

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



**BAZI SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ
METALLERİ İLE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ
ORTAMINDA FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SITKI ATICI

BALIKESİR, OCAK - 2013

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



**BAZI SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ
METALLERİ İLE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ
ORTAMINDA FT-IR İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SITKI ATICI

BALIKESİR, OCAK - 2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Sıtkı ATICI tarafından hazırlanan “BAZI SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ METALLERİ İLE KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ ORTAMINDA FT-IR İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 07.01.2013 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN

Üye
Prof. Dr. Hilmi NAMLI

Üye
Prof. Dr. Turgut KILIÇ



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011-13 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BAZI SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE GEÇİŞ METALLERİ İLE
KOMPLEKS OLUŞUMLARININ ÇÖZELTİ ORTAMINDA
FT-IR İLE İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SITKI ATICI
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. ONUR TURHAN)

BALIKESİR, OCAK - 2013

Bu çalışmada salisilaldehit ile 1,3-diaminopropan ve 2-aminofenolün reaksiyonları ve 2-piridinkarbaldehit ile 2-aminopiridinimin iminleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd), N-salisiliden-2-aminofenol (saph) ve 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) ligantlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) metalleri ile kompleksleşmeleri çözelti ortamında FT-IR ile çalışılmıştır.

Ligant-metal kompleksleşmelerinde etkileşime giren iki bileşen vardır. Bunlardan biri ligant diğeri ise metaldir. Ligant metal etkileşimlerini FT-IR ile çözelti ortamında izleyebilmek için bu iki bileşenden biri olan “**ligant çözeltisi**” background olarak tanımlanmıştır. Bu sayede kompleksleşme ortamının spektrumu alınmadan önce liganttan gelen bütün titreşimler FT-IR cihazı tarafından yok sayılmış olur. Ligant ve metal çözeltileri karışımının spektrumları alındığında oluşan kompleksten kaynaklanan pikler transmitans çizgisinin altında, liganttan kaynaklanan pikler de transmitans çizgisinin üzerinde çıkar.

Bspd ve pmap ligantlarının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile saph ligantının da Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile metanol ortamında kompleks verdiği background tanımlama yöntemi ile belirlenmiştir.

Ayrıca, background tanımlama yöntemi kullanılarak bspd ve pmap ligantlarının metal seçimlilikleri çalışılmıştır. Her iki ligantın da Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasından kompleks yapmak için öncelikli olarak Cu^{2+} iyonunu tercih ettiği bulunmuştur

ANAHTAR KELİMELER: Schiff bazı, FT-IR, background tanımlama, kompleksleşme, seçimlilik

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME SCHIFF BASES AND INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATIONS WITH TRANSITION METALS IN SOLUTION MEDIA BY FT-IR

MSC THESIS

SITKI ATICI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. ONUR TURHAN)

BALIKESİR, JANUARY 2013

In this study, imination reactions of salicylaldehyde with 1,3-diaminopropane and 2-aminophenol and 2-pyridinecarbaldehyde with 2-aminopyridine were carried out. Complexation of synthesized ligands' bis-(salicylaldehyde)-1,3-propilenediimine (bspd), N-salicylidene-2-aminophenol (saph) and 2-(2'-pyridylmethyleneamino) pyridine (pmap) with Cu (II), Co (II), Ni (II) and Fe (III) metal ions was studied in solution by FT-IR.

There are two components in the interaction of ligand-metal complexation. One of them is ligand and the other one is metal. One of these two components, "ligand solution", was defined as background in order to monitor metal ligand interactions in solution with FT-IR. By this means, all the vibrations arising from the ligand, will be ignored by FT-IR instrument before getting spectrum of complexation media. While scanning the spectrum of mixture of the solution the absorption bands arising due to the complex formation appear below the transmittance line and due to the ligand decreasing appear above the transmittance line.

The complexation of bspd and pmap ligands with Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ions and pmap ligand with Cu^{2+} , Fe^{3+} ions were determined in methanol by defining background method.

Bspd and pmap ligands' metal selectivities were also studied using background defining method. It is found that both ligands primarily select Cu^{2+} ion for complex formation among the Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Fe^{3+} ions.

KEYWORDS: Schiff base, FT-IR, background defining, complexation, selectivity

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbonil Bileşikleri: Aldehitler ve Ketonlar	1
1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı.....	2
1.1.2 Karbonil Grubunun Aktifliği	3
1.2 Aminler.....	4
1.2.1 Aminlerin Genel Özellikleri	4
1.3 Schiff Bazları.....	5
1.3.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri	7
1.4 Koordinasyon Bileşikleri.....	8
1.4.1 Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ Oluşumu	9
1.5 İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi	9
1.6 Kızılötesi Spektrumu Alma Tekniği.....	10
1.7 Literatürdeki Bazı Çalışmalar	13
2. YÖNTEM	20
2.1 Kompleks Oluşumlarında Kullanılan Ligantların Sentezi	20
2.1.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Sentezi....	20
2.1.2 N-salisiliden-2-aminofenol (saph) Ligantının Sentezi.....	21
2.1.3 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Sentezi	21
2.2 FT-IR' de Numune Analizi	22
2.3 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	27
2.3.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	28
2.3.1.1 Bspd Ligantının Cu ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	28
2.3.1.2 Bspd Ligantının Ni ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	29
2.3.1.3 Bspd Ligantının Co ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	29
2.3.1.4 Bspd Ligantının Fe ³⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	30
2.3.2 N-salisiliden-2-aminofenol (saph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	31
2.3.2.1 Saph Ligantının Cu ²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	31
2.3.2.2 Saph Ligantının Fe ³⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	31

2.3.3	2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	32
2.3.3.1	Pmap Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	32
2.3.3.2	Pmap Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	33
2.3.3.3	Pmap Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	33
2.3.3.4	Pmap Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	34
2.4	Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücrelerinde FT-IR ile Belirlenmesi.....	35
2.4.1	Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	35
2.4.1.1	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	35
2.4.1.2	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	36
2.4.1.3	Bspd Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	36
2.4.1.4	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	37
2.4.2	2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	37
2.4.2.1	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	38
2.4.2.2	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	38
2.4.2.3	Pmap Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	39
2.4.2.4	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	39
2.4.2.5	Pmap Ligantının Ni^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	40
3.	BULGULAR	41
3.1	Çalışmada Kullanılan Ligantların Sentezi.....	41
3.1.1	Bspd Ligantının Sentezi.....	41
3.1.2	Saph Ligantının Sentezi	42
3.1.3	Pmap Ligantının Sentezi	43
3.2	Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi.....	44
3.2.1	Bspd Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	44
3.2.1.1	Bspd Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	44
3.2.1.2	Bspd Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	45

3.2.1.3	Bspd Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	46
3.2.1.4	Bspd Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	47
3.2.2	Saph Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	48
3.2.2.1	Saph Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	48
3.2.3	Pmap Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	49
3.2.3.1	Pmap Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	49
3.2.3.2	Pmap Ligantının Ni^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	50
3.2.3.3	Pmap Ligantının Co^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	51
3.2.3.4	Pmap Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi	51
3.3	Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücrelerinde FT-IR ile Belirlenmesi.....	52
3.3.1	Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	52
3.3.1.1	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	52
3.3.1.2	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	53
3.3.1.3	Bspd Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	54
3.3.1.4	Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	55
3.3.2	2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap)Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	55
3.3.2.1	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	55
3.3.2.2	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	56
3.3.2.3	Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	57
3.3.2.4	Pmap Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	58
3.3.2.5	Pmap Ligantının Fe^{3+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik	58
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	60
4.1	Sentezlenen Ligantların Metanol İçinde Çeşitli Metallerle Kompleksleşmesinin İncelenmesi	60
4.2	Bspd ve Pmap Ligantlarının Metanol İçerisindeki Kompleksleşmelerinde Metal Seçiciliklerinin İncelenmesi	63

5. KAYNAKLAR.....67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbonil grubunun polarize olması.....	2
Şekil 1.2: Karbonilin yapısı	2
Şekil 1.3: Karbonilin rezonans kararlılığı.....	2
Şekil 1.4: Karbonil grubunun elektrofil ve nükleofil ile etkileşimi.....	3
Şekil 1.5: Karbonil grubuna nükleofil saldırısı.....	3
Şekil 1.6: Aminlerin genel gösterimi (a) Bazı amin örnekleri (b).....	4
Şekil 1.7: Aminin bağ açısı.....	4
Şekil 1.8: Aminin asitle tepkimesi.....	5
Şekil 1.9: Aminin su ile tepkimesi.....	5
Şekil 1.10: Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi	5
Şekil 1.11: İminleşme reaksiyonunun mekanizması	6
Şekil 1.12: İmin grubuna bağlı süstitüentler	8
Şekil 1.13: Altılı halka oluşumuyla kompleksin kararlı kılınması	8
Şekil 1.14: Kompleks oluşum reaksiyonu	9
Şekil 1.15: Pelet hazırlama aparatı	12
Şekil 1.16: Sıvı hücresinin parçaları	12
Şekil 1.17: ATR aparatı	13
Şekil 1.18: SalenH ₂ yapısındaki ligantların genel gösterimi	14
Şekil 1.19: Metal karbonil bileşiğinin yapısı	14
Şekil 1.20: Oxo kompleksi için önerilmiş bir mekanizma	15
Şekil 1.21: Bspd ligantının kompleksi için önerilen yapı. [M= Cr ve Mo].....	15
Şekil 1.22: SapH ₂ yapısındaki liganta örnek	16
Şekil 1.23: Ga(acac)sapH ₂ kompleksinin moleküler yapısı.....	16
Şekil 1.24: Pmap ligantının Mn(II) kompleksinin yapısı	17
Şekil 1.25: Pmap ligantının Cu(I) kompleksin yapısı.....	17
Şekil 1.26: Dioxo-tetraamin ligantının yapısı.....	18
Şekil 1.27: Bdmpp ligantının yapısı	18
Şekil 1.28: Bdmpp + Cu ²⁺ kompleksinin yapısı	19
Şekil 2.1: Salisilaldehit ile 1,3-diaminopropanın iminleşme reaksiyonu	21
Şekil 2.2: Salisilaldehit ile 2-aminofenolün iminleşme reaksiyonu	21
Şekil 2.3: 2-piridinkarbaldehit ile 2-aminopiridinim iminleşme reaksiyonu.....	22
Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin normal tarama ile alınan IR spektrumları ..	23
Şekil 2.5: (a) KBr peleti bg modu, (b) KBr+numune bg modu, (c) KBr bg okutulduktan sonra numunenin normal taranmış FT-IR spektrumları	23
Şekil 2.6: (a) Kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl ₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları	25
Şekil 2.7: (a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin normal scan yapılarak alınmış IR spektrumları.....	26
Şekil 2.8: L ile M kompleksleşmesinde L bileşenin bg tanımlanması	27

Şekil 2.9: Bspd ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi	28
Şekil 2.10: Bspd ligantının Ni^{2+} kompleksleşmesi	29
Şekil 2.11: Bspd ligantının Co^{2+} kompleksleşmesi	29
Şekil 2.12: Bspd ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi	30
Şekil 2.13: Saph ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi.....	31
Şekil 2.14: Saph ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi	31
Şekil 2.15: Pmap ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi	32
Şekil 2.16: Pmap ligantının Ni^{2+} kompleksleşmesi	33
Şekil 2.17: Pmap ligantının Co^{2+} kompleksleşmesi	33
Şekil 2.18: Pmap ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi	34
Şekil 2.19: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi	35
Şekil 2.20: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi	36
Şekil 2.21: Bspd ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi	36
Şekil 2.22: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} ile metanol içindeki etkileşimi	37
Şekil 2.23: Pmap ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi.....	38
Şekil 2.24: Pmap ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi	38
Şekil 2.25: Pmap ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi	39
Şekil 2.26: Pmap ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} ile metanol içindeki etkileşimi	39
Şekil 2.27: Pmap ligantının Ni^{2+} ve Fe^{3+} ile metanol içindeki etkileşimi.....	40
Şekil 3.1: Bspd ligantının reaksiyonu	41
Şekil 3.2: (a) 1,3-diaminopropanın, (b) salisilaldehitin, (c) bspd ligantının IR spektrumları.....	42
Şekil 3.3: Saph ligantının reaksiyonu	42
Şekil 3.4: (a) 2-aminofenolün, (b) salisilaldehitin, (c) saph ligantının IR spektrumları.....	43
Şekil 3.5: Pmap ligantının reaksiyonu	43
Şekil 3.6: (a) 2-aminopiridin, (b) 2-piridinkarbaldehitin, (c) pmap ligantının IR spektrumları.....	44
Şekil 3.7: (a) Bspd ligantın, (b) ligant + Cu^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 3.8: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Ni^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Ni^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	46
Şekil 3.9: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	47
Şekil 3.10: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Fe^{3+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Fe^{3+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 3.11: (a) Saph ligantının, (b) ligant + Fe^{3+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Fe^{3+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	49
Şekil 3.12: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Cu^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	50
Şekil 3.13: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Ni^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Ni^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 3.14: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Co^{2+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları	51
Şekil 3.15: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Fe^{3+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Fe^{3+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 3.16: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Co^{2+} karışımının, (c) ligant- Co^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Cu^{2+} kompleksinin IR spektrumları.....	53

Şekil 3.17: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu ²⁺ + Ni ²⁺ karışımının, (c) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	54
Şekil 3.18: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co ²⁺ + Ni ²⁺ karışımının, (c) ligant-Co ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	54
Şekil 3.19: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu ²⁺ + Fe ³⁺ karışımının, (c) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Fe ³⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	55
Şekil 3.20: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu ²⁺ + Co ²⁺ karışımının, (c) ligant-Co ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	56
Şekil 3.21: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu ²⁺ + Ni ²⁺ karışımının, (c) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	57
Şekil 3.22: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu ²⁺ + Fe ³⁺ karışımının, (c) ligant-Cu ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Fe ³⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	57
Şekil 3.23: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co ²⁺ + Ni ²⁺ karışımının, (c) ligant-Co ²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	58
Şekil 3.24: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Fe ³⁺ + Ni ²⁺ karışımının, (c) ligant-Fe ³⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni ²⁺ kompleksinin IR spektrumları.....	59

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: IR spektral bölgeleri.....	10
Tablo 4.1: Bspd ve pmap ligantlarının metanol içerisindeki metal seçimlilikleri	65

SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
%T	: Yüzde Transmittans
ATR	: Attenuated Total Reflectance
Bg	: Background
KBr	: Potasyum Bromür
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
E.N.	: Erime Noktası
Ar	: Aromatik Halka
M	: Metal
L	: Ligant
TGA	: Thermo Gravimetrik Analiz
UV/Vis	: Ultraviolet Visible
LEDs	: Light Emission Diodes
LCT	: Liquid Crystal Technology
Bspd	: Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin
Saph	: N-salisiliden-2-aminofenol
Pmap	: 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin
MIR	: Multiple Internal Reflectance
X-rays	: X-radiation
ν	: Frekans
$\bar{\nu}$: Dalga Sayısı
λ	: Dalga Boyu

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN yönetiminde, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her türlü konuda bilgisini ve desteğini sonuna kadar hissettiğim, akademik hayatımda her zaman önemli bir yer alacak olan çok değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Onur TURHAN**'a göstermiş olduğu anlayış ve ilgiden dolayı çok teşekkür ederim.

Tecrübe ve bilgisiyle her türlü sıkıntıda yanımda olan, bilimsel bakış açısı kazanmamda çok büyük emeği olan sayın hocam **Prof. Dr. Hilmi NAMLI**'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımda teknik ve teorik bilgilerinden faydalandığım ve grup toplantılarımdaki terleten sorularından dolayı sayın hocam **Yrd. Doç. Dr. Sedat KARABULUT**'a ayrıca müteşekkirim.

Yardımlarını şükranla hatırlayacağım sayın hocam **Yrd. Doç. Dr. Yasemin TURHAN**'a teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşalarım **İlknur ERCAN, Elif TEZBAŞARAN ve Devran UYSAL**'a yardımlarından dolayı minnettarım.

Bu yaşa gelene kadar maddi manevi her türlü kahrımı çeken özellikle annem ve babam başta olmak üzere aileme - hayatımın sonuna kadar - teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

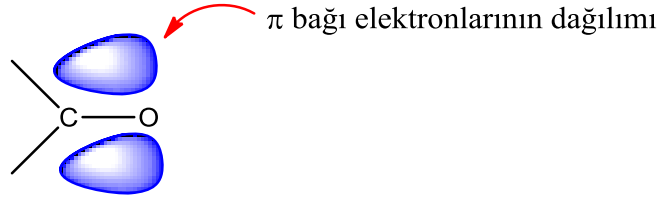
Schiff bazları ve kompleksleri dikkat çekici ve önemli özelliklerinden dolayı ilaç, plastik sanayi, tıp, su arıtma, biyokimyasal süreçler ve daha birçok alanda kullanılmaktadır [1-7]. Endüstride kullanılan birçok katalizör de esas itibariyle koordinasyon bileşiğidir [8]. Ayrıca enzimlerin çalışma mekanizmaları [3] ve gözün görme işlemi sırasındaki basamaklarda da C=N çift bağı yani Schiff bazı oluşumu söz konusudur [9]. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [10].

Salisilaldehitin çeşitli türevleri kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının, geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturması özelliğinden yararlanılarak, bazı Schiff bazları iyon seçici elektrot yapımında da kullanılmaktadır [11]. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmalardaki etkinliğinin zamanla tespit edilmesi bu bileşikler üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur [8]. Bu yüzden Schiff bazları ve komplekslerinin yapılarının aydınlatılması daha önemli hale gelmiştir. Öncelikle Schiff bazlarının sentezinde kullanılan fonksiyonel grupların yapısı hakkında bilgi verilecektir.

1.1 Karbonil Bileşikleri: Aldehitler ve Ketonlar

Karbonil bileşikleri aldehit ve keton ile karboksilik asit ve türevleri olmak üzere ikiye ayrılır. Burada Schiff bazı sentezinde daha çok kullanılan aldehit ve keton grubu ele alınacaktır. Karbonil grubundaki ikili bağ (C=O) polarize bir bağıdır (Şekil 1.1). Çünkü oksijen karbona göre daha elektronegatif olduğundan karbonil grubundaki bağ elektronları oksijene doğru çekilir. Karbon atomu kısmen pozitif yüklenirken oksijen atomu da kısmen negatif yüklenir. Bu durum *nükleofilik katılma reaksiyonlarında* nükleofilin, aldehit veya ketonun karbon atomuna katılmasına neden olur. Çok çeşitli sayıda yüklü veya nötr nükleofil karbonile katılabilir. Ancak

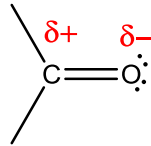
nötr nükleofillerin katılma reaksiyonu verebilmesi için asit katalizörüne gerek vardır [12].



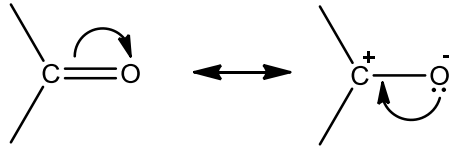
Şekil 1.1: Karbonil grubunun polarize olması

1.1.1 Karbonil Grubunun Yapısı

Karbonil grubu, Şekil 1.2’de de görüldüğü gibi karbon oksijen çift bağının genel adıdır. Tüm karbonil bileşikleri açıl parçasına (RCO) bağlı bir molekül kalıntısı içerir. Karbonilin karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır (3 σ bağı 1 π bağı) ve bunun bir sonucu olarak karbonil grubu düzlemseldir ve bağ açıları da 120° dir. C=O bağı kısadır (1.22 Å) ayrıca oldukça kuvvetlidir (690 kJmol^{-1}) [12]. Karbonilin kararlılığı yazılan rezonansla da görülebilir [13] (Şekil 1.3).



Şekil 1.2: Karbonilin yapısı



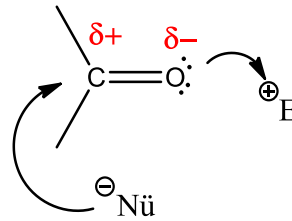
Şekil 1.3: Karbonilin rezonans kararlılığı

Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğundan C=O bağındaki elektronlar oksijene doğru çekilmiştir. Bu karbonil bileşiklerinin polar ve belirli bir dipol momente sahip oldukları anlamına gelir [14] (Şekil 1.3).

Karbonil bileşikleri IR ve ^{13}C NMR spektrumlarında karakteristik pikler gösterirler [14].

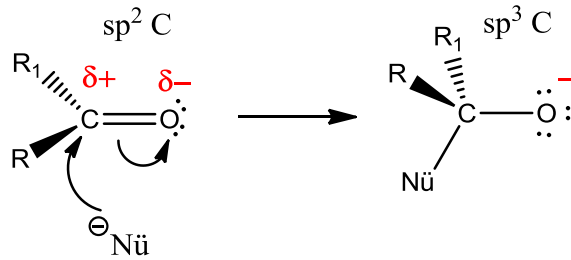
1.1.2 Karbonil Grubunun Aktifliği

Karbonil grubundaki C=O çift bağının polarize olması (bkz. Şekil 1.1) karbon atomunun elektrophilik (δ^+), oksijen atomunun ise nükleofilik (δ^-) özellik kazanmasını sağlar. Bu nedenle nükleofiller karbon atomuna atak yaparken, karbonil grubunun oksijen atomu ise elektrophillere atak yapar [14].



Şekil 1.4: Karbonil grubunun elektrophil ve nükleofil ile etkileşimi

Nükleofil saldırısı sonucu π bağı kırılarak bağı elektronları oksijen üzerine kayar. Bu enerji olarak da tercih edilen bir durumdur. Çünkü daha zayıf olan π bağı kırılarak daha güçlü olan σ bağı oluşur [14].

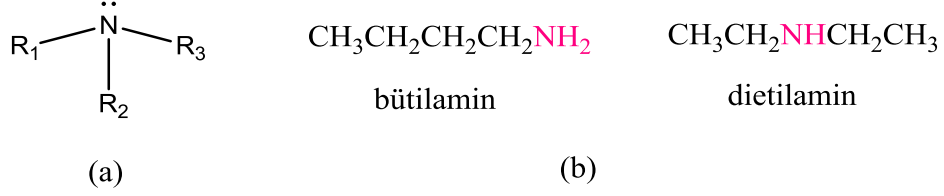


Şekil 1.5: Karbonil grubuna nükleofil saldırısı

Karbonil karbonu normal durumda sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Ancak nükleofil saldırısı sonucu hibritleşme türü sp^3 olur. Dolayısıyla molekül geometrisi üçgen düzlemden düzgün dörtyüzlü yapıya dönüşür.

1.2 Aminler

Aminler, amonyak hidrojenlerinin alkil ya da aril gruplarıyla yer değiştirdiği bir tür amonyak türevi olarak kabul edilebilir [15]. Aminlerin genel gösterimi için Şekil 1.6 (a)'da ve Şekil 1.6 (b)'de birkaç örnek gösterilmiştir.

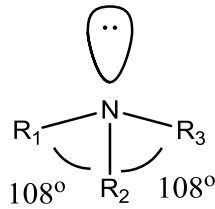


Şekil 1.6: Aminlerin genel gösterimi (a) Bazı amin örnekleri (b)

1.2.1 Aminlerin Genel Özellikleri

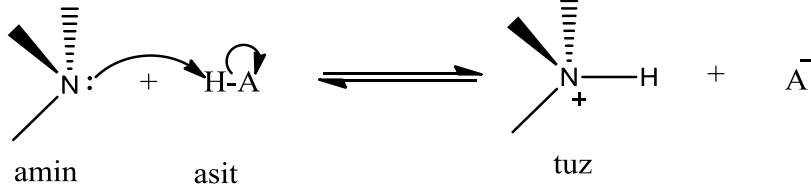
Molekül ağırlığı düşük olan aminler gazdırlar ve suda çözünürler (H bağı oluşturarak). Molekül ağırlığı arttıka fiziksel haldeki değişim gaz > sıvı > katı şeklindedir. Ayrıca molekül ağırlığı arttıka suda çözünürlükte azalmaktadır. Tüm aminler baziktirler ve amonyaktan daha güçlü bazdırlar. Uçucu aminler balık kokusunu anımsatırlar ve yanıcıdırlar [16].

Aminin azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Bu yüzden bağ açıları düzgün dörtyüzlüde olduğu gibi $109,5^\circ$ olması beklenir. Ancak bağ açıları 108° dir [17]. Bunun nedeni azot atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftlerinin bağ yapan elektronları itmesidir (Şekil 1.7). Bunun sonucunda bağ açıları $109,5^\circ$ 'ye çok yakındır örneğin trimetilaminde 108° olur.



