

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

**ÇOK DİŞLİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ  
METALLERİ (M=Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup>) İLE YAPTIĞI KOORDİNASYON  
BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ AYDINLATILMASI  
VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Alper YARDAN**

**Balıkesir, Temmuz-2010**

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

ÇOK DİŞLİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ  
METALLERİ (M=Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup>) İLE YAPTIĞI KOORDİNASYON  
BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ AYDINLATILMASI  
VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Alper YARDAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Raif KURTARAN

Sınav Tarihi: 23.07.2010

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ-Danışman)

Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ)

Doç. Dr. Sefa DURMUŞ (DZCÜ)

Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Mecit AKSU (BZKÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun ..... tarih ..... sayılı oturumunun .....  
nolu kararı ile ..... Mezun olmuştur.

Balıkesir, Temmuz-2010

## ÖZET

### ÇOK DIŞLI SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI GEÇİŞ METALLERİ (M=Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup>) İLE YAPTIĞI KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Alper YARDAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi/Tez Danışmanı: Doç. Dr. Raif KURTARAN)

Balıkesir, 2010

Bu çalışmada, ONONO tipi beş dişli L<sub>A</sub>, ONNO tipi 4 dişli L<sub>B</sub> ve L<sub>C</sub> Schiff bazı ligandlarının bir, iki ve üç çekirdekli kompleksleri ile ONO tipi üç dişli L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> Schiff bazı ligandları sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı. Çalışmada yer alan tüm ligandların yapısı UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi, termal analiz, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ile karakterize edildi. Bununla beraber tek kristali elde edilebilen L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> ligandlarının yapısı tek kristal X-ışınları tekniğiyle aydınlatıldı.

Tez çalışması süresince ONONO tipi L<sub>A</sub> ligandının bakır (II) ve nikel (II) kompleksleri sentezlendi ve karakterize edildi. Tek kristali elde edilebilen L<sub>A</sub> ligandının bakır (II) kompleksinin tek kristal X-ışını tekniğiyle yapısı aydınlatıldı. Komplekste bakır metali ligand ile altılı koordinasyon oluşturmuştur.

Çalışmada ONNO tipi L<sub>B</sub> ligandının iki çekirdekli çinko-nikel ve üç çekirdekli nikel-kadmiyum kompleksleri sentezlendi ve tek kristal X-ışını tekniğiyle yapıları aydınlatıldı. Çinko-nikel kompleksinde, çinko iyonlarının altılı, nikel iyonlarının ise dördü koordinasyon yaptığı gözlenmiştir. Nikel-kadmiyum kompleksinde ise nikel (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının ikisi de altılı koordinasyon yapmıştır.

L<sub>C</sub> ligandının bir çekirdekli nikel (II) kompleksi tek kristal olarak sentezlenmiş ve tek kristal X-ışını tekniğiyle yapısı aydınlatılmıştır. Komplekste nikel metalinin dördü koordinasyon yaptığı gözlenmiştir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Schiff bazı, ONONO, ONNO, ONO, metal kompleksleri, termal analiz, tek kristal X-ışınları tekniği.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS POLYDENTATE SCHIFF BASES AND PREPARATION COORDINATION COMPOUNDS WITH SOME TRANSITION METALS (M=Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup>), CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURES AND INVESTIGATION OF THEIR THERMAL BEHAVIORS

Alper YARDAN

Balıkesir University, Institute of Sciences

Department of Chemistry

(Ph.D. Thesis/Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Raif KURTARAN)

Balıkesir-Turkey, 2010

In this study, mono, di and trinuclear complexes of ONONO type pentadentate L<sub>A</sub>, ONNO type tetradentate L<sub>B</sub> and L<sub>C</sub> Schiff base ligands and ONO type tridentate Schiff base ligands L<sub>D</sub> and L<sub>E</sub> were synthesized and characterized. All ligands obtained in the study were characterized by UV-Vis spectroscopy, IR spectroscopy, thermal analysis, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. For all that, L<sub>D</sub> and L<sub>E</sub> ligands were able to be obtained as single crystals and their structures were determined by single crystal X-ray technique.

In thesis study duration, copper (II) and nickel (II) complexes of ONONO type L<sub>A</sub> ligand were synthesized and characterized. Copper (II) complex of L<sub>A</sub> ligand was able to be obtained as single crystal and they structure were determined by single crystal X-ray technique. In the complex, copper ions with ligand are six-coordinated.

In study, dinuclear zinc-nickel and trinuclear nickel-cadmium complexes of ONNO type L<sub>B</sub> ligand were synthesized and their structures determined by single crystal X-ray technique. In zinc-nickel complex, zinc (II) ions are six-coordinated but nickel (II) ions are four-coordinated. In nickel-cadmium complex, both of nickel (II) and cadmium (II) ions are six-coordinated.

Mononuclear nickel (II) complex of L<sub>C</sub> ligand was able to be obtained as single crystal and they structure determined by single crystal X-ray technique. In this complex, nickel (II) ions are four-coordinated.

**KEYWORDS:** Schiff base, ONONO, ONNO, ONO type, metal complexes, thermal analysis, single crystal X-ray technique

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa</b>
ÖZET, ANAHTAR KELİMELER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xvi
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar	1
1.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	3
1.3 Schiff Bazları	5
1.3.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	7
1.3.2 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	9
1.3.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	12
1.3.4 Schiff Bazı Ligand ve Komplekslerinin Sınıflandırılması	13
1.3.4.1 ON Tipi Schiff Bazları	13
1.3.4.2 ONO Tipi Schiff Bazları	14
1.3.4.3 ONN Tipi Schiff Bazları	14
1.3.4.4 ONNO Tipi Schiff Bazları	15
1.3.4.5 SNNS Tipi Schiff Bazları	15
1.3.4.6 NNN Tipi Schiff Bazları	16
1.3.4.7 NNNN Tipi Schiff Bazları	16
1.3.4.8 Kompartıman Tipi Schiff Bazları	17

1.3.5	Schiff Bazı Komplekslerinde $\mu$ -köprüleri	17
1.3.6	Schiff Bazlarının İnfrared Spektrumları	19
1.3.7	Schiff Bazlarının NMR spektrumları	21
1.3.8	Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları	22
1.4	Literatürdeki Bazı Çalışmalar	23
1.5	Çalışmanın kapsamı	35
<b>2</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>36</b>
2.1	Kullanılan Cihazlar	36
2.2	Kullanılan Kimyasallar	37
2.3	Ligandların Sentezi	37
2.3.1	N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan (L <sub>A</sub> ) Ligandının Sentezi	37
2.3.2	N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan (L <sub>B</sub> ) Ligandının Sentezi	37
2.3.3	N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (L <sub>A</sub> ) Ligandının Sentezi	38
2.3.4	2'-(2-hidroksi-aniliden)-4-hidroksi-pentan (L <sub>D</sub> ) Ligandının Sentezi	38
2.3.5	4'-(2-hidroksi-5-klor-aniliden)-2-hidroksi-pentan (L <sub>E</sub> ) Ligandının Sentezi	39
2.4	Komplekslerin Sentezi	40
2.4.1	CuL <sub>A</sub> Kompleksinin Hazırlanması	40
2.4.2	NiL <sub>A</sub> Kompleksinin Hazırlanması	40
2.4.3	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması	41
2.4.4	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Hazırlanması	41
2.4.5	NiL <sub>C</sub> Kompleksinin Hazırlanması	42
<b>3</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>43</b>
3.1	İnfrared (IR) Spektrumları	43

3.2	$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları	49
3.3	Termal Analiz Eğrileri	68
3.3.1	$L_A$ Ligandının TG ve DTA Eğrileri	68
3.3.2	$\text{Cu}L_A$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri	69
3.3.3	$\text{Ni}L_A$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri	70
3.3.4	$L_B$ Ligandının TG ve DTA Eğrileri	71
3.3.5	$[\text{Zn}L_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri	72
3.3.6	$[(\text{Ni}L_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri	73
3.3.7	$L_C$ Ligandının TG ve DTA Eğrileri	74
3.3.8	$\text{Ni}L_C$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri	75
3.3.9	$L_D$ Ligandının TG ve DTA Eğrileri	76
3.3.10	$L_E$ Ligandının TG ve DTA Eğrileri	77
3.4	UV-Vis Spektrumları	78
3.5	Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları	83
3.5.1	$\text{Cu}L_A$ Kompleksinin Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları	83
3.5.2	$[\text{Zn}L_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları	87
3.5.3	$[(\text{Ni}L_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları	90
3.5.4	$\text{Ni}L_C$ Kompleksinin Tek Kristal X-Işınlari Çalışmaları	95
3.5.5	$L_D$ Ligandının X-Işınlari Çalışmaları	98
3.5.6	$L_E$ Ligandının X-Işınlari Çalışmaları	101
<b>4</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>104</b>
4.1	İnfrared (IR ) Spektrumları	104
4.1.1	$L_A$ Ligandı ve Komplekslerinin İnfrared (IR) Spektrumları	104
4.1.2	$L_B$ Ligandı ve Komplekslerinin İnfrared (IR) Spektrumları	105
4.1.3	$L_C$ Ligandı ve Komplekslerinin İnfrared (IR ) Spektrumları	106
4.1.4	$L_D$ ve $L_E$ Ligandlarının (IR) Spektrumları	106
4.2	NMR Spektrumları	107
4.2.1	$L_A$ Ligandının NMR Spektrumları	107
4.2.2	$\text{Cu}L_A$ Kompleksinin NMR Spektrumları	108
4.2.3	$\text{Ni}L_A$ Kompleksinin NMR Spektrumları	108

4.2.4	$L_B$ Ligandının NMR Spektrumları	109
4.2.5	$[ZnL_BNiCl_2(DMF)_2]$ Kompleksinin NMR Spektrumları	109
4.2.6	$[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$ Kompleksinin NMR Spektrumları	110
4.2.7	$L_C$ Ligandının NMR Spektrumları	110
4.2.8	$NiL_C$ Kompleksinin NMR Spektrumları	111
4.2.9	$L_D$ Ligandının NMR Spektrumları	111
4.2.10	$L_E$ Ligandının NMR Spektrumları	112
4.3	Termal Analiz Eğrileri	113
4.3.1	$L_A$ Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri	113
4.3.2	$L_B$ Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri	114
4.3.3	$L_C$ Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri	115
4.3.4	$L_D$ ve $L_E$ Ligandlarının Termal Analiz Eğrileri	115
4.4	UV-Visible Sonuçları	116
4.5	X-ışınları Sonuçları	117
4.5.1	$CuL_A$ Kompleksinin Kristal Yapısı	117
4.5.2	$[ZnL_BNiCl_2(DMF)_2]$ Kompleksinin Kristal Yapısı	118
4.5.3	$[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$ Kompleksinin Kristal Yapısı	118
4.5.4	$NiL_C$ Kompleksinin Kristal Yapısı	119
4.5.5	$L_D$ Ligandının Kristal Yapısı	120
4.5.6	$L_E$ Ligandının Kristal Yapısı	120
4.6	Sonuçlar	120
	KAYNAKLAR	123



## SEMBOL LİSTESİ

<b>L<sub>A</sub></b>	N,N'-bis(2-hidroksi-4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan
<b>L<sub>B</sub></b>	N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan
<b>L<sub>C</sub></b>	N,N'-bis(2-hidroksi-5-metoksi-salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan
<b>L<sub>D</sub></b>	4'(2-hidroksi-aniliden)-2-hidroksi-pentan
<b>L<sub>E</sub></b>	4'(2-hidroksi-5-klor-aniliden)-2-hidroksi-pentan
<b>XRD</b>	X-ışını kırınımı
<b>UV-Vis</b>	Ultraviole-görünür bölge
<b>IR</b>	İnfrared
<b>DTA</b>	Diferansiyel termal analiz
<b>TG</b>	Termogravimetri
<b>NMR</b>	Nükleer manyetik rezonans
<b>A</b>	Absorpsiyon
<b>ε</b>	Molar absorptivite katsayısı
<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamid
<b>DMSO</b>	Dimetil sülfoksit
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>λ</b>	Dalga boyu
<b>pH</b>	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No.</u>	<u>Şekil Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Bir kompleks bileşiğin oluşum reaksiyonu	2
Şekil 1.2	(a) Aldimin ve (b) Ketimin oluşum reaksiyonları	5
Şekil 1.3	İmin oluşum mekanizması	7
Şekil 1.4	Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı	8
Şekil 1.5	Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı	8
Şekil 1.6	Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu	9
Şekil 1.7	Diimin eldesi	9
Şekil 1.8	Hidrazon eldesi	10
Şekil 1.9	Azin eldesi	10
Şekil 1.10	(a) ve (b) Semikarbazon eldesi	10
Şekil 1.11	Semikarbazonların oluşum mekanizması	11
Şekil 1.12	$\alpha$ -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu	11
Şekil 1.13	Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi	12
Şekil 1.14	Asetonun anilin ile reaksiyonu	12
Şekil 1.15	ON tipi Schiff bazı	13
Şekil 1.16	ONO tipi Schiff bazı	14
Şekil 1.17	ONN tipi Schiff bazı	14
Şekil 1.18	ONNO tipi Schiff bazıları	15
Şekil 1.19	SNNS tipi Schiff bazı	15
Şekil 1.20	NNN tipi Schiff bazı	16

Şekil 1.21	NNNN tipi Schiff bazı	16
Şekil 1.22	Kompartıman tipi Schiff bazları	17
Şekil 1.23	Tiyosiyanat iyonunun (a) kükürt (b) azot üzerinden koordinasyona katılması	18
Şekil 1.24	Tiyosiyanat iyonunun köprü olarak metal iyonuna bağlanması (a) $\mu_{1,1}$ -SCN (b) $\mu_{1,1}$ -NCS (c) $\mu_{1,3}$ -SCN	19
Şekil 1.25	apacaH <sub>3</sub> ligandı	23
Şekil 1.26	[Ni <sub>2</sub> (apaca)(OAc)] kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı	23
Şekil 1.27	(a) pfpd ligandı (b) [Co(pfpd)(NCS) <sub>2</sub> ] kompleksinin %40 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı	24
Şekil 1.28	[Cu <sub>2</sub> ( $\mu_{1,1}$ -NCO) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub> (dpyam) <sub>2</sub> ] kompleksinin %50 olasılıkla çizilen ORTEP diyagramı	25
Şekil 1.29	[Me <sub>2</sub> Sn(OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClCH=NC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO)] kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı	25
Şekil 1.30	[Me <sub>2</sub> Sn(OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClCH=NC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO)] kompleksinin C eksenine boyunca paketlenme diyagramı	26
Şekil 1.31	[CuLCl] <sub>2</sub> kompleksinin %30 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı	27
Şekil 1.32	[CuLCl] <sub>2</sub> kompleksinin muhtemel kare piramit (SP) ve üçgen çift piramit (TBP) koordinasyonları	27
Şekil 1.33	[MnL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı	28
Şekil 1.34	[MnL(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) dimerik kompleksi ve komplekslerin perklorat anyonuyla paketlenmesini sağlayan hidrojen bağlarını gösteren diyagram	28
Şekil 1.35	NiL kompleksinin % 30 olasılıkla ORTEP Diyagramı	29
Şekil 1.36	(1) nolu kompleksin molekül yapısı. (a) ve (b) birbirinden bağımsız iki adet tek çekirdekli kompleks birimi	30

Şekil 1.37	(2) numaralı kompleksin molekül yapısı	30
Şekil 1.38	N,N'-bis (salisilaldehit)-1,3-diaminopropan (Salpr) ligandı ve Co(Salpr) kompleksinin molekül yapıları	31
Şekil 1.39	FeL kompleksine ait kristal yapının %50 olasılıkla gösterimi	32
Şekil 1.40	FeL kompleksinin olası O <sub>2</sub> koordinasyonları	32
Şekil 1.41	ZnL kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP diyagramı	33
Şekil 1.42	ZnL kompleksinin paketlenme diyagramı	34
Şekil 1.43	Co <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub> kompleksinin oluşum reaksiyonu	34
Şekil 1.44	Co <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub> kompleksinin kristal yapısı	35
Şekil 2.1	L <sub>A</sub> Ligandının sentezi	37
Şekil 2.2	L <sub>B</sub> Ligandının sentezi	38
Şekil 2.3	L <sub>C</sub> Ligandının sentezi	38
Şekil 2.4	L <sub>D</sub> Ligandının sentezi	39
Şekil 2.5	L <sub>E</sub> Ligandının sentezi	39
Şekil 2.6	CuL <sub>A</sub> kompleksinin hazırlanması	40
Şekil 2.7	NiL <sub>A</sub> kompleksinin hazırlanması	40
Şekil 2.8	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin hazırlanması	41
Şekil 2.9	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin hazırlanması	41
Şekil 2.10	NiL <sub>C</sub> kompleksinin hazırlanması	42
Şekil 3.1	(a) L <sub>A</sub> Ligandı (b) CuL <sub>A</sub> kompleksinin IR spektrumları	43
Şekil 3.2	(a) L <sub>A</sub> Ligandı (b) NiL <sub>A</sub> kompleksinin IR spektrumları	44
Şekil 3.3	L <sub>B</sub> ligandı ve [(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumları	45
Şekil 3.4	(a) L <sub>B</sub> ligandı (b) [ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumları	46
Şekil 3.5	(a) L <sub>C</sub> ligandı ve (b) NiL <sub>C</sub> kompleksinin IR spektrumları	47
Şekil 3.6	L <sub>D</sub> ve L <sub>E</sub> ligandına ait IR spektrumları	48
Şekil 3.7	L <sub>A</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	49
Şekil 3.8	L <sub>A</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	50
Şekil 3.9	CuL <sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumundan bir kesit	51

Şekil 3.10	NiL <sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	52
Şekil 3.11	NiL <sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	53
Şekil 3.12	L <sub>B</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	54
Şekil 3.13	L <sub>B</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	55
Şekil 3.14	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	56
Şekil 3.15	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	57
Şekil 3.16	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	58
Şekil 3.17	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	59
Şekil 3.18	L <sub>C</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	60
Şekil 3.19	L <sub>C</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	61
Şekil 3.20	NiL <sub>C</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	62
Şekil 3.21	NiL <sub>C</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	63
Şekil 3.22	L <sub>D</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	64
Şekil 3.23	L <sub>D</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	65
Şekil 3.24	L <sub>E</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	66
Şekil 3.25	L <sub>E</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	67
Şekil 3.26	a) L <sub>A</sub> ligandının yapısı (b) L <sub>A</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri	68
Şekil 3.27	(a) CuL <sub>A</sub> kompleksinin yapısı (b) CuL <sub>A</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri	69

Şekil 3.28	(a) NiL <sub>A</sub> kompleksinin yapısı (b) NiL <sub>A</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri	70
Şekil 3.29	(a) L <sub>B</sub> ligandının yapısı (b) L <sub>B</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri	71
Şekil 3.30	(a) [ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı (b) [ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin TG ve DTA eğrileri	72
Şekil 3.31	(a) [(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin yapısı (b) [(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin TG ve DTA eğrileri	73
Şekil 3.32	(a) L <sub>C</sub> ligandının yapısı (b) L <sub>C</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri	74
Şekil 3.33	(a) NiL <sub>C</sub> kompleksinin yapısı (b) NiL <sub>C</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri	75
Şekil 3.34	(a) L <sub>D</sub> ligandının yapısı (b) L <sub>D</sub> Ligandının TG ve DTA eğrileri	76
Şekil 3.35	(a) L <sub>E</sub> ligandının yapısı (b) L <sub>E</sub> Ligandının TG ve DTA eğrileri	77
Şekil 3.36	L <sub>A</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=240 nm)	79
Şekil 3.37	CuL <sub>A</sub> kompleksinin absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=289 nm)	79
Şekil 3.38	L <sub>B</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=238 nm)	80
Şekil 3.39	L <sub>C</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=250 nm)	80
Şekil 3.40	NiL <sub>C</sub> kompleksinin absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=277 nm)	81
Şekil 3.41	L <sub>D</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=297 nm)	81
Şekil 3.42	L <sub>E</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( λ=240 nm)	82
Şekil 3.43	CuL <sub>A</sub> kompleksinin kristal yapısı	83
Şekil 3.44	CuL <sub>A</sub> kompleksinin birim hücrede c eksenini boyunca görünümü	84
Şekil 3.45	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin ORTEP çizimi	87
Şekil 3.46	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücrede c eksenini boyunca paketlenme diyagramı	87
Şekil 3.47	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin kristal yapısı	90
Şekil 3.48	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksinin a eksenini boyunca, birim hücrede paketlenme diyagramı	91

Şekil 3.49	$NiL_C$ kompleksinin kristal yapısı	95
Şekil 3.50	$NiL_C$ kompleksinin b eksenini boyunca paketlenme diyagramı	95
Şekil 3.51	$L_D$ ligandının kristal yapısı	98
Şekil 3.52	$L_D$ ligandının birim hücrede, c eksenini boyunca paketlenme diyagramı	98
Şekil 3.53	$L_E$ ligandının kristal yapısı	101
Şekil 3.54	$L_E$ ligandının birim hücrede, c eksenini boyunca paketlenme diyagramı	101

## TABLO LİSTESİ

<b><u>Tablo No.</u></b>	<b><u>Tablo Adı</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 1.1	Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait titreşim bantları	20
Tablo 3.1	Ligand ve komplekslere ait UV-Vis. değerleri	78
Tablo 3.2	CuL <sub>A</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları	85
Tablo 3.3	CuL <sub>A</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları	86
Tablo 3.4	CuL <sub>A</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ açıları	86
Tablo 3.5	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları	88
Tablo 3.6	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları	89
Tablo 3.7	[ZnL <sub>B</sub> NiCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ açıları	89
Tablo 3.8	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları	92
Tablo 3.9	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları	93
Tablo 3.10	[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ açıları	94
Tablo 3.11	NiL <sub>C</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları	96
Tablo 3.12	NiL <sub>C</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları	97
Tablo 3.13	NiL <sub>C</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ açıları	97
Tablo 3.14	L <sub>D</sub> ligandına ait tek kristal X-ışını sonuçları	99
Tablo 3.15	L <sub>D</sub> ligandına ait seçilmiş bağ uzunlukları	100
Tablo 3.16	L <sub>D</sub> ligandına ait seçilmiş bağ açıları	100
Tablo 3.17	L <sub>E</sub> ligandına ait tek kristal X-ışını sonuçları	102
Tablo 3.18	L <sub>E</sub> ligandına ait seçilmiş bağ uzunlukları	103
Tablo 3.19	L <sub>E</sub> ligandına ait seçilmiş bağ açıları	103
Tablo 4.1	L <sub>A</sub> ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri	104
Tablo 4.2	L <sub>B</sub> ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri	106



## **ÖNSÖZ**

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Raif KURTARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini her zaman hissettiren eşime, çocuklarıma ve tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tez süresince çalışmalarımı takip eden ve yönlendiren değerli hocalarım Doç. Dr. Sefa DURMUŞ ve Doç. Dr. Halil GÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Dr. Çiğdem HOPA ve Ahmet KARAHAN'a çok teşekkür ederim.

Bu alışma, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje no: 2007/10

## 1. GİRİŞ

Schiff bazları ve bu bazların kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önemli bir ivme kazanmıştır. 80'li yılların başlarından günümüze X-ışını difraktometrelerinde yaşanan artış, kompleks bileşiklerin yapılarını aydınlatmayı oldukça kolaylaştırmıştır. Özellikle tek kristal X-ışını tekniğinde, atomların kompleks yapısındaki pozisyonları, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi bir çok özellik gözlemlenebilmektedir. Bu durum kompleks yapılarında daha önce anlaşılamayan çok çekirdeklilik gibi kavramların açığa çıkmasına neden olmuştur [1,2].

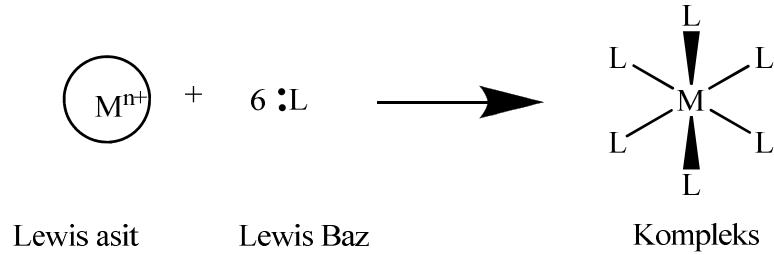
Schiff bazları ve kompleksleri, kimyacılar kadar biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim adamlarının da ilgisini çekmektedir. Literatürde Schiff bazı komplekslerinin biyolojik aktivite, manyetik özellik gibi davranışlarını inceleyen birçok yayın bulunmaktadır [3,4,5,6]. Canlı yapısında, Schiff bazları üzerinden yürüyen bir çok biyokimyasal reaksiyon basamağı bilinmektedir [5,7]. Bu durum, Schiff bazlarının ne derece önemli olduğunu bir kez daha kanıtlamaktadır.

Bu çalışmada yeni Schiff bazlarının ve komplekslerinin elde edilmesi planlanmıştır. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak literatüre katkı yapılması amaçlanmıştır.

### 1.1 Koordinasyon Bileşikleri ve Genel Kavramlar

Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu, Lewis asit-baz reaksiyonu (Şekil 1.1) gibi düşünülebilir. Elektronları ortaklaşa kullanmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici oldukları ifade

edilebilir. Oluşan metal-ligand bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul görür. Bunun sebebi, ortaklaşa kullanılan her iki elektronun da ligand tarafından sağlanmasıdır. Ligand atomlarının donör gruplarını genel olarak N, S, O atomları oluşturmaktadır [8,9,10].



**Şekil 1.1** Bir kompleks bileşiğin oluşum reaksiyonu

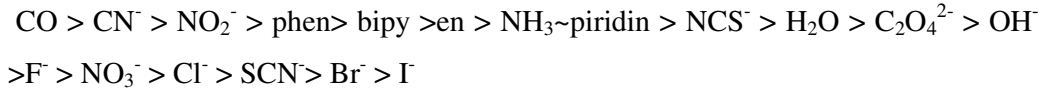
Günümüzde koordinasyon bileşikleri endüstriyel ve bilimsel birçok alanda kullanılmaktadır. Bunların arasında; metallerin saf olarak elde edilmesi, enzim inhibisyonu, suların sertliğinin giderilmesi, radyoaktif metallerin uzaklaştırılması, metal iyonlarının titrasyonu, kağıt kromatografisi, amino asitlerin nicel tayinleri, peroksitlerin ve askorbik asitin (C vitamini) stabilize edilmesi, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesi gibi alanlar bulunmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde de önemi her geçen gün artmaktadır. Örneğin bazı metal komplekslerinin organizmalardaki biyolojik aktivitelerinin gözlemlenmesi, bu bileşiklere olan ilgiyi oldukça arttırmaktadır [11].

Koordinasyon kimyasında, 1980'li yılların başından itibaren  $\mu$ -köprülü kompleksler ile ilgili yayınların sayısı belirgin şekilde artmıştır. Bu artışa sebep olarak 1980'li yılların başında ortaya çıkan enstrümantal analiz yöntemlerindeki gelişmeler gösterilebilir. Kompleks yapılarında bulunan yalancı (pseudo) koordinasyonlar ve katı hal polimerleri bu yıllardan sonra ortaya çıkmış sonuçlardır. Bu yapılar materyallerin manyetik, elektrokimyasal, spektral ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikler de bu yapılar sebebiyle önemli ölçüde değişmektedir [2].

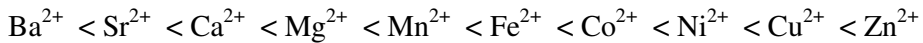
## 1.2 Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon kimyası alanında kompleks kararlılığı üzerine etki eden çeşitli faktörler vardır. Komplekslerin oluşumunun araştırılmasına yönelik bu çalışmalar sonucunda bazı metal iyonlarının bazı ligandlara karşı olan ilgilerinin daha fazla olduğu ve bu ligandlarla oluşturdukları komplekslerin daha sağlam olduğu gözlenmiştir. Bu durumun sebeplerinin anlaşılmasına yönelik olarak metal iyonları ve ligandlar kimyacılar tarafından çeşitli birimlere ayrılmıştır. Bu birimlerden bazıları aşağıdaki gibidir:

i) *Spektrokimyasal seri ve Irving-Williams serisi:* Komplekslerin elektronik spektrumları incelenerek ligandların metal atomlarının  $\Delta$  kristal alan kararlılık enerjisine (KAKE) etkileri incelenmiş ve sonuçlandırılmıştır. Bütün metal iyonları için ligandların kristal alan kararlılık enerjilerine etkilerini gösteren sıralama spektrokimyasal seri olarak bilinen düzenle değişir. Bu sıralama aşağıda belirtilmiştir:



Kompleks oluşumunun sulu çözelti ortamında olması durumunda, spektrokimyasal serinin üstünde yer alan bir ligandın su molekülü ile yer değiştirmesi ile kristal alan kararlılık enerjisindeki artış, net entalpi değişikliğini uygun bir ölçüde destekler. Bu etki metal iyonlarının Irving-Williams serisi ile ilgilidir. Spektrokimyasal seride suyun üzerinde yer alan ligandlar için metal iyonlarının belirli bir ligandla oluşan komplekslerinin oluşum sabitleri aşağıdaki sırada verilmiştir:



ii) *a ve b sınıfı metaller:* Metal iyonlarına ait ilk önemli sınıflandırma Chatt, Ahrland ve Davies tarafından yapıldı. Bu sınıflandırmada, metal iyonlarını *a* ve *b* sınıfı olarak ikiye ayırdılar. *a* sınıfı akseptörler olarak bilinen bazı metal iyonları en kararlı

komplekslerini N, O ya da F donör atom içeren ligandlarla yaparlar. *b* sınıfı olarak bilinen metal iyonları ise en kararlı komplekslerini daha ağır elementleri içeren donör atomlar ile yaparlar. 1A ve 2A grubu metalleri daha içteki geçiş metalleri ile birlikte ve geçiş metallerinin daha önceki üyeleri (3A, 4A, 5A) *a* sınıfı metallere girerler. Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au ve Hg *b* sınıfı metaller içine girerler. Bunların dışında kalan geçiş metalleri ara sınıf olarak kabul edilirler. *a* sınıfında bulunan akseptörler daha elektropozitif elementlerden oluşur. Bu sınıflandırma tamamen deneysel olarak yapılmıştır ve *b* karakteri sadece su gibi polarlığı yüksek olan çözücülerde ortaya çıkmaktadır. Gaz fazında ise tüm metaller *a* karakterine sahiptirler.

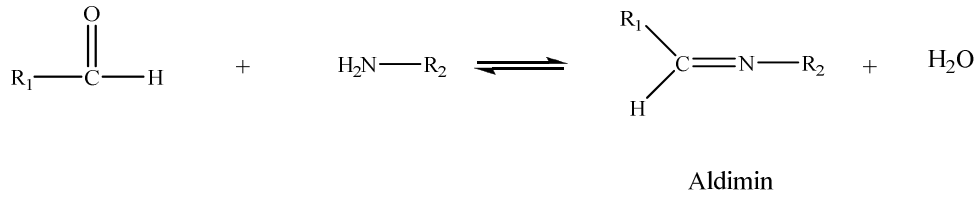
*iii) Metallerde Sertlik ve Yumuşaklık Kavramı:* Kompleks yapılarının önemli bir unsuru olan metallerin sınıflandırılmasına ilişkin diğer bir sınıflandırmada sert-yumuşak kavramlarına göre yapılan sınıflandırmadır. Metal atomlarını polarizasyona uğrama davranışlarına dayanarak iki sınıfa ayıran Pearson, sert ve yumuşak akseptör kavramlarını literatüre sokmuştur. Bütün *b* sınıfı metalleri dış orbitallerinde kolaylıkla delokalize olabilen çok sayıda d elektronu bulundurlar yani polarize olabilme yetenekleri yüksektir. Bu sınıfta yer alan metaller öncelikle polarize olabilme yeteneği yüksek olan ligandları tercih ederler. *a* sınıfı metallerin ise polarize olabilme yetenekleri düşük olduğu için en az polarize olabilen ligandları seçerler. Pearson, polarize olabilme yeteneğinin kompleks oluşumu üzerine etkisinden dolayı *a* sınıfı metallere sert metaller, *b* sınıfı metallere ise yumuşak metaller denilmesini önermiştir. Bunun yanında, ara sınıf elementler yüksek oksidasyon basamaklarında sert, düşük oksidasyon basamaklarında yumuşak özellik gösterirler.

Sert-yumuşak kavramı, sert akseptörlerin sert donörleri, yumuşak akseptörlerin yumuşak donörleri tercih ettiğini, sert-yumuşak etkileşiminin ise zayıf olduğunu ortaya koyar. Bu genellikle doğru olmakla beraber ara sınıf elementlerin çeşitli ligandlar karşısındaki davranışları farklıdır. Bir ara sınıf metal iyonu sert ligandla koordine olursa yumuşak akseptör olarak davranır. Bu olay “simbiosis” terimi ile ifade edilir. Simbiosis özellikle birçok metal iyonunun ara sınıf elementi olduğu ve çevresine göre yumuşak veya sert karakter aldığı biyolojik sistemler için çok önemlidir [12,13,14].

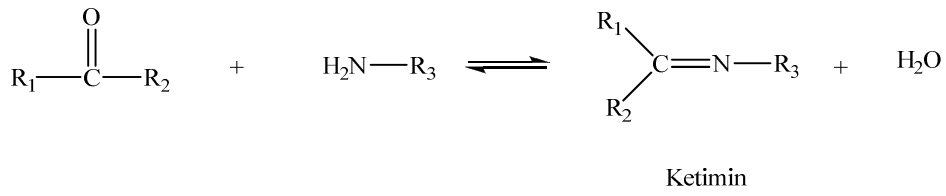
### 1.3 Schiff Bazları

Hugo Schiff (1834-1915) 1869 yılında Schiff bazlarını ilk kez sentezledi. Takip eden yıllarda Schiff bazları ve onların geçiş metali kompleksleri büyük önem kazandı. Schiff bazlarını ligand olarak ilk kez Pfeiffer 1932 yılında kullandı. Özellikle son 30 yılda Schiff bazları ve kompleksleri üzerine çok sayıda ilgi çekici çalışmalar yapılmıştır [1].

Aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondensasyon ürünleri Schiff bazlarıdır. Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin (aldimin), keton ise oluşan bağa imin veya (ketimin) adı verilir. Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları şekil1.2'de gösterilmiştir [15,16,17].



(a)



(b)

**Şekil 1.2** (a) Aldimin ve (b) Ketimin oluşum reaksiyonları

Schiff bazları, yapılarında bulunan N, S, O gibi donör atomlar vasıtasıyla rahatlıkla kompleks yapısı oluşturabilmektedir. Sözü edilen donör atomlarının türü ve sayısının, kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir. Bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları NO, ONO, ONN, ONNO, ONS, N<sub>6</sub> (NNNNNN) ve benzeri tipte ligandlar olarak sınıflandırılabilir [18,19,20].

Çeşitli biyokimyasal reaksiyonlar ve bu reaksiyonların mekanizmaları incelendiğinde farklı Schiff bazı yapılarının oluşabildiği gözlenmektedir. Treonin biosentezi sırasında oluşan homoserin-4-fosfat'ın, Schiff bazı basamağı üzerinden L-Treonin'e dönüşmesi bu duruma bir örnek olarak verilebilir. Aminoasitler, üzerlerinde amin grubu bulundurdukları için kolaylıkla Schiff bazı yapısı oluşturabilirler. Vücut içerisinde pek çok metal-ligand kompleksinin varlığı bilinmektedir. Hemoglobin, miyoglobin, B12 Vitamini gibi bir çok kompleks vücut içinde hayati önem taşımaktadır. Bu komplekslerden biri olan miyoglobin, kandaki oksijen basıncının düştüğü durumlarda depoladığı oksijeni serbest bırakarak gerekli ihtiyacı karşılar. Miyoglobinin yapısı incelendiğinde, merkezdeki demir atomu etrafına yerleşmiş polipeptit zincirinden oluştuğu görülür. Ayrıca biyokimyasal reaksiyonların ara basamaklarında da metal-ligand komplekslerinin oluştuğu bilinmektedir. Bu yüzden biyokimyasal reaksiyonların açıklanmasında N, S, O donör atomları içeren ligandların çeşitli metallerle verdiği kompleksler model olarak seçilmekte, bunların koordinasyon geometrileri, metal-donör atom bağ uzunlukları ve kararlılıkları incelenmektedir [7].

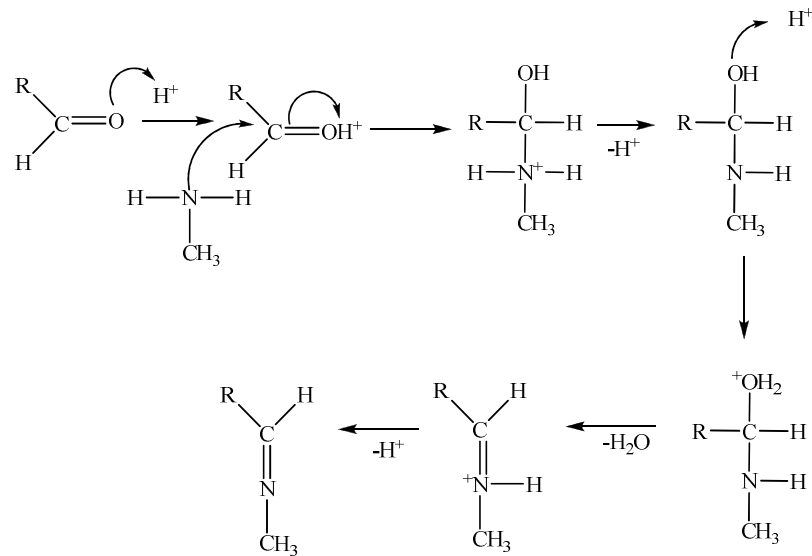
Çok çekirdekli kompleksler yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasının son yıllarda üzerinde durduğu en önemli konulardan biridir. Çok çekirdeklenme elektrik iletimi, manyetizma ve enzimatik hidrolizle ilgili olduğundan biyoinorganik kimya ve tüm temel bilimleri direkt olarak ilgilendirmektedir. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik



aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi sübstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [2,21].

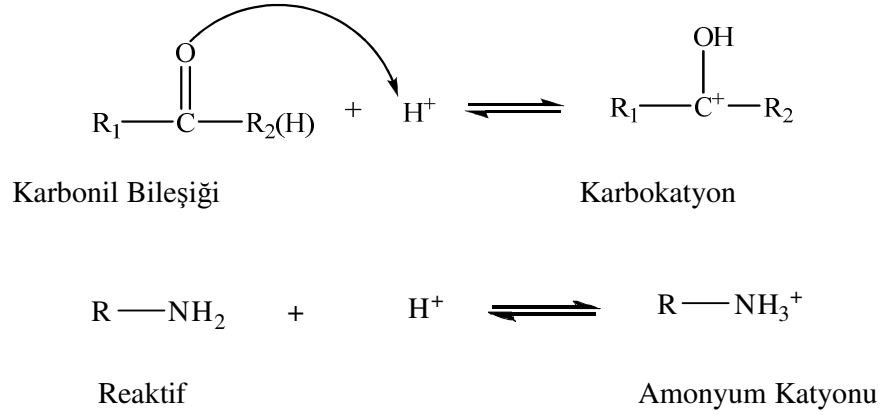
### 1.3.1 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan oluşan alkil veya aril grubu bağlı imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı çok dayanıklı değildir. Asidik ortamlarda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır. Bu reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hızlı gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle ( hidrazin, hidroksil amin, semikarbazit, vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle elde edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Aromatik grubu olan ketonlardan Schiff bazı elde edilmesinde reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekirken, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekmemektedir. Buradan aromatik grubu olan ketiminlerin hidrolize karşı daha az dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir. Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır [22].

