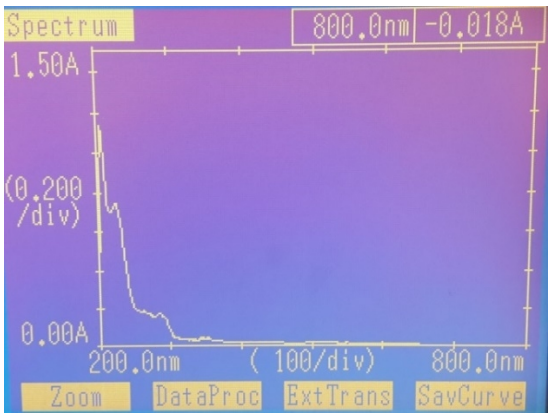
Kare düzlem yapıdaki I, II, III, X, XI, XIII ve XVII no'lu komplekslerde her bir metal iyonu ile L^1, L^2, L^3 ve L^5 arasındaki tepkimeler sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca ulaşabilmek amacıyla metal iyonları ile ligandlar pH = 7'de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırıldı, karışımlar süzüldü ve kloroform ile ekstre edildi. Kloroform'lu fazların UV-Vis. spektrumları alınarak birbiri ile karşılaştırıldı. Spektrumlar sırasıyla (Şekil 4.31.), (Şekil 4.32.), (Şekil 4.33.), (Şekil 4.34.), (Şekil 4.35.), (Şekil 4.36.) ve (Şekil 4.37.)'de verilmiştir.



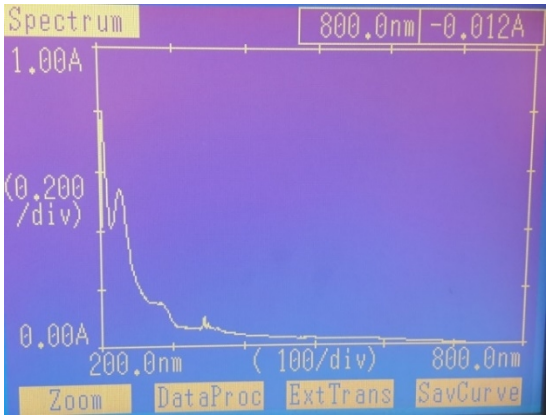
Şekil 4.31. Kompleks I'in ekstraksiyonu



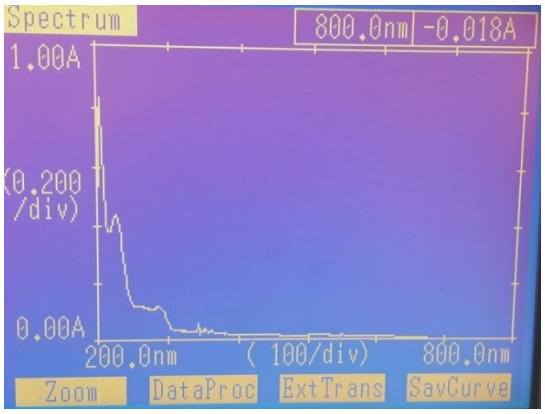
Şekil 4.32. Kompleks II'nin ekstraksiyonu



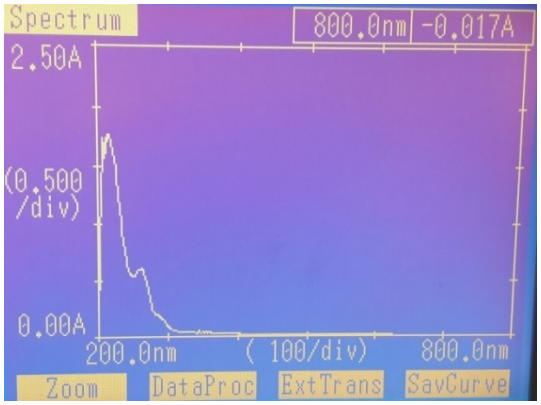
Şekil 4.33. Kompleks III'ün ekstraksiyonu



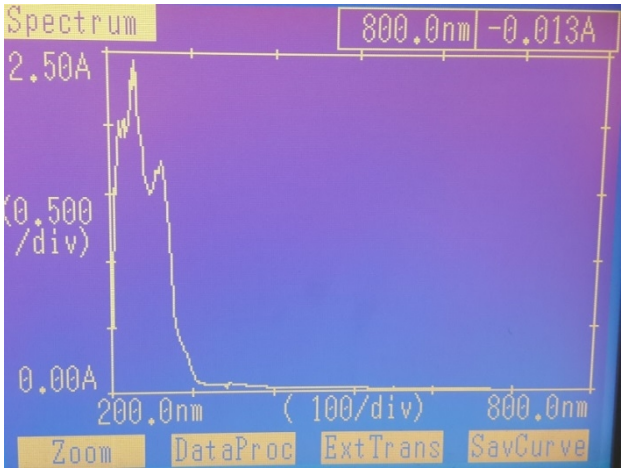
Şekil 4.34. Kompleks X'in ekstraksiyonu



Şekil 4.35. Kompleks XI'in ekstraksiyonu



Şekil 4.36. Kompleks XIII'in ekstraksiyonu

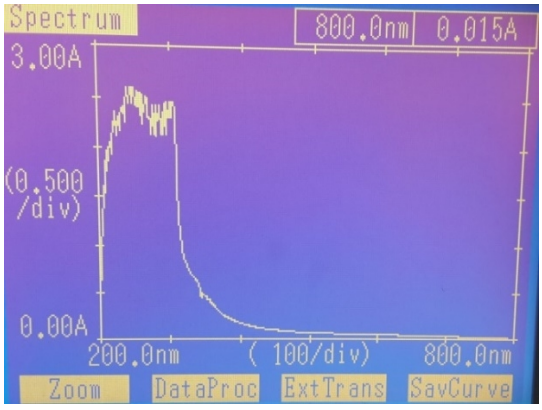


Şekil 4.37. XVII no'lu kompleksin ekstraksiyonu

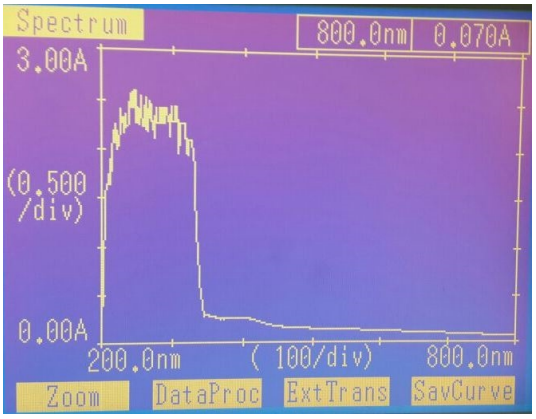
Şekillerden de görüldüğü gibi kare düzlem yapıdaki tüm komplekslerin $CHCl_3$'lü fazların UV-Vis. spektrumları birbirine benzemektedir.

4.3.2. Oktahedral yapıdaki kompleks sistemleri için ekstraksiyon yöntemi

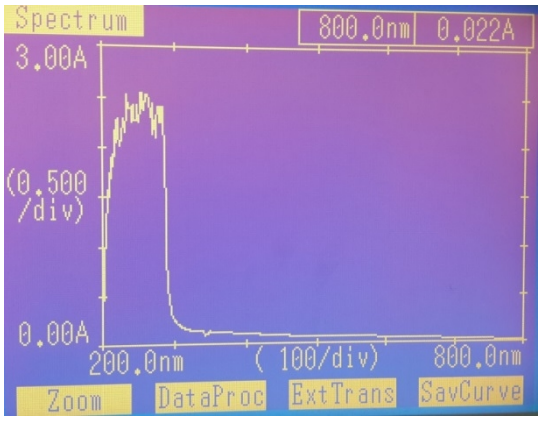
Oktahedral yapıdaki IV, V, VI, VII, VIII, IX, XII, XIV, XV ve XVI no'lu komplekslerde her bir metal iyonu ile L^1, L^2, L^4 ve L^5 arasındaki tepkimeler sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca ulaşabilmek amacıyla metal iyonları ile ligandlar pH = 7'de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırıldı, karışımlar süzüldü ve kloroform ile ekstre edildi. Kloroform'lu fazların UV-Vis. spektrumları alınarak birbiri ile karşılaştırıldı. Spektrumlar sırasıyla (Şekil 4.38.), (Şekil 4.39.), (Şekil 4.40.), (Şekil 4.41.), (Şekil 4.42.), (Şekil 4.43.), (Şekil 4.44.), (Şekil 4.45.), (Şekil 4.46.) ve (Şekil 4.47.),'de verilmiştir.



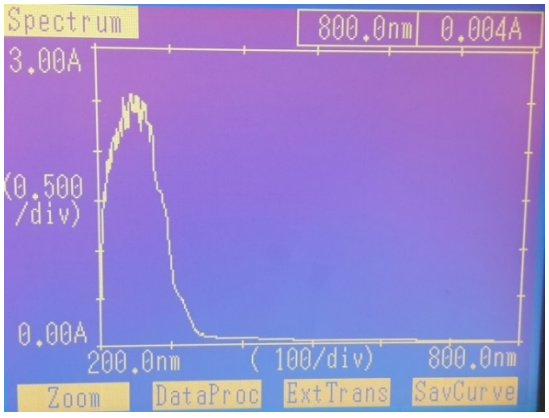
Şekil 4.38. Kompleks IV'in ekstraksiyonu



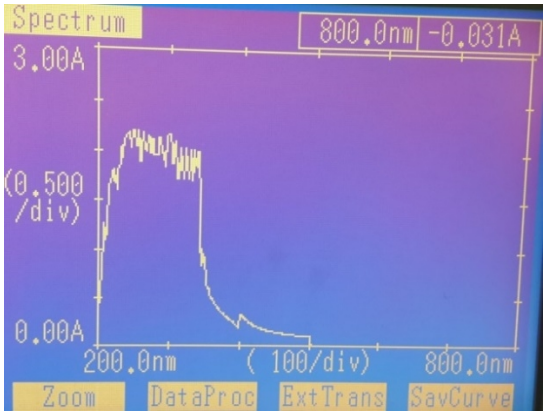
Şekil 4.39. Kompleks V'in ekstraksiyonu



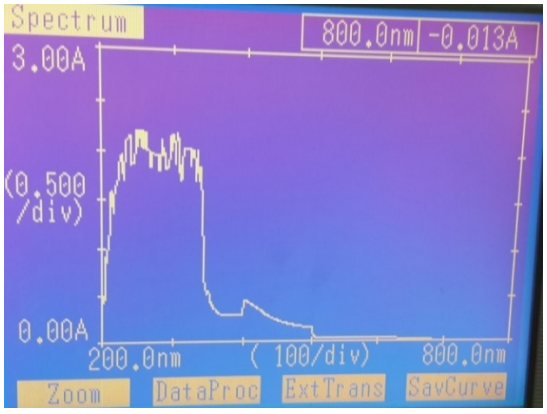
Şekil 4.40. Kompleks IV'in ekstraksiyonu



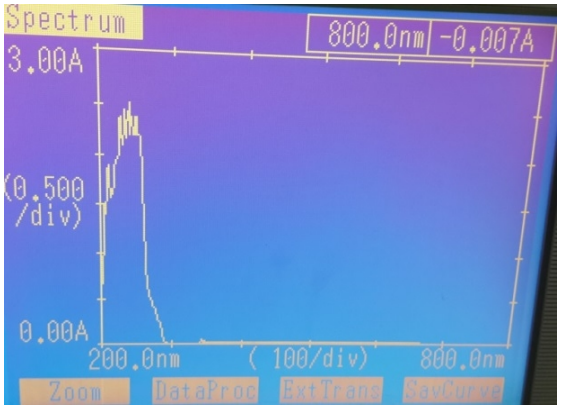
Şekil 4.41. Kompleks VII'in ekstraksiyonu



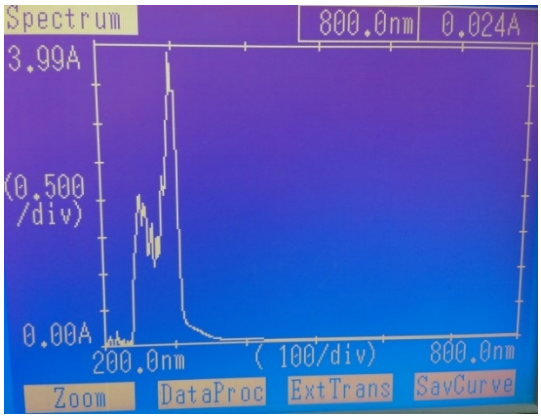
Şekil 4.42. Kompleks VIII'in ekstraksiyonu



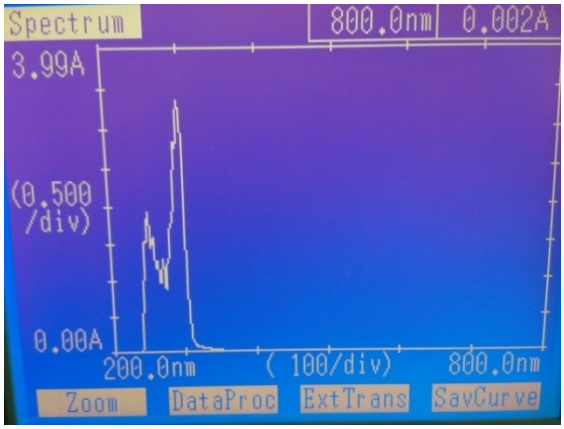
Şekil 4.43. Kompleks IX'in ekstraksiyonu



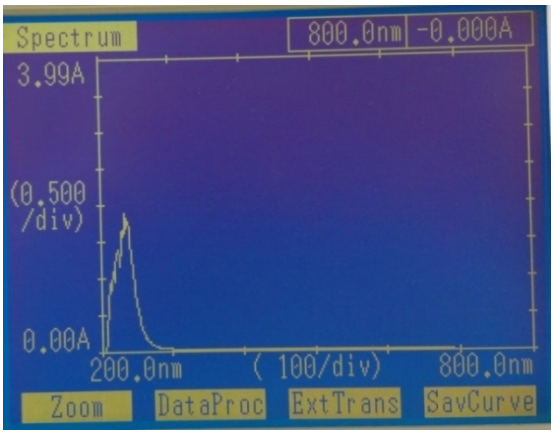
Şekil 4.44. Kompleks XII'in ekstraksiyonu



Şekil 4.45. Kompleks IXV'in ekstraksiyonu



Şekil 4.46. Kompleks XV'in ekstraksiyonu



Şekil 4.47. Kompleks XVI'in ekstraksiyonu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen kompleks bileşiklerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi

Üçlü ve ikili kompleks sistemlerde elde edilen ürünlerin erime noktaları tek başına ligand; p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) (152 °C), nikotinamid (L^2) (128 °C), m-nitro anilin (L^3) (114 °C), dietilentriamin (L^4) ve p-brom benzoat (L^5) (154 °C)'in erime noktalarından farklıdır. C, H, N ve O için bulunan elemental analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur. Komplekslerin $1x10^{-3}$mol/L konsantrasyonlu DMSO çözeltilerindeki ölçülen molar iletkenlik değerleri oda sıcaklığında, 10-25ohm^{-1}mol^{-1}cm^2 arasındadır. DMSO içinde 1:1 elektrolit çözeltiler için bu değer 50-70ohm^{-1}mol^{-1}cm^2 [50, 51] aralığındadır. Bizim bulduğumuz değerler incelendiğinde bulunan sonuçlar tüm komplekslerde 10-25ohm^{-1}mol^{-1}cm^2 aralığında olduğundan tüm komplekslerde elektrolit olmayan özellik görülmektedir. Komplekslerde ligandlar koordine kovalent ve kovalent bağlarla metallere bağlanmıştır.

Yine ölçülen manyetik moment [52] sonuçlarıda üçlü ve ikili sistemlerde Ni(II), Cu(II), Pd(II) ve Au(III) metallerinin komplekslerinde kare düzlem yapıyı desteklerken Mn(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) ve Fe(III) metallerinin komplekslerinde ise oktahedral yapıları desteklemektedir.

Sonuç olarak, elemental analiz, iletkenlik ve manyetik moment sonuçları, elde edilen kompleks bileşikler için önerilen yapılar sırasıyla: karedüzlem yapıda $[M_2(L^1)(L^2)_2Cl].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(II): Ni, Cu, Pd), oktahedral yapıda $[M_2(L^1)(L^2)_2(H_2O)_4Cl].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(II): Mn, Co, Zn, Pb), oktahedral yapıda $[M(L^1)(L^2)_3].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(III): Cr, Fe), kare düzlem yapıda $[M(L^1)(L^2)].xH_2O$ ve $[M(L^1)(L^3)].xH_2O$ (M(III): Au), oktahedral yapıda $[M(L^1)_2]$ (M(III): Cr), kare düzlem yapıda $[M_2(L^1)_2].xH_2O$ (M(III): Au), oktahedral yapıda $[M(L^1)(L^4)].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(III): Cr, Fe), oktahedral yapıda $[M_2(L^1)(L^5)_2(H_2O)_4Cl].xH_2O$ (M(III): Fe) ve son olarak kare düzlem yapıdaki $[M_2(L^1)(L^5)_2Cl].xH_2O$ (M(III): Au) genel formülleri ile uyum içindedir. Tüm kompleks

bileşikler katı kristaller olup değişik renklerdedir ve suda çözünmeyip DMSO, DMF,THF gibi bazı organik çözücülerde çözünmektedirler.

5.2. Tek başına ligand ve çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin UV-Vis. spektrumlarının analizi

Ligandların ve metal komplekslerinin DMSO içindeki çözeltilerinin 200-880nm dalga boyu aralıklarında UV-Vis. bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları incelendi. Tek başına ligand (L^1 ve L^2) ile kare düzlem ve oktahedral yapıdaki M^{2+} komplekslerinin UV-Vis. elektronik geçişleri Tablo 1 ve Tablo 2'de, tek başına ligand (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5) ile kare düzlem ve oktahedral yapıdaki M^{3+} komplekslerinin elektronik geçişleri Tablo 3 ve Tablo 4'de, UV-Vis. spektrumları ise EK 1'de sırasıyla (Şekil 1-22)'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Tek başına ligand (L^1, L^2) ve kare düzlem yapıdaki M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Pd) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşik	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
L^1	246	2.533	π-π*
	353	0.645	n-π*
L^2	254	2.515	π-π*
	360	1.272	n-π*
I	249	2.591	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	435	2.834	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)
II	241	2.571	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	442	3.374	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)
III	242	2.581	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)

	450	3.215	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)

Tablo 5.1'e göre UV bölgede L^1 için 246, 353nm ve L^2 için 254, 360nm'de gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri serbest elektron çiftleri ve çift bağlardan dolayı UV bölgede sadece ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π*, π→π* geçişlerine karşı gelmektedir. Kompleks bileşiklerde ise yapıda metal varlığından dolayı metalden liganda veya liganddan metale gerçekleşen yük transferlerinden dolayı n→π*, π→π* geçişleri gözlenmektedir. I'den III'e kadar olan M^{2+} (M^{2+}=Ni, Cu, Pd) komplekslerinin UV-Vis. spektrumunlarında n→π*, π→π* geçişlerinin yanısıra sırasıyla 249, 241, 242nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları $^1A_{1g}(D)\rightarrow{}^1Eu(D)$ geçişlerini ve 435, 442, 450nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları ise $^1A_{1g}(D)\rightarrow{}^1A_{2g}(D)$ geçişlerini vermektedir.

Tablo 5.2. Oktahedral yapıdaki M^{2+}(M^{2+}=Mn, Co, Zn, Pb) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşik	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
L^1	246	2.533	π-π*
	353	0.645	n-π*
L^2	254	2.515	π-π*
	360	1.272	n-π*
IV	241	2.571	n→π* ve π→π* yarılma yok
	477	3.612	n→π* ve π→π* yarılma yok
V	252	2.591	n→π* ve π→π* $^4T_{1g}$ (F) → $^4A_{2g}$ (F)
	432	3.101	n→π* ve π→π* $^4T_{1g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P)
VI	247	2.591	n→π* ve π→π* yarılma yok
	460	3.135	n→π* ve π→π* yarılma yok
VII	245	2.571	n→π* ve π→π* yarılma yok

	472	3.612	n→π* ve π→π* yarılma yok

Tablo 5.2.'de, L^1 ve L^2 içerdikleri serbest elektron çiftleri ve çift bağlardan dolayı UV bölgede sadece ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π*, π→π* geçişlerini vermektedir. V, VII ve VIII no'lu komplekslerde (M^{2+}=Mn, Zn, Pb), 241, 247, 245nm UV ve 477, 460, 472nm görünür bölgede, d orbitallerindeki küresel simetriden dolayı yarılma olmaz ve sadece π→π*, n→π* geçişleri gözlenir. VI no'lu Co(II) kompleksinde ise 252nm dalga boyunda UV ve 432nm dalga boyunda görünür bölgede, n→π*, π→π* geçişleri ile $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ve $^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ geçişleri gözlenmektedir.

Tablo 5.3. Kare düzlem yapıdaki M^{3+} (M^{3+}=Au) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşik	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
L^1	246	2.533	π-π*
	353	0.645	n-π*
L^2	254	2.515	π-π*
	360	1.272	n-π*
L^3	247	2.533	π-π*
	358	0.687	n-π*
L^5	244	2.571	π-π*
	361	0.948	n-π*
X	242	2.571	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^1E_u (D)
	447	3.047	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)
XI	245	2.571	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^1E_u (D)
	492	3.889	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)

XIII	245	2.571	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^1E_u (D)
	470	3.436	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)
XVII	245	2.591	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → ^1E_u (D)
	468	3.524	n→π* ve π→π* $^1A_{1g}$ (D) → $^1A_{2g}$ (D)

Tablo 5.4. Oktahedral yapıdaki M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe) komplekslerinin UV-Vis. spektrumları

Bileşik	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
L^1	246	2.533	π-π*
	353	0.645	n-π*
L^4	244	2.533	π-π*
	359	1.156	n-π*
L^5	244	2.571	π-π*
	361	0.948	n-π*
VIII	247	2.571	n→π* ve π→π* $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (F)
	445	3.135	n→π* ve π→π* $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P)
IX	247	2.591	n→π* ve π→π*
	424	3.010	n→π* ve π→π* $^5T_{2g}$ (D) → ^5E_g (D)
XII	248	2.571	n→π* ve π→π* $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (F)
	460	3.436	n→π* ve π→π* $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P)
XIV	248	2.571	n→π* ve π→π*

			$^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (F)
	458	2.513	n→π* ve π→π* $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P)
XV	285	2.408	n→π* ve π→π*
	436	2.737	n→π* ve π→π* $^5T_{2g}$ (D) → ^5E_g (D)
XVI	244	2.591	n→π* ve π→π*
	471	3.612436	n→π* ve π→π* $^5T_{2g}$ (D) → ^5E_g (D)

Tablo 5.3.'e göre UV bölgede L^1 için 246, 353nm, L^2 için 254, 360nm, L^3 için 247, 358nm ve L^5 için 244, 361nm'de gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri serbest elektron çiftleri ve çift bağlardan dolayı UV bölgede sadece ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π* ve π→π* geçişlerine karşı gelmektedir. Kompleks bileşiklerde ise yapıda metal varlığından dolayı metalden liganda veya liganddan metale gerçekleşen yük transferlerinden dolayı n→π* ve π→π* geçişleri gözlenmektedir.

X, XI, XIII ve XVII no'lu kompleks bileşiklerde (M^{3+}=Au) n→π* ve π→π* geçişlerinin yanısıra sırasıyla 242, 245, 245 ve 245nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları $^1A_{1g}(D)\rightarrow{}^1E_u(D)$ elektronik geçişlerine ve 447, 492, 470 ve 468nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları ise $^1A_{1g}(D)\rightarrow{}^1A_{2g}(D)$ elektronik geçişlerine neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar her kompleksin kare düzlem [53, 54] yapıda olduklarını desteklemektedir.

Son olarak, Tablo 5.4.'deki Tablo 5.2'e göre UV bölgede L^1 için 246, 353nm, L^4 için 244, 359nm ve L^5 için 247, 358nm'de gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri serbest elektron çiftleri ve çift bağlardan ve dolayı UV bölgede sadece ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π* ve π→π* geçişlerine karşı gelmektedir. Komplekslerde ise yapıda metal varlığından dolayı metalden liganda veya liganddan metale gerçekleşen yük transferlerinden dolayı n→π* ve π→π* geçişleri gözlenmektedir.

VIII, XII ve XIV no'lu Cr(III) komplekslerinde ise n→π* ve π→π* geçişlerinin yanısıra sırasıyla, 247, 248 ve 248nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları $^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(F)$ elektronik geçişlerine ve 445, 460 ve 458nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları ise $^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}$ (P)

elektronik geçişlerine neden olmaktadır. Yine, IX, XV ve XVI no'lu Fe(III) kompleks bileşiklerinde, 247, 285, 244nm dalga boylarında, UV bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları n→π* ve π→π* geçişlerine 424, 460 ve 471nm dalga boylarında, görünür bölgede vermiş oldukları absorbsiyon bantları ise $^5T_{2g}(D) \rightarrow {}^5E_g(D)$ elektronik geçişlerine neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar her kompleksin bozuk oktahedral (tetragonal) [53, 54] yapıda olduklarını göstermektedir.

