

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**2,6-DİPİRAZOLİL PİRİDİN TÜREVİ LİGANTLARIN SENTEZİ VE
KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ ORTAMINDA FT-IR İLE
İZLENMESİ**

İSMAİL KUDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri :Prof. Dr. Onur TURHAN (Tez Danışmanı)

:Prof. Dr. Hilmi NAMLI

:Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, TEMMUZ – 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**2,6-Dipirazolil Piridin Türevi Ligantların Sentezi ve Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR İle İzlenmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İsmail KUDAR

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Projeleri Koordinatörlüğü tarafından (2022-40) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

2,6-DİPİRAZOLİL PİRİDİN TÜREVİ LİGANTLARIN SENTEZİ VE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ ORTAMINDA FT-IR İLE İZLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMAİL KUDAR

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ONUR TURHANLI)

BALIKESİR, TEMMUZ - 2026

Bu çalışmada, 2,6-dipirazolil piridin türevi ligantların sentezi ve bu ligantların bazı geçiş metal iyonları ile kompleksleşme davranışları incelenmiştir. Sentezlenen 2,6-bis(3,5-dietil-N-pirazolil)piridin bileşiği (bdmpp) ile Mn(II), Fe(III) ve Hg(II) iyonlarının kompleksleşme reaksiyonları; 2,6-dipirazolilpiridin bileşiği (dpp) ile ise Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının kompleksleşme reaksiyonları metanol çözeltisi ortamında FT-IR spektroskopisi kullanılarak takip edilmiştir. Ayrıca dpp ligantının aynı metal iyonlarına karşı seçiciliği de metanol ortamında değerlendirilmiştir.

Metal–ligant kompleksleşme reaksiyonlarında temel olarak iki ana bileşen bulunmaktadır: metal iyonu ve ligant. Bu etkileşimin FT-IR sıvı hücresinde izlenebilmesi için ligant çözeltisi background (bg) olarak tanımlanmıştır. Ligant çözeltisinin background olarak kaydedilmesiyle, kompleks oluşumu öncesinde liganta ait titreşim bantları referans alınmış ve spektrumdan elimine edilmiştir. Daha sonra metal–ligant karışımlarının FT-IR spektrumları alınmış; böylece kompleks oluşumuna bağlı yeni titreşimler transmittans çizgisinin altında, serbest ligant miktarındaki azalmaya bağlı değişimler ise transmittans çizgisinin üst kısmında gözlenmiştir.

Bu yöntem kullanılarak bdmpp ligantının Mn(II), Fe(III) ve Hg(II) iyonları ile; DPP ligantının ise Cu(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile metanol ortamında kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Background tanımlama yöntemi sayesinde kompleksleşme sürecinde meydana gelen spektral değişimler doğrudan izlenmiş ve metal–ligant etkileşimleri FT-IR spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Dpp ligantının kullanılan metal iyonları arasındaki metal seçicilik sıralamasının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) şeklinde olduğu tespit edilmiş olup kullanılan yöntem sayesinde kompleksleşme süreçlerinin takibi mümkün kılınmaktadır.

ANAHTAR KELİMELELER: Background tanımlama, çözeltide kompleks oluşumu, FT-IR, ligant, seçicilik

ABSTRACT

**SYNTHESIS OF 2,6-DIPYRAZOLYLPIRIDINE DERIVATIVE LIGANDS AND
MONITORING OF THEIR COMPLEX FORMATION IN SOLUTION BY FT-IR
SPECTROSCOPY
MSC THESIS
ISMAIL KUDAR
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
(SUPERVISOR: PROF. DR. ONUR TURHAN)**

BALIKESİR, JULY - 2026

In this study, the synthesis of 2,6-dipyrzolylypyridine-derived ligands and their complexation behavior with selected transition metal ions were investigated. The complexation reactions of the synthesized 2,6-bis(3,5-diethyl-N-pyrazolyl)pyridine (bdmpp) ligand with Mn(II), Fe(III), and Hg(II) ions, as well as those of 2,6-dipyrzolylypyridine (dpp) with Cu(II), Mn(II), Ni(II), and Co(II) ions, were monitored in methanolic solution using FT-IR spectroscopy. In addition, the metal-ion selectivity of the DPP ligand was evaluated in methanol.

Metal–ligand complexation reactions essentially involve two main components: the metal ion and the ligand. In order to monitor this interaction using an FT-IR liquid cell, the ligand solution was defined as the background (bg). By recording the ligand solution as the background spectrum, the vibrational bands originating from the free ligand prior to complex formation were taken as a reference and effectively eliminated from the recorded spectra. Subsequently, FT-IR spectra of the metal–ligand mixtures were acquired. As a result, vibrational bands associated with complex formation were observed below the transmittance baseline, whereas spectral changes arising from the decrease in the concentration of the free ligand were observed above the transmittance baseline.

Using this approach, it was determined that the BDMPP ligand formed complexes with Mn(II), Fe(III), and Hg(II) ions, while the DPP ligand formed complexes with Cu(II), Mn(II), Ni(II), and Co(II) ions in methanolic solution. The background subtraction method enabled the direct monitoring of spectral changes occurring during the complexation process, allowing metal–ligand interactions to be evaluated by FT-IR spectroscopy. The selectivity order of the DPP ligand toward the investigated metal ions was determined to be Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II). Furthermore, the employed method enabled the effective monitoring of the complexation processes.

KEYWORDS: Background defining, complexation in solution, FT-IR, ligand, selectivity

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Piridin	2
1.1.1 Piridin Genel Özellikleri	3
1.1.2 Piridin Elde Ediliş Yöntemleri	4
1.1.3 Piridin Reaksiyonları	5
1.1.3.1 Elektrofilik Substitusyon Reaksiyonları	6
1.1.3.2 Halojen Pridinlerin Nükleofilik Substitusyon Reaksiyonları	7
1.2 Pirazol	8
1.2.1 Pirazolün Tarihçesi ve Doğal Kaynakları	8
1.2.2 Pirazolün Genel Özellikleri	9
1.3 Koordinasyon Bileşikler	10
1.3.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Özellikleri	10
1.3.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	12
1.3.3 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi	13
1.4 FTIR Spektroskopisi	15
1.5 Literatür Çalışmaları	26
2. MATERYAL VE YÖNTEM	30
2.1 Kompleksleşme Çalışmalarında Kullanılan Ligantların Sentezi	30
2.1.1 2,6-dipirazol pridin(dpp)sentezi	30
2.1.2 2,6- bis(3,5-dimetil-pirazolil)piridin sentezi	31
2.2 FT-IR’de Numune Analizi	31
2.3 Metal–Ligant Kompleksleşmesinin FT-IR Spektroskopisi ile Çözelti Ortamında İncelenmesi	38
2.3.1 Dpp Ligantı ile Metal İyonlarının Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	40
2.3.1.1 Dpp Ligantı ile Cu ²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	40
2.3.1.2 Dpp Ligantı ile Co ²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	41
2.3.1.3 Dpp Ligantı ile Ni ²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşumu Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	42
2.3.1.4 Dpp Ligantı ile Mn ²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	43
2.3.2 Bdmpp Ligantı İle Metal İyonlarının Kompleksleşme Çalışmaları	44
2.3.2.1 Bdmpp ile Fe ³⁺ İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi	44

2.3.2.2	Bdmpp ile Hg^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi.....	45
2.3.2.3	Bdmpp ile Mn^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi.....	46
2.4	2,6-dipirazolil piridin ligantının Kompleks Oluşturma Sürecinde Metal İyonu Seçiciliğinin FT-IR ile Tespit Edilmesi.....	47
2.4.1	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	47
2.4.2	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Mn^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	48
2.4.3	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	49
2.4.4	Dpp Ligantının Mn^{2+} ve Cu^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	50
2.4.5	Dpp Ligantının Ni^{2+} ve Cu^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	51
2.4.6	Dpp Ligantının Mn^{2+} ve Ni^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi	52
3.	BULGULAR.....	54
3.1	Çalışma İçinde Kullanılan Ligantların Yapısal Analizleri	54
3.1.1	Dpp Ligantı Analizi	54
3.1.2	Bdmpp Ligantı Analizi	56
3.2	Çözelti Ortamında Metal Ligant Kompleksleşmesinin FT-IR ile İzlenmesi	58
3.2.1	Bazı Geçiş Metalleri ile Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İzlenmesi	58
3.2.1.1	Cu^{2+} ile Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İzlenmesi.....	58
3.2.1.2	Co^{2+} ile Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	60
3.2.1.3	Ni^{2+} ile Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	62
3.2.1.4	Mn^{2+} ile Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	64
3.2.2	Dpp Ligantının Kompleks Oluşturma Sürecindeki Metal İyonu Seçiciliğinin FT-IR ile İzlenmesi.....	66
3.2.2.1	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	66
3.2.2.2	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Mn^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	67
3.2.2.3	Dpp Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	67
3.2.2.4	Dpp Ligantının Cu^{2+} ve Mn^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	68
3.2.2.5	Dpp Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	69
3.2.2.6	Dpp Ligantının Mn^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi.....	70

3.2.3	Bdmpp Ligantının Bazı Geçiş Metalleri İyonları İle Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR İle İzlenmesi.....	71
3.2.3.1	Bdmpp Ligantı ile Fe^{3+} İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	71
3.2.3.2	Bdmpp Ligantı ile Hg^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	73
3.2.3.3	Bdmpp Ligantı ile Mn^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi.....	74
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	77
4.1	Metal ligant kompleksleşmesi	79
4.1.1	Dpp ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyonları ile kompleksleşmesi	79
4.1.2	Bdmpp ligantı ile Fe^{3+} , Hg^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonlarının kompleksleşmeleri.....	80
4.1.3	2,6-Dipirazolilpiridin Ligandının Çözelti Ortamında Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} Metal İyonlarına Karşı Kompleksleşme Seçiciliğinin FT-IR Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	81
5.	KAYNAKLAR.....	86
	ÖZGEÇMİŞ	90

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Üç ve dört üyeli halkalı heterosiklik bileşikler	2
Şekil 1.2 : Piridin ve önemli türevleri	3
Şekil 1.3: Önemli piridin türevleri	4
Şekil 1.4: 1,5-dikarbonil bileşiğinden piridin türevi eldesi.....	5
Şekil 1.5 : Pirilyum tuzundan piridin eldesi.....	5
Şekil 1.6 : Piridinden N-elektrofil-piridinyum kristalli tuzlarının oluşumu	6
Şekil 1.7 : Piridinin rezonans formülleri	7
Şekil 1.8 : Metil piridinlerin substitusyon bölgeleri	7
Şekil 1.9: Halojenpiridinlerin substitusyon tepkimeleri.....	8
Şekil 1.10: Buchner pirazol sentezi.....	8
Şekil 1.11: 3-n-nonylpirazol.....	9
Şekil 1.12: Pirazol halkası.....	9
Şekil 1.13: Pirazol tautomerisi	10
Şekil 1.14: İki, üç ve dört dişli ligant örnekleri.....	11
Şekil 1.15: Metal iyonu ile ligantın lewis asit baz tepkimesi.....	13
Şekil 1.16: Hemoglobin ve klorofil yapı formülleri	14
Şekil 1.17: Miyoglobinin, demir ftalosiyanın ve b ₁₂ vitamini yapı formülleri	14
Şekil 1.18: Sarmal yayla bağlanmış küreler modeli.....	16
Şekil 1.19: Bir molekülde meydana gelebilecek titreşim türlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 1.20: İnfrared spektrometresi cihazı genel bileşenleri gösterimi	19
Şekil 1.21: FT-IR ATR cihazı fotoğrafı.....	20
Şekil 1.22: FT-IR gaz hücresi.....	23
Şekil 1.23: FT-IR sıvı ölçüm hücresi örneği ve bileşenleri	25
Şekil 1.24: ATR cihazı çalışma prensibi	26
Şekil 2.1: 2,6-Dipirazolilpiridin (Dpp) sentezi.....	31
Şekil 2.2: 2,6- Bis(3,5-dimetil-pirazolil)piridin (Bdmpp) sentezi	31
Şekil 2.3: (a) Saf KBr peletine ait background modu ile kaydedilen IR spektrumu, (b) background tanımlaması yapıldıktan sonra aynı kbr peletinden elde edilen IR spektrumu	33
Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletine ait IR spektrumu, (b) KBr ile numune peletinin IR spektrumu, (c) numuneye ait IR spektrumu	34
Şekil 2.5: (a) Saf kloroformun background modunda elde edilen IR spektrumu, (b) kloroformun CCl ₄ içindeki çözeltisinden elde edilen IR spektrumu.....	36
Şekil 2.6: (a) Kloroformun background modu ile alınan IR spektrumu, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin IR spektrumu, (c) background tanımlaması yapıldıktan sonra aynı benzaldehit çözeltisinden elde edilen IR spektrumu	37
Şekil 2.7: Metal–ligant kompleksleşmesinin incelenmesinde ligant çözeltisinin background olarak tanımlanması prensibinin şematik gösterimi	38
Şekil 2.8: Dpp ligantı ile metal kompleksleşmesi	39
Şekil 2.9: Dpp ligantı ile Cu ²⁺ kompleksleşme tepkimesi.....	40
Şekil 2.10: Dpp ligantı ile Co ²⁺ kompleksleşme tepkimesi	41
Şekil 2.11: Dpp ligantı ile Ni ²⁺ kompleksleşme tepkimesi	42
Şekil 2.12: Dpp ligantı ile Mn ²⁺ kompleksleşme tepkimesi	43
Şekil 2.13: Bdmpp ile Fe ³⁺ kompleksleşme tepkimesi	44

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM)

Sayfa

Şekil 2.14: Bdmpp ile Hg^{2+} kompleksleşmesi.....	45
Şekil 2.15: Bdmpp ligantı ile Mn^{2+} kompleksleşme tepkimesi.....	46
Şekil 2.16: Dpp Ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi	47
Şekil 2.17: Dpp Ligantının Co^{2+} ve Mn^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi.	48
Şekil 2.18: Dpp Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi.	49
Şekil 2.19: Dpp Ligantının Mn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi.	50
Şekil 2.20: Dpp Ligantının Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi.	51
Şekil 2.21: Dpp Ligantının Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi.	52
Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan ligantlar.....	54
Şekil 3.2: 2,6-Dipirazolil piridin , 2,6- diklorpridin ve 1H-pirazol IR spektrumları.	56
Şekil 3.3: 3,5-Dimetilpirazol, 2,6-Dikloropridin ve monopirazol ürünü bileşiklerinin ATR IR spektrumları.....	58
Şekil 3.4: (a) Dpp ligantı (b) Dpp backgroundlu Dpp + Cu(II) Karşımının (c) Dpp + Cu(II) kompleksi IR spektrumları.....	59
Şekil 3.5: Dpp ligantı ile Dpp+Cu(II) kompleksinin katı IR ölçümleri.....	60
Şekil 3.6: (a) Dpp ligantı (b) Dpp backgroundlu Dpp + Co(II) karşımının (c) Dpp + Co(II) kompleksi IR spektrumları.....	61
Şekil 3.7: Dpp ligantı ile Dpp+Co(II) kompleksinin katı IR ölçümleri.....	62
Şekil 3.8: (a) Dpp ligantı (b) Dpp backgroundlu Dpp + Ni(II) karşımının (c) Dpp + Ni(II) kompleksinin IR spektrumları.....	63
Şekil 3.9: Dpp ligantı ile Dpp+Ni(II) kompleksinin katı IR ölçümleri.....	64
Şekil 3.10: (a) Dpp ligantının (b) Dpp bg'lu Dpp + Mn(II) karşımının (c) Dpp + Mn(II) kompleksinin IR spektrumları.....	65
Şekil 3.11: Dpp ligantı ile Dpp+Mn(II) kompleksinin katı IR ölçümleri.....	65
Şekil 3.12: (a) Dpp ligantı, (b) ligant backgroundlu ligant + Co(II) + Cu(II) karışımı, (c) ligant-Cu(II) (d) Dpp+ Co(II).....	66
Şekil 3.13: (a) Dpp ligantı, (b) Dpp backgroundlu Dpp + Co(II) + Mn(II) karışımının, (c) Dpp-Co(II) kompleksi, (d) Dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu	67
Şekil 3.14: (a) Dpp ligantı, (b) Dpp backgroundlu Dpp + Co(II) + Ni(II) karışımının, (c) Dpp-Co(II) kompleksi, (d) Dpp-Ni(II) kompleksi IR spektrumu	68
Şekil 3.15: (a) Dpp ligantı, (b) Dpp backgroundlu Dpp + Mn(II) + Cu(II) karışımının, (c) Dpp-Cu(II) kompleksi, (d) Dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu.	69
Şekil 3.16: (a) Dpp ligantı, (b) Dpp backgroundlu Dpp + Ni(II) + Cu(II) karışımı, (c) Dpp-Cu(II) kompleksi, (d) Dpp-Ni(II) kompleksi IR spektrumu	70
Şekil 3.17: (a) Dpp ligantı, (b) Dpp backgroundlu Dpp + Ni(II) + Mn(II) karışımının, (c) Dpp-Ni(II) kompleksi, (d) Dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu	71
Şekil 3.18: (a) Bdmpp ligantının (b) Bdmpp bg'lu Bdmpp + Fe^{3+} kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Fe^{3+} kompleksinin IR spektrumları.....	72
Şekil 3.19: Bdmpp ligantı ile Bdmpp- Fe^{3+} kompleksinin katı IR spektrumları.....	72
Şekil 3.20: (a) Bdmpp ligantının (b) Bdmpp bg lu Bdmpp + Hg^{2+} kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Hg^{2+} kompleksinin IR spektrumları	73
Şekil 3.21: Bdmpp ligantı ile Bdmpp+ Hg^{2+} kompleksinin katı IR ölçümleri.....	74

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM)

Sayfa

Şekil 3.22: (a) Bdmpp ligantının (b) Bdmpp bg lu Bdmpp + Mn ²⁺ kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Mn ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	75
Şekil 3.23: Bdmpp ligantı İle Bdmpp+Mn ²⁺ kompleksinin katı IR ölçümleri	76

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Kızıl ötesi elektromanyetik bölgedeki dalga boyu ve sayısı	15
Tablo 1.2: IR spektrumunda fonksiyonel grupların karakteristik absorpsiyon bantları	21
Tablo 2.1: Dpp ligantının Cu(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar	47
Tablo 2.2: Dpp ligantının Mn(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar	48
Tablo 2.3: Dpp ligantının Ni(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar .	49
Tablo 2.4: Dpp ligantının Mn(II) ve Cu(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar	50
Tablo 2.5: Dpp ligantının Ni(II) ve Cu(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar .	51
Tablo 2.6: Dpp ligantının Ni(II) ve Mn(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar	52
Tablo 4.1: Dpp ligantının metal iyonu seçimliliği	83

SEMBOL LİSTESİ

Dpp	:2,6-dipirazolil piridin
Bdmpp	:2,6-bis (3,5-dimetilpirazolil) piridin
Bg	:Background
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared
MeOH	:Metanol
ATR	:(Attenuated Total Reflectance)
Bpp	:2,6-Dipirazolilpiridin türevleri
% T	:Yüzde Transmittans(Geçirgenlik)
Diglime	:Di-etilen-glikol-dimetil eter

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana her zaman destek olan, sabreden, gerçekleşmesine imkan sağlayan, desteğini esirgemeyen, bilgisi ve kıymetli yönlendirmeleriyle çalışmalarına ışık tutan Tez Danışmanım Hocam Prof. Dr. Onur TURHAN'a çok teşekkür ederim,

Bilgisi ve deneyimini esirgemeyen kıymetli Sayın Hocam Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya, bu süreç boyunca bana yardımcı olan Prof. Dr. Yasemin TURHAN'a ve Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nın tek tek tüm değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni destekleyen, Annem Senem KUDAR ve Babam Mustafa KUDAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında bana her zaman destek olan sevgili eşim Deniz Bilgin KUDAR'a hayatı boyunca bilimin ışığında yürümesini temenni ettiğim sevgili oğlum Kayra Ege KUDAR'a çok teşekkür ederim.

Hayatta en hakiki mürşit ilimdir felsefesini hayatımıza rehber eden misyonu ve vizyonuyla bizleri bugünlere taşıyan, ilke ve inkılaplarıyla her daim yol göstericimiz olan sevgi, saygı ve sadakatle izinden asla ayrılmayacağımız Cumhuriyeti'mizin kurucusu ulu önderimiz Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e minnetimi ve şükranlarımı sunarım.

Balıkesir,2026

İsmail KUDAR

1. GİRİŞ

Azot içeren heterosiklik bileşikler, organik kimyada hem yapısal çeşitlilikleri hem de reaktif özellikleri nedeniyle önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Bu bileşikler, molekül yapısında bulunan azot atomu sayesinde metal iyonları ile etkileşime girebilmekte ve farklı koordinasyon türleri oluşturabilmektedir. Özellikle piridin ve pirazol halkaları, azot donör özellikleri nedeniyle ligant tasarımında sıkça tercih edilen heterosiklik sistemlerdir [1], [2].

Piridin halkasında azot atomunun elektron çifti aromatik π -sistemine katılmadığından, bu yapı metal iyonlarına σ -donör olarak bağlanabilmektedir. Pirazol halkasında ise iki farklı azot atomunun bulunması, bu sistemin hem protonlanabilirlik hem de koordinasyon yeteneği göstermesine olanak tanımaktadır. Bu iki heterosiklik birimin aynı molekül üzerinde birleştirilmesi, çok dişli ligant sistemlerinin elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

2,6-bis(pirazol-1-il)piridin (bpp) türevleri, üç azot donör atomu içeren tridentat ligant yapılarıdır [1], [3]. Bu ligantlar metal merkezine üç koordinasyon noktası üzerinden bağlanarak kararlı kompleksler oluşturabilmektedir. Geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler literatürde ayrıntılı biçimde incelenmiş olup, ligantın elektronik yapısına ve metal iyonunun özelliklerine bağlı olarak farklı spektral davranışlar gözlenmiştir [3],[5].

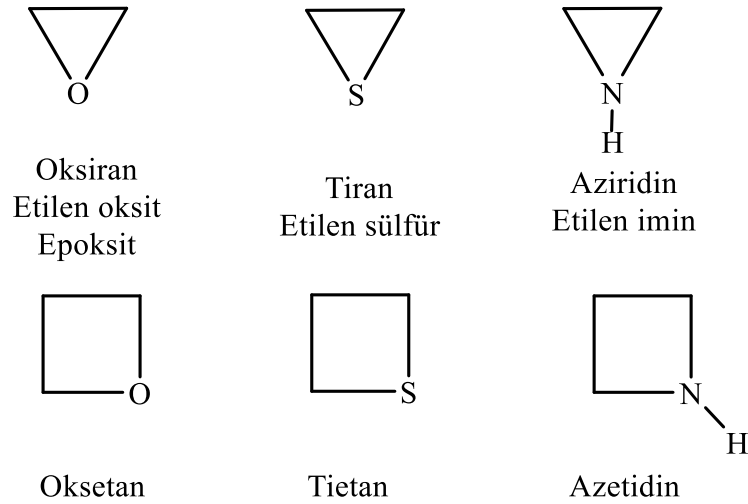
Metal–ligant etkileşimlerinin belirlenmesinde infrared (IR) spektroskopisi yaygın olarak kullanılan temel yöntemlerden biridir. Koordinasyon sürecinde ligant üzerindeki C=N ve C–N bağlarında meydana gelen değişimler, titreşim bantlarında dalga sayısı kaymaları şeklinde izlenebilmektedir [6]. Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi ise yüksek hassasiyet ve çözünürlük sağlayarak bu değişimlerin özellikle çözelti ortamında daha ayrıntılı değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

Bu çalışmada, 2,6-dipirazolilpiridin türevi ligantların sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen ligantların bazı geçiş metal [Cu(II), Co(II), Mn(II), Fe(III), Hg(II) ve Ni(II)] iyonları ile çözelti ortamında oluşturduğu kompleksler FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Ligant ve kompleks spektrumları karşılaştırılarak metal–ligant etkileşiminin titreşimsel etkileri değerlendirilmiştir. Çalışmanın, azotlu heterosiklik ligantların koordinasyon davranışının anlaşılmasına katkı sağlaması hedeflenmiştir.

1.1 Piridin

Halka içi atomlarından en az biri hetero-atom olan halkalı bileşiklere heterosiklik bileşikler denir. Halka üç, dört, beşli, altı veya daha fazla üyeli olabilir. Halkada hetero-atom olma görevini en az iki en fazla üç bağ yapabilecek çok sayıda farklı atom üstlenebilir. Üçlü ve dörtlü heterosiklik yapıya sahip bileşikler, halkadaki açılı gerginliği nedeniyle oldukça kararsızdırlar. En kararlı heterosiklik bileşikler beş ve altı üyeli halkalı yapıya sahip olanlardır.

Oksijen, azot ve kükürt içeren bazı üç ve dört üyeli halkalı yapıya sahip heterosiklik bileşiklerin formülleri ve adları Şekil-1.1 de verilmiştir.[7]



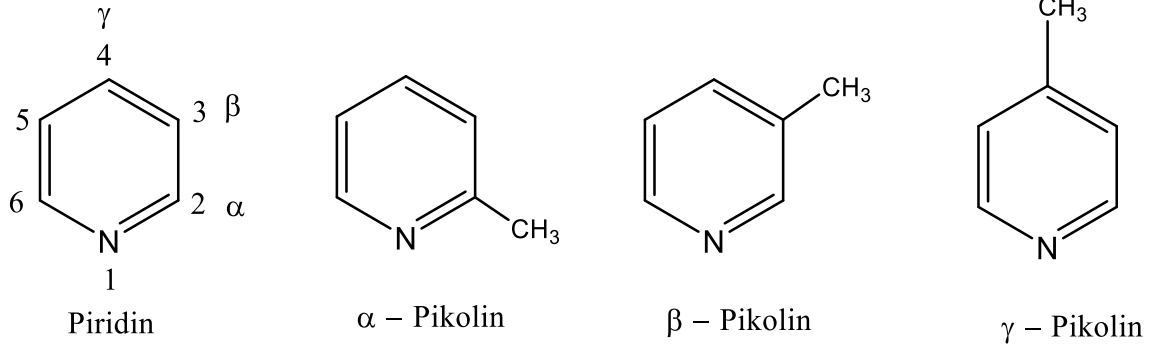
Şekil 1.1: Üç ve dört üyeli halkalı heterosiklik bileşikler

Organik kimyanın en karmaşık alanlarından birisi heterosiklik bileşiklerin kimyasıdır. Bu bileşiklerin fizyolojik ve endüstriyel önemi ve sentetik yöntemlerin çeşitliliği nedeni ile heterosiklik bileşiklerin kimyası oldukça ilgi çekicidir. Heterosiklik bileşikler birçok doğal ürün, ilaç tıbbi bileşik ve boyar madde yapısında da bulunurlar.

Üçte birinden fazlasının heterosiklik yapıda olduğu düşünülen organik bileşiklerde bu yapıya katkı veren en önemli heteroatomlar azot, oksijen ve kükürttür.[8]

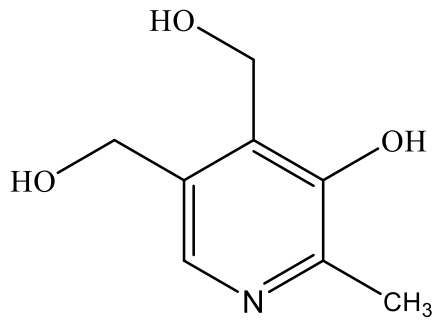
1.1.1 Piridinin Genel Özellikleri

Piridin erime noktası -42 °C kaynama noktası 115 °C olan suda ve organik çözücülerde çözünebilen kötü kokulu heterosiklik yapıda bir bileşiktir. Piridin ve en önemli türevleri metil süstitüe türevleri şekil-1.2’ de gösterilmiştir.

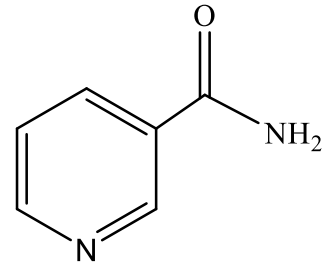


Şekil 1.2: Piridin ve önemli türevleri

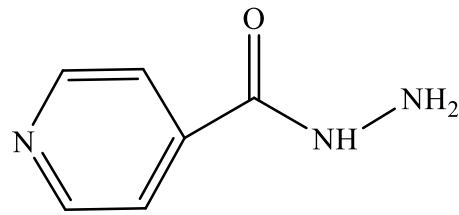
Piridin ve önemli türevleri taş kömürü katranında yaklaşık binde bir oranında bulunurlar ve oradan elde edilebilirler. Piridin suda ve organik çözücülerde çözünen kötü kokulu bir sıvıdır, organik kimyada ve endüstride çözücü olarak, bazik katalizör olarak ve kimi piridin türevlerini sentezlemek için kullanılır. Piridin ve özellikle halkada süstituent bulunan türevlerini elde etmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bir kısmının kullanılma alanları olduğundan endüstri bakımından önemlidir.(Örneğin, piridoksin yani B₆ vitamini, nikotinamid, izonikotinic asit, hidrazit (Tüberküloz ilacı) bunlardan önemlileridir.)[9](Şekil-1.3)



Piridoksin
B₆ Vitamini



Nikotinamid
B₃ Vitamini

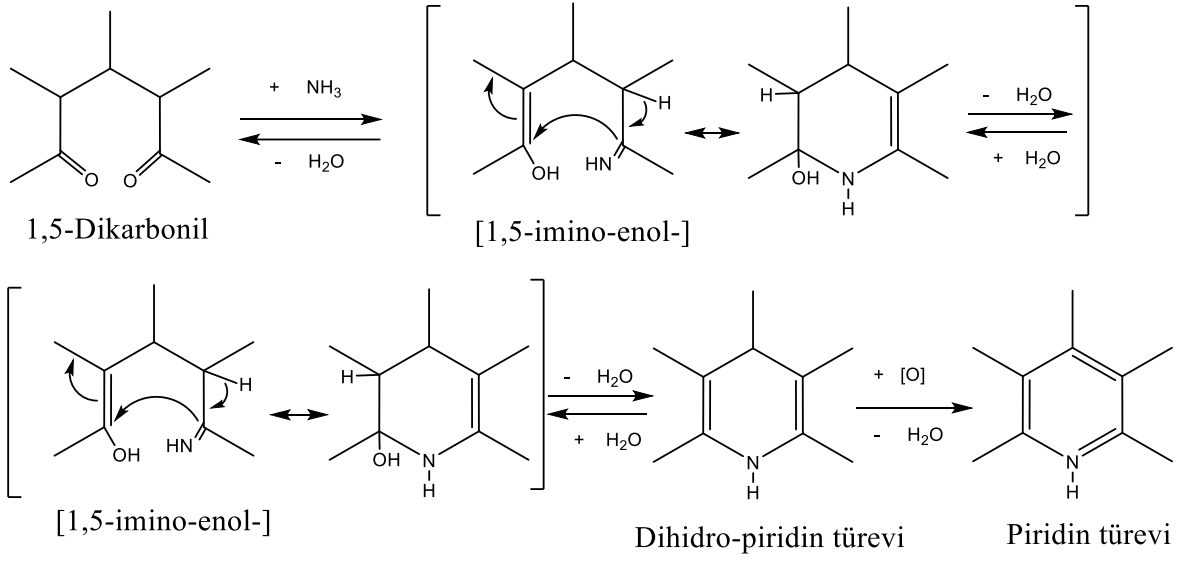


İzonikotinic Asit Hidrazit

Şekil 1.3: Önemli piridin türevleri

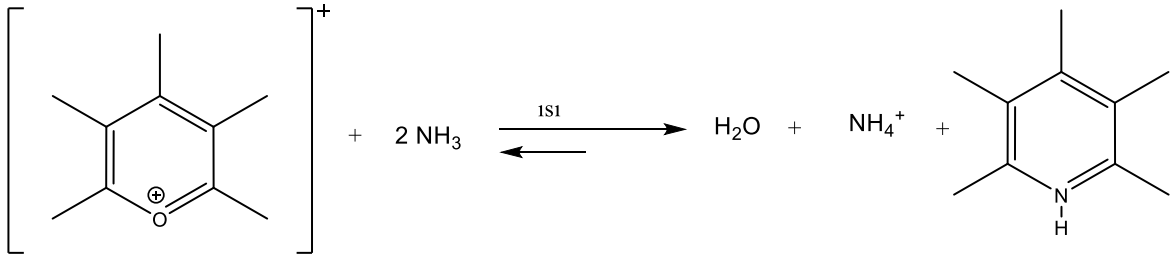
1.1.2 Piridin'in Elde Ediliş Yöntemleri

Piridin türevlerinin önemli sentez yöntemleri Şekil-1.4 ve Şekil-1.5'te gösterilmiştir. Piridin türevlerini elde etmek için genel yöntem Şekil-1.4'te gösterilen 1,5-dikarbonil bileşiklerini amonyakla ısıtmak, oluşan dihidro-piridin türevini yükseltgen bir ortamda molekülden 2 hidrojen alarak piridine dönüştürmektir.