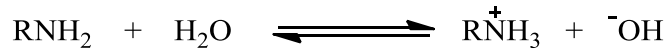
Şekil 1.7: Aminin bağ açısı

Aminler sahip olduğu ortaklaşmamış elektron çiftlerinden dolayı hem bazik hem de nükleofilik özellik gösterir. Aminlerin asitlerle reaksiyonu sonucu azot tuzları oluşur ve çoğu polar reaksiyonlarda elektrofillerle tepkime verirler [18].



Şekil 1.8: Aminin asitle tepkimesi

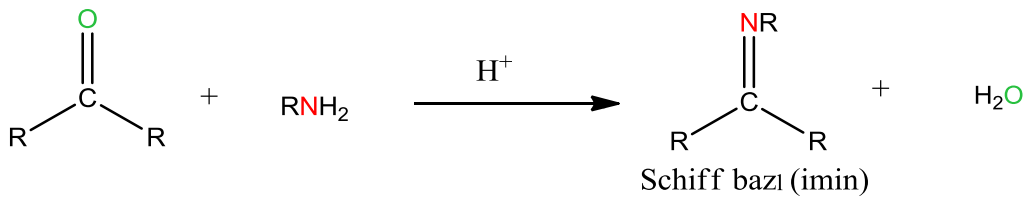
Aminler alkollerden, eterlerden ve sudan daha baziktir. Aminler suda çözündüğünde suyun protik asit gibi davrandığı ve amine proton transfer ettiği bir denge elde edilir [19] (Şekil 1.9).



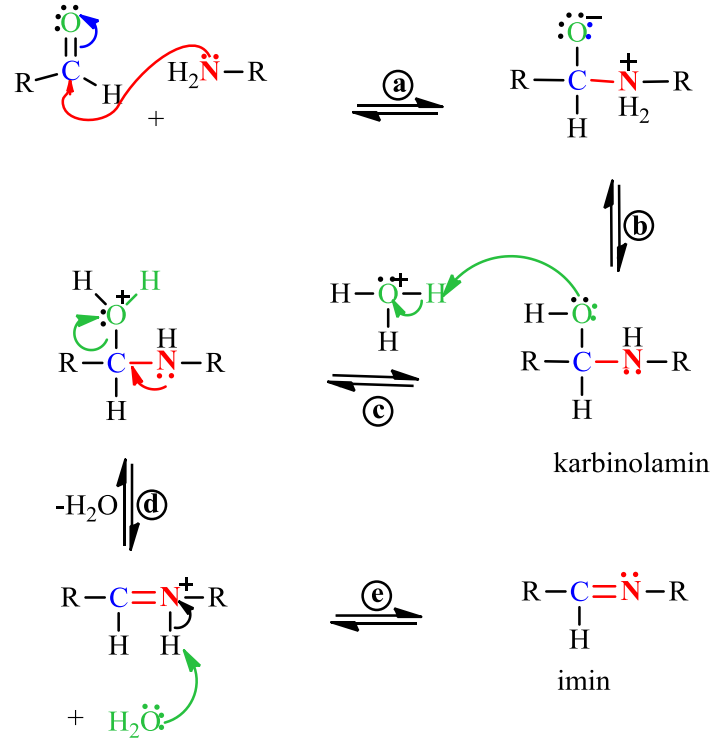
Şekil 1.9: Aminin su ile tepkimesi

1.3 Schiff Bazıları

Karbonil bileşikleri organik kimya alanında önemli bir yere sahiptir. Karbonil bileşiklerinin birincil aminlerle tepkimesi sonucu **imin** veya **azometin** oluşur. **Schiff bazı** denince de imin veya azometin bağı denen $-\text{C}=\text{N}-$ bağı akla gelir. Bu fonksiyonel grup Schiff bazlarına bazlık özelliklerini kazandırır.



Şekil 1.10: Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi



Şekil 1.11: İminleşme reaksiyonunun mekanizması

Bu reaksiyonun mekanizması (Şekil 1.11) incelenecek olursa;

Katılma basamağı temel mekanizma koşullarına göre gerçekleşmektedir. Çözeltinin asiditesi yüksek olursa amin protonlanacağı için daha fazla nükleofil olarak davranmamaktadır. Bu yüzden ilk basamağın hızı çok yavaştır ve reaksiyonun hızını belirleyen basamak olur [20]. Aminlerin azotu üzerindeki elektron çiftleri, kısmen pozitifleşmiş karbonil karbonunun π^* 'larına etki ederek π bağını açar [21] (Şekil1.11 (a)) .

Oksijen protonlanır ve azotta çözültideki asit veya baz aracılığıyla proton kaybeder. Bu proton transferleri oldukça hızlı gerçekleşir. Proton transferleri sonucunda **karbinolamin** ara ürünü oluşur (Şekil1.11 (b)).

Ara ürün üzerindeki hidroksil grubunun ayrılan grup olarak davranabilmesi için oksijenin protonlanması gerekir (Şekil1.11 (c)).

Çözelti fazla bazikse protonlanan karbinolaminin konsantrasyonu düşük olacağı için suyun eliminasyon hızı oldukça yavaş olur. Burada azot üzerindeki serbest elektron çiftlerinin suyun ayrılmasına nasıl yardımcı olduğuna dikkat edilmelidir (Şekil1.11 (d)).

Eliminasyon basamağı sonucu oluşan ürün protonlanmış imindir ve aynı zamanda son ürün olan iminin konjuge asitidir. Protonun suya transferi asit-baz reaksiyonuna göre gerçekleşir ve ürün olarak **imin** elde edilir [20] (Şekil1.11 (e)).

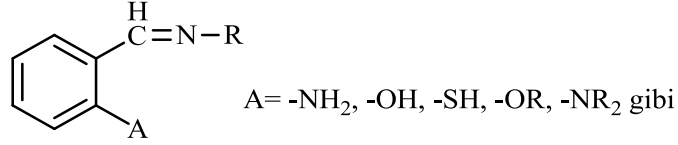
İmin (Schiff bazı) oluşumunda asit katalizörü kullanılır. Asit katalizörü eklenmeden yapılan reaksiyonun hızı oldukça düşüktür. Ancak bazı durumlarda tepkime yine de gerçekleşebilir. Örneğin; oksimler asit katalizörsüz elde edilebilirler fakat asit katalizörü ile çok daha hızlı tepkime gerçekleşmektedir. Asit iminleşme reaksiyonunun katılma basamağı için gerekli değildir. Aslında güçlü bir asitle protonlanan amin katılma basamağının tepkime hızını düşürmektedir. Bunun yanında asit katalizörü suyun eliminasyonu için gereklidir. Reaksiyon, pH 4-6 arasında olduğu zaman en hızlı şekilde gerçekleşir [22].

1.3.1 Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

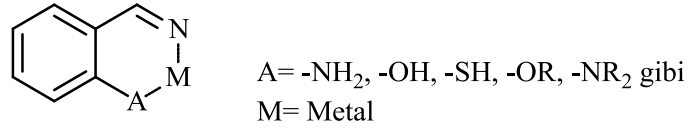
Schiff bazları, 1869 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından ilk kez sentezlenmiştir [23] ve sentezleyen kişinin anısına Schiff bazı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı sentezlenmiş ve incelenmiştir. Schiff bazları ilk kez Pfeiffer ve diğ. [24] tarafından ligant olarak kullanılmaya başlanmıştır. Schiff bazları, koordinasyon bileşiği oluşurken metal iyonuna elektron çiftleri vermektedir. Bu elektron çiftleri N atomu ve süstitüe gruplar üzerindeki serbest elektron çiftleridir.

Her Schiff bazının iyi bir ligant olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ar-CH=N-Ar, Ar-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto konumunda elektron verici bir süstitüent bağlı olanlardır [25]. Orto konumundaki donör gruplar beşli veya altılı halka oluşumuna katkı sağlamaktadır. Böylece N ile A (bkz Şekil1.12) koordinasyona girerek altılı halka meydana gelirken oluşan kompleksin de kararlılığı

artmaktadır [26] (bkz. Şekil 1.13). Schiff bazları yüksek pH değerlerinde bozunmadan kalırken, düşük pH larda kararlılığını kaybederek hidrolize olurlar ve kendisini oluşturan amin ve karbonil bileşiğine dönüşür. Ancak imin grubuna en az bir tane eşleşmemiş elektron çifti bulunduran elektronegatif bir atom süstitüe olursa imin kararlığı artar ve ortamdan rahatlıkla izole edilebilir [8].



Şekil 1.12: İmin grubuna bağlı süstitüentler



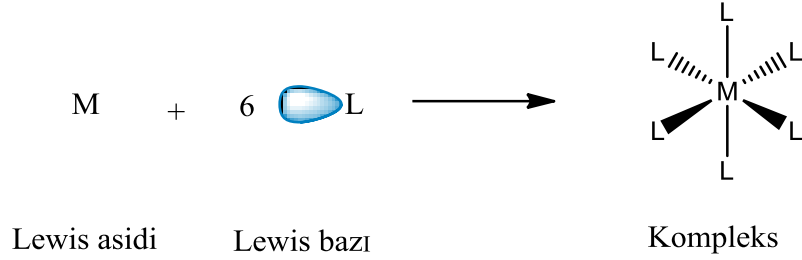
Şekil 1.13: Altılı halka oluşumuyla kompleksin kararlı kılınması

İminleşme reaksiyonu aldehitlere göre ketonlarla daha yavaş gerçekleşir. Ketonlardan ancak asit katalizörü kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve uzun reaksiyon süresinde tepkime ortamındaki suyun uzaklaştırılması ile iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir [3].

1.4 Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleriyle ilgili ilk bilimsel çalışmalar Alfred Werner tarafından yapılmıştır [27]. Bir metal katyonunun inorganik ve organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine **koordinasyon bileşikleri (kompleks)** denir [28,29]. İyonik veya moleküler halde olan ve metal (M) katyonuyla koordinasyona giren bileşiklere **ligant (L)** denir.

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomun elektron çifti alıcı, ligantların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınır, bir Lewis asit-baz reaksiyonu gibi düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligant tarafından sağlanmıştır [30].



Şekil 1.14: Kompleks oluşum reaksiyonu

1.4.1 Koordinasyon Bileşiklerinde Kimyasal Bağ Oluşumu

Geçiş metal komplekslerinde kimyasal bağ oluşumunda çok sayıda atom orbitali etkileşimde bulunur. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligant orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür [31].

1.5 İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarının absorplanması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. N₂, O₂, Cl₂ gibi homonükleer ve CCl₄ gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spektrumu verirler. Homonükleer ve simetrik moleküller infrared ışınını absorplayamazlar çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. İnfrared ışınlarını absorplayan maddelere “İnfrared Aktif Maddeler” denir [32]. Klasik teoriye göre bir maddenin İnfrared aktif olabilmesi için o molekülün elektriksel dipol momentindeki veya bileşenlerinden en az birindeki dipol moment değişiminin sıfırdan farklı olması gerekir.

IR ışığının dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm (12500-10 cm^{-1})dir. Bu aralık dalga boyuna, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölgesi olmak üzere üç kısma ayrılır [33] (Tablo 1.1).

Tablo 1.1: IR spektral bölgeleri

BÖLGE	λ (μm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta IR	2.5-50	4000-200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Uzak IR	50-1000	200-10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}

Organik yapı analizinde en çok orta kızılötesi bölgesi kullanılır. Diğer bölgeler analiz için çok uygun değildir.

Kızılötesi spektrumlarından numune hakkında:

- 1) Organik bileşiğin yapısındaki fonksiyonlu gruplar
- 2) İki organik bileşiğinin karşılaştırılması olmak üzere 2 tür bilgi elde edilebilir [34].

IR spektroskopisi moleküler yapıların açıklanmasında yüksek bir potansiyele sahiptir. Sonuç olarak organik bir bileşiğin IR spektrumu izomerler dahil diğer bileşiklerin IR absorpsiyonlarından ayrılabilen bir parmak izidir. Yani referans spektrum varsa çoğu bileşik IR spektrumları vasıtasıyla tanınabilir [21]. IR'nin diğer spektroskopik tekniklere en önemli avantajı çoğu bileşiğin absorpsiyon göstermesi ve bu yüzden hem kalitatif hem de kantitatif analiz yapılabilmesidir [35].

1.6 Kızılötesi Spektrumu Alma Tekniği

İyi bir kızılötesi spektrumu elde etmek için çeşitli yöntemler üzerinde çalışılmış ve maddenin fiziksel haline (katı, sıvı, gaz veya çözelti hali) uygun yöntemler geliştirilmiştir. Maddelerin fiziksel hallerine göre moleküller arası etkileşimleri değişeceğinden gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde alınan ölçümlerde frekans kaymaları veya band farklılıkları ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple spektrumun hangi yöntemle alındığı (KBr peleti, saf sıvı, gaz veya çözelti) belirtilmelidir. İdeal

olarak moleküller arası etkileşmelerin en az olduğu gaz fazında kızıl ötesi spektral analiz yapılmak istenirse de uygulamanın zorluğu buna fazla imkan vermemektedir.

IR spektrumunu alacağımız madde **gaz** fazındaysa analiz için yaklaşık 10 cm uzunluğunda bir gaz hücresi kullanılır. Gaz hücresinin ışımaya yolu üzerindeki pencerelerin kızılötesi inaktif maddeden yapılmış olması gereklidir. Bunun için en uygun madde NaCl tuzudur. Organik bileşiklerin pek çoğunun buhar basıncı düşük olduğu için bu yöntem fazla yararlı değildir ve duyarlılığın artırılması için ışın demetinin gaz hücresinden birkaç defa geçirilmesi sağlayan iç aynalar kullanılır. Bütün bunlar bu yöntemin avantajını ortadan kaldırır.

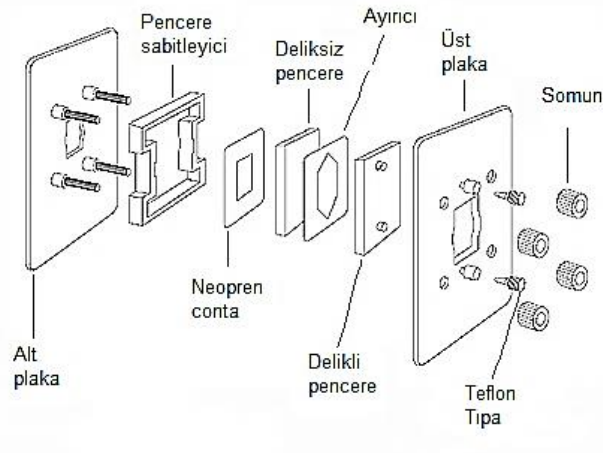
Analiz edeceğimiz madde **saf sıvı** ise bunun için en uygun yöntem; bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatmak, diğer bir diski bunun üzerine bastırarak ince bir sıvı film oluşturmak ve disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. Tuz diskin kalınlığı kaliteli bir spektrum elde etmek için önemlidir ve kalınlığı 0,1-0,3 mm olmalıdır. Maddemiz uçucuysa ve/veya spektrumu incelenecek bölgede soğurganlığı azsa iki disk arasına bir teflon ayırıcı yerleştirmek suretiyle iki film arasındaki hacmi arttırmak mümkündür. Tuz diskleri genelde NaCl tuzundan elde edilir. Fakat maddemizin özelliğine göre CaF₂, KBr, AgCl, CsBr' den yapılan disklerde kullanılır.

Katı örneklerin spektrumunu almak için; KBr peleti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl diski üzerine katı filmi oluşturulması olmak üzere 3 yöntem kullanılır. Katı örnek için en güvenilir yöntem KBr peleti hazırlamaktır. Bunun için 0.5-1 mg madde 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak bir vakum pompası ile havası boşaltılır ve hidrolik preste 4500 kg/cm²'lik bir basınçla birkaç dakika bekletilir. Uygulanan basınç sayesinde yaklaşık 13 mm çapında ve 0,3 mm kalınlığında ve örneğin KBr içinde yaklaşık % 0,1-0,2 lik çözeltisinden ibaret bir KBr peleti elde edilir. Pelet, örnek bölmesine yerleştirilerek IR spektrumu alınır. KBr peleti hazırlama işlemi güç olduğu için düzgün ve geçirgen bir pelet elde etmek de zordur ve presten alınıp örnek bölmesine koyulurken kolayca kırılılabildiği için çalışırken dikkatli olunmalıdır [36].



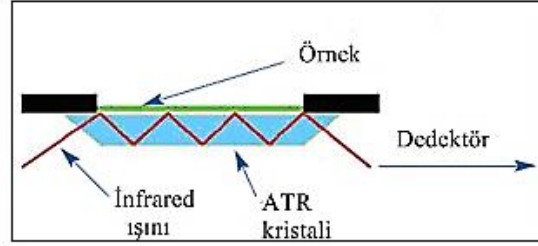
Şekil 1.15: Pelet hazırlama aparatı

Bu yöntemler içerisinde katı ve sıvılar için en kaliteli spektrum alma yöntemi **çözelti** halinde alınandır. Bu işlem için 0,1-1 mm kalınlığında geçirgen pencereler arasına ayraçlar konularak kapatılmış ve kurşun veya politetrafloroetilden yapılmış sıvı hücreleri kullanılır. Analiz işlemi için; sıvı hücresi temiz ve kuru bir enjektör yardımıyla % 0,05-10'luk çözelti ile doldurulur ve örnek bölmesine yerleştirilerek IR spektrumu alınır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nokta, kullanılan çözücünün maddeyi iyi çözmesi ve aynı zamanda da kızılötesi ışığı absorplamaması gerekir. Ancak kızılötesi bölgesinin tamamında soğurma yapmayan bir çözücü yoktur. Bunun için en az soğurma yapan çözücü seçilmelidir. Ayrıca spektroskopik saflıkta çözücü kullanırken, çözücü ve çözünen arasında bir etkileşim olmamasına da dikkat etmek gerekir. Çözücü seçerken bu noktalar dikkate alınmalıdır. Apolar çözücü kullanmanın çözücü-çözünen etkileşmelerini azaltmaktan öte bir yararı da az sayıda soğurma bandı vermeleridir. Bu yüzden pratikte en çok kullanılan çözücü karbontetraklorürdür (CCl_4). Kullanılan sıvı hücresinin parçaları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.16: Sıvı hücresinin parçaları

Teknolojik gelişmeler sayesinde fazladan hazırlığa gerek olmadan katı, sıvı ve gaz numuneleri doğrudan inceleme sağlayan kızılötesi spektroskopisi ile birlikte kullanılan bir örnekleme tekniği ortaya çıkmıştır. Bu teknik yalıtım kabinli toplam yansıma (ATR-Attenuated Total Reflectance) aparatı kullanılarak uygulanır. ATR aparatının şekli aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.17: ATR aparatı

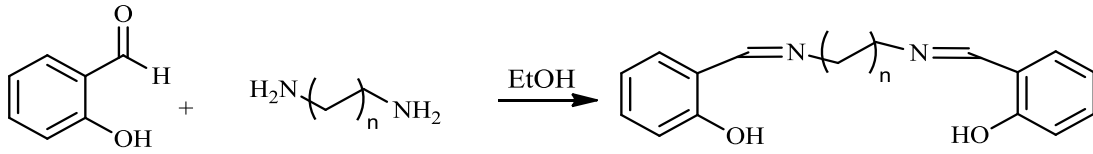
ATR bir geçici dalga ile sonuçlanan toplam iç yansıma özelliğini kullanır. Kızılötesi bir ışık ışını en az bir kez numune ile temas ettiğinde iç yüzeyine yansıyarak ATR kristalinden geçirilir. Bu yansıma örnek boyunca geçici dalga oluşturur. Örnek içindeki nüfuz derinliği, tam değer ışık dalga boyuna, geliş açısına ve ATR kristali için kırılma endeksine göre değişebilirlik göstermekle birlikte tipik olarak 0.5-2 μm arasındadır. Yansıma sayısı geçiş açısını çeşitlendirerek değiştirilebilir. Işın kristalden çıktıktan sonra bir dedektör tarafında toplanarak spektruma dönüştürülür [18]. Işın kırılması çok defa uygulanırsa işlem çoklu iç yansıma (MIR-multiple internal reflectance) olarak adlandırılır. ATR ve MIR teknikleri polimer, köpük, dokuma maddesi, boya, kaplama maddesi, baskı mürekkebi, vb. gibi maddelerin analizinde çok yararlıdır.

1.7 Literatürdeki Bazı Çalışmalar

Schiff bazları organik bileşiklerin en önemli sınıflarından bir tanesidir. Çünkü geçiş metali ve toprak metali iyonlarıyla N ve O atomlarını kullanarak farklı yükseltgenme basamaklarında çok çeşitli kararlı kompleksler oluşturabilmektedirler [37-42]. Bu özelliklerinden dolayı elektrokimya, biyoanorganik katalizörler, metalik deaktivatörler, ayırma süreçleri ve çevresel kimya gibi alanlarda da kullanılır.

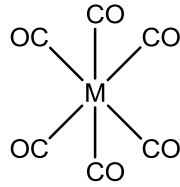
potansiyelleri vardır. Ayrıca artan bir şekilde farmakoloji, boya ve plastik sanayisinde, sıvı kristal teknolojisinde (LCT) de kullanılmaktadır [43,44].

Salisilaldehit ve diamin türevlerinden elde edilen salenH₂ tipi ligantlardan salisilaldehit ve 1,2-diaminopropan ligantının lantanitlerle komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, floresans özellikleri ve biyolojik aktivitesi NMR, IR, UV-vis, TGA, elementel analiz ve lüminesans yöntemleriyle incelenmiştir. Ligantla metalin kompleksleşme oranları 1:1 olarak bulunmuştur. Komplekslerin koordinasyon sayıları sekiz olarak tahmin edilmiştir. Ligantın IR spektrumuna bakıldığında iki şiddetli absorpsiyon bandı görülmektedir. Bunlar 1635 cm⁻¹ de $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve 1280 cm⁻¹ de $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ gerilmeleridir. Bu değerlerin kompleksin IR spektrumuna bakıldığında kaymalar gösterdiği tespit edilmiştir. Kaymalar kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir [45].



Şekil 1.18: SalenH₂ yapısındaki ligantların genel gösterimi

Metal karbonil türevleri hidrojenasyon, karbonilasyon, oksijen transferi gibi homojen katalitik reaksiyonlarda önemli bir yer tutmaktadırlar [46].

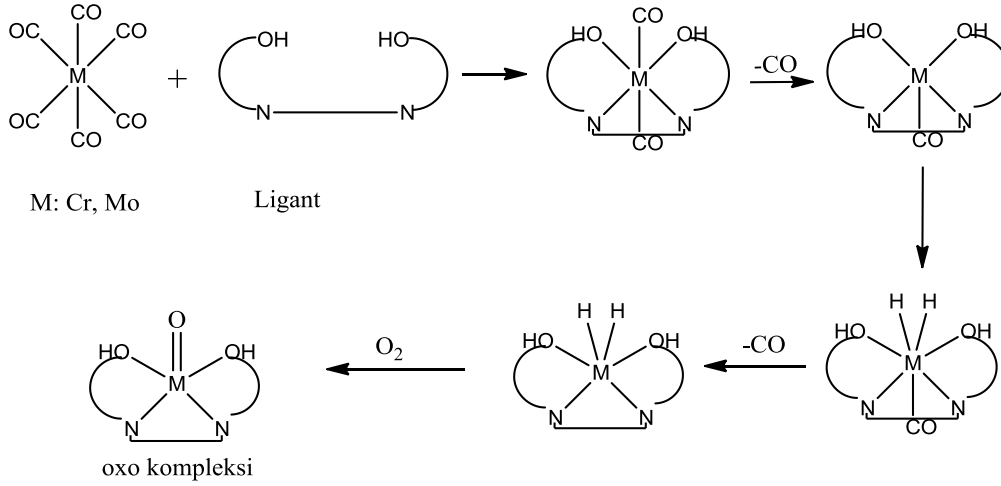


M: Cr, Mo vb.