5.3. Tek başına ligand ve çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin IR spektrumlarının analizi

p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), Nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilen tri amin (L^4), p-brom benzoat (L^5), M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd, Mn, Co, Pb), M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe, Au) içeren çoklu sistemdeki üçlü komplekslerin sistemlerinin IR spektrumları EK 2'de (Şekil 23-39) ve Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Tek başına ligand (L^1, L^2, L^3, L^4, L^5) ve M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd, Pb, Mn, Co), M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe, Au) komplekslerinin IR (cm^{-1}) spektrumları

Bileşik	ν(NH)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(CN)	ν(CH_2)	ν(Ar.NO_2)	ν(MN)	ν(MO)
L^1	-	-	-	1618	-	2926	-	-	-
L^2	3210	1680	1612	1542	1255	-	-	-	-
L^3	3400	-	-	1552	1240	-	1345	-	-
L^4	3400	-	-	-	-	-	-	-	-
L^5	-	1510	-	-	-	-	-	-	-
I	3347	1692	1603	1499	1221	-	-	597	683
II	3277	1706	1605	1584	1231	-	-	539	684
III	3446	1695	1621	1526	1278	-	-	585	680
IV	3473	1616	1576	1524	1260	-	-	567	671
V	3434	1621	1575	1519	1263	-	-	568	662
VI	3244	1693	1606	1584	1266	-	-	541	636
VII	3340	1688	1600	1500	1219	-	-	595	689

VIII	3306	1587	1477	1330	1258	-	-	594	690
IX	3307	1588	1477	1330	1259	-	-	592	683
X	3358	1674	1615	1522	1201	-	1339	574	669
XI	3435	1688	1622	1581	1247	-	1347	562	658
XII	-	-	-	1555	-	2034	-	582	691
XIII	-	-	-	1556	-	2034	-	574	679
XIV	3445	-	-	1625	-	-	-	594	687
XV	3341	-	-	1629	-	-	-	593	686
XVI	-	1588	-	1415	-	-	-	-	676
XVII	-	1589	-	1416	-	-	-	-	685

Tablo 5.5. ve EK 1'deki IR spektrumlarına göre L^1'de 3401-3300cm^{-1} frekans aralığında gözlenmesi gereken keskin ν(OH) piki kaybolmuştur. 2966-2887cm^{-1} frekans aralığında ν(CH_2) ve 1649-1587cm^{-1} frekans aralıklarında gözlenmesi gereken ν(C=C) pikleri sırasıyla 2926cm^{-1} ve 1618cm^{-1} frekanslarda gözlenmektedir (Ek. Şekil 1.). I, II, III numaralı komplekslerde ise 3210 cm^{-1}'de gözlenen Nikotinamid [55, 56] için ν(NH) frekansına ait pik, 3350-3250cm^{-1} frekans aralığında bir kayma vermektedir. Nikotinamidin 1680cm^{-1}'deki ν(C=O), 1612cm^{-1}'deki ν(C=N), 1542cm^{-1}'deki ν(C=C) ve 1255cm^{-1}'deki ν(C-N) titreşim frekanslarına ait pikler aynı komplekslerde sırasıyla 1700-1650cm^{-1}, 1600-1550cm^{-1}, 1580-1490cm^{-1} ve 1270-1220cm^{-1} frekans aralıklarına kaydıkları gözlenmiştir.

IR spektrumlarındaki 600-550cm^{-1} frekans aralığında meydana gelen ve ν(M-N) ile ν(M-O) [57] titreşim frekanslarına ait olduğu düşünülen yeni pikler, ν(C=N) ve ν(C-N) gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu desteklemektedir.

IV, V, VI ve VII numaralı komplekslerde 3210cm^{-1}'de gözlenen nikotinamid için ν(NH) frekansına ait pik, 3475-3430cm^{-1} frekans aralığında, 1680cm^{-1}'deki ν(C=O) frekansına ait pik, 1625-1615cm^{-1} frekans aralığında, 1612cm^{-1}'deki ν(C=N) frekansına ait pik, 1580-1570cm^{-1} frekans aralığında, 1542cm^{-1}'deki ν(C=C) frekansına ait pik, 1525-1518cm^{-1} frekans aralığında ve 1255cm^{-1}'deki ν(C-N) frekansına ait pik ise 1265-1260cm^{-1} frekans aralıklarına kaymalar vermektedir.

IR spektrumlarındaki 570-560 cm^{-1} frekans aralığında meydana gelen ve ν(M-N) ile ν(M-O) titreşim frekanslarına ait olduğu düşünülen yeni pikler, ν(C=N) ve ν(C-N) gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu desteklemektedir.

VIII ve IX numaralı komplekslerde 3210cm^{-1}'de gözlenen nikotinamid için ν(NH) frekansına ait pik, 3307-3306cm^{-1} frekans aralığında bir kayma vermektedir. Nikotinamidin 1680cm^{-1}'deki ν(C=O), 1612cm^{-1}'deki ν(C=N), 1542cm^{-1}'deki ν(C=C) ve 1255cm^{-1}'deki ν(C-N) titreşim frekanslarına ait pikler aynı komplekslerde sırasıyla 1590-1580cm^{-1}, 1480-1475cm^{-1}, 1335-1330cm^{-1} ve 1260-1255cm^{-1} frekans aralıklarına kaydıkları gözlenmiştir.

IR spektrumlarındaki 595-590 cm^{-1} frekans aralığında meydana gelen ve ν(M-N) ile ν(M-O) titreşim frekanslarına ait olduğu düşünülen yeni pikler, ν(C=N) ve ν(C-N) gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu desteklemektedir.

X ve XI numaralı komplekslerde ise 3210cm^{-1}'de gözlenen nikotinamid ve m-nitro anilin için ν(NH) frekansına ait pik, 3440-3430cm^{-1} frekans aralığında, 1542cm^{-1} ve 1552cm^{-1}'deki ν(C=C) frekansına ait pik, 1585-1520cm^{-1} frekans aralığında ve 1255cm^{-1} ve 1240cm^{-1}'deki ν(C-N) frekansına ait pik ise 1250-1200cm^{-1} frekans aralıklarına, nikotinamidin 1680cm^{-1}'deki ν(C=O) frekansına ait pik, 1690-1670cm^{-1} frekans aralığında, 1612cm^{-1}'deki ν(C=N) frekansına ait pik, 1625-1610cm^{-1} frekans aralığında ve en son olarak m-nitro anilinin 1345cm^{-1}'deki ν(Ar.-NO_2) pik 1350-1335cm^{-1} frekans aralıklarına kaymıştır.

IR spektrumlarındaki 570-560cm^{-1} frekans aralığında meydana gelen ve ν(M-N) ile ν(M-O) titreşim frekanslarına ait olduğu düşünülen yeni pikler, hem nikotinamid hemde m-nitro anilin için ν(C=N) ve ν(C-N) gruplarındaki azot atomlarının koordinasyonunu desteklemektedir.

XII ve XIII numaralı komplekslerde 1618cm^{-1}'de gözlenen ν(C=C) frekansına ait pik, 1560-1555cm^{-1} frekans aralığında bir kayma vermektedir. 2926cm^{-1}'deki ν(CH_2) piki ise 2035-2030cm^{-1} frekans aralıklarına kaymıştır.

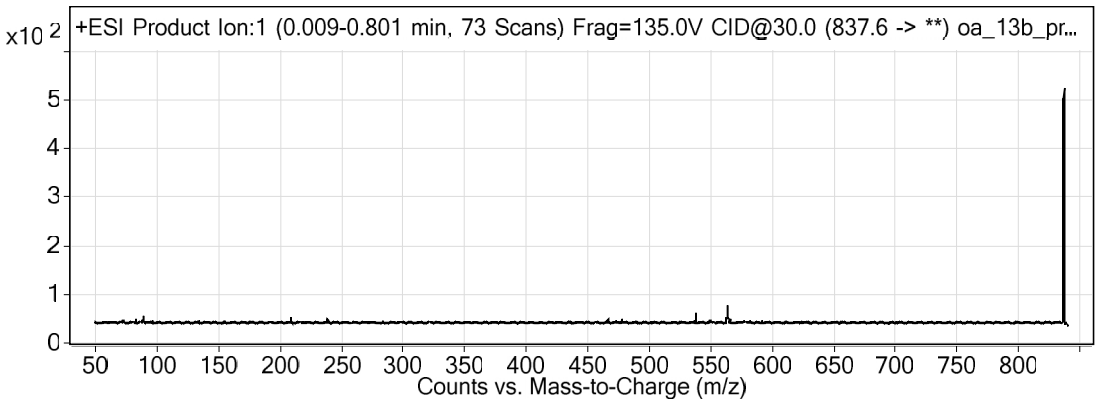
XIV ve XV numaralı komplekslerde ise 3400 cm^{-1}'de gözlenen dietilen tri amin için ν(NH) frekansına ait pik, 3450-3440 cm^{-1} frekans aralığında, L^1'de 1618 cm^{-1}'deki ν(C=C) frekansına ait pik, 1630-1620 cm^{-1} frekans aralığında ve ν(M-N) ile ν(M-O) frekanslarına ait pikler ise 595-590 cm^{-1} frekans aralıklarında gözlenmiştir.

En son olarak XVI ve XVII numaralı komplekslerde ise 1510 cm^{-1}'de gözlenen L^5'in ν(C=C) frekansına ait olan pik, 1590-1585 cm^{-1} frekans aralığına kaydığı görülmektedir. ν(COO^-) freakansına ait olan pik ise komplekslerde 1410-1385 cm^{-1} frekanslarına denk gelmektedir. 1618 cm^{-1}'de gözlenen L^1'e ait olan pik ise 1420-1415

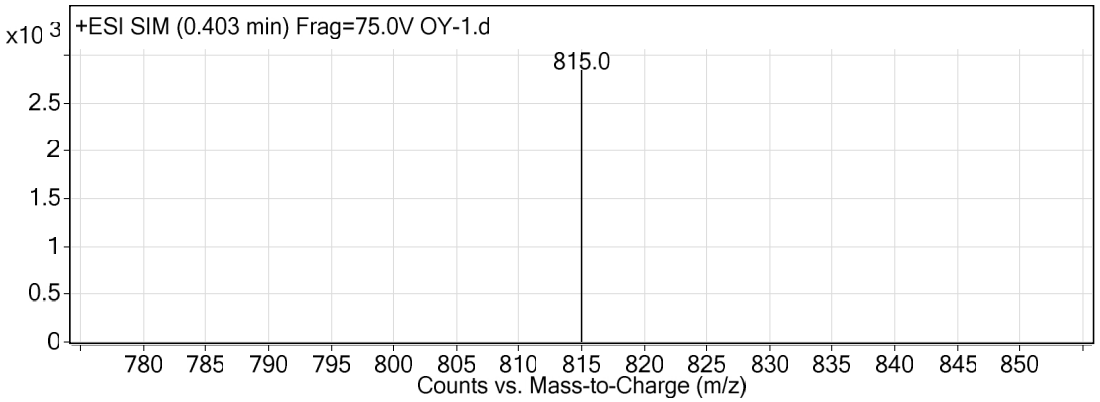
cm^{-1} frekans aralıklarında gözlenmiştir. Komplekslerin temelini oluşturan M-O baglarına uygun gelen frekans pikleri ise 690-685 cm^{-1} frekans aralıklarında titreşim vermektedir.

5.4. Çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin LC-MS spektrumlarının analizi

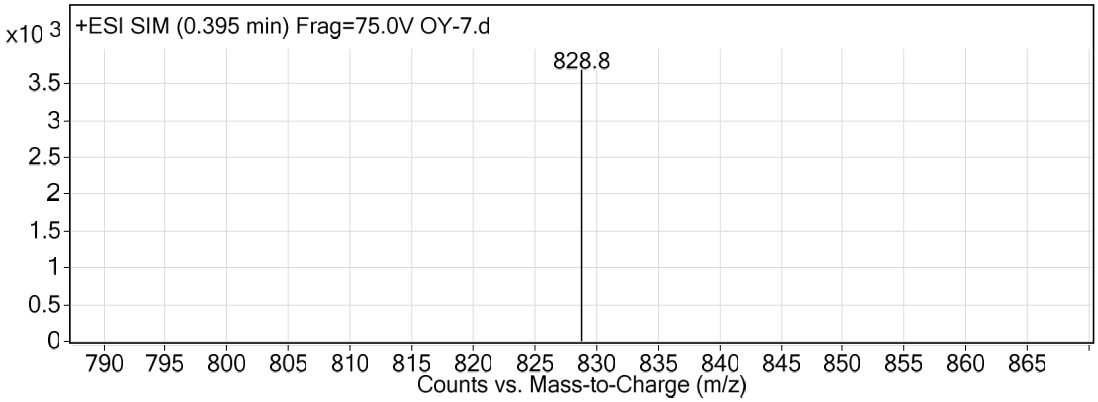
p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), Nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilen tri amin (L^4), p-brom benzoat (L^5), M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd, Mn, Co, Pb), M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe, Au) içeren çoklu sistemdeki üçlü komplekslerin sistemlerinin LC-MS spektrumları sırasıyla (Şekil 5.1.), (Şekil 5.2.), (Şekil 5.3.), (Şekil 5.4.), (Şekil 5.5.), (Şekil 5.6.), (Şekil 5.7.), (Şekil 5.8.), (Şekil 5.9.), (Şekil 5.10.), (Şekil 5.11.), (Şekil 5.12.), (Şekil 5.13.), (Şekil 5.14.), (Şekil 5.15.), (Şekil 5.16.) ve (Şekil 5.17.)'de verilmiştir



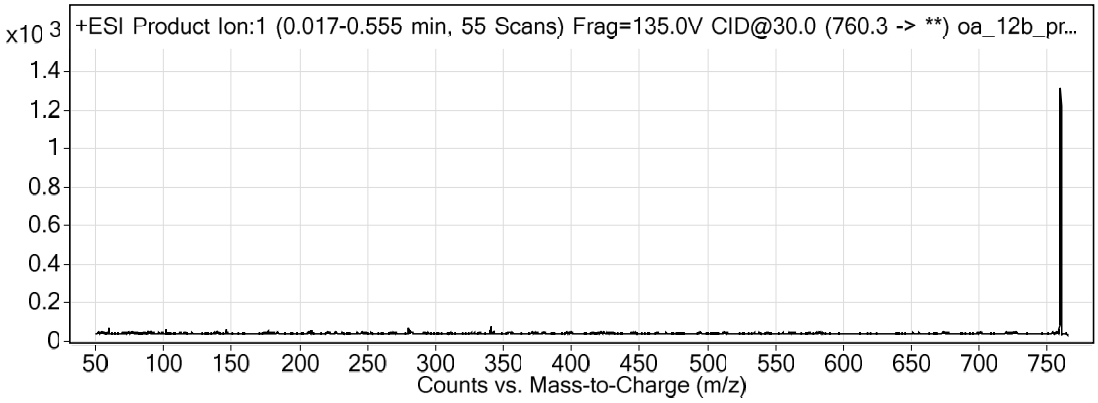
Şekil 5.1. I numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



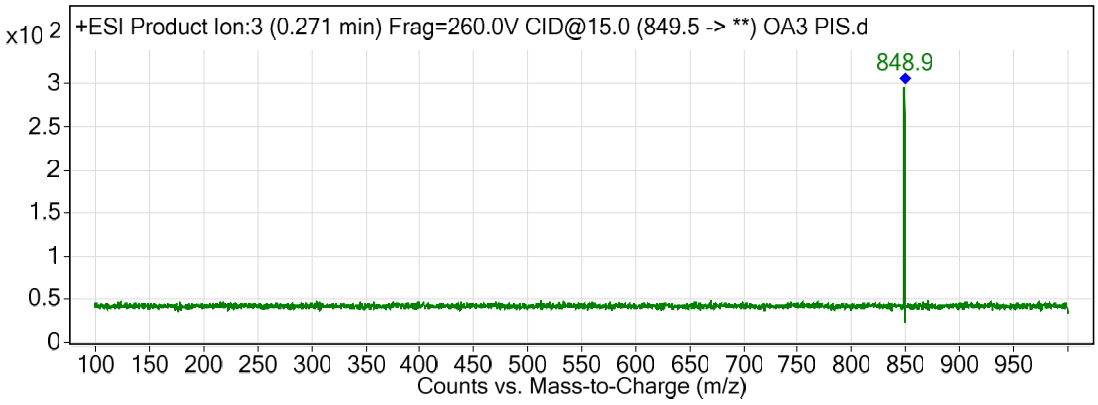
Şekil 5.2. II numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



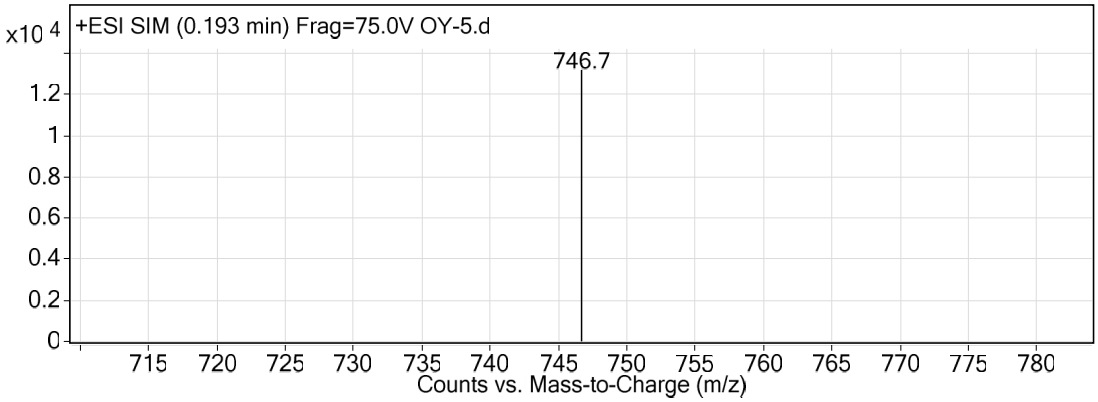
Şekil 5.3. III numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



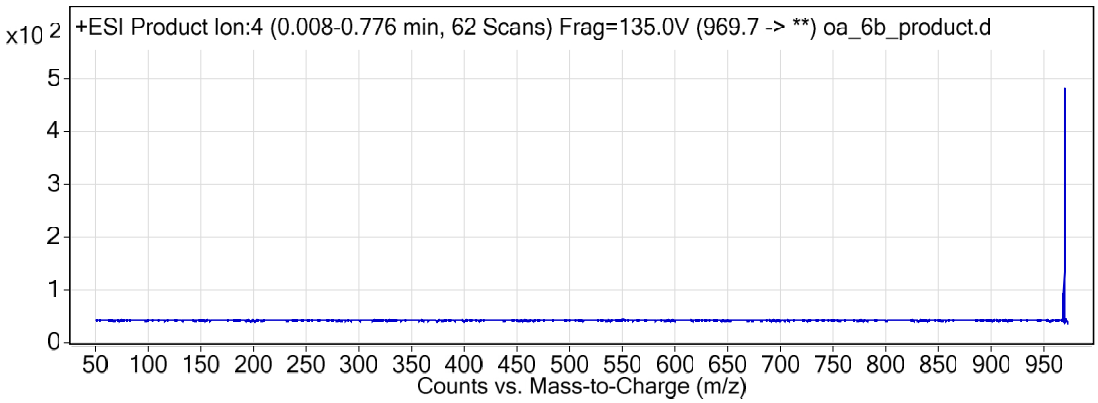
Şekil 5.4. IV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



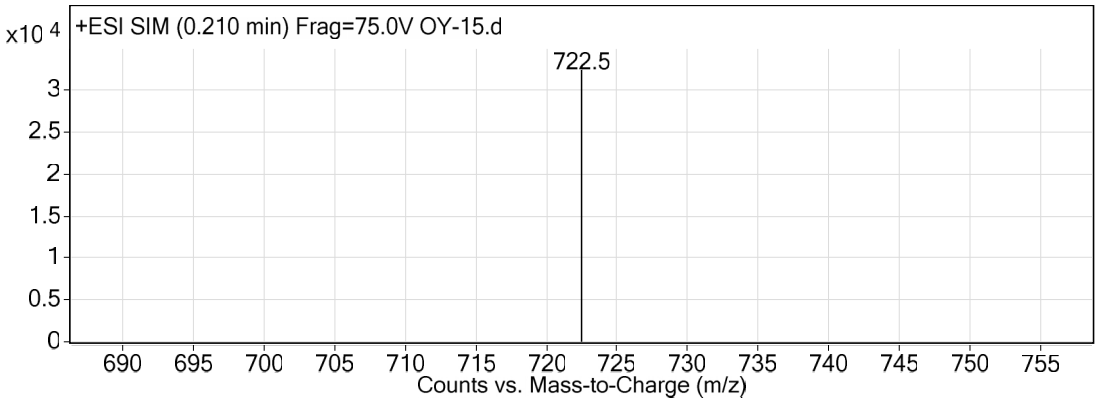
Şekil 5.5. V numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



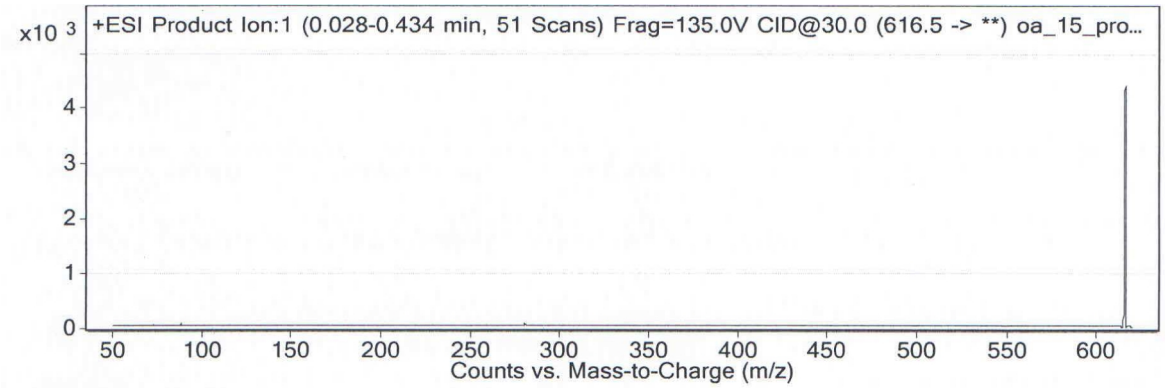
Şekil 5.6. VI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



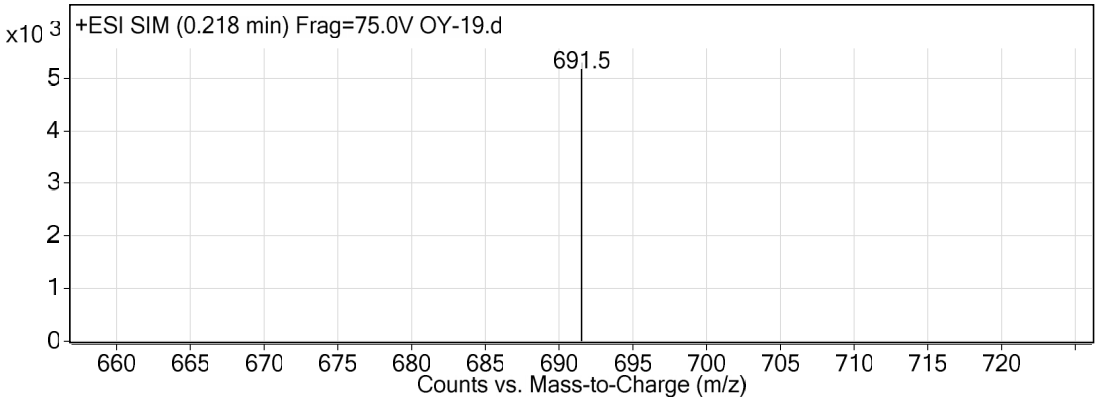
Şekil 5.7. VII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



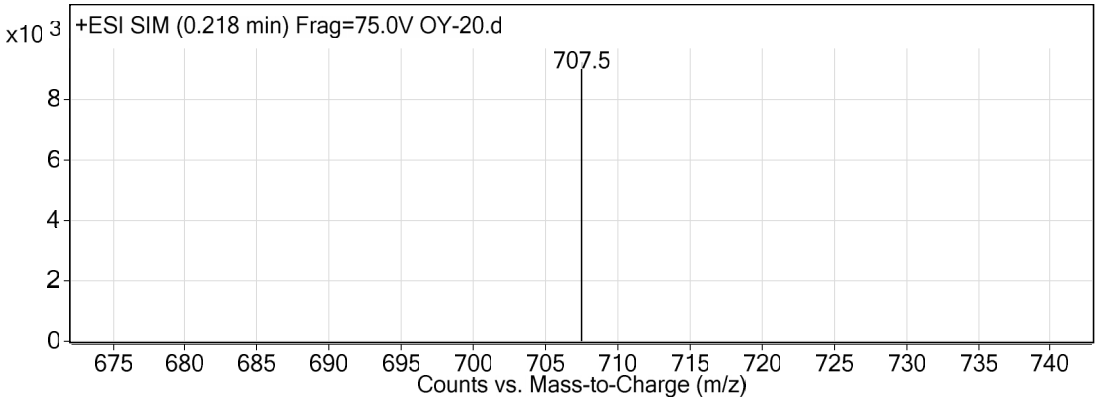
Şekil 5.8. VIII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



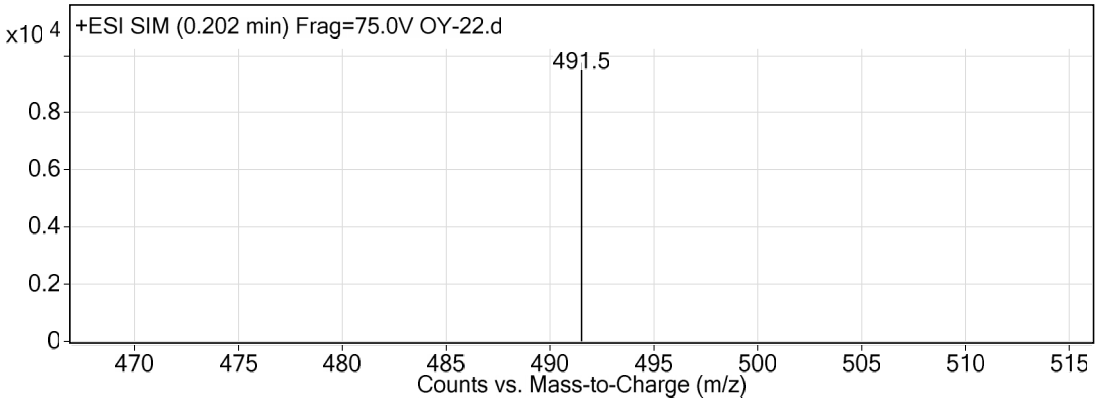
Şekil 5.9. IX numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