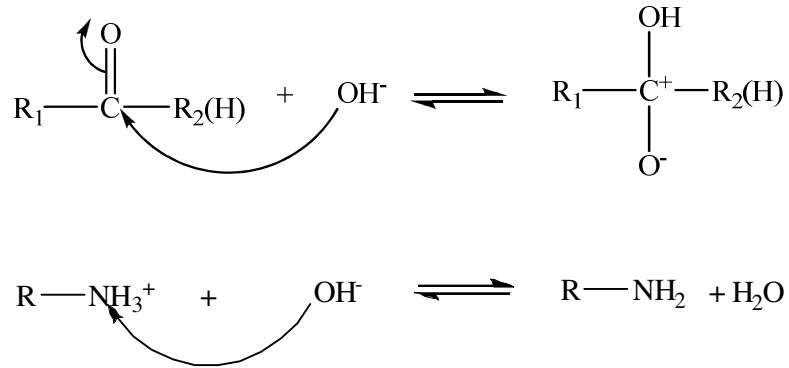


Şekil 1.3 İmin oluşum mekanizması

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır. Genel olarak pH 4-5 aralığında en hızlı gerçekleşir. İmin oluşumu için verilen mekanizmadan asit katalizörün gerekliliği anlaşılabilir (şekil 1.3). Burada önemli olan basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Burada asit, alkol grubunu protonlayarak, ayrılan OH grubunu suya çevirir. Eğer hidrojen iyonu derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş ilerler. Çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir (şekil 1.4). Hidrojen iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış amino alkol derişimi azalır (şekil 1.5). Dolayısıyla en uygun pH aralığı 4-5 civarı olmalıdır [23].



**Şekil 1.4** Asidik ortamda elektrofilik gücün artışı, nükleofilik gücün azalışı[17]

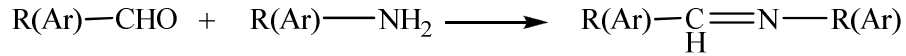


**Şekil 1.5** Bazik ortamda elektrofilik gücün azalışı, nükleofilik gücün artışı [17]

Aminler ve aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondensasyonu sonucunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aminde bulunması halinde reaksiyon hızının azaldığı, aldehitte bulunması halinde ise reaksiyon hızının arttığı anlaşılmıştır. Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebildikleri halde, ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için uygun çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması gerekir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. [24,25,26]

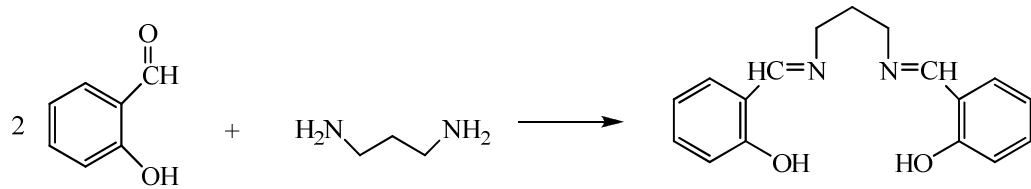
### 1.3.2 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit ve ketonlar, aminlerle eliminasyon ve katılma reaksiyonları verirler. Bunun için amin ve karbonil bileşimini alkollü ortamda çözüp ısıtmak yeterli olacaktır (şekil 1.6). Bu reaksiyonlarda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir [27].



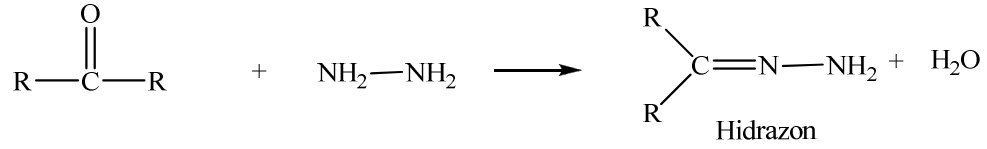
Şekil 1.6 Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir (şekil 1.7) [2,40,63].

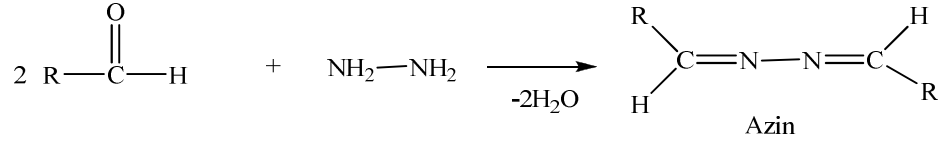


Şekil 1.7 Diimin eldesi

Hidrazinin aldehit ve ketonlarla vermiş olduğu reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazon ve azinler oluşmaktadır. Reaksiyonda bir mol aldehit veya keton kullanıldığında hidrazon (şekil 1.8), iki mol aldehit veya keton kullanıldığında ise azin (şekil 1.9) oluşmaktadır [27].

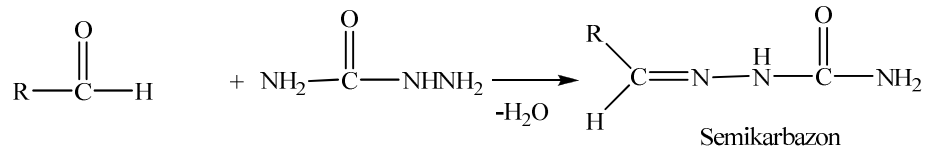


**Şekil 1.8** Hidrazon eldesi

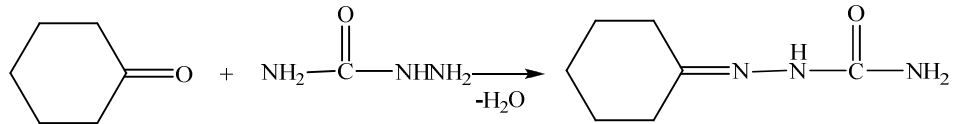


**Şekil 1.9** Azin eldesi

Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle yaptığı reaksiyonlar da Schiff bazı sentezlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar (şekil 1.10), genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar [27].



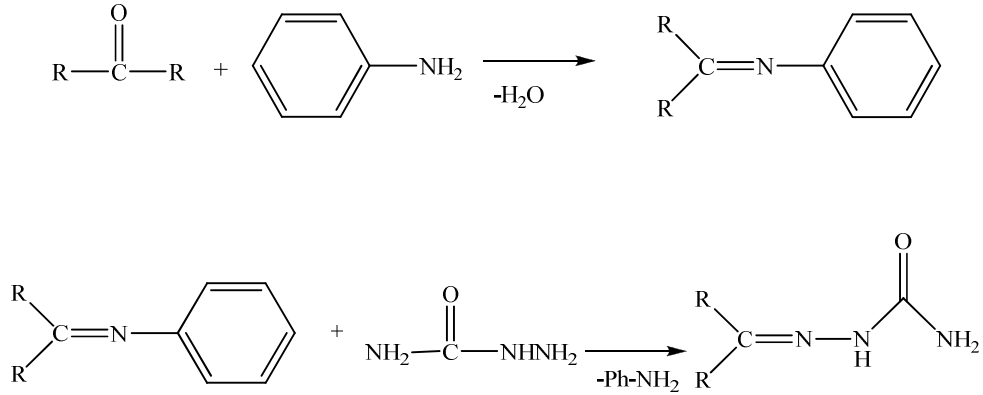
(a)



(b)

**Şekil 1.10** (a) ve (b) Semikarbazon eldesi

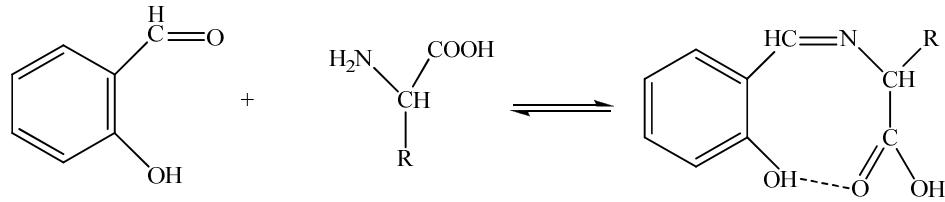
Keton ve semikarbazitlerin reaksiyonuyla semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir (şekil 1.11). Bu yüzden mekanizma, semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır [27].



**Şekil 1.11** Semikarbazonların oluşum mekanizması

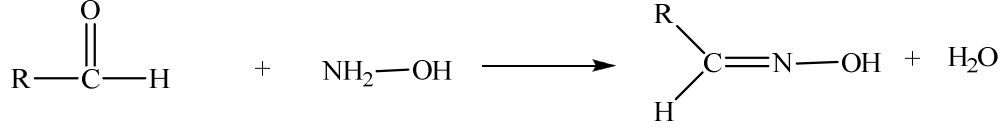
Schiff bazları ile semikarbazitler arasındaki reaksiyonların hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile olan reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bu durumun, azometin gruplarının, kendilerini oluşturan karbonil gruplarından daha bazik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [27].

$\alpha$ -amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehytlerle verdikleri Schiff bazları (şekil 1.12), molekül içi hidrojen bağları nedeniyle kararlı olduğundan dolayı sentezlenebilmektedir [28].



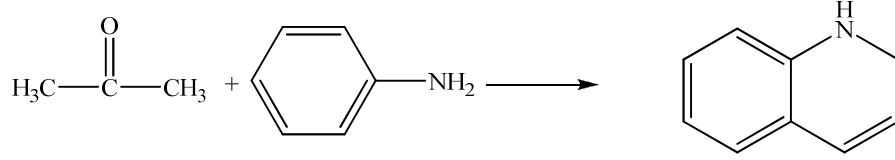
**Şekil 1.12**  $\alpha$ -amino asitlerin aldehytlerle reaksiyonu

Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir (şekil 1.13).



**Şekil 1.13** Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi

Küçük molekülü aldehit ve ketonlardan oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirir. Şekil 1.14’de, asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolinin vermesi örnek olarak gösterilebilir [29].



**Şekil 1.14** Asetonun anilin ile reaksiyonu

### 1.3.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

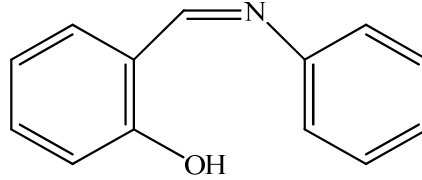
Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi,  $\pi$ -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d grubu metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem  $\sigma$ -donör hem de  $\pi$ -donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının temel nedenidir [30].

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [29].

#### 1.3.4 Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

Schiff bazlarının ligandları ve metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: ON, ONO, ONN, ONNO, SNNS, NNNN donör atom sistemine sahip olanlardır [2,16,27]. Bu türden Schiff bazlarına ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

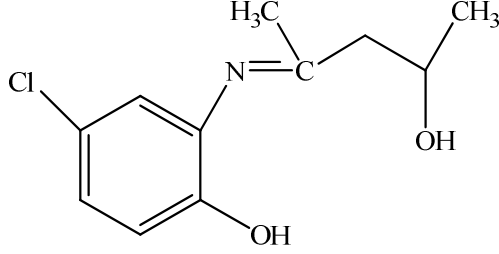
##### 1.3.4.1 ON Tipi Schiff Bazları



Şekil 1.15 ON tipi Schiff bazı

Salisilaldehit ile anilinin oluşturduğu ON tipindeki Schiff bazı (şekil 1.15) iki dişlidir ve metanollü ortamda kararlı olarak elde edilebilmektedir [17].

### 1.3.4.2 ONO Tipi Schiff Bazları

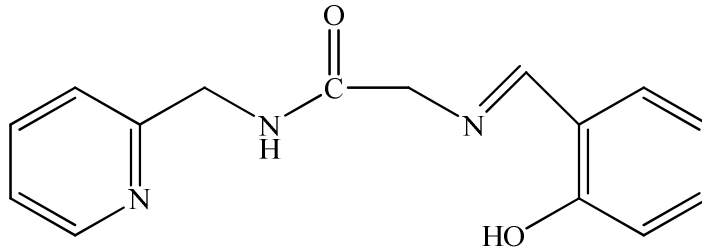


Şekil 1.16 ONO tipi Schiff bazı

2-amino-4-klor fenol ile asetilasetondan oluşan Schiff bazı üç dişli koordinasyon ligandı (şelat) özelliğindedir (şekil 1.16). Söz konusu ligandın yapısı bu çalışmada aydınlatılmıştır.

### 1.3.4.3 ONN Tipi Schiff Bazları

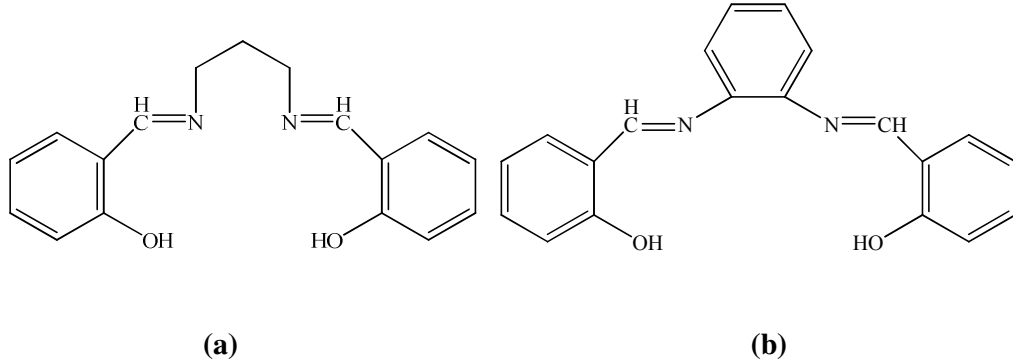
N-(glisil)- $\alpha$ -pikolilamin ile salisilaldehitten oluşan ürün N-(salisilideniminoaset)- $\alpha$ -pikolil bileşiği (şekil 1.17), ONN tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir [31,32].



Şekil 1.17 ONN tipi Schiff bazı



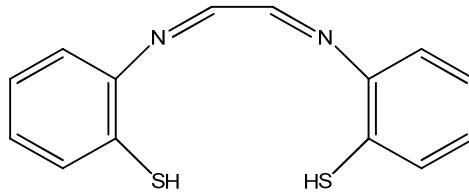
#### 1.3.4.4 ONNO Tipi Schiff Bazları



Şekil 1.18 ONNO tipi Schiff bazları

Süstitüe salisilaldehitten oluşan Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi “salen”dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondensasyon ürünü olan salen ve benzeri ligandlar “salen tipi ligandlar” olarak da adlandırılmaktadır. 1,3-propandiamin ve salisilaldehitten oluşan salen tipi liganda ait birçok yayına literatürde rastlanmaktadır (şekil 1.18-a). Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve geçiş elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir [6,33].

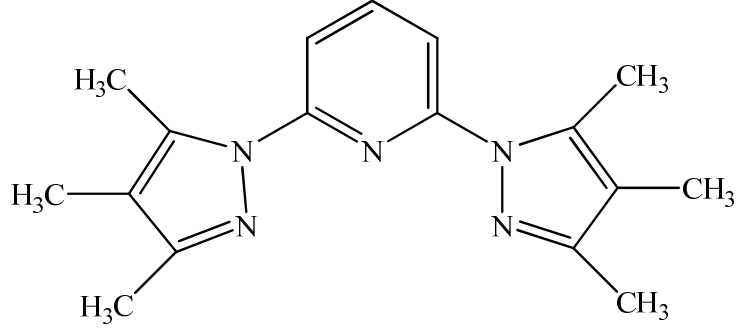
#### 1.3.4.5 SNNS Tipi Schiff Bazları



Şekil 1.19 SNNS tipi Schiff bazı

Gliksal ile 2-tiyol anilinden oluşan 4 dişli Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (şekil 1.19). Corbin vd. bu ligandın çinko kompleksleri üzerine çalışmalar yapmışlardır [34].

### 1.3.4.6 NNN Tipi Schiff Bazları

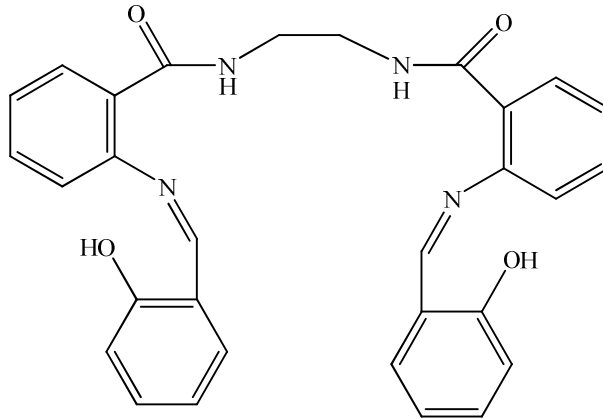


Şekil 1.20 NNN tipi Schiff bazı

Üç dişli ligand olarak davranan 2,6-bis(3,4,5-trimetil-pirazol)piridin (btmpp) molekülü (şekil 1.20), NNN tipinde bir ligand olup bu ligandın çeşitli geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler literatürde bulunmaktadır [12,60].

### 1.3.4.7 NNNN Tipi Schiff Bazları

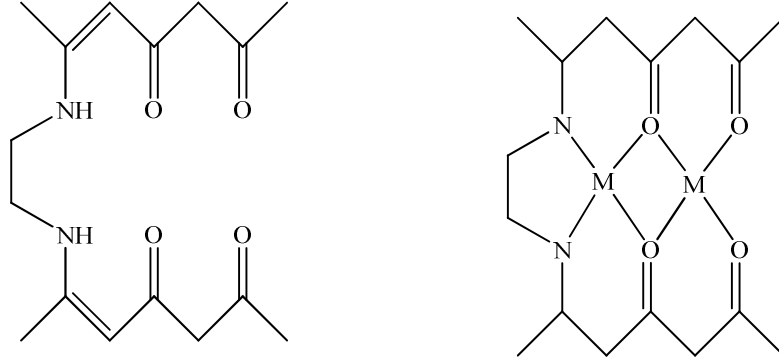
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'- bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin ligandı (şekil 1.21) örnek olarak verilebilir [35].



Şekil 1.21 NNNN tipi Schiff bazı

### 1.3.4.8 Kompartıman Tipi Schiff Bazları

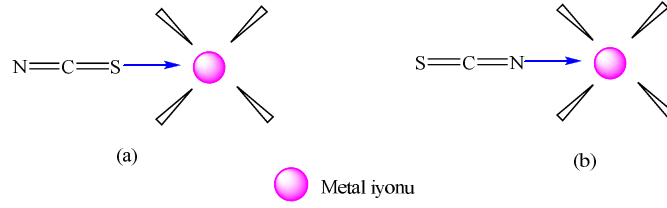
Schiff baz ligandları iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri kompartıman (Compartmental) olarak adlandırılır (şekil 1.22). Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların  $\alpha,\omega$ -etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir [36].



1.22 Kompartıman tipi Schiff bazları

### 1.3.5 Schiff Bazı Komplekslerinde $\mu$ -köprüleri

Schiff bazı komplekslerinde  $\mu$ -köprüleri oldukça ilginç koordinasyonlar ortaya çıkarmaktadır.  $SCN^-$  (tiyosiyanat),  $N_3^-$  (azit) ve  $OCN^-$  (siyanat) gibi anyonlar kolayca yapısına girdikleri her komplekste çok çekirdekli koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler.  $\mu$ -köprüleri manyetik özellikleri, buna paralel olarak elektriksel iletkenlik, empedans gibi özellikleri de etkiler.  $\mu$ -köprülü komplekslerde, merkez atomlarının ve ligandların spektral özellikleri, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri de değişir [2,14]. Şekil 1.3 ve 1.4'de ifade edildiği gibi tiyosiyanat iyonunun farklı bağlanma şekilleri ilginç yapıda koordinasyonlar ortaya çıkmasına imkân sağlamaktadır.



**Şekil 1.23** Tiyosiyanat iyonunun (a) kükürt (b) azot üzerinden koordinasyona katılması

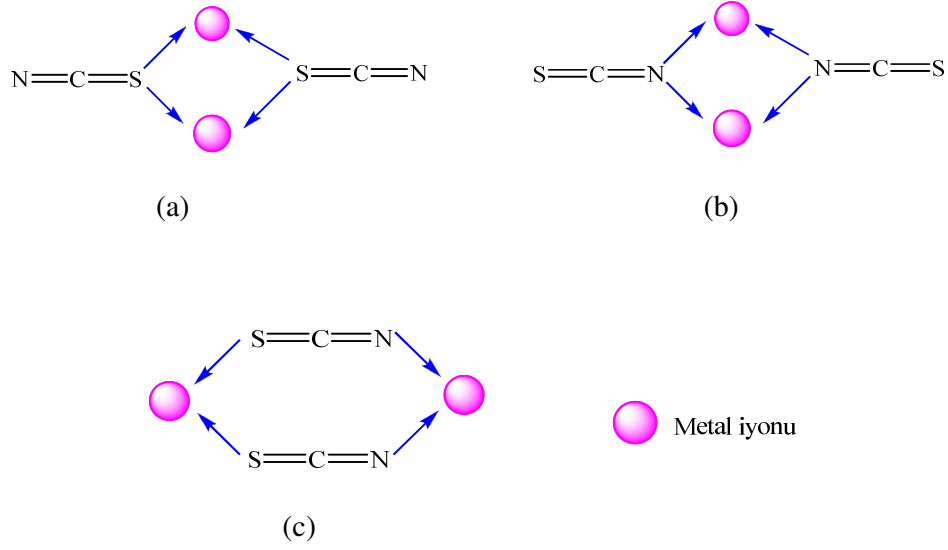
Tiyosiyanat iyonunun, metale bağlanma izomerisinde etkili olan birkaç unsur vardır (şekil 1.23). Bunlardan ilki sert-yumuşak atom kavramıdır. Tiyosiyanatta kükürt atomu yumuşak atom sınıfına girerken azot atomu sert atom sınıfına girer. Bu durumda kükürt atomu yumuşak asitlere bağlanmayı tercih ederken azot atomu sert asitlere bağlanır [37].

Sterik etki tiyosiyanat koordinasyonunu etkileyen diğer bir unsurdur. Sterik etkinin fazla olduğu durumlarda tiyosiyanatın bağlanması azot atomu üzerinden gerçekleşirken, az olduğu durumlarda bağlanma kükürt atomu üzerinden gerçekleşmektedir [38].

Ligandların, metale bağlanacak diğer grupların bağlanma izomerisine etkisi literatürde yer almaktadır. Symbiosis teorisine göre sert donör atomlar bağlandıkları metali sert karakterli yapacaktır ve daha sonra eklenecek sert grupların katılımını olumlu yönde etkileyecektir. Benzer durum yumuşak gruplar için de geçerlidir. Bu teori genelde oktahedral sistemlere uygulanmaktadır. Ligandların etkisi üzerine diğer teori ise  $\pi$  bağı teorisiidir. Metale bağlanan ligandın  $\pi$  bağı yapma özelliği yoksa tiyosiyanat  $\pi$  bağı yapma özelliği olan kükürt atomu üzerinden metale bağlanır. Eğer kükürt atomundan daha kuvvetli bir  $\pi$  bağı yapıcı ligand metale bağlı ise bağlanma azot atomu üzerinden olacaktır. Çünkü  $\pi$  bağı yapamayan kükürt atomu, sigma bağı söz konusu olduğunda azot atomuna göre dezavantajlıdır [39].

Çözücü yapısının da iki bağlanma izomeri arasında küçük enerji farkları oluşturduğu söylenebilir. Geçiş metallerinin büyük kısmı için, yüksek dielektrik

sabitine sahip çözücülerde tiyosiyanatın kükürt atomu üzerinden bağlandığı, düşük dielektrik sabitine sahip çözücülerde ise azot atomu üzerinden bağlanmayı tercih ettiği söylenebilir [36]. Tiyosiyanat iyonunun metal iyonuna bağlanma tipleri şekil 1.24'de verilmiştir.



**Şekil 1.24** Tiyosiyanat iyonunun köprü olarak metal iyonuna bağlanması

(a)  $\mu_{1,1}$ -SCN (b)  $\mu_{1,1}$ -NCS (c)  $\mu_{1,3}$ -SCN

### 1.3.6 Schiff Bazlarının İnfrared Spektrumları

Schiff bazlarının infrared (IR) spektrumlarında görülen başlıca karakteristik pikler C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca, orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $\nu_{OH}$  frekansındaki kaymalar, göz önüne alınması gereken özelliklerdir [16,40].

Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri genellikle  $1610-1640 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülür. Bütün Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik gözlenir. Fakat azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik  $1625-1640 \text{ cm}^{-1}$ 'de, metilen grubu taşımayanlarda yani doğrudan aromatik halkaya bağlı olanlarda ise  $1600-1627 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan 10-25 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağın elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağa ait olan titreşim piki olduğu sanılmaktadır [40].

Genellikle 3500 cm<sup>-1</sup>'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun hidrojen bağı vermeye yatkın olmasından dolayı 2700 cm<sup>-1</sup>'de görülür. Literatürde halka deformasyon titreşim piklerine de rastlanmıştır. Bu tip titreşimler ilk olarak Nakamoto tarafından bakır ve demir(II)'nin asetilaseton ile verdiği komplekslerde ve asetilasetonun kendisinde gözlenmiştir [41]. Ayrıca Schiff bazlarına metal bağlanması durumunda ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kriterdir. Bazı Schiff bazlarına ait  $\nu_{C=N}$  titreşim bantları tablo 1.1'de verilmiştir.

**Tablo 1.1** Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait titreşim bantları [26]

Schiff Bazları	$\nu_{C=N}$ (cm <sup>-1</sup> )
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-aminofenol	1613
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621
N-benzildin-N'-dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-benzildinanilin	1631
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-N'-dibenzildin-4-fenildiamin	1628

### 1.3.7 Schiff Bazlarının NMR Spektrumları

Schiff bazlarının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken birkaç önemli pik vardır. İmin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait  $\left( \text{---}\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N} \right)$  pik bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Ayrıca Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleri de oldukça önemlidir. İmin grubunun azot atomu üzerinden koordinasyon gerçekleşse bile azometin protonuna ait pikin yeri neredeyse hiç değişmemekte veya büyük kimyasal kayma değerine doğru biraz oynamaktadır. Koordinasyon oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve -OH grubuna ait hidrojen atomu ortamdaki ayrılmış ise oluşan kompleksin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pike rastlanmayacaktır. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile kompleks spektrumu karşılaştırılırken, -OH, -SH gibi donör grupların piklerinin kaybolması kompleks oluşumunu kanıtlayan bir durumdur [42,43].

$^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisinde kimyasal kaymayı etkileyen temel faktörlerden biri karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türüdür. Hibritleşmeye göre kimyasal kayma değerlerinin sıralaması  $\delta_{\text{sp}^2} > \delta_{\text{sp}} > \delta_{\text{sp}^3}$  şeklinde gösterilir. Genel olarak  $\text{sp}^3$  hibriti yapmış karbon atomları -10 ile 70 ppm değerinde rezonans olurken  $\text{sp}$  karbon atomları daha dar bölgede 70–90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar.  $\text{sp}^2$  karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerini incelerken, olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri farklı değerlerde görülmektedir. Olefinik karbonlar 100–150 ppm değerleri arasında rezonans olurken, karbonil ve imin karbonları oldukça geniş bir bölgede 160–210 ppm değer aralığında rezonans olmaktadır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisinde ayrıca elektronik etkilerde önemli rol oynamaktadır. Elektronik etkiler indüktif, mezomerik ve sterik etki olarak üç grup altında değerlendirilir [42].

### 1.3.8 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

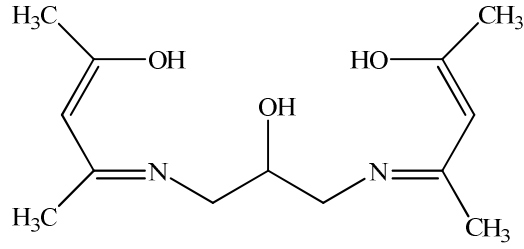
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır [44]. Schiff bazı komplekslerinin anti-kanser aktivite göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [45]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [46,47]. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılırlar [27,48].

Bazı geçiş metallerinin nükleolitik aktivitelere sahip oldukları bilinmektedir. Bu redoks aktif bileşikler, fizyolojik pH ve sıcaklıkta DNA moleküllerinin fosfodiester iskeletini kırmaktadırlar [48,49].

Bakır (II) kompleksleri biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir ve anti-tümör ve anti-viral ajanları olarak bilinmektedirler. Özellikle Schiff baz ligandlarından oluşturulan bakır (II) kompleksleri, biyolojik bakır sistemlerinin fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesinde önemli model bileşikler olmuşlardır [3,21].

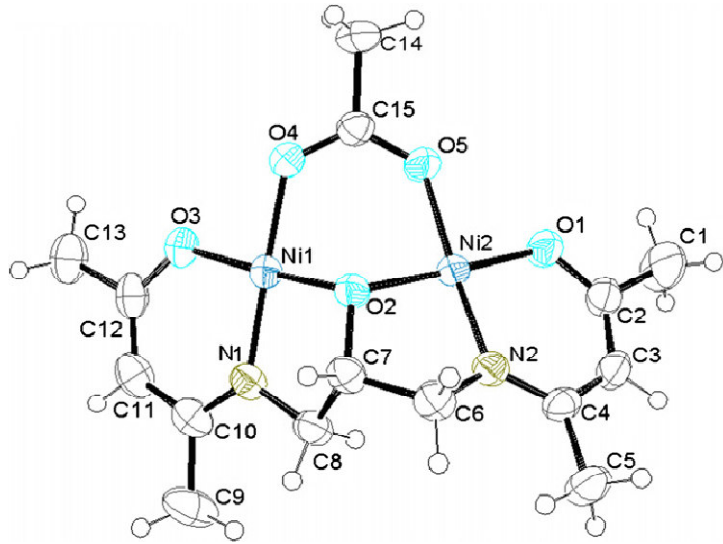


#### 1.4 Literatürdeki Bazı Çalışmalar



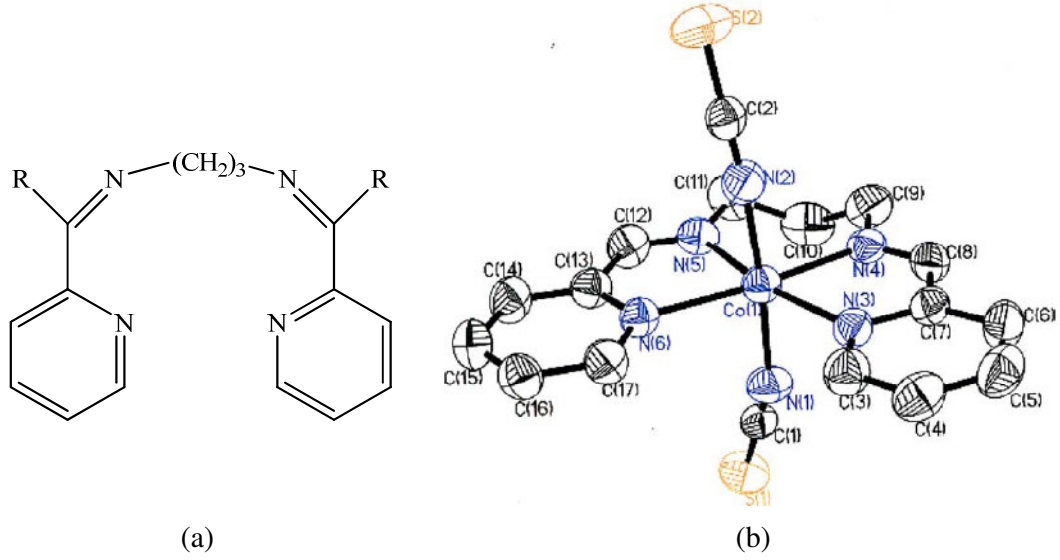
Şekil 1.25 apacaH<sub>3</sub> ligandı

Zhang ve grubu, ONONO tipi ligandın homo iki çekirdekli nikel (II) kompleksini sentezlemişler ve kompleksin yapısını tek kristal XRD yöntemiyle aydınlatmışlardır (şekil 1.25 ve 1.26). Kompleks ve ligandın IR spektrumları incelendiğinde liganda 1605 cm<sup>-1</sup> olan C=N titreşiminin frekansının komplekste 1569 cm<sup>-1</sup>'e düştüğü gözlenmiştir. Buna sebep olarak, Ni (II) iyonlarının C=N üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması gösterilebilir. Komplekste her iki nikel atomu da kare düzlem koordinasyonuna sahiptir [50].



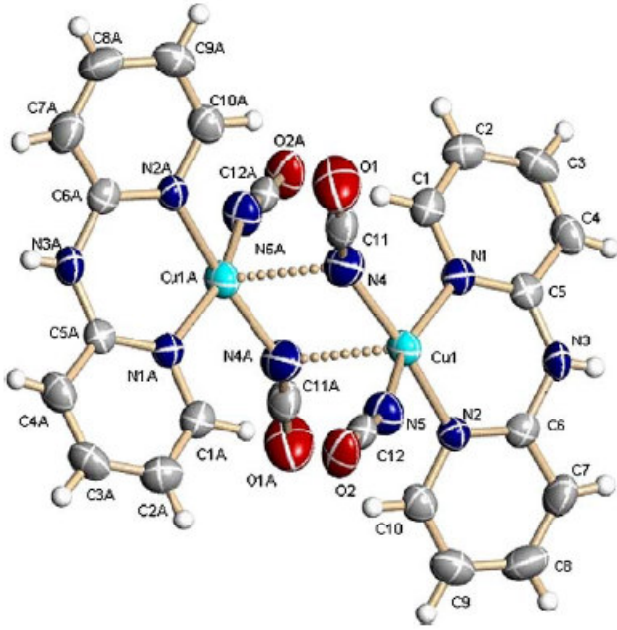
Şekil 1.26 [Ni<sub>2</sub>(apaca)(OAc)] kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı

Rahaman ve grubu, NNNN tipi ligandın kobalt (II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bir yalancı halojenür olan tiyosiyanat iyonu da donör azot atomu üzerinden metale bağlanarak kobalt metalinin oktahedral koordinasyonunu tamamlamıştır. Ekvator kısımdaki N-Co-N bağları arasındaki açılar yaklaşık  $90^\circ$  iken dikey kısımdaki N-Co-N bağları arasındaki açılar yaklaşık  $180^\circ$ 'dir (Şekil 1.27). Kompleksin IR spektrumunda tiyosiyanat iyonundan kaynaklanan titreşimlerin frekansı  $2100\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür [51].



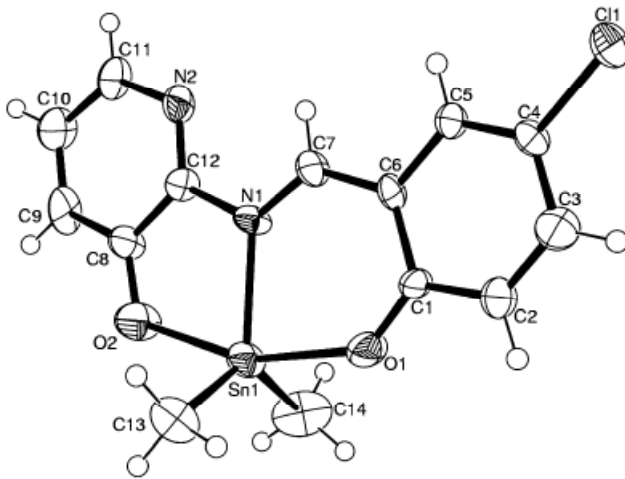
**Şekil 1.27** (a) pfpd ligandı (b)  $[\text{Co}(\text{pfpd})(\text{NCS})_2]$  kompleksinin %40 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı

Youngme vd., siyanat iyonunun iki farklı şekilde bağlandığı iki çekirdekli bir kompleks sentezlemişlerdir. Kompleks yapısına toplam dört siyanat iyonu katılırken bunlardan ikisi  $\mu$ -köprüsü pozisyonunda ( $\mu_{1,1}\text{-NCO}$ ) diğer ikisi ise metal atomuna direk bağlanmışlardır. Bağlanmaların tümü donör azot atomu üzerinden gerçekleşmiştir (Şekil 1.28). Komplekste bakır iyonları kare piramit koordinasyonuna ulaşmışlardır.



**Şekil 1.28**  $[\text{Cu}_2(\mu_{1,1}\text{-NCO})_2(\text{NCO})_2(\text{dpyam})_2]$  kompleksinin %50 olasılıkla çizilen ORTEP diyagramı

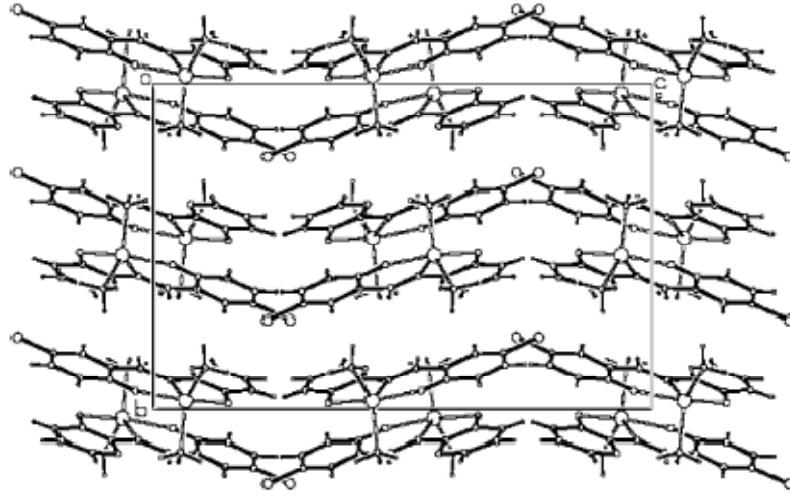
Çalışmada kompleksin manyetik özelliklerine de yer verilmiş ve manyetik süsseptibilite deneyleri sonucunda bakır iyonları arasında zayıf ferrromanyetik etkileşimler gözlemlendiği belirtilmiştir. [52]



**Şekil 1.29**  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{ClCH}=\text{NC}_5\text{H}_3\text{NO})]$  kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı

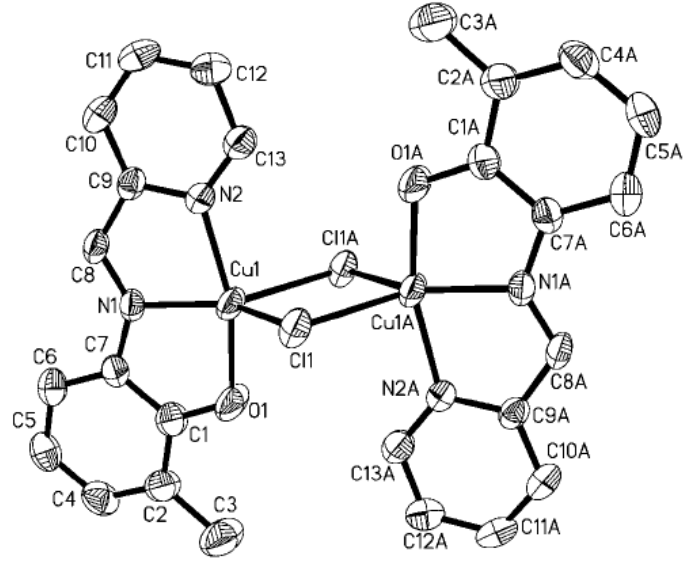
Ancın ve grubu, ONO tipi üç dişli ligandın dimetilkalay (IV) kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleksin kalaya bağlı metil grupları dışında kalan kısmı

neredeysse düzlemseldir. Burada açılar: Sn–N1–C12–C8: 0.2°, Sn–O2–C8–C12: 0.3° şeklindedir. Metil grupları da hesaba katıldığında kalay iyonlarının üçgen çift piramit ile kare piramit yapıları arasında koordinasyon yaptığı gözlemlenmektedir (şekil 1.29 ve 1.30). Bağ açıları her iki sisteme de tam olarak uymamakla birlikte iki sisteme de eşit uzaklıkta olduğu için ikisi arasında bir yapı olduğu ifade edilmiştir [53].