Şekil 1.4: 1,5-Dikarbonil bileşiğinden piridin türevi eldesi

Bu yöntemle piridin elde etmek için 1,5-dikarbonil bileşiği olarak glutardialdehit NH_3 ile ısıtılır, oluşan dihidro-piridin, reaksiyon karışımından oksijen geçirerek piridine dönüştürülebilir ayrıca pirilyum bileşiklerini amonyakla ısıtarak piridin türevleri elde edilebilir.[9](Şekil-1.5)



Şekil 1.5: Pirilyum tuzundan piridin eldesi

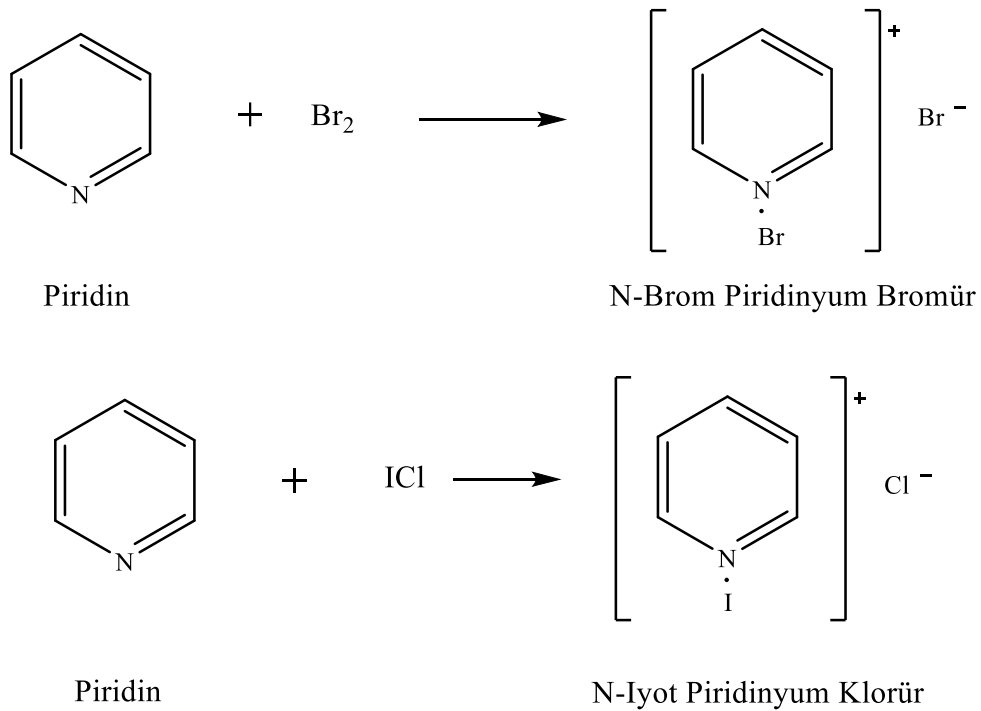
1.1.3 Piridin Reaksiyonları

Piridin belgin özelliği organik bir baz olmasıdır, asitlerle kristal tuzlar oluşturur (piridinyum tuzları). Asit özelliğinin pirolde farkı şudur: Piridin N: ortaklanmamış elektron çifti aromatik halkanın bir ögesi değildir, dolayısı ile buraya proton bağlandığında aromatik niteliği etkilenmez, yani tuzları da aromatikdir; oysa pirolde, protonun bağlandığı elektron çifti aromatik halkanın bir ögesidir ve buraya proton bağlandığında aromatik hal bozulur [10].

1.1.3.1 Elektrofilik Substitusyon Reaksiyonları

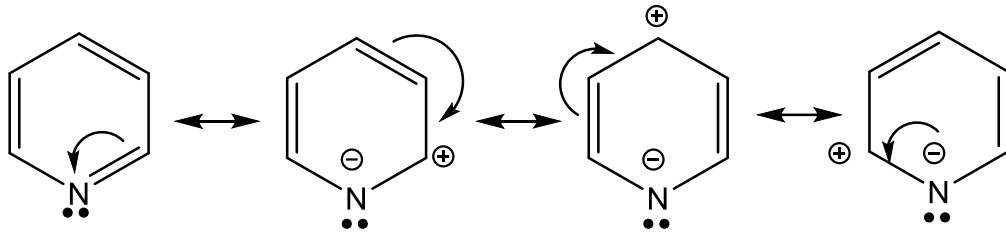
Bir baz olan piridin elektrofilleri bağlama gücü bu özelliğinden dolayı artmaktadır bu yüzden elektrofilik substitusyon reaksiyonlarını kolay vermelidir diye düşünülebilir fakat durum tamamen bunun zıttıdır ve piridin elektrofilik substitusyon reaksiyonlarına karşı çok tembel bir bileşiktir. Bu şu şekilde açıklanabilir: Elektrofil öncelikle azotun elektron çiftine bağlanır ve azot üzerinde oluşan pozitif yük hem rezonans hem indüktif etki ile aromatik halkayı çok fazla deaktive eder.

Elektrofillerin azot üzerine bağlanmasıyla ılıman koşullarda N-elektrofil-piridinyum kristalli tuzları oluşur.(Şekil-1.6)



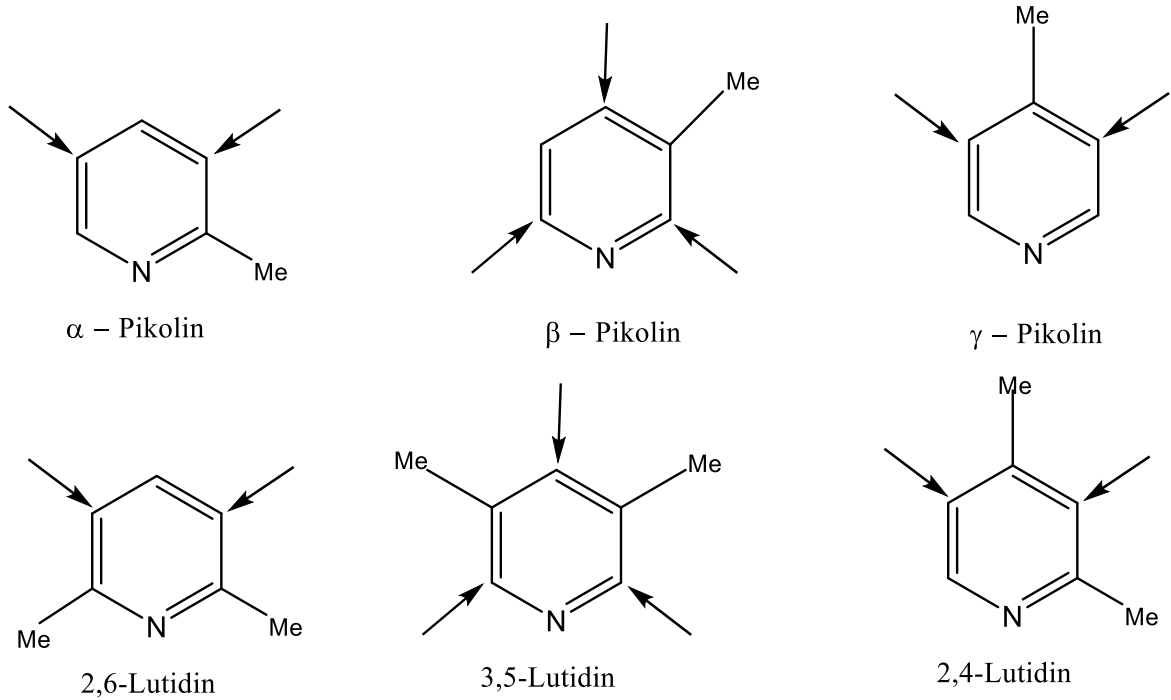
Şekil 1.6: Piridinden N-elektrofil-piridinyum kristalli tuzlarının oluşumu

Şekil-1.7’de gösterilen rezonans formülleri, piridin üç yerinde elektrofilik substitusyon vereceğini ve indüktif etkiyle birlikte halkada deaktivasyon olduğunu kanıtlar.



Şekil 1.7: Piridin'in rezonans formülleri

Alkil gruplarının aromatik halkayı etkinleştirmesinden dolayı alkil piridinler, elektrofilik substitusyon reaksiyonlarını daha kolay verirler. Alkil gruplarının halkadaki yerine göre, burada 2- ve 4- yerlerinde de substitusyonlar olabilir. Şekil-1.8'de kimi metil piridinlerin mono- veya di- veya tri- substitusyon yerleri gösterilmiştir.[10]

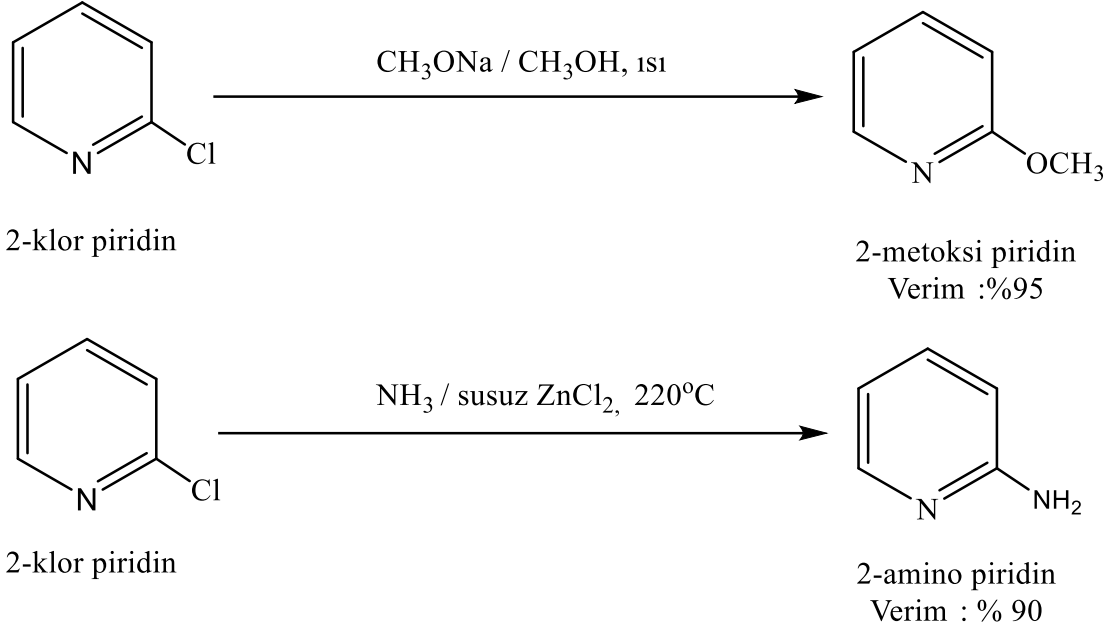


Şekil 1.8: Metil piridinlerin substitusyon bölgeleri

1.1.3.2 Halojen Pridinlerin Nükleofilik Substitusyon Reaksiyonları

Pridin ve türevlerinde aromatik halkanın rezonans ve indüktif etkilerle pozitifleşmiş olmasından dolayı, özellikle 2- ve 4- halojen piridinlerde halojen, halojenbenzenlere göre çok daha gevşektir, yani alkil halojenürlerde olduğu gibi bilinen nükleofillerle ılıman koşullarda

Şekil-1.9'daki gibi substitusyon reaksiyonları vererek % 90 ve üzeri verimli değişik pridin türevleri elde edilebilir [10].

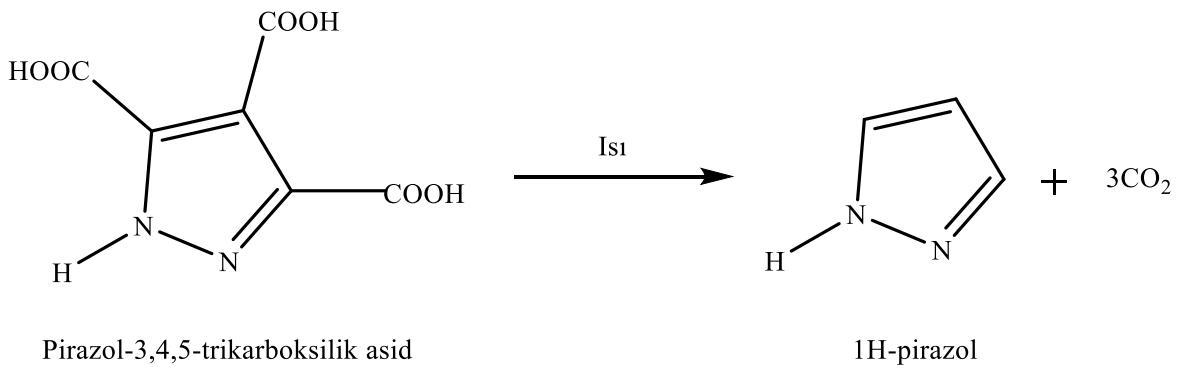


Şekil 1.9: Halojenpiridinlerin substitusyon tepkimeleri

1.2 Pirazol

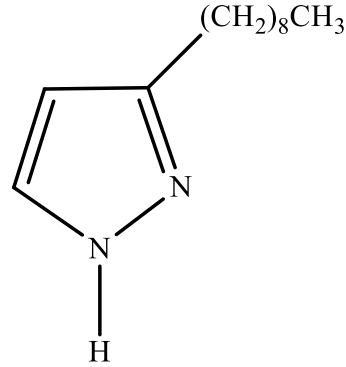
1.2.1 Pirazolün Tarihçesi ve Doğal Kaynakları

Pirazol ilk olarak pirazol 3,4,5-trikarboksilik asidin dekarboksilasyonu sonucu elde edilmiş 1889 yılında Buchner tarafından tanımlanmıştır (Şekil-1.10).



Şekil 1.10: Buchner pirazol sentezi

Japon araştırmacılar tarafından *Houttuynia cordata* bitkisinden 1954 yılında 3-n-nonilpirazol(şekil-1.11) izole edilene kadar uzun süre doğada bulunmadığı düşünölmüştür. Bu bileşiğın antimikrobiyal aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.[8]

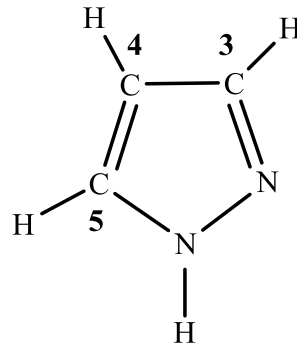


şekil 1.11: 3-n-nonylpirazol

Diğeri bir doğal pirazol türevi Levo-B-(1-pirazolil) alanindir. Ayrıca karpuz çekirdeğinden (*citrullus vulgaris*) pirazolik amino asitler elde edilmiştir. Günümüzde bilinen doğal pirazol türevleri sınırlı sayıdadır.[8]

1.2.2 Pirazolün Genel Özellikleri

Renksiz, erime noktası 70 °C ve kaynama noktası 188 °C olan pirazol beş üyeli heterosiklik halka yapısına sahip basit aromatik bir bileşiktir. [11] Pirazol halkasında komşu konumda iki azot atomu ile üç karbon atomu bulunur.(şekil-1.12)



şekil 1.12: Pirazol Halkası

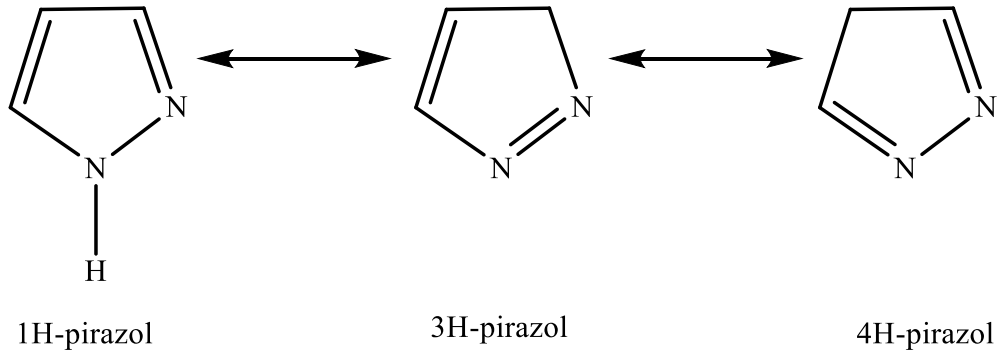
Azot atomunun elektronegatifliğı sebebiyle pi elektron sistemine sahip pirazol halkasındaki halka elektron yoğunluğu yeniden dağılım gösterir. C(3) ve C(5) karbonlarının kısmen

elektrofilik karakter kazanmasına neden olan bu durum bu karbonların nükleofilik reaksiyonlara katılımını sağlar.

1,2-azol sistemlerinde piridin tipi azot ve C(4) atomu pi elektron sistemine katkı sağlar ve pozitif yük dağılımı heteroatomlar arasında değişkenlik gösterebilir. C(3) ve C(5) karbon atomları üzerindeki yük dağılımı heterosiklin yapısına bağlı olarak negatif veya pozitif karakter gösterebilir.

Bağlanma derecesi açısından en güçlü bağların N-C(3) ve C(4)-C(5) arasında bulunduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık heteroatomlar arasındaki bağ derecesi ise daha düşüktür.

Pirazolün yapısındaki C-N bağı yapıya tautomerizm kazandırmaktadır.(Şekil-1.13)[12]



Şekil 1.13: Pirazol tautomerisi

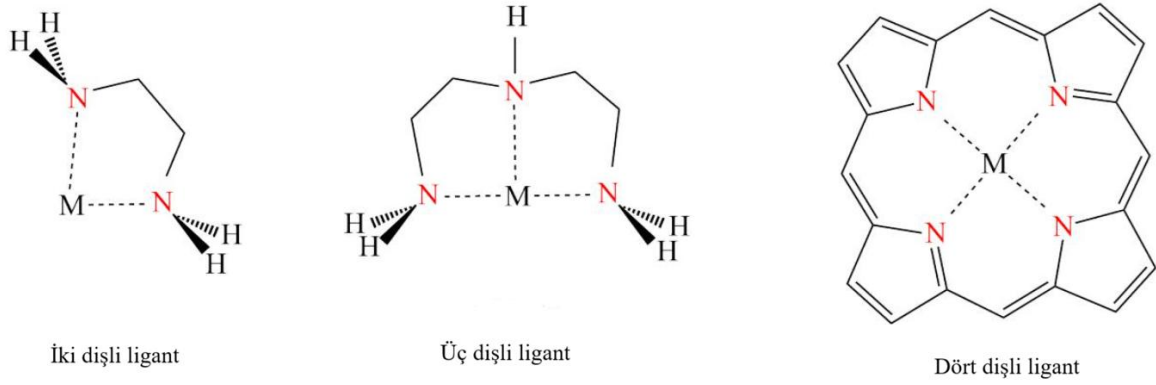
1970 li yıllara kadar pirazol ve türevlerine olan ilgi pirazol kimyasındaki ilerlemelere rağmen sınırlı kalmıştır.

1.3 Koordinasyon Bileşikleri

1.3.1 Koordinasyon Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bulunan bir metal atomu veya metal iyonu ile bu merkeze bağlanan farklı sayıda yüklü ya da yüksüz gruplardan oluşan kimyasal yapılardır. Metal iyonuna bağlanabilen ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti bulunduran bu yüklü veya yüksüz türler ligant olarak adlandırılır.

Koordinasyon bileşiklerinde ligantlar, merkez metal atomuna donör atom olarak adlandırılan atomları aracılığıyla bağlanırlar. Metal merkezine yalnızca bir donör atom üzerinden bağlanan ligantlar monodentat (tek dişli) ligant olarak tanımlanırken, iki donör atomu ile bağlanabilen ligantlar bidentat (iki dişli) olarak adlandırılır. Üç veya daha fazla donör atomu içeren ve aynı anda metal merkezine bağlanabilen ligantlar ise genel olarak polidentat (çok dişli) ligantlar olarak sınıflandırılır.(Şekil 1.14)



Şekil 1.14: İki, üç ve dört dişli ligant örnekleri

Bir metal iyonunun iki veya daha fazla donör atomu içeren ligantlarla etkileşmesi sonucunda, yapıda bir veya birden fazla halka içeren kompleksler oluşabilir. Bu şekilde meydana gelen halkalı kompleks bileşikleri şelat bileşikler olarak adlandırılır.

Şelat oluşumu arttıkça, ligant ile metal merkezi arasındaki bağlanma kuvveti artmakta ve buna bağlı olarak oluşan kompleksin termodinamik kararlılığı da yükselmektedir. Metal iyonu ile ligant arasındaki bağ, ligantın sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftini metal merkezine vermesiyle oluşur. Bu bağlanma türü koordine kovalent bağ olarak adlandırılır ve bağın oluşumunda elektron yoğunluğunun eşit paylaşılmaması nedeniyle genellikle polar kovalent karakter gösterir. Kompleks oluşumu lewis asit-baz reaksiyonudur.

Kompleks ve şelat bileşikler teorik olarak birçok metal tarafından oluşturulabilmekle birlikte, bu tür bileşikler en yaygın olarak geçiş metalleri ile meydana gelir. Geçiş metalleri, periyodik tablonun d ve f bloğunda yer alır. Geçiş metallerinin en önemli özelliklerinden biri, farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olabilmeleridir. Bu özellikleri bakımından, birçok karakteristik yönüyle temel grup elementlerinden ayrılırlar. Geçiş metalleri

çoğunlukla birden fazla yükseltgenme basamağı gösterebilir ve oluşturdıkları bileşiklerin önemli bir kısmı renkli yapıdadır.

Metal iyonları çeşitli molekül veya iyonlarla etkileşerek farklı türde kompleks bileşikler veya kompleks iyonlar oluşturabilirler. Ayrıca birçok metal iyonu ve metal bileşiği kimyasal reaksiyonlarda katalitik özellik göstererek reaksiyon hızının artmasına katkıda bulunur. Geçiş metallerinin farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilmeleri, bu elementlerin d ve f orbitallerinde yer alan elektronlarını verebilme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, geçiş metallerinin geniş bir yükseltgenme basamağı aralığında kararlı bileşikler oluşturabilmesine olanak sağlar.

Geçiş metallerinin sulu ortamda bulunan hidratlaşmış iyonları, d orbitallerinde gerçekleşen elektronik geçişler nedeniyle çoğunlukla renkli görünür. Bir bileşiğin renkli olarak gözlenmesi, bu elektronik geçişler için gerekli enerjinin elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine karşılık gelmesi ile ilişkilidir.

Buna karşılık, bazı komplekslerin renksiz olması genellikle d orbitallerinde elektronik geçişe izin verecek uygun elektron düzeninin bulunmaması ile açıklanır. Özellikle d-orbitalinin tamamen dolu veya tamamen boş olduğu durumlarda görünür bölgede soğurma gerçekleşmediğinden bileşikler renksiz olarak gözlenebilir.[13]

1.3.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı, büyük ölçüde ortamın pH değeri ile metal iyonunun yarıçapına bağlıdır. Metal iyonları genel olarak elektrofilik karakter gösterirken, ligantlar çoğunlukla nükleofilik özellik taşırlar.

Metal iyonları genellikle elektron kabul etme eğiliminde olan elektrofil türler olarak davranırken, ligantlar çoğunlukla elektron çifti verebilen nükleofil türler olarak görev yaparlar. Bu nedenle kompleks oluşumu sırasında ligantlar, sahip oldukları ortaklanmamış elektron çiftlerini metal merkezine vererek bağ oluşumuna katılırlar. Ancak nükleofilik atomların protona bağlanması durumunda, yani protonlanma gerçekleştiğinde, bu atomların elektron çifti verme yetenekleri azalır dolayısıyla metal iyonu ile bağ oluşturma kapasiteleri de düşer.

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit - baz reaksiyonları sonucunda oluştuğundan dolayı Lewis asidi olan tüm metal iyonlarının koordinasyon bileşiği verme eğilimi bulunur.



Şekil 1.15: Metal iyonu ile ligantın Lewis Asit Baz Tepkimesi

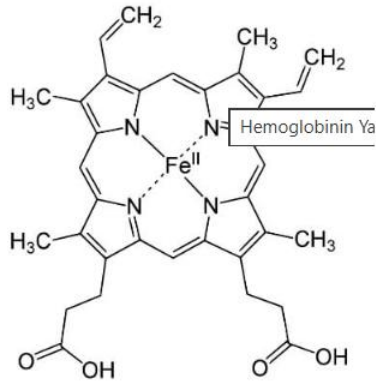
Birçok molekül ve iyon yapılarında en az bir ortaklanmamış elektron çifti bulundurduğundan, metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimi gösterebilir. Metal komplekslerinin kararlılığı ise büyük ölçüde hem metal iyonunun hem de ligantın doğasına bağlıdır.

Kompleks kararlılığını metal iyonu açısından belirleyen başlıca faktörler arasında metal iyonunun yarıçapı, yükü, iyonlaşma enerjisi ve kristal alan stabilizasyon enerjisi yer almaktadır.[14]

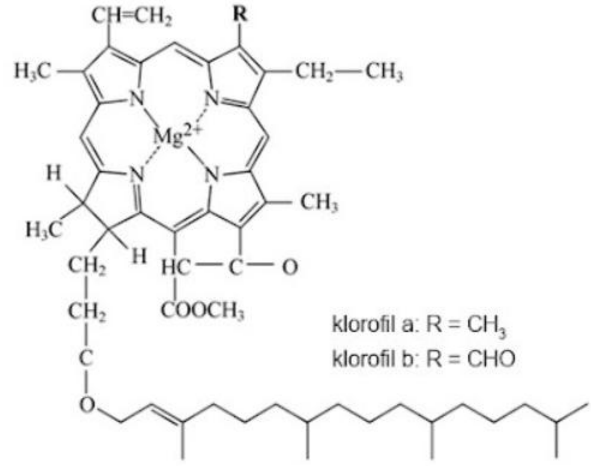
1.3.3 Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki önemi günümüzde giderek artmaktadır. Özellikle farklı metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkilerinin belirlenmesi, bu bileşiklere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Koordinasyon bileşikleri; vücutta biriken toksik maddelerin uzaklaştırılmasında ve kanser tedavisinde kullanılan çeşitli terapötik uygulamalarda önemli rol oynamaktadır.

Biyolojik sistemlerde metal komplekslerinin işlevine dair en çarpıcı örneklerden biri hemoglobindir. Hemoglobin, yapısında bulunan demir merkezli kompleks sayesinde oksijenin taşınmasını sağlar. Benzer şekilde, klorofil molekülü de magnezyum içeren bir koordinasyon kompleksi olup fotosentez sürecinde oksijen üretiminde hayati bir göreve sahiptir. Bu yapılarda metal iyonları, pirol halkalarından oluşan makrosiklik sistemlere bağlanarak kararlı kompleksler meydana getirir.(Şekil 1.16)



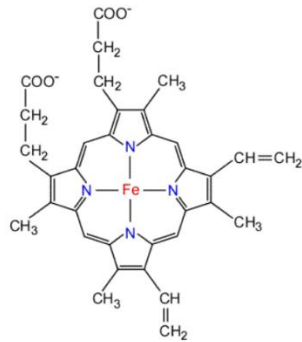
Hemoglobin



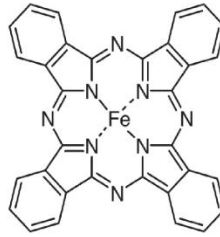
Klorofil

Şekil 1.16: Hemoglobin ve klorofil yapı formülleri

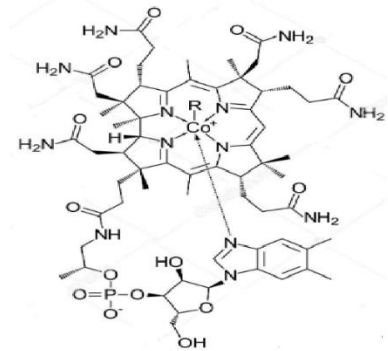
Bunun yanı sıra miyoglobin, ftalosiyanın türevleri ve vitamin B₁₂ gibi bileşikler de biyolojik açıdan büyük önem taşıyan koordinasyon kompleksleri arasında yer almaktadır.(Şekil 1.17)



Miyoglobin



Demir ftalosiyanın



B12 vitamini

Şekil 1.17: Miyoglobin, Demir ftalosiyanın ve B₁₂ vitamini yapı formülleri

Özellikle vitamin B₁₂ ve onun koenzim formları, çeşitli metabolik süreçlerde kritik rol oynayan kobalt içeren komplekslerdir. Bu komplekslerin yapısal ve elektronik özelliklerinin anlaşılmasında, model sistem olarak kobalt–dimetilglioksim kompleksleri sıklıkla kullanılmaktadır [15,16].

Donör atomlar içeren moleküllerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler, boyar madde üretimi ve ilaç kimyası başta olmak üzere birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu geniş kullanım alanı, söz konusu bileşiklerin bilimsel ve endüstriyel açıdan önemini daha da artırmaktadır.[17]

1.4 FTIR Spektroskopisi

Kızılötesi Işıma dalga boyu 08-500 μm dalga sayısı 20 -12500 cm^{-1} arasında bulunan elektromanyetik spektrumun görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan ışımasına karşılık gelir. IR Elektromanyetik Spektrum üç bölgeden oluşmaktadır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1: Kızıl Ötesi Elektromanyetik Bölgedeki Dalga Boyu ve Sayısı

Elektromanyetik Bölge	Dalga Boyu (λ) μm	Dalga Sayısı (cm^{-1})
Yakın Kızıl Ötesi	0,8 – 2,5	12500 – 4000
Orta Kızıl Ötesi	2,5 – 25	4000 – 400
Uzak Kızıl Ötesi	25 - 500	400 - 20

Moleküllerde meydana gelen uyarılmalar yalnızca elektronik geçişlerle sınırlı değildir. Elektronik geçişlere kıyasla daha düşük enerji gerektiren titreşimsel ve dönmesel geçişler de gözlenebilir. Bu tür uyarılmalar, molekülün bir titreşim veya dönme enerji düzeyinden başka bir titreşim ya da dönme enerji düzeyine geçmesi şeklinde gerçekleşir.

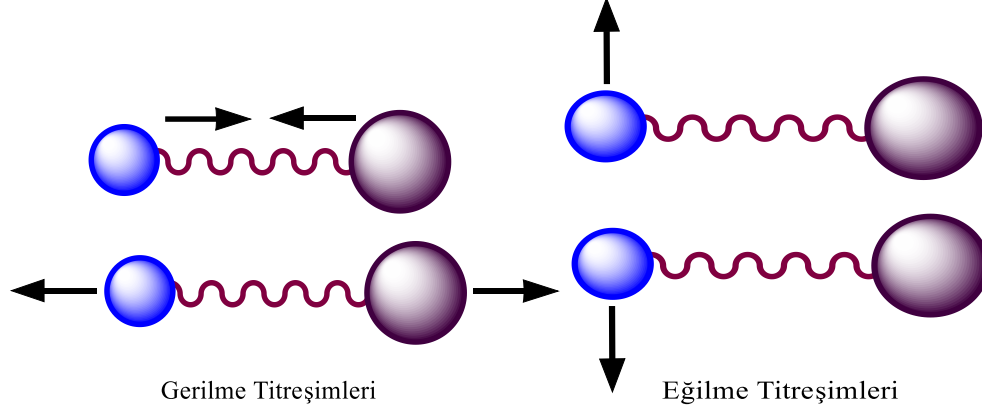
Kızılötesi spektrumlar aracılığıyla başlıca iki tür bilgi elde edilir. Bunlardan ilki, organik bileşiklerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların tespit edilmesidir. İkincisi ise iki bileşiğin aynı yapıya sahip olup olmadığının belirlenmesidir. Bu amaçla, iki bileşiğe ait spektrumların tamamen çakışması beklenir.

Bir bileşiğin yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar belirli frekanslardaki kızılötesi ışını soğururken, diğer bazı bağlar bu ışını soğurmaz. Kızılötesi spektroskopinin temelini de bu soğurma farklılıkları oluşturur.

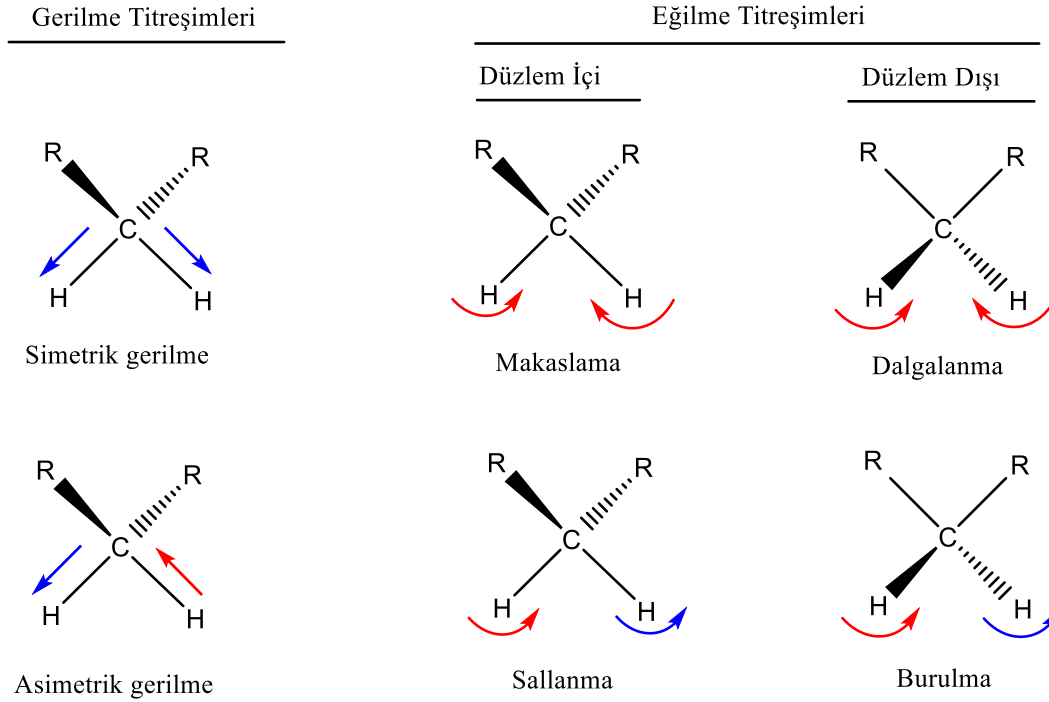
Spektrumlar genellikle geçirgenliğe karşı dalga sayısı şeklinde gösterilir. Bu soğurma sonucunda moleküllerde titreşim ve bükülme hareketleri meydana gelir.