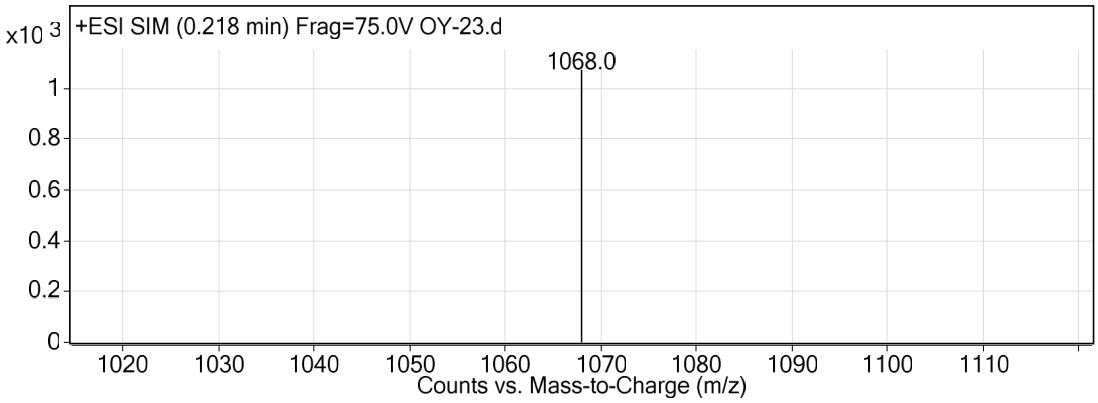
Şekil 5.10. X numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



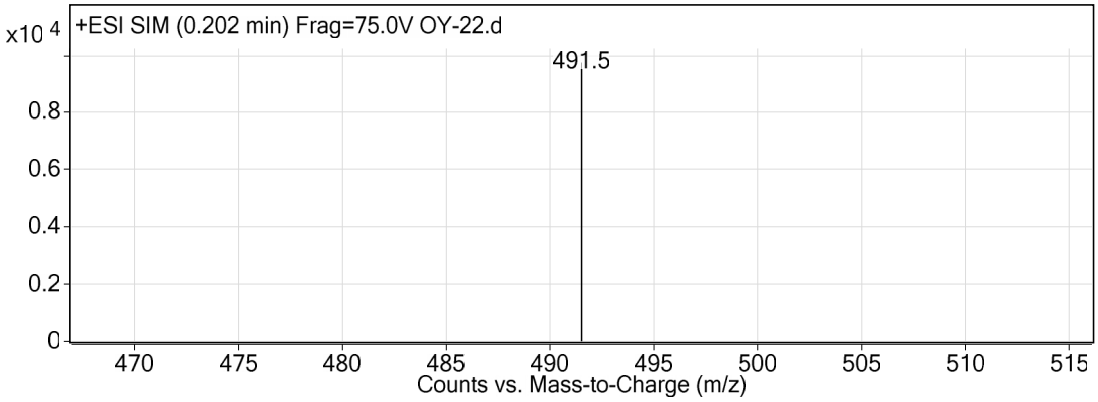
Şekil 5.11. XI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



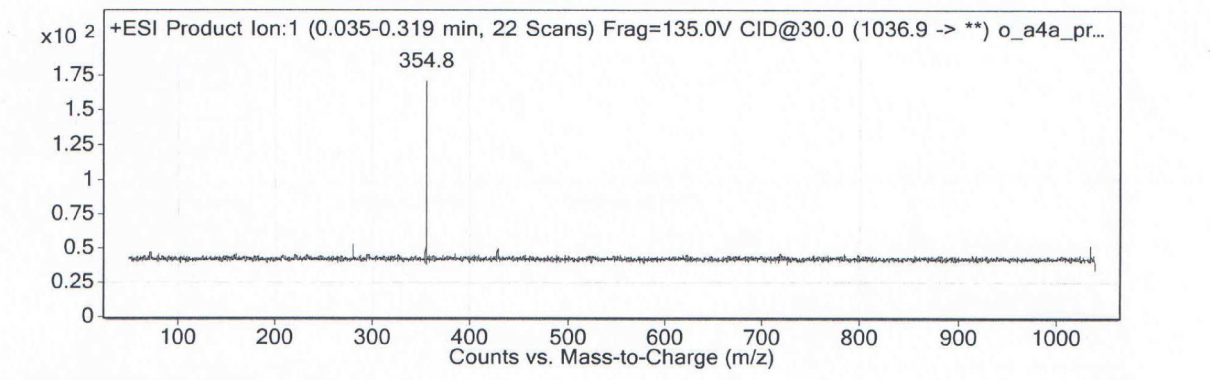
Şekil 5.12. XII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



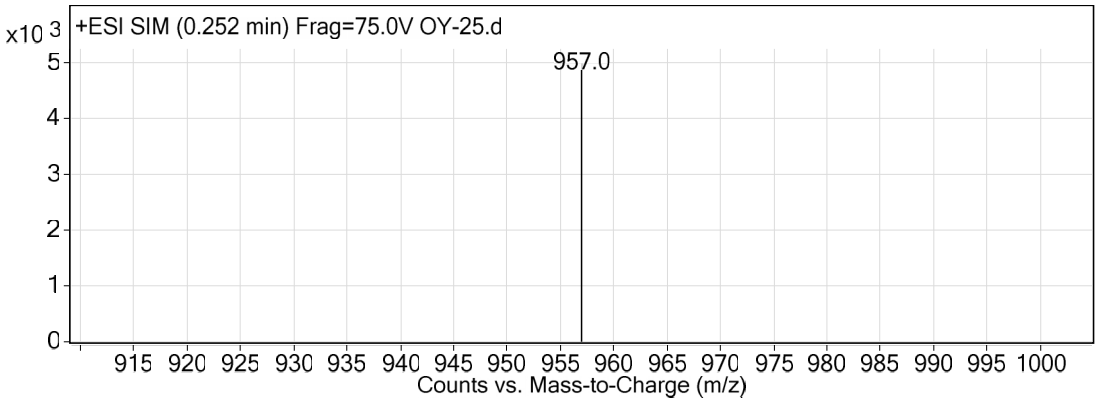
Şekil 5.13. XIII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



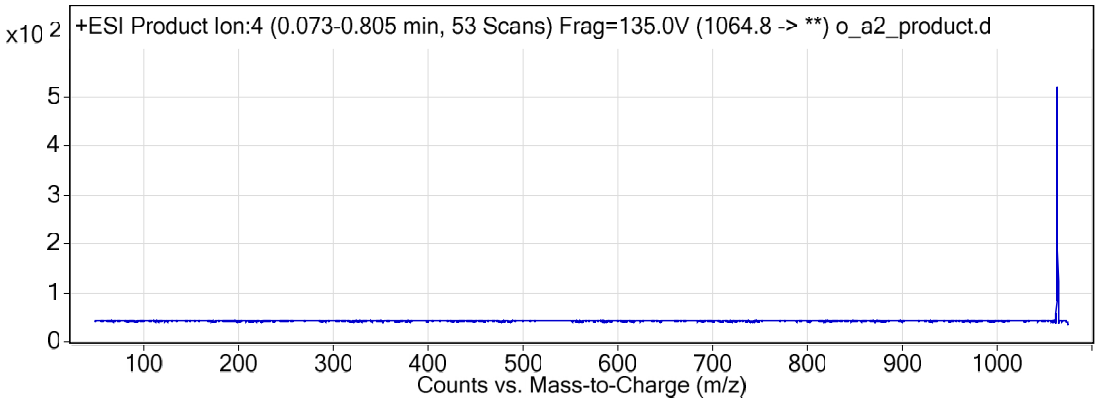
Şekil 5.14. XIV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



Şekil 5.15. XV numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



Şekil 5.16. XVI numaralı kompleksin LC-MS spektrumu



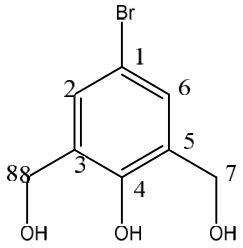
Şekil 5.17. XVII numaralı kompleksin LC-MS spektrumu

Tüm LC-MS spektrumlarında tek bir pikin gözlenmesi ve bu piklerin değerlerinin ait oldukları komplekslerin molekül ağırlıkları ile uyum içinde olması çoklu sistemlerde

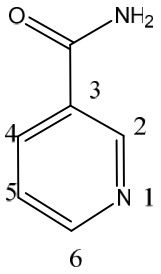
kompleksleşmelerin meydana geldiğini ve istenilen yapıların elde edildiklerini göstermektedir.

5.5. Diamanyetik karakterde olan I, III, VI, VII, X, XI, XIII, XVII no'lu komplekslerin ^{1}H spektrumlarının analizi

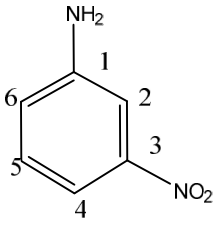
Diamanyetik karakterde olan I, III, VI, VII, X, XI, XIII, XVII no'lu komplekslerin ^{1}H spektrumları EK 3'de sırasıyla (Şekil 40), (Şekil 41), (Şekil 42), (Şekil 43), (Şekil 44), (Şekil 45), (Şekil 46), (Şekil 47), (Şekil 48) ve Tablo 5.6.'da verilmiştir.



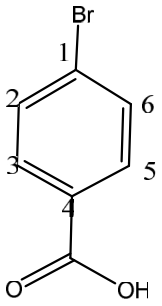
(L^1)



(L^2)



(L^3)



(L^5)

Tablo 5.6. Tek başına ligand ve I, III, VI, VII, X, XI, XIII, XVII no'lu komplekslerin ^{1}H NMR (δ,ppm) spektrumları

Bileşik	C_2 H	C_3 H	C_4 H	C_5 H	C_6 H	C_7 H	C_8 H	NH_2	H_2O	OH
L^1	7.41,s	-	-	-	7.41, s	4.62,s	4.62,s	-	-	5.8,s
L^2	7.46,s	-	8.4,d	7.5,t	8.36,d	-	-	5.1,s	-	-
L^3	7.52,s	-	8.5,d	7.6,t	8.43,d	-	-	4.4,s	-	-
L^5	7.55,s	7.5,d	-	7.5,d	7.58,d	-	-	-	-	12.3,s
I	7.63,s 8.98,s	-	8.6,d	7.5,t	7.63,s 8.2,d	4.34,s	4.34,s	6.6,s	3.4 ,s	-
III	7.62,s 8.95,s	-	8.6,d	7.4,t	7.62,s 8.22,d	4.36,s	4.36,s	6.7,s	-	-
VI	7.63,s 8.97,s	-	8.6,d	7.5,t	7.63,s 8.2,d	4.34,s	4.34,s	6.6,s	3.4 ,s	-
VII	7.62,s 8.96,s	-	8.6,d	7.4,t	7.62,s 8.19,d	4.36,s	4.36,s	6.7,s	3.4 s	-

X	7.61,s 8.95,s	-	8.7,d	7.5,t	7.6,s 8.22,d	4.35,s	4.35,s	6.6,s	3.4 ,s	-
XI	6.77,s 7.46,s	-	7.3,d	6.9,t	6.77,s 7.26,d	4.36,s	4.36,s	-	3.4 ,s	-
XIII	7.13,s	-	-	-	7.13,s	4.45,s	4.45,s	-	3.4 ,s	-
XVII	7.23,s 7.45,s	7.7,d	-	7.7,d	7.23,s 7.4,d	4.49,s	4.49,s	-	3.4 ,s	-

Tablo 5.6'a göre DMSO içinde L^1 ^{1}H NMR [58] spektrumunda L^1 için δ (ppm): 7.41 (s, 1H, C_2-H), 7.41 (s, 1H, C_6-H), 4.62 (s, 1H, C_7-H), 4.62 (s, 1H, C_8-H), 5.80 (s, 1H, OH), L^2 için 7.46 (s, 1H, C_2-H), 8.48 (d, 1H, C_4-H), 7.55 (d, 1H, C_5-H), 8.36 (d, 1H, C_6-H), 5.14 (s, 2H, NH_2), L^3 için 7.52 (s, 1H, C_2-H), 8.54 (d, 1H, C_4-H), 7.67 (d, 1H, C_5-H), 8.43 (d, 1H, C_6-H), 4.43 (s, 2H, NH_2), L^5 için 7.55 (d, 2H, C_2-H), 7.58 (d, 2H, C_3-H), 7.55 (d, 2H, C_5-H), 7.58 (d, 2H, C_6-H), 4.43 (s, 2H, NH_2), 412.35 (s, 1H, OH)'de yarılma pikleri gözlenmektedir.

Diamanyetik karakterde, (L^1 + L^2 + M (II), (M (II): Ni, Pd, Zn, Pb) yapısal şeklindeki sırasıyla I, III, VI, VII no'lu komplekslerin ^{1}H NMR spektrumlarına bakıldığında, I no'lu kompleks için δ (ppm): 7.63 (s, 1H, C_2-H, L^1), 8.98 (s, 1H, C_2-H, L^2), 8.69 (d, 1H, C_4-H, L^2), 7.51 (t, 1H, C_5-H, L^2), 7.63 (s, 1H, C_6-H, L^1), 8.20 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.34 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.34 (s, 1H, C_8-H, L^1), 6.67 (s, 1H, NH_2, L^2), 3.48 (s, 2H, H_2O); III no'lu kompleks için δ (ppm): 7.62 (s, 1H, C_2-H, L^1), 8.95 (s, 1H, C_2-H, L^2), 8.68 (d, 1H, C_4-H, L^2), 7.49 (t, 1H, C_5-H, L^2), 7.62 (s, 1H, C_6-H, L^1), 8.22 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.36 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.36 (s, 1H, C_8-H, L^1), 6.72 (s, 1H, NH_2, L^2); VI no'lu kompleks için δ (ppm): 7.63 (s, 1H, C_2-H, L^1), 8.97 (s, 1H, C_2-H, L^2), 8.69 (d, 1H, C_4-H, L^2), 7.51 (t, 1H, C_5-H, L^2), 7.63 (s, 1H, C_6-H, L^1), 8.20 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.34 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.34 (s, 1H, C_8-H, L^1), 6.67 (s, 1H, NH_2, L^2), 3.47 (s, 2H, H_2O); VII no'lu kompleks için δ (ppm): 7.62 (s, 1H, C_2-H, L^1), 8.96 (s, 1H, C_2-H, L^2), 8.67 (d, 1H, C_4-H, L^2), 7.48 (t, 1H, C_5-H, L^2), 7.62 (s, 1H, C_6-H, L^1), 8.19 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.36 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.36 (s, 1H, C_8-H, L^1), 6.73 (s, 1H, NH_2, L^2), 3.49 (s, 2H, H_2O) değerlerine ait yarılma pikleri görülmektedir. Bu sonuçlara göre L^1'e ait OH piki yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, I, VI ve VII no'lu komplekslerin koordinasyon yada kristal suyu içerdikleri spektrumda gözlenen su

pikinden anlaşılmaktadır. III no'lu komplekste hem koordinasyon suyu hemde Kristal suyu olmadığından bu komplekse ait bir su piki görülmemektedir.

Diamanyetik karakterde, (L^1 + L^2 + M (III), (M (III): Au) yapısal şeklindeki X no'lu kompleks, ^{1}H NMR spektrumunda, δ (ppm): 7.61 (s, 1H, C_2-H, L^1), 8.95 (s, 1H, C_2-H, L^2), 8.71 (d, 1H, C_4-H, L^2), 7.51 (t, 1H, C_5-H, L^2), 7.61 (s, 1H, C_6-H, L^1), 8.22 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.35 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.35 (s, 1H, C_8-H, L^1), 6.69 (s, 1H, NH_2, L^2), 3.47 (s, 2H, H_2O) değerlerine ait yarılma piklerine sahiptir. Bu sonuçlara göre L^1'e ait OH piki yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, koordinasyon yada kristal suyundan kaynaklanan bir su piki vardır.

Diamanyetik karakterde, (L^1 + L^3 + M (III), (M (III): Au) yapısal şeklindeki XI no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrumunda, δ (ppm): 6.77 (s, 1H, C_2-H, L^1), 7.46 (s, 1H, C_2-H, L^2), 7.35 (d, 1H, C_4-H, L^2), 6.95 (t, 1H, C_5-H, L^2), 6.77 (s, 1H, C_6-H, L^1), 7.26 (s, 1H, C_6-H, L^2), 4.36 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.36 (s, 1H, C_8-H, L^1), 3.49 (s, 2H, H_2O) değerlerine ait yarılma piklerine vardır. Bu sonuçlara göre L^1'e ait OH piki ve L^3'e ait NH_2 pikleri yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, koordinasyon yada kristal suyundan kaynaklanan bir su pikine sahiptir.

Diamanyetik karakterde, (L^1 + M (III), (M (III): Au) yapısal şeklindeki XIII no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrumunda ise, δ (ppm): 7.13 (s, 1H, C_2-H, L^1), 7.13 (s, 1H, C_6-H, L^1), 4.45 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.45 (s, 1H, C_8-H, L^1), 3.47 (s, 2H, H_2O) değerlerine ait yarılma piklerine vardır. Bu sonuçlara göre L^1'e ait OH piki yok olmuş aromatic halkadaki eşdeğer C_2-H ve C_6-H pikleri ile aromatic halka dışındaki eşdeğer C_7-H ve C_8-H yarılma piklerinde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, koordinasyon yada kristal suyundan kaynaklanan bir su piki gözlenmektedir.

Son olarak, Diamanyetik karakterde, (L^1 + L^5 + M (III), (M (III): Au) yapısal şeklindeki XVII no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrumunda, δ (ppm): 7.23 (s, 1H, C_2-H, L^1), 7.45 (s, 1H, C_2-H, L^5), 7.78 (d, 2H, C_3-H, L^5), 7.78 (d, 2H, C_5-H, L^5), 7.23 (s, 1H, C_6-H, L^1), 7.45 (d, 2H, C_6-H, L^5), 4.49 (s, 1H, C_7-H, L^1), 4.49 (s, 1H, C_8-H, L^1), 3.45 (s, 2H, H_2O) değerlerine ait yarılma pikleri meydana gelmiştir. Bu sonuçlara göre L^1'e ait OH piki ile L^5'e ait OH piki yok olmuş aromatik halkadaki eşdeğer C_2-H ve C_6-H yarılma pikleri ile C_3-H ve C_5-H yarılma piklerinde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Yine, koordinasyon yada kristal suyundan kaynaklanan bir su piki gözlenmektedir.

Tüm ^1H sonuçlarına göre elde edilen komplekslerde küçükte olsa kaymalar olmaktadır. Bu kaymalar, L^1'in oksijen atomlarından, L^2'nin 1 numaralı azot atomundan, L^3'ün NH_2 grubundaki azot atomundan ve L^5'in karboksilik asit grubundaki OH'a ait oksijen atomundan metal iyonlarına koordine olduğunu desteklemektedir [58].

5.6. Çoklu sistemde elde edilen kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerin TG-DTA grafiklerinin analizi

p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), Nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilen tri amin (L^4), p-brom benzoat (L^5), M^{2+} (M^{2+} = Ni, Cu, Zn, Pd, Mn, Co, Pb), M^{3+} (M^{3+} = Cr, Fe, Au) içeren çoklu sistemdeki üçlü komplekslerin sistemlerinden uygun miktarlarda krozelere konularak azot gazı altında 25-1200°C sıcaklık aralığında TG cihazında yanması sağlanmıştır. Sıcaklık artışına karşı madde miktarlarındaki değişmeyi gösteren herbir kompleks bileşik için TG-DTA grafikleri sırasıyla EK 4'te sırasıyla (Şekil 49), (Şekil 50), (Şekil 51), (Şekil 52), (Şekil 53), (Şekil 54), (Şekil 55), (Şekil 56), (Şekil 57), (Şekil 58), (Şekil 59), (Şekil 60), (Şekil 61), (Şekil 62), (Şekil 63), (Şekil 64), (Şekil 65), (Şekil 70) ve Tablo 5.7.'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Metal kompleslerin TG-DTA sonuçları

Bileşik	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ürün (%)
I	25-200	3.2	200-500	77.6	500-900	19.2 (NiO)
II	25-200	10.6	200-600	62.3	600-900	27.1 (CuO)
III	25-200	-	200-600	63.2	600-900	36.8 (PdO)
IV	25-200	4.7	200-450	79.5	450-900	15.8(MnO)
V	25-200	0.3	200-450	79.6	500-900	20.1 (CoO)
VI	25-200	0.4	200-500	74.3	450-900	25.3 (ZnO)
VII	25-200	2.3	200-700	58.6	700-900	39.1 (PbO)
VIII	25-200	-	200-500	91.5	500-900	8.5 (Cr)
IX	25-200	0.3	200-500	87.7	500-900	12.0 (Fe)
X	25-200	5.1	200-550	49.0	550-900	45.9 (Au)
XI	25-200	6.7	200-600	45.3	600-900	48.0 (Au)

XII	25-200	0.4	200-600	86.1	600-900	13.5 (Cr)
XIII	25-200	6.1	200-700	56.7	700-900	37.2 (Au)
XIV	25-200	0.1	200-600	84.2	600-900	15.7 (Cr)
XV	25-200	1.0	200-700	86.1	700-900	12.9 (Fe)
XVI	25-200	1.0	200-600	85.1	600-900	13.9 (Fe)
XVII	25-200	6.9	200-600	52.0	600-900	41.1(Au)

Tablo 5.7 ve EK'teki TG-DTA şekillerine göre, kristal suyu yada koordinasyon suyu içeren I, II, IV, V, VI, VII, IX, X, XI, XIII, XV, XVI ve XVII no'lu komplekslerde, 25-200°C sıcaklık aralıklarında en alt 0.3 % ve en üst 10.6 % olmak üzere endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Bu kayıplar kompleks bileşiklerin içermiş oldukları sularını kaybettiğini gösterir. Aynı komplekslerde 200-700°C sıcaklık aralığında yine endotermik olarak en alt 45.3 % ve en üst 87.7 % olmak üzere organik kısımlar parçalanmaktadır. Buna göre alt sınır 450 ve üst sınır 900°C sıcaklıklarda 19.2 % NiO ile 2mol Ni(II), 27.1 % CuO ile 2mol Cu(II), 15.8 % MnO ile 2mol Mn(II), 20.1 % CoO ile 2mol Co(II), 25.3 % ZnO ile 2mol Zn(II), 39.1 % PbO ile 2mol Pb(II), 12.0 % Fe ile 1mol Fe(III), 45.9 % Au ile 1mol Au(III), 48.0 % Au ile 1mol Au(III), 37.2 % Au ile 1mol Au(III), 12.9 % Fe ile 1mol Fe(III), 13.9 % Fe ile 1mol Fe(III), 41.1 % Au ile 2mol Au(III) kalmaktadır. III, VIII, XII ve XIV no'lu Kristal suyu yada koordinasyon suyu içermeyen komplekslerde ise ilk 25-200°C sıcaklık aralıklarında bir nem kaybı görülmemiştir. 25-600°C sıcaklık aralığında endotermik olarak en alt 84.2 % ve en üst 96.5 % olmak üzere organik kısımlar parçalanmaktadır. Son olarak 600 °C'ın üstündeki sıcaklıklarda sırasıyla 36.8 % PdO ile 2mol Pd, 8.5 % Cr ile 1 mol Cr, 13.5 % Cr ile 1mol Cr ve 15.7 % Cr ile 1 molCr kalmıştır.

Tüm bu sonuçlar, I, II, III, IV, V, VI, VII, XIII, XVI ve XVII no'lu komplekslerde ikişer metal iyonu ile koordine olduğunu, VIII, IX, X, XI, XII, XIV ve XV no'lu komplekslerde ise ligandların birer metal iyonu ile koordine olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla TG-DTA bulguları önerilen kompleks yapıların formüllerini desteklemektedir.

5.7. TARTIŞMA

Bu çalışmada iki tip deney uygulanmıştır. İlk önce p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1), nikotinamid (L^2), m-nitro anilin (L^3), dietilentriamin (L^4) ve p-brom benzoik asitten (L^5), oluşan karışım ligandları M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb,

Pd ve M(III) = Cr, Fe, Au gibi geçiş metallerinin sulu çözeltileri ile çoklu sistemde reflux yöntemi uygulanarak yeni kompleks bileşiklerinin sentezlenmiş, bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yapılarının aydınlatılması ve için Elementel analiz, iletkenlik, magnetik moment, erme noktası, UV-Vis, IR, ^{1}H ve ^{13}C NMR, LC-MS (kütle tayini), XRD, TG-DTA gibi spektral analizlerden yararlanılmıştır. İkinci kısımda ise elde edilen kompleks bileşikleri elde etmek için gerekli optimum koşullar, çeşitli spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, karışım ligandların kullanılan metal atomlarına çeşitli oranlarda (Metal: Karışım ligand) koordine kovalent bağlar yada kovalent bağlarla koordine olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmada 17 adet deney sunulmuştur. Tüm deneylede kullanılan ana ligand p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'dür. p-Brom fenolün formaldehitle reaksiyonundan elde edilmiş çeşitli fiziksel (elementel analiz, erime noktası) ve kimyasal yapı (UV-Vis., IR, NMR, Kütle) tayini metodlarıyla yapısı belirlenmiştir.

Sentezlenen tüm kompleks bileşiklerin fiziksel özelliklerine bakıldığında, farklı renklerde elde edilen kompleks bileşiklerin tümü suda çözünmeyip sadece organik çözücülerde çözünebilmektedir. Erime noktaları tek başına ligand; p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) (152°C), nikotinamid (L^2) (128°C), m-nitro anilin (L^3) (114°C), dietilentriamin (L^4) ve p-brom benzoik asit (L^5) (154°C)'in erime noktalarından farklıdır. C, H, N ve O için bulunan elemental analiz sonuçları teorik sonuçlarla uyumludur. Komplekslerin 10^{-3}mol/L konsantrasyonlu DMSO çözeltilerindeki ölçülen molar iletkenlik değerleri oda sıcaklığında, 10-25ohm^{-1}mol^{-1}cm^2 aralığında olduğundan elektrolit olmayan özellik görülmektedir. Ölçülen manyetik moment sonuçlarıda üçlü sistemde ligandların, metallere öngörülen yapılara uygun olarak koordine kovalent ve kovalent bağlarla koordine olduğunu desteklemektedir.

