T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METOKSİ UÇLU SCHİFF BAZLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Israa Nıbras Qader QADER

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

METOKSİ UÇLU SCHİFF BAZLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Israa Nıbras Qader QADER
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2020, 59

Jüri

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Çalışma kapsamında 2 yeni Schiff bazı ligandları, 1,5-diamino-naftalin, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid ve 3,4-diamino benzoik asit kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazı ligandlarının ayrı ayrı (Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(II) ve Mn(II)) metal tuzları ile reaksiyonundan Schiff bazı metal kompleksleri elde edildi. Elde edilen Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve floresans özelliklerinin incelenmesi ile yapısı aydınlatılarak ve karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı , Metoksi grubu, Geçiş metal kompleksler.

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES OF SCHIFF BASE WITH METHOXY ENOL AND CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURES

Israa Nıbras Qader QADER

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2020, 59

Jury

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Within the scope of the study, two new schiff base ligands were synthesized using 1,5-diamino-naphthalene, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 3,4-diamino benzoic acid. Schiff base metal complexes were obtained from the reaction of synthesized Schiff base ligands with individual metal salts (Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(II) and Mn(II)). Schiff base ligands and metal complexes obtained will be elucidated and characterized using ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis and fluorescence properties with exemination their structures are illuminated.

Keywords: Schiff base, Methoxy group, Transition metal complexes.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanmasında her türlü yardımda bulunan ve çalışmanın her aşamasında destek veren, yanında çalışmaktan onur duyduğum kıymetli danışmanım Sayın Hocam **Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN** 'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince çalışma ortamının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ, Doç. Dr. Ahmet Nuri KURŞUNLU, Sayın Arş. Gör. Dr. Aslıhan YILMAZ OBALI 'ya, Arkadaşlarıma ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Israa Nıbras Qader QADER

KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Schiff Bazı 1
1.1.1. Schiff Bazların Sınıflandırılması 3
1.1.2. Schiff Bazların İsimlendirilmesi 4
1.1.3. Schiff Bazı Hazırlanması 4
1.1.4. Schiff Bazlarının Aldehit ve Ketonların ile Sentezi 5
1.1.5. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması 5
1.1.6. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri 6
1.1.6.1. Schiff Bazların Kimyasal Özelliği 6
1.1.6.2. Schiff Bazların Fiziksel Özelliği 6
1.1.6.3. Schiff Bazlarının Tuz Oluşumu 7
1.1.6.4. Schiff Bazlarındaki Molekül İçi Hidrojen Bağı 7
1.1.7. Schiff Bazların Oluşumuna Etki Eden Faktörler 8
1.1.7.1. Sulu ortamın Schiff bazlara etkisi 8
1.1.7.2. Schiff bazına pH etkisi 8
1.1.7.3. Aromatikliğin Schiff bazlara etkisi 9
1.1.8. Schiff Bazı Ligandları 9
1.1.9. Schiff Bazların Metal Kompleksleri 11
1.1.9.1. Schiff bazı katyonik kompleksleri 12
1.1.9.2. Schiff bazı köprülü kompleksleri 12
1.1.10. Schiff Bazında Metal Komplekslerinin Stereokimyası 13
1.1.10.1. Schiff Bazlarının Cu^{+2} Kompleksleri 13
1.1.10.2. Schiff Bazlarının Zn^{+2} Kompleksleri 14
1.1.10.3. Schiff Bazlarının Ni^{+2} Kompleksleri 14
1.1.10.4. Schiff Bazlarının Mn^{+2} Kompleksleri 15
1.1.10.5. Schiff Bazlarının Co^{+2} Kompleksleri 15
1.1.11. Schiff Bazı Kullanım Alanları 16
1.1.12. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri 16
1.1.12.1. UV-Vis Spektroskopisi 16
1.1.12.2. Floresans Spektroskopisi 17
1.1.12.3. Infrared (IR) Spektroskopisi 18
1.1.12.4. NMR Spektroskopisi 19

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

3. MATERYAL VE YÖNTEM 24

3.1. Kullanılan Maddeler 24
3.2. Kullanılan cihazlar 24

4. DENEYSEL BÖLÜM 25

4.1. Schiff Bazlarının Sentezi 25
4.1.1.[Bis(2-hidroksi-3-metoksi benzilimino) 1-5-naftalin](L1) 25
4.1.2. [3,4-bis ((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit](L2) 26
4.2.1. [Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin] (L1) metal kompleksleri ... 27

4.2.2.[3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit](L2)metal kompleksleri 28

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 29

5.1. ^{1}H-NMR, FT-IR ölçümleri 29

5.2 UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi 31
5.3. Floresans Spektroskopisi 34

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 37

6.1. Sonuçlar 37

6.2. Öneriler 37

KAYNAKLAR 38

EKLER 42

ÖZGEÇMİŞ 50

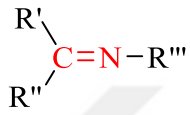
SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Absorbans
BM	Bohr Manyetosu
CT	Charge Transfer (Yük Aktarım)
°C	Derece Santigrat
$CHCl_3$	Klorofom
DCM	Diklorometan
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNA	Deoksiribonükleik Asit
E.N.	Erime Noktası
ems	Emisyon
eks	Eksitasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Gram
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
K	Kelvin
MC	Metal Centered (Metal Merkezli)
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
THF	Tetrahidrofuran
Uv-Vis	Ultra Violet-Visible
Λ	Dalgaboy

1. GİRİŞ

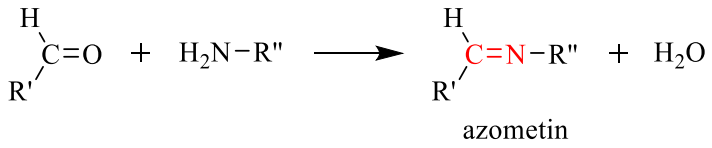
1.1. Schiff Bazı

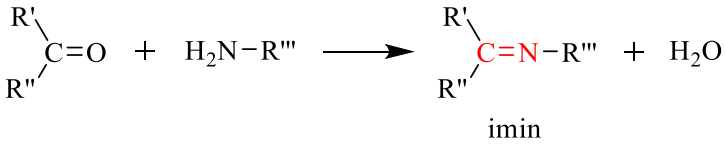
Kimyacı Hugo Schiff tarafından 1864'te keşfedildi. Schiff bazları (Şekil 1.1), fonksiyonel grup içeren iminleri oluşturmak için birincil aminin aldehidler veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyon ürünüdür (CH=N-) çift bağa sahiptir (Schiff, 1869). Pfeiffer ve arkadaşları bu bileşikleri 1930'da ligand olarak kullanmıştır (Pfeiffer ve ark., 1932).



Şekil 1.1. Schiff bazı gösterimi

Schiff bazları Keton ile reaksiyon sonucunda oluşan bağ (ketimin veya imin) denir, aldehit ile reaksiyon sonucunda oluşan bağ (aldimin veya azometin) denir.





Şekil 1.2. Birincil aminlerin aldehit ve keton bileşiklerine reaksiyonu

Ketonlar Schiff bazı ile oldukça zor bir reaksiyon verir. Schiff bazını ketonlardan elde edilmesinde reaksiyonda açığa çıkan su ile azeotropik yapı oluşturucu pH, çözücü, katalizör ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi bir dizi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Ucan, 2002).

Schiff bazından aromatik ketonlar elde etmek için özellikle uzun reaksiyon süresi, katalizör ve yüksek sıcaklık gereklidir (Billman ve Tai, 1958). Aldehitler, Schiff bazı'ın reaksiyonuna kolayca birincil aminler verir. Aromatik aldehitler normal ve düşük sıcaklıklarda yüksek verim elde etmek için uygun bir çözücü ile reaksiyona girer. Aromatik aminlerin aromatik aldehidlerle yoğunlaşmasında, amin grubuna para- pozisyonunda bir elektron çekici grubun varlığı reaksiyon hızını yavaşlatırken, aldehid grubu parapozisyondayken reaksiyon oranı artar (Obalı, 2010).

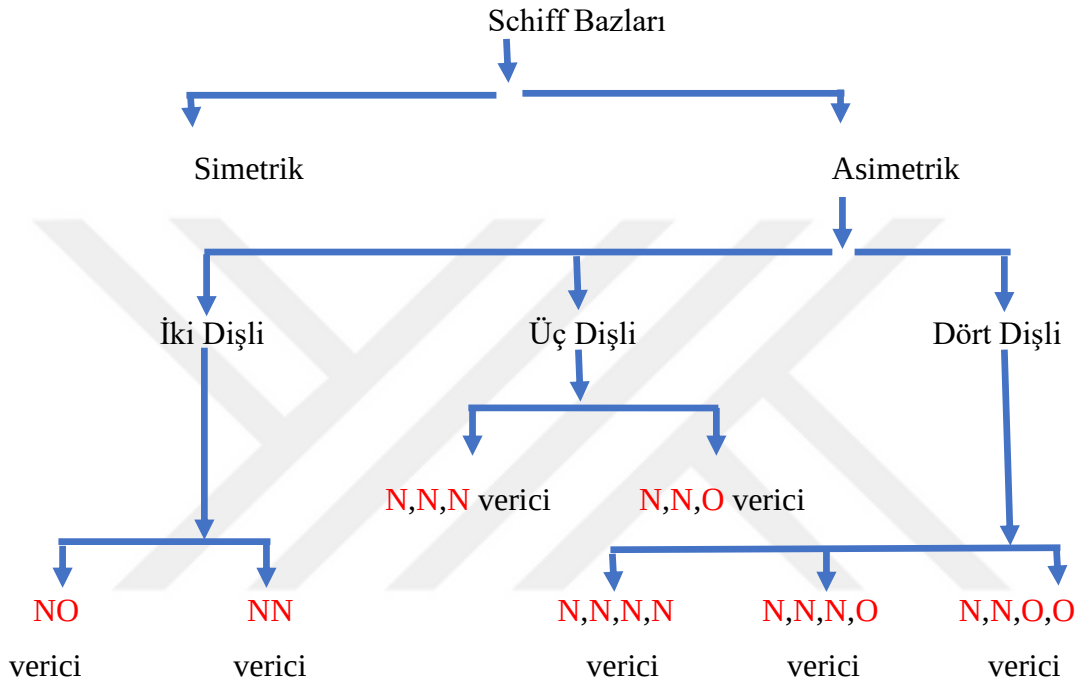
Aldehitler ve aminle çeşitli olduğunda, birden fazla Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Bununla birlikte, Schiff bazı iyi ligand olarak görülmemelidir. Schiff bazlarındaki güçlü ligandlar imin grublarına orto yapısındaki (-NH_2, -OCH_3,-SH,-OH) gruplar içerir (Koç, 2006).

Koordinasyon kimyasında Schiff bazları ligand olarak davranıyorlar. Merkez atomun yapısında verici atomlarla bağlanırlar. Yapısındaki verici atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligandlar olarak görev göreceklerdir. -SH,-OH gibi gruplar olduğu zaman, metal ile altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler oluşur (Pfeiffer ve ark., 1932).

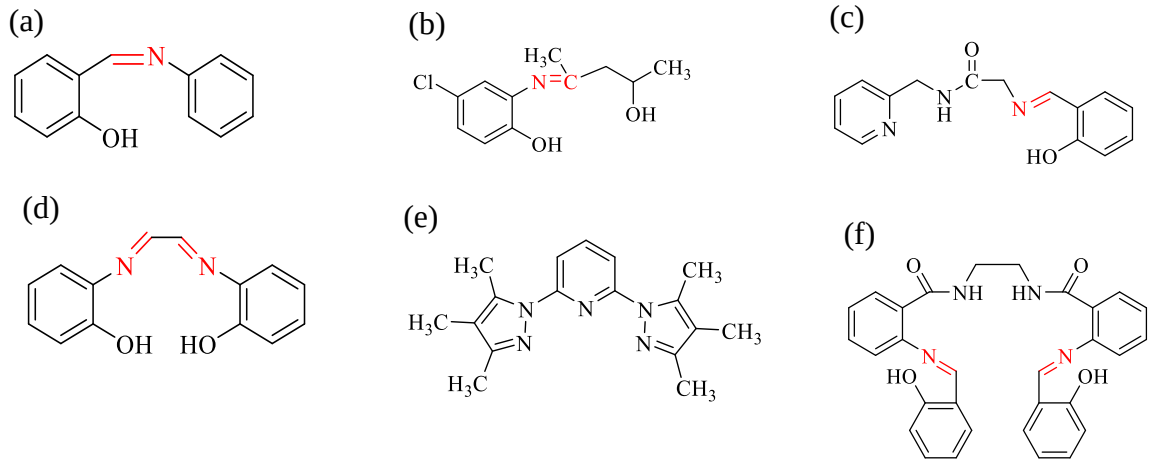
Schiff bazları ve metal komplekslerinin farklı kantitatif ve kalitatif değerlendirilmesinde, radyoaktif maddeleri zenginleştirmede, tıp ve plastik endüstrilerinde artan kullanımı nedeniyle, biyokimyasal faaliyetlerinden dolayı büyük ilgi çeken boya sektöründe tercih edilmektedir ve özellikle son zamanlarda birçok bilimsel alanda Schiff bazları ve metal kompleksleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Antiviral, antifungal, antibakteriyel, biyosensör, sıvı kristal, optosensör, kataliz, analitik kimya ve korozyonun önleme gibi alanlarda tercih edilir (Ourari ve ark., 2015).

1.1.1. Schiff Bazların Sınıflandırılması

Schiff bazı, N, S ve O verici atomların yardımıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. En iyi tanınan metal kompleksler : ON, ONO, ONN, ONNO, SNNS, NNNN verici atom yapıların sahiptirler (Yardan, 2010).



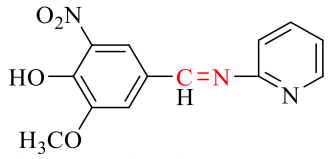
Sekil 1.3. Schiff bazları sınıflandırılması



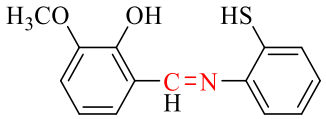
Şekil 1.4. Schiff bazı tipleri (a) ON, (b) ONO, (c) ONN, (d) ONNO, (e) NNN, (f) NNNN .

1.1.2. Schiff Bazların İsimlendirilmesi

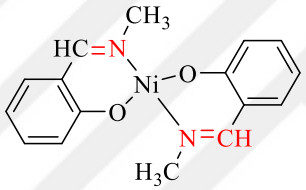
Schiff bazları literatürlerde birçok isimlendirme formu kullanmış. Aromatik bileşiklerin büyük bir kısmı salisilaldehit ve türevleri bileşikler ile sentezlendiğinden, bunlar benzilialdiimin, salisilaldiimin, salisiliden anilin veya imino formlarında adlandırılır (Özbülbül, 2006).



N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin



3-metoksi salisiliden-2-aminotiyofenol



Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)

Şekil 1.5. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

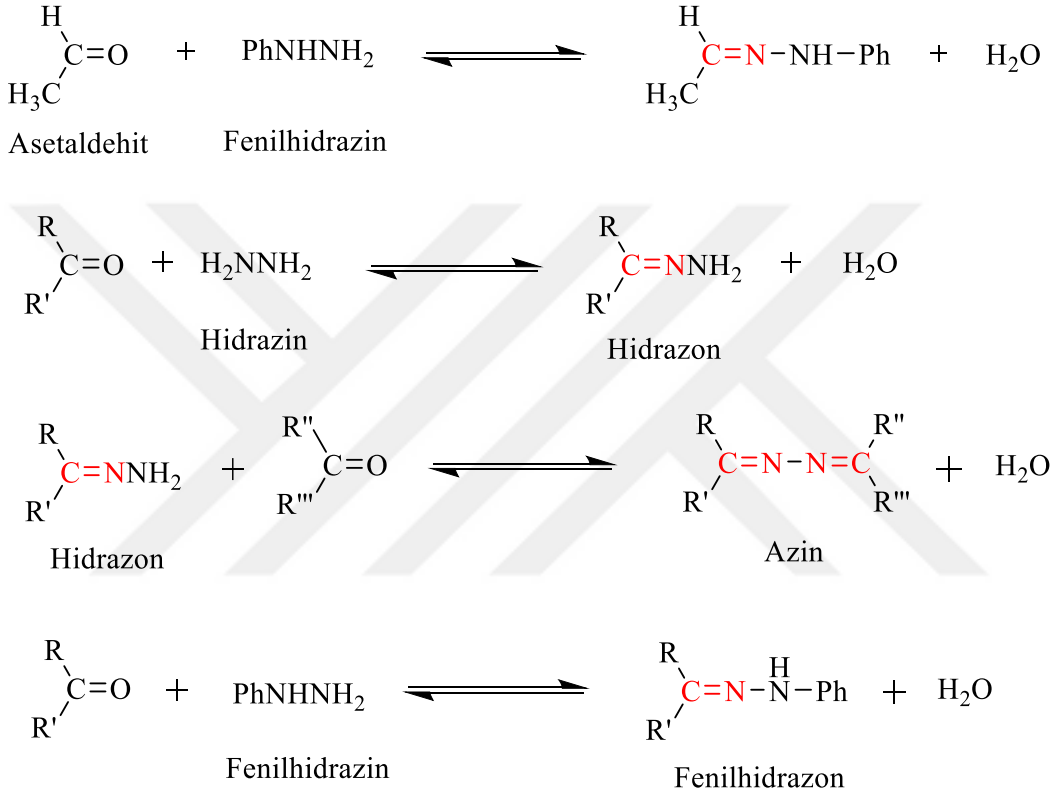
1.1.3. Schiff Bazı Hazırlanması

Schiff bazların hazırlanması ilk defa 19 yüzyılda Alman Kimyager Hugo Schiff tarafından bildirilmiştir. O tarihten bu yana iminlerin sentezi için çeşitli yöntemler tanımlanmıştır. Schiff tarafından bildirilen klasik sentez azeotropik damıtma altında bir aminle karbonil bileşiğinin kondenzasyonunu gerektirir. Daha sonra sistemde oluşan suyu tamamıyla uzaklaştırmak için moleküler kullanılmıştır. 1990'larda ortamdaki suyu uzaklaştırmak için tetrametilortosilikat ve trimetilortoformat gibi susuz çözücülerin kullanıldığı bir yöntem geliştirilmiştir.

Schiff bazı ligandları, aldehit ve aminler arasında kondenzasyon yoluyla kolayca hazırlanırlar. Farklı reaksiyon şartlarında ve farklı çözücülerde Schiff bazları sentezlenebilir. Etanol, genellikle geri soğutucu altında veya oda sıcaklığında meydana gelen reaksiyon şartları altında Schiff bazlarının hazırlanması için etkili bir çözücüdür (Cozzi, 2004).