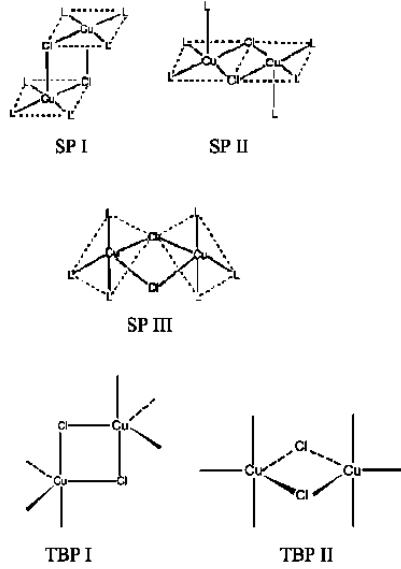
**Şekil 1.30**  $[Me_2Sn(OC_6H_3ClCH=NC_5H_3NO)]$  kompleksinin C eksenine boyunca paketlenme diyagramı

Ma vd. ONN tipi ligandın (L) homo-iki çekirdekli bakır (II) kompleksini sentezlemişlerdir. Yapıda  $CuCl_2$ 'den gelen klor iyonları  $\mu$ -köprüsü oluşturmuştur. Kompleksin tek kristal XRD datalarına göre bakır iyonları yaklaşık olarak üçgen çift piramit koordinasyonu yapmıştır (şekil 1.31). Bunun yanında manyetik çalışmalar üçgen çift piramit ile kare piramit arasında bir yapıyı destekler niteliktedir [5].



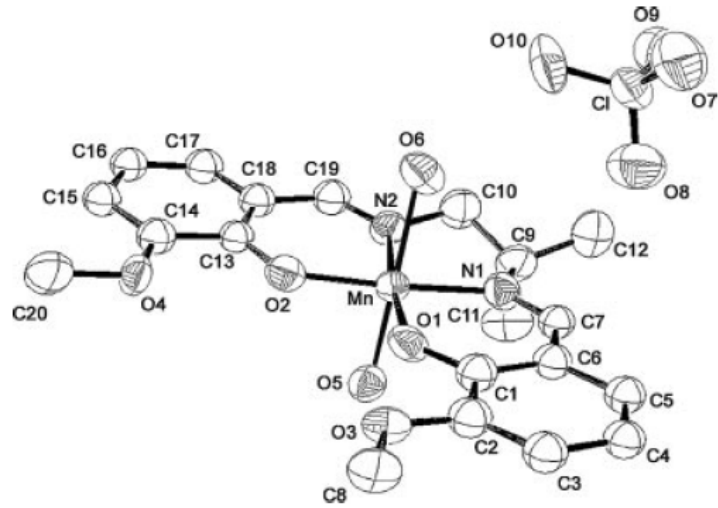
**Şekil 1.31**  $[\text{CuLCl}]_2$  kompleksinin %30 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı

Kompleks ile ilgili genel bilgiler şu şekildedir: Kapalı formül:  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2$  Kristal sistem: Ortorombik, Uzay grubu:  $Pbca$ ; birim hücre değerleri:  $a=14.807(3)\text{Å}$ ,  $b=8.8132(16)\text{Å}$ ,  $c=18.846(3)\text{Å}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Kompleksin muhtemel kare piramit (SP) ve üçgen çift piramit (TBP) koordinasyonları şekil 1.32’de verilmiştir.

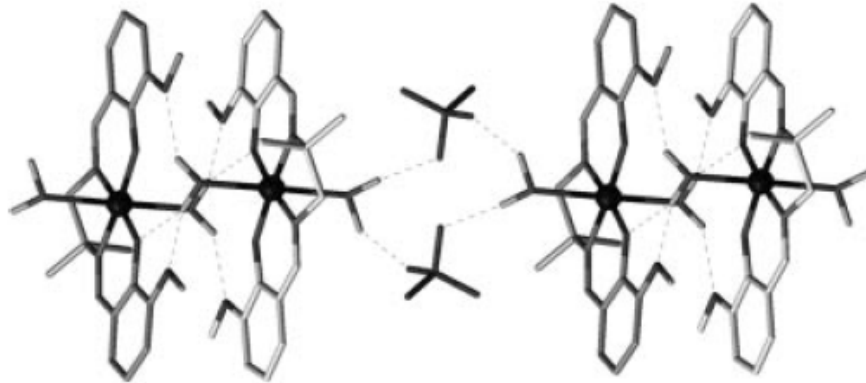


**Şekil 1.32**  $[\text{CuLCl}]_2$  kompleksinin muhtemel kare piramit (SP) ve üçgen çift piramit (TBP) koordinasyonları

Bermejo ve grubu, ONNO tipi ligandın Mn (III) kompleksini sentezlemişlerdir (şekil 1.33). Kompleks dimerik yapıdadır. Perklorat anyonu yapıda hem dimerik komplekslerin paketlenmesinde etkin rol oynamış hem de yük denkliliğini sağlamıştır (şekil 1.34). Yapıya katılan iki su molekülü metalin oktahedral koordinasyonunu tamamlamış ve dimerik kompleksin oluşmasında köprü vazifesi görmüştür. Mangan iyonu oktahedral geometriye uymaktadır. Oktahedral sistemde, ligandın donör oksijen ve azot atomları ekvator kısımda, sudan gelen oksijen atomları ise tepe noktalarında bulunmaktadır [54].

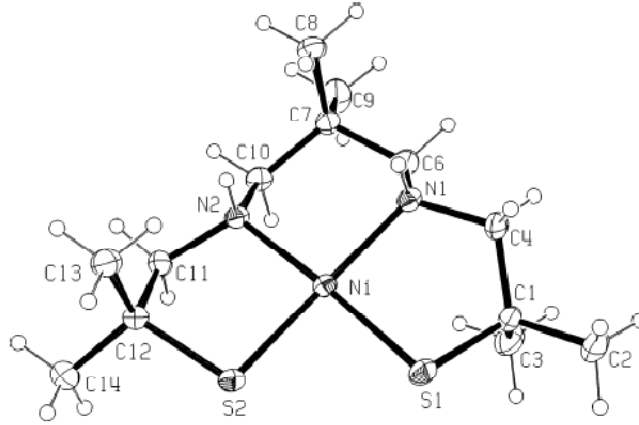


Şekil 1.33  $[MnL(H_2O)_2](ClO_4)$  kompleksinin %50 olasılıkla çizilmiş ORTEP diyagramı



Şekil 1.34  $[MnL(H_2O)_2](ClO_4)$  dimerik kompleksi ve komplekslerin perklorat anyonuyla paketlenmesini sağlayan hidrojen bağlarını gösteren diyagram

Stibrany ve grubu,  $N_2S_2$  tipi (SNNS) ligand (L) ile NiL kompleksini sentezlemişlerdir. Komplekste Ni-S ve Ni-N bağları yaklaşık olarak düzlemsel yapıdadır (şekil 1.35). Ni-S ve Ni-N bağlarının oluşturduğu sistem kare düzlem yapıya uymaktadır [4].

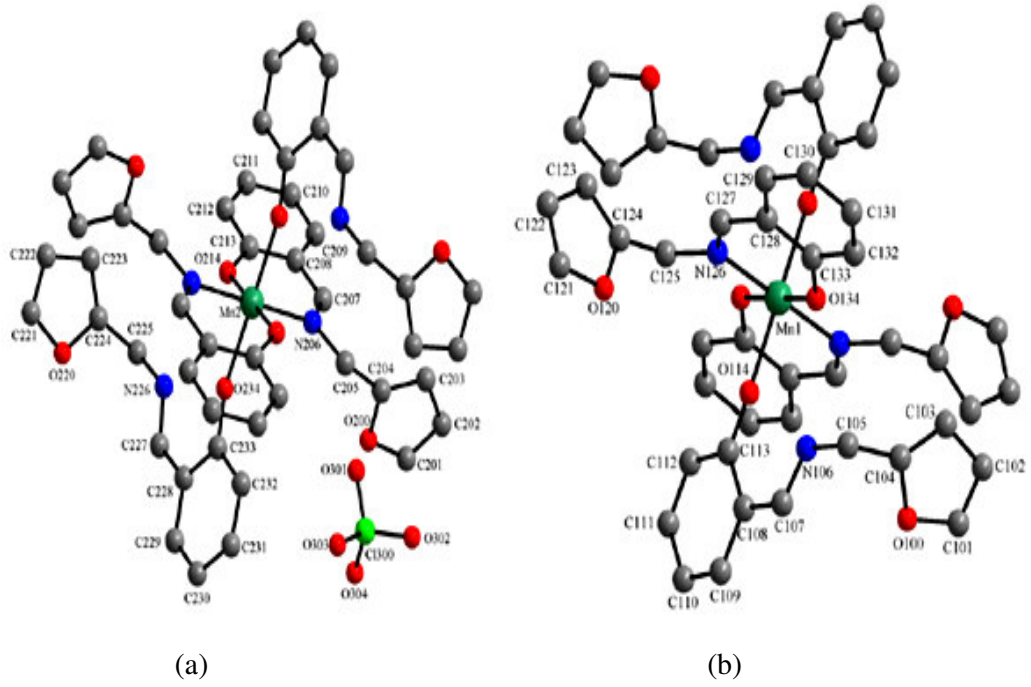


**Şekil 1.35** NiL kompleksinin % 30 olasılıkla ORTEP Diyagramı.

Kompleksin kristal parametreleri aşağıdaki gibidir:

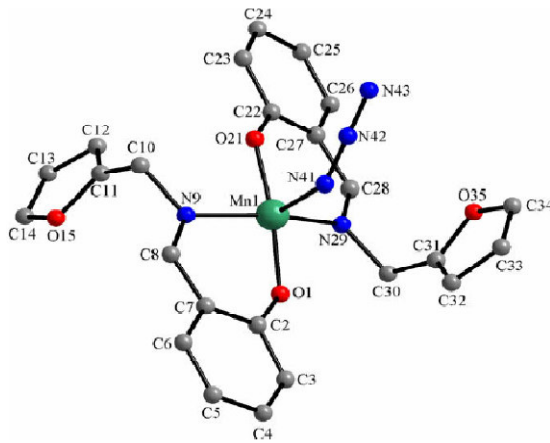
Kapalı formül:  $NiS_2N_2C_{13}H_{28}$ ; Birim hücre ebatları:  $a=11.7710(15)$ ,  $b=14.0419(17)$ ,  $c=10.8293(13)$  Å;  $\alpha=90$ ,  $\beta=111.946(4)$ ,  $\gamma=90^\circ$ ; Uzay grubu:  $P2_1/c$ ; Manyetik süsseptibilite,  $\mu$ : 1,4.

Mandal ve grubu, ON tipi iki dişli ligandın farklı mangan (III) komplekslerini sentezlediler (şekil 1.36). (1) numaralı komplekse, ikisi indirgenmiş dört adet ligand katılırken, ligandların ikisi iki dişli (ON), diğer ikisi (indirgenmiş ligandlar) ise tek dişli (O) ligand olarak davranmışlardır. Donör dört oksijen ve iki azot atomu, Mangan (III) metalinin oktahedral koordinasyonunu tamamlamışlardır. Oktahedral sistemde, ekvator kısmını Mn (III) iyonu ve indirgenmemiş iki ligandan gelen ON donör atomları oluştururken, tepe kısımlarını indirgenmiş iki ligandın oksijen donör atomları oluşturmaktadır. Mn (III) perklorat tuzundan gelen perklorat anyonu da yük denkliliğini sağlamaktadır [55].



**Şekil 1.36** (1) nolu kompleksin molekül yapısı. (a) ve (b) birbirinden bağımsız iki adet tek çekirdekli kompleks birimi

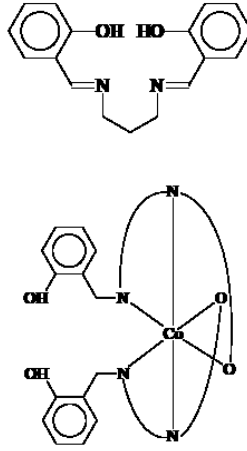
(2) numaralı komplekste ise yapıya iki ligand katılmıştır (şekil 1.37). Bu komplekste ayrıca azit anyonu da yapıya girmiş ve kare piramit yapının oluşmasını sağlamıştır. Fenolik oksijen atomları kare düzlemde trans pozisyonunda konumlanmıştır. Azit anyonu aynı zamanda yük denliğini de sağlamaktadır [55].



**Şekil 1.37** (2) numaralı kompleksin molekül yapısı

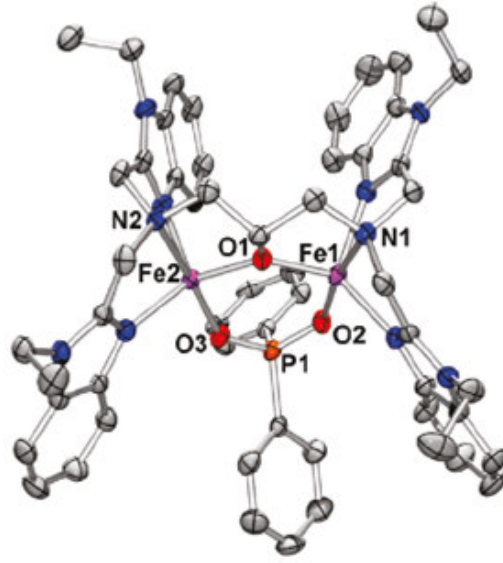


Schiff bazları ve metal kompleksleri üzerine çok sayıda elektrokimyasal çalışmalarda literatürde yer almaktadır. Abdel-Gaber ve arkadaşları N,N'-bis (salisilaldehit)-1,3-diaminopropan (Salpr) ligandı ve ligandın kobalt kompleksinin (şekil 1.38) metal korozyonuna etkisini inceleyen bir çalışma yayınladılar. Çalışmada ligand ve kompleksin 1M sülfürik asit çözeltisinin, çelik üzerine korozyon davranışlarını incelemek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon tekniği uygulanmıştır [56].



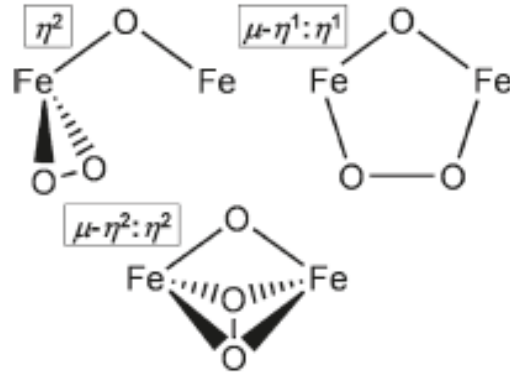
**Şekil 1.38** N,N'-bis (salisilaldehit)-1,3-diaminopropan (Salpr) ligandı ve Co(Salpr) kompleksinin molekül yapıları

Demir (II)'nin iki çekirdekli kompleksinin oksijen köprülü komplekslerini Frisch ve arkadaşları sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmışlardır (şekil 1.39). Tek kristal yapıya ait X-ışını verileri demir (II) katyonları arasındaki mesafenin 3,54 Å olduğunu göstermektedir. Bu uzaklık iki demir (II) atomunun arasında  $\mu$ -köprüsü vazifesi gören oksijen atomunun varlığını destekler niteliktedir.



**Şekil 1.39** FeL kompleksine ait kristal yapının %50 olasılıkla gösterimi

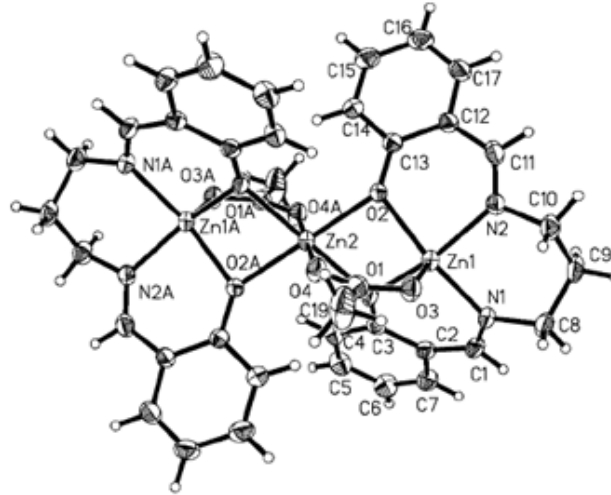
Komplekste demir (II) atomları beşli koordinasyona sahiptir. Yapının geometrik şekli üçgen çift piramide yakındır. Demir (II) atomları piramidin merkezinde yer alırken dikey pozisyonu ligandın amin grubundaki azot atomu ile  $\mu$ -köprüsü oluşturan oksijen atomu paylaşmaktadır. Ekvator pozisyonda ise ligandın halka kısmındaki azot atomları ve alkoksi oksijen atomları bulunmaktadır [57].



**Şekil 1.40** FeL kompleksinin olası O<sub>2</sub> koordinasyonları

Çalışmada ayrıca bu kompleksin düşük sıcaklıklarda O<sub>2</sub> ile reaksiyonundan çeşitli perokso kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerde O<sub>2</sub>'nin olası koordinasyon biçimleri şekil 1.40'da gösterilmiştir.

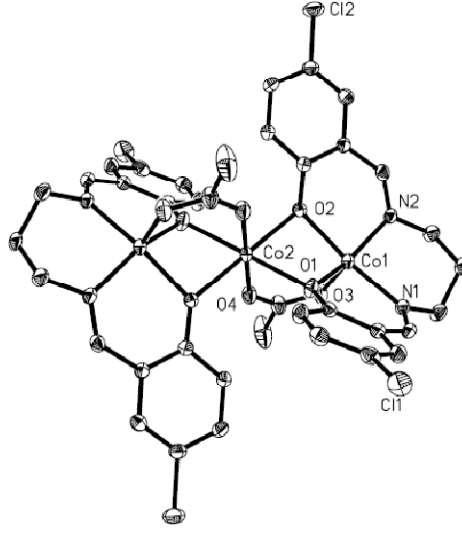
Schiff bazı komplekslerini elde etmede solvotermal yöntemi de kullanılmaktadır. You ve arkadaşları üç adet, üç çekirdekli Schiff bazı kompleksi sentezlemişlerdir. Kompleksler düzlemsel yapıdadır. Komplekslerde metal atomları arasında üç adet köprü bulunmaktadır. Bunlar ligandın oksijen atomları ile asetat iyonu tarafından oluşturulmaktadır. Komplekslerin her birinde, metal iyonlarından biri sistemin inversiyon merkezinde lokalize olmuş durumdadır. Kompleks merkezindeki metal iyonları oktahedral koordinasyona uymaktadır. Bu metal iyonu komplekste ekvatoryal kısımdan iki Schiff bazının dört oksijen atomu tarafından koordine olurken, dikey kısımdan asetat iyonlarının oksijenleri ile koordinasyonu tamamlamaktadır (şekil 1.41).



**Şekil 1.41** ZnL kompleksinin %30 olasılıkla ORTEP diyagramı

Komplekste terminal olarak yer alan çinko (II) iyonları bozulmuş kare piramit koordinasyonuna uymaktadır. Schiff bazının iki oksijen atomu ve iki azot atomu kare piramidin taban kısmını oluştururken, asetat grubunun oksijen atomu koordinasyonun tepe kısmına karşılık gelmektedir. Asetat köprülerinin bağladığı metal iyonları karşılıklı olarak trans pozisyonundadır (şekil 1.42). Söz konusu metal iyonları arasında 3.050(3) Å uzaklık bulunmaktadır [58].





Şekil 1.44  $\text{Co}_3(\text{L})_2$  kompleksinin kristal yapısı

### 1.5 Çalışmanın kapsamı

Bu çalışmada ONONO ve ONNO tipi çeşitli Schiff bazı ligandlar kullanılarak bakır (II), nikel (II), çinko (II), kadmiyum (II) iyonları ile tek çekirdekli, iki çekirdekli ve üç çekirdekli kompleksler sentezlenmiştir. Ayrıca  $L_D$  ve  $L_E$  kısaltmalarıyla ifade edilen iki adet ONO tipi ligand sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Kullanılan ligandlardan  $L_B$  (N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan) popüler bir ligand olup bu ligandla ilgili komplekslere ait literatürde birçok yayın bulunmaktadır. Sentezlenen ligand ve komplekslerin farklı özelliklerinin keşfedilerek değişik alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Çalışma süresince  $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_C$ ,  $L_D$  ve  $L_E$  kısaltmalarıyla ifade ettiğimiz ligandlarla çalışmalar yapılmıştır.  $L_A$  ve  $L_C$ 'nin tek çekirdekli,  $L_B$ 'nin ise hetero-iki ve hetero-üç çekirdekli komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca  $L_D$  ve  $L_E$  ligandlarının tek kristalleri de sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu işlemlerin yanı sıra tüm kompleks ve ligandların FT-IR, UV-Vis,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları ve termal davranışları (DTA/TG eğrileri) incelenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Cihazlar

i) *IR çalışmalarında* Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bileşiklerin spektrumları kaydedildi.

ii)  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri Bruker Ultrashield Superconducting 400 MHz sıvı NMR spektrometresi ile yapıldı.

iii) *Tek kristal XRD analizleri*, iki farklı cihazda yapıldı:

a) *Bruker SMART CCD alan-dedektör difraktometresi* ile Mo-K $\alpha$  ışını kullanılarak

b) *Oxford Diffraction Xcalibur3 Tek Kristal Difraktometre cihazı* ile Mo-K $\alpha$  ışını kullanılarak gerçekleştirildi.

iv) *Komplekslerin elektronik spektrumları*, Perkin Elmer Lambda 25 marka UV–Vis spektrofotometresinde çözücü olarak metanol ve DMSO kullanılarak, 200–900 nm aralığında kaydedildi. Molar soğurum katsayısının hesaplanması için  $10^{-3}$  M stok çözeltilerden ( $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ M) derişim aralığında çalışma çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinden faydalanılarak molar soğurum katsayıları hesaplandı.

v) *Termogravimetrik analizler* için Perkin-Elmer Diamond marka Termal Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri eşzamanlı olarak kaydedildi.

## 2.2 Kullanılan Kimyasallar

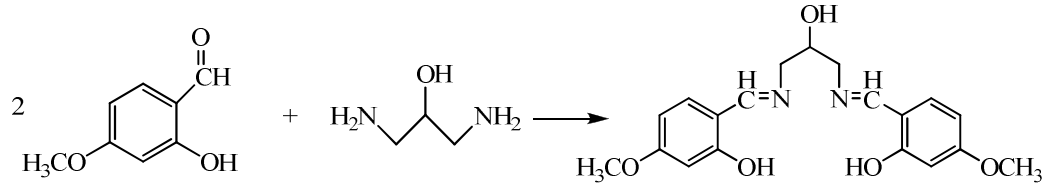
Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından ticari olarak alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

## 2.3 Ligandların Sentezi

### 2.3.1 N,N'-bis(4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan (L<sub>A</sub>)

#### Ligandının Sentezi

Ligand hazırlanırken 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit ile 2-hidroksi-1,3-diamino propan bileşiklerinden yararlanılmıştır (şekil 2.1). 2 mmol (0,304 g) 2-hidroksi-4-metoksi benzaldehit ile 1 mmol (0,090 g) 2-hidroksi-1,3-diamino propan tartılmış ve 25'er mL etanolde çözülmüştür. Yaklaşık 70 °C'ye ısıtılan çözeltiler bu sıcaklıkta karıştırılmış ve reaksiyona girerek N,N'-bis(2-hidroksi-4-metoksi-salisiliden)-2-hidroksi-1,3-diaminopropan (L<sub>A</sub>) ligandını oluşturmuştur. İki gün içinde oluşan, sarı renkli ince kristaller süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüntüden ayrılmış ve açık havada kurutulmuştur. (Erime noktası: 154 °C)

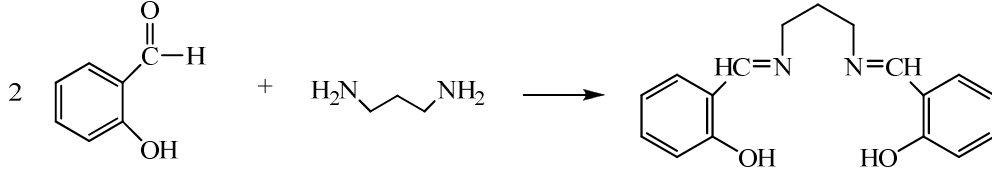


Şekil 2.1 L<sub>A</sub> Ligandının sentezi

### 2.3.2 N,N'-bis(2-hidroksi-salisiliden)-1,3-diaminopropan (L<sub>B</sub>) Ligandının Sentezi

Salisilaldehit ile 1,3-diamino propan bileşiklerinden faydalanılmıştır (şekil 2.2). 2 mmol (0,244 g) salisilaldehit ile 1mmol (0,074 g) 1,3-diamino propan tartılmış ve 25'er mL etanolde çözülmüştür. Yaklaşık 70 °C'ye ısıtılan çözeltiler bu sıcaklıkta karıştırılmış ve reaksiyona girerek L<sub>B</sub> ligandını oluşturmuştur. Üç günde

oluşan, sarı renkli, iri kristaller süzgeç kağıdında süzölmüş ve açık havada kurutulmuştur. (Erime Noktası: 60 °C)

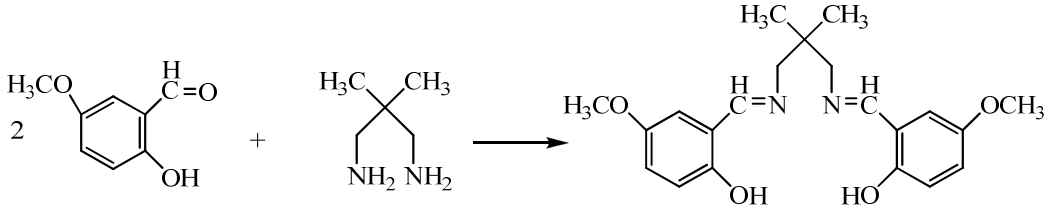


Şekil 2.2 L<sub>B</sub> Ligandının sentezi

### 2.3.3 N,N'-bis(5-metoksi-salisiliden)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (L<sub>C</sub>)

#### Ligandının Sentezi

5-metoksi salisilaldehit ile 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan bileşiklerinden faydalanılmıştır (şekil 2.3). 2 mmol (0,304 g) 5-metoksi salisilaldehit ile 1 mmol (0,102 g) 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan tartılmış ve 25'er mL etanolde çözülmüştür. Yaklaşık 50 °C'ye ısıtılan çözeltiler bu sıcaklıkta karıştırılmış ve reaksiyona girerek L<sub>C</sub> ligandını oluşturmuştur. Üç günde oluşan sarı renkli toz halindeki ligand, süzgeç kağıdı yardımıyla süzütüden ayrılarak açık havada kurutulmuştur. (Erime noktası: 95 °C)



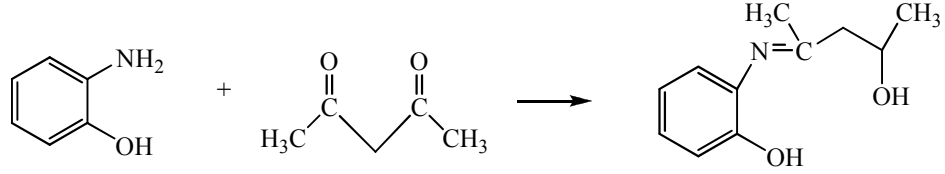
Şekil 2.3 L<sub>C</sub> Ligandının sentezi

### 2.3.4 2'-(2-hidroksi-aniliden)-4-hidroksi-pentan (L<sub>D</sub>) Ligandının Sentezi

2-amino fenol ile asetil aseton bileşiklerinden faydalanılmıştır (şekil 2.4). 1 mmol (0,109 g) 2-amino fenol ile 1 mmol (0,100 g) asetil aseton tartılmış ve 25'er mL etanolde çözülmüştür. Yaklaşık 50 °C'ye ısıtılan çözeltiler karıştırılarak reaksiyona girmiş ve L<sub>D</sub> ligandını oluşturmuştur. İki günde oluşan sarı renkli, iri



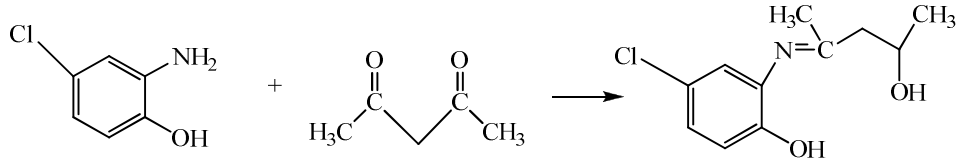
kristaller süzgeç kağıdında süzülerek süzüntüden ayrılmış ve açık havada kurutulmuştur.



Şekil 2.4  $L_D$  Ligandının sentezi

### 2.3.5 4-(2-hidroksi-5-klor-aniliden)-2-hidroksi-pentan ( $L_E$ ) Ligandının Sentezi

2-amino-4-klor fenol ile asetil aseton bileşiklerinden faydalanılmıştır (şekil 2.5). 1 mmol (0,144 g) 2-amino-4-klor fenol ile 1 mmol (0,100 g) asetil aseton 25'er mL etanolde çözülmüştür. Yaklaşık 50 °C'ye ısıtılan çözeltiler karıştırılarak reaksiyona girmiş ve  $L_E$  ligandını oluşturmuştur. İki günde oluşan turuncu renkli, iri tanecikli kristaller süzgeç kağıdı yardımıyla ayrılarak açık havada kurutulmuştur.



Şekil 2.5  $L_E$  Ligandının sentezi

## 2.4 Komplekslerin Sentezi

### 2.4.1 CuL<sub>A</sub> Kompleksinin Hazırlanması

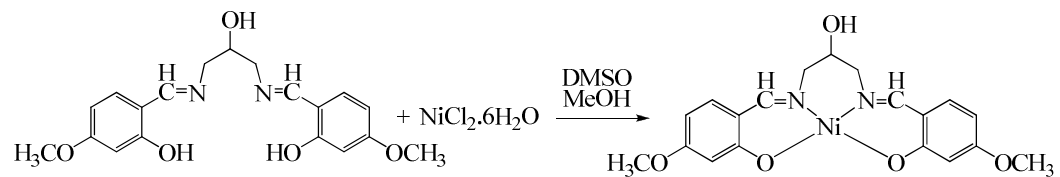
1 mmol (0,358 g) L<sub>A</sub> ligandı tartılmış ve 20 mL sıcak dimetil sülfoksit içinde çözülmüştür. Ligandın hidroksil protonlarını koparmak için 5 mL trietil amin eklenmiştir. Trietil amin aynı zamanda, tuzdan gelen klor iyonlarını tutma görevi görür. Çözeltiye 1 mmol CuCl<sub>2</sub>(susuz) tuzunun (0,134g) 20 mL etanol içindeki çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. İki-üç gün içinde oluşan yeşil renkli kristaller süzülür ve açık havada kurutulur. Şekil 2.6’da kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.6 CuL<sub>A</sub> kompleksinin hazırlanması

### 2.4.2 NiL<sub>A</sub> Kompleksinin Hazırlanması

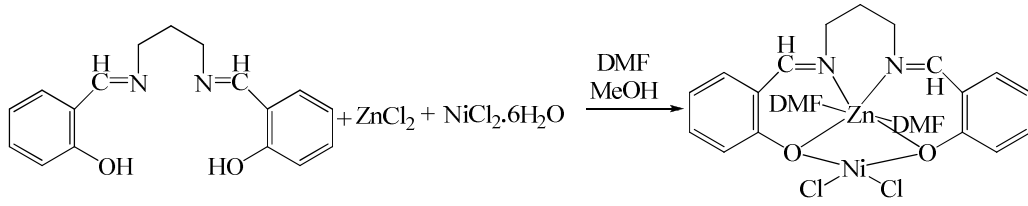
1 mmol (0,358 g) L<sub>A</sub> ligandı tartılır ve 20 mL sıcak dimetil sülfoksit içinde çözümlür. Ligandın hidroksil protonlarını koparmak için 5 mL trietil amin eklenir. Trietil amin aynı zamanda, tuzdan gelen klor iyonlarını tutma görevi görür. Çözeltiye 1 mmol (0,237 g) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzunun 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. Bir-iki gün içinde oluşan açık yeşil renkli toz süzülür ve açık havada kurutulur. Şekil 2.7’de kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.7 NiL<sub>A</sub> kompleksinin hazırlanması

### 2.4.3 [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

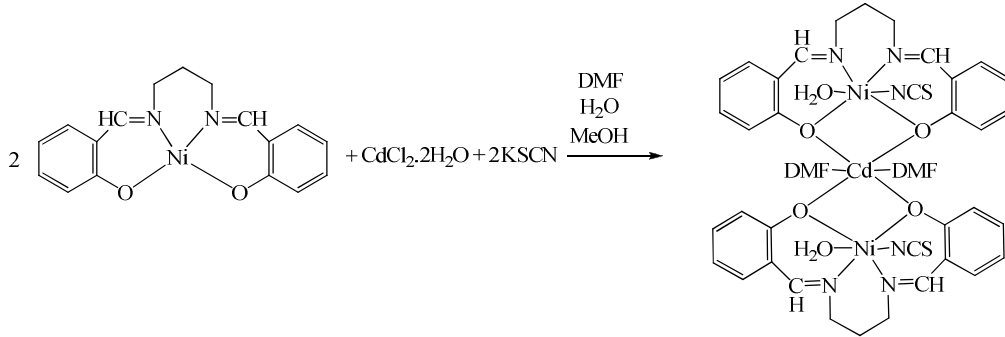
1 mmol (0,282 g) L<sub>B</sub> ligandı tartılır ve 20 mL sıcak DMF içinde çözülür. Ligandın hidroksil protonlarını koparmak için 5 mL trietil amin eklenir. Çözeltiye 1 mmol (0,135 g) ZnCl<sub>2</sub> 20 mL etanol çözeltisi ilave edilir. Kompleks oluşumu için 20 dakika beklendikten sonra 1mmol (0,237 g) NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 20 mL etanol çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 4-5 gün içinde oluşan mavi kristaller süzülür ve açık havada kurutulur. Şekil 2.8’de kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.8 [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması

### 2.4.4 [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] Kompleksinin Hazırlanması

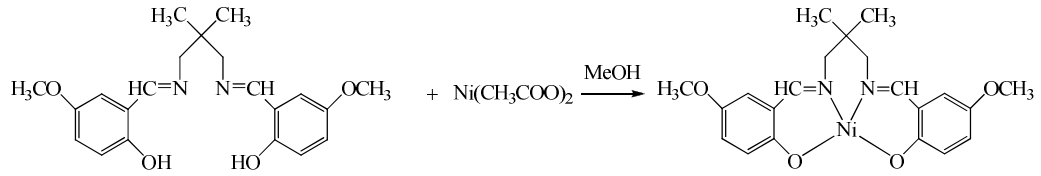
2 mmol (0,678 g) L<sub>B</sub> ligandının nikel kompleksi (NiL<sub>B</sub>) tartılır ve 20 mL sıcak DMF içinde çözülür. 1 mmol (0,201 g) CdCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O’nun 30 mL metanol içindeki çözeltisi ilave edilir. Elde edilen karışıma 2 mmol (0,194 g) KSCN 10 mL suda çözülerek ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 3-4 gün içinde oluşan koyu yeşil renkli kristaller süzülür ve açık havada kurutulur. Şekil 2.9’da kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.9 [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin hazırlanması

#### 2.4.5 NiL<sub>C</sub> Kompleksinin Hazırlanması

1 mmol (0,370 g) L<sub>C</sub> ligandı tartılır ve 25 mL sıcak metanol içinde çözülür. Ligandın hidroksil protonlarını koparmak için 5 mL trietil amin eklenir. Çözeltiye 1 mmol (0,249 g) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 25 mL metanol çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Oda sıcaklığında bekletilir. 1-2 gün içinde oluşan yeşil kristaller süzülür ve açık havada kurutulur. Şekil 2.10'da kompleksin hazırlanması gösterilmiştir.

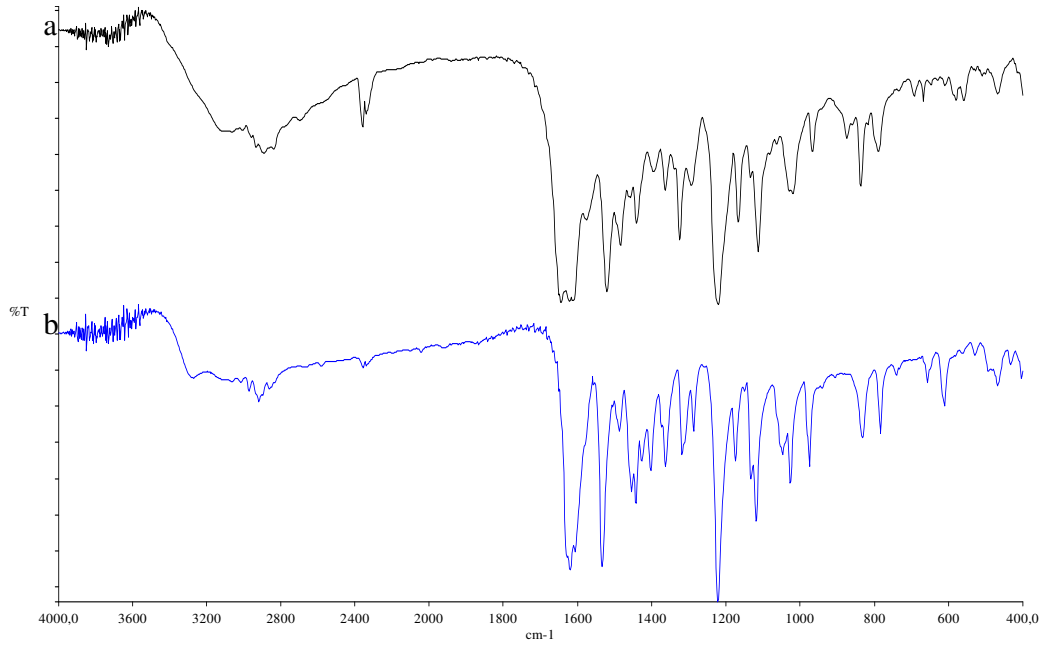


Şekil 2.10 NiL<sub>C</sub> kompleksinin hazırlanması

### 3. BULGULAR

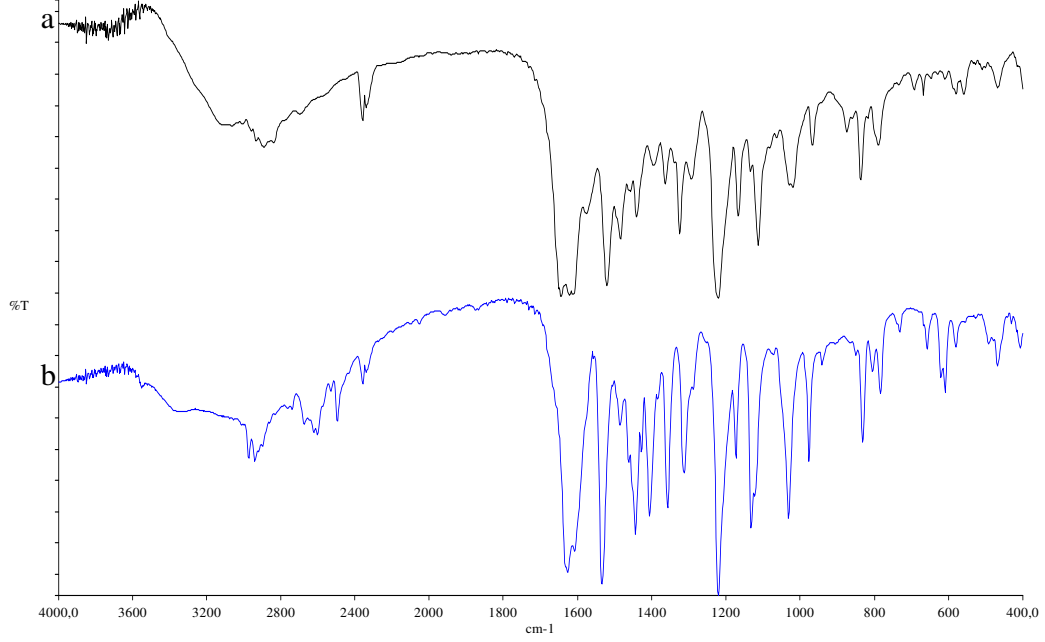
#### 3.1 İnfared (IR) Spektrumları

Elde edilen ligand ve komplekslerin IR spektrumları KBr ile pelet hazırlama tekniği kullanılarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Ligandların ve komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiştir. Bu frekanslar ligand ve komplekslerin yapıları ile karşılaştırılarak IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.