Kızılötesi spektroskopide moleküler titreşimler genel olarak gerilme ve eğilme titreşimleri şeklinde incelenir. Gerilme titreşimleri, iki atomun ortak bağ eksenini boyunca birbirine yaklaşması ve uzaklaşması sonucu meydana gelir. Bu titreşimler, bağ uzunluğunda periyodik değişime neden olur ve simetrik ile asimetrik gerilme olmak üzere iki gruba ayrılır. Eğilme titreşimleri ise molekülde yer alan bağ açılarının değişmesiyle ortaya çıkar. Bu tür

titreşimlerde atomların bağ eksenine göre konumu değişir ve hareket, bağ açılarındaki bükülme ile karakterizedir. Eğilme titreşimleri genel olarak makaslama, düzlem içi sallanma, düzlem dışı sallanma ve burulma hareketleri şeklinde sınıflandırılmaktadır. [18]



Şekil 1.18: Sarmal yayla bağlanmış küreler modeli



Şekil 1.19: Bir molekülde meydana gelebilecek titreşim türlerinin şematik gösterimi

Bir molekülün kızılötesi (IR) ışınımını absorplayabilmesi için, titreşim veya dönme hareketleri sırasında dipol momentinde ölçülebilir bir değişim meydana gelmesi

gerekmektedir. Elektromanyetik ışının elektrik alanı ile molekül arasındaki etkileşim, ancak bu dipol moment değişimi sayesinde gerçekleşir. Bu etkileşim sonucunda molekülün titreşim hareketlerinin genliğinde artış gözlenir ve böylece IR absorpsiyonu ortaya çıkar.

Örnek olarak hidrojen klorür (HCl) molekülü ele alındığında, Hidrojen klorür yapısında klor atomunun hidrojene göre daha yüksek elektronegatifliğe sahip olması nedeniyle bağ elektronları klor atomu üzerinde daha yoğunlaşır. Bu durum molekülde kalıcı bir dipol moment oluşmasına yol açar. Molekül titreşim yaptığında bu dipol momentin büyüklüğü değiştiği için HCl, IR ışınını absorplayabilen yani infrared aktif bir molekül olarak davranır.

Buna karşılık, O₂, N₂ ve Br₂ gibi homonükleer iki atomlu moleküllerde elektron dağılımı simetrik ve molekül apolar yapıdadır. Bu tür moleküllerin titreşimleri sırasında dipol momentlerinde herhangi bir değişim meydana gelmediğinden, IR ışını ile etkileşime girmezler ve infrared aktif değildirler.[19]

Kızılötesi (IR) spektroskopisi, moleküler yapıların aydınlatılmasında önemli bir analitik yöntemdir. Her organik bileşik, izomerleri de dahil olmak üzere kendine özgü bir IR spektrumuna sahiptir. Bu nedenle, bir bileşiğe ait referans spektrumun bulunması durumunda, söz konusu bileşiğin tanımlanması IR verileri kullanılarak güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilir. Özellikle spektrumun “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılan kısmı, bileşiklerin ayırt edilmesinde kritik bir rol oynar.

IR spektroskopisi, çok sayıda fonksiyonel grubun karakteristik absorpsiyon bantları göstermesi sayesinde yalnızca bileşiklerin tanımlanmasında (kalitatif analiz) değil, aynı zamanda uygun koşullar altında miktar tayininde (kantitatif analiz) de kullanılabilir. Bu yönüyle IR spektroskopisi, diğer spektroskopik tekniklere kıyasla geniş bir uygulama alanı sunan güçlü bir analiz yöntemidir.[20]

İnfrared (IR) spektroskopisinde kullanılan cihazlar, çalışma prensiplerine ve kullanım amaçlarına göre farklı gruplara ayrılmaktadır. Bu cihazlar genel olarak dispersif sistemler, Fourier dönüşümlü sistemler ve dispersif olmayan sistemler olarak sınıflandırılabilir.

Dispersif optik sistemlere sahip spektrofotometrelerde, IR ışını dalga boylarına ayrılarak ölçüm gerçekleştirilir. Bu tür cihazlar çoğunlukla kalitatif analizlerde, yani bileşiklerin

tanımlanmasında tercih edilmektedir. Buna karşılık, Fourier dönüşüm prensibine dayanan ve modern IR analizlerinde yaygın olarak kullanılan FT-IR spektrofotometre cihazları, aynı anda geniş bir dalga sayısı aralığında veri toplayabilmeleri sayesinde hem kalitatif hem de kantitatif analizler için yüksek doğruluk ve hassasiyet sunar.

Diğer bir cihaz grubu olan dispersif olmayan IR fotometreler ise belirli dalga boylarında ölçüm yapacak şekilde tasarlanmıştır. Bu cihazlar özellikle atmosferde bulunan organik bileşiklerin absorpsiyon, emisyon ve yansıma özelliklerinin kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla geliştirilmiştir.

Dispersif optik sistemlere sahip spektrofotometreler, 1980'li yıllara kadar IR ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan cihazlar arasında yer almıştır. Ancak teknolojik gelişmelerle birlikte, günümüzde bu cihazların yerini büyük ölçüde Fourier dönüşüm prensibine dayanan FT-IR spektrometre sistemleri almıştır. Bu değişimde, FT-IR cihazlarının sağladığı hız, kullanım kolaylığı ve yüksek güvenilirlik gibi avantajlar belirleyici olmuştur.

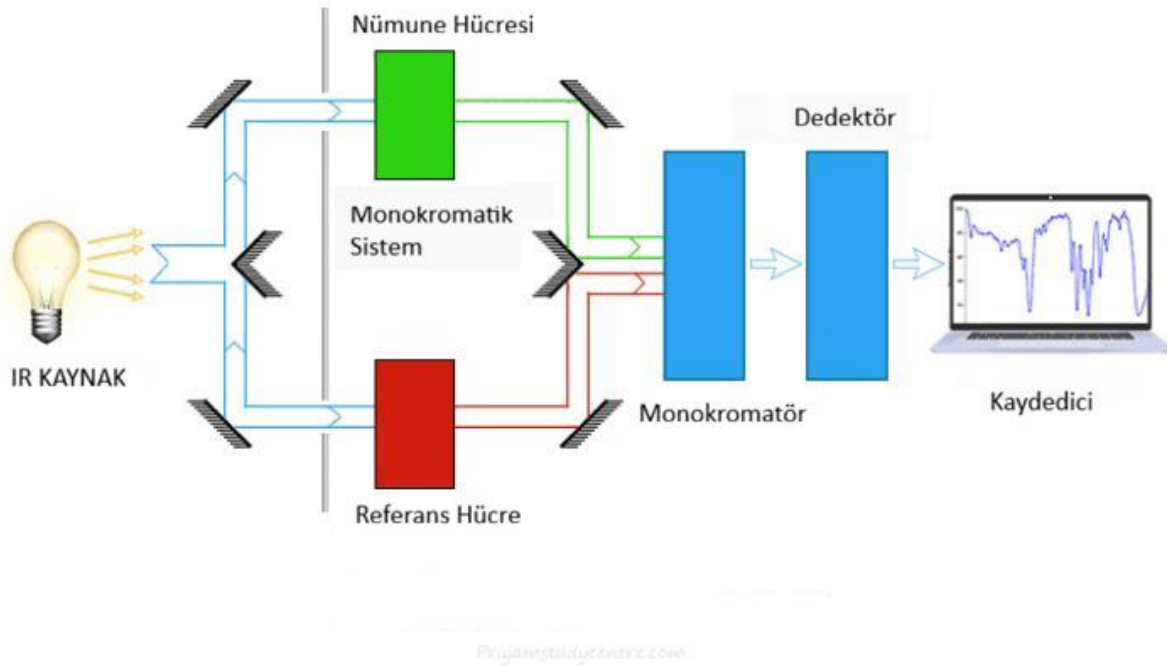
FT-IR spektrometrelerinde optik bileşen sayısının sınırlı olması, detektöre ulaşan ışık şiddetinin artmasına olanak tanır. Bu durum, dispersif sistemlere kıyasla daha güçlü sinyal elde edilmesini sağlar. Ayrıca bu cihazlar yüksek ayırım gücüne sahiptir ve dalga sayısı doğruluğu ile tekrarlanabilirliği oldukça yüksektir. Bu özellikler sayesinde, birbirine yakın veya örtüşen bantların bulunduğu karmaşık spektrumların analizi daha güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebilir.

FT-IR cihazlarının bir diğer önemli üstünlüğü, numuneden elde edilen tüm frekans bileşenlerinin aynı anda detektöre ulaşmasıdır. Ölçüm sonucunda elde edilen sinyal, interferogram olarak adlandırılır ve bu veri, bilgisayar destekli bir işlem olan Fourier dönüşümü ile frekans (dalga sayısı) eksenine dönüştürülerek absorpsiyon spektrumu elde edilir. Ayrıca aynı spektrumun kısa zaman aralıklarında çok sayıda ölçülüp ortalamasının alınabilmesi, toplam sinyalin elektronik gürültüden arındırılmasını sağlayarak ölçüm hassasiyetini önemli ölçüde artırır.[21]

İnfrared (IR) spektrometreler, temel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır: ışık kaynağı, monokromatör (veya dalga boyu ayırıcı sistem), dedektör ve kayıt sistemi. Işık kaynağı, geniş bir dalga sayısı aralığında sürekli IR ışıınımı üretir. Monokromatör veya dalga boyu ayırıcı sistem, bu ışını belirli dalga boylarına ayırarak numune üzerine gönderilmesini sağlar.

Numune ile etkileşime giren ışının bir kısmı absorplanırken, geri kalan kısmı dedektöre ulaşır. Dedektör, gelen ışını elektriksel sinyale dönüştürür ve bu sinyal kayıt sistemi tarafından işlenerek spektrum hâline getirilir.

Modern FT-IR spektrometre sistemlerinde ise klasik monokromatör yerine interferometre kullanılır ve tüm dalga boyları aynı anda ölçülerek daha hızlı ve hassas analizler gerçekleştirilebilir.(Şekil-1.20)[22]



Şekil 1.20: İnfrared Spektrometresi Cihazı Genel Bileşenleri Gösterimi



Şekil 1.21: FT-IR ATR cihazı fotoğrafı

Günümüzde FT-IR spektrometre sistemleri; yüksek hassasiyet, hızlı analiz süresi, kullanım kolaylığı ve yüksek verimlilik gibi avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu tekniğin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır.

FT-IR spektroskopisinin en önemli kısıtlarından biri, yalnızca titreşim sırasında dipol moment değişimi gösteren türlerin tespit edilebilmesidir. Bu nedenle atomik türler, tek atomlu iyonlar, asal gazlar (örneğin helyum ve argon) ile Flor ve Oksijen gibi homonükleer iki atomlu moleküller IR aktif olmadıkları için bu teknikle belirlenemezler.

Bunun yanı sıra, çok bileşenli ve karmaşık sistemlerde farklı titreşim bantlarının birbirleriyle örtüşmesi sonucu spektrumların yorumlanması zorlaşabilir ve bazı sinyaller maskelenebilir. Özellikle biyolojik örneklerde yaygın olarak bulunan suyun yüksek IR absorpsiyonu, diğer bileşenlere ait bantların gözlenmesini engelleyebilir.

Ayrıca, FT-IR cihazlarının çoğu tek ışık demeti prensibiyle çalıştığından, ölçüm sırasında ortam koşullarındaki değişimler (örneğin nem ve CO₂ miktarındaki dalgalanmalar) spektrum üzerinde etkili olabilir ve ölçüm doğruluğunu sınırlayabilir.[23]

Tablo 1.2: IR spektrumunda fonksiyonel grupların karakteristik absorpsiyon bantları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Bağ Türü	Titreşim Türü	Açıklama
3700–3600	Serbest alkol	O–H	Gerilme	Keskin pik
3550–3200	Alkol/Fenol	O–H	Gerilme	Geniş bant (H-bağı)
3500–3300	Primer amin	N–H	Gerilme	Çift pik
3400–3300	Sekonder amin	N–H	Gerilme	Tek pik
3300–2500	Karboksilik asit	O–H	Gerilme	Çok geniş
~3300	Alkin	≡C–H	Gerilme	Keskin
3100–3000	Aromatik/Alken	=C–H	Gerilme	sp ²
3000–2850	Alkan	C–H	Gerilme	sp ³
2260–2220	Nitril	C≡N	Gerilme	Orta
1750–1735	Ester	C=O	Gerilme	Güçlü
1725–1705	Keton	C=O	Gerilme	Güçlü
1710–1680	Asit	C=O	Gerilme	Güçlü
1680–1640	Amid	C=O	Gerilme	Orta
1600–1450	Aromatik	C=C	Gerilme	Halka titreşimleri
1300–1000	Alkol/Eter	C–O	Gerilme	Güçlü
1000–650	Aromatik	C–H	Eğilme	Yer değiştirme
1500–600	Parmak izi bölgesi	—	Karışık	Bileşiğe özgü

FT-IR cihazında kullanılan optik elemanlar, infrared ışıınımlı mümkün olduğunca kayıpsız iletebilen ve ölçüm aralığında belirgin absorpsiyon göstermeyen malzemelerden seçilir. Bu amaçla en yaygın kullanılan malzemeler arasında NaCl ve KBr gibi alkali halojenür kristalleri yer alır. Bu kristaller infrared bölgede yüksek geçirgenliğe sahip oldukları için pencere, hücre veya örnek hazırlama aparatı gibi optik bileşenlerde tercih edilir. Ancak NaCl ve KBr higroskopik özellik gösterdiklerinden, yani ortam nemini kolayca absorplayabildiklerinden, nemli koşullarda yüzeyleri bozulabilir ve ölçüm kalitesi olumsuz etkilenebilir. Bu nedenle bu tür optik malzemeler kuru ortamda kullanılmalı, nemden korunmalı ve uygun koşullarda muhafaza edilmelidir.

Bir bileşiğin infrared spektrumunun doğru ve güvenilir biçimde elde edilebilmesi için farklı örnek hazırlama ve ölçüm teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler, analiz edilecek maddenin fiziksel durumuna (katı, sıvı, gaz) ya da çözelti halinde olmasına bağlı olarak değişiklik gösterir. Çünkü maddenin bulunduğu faza göre moleküller arası etkileşimler (hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri vb.) farklılık gösterir ve bu durum titreşim frekanslarının konumunu doğrudan etkiler.

Gaz fazında moleküller arası etkileşimler minimum seviyede olduğu için daha keskin ve iyi ayrılmış bantlar gözlenirken, sıvı ve katı fazda bu etkileşimlerin artması nedeniyle bant genişlemesi ve frekans kaymaları ortaya çıkabilir. Çözelti ortamında ise çözücü ile olan etkileşimler spektrum üzerinde ilave değişimlere neden olabilir.

Bu nedenle, elde edilen IR spektrumunun doğru yorumlanabilmesi için ölçümün hangi teknikle ve hangi fiziksel durumda gerçekleştirildiğinin mutlaka belirtilmesi gerekir. Bu bilgi, gözlenen bantların değerlendirilmesinde ve karşılaştırmalı analizlerde kritik öneme sahiptir.

Gaz halindeki maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında, örnek genellikle havası (vakumlanarak) uzaklaştırılmış bir hücre içerisine yerleştirilir. Bu sayede ortamda bulunan CO₂ ve su buharı gibi bileşenlerin spektruma girişim yapması engellenir ve daha doğru sonuçlar elde edilir.

Gaz örnekler için kullanılan hücrelerde ışık yolu uzunluğu oldukça kritik bir parametredir. Genellikle birkaç santimetreden başlayıp birkaç metreye kadar uzayabilen hücreler tercih edilir. Bunun nedeni, gaz fazında molekül yoğunluğunun düşük olması ve yeterli absorpsiyon elde edebilmek için ışığın örnekle daha uzun süre etkileşmesinin gerekmesidir.

Uzun optik yol gereksinimi durumunda, kompakt tasarımlı çok yollu (multi-pass) hücreler kullanılır. Bu hücrelerde infrared ışınlar, iç yüzeylerde yer alan aynalar aracılığıyla defalarca yansıtılarak etkin yol uzunluğu artırılır. Bu sistemler, özellikle düşük konsantrasyonlu gazların analizinde büyük avantaj sağlar.

Ölçümler, infrared bölgede yüksek geçirgenliğe sahip malzemelerden (örneğin NaCl veya KBr) yapılmış, genellikle silindirik yapıda hücreler içerisinde gerçekleştirilir. Bu sayede hem ışık kaybı minimuma indirilir hem de ölçüm hassasiyeti artırılır.(Şekil1.19)



Şekil 1.22: FT-IR gaz hücresi

Katı maddelerin IR spektrumlarının alınmasında üç temel yöntem kullanılmaktadır: KBr pelet yöntemi, nujol pastası yöntemi ve tuz disk üzerinde ince film oluşturma yöntemi.

KBr pelet yönteminde katı madde öncelikle ince toz haline getirilir ve daha sonra iyice kurutulmuş özel agat havan içerisinde KBr ile birlikte homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilir. Hazırlanan karışım metal diskler arasına dikkatlice yerleştirilir ve hidrolik pres cihazına alınır. Vakum altında uygulanan yüksek basınç sonucunda yaklaşık 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında şeffaf bir tablet elde edilir.

Nujol pastası yönteminde ise katı örnek, nujol adı verilen sıvı parafin benzeri mineral yağ içerisinde hazırlanır. İnce toz haline getirilmiş yaklaşık 2–3 mg katı örnek, 1–2 damla nujol ile agat havanda karıştırılarak pasta haline getirilir. Elde edilen karışım NaCl veya KBr diskler arasına ince bir tabaka halinde yerleştirilir ve bu şekilde ölçüm gerçekleştirilir.

Tuz disk üzerinde ince film oluşturma yönteminde katı madde, uçucu bir çözücü içerisinde çözülür. Hazırlanan çözeltiden az miktarda alınarak NaCl veya KBr disk üzerine damlatılır ve çözücünün buharlaşması sağlanır. Buharlaşma sonucunda disk yüzeyinde ince bir katı film tabakası oluşur ve IR spektrumu bu tabaka üzerinden alınır.[24]

Sıvı örneklerin IR spektrumlarının alınmasında, genellikle tuz diskleri kullanılarak ince bir sıvı film oluşturulması esasına dayanan yöntem uygulanır. Bu yöntemde sıvı örnekten bir veya iki damla alınarak bir tuz diski üzerine damlatılır ve ikinci bir disk üzerine bastırılarak

ince bir sıvı tabakası elde edilir. Hazırlanan bu sistem disk taşıyıcısına yerleştirilerek cihazın örnek bölmesine alınır ve ölçüm gerçekleştirilir.

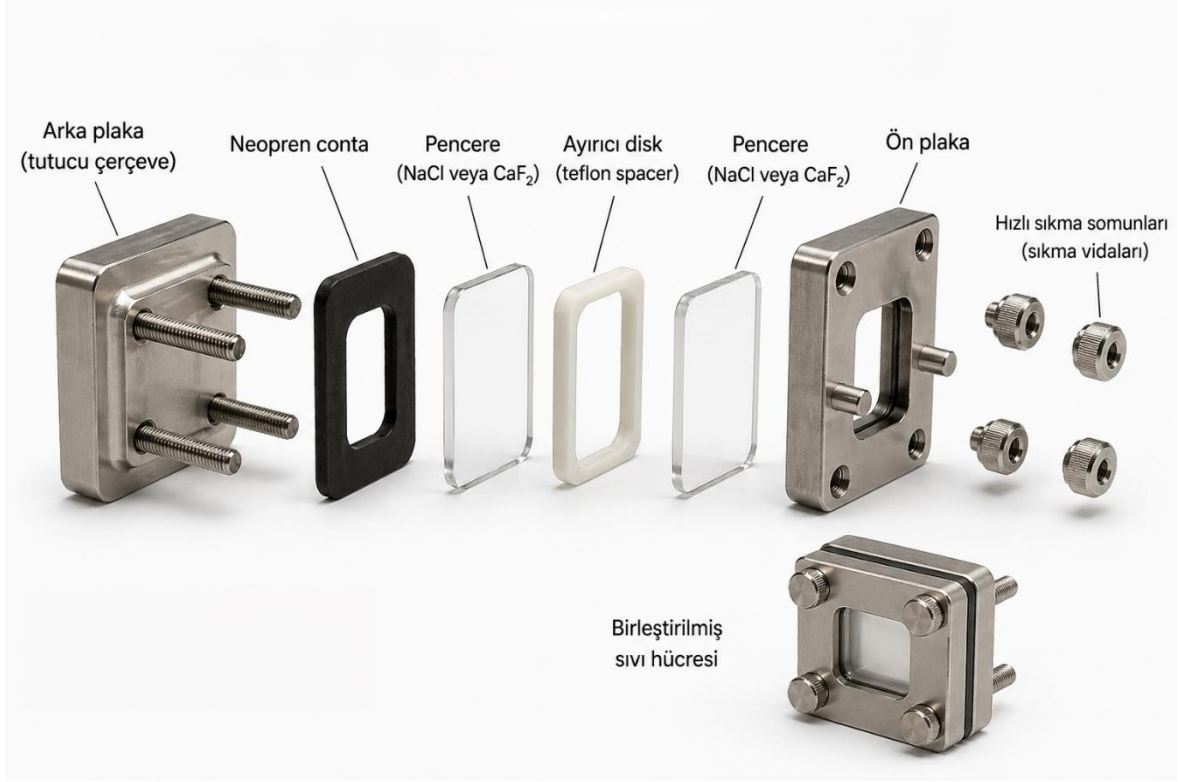
Eğer incelenecek örnek uçucu özellik gösteriyorsa ya da spektrumda incelenmek istenen bölgede yeterli sinyal elde edilemiyorsa, iki disk arasına teflon bir ayırıcı yerleştirilerek sıvı tabakasının kalınlığı artırılır. Bu sayede ışığın örnek ile etkileşim yolu uzatılarak ölçüm daha uygun hale getirilir.

Sıvı örnek analizlerinde kullanılan ve hücre pencereleri olarak da adlandırılan diskler en yaygın olarak NaCl'den üretilmektedir. Bunun yanı sıra KBr, CaF₂, AgCl ve CsBr gibi malzemeler de kullanılmaktadır. Ayrıca KRS-5, Irtran-2, ThBr–ThI karışımları ve sıcak preslenmiş ZnS gibi farklı optik malzemelerden yapılmış hücre pencereleri de mevcuttur.[25]

Katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları, uygun bir çözücü içerisinde çözelti haline getirilerek de alınabilmektedir. Bu amaçla, infrared bölgede ya çok düşük absorpsiyon gösteren ya da hiç absorpsiyon vermeyen NaCl ve CaF₂ gibi bileşikler kullanılarak yapılan sıvı hücreleri kullanılır.

Çözeltilerden elde edilen spektrumların alınması sırasında KBr ile yapılan ölçümlere benzer şekilde, öncelikle saf çözücü background olarak okutulur ve kaydedilir. Daha sonra aynı çözücü içerisinde hazırlanmış numune çözeltisinin spektrumu alınır. Bu işlem sayesinde çözücüye ait bantlar spektrumdan çıkarılmış olur.

Çözelti hazırlanırken, örneği iyi çözebilen ve spektrumun incelenecek bölgelerinde absorpsiyon bandı bulunmayan bir çözücünün seçilmesi gerekmektedir. Ancak kızılötesi bölgenin tamamında hiçbir titreşim bandı göstermeyen bir çözücü bulunmamaktadır. Apolar çözücüler, çözünen–çözücü etkileşimlerinin daha zayıf olması ve daha az sayıda absorpsiyon bandı vermeleri nedeniyle tercih edilmektedir. Bu kapsamda en yaygın kullanılan apolar çözücüler arasında karbon tetra klorür ve kloroform yer almaktadır. [26]



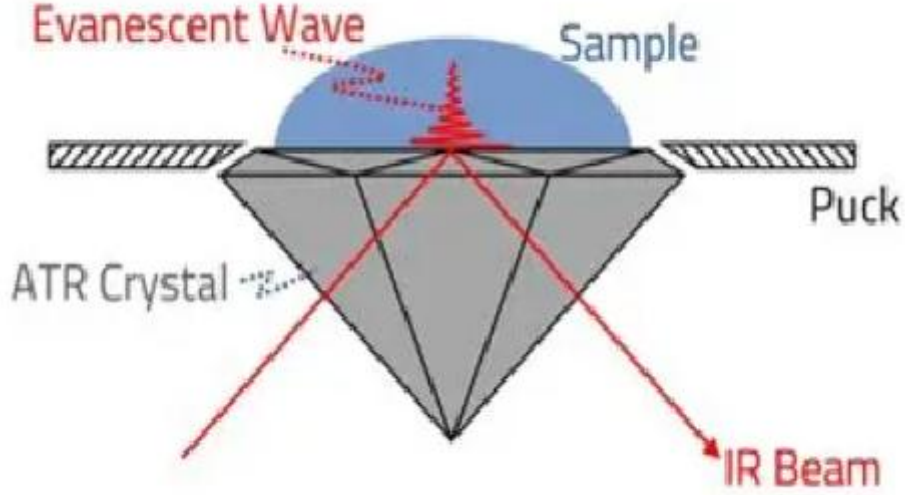
Şekil 1.23: FT-IR sıvı ölçüm hücresi örneği ve bileşenleri

ATR (Attenuated Total Reflectance) örnekleme yöntemi, çözelti haline getirilmesi veya pasta hazırlanması zor olan katı, sıvı ve gaz numunelerin analizinde kullanılan bir infrared spektroskopisi tekniğidir. Bu yöntemde numunenin ince ya da kalın olmasının ölçüm üzerinde belirleyici bir etkisi bulunmamaktadır.

ATR tekniğinde, numuneden geçen ışının doğrudan absorpsiyonu yerine, prizma yüzeyinde gerçekleşen etkileşim sonucu oluşan zayıflamış yansıma (attenuated reflection) değerlendirilir. İnfrared ışın, yüksek kırılma indisli bir prizmaya gönderilir ve prizma içerisinde ilerlerken yüzeye belirli bir açıyla çarpar. Bu esnada ışının bir kısmı prizma içerisinde yansımaya devam ederken, bir kısmı yüzeydeki numune ile etkileşime girerek enerji kaybına uğrar.

Prizma yüzeyine temas eden numune, bu evanesan dalga olarak adlandırılan enerji bileşenini belirli oranlarda soğurur. Soğurulan enerji miktarı, prizma ile numunenin kırılma indisleri arasındaki farka ve kullanılan ışının dalga boyuna bağlı olarak değişir. Dalga boyuna karşı

soğurulan enerji grafiğe aktarıldığında, klasik infrared spektrumuna benzer bir spektrum elde edilir.(Şekil 1.24)



Şekil 1.24: ATR cihazı çalışma prensibi

Elde edilen bu spektrum, numune kalınlığından bağımsızdır ve doğrudan yüzey etkileşimlerine dayanmaktadır.[27]

1.5 Literatür Çalışmaları

2,6-Dipirazolilpiridin (bpp) ve türevleri, koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılan azot donörlü heterosiklik ligantlar arasında yer almaktadır. Bu ligantlar, bir piridin halkasına 2 ve 6 konumlarından bağlı iki pirazol halkasından oluşmakta olup metal iyonlarına üç farklı azot atomu üzerinden bağlanabilmektedir. Literatürde genellikle 2,6-bis(pirazol-1-yl)pyridine olarak adlandırılan bu bileşikler, yapısal özellikleri bakımından terpyridin ligantlarına benzemekte ve benzer koordinasyon davranışları sergilemektedir.[1]

Bpp ligantlarının sentezine ilişkin ilk sistematik çalışma Jameson ve Goldsby tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, 2,6-dihalopiridin türevlerinden hareketle farklı pirazol türevlerini kullanarak çeşitli bpp ligantları sentezlemiş ve bu ligantların geçiş metalleriyle kararlı kompleksler oluşturabildiğini göstermiştir. Bu çalışma, sonraki yıllarda gerçekleştirilen çok sayıda koordinasyon kimyası araştırmasına temel oluşturmuştur [1].

Bpp ve benzeri ligantların koordinasyon özellikleri üzerine yapılan çalışmaların önemli bir kısmı Halcrow ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülmüştür [2]. Bu araştırmalarda ligantların farklı geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin sentezi, yapısal özellikleri ve koordinasyon davranışları ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bpp ligantlarının metal merkezine güçlü bir şekilde bağlanabildiğini ve farklı koordinasyon geometrilerine sahip kararlı komplekslerin elde edilmesine olanak sağladığını ortaya koymuştur [2].

Bu ligant sistemlerinin en dikkat çekici özelliklerinden biri, bazı demir(II) komplekslerinde gözlenen spin-crossover davranışdır . Spin-crossover olayı, metal merkezinin yüksek spin ve düşük spin elektronik durumları arasında dış etkenlerin etkisiyle geçiş yapabilmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Özellikle sıcaklık değişimiyle ortaya çıkan bu dönüşüm, bpp ligantlarını moleküler manyetizma çalışmalarında önemli hale getirmiştir. Yapılan araştırmalar, ligant yapısında gerçekleştirilen küçük değişikliklerin dahi spin geçiş sıcaklığını ve geçiş karakterini önemli ölçüde etkileyebildiğini göstermiştir [28].

Bpp ligantlarının koordinasyon kimyasına yönelik deneysel çalışmalar yalnızca temel araştırmalarla sınırlı kalmamıştır. Kurtaran ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen araştırmada, 2,6-bis-(3,5-dimetil-pirazolil)-piridin ligantının bakır(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kristal yapı analizleri sonucunda ligantın metal merkezine üç azot atomu üzerinden bağlandığı ve kompleksin bozulmuş oktahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir [29]. Benzer şekilde, aynı ligantın cıva(II) ile oluşturduğu kompleksler üzerinde yapılan çalışmalarda da kararlı koordinasyon bileşiklerinin elde edilebildiği ve kompleksleşme sonrasında titreşim spektrumlarında belirgin değişimlerin meydana geldiği rapor edilmiştir [30].

Son yıllarda bpp türevlerinin kullanım alanları koordinasyon kimyasının ötesine geçmiştir. Özellikle ligant yapısında gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme çalışmaları sayesinde bu bileşiklerin optik, elektronik ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde önemli değişiklikler sağlanabilmektedir. Bu nedenle bpp türevleri günümüzde moleküler elektronik, fotonik sistemler ve fonksiyonel malzeme tasarımı gibi alanlarda da araştırılmaktadır [31].

Bpp ligantlarının biyolojik uygulamalara yönelik çalışmaları henüz koordinasyon kimyasındaki kadar geniş olmasa da, yapılarında bulunan pirazol halkaları nedeniyle dikkat çekici bir potansiyele sahip oldukları düşünülmektedir. Pirazol türevleri üzerine yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin antiinflamatuvar, analjezik ve antipiretik özellikler gösterebildiğini ortaya koymuştur [32]. Bu nedenle pirazol halkası içeren bpp türevleri ve bunların metal kompleksleri, biyolojik aktivite açısından araştırılmaya değer sistemler olarak görülmektedir.

Azot donörlü çok dişli ligantlarla oluşturulan metal komplekslerinin biyolojik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar da bu görüşü desteklemektedir. Benzer yapıda piridin ve benzimidazol halkaları içeren ligantlarla hazırlanan çeşitli metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite gösterebildiği bildirilmiştir [33]. Ayrıca bazı çinko, kadmiyum ve cıva komplekslerinin farklı kanser hücre hatlarına karşı sitotoksik etki sergilediği ve hücre ölümünü tetikleyebildiği rapor edilmiştir [34]. Bu bulgular, bpp türevlerinin de biyoinorganik kimya ve ilaç geliştirme çalışmalarında değerlendirilebilecek ligant sistemleri arasında yer aldığını göstermektedir.

Bpp iskeleti taşıyan bazı paladyum(II) kompleksleri üzerinde gerçekleştirilen araştırmalarda ise bu bileşiklerin DNA ve proteinlerle etkileşim gösterebildiği belirlenmiştir [10]. Komplekslerin biyolojik ortamdaki davranışlarının incelenmesi sonucunda, söz konusu yapıların antikanser ajan geliştirme çalışmalarında kullanılabilecek potansiyel adaylar arasında olduğu ifade edilmiştir [35].

2,6-Dipirazolilpiridin türevleriyle ilgili dikkat çeken araştırma alanlarından biri de kompleksleşme süreçlerinin FT-IR spektroskopisi kullanılarak izlenmesidir. Turhan ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, bdmpp ligantı ile çeşitli metal iyonları arasındaki etkileşimler FT-IR yöntemi kullanılarak gerçek zamanlı olarak takip edilmiştir. Çalışmada kompleksleşme sırasında karakteristik titreşim bantlarında meydana gelen değişimler incelenmiş ve bu yöntemin metal–ligant etkileşimlerinin anlaşılmasında etkili bir araç olduğu gösterilmiştir [36].