LC-MS (Kütle) spektrumlarında tek bir pikin gözlenmesi ve bu piklerin değerlerinin ait oldukları komplekslerin molekül ağırlıkları ile uyum içinde olmasıda kompleksleşmelerin meydana geldiğini göstermektedir.

Ligandların ve metal komplekslerinin DMSO içindeki çözeltilerinin 200-880nm dalga boyu aralıklarında UV-Vis. bölgede vermis oldukları absorbsiyon bantları incelendiğinde, UV bölgede L^1 için 246, 353nm, L^2 için 254, 360nm, L^3 için 247, 358nm, L^4 için 244, 359nm ve L^5 için 254, 361nm'de gözlenen absorbsiyon bantları içerdikleri çifte bağlardan ve serbest elektron çiftlerinden dolayı UV bölgede sadece ligand içi

geçişlerin neden olduğu n→π* ve π→π* geçişlerine karşı gelmektedir. Komplekslerde ise n→π* ve π→π* ve geçişlerinin yanısıra yapıda metal varlığından kaynaklanan liganddan metale yada metalden liganda gerçekleşen yük transferlerinden dolayı elde edilen her bir kompleksin vermiş olduğu kare düzlem ve octahedral yapılara uygun diğer elektronik geçişlerde gözlenmektedir.

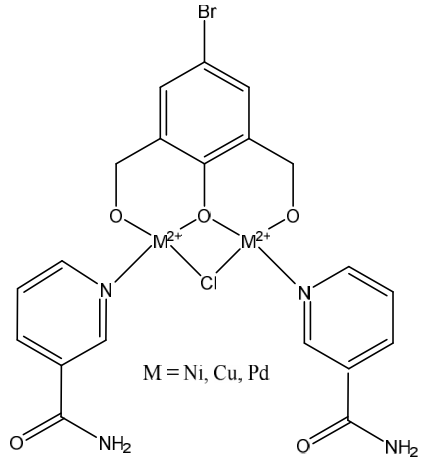
IR spektrumlarına bakıldığında, L^1'de 3401-3300cm^{-1} frekans aralığında gözlenmesi gereken keskin ν(OH) piki kaybolmuştur. 2926cm^{-1}'deki ν(CH_2), 1618cm^{-1}'deki ν(C=C), L^2'de 3210cm^{-1}'deki ν(NH), 1680cm^{-1}'deki ν(C=O), 1612cm^{-1}'deki ν(C=N), 1542cm^{-1}'deki ν(C=C), 1255cm^{-1}'deki ν(C-N), L^3'de 3400cm^{-1}'deki ν(NH), 1552cm^{-1}'deki ν(C=C), 1240cm^{-1}'deki ν(C-N), 1345cm^{-1}'deki ν(Ar.NO_2), L^4'de, 3400cm^{-1}'deki ν(NH) ve L^5'de 1510cm^{-1}'deki ν(C=O) titreşim frekanslarına ait pikler, tüm komplekslerde kaymalara neden olmuştur. Komplekslerin temelini oluşturan M-O baglarına uygun gelen frekans pikleri ise 690-685cm^{-1} frekans aralıklarında titreşim vermektedir.

İlk üç deney, kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd) komplekslerinin sentezidir. $PdCl_2$ dimerik yapıda olduğundan reaksiyonlara kolay giren $PdCl_2$'nin asetonitril ile reaksiyonundan elde edilen $PdCl_2(CH_3CN)_2$ kullanılmıştır.

Ni ve Pd kompleksleri diamanyetik karakterdedir. ^{1}H NMR spektrumlarıda, L^1'e ait OH piki yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, Ni kompleksinin koordinasyon yada kristal suyu içerdiği spektrumda gözlenen su pikinden anlaşılmaktadır. Pd kompleksinde ise hem koordinasyon hemde kristal suyu olmadığından bu komplekse ait bir su piki görülmemiştir. Elde edilen sonuçlar, L^1'in oksijen atomlarından, L^2'nin ise 1 numaralı azot atomundan, metal iyonlarına koordine olduğunu desteklemektedir.

TG-DTA şekillerine göre, Ni kompleksinde, 25-200 °C sıcaklık aralığında 3.2 %'lik endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Aynı kompleksde 200-500 °C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak 77.6 %'lık organik kısım parçalanırken 500 °C'ın üstündeki sıcaklıkta 19.2 % NiO ile 2 mol Ni metali kalmaktadır. Cu kompleksinde, 25-200 °C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak 10.6 %'lık nem kaybı söz konusu iken 200-600 °C sıcaklık aralığında 62.3 %'lük organik kısım parçalanmaktadır. Sonuçta, 600 °C'ın üstündeki sıcaklıkta 27.1 % CuO ile 2 mol Cu metali kalmaktadır. Pd

kompleksinde ise ilk 25-200°C sıcaklık aralığında bir nem kaybı görülmemiştir. 200-600 °C sıcaklık aralıklarında endotermik olarak 63.2 %'lik organik kısım parçalanmakta, 600 °C'ın üstündeki sıcaklıkta 36.8 % PdO ile 2 mol Pd metali kalmaktadır. Bu sonuçlar, Ni ve Pd komplekslerinde ikişer metal iyonu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen yapı aşağıdaki gibidir.

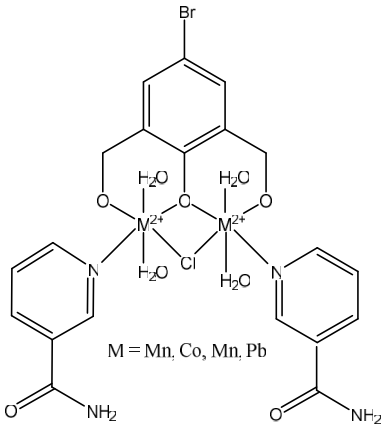


Şekil 5.18. Kare düzlem yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Ni, Cu, Pd) komplekslerinin yapısı

Diğer dört deney, çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Mn, Co, Zn, Pb) komplekslerinin sentezidir.

^{1}H NMR spektrumlarına bakıldığında, sadece Zn ve Pb kompleksleri diamanyetik karakterdedir. Bu komplekslerde de yine L^1'e ait OH piki yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Ayrıca, komplekslerin koordinasyon yada kristal suyu içerdiği spektrumda gözlenen su piklerinden anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, L^1'in oksijen atomlarından, L^2'nin ise 1 numaralı azot atomundan, Ni ve Pd iyonlarına koordine olduğunu göstermektedir.

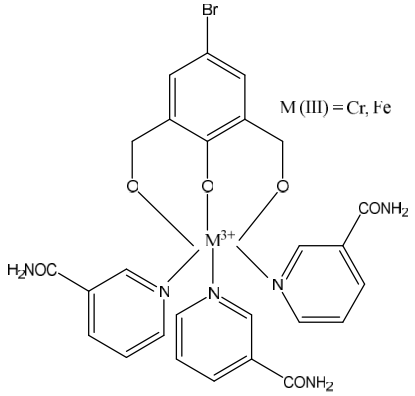
TG-DTA şekillerine göre, 25-200°C sıcaklık aralığında en alt 0.3 % ve en üst 4.7 % olmak üzere endotermik olarak nem kaybı, 200-500°C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak en alt 58.6 % ve en üst 79.6 %'lık organik kısım kaybı ve 500°C'ın üstündeki sıcaklıklarda sırasıyla 15.8 % MnO ile 2mol Mn(II), 20.2 % CoO ile 2mol Co(II), 25.3 % ZnO ile 2molve son olarak 39.1 % PbO ile yine 2mol Pb(II) kalmaktadır. Bu sonuçlar, komplekslerde ikişer metal iyonu olduğunu göstermektedir. Önerilen yapı aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.19. Oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M (II) = Mn, Co, Zn, Pb) komplekslerinin yapısı

Diğer iki deney, çoklu sistemde oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M (II) (M(II) = Cr, Fe) komplekslerinin sentezidir.

TG-DTA şekillerine göre, Cr kompleksi, 25-200°C sıcaklık aralığında bir nem kaybı vermemiştir. Bu sonuç, kompleksin koordinasyon yada kristal suyu içermediğinin göstermektedir. 200-500°C sıcaklık aralığında endotermik olarak 91.5 %'lik organik kısmı parçalanırken 500°C'ın üstündeki sıcaklıkta 8.5 % ile 1mol Cr metali kalmaktadır. Fe kompleksinde ise 25-200°C sıcaklık aralığında endotermik olarak 0.3 %'lik bir nem kaybı sözkonusudur. 200-500 °C sıcaklık aralığında ise yine endotermik olarak 87.7 %'lik organik kısım parçalanmıştır. Sonuçta, 500°C'ın üstündeki sıcaklıkta 12 % ile 1mol Fe metali kalmıştır. Bu sonuçlar, komplekslerde birer metal iyonu olduğunu göstermektedir. Önerilen yapı aşağıdaki gibidir.

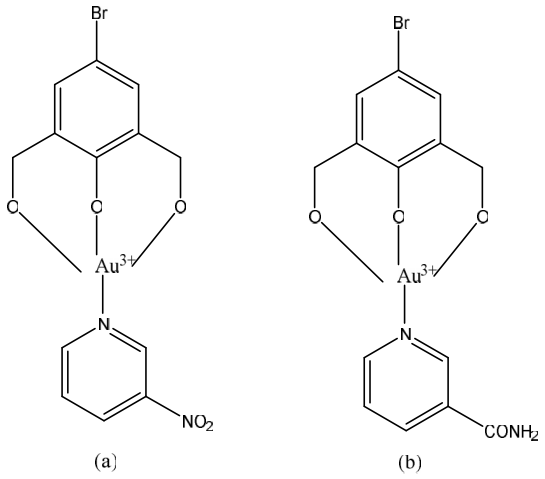


Şekil 5.20. Oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'nin M(III) (M(II) = Cr, Fe) komplekslerinin yapısı

Takip eden iki deneyde altın metali ile kare düzlem yapıda kompleksler sentezlenmiştir. İlkinde p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2)'in altınla reaksiyonu, diğerinde ise p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve m-nitro anilin (L^2)'in altınla vermiş olduğu reaksiyon incelenmiştir.

Her iki altın kompleksi de diamanyetik karakterdedir. L^1'e ait OH piki ve L^3'e ait NH_2 pikleri yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Gözlenen su pikleri, komplekslerin koordinasyon yada kristal suyu içerdiklerini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, L^1'in oksijen atomlarından, L^2'nin 1 numaralı azot atomundan, L^3'ün ise yine azot atomundan Au (III)'a kovalent ve koordine kovalent bağlarla koordine olduğunu desteklemektedir.

TG-DTA şekillerine göre, her iki komplekste kristal suyu yada koordinasyon suyu içerdiğinden 25-200°C sıcaklık aralığında 5.1 % ve 6.7 %'lik endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Komplekslerde 200-600°C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak 49.0 % ve 45.3 %'lük organik kısım parçalanırken 600°C'ın üstündeki sıcaklıkta 45.9 % ve 48.0 % ile birer mol Au metali kalmaktadır. Bu sonuçlar, bu komplekslerde birer Au(III) iyonu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen yapı aşağıdaki gibidir.

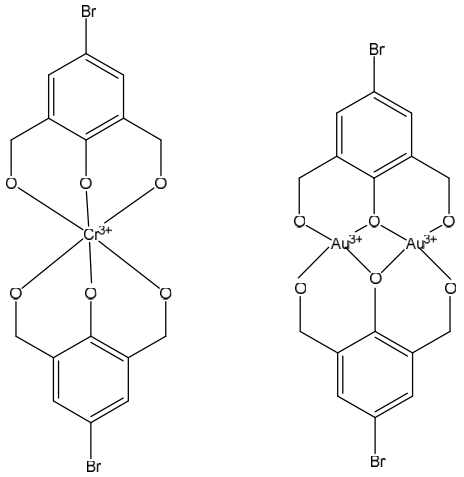


Şekil 5.21. Kare düzlem yapıda (b) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve nikotinamid (L^2) ve (a) p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve m-nitro anilin (L^3)'ün Au(III) komplekslerinin yapısı

Diğer iki deney, p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'nin oktahedral yapıda Cr(III) ve kare düzlem yapıda Au(III) komplekslerinin sentezidir.

Sadece altın kompleksi diamanyetik karakterdedir. L^1'e ait OH piki yok olmuş diğer değerlerde küçükte olsa kaymalar olmuştur. Cr(III) kompleksinde su piki gözlenmezken Au(III) kompleksinde su piki gözlenmiştir. Bu sonuca göre sadece altın kompleksi koordinasyon yada kristal suyu içermektedir. Elde edilen sonuçlar, L^1'in oksijen atomlarından, Cr(III)'e oktahedral, Au(III)'e ise kare düzlem yapıda bağlandığını göstermektedir.

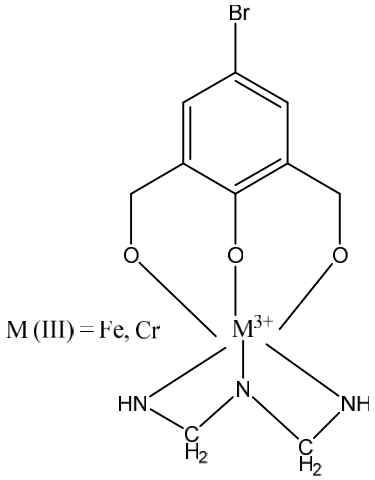
TG-DTA şekillerinde krom kompleksinde 25-200°C sıcaklık aralığında bir nem kaybı yoktur. Buna karşılık altın kompleksinde aynı sıcaklık aralığında 6.1 %'lik endotermik bir nem kaybı vardır. 200-700°C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak sırasıyla 49.0 % ve 45.3 %'lük organik kısım parçalanması olmuştur. 700°C'ın üstündeki sıcaklıkta ise krom kompleksinde 13.5 % Cr ile 2mol Cr metali, altın kompleksinde ise 37.2 % Au ile 1mol Au metali kalmıştır. Bu sonuçlar, bu komplekslerde iki Cr(III), bir Au(III) iyonu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen yapı aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.22. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1)'ün (a) oktahedral yapıda Cr(III) ve (b) kare düzlem yapıda Au(III) komplekslerinin yapısı

Diğer iki deney, oktahedral yapıda p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve dietilentriamin (L^4)'nin Cr(III) ve Fe(III) komplekslerinin sentezidir. TG-DTA şekillerine göre, krom kompleksinde, 25-200°C sıcaklık aralığında bir nem kaybı yoktur. Aynı kompleksde 200-600°C sıcaklık aralıklarında endotermik olarak 84.2 %'lık organik kısım parçalanırken 600°C'ın üstündeki sıcaklıkta 15.7 % Cr ile 1mol Cr metali kalmaktadır. Fe kompleksinde ise, 25-200°C sıcaklık aralıklarında endotermik olarak 1.0 %'lık nem

kaybı vardır. 200-700°C aralığında ise 86.1 %'lük organik kısım parçalanırken, 700°C'ın üstündeki sıcaklıkta 12.9 % Fe ile 1mol Fe metali kalmaktadır. Bu sonuçlar, komplekslerde, dietilentriaminin birer metal iyonu ile bağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre,

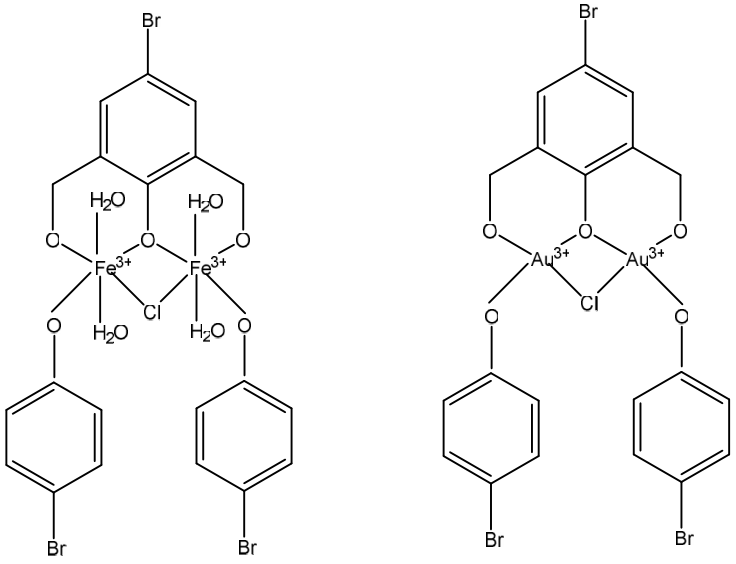


Şekil 5.23. p-Brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve dietilentriamin (L^1)'in oktahedral yapıda Cr(III) ve Fe(III) komplekslerinin yapısı

Son iki deneyde demir ve altın metalleri kullanılarak p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoik ait (L^5)'in oktahedral ve kare düzlem yapıda kompleksleri sentezlenmiştir.

Sadece altın kompleksi de diamanyetik karakterdedir. Komplekslerde, L^1'e ait OH piki ile L^5'e ait OH piki yok olmuş aromatik halkadaki eşdeğer C_2-H ve C_6-H yarılma pikleri ile C_3-H ve C_5-H yarılma piklerinde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Yine, koordinasyon yada kristal suyundan kaynaklanan bir su piki gözlenmiştir. Sonuçlar, L^5'in karboksilik asit grubundaki OH'a ait oksijen atomundan metal iyonlarına koordine olduğunu desteklemektedir

TG-DTA şekillerine göre, her iki komplekste kristal suyu yada koordinasyon suyu içerdiğinden 25-200°C sıcaklık aralığında 1.0 % ve 6.9 %'lik endotermik bir nem kaybı söz konusudur. Komplekslerde 200-600°C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak 85.1 % ve 52.0 %'lük organik kısım parçalanırken 600°C'ın üstündeki sıcaklıkta 13.9 % Fe ile 1mol Fe metali ve 41.1 % ile 2mol Au metali kalmaktadır. Bu sonuçlar, bu komplekslerde bir Fe(III) ve iki Au(III) iyonu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen yapı aşağıdaki gibidir.



(a) (b)

Şekil 5.24. p-brom-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (L^1) ve p-brombenzoik asit (L^5) (a) oktahedral yapıda Fe(III) ve kare düzlem yapıda Au(III) komplekslerinin yapısı

Sonuç olarak, elemental analiz, iletkenlik ve manyetik moment sonuçlarına göre kompleksler için önerilen yapıların kapalı formülleri aşağıdaki gibidir,

Karedüzlem yapıda $[M_2(L^1)(L^2)_2Cl].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(II): Ni, Cu, Pd)

Oktahedral yapıda $[M_2(L^1)(L^2)_2(H_2O)_4Cl].xH_2O$(yada hidratsız) (M(II): Mn,Co, Zn, Pb)

Oktahedral yapıda $[M(L^1)(L^2)_3].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(III): Cr, Fe)

Kare düzlem yapıda $[M(L^1)(L^2)].xH_2O$ ve $[M(L^1)(L^3)].xH_2O$ (M(III): Au)

Oktahedral yapıda $[M(L^1)_2]$ (M(III): Cr)

Kare düzlem yapıda $[M_2(L^1)_2].xH_2O$ (M(III): Au)

Oktahedral yapıda $[M(L^1)(L^4)].xH_2O$ (yada hidratsız) (M(III): Cr, Fe)

Oktahedral yapıda $[M_2(L^1)(L^5)_2(H_2O)_4Cl].xH_2O$ (M(III): Fe)

Kare düzlem yapıdaki $[M_2(L^1)(L^5)_2Cl].xH_2O$ (M(III): Au)

Reaksiyonlar sırasında çalışılan dalga boylarının ve ortamın pH'nın saptanması amacıyla 0.1mol/L $HClO_4$ ve 0.1mol/L NaOH kullanılarak pH = 1'den 10'a kadar eşit konsantrasyonlarda ($1x10^{-3}$M), ortama metal katılmadan L^1, L^2, L^3, L^4 ve L^5'in ayrı ayrı spektrumları alındı. Bu renksiz çözeltiler görünür bölgede (400-800 nm) bir absorbsiyon bantı vermediler (Bkz. EK).

Daha sonra yine aynı pH'larda sitokiyometrik konsantrasyonlarda,
$L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd, Mn, Co, Zn, Pb), (1:2:2),
$L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:3:1), $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1),
$L^1 + L^3 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:1:1), $L^1 + M(III)$ (M(III) = Cr), (2:1),
$L^1 + M(III)$ (M(III) = Au), (2:2), $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), (1:1:2),
$L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe) (1:2:2) ve $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au), (1:2:2)
içeren çözeltiler hazırlandı ve spektrumları alındı (Bkz. EK 1) Bu çözeltilerin çeşitli pH'larda verdikleri dalga boyları (λ) değerleri saptandı. Bütün kompleks bileşiklerde absorbanslar pH = 7' e kadar artmakta pH = 7'den sonra sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar pH = 7'den sonra reaksiyonların tamamlandığını göstermektedir. Dolayısıyla, çalışma ortamı olarak pH = 7 seçildi. Ayrıca tüm komplekslerde her kompleksin kendine özgü olarak pH = 1'den 10'a arttırıldığında gittikçe koyulaşma olmuştur. Reaksiyonlardaki bu renk değişimleri metal iyonları ile karışım ligandların bir kompleks oluşturma eğiliminde olduklarını göstermektedir.

Reaksiyonlarda komplekslerin bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla mol oranı yöntemi kullanıldı. Elde edilen grafiklerden absorbans eğrilerinin, kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Ni, Cu, Pd), oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(II)$ (M(II) = Mn, Co, Zn, Pb), kare düzlem yapıda $L^1 + M(III)$ (M(III) = Au), oktahedral yapıda $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), oktahedral yapıda $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Fe) ve kare düzlem yapıdaki $L^1 + L^5 + M(III)$ (M(III) = Au) kompleksleri için [M/L] = 1 noktasından sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, her komplekste ikişer metal iyonu ligandlarla reaksiyona girmektedir.

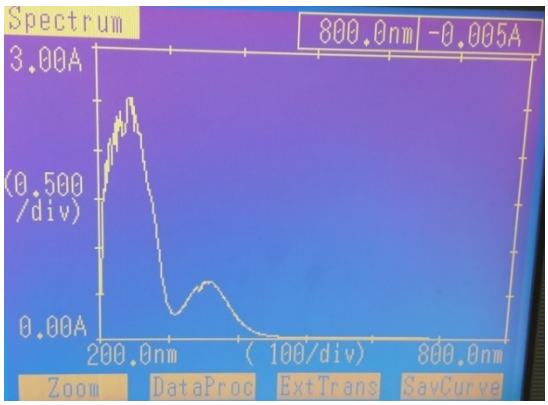
Oktahedral yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe), kare düzlem yapıda $L^1 + L^2 + M(III)$ (M(III) = Au), kare düzlem yapıda $L^1 + L^3 + M(III)$ (M(III) = Au), oktahedral yapıda $L^1 + M(III)$ (M(III) = Cr) komplekslerinde ise mol oranı grafiklerindeki absorbans eğrileri [M/L] = 0.5 noktasından sonra sabit kalmaktadır. Bu sonuçlardan, her komplekste ligandlarla reaksiyona giren metal sayısının bir olduğu ortaya çıkmaktadır.

Komplekslerin bileşimlerinin bulunmasında uygulanan ikinci bir yöntem Job yöntemidir. Bu yöntemle, kare düzlem yapıdaki $L^1 + L^2 + Au(III)$ ve $L^1 + L^3 + Au$ (III), oktahedral yapıdaki $L^1 + Cr(III)$ ve yine oktahedral yapıdaki $L^1 + L^4 + M(III)$ (M(III) = Cr, Fe) sistemleri için mol oranları sırasıla 1 : 1 : 1, 2 : 1 ve 1 : 1 : 2 bulunmuştur. Bu sonuçlar, mol oranı yöntemi ile bulunan değerlerle uyum içindedir.

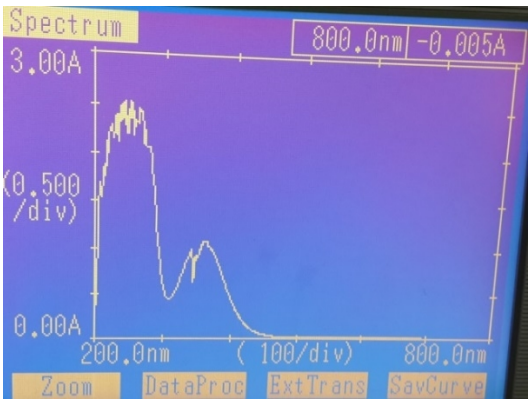
Reaksiyonlarda komplekslerin bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla sürekli değişim (Job), eşit absorbsiyon veren çözeltiler ve Babko yöntemleri kullanıldı. Elde edilen grafiklerden tüm kompleksler için $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [\text{Mixed Ligand}] = 0.352 \sim 0.400$ olacak şekilde bir maximum vermektedir. Bu metoda göre bu oran, 2mol ligand ile 2mol metal iyonunun reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Kare düzlem ve oktahedral yapıdaki komplekslerde her bir metal iyonu ile L^1, L^2, L^3 ve L^5 arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin birbirlerine benzerliği konusunda bir sonuca varabilmek için metal iyonları ile ligandlar pH = 7'de belli mol oranlarında eşit hacimlerde karıştırılarak, süzülmüş daha sonra kloroform ile ekstre edilmiştir. Kloroform'lu fazların UV-Vis. spektrumları alınıp birbiri ile karşılaştırıldığında çıkan sonuçlar elde edilen komplekslerin önerilen yapıları ile uyum içindedir.