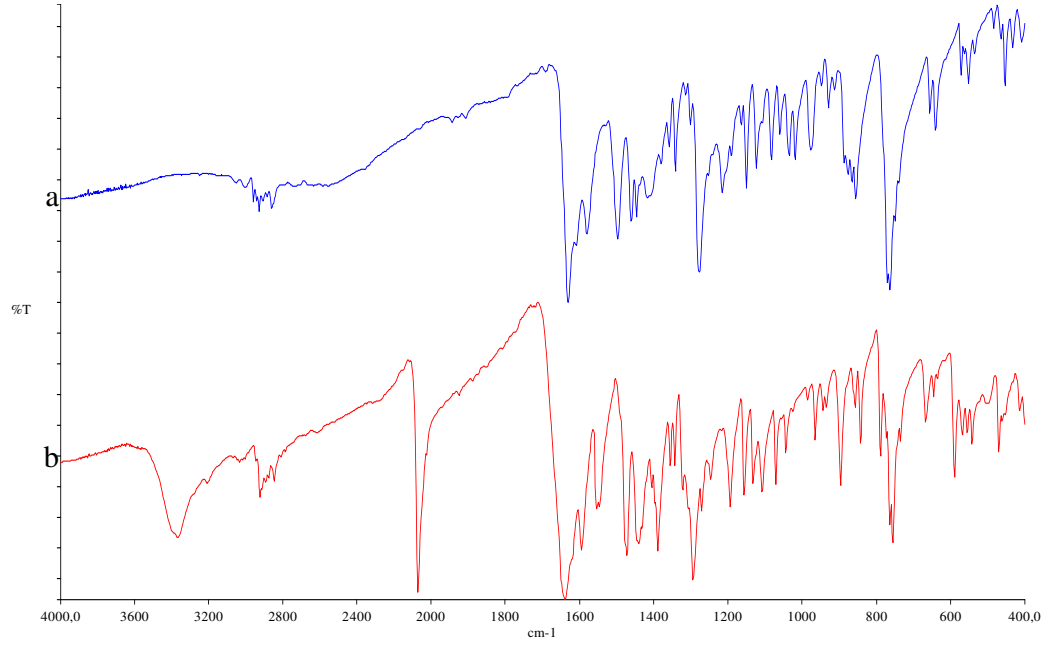
**Şekil 3.1** (a)  $L_A$  Ligandı (b)  $CuL_A$  kompleksinin IR spektrumları

$L_A$  ligandının IR spektrumu incelendiğinde Schiff bazlarının karakteristik pikleri sayılan  $1645\text{ cm}^{-1}$  de C=N pikleri gözlemlenebilir. Komplekste bu pikler  $1620\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir (şekil 3.1). Piklerin düşük frekansa kayması kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Ligand da gözlenmesi gereken OH pikleri molekül içi hidrojen bağları sebebiyle net olarak gözlenmemektedir.



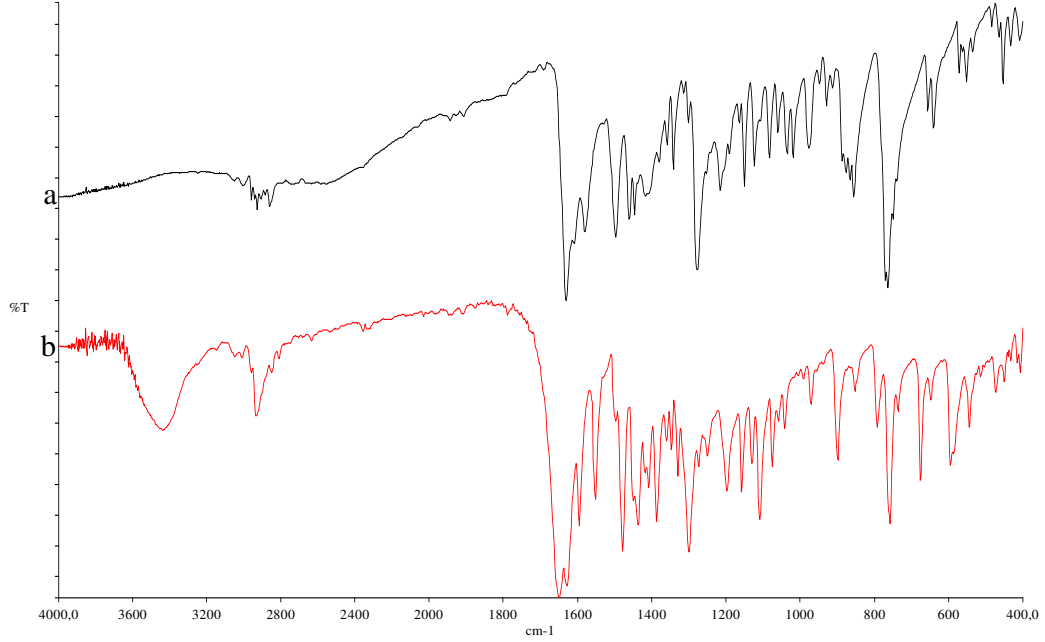
**Şekil 3.2** (a) L<sub>A</sub> Ligandı (b) NiL<sub>A</sub> kompleksinin IR spektrumları

L<sub>A</sub> ligandının IR spektrumunda Schiff bazlarının karakteristik pikleri sayılan 1645 cm<sup>-1</sup>'de C=N pikleri gözlemlenebilir. L<sub>A</sub> ligandının nikel kompleksi ve liganda ait spektrumlar karşılaştırıldığında, C=N titreşiminden kaynaklanan 1645 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikin, nikel kompleksinde 1626 cm<sup>-1</sup> değerlerine kaydığı gözlenmiştir (şekil 3.2). Bu kaymalar kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.



**Şekil 3.3** (a)  $L_B$  ligandı ve (b)  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinin IR spektrumları

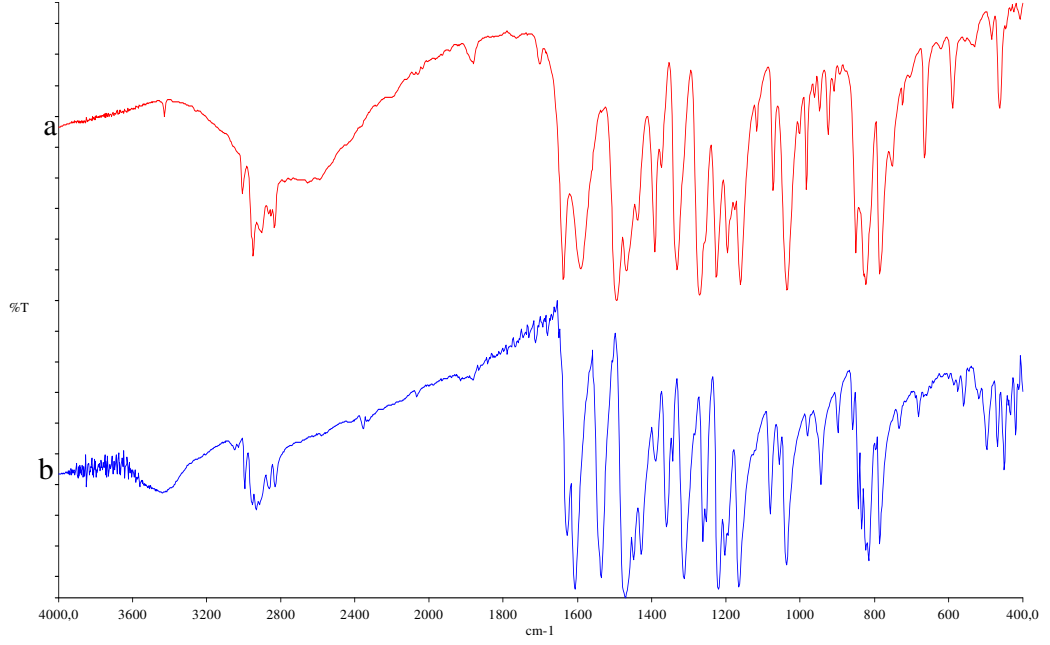
$L_B$  ligandının  $1631\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C=N pikleri komplekste  $1639\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. C=N piklerinde gözlenen bu kaymalar kompleks oluşumunun gerçekleştiğini gösterir niteliktedir. Kompleksin spektrumunda  $2071\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli pik yapıya  $SCN^-$  iyonunun katıldığını göstermektedir. Ayrıca tek kristal XRD verilerinde yapıya girdiği gözlenen su moleküllerine ait OH pikleri  $3366\text{ cm}^{-1}$  de belirgin şekilde görülmektedir (şekil 3.3).



**Şekil 3.4** (a) L<sub>B</sub> ligandı (b) [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin IR spektrumları

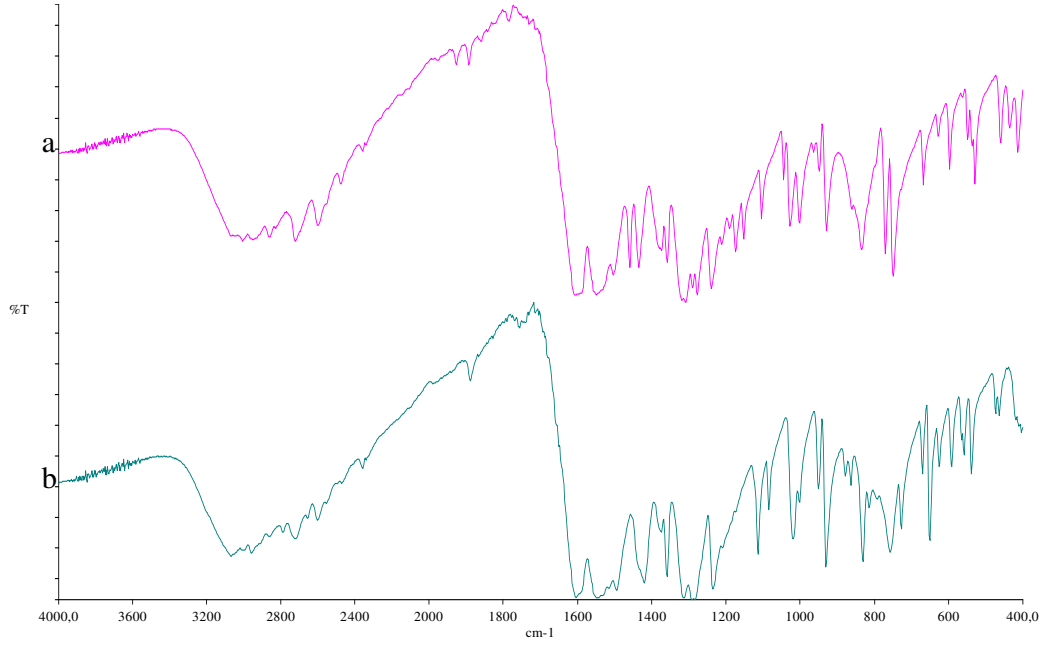
L<sub>B</sub> ligandında karakteristik C=N pikleri 1631 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Ligandın çift çekirdekli kompleksinde ise bu pikler 1651 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmiştir (şekil 3.4). C=N piklerinde gözlenen bu kaymalar kompleksleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.





**Şekil 3.5** (a) L<sub>C</sub> ligandı ve (b) NiL<sub>C</sub> kompleksinin IR spektrumları

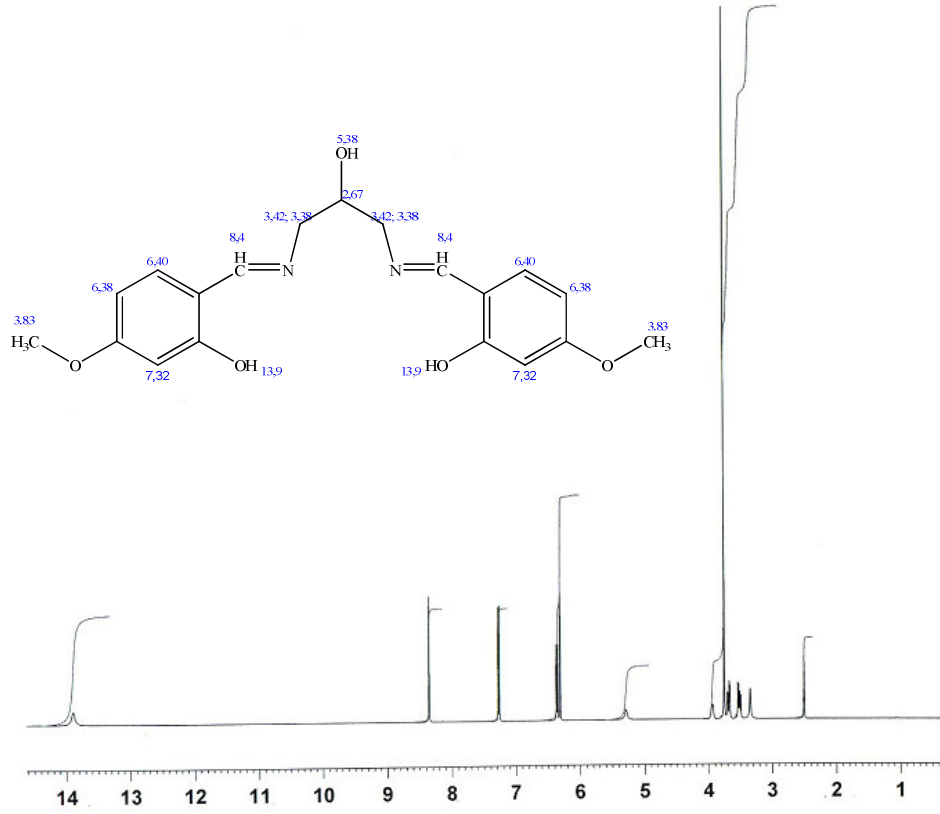
L<sub>C</sub> ligandına ait spektrum incelendiğinde 1638 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pikler C=N bağlarına aittir. Ligandın tek çekirdekli nikel kompleksinde C=N piklerinin 1628 cm<sup>-1</sup> değerine kaydığı gözlenmektedir (şekil 3.5). Bu durum kompleksleşmenin kanıtı olarak gösterilebilir.



**Şekil 3.6** (a)  $L_D$  ve (b)  $L_E$  ligandına ait IR spektrumları

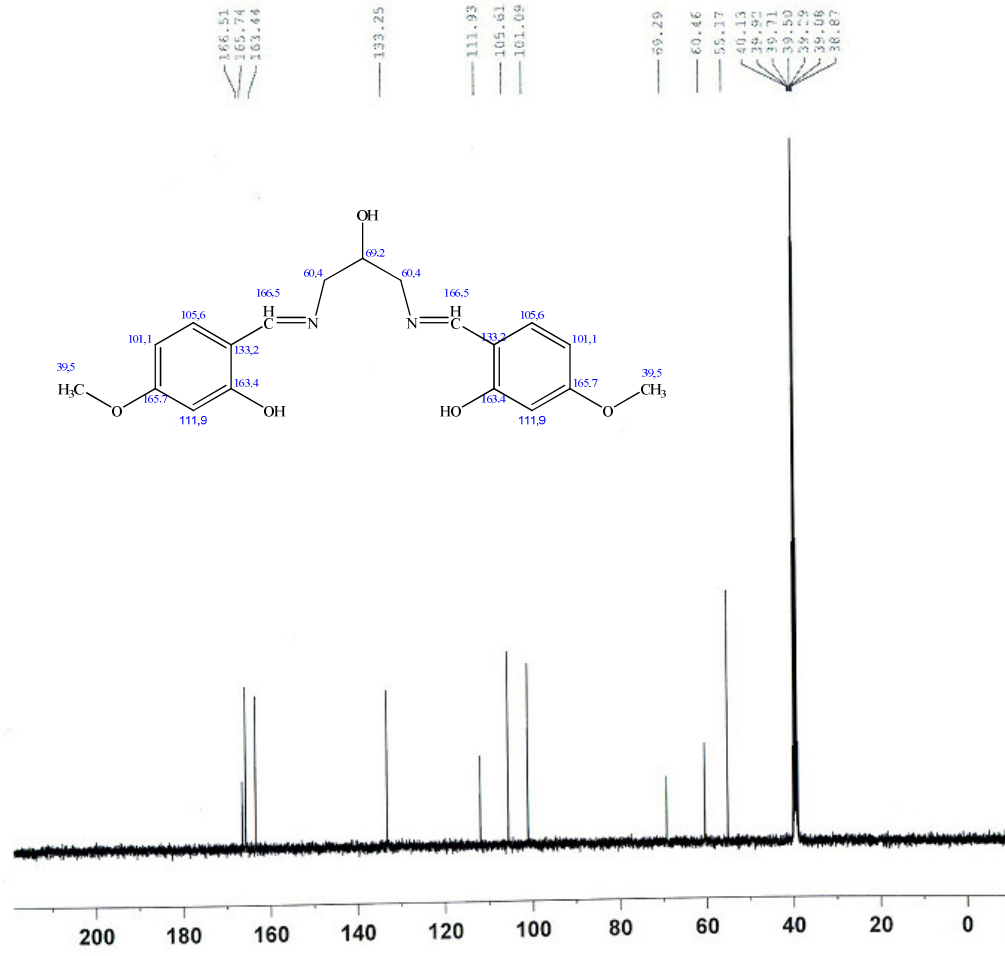
Benzer yapılı ONO tipi ligandlar olan  $L_D$  ve  $L_E$ 'ye ait IR spektrumlarının benzer olduğu görülmektedir.  $L_D$  ligandının C=N piki  $1606 \text{ cm}^{-1}$  değerinde iken  $L_E$  ligandına ait C=N piki  $1607 \text{ cm}^{-1}$  değerindedir (şekil 3.6).

### 3.2 $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları



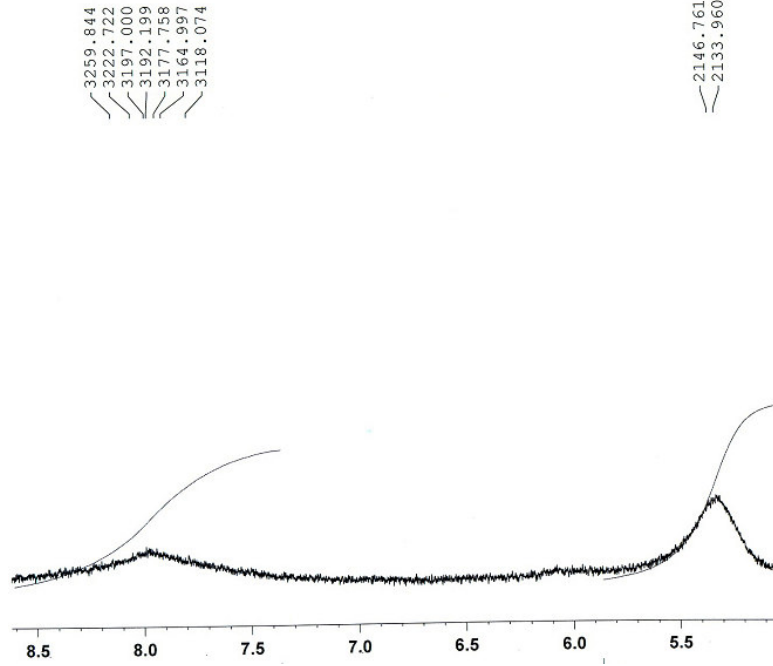
**Şekil 3.7**  $L_A$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Schiff bazlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında özellikle dikkat edilmesi gereken iki önemli pik vardır. Bunlar azometin protonuna ait ( $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ ) pik ve Schiff bazının orto-hidroksi grubu OH protonuna ait piktir.  $L_A$  ligandında azometin protonunun piki 8,4 ppm değerinde gözlenirken OH piki molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 13,9 ppm değerinde ortaya çıkmıştır (şekil 3.7).



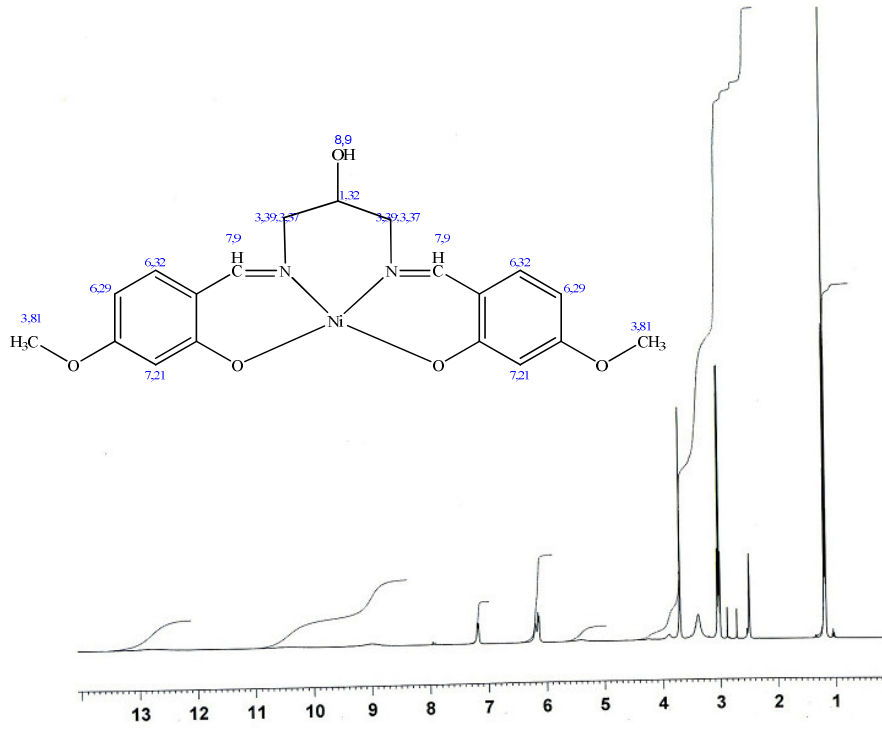
**Şekil 3.8** L<sub>A</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 100 MHz'de <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Schiff bazlarında karakteristik pik olan imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri 150 ile 200 ppm değerleri arasında gözlenmektedir. L<sub>A</sub> ligandında bu değer 166,5 ppm değerinde ortaya çıkmıştır (şekil.3.8).



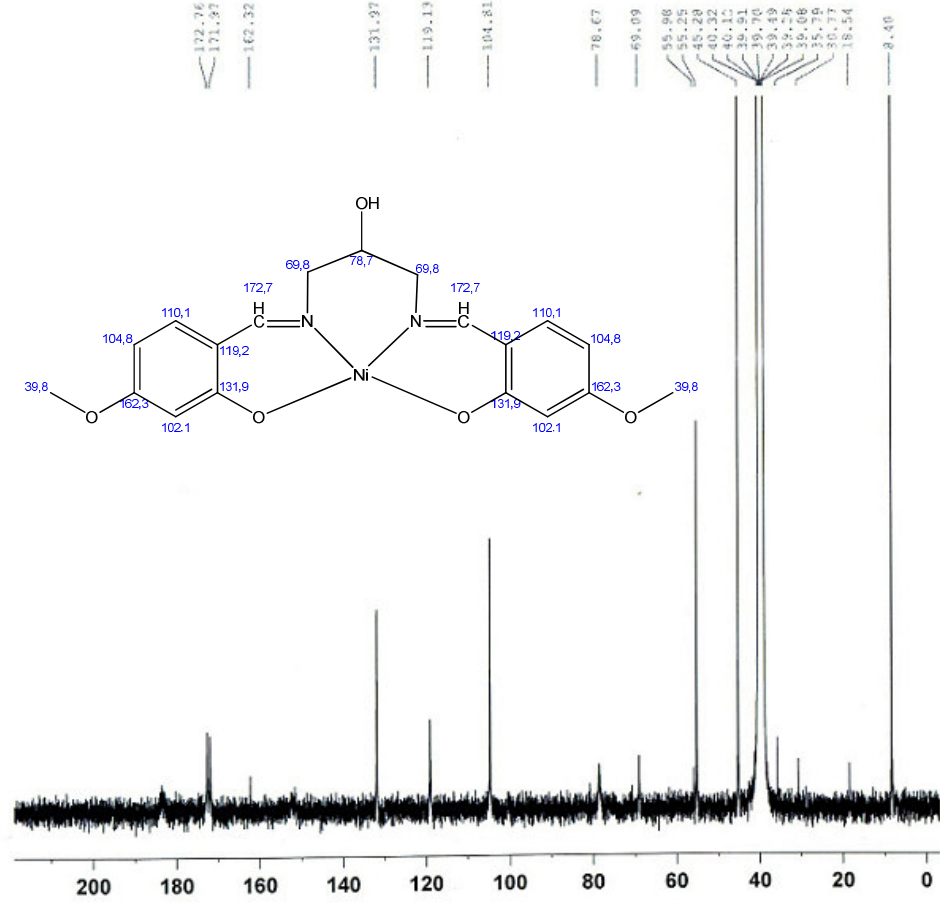
**Şekil 3.9** CuL<sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz’de <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan bir kesit

Çözünürlüğü oldukça az olan CuL<sub>A</sub> kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu tam olarak çıkmamıştır. Bununla birlikte spektrumdan alınan bir kesit azometin grubundaki proton hakkında fikir vermektedir. Bu kesitte azometin grubunun piki 7,9 ppm değerlerinde gözlemlenmektedir (şekil 3.9).



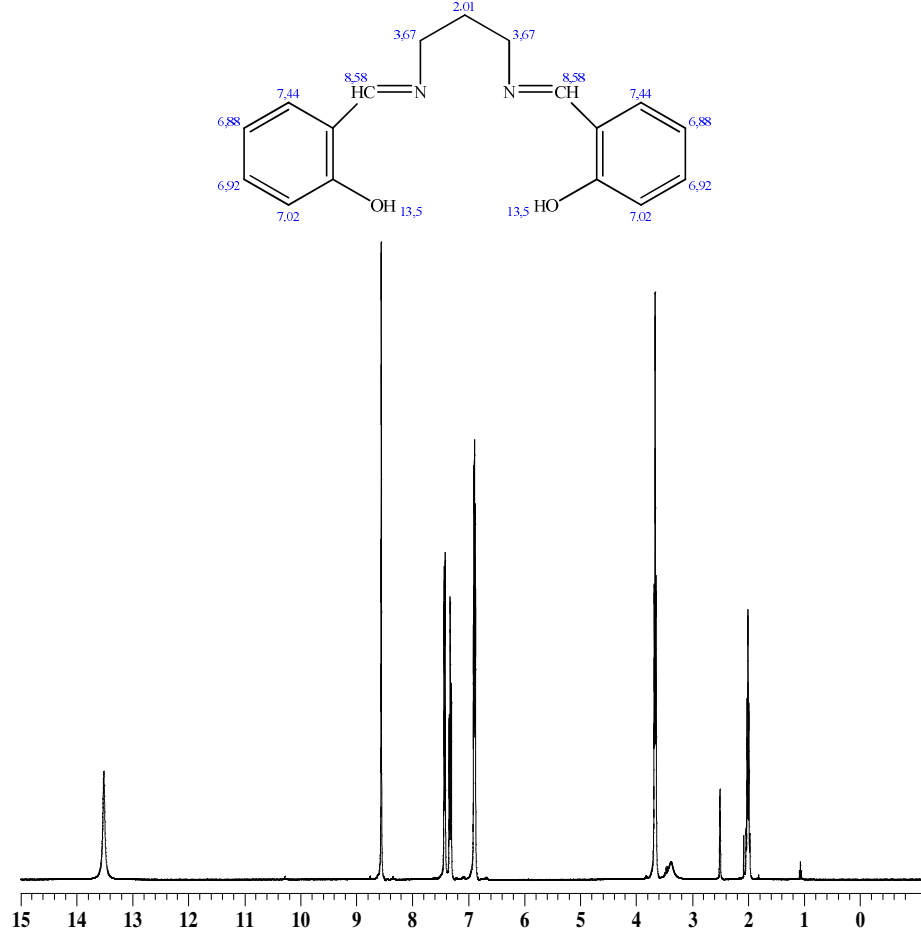
**Şekil 3.10** NiL<sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

L<sub>A</sub> ligandında azometin protonunun piki 8,4 ppm değerinde gözlenirken NiL<sub>A</sub> kompleksinde 7,9 ppm değerine kaymıştır (şekil 3.10). Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğinin ve imin azotunun koordinasyona katıldığının göstergesidir.



Şekil 3.11 NiL<sub>A</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 100 MHz’de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

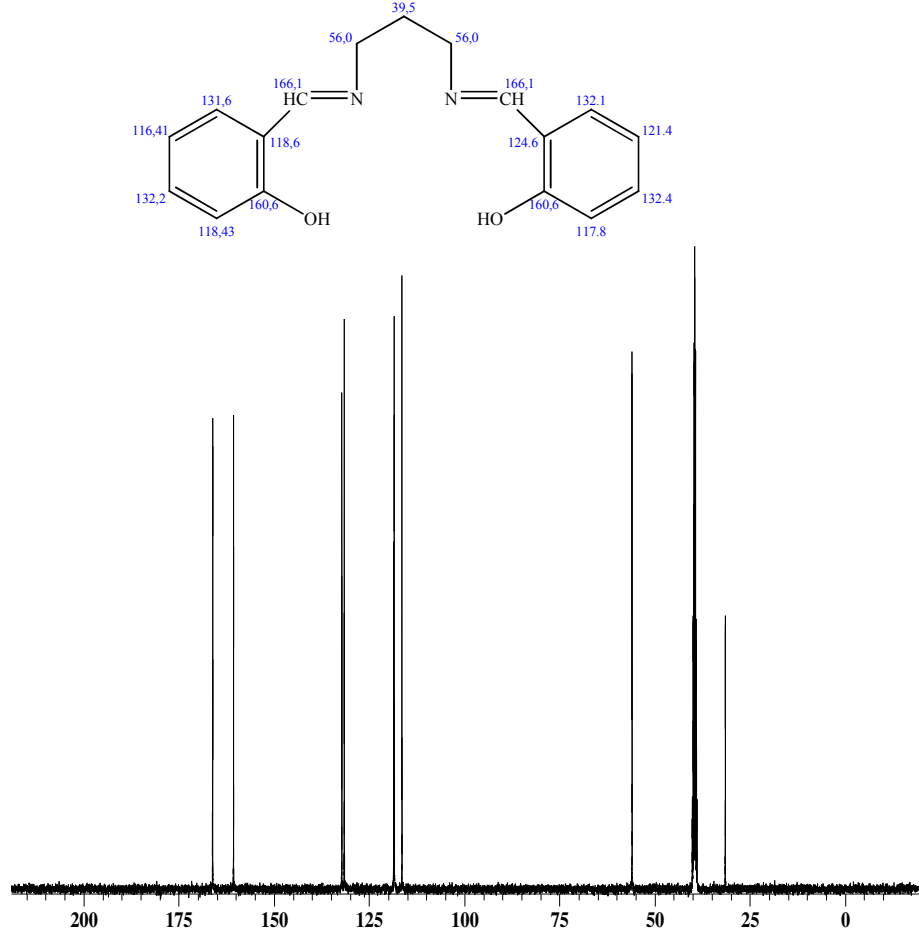
Kompleksin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait pikin 172,7 ppm değerinde olduğu gözlenmiştir (şekil 3.11). Liganda göre daha düşük alanda çıkan bu değer kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir.



**Şekil 3.12** L<sub>B</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz’de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

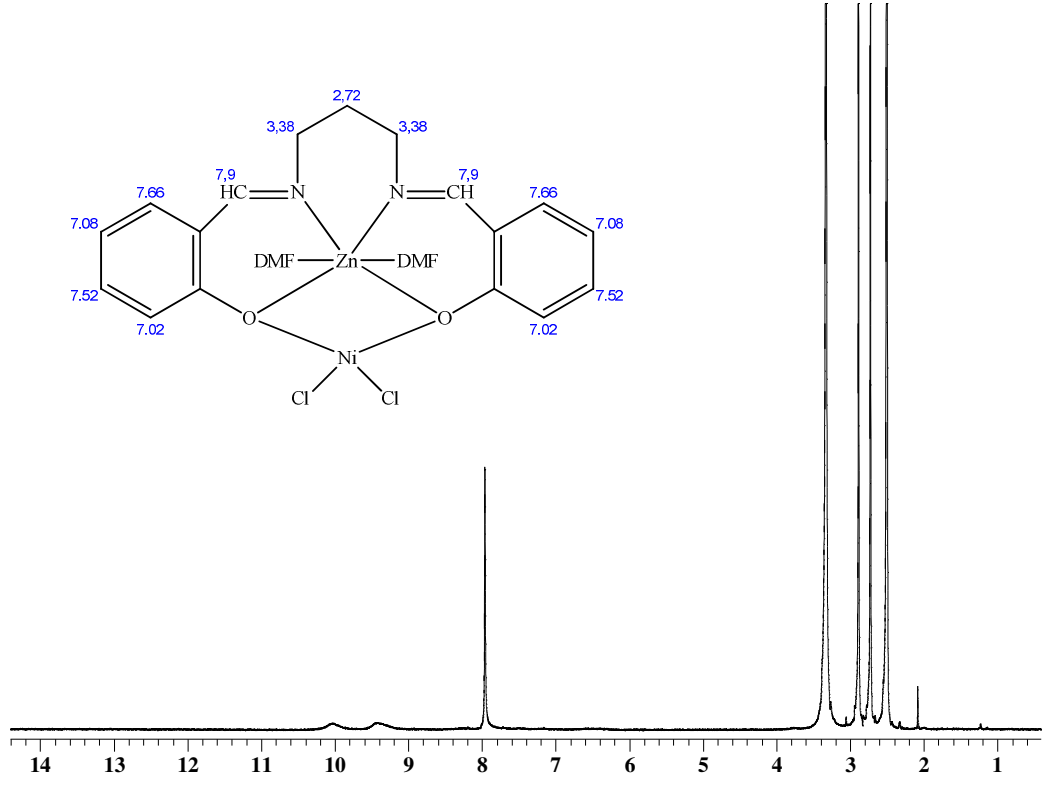
L<sub>B</sub> ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda en çok dikkat çeken pik 8,58 ppm civarında gözlenen imin grubuna ait protonun pikidir. Singlet olarak gözlenen bu pik spektrumun en şiddetlisi olmakla beraber Schiff bazlarının karakteristik piklerinden biridir. Ayrıca fenolik proton pikleri molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 13,5 ppm değerinde gözlenmektedir (şekil 3.12).





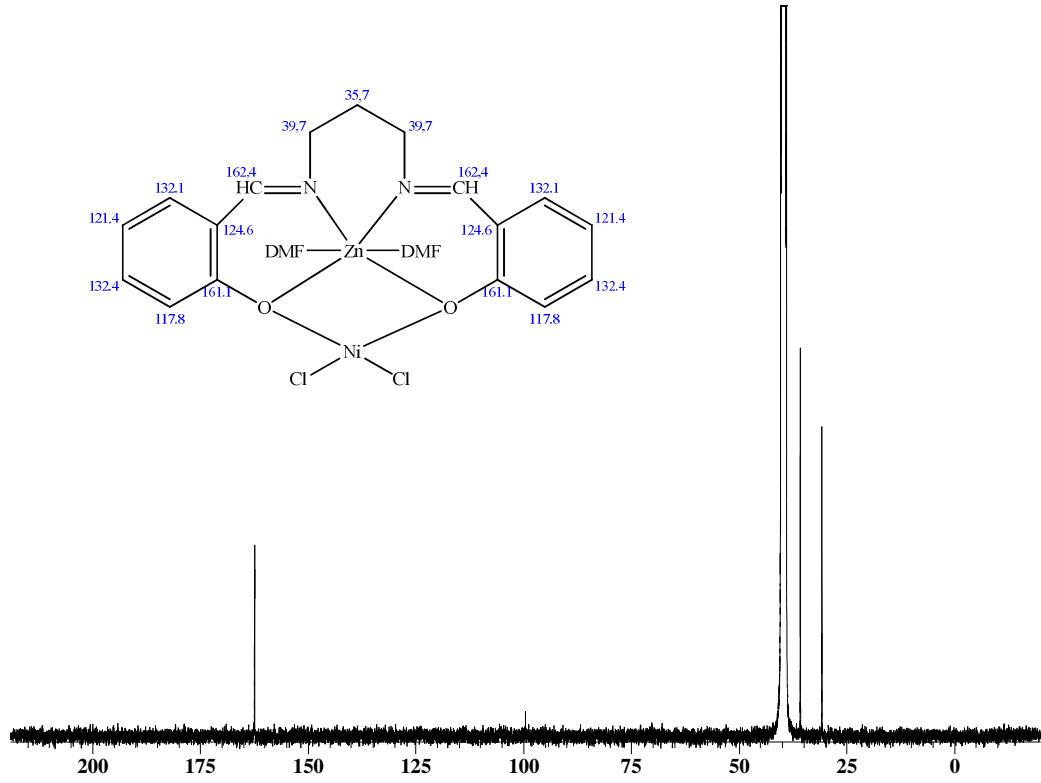
**Şekil 3.13**  $L_B$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 100 MHz’de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 166,1 ppm değerlerinde imin grubunun karbonuna ait pike rastlanmaktadır (şekil 3.13). Ligand simetrik yapıda olduğu için imin karbonunun piki singlet olarak ortaya çıkmıştır.