Şekil 1.19: Metal karbonil bileşiğinin yapısı

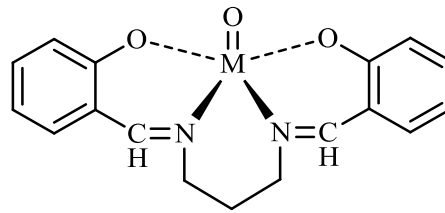
Altıncı grup metal karbonilleriyle N₂O₂ ve NO₂ verici düzenine sahip Schiff bazlarının verdiği kompleksleşme sonuçları ilginç yapısal özellikler ortaya

çıkarmıştır. Bis-(salisilaldehit) etilendiimin ve bis-(2-hidroksiasetofenon) etilendiiminin havada oxo kompleksi verdiği tespit edilmiştir [47-51]. Oxo kompleksi için bir mekanizma önerilmiştir. Mekanizma Şekil 1.20'deki gibidir.



Şekil 1.20: Oxo kompleksi için önerilmiş bir mekanizma

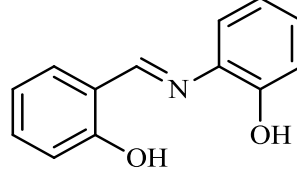
Başka bir çalışmada salisilaldehit ve 1,3-diaminopropan Schiff bazı ligantı sentezlenerek metal karbonil bileşikleriyle olan kompleksleşmeleri incelenmiştir. Ligantın $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_6$ komplekslerinin IR spektrumları $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ ve $\nu(\text{OH})$ gerilme frekanslarındaki kaymayı göstermektedir. Bu kaymanın sebebi olarak azometin azotu ile hidroksil oksijeninin metal atomu ile etkileşmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Yine kompleksin IR spektrumu $\text{M}=\text{O}$ bağını ortaya çıkarmıştır. Oluşan kompleks için bir yapı önerilmiştir [52] (Şekil 1.21).



Şekil 1.21: Bspd ligantının kompleksi için önerilen yapı. [M= Cr ve Mo]

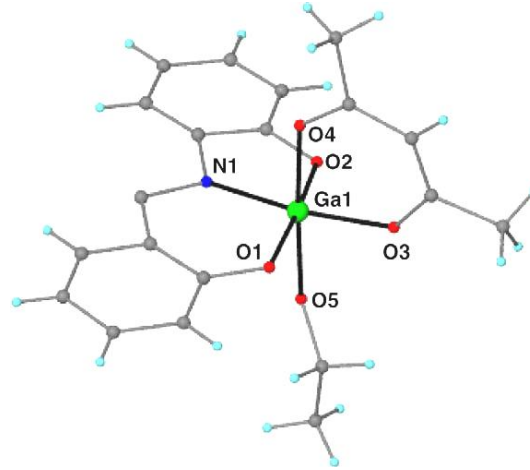
Salisilaldehit ve 2-aminofenolden (sapH_2) sentezlenen üç dişli bir ligantın Mo atomuyla kompleksleşmesi incelenmiş ve önceki çalışmalarla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [53]. Ayrıca bir diğer çalışmada aynı ligantın metal komplekslerinin

antimikrobiyal etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Etki sırası ise Mn(II) > Cu(II) > Co(II) = Zn(II) > Ni(II) şeklinde azalmaktadır [54].



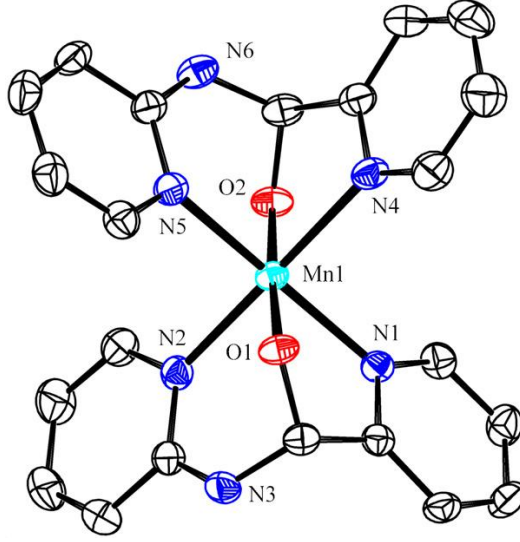
Şekil 1.22: SapH₂ yapısındaki liganta örnek

Galyum (III) kompleksleri ışık emisyon diodu (LEDs) ve lazer diodu gibi optoelektronik cihazlara öncülük ettiği için artan bir ilgiyle araştırmalara konu olmaktadır. SapH₂ türü ligantla yapılan galyum kompleksinin yapı tayini için IR, X-ray kullanılmıştır. Tek Kristal X-ray ve IR ile karşılaştırmalı yapı sonucunda kompleks yapısı ortaya çıkarılmıştır [55] (Şekil 1.23).



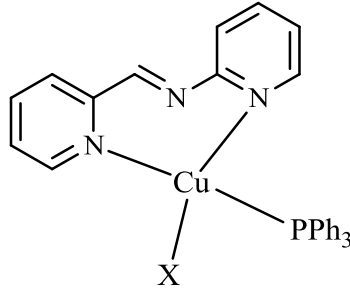
Şekil 1.23: Ga(acac)SapH₂ kompleksinin moleküler yapısı

2-piridinkarbaldehit ve 2-aminopiridinden elde edilen ligantın Mn(II) kompleksinin yapısı IR ve X-ray cihazları kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen kompleks boyaların kuruma sürecinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçta iyi bir katalizör alternatifi olduğu tespit edilmiştir [56]. Kompleksin yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.24: Pmap ligantının Mn(II) kompleksinin yapısı

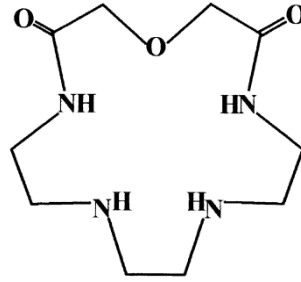
Bir başka çalışmada aynı ligantla birlikte farklı türevlerinin Cu(I) ile olan komplekslerinin sentezi, yapısı, redoks özellikleri ve DFT hesaplamaları araştırılmıştır. Yapı spektroskopik sonuçlar ve X-ray kullanılarak aydınlatılmıştır. Analizler sonucu ligantların ve komplekslerinin $\pi-\pi^*$ uyarılmalarında salıcı etki yaptıkları tespit edilmiştir. Ayrıca elektronik yapı hesaplaması bileşiklerin redoks aktivitelerini ve spektral geçişlerini açıkça ortaya koymuştur [57]. Kompleksin yapısı şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 1.25: Pmap ligantının Cu(I) kompleksin yapısı

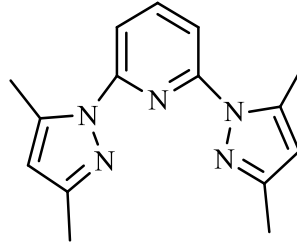
Makrosiklik dioxo-tetraaminlerin Cu (II) ve Ni (II) komplekslerinin sulu çözeltileri potansiyometrik, kalorimetrik ve UV/Vis spektroskopik titrasyon yöntemleri kullanılarak çalışılmıştır. Ancak UV/Vis spektroskopisi bazı durumlarda başarısız olmuştur. Çünkü çalışılan molekülde elektron geçişi veya absorpsiyon şiddetinde herhangi bir değişim olmadığı zaman ölçüm alınamamıştır [58]. Bazen de

direkt ölçüm alınamadığı zaman dolaylı yoldan ölçüm almak zorunda kalınabilir. Bunun için reaksiyon ortamına UV aktif reaktant eklenir.



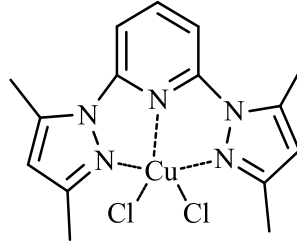
Şekil 1.26: Dioxo-tetraamin ligantının yapısı

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında Schiff bazları ile metal iyonlarının etkileştirilmeleri sonucu oluşan komplekslerin yapılarının aydınlatılması için birçok spektroskopik yöntem kullanılmıştır. FT-IR de bunlardan bir tanesidir. Ancak bakıldığında FT-IR kullanımı KBr peleti ile gerçekleştirilmiştir. Sıvı hücresi kullanılarak kompleksleşme takibi yok denecek kadar azdır. Çalışmamızın bir benzeri olarak terpiridin türevi olan 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol)piridin (bdmpp) ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} iyonlarıyla olan kompleksleşme denemeleri FT-IR de sıvı hücresi kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 1.27: Bdmpp ligantının yapısı

Aynı yöntemle bdmpp ligantının Cu^{2+} ile 1:1, Ni^{2+} ve Co^{2+} ile de 2:1 oranında kompleksleşme verdiği tespit edilmiştir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} ise kompleksleşme vermemiştir.



Şekil 1.28: Bdmpp + Cu²⁺ kompleksinin yapısı

Kompleksin ve ligantın spektrumları karşılaştırıldığında bileşiklerde herhangi bir kovalent bağ oluşumu veya kırılması gerçekleşmediği açıkça görülmektedir. Sadece ligant ve metal, ligant üzerinde bulunan serbest elektron çiftlerini paylaşmışlardır [59].

2. YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ligant hazırlama çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından ticari olarak alınmış ve ileri bir saflaştırılma yapılmaksızın kullanılmıştır.

Kullanılan Aletler

Infrared ölçümleri Perkin-Elmer Model Spektrum 65 cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0.015 mm olan CaF₂ sıvı hücresiyle alınmıştır.

Tartım işlemleri SHIMADSU LIBROR AEG-220, tartım kapasitesi 220 g, hassasiyet 0.1 mg, standart sapma $\leq 0,1$ mg ve Denver, MXX-212 tartım kapasitesi 210 g, d=0.001 g olan elektronik terazilerle yapılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı: IKAMAG RH 2000 devir/dakika hızlı ve Wisestir MSH 20A ya da MK350 kullanılmıştır.

Erime noktaları BUCHI Melting Point M-560 cihazıyla belirlenmiştir.

Evaporatör: BUCHI Rotavapor R-200

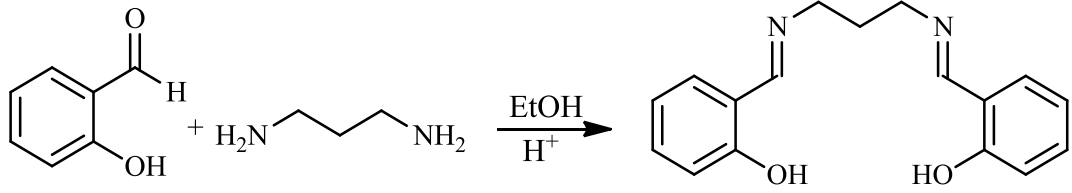
Otomatik Pipet: NICHIRYO Le (1000 μ l) ve THERMO Finnipipette F1 (100-1000 μ l)

2.1 Kompleks Oluşumlarında Kullanılan Ligantların Sentezi

2.1.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Sentezi

0,01 mol (1,04 ml) salisilaldehit, 0,005 mol (0,42 ml) 1,3-diaminopropan ve 1-2 damla glacial asetik asit 20 ml etanol içerisinde karıştırılarak 3 saat reflüks edilir.

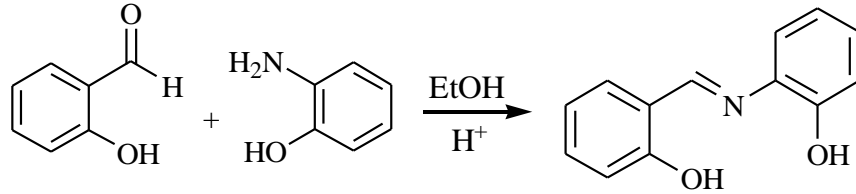
Oluşan parlak sarı çökelek süzülür ve ham ürün etanolden kristallendirilerek parlak sarı kristaller elde edilir. E.N. 54-55 °C [60]. Elde edilen veriler literatür ile uyum içerisindedir [52,61]. Ligantın yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Salisilaldehit ile 1,3-diaminopropanın iminleşme reaksiyonu

2.1.2 N-salisiliden-2-aminofenol (saph) Ligantının Sentezi

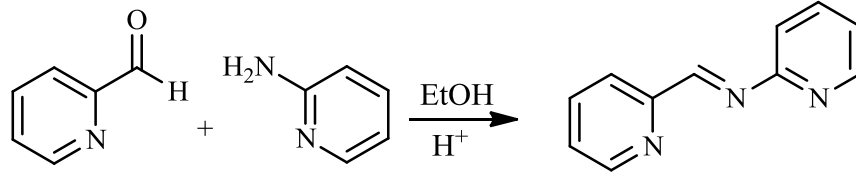
0,005 mol (0,52 ml) salisilaldehit, 0,005 mol (0,55 gr) 2-aminofenol ve 1-2 damla glacial asetik asit 20 ml etanol içerisinde 4 saat reflüks edilir [54,62]. Oluşan parlak turuncu çökelek süzülüp kurutulur. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırılır. Oluşan parlak turuncu kristallerin e.n. 187,3-188,2 °C [63] dir. Ligantın yapısı Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Salisilaldehit ile 2-aminofenolün iminleşme reaksiyonu

2.1.3 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Sentezi

0,005 mol (0,48 ml) 2-piridinkarbaldehit, 0,005 mol (0,47 gr) 2-aminopiridin ve 1-2 damla glacial asetik asit 20 ml etanol içerisinde karıştırılarak 5 saat reflüks edilir. Çözücü evapore edilerek uzaklaştırılır. Evaporasyon sonucu elde edilen katı ham ürün asetonitriden kristallendirilerek açık kahverengi ürün elde edilir. E.N. 117-118 °C dir [64].



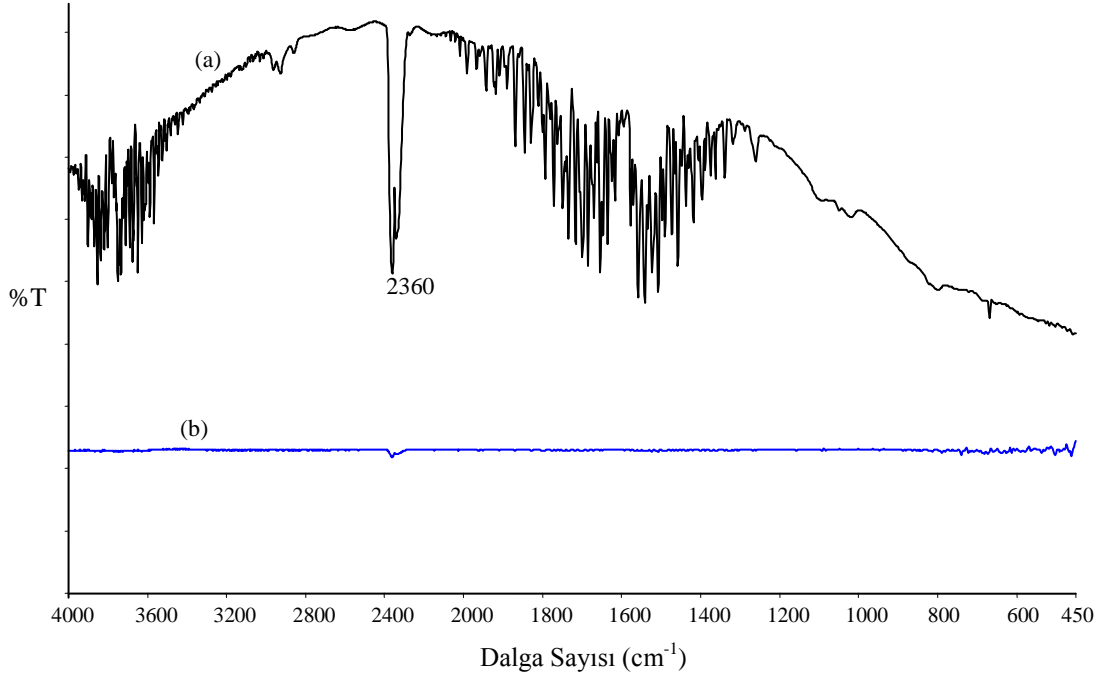
Şekil 2.3: 2-piridinkarbaldehit ile 2-aminopiridinin iminleşme reaksiyonu

2.2 FT-IR' de Numune Analizi

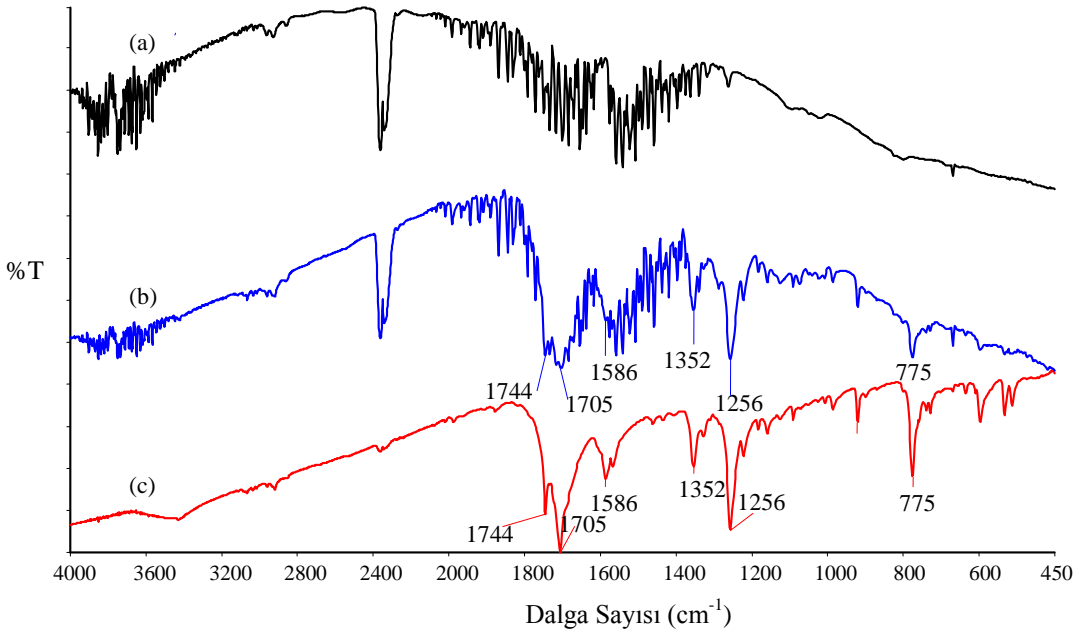
Kullanılan analiz yöntemini açıklamadan önce genel hatlarıyla IR'de numune analizi hakkında bilgi verilecektir. Bütün spektrofotometrelerde de olduğu üzere örnek dışındaki girişim yapan maddelerin etkilerinin ortadan kaldırılması gerekir. Bu sorun UV spektrofotometresinde kör okutma işlemiyle çözülürken, IR spektrofotometresinde aynı işlem background (bg) okutma olarak karşımıza çıkmaktadır.

Katı maddelerin IR spektrumlarını elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan KBr peleti hazırlama yönteminde saf KBr peleti bg okutulur. KBr IR ışını absorplamamasına karşın bg okutulmasındaki amaç KBr dışındaki safsızlıkları (KBr'deki az da olsa nem vb safsızlıklarla cihazın ışık yolu üzerindeki havada bulunan nem ve CO₂ gibi gazlardan gelen safsızlıklar) yok saymaktır. Böylece spektrumda söz konusu safsızlıklardan gelebilecek absorpsiyon bantları elimine edilmiş olur. Şekil 2.4 (a) spektrumu saf KBr'den hazırlanmış peletin bg modunda okutulmasıyla elde edilmiştir. Bu spektrumda 2360 cm⁻¹'deki CO₂ piki ve ortamdaki girişim yapabilecek bileşenlerden (cihazının ışık yolundaki havadan kaynaklanan nem ya da safsızlıklar) kaynaklanan pikler görülmektedir. Şekil 2.4 (b) spektrumunda ise saf KBr peletinin bg modunda okutulup kaydedildikten sonra aynı peletin IR cihazında örnek olarak okutulmasıyla elde edilen spektrumdur. Bu spektrumda bg tanımlandıktan sonra o anda ortamda bulunan bütün bileşenlerden gelen pikler sıfırlanmıştır.

Saf KBr peleti bg okutulduktan sonra numune içeren KBr peleti cihazda okutulur. FT-IR cihazı numune peletinin spektrumunu oluştururken bg okutulmuş saf KBr peletinden gelen pikleri çıkarır. Böylece sadece numunedeki kaynaklanan piklerin olduğu bir spektrum elde edilir.



Şekil 2.4: (a) Saf KBr peletinin bg modunda, (b) Saf KBr peletinin bg olarak kaydedilerek aynı peletin normal tarama ile alınan IR spektrumları



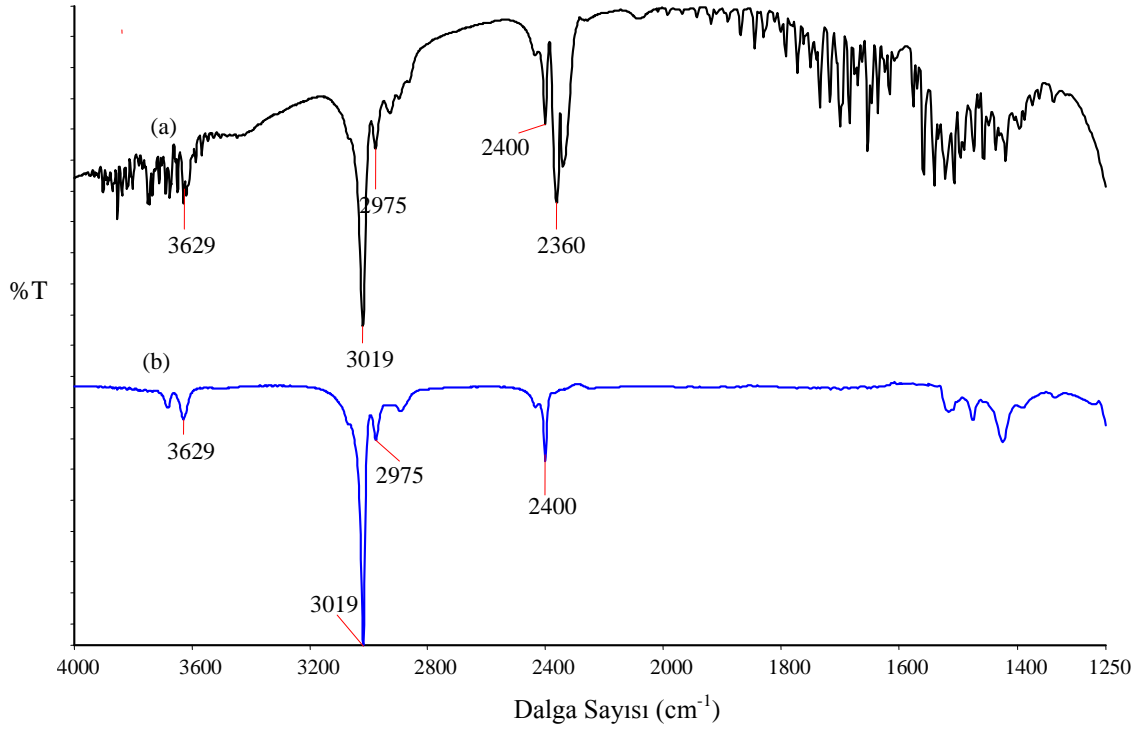
Şekil 2.5: (a) KBr peleti bg modu, (b) KBr+numune bg modu, (c) KBr bg okutulduktan sonra numunenin normal taranmış FT-IR spektrumları

Şekil 2.5'teki spektrumlar sırasıyla saf KBr peletinin bg modunda okutulması (a), KBr + numune ile hazırlanmış peletin bg modunda okutulması (KBr'den gelen pikler iptal edilmemiş) (b) ve saf KBr peletinin bg tanımlandıktan sonra KBr +

numune ile hazırlanan peletin okutulması (c) ile elde edilen spektrumlardır. Saf KBr peletini bg olarak okutmadan aldığımız bir numunenin spektrumu, (b) spektrumundaki gibi karışık olması beklenir. Tuzdan kaynaklanan, ışık yolunda bulunan diğer bileşenler, hava ve nem spektrumun numune açısından değerlendirilmesini zorlaştıracaktı. Ama bg tanımlandıktan sonra alınan (c) spektrumundaki pikler temiz ve anlaşılırdır. Spektrumdaki pikler ise sadece numuneden kaynaklanan piklerdir [21].