Yurt içi lisansüstü çalışmalarında yer alan doktora ve yüksek lisans tezleri de FT-IR yönteminin koordinasyon kimyasındaki önemini ortaya koymaktadır [37,38]. Bu çalışmalarda piridin halkası içeren ligantların farklı metal iyonlarıyla oluşturdukları

kompleksler çözelti ortamında incelenmiş ve koordinasyon sırasında meydana gelen spektral değişimler ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir [37,38].

Genel olarak değerlendirildiğinde, 2,6-dipirazolilpiridin ve türevleri güçlü koordinasyon yetenekleri, yapısal olarak kolay modifiye edilebilmeleri ve farklı uygulama alanlarına uyarlanabilmeleri nedeniyle günümüzde yoğun ilgi gören ligant sistemleri arasında yer almaktadır. Moleküler manyetizma, koordinasyon kimyası, malzeme bilimi, biyoinorganik kimya ve FT-IR ile kompleksleşme çalışmalarında elde edilen sonuçlar, bu ligant ailesinin gelecekte de araştırmacıların ilgisini çekmeye devam edeceğini göstermektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligant sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler, Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiş ve herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın doğrudan kullanılmıştır.

Kullanılan Aletler

İnfrared ölçümleri, PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi kullanılarak, elmas ATR aparatı ve ışık yolu uzunluğu 0,2 mm olan CaF₂ sıvı hücresi ile gerçekleştirilmiştir.

Tartım işlemleri, maksimum tartım kapasitesi 220 g, hassasiyeti 0,1 mg ve standart sapması $\leq 0,1$ mg olan SHIMADZU LIBROR AEG-220 ile maksimum tartım kapasitesi 210 g ve hassasiyeti 0,001 g olan Denver MXX-212 elektronik terazileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda karıştırma işlemleri, IKA MAG RH (maksimum 2000 dev/dk), WiseStir MSH-20A ve MK350 model manyetik karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

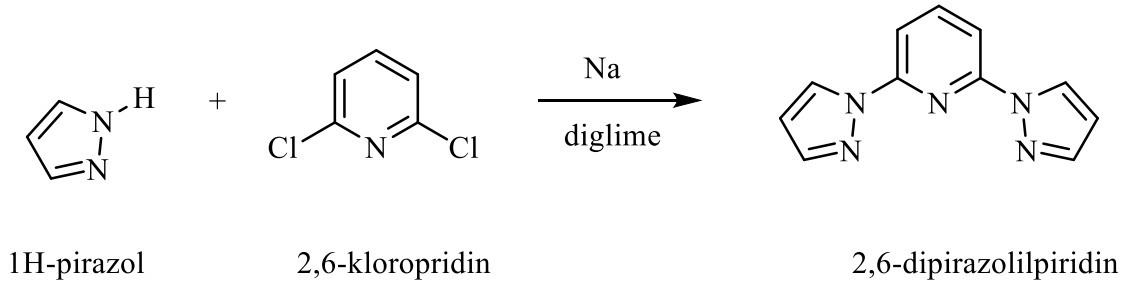
Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde Büchi Rotavapor R-200 model evaporatör kullanılmıştır. Hacim ölçümü ve sıvı transferi işlemlerinde ise NICHIRYO Le (1000 μ L) ve THERMO Finn timer F1 (100–1000 μ L) otomatik pipetlerinden yararlanılmıştır.

2.1 Kompleksleşme Çalışmalarında Kullanılan Ligantların Sentezi

2.1.1 2,6-dipirazol pridin(dpp)sentezi

Reaksiyonda kullanılacak 1,42 g (0,06 mol) metalik sodyum (Na) bıçakla küçük parçalara ayrılır. 250 mL lik cam balonun içerisine 100 mL dyglyme konur ve içerisine küçük parçalara ayrılmış metalik sodyum ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılarak metalik sodyumun çözünmesi sağlanır. 30 dakika sonra 3,41 gram pirazol (0,05 mol) eklenir bir süre beklendikten sonra 2,98 gram (0,02 mol) 2,6-diklorpiridin ilave edilir. Reaksiyon karışımı 110 °C lik kum banyosunda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 5 gün karıştırılır. Oluşan karışımdan katı olan madde süzülerek alınır. Süzüntü saf su ile muamele edilir ve oluşan katı madde tekrar süzülerek ortamdan uzaklaştırılır. Elde edilen maddeler birleştirilir

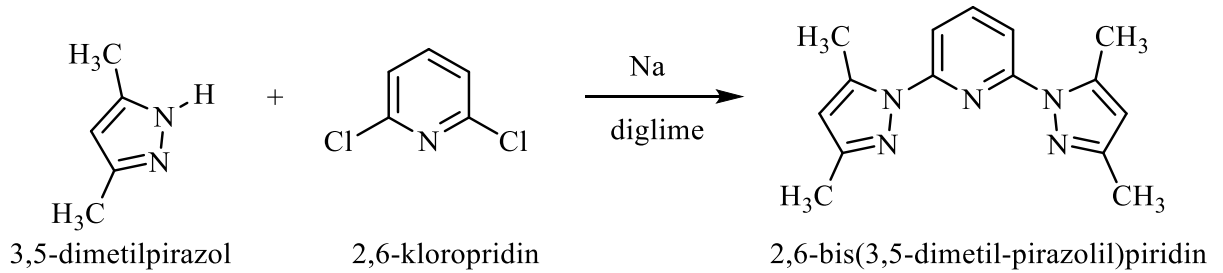
ve metanol/su karışımında kristallendirilir. [1]Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil-2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: 2,6-dipirazolilpiridin (dpp) sentezi

2.1.2 2,6- bis(3,5-dimetil-pirazolil)piridin sentezi

2,6-bis(3,5-dimetil-pirazolil)piridin (bdmpp) ligantının sentezi literatüre göre yapılmıştır.[1] Buna göre; 0,099 mol (9,52g) 3,5-dimetilpirazol 200 mL susuz diglime (dietilen glikol dimetil eter) içerisinde 0,112 mol (2,576 g) metalik sodyum ile 70 ° C’ ye varana dek metalin tamamı ile reaksiyona girene dek ısıtılır. Bu çözelti içerisine 0,030 mol 2,6-dikloropridin (4,44 g) eklenir. 110 ° C’de 2 gün süresince geri soğutucu yardımı ile ısıtılır. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından, yağimsı yapıya sahip olan sıvıya su ilave ederek çökelek elde edilir. Çökelek metanol/su karışımından kristallendirilerek saflaştırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: 2,6- bis(3,5-dimetil-pirazolil)piridin (bdmpp) sentezi

2.2 FT-IR’de Numune Analizi

Kızılötesi spektroskopisinde numunenin gerçek spektrumunu elde edebilmek için ortamdan veya cihazdan kaynaklanabilecek tüm girişimler ölçüm öncesinde ortadan kaldırılmalıdır. Bu amaçla öncelikle bir kör spektrum (background) kaydedilir.

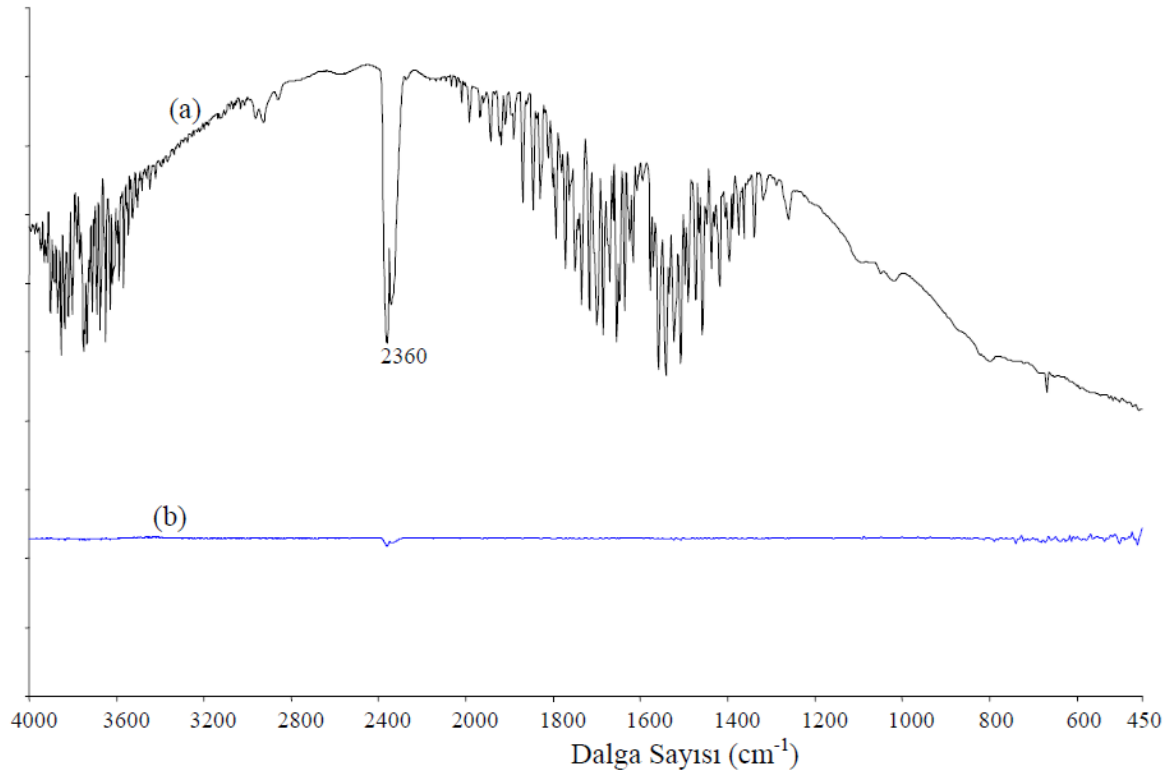
Katı numunelerin IR analizinde genellikle KBr pelet tekniği uygulanır. Ölçümden önce saf KBr peletinin spektrumu background olarak alınır. Ardından KBr ile karıştırılarak hazırlanan numune peletinin spektrumu kaydedilir. Cihaz, numune peletinden elde edilen spektrumdan background olarak kaydedilen KBr spektrumunu çıkararak yalnızca numuneden kaynaklanan piklerin gözlenmesini sağlar. Bu işlem spektral bantların daha açık şekilde değerlendirilmesine olanak tanır.

Katı numunelerin IR spektrumlarının elde edilmesinde KBr kullanılmasının temel nedenlerinden biri, KBr'in kızılötesi bölgede önemli bir absorptans göstermemesidir. Bununla birlikte ölçümden önce saf KBr peletinin background olarak kaydedilmesi gerekmektedir. Çünkü KBr peleti içerisinde bulunabilecek çok az miktardaki nem veya safsızlıklar dahi IR spektrumunda absorpsiyon bantları oluşturabilir. Ayrıca IR cihazlarında numune haznesindeki optik yol içerisinde hava bulunur ve bu havada nem ile CO₂ gibi gazlar yer alır. Background ölçümü alındığında, yalnızca KBr içindeki olası nem ve safsızlıklardan değil, aynı zamanda ortam havasından kaynaklanan su buharı ve karbondioksit bantlarından da arındırılmış bir spektrum elde edilir.

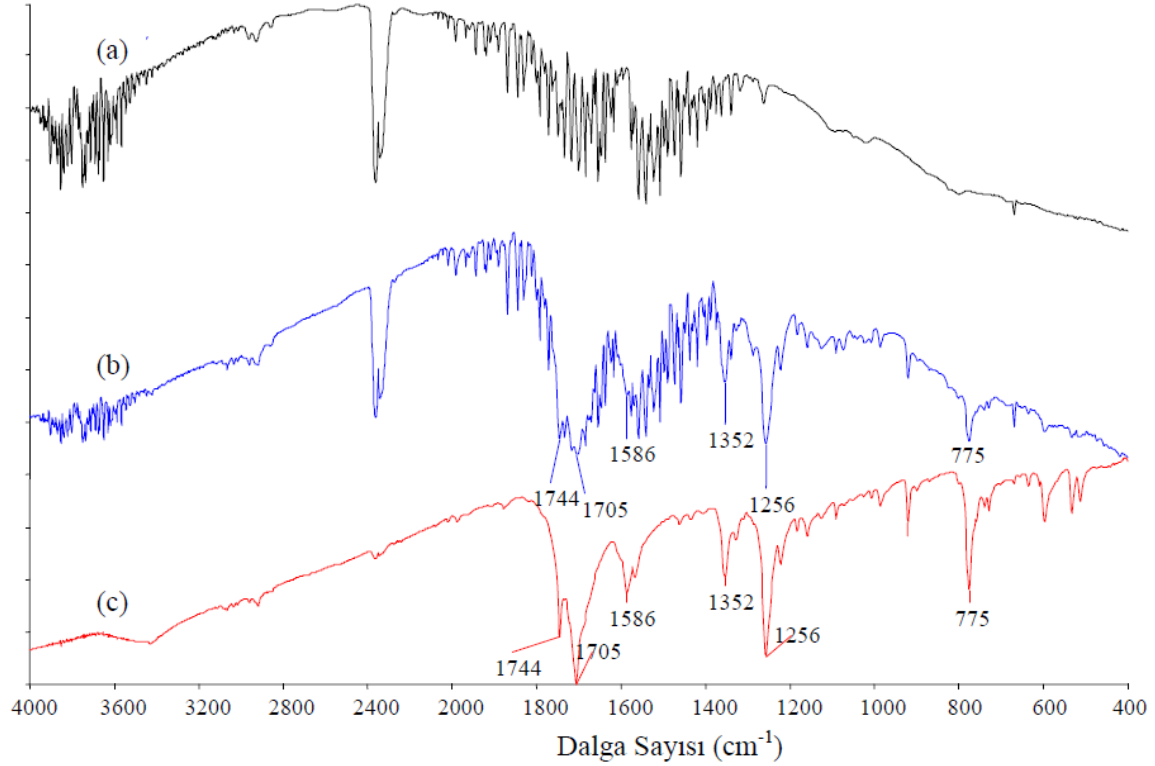
Şekil 2.3 a'da verilen spektrum, saf KBr kullanılarak hazırlanan peletin background (bg) modu kullanılarak okutulması sonucu elde edilmiştir. (a) spektrumunda yaklaşık 2360 cm⁻¹ civarında görülen CO₂ bandı bariz bir şekilde gözlenmektedir. Bunun yanında ölçüm sırasında ortamda bulunan eser miktardaki nem ve diğer girişim yapabilecek safsızlıklar da CO₂ titreşim bantlarına eşlik edebilmektedir.

Şekil 2.3 b'de verilen spektrum KBr peletinin background şeklinde kaydedilmesinin ardından aynı peletin IR cihazında yeniden ölçülmesi sonucu elde edilmiştir. Bu durumda background tanımlaması yapıldığından, ölçüm anında ortamda bulunan bileşenlerden kaynaklanan titreşim bantları sistem tarafından elimine edilir ve spektrumda bu bileşenlere ait pikler gözlenmez.

Bu yaklaşım, kütle ölçümlerinde uygulanan tara alma işlemine benzetilebilir. Tartım sırasında kabın kütlesi tara olarak belirlenir ve toplam kütleden çıkarılarak yalnızca numunenin gerçek kütlesi elde edilir. Benzer şekilde IR spektroskopisinde de background spektrumu çıkarılarak yalnızca numuneye ait absorpsiyon bantlarının gözlenmesi sağlanır.



Şekil 2.3: (a) Saf KBr peletine ait background modu ile kaydedilen IR spektrumu, (b) background tanımlaması yapıldıktan sonra aynı KBr peletinden elde edilen IR spektrumu



Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletine ait IR spektrumu, (b) KBr ile numune peletinin IR spektrumu, (c) numuneye ait IR spektrumu

Şekil 2.4’de verilen spektrumlar sırasıyla; saf KBr peletine ait background (bg) modu ile ölçülmesi sonucu ortaya çıkan spektrum (a), KBr ile numune karıştırılarak hazırlanan peletin background tanımlaması yapılmadan ölçülmesiyle elde edilen spektrum (b) ve saf KBr peletine ait background olarak kaydedilmesinin sonunda KBr ile numune peletinin ölçülmesiyle elde edilen spektrumdur (c).

Background işlemi yapılmadan elde edilen (b) spektrumunda, KBr’den kaynaklanan bantlar ile birlikte ortam havasında bulunan nem ve CO₂ gibi bileşenlere ait bantlar da spektruma yansımaktadır. Bu durum spektrumun karmaşık görünmesine neden olmakta ve numuneye ait bantların değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır.

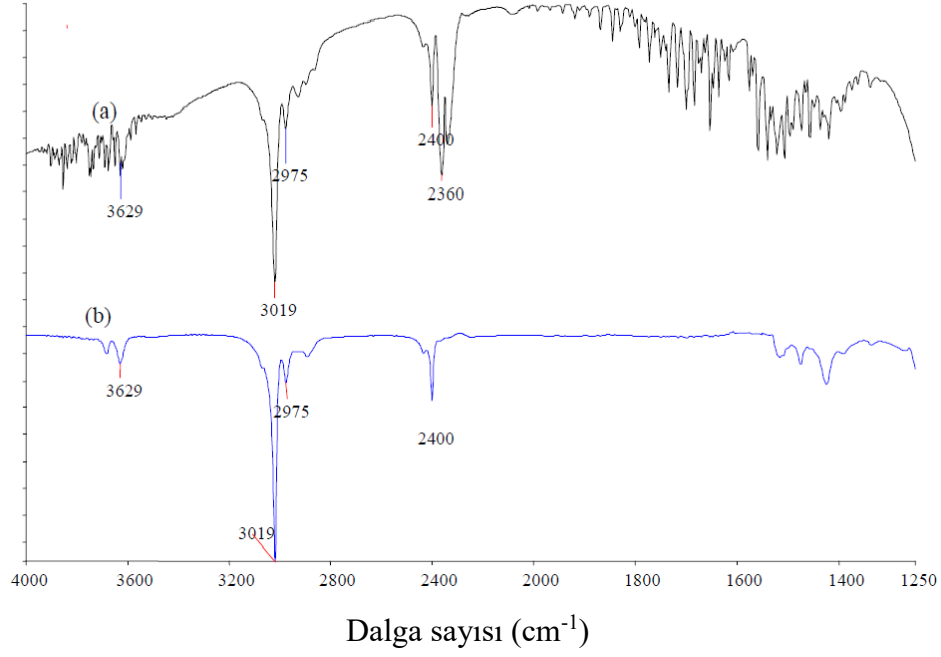
Buna karşılık saf KBr peleti background olarak tanımlandıktan sonra elde edilen (c) spektrumunda, KBr’den ve ortamdan kaynaklanan girişim bantları ortadan kaldırılmış olur.

Böylece spektrumda yalnızca numuneye ait absorpsiyon bantları görülür ve bu durum spektrumun daha açık, anlaşılır ve yorumlanabilir olmasını sağlar.

Bir çözücü ortamında FT-IR spektrumunun alınması, IR aktif olmayan KBr kullanılarak yapılan ölçümlere kıyasla daha karmaşık bir süreçtir. KBr pelet yönteminde kullanılan KBr kızılötesi bölgede belirgin bir absorpsiyon göstermediğinden spektruma önemli bir katkı yapmaz. Buna karşın sıvı hücre kullanılarak yapılan ölçümlerde kullanılan çözücü çoğunlukla organik bir bileşik olduğundan kendisine ait karakteristik IR bantlarına sahiptir. Bu nedenle çözücünden kaynaklanan absorpsiyonların giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Çözelti halinde yapılan IR ölçümlerinde uygulanacak yöntem, KBr pelet yöntemine göre bazı farklılıklar içerir ve dikkatli bir hazırlık gerektirir. Öncelikle FT-IR spektrumu alınacak numunenin homojen bir çözelti oluşturması gerekir. Bu nedenle incelenecek maddenin uygun bir çözücü içerisinde iyi çözünmesi önemli bir kriterdir. Genellikle çözelti içerisinde çözücü miktarı oldukça fazla, çözünen madde miktarı son derece sınırlıdır.

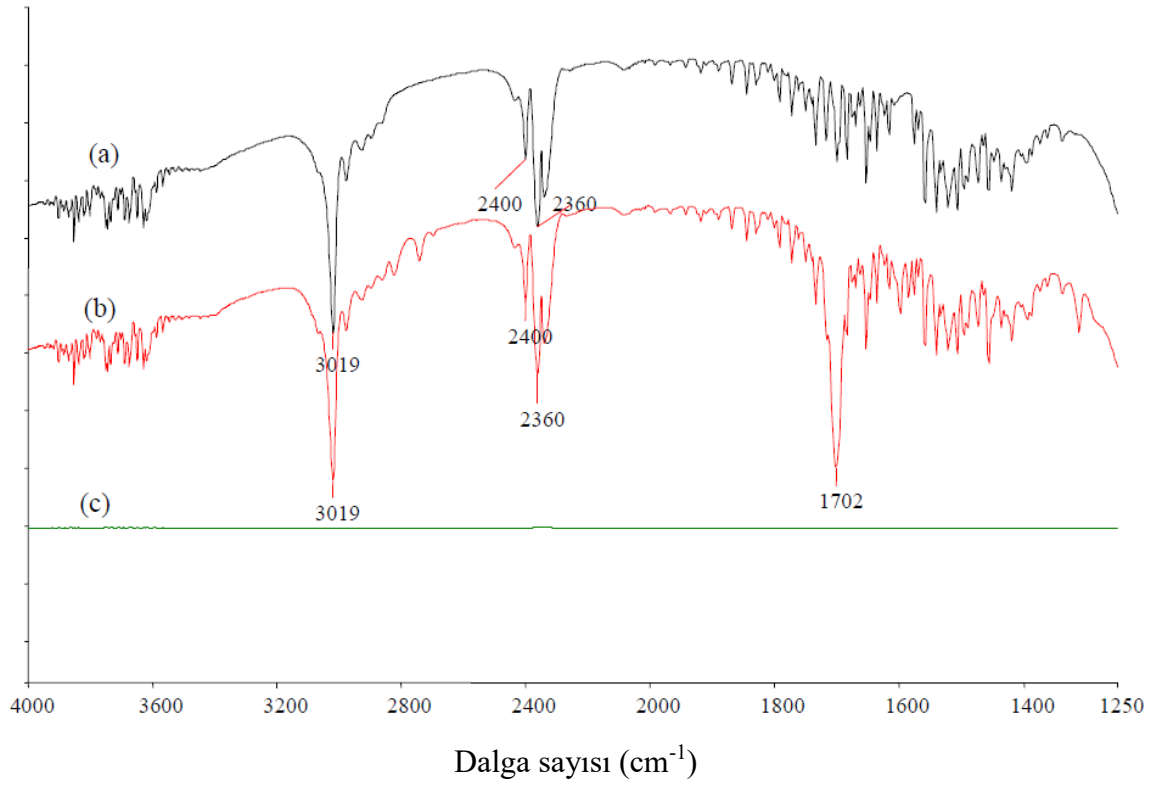
Çözelti içerisindeki bir maddenin IR spektrumunu elde etmek amacıyla, ilk olarak saf çözücünün spektrumu ölçülür ve arka plan (background) spektrumu olarak kaydedilir. Daha sonra numunenin çözelti halindeki spektrumu alınır. Cihaz, numune çözeltisinin spektrumundan önceden kaydedilen saf çözücü spektrumunu çıkararak çözücünden kaynaklanan bantları elimine eder ve böylece spektrumda yalnızca numuneye ait absorpsiyon bantlarının görülmesi sağlanır.



Şekil 2.5: (a) Saf kloroformun background modunda elde edilen IR spektrumu, (b) kloroformun CCl₄ içindeki çözeltisinden elde edilen IR spektrumu

Şekil 2.5'te verilen IR spektrumları incelenince, kloroformun background (bg) modu ile ölçülmesiyle elde edilen (a) spektrum ölçümünde 2400, 2975, 3019, ve 3629 cm⁻¹ dalga sayılarında kloroforma ait absorpsiyon bantlarının bulunduğu görülmektedir. Bu spektrum background olarak kaydedildiğinde, kloroformdan kaynaklanan tüm bantlar sonraki ölçümlerde elimine edilerek yalnızca analiz edilecek maddeden gelen absorpsiyon bantlarının gözlenmesi sağlanır.

Bunun yanı sıra kloroform background olarak kaydedilirken cihazın optik yolunda bulunan havada CO₂ gazı da mevcuttur. Bu nedenle (a) spektrumunda ortam havasından kaynaklanan 2360 cm⁻¹ civarında bir CO₂ bandı da gözlenmektedir. Kloroformun background olarak tanımlanması sırasında, aynı zamanda ölçüm anında ortamda bulunan CO₂'ye ait bantlar da sistem tarafından background olarak kaydedilmiş olur ve sonraki ölçümlerde spektrumdan çıkarılır.



Şekil 2.6: (a) Kloroformun background modu ile alınan IR spektrumu, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin IR spektrumu, (c) background tanımlaması yapıldıktan sonra aynı benzaldehit çözeltisinden elde edilen IR spektrumu

Şekil 2.6(c), yalnızca saf çözücülerin değil, aynı zamanda çözeltilerin de background (bg) olarak kaydedilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.(b)'de benzaldehitin kloroform içerisindeki çözeltisinin background modunda kaydedilmiş spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 3019 ve 2400 cm⁻¹ dalga sayılarında kloroforma ait bantlar, 1702 cm⁻¹'de benzaldehite ait karakteristik bant ve 2360 cm⁻¹ civarında ortam havasındaki CO₂'ye ait bant açıkça gözlenmektedir.

(b) spektrumu background olarak kaydedildikten sonra aynı benzaldehit çözeltisinin yeniden ölçülmesiyle (c) spektrumu elde edilmiştir. Bu işlem sonucunda çözelti içerisinde bulunan tüm bileşenlerden ve ortam havasından kaynaklanan etkiler spektrumdan elimine edilmiştir.

Dolayısıyla herhangi bir anda background tanımlanması, o anda sistemde bulunan tüm bileşenlere ait bantların spektrumdan çıkarılmasını sağlar. Bu yaklaşım, uygulanan yöntemin temel prensibini oluşturmaktadır.[37]

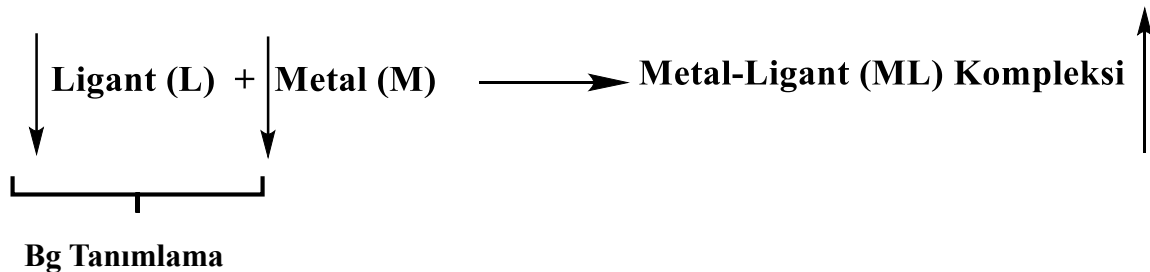
2.3 Metal–Ligant Kompleksleşmesinin FT-IR Spektroskopisi ile Çözelti Ortamında İncelenmesi

Kompleks oluşumu sürecinde iki temel bileşen bulunmaktadır: metal iyonu (M) ve ligand (L). Elde edilen ligantların metal iyonları ile kompleks oluşturma davranışını inceleyebilmek için FT-IR spektroskopisinde belirli deneysel adımların uygulanması gerekmektedir. Bu adımlar aşağıda özetlenmiştir:

(i) Metal (M) ve ligant (L) maddelerinin, reaksiyon için gerekli stokiometrik oranlara uygun olacak şekilde ve eşdeğer derişimlerde çözeltileri hazırlanır.

(ii) FT-IR analizlerinde karşılaştırma yapabilmek amacıyla öncelikle ligantın (L) spektrumu kaydedilir. Bu yöntemin temel basamaklarından biri, ligant çözeltisinin arka plan (background, bg) spektrumu olarak tanımlanmasıdır. Bu sayede, metal (M) ve ligant (L) arasındaki etkileşim gerçekleşmeden önce serbest liganta ait titreşim bantları arka plan düzeltmesi ile giderilmiş olur. Böylece sonraki ölçümlerde yalnızca kompleksleşme sonucunda ortaya çıkan spektral değişimlerin izlenmesi mümkün hale gelir.

(iii) Daha sonra metal (M) ve ligant (L) çözeltilerinin karışımı hazırlanır ve bu karışım, ligant çözeltisinin background olarak tanımlandığı koşullara karşı FT-IR’de ölçülür. Bu durumda liganta ait bantlar transmittans çizgisinin üzerinde, oluşan metal–ligant kompleksine ait bantlar ise transmittans çizgisinin altında gözlenir. Bu yöntem sayesinde ligant ile metal iyonu arasında kompleks oluşup oluşmadığı değerlendirilebilir.



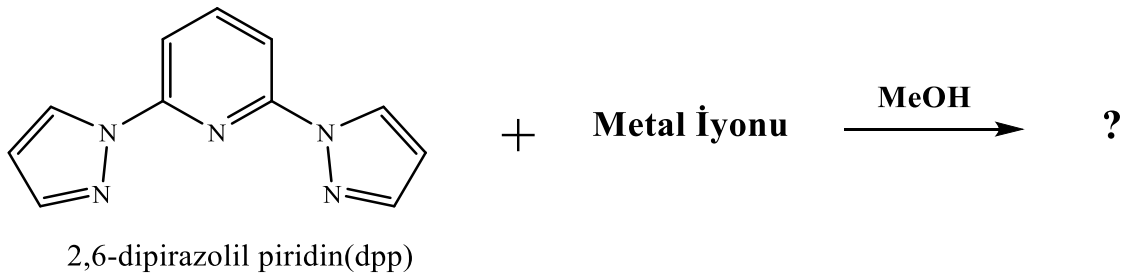
Şekil 2.7: Metal–ligant kompleksleşmesinin incelenmesinde ligant çözeltisinin background olarak tanımlanması prensibinin şematik gösterimi

Kompleks (ML) oluşumu esnasında ortamda bulunan serbest halde ligant (L) ve serbest halde metal iyonu (M) miktarı zamanla giderek azalır. Buna karşılık metal–ligant kompleksi (ML) miktarı giderek artar. Serbest ligant (L) miktarı azaldıkça, liganta ait absorpsiyon bantları transmittans çizgisinin üzerinde yukarı doğru yönelen ve transmittansın arttığını gösteren pikler şeklinde gözlenir.

Ligant (L) ile metal iyonu (M) arasındaki etkileşim ilerledikçe serbest metal iyonu ortamda azalmaya başlar. Ancak metal iyonu bg olarak tanımlanmamasına rağmen reaksiyon ortamı spektrumlarında metal iyonlarına ait titreşimler gözlenmemiştir çünkü metal iyonlarının çalışılan dalga sayısı aralığında çok belirgin titreşimleri bulunmamaktadır. Buna karşılık kompleks (ML) oluşumu arttıkça komplekse ait titreşim bantları transmittans çizgisinin altında, aşağı doğru yönelen pikler şeklinde ortaya çıkar.

Çalışmada kullanılan metal tuzları, incelenen IR bölgesinde belirgin absorpsiyon bantları göstermediğinden, kompleksleşme sürecinde ortaya çıkan yeni bantların metal tuzlarından değil, metal–ligant etkileşimi sonucunda oluşan kompleks yapıdan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle söz konusu yöntem kullanılarak metal ile ligant arasında kompleks oluşup oluşmadığı FT-IR spektroskopisi yardımıyla değerlendirilebilmektedir.[20]

Sentezlenen dpp ligantının Co^{2+} , Cu^{+2} , Mn^{2+} , ile Ni^{2+} metal iyonları ve bdmpp ligantının ise Fe^{3+} , Hg^{2+} ile Mn^{2+} metal iyonları ile etkileşimleri metanol çözücüsü içinde FT-IR sıvı hücresi yardımıyla incelenmiştir. Kullanılan yöntemin uygulanma şekli aşağıdaki gibi özetlenebilir.



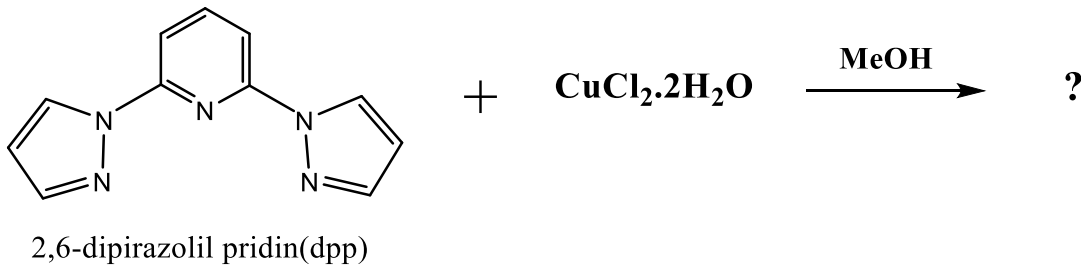
Şekil 2.8: Dpp ligantı ile Metal Kompleksleşmesi

Dpp ligantı ile metal iyonları arasında oluşan kompleksleşme tepkimesi süreci FT-IR de sıvı hücresi içerisinde takip edilmiştir. Bunun için aşağıda bulunan işlem basamakları sırasıyla izlenmiştir.