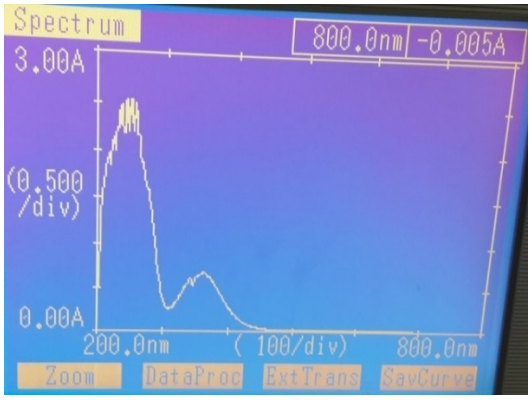
EK 1. UV-Vis. SPEKTRUMLARI



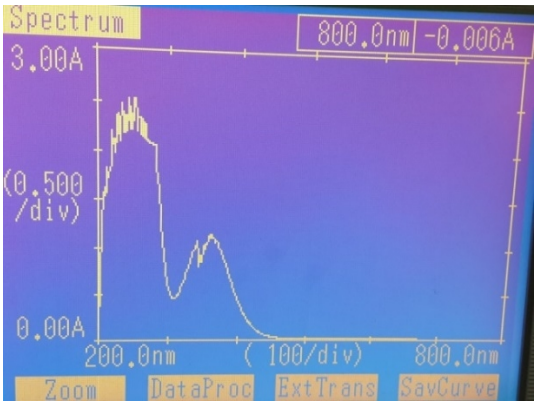
Şekil 1. L^1'in UV spektrumu, 246, 353nm



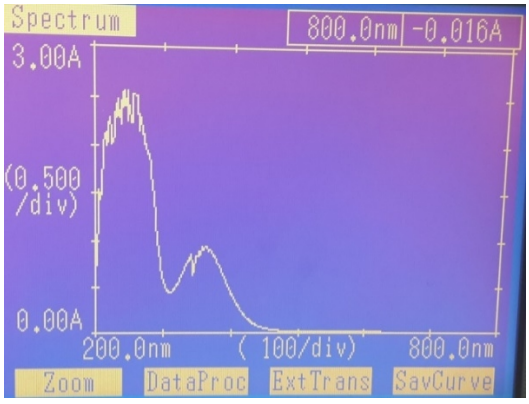
Şekil 2. L^2'in UV spektrumu, 254, 360nm



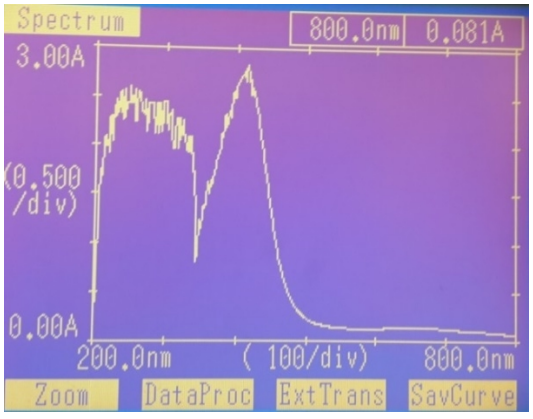
Şekil 3. L^3'ün UV spektrumu 247, 358nm



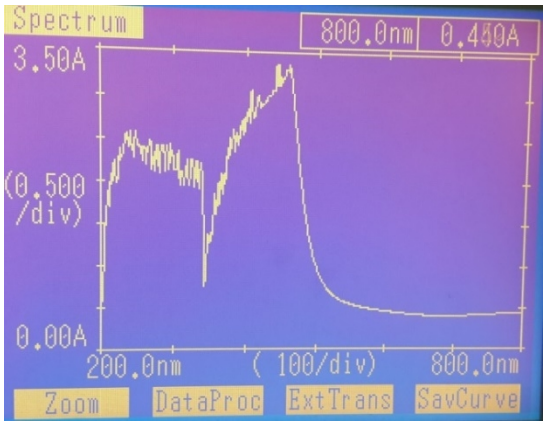
Şekil 4. L^4'n UV spektrumu, 244, 359nm



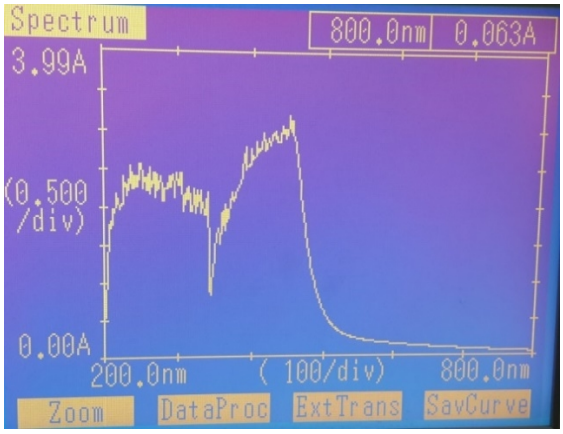
Şekil 5. L^5'in UV spektrumu 242, 394nm



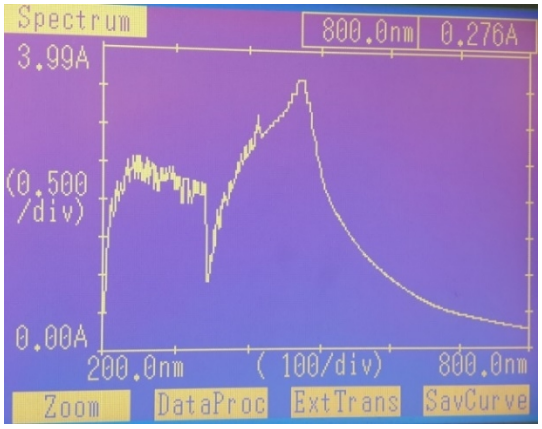
Şekil 6. L^1+L^2+Ni(II)'nin UV spektrumu, 249 nm, 435nm



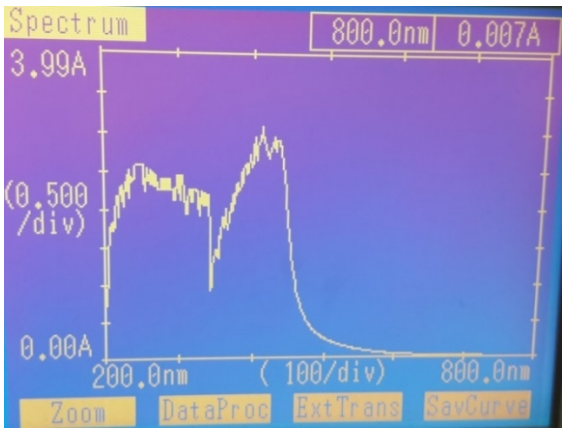
Şekil 7. L^1+L^2+Cu(II)'nin UVspektrumu, 241 nm, 442 nm



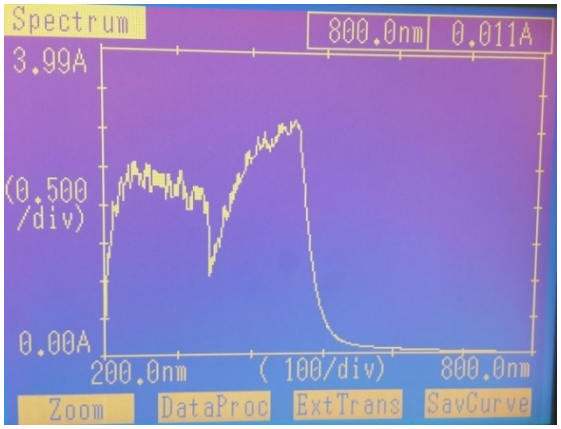
Şekil 8. L^1+L^2+Pd (II)'nin UV spektrumu, 242, 450 nm



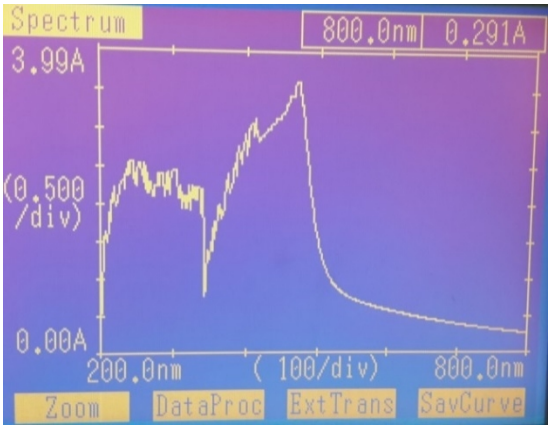
Şekil 9. L+L^2+Mn(II)'nin UV spektrumu, 241, 477 nm



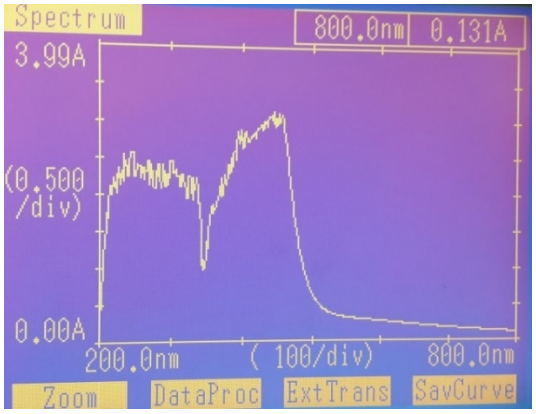
Şekil 10. L^1+L^2+Co(II)'nin UV spektrumu, 252, 432 nm



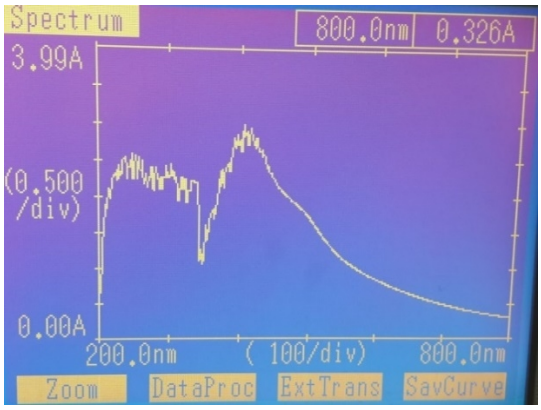
Şekil 11. L^1+L^2+Zn(II)'nin UV spektrumu, 247, 460nm



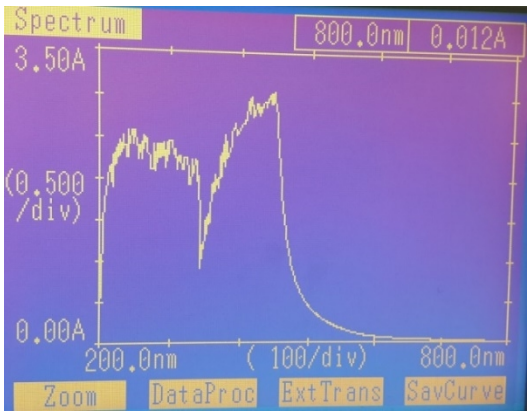
Şekil 12. L^1+L^2+Pb(II)'nin UV spektrumu, 245, 472nm



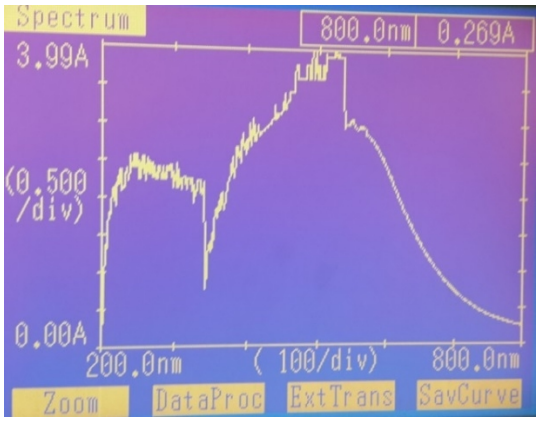
Şekil 13. L^1+L^2+Cr(III)'ün UV spektrumu, 247, 445nm



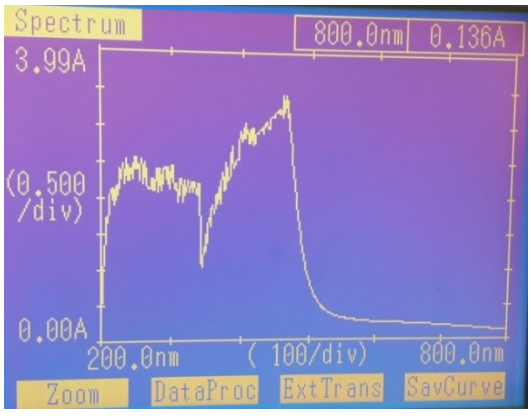
Şekil 14. L^1+L^2+Fe(III)'ün UV spektrumu, 247, 424nm



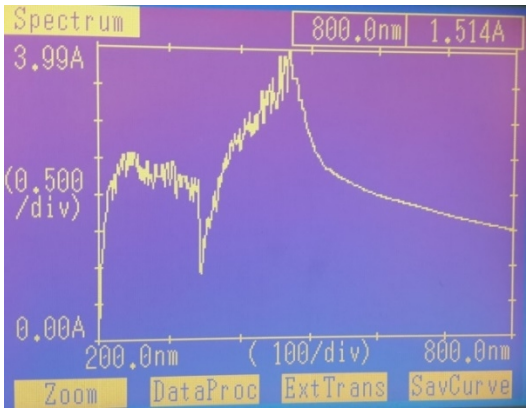
Şekil 15. L^1+L^2+Au(III)'ün UV spektrumu 242, 447nm



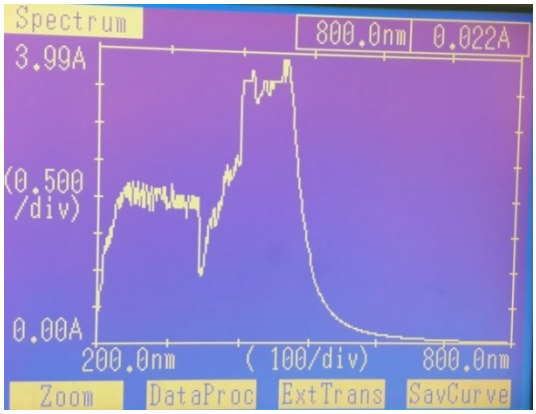
Şekil 16. L^1+L^3+Au(III)'ün UV spektrumu, 245, 492nm



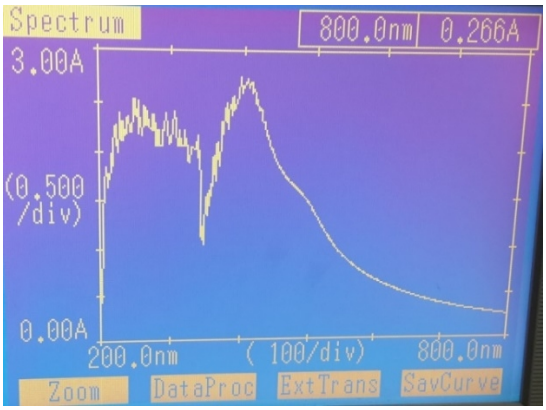
Şekil 17. L^1+Cr(III)'ün UV spektrumu, 248, 460nm



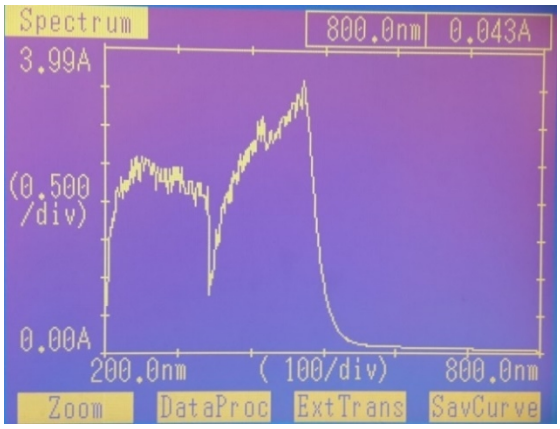
Şekil 18. L^1+Au(III)'ün UV spektrumu, 245, 470nm



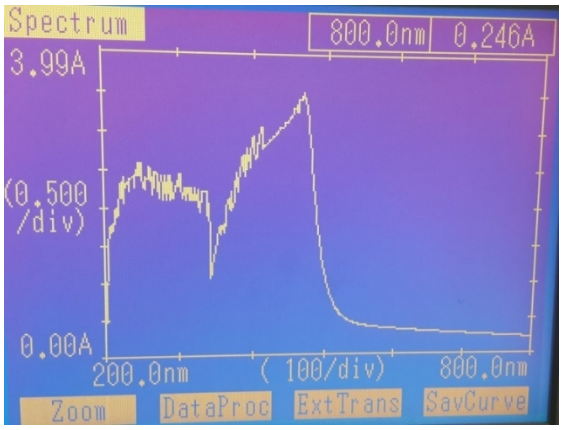
Şekil 19. L^1+L^4+Cr(III)'ün UV spektrumu, 248, 458nm



Şekil 20. L^1+L^4+Fe III)'ün UV spektrumu, 285, 436nm

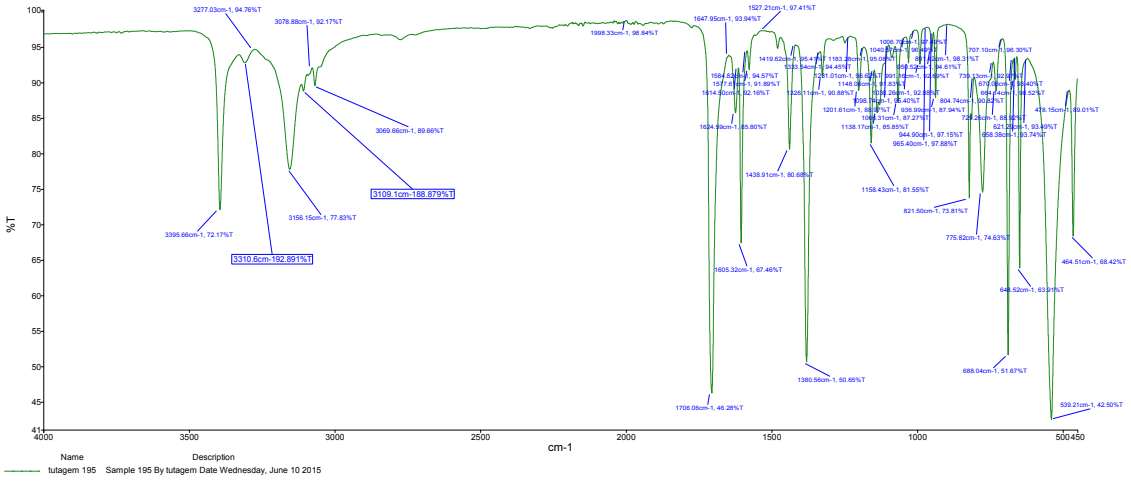


Şekil 21. L^1+L^5+Fe(III)'ün UV spektrumu, 244, 471nm

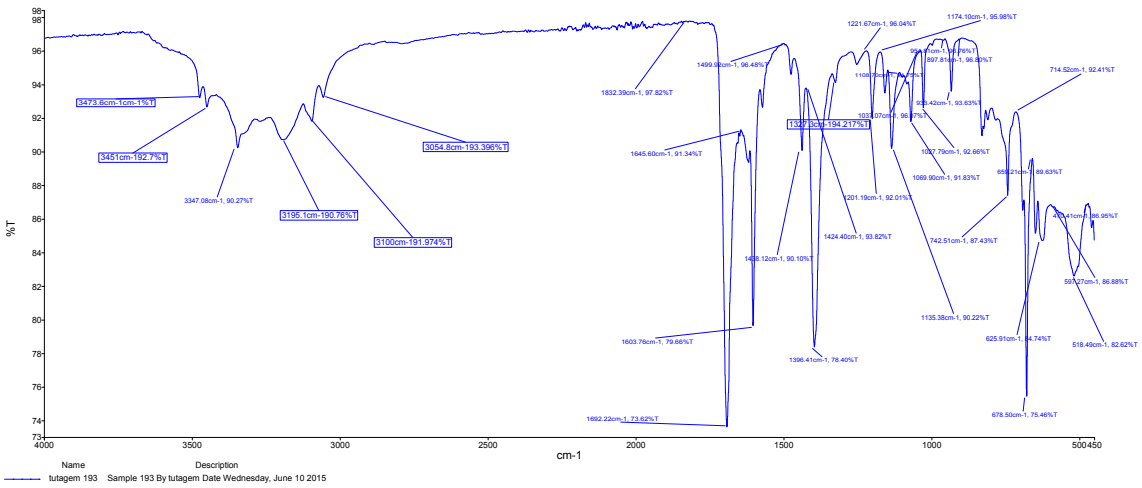


Şekil 22. L^1+L^5+Au(III)'ün UV spektrumu, 245, 468 nm

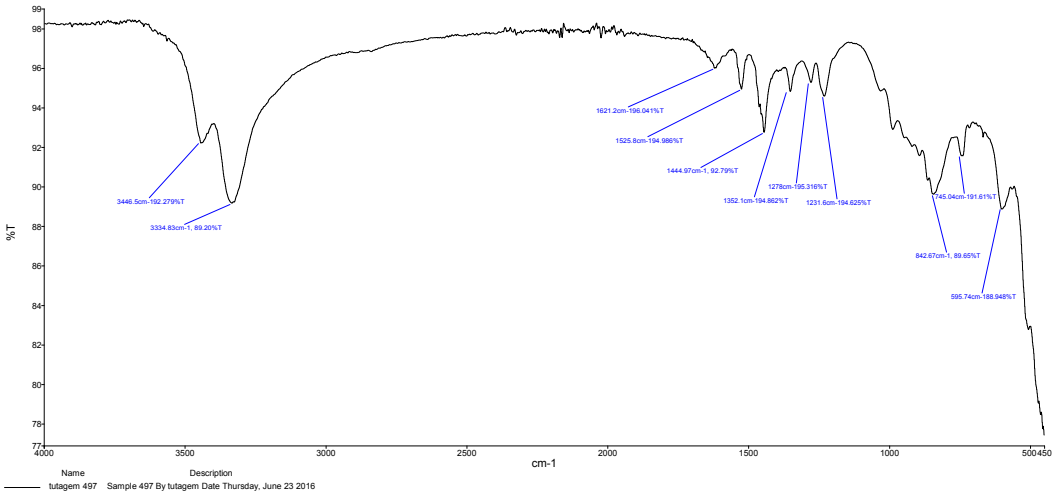
EK 2. IR SPEKTRUMLARI



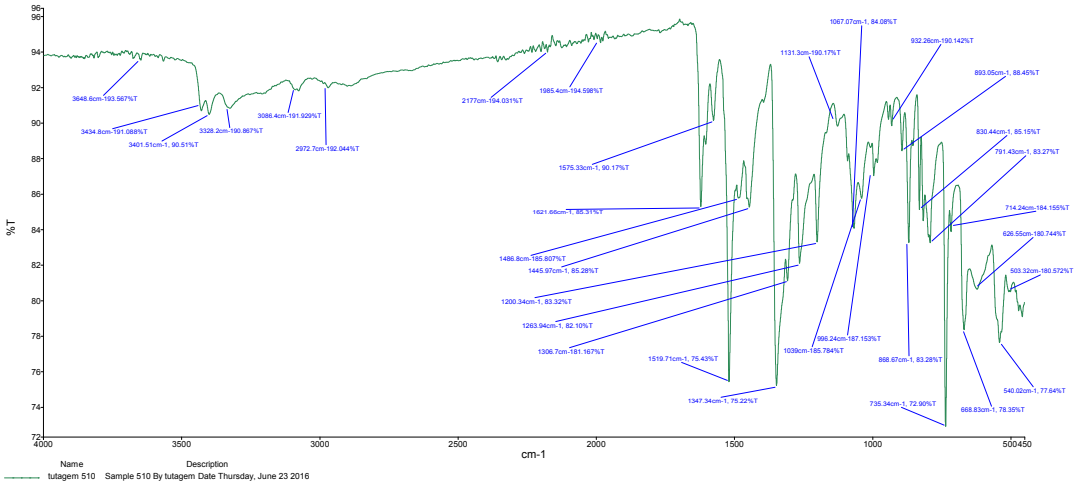
Şekil 23. $(L^1) + (L^2)$ + Ni (II)'nin IR spektrumu



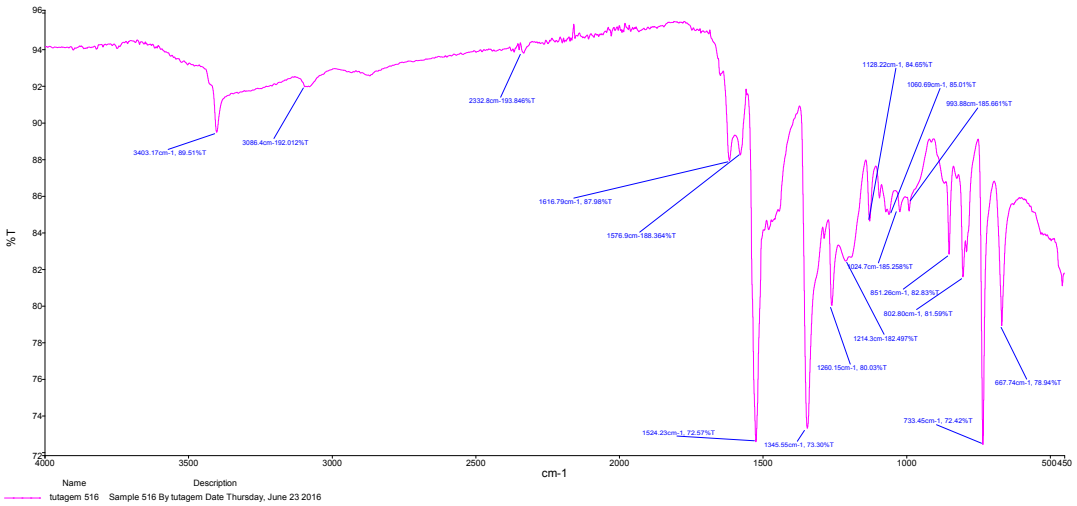
Şekil 24. $(L^1) + (L^2)$ + Cu (II)'nin IR spektrumu