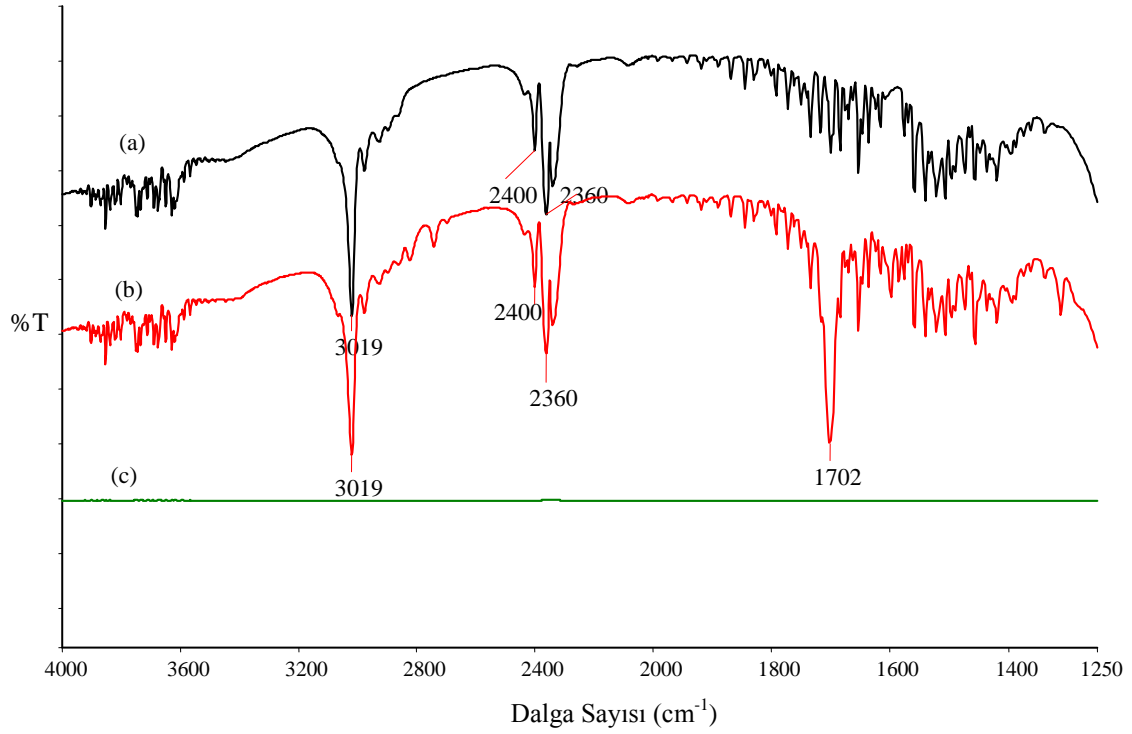
Çözeltilerin IR spektrumları alınırken katı, sıvı ve gaz fazındaki maddelere kıyasla çok daha karışık bir durum ortaya çıkmaktadır. Çünkü diğer fazların aksine çözelti ortamının IR spektrumu alınırken kullanılan çözücüde organik bir madde olduğu için IR ışınıyla etkileşimde bulunarak analiz sonucunu olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Bunun dışında çözeltinin homojen olma zorunluluğu da başka bir sıkıntı doğurmaktadır. Dolayısıyla maddemizi çözen uygun çözücünün tespiti daha önemli hale gelmektedir.

Bir maddenin çözelti halinde IR spektrumunu alabilmek için, ortamdaki saf çözücüğü önceden bg olarak okutmak (KBr gibi) ve bg olarak kaydederek sonraki analizlerde çözücüden gelen tüm piklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir.



Şekil 2.6: (a) Kloroformun bg modunda, (b) kloroformun CCl₄ içinde hazırlanmış çözeltisinin IR spektrumları

Şekil 2.6'daki IR spektrumları incelendiğinde kloroformun bg modunda okutulan (a) spektrumunda 3629, 3019, 2975 ve 2400 cm⁻¹'de kloroformdan gelen pikler görülmektedir. Bu spektrum bg olarak kaydedildiği zaman kloroformdan gelen tüm pikler bizim için sorun olmaktan çıkacak sadece ölçümü yapılacak maddeden gelecek pikler gözlenebilecektir. Ayrıca kloroform bg tanımlanırken ışık yolunda havada bulunan CO₂ mevcuttur. (a) spektrumunda ortamda bulunan CO₂'e ait 2360 cm⁻¹'de bir pik görülmektedir. Kloroform çözücüsü bg tanımlandığında aslında ortamda o anda bulunan CO₂ de bg tanımlanmış olmaktadır.

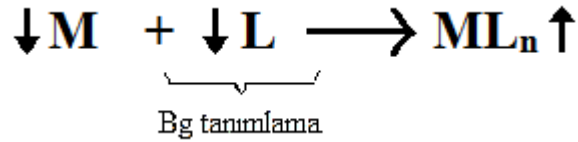


Şekil 2.7: (a) Kloroformun bg modunda, (b) benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda, (c) benzaldehit çözeltisinin bg modunda okutulup kaydedilmesinden sonra aynı çözeltinin normal scan yapılarak alınmış IR spektrumları

Şekil 2.7 (c) spektrumu *saf çözücülerin* bg modunda okutularak kaydedilebildiği gibi *çözeltilerinde* bg modunda okutularak kaydedilebileceğini göstermektedir. Şekil 2.7 (b) de benzaldehitin kloroform çözeltisinin bg modunda kaydedilmiş spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 2360 cm^{-1} 'deki CO_2 piki, 1702 cm^{-1} 'deki benzaldehit piki ve 3019 ve 2400 cm^{-1} 'deki kloroform pikleri açık bir şekilde görülmektedir. (b) spektrumu bg modunda kaydedilerek ölçüm alındığında (c) spektrumu elde edilmiştir. Böylece çözelti içerisindeki bütün bileşenlerden kaynaklanan ve havadan kaynaklanan etkiler sıfırlanmıştır. **“Herhangi bir anda bg tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin piklerini ortadan kaldırmaktadır”** [21]. Bu bilgiler çözelti ortamında kompleksleşmeleri incelediğimiz yöntemin de temelini oluşturmaktadır.

2.3 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Kompleks oluşumlarında metal (M) ve ligant (L) olmak üzere iki bileşen bulunmaktadır. Bu iki bileşenin etkileşmelerini FT-IR ile sıvı hücresinde inceleyebilmek için yukarıda anlatılan yöntemde bazı değişiklikler yapmak gerekmektedir. (i) M ve L maddelerinin (reaktiflerin) belirli (reaksiyon için gerekli oranlar) konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. (ii) Ligantın (L) çözeltisi background olarak tanımlanır. Böylece metal ve ligant etkileşime girmeden önce liganttan gelecek titreşimler yok sayılmış olur. (iii) L ve M maddelerinin çözeltileri karışımı L maddesinin bg tanımlanmasına karşı okutulursa liganttan kaynaklanan piklerin transmittans çizgisinin üstünde, oluşan kompleksten kaynaklanan piklerin ise transmittans çizgisinin altında olduğu bir spektrum elde edilir.



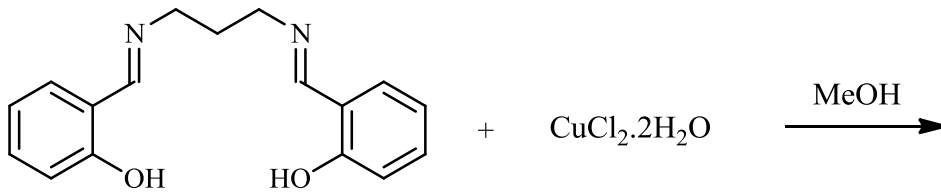
Şekil 2.8: L ile M kompleksleşmesinde L bileşenin bg tanımlanması

Ligant (L) bileşeni background tanımlandığı için liganttan gelen pikler başlangıçta sıfırlanmıştır. Bu nedenle L ile M etkileştikçe serbest L ortamda azalacağından azalan L pikleri transmittans çizgisinin üstünde, yukarıya doğru zamanla artan pikler verir. Metal (M) bg tanımlanmadığı için L ile M etkileştikçe M de ortamda azalacaktır ve transmittans çizgisinin altında transmittans çizgisine yaklaşan (azalarak) pikler verecektir. L ile M maddesinin etkileşimi sonucu ortamda kompleks (ML) oluşacağından ML ye ait piklerin de transmittans çizgisinden aşağı doğru pikler vermesi beklenir. Burada metal tuzlarının çalışılan aralıkta belirgin bir titreşim bandı göstermediği için spektrumda metal tuzlarından kaynaklanan herhangi bir pik görülmemektedir.

Sentezlenen ligantların Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} metalleriyle etkileşimleri **metanol** çözücüsü kullanılarak FT-IR’ de sıvı hücresiyle incelenmiştir. Yöntemin uygulanışı bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin ligantının Cu^{2+} ile kompleks oluşum örneği üzerinde kısaca açıklanmıştır.

2.3.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

2.3.1.1 Bspd Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

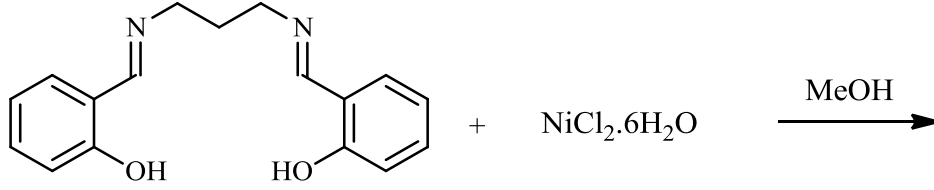


Şekil 2.9: Bspd ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR’ de sıvı hücresiyle inceleyebilmek için bspd ligantının ve CuCl_2 ’ün 0,1 molarlık çözeltileri hazırlanır.

- 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktararak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur.
- 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1’er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. (*son hacmin bütün çözeltilerde 4 ml olduğu dikkatlerden kaçmamalıdır.*)
- Homojen karışım sıvı hücresine temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla aktararak karışımın IR spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.7 b).
- Karşılaştırma yapabilmek için ligantın çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg ye karşı alınmıştır (bkz. Şekil 3.7 a,c).

2.3.1.2 Bspd Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

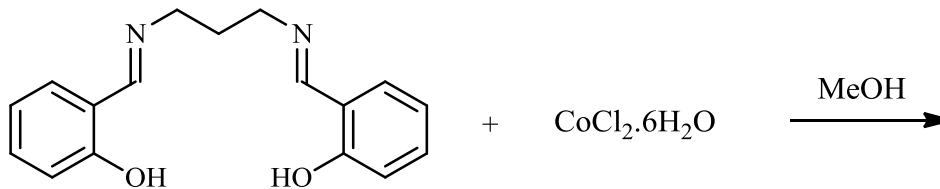


Şekil 2.10: Bspd ligantının Ni²⁺ kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonundan önce ligantın ve NiCl₂'ün 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. Ardından 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. Sonra 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M NiCl₂.6H₂O çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Karışım bir enjektör yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve spektrumu alınır. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.8 b).

Kompleksleşme ortamıyla karşılaştırma yapabilmek için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımının metanol bg ye karşı IR spektrumları kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.8 a,c).

2.3.1.3 Bspd Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

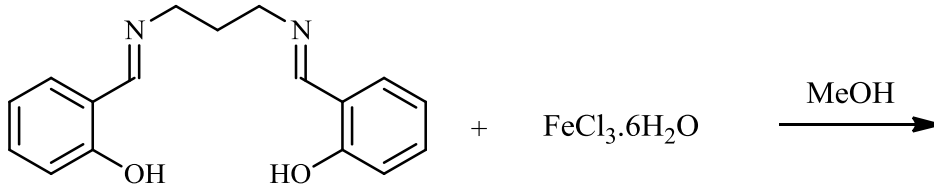


Şekil 2.11: Bspd ligantının Co²⁺ kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR' de çözelti ortamında inceleyebilmek için ligantın ve CoCl₂'ün 0,1'er molarlık metanoldeki çözeltileri hazırlanır. 0,1 M olarak hazırlanan stok ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave

edilir. Homojen çözelti bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. Ardından 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Karışım kuru ve temiz bir şırınga yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve IR spektrumu alınır. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.9 b). Karşılaştırma yapmak için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından oluşan kompleks çözeltisinin metanol bg ye karşı olan IR spektrumları okutulur (bkz. Şekil 3.9 a,c).

2.3.1.4 Bspd Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



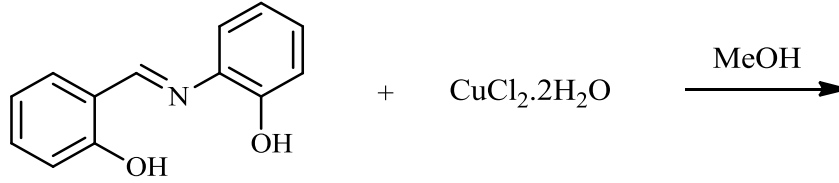
Şekil 2.12: Bspd ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonunu incelemeye önce ligantın ve FeCl_3 'ün 0,1'er molarlık stok çözeltileri hazırlanır. 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır (bütün çözeltilerde son hacim 4 ml olarak ayarlanmıştır). Homojen karışım sıvı hücresine temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla aktarılarak karışımın IR spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.10 b).

Karşılaştırmaya yapabilmek için ligantın çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg ye karşı alınmıştır (bkz. Şekil 3.10 a,c).

2.3.2 N-salisiliden-2-aminofenol (saph) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

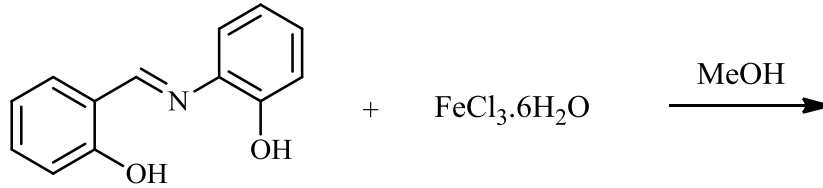
2.3.2.1 Saph Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.13: Saph ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR’ de sıvı hücresiyle inceleyebilmek için saph ligantının ve CuCl_2 ’ün 0,025’er molarlık çözeltileri hazırlanır. Ligant ve metal karıştırılır karıştırılmaz çok hızlı bir şekilde çökme olduğu için saph ligantının Cu^{2+} ile olan kompleksleşmesi çözelti ortamında incelenmemiştir.

2.3.2.2 Saph Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.14: Saph ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi

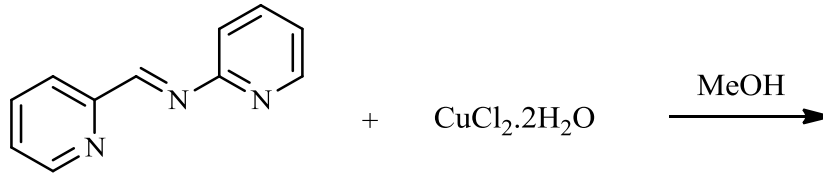
Ligantın ve FeCl_3 ’ün 0,025’er molarlık stok çözeltileri hazırlanır. 0,025 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. 0,025 M ligant çözeltisinden ve 0,025 M $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1’er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Homojen karışım sıvı hücresine temiz

ve kuru bir şırınga yardımıyla aktarılarak karışımın IR spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.11 b).

Karşılaştırma yapabilmek için ligantın çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg ye karşı alınmıştır (bkz. Şekil 3.11 a,c).

2.3.3 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

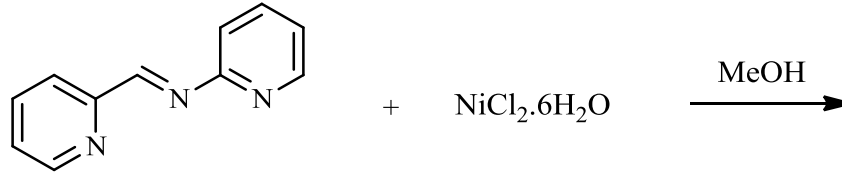
2.3.3.1 Pmap Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.15: Pmap ligantının Cu^{2+} kompleksleşmesi

0,1'er molarlık pmap ligant ve CuCl_2 metanol çözeltileri hazırlanır. 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücreğine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır (son hacmin bütün çözeltilerde 4 ml olduğu dikkatlerden kaçmamalıdır.). Homojen karışım sıvı hücreğine temiz ve kuru bir şırınga yardımıyla aktarılarak karışımın IR spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.12 b). Karşılaştırma yapabilmek için ligantın çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg ye karşı alınmıştır (bkz. Şekil 3.12 a,c).

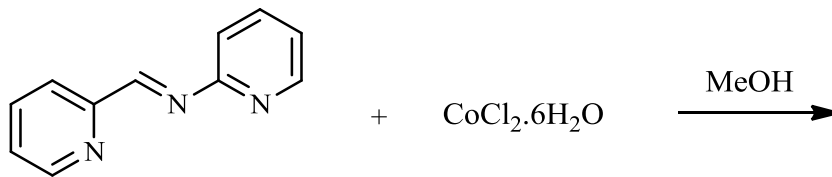
2.3.3.2 Pmap Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.16: Pmap ligantının Ni²⁺ kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonunu FT-IR’ de sıvı hücresiyle inceleyebilmek için ligantın ve NiCl₂’ün 0,1’er molarlık çözeltileri hazırlanır. 0,1 M olarak hazırlanan stok ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Homojen çözelti bir şırınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Bu şekilde ligant çözeltisinden kaynaklanan pikler sıfırlandıktan sonra 0,1 M ligantın ve 0,1 M NiCl₂·6H₂O metal tuzunun stok çözeltilerinden 1’er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Karışım bir enjektör yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve spektrumu alınır. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.13 b). Spektrumların karşılaştırılabilmesi için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımından oluşan kompleks çözeltisinin metanol bg ye karşı olan IR spektrumları okutulur (bkz. Şekil 3.13 a,c).

2.3.3.3 Pmap Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

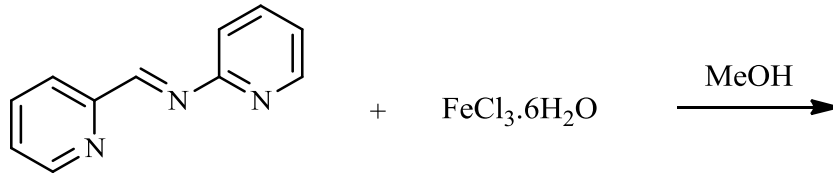


Şekil 2.17: Pmap ligantının Co²⁺ kompleksleşmesi

Kompleks oluşum reaksiyonundan önce ligantın ve CoCl_2 'ün 0,1'er molarlık çözeltileri hazırlanır. Ardından 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir őrınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. Sonra 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Karışım bir enjektör yardımıyla sıvı hücresine aktarılır ve spektrumu alınır. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.14 b).

Kompleksleşme ortamıyla karşılaştırma yapabilmek için ligant çözeltisinin ve metal ligant karışımının metanol bg ye karşı IR spektrumları kaydedilmiştir (bkz. Şekil 3.14 a,c).

2.3.3.4 Pmap Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi



Şekil 2.18: Pmap ligantının Fe^{3+} kompleksleşmesi

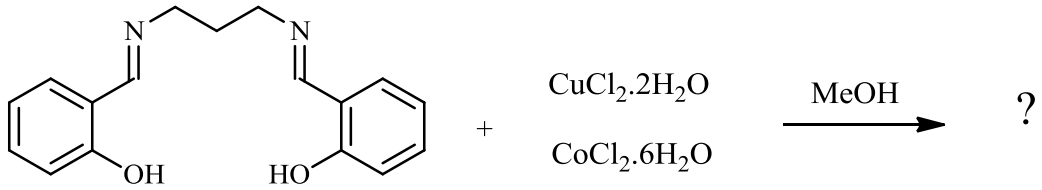
Kompleks oluşumunu incelemeden önce ligantın ve FeCl_3 'ün 0,1'er molarlık stok çözeltileri hazırlanır. 0,1 M ligant çözeltisinden 1 ml alınıp üzerine 3 ml metanol ilave edilir. Elde edilen son ligant çözeltisi bir őrınga yardımıyla IR sıvı hücresine aktarılarak bg modunda okutulur. Böylece ligant çözeltisinden gelen pikler sıfırlanmış olur. 0,1 M ligant çözeltisinden ve 0,1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 1'er ml ve metanolden 2 ml alınarak bir deney tüpü içerisinde karıştırılır. Homojen karışım sıvı hücresine temiz ve kuru bir őrınga yardımıyla aktarılarak karışımın IR spektrumu alınır. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.15 b).

Karşılaştıma yapabilmek için ligantın çözeltisinin ve metal ligant karışımından elde edilen kompleks çözeltisinin IR spektrumları metanol bg ye karşı alınmıştır (bkz. Şekil 3.15 a,c).

2.4 Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücrede FT-IR ile Belirlenmesi

2.4.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

2.4.1.1 Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



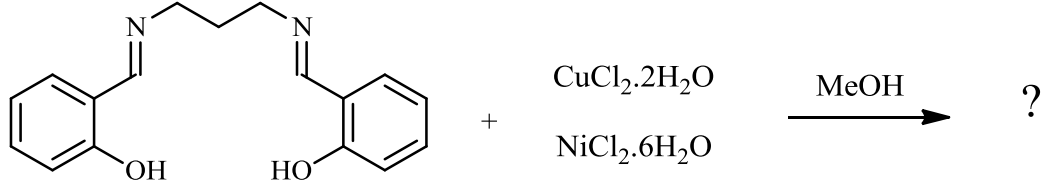
Şekil 2.19: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın kompleksleşmede hangi metal iyonunu seçtiğini sıvı hücresinde FT-IR ile belirleyebilmek için ligantın ve metal tuzlarının 0.1 M'lık stok çözeltileri metanolde hazırlanır.

- Bir mikropipet yardımıyla 1 ml ligant çözeltisinden ve 3 ml metanolden alınarak deney tüpünde karıştırılır. Homojen karışım sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında bg olarak okutulur. Bu işlemle ligant çözeltisi bg okutulduğu için liganttan gelecek titreşim pikleri sıfırlanmış olur.
- 1'er ml Cu^{2+} , Co^{2+} ve metanol mikropipetle çekilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine 1 ml ligantın çözeltisinden eklenerek homojen karışım elde edilir. Son çözelti IR'de okutulur. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.16 b).

- Kompleks oluşumunda seçilen metali tespit edebilmek için ligantın, ligant-Cu ve ligant-Co çözeltilerinin metanol bg ye karşı spektrumları alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.16 a,c,d).

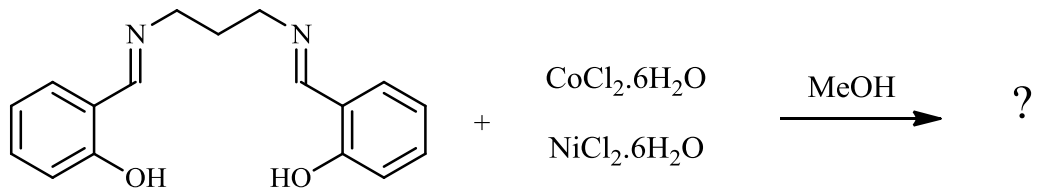
2.4.1.2 Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.20: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0.1 M'lık metanol çözeltileri hazırlanır. 1 ml ligant çözeltisinden ve 3 ml metanolden alınır ve bir deney tüpünde karıştırılarak elde edilen homojen karışım bir enjektörle sıvı hücreye aktarılır. FT-IR'de bg olarak okutulur. Böylece ligant çözeltimiz bg okutulduğu için spektrumdaki ligant pikleri yok sayılmış olur. Ardından Cu^{2+} , Ni^{2+} çözeltilerinden ve metanolden mikropipet yardımıyla 1'er ml alınarak karıştırılır. Üzerine 1 ml ligant çözeltisinden eklenir ve homojeniteyi sağlamak için iyice karıştırılır. Son karışım sıvı hücreye aktarılır ve cihazda okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.17 b). Kompleksleşme ortamında hangi metalin seçildiğini belirlemek için ligantın, ligant- Cu^{2+} ve ligant- Ni^{2+} çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumları alınır (bkz. Şekil 3.17 a,c,d).