1.1.4. Schiff Bazlarının Aldehit ve Ketonların ile Sentezi

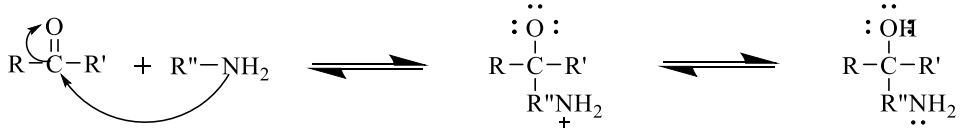
Ketonlar ve aldehit, aminler ile kondenzasyon ve katılma reaksiyonlarına girerler (Obalı, 2010).



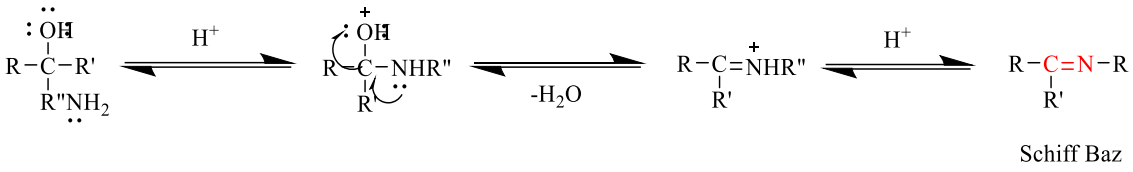
1.1.5. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Birincil aminler ile karbonil amin tepkimasdan elde edilen Schiff bazı iki aşamadan oluşur. İlk aşamada birincil amin ve karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara ürününü oluşturur. İkinci aşamada Schiff bazı, karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonu oluşur (Karataş, 2013).

İlk aşamada:



İkinci aşamada:



Şekil 1.6. Schiff bazları genel meknizması

1.1.6. Schiff Bazlarının Bazı Özellikleri

1.1.6.1. Schiff Bazların Kimyasal Özelliği

Schiff bazları zayıf bazlardır bu yüzden kuvvetli asitlerle çözünebilirler. Bu bazların tuz oluşturma oranı düşüktür. Aromatik aminlerle, fenollerle, suyla ve alkolle reaksiyon verirler (Kirk ve Othmer, 1953).

Schiff bazları amonyakla elde edilirse, zaman içinde polimere dönüşme ihtimalleri yüksektir. Amonyak değilde birincil aminler ile Schiff bazı eldesi gerçekleştirilirse polimerleşme ihtimalleri düşer. pH değeri imin sentezinde önemlidir. pH değeri düştükçe amin derişimide azalır. Aromatik aminler alifatik aminlerden daha güçsüz bazlardır. Schiff bazları, C ve N arasında çift bir bağdır. Ortaya çıkan bağ, azometin veya imin bağı olarak bilinir.

1.1.6.2. Schiff Bazların Fiziksel Özelliği

Sübstitüenti bulunmayan küçük molekül ağırlıklı alifatik iminler azot atomunda kolaylıkla polimerleştiklerinden dolayı literatürlerde iminler ile ilgili çok fazla bilgiye rastlanmaz. Asetaldimin ($CH_3CH=NH$) sıvı olarak elde edilmiş olup yüksek sıcaklıklarda katı trimer'e dönüşür ve kaynama noktası ölçülemez. Benzaldimin ($PhCH=NH$) kararsız bir yağ iken, benzofenon imin ($PH_2C=NH$) kararlı bir yapıya sahiptir. Azot atomunun sübstitüasyonu iminlerin kararlılığını fark edilir miktarda arttırır. Aminler iminler kadar bazik değildirler. Aromatik aldehit ve ketonların aminleri genellikle sarı renklidir. C=N sistemi ultraviole alanda absorbsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. C=N sisteminin IR gerilme bandları genellikle 1610–1635 cm^{-1} de görülmektedir (Duman, 2007).

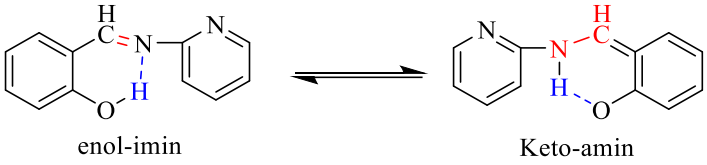
1.1.6.3. Schiff Bazlarının Tuz Oluşumu

Schiff bazı mineral asitlerle tuzları oluşturabilir, bu tuzlar su çözeltisinde hazırlaması ve tutulması kolay değildir. Azot atomunda yer değiştirmeye sahip olmayan iminler, bazlarla tuz oluşturabilir. İminlerin magnezyum ve lityum tuzlarının organometalik reaktiflerle nitril reaksyonu ile oluşturulduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle potasyum amid, benzaldimin ile potasyum tuzu oluşturmak için reaksiyona girer (Duman, 2007).



1.1.6.4. Schiff Bazlarındaki Molekül İçi Hidrojen Bağı

Moleküller arası veya moleküller içi hidrojen bağları olabilir. Orto-hidroksi grupları bulunduran aromatik aldehidlerden oluşan Schiff bazında iki çesit molekül içi hidrojen bağı (N•••• H-O ve N-H •••• O) vardır. Molekülün stereokimyasına bağlı olarak, imin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan azot imin ile OH grubu arasınd kısa hidrojen bağları oluşturulur. Hidrojen atomunun OH grubuna göreli olduğu belirli aralıklarda tamamıyla azot atomuna geçirilir. Başka bir deyişle, enol-imin ↔ keto-amin arasındaki denge esas olarak keto-amin tarafına dönüşür (Şekil 1.7.) (Ledbetter, 1982).



Şekil 1.7. enol-imin↔keto-amin dengesi

1.1.7. Schiff Bazların Oluşumuna Etki Eden Faktörler

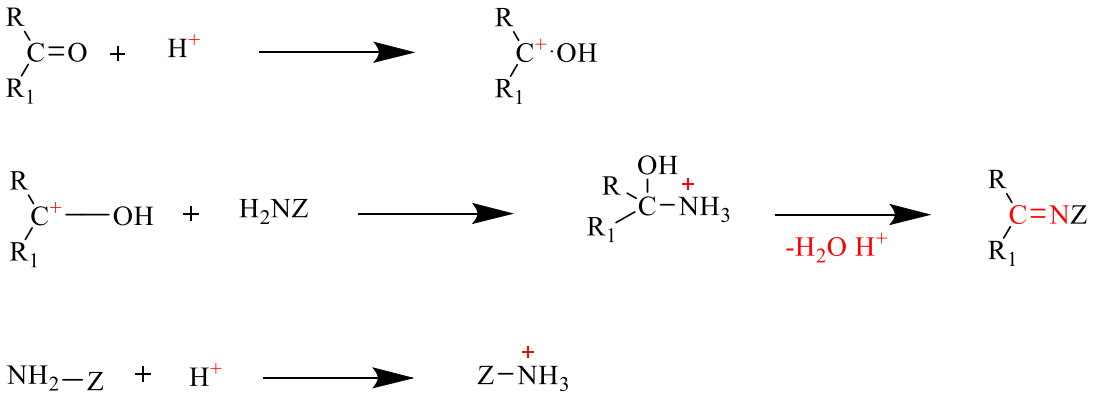
1.1.7.1. Sulu ortamın Schiff bazlara etkisi

Schiff bazları yoğuşma dengesi özellikle sulu veya kısmen sulu çözeltilerde değişiklik yapmaya eğilimlidir. Genellikle kondenzasyonlar suyun azeotropik oluşumu destilasyon tarafından ortamdan ayrılabildiği çözeltilerde üretilir. α-Konumunda sübstitüent içermeyen formaldehit gibi aldehitler genellikle aminle etkili bir şekilde yoğunlaşamazlar. Bu nedenle, önce oluşan iminler daha sonra polimerik veya dimerik yoğunlaşmaya giderler. Üçüncül alkil gruplarına sahip alifatik aldehitler ile aminler iyi bir kondenzasyon reaksiyonunu verirler.

α-Konumunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler, iyi verim sağlayan aminler ile bir kondenzasyon reaksiyonu oluşturabilirler. Oda sıcaklığında üçüncül alifatik aldehitler kantitatif miktarda imin sağlayabilir. Aromatik aldehitler tepkimesinda oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek kalmadan kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin oluşturmak konusunda aldehitler ketonlardan daha iyi reaksiyon verirler. Asit kataliz kullanılarak, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve uzun reaksiyon süresinde ortaya çıkan suyu uzaklaştırılması yoluyla verimli Schiff bazları elde edilebilir (Karaca, 2010).

1.1.7.2. Schiff bazına pH etkisi

Kondenzasyon tepkimelerın mekanizmas işlemi katılma–ayrılma tepkimesı yoluyla gerçekleştiği, azometin bileşiği oluşumu, ortamın pH değeri ile ilişkilidir. Tepkime pH'a bağlı olduğu mekanizmayı gösterebiliriz:



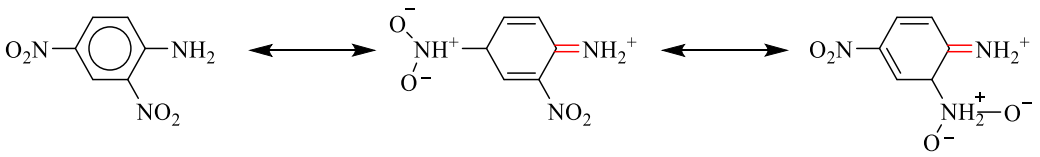
Şekil 1.8. pH değerine bağlı olarak kondenzasyon tepkimeleri gösteren mekanizma

H^+ tepkimelerde bir rol oynar; ama fazlasından kaçınmak gerektiği (Şekil 1.8.) (3) numaralı tepkimede görülmüştür. Nükleofile proton katılması nedeniyle, inaktif bir amonyum iyonu oluşturur. Böylece azottaki bağlanmamış elektron çiftini kaybeder ve bağlı olmayan bir çift elektron olmadığından, azot karbonil karbonuna bağlanamaz ve grup nükleofilik özellikler gösteremez. İyi sonuçlar için zayıf asidik ortam önemlidir. Bu nedenle reaksiyon zayıf asitler karbokatyon ile oluştuğu ve oluşan karbonil grubunun elektrofilik kuvveti arttığından, pH=4-5'de çalışılmalıdır.

1.1.7.3. Aromatikliğin Schiff bazlara etkisi

Aromatik aminlerin aldehitlerle ile reaksiyonunda, aromatik aminin para pozisyonunda NO_2 gibi çekici elektron sübstitüentler taşıması reaksiyon hızını azaltır. Çünkü azot üzerindeki bağlı olmayan elektron halkaya dağılmaktadır, bu da reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir.

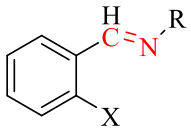
Fakat aynı reaksiyon aromatik aldehitlerle ile reaksiyon hızı artar. Çünkü ketonlar ve aromatik aldehitler çok kesin bir aldimin bağı oluşturabilir. Aromatik aminlerde halkaya elektron sağlayan gruplar olduğundan (-OH gibi) tepkime hızını yükseltmektedir. Schiff bazları üzerinde aromatik etkilerle ilgili reaksiyon (Şekil1.9.) (Karaca, 2010).



Şekil 1.9. Aromatikiğin etkisi Schiff bazlarda

1.1.8. Schiff Bazı Ligandları

Pfeiffer ilk olarak 1930'larda Schiff Bazı ligand olarak kullanmıştır (Pfeiffer1932). Genel olarak, bu ligandlar N ve O verici atomları içerir. Schiff bazlarında, en güçlü ligandlar, imin grubu orto- halinde $-NH_2$, -OH, $-OCH_3$ ve -SH gibi gruplar bulunduranlardır (Koç, 2006).

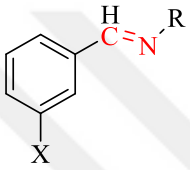


X= -OH, -NH_2, -SH, OCH_3, vb

Sekil 1.10. Schiff bazında orto durumu

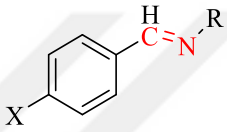
-NH_2, -OH, –OCH3 ve -SH gibi gruplar para veya meta durumunda ise .

(a)



X= -OH, -NH_2, -SH, OCH_3, vb

(b)

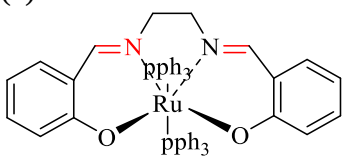


X= -OH, -NH_2, -SH, OCH_3, vb

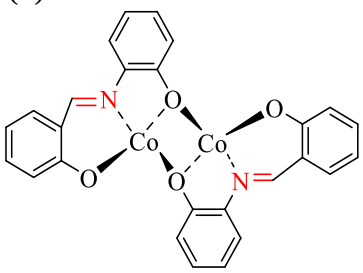
Sekil 1.11. Schiff bazında meta durumunda (a), ve para durumunda (b) sübstitüent Bulunması

Ligandın türüne, verici atomların sayısına, metal tuzu ile ligand, molar orana bağlı olarak çeşitli yapılarda çok farklı kompleksler elde edilebilir. Metal atomların sayısına göre kompleksleştirmede elde edilen kompleksler, mononükleer, dinükleer ve polinükleer olarak sınıflandırılır. Homonükleer kompleks, tek tip metal atomuyle gerçekleşir, kompleksleşmenin birden fazla metal atomu üzerinde meydana geldiği durumlarda, farklı metal atomları üzerinde kompleksler oluşursa kavramlar heteronükleer kompleksler orarak kullanılır (Şahin, 2007). Oluşan kompleks tiplerini örneklendirebiliriz (Şekil 1.12.a,b,c).

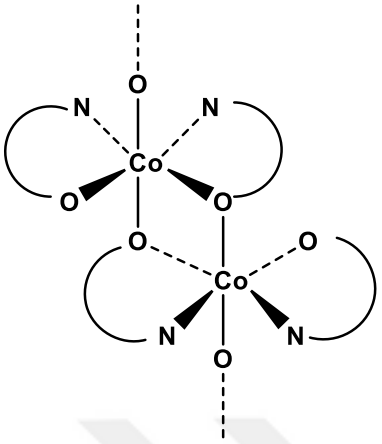
(a)



(b)



(c)

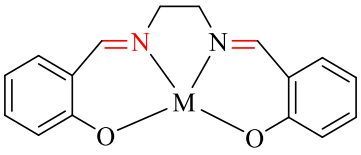


Şekil 1.12. a,b,c,. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks tipleri.

1.1.9. Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Schiff baz metal komplekslerinin sentezi için çeşitli metodler kullanılabilir. Bu metodler arasında üç metod öne çıkmaktadır. Birincisi sentezlenmiş Schiff bazı ligandı metal tuzu ile direkt etkileşime girmesidir, ikincisi aldehit (veya ketonun), amin ve metal tuzunun bir arada kondenzasyona tutulması, üçüncü ise aldehit komplekslerinin aminler ile kondenzasyonudur.

Önde gelen Schiff bazının metal komplesleri N,N'bis (salisilidin) etilendiamin (Salen) kompleksleridir. Koordinasyon kimyasında, Salen ligand olarak yaygın kullanılan moleküldür. Salisil aldehit ve bir diamin bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonu yoluyla elde edilen Salen ligandı, iki oksijen ve iki azotten oluşan dört dişli bir ligandtır.

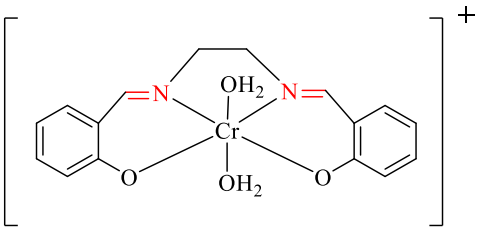


Sekil 1.13.Dört dişli salen kompleksi

"Saloph" ligandıda ONNO tipi liganda bir örnektir. Salisilaldehit ve o-fenilendiamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur. Saloph ligandının metal komplekslerinin birçok kullanım alanı vardır. Homojen katalizör ve sensör olarak yaygın kullanım alanına sahiptir (Sessler ve ark., 2006).

1.1.9.1. Schiff bazı katyonik kompleksleri

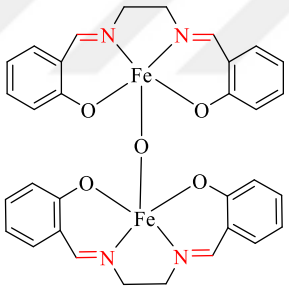
$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksi, katyonik komplekslerin örneğidir.$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleks oktahedral geometri bozulmasında su molekülleri (Kopel ve ark., 1998).



Şekil 1.14. Dört dişli salen katyonik kompleksi

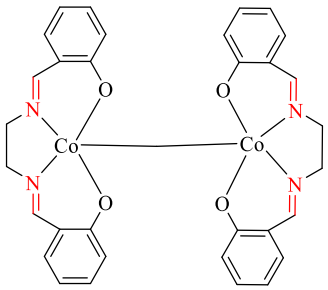
1.1.9.2. Schiff bazı köprülü kompleksleri

Köprülü komplekslere $[\{Fe(Salen)\}_2O]$ kompleksi örnek verilebilir (Şekil 1.15.) oksijen atomu ile köprü oluşturulmuştur (Srinivasan ve ark., 1986).



Şekil 1.15. Dört dişli salen köprülü kompleksi.

Şekil 1.16.'deki $[Co(Salen)]_2$ kompleksi monomerik yapı yerine dimerik yapıyı tercih etmiştir (Tümer ve ark., 1999).



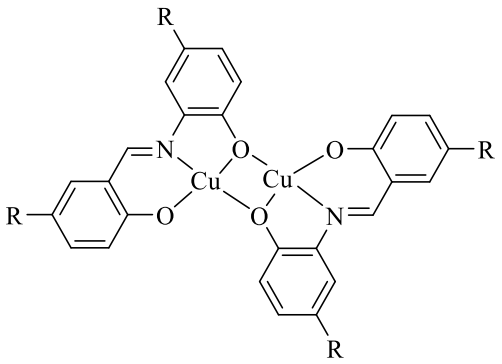
Şekil 1.16. $[Co(Salen)]_2$ dimerik metal kompleksi.