- Değişimleri daha net izleyebilmek için FT-IR cihazı ölçüm aralığı 2000 – 1525 cm^{-1} aralığı olarak ayarlanmıştır.
- Çözücü olarak kullanılan metanol FT-IR sıvı hücresine alınarak bg olarak tanımlanmıştır.
- 1 mL MeOH ve 1 mL 0,05 M ligant çözeltisi bir deney tüpü içerisinde karıştırılmış ve bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içerisine konularak ölçümü yapılmıştır. Böylece karşılaştırma yapabilmek için ligantın çözelti ortamındaki IR spektrumu elde edilmiştir.
- 1 mL MeOH ve 1 mL 0,05 M ligant içeren karışımı bg modunda okutularak kaydedilmiştir.
- 0,05 M 1 mL ligant ve 1 mL 0,05 M Metal iyonu bir deney tüpünde karıştırılmış ve oluşan karışımın ölçümü yapılmıştır.
- Her ölçüm sonunda sıvı hücresi MeOH ile temizlenmiş ölçüm sırasında doğru ölçüm yapmak için gerekli tedbirler alınmıştır.
- Ayrıca karşılaştırma için elde edilen katı komplekslerin metanol içinde IR spektrumları da ölçülmüştür.

2.3.1 Dpp Ligantı ile Metal İyonlarının Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi

2.3.1.1 Dpp Ligantı ile Cu^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi



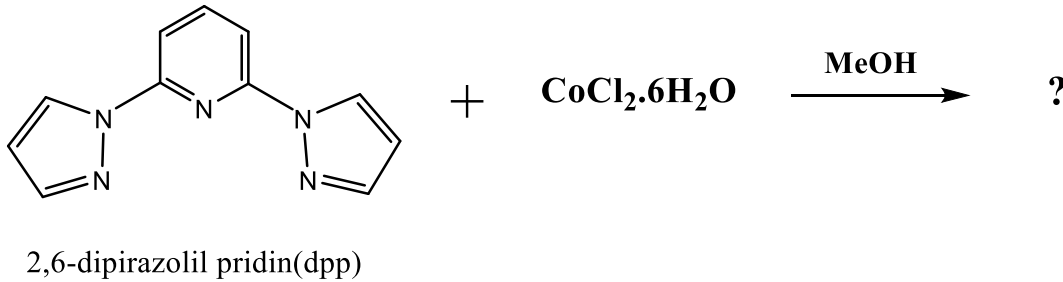
Şekil 2.9: Dpp ligantı ile Cu^{2+} kompleksleşme tepkimesi

FT-IR’ de sıvı hücresi içerisinde kompleks oluşum tepkimesini incelemek için öncelikle dpp ligantı ile $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ‘nun 0,05 M metanoldeki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bir

deney tüpü içinde Dpp çözeltisinden 1 mL alınıp kompleksleşme ortamındaki konsantrasyonu yakalamak için üzerine 1 mL metanol eklenerek karıştırılır ardından metanol bg karşı IR spektrumu alınır. 1 mL dpp çözeltisi ile 1 mL metanol karıştırılarak bu çözelti bg olarak kaydedilir. Bu şekilde dpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında cihaz tarafından yok sayılır. Sonrasında 0,05 M 1 mL dpp ve 0,05 M 1ml $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR ölçümü yapılır.(Şekil 3.4 b) Kompleksleşme ortamında zamanla oluşan katı dpp- Cu^{2+} kompleksi süzildükten sonra metanolde çözülüp karşılaştırma yapabilmek için IR ölçümü alınır. (Şekil 3.4 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen dpp- Cu^{2+} katı kompleksinin ve dpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır. (Şekil- 3.5)

2.3.1.2 Dpp Ligantı ile Co^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi



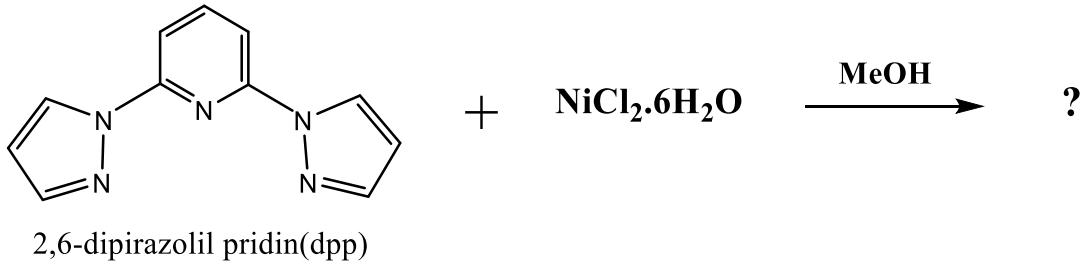
Şekil 2.10: Dpp ligantı ile Co^{2+} kompleksleşme tepkimesi

FT-IR’ de sıvı hücresi içerisinde kompleks oluşum tepkimesini incelemek için öncelikle dpp ligantı ile $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ‘nun 0,05 M metanoldeki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bir deney tüpü içinde Dpp çözeltisinden 1 mL alınıp kompleksleşme ortamındaki konsantrasyonu yakalamak için üzerine 1 mL metanol eklenerek karıştırılır ardından metanol bg karşı IR spektrumu alınır. 1 mL dpp çözeltisi ile 1 mL metanol karıştırılarak bu çözelti bg olarak kaydedilir. Bu şekilde dpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında yok sayılmış olur. Sonrasında 0,05 M 1 mL dpp ve 0,05 M 1ml $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR ölçümü yapılır. (Şekil-3.6 b) Kompleksleşme

ortamında zamanla oluşan katı dpp-Co²⁺ kompleksi süzöldökten sonra metanolde öözölöp karşılaştıırma yapabilmek için IR öölçümü alınır. (Şekil -3.6 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzölerek ayrılmıştır. Elde edilen dpp-Co²⁺ katı kompleksinin ve dpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştıırma amacıyla alınmıştır (Şekil- 3.7).

2.3.1.3 Dpp Ligantı ile Ni²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşumu Sürecinin Öözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi

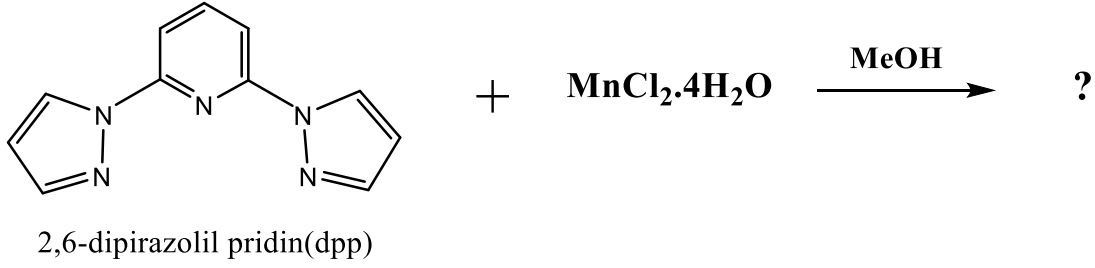


Şekil 2.11: Dpp ligantı ile Ni²⁺ kompleksleşme tepkimesi

FT-IR' de sıvı hücresi içerisinde kompleks oluşum tepkimesini incelemek için öncelikle dpp ligantı ile NiCl₂·6H₂O 'nun 0,05 M metanoldeki öözelteleri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bir deney tüpü içinde Dpp öözeltisinden 1 mL alınıp kompleksleşme ortamındaki konsantrasyonu yakalamak için üzerine 1 mL metanol eklenerek karıştırılır ardından metanol bg karşı IR spektrumu alınır. 1 mL dpp öözeltisi ile 1 mL metanol karıştırılarak bu öözelti bg olarak kaydedilir. Bu şekilde dpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında cihaz tarafından yok sayılır. Sonrasında 0,05 M 1 mL dpp ve 0,05 M 1ml NiCl₂·6H₂O öözelteleri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR öölçümü kaydedilir. (Şekil-3.8 b) Karşılaştıırma için ortamda oluşan katı dpp-Ni²⁺ kompleksi süzöldökten sonra metanolde öözölöp IR öölçümü alınır.(Şekil -3.8 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen dpp-Ni²⁺ katı kompleksinin ve dpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır. (Şekil- 3.9)

2.3.1.4 Dpp Ligantı ile Mn²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi



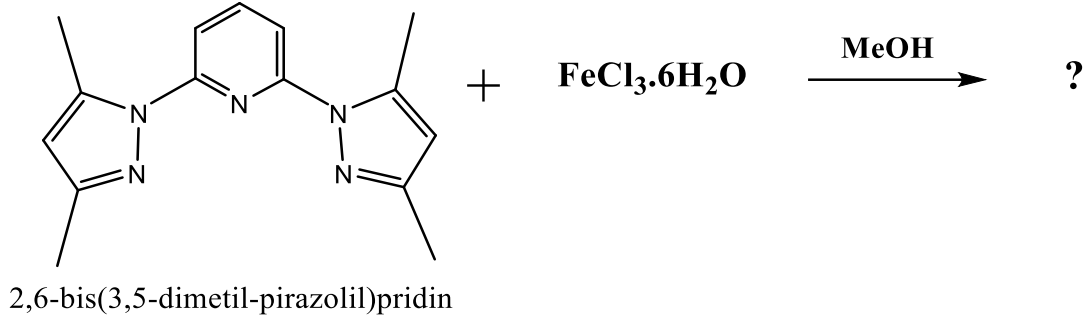
Şekil 2.12: Dpp ligantı ile Mn²⁺ kompleksleşme tepkimesi

FT-IR’ de sıvı hücresi içerisinde kompleks oluşum tepkimesini incelemek için öncelikle dpp ligantı ile MnCl₂·4H₂O ‘nun 0,05 M metanoldeki çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Bir deney tüpü içinde Dpp çözeltisinden 1 mL alınıp kompleksleşme ortamındaki konsantrasyonu yakalamak için üzerine 1 mL metanol eklenerek karıştırılır ardından metanol bg karşı IR spektrumu alınır. 1 mL dpp çözeltisi ile 1 mL metanol karıştırılarak bu çözelti bg olarak kaydedilir. Bu şekilde dpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında yok sayılmış olur. Sonrasında 0,05 M 1 mL dpp ve 0,05 M 1ml MnCl₂·4H₂O çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR ölçümü kaydedilir. (Şekil-3.10 b) Karşılaştırmak için oluşan dpp-Mn²⁺ katı kompleksi süzildükten sonra metanolde çözülüp IR ölçümü alınır.(Şekil -3.10 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen dpp-Mn²⁺ katı kompleksinin ve dpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır.(Şekil- 3.11)

2.3.2 Bdmpp Ligantı İle Metal İyonlarının Kompleksleşme Çalışmaları

2.3.2.1 Bdmpp ile Fe³⁺ İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi

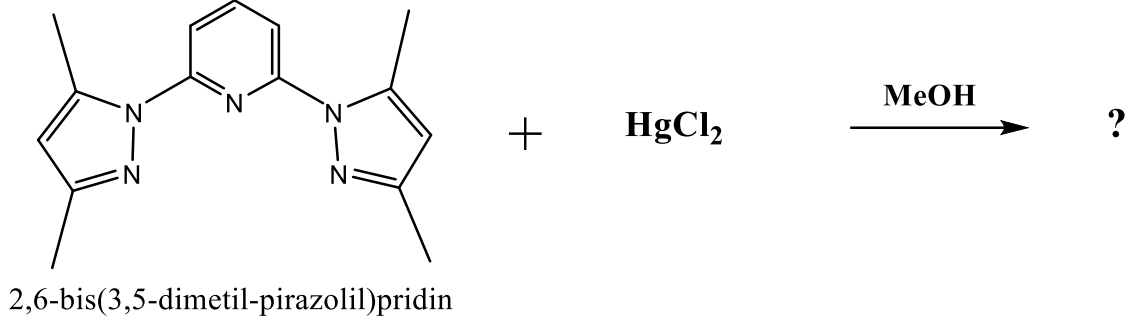


Şekil 2.13: Bdmpp ile Fe³⁺ kompleksleşme tepkimesi

Bdmpp ligantı ile FeCl₃·6H₂O arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun FT-IR sıvı hücresinde incelenebilmesi için, her iki bileşiğin metanolde 0,1 M derişimindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Bdmpp çözeltisi içinden 1 mL alınarak üzerine 1 mL MeOH bir deney tüpü içinde ilave edilir, karıştırılır ve ardından IR spektrumu metanol Bg karşı alınır bu sayede bdmpp ligantının metanol çözücüsü içindeki IR spektrumu elde edilir. Aynı bdmpp çözeltisi bg olarak kaydedilir. Bu şekilde bdmpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında yok sayılır. Sonrasında 0,1 M 1 mL bdmpp ve 0,1 M 1ml FeCl₃·6H₂O çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR ölçümü tespit edilir.(Şekil 3.18 b) Karşılaştırmak için oluşan bdmpp-Fe³⁺ kompleksi süzöldükten sonra metanolde çözümlüp IR ölçümü alınır.(Şekil -3.18 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzölerek ayrılmıştır. Elde edilen bdmpp-Fe³⁺ katı kompleksinin ve bdmpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır. (Şekil- 3.19)

2.3.2.2 Bdmpp ile Hg^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi

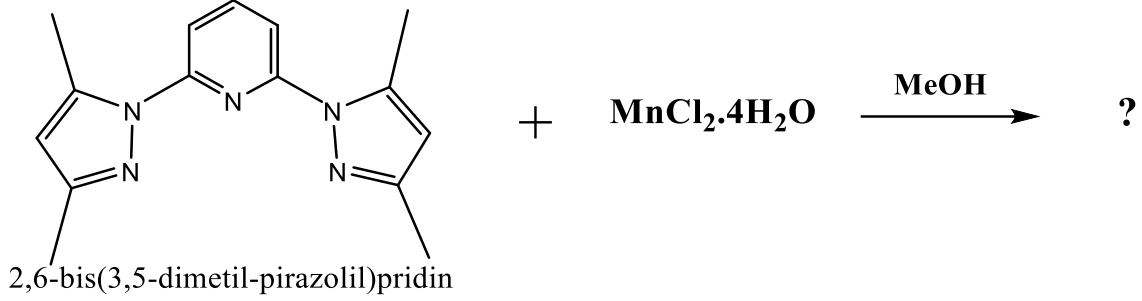


Şekil 2.14: Bdmpp ile Hg^{2+} kompleksleşmesi

Kompleks oluşum sürecini FT-IR de inceleyebilmek için 0,1' er M bdmpp ile HgCl_2 'nin metanoldeki çözeltileri hazırlanır. Bdmpp çözeltisi içinden 1 mL alınır ve üzerine 1 mL metanol bir deney tüpünde ilave edilir ve karıştırılır ardından IR spektrumu alınır. (Şekil-3.20 a) Bdmpp çözeltisi ile MeOH karışımı bg alınarak kaydedilir. Bu şekilde bdmpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında yok sayılır. Sonrasında 0,1 M 1 mL bdmpp ile 0,1 M 1ml HgCl_2 çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresi içine alınarak IR ölçümü tespit edilir. (Şekil-3.20 b) Karşılaştırmak için oluşan bdmpp- Hg^{2+} kompleksi süzülükten sonra metanolde çözülüp IR ölçümü alınır.(Şekil 3.20 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen bdmpp- Hg^{2+} katı kompleksinin ve bdmpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır.(Şekil- 3.21)

2.3.2.3 Bdmpp ile Mn^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşum Sürecinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İzlenmesi



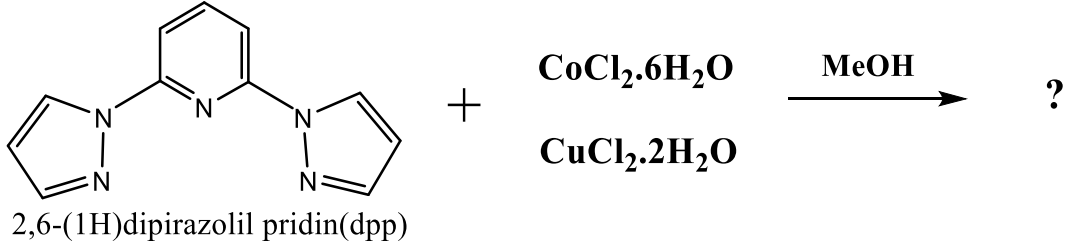
Şekil 2.15: Bdmpp ligantı ile Mn^{2+} kompleksleşme tepkimesi

Kompleks oluşum sürecini FT-IR de incelemek için bdmpp ve $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bileşiklerinin 0,1 M'lık metanol çözeltileri hazırlanır. Bdmpp çözeltisi içinden 1 mL alınarak üzerine 1 mL MeOH bir deney tüpü içinde ilave edilir, karıştırılır ve ardından IR spektrumu alınır. (Şekil 3.22 a) Bdmpp çözeltisi ile MeOH karışımı bg alınarak kaydedilir. Bu şekilde bdmpp ligantından gelen titreşimler kompleks oluşumu sırasında yok sayılır. Sonrasında 0,1 M 1 mL bdmpp ile 0,1 M 1ml $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ çözeltileri mikropipet yardımı ile bir deney tüpü içinde karıştırılır ve oluşan karışım bir enjektör yardımı ile FT-IR sıvı hücresine alınarak IR ölçümü tespit edilir.(Şekil 3.22 b) Karşılaştırmak için oluşan bdmpp- Mn^{2+} kompleksi süzülükten sonra metanolde çözülüp IR ölçümü alınır.(Şekil 3.22 c)

Ayrıca ortamda zamanla oluşan katı kompleks süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen bdmpp- Mn^{2+} katı kompleksinin ve bdmpp ligantının ATR aparatı yardımıyla FT-IR spektrumları karşılaştırma amacıyla alınmıştır (Şekil- 3.23)

2.4 2,6-dipirazolil piridin ligantının Kompleks Oluşturma Sürecinde Metal İyonu Seçiciliğinin FT-IR ile Tespit Edilmesi

2.4.1 Dpp Ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} İyonları Arasındaki Seçiciliğinin FT-IR ile Belirlenmesi



Şekil 2.16: Dpp ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonları arasındaki etkileşimi

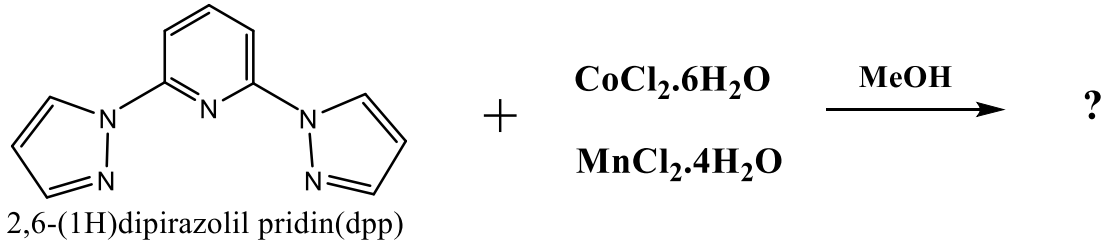
Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücresine alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.12 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 0,5 mL 0,1M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiyometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücresine alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.12 b)

Tablo 2.1 Dpp ligantının Cu(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Cu(II) çözeltisi	0,1M Co(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Cu²⁺ ile dpp-Co²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.12 c,d)

2.4.2 Dpp Ligantının Co²⁺ ve Mn²⁺ İyonları Arasındaki Seçiciliğin FT-IR İle Belirlenmesi



Şekil 2.17: Dpp ligantının Co²⁺ ve Mn²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi.

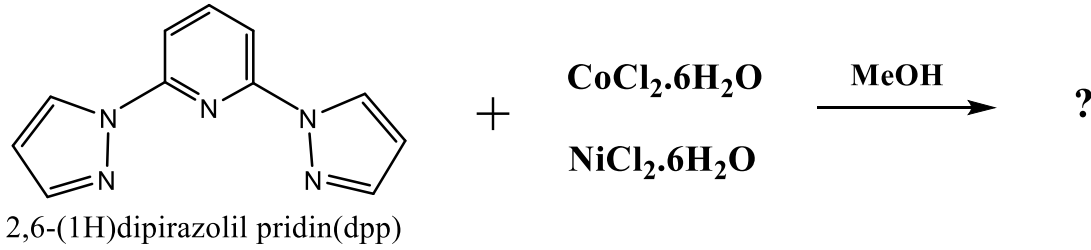
Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, CoCl₂.6H₂O ile MnCl₂.4H₂O tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücrene alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.13 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M CoCl₂.6H₂O ile 0,5 mL 0,1M MnCl₂.4H₂O çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücrene alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.13 b)

Tablo 2.2 Dpp ligantının Mn(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Mn(II) çözeltisi	0,1M Co(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Mn²⁺ ile dpp-Co²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.13 c,d)

2.4.3 Dpp Ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ İyonları Arasındaki Seçiciliğin FT-IR İle Belirlenmesi



Şekil 2.18: Dpp ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi.

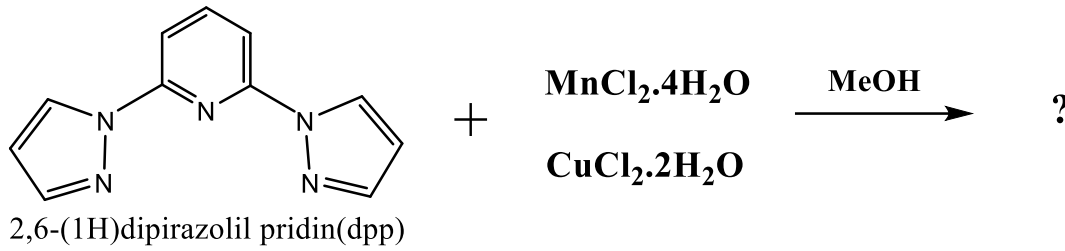
Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, CoCl₂.6H₂O ile NiCl₂.6H₂O tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücrene alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.14 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M CoCl₂.6H₂O ile 0,5 mL 0,1M NiCl₂.6H₂O çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiyometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücrene alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.14 b)

Tablo 2.3 Dpp ligantının Ni(II) ve Co(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Ni(II) çözeltisi	0,1M Co(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Ni²⁺ ile dpp-Co²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.14 c,d)

2.4.4 Dpp Ligantının Mn²⁺ ve Cu²⁺ İyonları Arasındaki Seçiciliğin FT-IR İle Belirlenmesi



Şekil 2.19: Dpp ligantının Mn²⁺ ve Cu²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi.

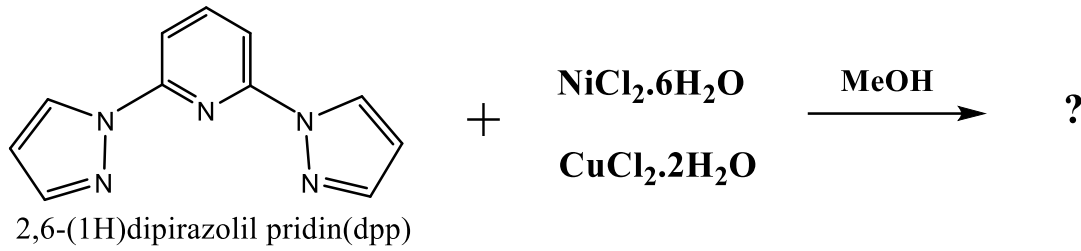
Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücresine alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.15 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 0,5 mL 0,1M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiyometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücresine alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.15 b)

Tablo 2.4 Dpp ligantının Mn(II) ve Cu(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Mn(II) çözeltisi	0,1M Cu(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Mn²⁺ ile dpp-Cu²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.15 c,d)

2.4.5 Dpp Ligantının Ni²⁺ ve Cu²⁺ İyonları Arasındaki Seçiciliğin FT-IR İle Belirlenmesi



Şekil 2.20: Dpp ligantının Ni²⁺ ve Cu²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi.

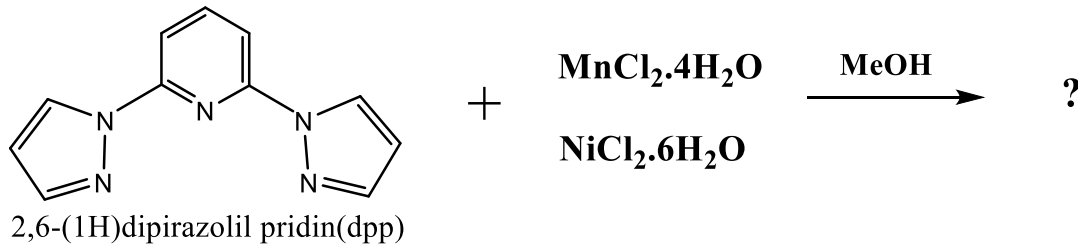
Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, NiCl₂.6H₂O ile CuCl₂.2H₂O tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücrene alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.16 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M NiCl₂.6H₂O ile 0,5 mL 0,1M CuCl₂.2H₂O çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiyometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücrene alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.16 b)

Tablo 2.5 Dpp ligantının Ni(II) ve Cu(II) seçimlilik ortamındaki stokiyometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Mn(II) çözeltisi	0,1M Cu(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Ni²⁺ ile dpp-Cu²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.16 c,d)

2.4.6 Dpp Ligantının Mn²⁺ ve Ni²⁺ İyonları Arasındaki Seçiciliğin FT-IR İle Belirlenmesi



Şekil 2.21: Dpp ligantının Mn²⁺ ve Ni²⁺ iyonları arasındaki etkileşimi.

Seçimlilik çalışmalarında kullanılmak üzere dpp ligantının 0,05 M, NiCl₂.6H₂O ile MnCl₂.4H₂O tuzlarının 0,1 M çözeltileri hazırlanır. 1 mL ve 0,05 M'lık dpp çözeltisi ile 1 mL metanol mikropipet yardımı ile bir deney tüpünde karıştırılır ve şırınga yardımı ile sıvı hücresine alınarak metanol bg'sine karşılık ölçümü yapılır (Şekil- 3.17 a) ve sonrasında aynı çözelti FT-IR cihazında bg olarak tanımlanır. Böylece liganttan gelen pikler sıfırlanmış olarak ölçüm yapılması sağlanmış olur. Bir deney tüpünde 0,5 mL 0,1 M NiCl₂.6H₂O ile 0,5 mL 0,1M MnCl₂.4H₂O çözeltileri karıştırılır. Bu metal çözeltisi karışımı üzerine 1 mL 0,05 M dpp çözeltisi mikropipet yardımı ile ilave edilir. Bu şekilde her iki iyonunda dpp ligantı ile olan etkileşiminin aynı anda gerçekleşmesi sağlanır. Meydana gelen karışımda iyonlar ile ligant arasındaki stokiometrik oran 1:1:1' dir. Karışım hızlıca karıştırılıp vakit kaybetmeden Bir şırınga yardımı ile FT-IR sıvı hücresine alınarak ligant bg'sine karşı ölçümü yapılır. (Şekil- 3.17 b)

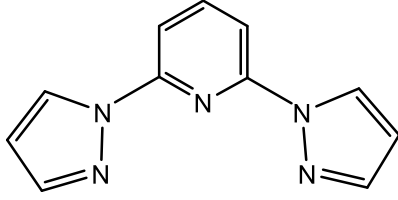
Tablo 2.6: Dpp ligantının Ni(II) ve Mn(II) seçimlilik ortamındaki stokiometrik oranlar

	0,05 M Dpp Ligant Çözeltisi	Metanol	0,1 M Mn(II) çözeltisi	0,1M Ni(II) çözeltisi	Toplam Hacim
Background tanımlanan çözelti	1 mL	1 mL	-	-	2 mL
Metal Seçimlilik ortamı karışımı	1 mL	-	0,5 mL	0,5 mL	2 mL

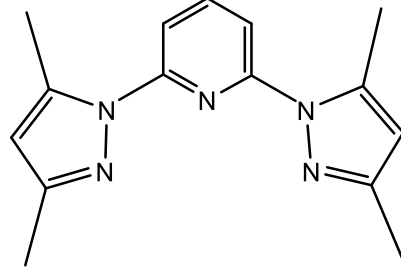
Metal iyonlarından hangisinin kompleksleşme ortamında seçildiğini anlamak için dpp-Ni²⁺ ile dpp-Mn²⁺ kompleks çözeltilerin metanol background karşı alınan IR spektrumları karşılaştırılmıştır.(Şekil 3.17 c,d)

3. BULGULAR

3.1 Çalışma İçinde Kullanılan Ligantların Yapısal Analizleri



2,6-dipirazolil pridin



2,6-bis(3,5-dimetil-pirazolil)pridin

Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan ligantlar

3.1.1 Dpp Ligantı Analizi

Dpp ligantı ve giriş maddeleri olan 1H-pirazol ile 2,6-diklorpiridin bileşiklerinin IR spektrumları alınmış ve şekil 3.2’de karşılaştırılmıştır.

2,6-di(1H-pirazolil)piridin bileşiğinin IR spektrumu, başlangıç maddeleri olan 1H-pirazol ve 2,6-diklorpiridin spektrumları ile karşılaştırıldığında sentezin gerçekleştiğini destekleyen belirgin değişimler göstermektedir. 1H-pirazol spektrumunda yaklaşık 3124 cm^{-1} civarında görülen N–H gerilme titreşimi, 2,6-di(1H-pirazolil)piridin spektrumunda belirgin şekilde kaybolmuştur. Bu durum, pirazol halkasındaki N–H protonunun uzaklaşarak pirazol azotunun piridin halkasına bağlandığını göstermektedir.

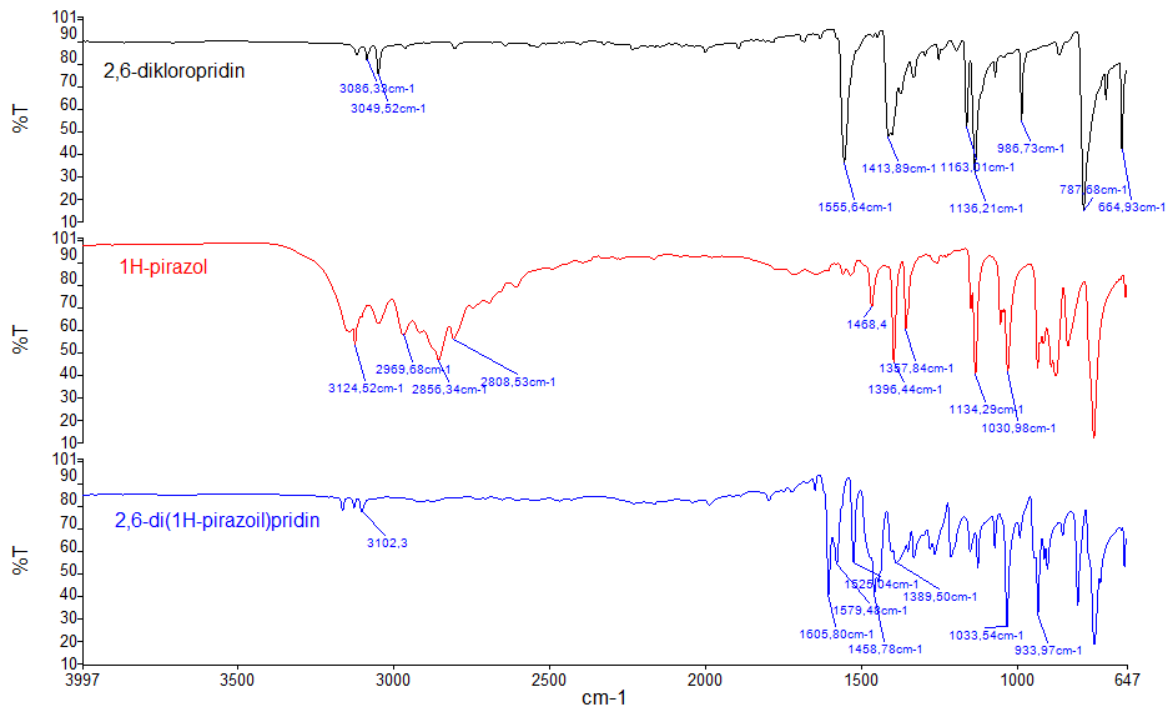
2,6-diklorpiridin spektrumunda yaklaşık $3095\text{--}3045\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C–H gerilme titreşimleri görülürken, ürün spektrumunda bu bölgedeki bantlar daha zayıf ve farklı karakterdedir. 2,6-di(1H-pirazolil)piridin spektrumunda yaklaşık 3120 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf bant, aromatik/pirazolik C–H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilebilir. Başlangıç maddesi olan 1H-pirazoldeki geniş ve belirgin N–H bandının ürün spektrumunda bulunmaması, ürün oluşumu açısından önemli bir kanıttır.

Spektrumun 1600–1400 cm^{-1} bölgesi incelendiğinde, 2,6-di(1H-pirazolil)piridin bileşiğinde yaklaşık 1605, 1579 ve 1458 cm^{-1} civarında belirgin bantlar görülmektedir. Bu bantlar piridin ve pirazol halkalarına ait C=N ve C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Başlangıç maddelerinin spektrumlarında bu bölgede ayrı ayrı gözlenen halka titreşimlerinin ürün spektrumunda farklı konum ve şiddetlerde ortaya çıkması, pirazol halkalarının piridin çekirdeğine bağlanmasıyla molekülün elektronik yapısının değiştiğini göstermektedir.

Parmak izi bölgesinde, özellikle 1400–900 cm^{-1} aralığında, ürün spektrumunda çok sayıda yeni ve belirgin bant meydana gelmiştir. Yaklaşık 1389, 1137, 990 ve 830 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar pirazol-piridin iskeletine ait C–N gerilme, halka içi titreşimler ve aromatik C–H düzlem dışı eğilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Bu bölgedeki bant sayısının artması ve başlangıç maddelerinden farklı bir spektral desen oluşması, yeni bir heteroaromatik sistemin meydana geldiğini desteklemektedir.