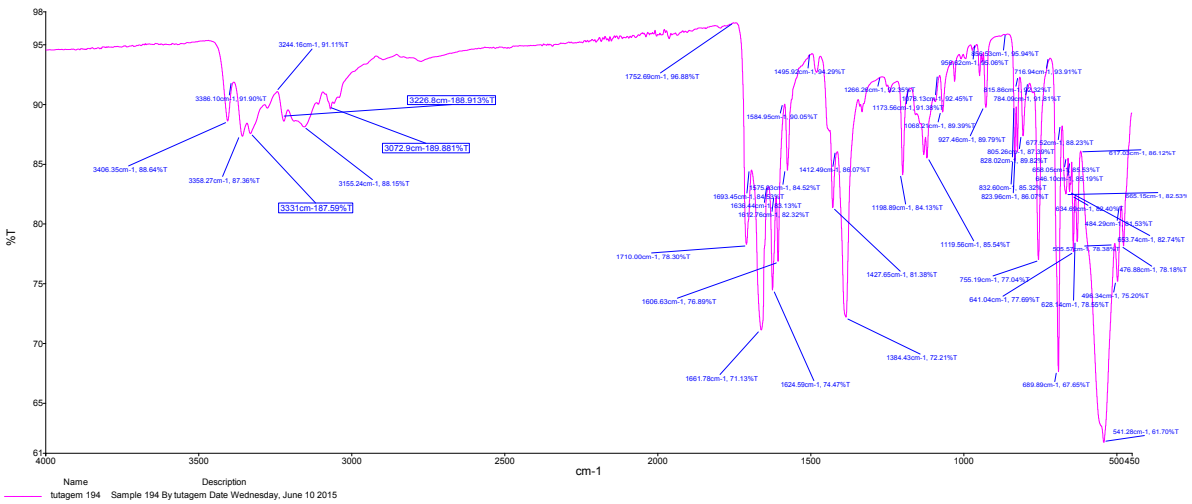
Şekil 25. $(L^1) + (L^2)$ + Pd (II)'nin IR spektrumu



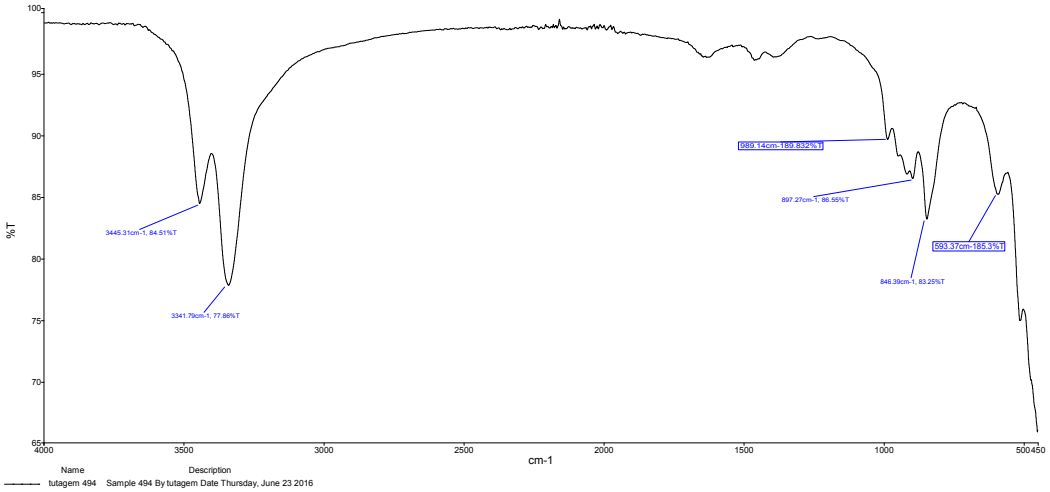
Şekil 26. $(L^1) + (L^2)$ + Mn (II)'nin IR spektrumu



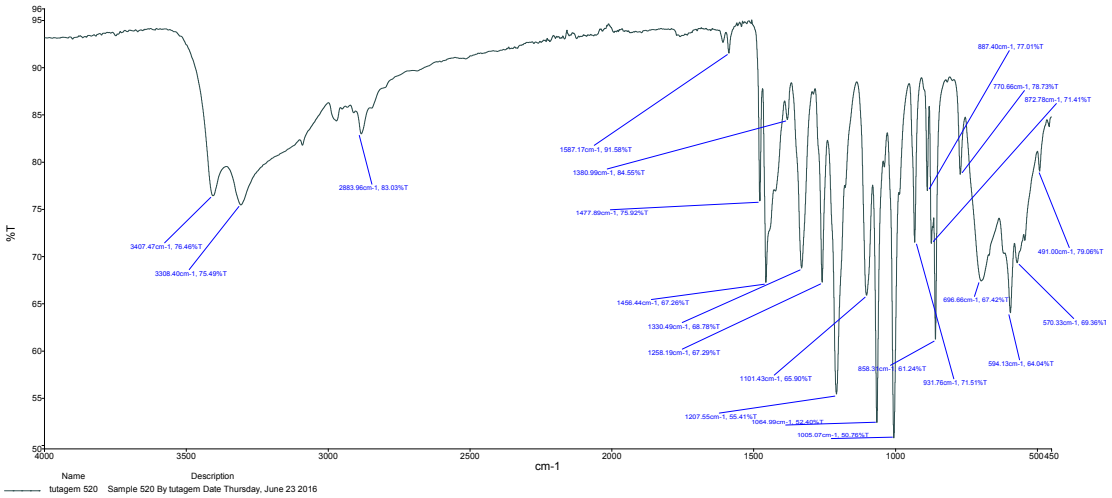
Şekil 27. $(L^1) + (L^2)$ + Co (II)'nin IR spektrumu



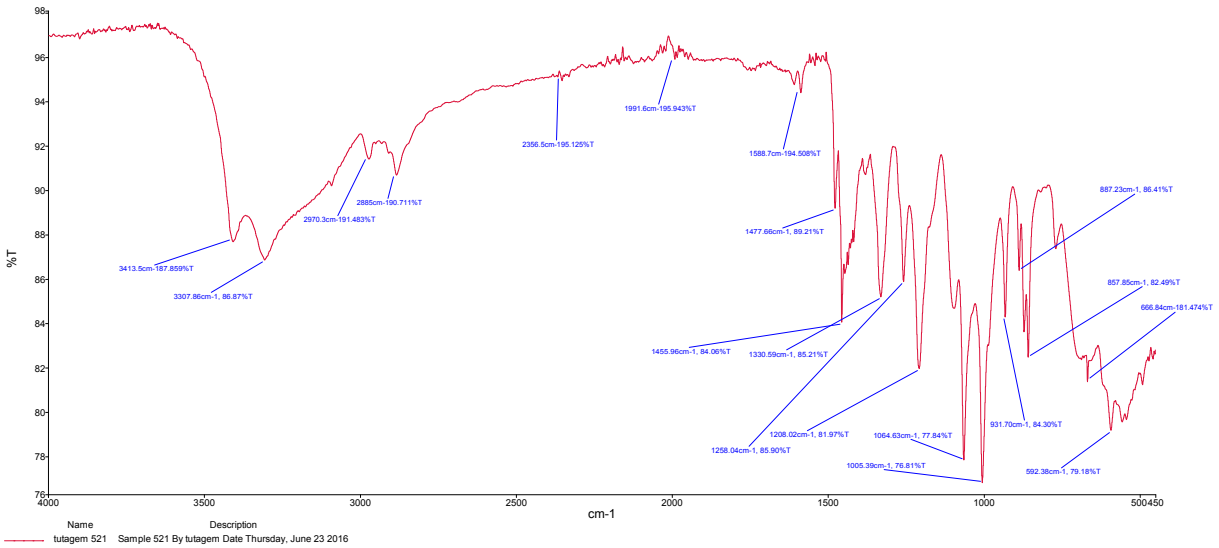
Şekil 28. $(L^1) + (L^2)$ + Zn (II)'nin IR spektrumu



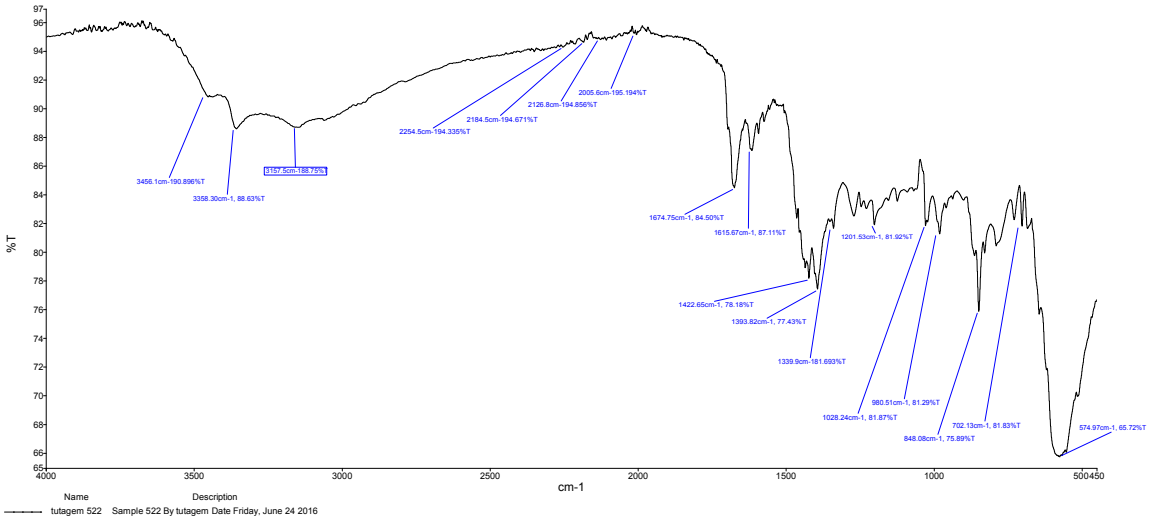
Şekil 29. (L^1) + (L^2) + Pb (II)'nin IR spektrumu



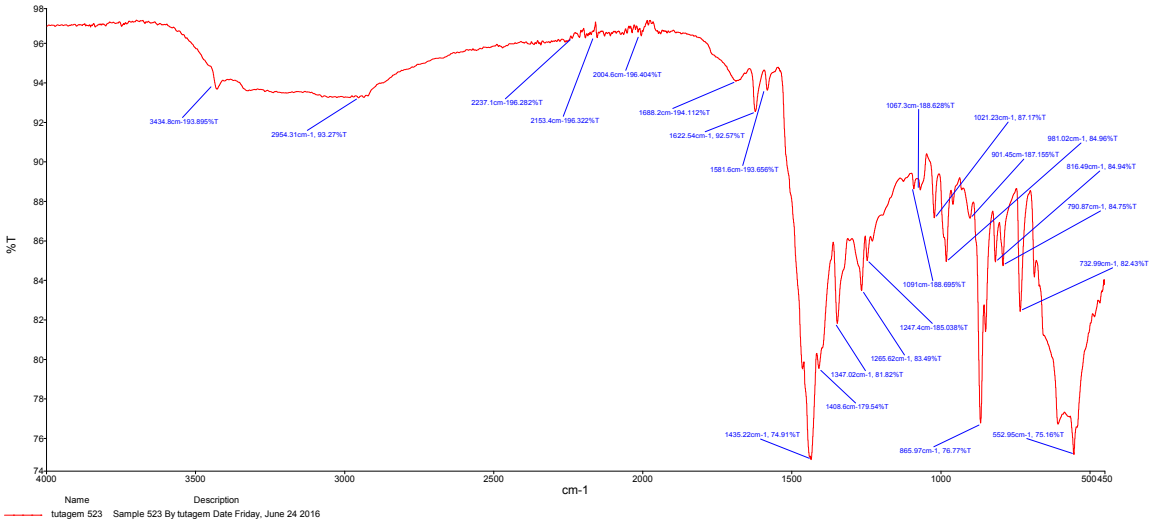
Şekil 30. (L^1) + (L^2) + Cr (III)'ün IR spektrumu



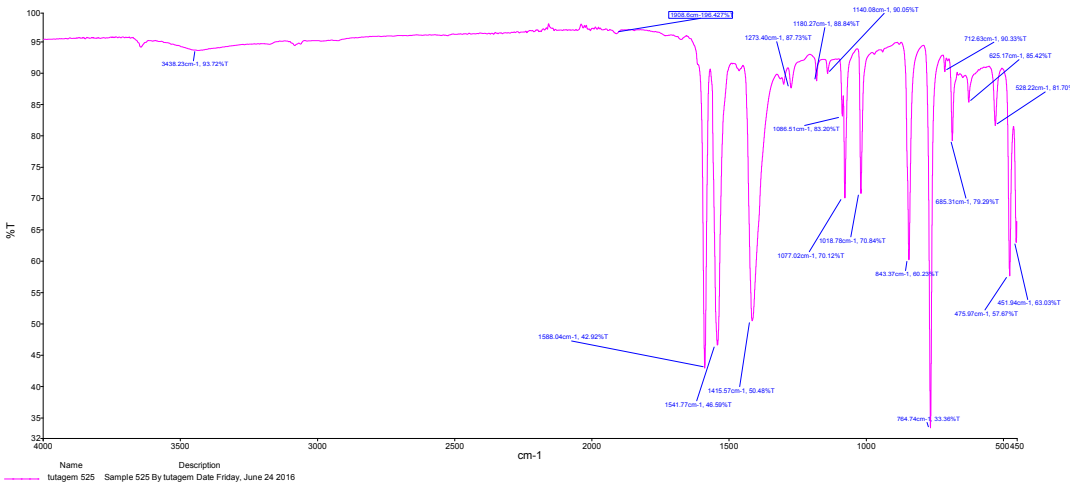
Şekil 31. (L^1) + (L^2) + Fe (III)'ün IR spektrumu



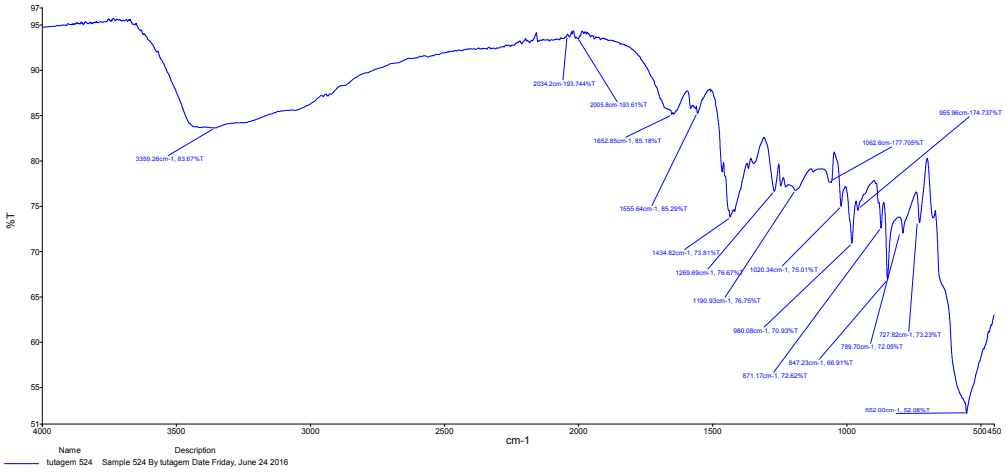
Şekil 32. (L^1) + (L^2) + Au (III)'ün IR spektrumu



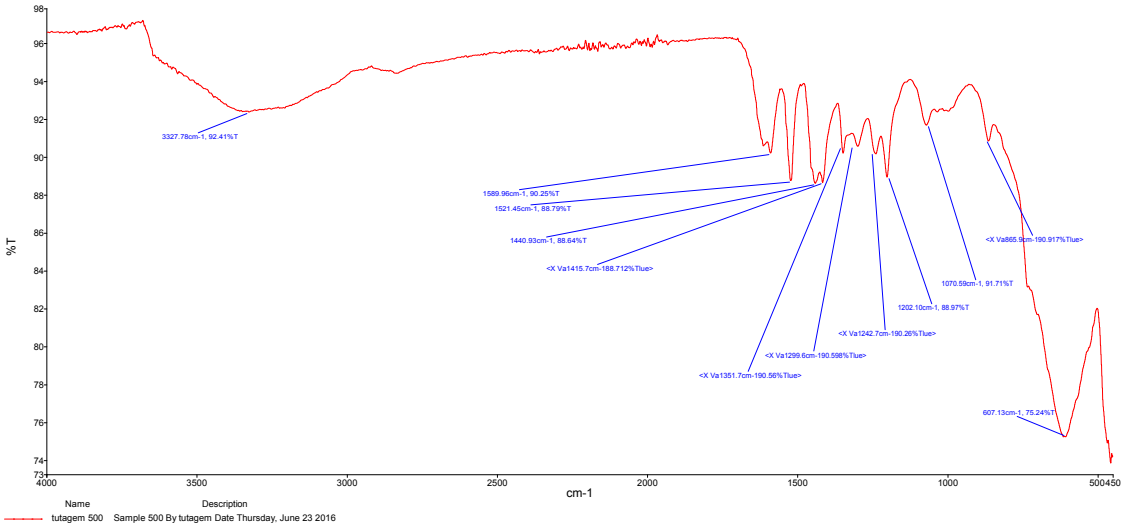
Şekil 33. (L^1) + (L^3) + Au (III)'ün IR spektrumu



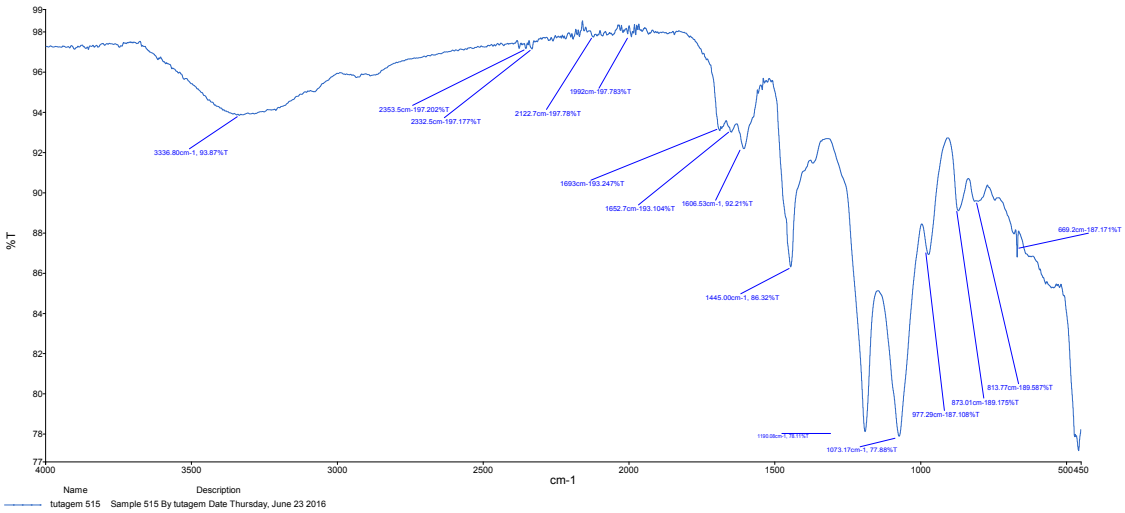
Şekil 34. (L^1) + Cr (III)'ün IR spektrumu



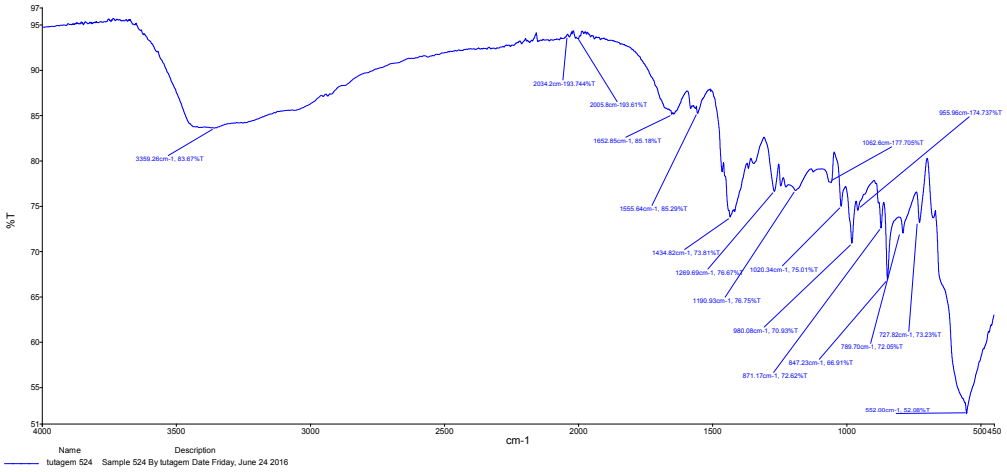
Şekil 35. (L^1) + Au (III)'ün IR spektrumu



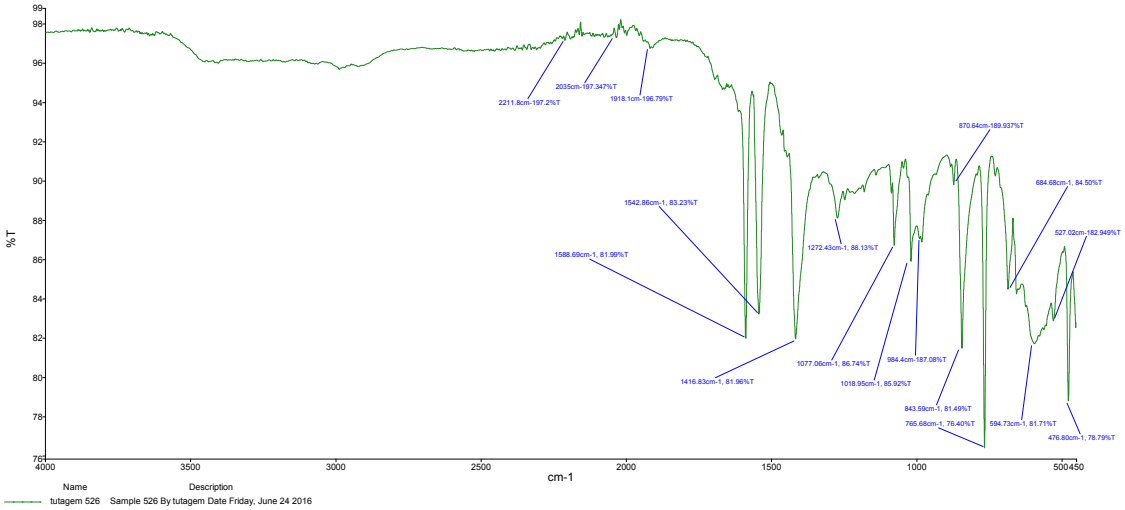
Şekil 36. (L^1) + (L^4) + Cr (III)'ün IR spektrumu