1.1.10. Schiff Bazında Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Schiff bazı metalinin Dörtlü koordine şelatları kare bir düzlem veya dört yüzlü bir yapıya sahiptir ve iki tip geometrik izomerleri sahiptir cis-trans (Garnovskii ve ark., 1993). Yapının geometrisi azota bağlı R grubu tarafından belirlenir. R grubu hacimi büyükse, düzlemsel geometrinin stabilitesi azalacaktır. Schiff bazı kompleksler tetrahedral oluşturma derecesi, aynı sterik ortamda ligandların merkezde atoma bağlıdır. Özel olarak Co^{+2} ve Ni^{+2} gibi bazı geçiş metal kompleksleri, çözelti içinde tetrahedral ↔ düzlemsel dengeye sahipken, katı halde yalancı tetrahedral veya bozuk düzlemsel yapı vardı (Işıklan, 1997).

1.1.10.1. Schiff Bazlarının Cu^{+2} Kompleksleri

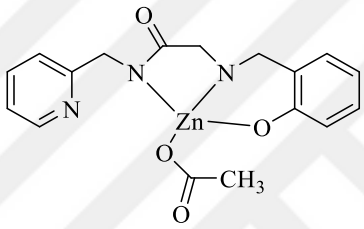
Cu^{+2}, tetrahedral veya kare düzlem yapı kompleksleri oluşturbilir. Metal komplekslerde Koordinasyon sayısı dört olan, magnetik duyarlılık ölçümlerinden dört yüzlü veya kare düzlem bir yapı olup olmadığına belirlenebilir. Buna rağmen Cu^{+2} d^9 sisteminde olduğundan, her iki durumda da kompleks paramanyetiktir. Böylece geometri, manyetik duyarlılık ölçümleriyle doğru bir şekilde belirlenemez. Araştırmalar Cu^{+2} komplekslerinin genellikle kare düzlem yapıda ve çözelti içinde yalancı tetrahedral komplekslerde olduğu belirtilmektedir (Işıklan, 1997). Elektrokimyasal yoluyla Cu^{+2} kompleksleri sentezlemek için kullanılabilir. Elektrokimyasal metodun özelliği (ML2) tipi komplekslerin hazırlanması ile karakterize edilir.



Şekil 1.17. Schiff bazı (Cu^{+2}) kompleksi

1.1.10.2. Schiff Bazlarının Zn^{+2} Kompleksleri

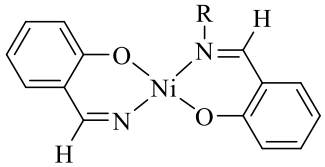
Zn^{+2} Schiff baz kompleksleri antibakteriyel özelliklere sahip olduğundan, bu tür komplekslerle ilgili çalışmalar artıyor. Birçok biyolojik çalışmada Zn^{+2} iyonu önemli bir rol oynamaktadır. Zn^{+2} içeren yaklaşık 20 enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında rol oynar. Bu sistemlerde Zn^{+2} iyonları verici atomlarla O ve N gibi dörtlü koordine olmasına rağmen koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral yapılardır (Işıklan, 1997). Zn^{+2} iyonları d^{10} düzende sp^3 hibritleşme ederek tetrahedral yapıda kompleksler veya sp^3d^2 hibritleşme ederek oktahedral yapıda kompleksler yapabilir (Zencir, 2005).



Şekil 1.18. Schiff bazı (Zn^{+2}) kompleksi

1.1.10.3. Schiff Bazlarının Ni^{+2} Kompleksleri

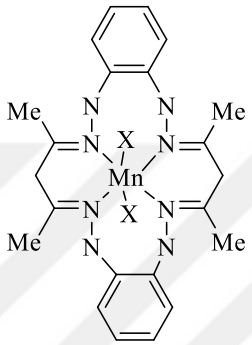
Ni^{+2} schiff baz kompleksleri antibakteriel özelliklere sahiptir. Ni^{+2}, dört yüzlü, oktahedral veya karedüzlem yapıda kompleksler sağlayabilir. Metal komplekslerinde koordinasyon sayısı dört olan, magnetik duyarlılık ölçümlerinden karedüzlem, dört yüzlü veya oktahedral yapının varlığını değerlendirebilir. Ni^{+2} d^8 düzende olduğu için, karedüzlem komplekslerinde diyamanyetik, tetrehedral ve oktahedral komplekslerin de paramanyetiktir (Ağlamış, 2010). Ni^{+2} iyonları d^8 düzende olduğundan sp^3 hibritleşme yaparak dört yüzlü, dsp^2 hibritleşmes yaparak karedüzlem ve sp^3d^2 hibritleşmes yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler (Işıklan, 1997).



Şekil 1.19. Schiff bazı (Ni^{+2}) kompleksi

1.1.10.4. Schiff Bazlarının Mn^{+2} Kompleksleri

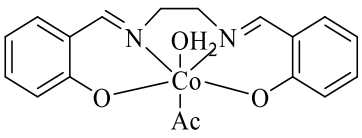
Yüksek spinli olan Mn^{+2} kompleksleri yüksek magnetik momente sahiptirler. Düşük spinli komplekslere ise çok az rastlanır. En çok bilinen kompleksleri ise dört ve altı koordinasyon sayılı komplekslerdir. Çok az da olsa beş koordinasyonlu ve üç dişli ligantlarla yaptığı düşük spinli kompleksler de literatürlerde yer almaktadır (Tezcan, 1990).



Şekil 1.20. Schiff bazı (Mn^{+2}) kompleksi

1.1.10.5. Schiff Bazlarının Co^{+2} Kompleksleri

Pfieffer 1933'de hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co^{+2} komplekslerini açık havada beklettiğinde renginin kırmızıdan siyaha kaydığını açıkladı. Pfieffer ile arkadaşı tsumaki yaptıkları araştırma sonucu bu maddelerin renk bozulmasının sebebi maddenin oksijen absorblamasına bağlı ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaştırılabileceğini açıkladılar. Araştırmadan sonra, potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olarak Schiff bazlarının Co^{+2} kompleksleri büyük ilgi çekmeye başladı. Komplekslerin oksijen taşıma, fiziksel durumlarına ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ-peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu bir O_2 molekülü bağlayabilmektedir. Bağlanmadaki artışı basıncı arttırarak ve sıcaklığı düşürerek sağlamak mümkündür. Ayrıca moleküler oksijen bağlanması $CHCl_3$, toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır (Zencir, 2005).



Şekil 1.21. Schiff bazı (Co^{+2}) kompleksi

1.1.11. Schiff Bazı Kullanım Alanları

Renkli maddeler oldukları için Schiff bazlarının yapısındaki gruplar nedeniyle elde edilen metal kompleksleri, boya sektöründe ve özellikle tekstil endüstrisinde boya maddesi olarak kullanılır (Serin, 1980).

Schiff bazı ilaç ve parfüm endüstrisinde, sentetik patlayıcıların hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı ve antioksidan olarak kullanılır. Genellikle renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu tür özellikler boya endüstrisinde önemlidir. Bu bileşiklerin sentetik formda oksijen taşıyıcılarının yanı sıra enzimatik tepkimelerde ara ürün oluşturması gibi özelliklerin yanında bazı metal iyonuna seçici ve belirli reaksiyonlar, analitik kimyada uygulamalara sahiptir. Bu özellikler sayesinde, metallerle karmaşıklıkları nedeniyle, karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metal miktarlarının belirlenmesinde de kullanılırlar (Duman, 2007).

Bazı Schiff komplekslerinin antikanser aktivitesi tıp dünyasındaki önemini arttırdı ve kansere karşı mücadelede reaktif bir ajan olarak kullanılmasına izin verdi (West ve Pannell, 1989). Özellikle kemoterapi alanında aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri kullanılmaktadır (Singh ve Rana, 1986). Schiff bazı kompleksleri tarım alanında ve sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak bazı metal kompleksleri, televizyon, uçak sanayinde, dijital saatlerin göstergelerinde, bilgisayar ekranlarında ve diğer birçok sanayi dalında kullanılmaktadır (Öztürk, 1998).

1.1.12. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri

1.1.12.1. UV-Vis Spektroskopisi

Görünür bölgenin mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları inceler ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığındadır; 100-200 nm aralığı Vakum UV'dir, 200-400 nm aralığı UV'dir (veya UV'ye yakındır) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir madde görünür bölgede emilirse renklidir ve tamamlayıcı renkte emdiği renkte gösterir. Örneğin viyolede emilen bir bileşik yeşildir.

Schiff bazı C=N sistemi ultraviyole alanda absorbsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil gruplarıyla konjugasyon absorbsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve ketonların genellikle sarıdır (Smith, 1966).

UV-Vis spektrumunda Schiff bazları incelenirse 210-400 nm arasında iki pik vermiştir. Tablo 1.1.'de gösterilmiştir.

n → π* geçişleri	**280-400 nm**
hidrojen bağı C=N grubu	**400 nm**
π-π* geçişleri	**210-272 nm**

Tablo 1.1. Schiff bazlarının UV-Vis Spektrumları

1.1.12.2. Floresans Spektroskopisi

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışınının şiddeti, hem molekül hem de kimyasal çevreye bağlıdır. Floresansı etkileyen faktörler genel olarak polarite, pH, basınç, sıcaklık, viskozite, iyonlar, elektrik potansiyeli, yapısal faktörler, moleküler katılık ve çözücüdür.

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı absorbe etmesi gerekmektedir. Bu absorbans ne kadar yüksek olursa yayılan floresansın şiddeti o kadar kuvvetli olur.

Basit alifatik yapılı bileşikler absorbladıkları enerjiyi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans özellik göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amitler, esterler gibi π bağlı hetero atom içeren bileşikler zayıf floresans özellik gösterirler. Polienler ve aromatik bileşikler ise kuvvetli floresans gösteren bileşiklerdir.

Bir bileşiğin floresans özellik göstermesi için, spektrumun UV bölgesinde veya görünür bölgesindeki ışığı absorblaması gereklidir. Birçok kromofor 200 nm üzerindeki ışığı absorblarken, sadece konjüge π elektron sistemine sahip olanlar absorblanan enerjiyi emisyon olarak yayabilirler. Özellikle, en düşük enerjili elektronik geçişleri π → π* olan moleküller şiddetli floresans özellik gösterirler ve yüksek ε değerine sahiptirler. Basit alifatik bileşikler, 200 nm üzerindeki ışığı absorblarlar. Bu enerjilerini foto-ayrışmada, reaksiyonda ya da radioaktif olmayan başka işlemlerde harcarlar ve floresans özellik göstermezler. π-bağı bulunduran heteroatomlu kromofor grubu (ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler, amitler, esterler, azo ve nitro bileşikler vb.) içeren molekülün en düşük enerjili geçişleri n → π* dir. Bu maddeler genellikle etkili bir iç dönüşüm gösterirler ve çok düşük floresans etkinliğine sahiptirler.

1.1.12.3. Infrared (IR) Spektroskopisi

Işık dalgaların, madde ile etkileştiğinde, elektrik alan bileşeni, infrared spektroskopinin temelini oluşturur. İnfrared spektroskopisine, kısaca titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun nedeni, infrared ışının, madde tarafından soğurularak moleküllerine titreşim hareketi yaptırmasıdır. Maddeye gönderilen ışının belli bir miktarı soğurulur, belli bir miktarı ise yansır ya da geçer. Işının soğurulma miktarı, maddenin yapısına ve gönderilen ışının dalga boyuna bağlıdır. Geçen ışığın şiddeti, dalga sayısının fonksiyonu olarak çizilerek infrared spektrumu elde edilir.

Geçis metal komplekslerinin IR spektrumlarında metal-ligand titreşim bantları uzak-IR'de (650–500cm^{-1}) görünür. Metal-azot (M-N) titreşim bantları amin komplekslerinde 500–650 cm^{-1} de ortaya çıkar(Djebbar-Sid ve ark., 2001). Asetonil aseton ve türevlerinin metal kompleksleri ile yapılan çalışmalarında metaloksijen (M-O) titreşim bandları 500–400 cm^{-1} aralığında, metal-kükürt (M-S) titreşim bandı 420–440 cm^{-1} arasında bulunmuştur (Burger ve ark., 1965). Sulu komplekslerde ise su molekülü, koordinasyon suyu halinde veya kristal suyu halinde bulunur.

Su molekülü koordinasyon halinde ise –OH düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşim bantları 650–880 cm^{-1} aralığında ortaya çıkar. Eğer su molekülü kristal suyu halinde ise zayıf hidrojen köprüleri vardır. Suyun gerilme titreşimleri 3350–3200 cm^{-1} aralığında, eğilme titreşimleri 1630-1600 cm^{-1} aralığında ortaya çıkar (Gül ve Bek roğlu, 1982).

Azometin taşıyan çok sayıda bileşiğin incelenen IR spektrumlarında karbonda ve azotta değişik sübstitüentler bulunmasına ve konjugasyona göre C=N gerilim bandının 1610-1670 cm^{-1} arasında çıktığı görülür. Witkop aromatik Schiff bazlarında C=N gerilim bandının 1626-1639 cm^{-1} arasında olduğunu ortaya koymuştur (Witkop ve Beiler, 1954).

Tablo 1.3'te IR spektrumu Schiff bazları C = N çift bağ gerilim titreşim frekansı ve diğer bağ titreşim bağları ile yapı tayini gösterilmektedir.

Grup	**Titreşim frekansı, cm^{-1}**
-C=N-	1690-1600
N-H	3500-3350, 1600
C=O	1750-1650
C-N	1400
C=C	1610-1670

Tablo 1.3. Bazı grupların **IR** Spektrumlarındaki frekansları

Sousa, Cloughert ve Wyman inceledikleri on yedi anilin'in frekansının 1631-1613 cm^{-1} olduğunu keşfetmişlerdir (Patai, 1970).

BİLEŞİKLER	**(cm^{-1})**
N-benzilidianilin	1631
N-(2-hidroksi)benzilidianilin	1622
N-(4-hidroksi)benzilidianilin	1629
N-(4-metoksi)benzilidianilin	1630
N-(2-nitro)benzilidianilin	1621
N-(4-asetilamino)benzilidianilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzilidianilin	1626
N-benzilidianilin-2-aminofenol	1629
N-benzilidin-N'-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzilidin-2-aminofenol	1624
4-(dimetilamino)benzilidin-2-aminofenol	1613

Tablo 1.2. IR spektrumları aromatik Schiff bazlarının **(cm^{-1})**

1.1.12.4. NMR Spektroskopisi

Çekirdeklerin manyetik alanda radyo dalgalarını soğurarak rezonans olmasına dayanan spektroskopi yöntemine, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi denir. NMR analizlerinde, bir molekülün yapısında bulunan kimyasal çevreleri farklı (özdeş olmayan) çekirdekler, dış manyetik alanla farklı şekilde etkileştiklerinden, farklı frekanslarda rezonans olurlar, böylece spektrumda farklı yerlerde ve farklı şekillerde sinyaller verirler. Buna kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası mevcuttur.

Schiff bazları yaygın olarak aldehit ve amin uçlu bileşiklerin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Hedeflenen bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu alındığında, 10 ppm civarında aldehit protona ait pikinin görülmesi ve 8-9 ppm civarında HC=N ' ye ait yeni proton pikinin görülmesi, Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunun bir kanıtıdır.

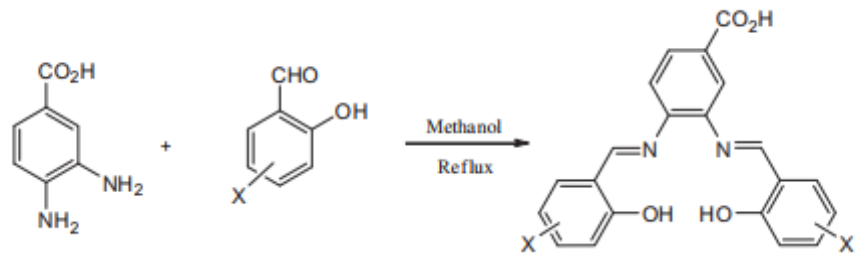
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Madha ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları çalışmada, N_3O_2 ve N_4O_2 donörlerinden yeni altı mononükleer bakır (II) kompleksleri serisi sentezlemişlerdir . Schiff baz ligantları çeşitli spektral yöntemler ile karakterize edilmiş. Geometrisi kompleksler UV-Vis, EPR ve DFT hesaplamaları kullanılarak belirlenmiştir. N_3O_2 donör kompleksleri (1-3) kare piramidal geometriye uyar ve kalan N_4O_2 donör kompleksleri (4-6) bakır (II) çekirdeklerinin etrafındaki bozulmuş oktahedral geometri göstermişlerdir (Madha ve ark., 2017).

Oğuzhan ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları çalışmada, yeni bir Schiff bazı ligandı ve bazı geçiş metal kompleksleri elde etmiş. Tüm kompleksler için ligand metal oranı 1: 2 bulunmuş. Ni (II), Co (II), Zn (II) ve Cu (II) kompleksleri dört yüzlü geometriye sahip. Bileşiklerin yapıları karakterize etmek için FT-IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, elemental analiz ve UV spektroskopisi, manyetik duyarlılık ölçümler kullanmış. Ayrıca ligandların ve komplekslerin termal karakterizasyonunu gerçekleştirmek için TGA tekniğini kullanmışlar (Oğuzhan ve ark.).

Yılmaz' ın (2016) yaptığı çalışmada, üç yeni Schiff bazı bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler karakterizasyonu için FT-IR, NMR ve Uv-Vis spektroskopisi metodu kullanmış. UV-Vis'in görünür bölgesindeki sentezlenmiş bileşiklerin aktivitesi, dimetilsülfoksit, aseton ve 1,4-dioksan çözücülerde incelenmiştir (Yılmaz, 2016).

Mohammadi ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları çalışmada, bazı yeni tetradentat Schiff baz ligandları (H_3L), 3,4-diaminobenzoik asidin 2-hidroksibenzaldehit türevleriyle yoğunlaştırılmasıyla hazırlamışlardır. 3,4-bis ((E)-2,4-dihidroksibenzilidene amino)benzoikasit (H_3L^1), 3,4-bis ((E) -2-hidroksi-3-metoksibenzilideneamino) benzoik asit (H_3L^2) ve 3,4-bis ((E) -5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino) benzoik asit (H_3L^4). Ek olarak, bir tetradentat Schiff baz ligand 3,4-bis ((E) -2-hidroksibenzilidenamino) benzoik asit (H_3L^3) ve kompleksleri sentezlemişlerdir. Ligandların metal kompleksleri karşılık gelen metal asetat ile reaksiyonundan elde edilen iyi verimlerle hazırlamişlardır. FT-IR, ^{1}H NMR, Kütle spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisine ile aydınlatılmıştır (Mohammadi ve ark., 2014).