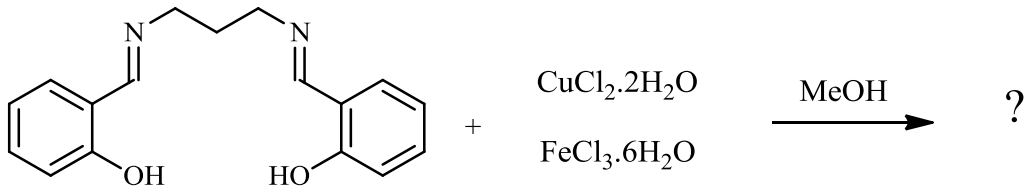
2.4.1.3 Bspd Ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.21: Bspd ligantının Co^{2+} ve Ni^{2+} ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın, Co^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının derişimleri 0.1 M olan çözeltileri metanolde hazırlanır. 1 ml ligant ve 3 ml metanol deney tüpünde karıştırılır daha sonra sıvı hücre sine aktarılarak cihazda bg okutulur. Bu işlemin ardından metal tuzlarının 0.1 M'lık çözeltilerinden 1'er ml ve metanolden 1 ml alınır ve karıştırılır. Üzerine 0.1 M'lık ligantın çözeltilisinden 1 ml eklenir. İyice karıştırıldıktan sonra sıvı hücre sine aktarılır. Cihazda okutularak kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.18 b). Bu spektrum ligantın ve ligant-metal çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumlarıyla karşılaştırılır (bkz. Şekil 3.18 a,c,d). Bu şekilde kompleksleşmede hangi metalin seçildiği tespit edilir.

2.4.1.4 Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

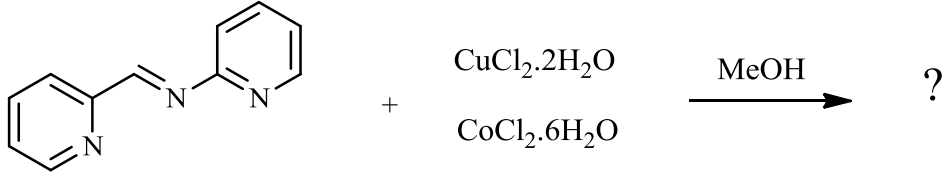


Şekil 2.22: Bspd ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} ile metanol içindeki etkileşimi

Seçimliliği sıvı hücre sine izleyebilmek için ligantın, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının 0.1 M'lık stok çözeltileri hazırlanır. Ligantın çözeltilisinden 1 ml metanolden de 3 ml alınır. Bir deney tüpünde karıştırılır ve sıvı hücre sine aktarıldıktan sonra bg okutulur. Bu şekilde ligant pikleri sıfırlandıktan sonra metallerin çözeltilerinden ve metanolden 1'er ml alınır. Üzerine 1 ml ligant çözeltilisinden eklenerek iyice karıştırılır. Karışım sıvı hücre sine aracılığıyla IR cihazında okutulur. Okutulan çözeltili kompleksleşme ortamının spektrumunu verir (bkz. Şekil 3.19 b). Kompleksleşmedeki metali belirlemek için ligantın, ligant- Cu^{2+} ve ligant- Fe^{3+} çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumları (bkz. Şekil 3.19 a,c,d) kompleksleşme ortamının spektrumuyla karşılaştırılır.

2.4.2 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

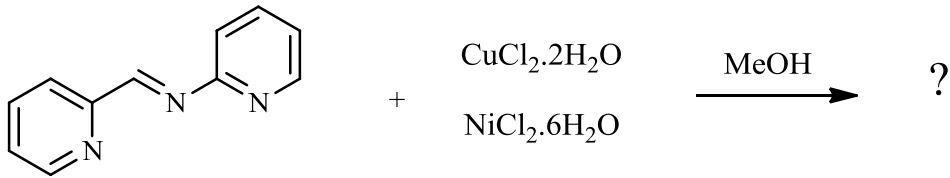
2.4.2.1 Pmap Ligantının Cu²⁺ ve Co²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.23: Pmap ligantının Cu²⁺ ve Co²⁺ ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın ve metal tuzlarının 0.1 M'lık stok çözeltileri metanolde hazırlanır. Bir mikropipet yardımıyla 1 ml ligant çözeltisinden ve 3 ml metanolden alınarak deney tüpünde karıştırılır. Homojen karışım sıvı hücresine aktarılarak IR cihazında bg olarak okutulur. Bu işlemle ligant çözeltisi bg okutulduğu için liganttan gelecek titreşim pikleri sıfırlanmış olur. 1'er ml Cu²⁺, Co²⁺ çözeltilerinden ve metanolden mikropipetle çekilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine 1 ml ligantın çözeltisinden eklenerek homojen karışım elde edilir. Son çözelti IR'de okutulur. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.20 b). Kompleks oluşumunda seçilen metali tespit edebilmek için ligantın, ligant-Cu²⁺ ve ligant-Co²⁺ çözeltilerinin metanol bg'ye karşı spektrumları alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.20 a,c,d).

2.4.2.2 Pmap Ligantının Cu²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

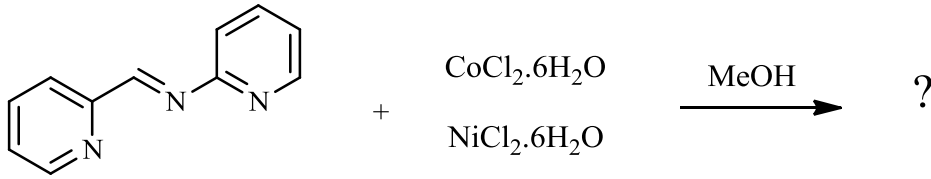


Şekil 2.24: Pmap ligantının Cu²⁺ ve Ni²⁺ ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın, CuCl₂.2H₂O ve NiCl₂.6H₂O metal tuzlarının 0.1 M'lık metanol çözeltileri hazırlanır. 1 ml ligant çözeltisinden ve 3 ml metanolden alınır ve bir deney tüpünde karıştırılarak elde edilen homojen karışım bir enjektörle sıvı hücresine aktarılır. FT-IR'de bg olarak okutulur. Böylece ligant çözeltimiz bg okutulduğu için spektrumdaki ligant pikleri yok sayılmış olur. Ardından Cu²⁺, Ni²⁺ çözeltilerinden ve metanolden mikropipet yardımıyla 1'er ml alınarak karıştırılır. Üzerine 1 ml ligant

çözeltisinden eklenir ve homojeniteyi sağlamak için iyice karıştırılır. Son karışım sıvı hücresine aktarılır ve cihazda okutulur. Elde edilen spektrum kompleksleşme ortamının spektrumudur (bkz. Şekil 3.21 b). Kompleksleşme ortamında hangi metalin seçildiğini belirlemek için ligantın, ligant-Cu²⁺ ve ligant-Ni²⁺ çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumları alınır (bkz. Şekil 3.21 a,c,d).

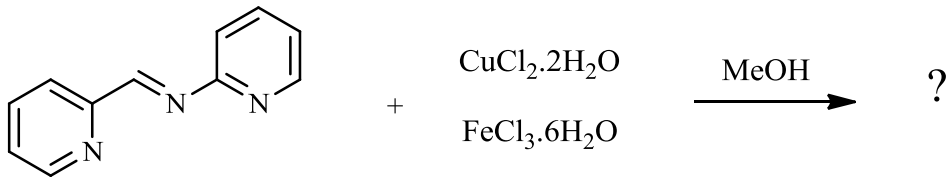
2.4.2.3 Pmap Ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.25: Pmap ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ ile metanol içindeki etkileşimi

Seçimliliği FT-IR'de sıvı hücresiyle inceleyebilmek için ligantın, CoCl₂·6H₂O ve NiCl₂·6H₂O metal tuzlarının 0.1 M'lık stok çözeltileri hazırlanır. Ligantın çözeltisinden 1 ml metanolden de 3 ml alınır. Bir deney tüpünde karıştırılır ve sıvı hücresine aktarıldıktan sonra bg okutulur. Bu şekilde ligant pikleri sıfırlandıktan sonra metallerin çözeltilerinden ve metanolden 1'er ml alınır. Üzerine 1 ml ligant çözeltisinden eklenerek iyice karıştırılır. Karışım sıvı hücresi aracılığıyla IR cihazında okutulur. Okutulan çözelti kompleksleşme ortamının spektrumunu verir (bkz. Şekil 3.23 b). Kompleksleşmedeki metali belirlemek için ligantın, ligant-Co²⁺ ve ligant-Ni²⁺ çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumları (bkz. Şekil 3.23 a,c,d) kompleksleşme ortamının spektrumuyla karşılaştırılır.

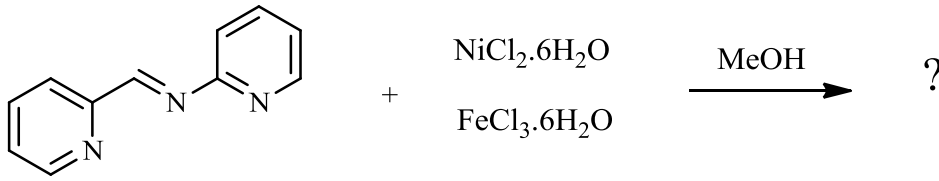
2.4.2.4 Pmap Ligantının Cu²⁺ ve Fe³⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



Şekil 2.26: Pmap ligantının Cu²⁺ ve Fe³⁺ ile metanol içindeki etkileşimi

Ligantın, Cu^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonlarının derişimleri 0.1 M olan çözeltileri metanolde hazırlanır. 1 ml ligant ve 3 ml metanol deney tüpünde karıştırılır daha sonra sıvı hücre sine aktarılarak cihazda bg okutulur. Bu işlemin ardından metal tuzlarının 0.1 M'lık çözeltileriden 1'er ml ve metanolden 1 ml alınır ve karıştırılır. Üzerine 0.1 M'lık ligantın çözeltilisinden 1 ml eklenir. İyice karıştırıldıktan sonra sıvı hücre sine aktarılır. Cihazda okutularak kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.22 b). Bu spektrum ligantın ve ligant-metal çözeltilerinin metanol bg'ye karşı olan spektrumlarıyla karşılaştırılır (bkz. Şekil 3.22 a,c,d). Bu şekilde kompleksleşmede hangi metalin seçildiği tespit edilir.

2.4.2.5 Pmap Ligantının Ni^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik



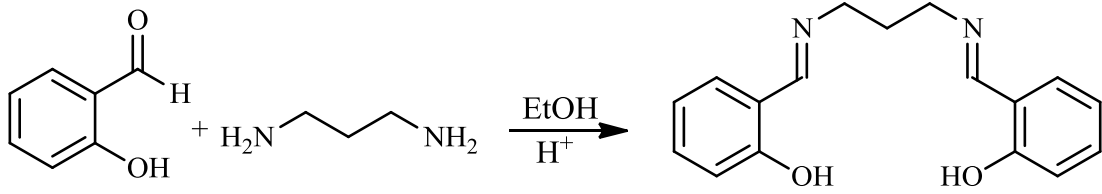
Şekil 2.27: Pmap ligantının Ni^{2+} ve Fe^{3+} ile metanol içindeki etkileşimi

0.1 M'lık ligantın ve metal tuzlarının stok çözeltileri metanolde hazırlanır. Bir mikropipet yardımıyla 1 ml ligant çözeltilisinden ve 3 ml metanolden alınarak deney tüpünde karıştırılır. Homojen karışım sıvı hücre sine aktarılarak IR cihazında bg olarak okutulur. Bu işlemle ligant çözeltilisi bg okutulduğu için liganttan gelecek titreşim pikleri sıfırlanmış olur. 1'er ml Ni^{2+} , Fe^{3+} çözeltilerinden ve metanolden mikropipetle çekilerek bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine 1 ml ligantın çözeltilisinden eklenerek homojen karışım elde edilir. Son çözeltili IR'de okutulur. Böylece kompleksleşme ortamının spektrumu elde edilir (bkz. Şekil 3.24 b). Kompleks oluşumunda seçilen metali tespit edebilmek için ligantın, ligant- Ni^{2+} ve ligant- Fe^{3+} çözeltilerinin metanol bg'ye karşı spektrumları alınarak karşılaştırma yapılır (bkz. Şekil 3.24 a,c,d).

3. BULGULAR

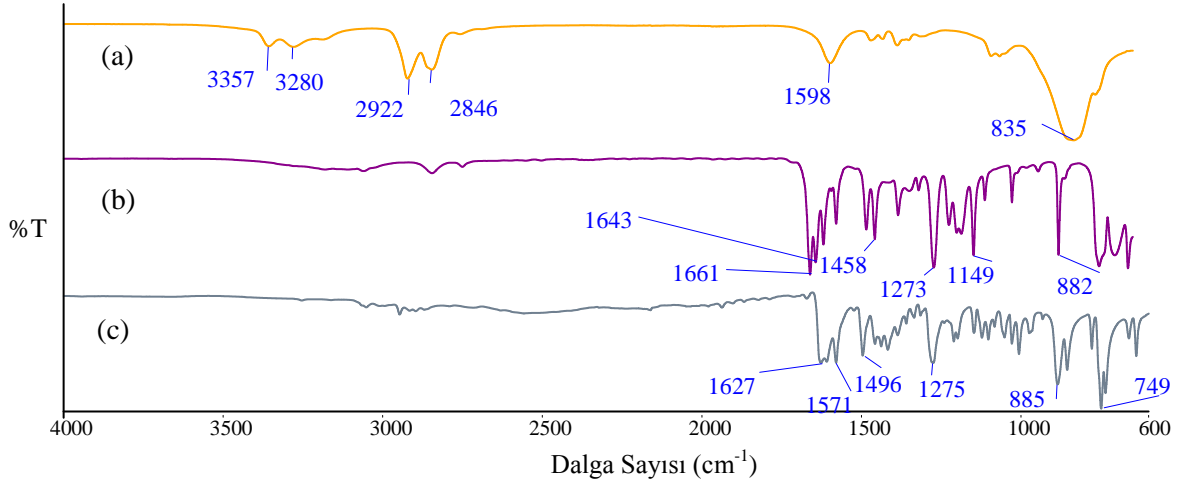
3.1 Çalışmada Kullanılan Ligantların Sentezi

3.1.1 Bspd Ligantının Sentezi



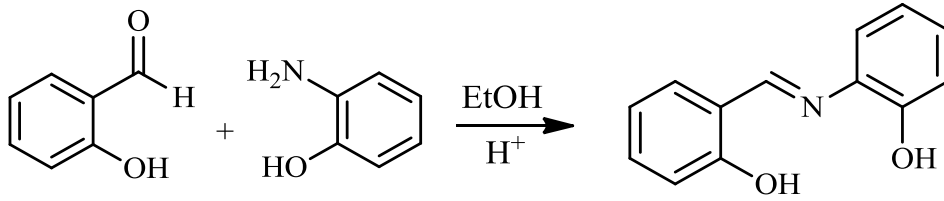
Şekil 3.1: Bspd ligantının reaksiyonu

Ligant sentezinin olup olmadığını anlamak için giriş maddelerinin ve sentezlenen ürünün IR spektrumları alınmıştır. Maddelerin fonksiyonel gruplara bağlı olarak verdikleri titreşim piklerinin kaybolması veya oluşmasına göre karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 3.2 incelenecek olursa primer aminin 3357 ve 3280 cm⁻¹ deki N-H asimetric ve simetric gerilmelerinden kaynaklanan karakteristik amin piki ve salisilaldehitin 1661 cm⁻¹ deki karakteristik karbonil piki ligant spektrumunda kaybolmuştur (Şekil 3.2 c). Buna karşın ligant spektrumunda 1627 cm⁻¹ de azometin veya iminden (-C=N-) kaynaklanan pikin olması ligant sentezinin olduğunu ortaya koymaktadır.



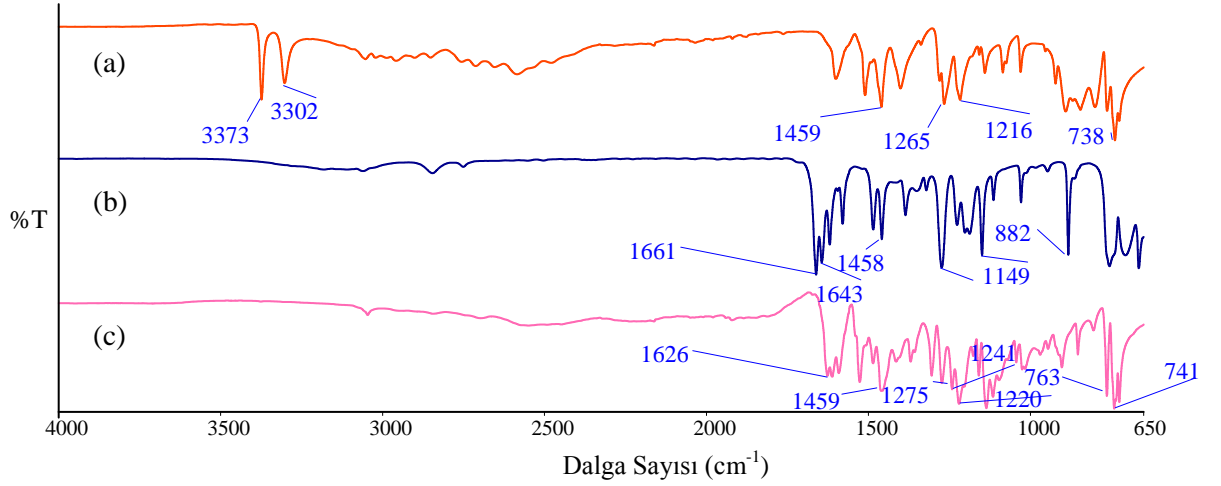
Şekil 3.2: (a) 1,3-diaminopropanın, (b) salisilaldehitin, (c) bspd ligantının IR spektrumları

3.1.2 Saph Ligantının Sentezi



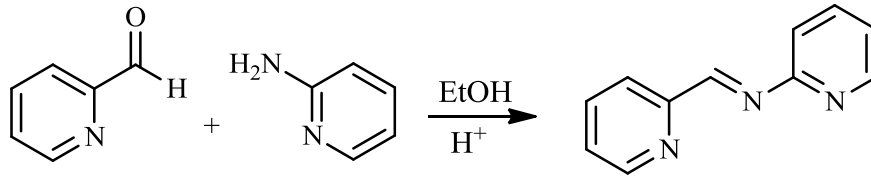
Şekil 3.3: Saph ligantının reaksiyonu

Sentezlenen ligantın ve giriş maddelerinin spektrumları alınarak bu spektrumlar Şekil 3.4’de karşılaştırılmıştır. 2-aminofenolün spektrumuna bakılırsa 3373 ve 3302 cm^{-1} iki tane keskin primer amin pikleri görülmektedir (Şekil 3.4 a). Salisilaldehit spektrumunda ise 1661 cm^{-1} de karbonil grubundan kaynaklanan pik gözlenmektedir (Şekil 3.4 b). Ürünün spektrumu incelenirse giriş maddelerinin fonksiyonel gruplarından kaynaklanan piklerin kaybolduğu açıkça ortadadır. Bunun yanında ligantımızın fonksiyonel grubu olan iminin 1626 cm^{-1} ’deki piki sentez reaksiyonunun başarılı bir şekilde sonuçlandığını ortaya koymaktadır (Şekil 3.4 c).



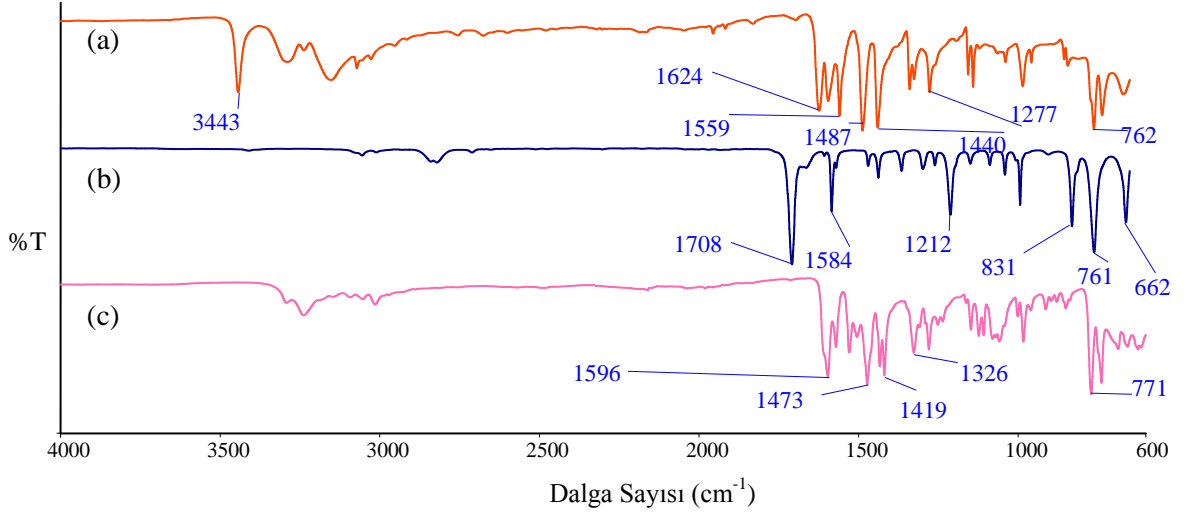
Şekil 3.4: (a) 2-aminofenolün, (b) salisilaldehitin, (c) saph ligantının IR spektrumları

3.1.3 Pmap Ligantının Sentezi



Şekil 3.5: Pmap ligantının reaksiyonu

Şekil 3.6 giriş maddeleri ile ürünün IR spektrumları görülmektedir. Şekil 3.6 (a) giriş maddelerimizden 2-aminopiridinin spektrumunu incelersek 3443 cm^{-1} 'de NH_2 gerilmelerinden 1624 cm^{-1} 'de NH_2 eğilmelerinden kaynaklanan karakteristik amin pikleri net bir şekilde gözükmemektedir. Şekil 3.6 (b)'deki spektrumda 2-piridinkarbaldehitin karbonil grubundan kaynaklanan 1708 cm^{-1} 'deki pik vardır. Ayrıca 1584 cm^{-1} 'de piridin halkasından kaynaklanan pik bulunmaktadır. Şekil 3.6 (c) ürünün spektrumudur. 1596 cm^{-1} 'de beklendiği gibi $\text{C}=\text{N}$ 'den kaynaklanan bir pikin olması ayrıca giriş maddelerinden gelebilecek fonksiyonel grup piklerinin gözlenmemesi ligant sentezinin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 3.6: (a) 2-aminopiridin, (b) 2-piridinkarbaldehit, (c) pmap ligantının IR spektrumları

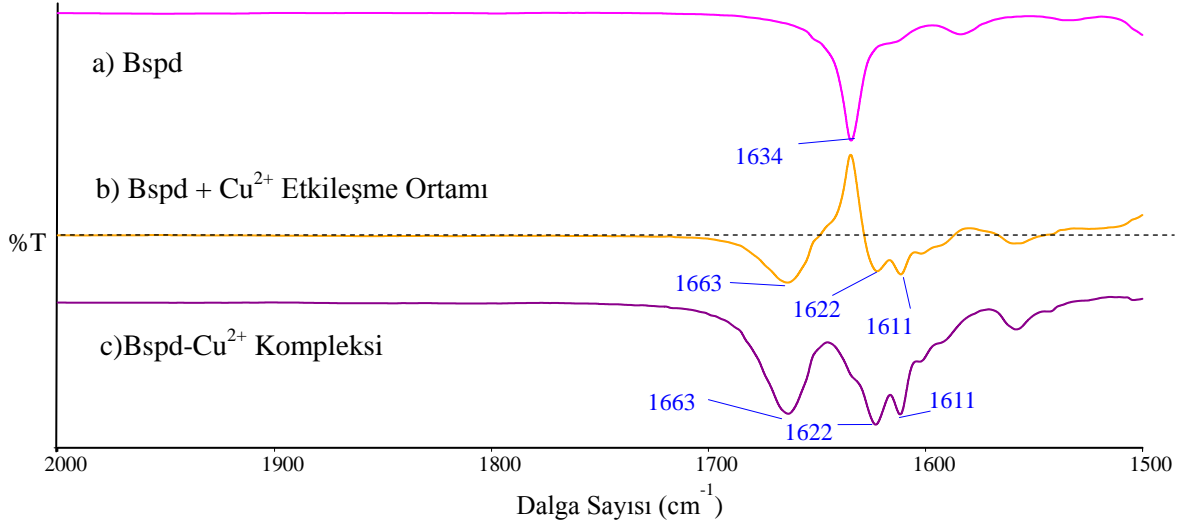
3.2 Metal Ligant Kompleksleşmesinin Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