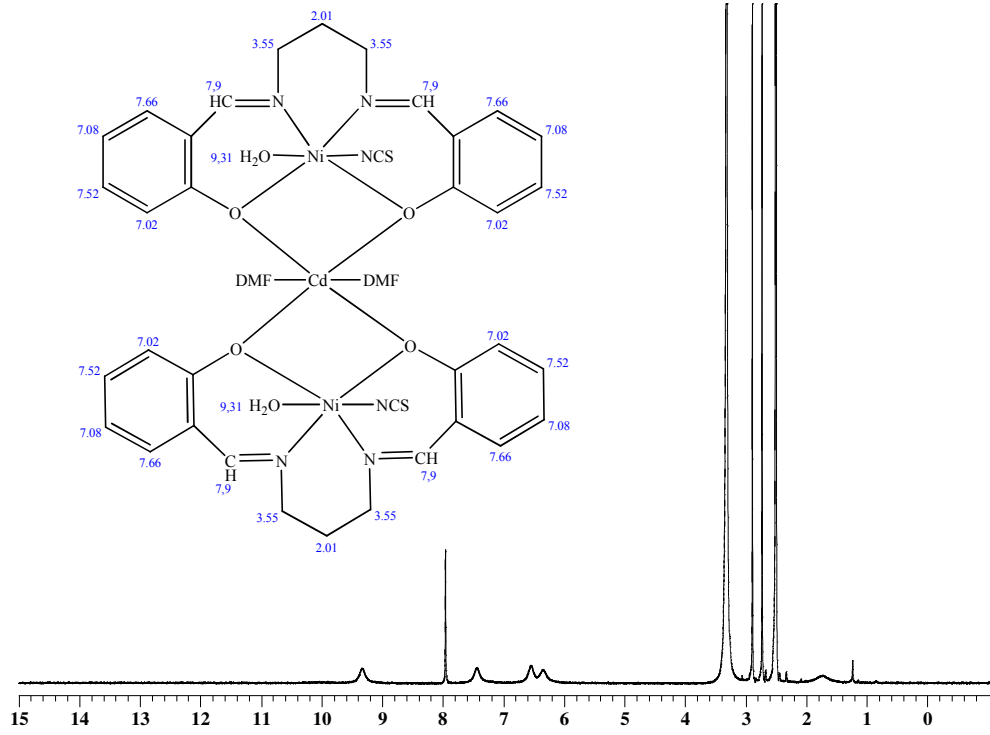
**Şekil 3.14** [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Ligand ve kompleksin pikleri kıyaslandığında ilk olarak dikkat çeken fark imin protonuna ait pikin şiddetinin azaldığı ve 7,9 ppm değerine kaydığıdır (şekil 3.14). Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



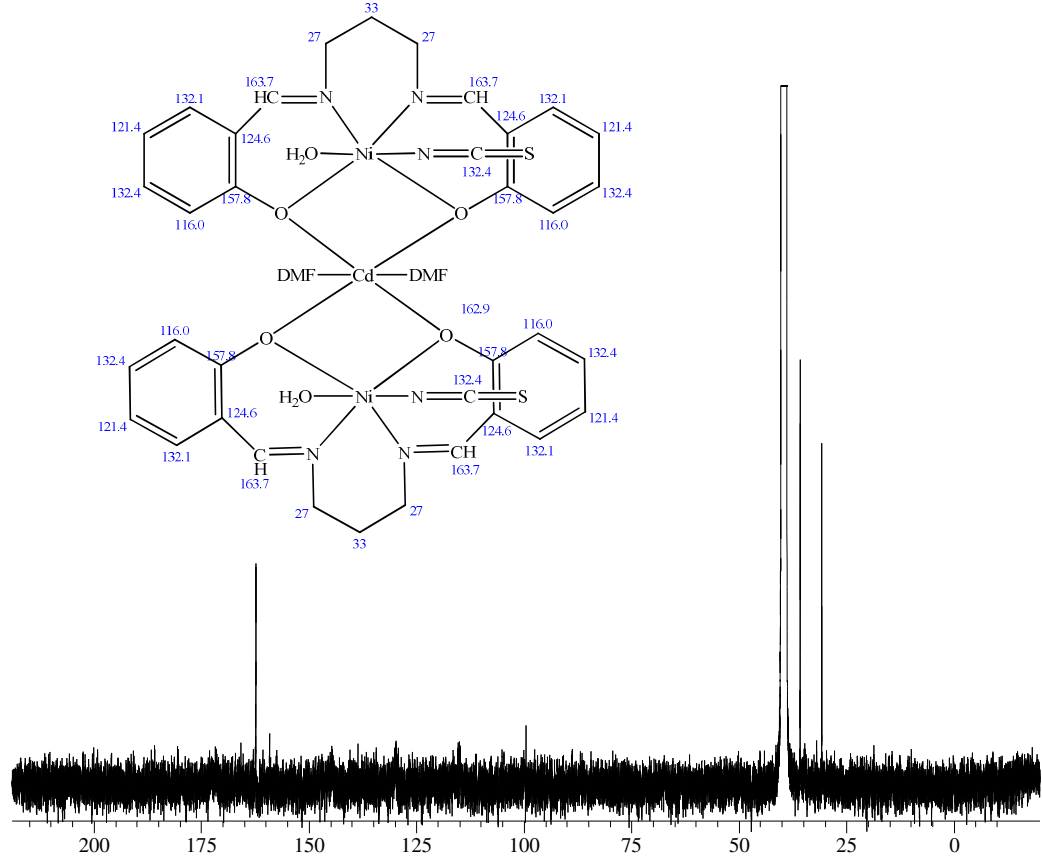
**Şekil 3.15**  $[ZnL_BNiCl_2(DMF)_2]$  kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 100 MHz’de  $^{13}C$ -NMR spektrumu

Komplekse ait  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonunun pik şiddetinin liganda göre azaldığı ve yüksek alana kaydığı gözlenmektedir. Burada gözlenen değer 162,4 ppm’dir (şekil 3.15). Bu durum kompleksleşmenin olduğu ve imin azotunun koordinasyona katıldığını kanıtlamaktadır.



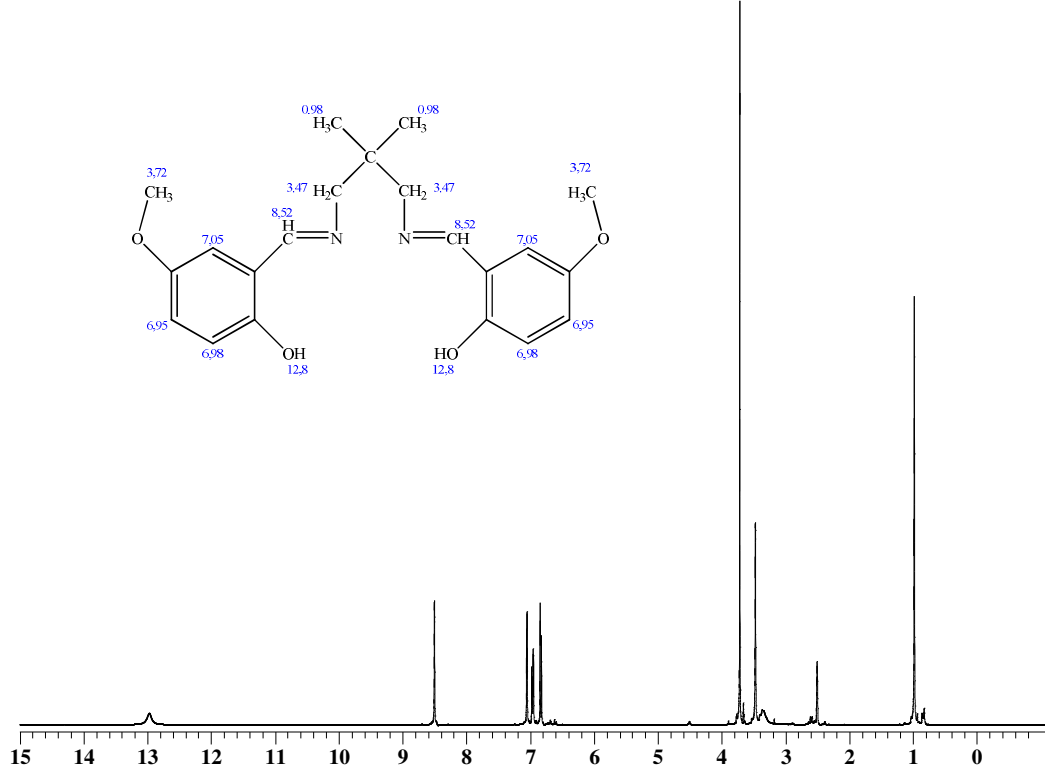
**Şekil 3.16**  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de  $^1H$ -NMR spektrumu

Kompleksin  $^1H$ -NMR pikleri ligand ile kıyaslandığında imin protonuna ait olan pikin beklendiği gibi daha yüksek alanda bulunan 7,9 ppm değerine kaydığı gözlenmektedir (şekil 3.16). Bu durum kompleksleşmenin kanıtı olarak görülebilir.



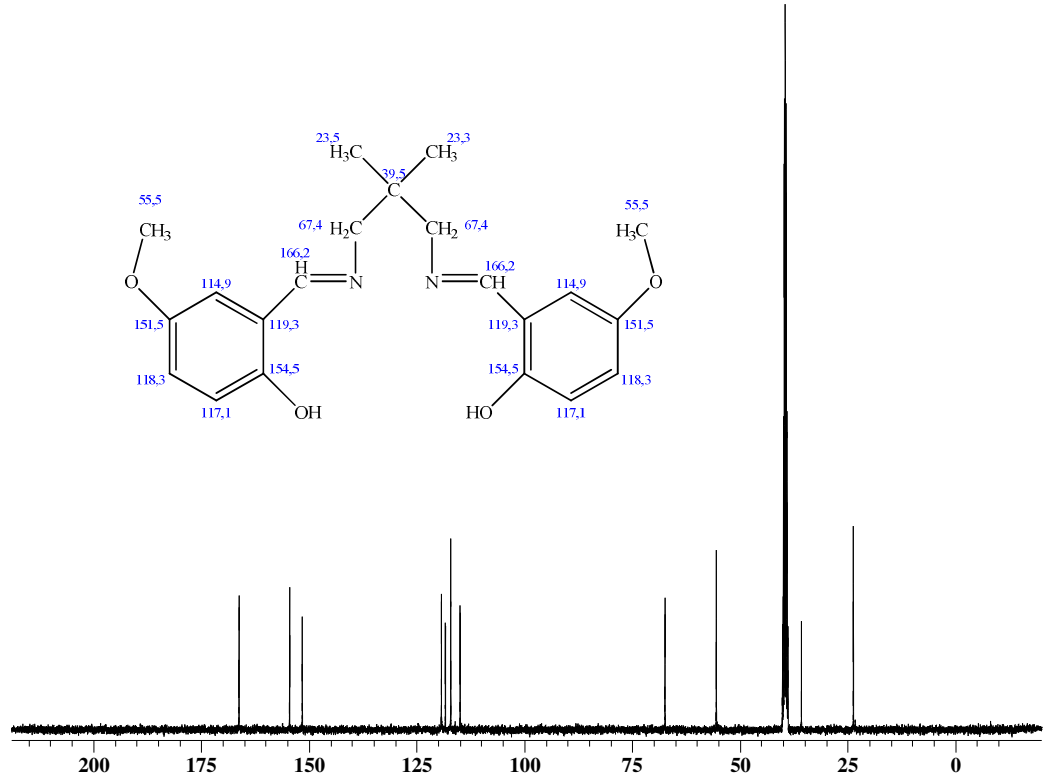
**Şekil 3.17**  $[(\text{NiL}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2]$  kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 100 MHz'de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Çözünürlüğü az olan kompleksin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda karakteristik nitelikte olan azometin grubuna bağlı olan karbonun değeri 163,7 değerinde ortaya çıkmıştır (şekil 3.17).



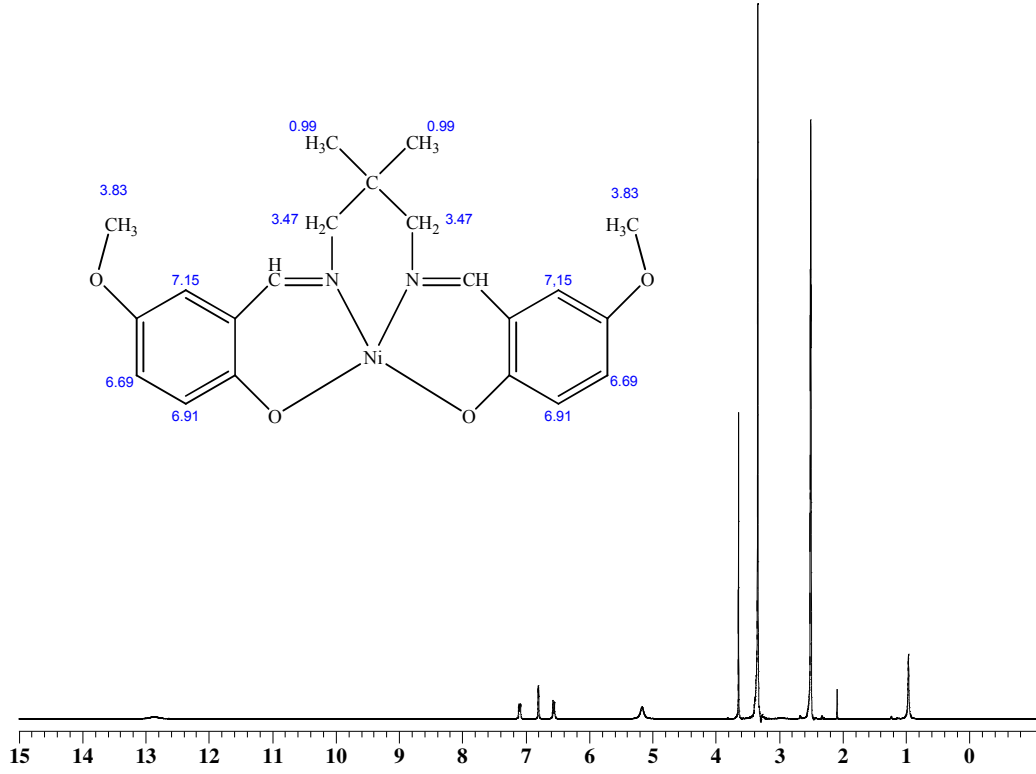
**Şekil 3.18** L<sub>C</sub> ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz’de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

L<sub>C</sub> ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, karakteristik azometin protonunun, 8,52 ppm değerinde rezonans vermekte olduğu görülmektedir. Ligandın OH protonları molekül içi hidrojen bağlarından dolayı zayıf bir pik vermiş olup 12,9 ppm değerlerinde rezonans vermektedir (şekil 3.18).



**Şekil 3.19**  $L_C$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 100 MHz’de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

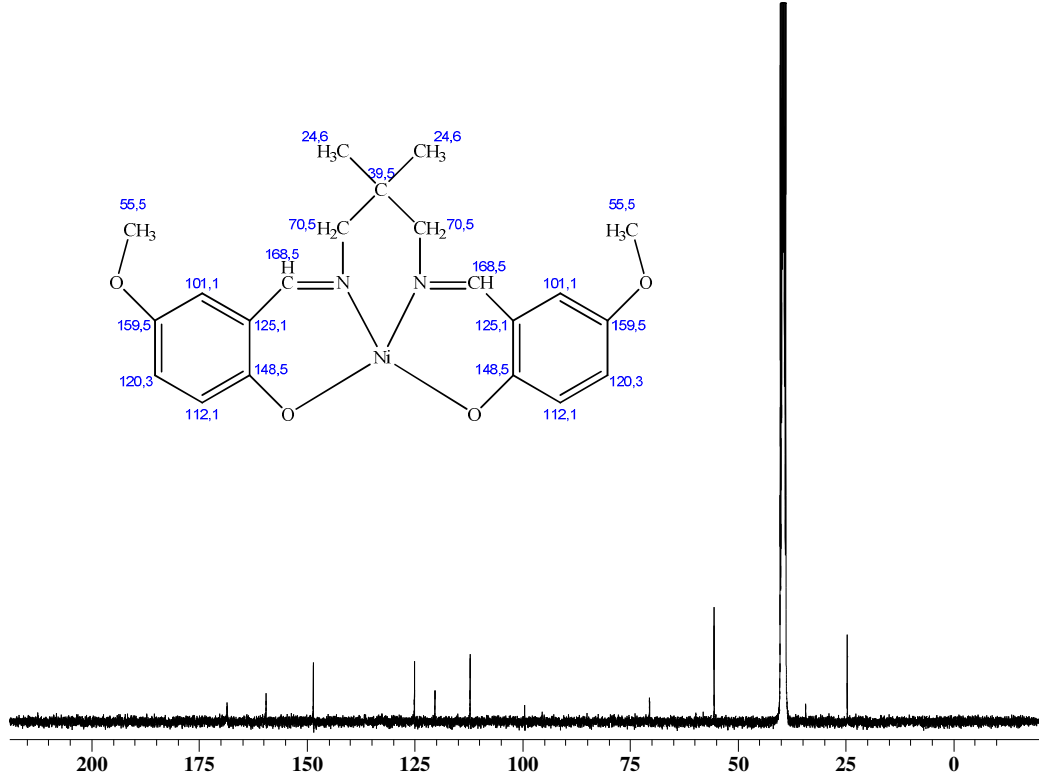
$L_C$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 166,2 ppm değerinde imin karbonuna ait pik gözlenmektedir. Ligand simetrik olduğu için imin piki singlet olarak ortaya çıkmıştır (şekil 3.19).



**Şekil 3.20** NiL<sub>C</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

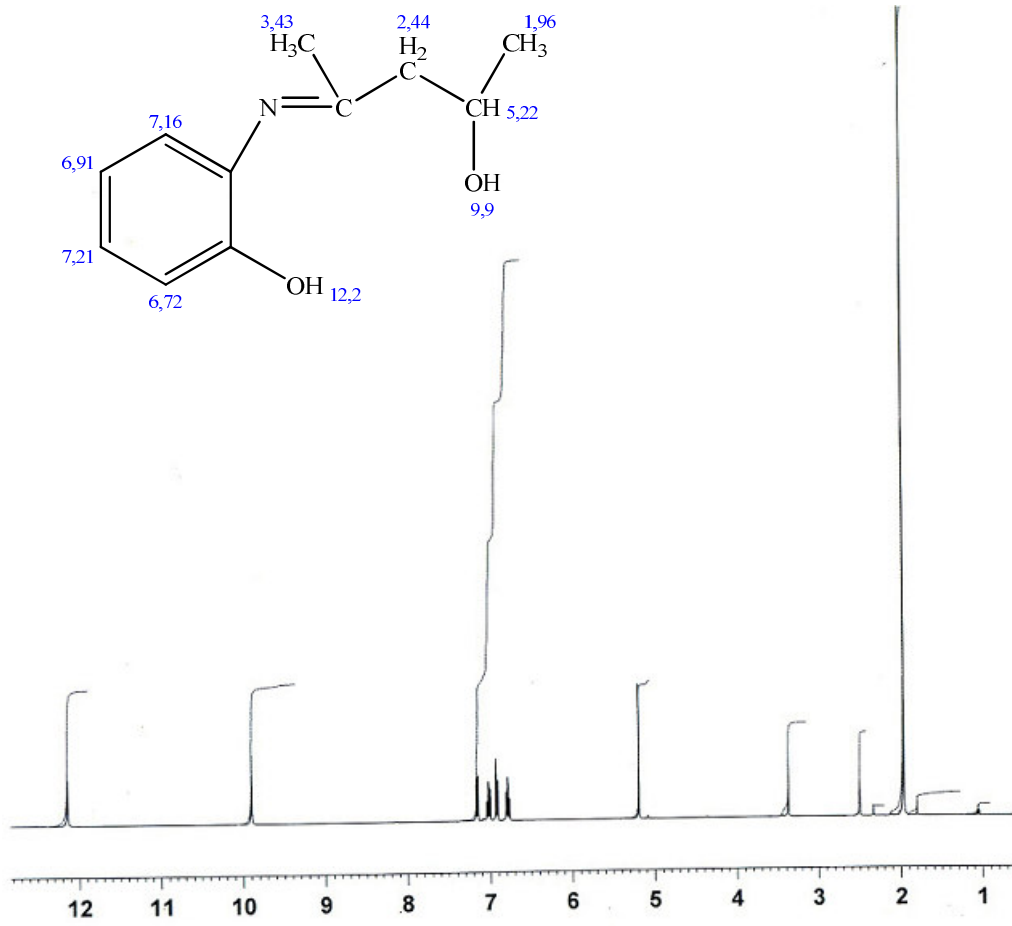
NiL<sub>C</sub> kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda proton piklerinde çeşitli kaymalara sebep olmuştur (şekil 3.20). Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini destekler niteliktedir.





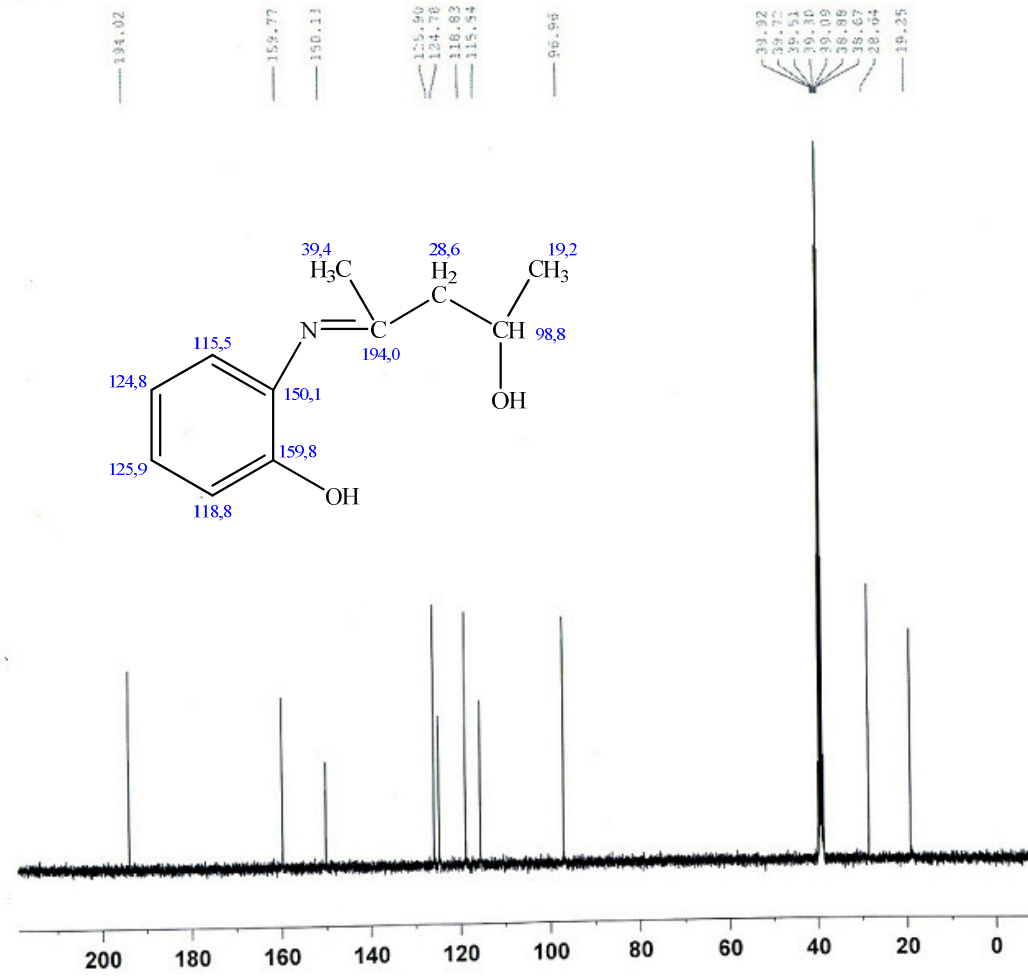
Şekil 3.21 NiL<sub>C</sub> kompleksinin DMSO içinde 300 K ve 100 MHz’de <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Kompleksin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda azometin karbonuna ait pik liganda göre daha düşük alanda (168,5 ppm) çıkmıştır (şekil 3.21). Bu durum kompleksleşmenin kanıtı olarak ifade edilebilir.



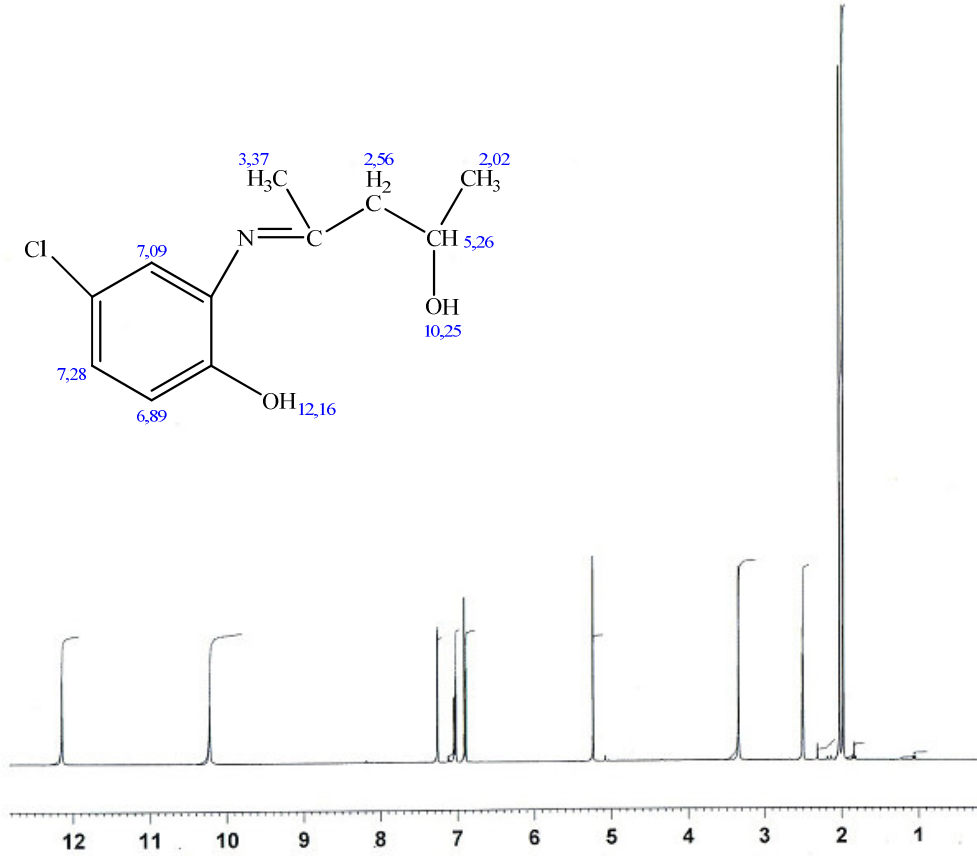
**Şekil 3.22**  $L_D$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz’de  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Daha önce bahsi geçen diğer ligand ve komplekslerden farklı olarak,  $L_D$  ligandında imin grubuna bağlı hidrojen bulunmamaktadır. Dolayısıyla 8 ile 9 ppm arasında bir pike rastlanmamıştır. Ligandın fenolik OH piki 12,2 ppm, alifatik OH piki ise 9,9 ppm değerinde ortaya çıkmıştır (şekil 3.22).



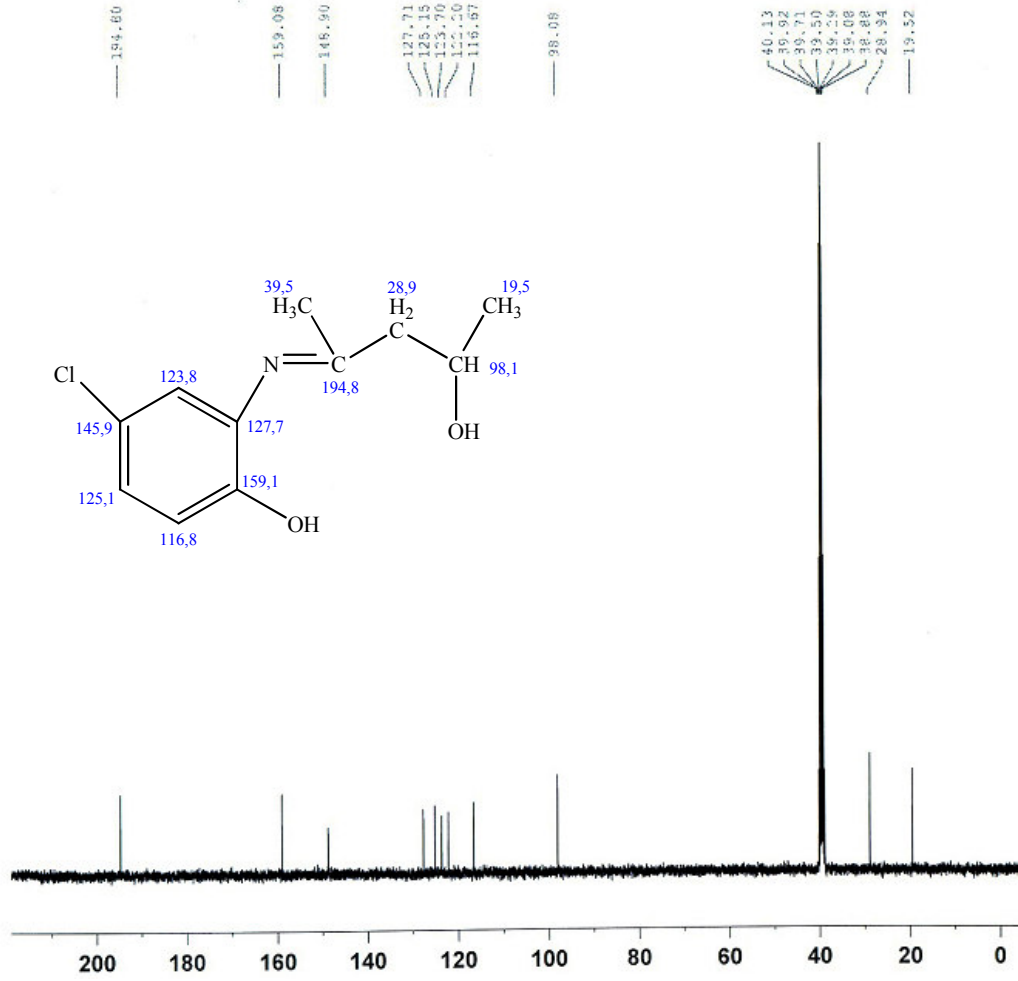
Şekil 3.23  $L_D$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 100 MHz'de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

$L_D$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait pikin daha önce incelenen ligandlardan daha düşük alanda (194 ppm) ortaya çıktığı görülmektedir (şekil 3.23). Bunun temel sebebi imin grubuna bağlı olan metil grubudur.



**Şekil 3.24**  $L_E$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 400 MHz'de  $^1H$ -NMR spektrumu

$L_E$  ligandında imin grubunda hidrojen yoktur. Bundan dolayı 8 ile 9 ppm arasında bir pike rastlanmamıştır. Bu liganda iki farklı konumda OH pikine rastlanmaktadır. Bunlardan fenolik OH 12,16 ppm, alifatik gruba bağlı OH ise 10,25 ppm değerinde rezonans olmaktadır (şekil 3.24).

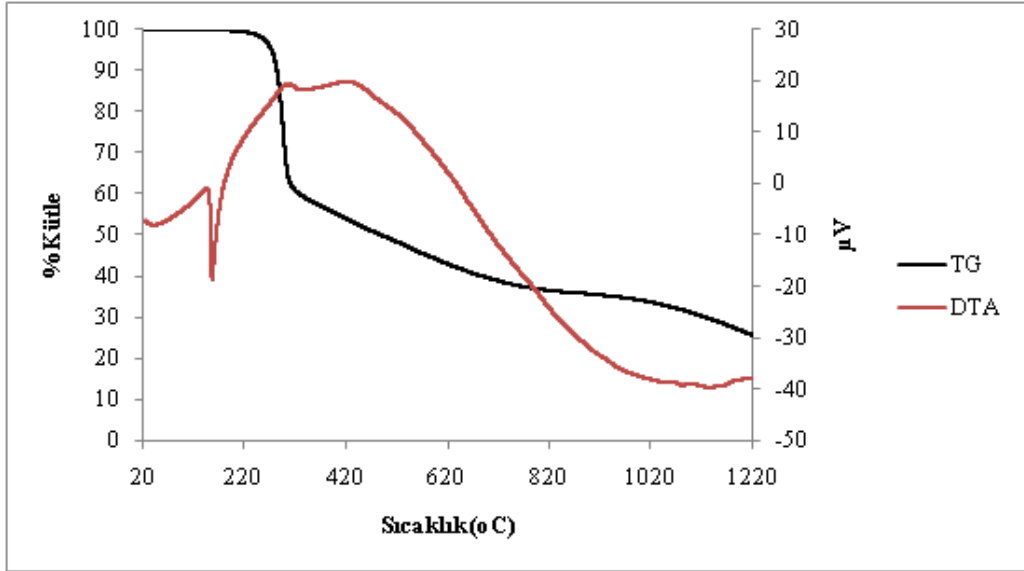
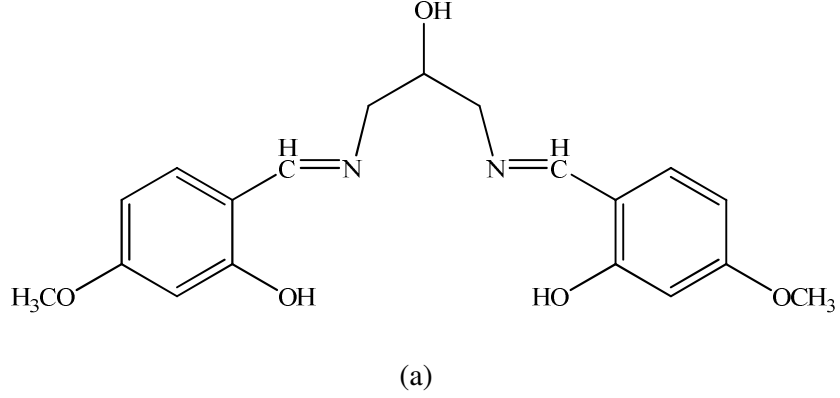


**Şekil 3.25**  $L_E$  ligandının DMSO içinde 300 K ve 100 MHz'de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

$L_E$  ligandında imin karbonuna ait pik 194 ppm değerinde görülmektedir (şekil 3.25). Bu değer in düşük alanda olması imin karbonuna bağlı metil grubundan kaynaklanmaktadır.

### 3.3 Termal Analiz Eğrileri

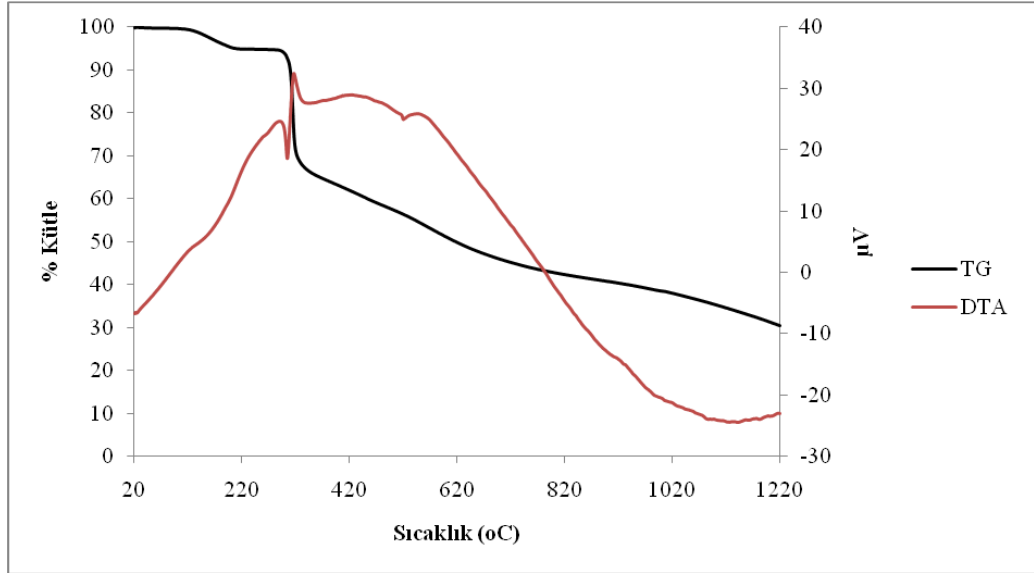
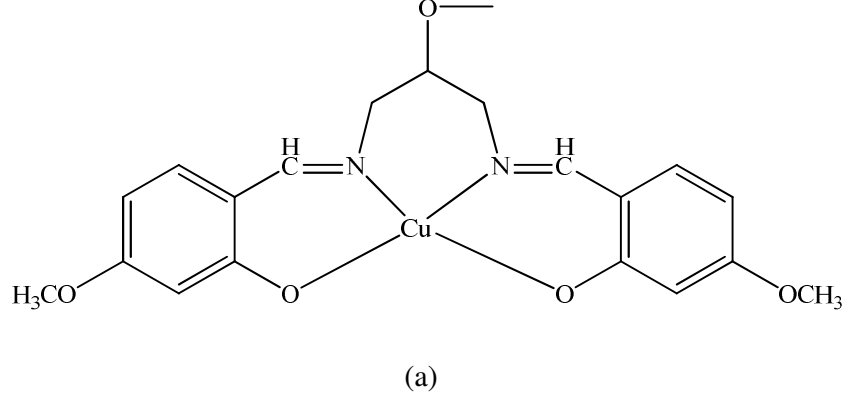
#### 3.3.1 L<sub>A</sub> Ligandının TG ve DTA Eğrileri



**Şekil 3.26** (a) L<sub>A</sub> ligandının yapısı (b) L<sub>A</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri

Ligandın DTA eğrisinde 154 °C’de gözlenen endotermik pik, ligandın bu sıcaklıkta sıvı faza geçtiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. L<sub>A</sub> ligandı, 195 °C sıcaklığa kadar karardır (şekil 3.26).

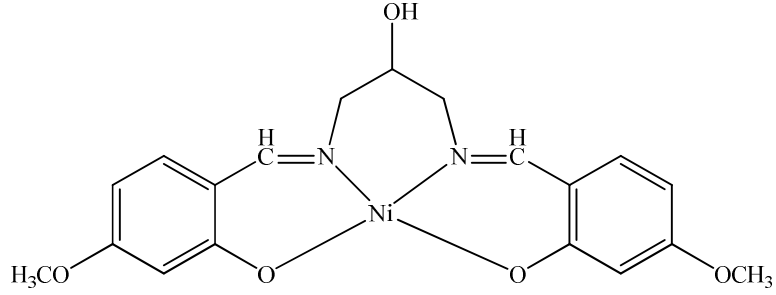
### 3.3.2 CuL<sub>A</sub> Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri



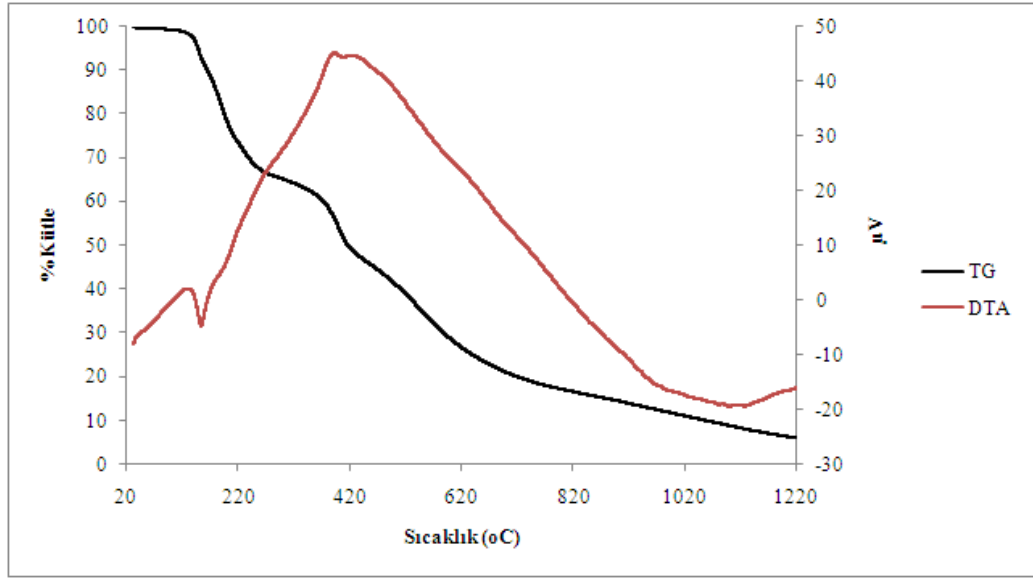
Şekil 3.27 (a) CuL<sub>A</sub> kompleksinin yapısı (b) CuL<sub>A</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Komplekse ait termal eğrilerde erime noktası gözlenmemektedir. Komplekste ilk bozunma 220 °C ila 393 °C aralığında olmaktadır (şekil 3.27).