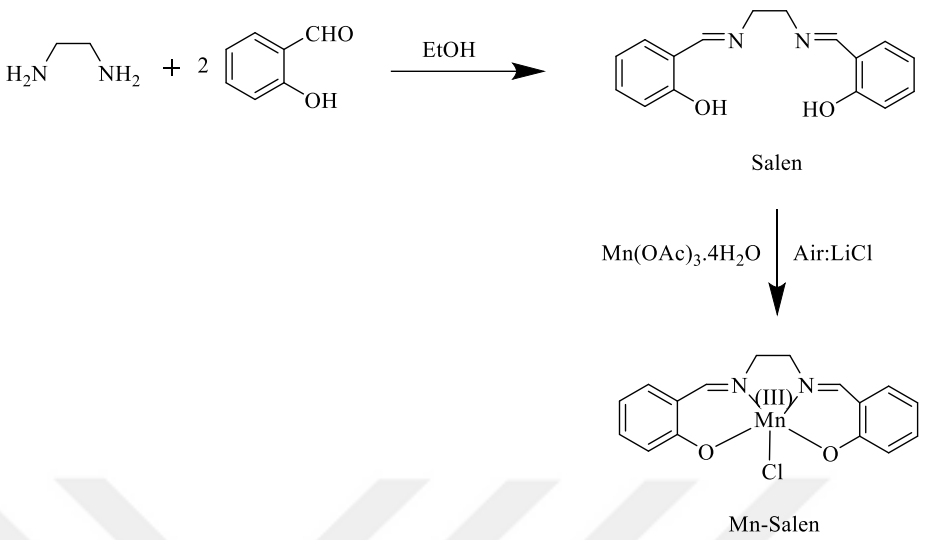


Obali ve Uçan' ın (2012) yaptıkları çalışmada, Aromatik kromoforlar; piren, fenantren, antrasen, naften ve benzen-bağlı Schiff bazı ligandları ve bunların demir (III) / krom (III) Salen ve Saloph başlıklı kompleksleri sentezlemişlerdir. Bileşikler, ^{1}H-NMR Spektroskopisi, Manyetik Duyarlılık, FT-IR Spektroskopisi, Elementel Analsis, TG / DTA ölçümleri ile aydınlatılmıştır (Obali ve Ucan, 2012).

Taşkın ve arkadaşlarının (2012) yaptıkları çalışmada, 2.2'-[etan-1,2-diilbis (oksi)] dibenzaldehid bileşiği sentezlemişlerdir. Bu bileşikin 2-aminofenol ile reaksiyon sonucu yeni Schiff bazı ligandı (LH2) hazırlamışlar. Bu Schiff bazı ligandı ile asetat tuzları reaksiyona sokularak kompleksleri elde edilmiş. Element analizi, FT-IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis,^{13}C-NMR, manyetik moment ve termogravimetrik analiz Schiff bazı ve komplekslerinin yapılarını aydınlatılmıştır (TAŞKIN ve ark., 2012).

Obalı (2010) hazırlamış olduğu yüksek lisans tezinde floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları ve bu ligandların FeSalen, FeSaloph, CrSalen ve CrSaloph kapanma komplekslerini oluşturmuştur. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerinin floresans özellikleri Lüminesans Spektrometresi'nde incelenmiş. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR, ^{1}H-NMR, Manyetik Süsseptibilite, UV-Vis ile aydınlatılmıştır (Obalı, 2010).

Roy' ın (2009) yaptığı çalışmada, yeni bir kiral amino asit Schiff baz ligand (Salarg) ve onun metal kompleksi (Mn-Salarg), iki tür asimetrik α-, ε-NH_2 grubu ile doğal olarak oluşan bir kiral diamin olan $_{L}$-Arginin kullanılarak sentezlemiştir. Bu yeni Salarg-ligand ve Mn-Salarg kompleksi, ultraviyole, floresan ve kızılötesi spektroskopi yardımıyla karakterize edimiştir (Roy, 2009).



Qin ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada, üç Paeonol Schiff baz ligandının ve onların Zn (II) komplekslerinin sentezi rapor edilmiştir. Komplekslerin tamamı FT-IR, ^{1}H-NMR ve molar iletkenlik ile aydınlatılmıştır . Deney sonuçları, üç Zn (II) kompleksinin, oda sıcaklığında DMF çözeltisi ve katı halde parlak flüoresans yayabildiğini göstermiştir (Qin ve ark., 2009).

Koç ve Uçan' ın (2008) yaptıkları çalışmada, N,N-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH2) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin (SalophH2) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Nitro köprülü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadır. Bu kompleks yapılarda zayıf antiferromanyetik özelliğin molekül içi değişiminde nitro grubu köprü olarak rol oynamaktadır (Koc ve Ucan, 2008).

Karataş (2007) hazırlamış olduğu yüksek lisans tezinde siyanür klorürü 4- aminobenzoik asit ile reaksiyona tabi tutarak tek yönlü bileşik sentezlemiştir. Sentezlenen tek yönlü bileşik [{Fe(salen)}$_2$O] ile kapatma reaksiyonu ile kompleks sentezlenmiştir. Elde edilen kompleks çeşitli amin ile reaksiyonundan polimerik schiff bazları sentezlemiştir. Elde olan polimerik ligand ve metal komplekslerinin yapıları ise ^{1}H-NMR, FT-IR, elementel analiz ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Karataş, 2007).

Golcu ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, bazı Schiff bazları sentezlenerek Cd(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Komplekslerin yapıları ve biyolojik aktiviteleri incelenmiş. Kompleks kararlılıkları ise elektrokimyasal metodlarla tespit edilmiştir. Cd(II) içeren Schiff bazı kompleksleri kuvvetli baz varlığında dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisi ile yoğun bir kimyasal ışıldama reaksiyonu gösterdiği bulunmuştur (Golcu ve ark., 2005).

Raman ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları çalışmada, Nötr tetradentat N_2O_2 tipi Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) ve VO (II) kompleksleri, alkol ortamında o-fenilendiaminin asetoasetanilit ile yoğunlaştırılmasıyla oluşturulan bir Schiff bazı kullanılarak sentezlenmiştir. Tüm kompleksler mikroanalitik verileri, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, IR, UV-Vis ^{1}H-NMR ve ESR spektrumlarına göre karakterize edildi. IR ve UV-Vis spektral verileri, sırasıyla oktahedral ve kare piramidal geometriye sahip Mn (II) ve VO (II) şelatları hariç tüm komplekslerin kare düzlemsel olduğunu göstermektedir (Raman ve ark., 2001).

Charles ve arkadaşlarının (1999) yaptıkları çalışmada, 2,5-dihidroksibenzaldehit ile 1,2-diaminoetan, trans-1,2-diaminosiklohekzan ve 1,2-diaminobenzenin reaksiyonu sonucu değişik Schiff bazlarını ve bunların Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını kütle spektroskopisi, ^{1}H-NMR, IR, elementel analiz ve elektrokimyasal ölçümlerle aydınlatmışlardır (Charles ve ark., 1999).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Sigma Aldrich, Alfa Aesar ve Merck' ten temin edilmiştir Bu maddeler; 1,5-Diamino-naphthalene, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid, 3,4-Diamino benzoik asit, $NiCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.2H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Fe(CH_3COO)_2$, $MnCl_2.4H_2O$, etanol, metanol, asetonitil, diklorometan, DMSO, kloroform, aseton'dur.

3.2. Kullanılan cihazlar

- ✓ FT-IR Spektrometresi: FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ ^{1}H-NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Lüminesans Spektrometresi: Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ UV-Vis Spektrometresi: Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Schiff Bazlarının Sentezi

4.1.1.[Bis(2-hidroksi-3-metoksi benzilimino) 1-5-naftalin](L1)

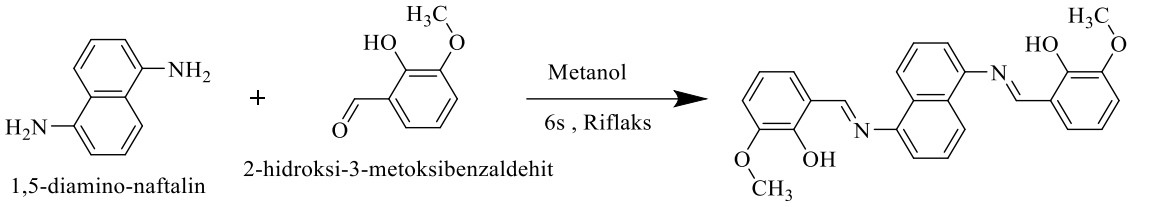
0,76 g (5.10^{-3} mol) 1,5-diamino-naftalin alınarak 20 mL metanol çözüldü . Üzerine 0,76 g (5.10^{-3} mol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit 10 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 80°C'de 6 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı sonra ürün süzüldü, metanol ile yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu kristal halde oluşan ligandların yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı.

E.N: 222 ^{o}C

Renk: Açık sarı

FT-IR (cm^{-1}): 1603(C=N), 3051(C-H), 2933(CH_3), 1249(C-O-C), 3070(O-H).

^{1}H-NMR(DMSO-D6): 8.138(HC=N), 3,323-3.845(O-CH_3), 9.038(C-H), 6.955-7.176-7.345-7.509-7.528(Ar CH), 13.08(OH····N).



1,5-diamino-naftalin

2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit

Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin

4.1.2. [3,4-bis ((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit](L2)

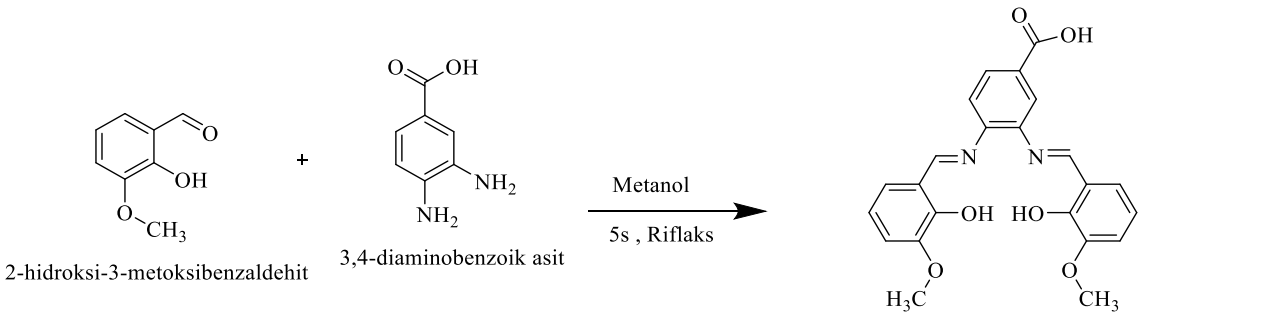
1,52 g (10^{-2} mol) 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid alınarak 10 mL metanol çözüldü. Üzerine 0,76 g (5.10^{-3} mol) 3,4-diaminobenzoik asit 40 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 80°C'de 5 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırıldı sonra ürün süzüldü, metanol ile yıkandı, vakumlu etüvde kurutuldu kristal halde oluşan ligandların yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR ile aydınlatıldı.

E.N: 233 ºC

Renk: Koyu sarı

FT-IR (cm^{-1}): 1606(C=N), 2933(C-H), 2834(CH_3), 1250(C-O-C), 3379(O-H), 1335(COOH).

^{1}H-NMR(DMSO-D6): 8.892(HC=N), 3.330-3.804(O-CH_3), 12.429(COOH), 6.756-6.903-7.114-7.319-7.611(Ar CH), 12.20(OH····N).

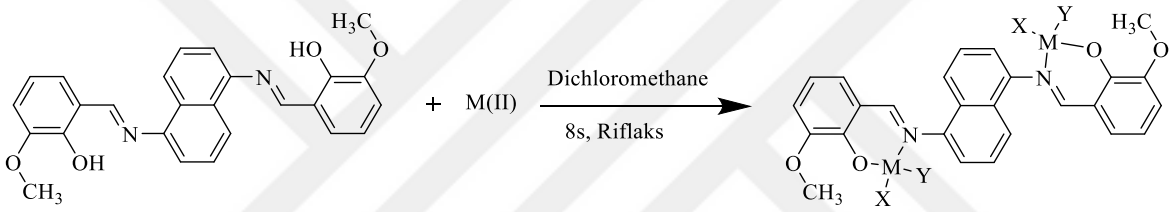


2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit + 3,4-diaminobenzoik asit → 3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit

4.2. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

4.2.1. [Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin] (L1) metal kompleksleri

0,213g (5.10^{-4} mol) Bis(2-hidroksi-3metoksi benzilimino)1-5-naftalin (L1) alınarak 100 mL lik balonda 15 mL diklormetan da çözülerek, üzerine ayrı ayrı sırasıyla metal tuzlarından 5.10^{-4} mol (0,238g $NiCl_2.6H_2O$, 0,176g $CuCl_2.6H_2O$, 0,238g $CoCl_2.6H_2O$, 0,219g $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, O,174g $Fe(CH_3COO)_2$ ve 0,197g $MnCl_2.4H_2O$) 20 mL diklormetan da çözülerek ilave edildi ve karışmları 8 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Meydana gelen çökeltiler vakum altında süzülerek soğuk diklormetan ile yıkandı ve 60 ^oC da vakumlu desikatörde kurutuldu. 400^oC in üzerinde bozunan ve değişik tonlarda kahve rengi renkte kompleksler elde edildi.

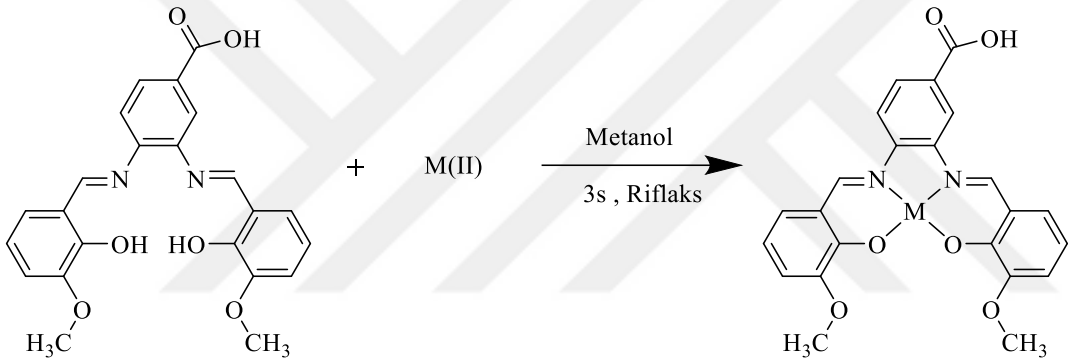


M	X	Y
Ni(II) Cu(II) Co(II) Mn(II)	Cl^-	H_2O
Zn(II) Fe(II)	AcO^-	H_2O

No	Bileşikler	Molekül Formülü	[M_A]	Renk	E.N (^oC)
1	[Ni(L1)]	$C_{26}H_{24}Cl_2Ni_2N_2O_6$	548,77	Toprak rengi	>400
2	[Cu(L1)]	$C_{26}H_{24}Cl_2Cu_2N_2O_6$	658,48	Açık kahve	261
3	[Co(L1)]	$C_{26}H_{24}Cl_2Co_2N_2O_6$	649,25	Kahve rengi	370
4	[Zn(L1)]	$C_{34}H_{32}Zn_2N_2O_{12}$	791,39	Beyaz rengi	255
5	[Fe(L1)]	$C_{34}H_{32}Fe_2N_2O_{12}$	772,32	Koyu kahve	>400
6	[Mn(L1)]	$C_{26}H_{24}Cl_2Mn_2N_2O_6$	641,26	Kırmızı	>400

4.2.2. [3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] (L2) metal kompleksleri

100 mL ' lik balonda 0,21g (5.10^{-4} mol) L2 alınarak 10 mL metanolde çözülerek üzerine ayrı ayrı sırasıyle metal tuzlarından 5.10^{-4} mol (0,119g $NiCl_2.6H_2O$, 0,088g $CuCl_2.6H_2O$, 0,119g $CoCl_2.6H_2O$, 0,109g $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, 0,087g $Fe(CH_3COO)_2$ ve 0,098g $MnCl_2.4H_2O$) 10 mL metanolde çözülerek ilave edildi. Karışımlar 3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı, oluşan çökeltiler vakum altında süzüldü ve soğuk metanol ile yıkandı kompleks maddeler vakumlu desikatörde kurutuldu.



M(II): Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(II) ve Mn(II)

No	Bileşikler	Molekül Formülü	[M_A]	Renk	E.N (^oC)
1	[Ni(L2)]	$C_{23}H_{18}NiN_2O_6$	477,10	Koyu kahve	>400
2	[Cu(L2)]	$C_{23}H_{18}CuN_2O_6$	481,95	koyu kahve	261
3	[Co(L2)]	$C_{23}H_{18}CoN_2O_6$	477,34	Kahve rengi	370
4	[Zn(L2)]	$C_{23}H_{18}ZnN_2O_6$	483,79	Turunçu	255
5	[Fe(L2)]	$C_{23}H_{18}FeN_2O_6$	474,25	Siyah	>400
6	[Mn(L2)]	$C_{23}H_{18}MnN_2O_6$	473,34	Toprak rengi	360

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu lisansüstü çalışmada çıkış maddesi olarak iki ayrı kimyasal bileşik kullanılmıştır. Bunlardan biri 1,5-diaminonaftalin diğeri de 3,4-diaminobenzoik asittir. Bu maddeler 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucunda iki ayrı Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu Schiff bazlardan birincisi 1,5-diaminonaftalin ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit 'in (1/2) oranında pH=5 de reaksiyonu sonucunda elde edilen bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino)1-5-naftalin ligandı (**L_1**) elde edilmiştir. Ayrıca 3,4-diaminobenzoik asit ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit in (1/2) oranında pH=5 de reaksiyonu sonucunda sentezlenen 3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino) benzoikasit ligandı **(L_2)** elde edilmiştir. L_1 ve L_2 ligandlarının ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve Flouresans ölçümleri yapılmıştır.

5.1. ^{1}H-NMR, FT-IR ölçümleri

L_1 ligandının ^{1}H-NMR çalışmalarına bakıldığında kimyasal kayma değerleri şu sekildedir, (Şekil 1.1) 3,32 ve 3,84 ppm lerde iki (–O-CH_3 6H), 6,95-8,13 ppm ler arasın da değişik (Ar-H, 12H), 8,03 ppm de (HC=N, 2H) ve 13,08 ppm de (HO…N, 2H) gözlenmiştir. **L_1** ligandının FT-IR değerlerine bakıldığında ligandı oluşturan 1,5-diaminonaftalin deki NH_2 bandı kaybolmuş, aynı zamanda 1700 cm^{-1} de görülmesi gereken aldehit in C=O bandı C=N bandına dönüştüğü için 1603 cm^{-1} de gözlenmiştir .