3.2.1 Bspd Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

3.2.1.1 Bspd Ligantının Cu^{2+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Çözelti ortamında bspd ligantının Cu^{2+} iyonu ile kompleksleşmesini incelemek için bölüm 2.3.1.1'de anlatılan işlemler uygulanmış ve Şekil 3.7'deki spektrumlar elde edilmiştir. Şekil 3.7 a'da ligantın metanol bg'ye karşı alınmış spektrumunda 1634 cm^{-1} de C=N çift bağından kaynaklanan pik bulunmaktadır. Bspd+ Cu^{2+} etkileşme ortamının ligant bg'ye karşı alınmış Şekil 3.7 b'deki spektrumuna bakılırsa liganttan kaynaklanan 1634 cm^{-1} de C=N pikinin transmittans çizgisinin üstünde çıkması ve komplekse ait 1622 ve 1611 cm^{-1} 'deki piklerin de transmittans çizgisinin altında çıkması kompleksleşmenin olduğunu ortaya koymaktadır. Ortamda bulunan ligant Cu^{2+} iyonu ile etkileşerek kompleks

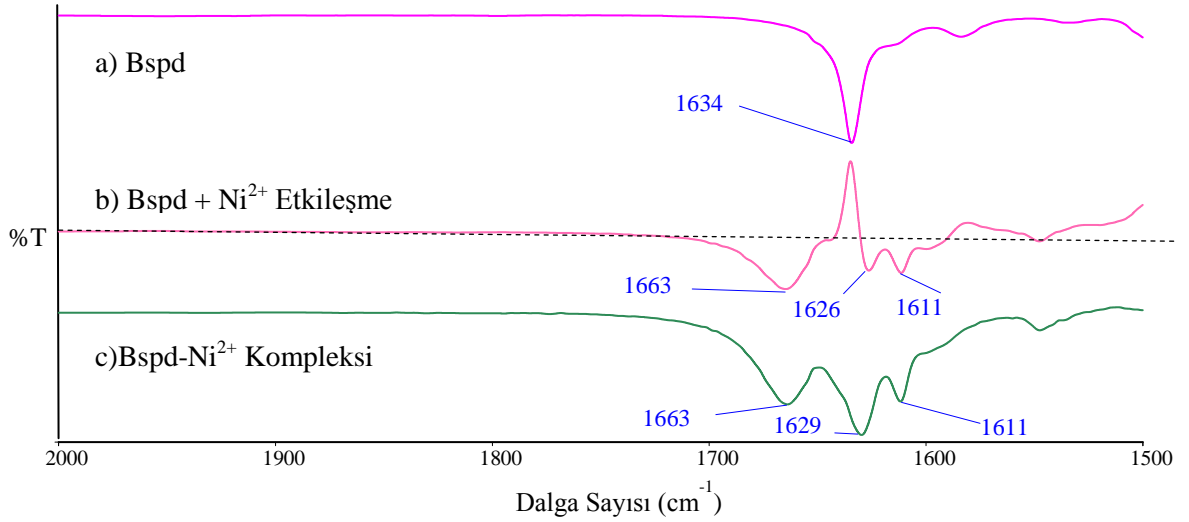
oluşturmuş bu nedenle liganta ait pikler transmittans çizgisinin üzerinde azalmış, ayrıca ortamda kompleks olduğu için komplekse ait pikler de transmittans çizgisinin altında çıkmıştır. Bspd-Cu²⁺ kompleksinin Şekil 3.7 c'deki spektrumda 1663 cm⁻¹'deki pik de metal tuzunun hidrat suyuna ait titreşimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.7: (a) Bspd ligantın, (b) ligant + Cu²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.1.2 Bspd Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

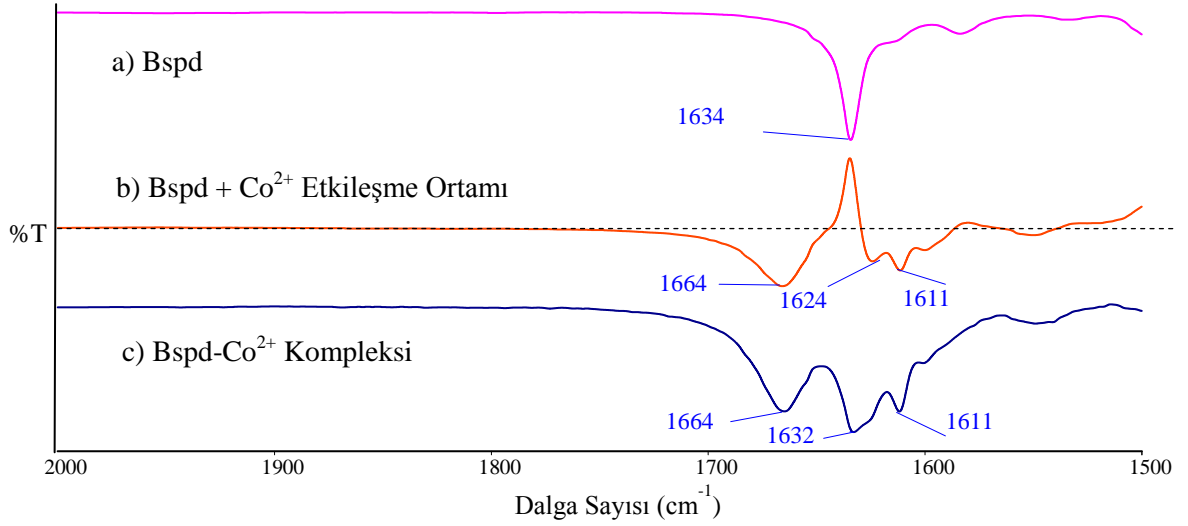
Kompleksleşmenin incelenmesi için elde edilen spektrumlar Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8 a'daki ligantın spektrumundaki pikin kaybolması ve Bspd+Ni²⁺ etkileşme ortamının spektrumunda (Şekil 3.8 b) 1626 ve 1611 cm⁻¹'de piklerin olması bununla birlikte ligant pikinin transmittans çizgisinin üzerinde azalması kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.8: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Ni²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.1.3 Bspd Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

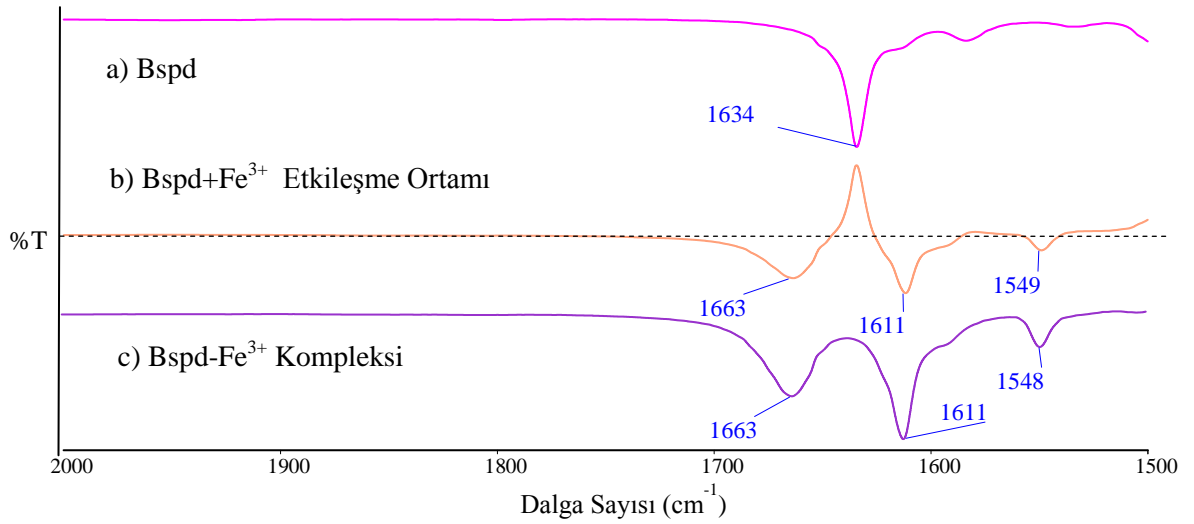
Bspd+Co²⁺ etkileşme ortamının spektrumu bspd bg'ye karşı alınmıştır (Şekil 3.9b). Bu spektrum ligantın ve ligant-Co²⁺ kompleksinin spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 3.9). Ligantın 1634 cm⁻¹'deki pikin etkileşme ortamının spektrumunda transmittans çizgisinin üstünde çıkması, 1624 ve 1611 cm⁻¹'de de piklerin oluşması kompleks oluşumunu göstermektedir.



Şekil 3.9: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Co²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.1.4 Bspd Ligantının Fe³⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Bspd ligantının ve bspd-Fe³⁺ kompleksinin metanol bg'ye karşı ve bspd-Fe³⁺ etkileşme ortamının bspd bg'ye karşı alınan spektrumları Şekil 3.10'da gösterildiği gibidir. Bspd+Fe³⁺ etkileşme ortamının spektrumunda 1611 cm⁻¹'deki pikin transmittans çizgisinin altında çıkması ve ligantın C=N'den kaynaklanan 1634 cm⁻¹'deki pikinin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması metalle bspd ligantının etkileşerek kompleks oluşturduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 3.10 b).

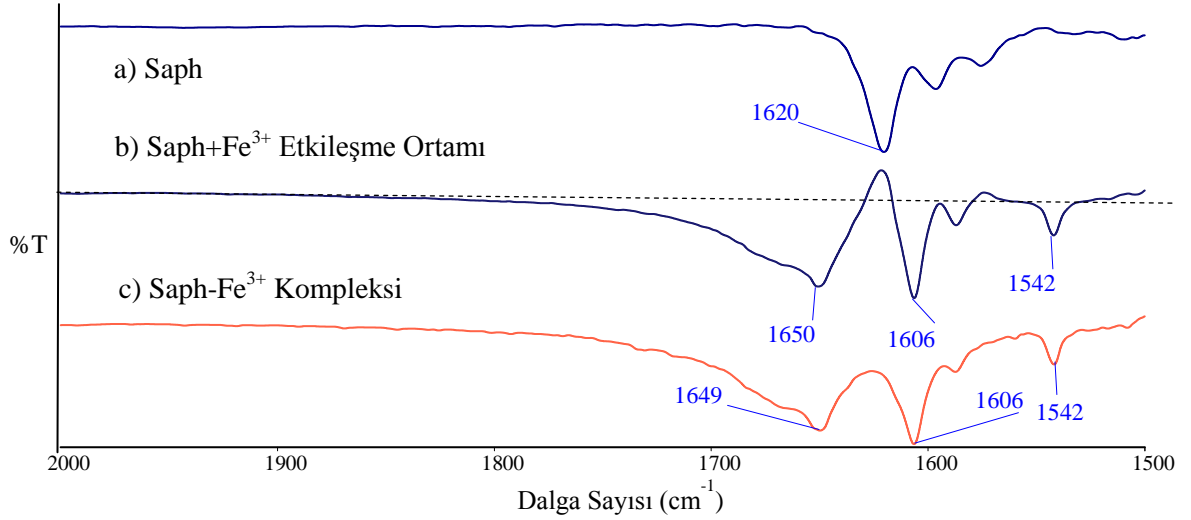


Şekil 3.10: (a) Bspd ligantının, (b) ligant + Fe^{3+} etkileşme ortamının, (c) ligant- Fe^{3+} kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.2 Saph Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

3.2.2.1 Saph Ligantının Fe^{3+} Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Bölüm 2.3.2.2'deki işlem basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen IR spektrumu Şekil 3.11'de verilmiştir. Saph ligantının spektrumunda 1620 cm^{-1} 'de C=N piki açıkça görülmektedir (Şekil 3.11 a). Saph+ Fe^{3+} etkileşme ortamının spektrumunda ise ligantın pikinin transmittans çizgisinin üzerinde çıkması ve 1606 cm^{-1} 'de pikinin transmittans çizgisinin altında çıkması kompleksleşmenin olduğu yönünde fikir vermektedir (Şekil 3.11 b).

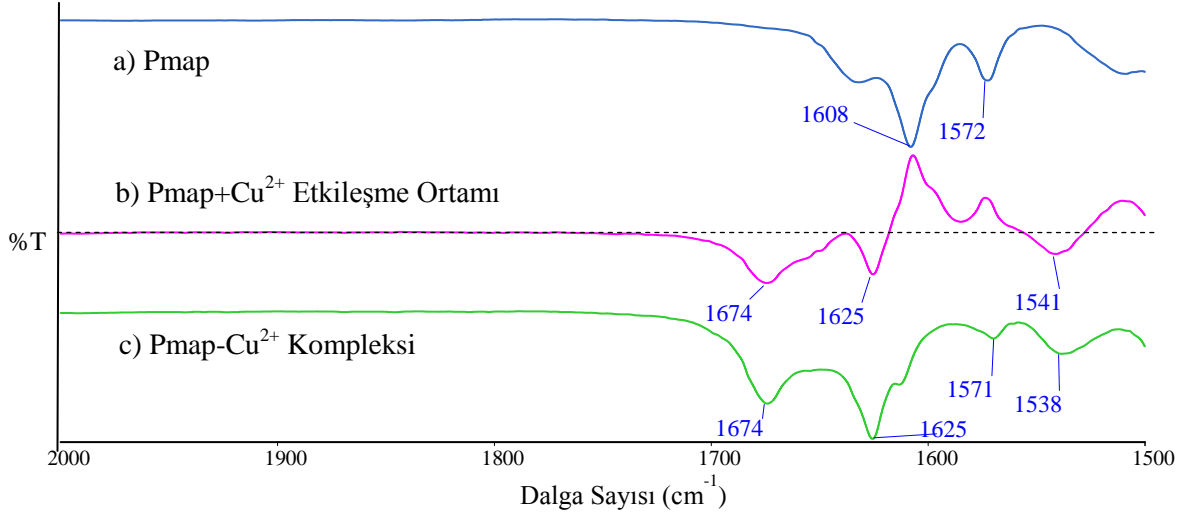


Şekil 3.11: (a) Saph ligantının, (b) ligant + Fe³⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Fe³⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.3 Pmap Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

3.2.3.1 Pmap Ligantının Cu²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

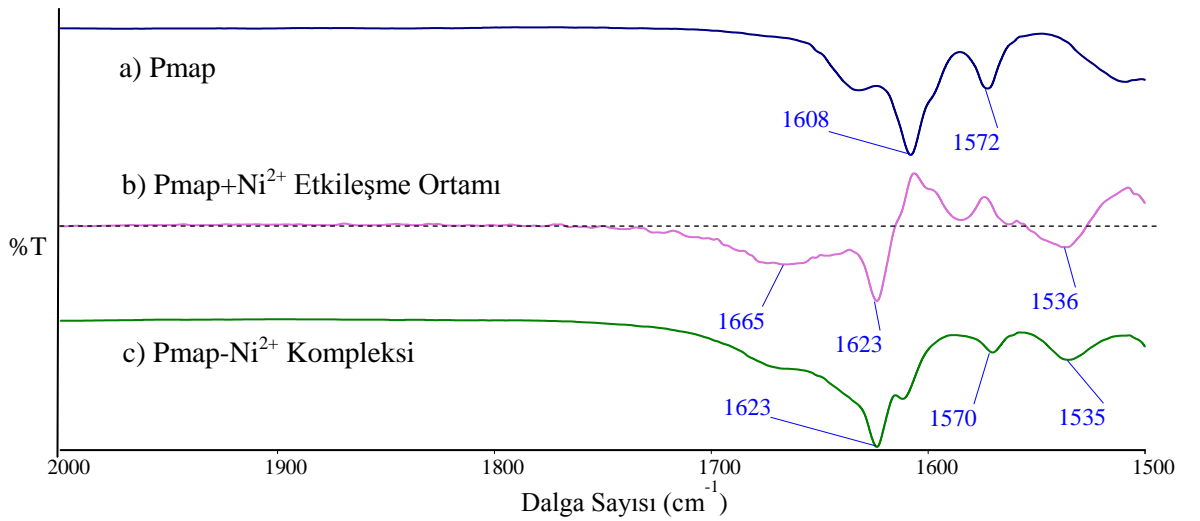
Kompleksleşmenin çözelti ortamında incelenmesi için bölüm 2.3.3.1’de anlatılan basamakların uygulanması sonucu elde edilen IR spektrumu Şekil 3.12’de verilmiştir. Şekil 3.12 a’ya bakacak olursak 1608 ve 1572 cm⁻¹’de liganttan kaynaklanan iki pik vardır. Pmap+Cu²⁺ etkileşme ortamının spektrumunda liganttan gelen piklerin transmittans çizgisi üzerinde çıkması bunun yanında da 1625 ve 1541 cm⁻¹’de kompleksten kaynaklanan pikler vardır (Şekil 3.12 b). Spektrumların karşılaştırılmasına dayanarak kompleksleşmenin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 3.12 a,b,c).



Şekil 3.12: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Cu²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.3.2 Pmap Ligantının Ni²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

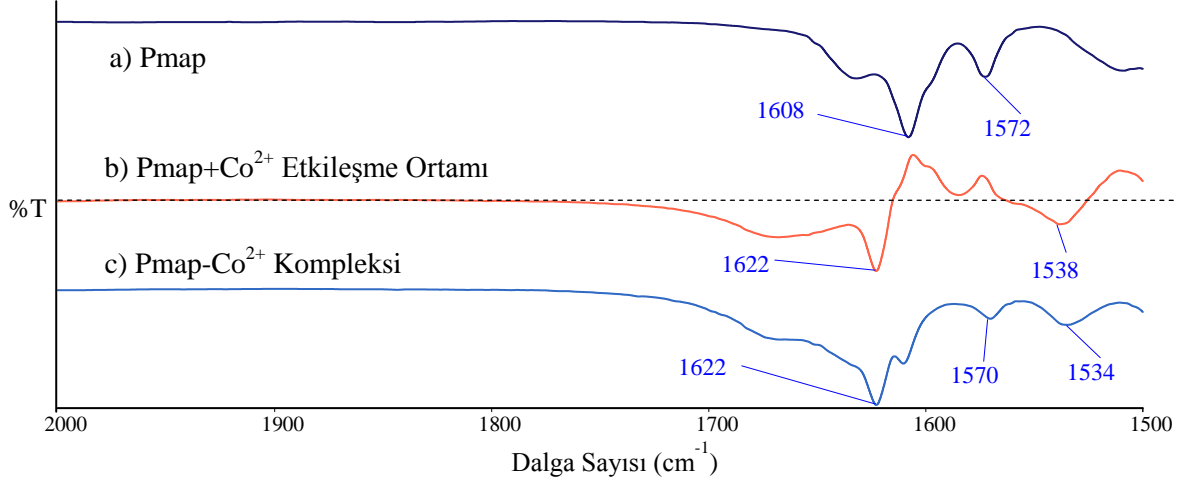
Pmap+Ni²⁺ etkileşme ortamının spektrumu incelenecek olursa 1623 ve 1536 cm⁻¹'de iki pik vardır. Ayrıca ligant spektrumundaki 1608 ve 1572 cm⁻¹'de bulunan iki pik (Şekil 3.13 a) etkileşme ortamının spektrumunda transmittans çizgisinin üzerinde çıkararak kompleksleşmenin olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 3.13 b).



Şekil 3.13: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Ni²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Ni²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.3.3 Pmap Ligantının Co²⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

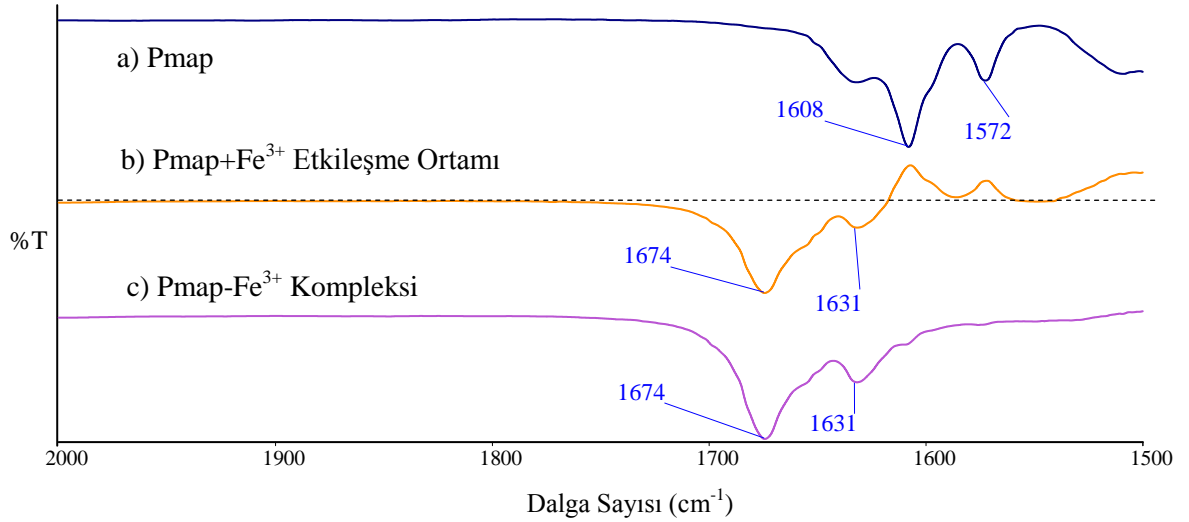
Şekil 3.14'te karşılaştırmalı olarak verilen spektrumlar incelenirse etkileşme ortamının spektrumunda 1622 ve 1538 cm⁻¹ de bulunan pikler kompleksten kaynaklanmaktadır (Şekil 3.14 b). Aynı spektrumda transmittans çizgisinin üzerinde çıkan pikler ise liganttan kaynaklanan piklerdir.



Şekil 3.14: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Co²⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

3.2.3.4 Pmap Ligantının Fe³⁺ Kompleks Oluşumunun Çözelti Ortamında FT-IR ile İncelenmesi

Pmap bg'ye karşı alınan ligant+Fe³⁺ etkileşme ortamının spektrumu, metanol bg'ye karşı alınan pmap ligantı ve kompleksinin spektrumlarıyla karşılaştırma yapılarak kompleks oluşup oluşmadığı hakkında fikir sahibi olunmuştur (Şekil 3.15). Pmap+Fe³⁺ etkileşme ortamının spektrumunda 1631 cm⁻¹'deki pikin transmittans çizgisinin altında çıkması ve liganttan kaynaklanan 1608 ve 1572 cm⁻¹'deki piklerin de transmittans çizgisinin üzerinde çıkması kompleksleşme tepkimesinin olduğunu göstermektedir (Şekil 3.15 b).



Şekil 3.15: (a) Pmap ligantının, (b) ligant + Fe³⁺ etkileşme ortamının, (c) ligant-Fe³⁺ kompleksinin metanoldeki FT-IR spektrumları

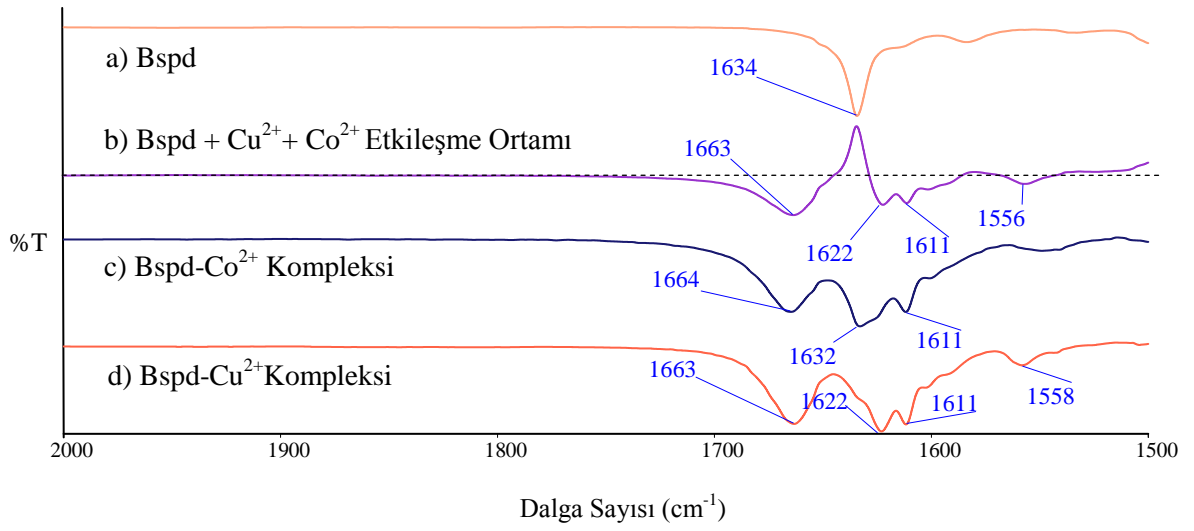
3.3 Sentezlenen Ligantların Kompleks Oluşturmadaki Metal İyonu Seçiciliğinin Sıvı Hücrede FT-IR ile Belirlenmesi

3.3.1 Bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

3.3.1.1 Bspd Ligantının Cu²⁺ ve Co²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Bspd ligantının metallerle etkileşimi esnasında seçilen metal iyonunu tespit etmek için bölüm 2.4.1.1’de verilen işlem basamakları uygulanır. Bspd ligantının, ligant-Cu²⁺ kompleksinin ve ligant-Co²⁺ kompleksinin metanol bg’ye karşı IR spektrumları (Şekil 3.16 a,c,d) alındıktan sonra bspd ligantı bg olarak okutulur. İçerisinde metanol, Cu²⁺ ve Co²⁺ bulunan deney tüpüne bspd ligantı eklenerek çözeltinin bspd bg’ye karşı IR spektrumu alınır (Şekil 3.16 b). Spektrumlar karşılaştırılırsa etkileşme ortamının spektrumunda transmittans çizgisinin altında 1622 ve 1611 cm⁻¹’deki pikler görülmektedir. Bu piklerin bspd-Cu²⁺ kompleksinin pikleriyle örtüşmesi bspd ligantının kompleks yaparken Cu²⁺ metal iyonunu seçtiğini

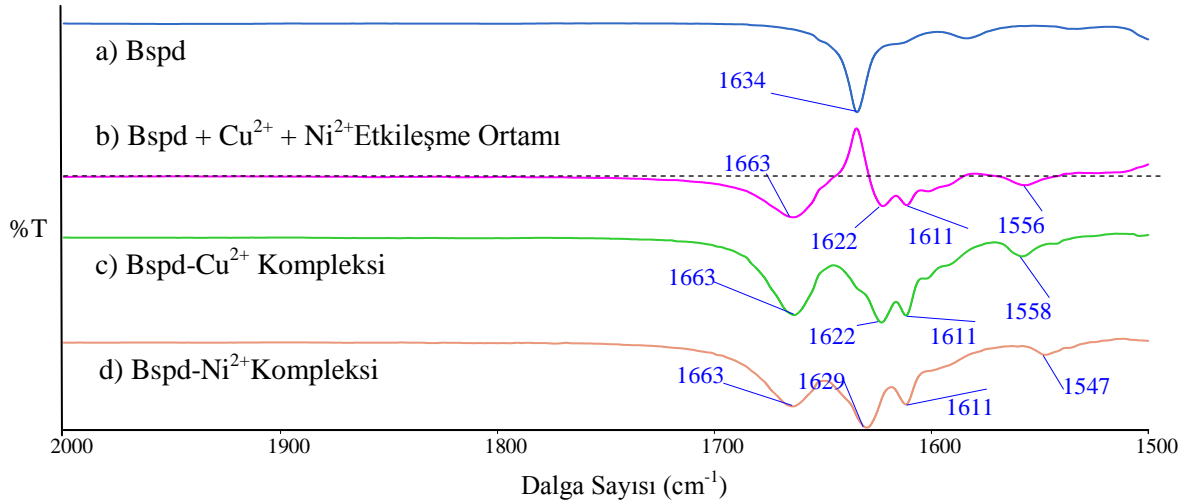
göstermektedir. Ayrıca etkileşme ortamının spektrumunda ligant pikleri transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 3.16: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu²⁺ + Co²⁺ karışımının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Cu²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.1.2 Bspd Ligantının Cu²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

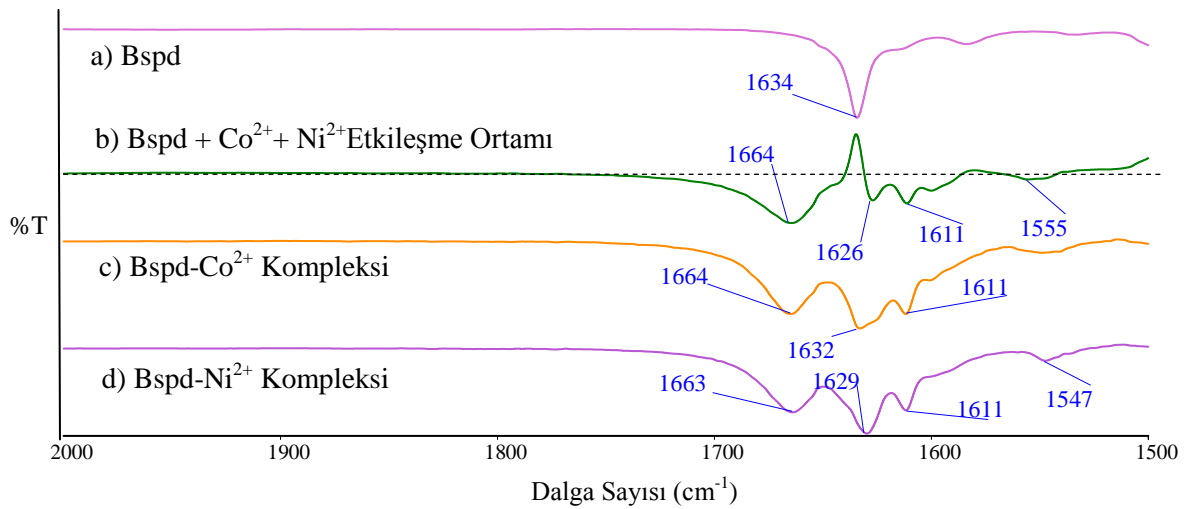
Çözelti ortamında bspd ligantının metal seçiciliğini belirlemek için bölüm 2.4.1.2'de anlatılan işlemler yapılır. İşlemler sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekil 3.17 b'ye bakılırsa 1622 ve 1611 cm⁻¹'deki pikler bspd-Cu²⁺ kompleksinin pikleriyle uyumludur. Buna bakarak bspd ligantının kompleks oluşumunda Cu²⁺ iyonunu Ni²⁺ iyonuna tercih ettiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3.17: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu²⁺ + Ni²⁺ karışımının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.1.3 Bspd Ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

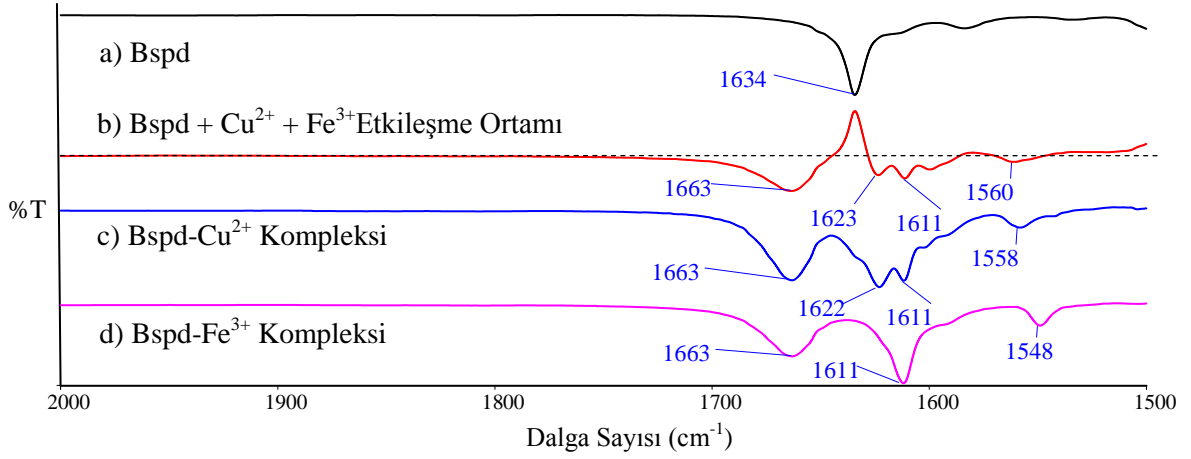
Şekil 3.18 incelenecek olursa kompleksleşme için seçilen metalin belirlenmesinde bspd ligantı, bspd-Co²⁺, bspd-Ni²⁺ ve bspd+Co²⁺+Ni²⁺ etkileşme ortamının spektrumları kullanılmıştır. Etkileşme ortamının spektrumunda 1626 ve 1611 cm⁻¹'de iki tane pik vardır. Bspd ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ seçimliliği çok açık değildir.



Şekil 3.18: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co²⁺ + Ni²⁺ karışımının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.1.4 Bspd Ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Bspd ligantı bg olarak okutulur. Metanol, Cu^{2+} ve Fe^{3+} çözeltileri bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine ligant çözeltisi eklenerek oluşan karışımın IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamının spektrumuna bakıldığında 1623 ve 1611 cm^{-1} 'de iki tane pik görülmektedir. Bu pikler komplekslerin pikleriyle karşılaştırıldığında bspd ligantının kompleks oluşumunda Cu^{2+} metal iyonunu seçtiği anlaşılmaktadır.



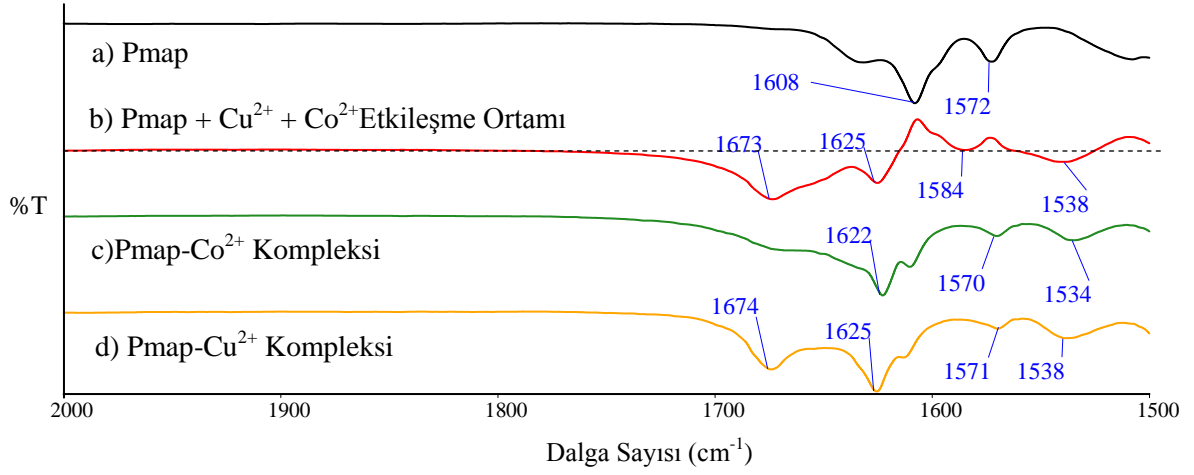
Şekil 3.19: (a) Bspd ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu^{2+} + Fe^{3+} karışımının, (c) ligant- Cu^{2+} kompleksinin, (d) ligant- Fe^{3+} kompleksinin IR spektrumları

3.3.2 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) Ligantının Bazı Geçiş Metalleri ile Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

3.3.2.1 Pmap Ligantının Cu^{2+} ve Co^{2+} Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Pmap ligantının kompleks oluşturmadaki metal seçimliliğini çözelti ortamında belirlemek için bölüm 2.4.2.1'de anlatılan işlemler uygulanır. Pmap ligantı bg olarak okutulduktan sonra içerisinde pmap, metanol, Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonları bulunan homojen karışımın IR spektrumu alınır (Şekil 3.20 b). Elde edilen diğer spektrumlarla karşılaştırma yapılır. Etkileşme ortamının spektrumunda 1625 cm^{-1}

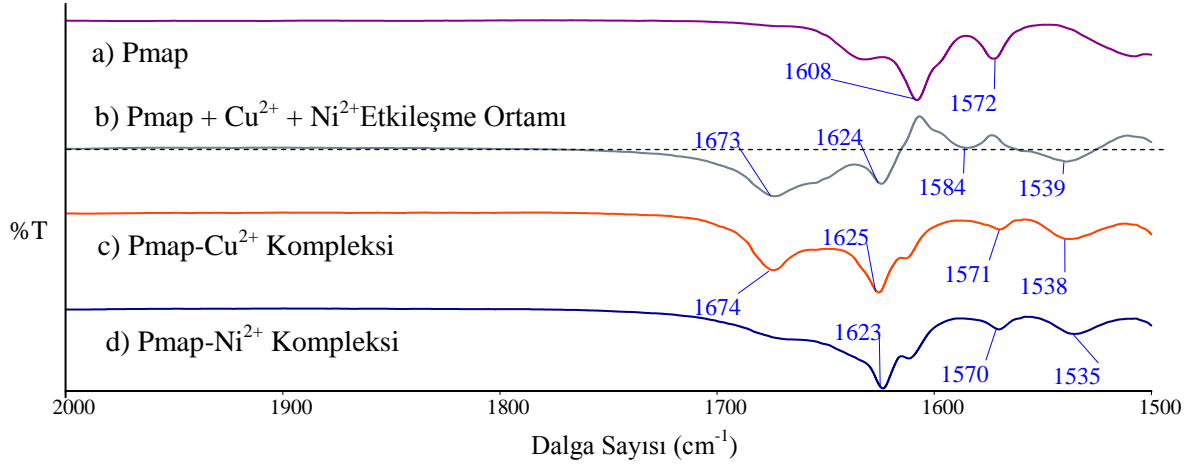
deki pik pmap-Cu²⁺ kompleksinin pikiyle örtüştüğü için pmap ligantının kompleks oluşumunda Cu²⁺ metal iyonunu Co²⁺ metal iyonuna göre öncelikli olarak seçtiği açıktır.



Şekil 3.20: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu²⁺ + Co²⁺ karışımının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Cu²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.2.2 Pmap Ligantının Cu²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

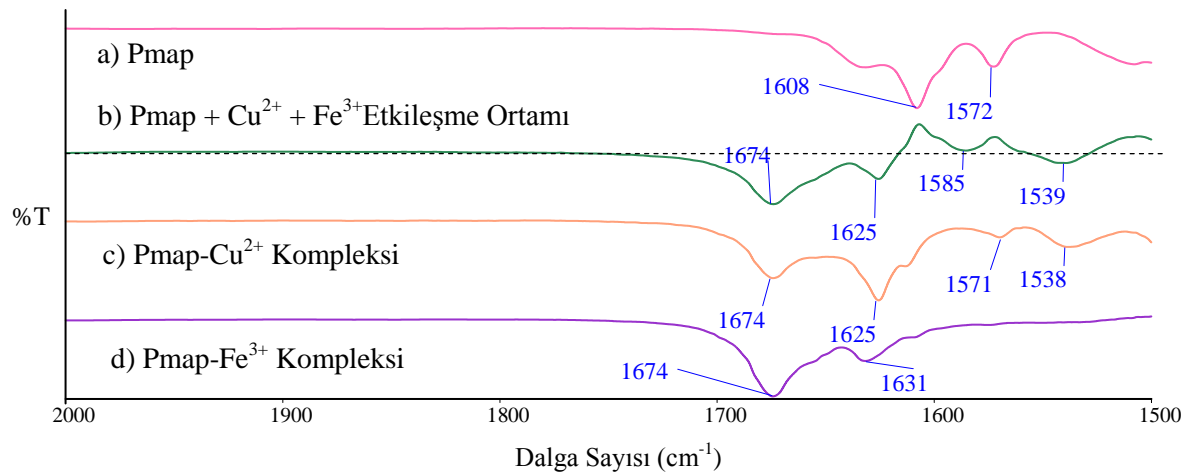
Pmap ligantının metal seçiciliğinin incelemek için elde edilen spektrumlar Şekil 3.21'de verilmiştir. Pmap ligantı bg okutulurak liganttan gelecek bütün titreşimler yok sayılmış olur. Ardından içerisinde metanol, Cu²⁺ ve Ni²⁺ bulunan karışım üzerine ligant çözeltisinden eklenir. Karışımın IR spektrumu incelenecek olursa 1624 cm⁻¹'de bir pik görülür (Şekil 3.21 b). Bu pik komplekslerin spektrumlarıyla (Şekil 3.21 c,d) karşılaştırıldığında ortamda hem pmap-Cu²⁺ hem de pmap-Ni²⁺ kompleksinin olduğu ortaya çıkmaktadır. Çünkü etkileşme ortamında görülen pik her iki kompleksin titreşim piklerinin ortasında çıkmıştır. Pmap ligantının kompleks oluşumu için Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonları seçimliliği belirgin değildir.



Şekil 3.21: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu²⁺ + Ni²⁺ karışımının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.2.3 Pmap Ligantının Cu²⁺ ve Fe³⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

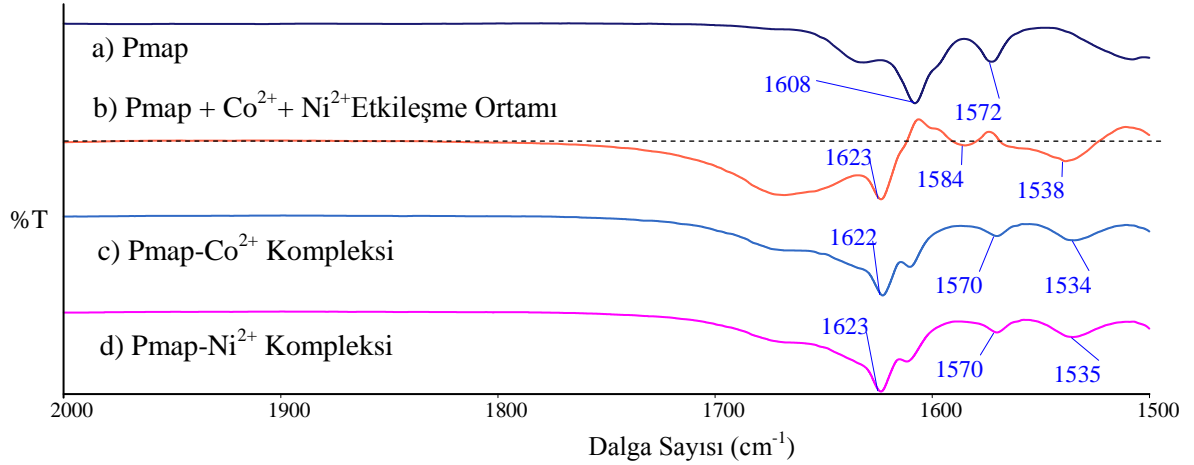
Pmap ligantının, pmap-Cu²⁺ kompleksinin ve pmap-Fe³⁺ kompleksinin spektrumları metanol bg'ye karşı alınmıştır (Şekil 3.22 a,c,d). Daha sonra bu spektrumlar pmap bg'ye karşı alınan etkileşme ortamı spektrumuyla karşılaştırılır (Şekil 3.22 b). Etkileşme ortamının spektrumundaki 1625 cm⁻¹'deki pik pmap-Cu²⁺ kompleksinin pikiyle aynı çıktığı için pmap ligantının kompleks oluşturma için Cu²⁺ iyonunu seçtiğini göstermektedir.



Şekil 3.22: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Cu²⁺ + Fe³⁺ karışımının, (c) ligant-Cu²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Fe³⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.2.4 Pmap Ligantının Co²⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

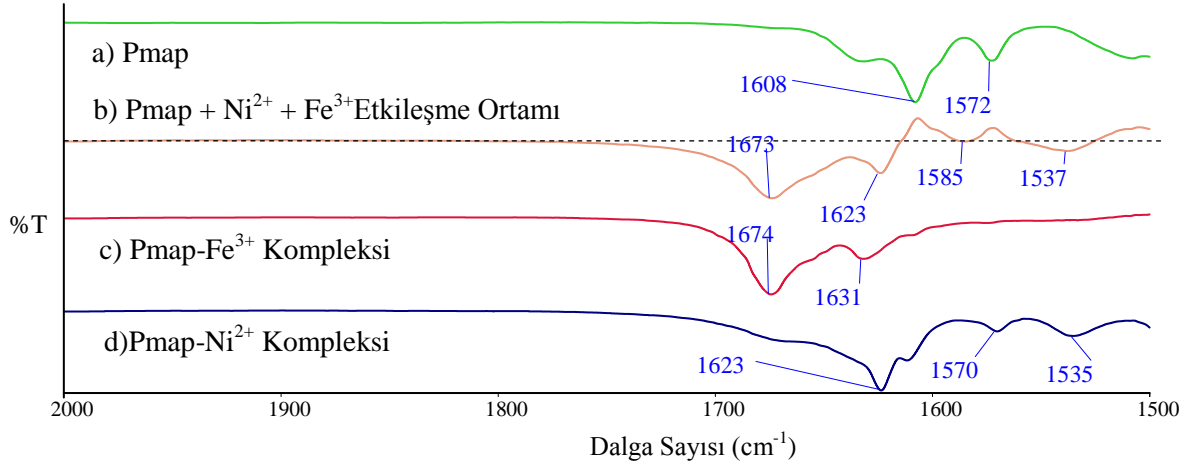
Şekil 3.23 b incelenecek olursa etkileşme ortamının spektrumunda 1623 cm⁻¹'deki pik pmap-Ni²⁺ kompleksinin pikiyile örtüşdüğü için pmap ligantı kompleks oluşumunda Ni²⁺ iyonunu Co²⁺ iyonuna göre öncelikli olarak seçmektedir.



Şekil 3.23: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Co²⁺ + Ni²⁺ karışımının, (c) ligant-Co²⁺ kompleksinin, (d) ligant-Ni²⁺ kompleksinin IR spektrumları

3.3.2.5 Pmap Ligantının Fe³⁺ ve Ni²⁺ Kompleksleşmelerinde Seçimlilik

Pmap ligantı bg olarak okutulur. Metanol, Ni²⁺ ve Fe³⁺ çözeltileri bir deney tüpünde karıştırılır. Üzerine ligant çözeltisi eklenerek oluşan karışımın IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamının spektrumuna bakıldığında 1623 cm⁻¹'de bir tane pik görülmektedir. Bu pikler komplekslerin pikleriyle karşılaştırıldığında pmap ligantının kompleks oluşumunda Ni²⁺ metal iyonunu seçtiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.24: (a) Pmap ligantının, (b) ligant bg'lu ligant + Fe^{3+} + Ni^{2+} karışımının, (c) ligant- Fe^{3+} kompleksinin, (d) ligant- Ni^{2+} kompleksinin IR spektrumları

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

FT-IR spektroskopisi organik ve anorganik bileşiklerinin yapı tayininde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu çalışmada metal-ligant etkileşimini çözelti ortamında incelemek için daha önce geliştirilen background tanımlama yöntemi kullanılmıştır [59].

Bu yöntemin temelinde de background okutma mantığı vardır. Bg okutmadaki amaç analiz edilecek madde dışındaki bütün etkenleri (çözücü, nem, CO₂, hava) yok sayarak onlardan gelebilecek etkileri sıfırlamaktır. Reaksiyona giren bileşenlerden birinin bg tanımlanması ile normal şartlarda çok hızlı gerçekleşen reaksiyonlardaki değişimleri izlemek mümkün olmuştur. Bu çalışmada ligant çözeltisi bg olarak okutulduktan sonra çözelti ortamındaki metal-ligant etkileşimleri incelenmiştir. Sentezlenen bis-(salisilaldehit)-1,3-propilendiimin (bspd), N-salisiliden-2-aminofenol (saph) ve 2-(2'-piridilmetilenamino)piridin (pmap) ligantlarının Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Fe(III) metalleri ile kompleksleşmeleri metanol ortamında çalışılmıştır.

4.1 Sentezlenen Ligantların Metanol İçinde Çeşitli Metallerle Kompleksleşmesinin İncelenmesi

Metal-ligant etkileşme ortamının IR spektrumları ligant çözeltisi bg tanımlanarak alındığı için klasik IR spektrumlarından farklı spektrumlar elde edilmiştir. Ligant çözeltisi bg okutulduğu için liganttan kaynaklanan pikler transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken oluşan komplekse ait pikler ise transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu yöntemin avantajı oluşan üründen ve azalan giriş maddelerinden kaynaklanan piklerin birbiriyle karışmasını engellemesi ve analizin mümkün oldukça kolay yapılmasıdır.

Bspd ligantı ile Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ve Fe³⁺ metal iyonlarının kompleksleşmeleri IR spektrofotometresi kullanılarak metanol çözücüsü içerisinde incelenmiştir.

İlk olarak bspd ligantı bg olarak okutulmuştur. Bspd ligantının metanol çözeltisi bg tanımlandıktan sonra bspd-Cu²⁺ karışımının IR spektrumu alınır. Liganta ait 1634 cm⁻¹'deki pik transmitans çizgisinin üstünde çıkarken komplekse ait 1622 ve 1611 cm⁻¹'deki pikler transmitans çizgisinin altında çıkmıştır. Bu da bspd ile Cu²⁺ iyonunun metanol içerisinde kompleksleşme verdiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3.7).

Bspd-Co²⁺ kompleksleşmesini incelemek için de bspd ligantı bg okutulduktan sonra bspd-Co²⁺ karışımının IR spektrumu alınır. 1634 cm⁻¹'deki liganta ait titreşim pikleri transmitans çizgisinin üzerinde çıkarken bunun yanında 1624 ve 1611 cm⁻¹ de komplekse ait titreşim pikleri transmitans çizgisinin aşağısında çıkmıştır. Bunun sonucunda bspd ligantının Co²⁺ iyonu ile kompleks oluşturduğu söylenebilir (Şekil 3.9).

Aynı şekilde ligantın Ni²⁺ ile olan kompleksleşmesi bspd ligantı bg olarak okutulduktan sonra incelenmiştir. Ni²⁺ iyonunun metanol çözeltisi üzerine ligant çözeltisinin eklenmesiyle oluşan karışımın IR spektrumu alınır. Karışımın spektrumunda liganttan kaynaklanan 1634 cm⁻¹'deki pik transmitans çizgisinin üstünde çıkarken 1626 ve 1611 cm⁻¹'deki kompleksten kaynaklanan iki pik ise transmitans çizgisinin altında çıkarak kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.8).

Bspd ligantının Fe³⁺ iyonu ile olan kompleksleşmesini incelemeyen önce ligant bg olarak okutulur. Sonra Fe³⁺-bspd karışımının spektrumu alınarak spektrumlar karşılaştırılır. 1634 cm⁻¹ de ligantın piki transmitans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Bununla birlikte 1611 cm⁻¹ de bulunan bspd-Fe³⁺ kompleksine ait pikin transmitans çizgisinin altında çıkması kompleksleşmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3.10).

Saph ligantının Cu²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarıyla kompleksleşmesi metanol içerisinde çözeltileri hazırlanarak FT-IR'de incelenmiştir. Öncelikle saph ligantı bg olarak okutulmuştur.

Saph bg olarak okutulduktan sonra Cu^{2+} metal iyonunun çözeltisi üzerine ligant çözeltisi eklenmiştir. Karışım olur olmaz çökelme gerçekleştiği için saph ligantının Cu^{2+} iyonuyla olan kompleksleşmesi çözelti ortamında incelenememiştir.

Saph ligantının Fe^{3+} ile metanoldeki kompleksleşmesi de saph ligantı bg tanımlanarak belirlenmiştir. Saph çözeltisi bg tanımlandıktan sonra saph ve Fe^{3+} içeren karışım sıvı hücresinde okutulmuştur. Saph bg tanımlandığı için kompleks oluştuktan sonra saph ligantına ait 1620 cm^{-1} 'deki titreşim transmittans çizgisinin üzerinde çıkmıştır. Oluşan Fe^{3+} -saph kompleksinin piki ise 1606 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Sonuç olarak saph ligantı ile Fe^{3+} metal iyonu metanolde kompleks oluşturmaktadır (Şekil 3.11).

Pmap ligantı ile Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metallerinin kompleksleşmeleri IR spektrofotometresi yardımıyla metanol çözücüsü içinde incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak pmap ligantının metanol çözeltisi bg tanımlanmıştır.

Pmap ligantının metanol çözeltisi bg tanımlandıktan sonra Cu^{2+} pmap içeren karışımın IR spektrumu alınarak kompleksleşme incelenmiştir. Pmap ligantına ait 1608 ve 1572 cm^{-1} 'deki C=N pikleri transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermiş oluşan pmap- Cu^{2+} kompleksine ait 1625 cm^{-1} 'deki pikin ise transmittans çizgisinin altında pik vermiştir. Bu da Cu^{2+} metaliyle pmap ligantının metanol çözücüsü içinde kompleks oluşturduğu sonucunu vermektedir (Şekil 3.12).

Pmap ligantının Co^{2+} ile metanoldeki kompleksleşmesi de pmap ligantı bg tanımlanarak belirlenmiştir. Pmap çözeltisi bg tanımlandıktan sonra pmap ve Co^{2+} içeren karışım sıvı hücresinde okutulmuştur. Pmap bg tanımlandığı için kompleks oluştuktan sonra pmap ligantına ait 1608 ve 1572 cm^{-1} 'deki titreşimler transmittans çizgisinin üstünde çıkmıştır. Oluşan Co^{2+} -pmap kompleksinin pikleri ise 1622 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Sonuç olarak pmap ligantı ile Co^{2+} metal iyonu metanol içerisinde kompleks oluşturmaktadır (Şekil 3.14).

Pmap ligantının Ni^{2+} iyonu ile olan kompleksleşmesini incelemeye önce ligant bg olarak okutulur. Sonra Ni^{2+} -pmap karışımının spektrumu alınarak spektrumlar karşılaştırılır. Pmap ligantına ait 1608 ve 1572 cm^{-1} 'deki C=N pikleri transmittans çizgisinin üzerinde pikler vermiş oluşan pmap- Ni^{2+} kompleksine ait 1623

cm^{-1} 'deki pikin ise transmittans çizgisinin altında pik vermesi kompleksleşmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3.13).

Pmap ligantının Fe^{3+} ile metanoldeki kompleksleşmesi de pmap ligantı bg tanımlandıktan sonra Fe^{3+} ile pmap ligantı karışımının IR cihazında okutulması ile belirlenmiştir. Pmap ligantına ait 1608 ve 1572 cm^{-1} 'deki titreşimler transmittans çizgisinin üzerinde pikler verirken pmap- Fe^{3+} kompleksine ait 1631 cm^{-1} 'deki pik ise transmittans çizgisinin altında pik vermiştir. Bu sonuç pmap ligantı ile Fe^{3+} metalinin metanol içerisinde kompleks oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 3.15).

4.2 Bspd ve Pmap Ligantlarının Metanol İçerisindeki Kompleksleşmelerinde Metal Seçiciliklerinin İncelenmesi

Bspd ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonlarından kompleks oluşturmak için hangisini seçeceği yukarıda anlatılan yöntemle ikili metal iyonu karışımları oluşturularak incelenmiştir.

Bunun için öncelikle bspd ligantı bg olarak kaydedilmiştir. Daha sonra derişimleri 0.1 M olan Cu^{2+} ve Co^{2+} çözeltileri üzerine aynı derişimdeki bspd ligantının çözeltisi eklenir. Elde edilen karışımın IR spektrumu alınmıştır. Bu spektrum incelendiğinde ortamdaki kompleksten kaynaklanan 1622 ve 1611 cm^{-1} 'deki iki pik ligantın kompleks oluşumunda Cu^{2+} iyonunun öncelikli olarak seçtiğini göstermektedir (Şekil 3.16).

Bspd ligantı bg okutulduktan sonra eşit konsantrasyonlardaki Cu^{2+} , Ni^{2+} ve bspd ligant karışımının IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamının spektrumundaki 1622 ve 1611 cm^{-1} 'deki pikler ligantın kompleks oluşturmak için yine Cu^{2+} iyonunu seçtiğini ortaya koyar (Şekil 3.17).

Bspd ligantının metanol içinde Co^{2+} ve Ni^{2+} metalleri arasındaki seçiciliği de yine aynı yöntem kullanılarak incelenmiştir. Bspd ligantı bg tanımlandıktan sonra derişimleri aynı olan bspd + Co^{2+} + Ni^{2+} içeren karışımın IR spektrumu alınmıştır. Alınan spektrumda 1626 ve 1611 cm^{-1} 'de pikler mevcuttur. Bu da bspd ligantının

Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarından hangisini öncelikli olarak seçerek kompleks yaptığını tam olarak ortaya koymamaktadır (Şekil 3.18).

Bspd ligantının metanoldeki Cu^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonları arasındaki seçiciliği de yukarıdaki paragrafta anlatıldığı gibi yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde ortamda oluşan komplekse ait 1623 ve 1611 cm^{-1} 'de pikler görülmüş ve bspd ligantının Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonlarından öncelikli olarak Cu^{2+} ile kompleks yaptığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.19).

Pmap ligantının Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonlarından metanol içinde kompleks oluşturmak için hangisini seçeceğini belirlemek için ikili metal iyonu karışımları oluşturularak aynı yöntemle incelenmiştir.

Pmap ligantı bg okutulduktan sonra eşit konsantrasyonda Cu^{2+} , Co^{2+} ve pmap içeren karışımın IR spektrumu alınır. Ortamdaki kompleksin piki 1625 cm^{-1} de çıkmıştır. Buna göre pmap ligantı metanollü ortamda kompleks oluşumunda Cu^{2+} iyonunu Co^{2+} 'ya göre seçmektedir (Şekil 3.20).

Aynı işlemler uygulanarak Cu^{2+} ve Ni^{2+} seçimliliği incelenmiştir. Ortamın spektrumuna bakıldığında ortamda oluşan komplekslerin her iki metal kompleksini de içerdiği anlaşılmıştır. Ortamdaki komplekslerden kaynaklanan pikin 1624 cm^{-1} 'de çıkması her iki kompleksin de ortamda mevcut olduğuna işarettir. Çünkü 1624 cm^{-1} 'deki pik 1623 cm^{-1} 'deki Ni^{2+} ve 1625 cm^{-1} 'deki Cu^{2+} kompleks piklerinin üst üste çakışmasıyla oluşan piktir. Pmap ligantının metanol çözücüsü içinde Cu^{2+} ve Ni^{2+} metallerinden herhangi birine karşı kompleksleşme için seçimliliği yoktur (Şekil 3.21).

Pmap ligantının metanoldeki Cu^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonları arasındaki seçiciliği de metanol içerisinde çözelti ortamında incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde ortamda oluşan komplekse ait 1625 cm^{-1} 'de pik görülmüş ve pmap ligantının Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarından öncelikli olarak Cu^{2+} ile kompleks yaptığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.22).

Pmap ligantı bg okutulduktan sonra eşit konsantrasyonlardaki Co^{2+} , Ni^{2+} ve bspd ligant karışımının IR spektrumu alınır. Etkileşme ortamının spektrumundaki

1623 cm^{-1} 'deki pik ligantın kompleks oluşturmak için Ni^{2+} metal iyonunu seçtiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3.23).

Son olarak pmap ligantının Ni^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonları arasındaki seçimliliği incelenmiştir. Ni^{2+} , Fe^{3+} ve metanol bulunan ortama pmap ligantı çözeltisi eklenerek elde edilen karışımın IR spektrumu alınır. Spektrumda oluşan kompleksten kaynaklanan 1623 cm^{-1} 'deki Ni^{2+} kompleksinin piki görülmektedir. Buna göre pmap ligantı metanol içerisinde kompleks oluştururken Ni^{2+} metal iyonunu Fe^{3+} iyonuna göre öncelikli olarak seçmektedir (Şekil 3.24).

Bspd ve pmap ligantları için seçimlilik sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Bspd ve pmap ligantlarının metanol içerisindeki metal seçimlilikleri

<i>Bspd Ligantının Seçimliliği</i>		<i>Pmap Ligantının Seçimliliği</i>	
Etkileşme Ortamları	Seçilen Metal	Etkileşme Ortamları	Seçilen Metal
$\text{Cu}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} - \text{Co}^{2+}$	Cu^{2+}
$\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	belirsiz
$\text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	belirsiz	$\text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	Ni^{2+}
$\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	Cu^{2+}
		$\text{Ni}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$	Ni^{2+}

Anorganik kimya ve koordinasyon kimyası çalışan araştırmacıların karşılaştıkları sıkıntılarının başında katı kompleks elde etmek ve bu kompleksin saflaştırılması gelmektedir. Ayrıca katı komplekslerin genellikle tek kristal olarak elde edilmesi istenmektedir. Bunun sebebi ise tek kristal yapıların X-Ray ile karakterizasyonunun çok kolay olmasıdır [65,66]. Ekseriyetle çözelti ortamında oluşan komplekslerin tek kristalini elde etmek zor olmaktadır. Fakat kompleksleşmenin çözelti ortamında gerçekleştiği açıklanabilirse katı kompleks elde etme zorunluluğu da ortadan kalkar. Ayrıca çözelti ortamında yapılan kompleksleşme izlenip katı kompleks elde edilip edilemeyeceği hakkında yorum yapmak mümkün olabilir. Bu yüzden çözelti ortamında kompleksleşmenin izlenmesi çalışması önem kazanmaktadır.

Sentezlenen ligantlar ve kullanılan metal iyonları bu zamana kadar çalışılabilen maddelerdir. Bu çalışmayı farklı kılan ise kullanılan yöntemin farklı olmasıdır. Bu yöntemin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- ✚ Ligant çözeltisi bg olarak kaydedildiği için çözücünden ve liganttan gelebilecek titreşim pikleri sıfırlanmış olur.
- ✚ Ortam spektrumunda ligant pikleri transmittans çizgisinin üstünde çıkarken oluşan ürünün pikleri transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır. Böylece hem ligantın ortamda azaldığı hem de reaksiyonunu gerçekleştiği bu spektrumdan anlaşılabilir.
- ✚ Reaksiyon esnasında oluşan ürünü saflaştırmaya gerek kalmadan IR spektrumu alınmış olur.
- ✚ IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi edinilebilir [21].

5. KAYNAKLAR

- [1] Tilahun, T., “Synthesis and Characterization of Metal Complex with Ninhydrin and O-Phenylenediamine Derivative”, MSc Thesis, *Addis Ababa University School of Graduate Studies*, Addis Ababa, (2007).
- [2] Mohamed, G. G., Omar, M. M. and Hindy, A. M., “Metal complexes of Schiff bases: preparation, characterization, and biological activity”, *Turk J. Chem.*, 30, 361-382, (2006).
- [3] Yorulmaz, E., “Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara Üniversitesi*, Ankara, (2005).
- [4] West, D. X. and Pannel, L. K., “Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine *N*-oxide. II. The ⁴*N*-dimethyl derivative”, *Transition Met. Chem.*, 14, (6), 457-462, (1989).
- [5] Scovill, J. P., Klayman, D. L. and Franchino, C. F., “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents”, *J. Med. Chem.*, 25, (10), 1261-1264, (1982).
- [6] Şenyüz, N., “Yeni Schiff Baz Ligantları ve Bunların Bazı Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, Samsun, (2008).
- [7] Prakash, A. and Adhikari, D., “Application of Schiff bases and their metal complexes - A Review”, *International Journal of ChemTech Research*, 3, (4), 1891-1896, (2011).
- [8] Tuna, S., “Süstitüe İmin Bileşikleri ve Bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Fırat Üniversitesi*, Elazığ, (2004).
- [9] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organik Kimya*, (Çev Eds: G. Okay ve Y. Yıldırım), Literatür Yayıncılık, 596-598, (2002).

- [10] Zeishen, W., Zigi, G. and Zhenhuan, Y., "Synthesis, characterization and anticancer activity of L-alanine Schiff base complexes of copper (II), zinc(II), and cobalt (II)", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 20, (3), 335-344, (1990).
- [11] Abbaspour, A., Esmailbeig, A.R., Jarrahpour, A.A., Khajeh, B. and Kia, R. *Talanta*, 58, (2), 397-403, (2002).
- [12] Parsons, A.F., *Keynotes in Organic Chemistry*, Oxford:Blackwell Science Ltd., 121, (2003).
- [13] Warren, S., *Chemistry of The Carbonyl Group*, Great Britain: John Wiley and Sons, (1997).
- [14] Parsons, A.F., *Keynotes in Organic Chemistry*, Oxford:Blackwell Science Ltd., 125-130, (2003).
- [15] Hornback, J.M., *Organik Chemistry*, USA: Thomson Books/Cole, 168, (2006).
- [16] Finar, I.L., *Organic Chemistry*, 1, Great Britain: Richard Clay and Company Ltd. LONGMAN, 313, (1963).
- [17] Solomons, G. and Fryhle, C., *Organic Chemistry*, USA: John Wiley and Sons. Inc., 912-915, (2011).
- [18] Tezbaşaran, E., "Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücresinde İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir, (2011).
- [19] Mcmurry, J., *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 941, (1996).
- [20] Hornback, J.M., *Organic Chemistry*, Thomson Brooks/Cole, 766, (2006).
- [21] Turhan, O., "Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FT-IR İle Eşzamanlı İncelenmesi", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2008).

- [22] Clayden, J., *Organic Chemistry*, Oxford: University Press, 349, (2001).
- [23] Schiff, H., “Untersuchungen über Salicin derivate”, *Liebigs Annlen der Chemie*, 150, (2), 193-200, (1869).
- [24] Pfeiffer, P., Hesso, T., Pfitzner, H., School, W. and Thielert, H., “Innere Komplexalze der Aldimun und Azzoreihe”, 149, 217-296, (1937).
- [25] Koç, Z.E., “Schiff Bazları Sentezleri ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi*, Konya, (2001).
- [26] Canel, E., “Schiff Bazları ve Bunların Geçiş Elementleriyle Verdikleri Komplekslerin Dissosiyasyon Sabitlerinin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara Üniversitesi*, Ankara, (1988).
- [27] Bekaroğlu, Ö., *Koordinasyon Kimyası*, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, (1972).
- [28] Gündüz, T., *Koordinasyon Kimyası*, 3. Baskı Gazi Kitapevi, (2005).
- [29] Huheey, J.E., Keither, R.L., *Inorganik Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, (1993).
- [30] Ölmez, H., Yılmaz, V.T., *Anorganik Kimya*, Üçüncü Baskı, Otak Form Ofset, 323, (2004).
- [31] Sezek, S., “Çok Dişli Schiff Bazları İle Koordinasyon ve Organometalik Polimerlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, Zonguldak, (2005).
- [32] Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, 323, (2002).
- [33] Akkaya, F., “İnfrared Spektroskopi Yöntemi İle Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Afyon Kocatepe Üniversitesi*, Afyonkarahisar, (2006).
- [34] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 83, (1998).

- [35] Bunaciu, A.A., Aboul-Enein, H. Y., Fleschin, S., *Il Farmaco*, **60**, 685, (2005).
- [36] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara: Gazi Kitabevi, 91, (1998).
- [37] Choundhary, N.F., Connelly, N.G., Hitchcock, P.B. and Leigh, G.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 24, 4437-4446, (1999).
- [38] You, Z.L., Tang, L.L., Zhu, H.L., *Acta Cryst. E*, 61, 36-38, (2005).
- [39] Chattopadhyay, S., Drew, M.G.B. and Ghosh, A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1693-1701, (2008).
- [40] Abdallah, S.A., Mohamed, G., Zayed, M. and El-Ela, M., *Spectrochim. Acta A*, 73, 833-840, (2009).
- [41] Chakraborty, J., Thakurta, S., Pilet, G., Ziessel, R.F., Charbonniere, L.J. and Mitra, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 26, 3993-4000, (2009).
- [42] Sun, W.B., Yan, P.F., Li, G.M., Xu, H. and Zhang, J.W., *J. Solid State Chem.*, 182, 381-388, (2009).
- [43] Kumar, S., Dhar, D.N. and Saxena, P.N., *J. Sci. Ind. Res.*, 41, 501-506, (1982).
- [44] Deshmukh, M.D. and Doshi, A.G., *Orient. J. Chem.*, 11, 86-96, (1995).
- [45] Taha, Z.A., Ajlouni, A.M., Al-Hassan, K.A., Hijazi, A.K. and Faiq, A.B., "Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes", *Spectrochim. Acta A*, 81, 317-323, (2011).
- [46] Colmann, J. P., Hegedus, L. S., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Book, California, (1980).
- [47] Ramadan, R.M., Hamza, M.S.A. and Ali, S.A., "Reactions of chromium and molybdenum carbonyls with a quadridentate Schiff base", *J. Coord. Chem.*, 43, 31, (1998).

- [48] Ali, S.A., Soliman, A.A., Aboaly, M.M. and Ramadan, R.M., "Chromium, molybdenum and ruthenium complexes of 2-hydroxyacetophenone Schiff bases", *J. Coord. Chem.*, 55, 1161, (2002).
- [49] Ali, O.A.M., Khalil, M.M.H., Attia, G.M. and Ramadan, R.M., "Group VI dinuclear oxo metal complexes of salicylideneimine-2-anisole Schiff base", *Spectros. Lett.*, 36, 71, (2003).
- [50] El-Medani, S.M., Ali, O.A.M. and Ramadan, R.M., "Photochemical reactions of group 6 metal carbonyls with N-salicylidene-2-hydroxyaniline and bis-(salicylaldehyde)phenylenediimine", *J. Mol. Str.*, 738, 171, (2005).
- [51] Soliman, A.A., Ali, S.A. and Orabi, A., "Spectral and thermal studies of some chromium and molybdenum complexes with ONO donor Schiff bases", *Spectrochim. Acta Part A*, 65, 841, (2006).
- [52] Youssef, T.A., "Reactions of chromium and molybdenum carbonyls with bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base", *J. Coord. Chem.*, 61, (5), 816-822, (2008).
- [53] Kim, J.S. and Koo, B.K., "Synthesis and characterization of molybdenum (V) complexes with tridentate Schiff bases", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 13, (5), 507-511, (1992).
- [54] Abdel Aziz, A.A., Salem, A.N.M., Sayed, M.A. and Aboaly, M.M., "Synthesis, structural characterization, thermal studies, catalytic efficiency and antimicrobial activity of some M(II) complexes with ONO tridentate Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol (saphH₂)", *J. Mol. Struct.*, 1010, 130-138, (2012).
- [55] Kagkelari, A., Papaefstathiou, G.S., Raptopoulou, C.P. and Zafiropoulos, T. F., "Synthesis and structure of N-salicylidene-o-aminophenolato gallium(III) complexes", *Polyhedron*, 28, 3279-3283, (2009).
- [56] Liu, Z., Kooijman, H., Spek, A.L. and Bouwman, E., "New manganese-based catalyst systems for alkyd paint drying", *Prog. Org. Coat.*, 60, 343-349, (2007).

- [57] Saha, G., Sarkar, K.K., Mondal, T. K. and Sinha, C., "Synthesis, spectra, structure, redox properties and DFT computation of copper(I)-triphenylphosphine-pyridyl Schiff bases", *Inorg. Chim. Acta*, 387, 240-247, (2012).
- [58] Steenland, M.W.A., Westbroek, P., Dierck, I., Herman, G. G., Lippens, W., Temmerman, E., et al., *Polyhedron*, 18, 3417-3424, (1999).
- [59] Turhan, O., Kurtaran, R. and Namlı, H., "In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions", *Vib. Spectrosc.*, 56, 111-115, (2011).
- [60] Alexander, P.W. and Sleet, R.J., "Solvent effects on the ultraviolet absorption spectra of o-, m-, and p-Hydroxybenzylideneimines", *Aust. J. Chem.*, 23, (6), 1183 - 1190, (1970).
- [61] Sabry, D.Y., Youssef, T.A., El-Medani, S.M. and Ramadan, R.M., "Reaction of chromium and molybdenum carbonyls with bis(salicylaldehyde)ethylene diimine Schiff base ligand", *J. Coord. Chem.*, 56, 1375-1381, (2003).
- [62] Ligtenbarg, A.G.J., Hage, R., Meetsma, A., Feringa, B.L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*. 807. (1999).
- [63] Mayer, P., Potgieter, K.C. and Gerber, T.I.A., "Rhenium (I), (III) and (V) complexes of tridentate ONX (X = O, N, S)-donor Schiff bases", *Polyhedron*, 29, 1423-1430, (2010).
- [64] Holzbecher, Z. and Trung, H. van, "Pyridylazomethin verbindungen als analytische Reagentien", *Collect. Czech.Chem. Commun.*, 41, (5), 1506-1515, (1976).
- [65] Maji K. T., Mostafa G., Mukherjee P. S., Mondal A., Welch A. J., Okamoto K. and Chaudhuri N. R., *Polyhedron*, 19, 1903, (2000).
- [66] Gibson V. C., McTavish S., Redshaw C., Solan G. A., White A. J. P. and Williams D. J., *Dalton Trans.*, 221, (2003).