2,6-diklorpiridin spektrumunda C–Cl bağına ait parmak izi bölgesindeki karakteristik bantlar ürün spektrumunda aynı şekilde gözlenmemektedir. Bunun yerine ürün spektrumunda C–N bağlarına ve pirazol-piridin halka sistemine ait yeni titreşim bantları ortaya çıkmıştır. Bu durum, 2,6-diklorpiridindeki klor atomlarının pirazol halkaları ile yer değiştirdiğini göstermektedir.

2,6-di(1H-pirazolil)piridin bileşiğinin IR spektrumunda 1H-pirazole ait N–H gerilme bandının kaybolması, 2,6-diklorpiridine ait C–Cl karakterli bantların azalması veya kaybolması ve 1600–1400 cm^{-1} ile 1400–900 cm^{-1} bölgelerinde yeni halka titreşimlerinin ortaya çıkması, hedef bileşiğin sentezlendiğini desteklemektedir. Özellikle yaklaşık 1605, 1579, 1525, 1458 cm^{-1} civarındaki bantlar, 2,6-di(1H-pirazolil)piridin yapısındaki piridin ve pirazol halkalarının varlığı ile uyumludur.



Şekil 3.2: 2,6-dipirazolil piridin , 2,6- dikloropridin ve 1H-pirazol IR spektrumları.

3.1.2 Bdmpp Ligantı Analizi

Sentezlenen bdmpp ligantı ile giriş maddeleri olan 3,5 dimetil-pirazol ve 2,6-dikloropridin bileşiklerinin IR spektrumları alınarak karşılaştırılmıştır. (Şekil 3.3) IR spektrumlar karşılaştırıldığında giriş maddelerinin spektrumları ile elde edilen bdmpp ligantının spektrumundaki belirgin değişimler göze çarpmaktadır.

Bdmpp ligantı ve başlangıç maddeleri olan 3,5-dimetilpirazol ile 2,6-dikloropridinin ATR-FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Spektrumların incelenmesi sonucunda hedef bileşiğin oluşumunu destekleyen önemli değişimler gözlenmiştir.(Şekil 3.3)

3,5-dimetilpirazol spektrumunda yaklaşık 3120–3130 cm^{-1} civarında gözlenen N–H gerilme titreşimi, bdmpp spektrumunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, pirazol halkasındaki N–H protonunun ayrıldığını ve pirazol azotunun piridin halkasına bağlanarak N-substitüe pirazol yapısının oluştuğunu göstermektedir. Bu gözlem, sentezin gerçekleştiğinin en önemli kanıtlarından biridir.

Bdmpp spektrumunda yaklaşık 2980–2860 cm^{-1} bölgesinde görülen bantlar, 3,5-dimetilpirazol halkalarındaki metil gruplarına ait alifatik C–H gerilme titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. Bu bantların ürün spektrumunda belirgin olarak korunması, pirazol halkalarındaki metil substitüentlerinin yapı içerisinde bulunduğunu doğrulamaktadır.

Spektrumun 1600–1400 cm^{-1} bölgesinde yaklaşık 1570, 1530, 1470 ve 1430 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli bantlar, piridin ve pirazol halkalarına ait C=N ve aromatik C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Başlangıç maddelerindeki halka titreşimlerinin ürün spektrumunda farklı konum ve şiddetlerde görülmesi, pirazol halkalarının piridin çekirdeğine bağlanması sonucunda molekülün elektronik yapısında meydana gelen değişimi göstermektedir.

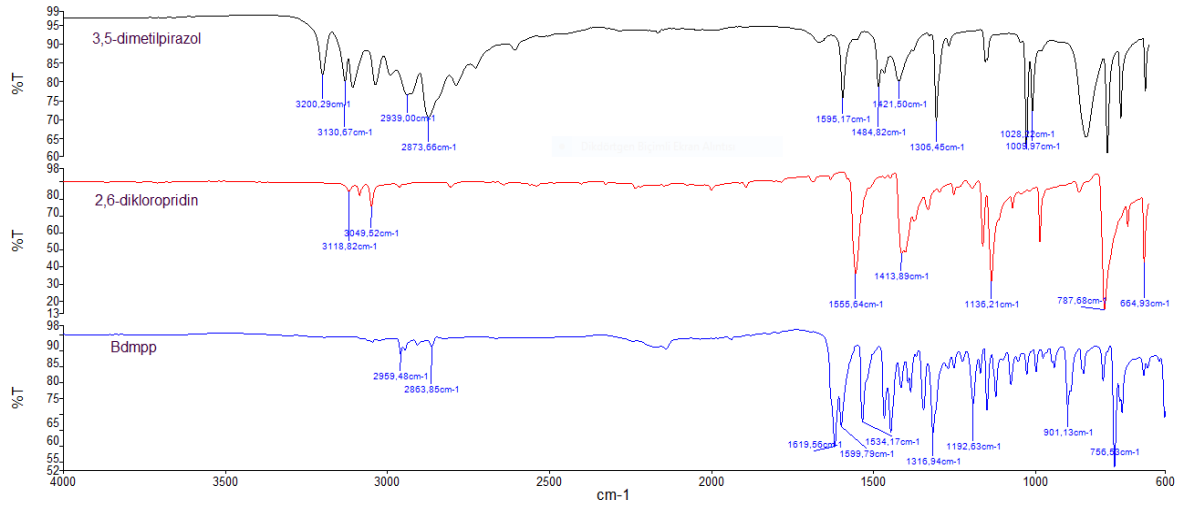
Parmak izi bölgesinde (1400–800 cm^{-1}) BDMPP bileşiğine ait çok sayıda karakteristik bant bulunmaktadır. Yaklaşık 1360–1320 cm^{-1} bölgesindeki bantlar metil gruplarının deformasyon titreşimlerine, 1180–1030 cm^{-1} bölgesindeki bantlar ise C–N gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Ayrıca yaklaşık 990–950 cm^{-1} ve 820–780 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar pirazol ve piridin halkalarına ait düzlem dışı C–H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

2,6-diklorpiridin spektrumunda parmak izi bölgesinde görülen C–Cl bağına ait karakteristik titreşimlerin ürün spektrumunda büyük ölçüde kaybolması veya şiddetlerinin önemli ölçüde azalması, klor atomlarının pirazol halkaları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Bunun yerine ürün spektrumunda C–N ve heteroaromatik halka sistemine ait yeni bantların ortaya çıkması bdmpp yapısının oluşumunu desteklemektedir.

Sonuç olarak bdmpp ligantının IR spektrumunda;

- * 3,5-dimetilpirazole ait N–H gerilme bandının kaybolması,
- * Piridin ve pirazol halkalarına ait C=N/C=C titreşimlerinin belirginleşmesi,
- * C–N gerilme bantlarının ortaya çıkması,
- * 2,6-diklorpiridine ait C–Cl karakteristik bantlarının kaybolması,

hedef 2,6-bis(3,5-dimetilpirazolil)piridin (bdmpp) bileşiğinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



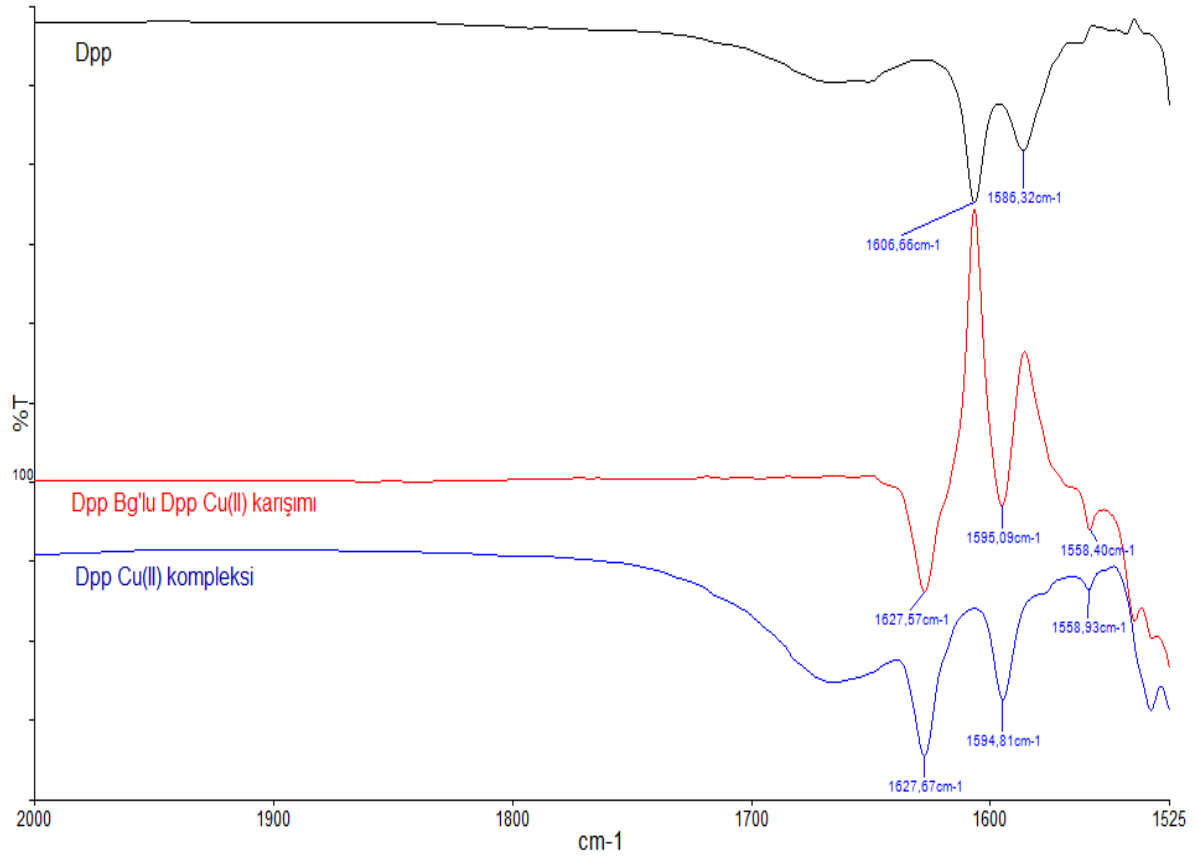
Şekil 3.3: 3,5-dimetilpirazol, 2,6-dikloropridin ve monopirazol ürünü bileşiklerinin ATR IR spektrumları

3.2 Çözelti Ortamında Metal Ligant Kompleksleşmesinin FT-IR İle İzlenmesi

3.2.1 Bazı Geçiş Metalleri İle Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İzlenmesi

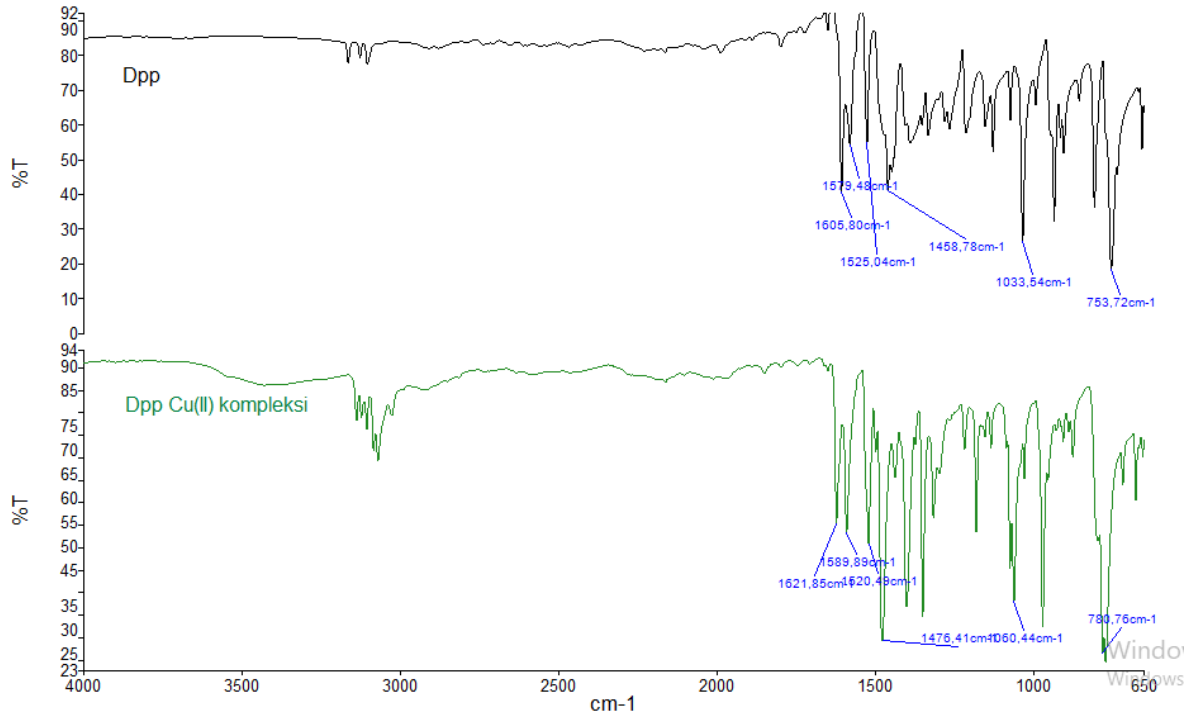
3.2.1.1 Cu²⁺ İle Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İzlenmesi

Dpp ligantı ve Cu(II) iyonunun kompleks oluşumunun çözelti ortamında izlenmesi için alınan spektrumlar Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Şekil 3.4.a’daki spektrum incelendiğinde dpp ligantının 1606 ve 1586 cm⁻¹’de iki adet belirgin titreşimi mevcuttur. Bu titreşim ligantın C=N grubuna dahil olup Dpp + Cu²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda söz konusu pikler transmitans çizgisinin üzerinde yer almıştır. (Şekil 3.4 b). Bununla birlikte dpp-Cu kompleksine ait 1627, 1595 ve 1551 cm⁻¹’deki titreşimlerin transmitans çizgisinin altında gözlenmesi kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir.(Şekil 3.4 c) Etkileşme ortamının spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4 b) ortamda azalan dpp ligantına ait titreşimler transmitans çizgisinin üzerinde bulunan dpp-Cu kompleksine ait titreşim bantları ise transmitans çizgisinin altında görülmüştür. Bu veriler kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.4: (a) Dpp Ligantı (b) Dpp background lu Dpp + Cu(II) karışımının (c) Dpp + Cu(II) kompleksi IR spektrumları

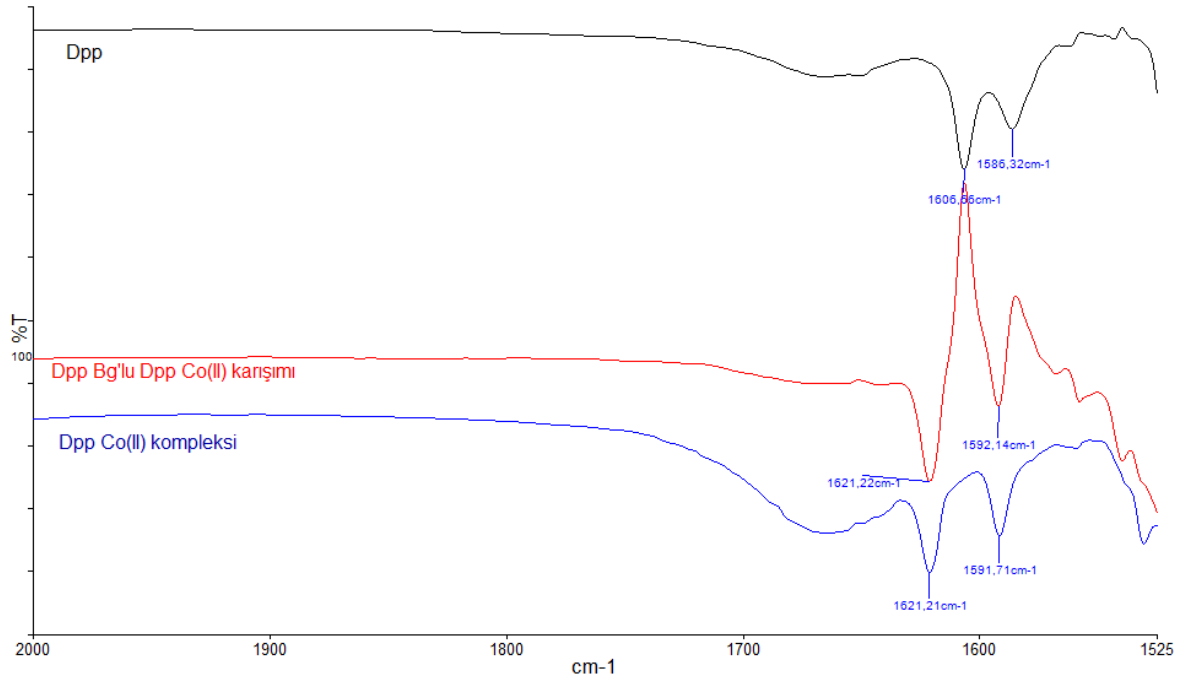
Cu(II) iyonu ve dpp ligantının çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen kompleksleşme ortamında oluşan katı dpp-Cu kompleksi ile dpp ligantının ATR aparatı ile alınan FT-IR spektrum bantları şekil 3.5’de verilmiştir. Şekil 3.5 ’deki IR spektrumları karşılaştırıldığında dpp ligantına ait 1605, 1579 ve 1458 cm^{-1} ’deki titreşim bantlarının kompleksleşme süreci sonunda 1621, 1589 ve 1476 cm^{-1} ’e ilerlediği gözlemlenmiştir. Bu değişimler de kompleks oluşumunu desteklemektedir. [29,39,40]



Şekil 3.5: Dpp ligantı ile dpp+Cu(II) kompleksinin katı IR ölçümleri

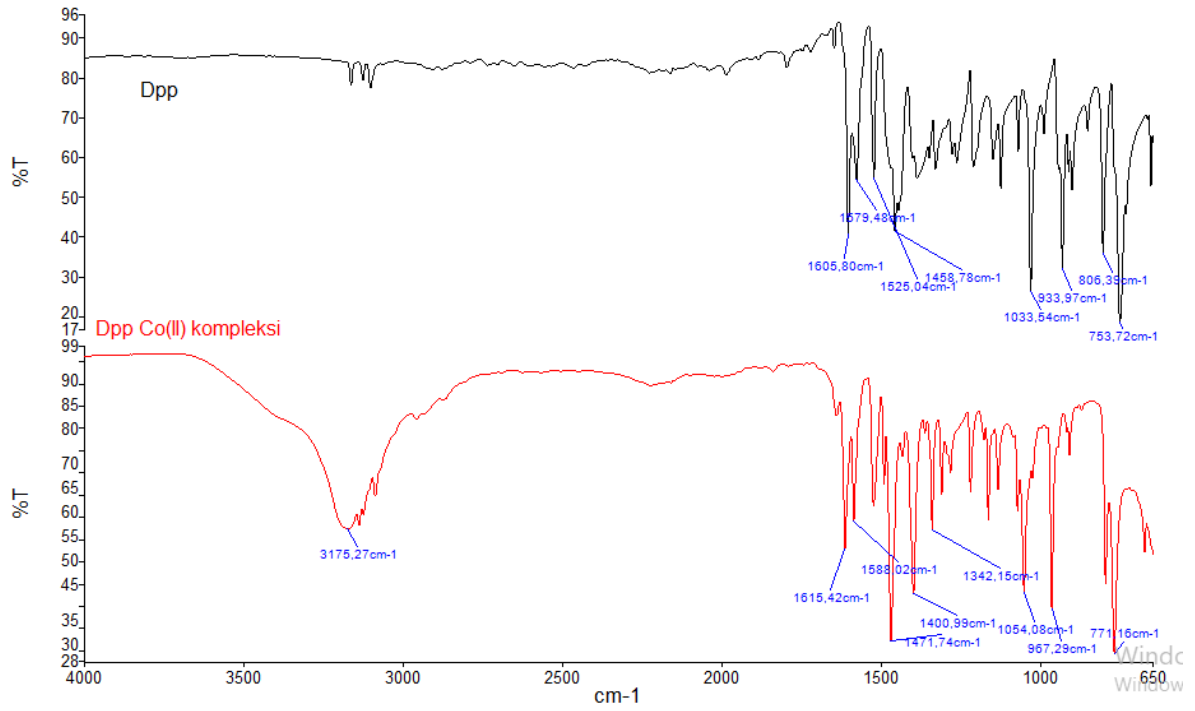
3.2.1.2 Co²⁺ İle Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi

Dpp ligantı ile Co(II) iyonunun kompleks oluşumunun çözelti ortamında izlenmesi için alınan spektrumlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Şekil 3.6.a'daki spektrum incelendiğinde dpp ligantının 1606 ve 1586 cm⁻¹'de iki adet belirgin titreşimi bulunmaktadır. Bu titreşim ligantın C=N grubuna ait olup Dpp + Co²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda söz konusu pikler transmitans çizgisinin üzerinde yer almıştır. (Şekil 3.6 b). Bununla birlikte dpp-Co kompleksine ait 1621 ve 1592 cm⁻¹'deki titreşimler de transmitans çizgisinin altında gözlenmesi kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.(Şekil 3.6 c) Etkileşme ortamının spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6 b) ortamda azalan dpp ligantına ait pikler transmitans çizgisinin üzerinde oluşan dpp-Co kompleksine ait titreşim bantları ise transmitans çizgisinin altında görülmüştür. Bu veriler kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.6: (a) Dpp Ligantı (b) dpp backgroundlu dpp + Co(II) karışımının (c) dpp + Co(II) kompleksi IR spektrumları

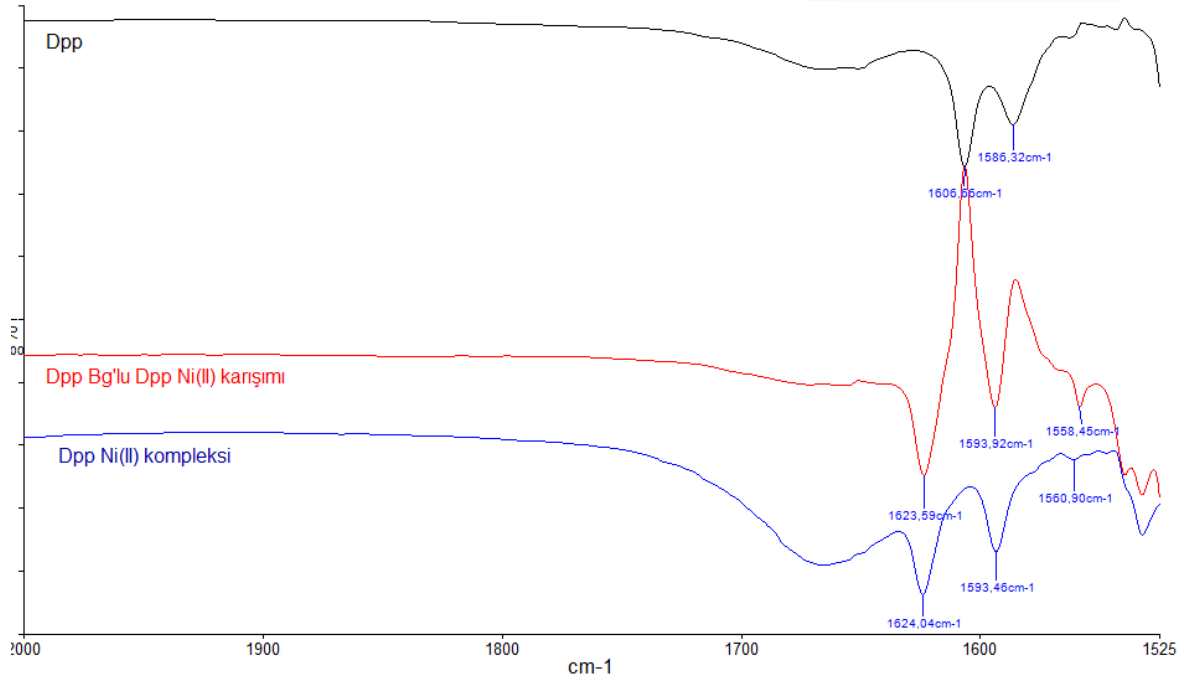
Co(II) iyonu ve dpp ligantının çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen kompleksleşme ortamında oluşan katı dpp-Co kompleksi ile dpp ligantının ATR aparatı ile alınan FT-IR spektrum bantları şekil 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.7 ’deki IR spektrumları karşılaştırıldığında dpp ligantına ait 1605, 1579 ve 1458 cm⁻¹’deki titreşim bantlarının kompleksleşme süreci sonunda 1615, 1588 ve 1471 cm⁻¹’e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu değişimler de kompleks oluşumunu desteklemektedir. [29,39,40]



Şekil 3.7: Dpp ligantı ile dpp+Co(II) kompleksinin katı IR ölçümleri

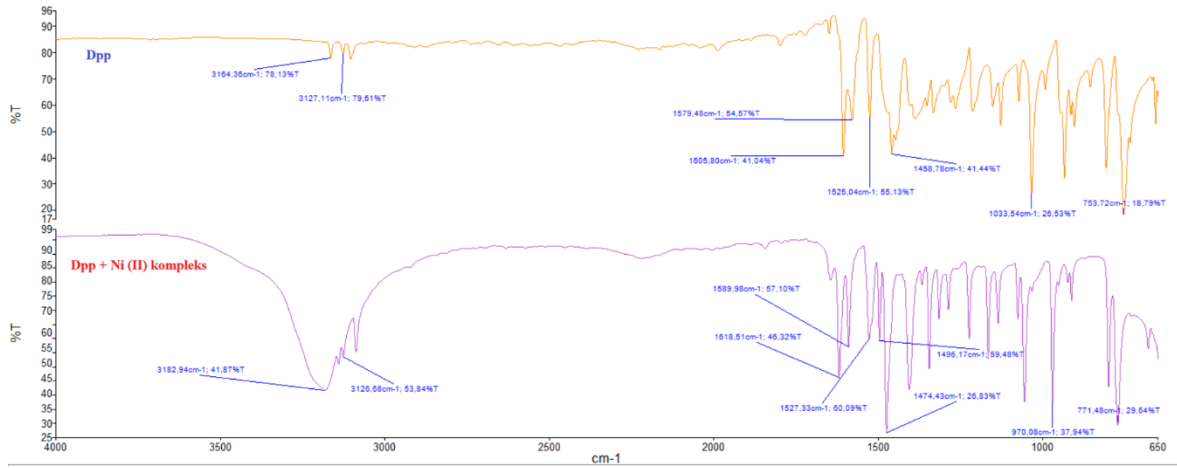
3.2.1.3 Ni²⁺ İle Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi

Dpp ligantı ile Ni(II) iyonunun kompleks oluşumunun çözelti ortamında izlenmesi için alınan spektrumlar Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekil 3.8.a’daki spektrum incelendiğinde dpp ligantının 1606 ve 1586 cm⁻¹’de iki adet belirgin titreşimi mevcuttur. Bu titreşim ligantın C=N grubuna dahil olup Dpp + Ni²⁺ etkileşme ortamına ait spektrumda söz konusu pikler transmittans çizgisinin üzerinde yer almıştır. (Şekil 3.8 b). Bununla birlikte dpp-Ni kompleksine ait 1623, 1593 ve 1558 cm⁻¹’deki titreşimler de transmittans çizgisinin altında gözlenmesi kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir.(Şekil 3.8 c) Etkileşme ortamının spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8 b) ortamda azalan dpp ligantına ait pikler transmittans çizgisinin üzerinde oluşan dpp-Ni kompleksine ait titreşim bantları ise transmittans çizgisinin altında görülmüştür. Bu veriler kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.8: (a) Dpp Ligantı (b) Dpp backgroundlu Dpp + Ni(II) karışımının (c) Dpp + Ni(II) kompleksinin IR spektrumları

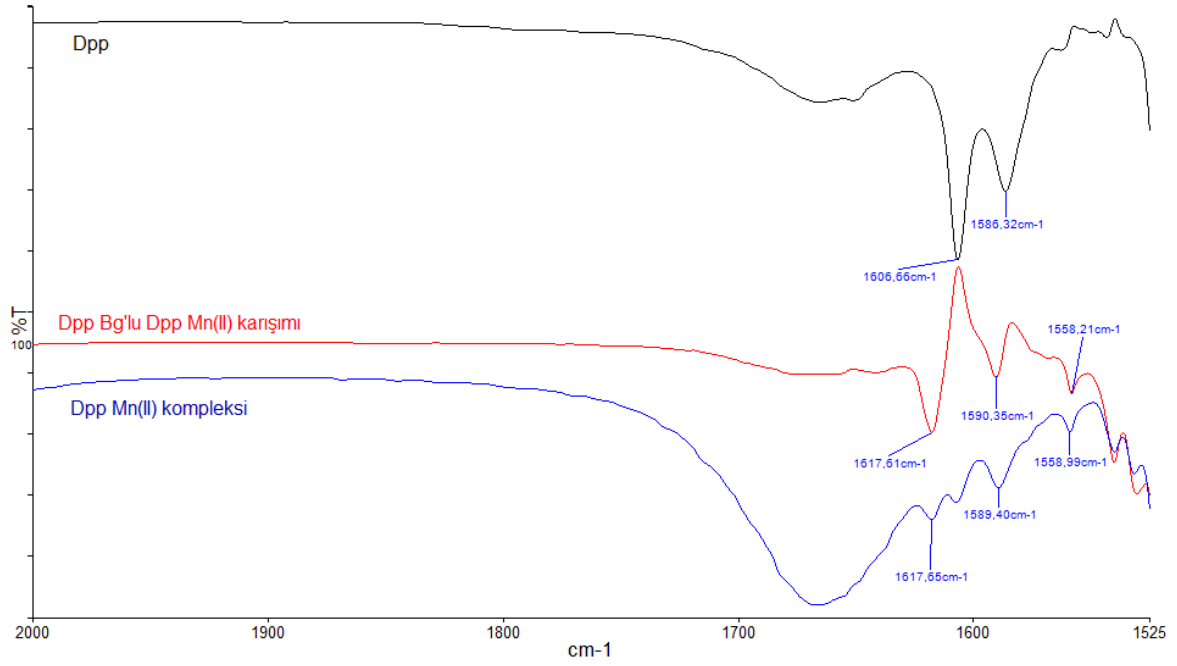
Ni(II) iyonu ve dpp ligantının çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen kompleksleşme ortamında oluşan katı dpp-Ni kompleksi ile dpp ligantının ATR aparatı ile alınan FT-IR spektrumları şekil 3.9’da verilmiştir. Şekil 3.9 ’daki IR spektrumları karşılaştırıldığında dpp ligantına ait 1605, 1579 ve 1458 cm^{-1} ’deki titreşim bantlarının kompleksleşme süreci sonunda 1618, 1589 ve 1474 cm^{-1} ’e ilerlediği gözlemlenmiştir. Bu değişimler de kompleks oluşumunu desteklemektedir. [29,39,40].



Şekil 3.9: Dpp ligantı ile dpp+Ni(II) kompleksinin katı IR ölçümleri

3.2.1.4 Mn^{2+} İle Dpp Ligantının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi

Dpp ligantı ile $Mn(II)$ iyonunun kompleks oluşumunun çözelti ortamında izlenmesi için alınan spektrumlar Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10.a'daki spektrum incelendiğinde dpp ligantının 1606 ve 1586 cm^{-1} 'de iki adet belirgin titreşimi bulunmaktadır. Bu titreşim ligantın $C=N$ grubuna dahil olup $Dpp + Mn^{2+}$ etkileşme ortamına ait spektrumda söz konusu pikler transmittans çizgisinin üzerinde yer almıştır.(Şekil 3.10 b). Bununla birlikte dpp-Mn kompleksine ait 1617 , 1590 ve 1558 cm^{-1} 'deki titreşimler de transmittans çizgisinin altında gözlenmesi kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir.(Şekil 3.10 c) Etkileşme ortamının spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10 b) ortamda azalan dpp ligantına ait pikler transmittans çizgisinin üzerinde oluşan dpp-Mn kompleksine ait titreşim bantları ise transmittans çizgisinin altında görülmüştür. Bu veriler kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.10: (a) Dpp Ligantının (b) Dpp bg lu Dpp + Mn(II) karışımının (c) Dpp + Mn(II) kompleksinin IR spektrumları

Mn(II) iyonu ve dpp ligantının çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen kompleksleşme ortamında oluşan katı dpp-Mn kompleksi ile dpp ligantının ATR aparatı ile alınan FT-IR spektrum bantları şekil 3.11’de verilmiştir. Şekil 3.11 ’deki IR spektrumları karşılaştırıldığında dpp ligantına ait 1605, 1579 ve 1458 cm-1’deki titreşim bantlarının kompleksleşme süreci sonunda 1616, 1587 ve 1470 cm-1’e ilerlediği gözlemlenmiştir. Bu değişimler de kompleks oluşumunu desteklemektedir. [29,39,40] .