Şekil 37. (L^1) + (L^4) + Fe (III)'ün IR spektrumu

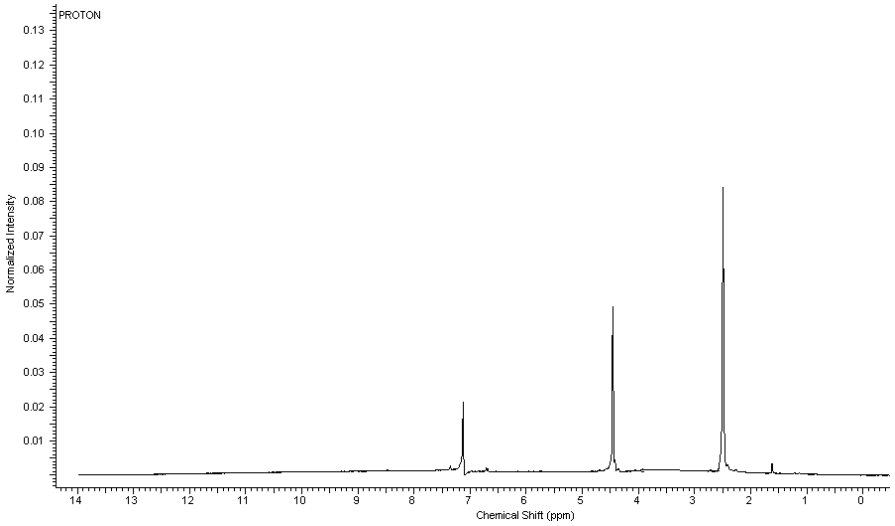


Şekil 38. (L^1) + (L^5) + Fe (III)'ün IR spektrumu

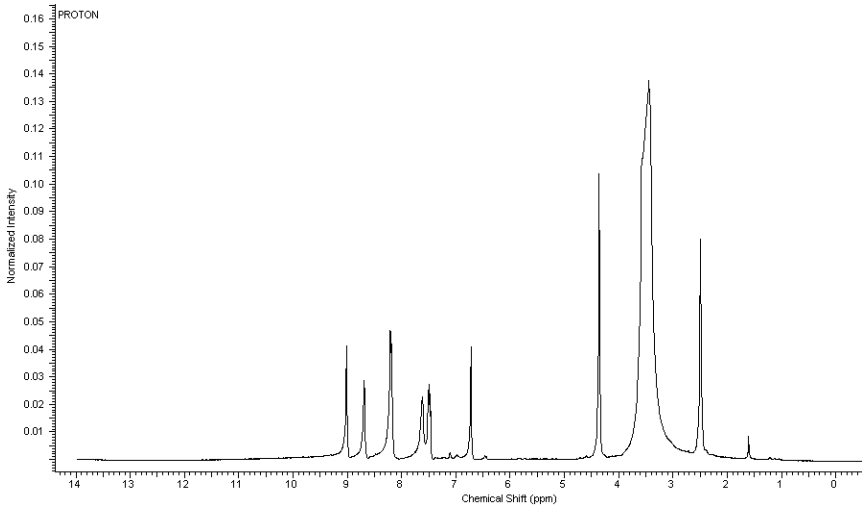


Şekil 39. (L^1) + (L^5) + Au (III)'ün IR spektrumu

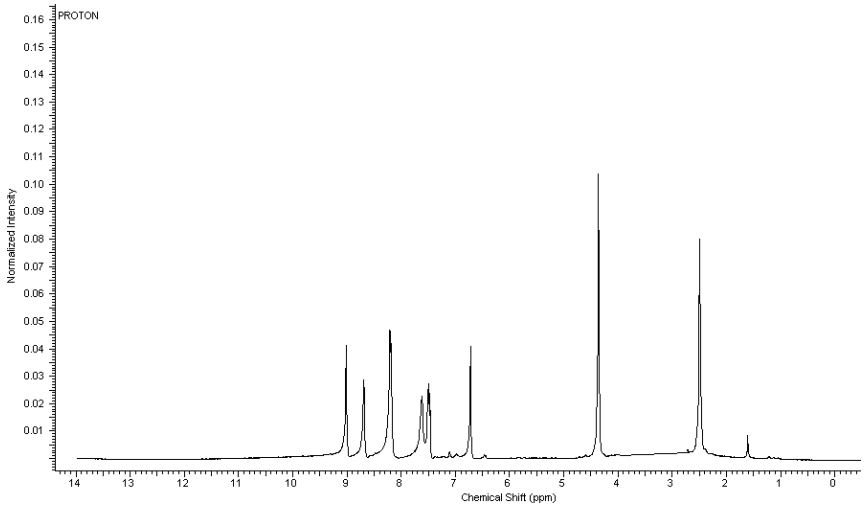
EK 3. NMR SPEKTRUMLARI



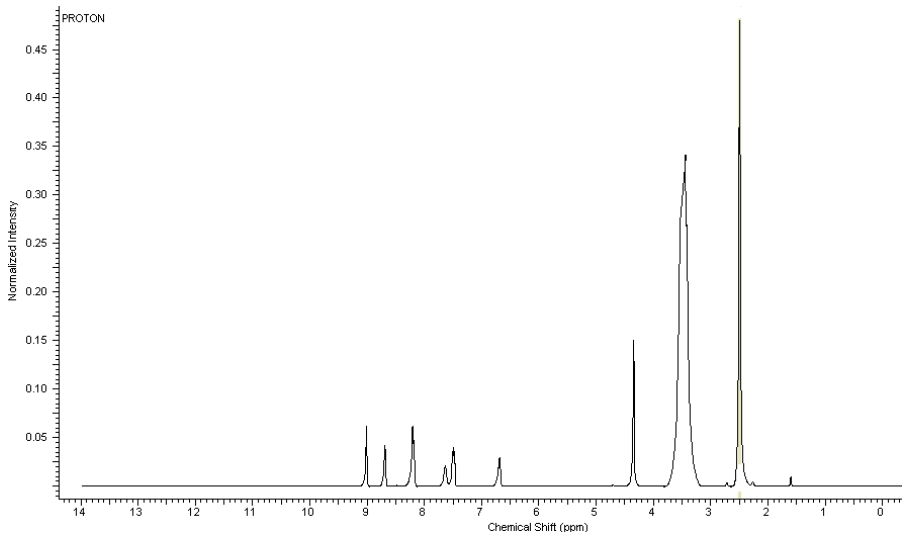
Şekil 40. (L^1)'in NMR spektrumu



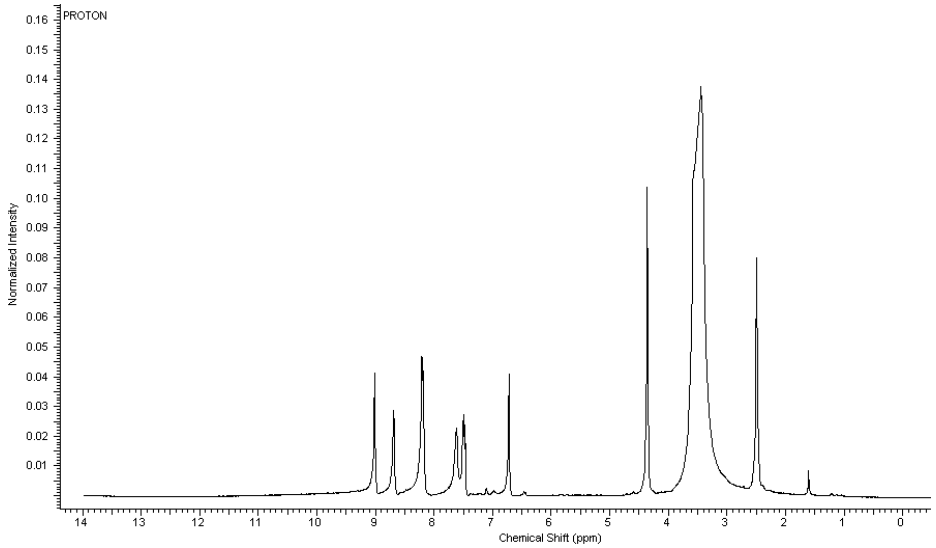
Şekil 41. (L^1) + (L^2) + Ni (II)'in NMR spektrumu



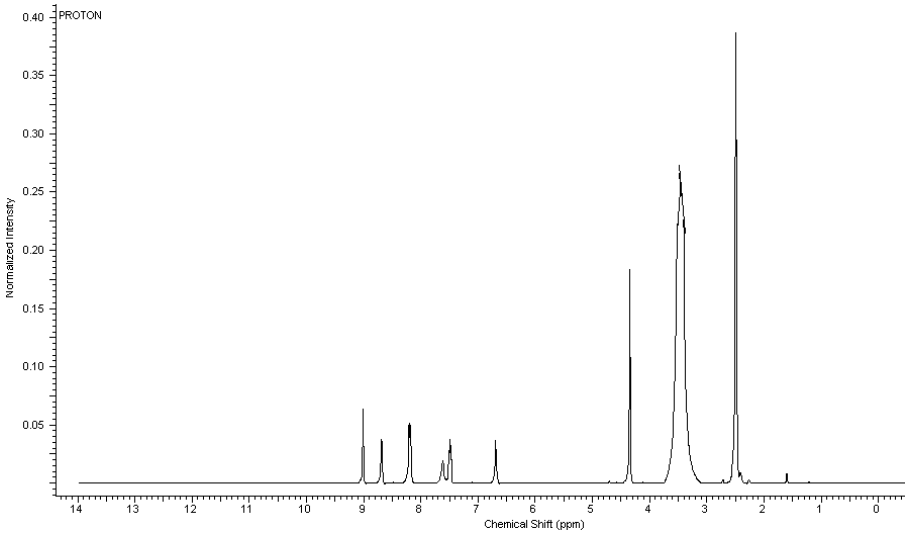
Şekil 42. (L^1) + (L^2) + Pd (II)'in NMR spektrumu



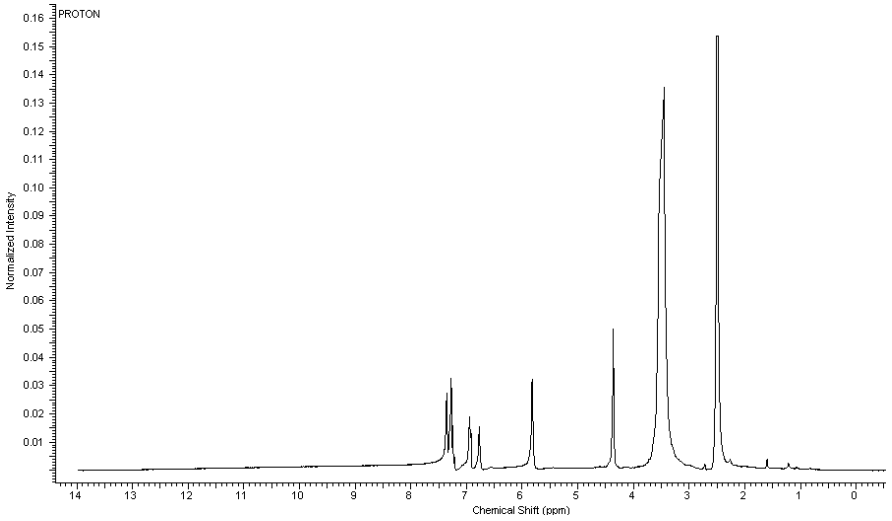
Şekil 43. (L^1) + (L^2) + Zn (II)'in NMR spektrumu



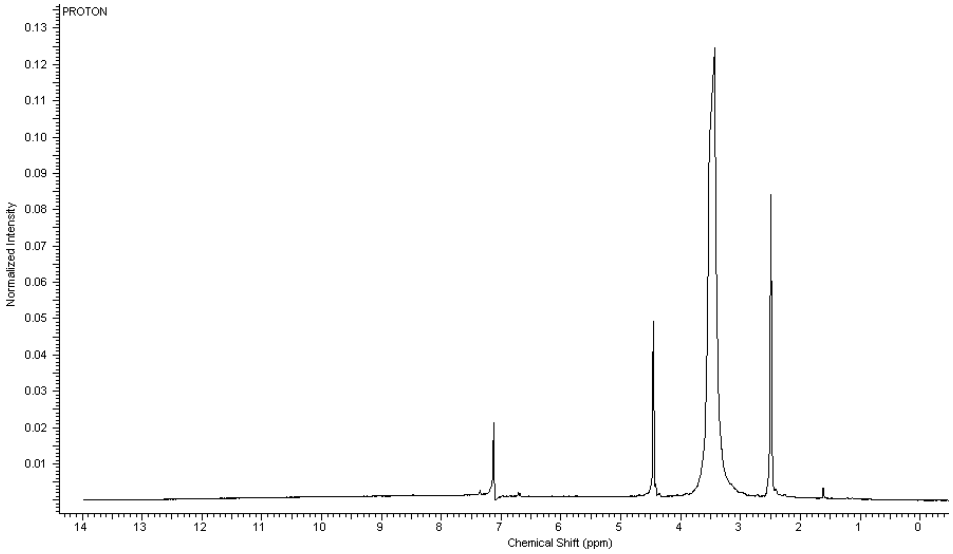
Şekil 44. (L^1) + (L^2) + Pb (II)'in NMR spektrumu



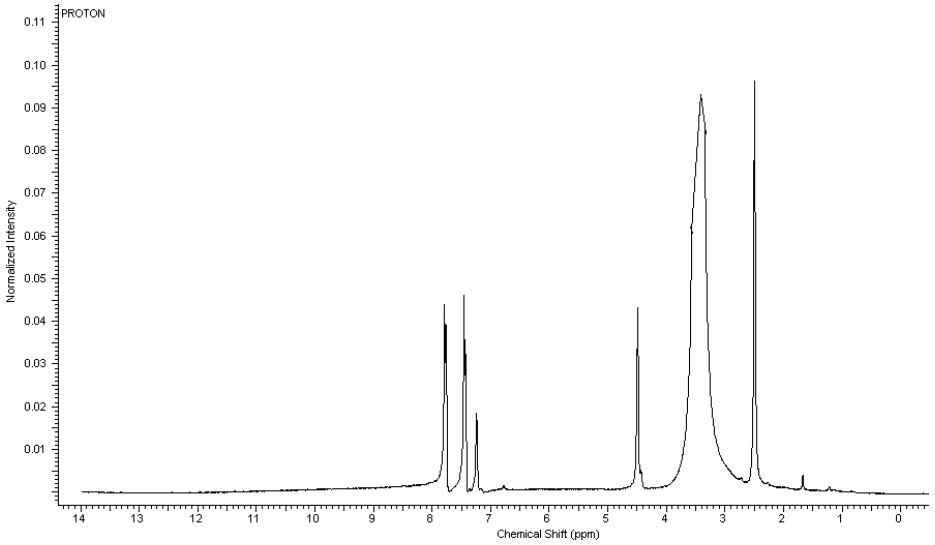
Şekil 45. (L^1) + (L^2) + Au (III)'ün NMR spektrumu



Şekil 46. (L^1) + (L^3) + Au (III)'ün NMR spektrumu

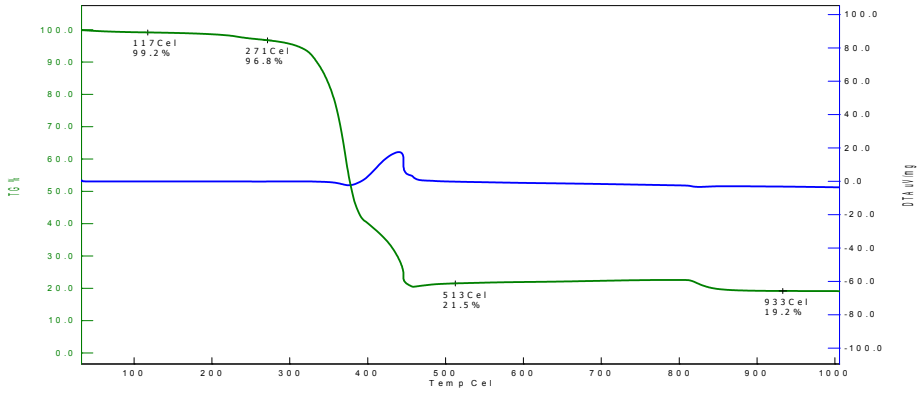


Şekil 47. (L^1) + Au (III)'ün NMR spektrumu

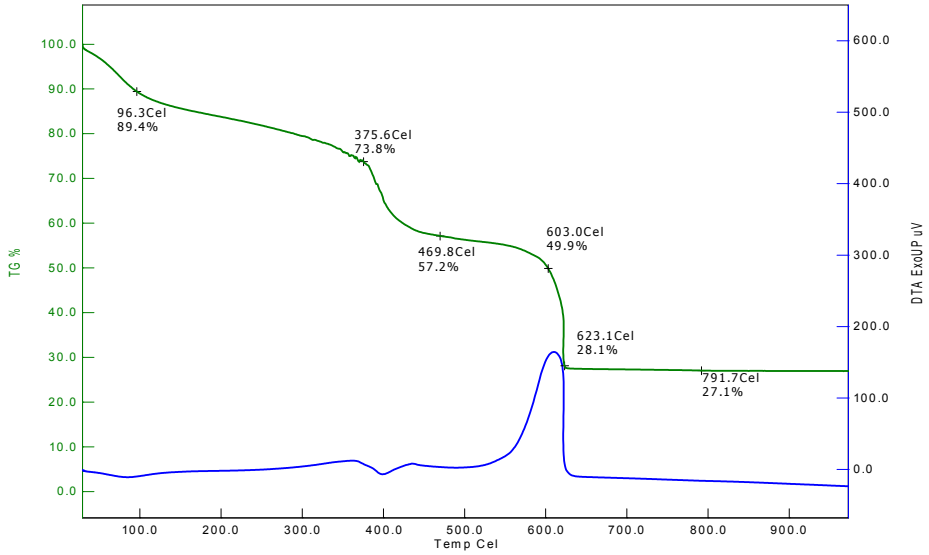


Şekil 48. (L^1) + (L^5) + Au (III)'ün NMR spektrumu

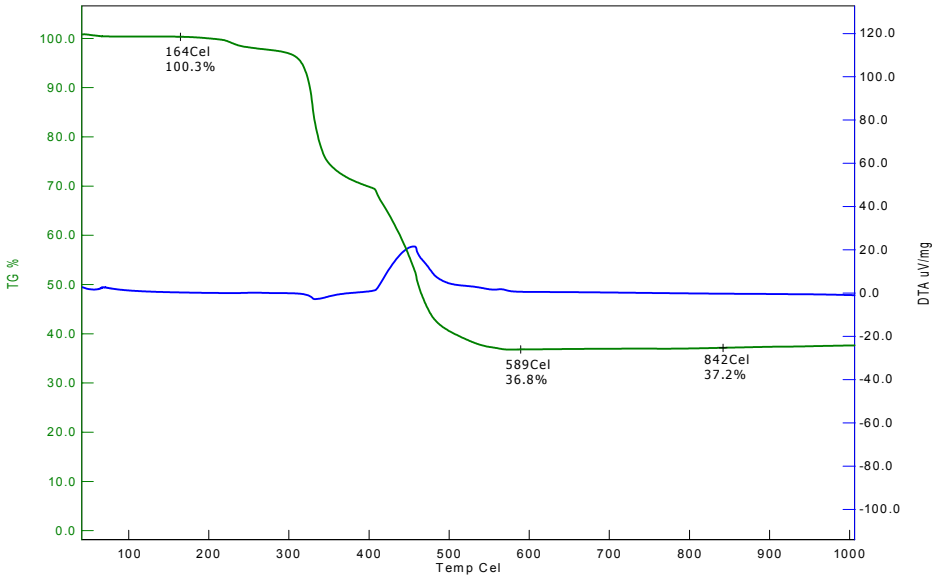
EK 4. TG-DTA GRAFİKLERİ



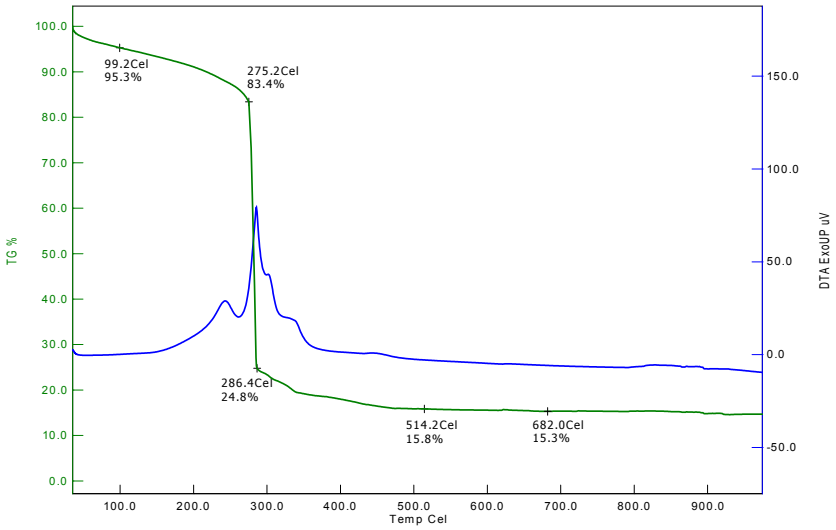
Şekil 49. (L^1) + (L^2) + Ni (II)'nin TG-DTA grafiği



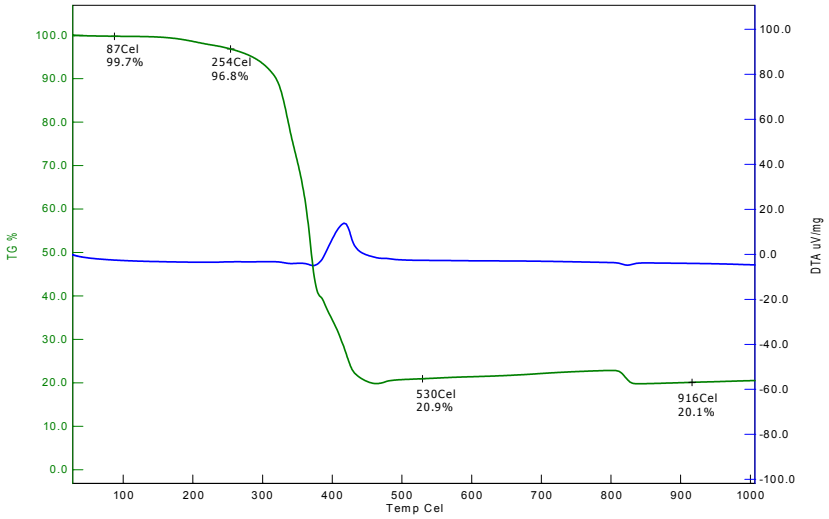
Şekil 50. (L^1) + (L^2) + Cu (II)'nin TG-DTA grafiği



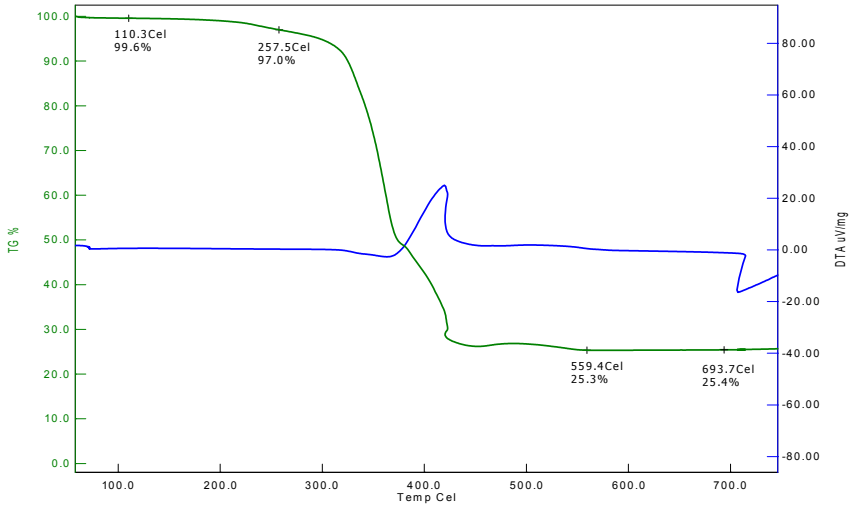
Şekil 51. (L^1) + (L^2) + Pd (II)'nin TG-DTA grafiği



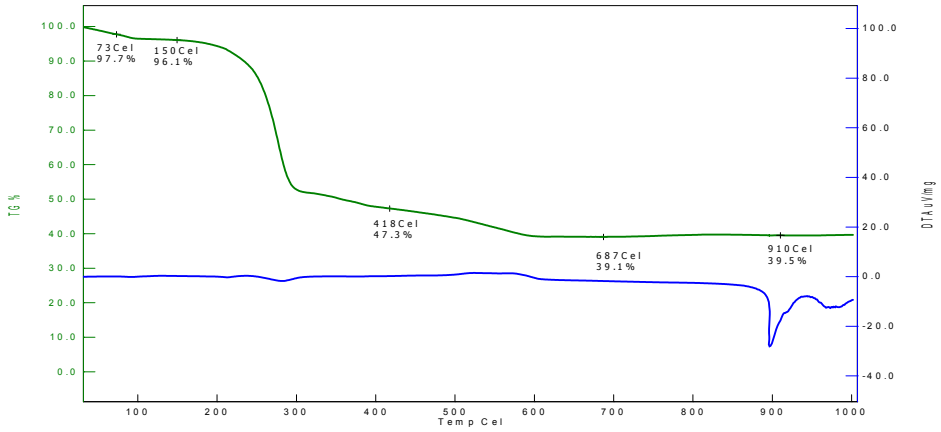
Şekil 52. (L^1) + (L^2) + Mn (II)'nin TG-DTA grafiği



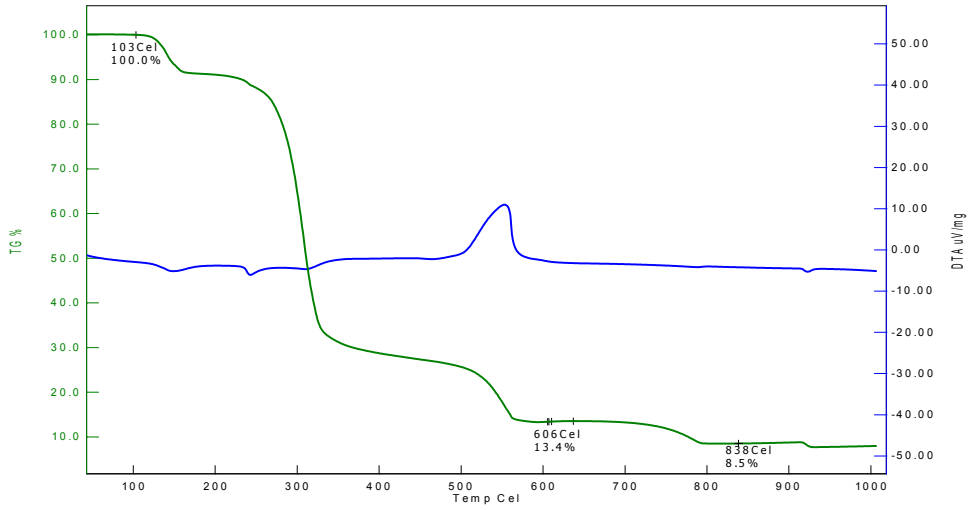
Şekil 53. (L^1) + (L^2) + Co (II)'nin TG-DTA grafiği



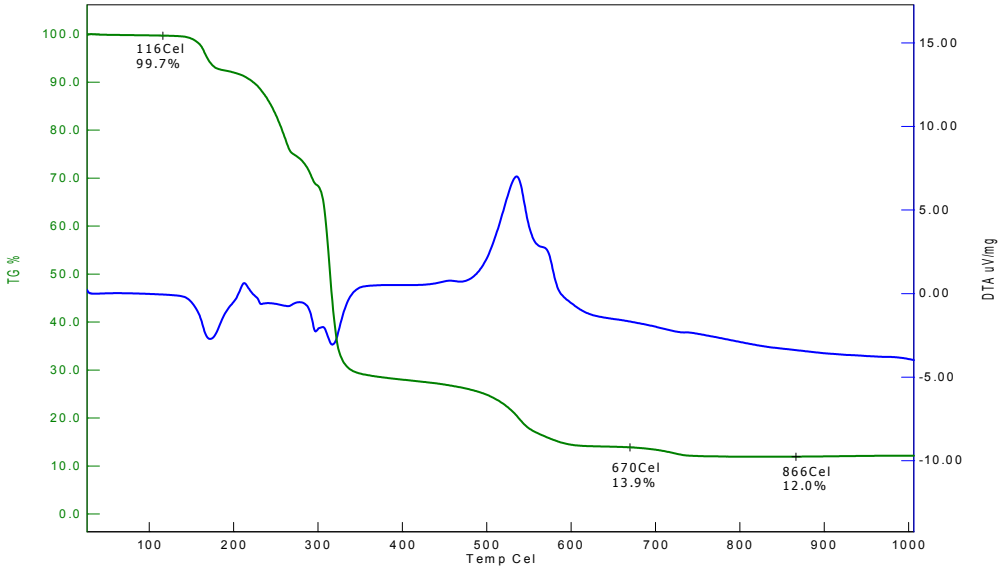
Şekil 54. (L^1) + (L^2) + Zn (II)'nin TG-DTA grafiği