L_1 ligandının metal komplekslerinin [$L1Ni_2Cl_2(OH)_2$], [$L1Co_2Cl_2(OH)_2$], [$L1Mn_2Cl_2(OH)_2$], [$L1Fe_2(AcO)_2(OH)_2$], [$L1Cu_2Cl_2(OH)_2$] ve [$L1Zn_2(AcO)_2(OH)_2$] sentezlenip, FT-IR değerlerine bakıldığında OH ve C=N bağlarında zayıflama komplekslerin oluştuğunu göstermektedir, ayrıca komplekslerde 536-515 cm^{-1} aralığında M-N ve 458-417 cm^{-1} aralığında da M-O pikleri gözlenmiştir (Çizelge 5.1).

L_2 ligandının ^{1}H-NMR çalışmalarına bakıldığında kimyasal kayma değerleri şu sekildedir, (Şekil 1.2) 3,30-3,80 ppm lerde iki (–O-CH_3 6H), 5,87-7,61 ppm ler arasın da değişik (Ar-H, 9H), 8,89 ppm de (HC=N, 2H) ve 12,42 ppm de (COOH, 1H) ve molekül içi hidrojen bağından dolayı 12,20ppm de (HO…N, 2H) gözlenmiştir.

L_2 ligandının FT-IR değerlerine bakıldığında, 3,4-diaminobenzoik asitteki komşu ik tane NH_2 pikleri 3400 cm^{-1} de çift bant olarak görünmesi gerekirken molekül içi hidrojen bağından dolayı iç rezonans olarak C=N bazen C-N şeklinde tek bağ oluşabilir bu nedenle NH pikine benzer NH ve OH pikleri 3379-3497cm^{-1} de oluşmuştur. Aldehit deki 1700 cm^{-1} de olması gereken C=O pikleri C=N e dönüştüğü için 1606 cm^{-1} de gözlenmiştir.

L2 ligandının metal komplekslerinin $[L2Ni_2Cl_2(OH)_2]$, $[L2Co_2Cl_2(OH)_2]$, $[L2Mn_2Cl_2(OH)_2]$, $[L2Fe_2(AcO)_2(OH)_2]$, $[L2Cu_2Cl_2(OH)_2]$ ve $[L2Zn_2(AcO)_2(OH)_2]$ sentezlenip komplekslerine bakıldığında ligand piklerinin zayıfladığı, özellikle OH ve C=N piklerinin zayıflamalar olduğu ve M-N ve M-O piklerinin de sırasıyla 556-507 cm^{-1} ve 439-423 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir (Çizelge 5.2). L1 ve L2 liganları ve onların metal komplekslerinin ^1H-NMR ve FT-IR değerleri benzeri literatürlerle uyumludur (Ceyhan ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2012; Mohammadi ve ark., 2014).

Çizelge 5.1. L1 ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarındaki karakteristik frekans değerleri(cm^{-1}).

Bileşik	C=N	C-H	CH_3	C-O-C	O-H	M-O	M-N
L1-Ni(II)	1613	3186	-	1215	3423	443	515
L1-Cu(II)	1625	3000	2914	1215	3040	458	536
L1-Co(II)	1627	3232	2935	1218	3319	454	534
L1-Zn(II)	1540	2929	2855	1034	-	433	517
L1-Fe(II)	1580	2932	2837	1217	3364	417	528
L1-Mn(II)	1622	3019	2923	1210	3434	428	534

Çizelge 5.2. L2 ligandının metal komplekslerinin komplekslerinin FT-IR spektrumlarındaki karakteristik frekans değerleri(cm^{-1}).

Bileşik	C=N	C-H	CH3	C-O-C	COOH	O-H	M-O	M-N
L2-Ni(II)	1611	2935	2834	1247	1364	3379	436	507
L2-Cu(II)	1608	2931	2834	1238	1365	3359	439	536
L2-Co(II)	1607	2945	2844	1245	1363	3342	423	543
L2-Zn(II)	1612	2929	2838	1237	1380	3326	429	556
L2-Fe(II)	1612	2927	-	1246	1364	3236	427	513
L2-Mn(II)	1543	2934	2835	1247	1385	-	659	438

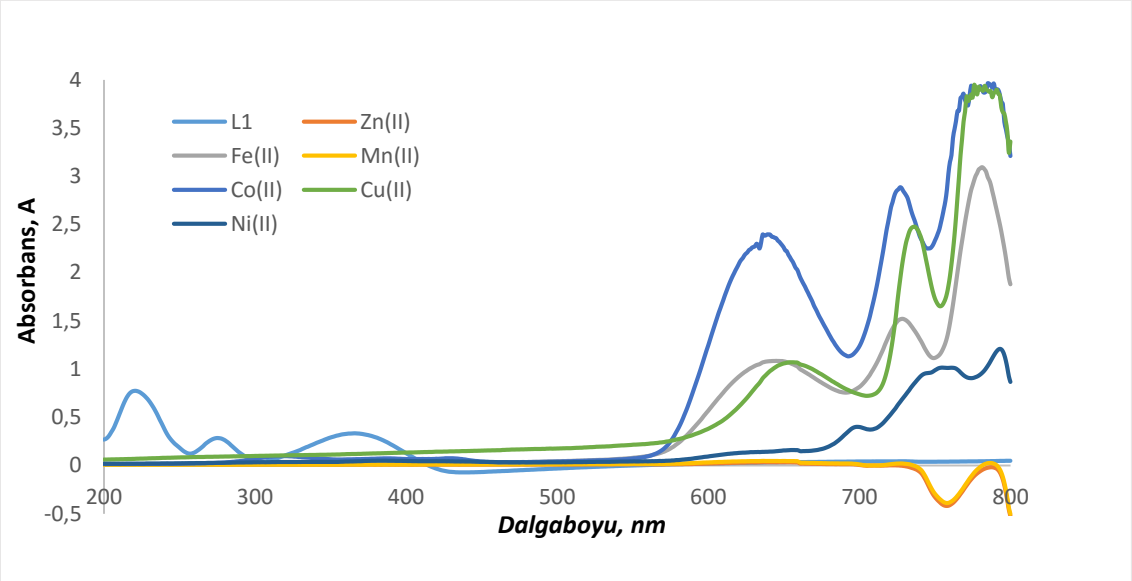
5.2 UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi

Absorpsiyon ölçümleri için bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin (L1), 3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit (L2) Schiff bazı ligantlarının ve bu ligantların Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) metalleriyle yaptıkları kompleks bileşiklerin asetonitril ortamında $1x10^{-4}$ M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlanmıştır ve 200-800 nm aralığındaki absorpsiyon spekrumları kaydedilmiştir (Çizelge 5.3 ve 5.4).

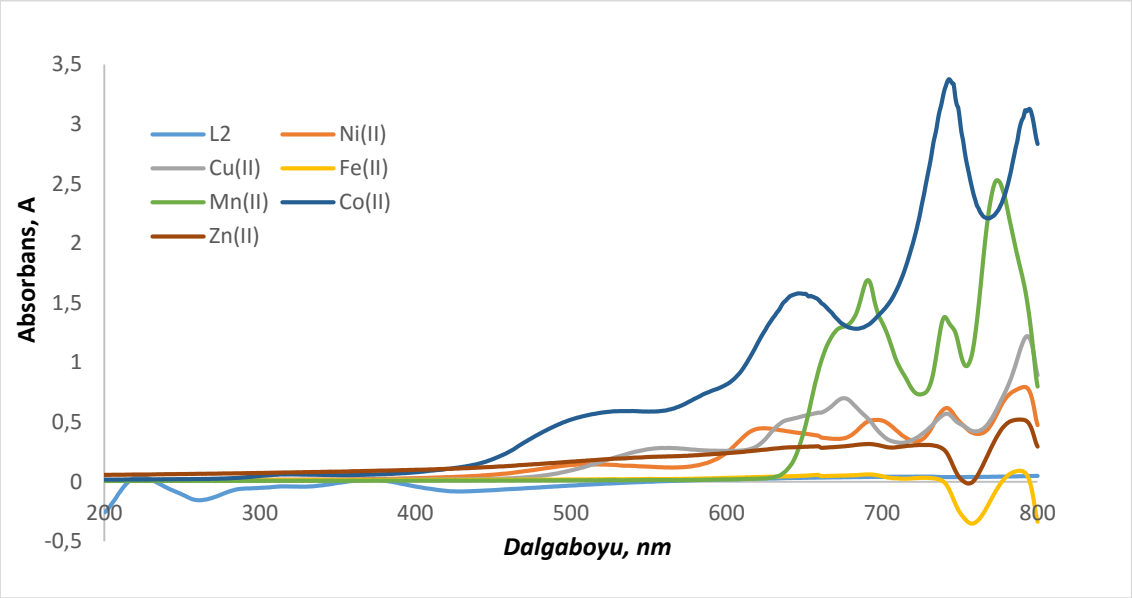
Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında, L1 ligantının 226 nm, 280 nm ve 372 nm'de üçlü bantlar verdiği görülmüştür. Bu bantlar ligant içi yük transferine (ILCT) ait $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri ve $n\rightarrow\pi^*$ geçişleridir. L1 ligantının metal komplekslerine bakıldığında; L1-Co(II) kompleksine ait bantlar 645 nm, 730 nm ve 784 nm' de, L1-Cu(II) kompleksine ait bantlar 658 nm, 740 nm ve 782nm' de, L1-Fe(II) kompleksine ait bantlar 636 nm, 733 nm ve784 nm' de, L1-Ni(II) kompleksine ait bantlar 701 nm, 756 nm ve 795 nm'de, L1-Mn(II) kompleksine ait bantlar 661 nm, 701 nm ve 791 nm' de, L1-Zn(II) kompleksine ait bantlar 661 nm, 701 nm ve 791 nm' de görülmüştür.

L2 ligantının 226 nm, 289 nm, 318 nm ve 373 nm'de dörtlü bantlar verdiği görülmüştür. Bu bantlar da ligant içi yük transferine (ILCT) ait $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri ve $n\rightarrow\pi^*$ geçişleridir. L2 ligantının metal komplekslerine bakıldığında; L2-Co(II) kompleksine ait bantlar 521 nm, 653 nm, 746nm ve 797 nm' de, L2-Cu(II) için 642 nm, 680 nm, 745 nm ve 797 nm' de, L2-Fe(II) için 662 nm, 699 nm, 734 nm ve 796 nm' de, L2-Ni(II) için 619 nm, 707 nm, 742 nm ve 786 nm' de, L2-Mn(II) için 693 nm, 743 nm, 781 nm ve 667 nm' de, L2-Zn(II) için 662 nm, 691 nm, 732 nm ve 794 nm' de görülmüştür.

Ligant ve komplekslerin Uv-vis spektrumları incelendiğinde, ligantlara kıyasla metal komplekslerin absorpsiyon bantlarının şiddetlerinin daha yüksek olduğu ve 600-800 nm aralığındaki görünür bölgeye kaymış oldukları görülmektedir. Dalgaboyundaki kaymalar ve absorpsiyon şiddetteki artışın metal-ligant arasındaki yük transferine (MLCT) ait $d\rightarrow\pi^*$ geçişleri sebebiyle olduğu düşünülmektedir (Ceyhan ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2012; Mohammadi ve ark., 2014).



Şekil 5.1. bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin (L1) ligantı ve Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinin absorpsiyon spektrumları ($1x10^{-4}$ M, asetonitril).



Şekil 5.2. 3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit (L2) ligantı ve Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinin absorpsiyon spektrumları ($1x10^{-4}$ M, asetonitril).

Çizelge 5.3. L1 ve metal komplekslerin UV-Vis spektrumları'ndaki maksimum absorbans değerleri.

No	**Bileşik**	**(λ_{maks} ; A)**	**(λ_{maks} ; A)**	**(λ_{maks} ; A)**
1	L1	(226 ; 0,735)	(280 ; 0,263)	(372 ; 0,324)
2	L1-Co(II)	(645 ; 2,356)	(730 ; 2,825)	(784 ; 3,901)
3	L1-Cu(II)	(658 ; 1,069)	(740 ; 2,399)	(782 ; 3,888)
4	L1-Fe(II)	(636 ; 1,069)	(733 ; 1,476)	(784 ; 3,042)
5	L1-Ni(II)	(701 ; 0,396)	(756 ; 1,013)	(795 ; 1,182)
6	L1-Mn(II)	(661 ; 0,031)	(702 ; 0,07)	(791 ; 0,002)
7	L1-Zn(II)	(661 ; 0,031)	(702 ; 0,07)	(791 ; 0,002)

Çizelge 5.4. L1 ve metal komplekslerin UV-Vis spektrumları'ndaki maksimum absorbans değerleri.

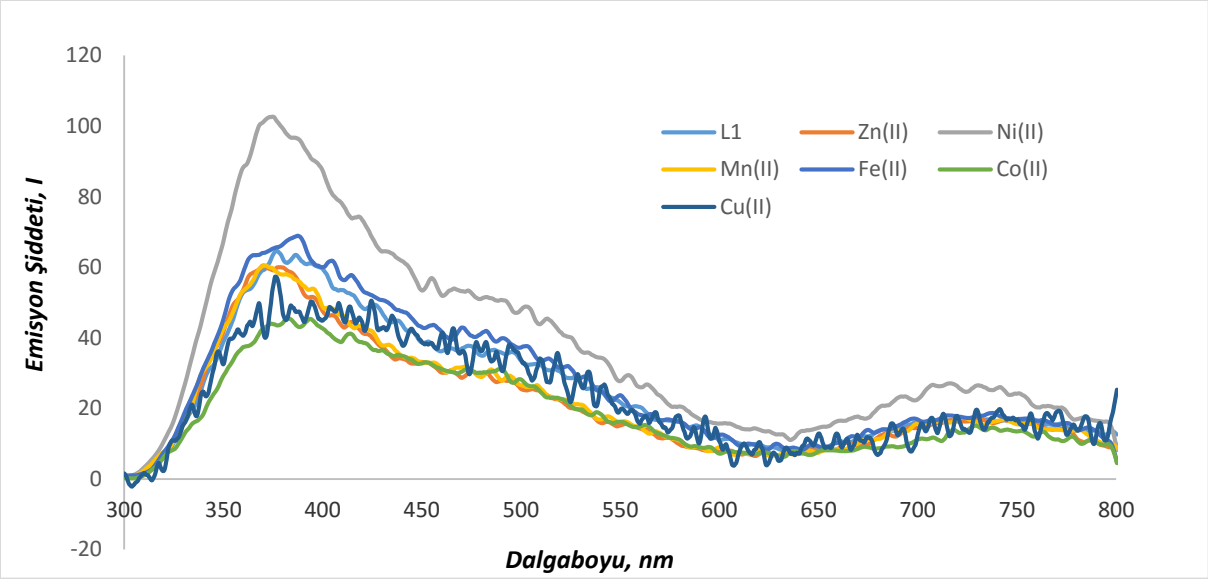
No	**Bileşik**	**(λ_{maks} ; A)**	**(λ_{maks} ; A)**	**(λ_{maks} ; A)**	**(λ_{maks} ; A)**
1	L2	(226 ; 0,037)	(289 ; 0,062)	(318 ; 0,039)	(373 ; 0,015)
2	L2-Co (II)	(521 ; 0,582)	(653 ; 1,553)	(746 ; 3,335)	(797 ; 3,038)
3	L2-Mn(II)	(693 ; 1,644)	(743 ; 1,333)	(781 ; 2,501)	(667 ; 1,205)
4	L2-Cu(II)	(642 ; 0,527)	(680 ; 0,67)	(745 ; 0,544)	(797 ; 1,134)
5	L2-Ni(II)	(619 ; 0,442)	(707 ; 0,457)	(742 ; 0,619)	(786 ; 0,77)
6	L2-Zn(II)	(662 ; 0,285)	(691 ; 0,317)	(732 ; 0,307)	(794 ; 0,496)
7	L2-Fe(II)	(662 ; 0,047)	(699 ; 0,049)	(734 ; 0,027)	(796 ; 0,031)

5.3. Floresans Spektroskopisi

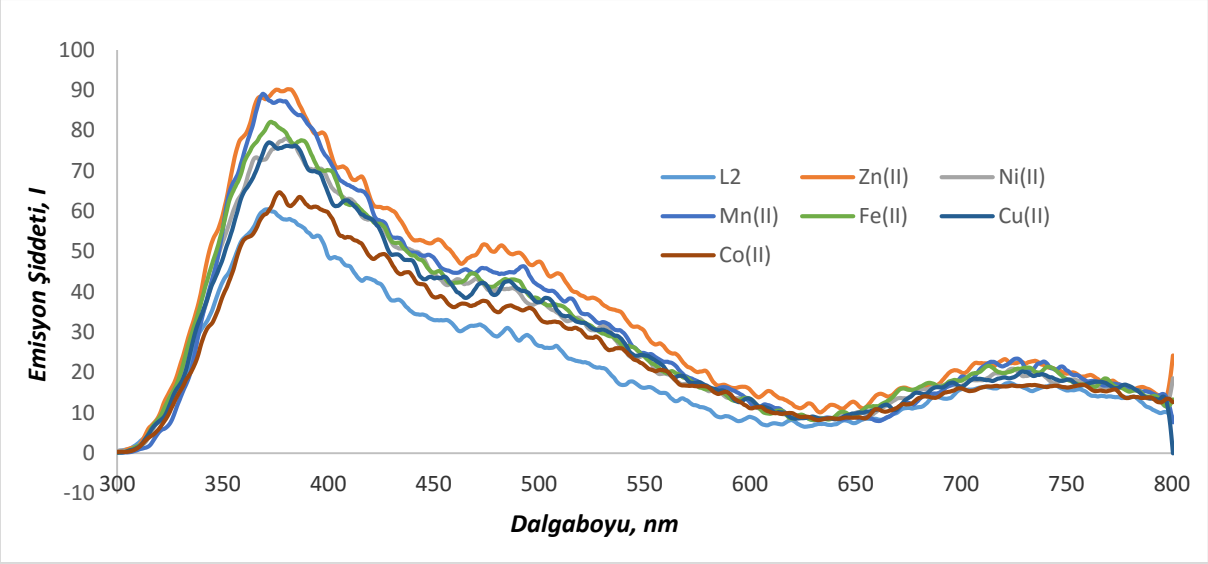
Floresans ölçümleri için bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin (L1), 3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit (L2) Schiff bazı ligantlarının ve bu ligantların Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) metalleriyle yaptıkları kompleks bileşiklerin asetonitril ortamında $1x10^{-5}$ M konsantrasyonundaki çözeltileri hazırlanmıştır ve 300-800 nm aralığında floresans spekrumları kaydedilmiştir ($\lambda_{uyarılma}$= 220 nm) (Çizelge 5.5).