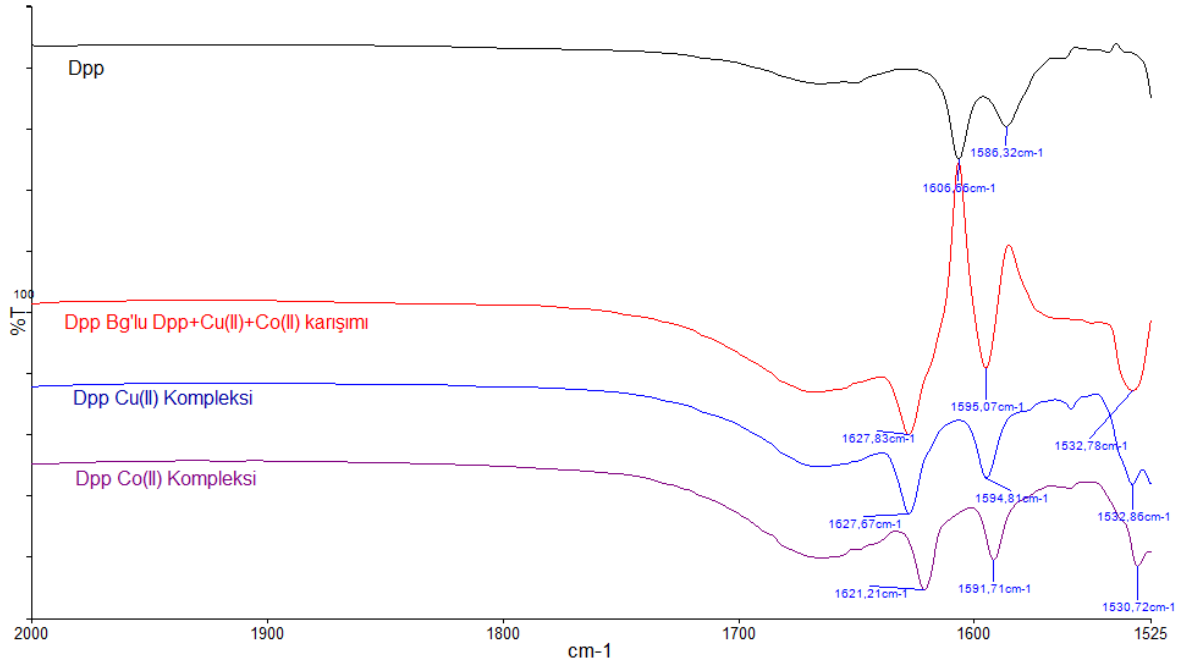


Şekil 3.11: Dpp ligantı ile dpp+Mn(II) kompleksinin katı IR ölçümleri

3.2.2 Dpp Ligantının Kompleks Oluşturma Sürecindeki Metal İyonu Seçiciliğinin FT-IR ile İzlenmesi

3.2.2.1 Dpp Ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

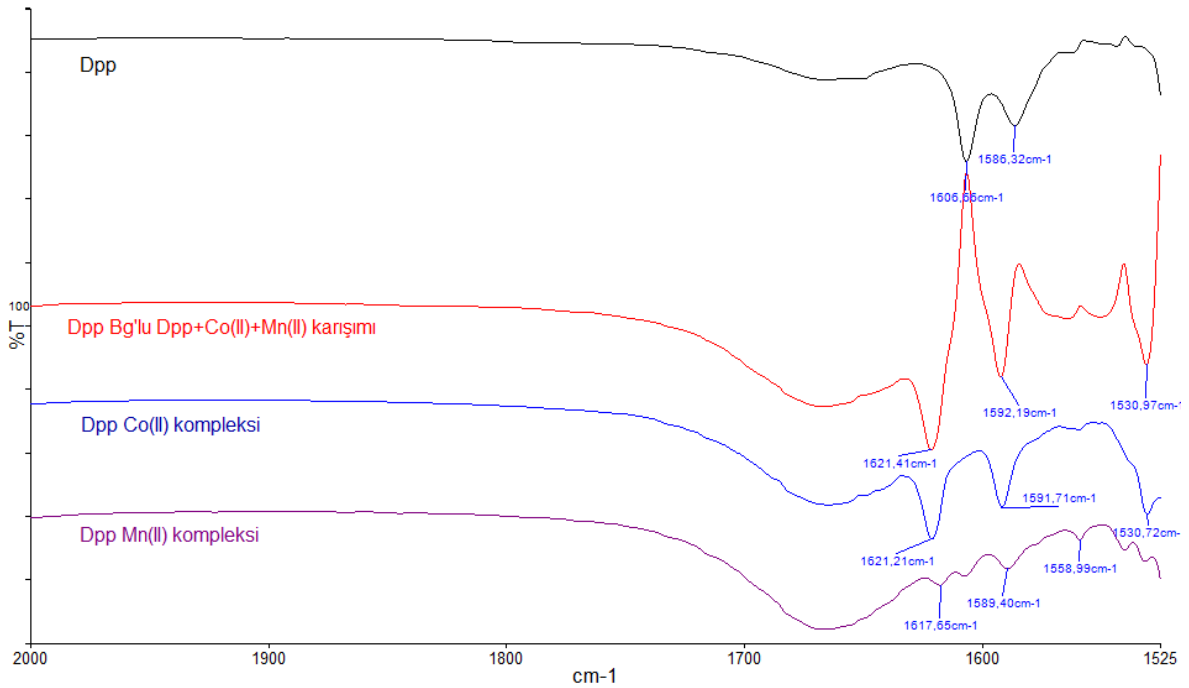
Dpp ligantının Co^{2+} ve Cu^{2+} geçiş metalleri ile etkileşim süreci sırasında tercih edilen metal iyonunu belirleyebilmek için bölüm 2.4.1 'de verilen basamaklar uygulanmıştır. Dpp ligantı, dpp- Cu^{2+} ve dpp- Co^{2+} kompleksleşme sürecine ait spektrum bantları metanol bg'sine karşı olarak alınmıştır. (Şekil 3.12 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.12 b). Liganta ait spektrum bantlarında 1606 ve 1586 cm^{-1} 'de iki adet pik bulunmaktadır. (Şekil 3.12 a). Kompleksleşme ortamına ait spektrumda dpp ligantına ait bu bantların transmitans çizgisinin üzerinde meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte transmitans çizgisinin altında 1627 , 1595 ve 1532 cm^{-1} 'deki ortamda oluşan komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp- Cu^{2+} kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.12: (a) dpp ligantı, (b) ligant backgroundlu ligant + Co(II) + Cu(II) karışımı, (c) ligant-Cu(II) (d) dpp+ Co(II)

3.2.2.2 Dpp Ligantının Co^{2+} ve Mn^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

Dpp ligantının Co^{2+} ve Mn^{2+} geçiş metalleri ile etkileşim süreci sırasında tercih edilen metal iyonunu belirleyebilmek için bölüm 2.4.2 'de verilen basamaklar uygulanmıştır. Dpp ligantı, dpp- Mn^{2+} ve dpp- Co^{2+} kompleksleşme sürecine ait spektrum bantları metanol bg'sine karşı olarak alınmıştır. (Şekil 3.13 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.13 b). Liganta ait spektrum bantlarında 1606 ve 1586 cm^{-1} 'de iki adet pik bulunmaktadır. (Şekil 3.13 a). Kompleksleşme ortamına ait spektrumda dpp ligantına ait bu bantların transmitans çizgisinin üzerinde belirttiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte transmitans çizgisinin altında 1621, 1592 ve 1531 cm^{-1} 'deki ortamda oluşan komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp- Co^{2+} kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Co^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.

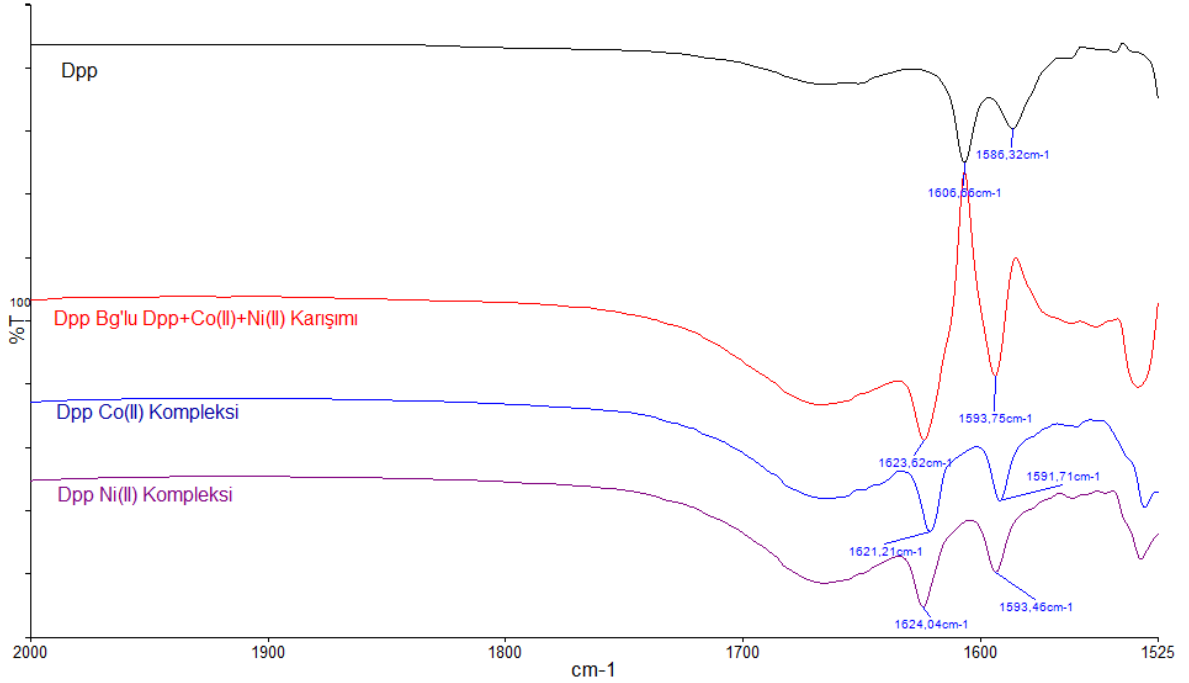


Şekil 3.13: (a) dpp ligantı, (b) dpp backgroundlu dpp + Co(II) + Mn(II)karışımının, (c) dpp-Co(II) kompleksi, (d) dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu

3.2.2.3 Dpp Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

Dpp ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} geçiş metalleri ile etkileşimi sırasında hangi metal iyonunu tercih ettiğini belirleyebilmek için bölüm 2.4.3 'de verilen adımlar uygulanmıştır. Dpp

ligantı, dpp-Ni²⁺ ve dpp-Co²⁺ kompleksleşme sürecine ait spektrum bantları metanol bg'sine karşı olarak alınmıştır. (Şekil 3.14 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.14 b). Liganta ait spektrum bantlarında 1606 ve 1586 cm⁻¹'de iki adet pik bulunmaktadır. (Şekil 3.14 a). Kompleksleşme ortamına ait spektrumda dpp ligantına ait bu bantların transmitans çizgisinin üzerinde belirdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte transmitans çizgisinin altında 1623, 1593 ve 1532 cm⁻¹'deki ortamda oluşan komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp-Ni²⁺ kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Ni²⁺ iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.

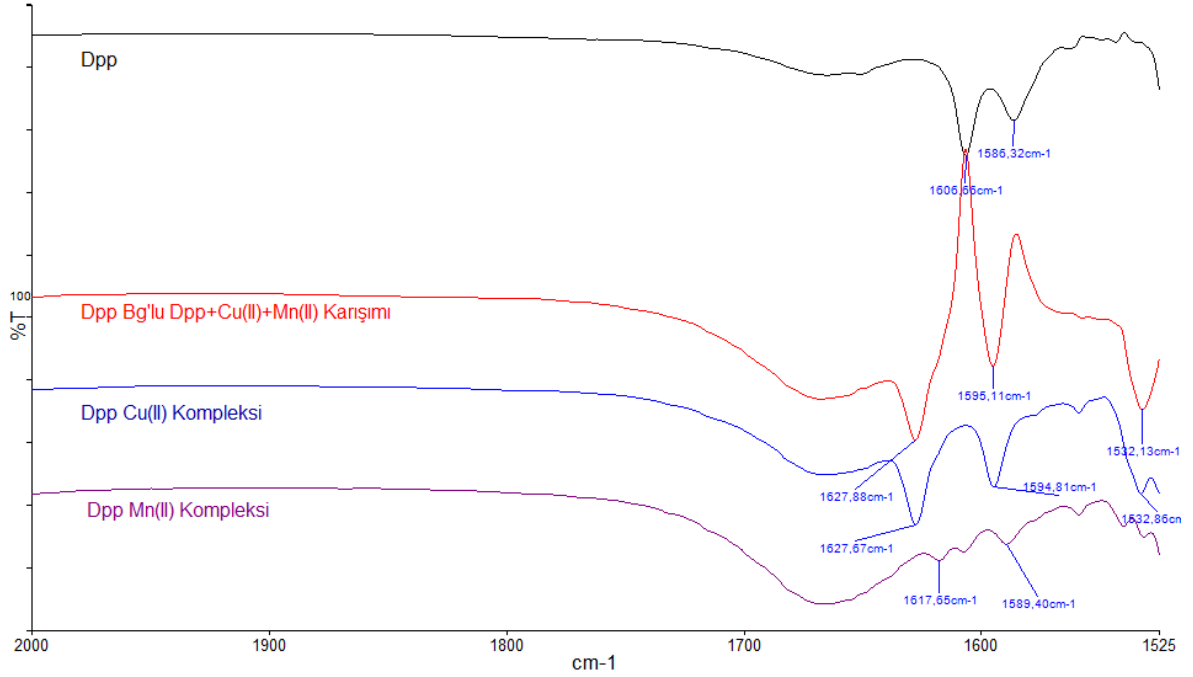


Şekil 3.14: (a) dpp ligantı, (b) dpp backgroundlu dpp + Co(II) + Ni(II) karışımının, (c) dpp-Co(II) kompleksi, (d) dpp-Ni(II) kompleksi IR spektrumu

3.2.2.4 Dpp Ligantının Cu²⁺ ve Mn²⁺ Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

Dpp ligantının Mn²⁺ ve Cu²⁺ geçiş metalleri ile etkileşim süreci sırasında tercih edilen metal iyonunu belirleyebilmek için bölüm 2.4.4 'de verilen basamaklar uygulanmıştır. Dpp ligant, dpp-Cu²⁺ ile dpp-Mn²⁺ kompleksleşme sürecine ait spektrum bantları metanol bg'sine karşı olarak alınmıştır. (Şekil 3.15 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.15 b). Liganta ait spektrum bantlarında 1606 ve 1586 cm⁻¹'de iki adet pik bulunmaktadır. (Şekil 3.15 a). Kompleksleşme ortamına spektrumda dpp ligantına

ait bu piklerin transmittans çizgisinin üstünde çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca transmittans çizgisinin altında 1627, 1595 ve 1532 cm^{-1} 'deki ortamda oluşan komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp- Cu^{2+} kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.

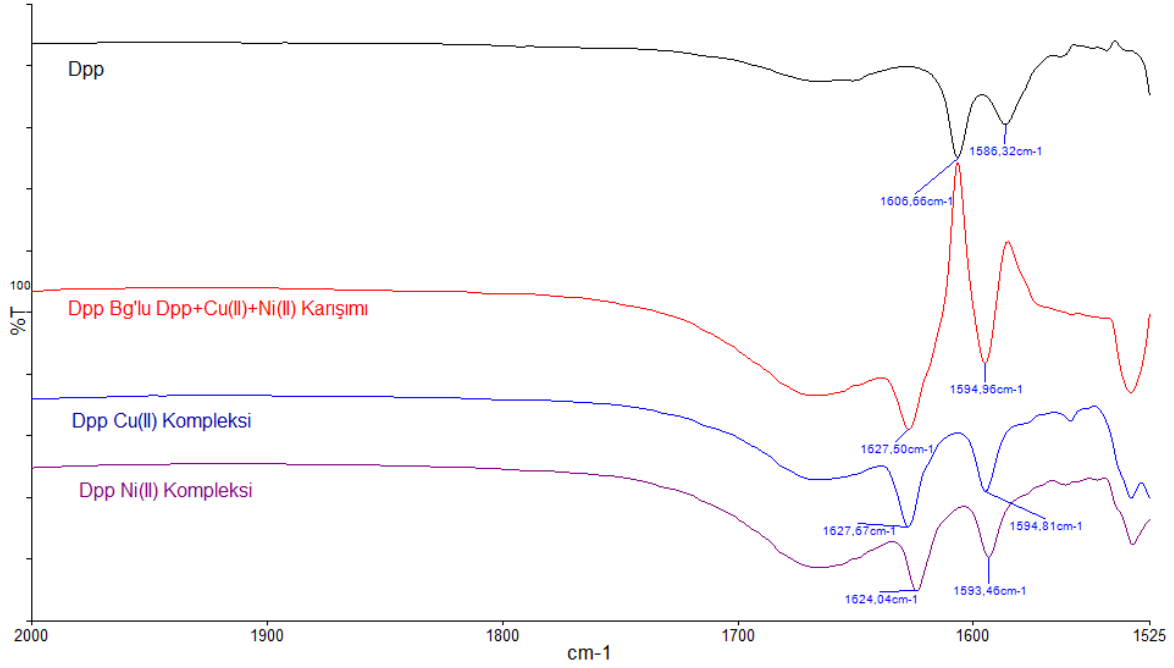


Şekil 3.15: (a) dpp ligantı, (b) dpp backgroundlu dpp + Mn(II) + Cu(II) karışımının, (c) dpp-Cu(II) kompleksi, (d) dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu.

3.2.2.5 Dpp Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

Dpp ligantının Ni^{2+} ve Cu^{2+} geçiş metalleri ile etkileşim süreci sırasında tercih edilen metal iyonunu belirleyebilmek için bölüm 2.4.5 'de verilen basamaklar uygulanmıştır. Dpp ligant, dpp- Cu^{2+} ve dpp- Ni^{2+} komplekslerinin spektrumbantları metanol backgrounduna karşı alınmıştır. (Şekil 3.16 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.16 b). Ligantın spektrum bantlarında 1606 ve 1586 cm^{-1} 'de iki adet pik bulunmaktadır. (Şekil 3.16 a). Kompleksleşme ortamına ait spektrum bantlarında dpp ligantına ait bu bantların transmittans çizgisinin üzerinde belirlediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte transmittans çizgisinin altında 1627, 1595 ve 1532 cm^{-1} 'deki ortamda oluşan

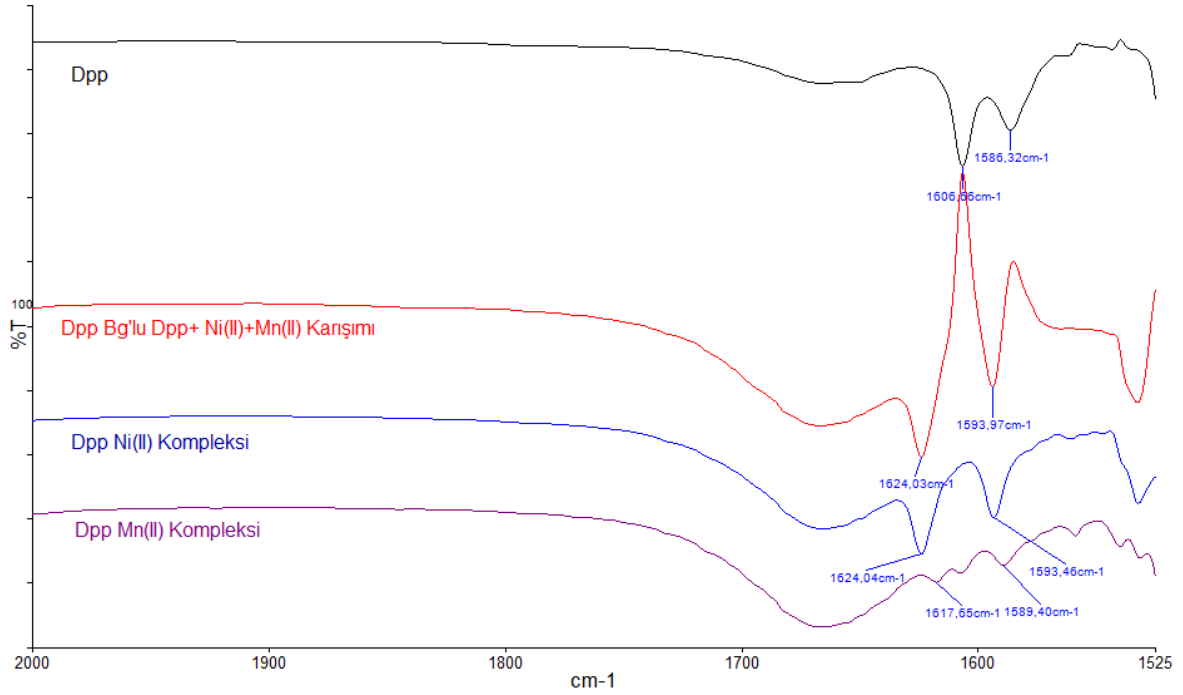
komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp-Cu²⁺ kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu²⁺ iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.16: (a) dpp ligantı, (b) dpp backgroundlu dpp + Ni(II) + Cu(II) karışımı, (c) dpp-Cu(II) kompleksi, (d) dpp-Ni(II) kompleksi IR spektrumu

3.2.2.6 Dpp Ligantının Mn²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmesinde Seçiciliğinin Belirlenmesi

Dpp ligantının Mn²⁺ ve Ni²⁺ geçiş metalleri ile etkileşim süreci sırasında tercih edilen metal iyonunu belirleyebilmek için bölüm 2.4.6 'da verilen basamaklar uygulanmıştır. Dpp ligant, dpp-Ni²⁺ ile dpp-Mn²⁺ komplekslerinin spektrum bantları metanol backgrounduna karşı olarak alınmıştır (Şekil 3.17 a,c,d). Kompleks oluşum ortamının spektrumu ise dpp bg'na karşı alınmıştır. (Şekil 3.17 b). Ligantın spektrum bantlarında 1606 ile 1586 cm⁻¹'de iki adet bant bulunmaktadır. (Şekil 3.17 a). Kompleksleşme ortamının spektrum bantlarında dpp ligantına ait bu bantlerin transmittans çizgisinin üzerinde belirdiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte transmittans çizgisinin altında 1624, 1593 ve 1532 cm⁻¹'deki ortamda oluşan komplekse ait pikler görülmektedir. Spektrumdaki bu üç pikin özellikle dpp-Ni²⁺ kompleksinin spektrumundaki piklerle örtüşmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Ni²⁺ iyonunu tercih ettiğini göstermektedir.

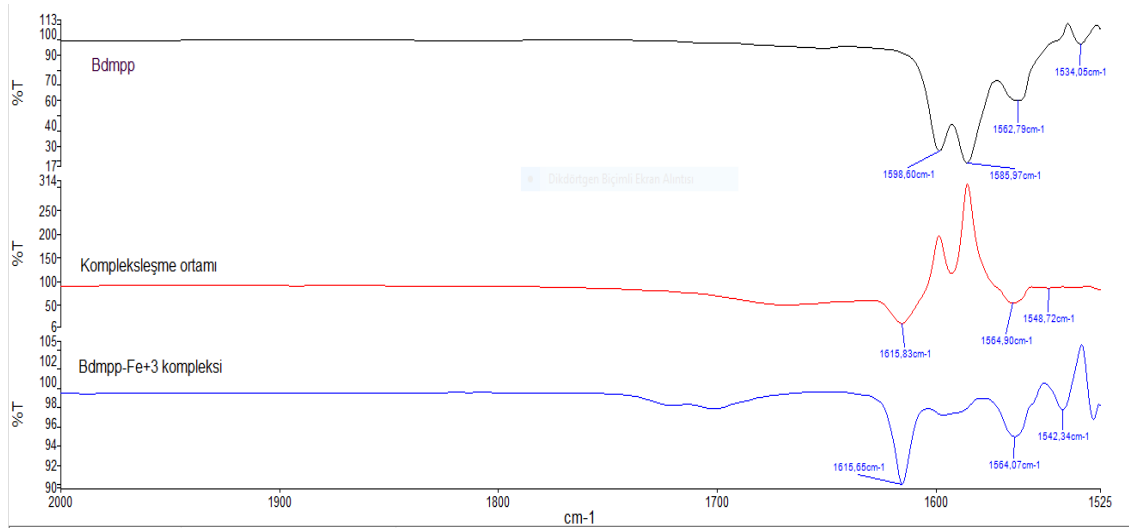


Şekil 3.17: (a) dpp ligantı, (b) dpp backgroundlu dpp + Ni(II) + Mn(II) karışımının, (c) dpp-Ni(II) kompleksi, (d) dpp-Mn(II) kompleksi IR spektrumu

3.2.3 Bdmpp Ligantının Bazı Geçiş Metalleri İyonları İle Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR İle İzlenmesi

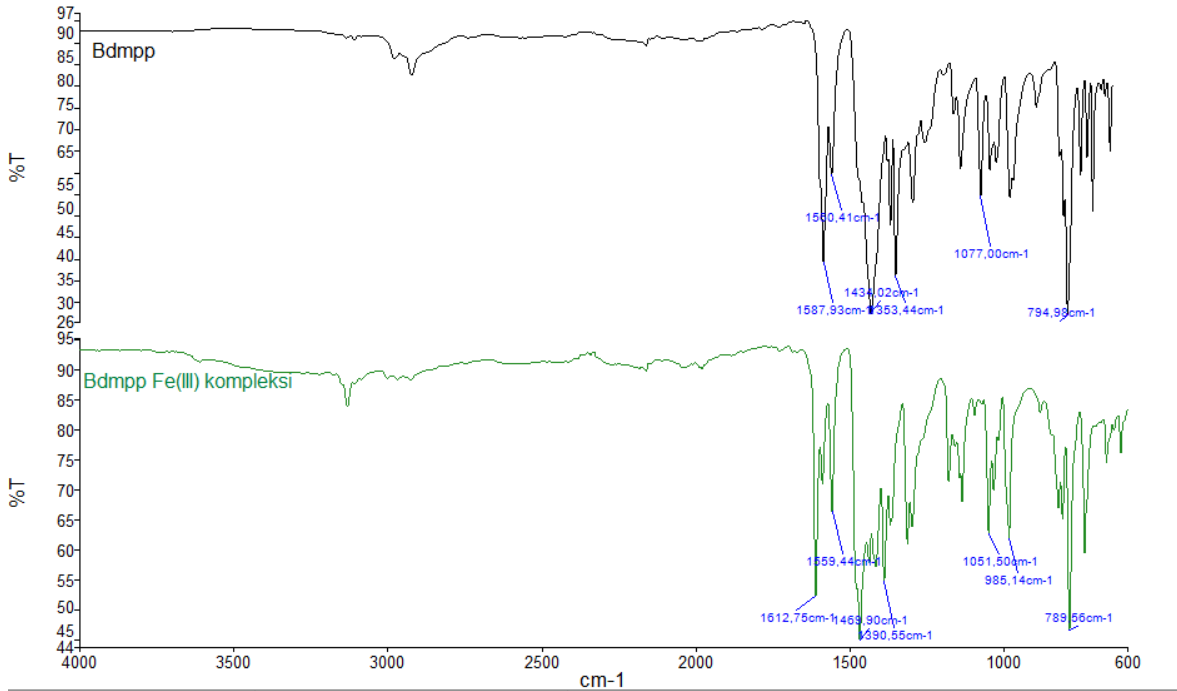
3.2.3.1 Bdmpp Ligantı ile Fe^{3+} İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi

Bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg tanımlandıktan sonra Fe^{3+} +bdmpp içeren karışımın IR spektrumu alınarak kompleksleşme incelenmiştir. Kompleksleşme ortamının spektrumu incelendiğinde Bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır.(şekil 3.18 b) Ayrıca oluşan bdmpp- Fe^{3+} kompleksinin 1615 ve 1564 cm^{-1} 'pikler transmittans çizgisinin alt tarafında çıkmıştır.(Şekil 3.18 b-c). FT-IR spektrumlarında gözlenen bu değişimler kompleks oluşumunun çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.18: (a) Bdmpp Ligantının (b) bdmpp bg'lu bdmpp + Fe³⁺ kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Fe³⁺ kompleksinin IR spektrumları

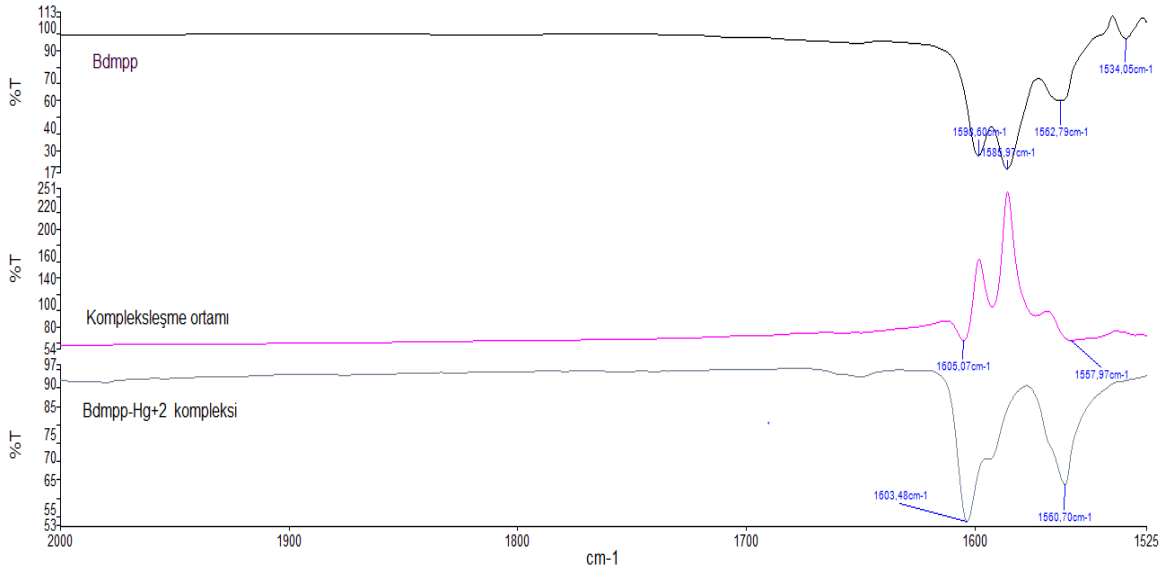
Kompleksin oluşumu bdmpp ligantının Fe(III) ile verdiği katı kompleks ile bdmpp ligantının IR spektrumları karşılaştırılarak belirlenmiştir. [29,39,40]. Şekil 3.19 'daki IR spektrumları incelendiğinde bdmpp ligantına ait 1587, 1560 ve 1434 cm⁻¹'deki titreşim bantlarının kompleksleşme sonrasında 1612, 1559 ve 1469 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu göstermektedir.