### 3.3.3 NiL<sub>A</sub> Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri



(a)



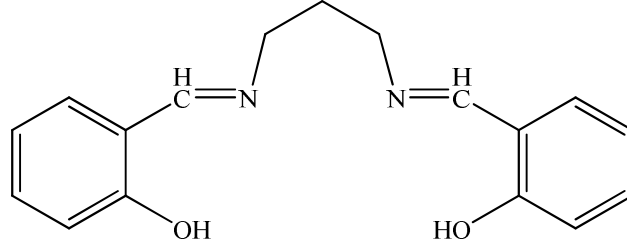
(b)

**Şekil 3.28** (a) NiL<sub>A</sub> kompleksinin yapısı (b) NiL<sub>A</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri

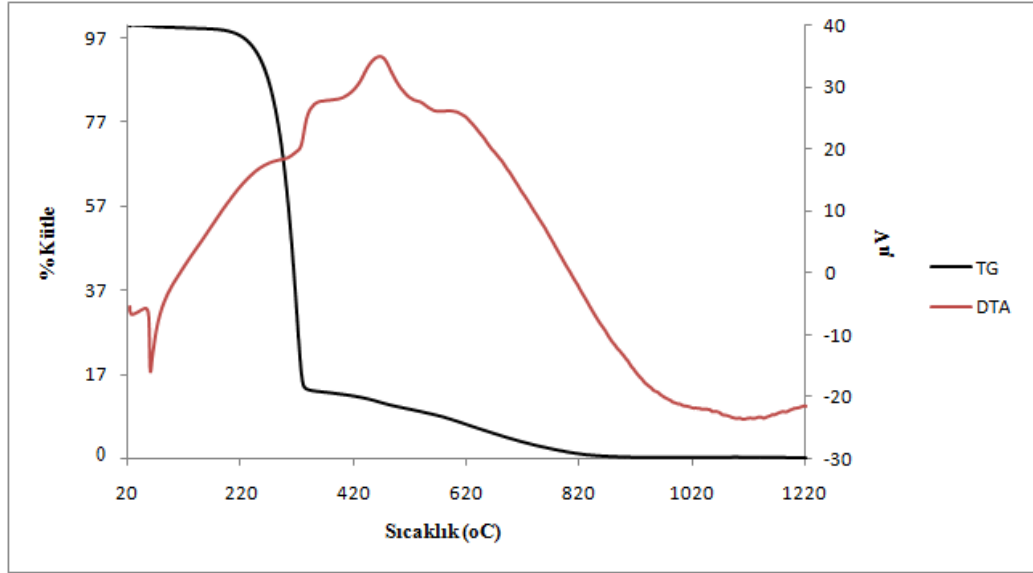
NiL<sub>A</sub> kompleksinin DTA eğrisinde 150 °C’de gözlenen endotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir (şekil 3.28). TG eğrisinde bu sıcaklıkta görülen kütle kaybı bu durumu desteklemektedir.



### 3.3.4 L<sub>B</sub> Ligandının TG ve DTA Eğrileri



(a)

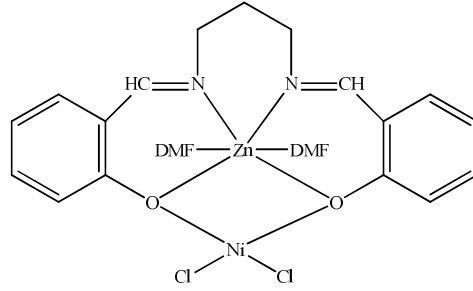


(b)

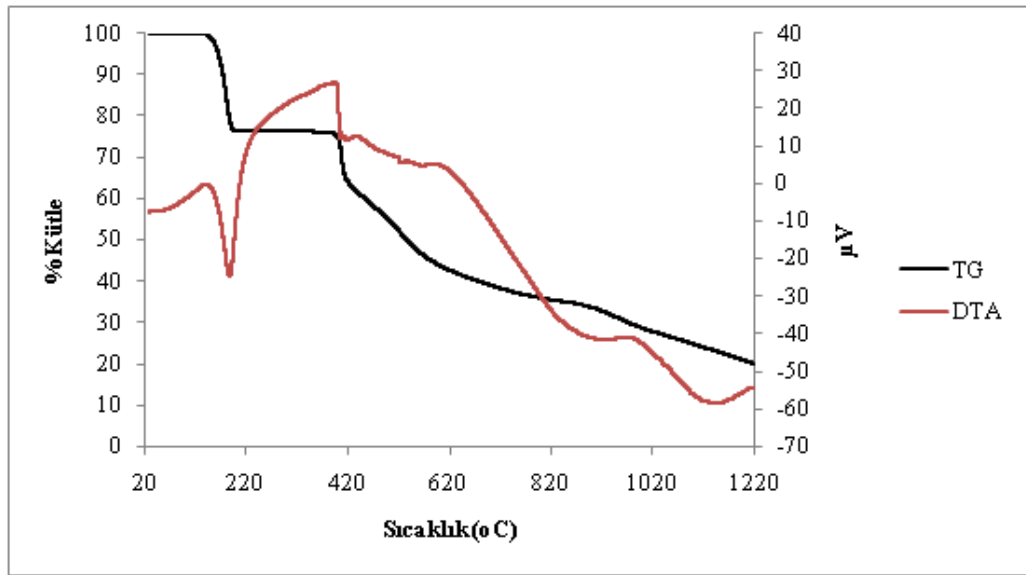
**Şekil 3.29** (a) L<sub>B</sub> ligandının yapısı (b) L<sub>B</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri

L<sub>B</sub> ligandının DTA eğrisinde 60 °C'de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Bununla birlikte ligand 151 °C'ye kadar kararlıdır (şekil 3.29).

### 3.3.5 [Zn<sub>L<sub>B</sub></sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri



(a)

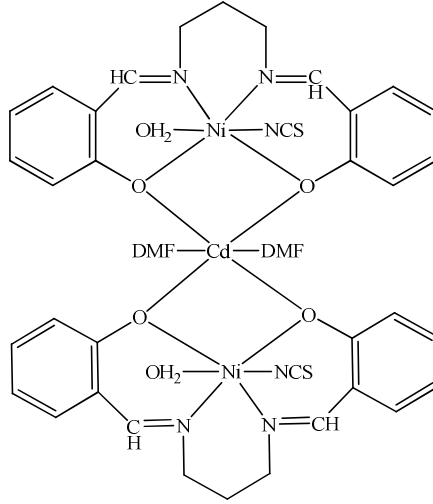


(b)

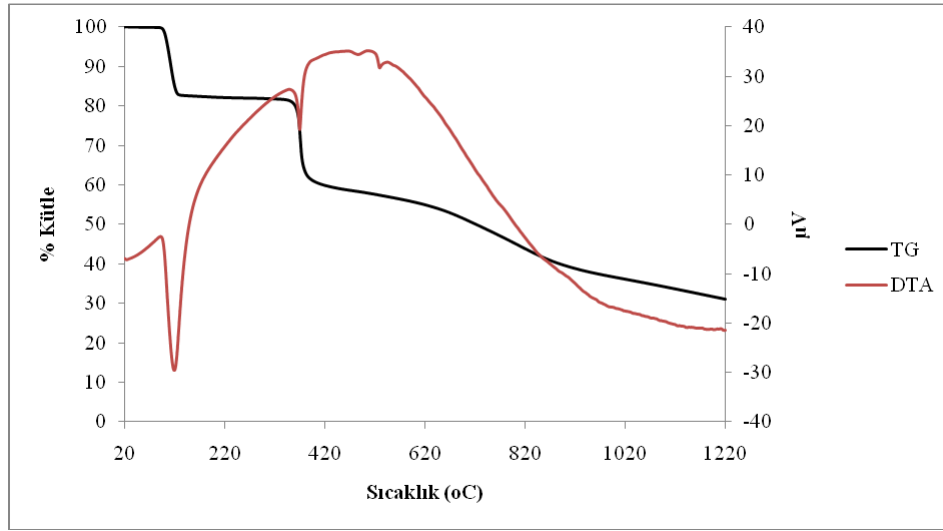
**Şekil 3.30** (a) [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısı (b) [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin TG ve DTA eğrileri

[ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin termal eğrilerinde erime noktası gözlenmemektedir. Komplekste gözlenen ilk dikkat çekici değişim 119 °C - 208 °C aralığında gerçekleşmektedir. Bu bölgede kompleks yapısında bulunan çözücü molekülü olan DMF'nin uzaklaştığı ifade edilebilir (şekil 3.30).

### 3.3.6 $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$ Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri



(a)

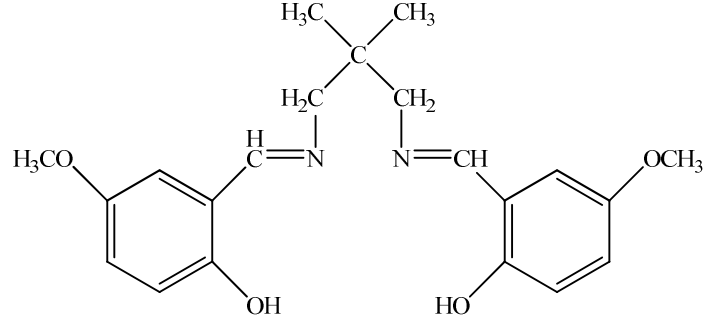


(b)

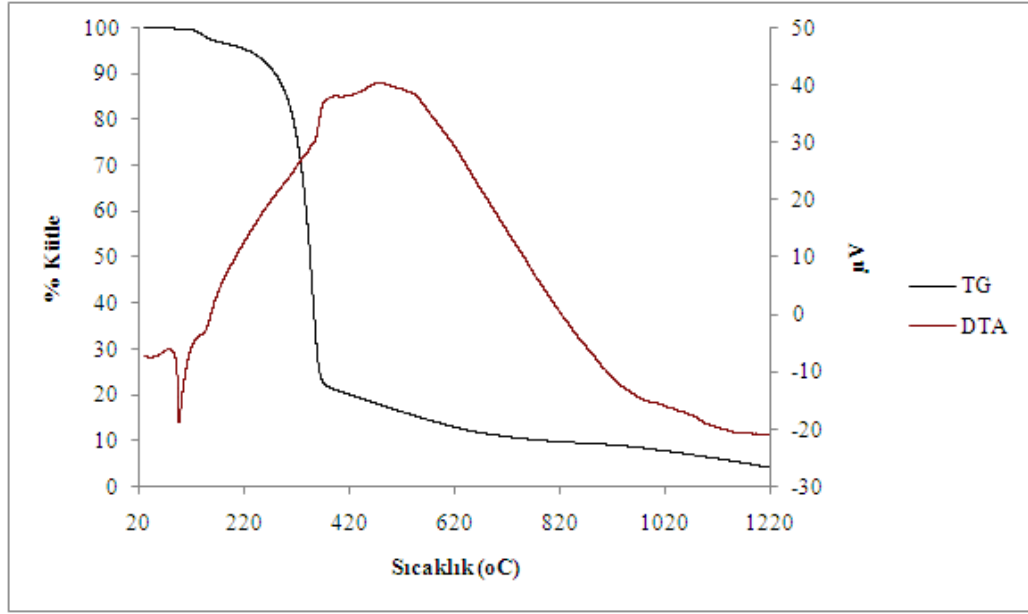
**Şekil 3.31** (a)  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinin yapısı (b)  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinin TG ve DTA eğrileri

Bu kompleks yapının iki basamakta bozunduğu gözlemlenmektedir. Birinci basamakta çözücü moleküller, ikinci basamakta ise ligandın bazı kısımları yapıdan uzaklaşmaktadır.  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinin 113 °C'ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıktan 157 °C'ye kadar %17,3 kütle kaybı olmaktadır. Bu değişimin kompleks yapısında bulunan suyun ve çözücü molekülü olan DMF'nin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklandığı ifade edilebilir (şekil 3.31).

### 3.3.7 L<sub>C</sub> Ligandının TG ve DTA Eğrileri



(a)

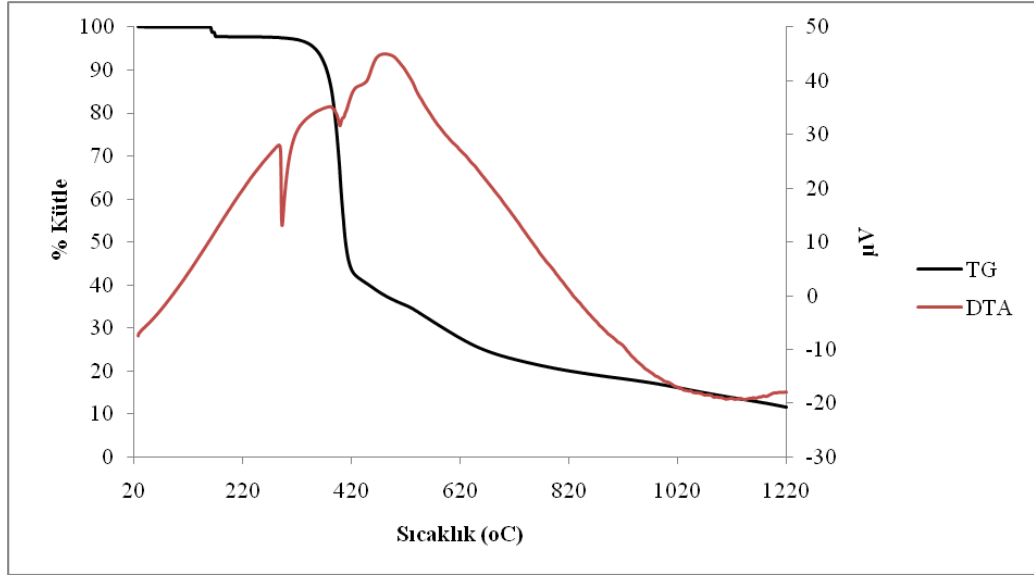
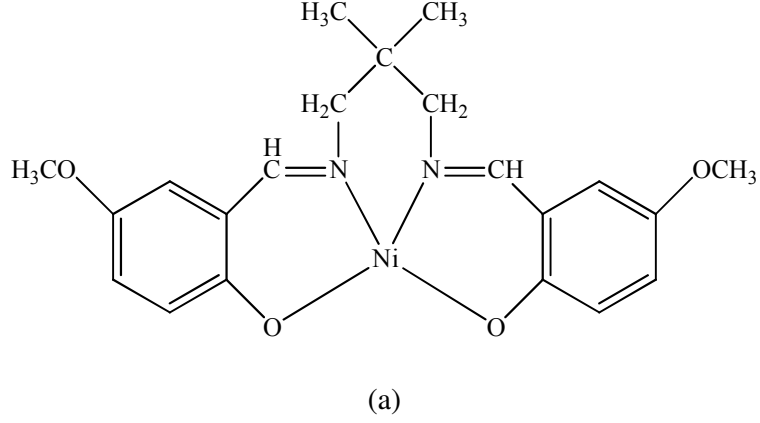


(b)

**Şekil 3.32** (a) L<sub>C</sub> ligandının yapısı (b) L<sub>C</sub> ligandının TG ve DTA eğrileri

L<sub>C</sub> ligandının DTA eğrisinde 95 °C'de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta sıvı faza geçtiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Ligand 178 °C sıcaklığa kadar karardır (şekil 3.32).

### 3.3.8 NiL<sub>C</sub> Kompleksinin TG ve DTA Eğrileri

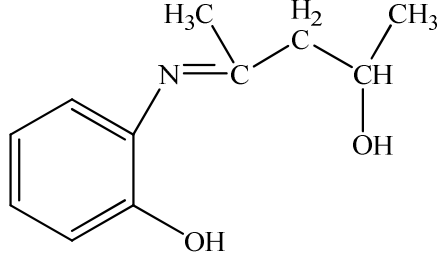


(b)

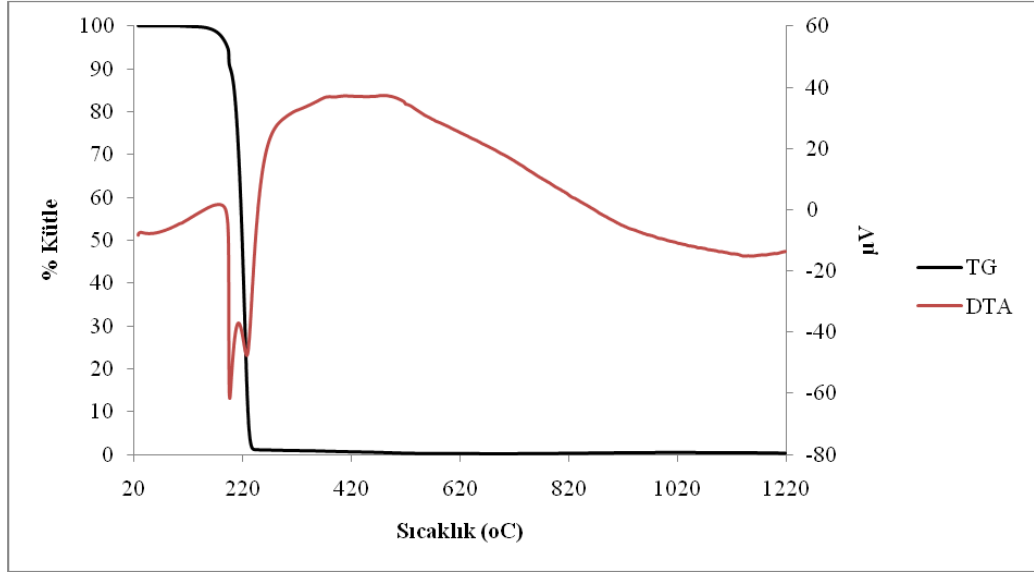
**Şekil 3.33** (a) NiL<sub>C</sub> kompleksinin yapısı (b) NiL<sub>C</sub> kompleksinin TG ve DTA eğrileri

NiL<sub>C</sub> kompleksi 370 °C'ye kadar kararlıdır. Kompleksin DTA eğrisinde 292 °C'de gözlenen endotermik pik kompleksin sıvı faza geçtiğini göstermektedir (şekil 3.33). Çünkü bu sıcaklıkta TG eğrisinde bir kütle kaybı gözlenmemektedir.

### 3.3.9 L<sub>D</sub> Ligandının TG ve DTA Eğrileri



(a)

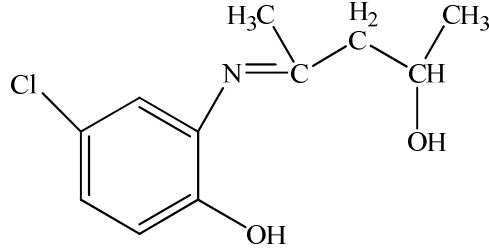


(b)

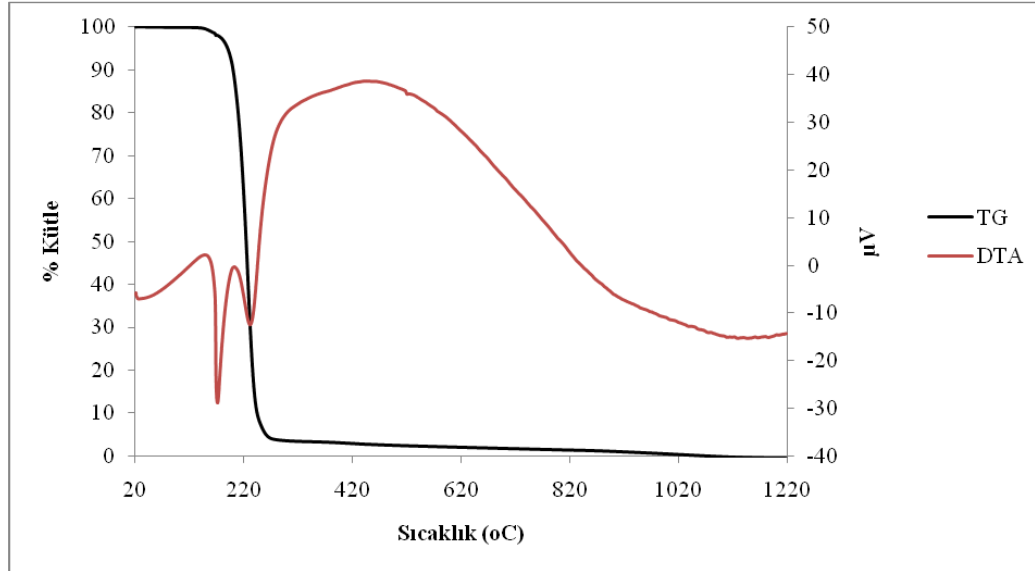
**Şekil 3.34** (a) L<sub>D</sub> ligandının yapısı (b) L<sub>D</sub> Ligandının TG ve DTA eğrileri

L<sub>D</sub> ligandının DTA eğrisinde ardışık iki endotermik pik gözlenmektedir. Bu piklerin ilki 196 °C'de ikincisi ise 231 °C'de ortaya çıkmıştır (şekil 3.34). Bu sıcaklık aralığında maddenin bozunma gerçekleştirdiği TG eğrisinden de görülebilmektedir.

### 3.3.10 L<sub>E</sub> Ligandının TG ve DTA Eğrileri



(a)



(b)

**Şekil 3.35** (a) L<sub>E</sub> ligandının yapısı (b) L<sub>E</sub> Ligandının TG ve DTA eğrileri

L<sub>E</sub> ligandının DTA eğrisinde 172 °C ve 235 °C’de iki farklı pik gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında ligandın bozunduğu ifade edilebilir (şekil 3.35). Bu durum TG eğrisinde gözlenen kütle kaybıyla da uyumludur.

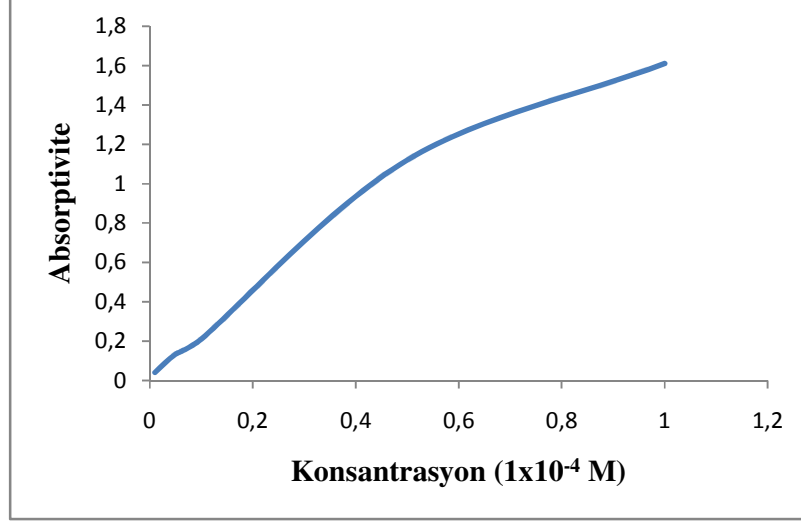
### 3.4 UV-Vis Spektrumları

Ligandın ve tek çekirdekli komplekslerin metanol veya DMSO içinde  $10^{-3}$ M çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltilerden  $1.10^{-6}$ ,  $4.10^{-6}$ ,  $8.10^{-6}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $4.10^{-5}$ ,  $8.10^{-5}$  ve  $1.10^{-4}$  M seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmada önce 200-900 nm dalga boyu aralığında bileşiklerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve maksimum absorptivite verdikleri dalga boyları her bir kompleks için tespit edilmiştir. Hazırlanan çalışma çözeltileri ile belirlenen dalga boylarında absorptivite değerleri kaydedilerek absorptivite-konsantrasyon eğrileri çizilmiştir (şekil 3.36-3.42). Bu kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak her bir bileşik için tespit edilen dalga boylarında molar soğurum katsayıları bulunmuştur. Tablo 3.1’de ligandlara ve tek çekirdekli komplekslere ait UV-Vis sonuçları verilmiştir.

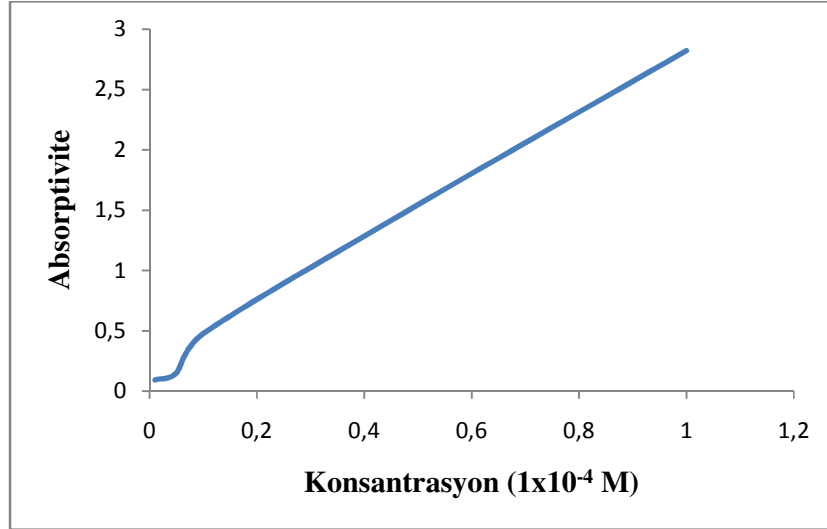
**Tablo 3.1** Ligand ve komplekslere ait UV-Vis. değerleri

Ligand/Kompleks	$\lambda_{\max}$ nm , ( $\epsilon$ ) $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
L <sub>A</sub>	240 (16400) ; 368 (11800) ; 411 (3900)
CuL <sub>A</sub>	289 (27600) ; 368 (13200) ; 390 (4380)
L <sub>B</sub>	238 (13100) ; 334 (3670) ; 401 (2170)
L <sub>C</sub>	250 (11670) ; 308 (1930) ; 366 (3200)
NiL <sub>C</sub>	277 (22600) ; 368 (5630) ; 456 (4640)
L <sub>D</sub>	234 (3650) ; 297 (7720) ; 364 (4400)
L <sub>E</sub>	240 (6200) ; 283 (3920) ; 368 (4900)

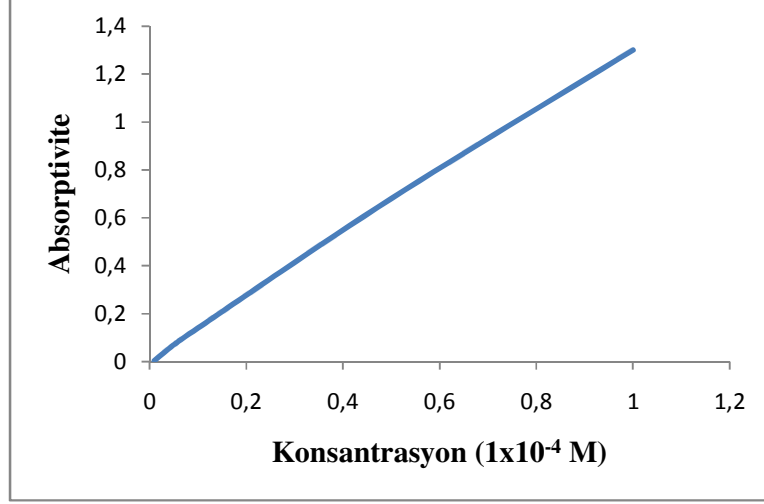




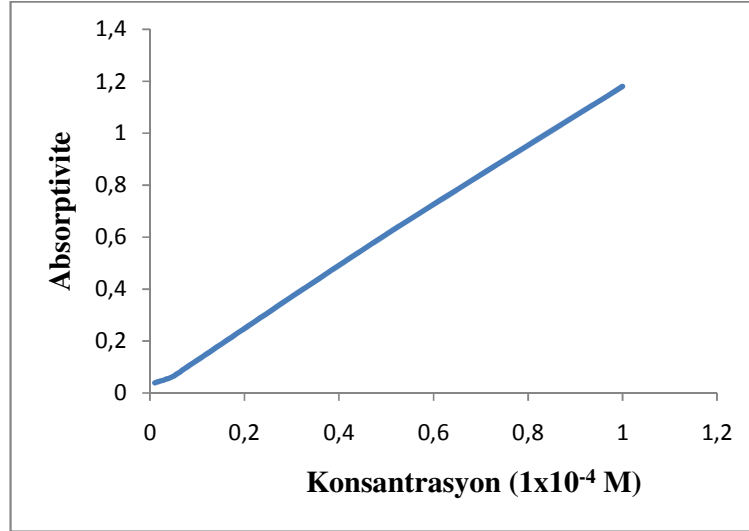
Şekil 3.36 L<sub>A</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi (  $\lambda=240$  nm)



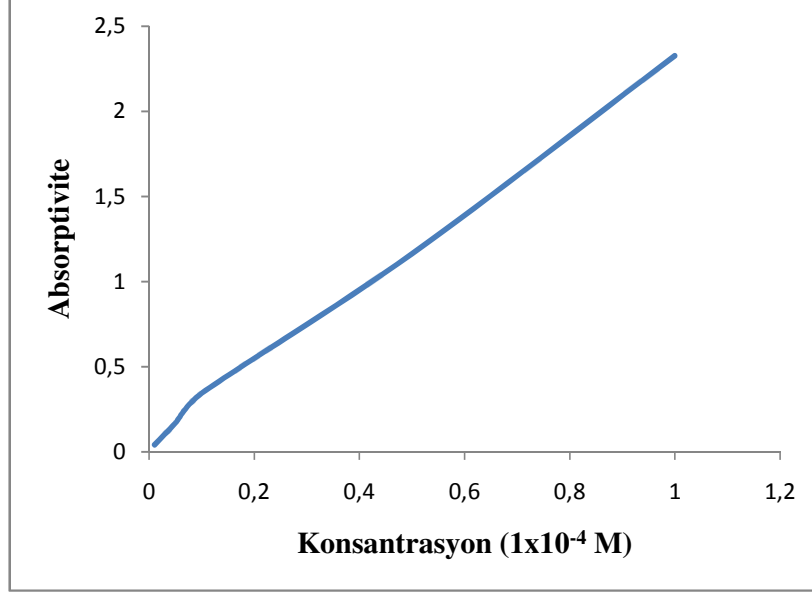
Şekil 3.37 CuL<sub>A</sub> kompleksinin absorptivite-konsantrasyon eğrisi (  $\lambda=289$  nm)



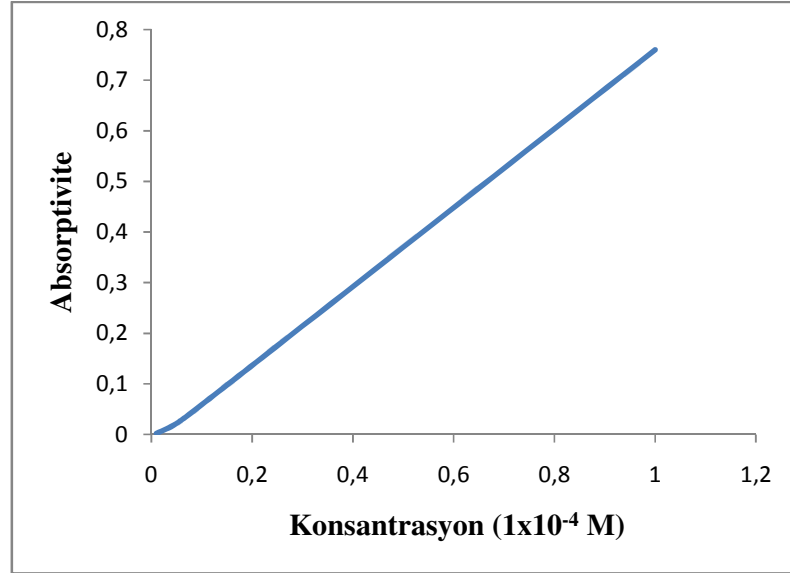
Şekil 3.38  $L_B$  ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( $\lambda=238$  nm)



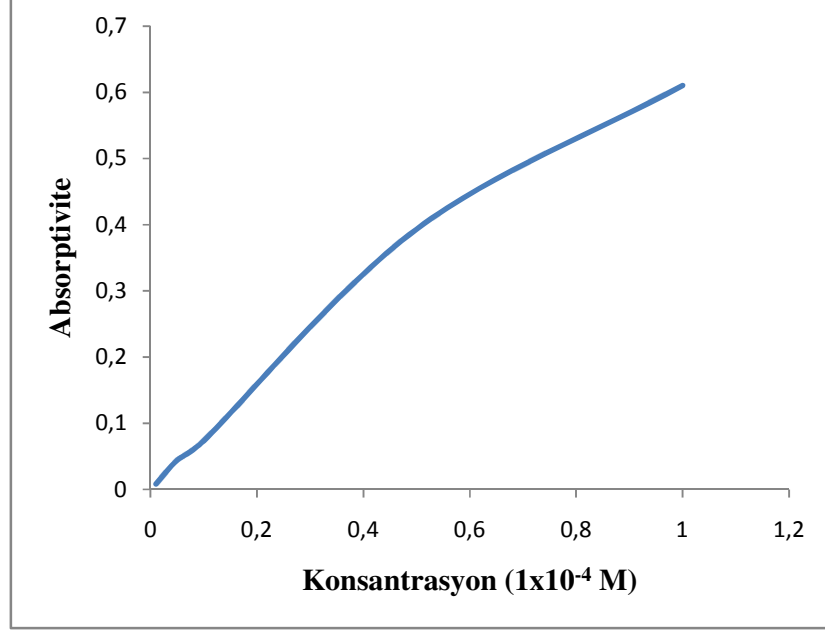
Şekil 3.39  $L_C$  ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( $\lambda=250$  nm)



Şekil 3.40 NiL<sub>C</sub> kompleksinin absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( $\lambda=277$  nm)



Şekil 3.41 L<sub>D</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi ( $\lambda=297$  nm)

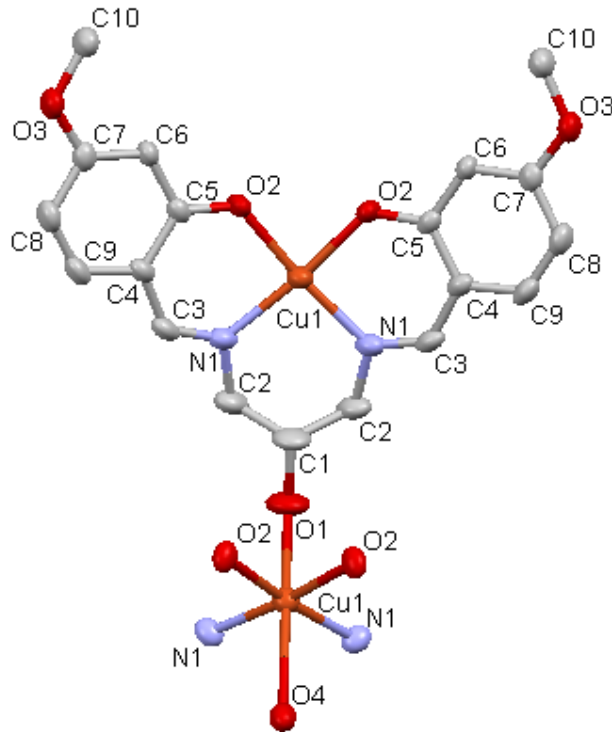


**Şekil 3.42** L<sub>E</sub> ligandının absorptivite-konsantrasyon eğrisi (  $\lambda=240$  nm)

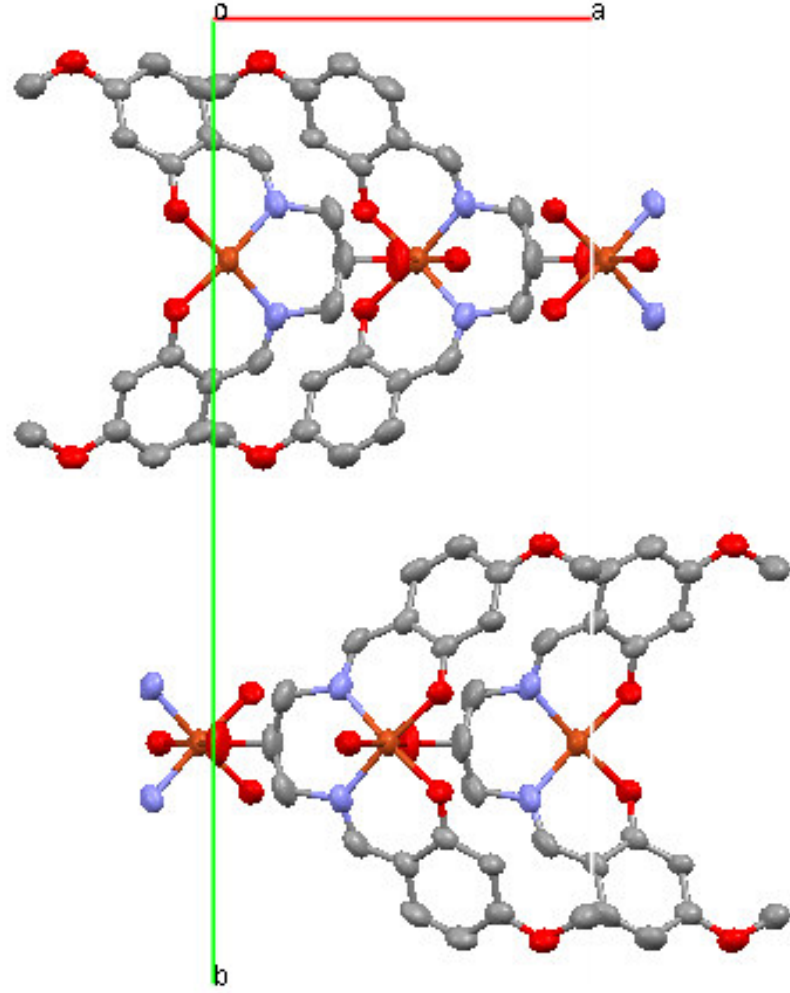
### 3.5 Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

#### 3.5.1 CuL<sub>A</sub> Kompleksinin Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

L<sub>A</sub> ligandının bakır (II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kristal yapısı incelendiğinde supramoleküler bir yapı olduğu gözlenmektedir. Yapıda metal atomunun oktahedral koordinasyona sahip olduğu görülmektedir. Kompleksin geometrik yapısının uzay grubu Pnma'dır. Birim hücreye ait  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları 90'ar derecedir. Birim hücre uzunlukları ise;  $a = 9.8944$ ,  $b = 25.2972$ ,  $c = 7.4457$  Å değerindedir. Birim hücrenin kenar uzunlukları birbirlerinden farklı olduğu için kompleks ortorombik kristal sistemine uymaktadır. Koordinasyon sisteminde birim hücre başına dört kompleks molekülü düşmektedir. CuL<sub>A</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.2'de, yine komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.3 ve tablo 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.43 CuL<sub>A</sub> kompleksinin kristal yapısı



Şekil 3.44  $\text{CuL}_A$  kompleksinin birim hücrede c eksenini boyunca görünümü