Floresans spekrumları incelendiğinde, L1 ligantının maksimum emisyon değeri λ_{ems}=380 nm' de görülmektedir. L1 ligantının metal komplekslerine bakıldığında maksimum emisyon değerleri; L1-Co(II) kompleksi 386 nm'de, L1-Cu(II) komplesi 379 nm'de, L1-Fe(II) komplesi 389 nm' de, Ni(II) komplesi 377 nm' de, Mn(II) komplesi 373 nm' de ve Zn(II) komplesi 382 nm'de görülmektedir. Emisyon değerlerine bakıldığında Ni(II) ve Fe(II) komplekslerinin floresans şiddetlerinin liganttan daha yüksek olduğu, diğer metal komplekslerin ise liganttan daha düşük floresans şiddetlerine sahip olduğu görülmektedir.

L2 ligantının maksimum emisyon değeri λ_{ems}= 375 nm' de görülmektedir. L2 ligantının metal komplekslerine bakıldığında maksimum emisyon değerleri; L2-Co(II) kompleksi 380 nm'de, L2-Cu(II) komplesi 375 nm'de, L2-Fe(II) komplesi 377 nm'de, L2-Ni(II) komplesi 380 nm'de, L2-Mn(II) komplesi 373 nm'de ve L2-Zn(II) komplesi 379 nm'de görülmektedir. Emisyon değerlerine bakıldığında bütün metal komplekslerinin floresans şiddetlerinin liganttan daha yüksek olduğu görülmektedir. Ligantların ve komplekslerin maksimum floresans şiddetlerinin literatür değerleriyle uyuştuğu görülmektedir (Erkenez ve Tümer, 2015; Köse ve ark., 2015).



Şekil 5.3 bis(2-hidroksi-3-metoksi benzilimino) 1-5-naftalin (L1) ligantı ve Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinin emisyon spektrumları ($1x10^{-5}$ M, asetonitril, ($\lambda_{uyarılma}$= 220 nm)).



Şekil 5.4 3,4-bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit (L2) ligantı ve Co(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinin emisyon spektrumları ($1x10^{-5}$ M, asetonitril, ($\lambda_{uyarılma}$= 220 nm)).

Çizelge 5.5. L1, L2 ve metal komplekslerin maksimum uyarılma dalgaboyu, emisyon dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri.

No	Bileşik	λ_{max} (nm)	Emisyon şiddeti
1	L1	380	63,042
2	L1-Ni(II)	377	101,37
3	L1-Fe(II)	389	68,042
4	L1-Mn(II)	373	60,005
5	L1-Zn(II)	382	59,398
6	L1-Cu(II)	379	51,421
7	L1-Co(II)	386	44,06
8	L2	375	59,546
9	L2-Zn(II)	379	89,75
10	L2-Mn(II)	373	86,983
11	L2-Fe(II)	377	80,992
12	L2-Ni(II)	380	78,008
13	L2-Cu(II)	375	75,62
14	L2-Co(II)	380	62,387

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu lisansüstü çalışmada çıkış maddesi olarak iki ayrı kimyasal bileşik kullanılmıştır. Bunlardan biri 1,5-diaminonaftalin diğeri de 3,4-diaminobenzoik asittir. Bu maddeler 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucunda iki ayrı Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu Schiff bazlardan birincisi 1,5-diamino naftalin ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit 'in (1/2) oranında pH=5 de reaksiyonu sonucunda elde edilen bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino)1-5-naftalin ligandı **(L1)** elde edilmiştir. Ayrıca 3,4-diaminobenzoik asit ile 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit 'in (1/2) oranında pH=5 de reaksiyonu sonucunda sentezlenen 3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)-benzoikasit ligandı **(L2**) elde edilmiştir**. L1** ve **L2** ligandlarının ayrıca bu ligandların komplekslerinin ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve Flouresans ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında benzeri literatürlerdeki değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

6.2. Öneriler

Bu çalışmanın devamı olarak yapılabilecek işlemler kısaca sentezlenen ligandların ve komplekslerin manyetik momentleri, TGA çalışmaları elektorokimyasl özellikleri ile **L**$_2$ ligandının ve komplekslerinin nano yapılı moleküller oluşturarak boyar madde özellikleri incelenebilir. Ayrıca L2 ligandının nano yapıları indirgenerek anyon sensörü özellikleri çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Ağlamış, A., 2010, N, O tipi Schiff bazı ligandının sentezi karakterizasyonu ve bazı geçiş metal komplekslerinin incelenmesi/Synthesis and characterization of N, O type Schiff base ligand and investigation of their transition metal complexes.

Billman, J. H. ve Tai, K. M., 1958, Reduction of schiff bases. II. Benzhydrylamines and structurally related compounds1a, b, *The Journal of Organic Chemistry*, 23 (4), 535-539.

Burger, K., Ruff, I. ve Ruff, F., 1965, Infra-red and ultra-violet spectrophotometric study of the dimethylglyoxime complexes of transition metals, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 27, 179-190.

Ceyhan, G., Köse, M., McKee, V., Uruş, S., Gölcü, A. ve Tümer, M., 2012, Tetradentate Schiff base ligands and their complexes: Synthesis, structural characterization, thermal, electrochemical and alkane oxidation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 382-398.

Charles, E. H., Chia, L. M. L., Rothery, J., Watson, E. L., McInnes, E. J., Farley, R. D., Bridgeman, A. J., Mabbs, F. E., Rowlands, C. C. ve Halcrow, M. A., 1999, Electronic structures of copper (II) complexes of tetradentate hydroquinone-containing Schiff bases, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (12), 2087-2096.

Cozzi, P. G., 2004, Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chemical Society Reviews*, 33 (7), 410-421.

Djebbar-Sid, S., Benali-Baitich, O. ve Deloume, J., 2001, Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of cobalt (II) and cobalt (III): O2− complexes, respectively, with linear and tripodal tetradentate ligands derived from Schiff bases, *Journal of Molecular Structure*, 569 (1-3), 121-128.

Duman, H., 2007, 1, 10-fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi.

Erkenez, T. ve Tümer, M., 2015, Polymer-anchoring Schiff base ligands and their metal complexes: Investigation of their electrochemical, photoluminescence, thermal and catalytic properties, *Arabian Journal of Chemistry*.

Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. ve Minkin, V. I., 1993, Ligand environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates, *Coordination chemistry reviews*, 126 (1-2), 1-69.

Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. ve Wheatley, R. A., 2005, Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica chimica acta*, 358 (6), 1785-1797.

Gül, A. ve Bek roğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5, 6-Dihydrocyclopent [f, g] Acenaphthylene-1, 2-Dione Dioxin, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 12 (7), 889-897.

Işıklan, M., 1997, 2-Hidroksi-1 naftaldehidin primer aminlerle schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması Synthesis of schiff bases by 2-hydroxy-1 naphthaldehyde and primary amines and preparation of their some transitions metal complexes.

Karaca, F., 2010, Yeni tip asimetrik Schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Karataş, E., 2007, S-triazin bileşiklerinin polimerik ve monomerik schiff bazlarının sentezi ve komplekslerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Karataş, E., 2013, 1, 3, 5-triazin ve sübstitüe hidroksikinolin türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Kirk, R. ve Othmer, D., 1953, Encyclopedia of Chemical Technology. Vol 3. Interscience Encyclopedia, *Inc. New York*.

Koc, Z. E. ve Ucan, H. I., 2008, Complexes of iron (III) and chrom (III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2, 4, 6-tris (4-nitrophenylimino-4′-formylphenoxy)-1, 3, 5-triazine, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45 (12), 1072-1077.

Koç, Z. E., 2006, Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Kopel, P., Sindelar, Z. ve Klicka, R., 1998, Complexes of iron (III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids, *Transition metal chemistry*, 23 (2), 139-142.

Köse, M., Ceyhan, G., Tümer, M., Demirtaş, İ., Gönül, I. ve McKee, V., 2015, Monodentate Schiff base ligands: Their structural characterization, photoluminescence, anticancer, electrochemical and sensor properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 477-485.

Ledbetter, J. W., 1982, Resonance Raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (13), 2449-2451.

Madha, K. M., Gurumoorthy, P., Antony, S. A. ve Ramalakshmi, N., 2017, Synthesis of mononuclear copper (II) complexes of N3O2 and N4O2 donors containing Schiff base ligands: Theoretical and biological observations, *Journal of Molecular Structure*, 1143, 478-486.

Mohammadi, K., Niad, M. ve Jafari, T., 2014, New 3, 4-diaminobenzoic acid Schiff base compounds and their complexes: Synthesis, characterization and thermodynamics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 179-185.

Obali, A. Y. ve Ucan, H. I., 2012, Aromatic chromophore-tethered Schiff base ligands and their iron (III)/chromium (III) salen and saloph capped complexes, *Journal of fluorescence*, 22 (5), 1357-1370.

Obalı, A. Y., 2010, Değişik uçlu schıff bazların salen/saloph metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Oğuzhan, B., Canpolat, E., Şahal, H. ve Mehmet, K., The Synthesis, Characterization of a Novel Schiff Base Ligand and Investigation of Its Transition Metal Complexes, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (1), 47-59.

Ourari, A., Messali, S., Bouzerafa, B., Ouennoughi, Y., Aggoun, D., Mubarak, M. S., Strawsine, L. M. ve Peters, D. G., 2015, Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of a cobalt (II) salen-like complex, *Polyhedron*, 97, 197-201.

Özbülbül, A., 2006, Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2-3.

Öztürk, N., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.

Patai, S., 1970, Chemistry of the carbon-nitrogen double bond.

Pfeiffer, P., Breith, E., Lübbe, E. ve Tsumaki, T., 1932, Tricyclische orthokondensierte nebenvalenzringe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 503 (1), 84-130.

Qin, D.-d., Yang, Z.-y. ve Qi, G.-f., 2009, Synthesis, fluorescence study and biological evaluation of three Zn (II) complexes with Paeonol Schiff base, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (2), 415-420.

Raman, N., Raja, Y. P. ve Kulandaisamy, A., 2001, Synthesis and characterisation of Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) and VO (II) Schiff base complexes derived fromo-phenylenediamine and acetoacetanilide, *Journal of Chemical Sciences*, 113 (3), 183-189.

Roy, G. B., 2009, Synthesis and study of physico-chemical properties of a new chiral Schiff base ligand and its metal complex, *Inorganica chimica acta*, 362 (6), 1709-1714.

Schiff, H., 1869, Untersuchungen über salicinderivate, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150 (2), 193-200.

Serin, S., 1980, 1, 3-difenil-2-tio-4, 5-bis (hidroksimino)-1, 2, 4, 5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri, geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, *KTÜ. Fen Bil. Ens., Kimya ABD, Doktora Tezi, Trabzon*.

Sessler, J. L., Melfi, P. J. ve Pantos, G. D., 2006, Uranium complexes of multidentate N-donor ligands, *Coordination chemistry reviews*, 250 (7-8), 816-843.

Singh, D. P. ve Rana, V. B., 1986, Dinuclear trivalent chromium, manganese, iron and cobalt complexes bridged by aromatic diamines, *Transition metal chemistry*, 11 (1), 23-26.

Smith, P. A. S., 1966, The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates, WA Benjamin, p.

Srinivasan, K., Michaud, P. ve Kochi, J. K., 1986, Epoxidation of olefins with cationic (salen) manganese (III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (9), 2309-2320.

Şahin, M., 2007, Kitosanın Schiff baz türevlerinin sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Taşkın, O. K., ÖZTÜRK, Ö. F. ve CANPOLAT, E., 2012, Yeni bir Schiff bazı ve geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1 (1), 34-39.

Tezcan, İ., 1990, N-Aril o,o'-Dihidroksi Aldiminlerin Mangan (II) Komplekslerinin İncelenmesi, 7, 197-212.

Tümer, M., Köksal, H., Sener, M. K. ve Serin, S., 1999, Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate Schiff base ligands, *Transition metal chemistry*, 24 (4), 414-420.

Ucan, h. i., 2002, İminoksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

West, D. X. ve Pannell, L. K., 1989, Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridineN-oxide. II. The 4 N-dimethyl derivative, *Transition metal chemistry*, 14 (6), 457-462.

Witkop, B. ve Beiler, T. W., 1954, Studies on Schiff bases in connection with the mechanism of transamination, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (22), 5589-5597.

Yardan, A., 2010, Çok dişli schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri (m= ni2+, zn2+, cd2+ ve cu2+) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi.

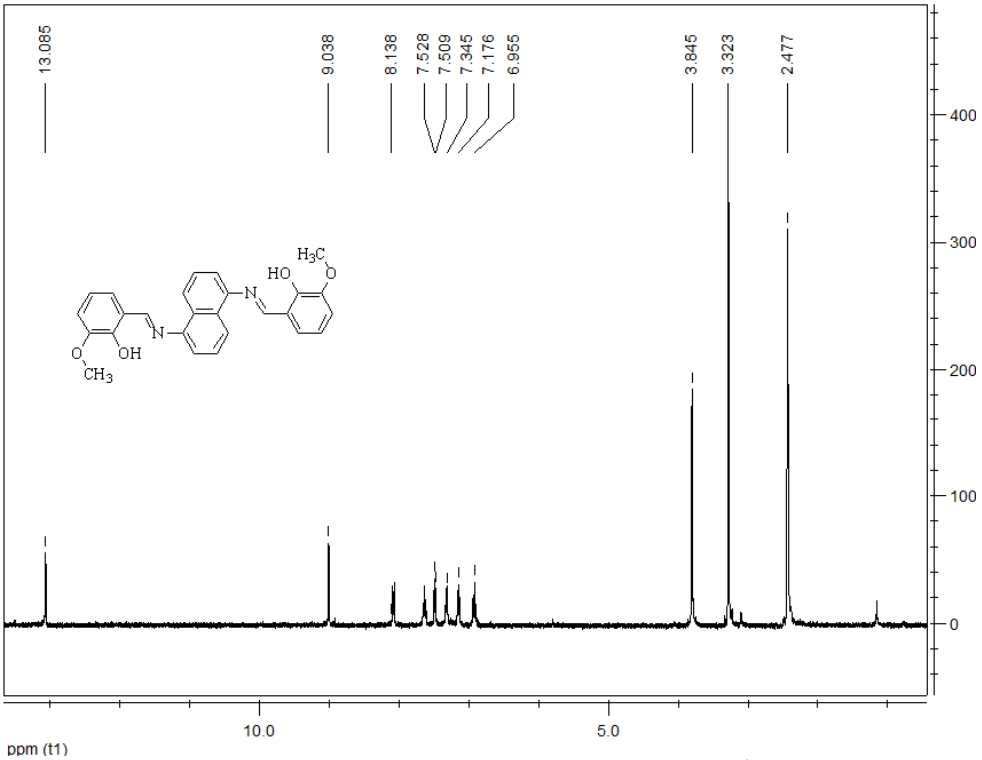
Yılmaz, E., 2016, 4-Siyano grubu içeren schiff bazı bileşiklerin sentezi karakterizasyonu ve teorik hesaplamalar, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (3), 561-568.

Zencir, S., 2005, Diazolu ve schiff bazlı kaliks [4] aren bileşikleri ve metal kompleksleri, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

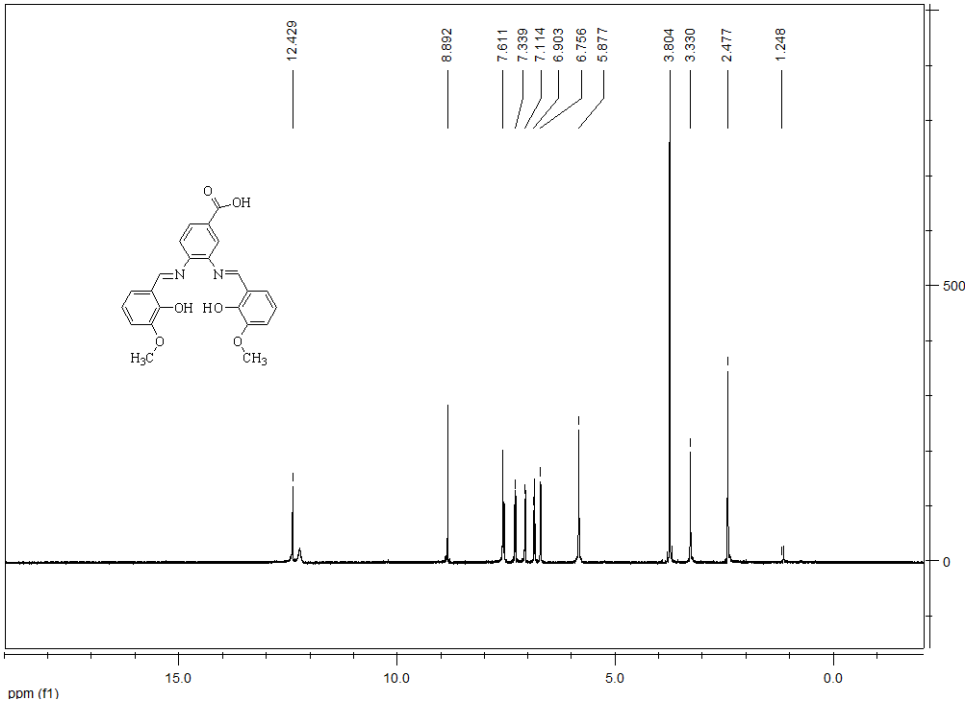
Zhou, L., Cai, P., Feng, Y., Cheng, J., Xiang, H., Liu, J., Wu, D. ve Zhou, X., 2012, Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu2+ in water and living cells, *Analytica chimica acta*, 735, 96-106.

EKLER

EK-1 1H-NMR Spektrumları

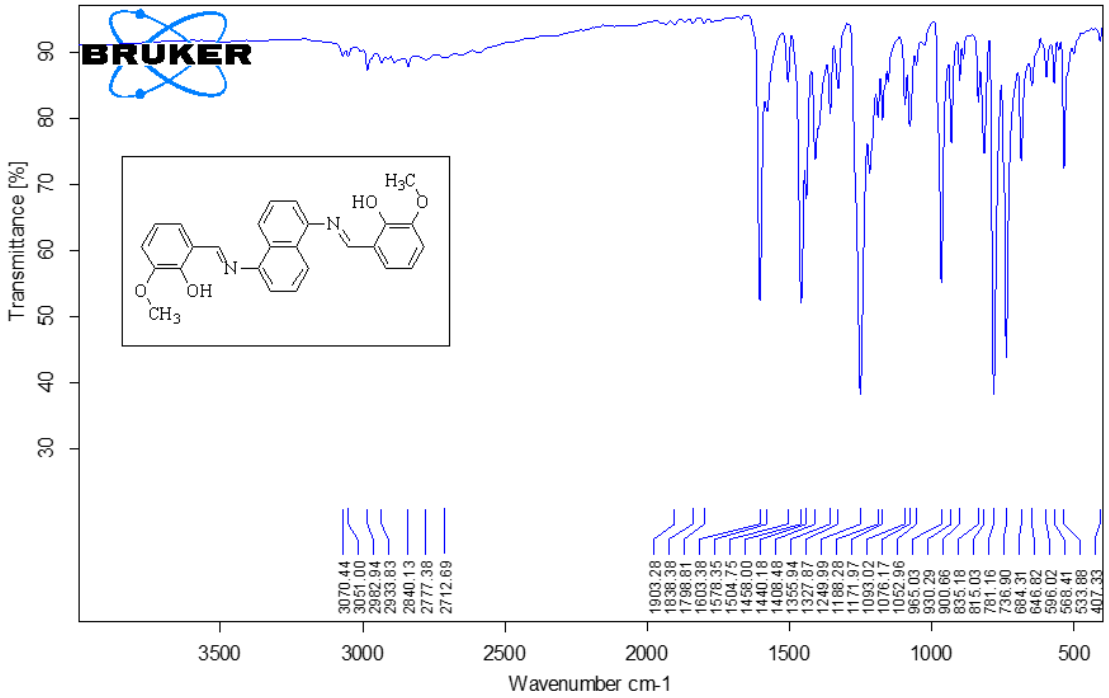


Şekil 1.1. Bis(2-hidroksi-3metoksibenzilimino) 1-5-naftalin ligandı ^{1}H-NMR spektrumu

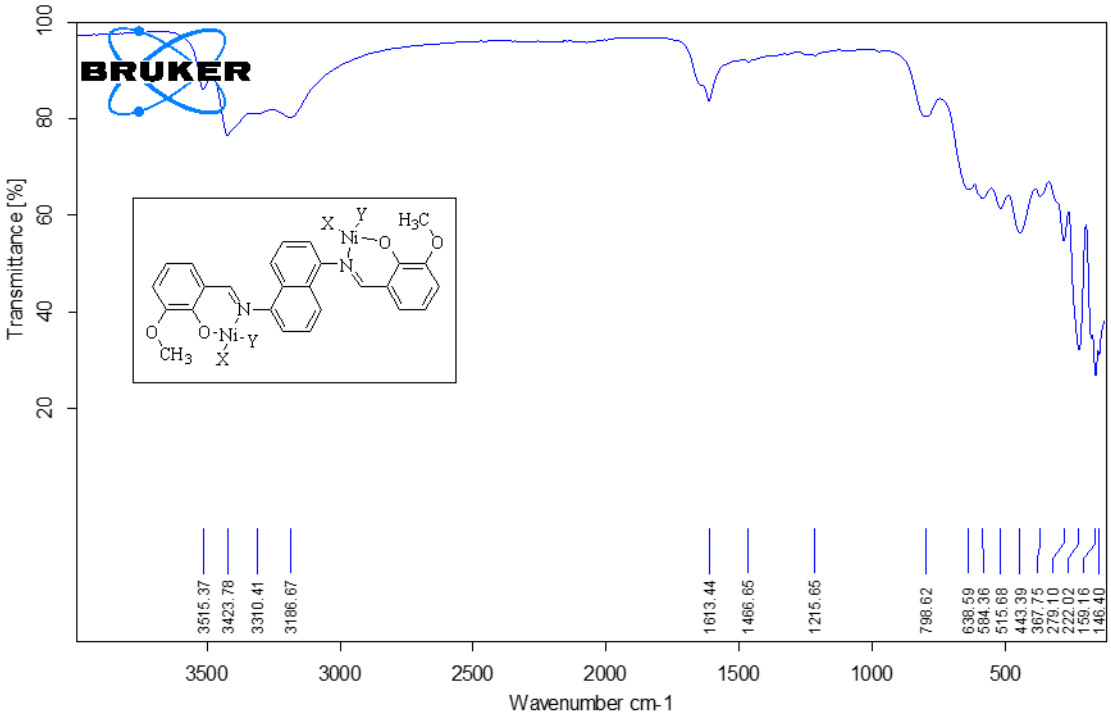


Şekil 1.2. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] ligandı ^{1}H-NMR spektrumu

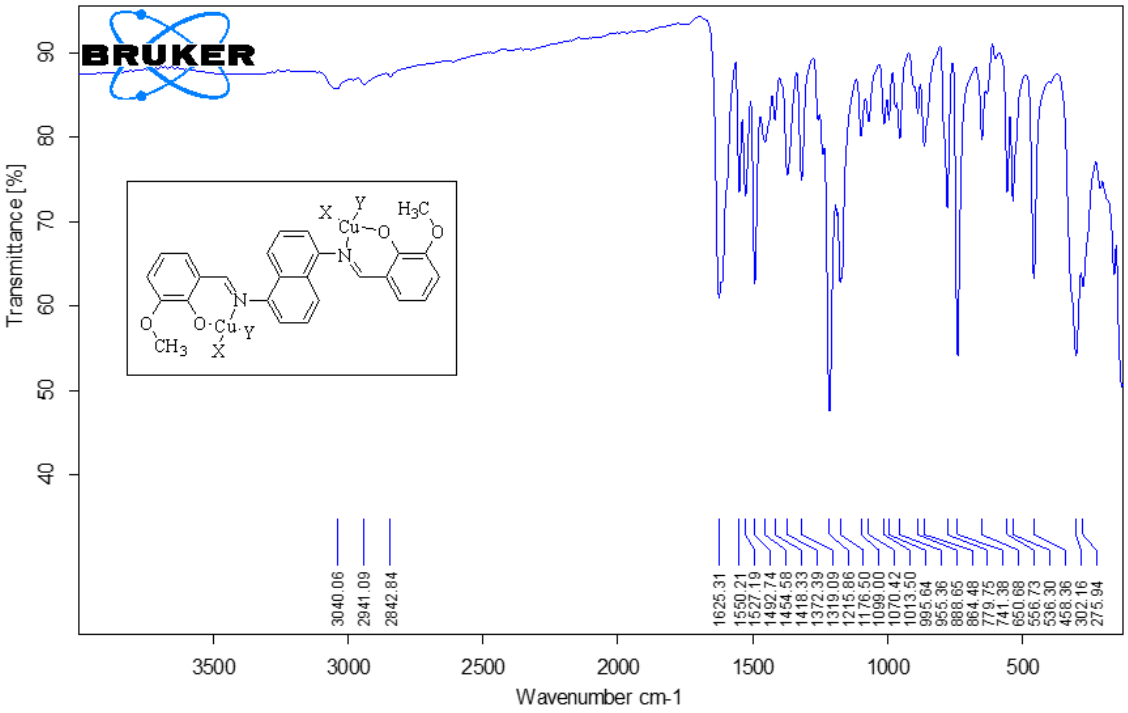
EK-2 FT-IR Spektrumları



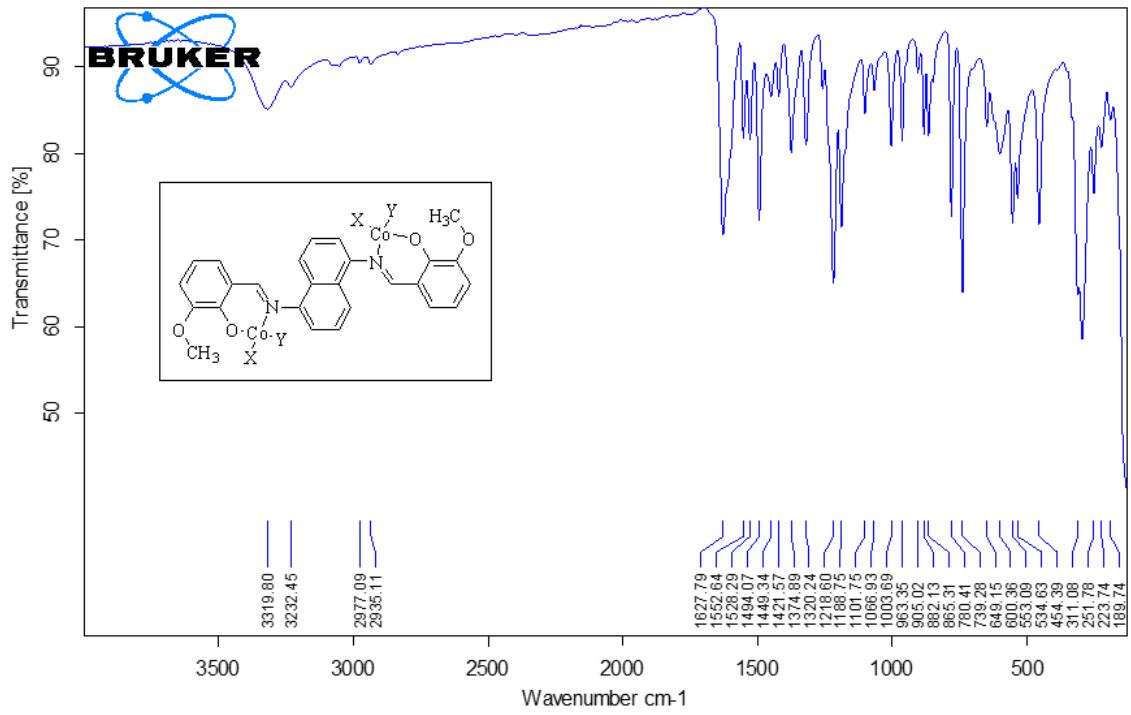
Şekil 2.1. Bis (2-hidroksi-3metoksibenzilimino) 1-5-naftalin ligandı FT-IR spektrumu



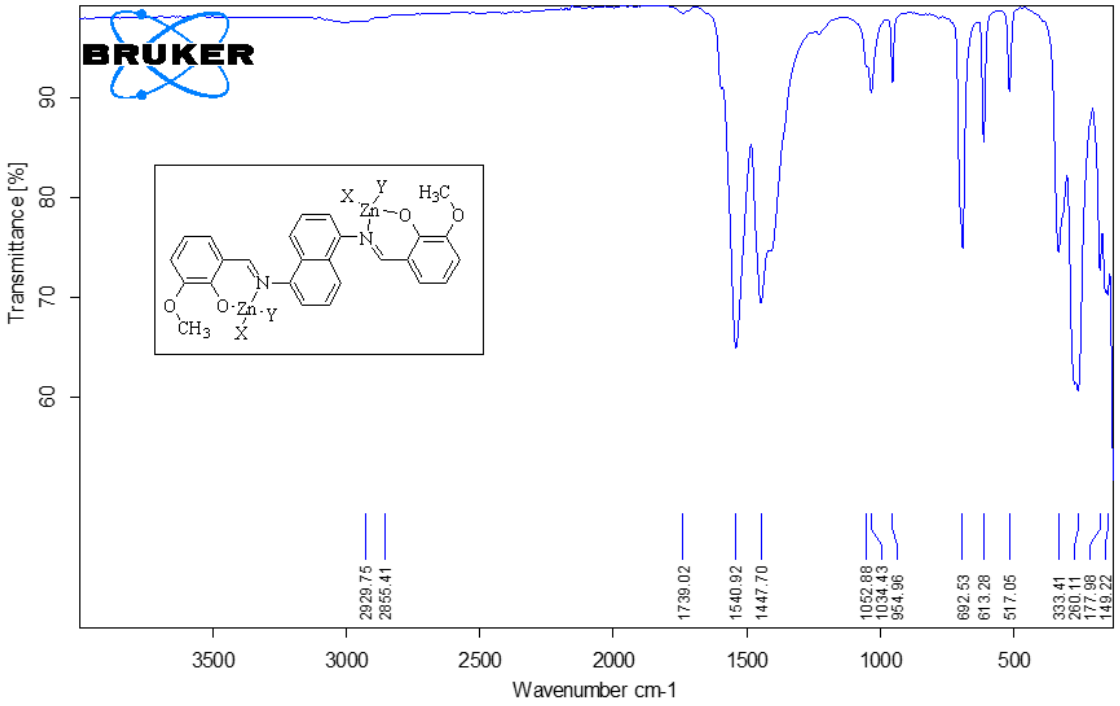
Şekil 2.2. Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin[Ni(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



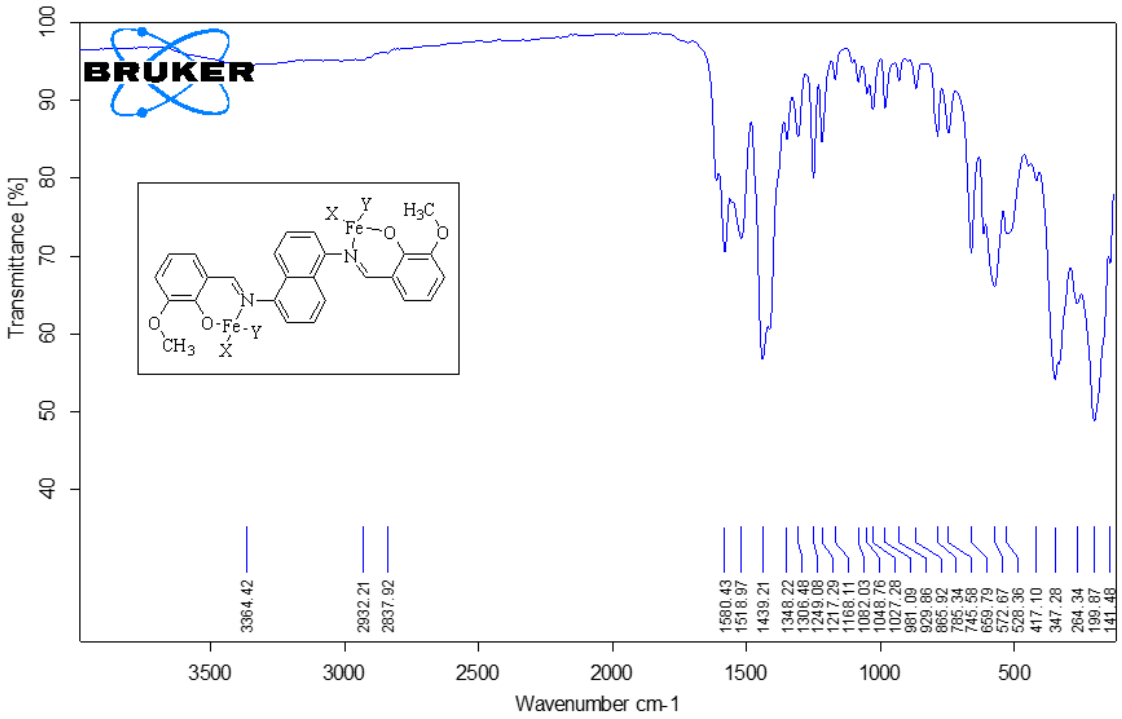
Şekil 2.3. Bis(2-hidroksi-3-metoksi benzilimino)1-5-naftalin[Cu(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



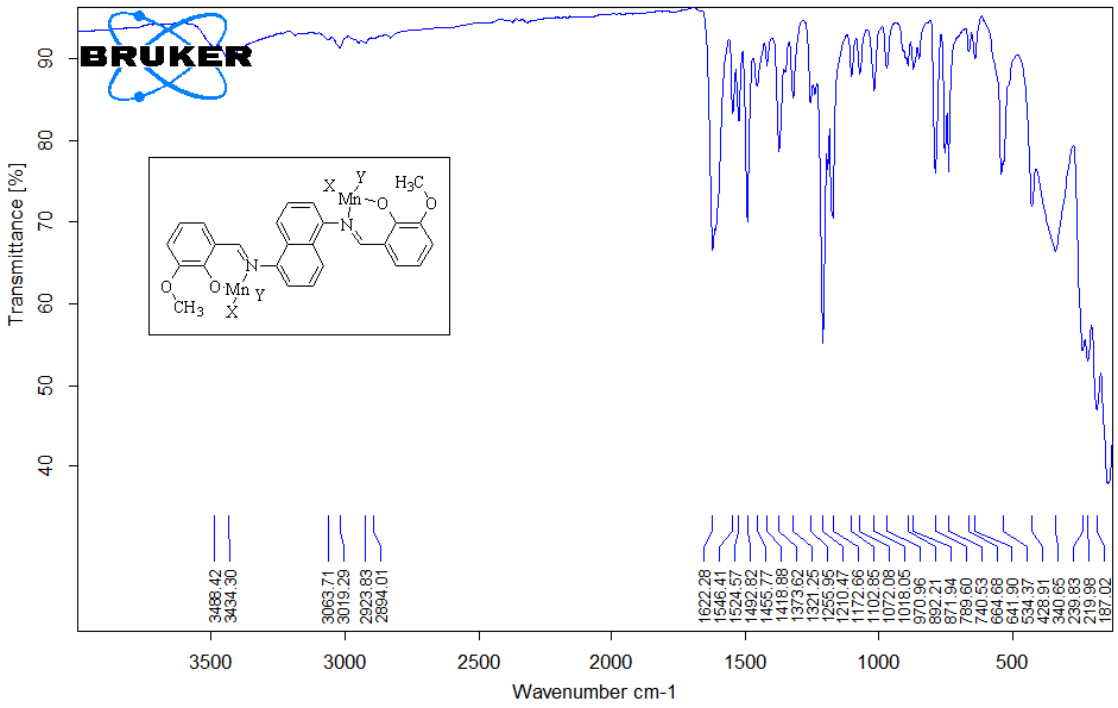
Şekil 2.4. Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin[Co(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



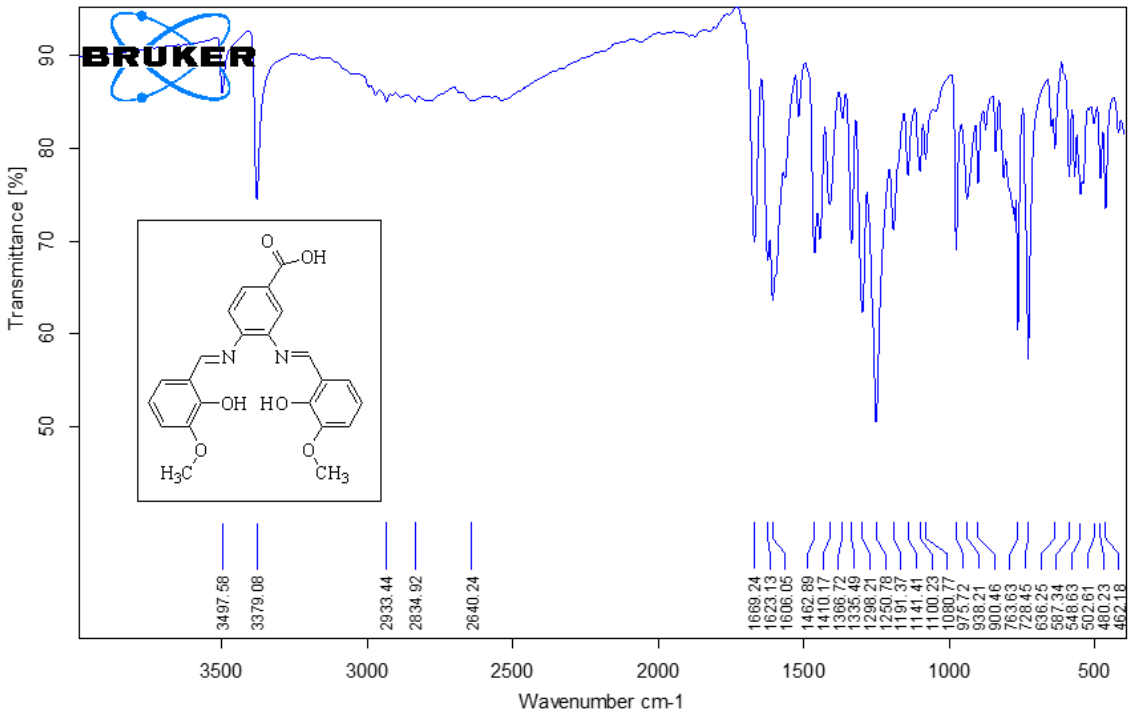
Şekil 2.5. Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin[Zn(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



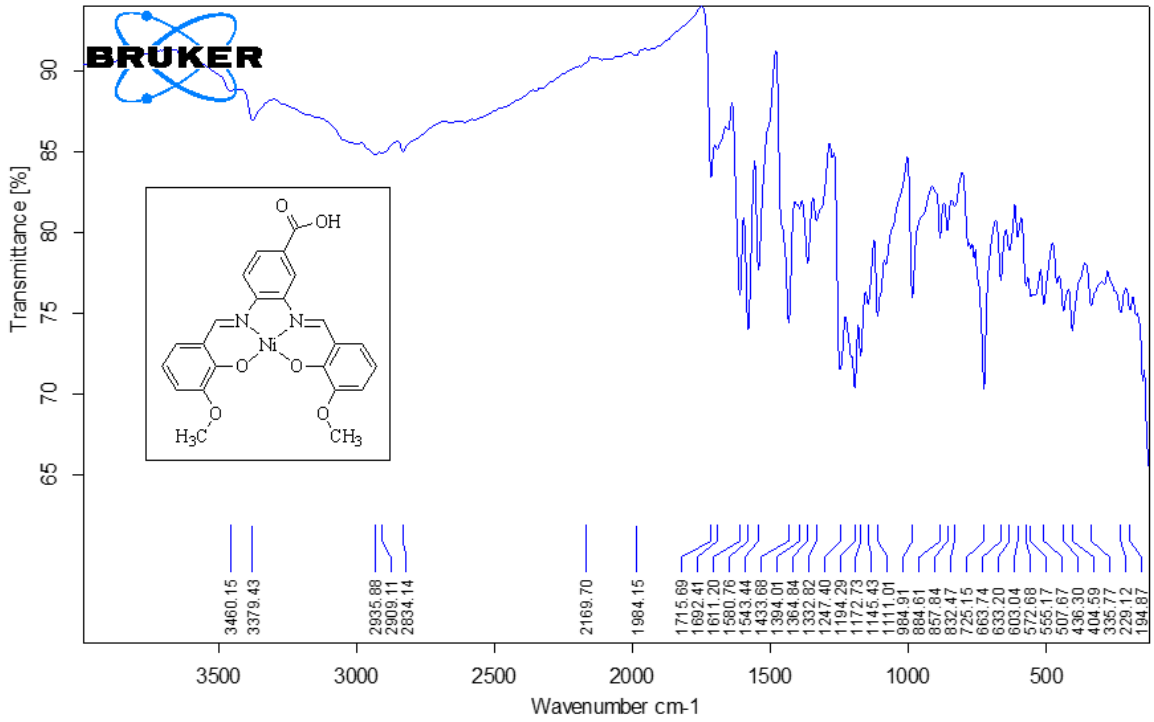
Şekil 2.6. Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin[Fe(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



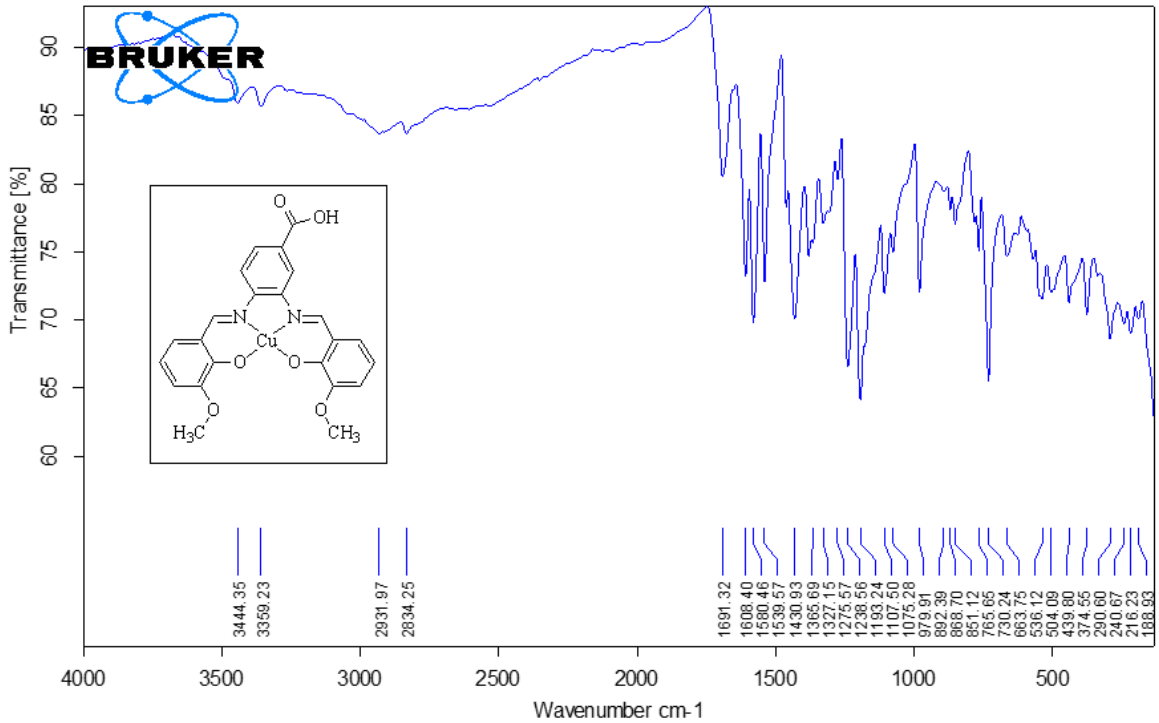
Şekil 2.7. Bis(2-hidroksi-3-metoksibenzilimino) 1-5-naftalin[Mn(II)] kompleksın FT-IR spektrumu



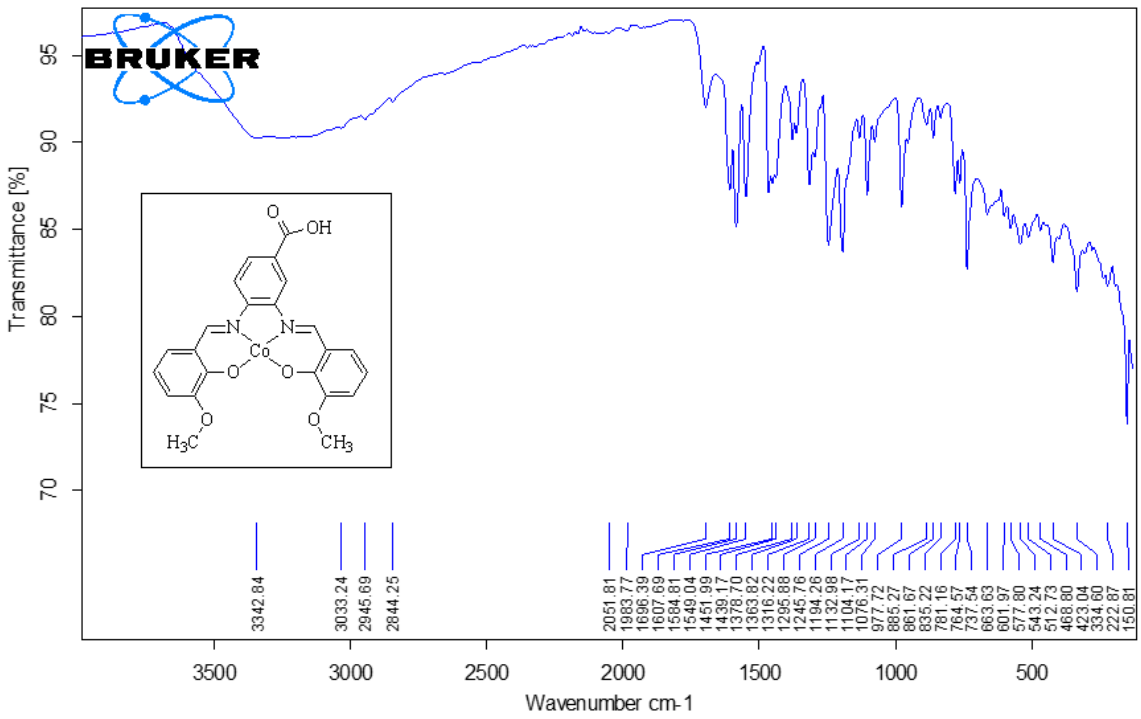
Şekil 2.8. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] ligandı FT-IR spektrumu



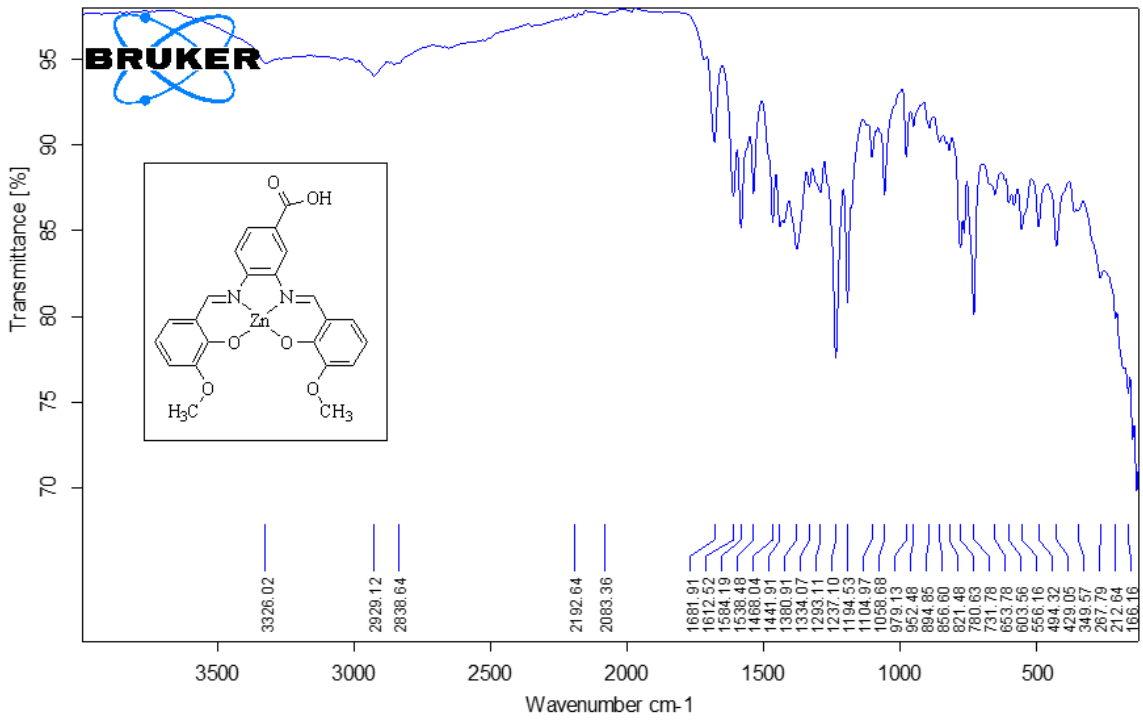
Şekil 2.9. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Ni (II)] kompleksın FT-IR spektrumu



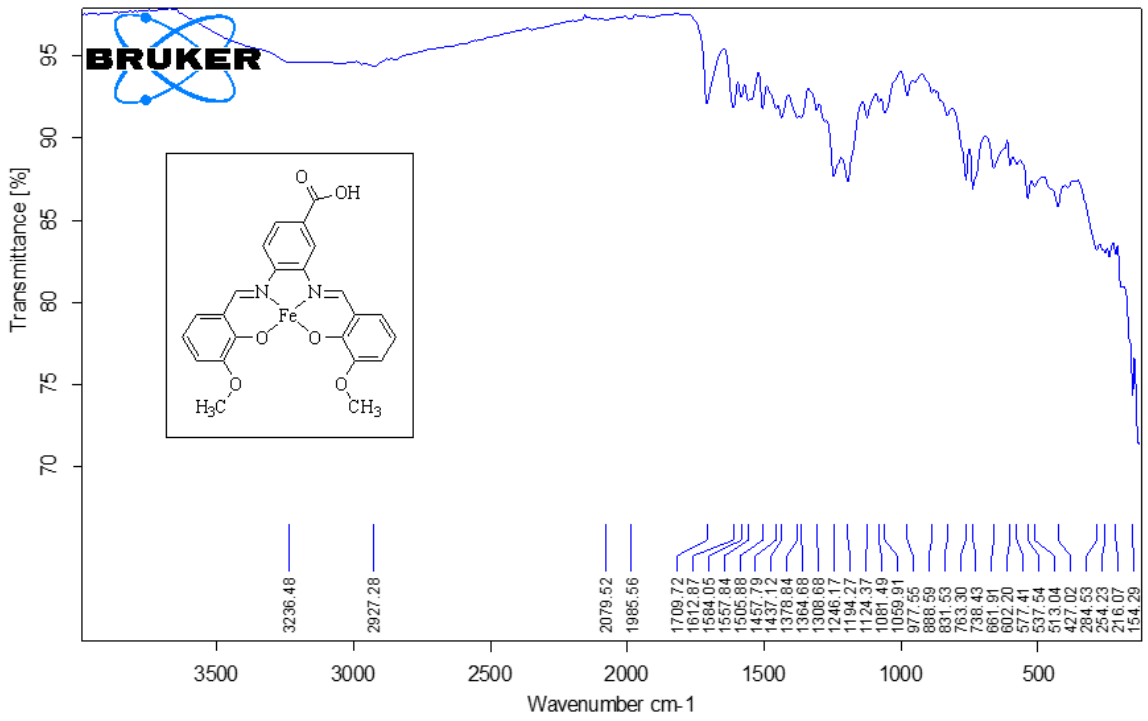
Şekil 2.10. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Cu (II)] kompleksın FT-IR spektrumu



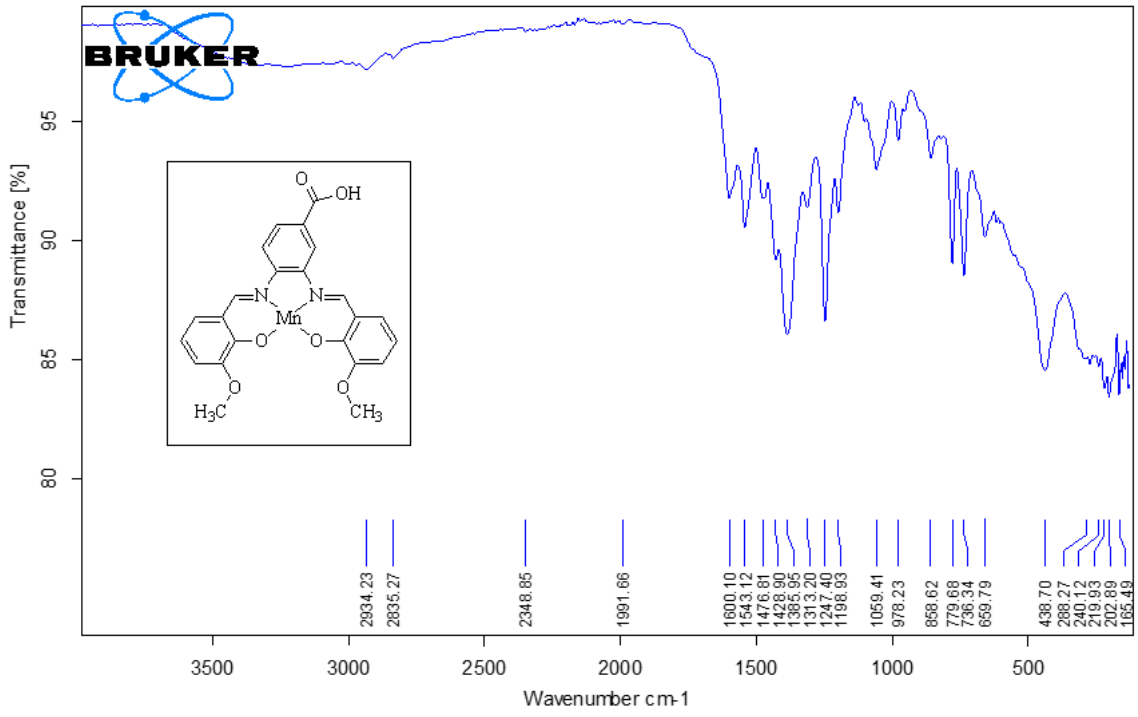
Şekil 2.11. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Co (II)] kompleksın FT-IR spektrumu



Şekil 2.12. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Zn (II)] kompleksın FT-IR spektrumu



Şekil 2.13. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Fe (II)] kompleksın FT-IR spektrumu



Şekil 2.14. [3,4-Bis((2-hidroksi-3-metoksibenzilidin)amino)benzoikasit] [Mn (II)] kompleksın FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Israa Nıbras Qader QADER
Uyruğu	**:**	Irak
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Kerkük-1995
Telefon	**:**	05316290735
Faks	**:**	
e-mail	**:**	Esraeso63@gmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	
Üniversite	: **Kerkük Üniversitesi, Irak**	
Yüksek Lisans	: **S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1- **I. N. Q. Qader,** H. İ. Uçan "Metoksi Uçlu Schiff Bazının ve Metal Komplekslerinin Sentezi Yapılarının Aydınlatılması" **Poster Sunum**, p-72, Çorum, June 19-6, 2019.