Şekil 3.19: Bdmpp ligantı ile bdmpp-Fe³⁺ kompleksinin katı IR spektrumları

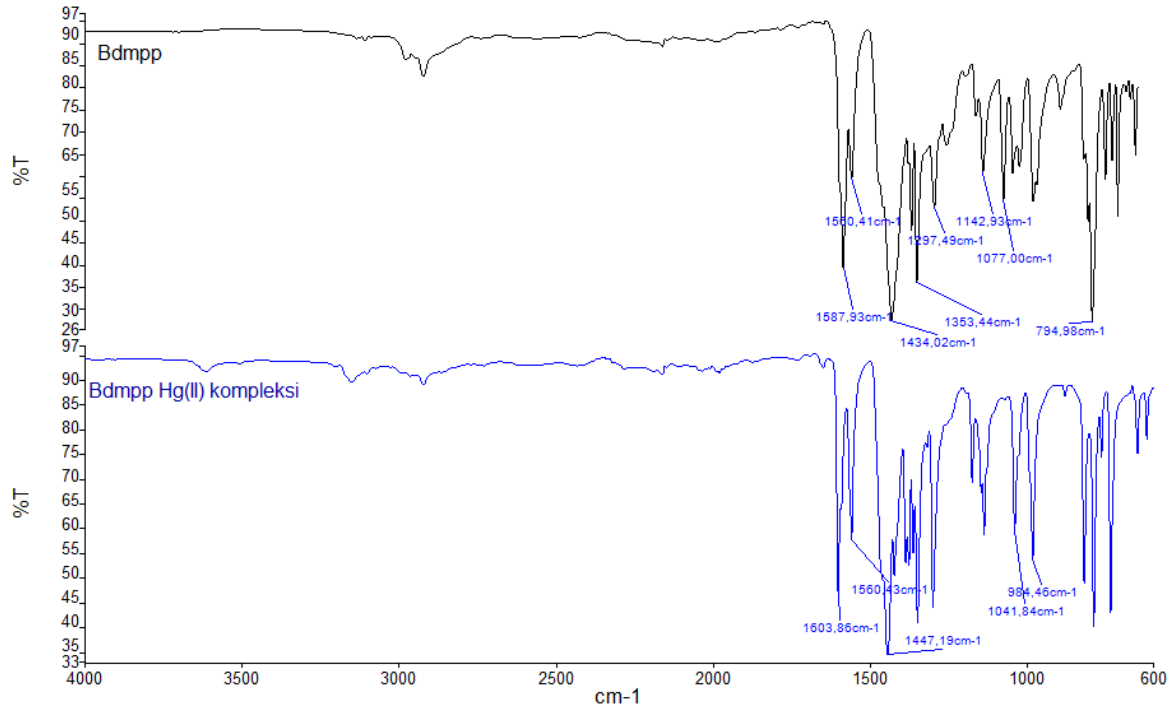
3.2.3.2 Bdmpp Ligantı ile Hg^{2+} İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında İncelenmesi

Bdmpp ligantının MeOH çözeltisi bg tanımlandıktan sonra Hg^{2+} + bdmpp içeren karışımın IR spektrumu alınarak kompleksleşmesi incelenmiştir. Kompleksleşme ortamının spektrumu incelendiğinde bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır.(şekil 3.20 b) Ayrıca oluşan bdmpp- Hg^{2+} kompleksine ait 1603 ve 1560 cm^{-1} 'pikler ise transmittans çizgisinin altında çıkmıştır.(Şekil 3.20 b-c). FT-IR spektrumlarında gözlenen bu değişimler kompleks oluşumunun çözelti ortamında gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.20: (a) bdmpp Ligantının (b) bdmpp bg lu bdmpp + Hg^{2+} kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Hg^{2+} kompleksinin IR spektrumları

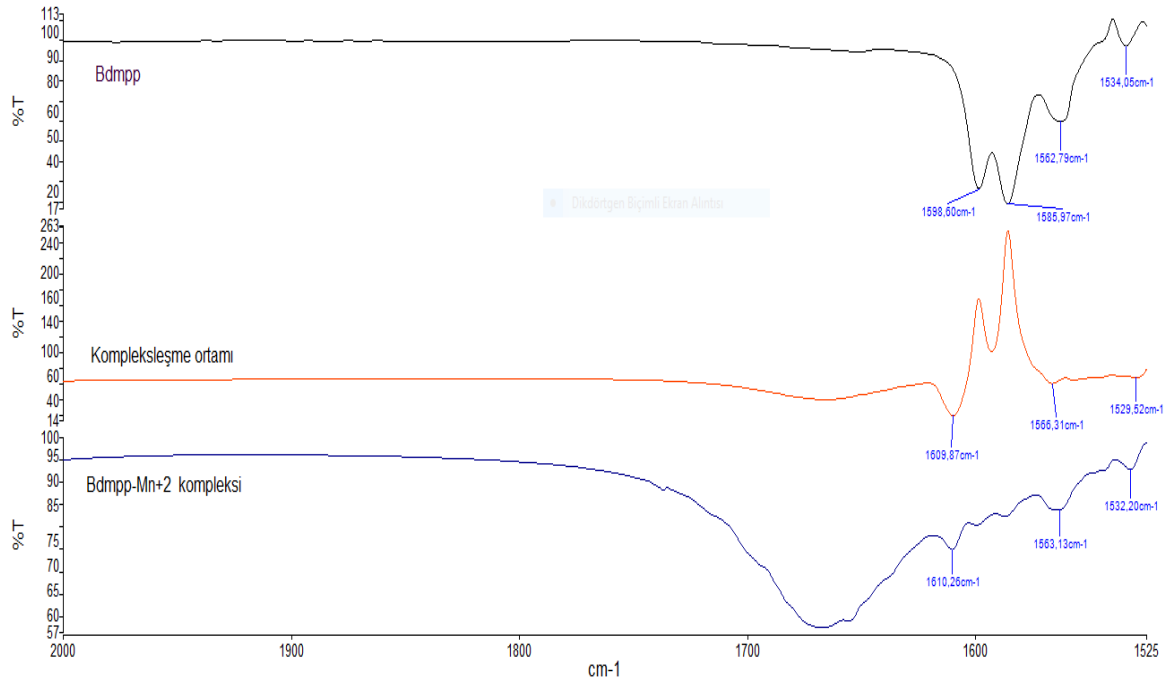
Kompleksin oluşumu bdmpp ligantının $Hg(II)$ ile verdiği katı kompleks ile bdmpp ligantının IR spektrumları karşılaştırılarak belirlenmiştir. [29,39,40] . Şekil 3.21 'daki IR spektrumları incelendiğinde bdmpp ligantına ait 1587 ve 1434 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının kompleksleşme sonrasında 1603 ve 1447 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. Bu da kompleks oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 3.21: Bdmpp ligantı ile bdmpp+Hg²⁺ kompleksinin katı IR ölçümleri

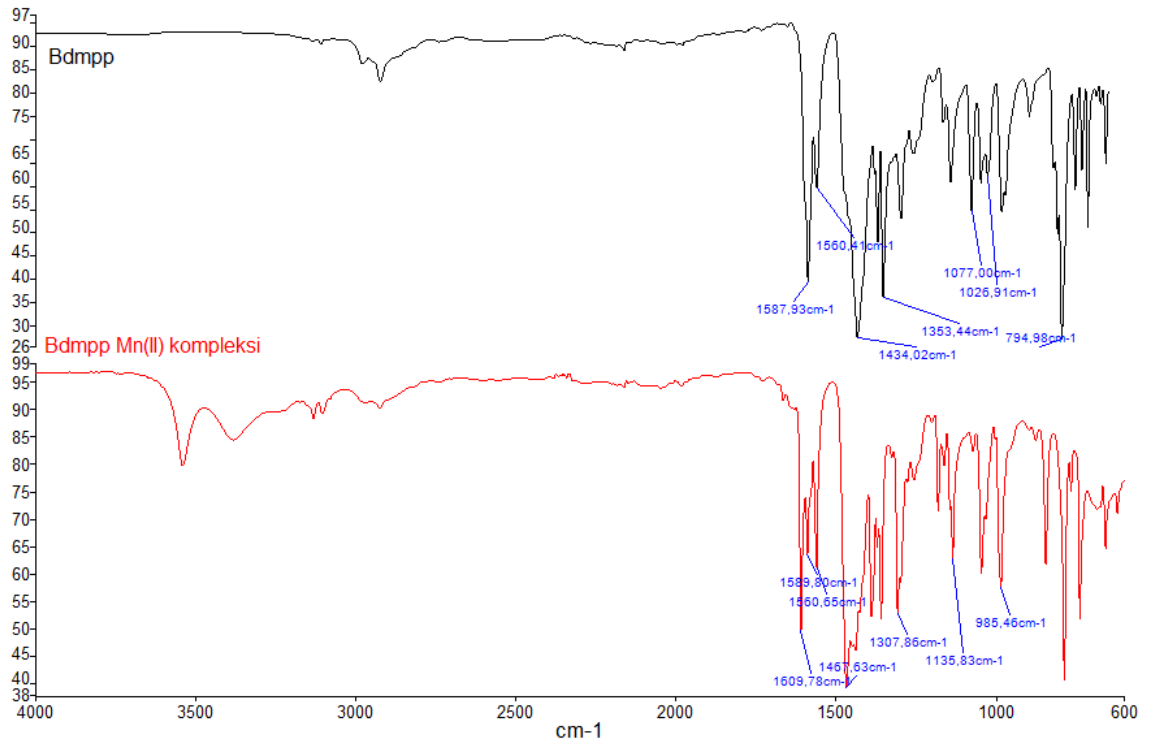
3.2.3.3 Bdmpp Ligantı ile Mn²⁺ İyonlarının Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında ile İncelenmesi

Bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg tanımlandıktan sonra Mn²⁺ + bdmpp içeren karışımın IR spektrumu alınarak kompleksleşme süreci incelenmiştir. Kompleksleşmenin gerçekleştiği ortamının spektrumu incelendiğinde bdmpp ligantına ait 1598 ve 1586 cm⁻¹'deki titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde meydana gelmiştir.(şekil 3.22 b) Ayrıca oluşan bdmpp-Mn²⁺ kompleksine ait 1610 ve 1563 cm⁻¹'pikler ise transmittans çizgisinin altında izlenmiştir.(Şekil 3.22 b-c). FT-IR spektrumlarında gözlenen bu değişimler kompleks oluşumunun çözelti ortamında meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 3.22: (a) bdmpp Ligantının (b) bdmpp bg lu bdmpp + Mn^{2+} kompleksleşme ortamının (c) Bdmpp + Mn^{2+} kompleksinin IR spektrumları

Kompleksin meydana gelip gelmediği bdmpp ligantının $\text{Mn}(\text{II})$ ile verdiği katı kompleks ile bdmpp ligantının IR spektrumları karşılaştırılarak belirlenmiştir. [29,39,40]. Şekil 3.23 'daki IR spektrumları incelendiğinde bdmpp ligantına ait 1587, 1560 ve 1434 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının kompleksleşme sonrasında 1609, 1589 ve 1467 cm^{-1} 'e kaydıği gözlemlenmiştir. Bu da kompleks oluşumu göstermektedir.



Şekil 3.23: Bdmpp ligantı ile bdmpp+Mn²⁺ kompleksinin katı IR ölçümleri

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Organik Kimya Çalışmalarında FT-IR Spektroskopisi bileşiklerin yapısal değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan önemli bir tekniktir. Bu çalışma içinde metal ile ligant etkileşimlerinin çözelti sistemi içerisinde izlenebilmesi amacıyla, önceki çalışmalarda geliştirilmiş olan ligantın background olarak tanımlanması yöntemi kullanılmıştır. [41]

Bu yöntem, FT-IR spektroskopisinde kullanılan background (arka plan) ölçümü prensibine dayanmaktadır. Background ölçümünün temel amacı, analiz edilen bileşik dışında spektruma katkı sağlayabilecek çözücü, atmosferik nem, karbondioksit ve diğer çevresel etkenlerin etkilerini ortadan kaldırarak bu kaynaklardan gelen titreşim bantlarının spektrumda görünmesini engellemektir. Böylece elde edilen spektrum yalnızca incelenen örneğe ait değişimleri yansıtır. Kullanılan bu yaklaşım sayesinde, normal koşullarda çok kısa sürelerde gerçekleşen metal–ligant etkileşimleri ve kompleksleşme süreçleri çözelti ortamında ayrıntılı olarak izlenebilmekte, reaksiyon sırasında meydana gelen spektral değişimler hassas bir şekilde takip edilebilmektedir. [42]

Geçiş metalleri ile azot donörlü polidentat ligandların oluşturduğu koordinasyon bileşikleri, son yıllarda koordinasyon kimyası, moleküler manyetizma, kataliz, sensör teknolojileri ve biyoinorganik kimya alanlarında yoğun olarak araştırılmaktadır. [2]

Son yıllarda yayımlanan güncel derlemelerde bpp ligandlarının kullanım alanlarının yalnızca klasik koordinasyon kimyası ile sınırlı kalmadığı; spin-crossover (SCO) malzemeleri, tek iyon mıknatısları (SIM), tek molekül mıknatısları (SMM), fotonik malzemeler, lüminesans sistemleri ve redoks aktif fonksiyonel materyallerde de önemli rol oynadığı vurgulanmaktadır. [31]

Pirazol esaslı ligandlar üzerine yapılan araştırmalar metal–ligant iş birliği kavramının önemini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalarda ligandın yalnızca metal iyonunu bağlayan pasif bir yapı olmadığı, aynı zamanda katalitik reaksiyonlarda proton transferi ve elektron transferi süreçlerine aktif olarak katıldığıda görülmektedir. Özellikle 2,6-bis(1H-pirazol-3-il)piridin türevlerinin homojen kataliz, hidrojen transfer reaksiyonları ve küçük molekül aktivasyonunda başarılı sonuçlar verdiği de görülmektedir. [43]

2025 yılında yayımlanan kapsamlı bir derlemede ise pirazol ve pirazolil ligandlarının geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin koordinasyon kimyasındaki son gelişmeler ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Bu derlemeye göre Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II/III) ve Mn(II) kompleksleri yalnızca yapısal açıdan değil; elektrokimyasal, katalitik ve biyolojik özellikleri bakımından da yoğun olarak araştırılmaktadır. Çalışmalarda FT-IR spektroskopisinin koordinasyonun doğrulanmasında en yaygın kullanılan tekniklerden biri olduğu ve koordinasyon sonrasında özellikle C=N ile N–N titreşimlerinde karakteristik kaymalar meydana geldiği belirtilmektedir. [44]

Koordinasyon kimyasında metal iyonunun seçimi de kompleks kararlılığını belirleyen temel faktörlerden biridir. Irving–Williams serisine göre birinci sıra geçiş metalleri ile oluşan komplekslerin kararlılığı genel olarak Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) sırasını izlemektedir. Bu eğilim, azot donörlü ligandlarla yapılan çok sayıda deneysel çalışma tarafından doğrulanmış olup, özellikle Cu(II) komplekslerinin yüksek termodinamik kararlılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) iyonları ile gerçekleştirilen koordinasyon çalışmaları, ligandın metal seçiciliğinin değerlendirilmesinde sıklıkla tercih edilmektedir. [2]

Literatürdeki çalışmaların büyük çoğunluğunda kompleksleşme reaksiyonları tamamlandıktan sonra kompleksler izole edilmekte ve daha sonra ATR-FT-IR, UV–Vis, manyetik duyarlılık, elementel analiz ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemleriyle karakterize edilmektedir. Buna karşılık kompleksleşme sürecinin doğrudan çözelti ortamında ve reaksiyon sırasında FT-IR ile gerçek zamanlı izlenmesine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. [2]

Bu çalışmada ligant çözeltisinin spektrumu bg olarak tanımlanmış, ardından metal iyonu ilavesi sonrasında oluşan çözeltideki spektral değişimler izlenmiştir. Böylece serbest liganta ait titreşim bantlarının etkisi büyük lde giderilmiş ve çözelti ortamında meydana gelen metal–ligant etkileşimlerinden kaynaklanan değişimlerin daha net bir şekilde gözlemlenmesi sağlanmıştır. Bu yöntem sayesinde kompleksleşme sürecinde oluşan yeni bantlar ve mevcut bantlardaki şiddet veya konum değişiklikleri hassas olarak takip edilebilmiştir.

Sentezlenen 2,6-dipirazolilpridin(dpp) ligantının Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları ile, 2,6-bis (3,5-dimetil-pirazolil) piridin ligantı ile Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Hg^{2+} iyonlarının verdikleri kompleks oluşum reaksiyonları metanol çözücüsü ortamında incelenmiştir.

4.1 Metal ligant kompleksleşmesi

Metal–ligant etkileşim ortamına ait IR spektrumları, ligant çözeltisinin background olarak tanımlanmasıyla elde edildiğinden, klasik FT-IR spektrumlarından farklı bir görünüm sergilemektedir. Bu yöntemde ligant çözeltisi Bg olarak kullanıldığı için, reaksiyon sırasında serbest ligant miktarının azalmasına bağlı olarak ortaya çıkan bantlar transmittans çizgisinin üzerinde pikler şeklinde gözlenmektedir. Buna karşılık, kompleksleşme sonucunda oluşan yeni titreşim bantları veya ortamda meydana gelen metal–ligant kompleksine ait bantlar transmittans çizgisinin altında pikler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sayede serbest ligantın tüketilmesinden kaynaklanan değişimler ile oluşan kompleks türlerine ait titreşim bantları birbirinden kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Yöntemin en önemli avantajı, reaksiyon sırasında harcanan liganta ve oluşan metal kompleksine ait spektral değişimlerin üst üste binmesini önleyerek metal–ligant etkileşimlerinin ve kompleksleşme sürecinin daha açık ve güvenilir bir şekilde izlenmesine olanak sağlamasıdır. [45]

4.1.1 Dpp ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} iyonları ile kompleksleşmesi

Dpp ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonlarının kompleksleşme süreçleri IR spektroskopisi metodu ile metanol çözücü sistemi içerisinde incelenmiştir.

Dpp ligantının Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşumunu incelemek için dpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve dpp ile Cu^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Dpp ligantından meydana gelen 1606 (N=C bağı), ile 1586 cm^{-1} 'deki bantlar transmittans çizgisi üzerinde görünürken, kompleksin 1627, 1595 ile 1558 cm^{-1} 'deki bantlar transmittans çizgisinin hemen altında gözlenmiştir. Bu şekilde kompleksleşme sürecinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. (Şekil 3.4).

Dpp ligantı ile Co^{2+} iyonunun kompleks oluşumunu incelemek için dpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve dpp ile Co^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Dpp ligantından meydana gelen 1606 (N=C bağı), ile 1586 cm^{-1} 'deki bantlar transmittans çizgisi üzerinde görünürken, kompleksin 1621 ile 1592 cm^{-1} 'deki bantlar transmittans çizgisinin

hemen altında gözlenmiştir. Bu şekilde kompleksleşme sürecinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.(Şekil 3.6).

Dpp ligantı Ni^{2+} iyonunun kompleks oluşumunu incelemek için dpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve dpp ile Ni^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Dpp ligantından meydana gelen 1606 (N=C bağı), ile 1586 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi üzerinde görünürken, kompleksin 1623, 1592 ile 1558 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisinin hemen altında gözlenmiştir. Bu şekilde kompleksleşme sürecinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.(Şekil 3.8).

Dpp ligantı ile Mn^{2+} iyonunun kompleks oluşumunu incelemek için dpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve dpp ile Mn^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Dpp ligantından meydana gelen 1606 (N=C bağı), ile 1586 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi üzerinde görünürken, kompleksin 1617, 1890 ve 1558 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisinin hemen altında gözlenmiştir. Bu şekilde kompleksleşme sürecinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.(Şekil 3.10).

4.1.2 Bdmpp ligantı ile Fe^{3+} , Hg^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonlarının kompleksleşmeleri

Bdmpp ligantı ile Fe^{3+} , Hg^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonu kompleksleşmelerinin IR spektroskopisi metodu ile metanol çözücü sistemi içinde izlenmiştir.

Bpmpp ligantının Fe^{3+} iyonu ile verdiği kompleksleşmeyi izleyebilmek için bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve bdmpp ile Fe^{3+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Bdmpp ligantından kaynaklanan 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşim bantları transmitans çizgisi üzerinde meydana gelirken, oluşan kompleksin 1615 ve 1564 cm^{-1} 'deki bantları ise transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.18).

Bpmpp ligantı ile Hg^{2+} iyonunun verdiği kompleksleşmeyi izleyebilmek için bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve bdmpp ile Hg^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Bdmpp ligantından kaynaklanan 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşim bantları transmitans çizgisi üzerinde meydana gelirken, oluşan kompleksin 1603 ve 1560

cm^{-1} 'deki bantlar ise transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.20).

Bpmp ligantı ile Mn^{2+} iyonunun verdiği kompleksleşmeyi izleyebilmek için bdmpp ligantının metanol çözeltisi bg olarak tanımlanmış ve bdmpp ile Mn^{2+} karışımının IR spektrumu alınmıştır. Bdmpp ligantından kaynaklanan 1598 ve 1586 cm^{-1} 'deki titreşim bantları transmitans çizgisi üzerinde meydana gelirken, oluşan kompleksin 1610 ve 1563 cm^{-1} 'deki bantlar ise transmitans çizgisinin alt kısmında gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleksleşme sürecinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.22).

4.1.3 2,6-Dipirazolilpiridin Ligantının Çözelti Ortamında Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} Metal İyonlarına Karşı Kompleksleşme Seçiciliğinin FT-IR Spektroskopisi ile İncelenmesi

Dpp ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonları arasındaki kompleksleşme tercihinin belirlenmesi amacıyla, yukarıda açıklanan FT-IR tabanlı background yöntemi kullanılmıştır. Bu kapsamda, farklı ikili metal iyonu karışımları hazırlanmış ve ligantın bu karışımlar içerisindeki metal iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik davranışı incelenmiştir. Elde edilen IR ölçüm sonuçları ligantın hangi metal iyonu ile daha güçlü veya daha tercihli bir şekilde kompleks oluşturduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Bu yaklaşım, rekabetçi kompleksleşme koşullarında ligantın metal iyonlarına karşı bağlanma eğiliminin ve seçiciliğinin ortaya konulmasına olanak sağlamıştır.

Kompleksleşme sürecinde Cu^{2+} ile Co^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Co^{2+} ile Cu^{2+} içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1627 , 1595 ile 1532 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Cu^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.12)

Kompleksleşme sürecinde Mn^{2+} ile Co^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Mn^{2+} ve Co^{2+}

içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1621, 1592 ve 1531 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Co^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Co^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.13)

Kompleksleşme sürecinde Ni^{2+} ile Co^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Ni^{2+} ve Co^{2+} içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1623, 1593 ve 1532 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Ni^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Ni^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.14)

Kompleksleşme sürecinde Cu^{2+} ile Mn^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Cu^{2+} ve Mn^{2+} içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1627, 1595 ve 1532 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Cu^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.15)

Kompleksleşme sürecinde Cu^{2+} ile Ni^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Cu^{2+} ve Ni^{2+} içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1627, 1595 ve 1532 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Cu^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Cu^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.16)

Kompleksleşme sürecinde Ni^{2+} ile Mn^{2+} metal iyonu arasındaki seçimliliğini incelemek için ilk olarak dpp ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra eşit derişimde Ni^{2+} ve Mn^{2+} içeren çözeltinin üstüne eşit konsantrasyondaki dpp ligant çözeltisinden eklenerek IR spektrum ölçümü yapılmıştır. Meydana gelen spektrum incelenmiş ve ortamda oluşan kompleksin 1623, 1593 ve 1532 cm^{-1} 'deki bantlar transmitans çizgisi alt kısmında gözlenmiştir. Kompleks oluşum ortamındaki spektrumdaki bu üç bandın belirgin şekilde dpp- Ni^{2+} kompleksinin spektrum bantları ile aynı bölgede gözlenmesi dpp ligantının kompleksleşme için bu iki iyondan Ni^{2+} iyonunu tercih ettiğini göstermiştir. (Şekil 3.17)

Tablo 4.1:Dpp Ligantının Metal İyonu Seçimliliği

Etkileşme Ortamı	Seçilen Metal İyonu
$\text{Cu}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	Cu^{2+}
$\text{Mn}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	Co^{2+}
$\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	Ni^{2+}
$\text{Mn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$	Cu^{2+}
$\text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$	Cu^{2+}
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	Ni^{2+}

Dpp Ligantının metal iyonu seçimliliğinde ilk tercihinin Cu^{2+} iyonu olduğu bu dört iyondan Mn^{2+} iyonunu ise tercih etmediği anlaşılmış diğer iki iyondan ise Ni^{2+} iyonuna öncelik verdiği gözlemlenmiştir (Tablo 4.1).

Koordinasyon kimyası alanında çalışan araştırmacıların karşılaştığı temel güçlüklerden biri, oluşan komplekslerin katı halde izole edilmesi ve yapısal olarak karakterize edilmesidir. Özellikle tek kristal formunda elde edilebilmesi kompleksler açısından büyük önem taşımaktadır; zira tek kristal yapılar X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle karakterizasyon, kompleksin moleküler yapısı ve koordinasyon geometrisi hakkında ayrıntılı ve güvenilir bilgiler sağlamaktadır [45]. Ancak birçok durumda çözelti ortamında oluşan komplekslerin uygun tek kristallerinin elde edilmesi oldukça zor olmakta, hatta bazı sistemlerde mümkün olmamaktadır.

Bu nedenle, kompleksleşme olayının doğrudan çözelti ortamında izlenebilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Çözelti ortamında gerçekleşen metal–ligant etkileşimlerinin spektroskopik yöntemlerle ortaya konulabilmesi, kompleks oluşumunun kanıtlanması

açısından katı kompleks elde edilmesine olan ihtiyacı azaltabilmektedir. Bunun yanı sıra, kompleksleşme sürecinin çözelti fazında takip edilmesi, oluşan türlerin kararlılığı ve kristallenme eğilimleri hakkında da değerli bilgiler sunabilmektedir. Böylece, katı kompleks elde edilmesinin mümkün olup olmadığı veya hangi koşullarda elde edilebileceği konusunda ön değerlendirme yapılabilmektedir. Bu nedenlerle, metal–ligant kompleksleşme reaksiyonlarının çözelti ortamında izlenmesine yönelik çalışmalar koordinasyon kimyasında giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Çalışmada kullanılan ligandların bir bölümü daha önce literatürde tanımlanmış olup, diğerlerinin ise farklı türevleri çeşitli yönleriyle incelenmiştir. Özellikle 2,6-dipirazolilpiridin ve benzeri çok dişli azot donörlü ligandların geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturabildiği ve bu komplekslerin yapısal özelliklerinin ayrıntılı olarak incelendiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmayı benzer araştırmalardan ayıran temel unsur, kompleksleşme süreçlerinin izlenmesinde kullanılan deneysel yaklaşımın farklılığıdır. Çalışmada uygulanan yöntemin başlıca avantajları aşağıda özetlenmiştir:

Ligant çözeltisinin background (arka plan) olarak tanımlanması sayesinde yalnızca metal–ligant etkileşimi sonucu meydana gelen spektral değişimler izlenebilmektedir. Böylece çözücü, serbest ligant ve ortam koşullarından kaynaklanan titreşim bantlarının etkileri büyük ölçüde ortadan kaldırılmakta ve kompleksleşme sürecine ait değişimler daha net bir şekilde gözlenebilmektedir.

Elde edilen spektrumlarda serbest liganta ait bantlar transmitans çizgisinin üzerinde, oluşan metal kompleksine ait yeni bantlar ise transmitans çizgisinin altında görülmektedir. Bu durum, hem ligantın reaksiyon ortamında tüketildiğini hem de metal–ligant kompleksleşmesinin gerçekleştiğini aynı spektrum üzerinden değerlendirmeyi mümkün kılmaktadır.

Yöntem, reaksiyon sırasında oluşan türlerin herhangi bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaksızın doğrudan reaksiyon ortamında incelenmesine olanak sağlamaktadır. Böylece kompleksleşme reaksiyonları gerçek zamanlı olarak takip edilebilmekte ve reaksiyon ortamına ait IR spektrumu doğrudan elde edilebilmektedir.

FT-IR spektrumlarında bant şiddetleri örnekte bulunan türlerin derişimleri ile ilişkili olduğundan, pik yüksekliklerindeki değışimler değ erlendirilerek hem reaksiyona giren maddelerin tüketimi hem de ürünlerin oluşumu hakkında nicel bilgiler elde edilebilmektedir [46].

Bu avantajlar göz önüne alındığında, geliştirilen yöntem metal–ligant kompleksleşme süreçlerinin çözelti ortamında hızlı, pratik ve güvenilir bir şekilde izlenmesine olanak sağlayan etkili bir yaklaşım olarak değ erlendirilebilir. Bu yönüyle yöntem, koordinasyon kimyası çalışmalarında kullanılan klasik karakterizasyon tekniklerine önemli bir tamamlayıcı alternatif sunmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Jameson, D. L. and Goldsby, K.A.**(1990). 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridines: the convenient synthesis of a family of planar tridentate N3 ligands that are terpyridine analogs. *Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, (no. 17), pp. 4992–4994.
- [2] **Halcrow, M.A.**(2005). The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridine ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, pp. 2880–2908.
- [3] **Halcrow, M. A.** (2014). Recent developments in the chemistry of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine ligands, *New Journal of Chemistry*, vol. 38, pp. 1868–1882.
- [4] **Elhaik, J., Kilner, C. A. and M. A. Halcrow, M. A.** (2006) Structural diversity in iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine, *Dalton Transactions*, pp. 823–830.
- [5] **Nikovskiy, I. A. et al.**(2023). Bis(2,6-pyrazolyl)pyridines as a new scaffold for heterometallic complexes. *Molecules*, vol. 28,(no. 11).
- [6] **Saalfrank, R. W. and Gütllich, P.**(1994). FT-IR spectroscopy as a tool for the investigation of spin crossover complexes, *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 29, pp. 65–104.
- [7] **Tüzün, C.** (1999). Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara 499.
- [8] **Çetin, A.** (2015). Pirazol türevlerinin sentez yöntemleri, *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 3,(sayı 1),304.
- [9] **Tüzün, C.** (1999). Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara 552-553.
- [10] **Tüzün, C.** (1999). Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara 555-559.
- [11] **Tüzün, C.** (1999). Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara 535.
- [12] **Uğraş, Z.**(2023). Piperidin halkası taşıyan bazı heterosiklik bileşiklerin sentezi yapısının aydınlatılması ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 22-23.
- [13] **Köksal, N.A.** (2006).Bazı triazoltiyon ve oksadiazoltiyon türevlerinin protonasyon ve kompleks kararlılık sabitlerinin potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemle tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-6.
- [14] **Güven, O.** (2011).1,2,4-Triazol halkası içeren iki farklı ligandın metal katyonları ile kompleksleşme özelliklerinin spektrofotometrik yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 7-9.
- [15] **Schrauzer, G.N. and Windgassen, R.J.,** (1967). *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 143-147.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- [16] **Tan, N. and Bekaroğlu, Ö.**, (1983). *Synth. React.in Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 666-682
- [17] **Bekaroğlu, Ö.**, (1972). Koordinasyon Kimyası, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul.
- [18] **Ay, M.**(2003). Nitel ve Nicel Organik Analiz, Gazi Kitabevi, Ankara, 173-176.
- [19] **Stuart, B. H.**, (2004). Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, *John Wiley & Sons.*, 5.
- [20] **Kırımlıkurt, G.**, (2015). Piridin halkası içeren imin türevlerinin sentezi ve çözelti ortamında kompleks oluşumlarının ft-ır ile incelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.18-19.
- [21] **Yıldız A. ve Genç, Ö.** (1993), Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 109.
- [22] **Şahin, M.** (2010). Elektrokimyasal yöntemler, Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 200-211.
- [23] **Albayrak, G.** (2010). Halofilik arkea ve bakteria identifikasyonunda Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] **Şahin, M.** (2010). Elektrokimyasal yöntemler, Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 212-220.
- [25] **Erdik, E.**, (2010). *organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 69-70.
- [26] **Erdik, E.**, (2010). *organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 91-93.
- [27] **Smith, J. G.**,(2011). Mass spectrometry and infrared spectroscopy, *Organic chemistry*, 475-488.
- [28] **Halcrow, M. A.** (2009). Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, 2493–2514.
- [29] **Kurtaran, R., Namlı, H., Kazak, C., O. Turhan, O. and Atakol, O.** (2007). Synthesis, characterization, crystal structure and thermal analysis of a copper(II) mononuclear compound with 2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine (bdmpp) and selenocyanate as ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 60,(no. 20), 2133–2138.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- [30] Kurtaran, R., Odabaşıoğlu, S., Azizoğlu, A. and Atakol, O.(2007). Experimental and computational study on [2,6-bis(3,5-dimethyl-N-pyrazolyl)pyridine]-(dithiocyanato)mercury(II), *Polyhedron*, vol. 26, pp. 5069–5074.
- [31] Oleksii, Y. and El-Ghayoury, A.(2025). Beyond spin crossover: Optical and electronic horizons of 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine ligands and complexes, *Molecules*, vol. 30, (no. 6), article 1314.
- [32] Elguero, J., Goya, P. , Jagerovic, N. and Silva, A. M. S. (2002). Pyrazoles as drugs: Facts and fantasies, *Current Medicinal Chemistry*, vol. 9, (no. 20), pp. 1981–2003.
- [33] Aghatabay, N. M., Neshat, A., Karabiyik, T., Somer, M., Hacıu, D. and Dülger, B.(2007). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Fe(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine ligand, *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 42, (no. 2), pp. 205–213.
- [34] Icel, C., Yilmaz, V. T., S. Aydinlik, S. and Aygun, M. (2020). Zn(II), Cd(II) and Hg(II) saccharinate complexes with 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine as promising anticancer agents in breast and lung cancer cell lines via ROS-induced apoptosis, *Dalton Transactions*, vol. 49, pp. 7842–7851.
- [35] D. O. Onunga et al., (2020). Controlling the reactivity of [Pd(II)(N[^]N[^]N)Cl]⁺ complexes using 2,6-bis(pyrazol-2-yl)pyridine ligands for biological application: Substitution reactivity, CT-DNA/BSA interactions, lipophilicity and cytotoxicity, *Journal of Inorganic Biochemistry*.
- [36] Turhan, O., Kurtaran, R. and Namlı, H. (2011). In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 56, (no. 2), pp. 111–115.
- [37] Turhan, O. (2009). Bazı organik reaksiyonların ve metal–ligand etkileşmelerinin FT-IR ile eşzamanlı incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [38] Kırımlıkurt, G. (2015). Piridin halkası içeren imin türevlerinin sentezi ve çözelti ortamında kompleks oluşumlarının FT-IR ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [39] Taştekin M., Arıcı C., Svoboda I., Emregül K. C., Kurtaran R., Atakol O. and Fuess H., Z.(2007). *Kristallogr.*, 222, 255.

KAYNAKLAR DİZİNİ (DEVAM)

- [40] Kurtaran R., Arıcı C., Durmu S., C., Ülkü D., Atakol O. (2003) *Analytical Science*, 19, 335.
- [41] Turhan, O., Kurtaran, R. and Namlı, H. (2011). In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions , *Vib. Spectrosc.*, 56, 111-115.
- [42] Kırımlıkurt, G. (2015). Piridin halkası içeren imin türevlerinin sentezi ve çözelti ortamında kompleks oluşumlarının FT-IR ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 74.
- [43]. Lin, W.-S. and Kuwata, S. (2023). Recent developments in reactions and catalysis of protic pyrazole complexes. *Molecules*, vol. 28, 3529.
- [44] Migwi, F.K. , Nyamato, G. S. , S. O. Ojwach, S. O. and Darkwa, J. (2026). A review of the recent coordination chemistry and catalytic applications of pyrazole and pyrazolyl transition metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 549, 1-24
- [45] Maji, K. T., Mostafa, G., Mukherjee, P. S., Mondal, A., Welch, A. J., Okamoto, K. and Chaudhuri, N. R. (2000). *Polyhedron*, 19, 1903.
- [46] Turhan, O. (2008). Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :İsmail KUDAR

Doğum tarihi ve yeri : 29/08/1977- Eyüp

e-posta :ismailkudar77@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2026
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi/Kimya	2000
Lise	Koca Mustafa Paşa Lisesi	1994