**Tablo 3.2** CuL<sub>A</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
CCDC No.	759822
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	436.93
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pnma
a (Å)	9.8944(5)
b (Å)	25.2972(14)
c (Å)	7.4457(4)
α, β, γ (°)	90/90/90
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1863.66(17)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.557
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	904
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1.212
X-ışını ve dalga boyu	MoKα, 0,71073
Veri toplama sıcaklığı	293(2)
R <sub>int</sub>	0,0375
h, k, l aralığı (°)	-11/5, -30/25, -9/5
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> (°)	3.78-26.28
Gözlenen yansımalar (I > 2σ (I))	1018
Ölçülen yansımalar	4454
Bağımsız yansımalar	1614
Parametre sayısı	137
R; R <sub>w</sub> (I > 2σ (I))	0,0033; 0,0061
S	0,944
Δρ <sub>min.</sub> ; Δρ <sub>max.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0,280; 0,313
Kristal rengi	Koyu yeşil
Tek Kristal XRD cihazı	Oxford Diffraction Xcalibur3

**Tablo 3.3** CuL<sub>A</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları(Å)			
C1-O1	1.434(6)	C3-N1	1.290(5)
C1-C2	1.461(5)	C3-C4	1.418(5)
C2-N1	1.499(5)	C4-C9	1.407(5)
C6-C7	1.382(5)	C4-C5	1.407(5)
Cu1-N1	1.985(3)	C5-O2	1.305(4)
N1-Cu1	1.985(3)	C5-C6	1.412(5)
Cu1-O2	1.939(2)	C10-O3	1.408(4)
Cu1-N1	1.985(3)	C7-O3	1.365(5)
Cu1-O1	2.612(5)	C7-C8	1.386(5)
O2-Cu1	1.939(2)	C8-C9	1.355(5)

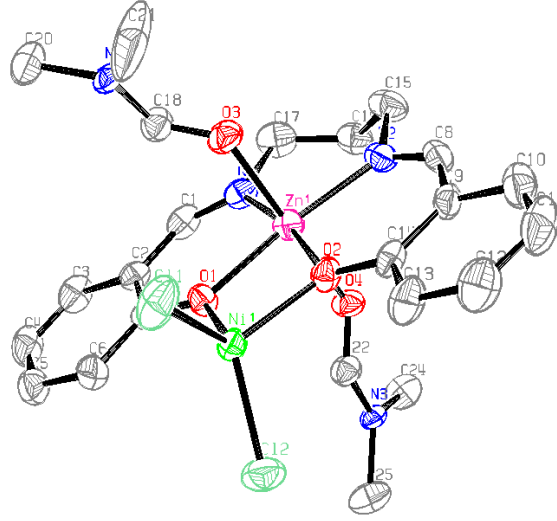
**Tablo 3.4** CuL<sub>A</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ açıları

Bağ Açıları (°)			
O2-Cu1- O2	83.57(14)	C5-O2-Cu1	127.6(2)
O2-Cu1 -N1	173.74(13)	C8-C9-C4	123.1(4)
O2-Cu1- N1	90.34(12)	C7-O3-C10	118.9(3)
N1-Cu1- N1	95.7(2)	O1-C1-C2	108.0(3)
O2-Cu1- O1	95.90(10)	C2-C1-C2	114.4(6)
N1-Cu1- O1	83.24(11)	C1-C2-N1	112.7(4)
N1-Cu1- O1	83.24(10)	N1-C3-C4	127.8(4)
C3-N1- C2	116.3(3)	O2-C5-C4	122.7(3)
C3-N1- Cu1	122.5(3)	O2-C5-C6	119.0(3)
C2-N1- Cu1	120.9(3)	O3-C7-C6	124.4(4)
C1-O1- Cu1	113.0(4)	O3-C7-C8	115.1(4)

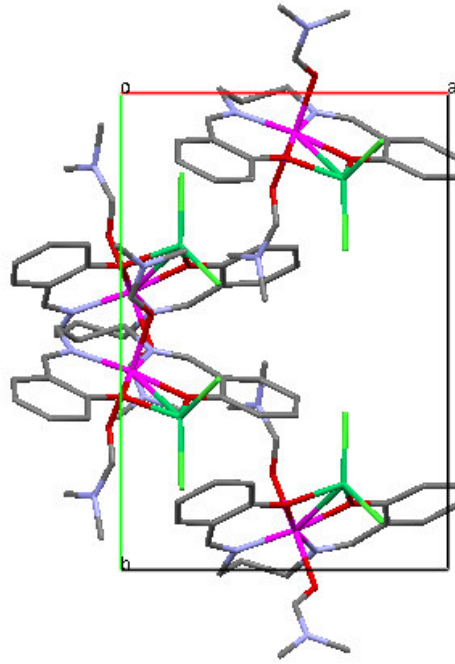


### 3.5.2 [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] Kompleksinin Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

[ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.5’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.6 ve tablo 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.45 [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin ORTEP çizimi



Şekil 3.46 [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin birim hücrede c eksenine boyunca paketlenme diyagramı

**Tablo 3.5**  $[\text{ZnL}_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$  kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_4\text{Zn}$
CCDC No.	759946
Molekül kütlesi ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	621,52
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	Cc
a (Å)	10.4994(5)
b (Å)	15.1545(7)
c (Å)	17.1967(6)
$\beta$ (°)	98.709(4)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2704.7(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	6
Hesaplanan yoğunluk Dx ( $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1.798
Elektron Sayısı ( $F_{000}$ )	1494
Soğurma katsayısı $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.998
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Veri toplama sıcaklığı	293(2)
$R_{\text{int}}$	0.0243
h, k, l aralığı (°)	-8/13, -19/19, -22/22
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ (°)	3,93 – 28,94
Gözlenen yansımalar ( $I > 2\sigma(I)$ )	3465
Ölçülen yansımalar	7115
Bağımsız yansımalar	4387
Parametre sayısı	320
R; R ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,042 ; 0,116
S	0,969
$\Delta\rho_{\text{min.}}, \Delta\rho_{\text{max.}}$ ( $\text{e}/\text{Å}^3$ )	-0.489; 0,679
Kristal rengi	mavi
Tek Kristal XRD cihazı	Oxford Diffraction Xcalibur3

**Tablo 3.6**  $[\text{ZnL}_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları

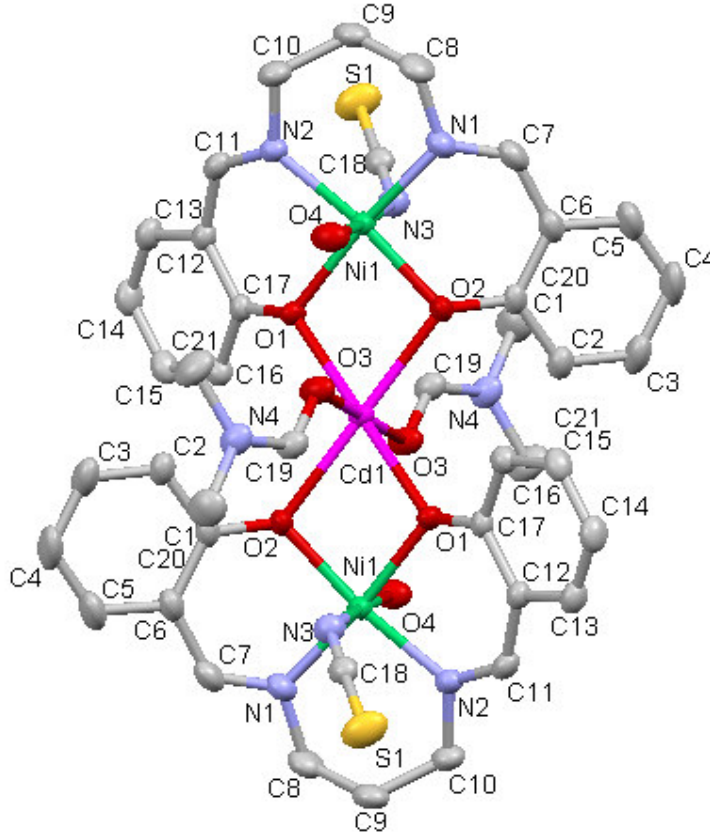
Bağ Uzunlukları(Å)			
Cl1-Ni1	2.200(2)	C17-N1	1.479(8)
Cl2-Ni1	2.2254(18)	C18-O3	1.216(7)
N1-Zn1	2.012(5)	C22-O4	1.217(7)
N2-Zn1	2.011(5)	C1-N1	1.280(8)
Ni1-O2	1.991(4)	C7-O1	1.308(7)
Ni1-O1	2.000(4)	C8-N2	1.285(8)
O1-Zn1	2.021(4)	C14-O2	1.301(7)
O2-Zn1	2.022(4)	C15-N2	1.454(9)
O3-Zn1	2.139(4)	C15-C16	1.544(11)
O4-Zn1	2.131(4)		

**Tablo 3.7**  $[\text{ZnL}_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ açıları

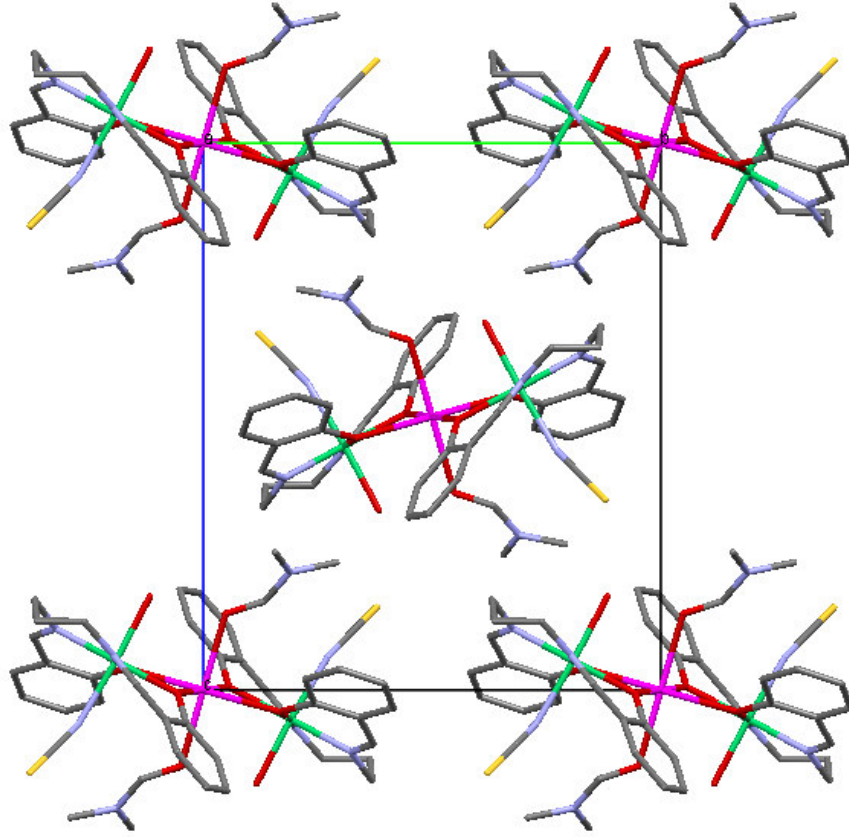
Bağ Açıları (°)			
N2-Zn- N1	99.9(2)	O1-Zn1-O3	89.43(16)
N2-Zn1- O1	169.16(18)	O2-Zn1-O3	90.81(16)
N1-Zn1- O1	90.98(18)	O4-Zn1-O3	177.29(18)
N2-Zn1- O2	90.33(18)	C1-N1-Zn1	124.5(4)
N1-Zn1- O2	169.68(18)	N2-Zn1-N1	99.9(2)
O1-Zn1- O2	78.84(15)	O2-Ni1-O1	80.08(15)
N2-Zn1- O4	88.75(17)	O2-Ni1-Cl1	111.95(13)
N1-Zn1- O4	86.91(19)	O1-Ni1-Cl1	116.62(13)
O1-Zn1- O4	92.10(16)	O2-Ni1-Cl2	111.88(12)
O2-Zn1- O4	91.68(17)	O1-Ni1-Cl2	111.54(13)
N2-Zn1- O3	90.16(17)	Cl1-Ni1-Cl2	118.55(9)
N1-Zn1- O3	90.83(18)		

### 3.5.3 [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] Kompleksinin Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

[(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.8’de, yine komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.9 ve tablo 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.47 [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin kristal yapısı



**Şekil 3.48** [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin a eksenini boyunca, birim hücrede paketlenme diyagramı

**Tablo 3.8** [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksine tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> Cd N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
CCDC No	769387
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	1088.84
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P21/c
a (Å)	10.6217(3)
b (Å)	13.3487(4)
c (Å)	16.0043(4)
β(°)	93.823(2)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	2264.13(11)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.597
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	1116
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1.441
X-ışını ve dalga boyu	MoK <sub>α</sub> / 0.71073
Veri toplama sıcaklığı	293(2)
R <sub>int</sub>	0.0750
h, k, l aralığı (°)	-13/13, -16/16, 20/20
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> (°)	1.92 - 26.63
Gözlenen yansımalar (I > 2σ (I))	3804
Ölçülen yansımalar	33740
Bağımsız yansımalar	4735
Parametre sayısı	294
R ; R (I > 2σ (I))	0.0265 ; 0.0603
S	0.950
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.48, 0.33
Kristal rengi	Koyu Yeşil
Tek Kristal XRD cihazı	Bruker SMART CCD

**Tablo 3.9**  $[(\text{NiL}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları(Å)			
Cd1-O1	2.2411(13)	N1-C8	1.466(3)
Cd1-O2	2.3181(15)	N3-C18	1.158(3)
Cd1-O3	2.3611(16)	N4-C19	1.301(3)
Ni1-N2	2.0231(18)	N4-C20	1.454(4)
Ni1-N1	2.025(2)	N4-C21	1.455(3)
Ni1-O2	2.0358(14)	Ni1-N3	2.127(2)
Ni1-O1	2.0376(15)	Ni1-O4	2.1347(19)
O3-C19	1.246(3)	S1-C18	1.630(3)
N2-C11	1.271(3)	O1-C17	1.326(2)
N2-C10	1.466(3)	O2-C1	1.325(3)
N1-C7	1.273(3)		

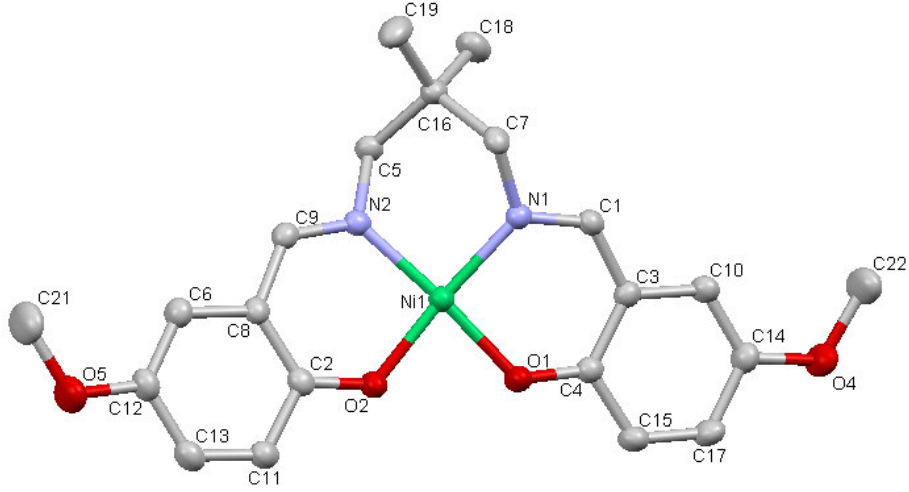
**Tablo 3.10**  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksine ait seçilmiş bağ açıları

Bağ Açıları ( $^{\circ}$ )			
O1-Cd1-O1	180.0	N1-Ni1-O2	90.48(7)
O1-Cd1-O2	107.71(5)	N2-Ni1-O1	90.02(7)
O1-Cd1-O2	72.29(5)	N1-Ni1-O1	173.06(7)
O2-Cd1-O2	180.0	O2-Ni1-O1	82.65(6)
O1-Cd1-O3	87.65(5)	N2-Ni1-N3	87.93(8)
O1-Cd1-O3	92.35(5)	N1-Ni1-N3	88.74(8)
O2-Cd1-O3	90.52(6)	O1-Ni1-N3	92.77(7)
O2-Cd1-O3	89.48(6)	N2-Ni1-O4	89.30(8)
O1-Cd1-O3	92.35(5)	N1-Ni1-O4	89.10(9)
O1-Cd1-O3	87.65(5)	O2-Ni1-O4	88.53(7)
O2-Cd1-O3	90.52(6)	O1-Ni1-O4	89.73(7)
O3-Cd1-O3	180.0	N3-Ni1-O4	176.27(9)
N2-Ni1-N1	96.80(8)	O2-Ni1-N3	94.53(7)
N2-Ni1-O2	172.37(7)		

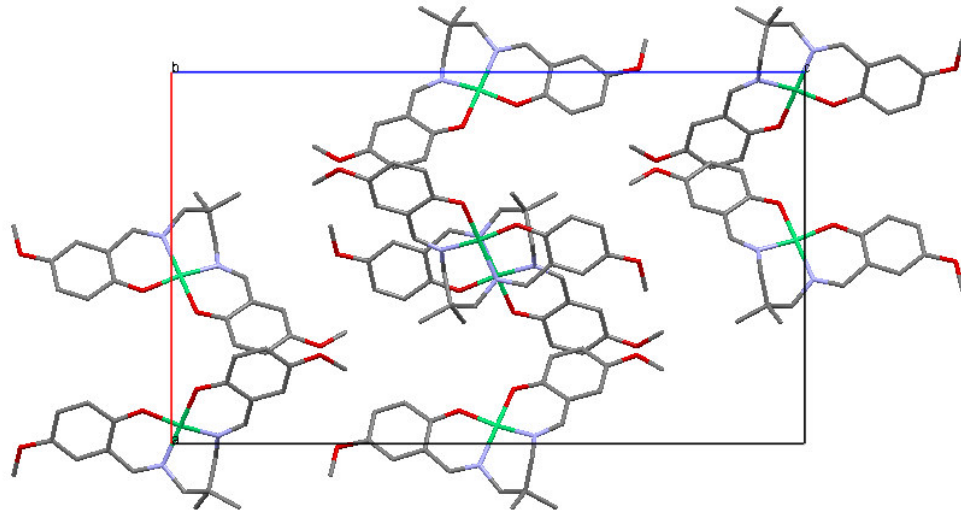


### 3.5.4 NiL<sub>C</sub> Kompleksinin Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

NiL<sub>C</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.11’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.12 ve tablo 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.49 NiL<sub>C</sub> kompleksinin kristal yapısı



Şekil 3.50 NiL<sub>C</sub> kompleksinin b eksenine boyunca paketlenme diyagramı

**Tablo 3.11** NiL<sub>C</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>
CCDC No.	759988
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	427,12
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Pbca
a (Å)	15.7590(5)
b (Å)	9.1709(3)
c (Å)	26.8490(7)
α,β,γ (°)	90/90/90
Birim hücre hacmi V (Å <sup>3</sup> )	3880.3(2)
Birim hücredeki molekül sayısı	14
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m <sup>-3</sup> )	2.485
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	2912
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	2.717
X-ışını ve dalga boyu	MoKα, 0.71073
Veri toplama sıcaklığı	293(2)
R <sub>int</sub>	0.0285
h, k, l aralığı (°)	-19/16, -11/11, -23/35
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> (°)	3,98-28.90
Gözlenen yansımalar (I > 2σ (I))	2895
Ölçülen yansımalar	12138
Bağımsız yansımalar	4428
Parametre sayısı	257
R; R (I > 2σ (I))	0.0347 ; 0,0833
S	0,945
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.236, 0.315
Kristal rengi	Yeşil
Tek Kristal XRD cihazı	Oxford Diffraction Xcalibur3

**Tablo 3.12** NiL<sub>C</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları

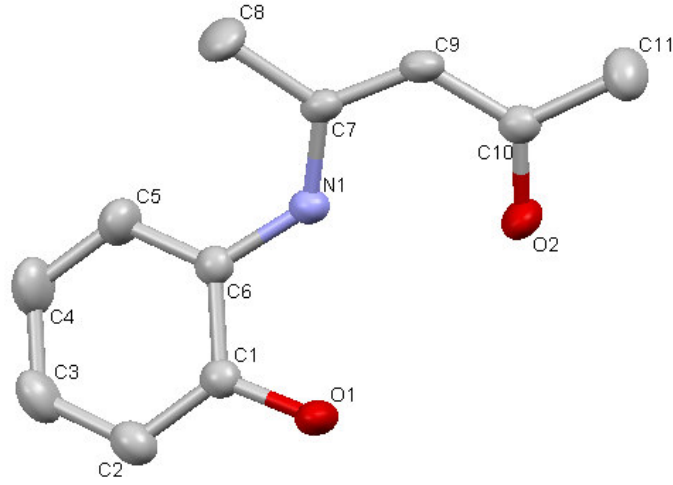
Bağ Uzunlukları(Å)			
Ni1-O2	1.8393(14)	N2-C9	1.297(2)
Ni1-O1	1.8561(15)	N2-C5	1.468(3)
Ni1-N1	1.8722(16)	O1-C4	1.309(2)
Ni1-N2	1.8797(18)	O2-C2	1.317(2)

**Tablo 3.13** NiL<sub>C</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ açıları

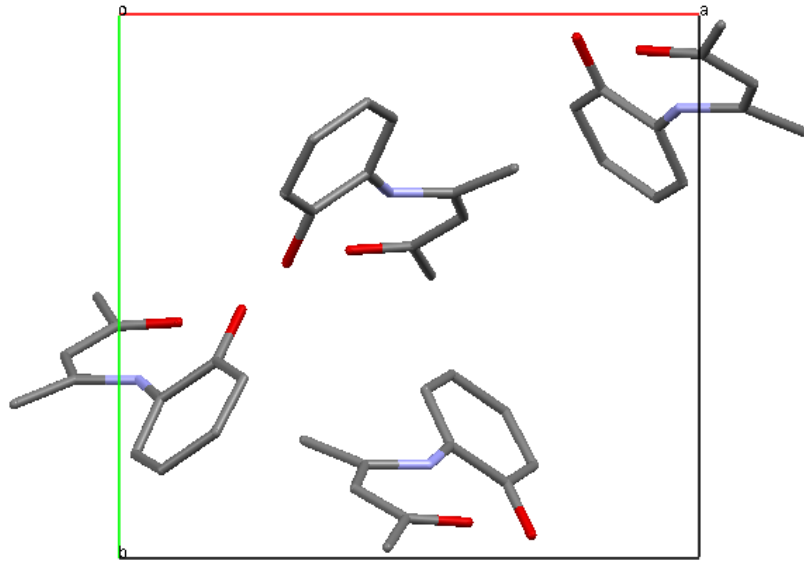
Bağ Açıları (°)			
O2-Ni1-O1	83.95(6)	C9-N2-C5	116.70(18)
O2-Ni1-N1	170.28(7)	C9-N2-Ni1	125.51(15)
O1-Ni1-N1	92.95(7)	C5-N2-Ni1	116.80(13)
O2-Ni1-N2	93.41(7)	C4-O1-Ni1	126.80(14)
O1-Ni1-N2	171.34(7)	C2-O2-Ni1	126.70(14)
N1-Ni1-N2	90.95(7)		

### 3.5.5 L<sub>D</sub> Ligandının Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

L<sub>D</sub> kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.14’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.15 ve tablo 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.51 L<sub>D</sub> ligandının kristal yapısı



Şekil 3.52 L<sub>D</sub> ligandının birim hücrede, c eksenine boyunca paketlenme diyagramı

**Tablo 3.14** L<sub>D</sub> ligandına ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>
CCDC No.	776073
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	190,22
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a (Å)	11.225(6)
b (Å)	10.511(7)
c (Å)	8.849(3)
$\alpha/\beta/\gamma$ (°)	90/90/90
Birim hücre hacmi V (Å <sup>3</sup> )	1044,1(10)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m <sup>-3</sup> )	1,210
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	404
Soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,084
X-ışını ve dalga boyu	MoK $\alpha$ ; 0,71069
Veri toplama sıcaklığı (°K)	293(2)
R <sub>int</sub>	0,0521
h, k, l aralığı (°)	-13/13, -12/11, -7/10
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2,65 – 25,98
Gözlenen yansımalar (I > 2 $\sigma$ (I))	919
Ölçülen yansımalar	4523
Bağımsız yansımalar	1180
Parametre sayısı	132
R ; R (I > 2 $\sigma$ (I))	0,0498 ; 0,1374
S	1,031
$\Delta\rho_{\min.}, \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,168 ; 0,359
Kristal rengi	sarı
Tek Kristal XRD cihazı	Bruker SMART CCD

**Tablo 3.15** L<sub>D</sub> ligandına ait seçilmiş bağ uzunlukları

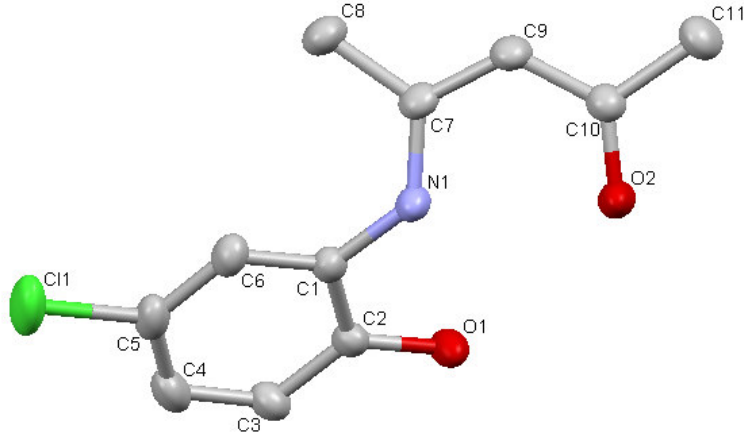
Bağ Uzunlukları(Å)			
C1-O1	1.360(5)	C6-N1	1.411(5)
C1-C2	1.375(6)	C7-N1	1.351(4)
C1-C6	1.404(5)	C7-C9	1.355(5)
C2-C3	1.387(6)	C7-C8	1.508(5)
C3-C4	1.365(7)	C9-C10	1.409(5)
C4-C5	1.364(6)	C10-O2	1.259(4)
C5-C6	1.389(5)	C10-C11	1.504(6)

**Tablo 3.16** L<sub>D</sub> ligandına ait seçilmiş bağ açıları

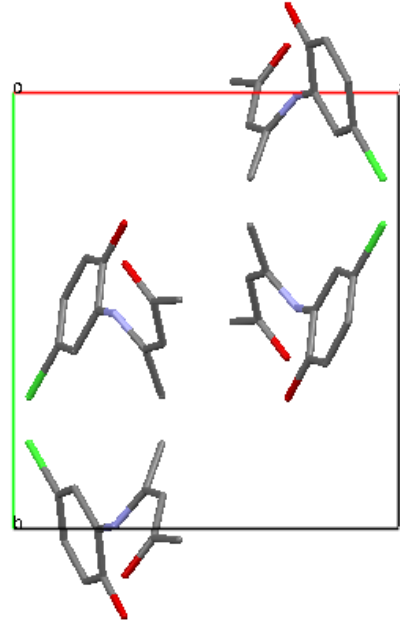
Bağ Açıları (°)			
O1-C1-C2	123.9(3)	C5-C6-C1	118.3(4)
O1-C1-C6	116.1(3)	C5-C6-N1	125.6(3)
C2-C1-C6	120.0(3)	C1-C6-N1	116.0(3)
C1-C2-C3	120.2(4)	N1-C7-C9	120.8(3)
C4-C3-C2	119.8(4)	N1-C7-C8	119.1(4)
C5-C4-C3	120.6(4)	C9-C7-C8	120.1(3)
C4-C5-C6	121.0(4)	C7-C9-C10	125.0(3)
O2-C10-C9	121.8(4)	C9-C10-C11	120.2(3)
O2-C10-C11	118.0(3)	C7-N1-C6	130.6(3)

### 3.5.6 $L_E$ Ligandının Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları

$NiL_C$  kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları tablo 3.17’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla tablo 3.18 ve tablo 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.53  $L_E$  ligandının kristal yapısı



Şekil 3.54  $L_E$  ligandının birim hücrede, c eksenini boyunca paketlenme diyagramı

**Tablo 3.17** L<sub>E</sub> ligandına ait tek kristal X-ışını sonuçları

Kimyasal formül	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl N O <sub>2</sub>
CCDC No.	776074
Molekül kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	225.67
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	11.1020(5)
b (Å)	11.3117(6)
c (Å)	10.1827(5)
β(°)	115.750(3)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	1151.78(10)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Hesaplanan yoğunluk Dx (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.301
Elektron Sayısı (F <sub>000</sub> )	472
Soğurma katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0.311
Kristalin boyutları (mm)	0.680/0.407/0.220
X-ışını ve dalga boyu	MoKα ; 0,71063
Veri toplama sıcaklığı	293(2)
R <sub>int</sub>	0.0341
h, k, l aralığı (°)	-13/13, -13/13, -12/12
θ <sub>min</sub> -θ <sub>max</sub> (°)	2,04 - 26.00
Gözlenen yansımalar (I > 2σ (I))	1680
Ölçülen yansımalar	16252
Bağımsız yansımalar	2268
Parametre sayısı	150
R; R (I > 2σ (I))	0.0376, 0.0991
S	1.021
Δρ <sub>min.</sub> , Δρ <sub>max.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.238 ; 0.049
Kristal rengi	sarı
Tek Kristal XRD cihazı	Bruker SMART CCD



**Tablo 3.18** L<sub>E</sub> ligandına ait seçilmiş bağ uzunlukları

Bağ Uzunlukları(Å)			
C1-C6	1.388(2)	C5-C6	1.374(2)
C1-C2	1.395(2)	C5-C11	1.7422(16)
C1-N1	1.412(2)	C7-N1	1.3375(19)
C2-O1	1.3508(18)	C7-C9	1.378(2)
C2-C3	1.386(2)	C7-C8	1.497(2)
C3-C4	1.373(2)	C9-C10	1.396(2)
C4-C5	1.374(3)	C10-O2	1.2580(19)
C10-C11	1.504(2)		

**Tablo 3.19** L<sub>E</sub> ligandına ait seçilmiş bağ açıları

Bağ Açıları (°)			
C6-C1-C2	119.75(14)	C3-C4-C5	119.02(15)
C6-C1-N1	122.57(14)	C6-C5-C4	121.58(15)
C2-C1-N1	117.62(13)	C6-C5-C11	118.91(15)
O1-C2-C3	123.23(14)	C4-C5-C11	119.48(14)
O1-C2-C1	117.58(13)	C5-C6-C1	119.36(16)
C3-C2-C1	119.19(14)	N1-C7-C9	121.11(15)
C4-C3-C2	121.04(16)	N1-C7-C8	119.91(14)
C9-C7-C8	118.96(14)	O2-C10-C11	118.32(15)
C7-C9-C10	125.46(14)	C9-C10-C11	118.52(15)
O2-C10-C9	123.15(15)	C7-N1-C1	128.94(14)

## 4. TARTISMA VE SONUÇ

### 4.1 İnfrared (IR ) Spektrumları

#### 4.1.1 L<sub>A</sub> Ligandı ve Komplekslerinin İnfrared (IR ) Spektrumları

Schiff bazı ligandlarının IR spektrumlarında en belirgin pikler C=N gerilme titreşimlerine aittir. L<sub>A</sub> ligandında C=N pikleri 1645 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmektedir. Normalde 3500 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmesi gereken OH gerilme titreşiminin frekansı molekül içi hidrojen bağından dolayı net olarak gözlenmemektedir. Ayrıca fenolik C-O pikleri 1221 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik C-H pikleri 2891 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. Bu değerler literatür verileriyle örtüşmektedir [2, 41, 63].

Kompleks oluşumunda C=N piklerine ait titreşim frekanslarının 10 ile 25 cm<sup>-1</sup> daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Tek kristali elde edilerek yapısı aydınlatılan tek çekirdekli bakır kompleksinde C=N titreşimleri 1620 cm<sup>-1</sup> değerine kaymıştır. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Kompleksin C=N bağına ait titreşimlerin liganda göre daha düşük değerlere kayması, metalin azot üzerinden koordine olduğunun kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca komplekse ait farklı piklerde de liganda göre kaymalar ve pik şiddetlerinde değişimler gözlenmektedir. Bu durum literatürle uyum halindedir [19,65]. L<sub>A</sub> ligandı ve komplekslerine ait bazı önemli IR spektrum değerleri tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** L<sub>A</sub> ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri

Ligand/Kompleks	$\nu$ C-H(alifatik)	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O (fenol)
L <sub>A</sub>	2891	1645	1221
CuL <sub>A</sub>	2919	1620	1219
NiL <sub>A</sub>	2940	1626	1221

#### 4.1.2 L<sub>B</sub> Ligandı ve Komplekslerinin İfrared (IR ) Spektrumları

L<sub>B</sub> ligandının IR spektrumu incelendiğinde Schiff bazlarının karakteristik pikleri olan C=N pikleri 1631 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Fenolik C-O pikleri 1215 cm<sup>-1</sup> de alifatik C-H pikleri ise 2930 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Bu liganda ait iki çekirdekli [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin spektrumunda ise C=N piklerinin 1651 cm<sup>-1</sup> değerine kaydığı gözlenmiştir. Kompleks spektrumunda gözlenen 1552 cm<sup>-1</sup> titreşim bandı yapıya çözücü molekülü olan DMF'nin katıldığını göstermektedir ve bu durum literatürle uyumludur [2,40].

L<sub>B</sub> ligandına ait üç çekirdekli [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinde C=N pikleri 1639 cm<sup>-1</sup> değerine kaymıştır. Kompleksin spektrumunda yapıya katılan diğer moleküllerin piklerine de rastlanmaktadır. 3366 cm<sup>-1</sup> de gözlenen su moleküllerine ait OH pikleri ile 2071 cm<sup>-1</sup> de gözlenen NCS<sup>-</sup> yalancı halojenürüne ait pikler, tek kristal XRD verileriyle de örtüşmektedir.

Tiyosiyanat iyonu ikisi dejenere olan toplam dört titreşim hareketine sahiptir. Bu titreşimlerin hepsi de infrared aktiftir. Koordinasyon durumunda tüm bu bantlar bağlanmanın türüne göre kayma gösterirler. 2071 cm<sup>-1</sup> de görülen keskin pik N bağlı SCN<sup>-</sup> iyonunun C=N titreşimine aittir. Ayrıca 789 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pik C=S gerilimine aittir. Sert-yumuşak kavramına göre tiyosiyanatın Ni(II) metaline N ucundan bağlanması beklenen bir durumdur. Kompleksin IR spektrumunda DMF molekülüne ait 1554 cm<sup>-1</sup> de gözlenen C=O titreşimleri, molekülün kompleks yapıya girdiğini göstermektedir ki bu değerler XRD sonuçlarıyla tam olarak örtüşmektedir. Bu sonuçlar literatür verileriyle de uyum halindedir [2,12,40]. L<sub>B</sub> ligandı ve komplekslerine ait bazı önemli IR spektrum değerleri tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2** L<sub>B</sub> ligandı ve komplekslerinin IR spektrum değerleri

Ligand / Kompleks	vC-H(alifatik)	vC=N	vC-O (fenol)
L <sub>B</sub>	2930	1631	1216
[ZnL <sub>B</sub> (DMF) <sub>2</sub> ]NiCl <sub>2</sub>	2937	1651	1194
[(NiL <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> Cd(DMF) <sub>2</sub> ]	2926	1639	1198

#### 4.1.3 L<sub>C</sub> Ligandı ve Komplekslerinin İnfrared (IR ) Spektrumları

L<sub>C</sub> ligandına ait IR spektrumunda C=N titreşimleri 1638 cm<sup>-1</sup> de gözlenmektedir. Ligandın alifatik C-H pikleri 2950 cm<sup>-1</sup> değerinde titreşim yapmaktadır. Spektrumda 3430 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pik, fenolik OH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca C-O titreşimlerine ait pikler 1226 cm<sup>-1</sup> değerinde ortaya çıkmıştır.

L<sub>C</sub> ligandının nikel kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde C=N titreşimlerinin 1628 cm<sup>-1</sup> bandına kaydığı gözlenmektedir. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini ifade eder. Bu kayma ayrıca nikel atomunun imin azotu üzerinden koordine olduğunu da kanıtlamaktadır. Liganda görülen O-H piklerinin kompleks spektrumunda kaybolmuş olması nikel atomunun oksijen üzerinden koordine olduğunu destekler niteliktedir. Komplekste ayrıca C-O pikleri 1221 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmektedir. Bu değerler literatürle uyumludur [65,66].

#### 4.1.4 L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> Ligandlarının IR Spektrumları

ONO tipinde üç dişli sahip olan L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> ligandlarının IR spektrumlarında benzerlikler göze çarpmaktadır. Schiff bazlarının karakteristik pikleri olan C=N pikleri L<sub>D</sub> ligandında 1606,1 cm<sup>-1</sup> iken L<sub>E</sub> ligandında 1607,5'tir. Ligandların XRD verileri incelendiğinde molekül içi hidrojen bağları göze çarpmaktadır. Bu durum moleküllerdeki OH piklerinin belirgin şekilde görülmesini engellemektedir. L<sub>D</sub> ligandında C-O bağına ait titreşimler 1240 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenirken aynı bağa ait

titreşimler  $L_E$  ligandında  $1243\text{ cm}^{-1}$  değerindedir. Üç dişli ONO tipinde başka ligandlarla ilgili literatürlerde de benzer sonuçlara rastlanmaktadır [53].

## 4.2 NMR Spektrumları

### 4.2.1 $L_A$ Ligandının NMR Spektrumları

$^1\text{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken iki önemli pik vardır. Bunlar azometin protonuna ait ( $\text{H-C=N}$ ) pik ve Schiff bazının orto-hidroksi grubu O-H protonuna ait piktir. Kompleksleşme oksijen atomu üzerinden gerçekleşmişse ve O-H grubuna ait hidrojen atomu ortamdan ayrılmışsa oluşan kompleksin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda ligandan farklı olarak bu pike rastlanmayacaktır. Azot atomu üzerinden kompleksleşme olsa bile azometin protonuna ait pikin yeri neredeyse hiç değişmemekte veya büyük kimyasal kayma değerine doğru biraz oynamaktadır [7,42].

$L_A$  ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, 8,4 ppm değerinde gözlenen azometin hidrojenlerine ait olan pik, tek pik olarak gözlenmektedir. Bu durum ligandın fenol-imin tautomerik formunda olduğunu desteklemektedir. Ligandın spektrumunda 4-8 ppm aralığında gözlenmesi gereken fenolik hidrojen pikleri, molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 13,9 ppm değerinde çıkmıştır. Molekülün simetrik olması dolayısıyla bu pik de diğerleri gibi tek pik olarak gözlenmektedir. Komplekslerde ise kompleksleşmenin bir sonucu olarak, protonların genelde yüksek alana kaydığı gözlemlenmektedir.

Schiff bazlarının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında, imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri 150 ile 200 ppm değerleri arasında gözlenmektedir. Burada imin karbonunun etrafındaki grupların etkisi önemlidir.  $L_A$  ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda imin karbonuna ait pikler  $166\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmektedir. Ayrıca ligandın aromatik halkalarında hidroksi ve metoksi gruplarının bağlı olduğu

karbonlarında değerleri 163-164 ppm değerlerinde çıkmıştır. Literatürde yer alan benzer Schiff bazlarına ait değerler, bu değerlere yakındır [7,67].

#### 4.2.2 CuL<sub>A</sub> Kompleksinin NMR Spektrumları

CuL<sub>A</sub> kompleksinin çözünlüğü oldukça düşük olduğundan NMR spektrumları oldukça gürültülü elde edilebilmiştir. Bu kompleksin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde ligand da 8,4 ppm değerinde gözlenen azometin protonuna ait pik, komplekste 7,9 ppm değerinde gözlenmektedir. Bu durum bakır (II) metalinin, azometin azotunun üzerinden koordine olduğuna göstermektedir. Ayrıca ligandda 13,9 ppm değerinde gözlenen fenolik proton piklerine kompleks spektrumunda rastlanmaması, kompleksleşme sırasında fenolik hidrojenin ayrıldığı ve bakırın fenolik oksijenler üzerinden koordine olduğunun göstergesidir.

CuL<sub>A</sub> kompleksinin çözünlüğünün düşüklüğü <sup>13</sup>C-NMR spektrumunu alınmasını zorlaştırmıştır. Kompleksin supramoleküler yapıda olması ve oksijen atomu üzerinden  $\mu$ -köprüsü oluşturması düşük çözünlüğün temel sebebi olarak görülebilir. Bu kompleksin spektrumunda 40 ppm civarında görülen pikler alifatik karbon gruplarına aittir. Bu değerler, benzer ligand kompleksleri içeren literatürlerde bulunan değerlere yakındır [7,68].

#### 4.2.3 NiL<sub>A</sub> Kompleksinin NMR Spektrumları

Kompleksin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ilk dikkat çeken değişim, ligandda 8,4 ppm değerinde gözlenen imin pikinin 7,9 ppm değerinde gözlenmesidir. Bu durum koordinasyonun imin azotu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kompleksleşmenin bir sonucu olarak piklerin genelde yüksek alana kaydığı gözlenmiştir.

Kompleksin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ise imin karbonuna ait pikin yerinin az miktarda değiştiği görülmektedir. Burada gözlenen değer 162 ppm değerindedir ve ligandın değerinden 4 ppm kadar daha yüksek alana kayma gözlenmiştir. Bu durum kompleksin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. Bu değişimler, literatürde benzer komplekslerdeki değişimlere yakın değerlerdedir [7,68].

#### 4.2.4 $L_B$ Ligandının NMR Spektrumları

$L_B$  ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda en çok dikkat çeken pik 8,6 ppm civarında gözlenen imin grubuna ait protonun pikidir. Singlet olarak gözlenen bu pik spektrumun en şiddetlisi olmakla beraber Schiff bazlarının karakteristik piklerinden biridir. Pikin tek olarak gözlenmesi ligandın fenol-imin tautomerik formda olduğunu desteklemektedir. Ayrıca 4-8 ppm arasında gözlenmesi gereken fenolik proton pikleri molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 13,5 ppm değerinde gözlenmektedir. Molekül simetrik olduğu için pikler genel olarak, şiddetli tek pik olarak gözlenmiştir.

Ligandın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 166,1 ppm değerlerinde imin grubunun karbonuna ait pike rastlanmaktadır. Ligand simetrik yapıda olduğu için imin karbonunun piki singlet olarak ortaya çıkmıştır. Düşük alanda gözlenen diğer pik fenolik oksijenin bağlı olduğu karbona aittir. Bu karbona ait değer 160,6 ppm'dir ve simetrik molekül yapısından dolayı bu pikte singlet olarak gözlenmektedir. Bu değerler literatür ile uyum içindedir [7,68].

#### 4.2.5 $[\text{Zn}L_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin NMR Spektrumları

Ligand ve kompleksin pikleri kıyaslandığında ilk olarak dikkat çeken fark imin protonuna ait pikin şiddetinin azaldığı ve 7,9 ppm değerine kaydığıdır. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca fenolik proton piklerinin kaybolması da koordinasyonun fenolik oksijenler üzerinden yapıldığına ve kompleksleşmenin gerçekleştiğine dair diğer kanıtlar olarak değerlendirilebilir.

Kompleks spektrumunda, kompleksleşmenin bir sonucu olarak proton piklerinin genelde yüksek alana kaydığı gözlenmiştir.

Komplekse ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonunun pik şiddetinin liganda göre azaldığı ve yüksek alana kayarak fenolik oksijene bağlı olan aromatik karbonun piki ile hemen hemen çakıştığı gözlenmektedir. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğini ve çinko (II) metalinin imin azotu üzerinden koordine olduğunu belirtmektedir. Bu değerler literatürle uyumludur [5,7].

#### 4.2.6 $[(\text{NiL}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2]$ Kompleksinin NMR Spektrumları

Kompleksin  $^1\text{H}$ -NMR pikleri ligand pikleri ile kıyaslandığında imin protonuna ait olan pikin beklendiği gibi daha yüksek alandaki 7,9 ppm değerine kaydığı gözlenmektedir. Bu durum kompleksleşmenin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Spektrumda 9,3 ppm değerinde gözlenen piklerin ise yapıya katılmış olan su moleküllerine ait protonlardan kaynaklandığı ifade edilebilir. Ayrıca 6-8 ppm aralığında gözlenen piklerin yapıya katılan DMF çözücüsüne ait olduğu belirtilebilir.

Komplekse ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda, imin karbonuna ait pikin şiddetinin azaldığı ve yüksek alana doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu durum kompleksleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bu kaymalar aynı zamanda imin azotunun koordinasyona katıldığını kanıtlar niteliktedir. Literatürde, bu değerlere benzer sonuçlar bulunmaktadır [61].

#### 4.2.7 $\text{L}_C$ Ligandının NMR Spektrumları

Liganda ait spektrumda 8,52 değerinde gözlenen pik imin grubundaki protona aittir. Bu pik imin grubu taşıyan Schiff bazlarının karakteristik pikidir. Pikin tek olarak gözlenmesi ligandın fenol-imin tautomerik formda olduğunu



desteklemektedir. Ligandın fenolik proton pikleri 4-8 ppm aralığı yerine molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 12,9 ppm değerinde gözlenmektedir.

$L_C$  ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrumunda 166,2 ppm değerinde imin karbonuna ait pik gözlenmektedir. Ligand simetrik olduğu için imin piki singlet olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda ayrıca düşük alanda iki singlet pike daha rastlanmaktadır. Bu piklerden biri 154 ppm değerinde metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik karbona aittir. Diğeri ise hidroksi grubunun bağlı olduğu karbona ait olan 152 ppm değerindeki piktir. Bu değerler literatürle uyumludur [7,68].

#### 4.2.8 $NiL_C$ Kompleksinin NMR Spektrumları

Kompleksin  $^1H$ -NMR spektrumunda ligandda görülen imin protonuna ait pik net olarak gözlenememektedir. Bu durum çözünürlüğün düşük olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca diğer piklerin genel olarak yüksek alana kayması, kompleksleşmenin belirtisi olarak ifade edilebilir. Fenolik oksijene bağlı protonların piklerinin kaybolması kompleksleşmeyi desteklemekle beraber, bu oksijenlerin koordinasyona katıldıklarını göstermektedir. Tek kristal verileri de bu durumu destekler niteliktedir.

Ligandın  $^{13}C$ -NMR spektrumunda gözlenen imin karbonuna ait piklerin şiddetleri kompleks spektrumunda azalmıştır. Bu azalma kompleksleşmenin sonucu olarak gösterilebilir. Ayrıca karbon piklerinin kayması koordinasyon bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. Bu değişimler literatürle uyumudur [7].

#### 4.2.9 $L_D$ Ligandının NMR Spektrumları

$L_D$  ligandı daha önce bahsedilen ligandlardan farklı olarak imin karbonunda hidrojen bulundurmamaktadır. Dolayısıyla diğer ligandların spektrumunda rastlanan 8 ile 9 ppm değerleri arasındaki piklere bu ligandın spektrumunda

rastlanmamaktadır. Literatürde imin karbonunda hidrojen bulunmayan benzer ligandlarda da bu değerler arasında pik gözlenmemektedir [61]. Bu liganda da molekül içi hidrojen bağları OH protonlarının kayma değerlerinde önemli rol oynamaktadır. Normalde 4 ile 8 ppm değerlerinde gözlenen fenolik proton pikleri bu ligandda 12,2 ppm değerinde çıkmıştır. Aynı şekilde alifatik karbona bağlı OH pikleri de 3 ile 6 ppm değerleri yerine 9,9 ppm değerinde gözlemlenmektedir. Bu iki kaymanın sebebi molekül içi hidrojen bağlarıdır. Ligandın aromatik grubunda bulunan protonlara ait piklerin 6,7 ile 7,2 ppm değerleri arasında olduğu görülmektedir.

$L_D$  ligandının  $^{13}C$ -NMR spektrumu incelendiğinde imin karbonuna ait pikin daha önce incelenen ligandlardan daha düşük alanda ortaya çıktığı görülmektedir. Bu farklılığın temel sebebi imin grubuna bağlı olan metil grubudur. Elektron verici olan metil grubu karbon üzerindeki perdelemeyi arttırdığı için bu karbonun kimyasal kayma değeri diğer ligandlara nazaran daha düşük bölgede gözlenmektedir. Yapıda bulunan aromatik halkanın azot ve oksijen bağlı iki karbonunun kimyasal kayma değerleri diğer aromatik karbonlara göre daha düşük bölgededir. Bu duruma sebep olarak azot ve oksijenin hidrojene göre daha çok elektrona sahip olması ve bu elektronların uyarılma enerjilerinin daha düşük olması gösterilebilir [42].

#### 4.2.10 $L_E$ Ligandının NMR Spektrumları

Yapıları birbirine benzeyen  $L_D$  ve  $L_E$  ligandlarının  $^1H$ -NMR spektrumları ana hatlarıyla birbirine benzemektedir.  $L_E$  ligandında fenolik OH piki 12,2 ppm değerinde ortaya çıkarken alifatik gruba bağlı OH piki 10,3 ppm değerinde gözlenmektedir. Bu piklerin normal değerlerden düşük alanda çıkmasının sebebi de molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.  $L_E$  ligandında  $L_D$  ligandından farklı olarak bir pik eksikliği görülmektedir. Bu eksikliğin sebebi de aromatik halkaya bağlı olan klor atomudur.  $L_D$  ligandında gözlenen 6,5 ile 7,5 arasındaki dört pik,  $L_E$  ligandında üç pik olarak gözlenmektedir. Bu duruma sebep  $L_D$  ligandında hidrojen atomunun bulunduğu yerde  $L_E$  ligandında klor atomunun bulunması gösterilebilir.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda olduğu gibi <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda da yapıları benzer olan L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> ligandları karşılaştırılabilir. L<sub>E</sub> ligandında imin karbonuna ait pik 194 ppm değerinde görölmektedir. Bu değerin imin karbonunda hidrojen bulunan diğer ligandlardan düşük alanda olması, aynı karbona bağlı metil grubundan kaynaklanmaktadır. L<sub>E</sub> ligandında aromatik halkaya bağlı gruplar perdeleme etkisini arttırdığı için bu karbonların pikleri daha yüksek alanda gözlemlenmektedir.

### 4.3 Termal Analiz Eğrileri

#### 4.3.1 L<sub>A</sub> Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri

DTA eğrisinde 154 °C'de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir [12,60]. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görölmemektedir. L<sub>A</sub> ligandı 195 °C sıcaklığa kadar kararlıdır. Bu sıcaklıktan 363 °C'ye kadar kütlede %42'sinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu kaybın alifatik grupların ayrılmasından ileri geldiği düşünölmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren kademeli olarak kütlede azaldığı gözlenmektedir.

CuL<sub>A</sub> kompleksinin termal eğrileri incelendiğinde, 102 °C ile 262 °C değerleri arasında % 4,8 olarak görölen kütle kaybının nenden kaynaklandığı düşünölmektedir. Termal eğrilerde hal değişimi gözlenmemektedir. Komplekse ait ilk bozunma 220 °C ile 393 °C arasında olmaktadır. Bozunmanın olduğu sıcaklık aralığında DTA eğrisinde endotermik bir pik gözlenmektedir. Bu bölgede kütle kaybı % 31,2 civarında olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında kütlede gözlenen değişim L<sub>A</sub> ligandının aynı sıcaklıklarda gözlenen kütle kaybına yakın değerlerdedir. Bu durum komplekste ayrılan grupların ligandan ayrılanlarla aynı gruplar olduğu şeklinde yorumlanabilir.

NiL<sub>A</sub> kompleksinin DTA eğrisinde 150 °C’de gözlenen endotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. TG eğrisinde bu sıcaklıkta görülen kütle kaybı bu durumu desteklemektedir. İlk basamakta görülen bozunma 280 °C’ye kadar sürmekte ve % 25 kütle kaybına yol açmaktadır. İkinci bozunma basamağı 400 °C’de gerçekleşmektedir. Bu bölgede kütle kaybı % 20’dir.

#### 4.3.2 L<sub>B</sub> Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri

DTA eğrisinde 60 °C’de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Bununla birlikte ligand 151 °C’ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıktan 359 °C’ye kadar kütle kaybı % 86 olarak gerçekleşmektedir. 740 °C’de bozunma tamamlanmıştır.

L<sub>B</sub> ligandının [ZnL<sub>B</sub>NiCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin termal eğrilerinde erime noktası gözlenmemektedir. Komplekste gözlenen ilk dikkat çekici değişim 119 °C ile 208 °C arasında gerçekleşmektedir. Bu bölgede kompleks yapısında bulunan çözücü molekülü olan DMF molekülünün uzaklaştığı ifade edilebilir. Bölgede kütle kaybı % 23,4 olmaktadır. Komplekste DMF molekülünün hesaplanan kütlece oranı % 23,18’dir. Bu durum literatürle uyum içindedir [63]. İkinci bozunma basamağı 329 °C ile 441 °C arasında gerçekleşmektedir. Bu basamakta % 14,8 kütle kaybı olmaktadır. Bu değişim alifatik grupların uzaklaşmasından kaynaklanabilir. 1200 °C’de kalan kütlenin oranı % 20,7’dir. Komplekste metal iyonlarının toplam oranı ise % 19,66’dır. Bu bölgede ligandın tamamen uzaklaştığı, liganda ait termal eğrilerden de çıkarılabilir. Çünkü L<sub>B</sub> ligand halinde iken 740 °C’de bozunması tamamlanıyordu. Bu değerlerin tümü tek kristal X-ışını kırınımı verileriyle de örtüşmektedir.

L<sub>B</sub> ligandının [(NiL<sub>B</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>Cd(DMF)<sub>2</sub>] kompleksinin 113 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıktan 157 °C’ye kadar % 17,3 kütle kaybı olmaktadır. Bu değişimin kompleks yapısında bulunan su ve çözücü molekülü

olan DMF olduğu ifade edilebilir. Çünkü bu iki molekülün komplekste hesaplanan oranı % 16,5'tir. Bu değişim değerleri literatürle uyum halindedir [64]. İkinci bozunma basamağı ise 305 °C ile 442 °C arasında gerçekleşmektedir. Bu aralıkta kütle kaybı % 22,6 oranındadır. Bu ve sonraki basamakta ligand moleküllerinin bozunarak ayrıldığı düşünölmektedir. Çünkü ligandın termal eğrilerinde de bu sıcaklık aralığında büyük kütle kaybı gözlenmiştir. 1200 °C sıcaklığında kalan kütle oranı % 31,7'dir. Bu sıcaklıkta kalan kütle kadmiyum ve nikel için ait sülfür tuzları olabileceğı düşünölmektedir. Bu metallerin sülfür tuzlarının hesaplanan oranı % 27,1'dir.

#### 4.3.3 L<sub>C</sub> Ligandı ve Komplekslerinin Termal Analiz Eğrileri

L<sub>C</sub> ligandının DTA eğrisinde 95 °C'de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. Ligand 178 °C sıcaklığa kadar kararlıdır. 178 °C'den itibaren başlayan birinci bozunma basamağı 406 °C'ye kadar sürmektedir. Bu aşamada % 77 civarında kütle kaybı olmaktadır. Kalan kütle oranı 1220 °C'de % 4 oranındadır.

NiL<sub>C</sub> kompleksi 370 °C'ye kadar kararlıdır. Kompleksin DTA eğrisinde 292 °C'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir. Çünkü bu sıcaklıkta TG eğrisinde bir kütle kaybı gözlenmemektedir. İlk bozunma basamağının olduğu 370 °C ile 438 °C aralığında kütle kaybı % 56 olarak görölmektedir. 1220 °C'de kütle oranı % 11,6 olmaktadır. Bu değerin kompleksteki nikel metaline ait olduğu düşünölmektedir. Nikelin komplekste hesaplanan kütle oranı % 13,7'dir.

#### 4.3.4 L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> Ligandlarının Termal Analiz Eğrileri

Kristalik yapıda olan L<sub>D</sub> ligandının DTA eğrisinde ardışık iki endotermik pik gözlenmektedir. Bu piklerin ilki 196 °C'de ikincisi ise 231 °C'de ortaya çıkmıştır. Bu sıcaklık aralığında maddenin bozunma gerçekleştirdiğı TG eğrisinden

de görülebilmektedir. Bu aralıkta % 98'lik kütle kaybı vardır. 400 °C civarında bozunmanın tamamlandığı gözlenmektedir.

$L_E$  ligandının DTA eğrisinde 172 °C ve 235 °C'de iki tane pik gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında ligandın bozunduğu ifade edilebilir. Bu durum TG eğrisinde gözlenen kütle kaybıyla da uyumludur. 146 °C ile 300 °C aralığında kütlenin % 97'si bozunmuştur.

#### 4.4 UV-Visible Sonuçları

Çalışmada kullanılan ligandların ve bu ligandlara ait bazı komplekslerin maksimum absorptivite gösterdikleri dalga boyları ve bu dalga boylarındaki molar absorptivite katsayıları Tablo 3.19'da verilmiştir.  $L_A$  ligandının maksimum absorptivite dalga boyları 240, 368 ve 411 nm değerlerindedir. Bu değerlere karşılık gelen molar absorptivite katsayıları ( $\epsilon$ ) sırasıyla 16400, 11800 ve 3900  $M^{-1}.cm^{-1}$  şeklindedir. 240 ve 368 nm'de görülen absorptivite bandları oldukça kuvvetlidir. Burada  $\pi-\pi^*$  geçişleri olduğu ileri sürülebilir. Düşük absorptivite gözlenen 411 nm değerinde ise  $n-\pi^*$  geçişi olduğu düşünülmektedir [50].  $L_A$  ligandına ait  $CuL_A$  kompleksinde ise  $\lambda_{max}$  değerleri 289, 368 ve 390 nm değerlerinde gözlenmektedir. Bu değerlerden 289 ve 368 nm'de gözlenen absorptivite bandları şiddetlidir. Bu iki değere karşılık gelen molar absorptivite katsayıları sırasıyla 27600 ve 13200 ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) dir. Kompleksin liganda göre absorptivite katsayılarındaki bu artışın  $d-\pi^*$  geçişinden kaynaklandığı ileri sürülebilir. Bu değerler literatür ile uyum içerisindedir [61,62].

$L_B$  ligandında üç farklı dalga boyunda maksimum absorptivite değerleri gözlenmiştir. Bu değerlerden 238 nm'de gözlenen absorptivite bantları diğerlerine göre oldukça şiddetlidir. Burada  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin olduğu ifade edilebilir.  $[(NiL_B)_2(H_2O)_2(NCS)_2Cd(DMF)_2]$  kompleksinde liganda göre bir adet fazla, toplam dört adet absorptivite bandı gözlenmiştir.

$L_C$  ligandında gözlenen üç absorptivite bandından en şiddetlisi 250 nm'de gerçekleşmiştir. Burada geçişlerin  $\pi-\pi^*$  olduğu düşünülmektedir.  $NiL_C$  ligandında gözlenen absorptivite bandı şiddetindeki artış d-  $\pi^*$  geçişinden kaynaklanabilir [43].

$L_D$  ve  $L_E$  ligandlarının elektronik spektrum verilerinde üçer adet absorptivite bandı gözlenmektedir. Yapıları oldukça benzer olan bu iki ligandın birbirine çok yakın dalga boylarında maksimum absorptivite vermesi beklenen bir sonuçtur.

## 4.5 X-ışınları Sonuçları

### 4.5.1 $CuL_A$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$L_A$  ligandının bakır (II) metaliyle oluşturduğu kompleksin kristal yapısı şekilde verilmiştir. Yapıda metal atomunun oktahedral koordinasyona sahip olduğu görülmektedir. Kompleksin geometrik yapısının uzay grubu  $Pnma$ 'dır. Birim hücreye ait  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  açıları 90'ar derecedir. Birim hücre uzunlukları ise;  $a = 9.8944$ ,  $b = 25.2972$ ,  $c = 7.4457$  Å değerindedir. Birim hücrenin kenar uzunlukları birbirlerinden farklı oluşu için kompleks ortorombik kristal sistemine uymaktadır. Koordinasyon sisteminde birim hücre başına dört adet kompleks molekülü düşmektedir.

Ligandın azot atomları ile fenolik oksijenler koordinasyonun ekvatorial kısmını oluştururken dikey pozisyonlarda oksijen atomları yer almaktadır. Oktahedral sisteme uyan kompleksin tepe kısmında yer alan oksijenler  $\mu$ -köprüsü görevi görmektedir. Burada  $\mu$ -köprüsünün kompleks bileşikleri tekrarlanan şekilde bağlamasından dolayı yapı için supramoleküler tanımlaması yapılabilir. Komplekste bakır (II) atomunun, ligandın fenolik oksijenleri ile arasındaki uzaklık 1,939 Å, azot atomları ile arasındaki uzaklık ise 1,985 Å olup bu değerler salen tipi benzer ligandlara ait komplekslerin değerlerine yakındır [2]. Oktahedral sistemin tepe pozisyonunda bulunan oksijen atomları ise bakır (II) atomuna 2,612 Å uzaklıktadır.

Oktahedral kompleksin tepe pozisyonunda bulunan oksijen atomlarının merkez atoma daha uzak olması beklenen bir durumdur ve literatürle uyum içerisindedir [54].

#### 4.5.2 [ $\text{ZnL}_B\text{NiCl}_2(\text{DMF})_2$ ] Kompleksinin Kristal Yapısı

Komplekste ligandın merkezinde terminal olarak bulunan çinko (II) metali oktahedral koordinasyon sistemine uymaktadır. Kompleksin uzay grubu  $Cc$ 'dir. Birim hücrenin açıları  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 98.709$  ve  $\gamma = 90$  derecedir. Birim hücre uzunlukları ise;  $a = 10.4994$ ,  $b = 15.1545$ ,  $c = 17.1967$  Å değerindedir. Bu durumda kompleksin kristal sistemi ortorombiktir. Birim hücrede altı molekül bulunmaktadır. Oktahedral sistemin ekvatorial kısmında liganda ait donör oksijen ve azot grupları yer almaktadır. Geometrik yapının tepe pozisyonunda ise çözücü molekülü olan dimetilformamit'in (DMF) oksijen atomları bulunmaktadır.

Komplekste bulunan nikel (II) iyonları ise ligandın oksijen atomları üzerinden yapıya katılmıştır. Nikel metalinin tuzundan kaynaklanan klorür iyonları da nikel (II) iyonuna bağlanmıştır. Komplekste çinko (II), nikel (II) iyonları ile ligandın oksijen ve azot grupları yaklaşık olarak aynı düzlemde bulunmaktadır. Yapıda bulunan nikel (II) atomları tetrahedral koordinasyon sistemine uymaktadır. Ligandın merkezinde bulunan çinko (II) iyonunun iki azot atomuna uzaklığı yaklaşık 2,011 Å değerindedir. Merkez çinko (II) iyonunun, ligandın fenolik oksijenlerine uzaklığı 2,021 ve 2,022 Å değerlerindedir. Bu değerler literatürde yer alan benzer komplekslerin değerleriyle uyum içerisindedir [63].

#### 4.5.3 [ $(\text{NiL}_B)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2\text{Cd}(\text{DMF})_2$ ] Kompleksinin Kristal Yapısı

Hetero-üç çekirdekli komplekste terminal olarak bulunan nikel (II) iyonları oktahedral geometriye uymaktadır. Kompleksin sahip olduğu uzay grubu  $P2_1/c$ 'dir. Bu uzay grubu, literatürde bulunan benzer yapıdaki kompleksin uzay grubu ile aynıdır [63]. Birim hücrenin açıları  $\alpha=90$ ,  $\beta= 93.823$ ,  $\gamma=90$  derecedir. Birim hücre



uzunlukları ise;  $a = 10.6217$ ,  $b = 13.3487$ ,  $c = 16.0043$  Å değerindedir. Dolayısıyla birim hücrenin kristal sistemi ortorombiktir. Birim hücrede iki tane kompleks molekülü bulunmaktadır. Koordinasyon sisteminde, ligandın azot ve oksijen atomları nikel (II) iyonunun merkezini oluşturduğu oktahedral sistemin ekvatorial kısmını oluşturmaktadır. Bu oktahedral sistemin dikey pozisyonlarında ise su molekülü ve tiyosiyanat iyonu bulunmaktadır.

İki ligandın ve üç metal iyonunun katıldığı bu kompleksin merkezinde kadmiyum (II) iyonu bulunmaktadır. Kadmiyum iyonu da oktahedral sisteme uyarken ekvatorial kısımlarda iki liganda ait dört oksijen atomu yer almaktadır. Bu koordinasyonun dikey kısımlarında ise dimetil formamit molekülü oksijen atomları üzerinden kadmiyuma bağlanmıştır. Burada Cd1-O1 ve Cd1-O2 mesafeleri sırasıyla 2.241 ve 2,318 Å değerindedir. Aynı ligandın literatürde bulunan benzer yapıli kompleksinde bu uzunluklar sırasıyla 2,269 ve 2,297 Å değerindedir [63]. Bu yapıya benzer şekilde üç çekirdekli kompleksler literatürde yer almaktadır [63,64].

#### 4.5.4 Ni<sub>L</sub>C Kompleksinin Kristal Yapısı

Tek çekirdekli komplekste nikel (II) iyonu bozulmuş kare düzlem koordinasyonuna uymaktadır. Kompleksin uzay grubu Pbc<sub>a</sub>'dır. Birim hücrenin açıları  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  derecedir. Birim hücre uzunlukları;  $a = 15.7590$ ,  $b = 9.1709$ ,  $c = 26.8490$  Å değerindedir. Birim hücrenin, kenar uzunlukları farklı değerde olduğu için ortorombik sisteme uyduğu ifade edilebilir. Birim hücrede toplam ondört kompleks molekülü bulunmaktadır. ONNO tipi dört dişli ligandın oksijen ve azot atomları kare düzlem sistemin köşelerinde bulunmaktadır. Ligandın tepe kısmında bulunan iki adet metil grubu, yapının düzlemsel olmasını önlemektedir. Bundan dolayı yapı bozulmuş kare düzlem yapı olarak ifade edilebilir.

Komplekste Ni1-O1, Ni1-O2, Ni1-N1, Ni1-N2 bağ uzunlukları sırasıyla, 1.8561(15), 1.8393(14), 1.8722(16), 1.8797(18) değerindedir. Bu değerler, literatürde bulunan benzer yapıli kompleksin değerlerine oldukça yakındır [2].

#### 4.5.5 L<sub>D</sub> Ligandının Kristal Yapısı

Ligandın geometrik şekline ait uzay grubu P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>'dir. L<sub>D</sub> ligandına ait kristal sisteminin birim hücresinde 4 adet molekül bulunmaktadır. Birim hücre açıları birbirine eşit ve 90 derecedir. Birim hücre uzunlukları; a = 11.225, b = 10.511, c = 8.849 Å değerindedir. Bu değerler birim hücrenin ortorombik kristal sisteminde olduğunu göstermektedir. L<sub>D</sub> ligandında ilk dikkat çeken özellik yapının düzlemsel olmamasıdır. ONO tipi üç dişli sahip olan ligandın aromatik halkasıyla alifatik kısımları farklı düzlemlerdedir. Yapının bükülmesinin önemli kısmı azot atomu üzerinden gerçekleşmektedir. Burada C6-N1-C7 atomları arasında açı 130,6°'dir.

#### 4.5.6 L<sub>E</sub> Ligandının Kristal Yapısı

Ligandın geometrik şekline ait uzay grubu P2<sub>1</sub>/c'dir. Liganda ait kristal sisteminin birim hücresinde dört molekül bulunmaktadır. Kristalin birim hücre uzunlukları; a = 11.1020, b = 11.3117, c = 10.1827 Å değerindedir. L<sub>E</sub> ligandı, kendisine benzer yapıda olan L<sub>D</sub> ligandında olduğu gibi düzlemsel yapıda değildir. Molekül aromatik halka ile alifatik grubu bağlayan azot atomu üzerinden bükülmektedir. Burada C7-N1-C1 atomları arasındaki açı 128.94°'dir.

### 4.6 Sonuçlar

Çalışma süresince elde edilen veya kullanılan ligand ve komplekslerin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis, termal analiz ve tek kristal X-ışınları kırınımı verileri karşılaştırılarak yapıları aydınlatıldı. Bu süreçte literatürde kaydına rastlanmayan üç farklı ligand ile dört farklı metal kompleksi sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen ligandlardan L<sub>A</sub> ligandı beş dişli ONONO tipinde bir ligand iken L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> ligandları ONO tipinde üç dişli ligandlardır. L<sub>A</sub> ligandında alifatik karbona bağlı oksijen atomunun köprü vazifesi görerek, supramoleküler bir yapı oluşturması ilgi çekicidir. L<sub>D</sub> ve L<sub>E</sub> ligandları ise son yıllarda literatürde sıkça rastlanılan ve ilgi gören asimetrik ligandlara bir örnek olarak gösterilebilir. Literatürde sıkça rastlanılan L<sub>B</sub>

ligandının hetero iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca  $L_C$  ligandının tek çekirdekli nikel kompleksi sentezlenmiştir.

Ligandların IR spektrumlarında azometin grubuna ait gözlenen değer komplekslerde genel olarak düşük alana kaymıştır. Bu durum hem kompleksleşmenin gerçekleştiğini hem de azometin grubundaki azotun koordinasyona katıldığını kanıtlamaktadır.  $L_B$  ligandının üç çekirdekli kompleksinin yapısında bulunan tiyosiyanat iyonunun gösterdiği karakteristik pik literatür verileriyle de tam olarak uyuşmaktadır.

$^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumlarında da azometin grubu, ligandlar ve kompleksler hakkında önemli bilgiler vermektedir. Komplekslere ait spektrumlarda azometin grubuna ait piklerin genelde yüksek alanlara kayması, hem kompleksleşmenin gerçekleştiğini hem de koordinasyona katılan atomları açıklayan önemli bir göstergedir.

Ligandların termal analizlerinde genel olarak hal değişim noktası gözlenirken komplekslerin sadece bir tanesinde hal değişim noktası gözlenmiştir. Diğer kompleksler ise hal değiştirmeden bozunmaya uğramışlardır. Yapısında çözücü molekülü olan komplekslerde 200 °C'ye kadar kütle kaybı gözlenmiştir.  $L_D$  ve  $L_E$  ligandları tek basamakta bozunurken, diğer ligand ve kompleksler iki veya daha fazla basamakta bozunmaktadır.

Tek kristali elde edilebilen ligand ve komplekslerin XRD verileri bileşik sisteminin açık yapısı hakkında şüphesiz en detaylı ve açıklayıcı bilgileri vermektedir. Bu yöntemle atomların kompleksteki pozisyonlarının yanı sıra atomlar arası açı ve bağ uzunlukları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Komplekslerde bulunan metal atomları genellikle oktahedral koordinasyon sistemini tercih ederken iki komplekste nikel atomlarının dördü koordinasyon yaptığı gözlenmiştir.

Elektronik spektrumlarında ligand ve komplekslerde gözlenen elektronik geçişlerin ligand ve kompleks yapılarıyla ilişkileri karşılaştırıldı. Derişim ve absorptivite değerleri kullanılmak suretiyle molar absorptivite katsayıları ( $\epsilon$  değerleri) belirlendi.

Sonuç olarak bu çalışmada yeni kompleks ile ligandlar sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu sürede üç yeni ligandın yanı sıra ve iki adet tek çekirdekli, birer adet hetero iki ve üç çekirdekli kompleksler sentezlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Schiff, H., Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie*, (1869), **150**, 193.
- [2] Kurtaran, R., “Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi , Ankara Üniversitesi, (2002).
- [3] Ali, M. A., Mirza, A. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. and Ali A. M., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2002), **92(3-4)**, 141.
- [4] Stibrany, R. T., Fox, S., Bharadwaj, P. K., Schugar, H. J., Potenza J. A., *Inorg. Chem.*, (2005), **44**, 8234.
- [5] Ma, S., Sun, X., Gao,S.,Qi C., Huang, H. and Zhu, W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), 846.
- [6] Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namlı, H., Atakol, O., *Journal of Inorganic Biochemistry*, (2005), **99**, 1937.
- [7] Çelebier M., Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).
- [8] Basolo, F., *XXXIII. International Conference on Coordination Chemistry*, (1998), 19.
- [9] Black, D.S.C., Hartshorn, A.J., *Coord. Chem. Rev.*, (1972-1973) , **9**, 219.
- [10] Ölmez, H., Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, Üçüncü Baskı, Samsun, (2004).
- [11] Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitapevi, 3.baskı, (2005).
- [12] Hopa Ç., “Bazı Schiff Bazları İle Tek Ve Çok Çekirdekli Yeni Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi , Balıkesir Üniversitesi, (2009).
- [13] Erim, F.B., “Nikel(II) ve Demir(III) Nitrit komplekslerinin Sulu Ortamdaki Ardişik Oluşumunun Potansiyometrik ve Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv., (1985).

- [14] Huheey, J.E., Keither E.A., Keither, R.L., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Fourth Edition, (1993).
- [15] Beyer, H., Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, (1980).
- [16] Atakol, O., “O,O’-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (1986).
- [17] Kale C., “ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).
- [18] Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Cingolani A., Leonesi D., Lorenzotti A., *Polyhedron*, (1999), **23(18)**, 3041.
- [19] Kianfar A. H., Nejad M. M., *Journal of Coordination Chemistry* (2009), **62(19)**, 3232.
- [20] Keypour H., Rezaeivala M., Fall Y., Firouzabadi D., *ARKIVOC*, (2009), **X**, 292.
- [21] Reddy, K.H., Reddy, P.S., *Transition Met. Chem.*, (2000), **25(5)**, 505.
- [22] Pratt, E.F., Kamlet, M.J., Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, (1961), **26(10)**, 4029.
- [23] Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul, (2002).
- [24] Cort A. D., Pasquini C., Schiaffino L., *Supramolecular Chemistry*, January–March (2007), **19(1–2)**, 79.
- [25] Billman, J.H., Tai, K.M. *J. Org. Chem.*, (1958), **23(4)**, 535.
- [26] Patai, S., The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publisher, 360, London, (1970).
- [27] Dede B., “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2007).
- [28] Gerngros, O., Olcay, A., *Chemische Berichte.*, (1963), **96(10)**, 2550.
- [29] Öztürk, N.S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çesitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, (1998).

- [30] Canpolat, E., İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üni., Doktora Tezi, Elazığ, 2003.
- [31] Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1982), **12(7)**, 911.
- [32] Cariou, R., Gibson, V. C., Tomov, A. K., White, A.J.P., *Journal of Organometallic Chemistry*, (2009), **694**, 703.
- [33] Ding, L., Wang, F., Chen, L., Zhang, H., Zhao, Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, (2008), **19**, 2653.
- [34] Corbin, J. L., Work, D. E., *Can. J. Chem.*, (1974), **52**, 1054.
- [35] Okur, A., Bekaroğlu, Ö., *Bull. Tech. Univ. İstanbul*, (1981), **34(2)**, 34.
- [36] Koç, Z.E., “Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi”, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya., (2006).
- [37] Burmeister, J.L., Basolo, F., *Inorg. Chem.*, **3(11)**, (1964), 1587.
- [38] Basolo, F., Baddley, W. H., Burmeister, J. L., *Inorg. Chem.*, **3(8)**, (1964), 1202.
- [39] Buda, C., Kazi, A. B., Dinescu, A., Cundari, T. R., *J. Chem. Inf. Model.*, (2005), **45(4)**, 965.
- [40] Durmuş, S., “Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi”, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, (2001).
- [41] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Sixth Edition* A John Wiley & Sons, Inc., Publication, (2009).
- [42] Balcı M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, İkinci basım, ODTÜ Yayıncılık, (2004).
- [43] Djebbar, S., Sid, O., Benali-Baitich, J.P., Deloume, J., *Mol. Struct.* (2001) **569**, 121.
- [44] Serin, S., “1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5- etrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları”, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon (1980).
- [45] Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F., *J. Med. Chem.*, (1982), **25(10)**, 1261.
- [46] Singh, D.P., Rana, V.B., *Transition Met. Chem.*, (1986), **11(1)**, 23.

- [47] Trafder, M.T.H., Miah, M.A.L., *Inorg. Chem.*, (1986), **25(13)**, 2265.
- [48] Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E., *Acta*, (1992), **208**, 125.
- [49] Sigman, D.S., Graham, D.R., D'Aurura, V., Stern, A.M., *Biol. Chem.*, (1979), **254(24)**, 12269.
- [50] Zhang Q., Zhu B., Lindoy L., Wei G., *Inorg. Chem. Comm.*, (2008), **11**, 678.
- [51] Rahaman H., Chowdhury H., Bose D., Ghosh R., Hung C., Ghosh B.K., *Polyhedron*, (2005), **24**, 1755.
- [52] Youngme S., Phatchimkun J., Suksangpanya U., Pakawatchai C., Albada G.A., Reedijk J., *Inor. Chem. Commun.*, (2005), **8**, 882.
- [53] Ancin, N., Öztaş, S.G., İde, S., *Struct. Chem.*, (2007), **18**, 667.
- [54] Bermejo, M. R., Fernández, M.I., Gómez-Fórneas, E., González-Noya, A., Maneiro, M., Pedrido, R., Rodríguez, M. J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), **2007(24)**, 3789.
- [55] Mandal, S., Rout, A. K., Ghosh, A., Pilet, G., Bandyopadhyay, D., *Polyhedron* (2009), **28**, 3858.
- [56] Abdel-Gaber, A.M., Masoud, M.S., Khalil, E.A., Shehata, E.E., *Corrosion Science* (2009), **51**, 3021.
- [57] Frisch, J.R., Vu, V. V., Martinho, M., Munck, E., and Que, L., Jr., *Inorg. Chem.* (2009), **48**, 8325.
- [58] You, Z., Zhu, H., Liu, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2004), **630**, 1617.
- [59] You, Z., Zhou, P., *Inor. Chem. Commun.*, (2007), **10**, 1273.
- [60] Hopa, C., Alkan, M., Kazak, C., Arslan, N.B., Kurtaran, R., *Trans. Metal Chem.*, (2009) **34(4)**, 403.
- [61] Yaftian, M. R., Rayati, S., Safarballi, R., and Torabi, N., *Trans. Metal Chem.*, (2007) **32**, 374.
- [62] Pui A., Policar, C., Mahy, J. P., *Inor. Chim. Acta*, (2007), **360**, 2139.
- [63] Aksu, M., “Çinko(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) iyonları ile Schiff bazları arasında mono-, di- ve trinükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması” Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü Ankara, (2001).



- [64] Durmuş, S., Ergun, Ü., Jaud, J. C., Emregül, K. C., Fuess, H., Atakol O., *J. Ther. Analy. Calorimetry*, (2006), **86**, 337.
- [65] Naeimi H., Moradian M., *Journal of Coordination Chemistry*, (2010) **63**, 156.
- [66] Venkatachalam, G., Ramesh, R., *Inorg. Chem. Commun.*, (2005), **8**, 1009.
- [67] Pouralimardan, O., Chamayou A. C., Janiak, C., Monfared H. H., *Inorg. Chim. Acta*, (2007), **360**, 1599.
- [68] Rodriguez, M. J., Fernandez, M. I., Gonzalez-Noya, A. M., Maneiro, M., Pedrido, R., Vazquez, M., Donnadieu, B., Bermejo, M. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2005), **631**, 2161.