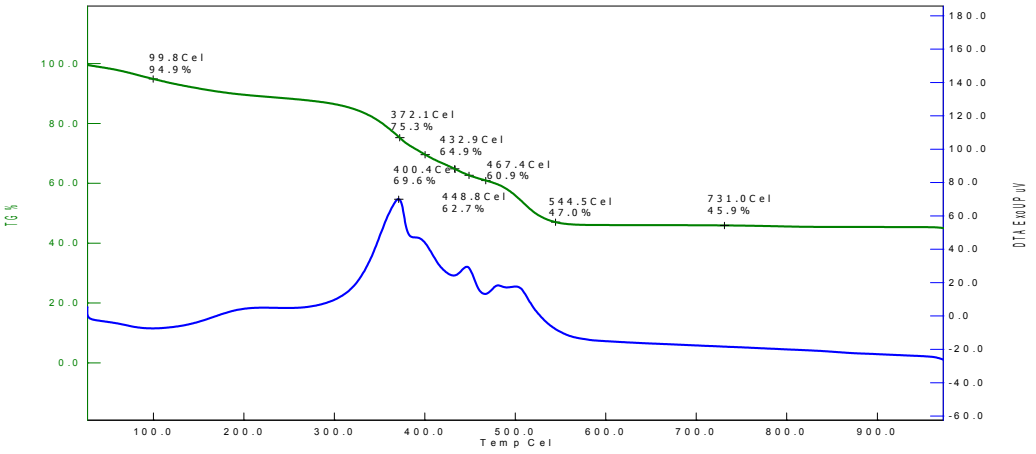
Şekil 55. (L^1) + (L^2) + Pb (II)'nin TG-DTA grafiği



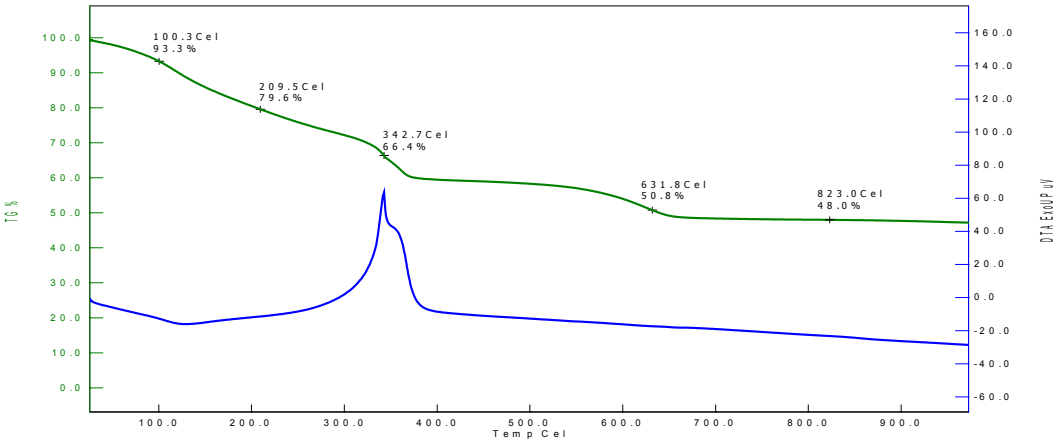
Şekil 56. (L^1) + (L^2) + Cr (III)'nin TG-DTA grafiği



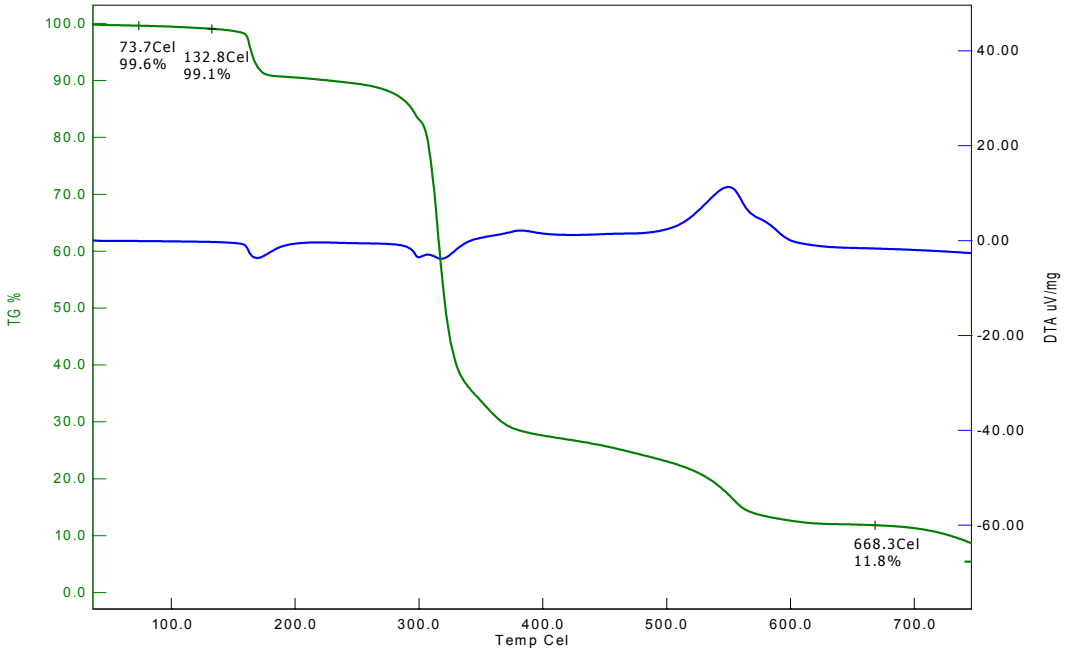
Şekil 57. (L^1) + (L^2) + Fe (III)'nin TG-DTA grafiği



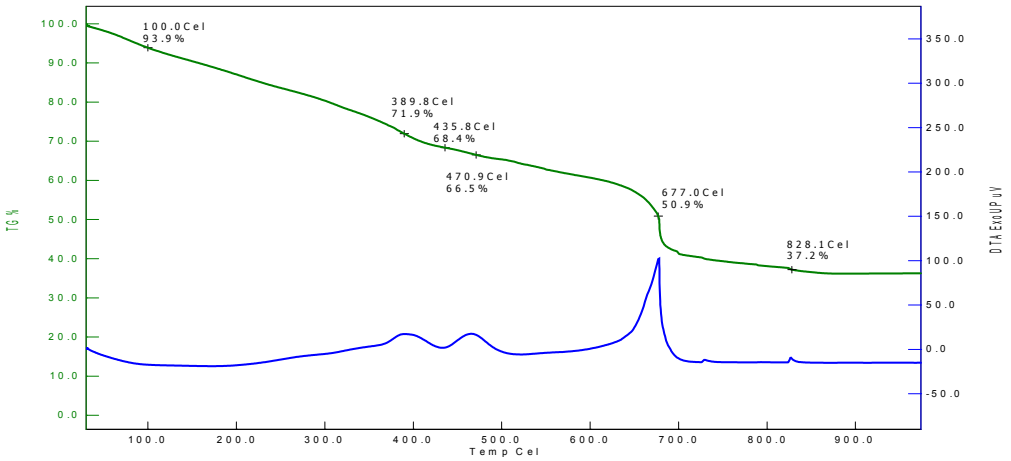
Şekil 58. (L^1) + (L^2) + Au (III)'nin TG-DTA grafiği



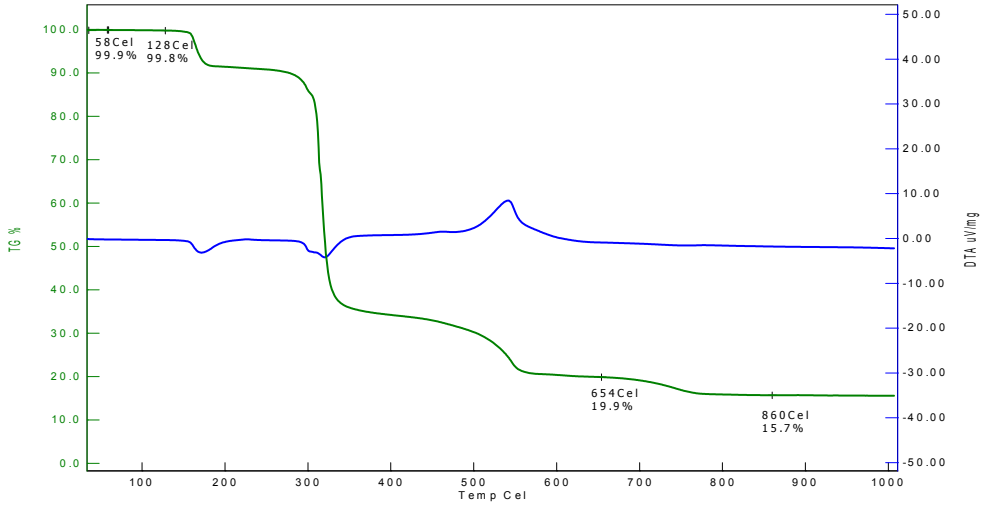
Şekil 59. (L^1) + (L^3) + Au (III)'nin TG-DTA grafiği



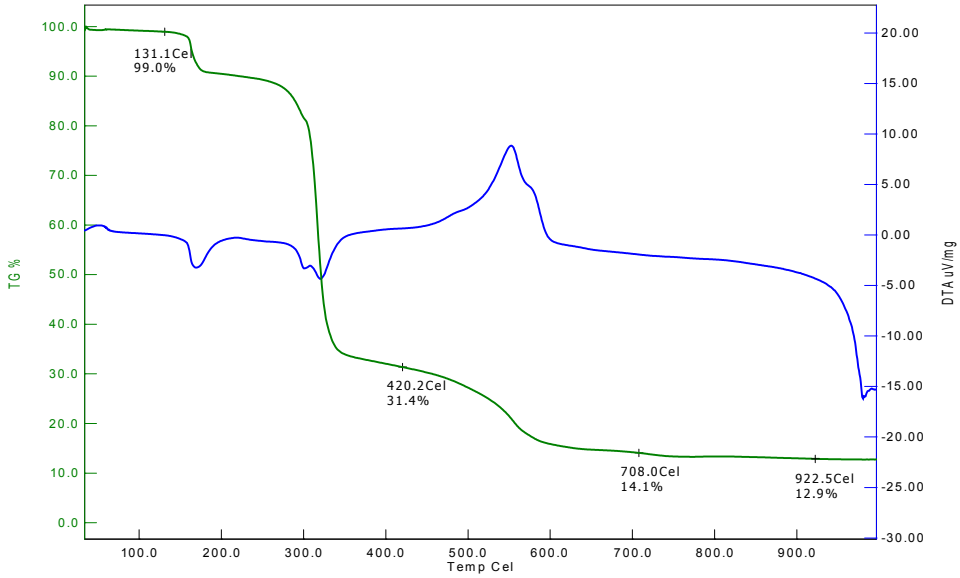
Şekil 60. (L^1) + Cr (III)'nin TG-DTA grafiği



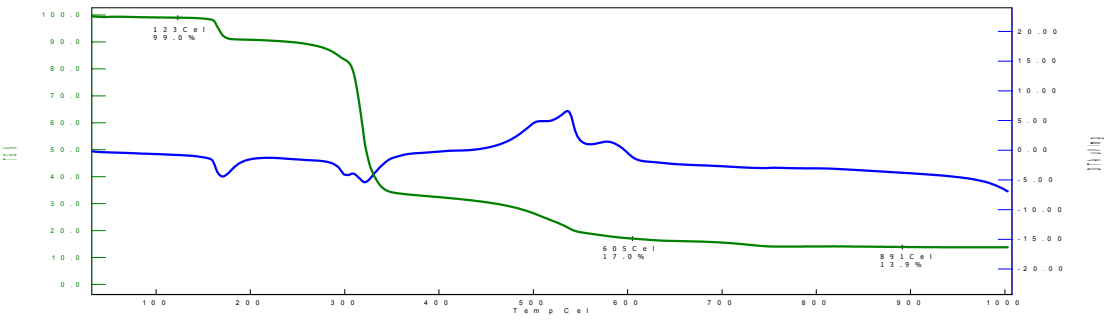
Şekil 61. (L^1) + Au (III)'nin TG-DTA grafiği



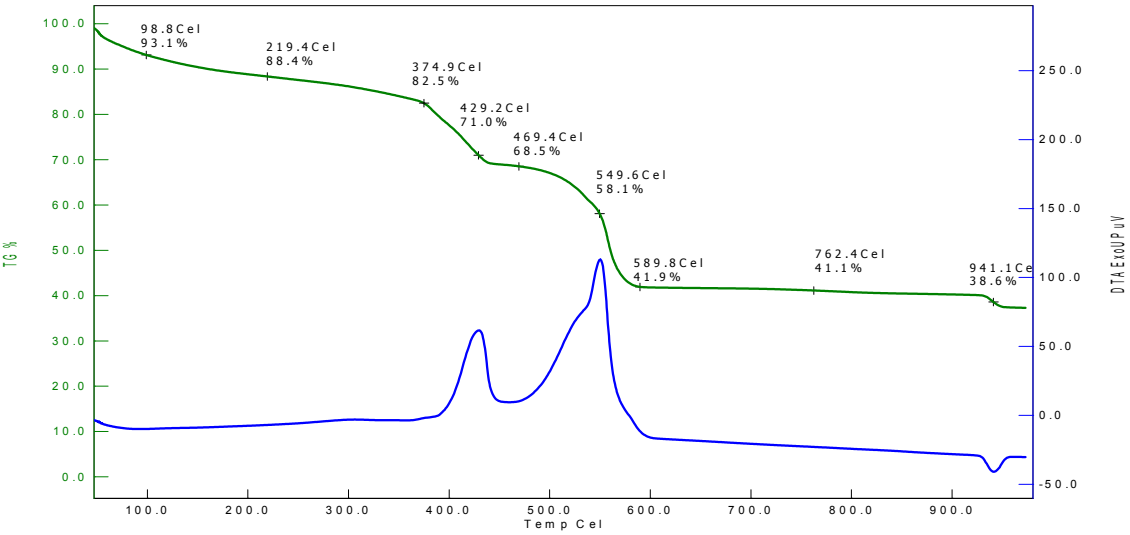
Şekil 62. (L^1) + (L^4) + Cr (III)'nin TG-DTA grafiği



Şekil 63. (L^1) + (L^4) + Fe (III)'nin TG-DTA grafiği



Şekil 64. (L^1) + (L^5) + Fe (III)'nin TG-DTA grafiği



Şekil 65. (L^1) + (L^5) + Au (III)'nin TG-DTA grafiği

KAYNAKLAR

[1] H. Ölmez, V.T.Yılmaz, ***Anorganik kimya temel kavramlar,*** Genişletilmiş 3. Baskı, Samsun, (2004).

[2] J.H. Wang and V. Percec, ***Phase transfer catalyzed polymerization of 4-bromo-2, 6-dimethylphenol in the presence of a terminating comonomer phenol: 2, 4, 6-tri-tert-butylphenol or 4-bromo-2, 6-di-tert-butylphenol,*** Polym. Bull. 25(1), 33-40 (1991).

[3] G.R. Lappin and J.S. Zannucci, ***Photolysis of 4-bromo-2, 6-di-tert-butylphenol in benzene solution,*** Tetrahedron Lett. 10(58), 5085-5087 (1969)

[4] D.S. Tipikin, ***Effect of donor and acceptor on the mechanism of a photochemical reaction in doped single crystals for radical pairs in 4-bromo-2, 6-di-tert-butylphenol single crystal doped with 2, 6-di-tert-butyl-p-quinone*** Kinet.Catal. 42(2), 246-250 (2001)

[5] J.G. Mpallas, ***Blue light-emitting poly (p-phenylenevinylene) derivatives containing alternating conjugated segments and aliphatic spacers,*** J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 41(8), 1091-1098 (2003)

[6] C. Viglianisi, ***Ethylene/hindered phenol substituted norbornene copolymers: Synthesis and NMR structural determination,*** J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 50(22), 4647-4655 (2012)

[7] K.Maruoka, ***Organoaluminum-catalyzed rearrangement of epoxides a facile route to the synthesis of optically active β-siloxy aldehydes,*** Tetrahedron 47(34), 6983-6998 (1991)

[8] K. Maruoka, ***An efficient, catalytic procedure for epoxide rearrangement,*** Tetrahedron Lett. 30(41), 5607-5610 (1989)

[9] P. Amuda, P. Akalın and M. Kandaswamy, ***Synthesis, spectral, electrochemical and magnetic properties of phenoxo-bridge dicopper (II) complexes derivied from unsymetrical binucleating ligands with imino and amino side arms***, Polyhedron, 19 (15), 1769-1775 (2000)

[10] Y. Masami, ***Coordination-position isomeric M (II) Cu (II) and Cu (II) M (II) (M=Co, Ni, Zn) complexes derived from macrocyclic compartmental ligands***, Inorg. Chem., 41 (3), 582-589 (2002)

[11] J.D. Crane, ***Unsymetric di copper (II) complexes of dinucleating ligands bearing chemically distinct cordination environments,*** J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2979-2989 (1991)

[12] D.A. Bender, ***Nutritional Biochemistry of the Vitamins***, Cambridge University Press, ISBN 9781139437738 (2003). .

[13] K. Douek, ***European Nicotinamide Diabetes Intervention Trial, Group. "Safety of high-dose nicotinamide: a review.".*** Diabetologia. 43 (11), 1337–45. PMID 11126400 (2000).

[14] D. MacKay, J. Hathcock, E. Guarneri, ***Niacin: chemical forms, bioavailability, and health effects.*** Nutrition reviews. 70 (6): 357–66. PMID 22646128 (2012).

[15] W. Sneader, ***Drug Discovery: A History.*** John Wiley & Sons. p. 231. ISBN 9780470015520 (2005).

[16] T. Hökelek and H. Necefoğlu, ***trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p nitrobenzoato)cobalt(II),*** Acta Cryst., C54, 57, 1242-1244 (1998).

[17] T. Hökelek and H. Necefoğlu, ***trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II),*** Acta Cryst., C55, 1438-1440 (1999a).

[18] T. Hökelek and H. Necefoğlu, ***trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II),*** Analytical Sciences.,.15, 1043-1044(1999b).

[19] S. Çakır, I. Bulut, P. Naumov,***Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide,*** J. Molecular Structure 560, 1-7 (2001).

[20] B. Kozlevcar, S. Fajfar, M. Petric, F. Pohleven and P. Segedin, ***Copper(II) carboxylates-synthesis, structure and biological activity, III synthesis, characterization and fungicidal activity of selected copper(II) carboxylates with nicotinamide,*** Acta Chimica Slovenica, 43 (4), 385-395 (1996).

[21] A. Rasool, A. Hussain, L.W. Dittern, ***Solubility of some water-insoluble drugs in the presence of nicotinamide and related compounds***, J. Pharm. Sci. 80,3 87-393 (1991).

[22] R. Kirijima, H. Ibomoto, ***The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, $Cu(HCO_2)_2.4H_2O$,*** Acta Cryst., 7, 482 (1954).

[23] C.B Li, B. Liu, G. Gao, G. Che, ***Hydrogen bonding and Π-Π stacking in di-μ-isophthalato-bis[bis(nicotinamide)copper(II)] trihydrate,*** Acta Cyrstallographica, E61, 1705-1707 (2005).

[24] M. Şuözer, ***Bazı pürin ve pirrolidin türevlerinin bazı geçiş metalleri ile çoklu sistemde yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi,*** Trakya Ğniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2016)

[25] Ş. Us, ***Çok dişli ligandların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin incekenmesi,*** Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2006)

[26] K. Muzammil, ***Synthesis and characterization of schiff base m-nitro aniline and their complexes***, Research j. Of Chem. Sci., 5 (5), 52-55 (2015)

[27] A. Kriza***, Complexes of Ti (IV) and Zr (IV) with some bidentate schiff base derived from isatin***, www.chimie.unibuc.ro/biblioteca/anale/2002 b/ 37-43.pdf (2002)

[28] S. Khan, ***Synthesis, spectroscopic and thermal studies on transition metal complexes derived from benzil and diethylenetriamine***, Spec. Chim. Acta part A, 68 (2), 269-274 (2007)

[29] P.S. Reddy, ***Synthesis and Structural Studies of First Row Transition Metal Complexes with Pentadentate ONNNO Donor Schiff Base derived from 5- Acetyl 2,4 – Dihydroxy Acetophenone and Diethylene Triamine,*** Int. J. of Chem. Tech. Res., 2 (3), 1494-1500 (2010)

[30] L. Conte, ***p-fluorobenzaldeyhde and p-fluorobenzoic acid by oxidation of p-fluorobenzyl dervatives,*** J. of Fluorine Chemistry, 87, 19-23 (1998)

[31] F.M. Musayev, ***Mangan (II) benzoatlar ve onun p-halojen benzoatlarının termik bozunması,*** Koordinasyon Kimyası, 12, 493-498 (1986)

[32] F.M. Çıragov, ***Kobalt (II) halojeno benzoatların sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi,*** İnorganik Kimya Dergisi, 31, 1853-1859 (1986)

[33] S. Edebali, ***Çinko p-floro ve p-bromo benzoatların nikotinamid, izonikotinamid ve N,N2-dietilnikotinamid komplekslerinin sentezi ve özellikleri,*** Kafkas Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2007)

[34] A. Yıldız., Ö. Genç, ***Enstrümental Analiz,*** H.Ü. Yayınları, A-64, Ankara (1993).

[35] R. Apak, ***Modern Analiz Yöntemleri Okulu,*** TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şube Yayınları, İstanbul, 10-12 (1992).

[36] E. Dölen, ***Aleti Analiz Yöntemleri Spektroskopi Okulu,*** TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şube Yayınları, İstanbul, 1, 4-13 (1989).

[37] T. Gündüz, ***Enstrümental Analiz, Bilgi Yayıncılık***, Ankara, 20-21 (1993)

[38] P. Job, ***Formation and stability of inorganic complexes in solution,*** Ann. Chim. 9 (10), 113-134 (1928).

[39] P. Job, ***Concerning hydrochloric acid and hydrobromic acid solutions of salts of cobalt, copper and bivalent nickel,*** Ann. Chim. 6 (11), 97-98 (1936).

[40] S.E. Turner, R.C. Anderson, **Spectrophotometric studies on complex formation with sulfocyclic acid,** J. Am. Chem.Soc. 71, 912-914 *(*1949).

[41] A.K. Babko, ***Copper salicylate complexes***, J. Gen. Chem. (USSR) 17, 443-444 (1947).

[42] A.S. Meyer, G.H. Ayres, ***Mole Ratio***, J. Am. Chem. Soc., 79, 49 (1957).

[43] D. Şahin, ***Yeni makrosiklik schiff baz metal komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin incelenmesi***, Trakya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2014).

[44] Ö. Altun, E. Dolen, M. Pekin, H. Aboul-Enein, ***Investigation of the reaction kinetics of o-phenylenediamine in the presence of Cu (II).*** Ins Sci and Tech, 31 (1), 15-21 (2003).

[45] Ö. Altun, H. Akbaş, ***The investigation of thermodynamic parameters of kinetic reaction between o-phenylenediamine and gold (III),*** **J Chem. Thermodyn. 39 (11) : 1413-1417 (2007).**

[46] Ö. Altun, H. Akbaş, E. Dolen, ***Kinetic Spectrophotometric method for o-phenylenediamine in the presence of gold (III),*** Spectrochim. Acta Part A 66 (2): 499-502 (2007).

[47] D.B. Berezin, O.V. Shukhto, P.A. Shatunov, ***Effect of ligand nonplanarity and solvent nature on the kinetic stability of zinc porphyrin complexes,*** Russ. J. Gen. Chem., 78 (5) : 997–1004 (2008).

[48] Ö. Altun, S. Bilcen, ***Spectroscopic characterization of Cu(II) complex of L-phenylalanine and D,L-tryptophan,*** Spectrochim Acta Part A, 75 (2), 789-793 (2010).

[49] Ö. Altun, C. Küçüktepe, O. Yörük, A. Feyizoğlu, ***Practical synthesis of pioglitazone: Ligand substitution reaction with oxidovanadium (IV) and biological activit,*** Synt React.Inorg. Metal-Org. and Nano-Metal Chem. 43(3), 221-225 (2013).

[50] W.J. Geary, **The use of conuctivity measurements in organic solvents for the characterisations of coordination compounds,** Coord. Chem. Rev*., 1,* 81-122 (1971).

[51] S.F.A. Kettle, **Coordination Compounds**, Thomas Nelson and Sons, London, (1975).

[52] D. Nicholls, **Complexes and First-Row Transition Elements**, Mac millan Press Ltd, London, (1973).

[53] J. Dyer, ***Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds,*** Prentice-Hall, New Jersey, (1965).

[54] A.B.P. Lever., ***Inorganic Electronic Spectroscopy*****,** *Elsevier, New York, (1984).*

[55] G. Socrates, ***Infrared Characterization Group Frequencies,*** John Wiley and Sons, New York, (1980).

[56] N. Kazuo, ***Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,*** Wiley, New York, (1997).

[57] S. Chandra, L.K. Gupta, S. Agrawal, ***Modern spectroscopic and biological approach in the characterization of a novel 14-membered [N_4] macrocyclic ligand and its transition metal complexes,*** Trans. Metal Chem. 32, 240-245 (2007).

[58] E. Colacio, J.D. Lopez, J.M. Salas, ***1,3,8-Trimethylxanthine complexes of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II).*** Can. J. Chem. 6, 2506-2508 (1983).

ÖZGEÇMİŞ

20 Temmuz 1990 yılında Bakırköy İstanbul'da doğdum. İlköğrenimimi 1997-2004 yılları arasında Havsa Sokollu İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimimi 2004-2008 yıllarında Havsa Melehat Kilimci Lisesi'nde, 2009-2014 yılları arasında lisansımı Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde tamamladım. 2015 yılında da Trakya Üniverstesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladım.