

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



**OKSİJEN AZOT GİBİ DONÖR ATOM İÇEREN LİGANDLARIN
GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI
BUNLARIN KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET KARAHAAN

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

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



**OKSİJEN AZOT GİBİ DONÖR ATOM İÇEREN LİGANDLARIN
GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI
BUNLARIN KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

AHMET KARAHAN

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ahmet KARAHAN tarafından hazırlanan "OKSİJEN, AZOT GİBİ DONÖR ATOM İÇEREN LİGANDLARIN GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI BUNLARIN KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARININ İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.07.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Raif KURTARAN

Üye
Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL

Üye
Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Üye
Yrd. Doç. Dr. Berna TEKİN

Üye
Yrd. Doç. Dr. İsmet BAŞARAN


.....

.....

.....

.....

.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

ÖZET

OKSİJEN, AZOT GİBİ DONÖR ATOM İÇEREN LİGANDLARIN GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI BUNLARIN KRİSTAL VE MOLEKÜLER YAPILARININ İNCELENMESİ

Ahmet KARAHAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2012

Bu çalışmada, simetrik bis Schiff bazı ligandları L1, L2, L3 ve L5, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropanın, 5-metoksisalisilaldehit, 4-metoksisalisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 3,5-diklorosalisilaldehitin reaksiyonuyla hazırlandı. Ayrıca asimetrik bis Schiff bazı ligandları L4 ve L6, 5-klorosalisilaldehitin, 1,3-diaminopentan ve 2-metil-1,2-diaminopropan ile reaksiyonuyla sentezlendi. Mono Schiff bazı ligandı L7, 2-aminopiridin ile 5-klorosalisilaldehitin reaksiyonundan elde edildi. Bütün ligandların yapıları, element analizi, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik ve termal analiz ile aydınlatıldı.

L1, L2, L3 ve L4 ligandlarının hetero üç çekirdekli siyano köprülü Mn(III)-Ni(II)-Mn(III) kompleksleri elde edildi ve tek kristal X-Işını tekniğiyle yapıları aydınlatıldı. Bu komplekslerde Mn(III) iyonları altılı, Ni(II) iyonları ise dörtlü koordinasyon yaptığı gözlenmiştir.

L5, L6 ve L7 Schiff bazı ligandlarıyla da tek çekirdekli Cu(II) kompleksleri hazırlandı ve tek kristal X-Işını tekniğiyle yapıları aydınlatıldı. Bu komplekslerde Cu (II) iyonu dörtlü koordinasyon yapmıştır

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Siyano köprülü, hetero üç çekirdekli, tek kristal X-ışınları tekniği, simetrik Schiff bazı, asimetrik Schiff bazı.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME LIGANDS WHICH HAVE LIKE OXYGEN AND NITROGEN DONOR ATOMS AND THEIR WITH TRANSITION METAL COMPLEXES, INVESTIGATION OF THEIR CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES

Ahmet KARAHAAN

Balıkesir University, Institute of Sciences

Department of Chemistry

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

Balıkesir-Turkey, 2012

In this study, symmetrical bis Schiff base ligands L1, L2, L3 and L5 have been prepared by reactions of 2,2-dimethyl-3-diaminopropane with 5-methoxysalicylaldehyde, 4-methoxysalicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde and 3,5-dichlorosalicylaldehyde. Furthermore, asymmetrical bis Schiff base ligands L4 and L6 have been synthesized by reaction of 5-chlorosalicylaldehyde with 1,3-diaminopentane and 2-methyl-1,2-diaminopropane. Mono Schiff base ligand L7, has been prepared by reaction of 2-aminopyridine with 5-chlorosalicylaldehyde. All ligands obtained in the study were characterized using, element analysis UV-Vis, FT-IR, thermal analysis, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$.

In this study, cyano bridge heterotrinnuclear Mn(III)-Ni(II)-Mn(III) complexes of L1, L2, L3, and L4 Schiff base ligands were obtained and their structures were determined using X-Ray technique where in the Mn(III)-Ni(II)-Mn(III) complexes, Mn(III) ions are hexa-coordinated and Ni(II) ions are tetra-coordinated.

Mononuclear Cu(II) complexes of L5, L6 and L7 ligands were obtained in single crystal and their structures were determined using X-ray technique. In this complexes, the Cu(II) ions are tetra-coordinated.

KEYWORDS: Cyano bridge, heterotrinnuclear, single crystal X-ray technique, symmetrical Schiff base, asymmetrical Schiff base,

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET, ANAHTAR KELİMELER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Schiff Bazları	3
1.1.1 Schiff Bazlarının Özellikleri	5
1.1.2 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	6
1.1.3 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	8
1.1.4 Schiff Bazlarının Sınıflandırılması	10
1.1.5 Schiff Bazlarının Yapılarının Aydınlatma Teknikleri	14
1.1.5.1 Infrared Spektroskopisi	14
1.1.5.2 NMR Spektroskopisi	17
1.1.5.3 Termal Yöntemler	17
1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	18
1.2.1 Schiff Bazlarının Meta Komplekslerinde μ -köprüleri	20
1.3 Literatürdeki Bazı Çalışmalar	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM	27
2.1 Kullanılan Cihazlar	27
2.2 Kullanılan Kimyasallar	28
2.3 Ligandların Sentezi	29
2.3.1 L1 Ligandının Sentezi	29
2.3.2 L2 Ligandının Sentezi	30
2.3.3 L3 Ligandının Sentezi	31
2.3.4 L4 Ligandının Sentezi	32
2.3.5 L5 Ligandının Sentezi	33
2.3.6 L6 Ligandının Sentezi	34
2.3.7 L7 Ligandının Sentezi	35
2.4 Komplekslerin Sentezi	36
2.4.1 $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi	36
2.4.2 $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi	37
2.4.3 $[[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi	38
2.4.4 $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin Sentezi	39
2.4.5 $\text{Fe}_2(\text{L3})_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi	40
2.4.6 CuL5DMSO Kompleksinin Sentezi	40
2.4.7 CuL5 Kompleksinin Sentezi	41

2.4.8 NiL5 Kompleksinin Sentezi	42
2.4.9 CoL5 Kompleksinin Sentezi.....	42
2.4.10 FeL5 Kompleksinin Sentezi.....	43
2.4.11 CuL6 Kompleksinin Sentezi	44
2.4.12 NiL6 Kompleksinin Sentezi	44
2.4.13 CoL6 Kompleksinin Sentezi.....	45
2.4.14 FeL6 Kompleksinin Sentezi	46
2.4.15 CuL7N ₃ Kompleksinin Sentezi	46
2.4.16 NiL7N ₃ Kompleksinin Sentezi	47
2.4.17 CoL7N ₃ Kompleksinin Sentezi	48
2.4.18 FeL7N ₃ Kompleksinin Sentezi	49
3. BULGULAR	51
3.1 Elementel Analiz	51
3.2 İnfrared (IR) Spektrumları.....	52
3.2.1 Ligandların FT-IR Spektrumları	52
3.2.1.1 L1 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	53
3.2.1.2 L2 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	54
3.2.1.3 L3 Ligandının FT-IR	55
3.2.1.4 L4 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	56
3.2.1.5 L5 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	57
3.2.1.6 L6 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	58
3.2.1.7 L7 Ligandının FT-IR Spektrumu.....	59
3.2.2 Komplekslerin FT-IR Spektrumları	61
3.2.2.1 [Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	61
3.2.2.2 [Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	62
3.2.2.3 [Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	63
3.2.2.4 [Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	64
3.2.2.5 Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	65
3.2.2.6 ML5 Tek Çekirdekli Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	66
3.2.2.7 CuL5DMSO Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	67
3.2.2.8 ML6 Tek Çekirdekli Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	68
3.2.2.9 ML7N ₃ Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	69
3.3 UV-Vis Spektrumları.....	70
3.4 ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumları	71
3.5 Termal Analiz Eğrileri.....	79
3.6 Tek Kristal X-Işınları Çalışmaları	91
3.6.1 [Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları.....	91
3.6.2 [Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları.....	95
3.6.3 [Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları.....	98
3.6.4 [Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	101
3.6.5 Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları.....	104

3.6.6 CuL5 Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	107
3.6.7 CuL5DMSO Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	110
3.6.8 CuL6 Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	113
3.6.9 CuL7N ₃ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları	116
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	119
4.1 İnfrared (IR) Spektrumları.....	119
4.2 UV-Visible Spektrumları	123
4.3 NMR Spektrumları	124
4.4 Termal Analiz Eğrileri.....	126
4.5 X-ışınları Sonuçları	130
4.6 Sonuçlar	133
5. KAYNAKLAR.....	135

SEMBOL LİSTESİ

L1	2,2'-(2,2-Dimetilpropan-1,3-diyl)bis(azan-1-yl-1-yliden)bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(4-metoksifenol)
L2	6,6'-(2,2-Dimetilpropan-1,3-diyl)bis(azan-1-yl-1-yliden)bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(3-metoksifenol)
L3	2,2'-(2,2-Dimetilpropan-1,3-diyl)bis(azan-1-yl-1-yliden)bis(metan-1-yl-1-ylidene)bis(4-klorofenol)
L4	2,2'-(2-Metilpropan-1,2-diyl)bis(azan-1-yl-1-yliden)bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(4-klorofenol)
L5	6,6'-(2,2-Dimetilpropan-1,3-diyl)bis(azan-1-yl-1-yliden)bis(metan-1-yl-1-ylidene)bis(2,4-diklorofenol)
L6	2,2'-(Pentan-1,3-diylbis(azan-1-yl-1-yliden))]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(4-klorofenol)
L7	4-Kloro-2-((piridin-2-ylmetilimino)metil)fenol
XRD	X-Işını kırınımı
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
IR	İnfrared
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetri
NMR	Nükleer manyetik rezonans
A	Absorbsiyon
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
λ	Dalga boyu
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları4
Şekil 1.2:	İmin oluşum mekanizması7
Şekil 1.3:	Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu8
Şekil 1.4:	Diimin eldesi.....8
Şekil 1.5:	Hidrazon eldesi9
Şekil 1.6:	Azin eldesi9
Şekil 1.7:	Semikarbazon eldesi9
Şekil 1.8:	α -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu.....10
Şekil 1.9:	Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi.....10
Şekil 1.10:	Asetonun anilin ile reaksiyonu10
Şekil 1.11:	ON Tipi Schiff bazı.....11
Şekil 1.12:	ONO Tipi Schiff bazı.....11
Şekil 1.13:	ONN Tipi Schiff bazı.....12
Şekil 1.14:	ONNO Tipi Schiff bazları.....12
Şekil 1.15:	SNNS Tipi Schiff bazı13
Şekil 1.16:	NNN Tipi Schiff bazı.....13
Şekil 1.17:	NNNN Tipi Schiff bazı.....14
Şekil 1.18:	Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler15
Şekil 1.19:	TG Termogramı18
Şekil 1.20:	$(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kompleksi.....21
Şekil 1.21:	Fe(III)- CN-Mn(III) Kompleksi.....22
Şekil 1.22:	3,3'-dimethoxy-2,2'-[(ethylene)dioxybis(nitrilomethylidyne)] diphenol (H_2L_1) Ligandının sentezi.....22
Şekil 1.23:	a) Cu(II) Kompleksi, b) Zn(II) Kompleksi,c) Cd(II) Kompleksi23
Şekil 1.24:	Bis(o-vanilin-o-fenilendiamin24
Şekil 1.25:	İki çekirdekli metal kompleksi24
Şekil 1.26:	$[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})]_{12}$ Kompleksinin şekli25
Şekil 1.27:	Cu(II) makrohalkalı kompleksi.....26
Şekil 2.1:	L1 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması29
Şekil 2.2:	L2 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması30
Şekil 2.3:	L3 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması31
Şekil 2.4:	L4 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması32
Şekil 2.5:	L5 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması33
Şekil 2.6:	L6 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması34
Şekil 2.7:	L7 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması35
Şekil 2.8:	$[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi36
Şekil 2.9:	$[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi.....37
Şekil 2.10:	$[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi.....38
Şekil 2.11:	$[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin sentezi.....39
Şekil 2.12:	$\text{Fe}_2(\text{L3})_2\text{O}$ Kompleksinin sentezi40
Şekil 2.13:	CuL5DMSO Kompleksinin sentezi41

Şekil 2.14:	CuL5 Kompleksinin sentezi.....	41
Şekil 2.15:	NiL5 Kompleksinin sentezi	42
Şekil 2.16:	CoL5 Kompleksinin sentezi.....	43
Şekil 2.17:	FeL5 Kompleksinin sentezi	43
Şekil 2.18:	CuL6 Kompleksinin sentezi.....	44
Şekil 2.19:	NiL6 Kompleksinin sentezi	45
Şekil 2.20:	CoL6 Kompleksinin sentezi.....	45
Şekil 2.21:	FeL6 Kompleksinin sentezi	46
Şekil 2.22:	CuL7N ₃ Kompleksinin sentezi	47
Şekil 2.23:	NiL7N ₃ Kompleksinin sentezi	48
Şekil 2.24:	CoL7N ₃ Kompleksinin sentezi	49
Şekil 2.25:	FeL7N ₃ Kompleksinin sentezi	50
Şekil 3.1:	L1 Ligandının FT-IR Spektrumu	53
Şekil 3.2:	L2 Ligandının FT-IR Spektrumu	54
Şekil 3.3:	L3 Ligandının FT-IR Spektrumu	55
Şekil 3.4:	L4 Ligandının FT-IR Spektrumu	56
Şekil 3.5:	L5 Ligandının FT-IR Spektrumu	57
Şekil 3.6:	L6 Ligandının FT-IR Spektrumu	58
Şekil 3.7:	L7 Ligandının FT-IR Spektrumu	59
Şekil 3.8:	a) L1, b) MnL1, c) [Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ , d) K ₂ [Ni(CN) ₄] FT-IR spektrumu	61
Şekil 3.9:	a) L2, b) MnL2, c) [Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ , d) K ₂ [Ni(CN) ₄] FT-IR spektrumu	62
Şekil 3.10:	a) L3, b) MnL3, c) [Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ , d) K ₂ [Ni(CN) ₄] FT-IR spektrumu	63
Şekil 3.11:	a) L4, b) MnL4, c) [Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ , d) K ₂ [Ni(CN) ₄] FT-IR spektrumu	64
Şekil 3.12:	a) L3, b) Fe ₂ (L2) ₂ O FT-IR Spektrumu	65
Şekil 3.13:	a) L5, b) CuL5, c) NiL5, d) CoL5, e) FeL5 FT-IR Spektrumu.....	66
Şekil 3.14:	a) L5, b) CuL5DMSO, FT-IR Spektrumu	67
Şekil 3.15:	a) L6, b) CuL6, c) NiL6, d) CoL6, e) FeL6 FT-IR Spektrumu.....	68
Şekil 3.16:	a) L7, b) CuL7N ₃ , c) NiL7N ₃ , d) CoL7N ₃ , e) FeL7N ₃ FT-IR Spektrumu.....	69
Şekil 3.17:	L1 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.18:	L1 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil 3.19:	L2 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.20:	L2 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	73

Şekil 3.21:	L3 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.22:	L3 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	74
Şekil 3.23:	L4 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.24:	L4 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	75
Şekil 3.25:	L5 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.26:	L5 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil 3.27:	L6 ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	77
Şekil 3.28:	L6 ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	77
Şekil 3.29:	L7 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹ H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.30:	L7 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³ C-NMR spektrumu	78
Şekil 3.31:	L1 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	79
Şekil 3.32:	L2 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	80
Şekil 3.33:	L3 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	80
Şekil 3.34:	L4 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	81
Şekil 3.35:	L5 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	81
Şekil 3.36:	L6 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	82
Şekil 3.37:	L7 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi.....	82
Şekil 3.38:	[Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	83
Şekil 3.39:	[Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	83
Şekil 3.40:	[Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	84
Şekil 3.41:	[Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	84
Şekil 3.42:	Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	85
Şekil 3.43:	CuL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	85
Şekil 3.44:	NiL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	86
Şekil 3.45:	CoL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	86
Şekil 3.46:	FeL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	87
Şekil 3.47:	CuL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	87
Şekil 3.48:	NiL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	88
Şekil 3.49:	CoL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	88
Şekil 3.50:	FeL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	89
Şekil 3.51:	CuL7N ₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	89
Şekil 3.52:	NiL7N ₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	90

Şekil 3.53:	CoL7N ₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi.....	90
Şekil 3.54:	FeL7N ₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi	91
Şekil 3.55:	[Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla	92
Şekil 3.56:	[Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin paketlenmiş hali.....	92
Şekil 3.57:	[Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla	95
Şekil 3.58:	[Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin paketlenmiş hali.....	95
Şekil 3.59:	[Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla	98
Şekil 3.60:	[Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin paketlenmiş hali.....	98
Şekil 3.61:	[Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla	101
Şekil 3.62:	[Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin paketlenmiş hali	101
Şekil 3.63:	Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla	104
Şekil 3.64:	Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin paketlenmiş hali	104
Şekil 3.65:	CuL5 Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla.....	107
Şekil 3.66:	CuL5 Kompleksinin paketlenmiş hali.....	107
Şekil 3.67:	CuL5DMSO Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla	110
Şekil 3.68:	CuL5DMSO Kompleksinin paketlenmiş hali	110
Şekil 3.69:	CuL6 Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla.....	113
Şekil 3.70:	CuL6 Kompleksinin paketlenmiş hali.....	113
Şekil 3.71:	CuL7N ₃ Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla	116
Şekil 3.72:	CuL7N ₃ Kompleksinin paketlenmiş hali	116

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait titreşim bantları.....	16
Tablo 3.1: Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları.....	51
Tablo 3.2: Sentezlenen komplekslerin, elementel analiz sonuçları	52
Tablo 3.3: Sentezlenen ligandların IR spektrumunda gözlenen gerilme titreşimleri	60
Tablo 3.4: Ligandların UV-Vis sonuçları	70
Tablo 3.5: L5-Metal tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları.....	70
Tablo 3.6: L6-Metal tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları.....	71
Tablo 3.7: L7-Metal-N ₃ tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları	71
Tablo 3.8: [Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin kristal dataları.....	93
Tablo 3.9: [Mn(L1)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	94
Tablo 3.10: [Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin kristal dataları.....	96
Tablo 3.11: [Mn(L2)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	97
Tablo 3.12: [Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksinin kristal dataları.....	99
Tablo 3.13: [Mn(L3)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	100
Tablo 3.14: [Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksinin kristal dataları	102
Tablo 3.15: [Mn(L4)(H ₂ O)] ₂ Ni(CN) ₄ [H ₂ O] ₂ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	103
Tablo 3.16: Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksinin kristal dataları.....	105
Tablo 3.17: Fe ₂ (L2) ₂ O Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	106
Tablo 3.18: CuL5 Kompleksinin kristal dataları.....	108
Tablo 3.19: CuL5 Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	109
Tablo 3.20: CuL5DMSO Kompleksinin kristal dataları	111
Tablo 3.21: CuL5DMSO kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	112
Tablo 3.22: CuL6 Kompleksinin kristal dataları.....	114
Tablo 3.23: CuL6 Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	115
Tablo 3.24: CuL7N ₃ Kompleksinin kristal dataları	117
Tablo 3.25: CuL7N ₃ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	118

Tablo 4.1:	CN ⁻ köprülü Mn(III)-Ni(II)-Mn(III) Komplekslerinin IR Titreşimleri	120
Tablo 4.2:	L5 Ligandı ve Metal Komplekslerinin IR titreşimleri.....	121
Tablo 4.3:	L6 Ligandı ve Metal Komplekslerinin IR titreşimleri.....	122
Tablo 4.4:	L7 Ligandı ve L7-Metal-Azid Komplekslerinin IR titreşimleri.....	122

ÖNSÖZ

Öğrenciliğin en son aşamasının bitimine gelmiş olmanın mutluluğu aynı zamanda hüznü içerisinde, öğrenme isteği olduğu sürece öğrenciliğin hiçbir zaman bitmeyeceğinin de farkında olarak;

Doktora süresince ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de kendime örnek aldığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum, yanında çalışmaktan zevk aldığım, maddi ve manevi desteğini üzerimden eksik etmeyen ayrıca tecrübelerinden faydalanırken bana karşı göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı çok değerli hocam **Prof. Dr. Raif KURTARAN**'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ahmet KARAHAAN

Bu tez çalışması, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010/30 nolu proje ile desteklenmiştir.

1. GİRİŞ

Schiff bazları koordinasyon kimyasında sık karşılaşılan ligandlardır. Bu ligandlar karbonil bileşiklerinin özellikle aldehit ve ketonların, primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonu vermesi ve karbon azot çifte bağı meydana gelmesiyle oluşur. Schiff bazları literatürlerde karşımıza değişik adlarla çıkabilirler. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir [1-3].

Bu bileşikler ilk defa 1869 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlendiğinden Schiff bazları olarak anılmaktadırlar [4]. İçinde azometin grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [5].

Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($-C=N$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğinin oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir [6].

Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır. Mn(III), Fe(III), Ni(II), Cr(III), Ru(III) gibi geçiş metalleri olefinlerin epoksidasyonunda kullanılan katalizörlerdir [7]. Fakat, bunlar arasında, çevreye daha az zarar verdiklerinden dolayı Mn ve Fe kompleksleri daha çok tercih edilmektedir [8].

Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek bir çok Schiff bazı bulunmuştur [9,10]. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [11]. Ayrıca bazı Schiff bazlarının platin

komplekslerinin antitümoral aktivite göstermesi [12], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması, taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılması [13], Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlemesi [14] ve demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanılması [15] gibi farklı uygulama alanlarının bulunması, bu tür moleküllere olan ilgiyi artırmaktadır.

Schiff bazları merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Özellikle son yıllarda dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır.

Yapılarında iki veya daha fazla geçiş metali (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} iyonu) bulduran Schiff-bazı komplekslerinin manyetik ve yapısal özellikleri, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu araştırmaların nedenleri arasında, oksijen taşınması, oksijen depolanması gibi çok önemli işlevleri olan bazı metal proteinlerinin ve enzimlerinin aktif merkezlerinde, bu tür komplekslerin yapılarına benzer atom gruplarının bulunması, kataliz ve enzim reaksiyonlarında, manyetizma ve moleküler mimaride yaygın olarak kullanılmaları gelmektedir. Böylece bu komplekslerin incelenmesi ile, koordinasyon kimyasının gelişmesine büyük katkılar sağlanmaktadır [16-18].

Metal proteinlerinin ve enzimlerinin yapılarında yüzlerce atom bulunmakta ve tek kristalleri kolayca elde edilememektedir. Bu nedenlerle, doğrudan metal proteinlerinin kristal yapılarının ve manyetik etkileşmelerinin incelenmesi yerine, yapıdaki manyetik etkileşmeyi oluşturan atom gruplarına benzer metal-organik komplekslerin manyetik ve yapısal özelliklerinin araştırılması tercih edilmektedir. Bu bileşiklerdeki, kristal yapı ve manyetik etkileşmelerin tam olarak çözümlenmesiyle, metal proteinlerinin çeşitli biyolojik işlevlerine temel teşkil eden manyetik ve yapısal özellikleri ortaya çıkarılabilir [19-21].

Poliatomik ligandlarla köprülü çift çekirdekli ya da daha çok çekirdekli geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu son yıllarda oldukça fazla önem kazanmıştır [22-26]. Son yıllarda özellikle geçiş metal kompleksleri, malzeme

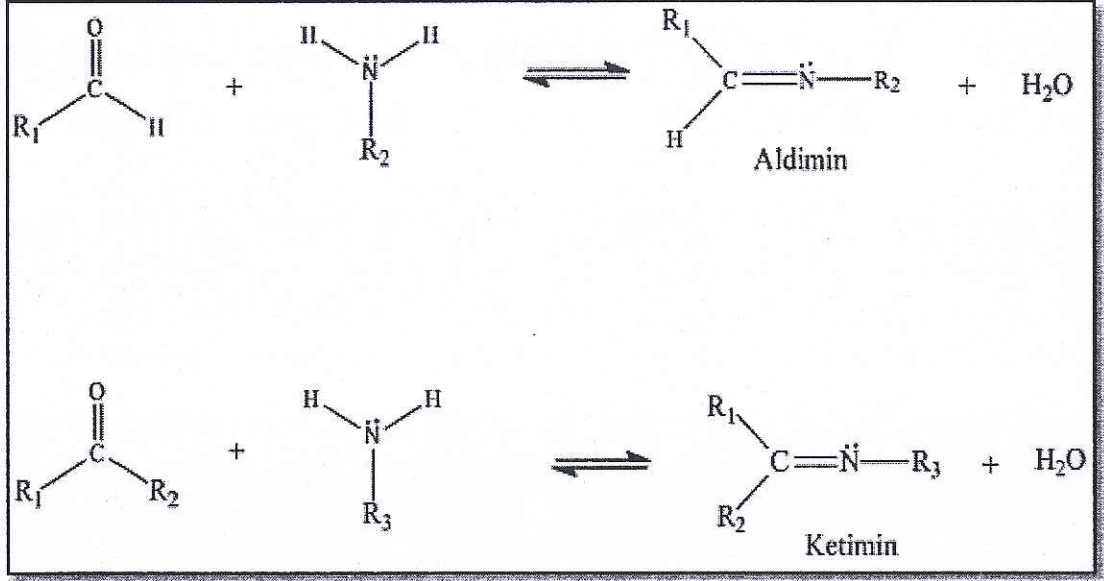
biliminden biyolojik bilimlere kadar çok geniş bir alanda uygulama alanına sahip olmasından dolayı başlı başına bir araştırma konusu olmuştur [27,28]. Geçiş metal komplekslerinin ilacın etki mekanizmasını hızlandırdığı ve ilacın bir metal iyonu ile koordine olduğunda iyileştirici etkisinin çoğaldığı iyi bilinmektedir [29]. Farmakolojik etkinin metal iyonunun doğasına ve ligandların donör dizilimine yüksek derecede bağlı olduğu bulunmuştur. Farklı ligandlar çok farklı biyolojik özellikler gösterebilirler, bununla beraber moleküler yapıda yalnızca küçük bir değişiklikle ligandlar farklılaşabilirler [30].

Literatürler incelendiğinde farklı Schiff bazlarının değişik tiplerdeki metal komplekslerinin sentezinin güncelliğini hala koruyan bir konu olduğu ve bu konuda son yıllarda çalışmaların oldukça fazla bir şekilde yoğunlaştığı görülmektedir. Metal komplekslerinin sentezinin yalancı halojenürler de kullanılarak gerçekleştirilmesi, yeni bir çalışma alanıdır. Bu nedenle bu çalışmada farklı salisilaldehit türevlerinin 2,2-dimetil-1,3-propandiamin, 1,3-diaminopentan, 2-metil-1,2-diaminopropan ve pikonilamin ile oluşturduğu ONNO, ONN tipinde Schiff bazları ligandları ile bazı yalancı halojenürler kullanarak tek çekirdekli ve üç çekirdekli bakır(II), nikel(II), kobalt(II), demir(II), demir(III) ve mangan(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır.

1.1 Schiff Bazları

Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyacı H.Schiff tarafından sentezlenmiş olup, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [4,5].

Aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondenzasyon ürünleri Schiff bazlarıdır. Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin (aldimin), keton ise oluşan bağı imin (ketimin) adı verilir. Aldimin ve ketimin oluşum reaksiyonları Şekil 1.1'de gösterilmiştir [31-33].



Şekil 1.1: Aldimin ve 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. Bulduklarını donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları ON, ONO, ONN, ONNO, ONS ve benzeri tipte ligandlar olarak sınıflandırılır [34-36].

Çeşitli biyokimyasal reaksiyonlar ve bu reaksiyonların mekanizmaları incelendiğinde farklı Schiff bazı yapılarının oluşabildiği gözlenmektedir. Treoninin biyosentezi sırasında oluşan homoserin-4-fosfat'ın, Schiff bazı basamağı üzerinden L-Treonin'e dönüşmesi bu duruma bir örnek olarak verilebilir. Aminoasitler, üzerlerinde amin grubu bulduklarını 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 [37].

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 biyoorganik 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 süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur [38, 39].

1.1.1 Schiff Bazlarının Özellikleri

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orto durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli süstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır [40, 41]. Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de süstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki süstitüentlerden az veya çok etkilenir.

Karbonil bileşiklerinin NH₃ ile tepkimesinden elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir. NH₃ yerine primer aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan süstitüe Schiff bazları meydana gelir. R-CH=N-R azometin bileşiği aromatik aldehitler ya da aril aminlerden daha dayanıklı Schiff bazlarını oluştururlar.

Salisilaldimin komplekslerinin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının aydınlatılması konusunda pek çok çalışma yapılmasına rağmen, serbest ligandları oldukça az çalışılmıştır. Benzer bileşik olan 2-hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O---H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å'iken, keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1.222 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı bulunduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür. Hidrojen bağının varlığı IR, ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile de bulunmuştur [42].

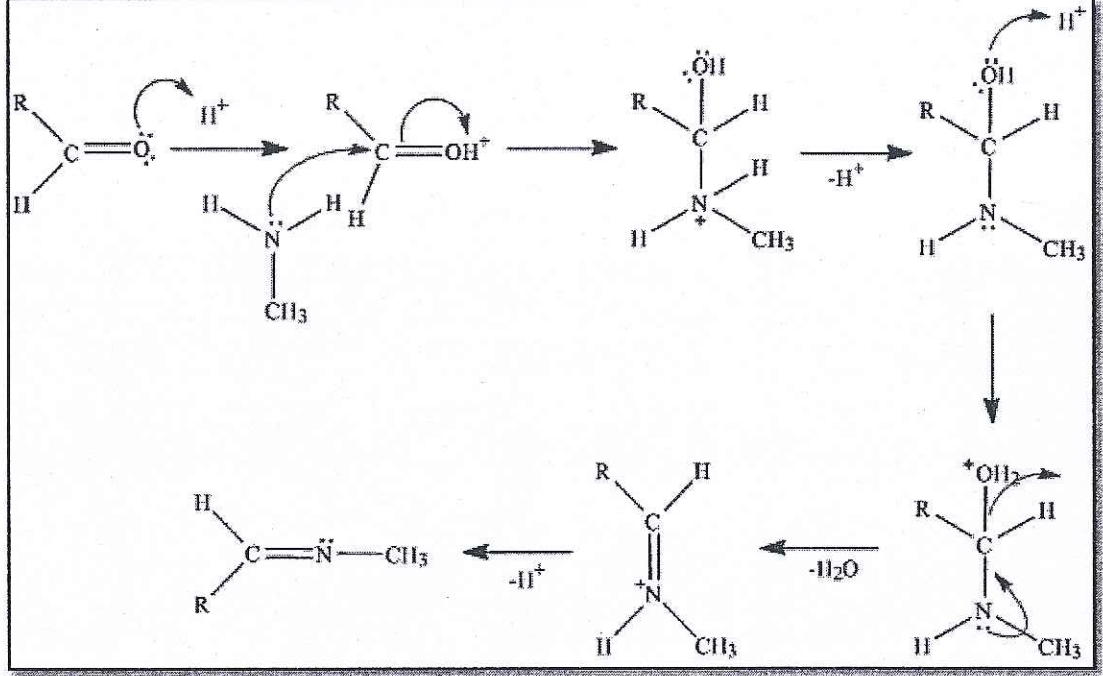
IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm⁻¹ de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [43].

Literatürde bazı *o*-hidroksi Schiff bazlarında, molekül içi hidrojen bağı özellikleri, IR, X-Ray ve çeşitli NMR spektrometrik yöntemleri ile çalışılmıştır [45-53].

1.1.2 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonundan 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 türünü 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 [54].



Şekil 1.2: İmin oluşum mekanizması

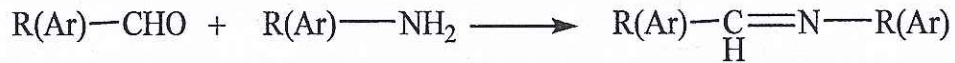
İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır. Genel olarak pH 4-5 aralığında en hızlı gerçekleşir. İmin oluşumu için verilen mekanizmadan asit katalizörün gerekliliği anlaşılabilir. Burada önemli olan basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. 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. Hidrojen iyonu derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar. Çünkü protonlanmış amino alkol derişimi azalır. Dolayısıyla en uygun pH aralığı 4-5 civarı olmalıdır [55].

Aminler ve aromatik aldehytler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehytlerle kondenzasyonu sonucunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aminde bulunması halinde reaksiyon hızının azaldığı, aldehytte bulunması halinde ise reaksiyon hızının arttığı anlaşılmıştır. Aldehytler 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 [56- 58].

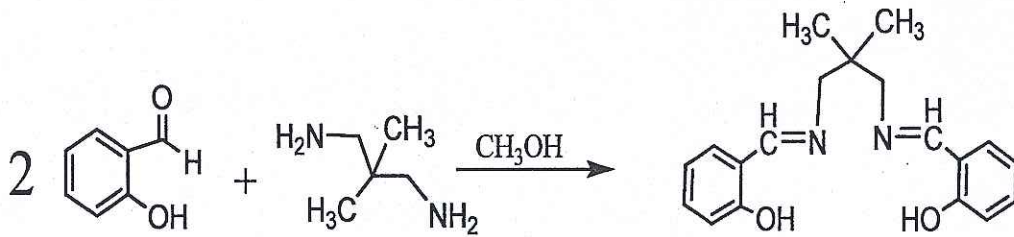
1.1.3 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aldehit ve ketonlar, aminlerle eliminasyon ve katılma reaksiyonları verirler. Bunun için amin ve karbonil bileşiğini alkollü ortamda çözüp ısıtmak yeterlidir. Bu reaksiyonlarda aromatik aldehitler daha iyi sonuç vermektedir [59].



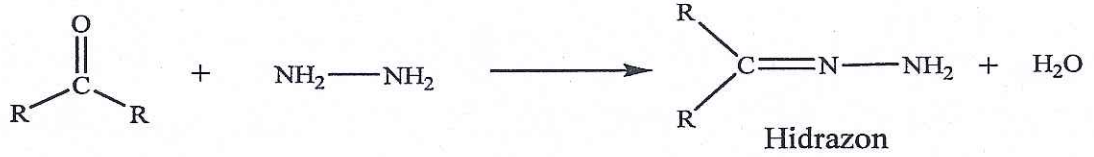
Şekil 1.3: Schiff bazlarının genel sentez reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonda amin yerine diamin kullanılırsa diiminler elde edilir [38,60,61].

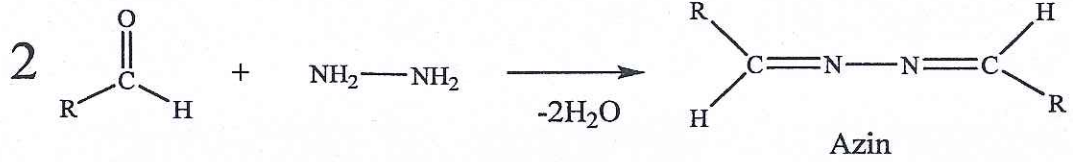


Şekil 1.4: Diimin eldesi

Hidrazinin aldehit ve ketonlarla verdiği reaksiyon sonucu reaksiyona giren karbonil bileşiğinin mol sayısına bağlı olarak hidrazon ve azinler oluşmaktadır. Reaksiyonda bir mol aldehit veya keton kullanıldığında hidrazon, iki mol aldehit veya keton kullanıldığında ise azin oluşmaktadır [59].

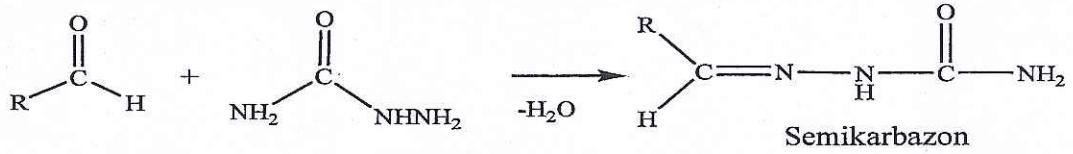


Şekil 1.5: Hidrazon eldesi



Şekil 1.6: Azin eldesi

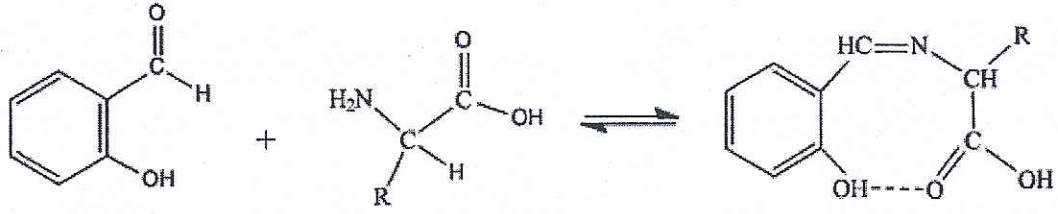
Semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin, karbonil bileşikleriyle vermiş olduğu reaksiyonlarda Schiff bazı sentezlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar [59].



Şekil 1.7: Semikarbazon eldesi

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 [59].

α -Amino asitlerin o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehitlerle verdikleri Schiff bazları, molekül içi hidrojen bağları nedeniyle kararlı olduğundan dolayı sentezlenebilmektedir [62].



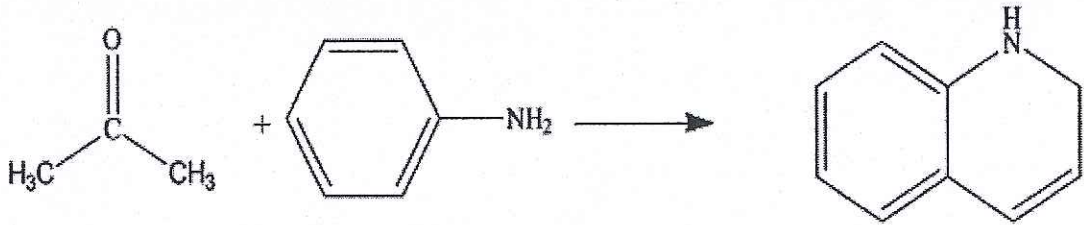
Şekil 1.8: α -Amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu

Schiff bazlarının sentezi için hidroksilamin de kullanılabilir



Şekil 1.9: Hidroksilaminden Schiff bazı eldesi

Küçük moleküllü aldehit ve ketonlardan oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkasal trimer bileşiklerini meydana getirir. Şekil 1.10'da, asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolinin vermesi örnek olarak gösterilebilir [63].



Şekil 1.10: Asetonun anilin ile reaksiyonu

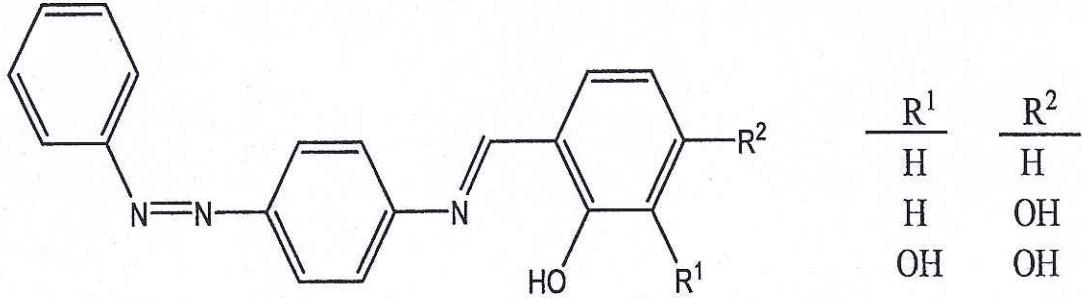
1.1.4 Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

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. Buldukları

donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak Schiff bazları ON, ONO, ONN, ONS, ONNO, SNNS, NNNN... ve benzeri tipte ligandlar olarak sınıflandırılabilir [3,34-36,59].

ON Tipi Schiff Bazları

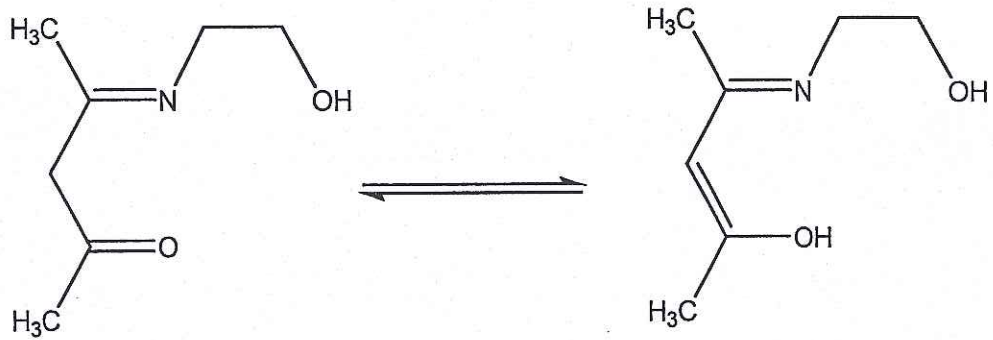
p-Aminoazobenzenin salisilaldehit ile kondenzasyonu sonucunda oluşturduğu ON Tipindeki Schiff bazı iki dişlidir ve etil alkollü ortamda kararlı olarak elde edilebilmektedir



Şekil 1.11: ON Tipi Schiff bazı

ONO Tipi Schiff Bazları

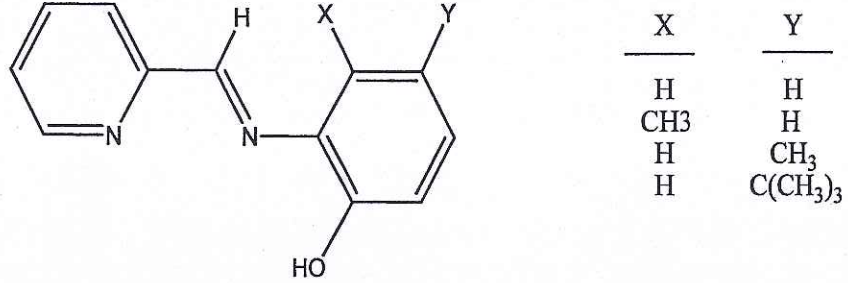
2,4-pentadion (asetilaseton) ile etanolaminin kondenzasyonu sonucunda oluşan Schiff bazı üç dişli koordinasyon ligandı özelliğini göstermektedir [64].



Şekil 1.12: ONO Tipi Schiff bazı

ONN Tipi Schiff Bazları

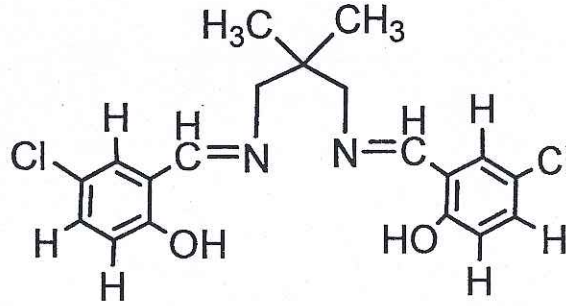
2-piridinkarbaldehit ile 2-aminofenolün çeşitli türevleriyle kondenzasyonu sonucunda oluşan bileşik ONN tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir [65].



Şekil 1.13: ONN Tipi Schiff bazı

ONNO Tipi Schiff Bazları

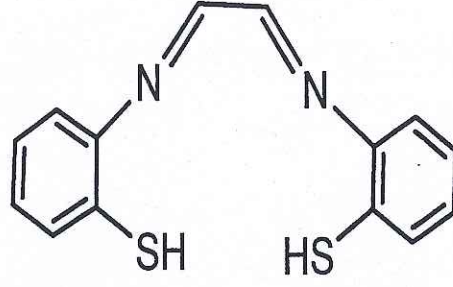
Salisilaldehitin çeşitli diamin bileşikleri ile kondensasyon ürünü olarak oluşan Schiff bazları ONNO tipindedir.



Şekil 1.14: ONNO Tipi Schiff bazları

N₂S₂ Tipi Schiff Bazları

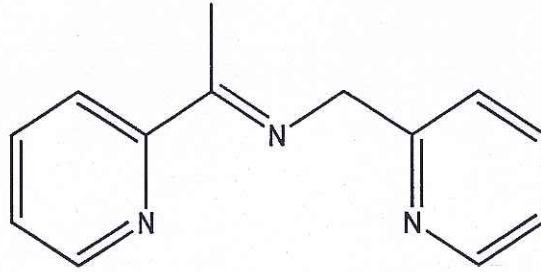
Glioksal ile 2-tiyol anilinden oluşan 4 dişli Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir [66].



Şekil 1.15: SNNS Tipi Schiff bazı

NNN Tipi Schiff Bazları

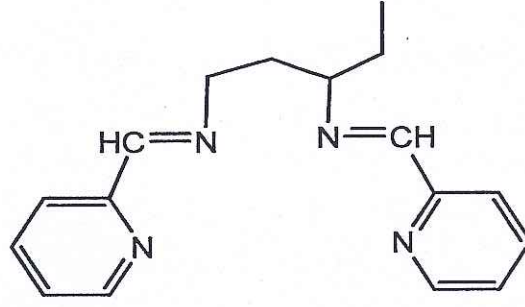
Üç dişli ligand olarak davranan NNN tipinde Schiff Bazı ligand olup bu ligandın çeşitli geçiş metalleriyle yaptığı kompleksler literatürde bulunmaktadır [67].



Şekil 1.16: NNN Tipi Schiff bazı

NNNN Tipi Schiff Bazları

NNNN tipi Schiff bazı ligandı için 2-piridinkarbaldehit ile diammin bileşiğinin kondezasyonu sonucu oluşan ürünü örnek verebiliriz [68].



Şekil 1.17: NNNN Tipi Schiff bazı

1.1.5 Schiff Bazlarının Yapılarını Aydınlatma Teknikleri

1.1.5.1 Infrared Spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisi değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir aletli tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi IR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır.

İnfrared spektroskopisi çok çeşitli organik [69], inorganik [70] ve biyolojik [71,72] örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak absorblanan ışığın ölçülmesidir. IR ölçümleri transmitans veya reflektans [73] olarak yapılabilmektedir ve birinci olan daha yaygındır. IR ışığının dalgaboyu aralığı 0.78-1000 μm ($12500-10\text{cm}^{-1}$ dalgasayısı)'dır.

Moleküller değişik şekilde titreşebilir. Kovalent bağla bağlı iki atom, bir yayla bağlı varsayılan atomların ileri geri hareketlerinde olduğu gibi, gerilme titreşimi yapar.

Bir moleküldeki titreşimler ikiye ayrılır:

1. Gerilme titreşimleri;

a- Simetrik gerilme; bağın iki yanındaki atomların aynı anda birbirinden

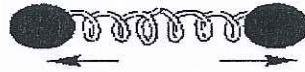
uzaklaşıp yakınlaştığı gerilmedir.

b- Asimetrik gerilme; iki yandaki bağlardan birinin birisinin uzarken birinin kısaldığı yada bunun tam tersinin olduğu gerilmedir.

2. Eğilme titreşimleri;

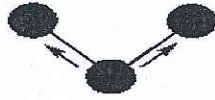
a- Düzlem içi eğilme (makaslama, yana sallanma)

b- Düzlem dışı eğilme (bükülme, öne arkaya sallanma)

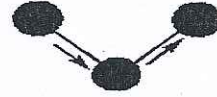


Bir gerilme titreşimi

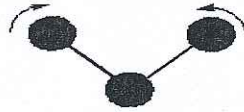
Üç atom da değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.



Simetrik gerilme titreşimi



Asimetrik gerilme titreşimi



Düzlem içi eğilme titreşimi
(Makaslama)



Düzlem dışı eğilme titreşimi
(Bükülme)

Şekil 1.18: Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler

Schiff bazlarının 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 ν_{OH} frekansındaki kaymalar, dikkate alınması gereken özelliklerdir [3,60].

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^{-1} dalga sayısı kadar kayma 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 [60].

Genellikle 3500 cm^{-1} 'de görülen O-H titreşimleri, O-H grubunun hidrojen bağı vermeye yatkın olmasından dolayı 2700 cm^{-1} '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 [70]. Ayrıca Schiff bazlarına metal bağlanması durumunda ise bu piklerin tamamen ortadan kaybolması kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir kriterdir. Bazı Schiff bazlarına ait $\nu_{\text{C=N}}$ titreşim bantları Tablo 1,1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Bazı aromatik Schiff bazlarının C=N grubuna ait titreşim bantları [58]

Schiff Bazları	$\nu_{\text{C=N}} (\text{cm}^{-1})$
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

1.1.5.2 NMR Spektroskopisi

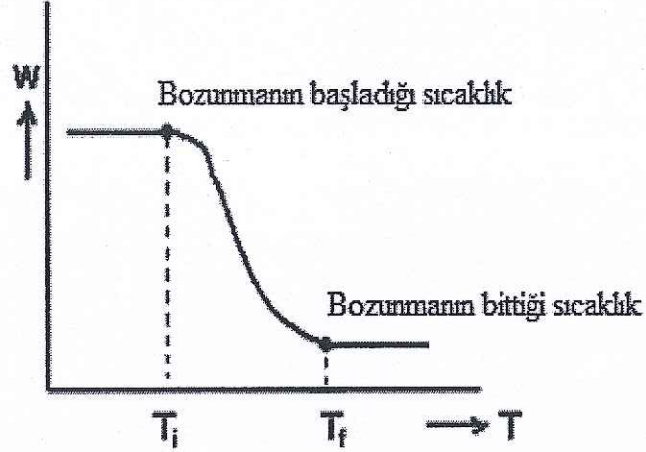
Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde karakteristik pikler vardır. Biri azometin protonuna ait pik bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Diğer Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleridir. 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 [74, 75].

$^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinde kimyasal kaymayı etkileyen temel faktörlerden biri karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türüdür. Hibritleşmeye göre kimyasal kayma değerlerinin sıralaması $\delta_{sp^2} > \delta_{sp} > \delta_{sp^3}$ şeklinde gösterilir. Genel olarak sp^3 hibriti yapmış karbon atomları 10 ile 70ppm değerinde rezonans olurken sp karbon atomları daha dar bölgede 70–90ppm değerleri arasında rezonans olurlar. 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 [75].

1.1.5.3 Termal Yöntemler

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (artmayı) gösteren grafiğe “Termogram” veya

“Termal Bozunma Eğrisi” denir [76]. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez [77].



Şekil 1.19: TG Termogramı

Bazen x eksenini sıcaklık yerine zaman olabilir. Ağırlık kaybı direkt olarak mg verilebildiği gibi bozunan maddenin mol kesri olarak da verilebilir.

Madde fiziksel bir değişime uğradığı zaman veya tepkimeye girdiğinde ya ısı alır ya da ısı verir. Bu endotermik ve ekzotermik olaylara karşılık gelir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi; tepkimenin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirler. DTA yönteminde numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Burada da yine kontrollü bir sıcaklık programı uygulanır.

1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligandlar, merkez atomuna 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, π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun

d-grubu metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ -donör hem de π -donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının temel nedenidir [78].

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 [79].

Schiff bazları ile çeşitli koordinasyon halinde bulunan farklı merkezlere sahip metallere değişik stereokimya da homo ve hetero metalik kompleksleri başarılı bir şekilde sentezlenmektedir [80]. Bu tür kompleks bileşikleri iyon seçici elektrotların hazırlanması, polimerleşme, metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, organik dönüşümlere destekli Lewis asit olarak, asimetrik epoksidasyon reaksiyonlarında bazı önemli katalitik uygulamalara sahiptirler [81].

Schiff bazı geçiş metal kompleksleri ucuz, kolayca sentezlenmesi, kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı organik maddeler için ilginç oksidasyon katalizörleridir. Asiklik ve makrosiklik Schiff bazı geçiş metal kompleksleri çok sayıda hazırlanmış ve yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu komplekslerin aktif alanları metalin merkezi olduğu için kimyasal reaksiyonları başarılı bir şekilde katalizlemektedirler. Bu tür bileşikler sentetik ve ticari olarak basit organik maddeleri fonksiyonlu türevlerine dönüştürmek için katalizör olarak kullanılmıştır [82-84]. Ayrıca yaygın olarak polimerizasyon inhibitörleri, antioksidantlar, fotoğraf kimyasalları olarak, ilaçlar, tatlandırıcı ayırıcılar ve pestisitlerde kullanılır [85].

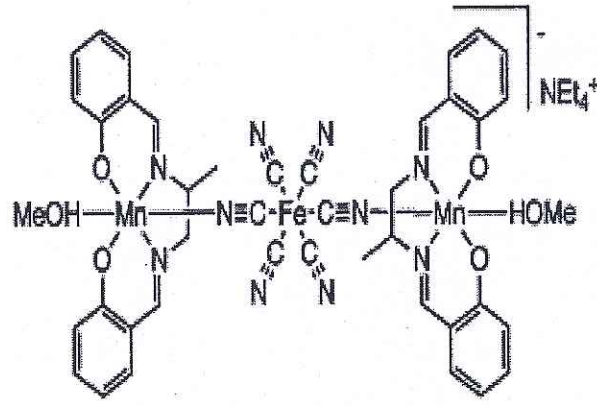
Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir [86]. Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir [87].

1.2.1 Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinde μ -köprüleri

μ -köprülü kompleksler, koordinasyon kimyasında 1980'li yılların başından itibaren sayısı artarak çalışılmaya başlanmıştır. Bu artışın nedeni 1980'li yılların başında ortaya çıkan instrumental analiz yöntemlerindeki gelişmelerdir. Bu yıllarda ortaya çıkan X-Işını difraktometreleri, birçok kompleksin sanıldığı kadar basit yapıda olmadığını ortaya çıkarmıştır. Metal komplekslerinin μ -köprüleri çoğunlukla SCN^- (tiyosiyanat), CN^- (siyanür), N_3^- (azid) ve OCN^- (siyanat) gibi anyonlar ile oluşturulmaktadır. Bu anyonlar "pseudohalojenler" (yalancı halojenler) olarak adlandırılırlar. Bu terim, iki veya daha fazla elektronegatif atomdan oluşmuş, serbest halde halojenlerin belli karakteristik özelliklerini gösteren, H^+ ile birleştiğinde bir asit, Ag^+ ile birleştiğinde ise suda çözünmeyen tuzlar oluşturan herhangi tek değerlikli bir bileşiği tanımlar [38,88].

1.3 Literatürdeki Bazı Çalışmalar

Miyasaka ve arkadaşları, çalışmalarında siyanür köprülü üç çekirdekli $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(\text{salmen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (salmen= rac-N,N'-(1-metiletilen) bis(salisiliminat) bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 1.20). Bu kompleksin ac (alternatif akım) ve dc (doğru akım) manyetik alınganlık ölçümlerini araştırmışlar. Ac süsseptibilitenin güçlü frekans göstermesi molekülün SMM olduğunu göstermiştir [89].



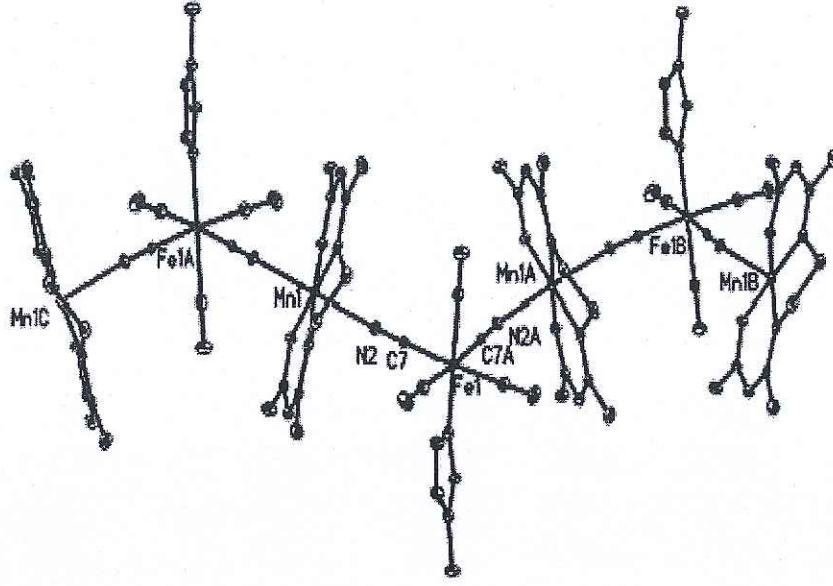
Şekil 1.20: $(NEt_4)[Mn_2(salmen)_2(MeOH)_2Fe(CN)_6]$ kompleksinin şekli

Mondal ve arkadaşları çalışmalarında siyanür köprülü üç çekirdekli $[(CuL)_2Fe(CN)_6][ClO_4] \cdot 2CH_3OH \cdot H_2O$ [$L=N,N$ -bis(2-piridilimin)propan-1,3-diamin] bileşiğini sentezlemişler. Bu çalışmanın ilgi çekici tarafı ise sentezlenen Schiff bazı ligandının Cu_2Zn_2SOD (SOD =süperoksit dismutas) dizayn edilmesi için kullanılmasıdır. Metal kompleksin oda sıcaklığındaki manyetik alınganlığı 3.76 BM olarak bulunmuştur [90].

Boghaei ve arkadaşları glisin, l-fenilalanin, l-valin ve l-alanin, gibi bazı aminoasitler ile salisaldehid-5-sülfonatların kondenzasyonundan hazırlanan üç dişli Schiff bazı türevleri ile bir seri $Zn(II)$ kompleksleri sentezlemişlerdir. Kompleksleri elementel analiz, IR, 1H NMR ve ^{13}C NMR ile karakterize etmişlerdir [91].

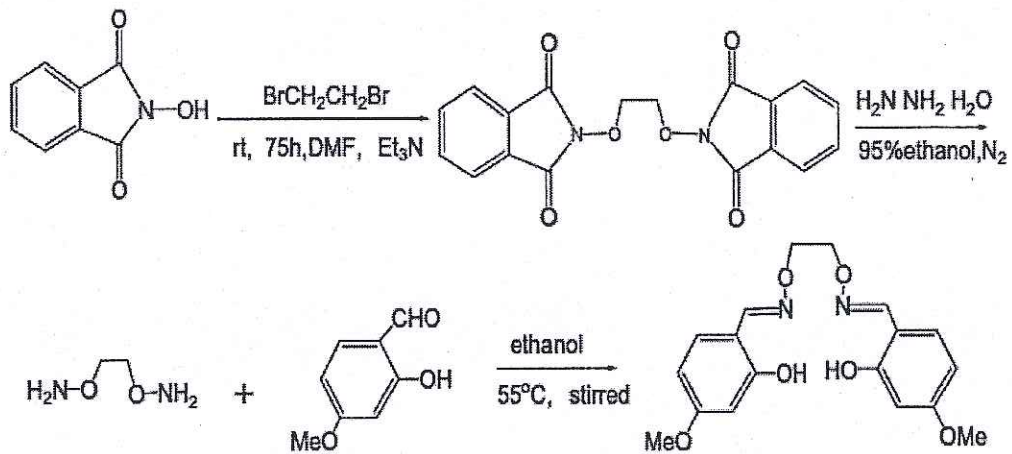
Youngme S. ve arkadaşları, siyanat iyonunun iki farklı şekilde bağlandığı iki çekirdekli bir kompleks sentezlemişlerdir. Kompleks yapısına toplam dört siyanat iyonu katılırken bunlardan ikisi μ -köprü pozisyonunda ($\mu_{1,1}$ -NCO) diğer ikisi ise metal atomuna direkt bağlanmışlardır. Bağlanmaların tümü donör azot atomu üzerinden gerçekleşmiştir. Komplekste bakır iyonları kare piramit geometrisine sahiptir. Çalışmada kompleksin manyetik özelliklerine de yer verilmiş ve manyetik süsseptibilite deneyleri sonucunda bakır iyonları arasında zayıf ferromanyetik etkileşimler gözlemlendiği belirtilmiştir [92].

Wei-Wei Ni ve arkadaşları çalışmalarında $[Fe(1-CH_3im)(CN)_5]^{2-}$ (pentasiyano(1-metilimidazol)ferrat(III) ve $Mn(III)$ kullanılarak 7 tane CN^- köprülü bimetal kompleks(Şekil 1.21) sentezlenmişler [93].

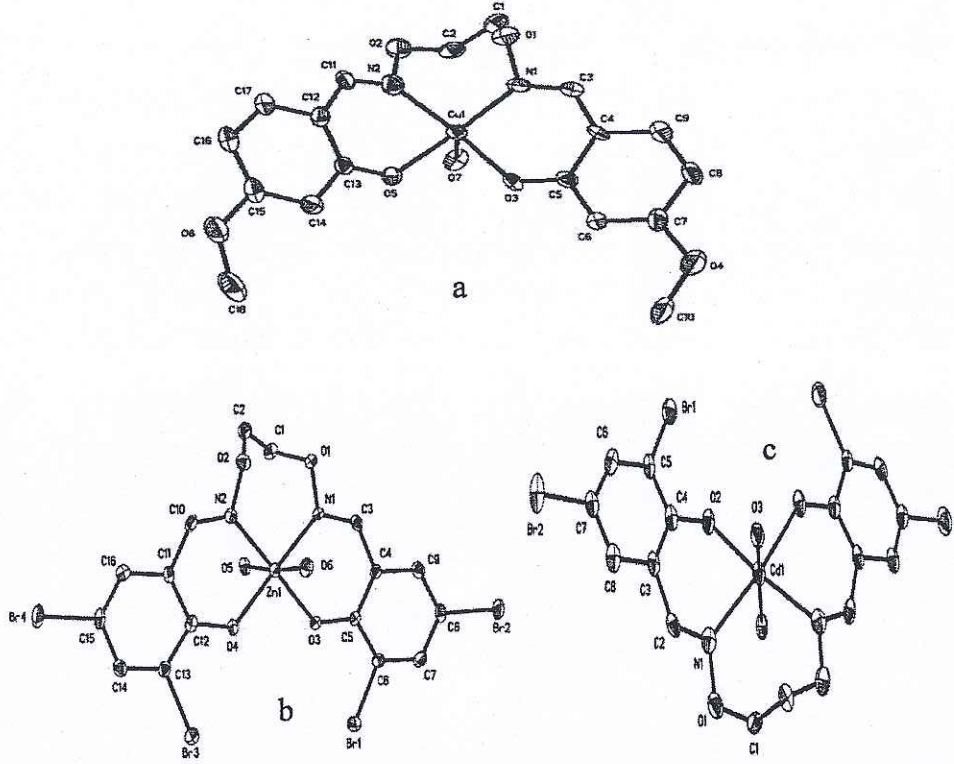


Şekil 1.21: Fe(III)- CN-Mn(III) Kompleksi

Wen-Kui Dong ve arkadaşları salen tipi bisoksim ligandı sentezleyerek bu ligandın supramoleküler Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerini çalışmışlardır. Bu ligandın sentezi Şekil 1.22’ de gösterilmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, infrared spektroskopisi, termal analiz, floresans spektra ve tek kristal XRD yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada Cu(II) kompleksinin beşli koordinasyona sahip kare piramit yapıda olduğu, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin (Şekil 1.23) ise oktahedral geometride olduğu görülmektedir [94].

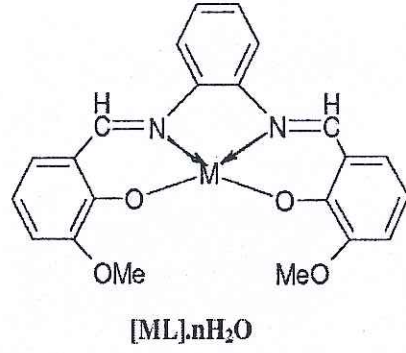


Şekil 1.22: 3,3’-dimetoksi-2,2’-[(etilen)dioksibis(nitrilometilidin)]difenol (H2L1) Ligandının sentezi



Şekil 1.23: a) Cu(II) Kompleksi, b) Zn(II) Kompleksi, c) Cd(II) Kompleksi

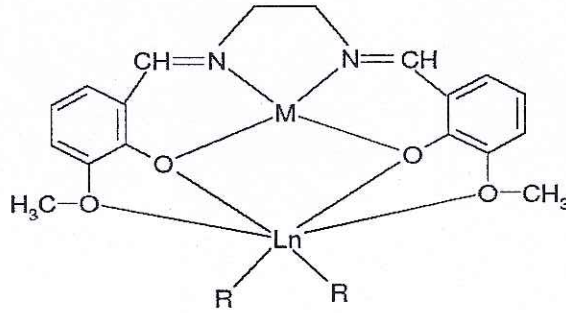
Zhou ve arkadaşları o-fenilendiamin ve o-vanilin'in 1:2 oranında reaksiyonundan elde edilen bis(o-vanilin)-o-fenilendiamin ligandının Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) komplekslerini (Şekil 1.24) sentezlemişler. Termogravimetrik çalışmalar sonucunda Co kompleksinin 2 mol, Ni kompleksinin 1 mol, Cu kompleksinin 3 mol ve Zn kompleksinin 1 mol su içerdiği belirtmiştir. Bis(o-vanilin-o-fenilendiamin) ligandının bütün komplekslerde metallere imin gruplarının N atomları ve hidroksil gruplarının O atomları üzerinden koordine olarak 4 dişli ligand davranışı gösterdiği belirlenmiş ve kompleksler için kare düzlem geometri önermişlerdir [95].



M	Ni	Cu	Co	Zn
n	1	3	2	1

Şekil 1.24: Bis(o-vanilin-o-fenilendiamin)

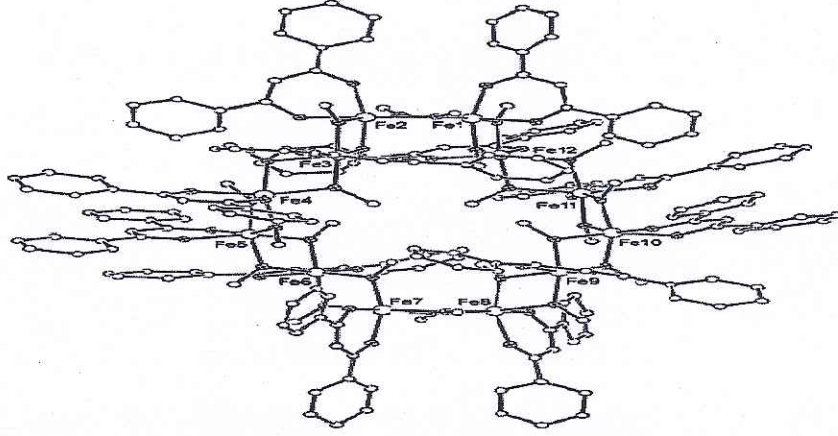
Costes ve arkadaşları o-vanilin Schiff bazlarının tek merkezli kompleksleri üzerine lantanit grubu iyonları katarak farklı manyetik ve spektral özellikler sergileyen CuGd, MnGd, NiGd gibi hetero çift merkezli kompleksler sentezlemişlerdir (Şekil 1.25). Bu komplekslerde o-vanilinin, ikinci metal iyonuna ikisi hidroksil oksijeni ve ikisi metoksi oksijeni olmak üzere dört O atomu üzerinden bağlandığı ve hidroksil grubu O atomlarının iki metal iyonu arasında köprü görevi gördüğü belirtilmiştir [96].



M : Cu, Ni, Mn
R : NO ₃
Ln: Gd, La

Şekil 1.25: İki çekirdekli metal kompleksi

Abbati ve arkadaşları, yeni 12 çekirdekli [Fe(OCH₃)₂(dbm)]₁₂ kompleksini (Şekil 1.26) sentezlemişler ve kompleksi tek kristal X-ışınları difraksiyonu ile karakterize etmişlerdir. Komplekslerin manyetik süsseptibilitesini ölçmüşlerdir [97].



Şekil 1.26: $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})]_{12}$ Kompleksi

Akagi ve arkadaşları, 2-(2-aminoetil)piridin ve 2,3-bütandion-2-oksimden elde edilen Schiff bazını ve 1,10-fenantrolin kullanarak dinükleer ve trinükleer $\text{Cu}(\text{II})$ komplekslerini sentezlemişler, bu komplekslerin kristal yapılarını aydınlatmışlardır. Bileşikte metal atomlarının birbirine oksimat ve hidroksyo gruplarıyla bağlandığını göstermişlerdir. Ayrıca manyetik ölçümler sonucu metal atomları arasında güçlü antiferromanyetik etkileşim olduğunu belirlemişlerdir [98].

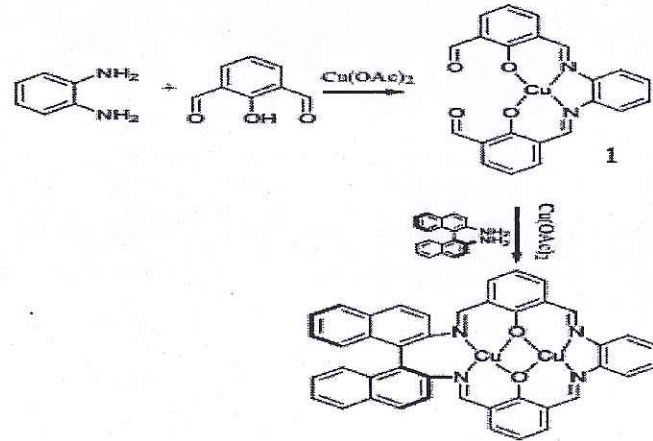
G. Y. Yeap, 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile çeşitli para süstitüe (F, Cl, Br, NO_2 , CH_3 , OCH_3 , CN) anilinlerden elde edilen Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Yapı tayinini IR, NMR ve X-Ray Difraksiyon teknikleri ile belirlemişler. Anilin kısmında farklı süstitüentlere göre enol-imino tautomerlerin kararlı formlarını tespit etmişlerdir. Tautomerin heteronükleer altı üyeli halkasında bulunan bağlanma kararlılığı ile kristal fazdaki moleküllerin konformasyonu arasında bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir [99].

Boghaei ve Mohebi, çalışmalarında fenilendiamin ve 1,3-naftalendiaminden türetilen asimetrik dört dişli Schiff bazlarını ve vanadyum komplekslerini template metodu ve non-template metoduyla sentezlemişler ve bileşiklerin yapılarını $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis ve element analiz metotları ile aydınlatmışlardır. Komplekslerin siklohekzenin seçici aerobik oksidasyonundaki katalizör etkinliklerini araştırmışlardır. Katalitik aktivitenin elektron verici grupların sayısının azalmasıyla arttığını, katalitik seçiciliğin ise ligandlardaki süstitüentlere bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Burada tanımladıkları katalitik sistemin olefinlerin oksidasyonu için

yüksek aktivite, seçicilik, geri kullanım özelliği ve kısa reaksiyon süresi gibi avantajlarıyla yeterli ve pahalı olmayan bir metot olduğunu belirtmişlerdir [100].

D. Pucci, 2-hidroksi-5-(azopridin)benzaldehit ile propilendiaminin ve dodesilaminin kondenzasyonu sonucunda N_2O_2 tipinde N-N2-bis[2-hidroksi-5-(azopridin)benziliden]propilendiamin ve N-dodesil-5-(azopridin)salisilaldimin ligandlarını sentezlemiş ve bunların Ni(II) kompleksini spektroskopik yöntemlerle, termal kararlılıklarını değişik sıcaklıklarda DSC ile incelemiştir [101].

İki çekirdekli Cu(II)'nin makrohalkalı kompleksi Panther ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Bu makrohalkalı S- 2,2'-diamino-1,1'-binaftil ile 1 kompleksinin çift kondenzasyonu ile iki basamaklı metal iyon-kontrollü metodu ile Şekil 1.27'de gösterildiği gibi elde edilen kompleks, X-ışınları kristallografisi metoduyla yapısı incelenmiştir [102].



Şekil 1.27: Cu(II)'nin makrohalkalı kompleksi

Emregül, K. C. salisaldehyit ile 2-aminofenol, *o*-toluidin, 2-metoksianilin ve 2-nitroanilin kullanarak elde ettikleri Schiff bazlarının elektrokimyasal teknikler kullanarak korozyonu önleyici özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak sentezlenen Schiff bazı ligandlarının N-(2-nitrofenil)salisilaldimin ligandı hariç diğerlerinin çok iyi anodik inhibitör olarak kullanabileceğini belirtmişlerdir [103].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

i) *IR çalışmalarında* Perkin Elmer 1600 Series FT-IR spektrometresi kullanılarak KBr disk tekniği ile 4000–600 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-detektör difraktometresi ile Mo-K α ve Cu-K α ışını kullanılarak ,

b) Oxford Diffraction Xcalibur3 Tek Kristal Difraktometre cihazı ile Mo-K α 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 ($1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ 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

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

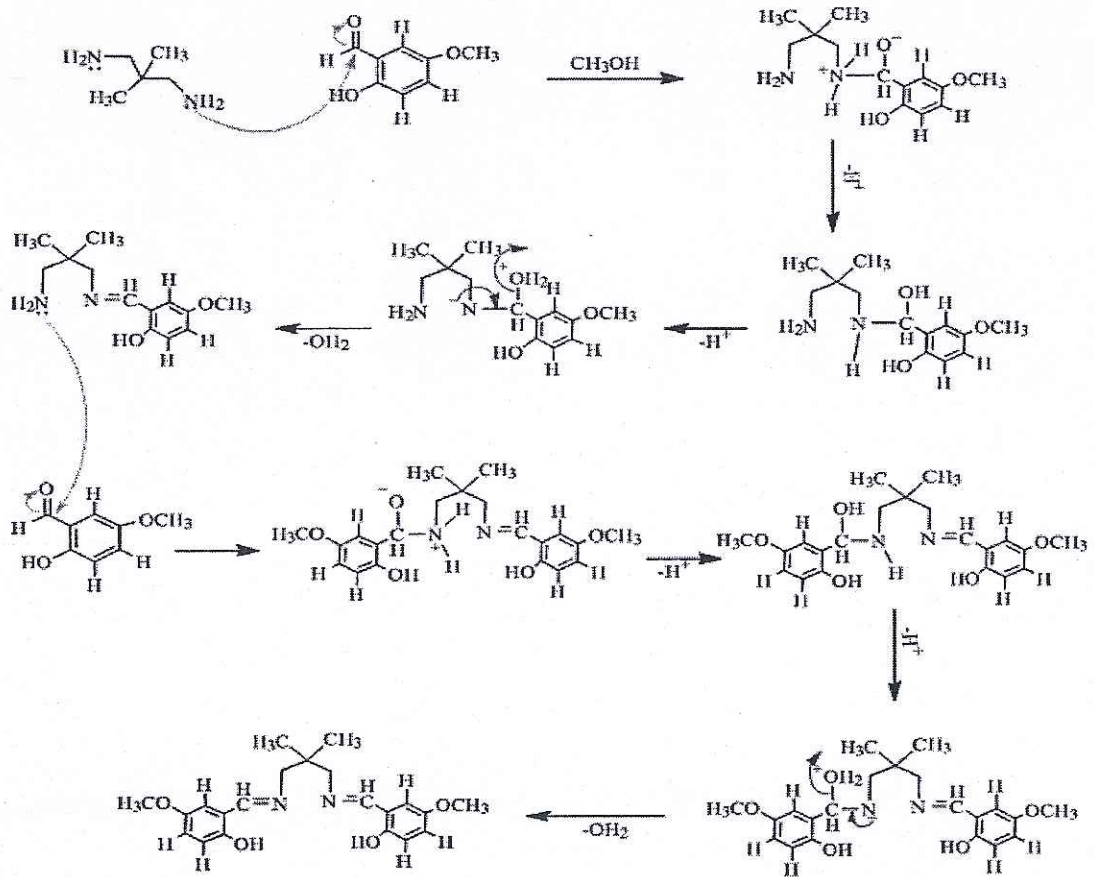
Adı	Firma adı
5-metoksisalisilaldehit	Sigma-Aldrich
4-metoksisalisilaldehit	Sigma-Aldrich
5-klorosalisilaldehit	Sigma-Aldrich
3,5-diklorosalisilaldehit	Sigma-Aldrich
2-metil-1,2-diaminopropan	Sigma-Aldrich
2,2-dimetil-1,3-diaminopropan	Sigma-Aldrich
Pikonilamin	Merck
CoCl ₂ . 6H ₂ O	Sigma-Aldrich
FeCl ₂ . 4H ₂ O	Sigma-Aldrich
CuCl ₂	Sigma-Aldrich
NiCl ₂ . 6H ₂ O	Sigma-Aldrich
NaN ₃	Merck
K ₂ [Ni(CN) ₄]	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofur	Sigma-Aldrich
Metil alkol	Teknik
Etil alkol	Teknik
Asetonitril	Sigma-Aldrich
Hekzan	Sigma-Aldrich
Dimetilsülfoksit	Sigma-Aldrich
Dimetilformamit	Sigma-Aldrich
1,4-Dioksan	Sigma-Aldrich

Bu kimyasal maddelerin tamamı ek bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

2.3 Ligandların Sentezi

2.3.1 L1 Ligandının Sentezi

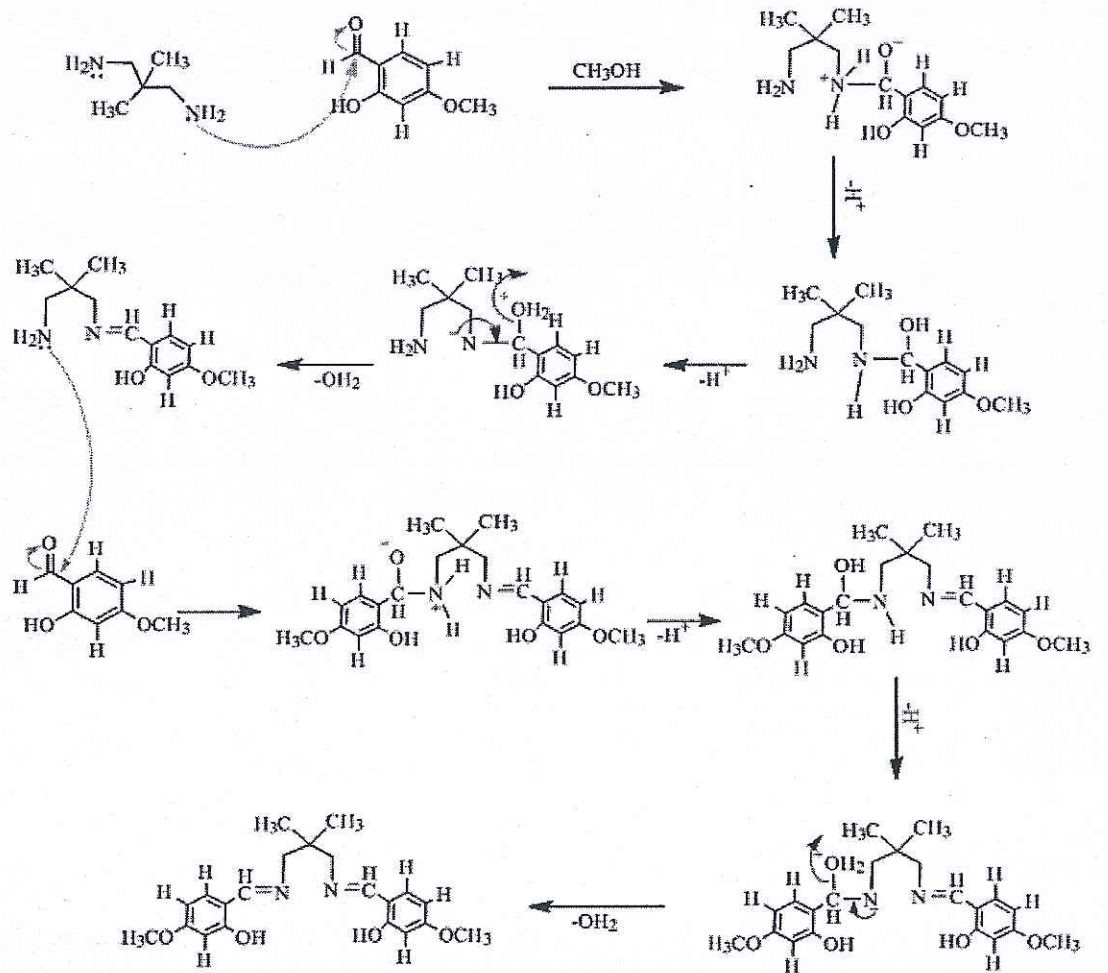
5-Metoksisalisilaldehitin (0,304 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (0,102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeğe bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 95 °C) L1 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: L1 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.2 L2 Ligandının Sentezi

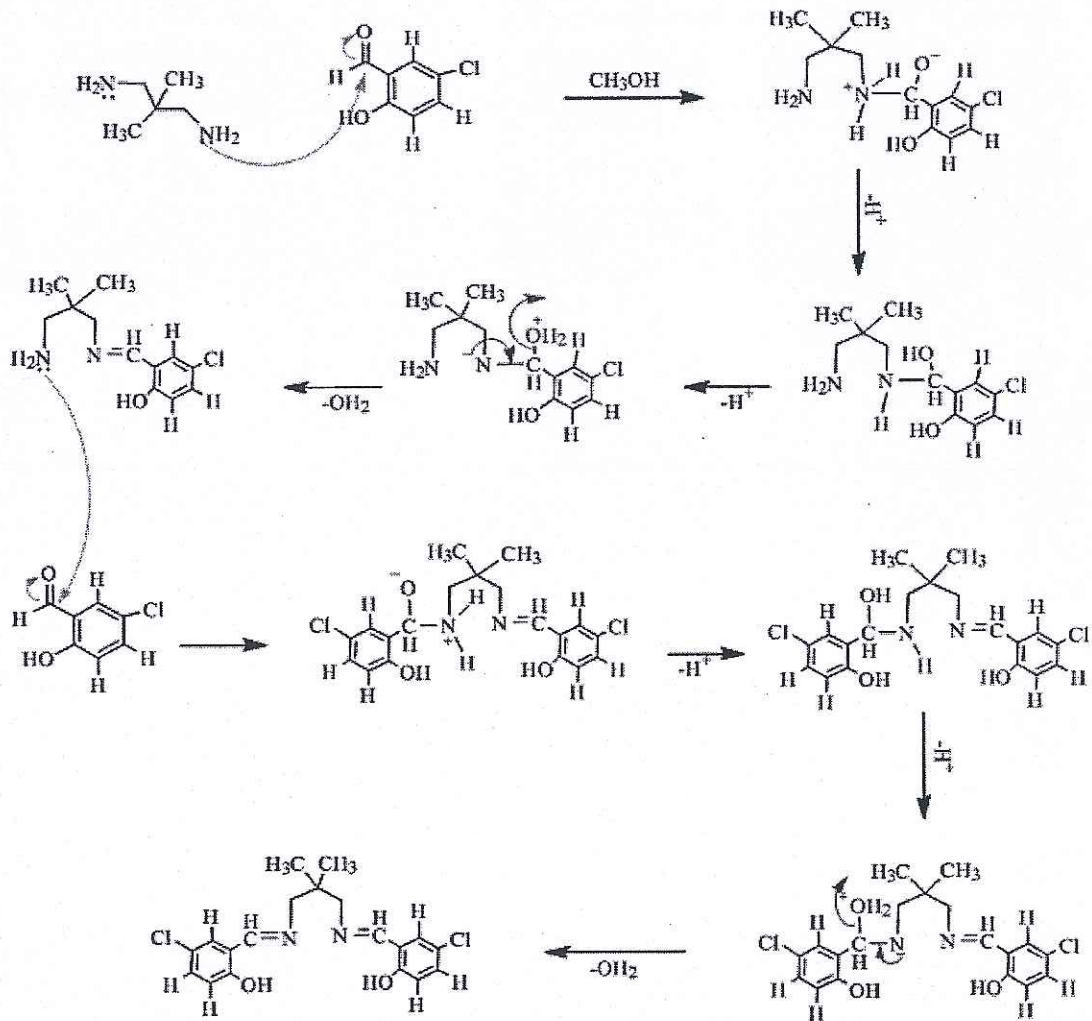
4-Metoksisalisilaldehitin (0,304 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (0,102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 90 °C) L2 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: L2 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.3 L3 Ligandının Sentezi

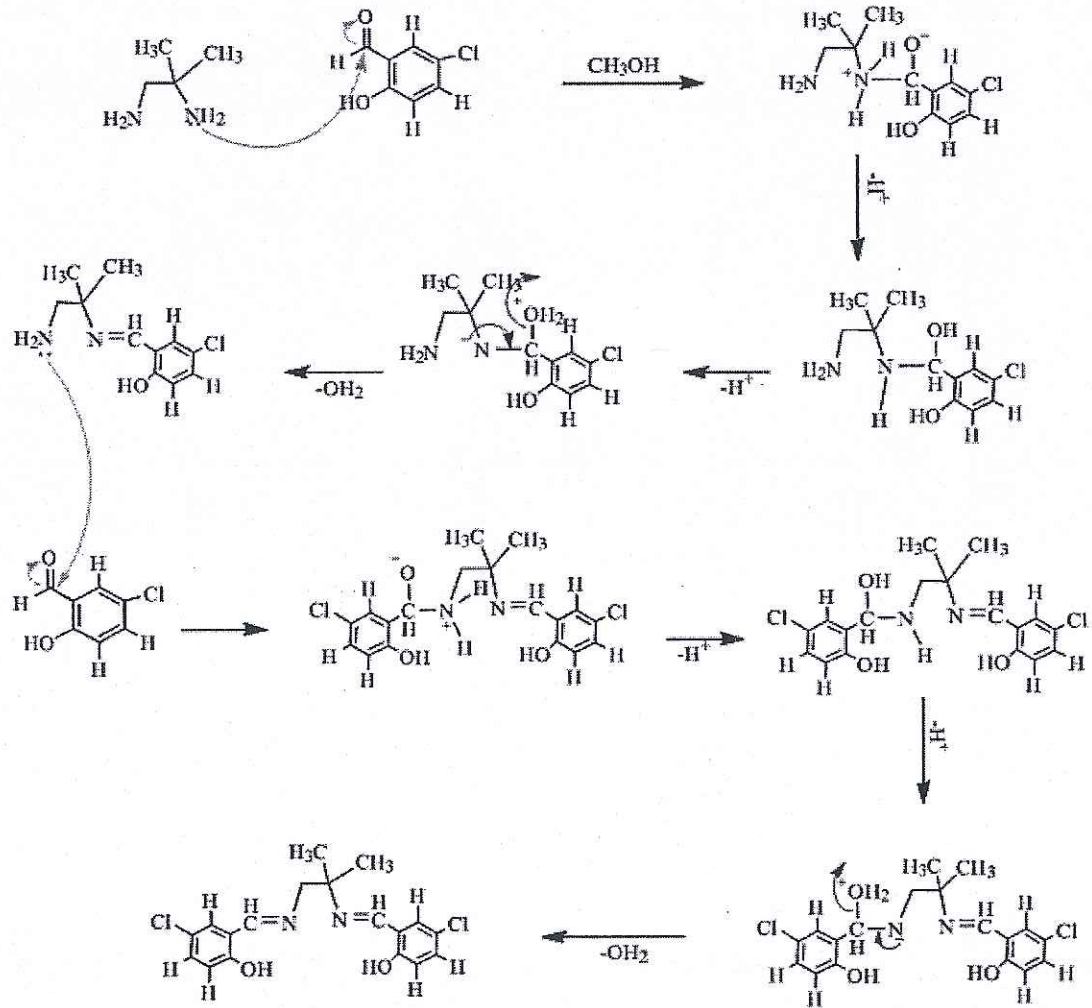
5-klorosalisilaldehit (0,314 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (0,102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 130°C) L3 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3: L3 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.4 L4 Ligandının Sentezi

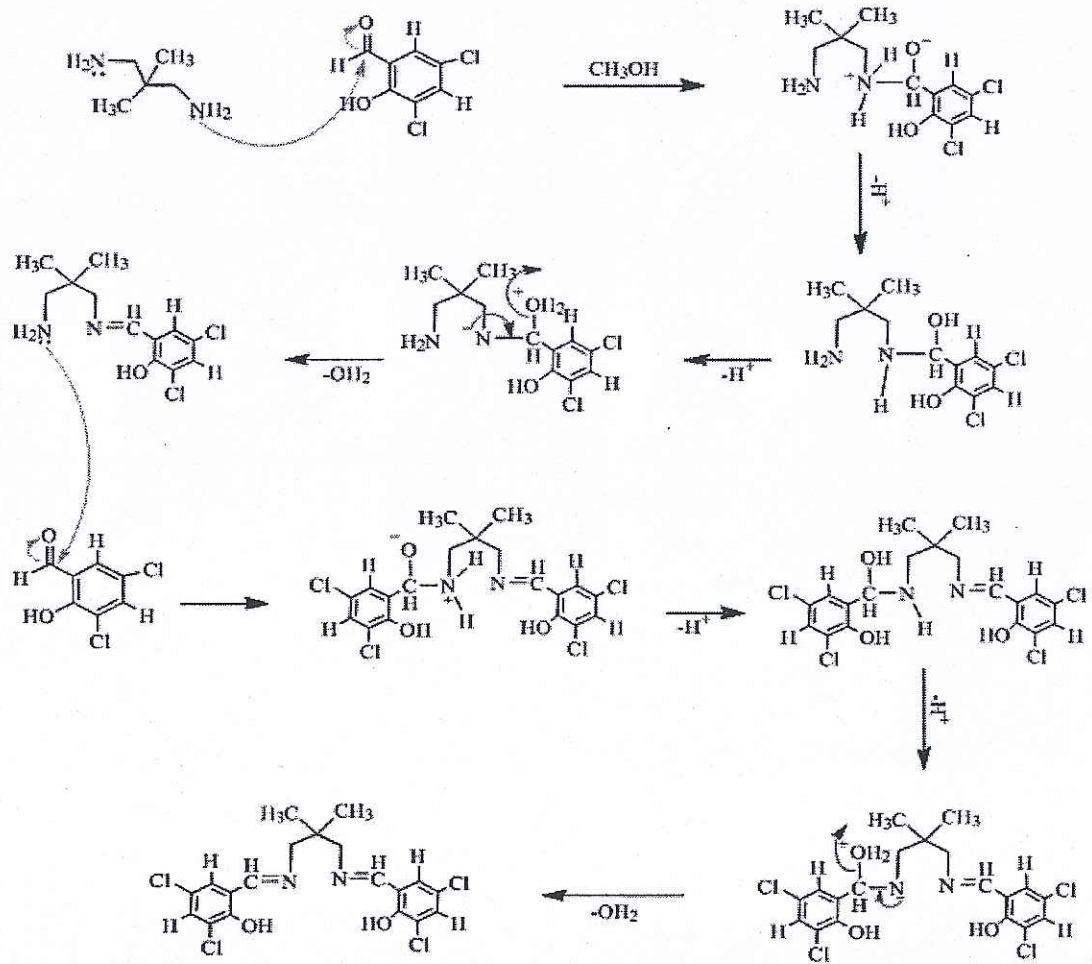
5-klorosalisilaldehit (0,314 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2-metil-1,2-diaminopropan (0,089 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 141 °C) L4 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: L4 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.5 L5 Ligandının Sentezi

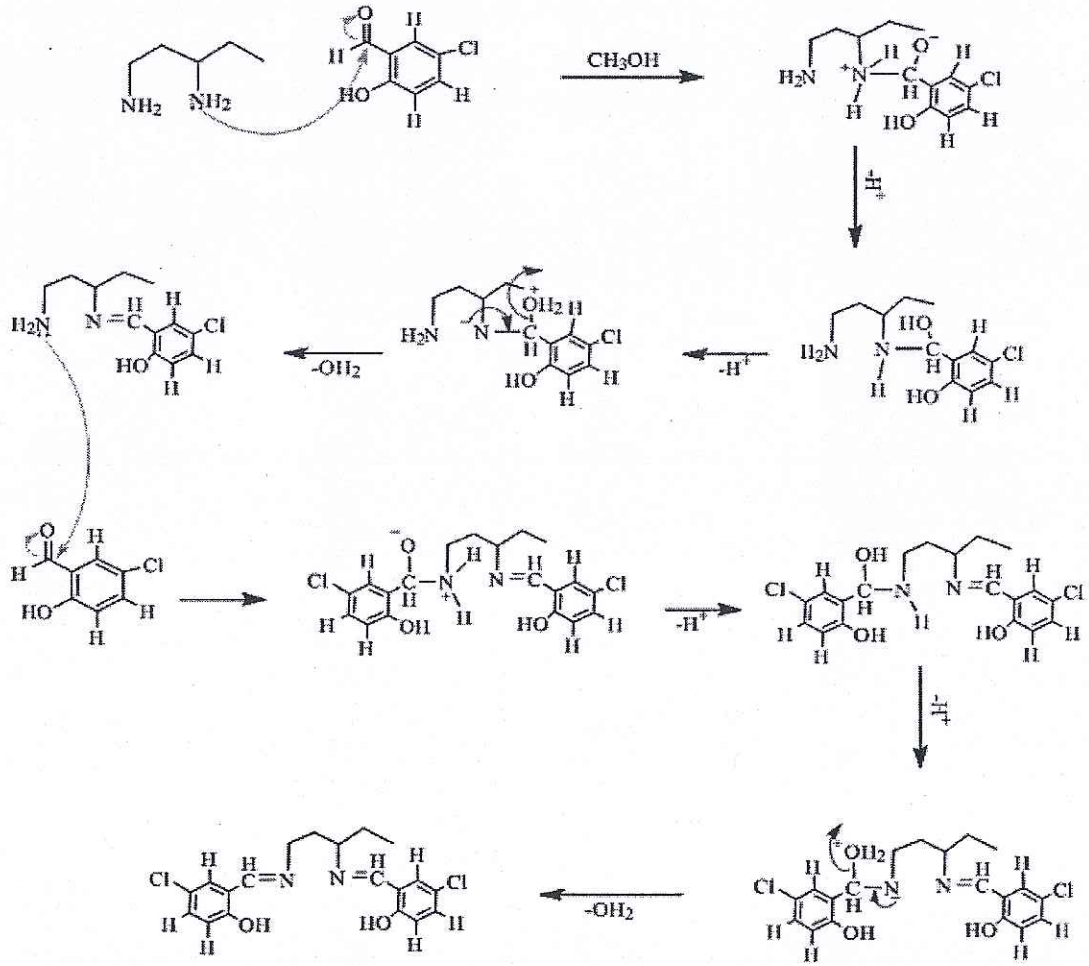
3,5-diklorosalisilaldehit (0,382 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan (0,102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 131 °C) L5 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5: L5 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.6 L6 Ligandının Sentezi

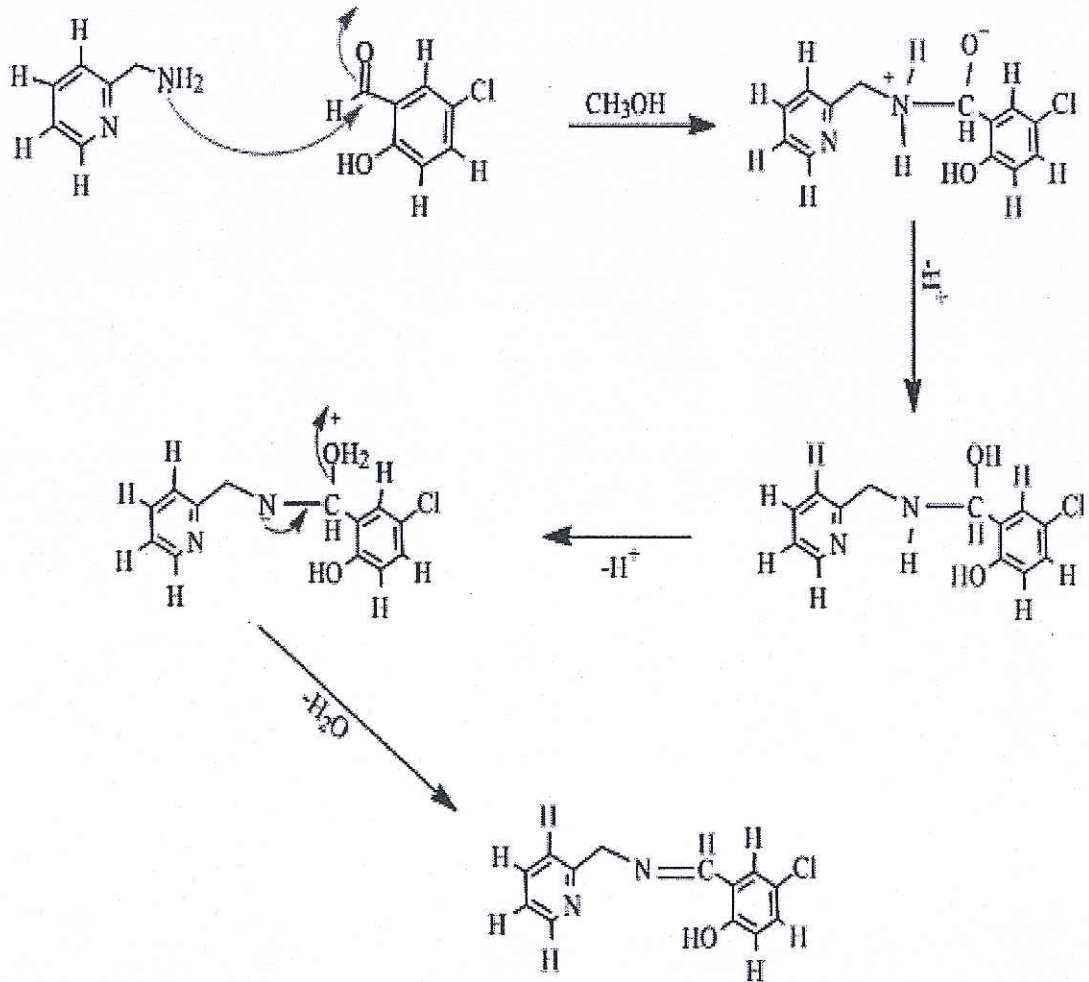
5-klorosalisilaldehit (0,314 g, 2 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 1,3-diaminopentan (0,102 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 92 °C) L6 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.6'de verilmiştir.



Şekil 2.6: L6 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.3.7 L7 Ligandının Sentezi

5-klorosalisilaldehit (0,157 g, 1 mmol) 30 mL metanoldeki çözeltisine, 2-aminometil piridin (0,108 g, 1 mmol) metanoldeki çözeltisi karıştırılarak eklenir. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra sarı renkte kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülerek havada kurutuldu. (Erime noktası: 70 °C) L7 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması Şekil 2.7’de verilmiştir.

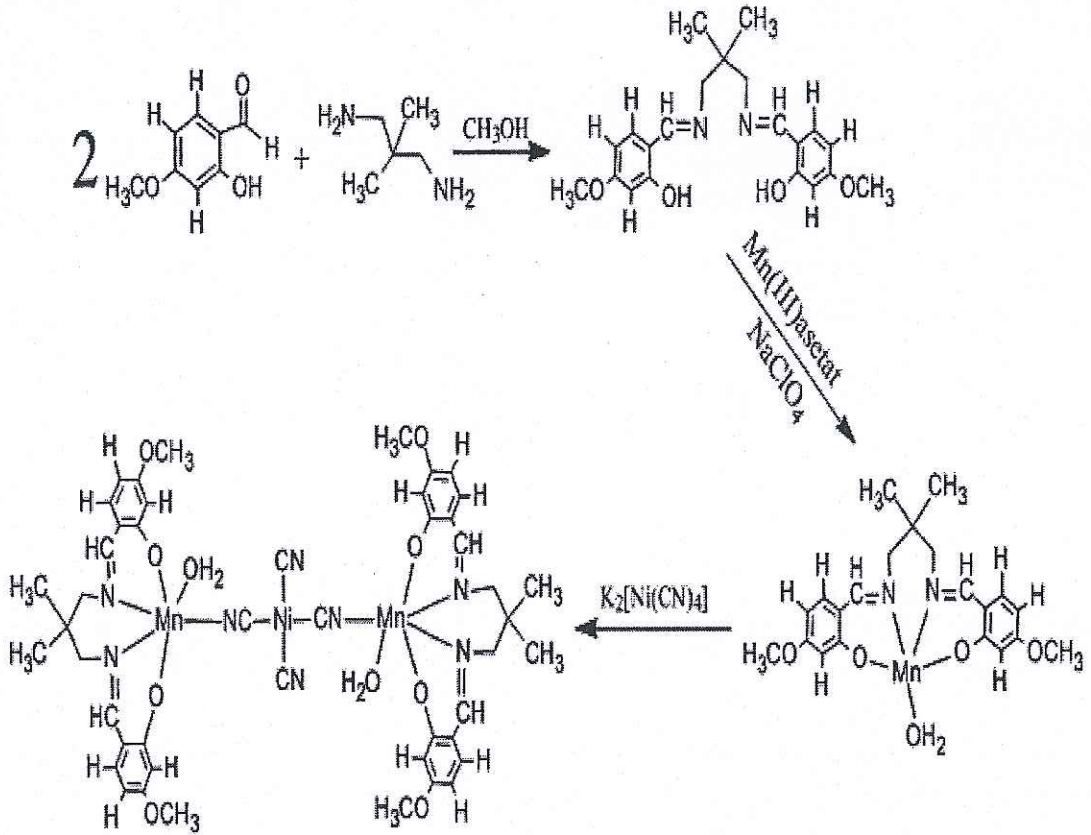


Şekil 2.7: L7 Ligandının sentezi ve reaksiyon mekanizması

2.4 Komplekslerin Sentezi

2.4.1 $[\text{Mn}(\text{L}1)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi

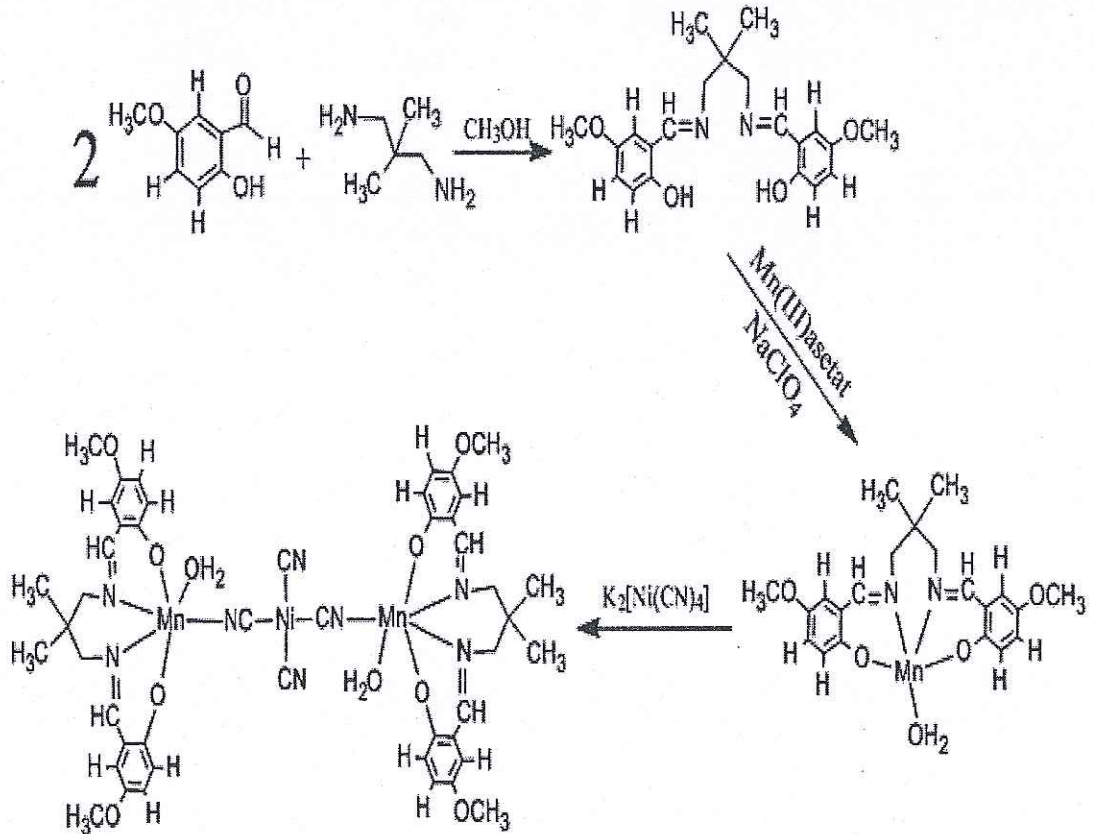
1 mmol L1 Ligandı 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Mangan(III) asetatın 20 mL sıcak etil alkolde çözeltisi ilk çözeltiliye eklendi. Daha sonra 1,5 mmol sodyum perklorat 20 mL suda çözümlenerek karışıma eklendi. 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözelti oda sıcaklığına gelince üzerine $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 'nin (1 mmol, 0.026g) 10 mL sudaki çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. $[\text{Mn}(\text{L}1)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin sentezi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8: $[\text{Mn}(\text{L}1)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi

2.4.2 $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi

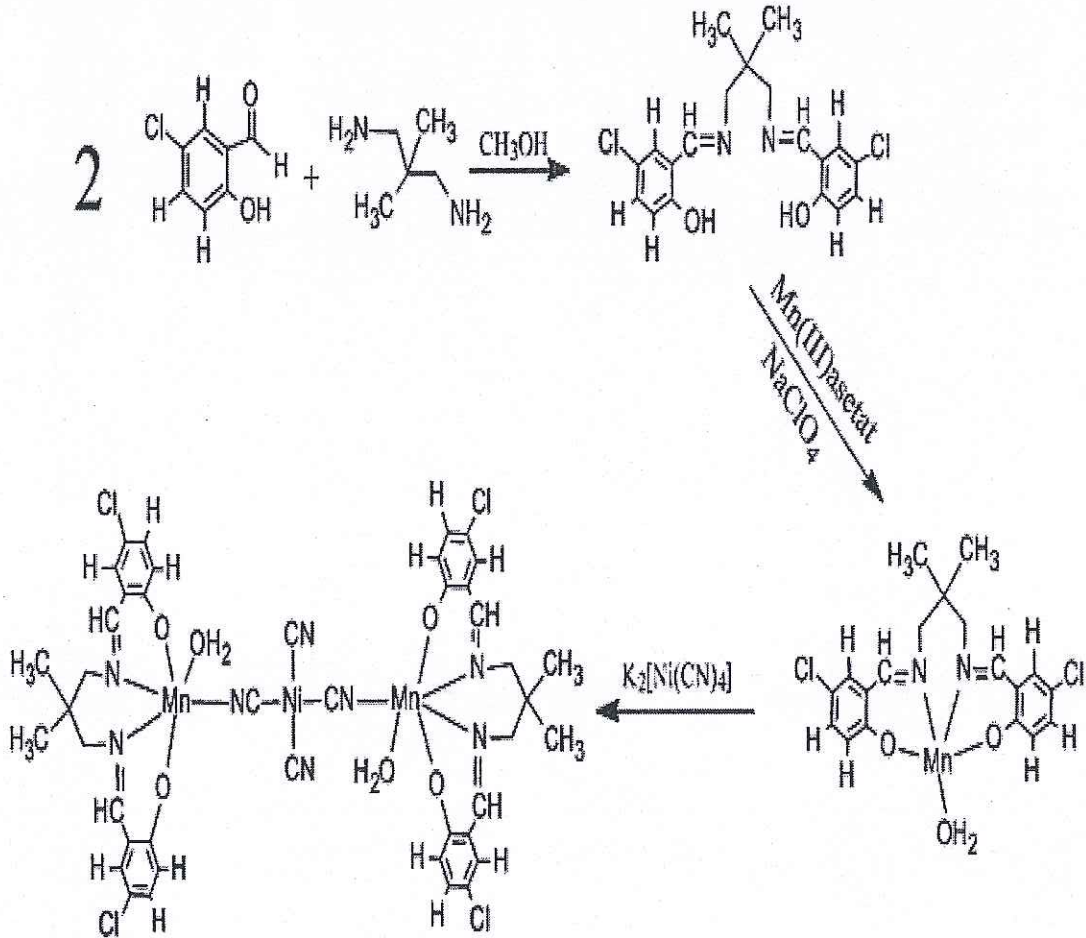
1 mmol L2 Ligandı 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Mangan(III) asetatın 20 mL sıcak etil alkolde çözeltisi ilk çözeltiliye eklendi. Daha sonra 1,5 mmol sodyum perklorat 20 mL suda çözümlenerek karışıma eklendi. 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözelti oda sıcaklığına gelince üzerine $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 'nin (1 mmol, 0.026g) 10 mL sudaki çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin sentezi Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi

2.4.3 $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Sentezi

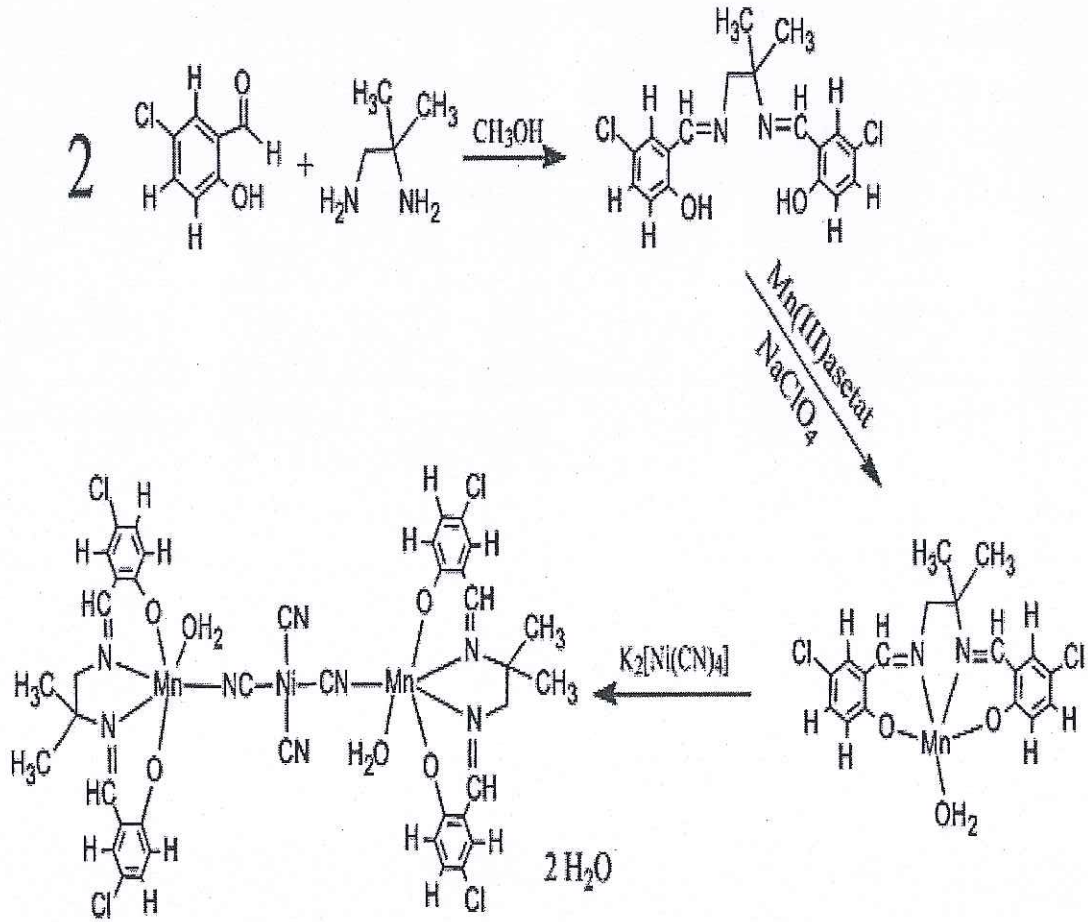
1 mmol L3 Ligandı 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Mangan(III) asetatın 20 mL sıcak etil alkolde çözeltisi ilk çözeltiye eklendi. Daha sonra 1,5 mmol sodyum perklorat 20 mL suda çözümlenerek karışıma eklendi. 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözelti oda sıcaklığına gelince üzerine $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 'nin (1 mmol, 0.026g) 10 mL sudaki çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin sentezi Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10: $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin sentezi

2.4.4 [Mn(L4)(H₂O)]₂Ni(CN)₄[H₂O]₂ Kompleksinin Sentezi

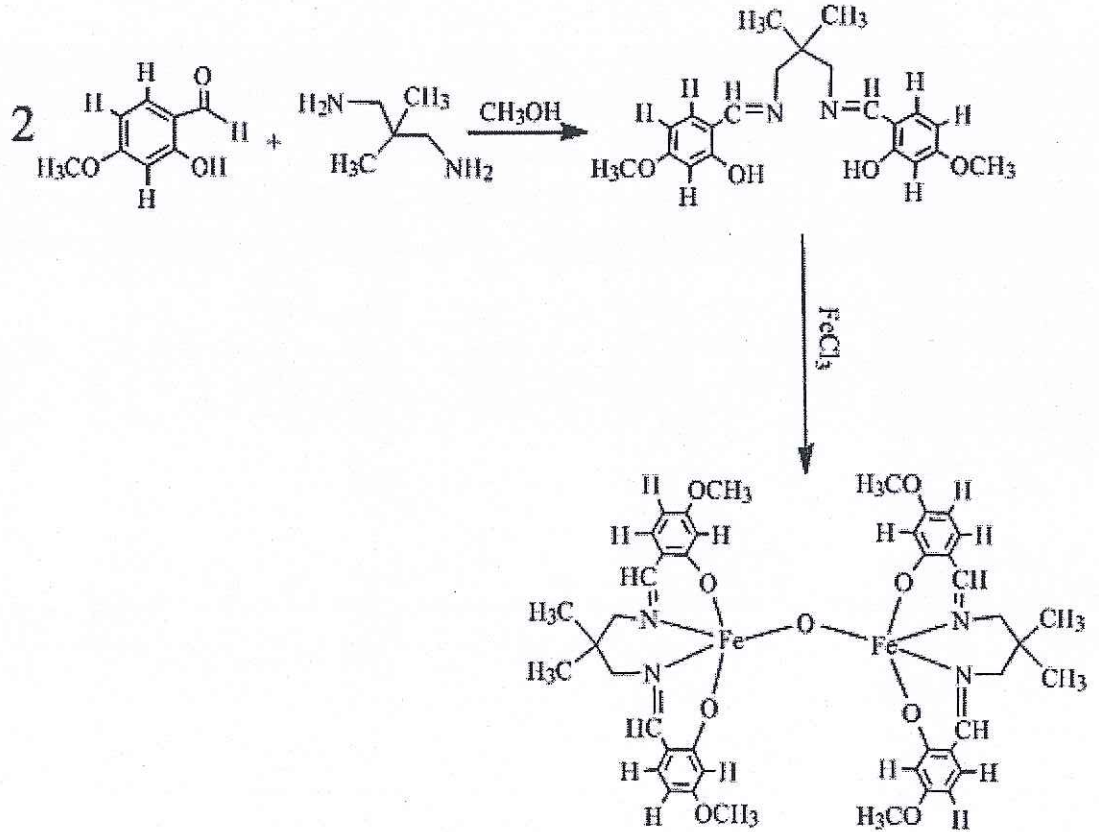
1 mmol L4 Ligandı 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Mangan(III) asetatın 20 mL sıcak etil alkolde çözeltisi ilk çözeltiliye eklendi. Daha sonra 1,5 mmol sodyum perklorat 20 mL suda çözülerek karışıma eklendi. 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözelti oda sıcaklığına gelince üzerine K₂[Ni(CN)₄]'nin (1 mmol, 0.026g) 10 mL sudaki çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. [Mn(L4)(H₂O)]₂Ni(CN)₄[H₂O]₂ kompleksinin sentezi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: [Mn(L4)(H₂O)]₂Ni(CN)₄[H₂O]₂ Kompleksinin sentezi

2.4.5 Fe₂(L3)₂O Kompleksinin Sentezi

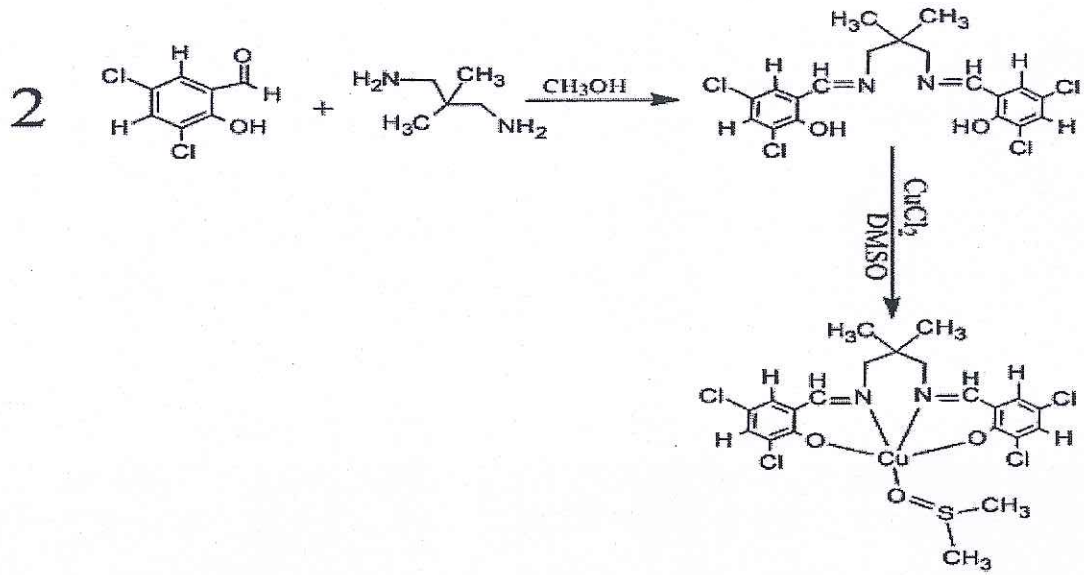
1 mmol L3 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Demir(III) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. Fe₂(L3)₂O kompleksinin sentezi Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12: Fe₂(L3)₂O Kompleksinin sentezi

2.4.6 CuL5DMSO Kompleksinin Sentezi

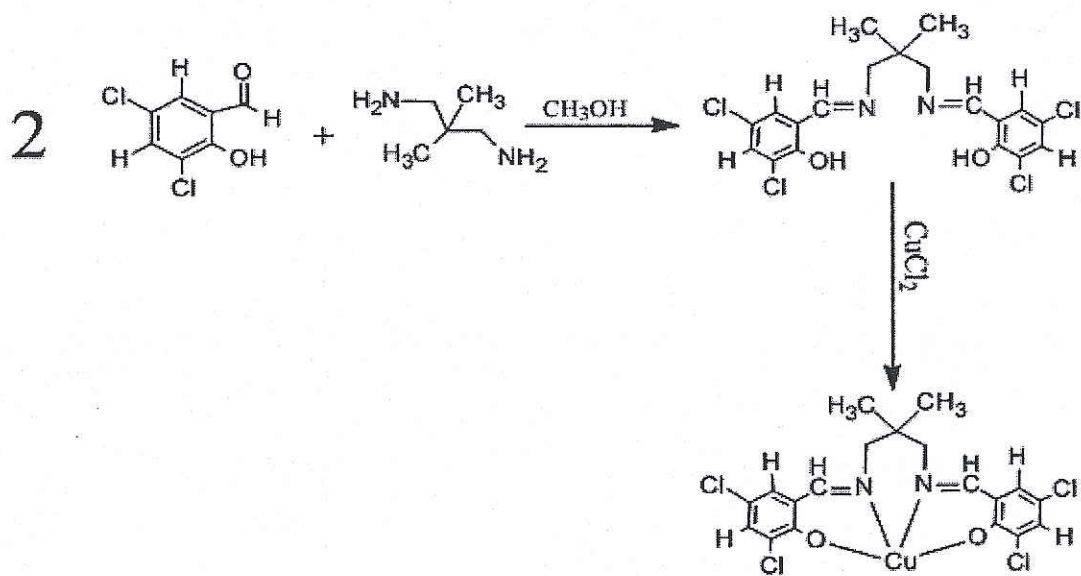
1 mmol L5 ligand 5 mL sıcak DMSO'da çözülür, 1 mmol Bakır (II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklenir. Daha sonra oluşan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılır. Birkaçgün sonra kristalimsi-toz madde çökmeye başlar. Çöken madde süzülür ve açık havada kurutulur. CuL5DMSO kompleksinin sentezi Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13: CuL5DMSO Kompleksinin sentezi

2.4.7 CuL5 Kompleksinin Sentezi

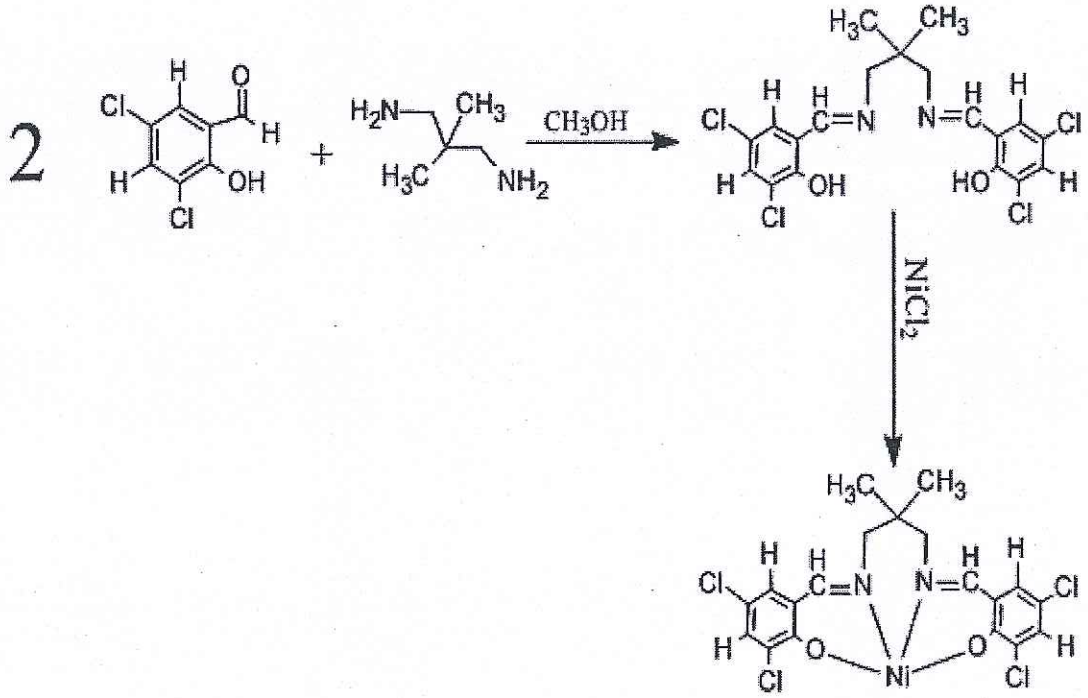
1 mmol L5 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Bakır(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CuL5 kompleksinin sentezi Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14: CuL5 Kompleksinin sentezi

2.4.8 NiL5 Kompleksinin Sentezi

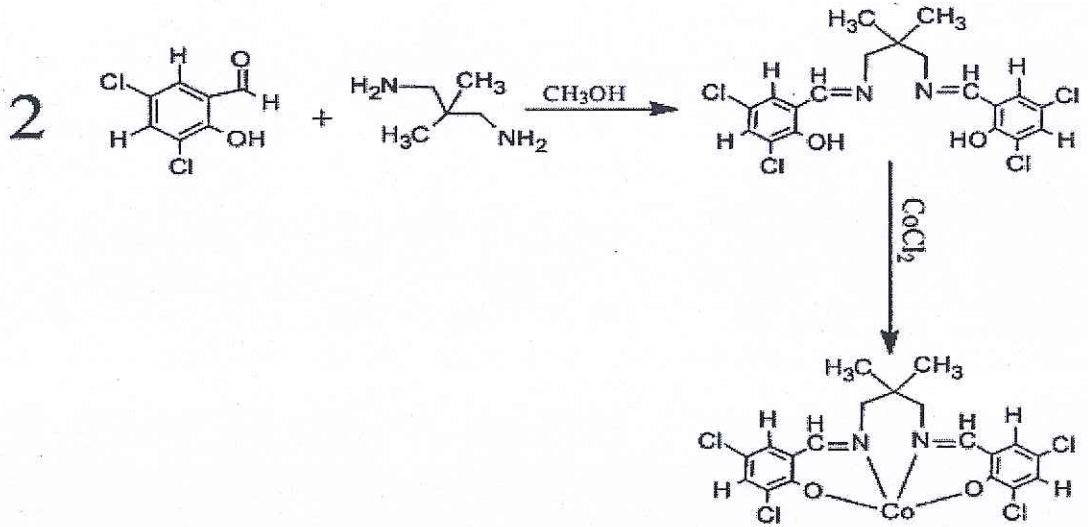
1 mmol L5 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Nikel(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. NiL5 kompleksinin sentezi Şekil 2.15’de verilmiştir.



Şekil 2.15: NiL5 Kompleksinin sentezi

2.4.9 CoL5 Kompleksinin Sentezi

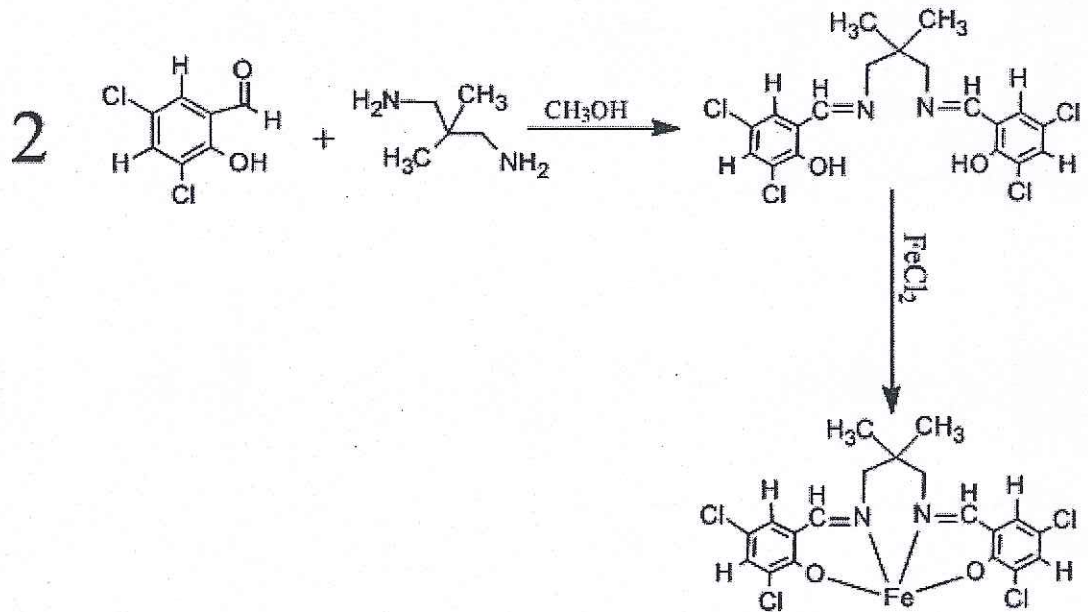
1 mmol L5 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Kobalt(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CoL5 kompleksinin sentezi Şekil 2.16’da verilmiştir.



Şekil 2.16: CoL5 Kompleksinin sentezi

2.4.10 FeL5 Kompleksinin Sentezi

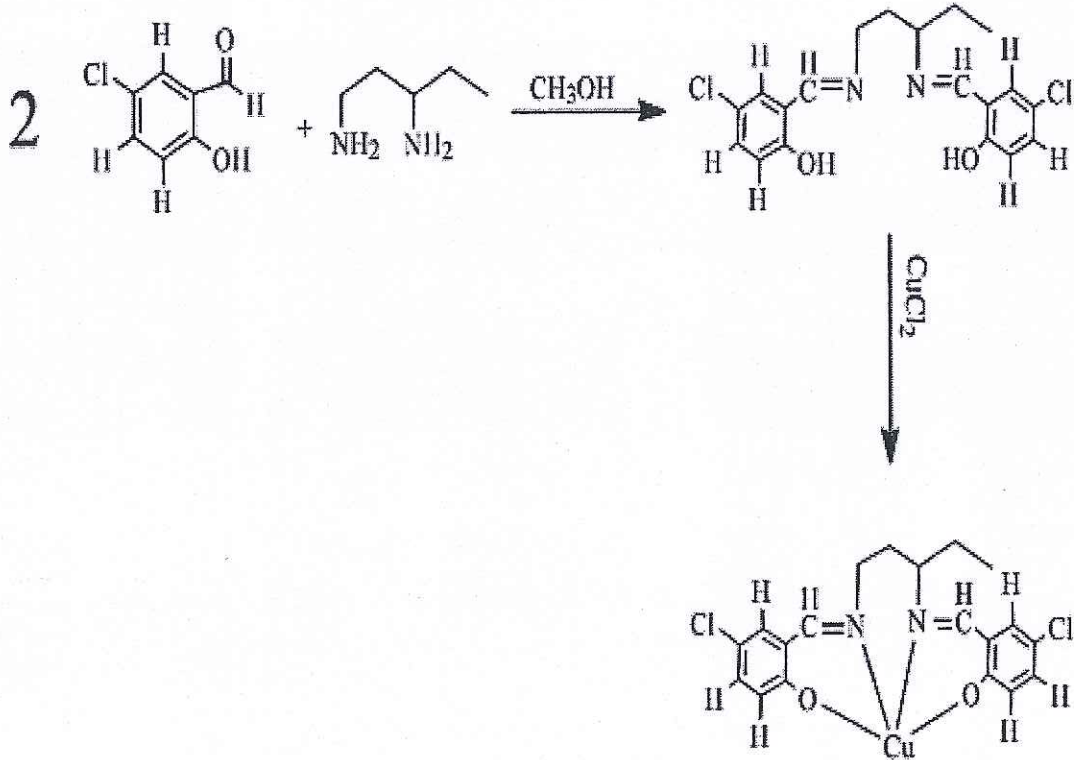
1 mmol L5 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Demir(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. FeL5 kompleksinin sentezi Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17: FeL5 Kompleksinin sentezi

2.4.11 CuL6 Kompleksinin Sentezi

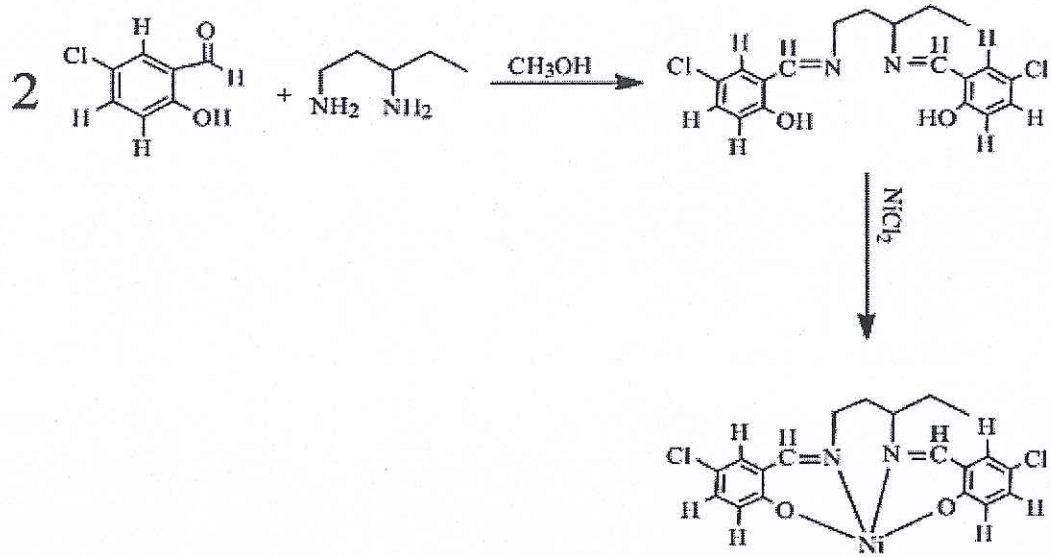
1 mmol L6 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Bakır(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CuL6 kompleksinin sentezi Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18: CuL6 Kompleksinin sentezi

2.4.12 NiL6 Kompleksinin Sentezi

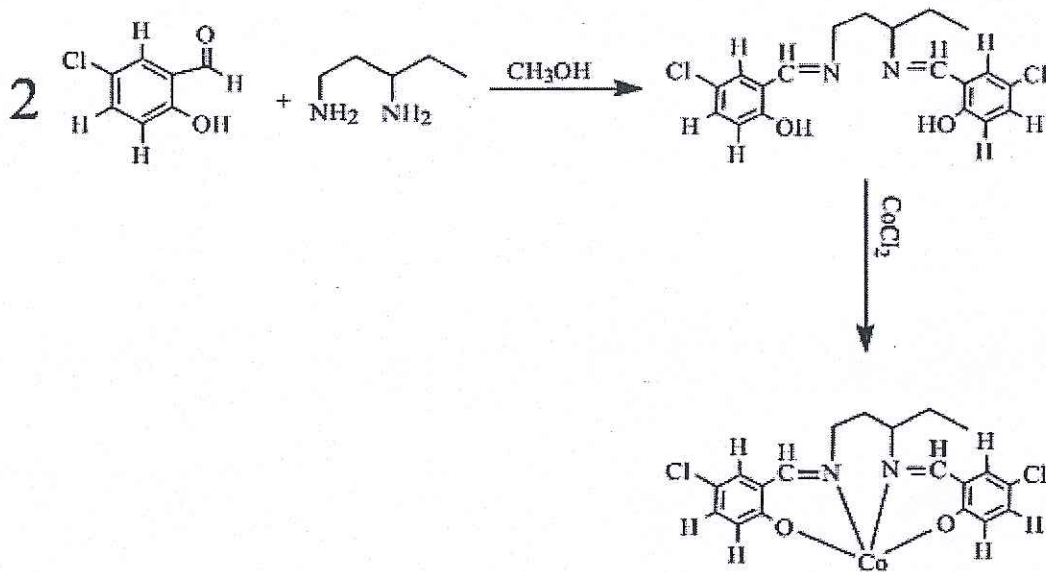
1 mmol L6 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Nikel(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. NiL6 kompleksinin sentezi Şekil 2.19'de verilmiştir.



Şekil 2.19: NiL6 Kompleksinin sentezi

2.4.13 CoL6 Kompleksinin Sentezi

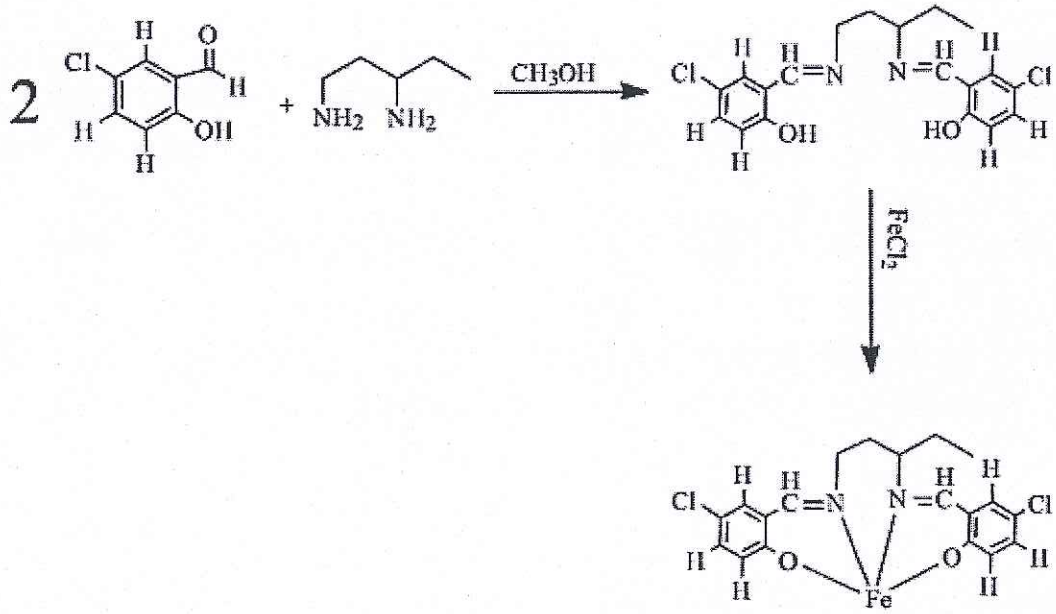
1 mmol L6 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Kobalt(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CoL6 kompleksinin sentezi Şekil 2.20’de verilmiştir.



Şekil 2.20: CoL6 Kompleksinin sentezi

2.4.14 FeL6 Kompleksinin Sentezi

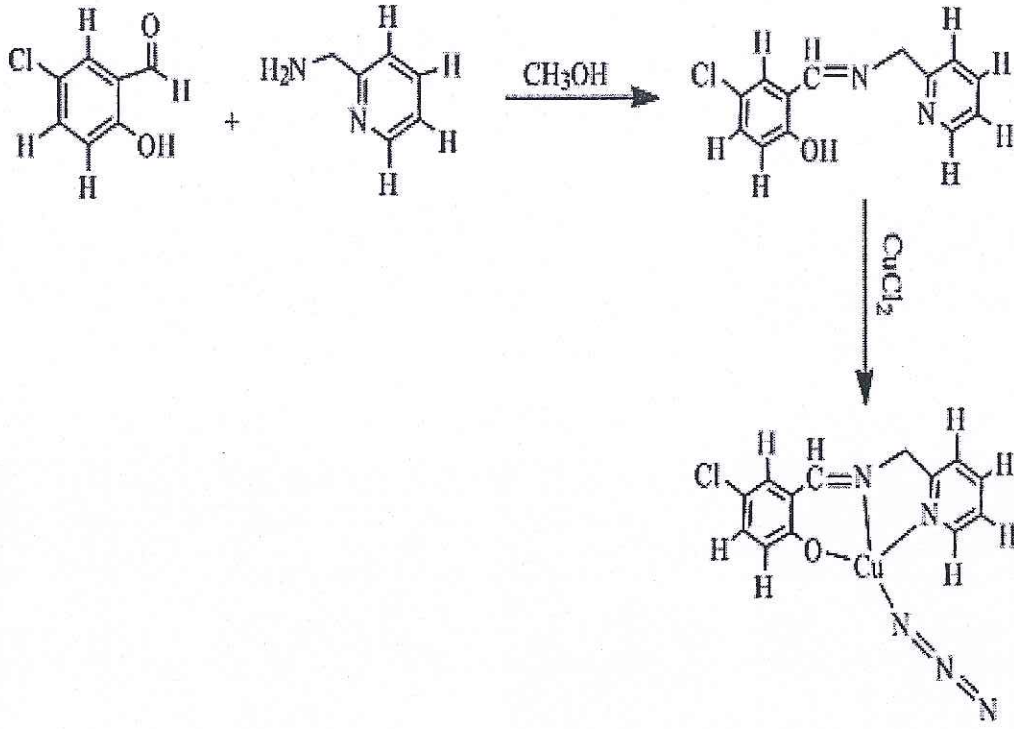
1 mmol L6 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Demir(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. FeL6 kompleksinin sentezi Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21: FeL6 Kompleksinin sentezi

2.4.15 CuL7N₃ Kompleksinin Sentezi

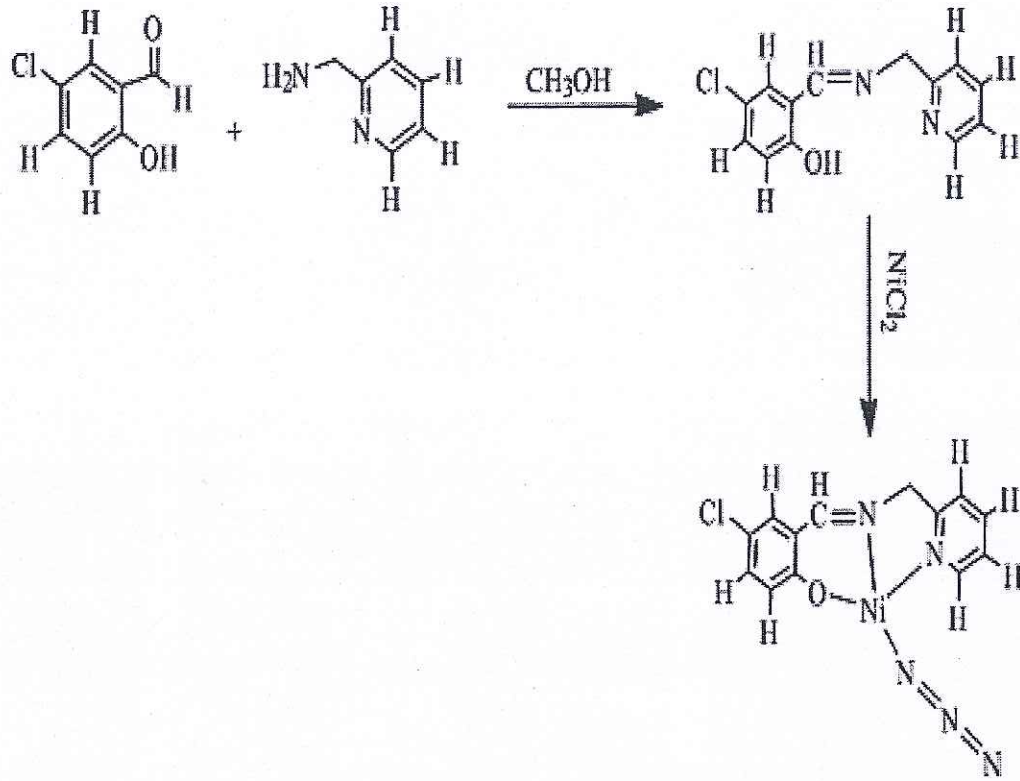
1 mmol L7 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Bakır(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına gelince 4 mmol, 0.260g NaN₃ 10 mL sulu çözeltisi üzerine eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CuL7N₃ kompleksinin sentezi Şekil 2.22’de verilmiştir.



Şekil 2.22: CuL7N₃ Kompleksinin sentezi

2.4.16 NiL7N₃ Kompleksinin Sentezi

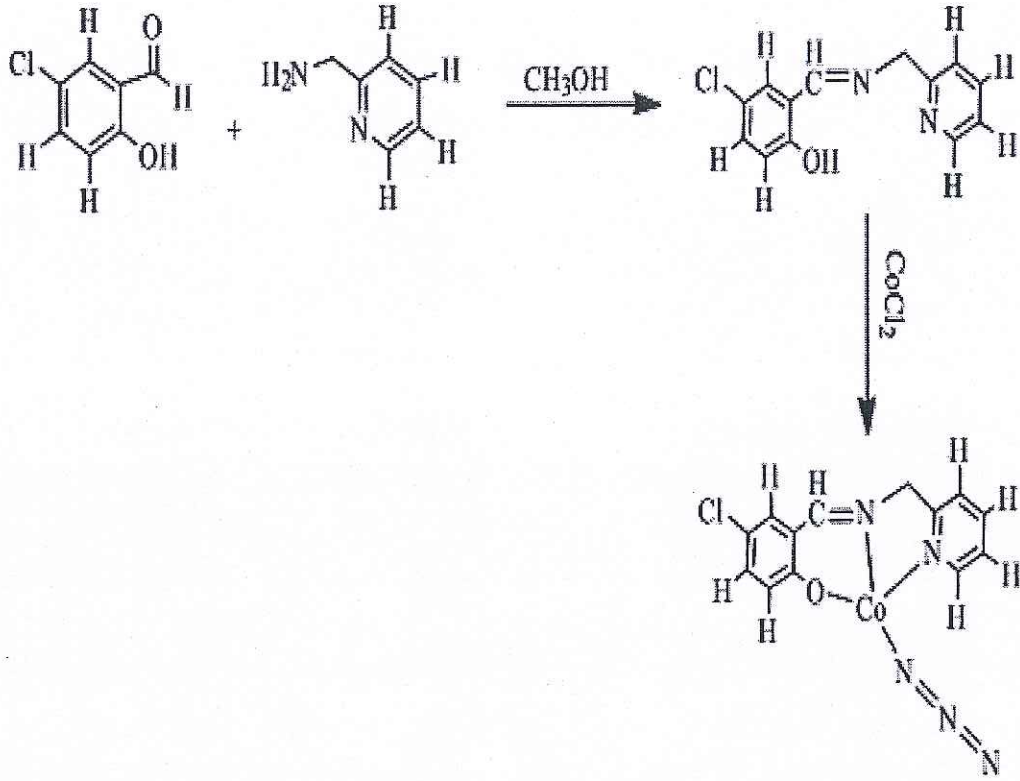
1 mmol L7 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Nikel(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına gelince 4 mmol, 0.260g NaN₃ 10 mL sulu çözeltisi üzerine eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. NiL7N₃ kompleksinin sentezi Şekil 2.23’de verilmiştir.



Şekil 2.23: NiL7N₃ Kompleksinin sentezi

2.4.17 CoL7N₃ Kompleksinin Sentezi

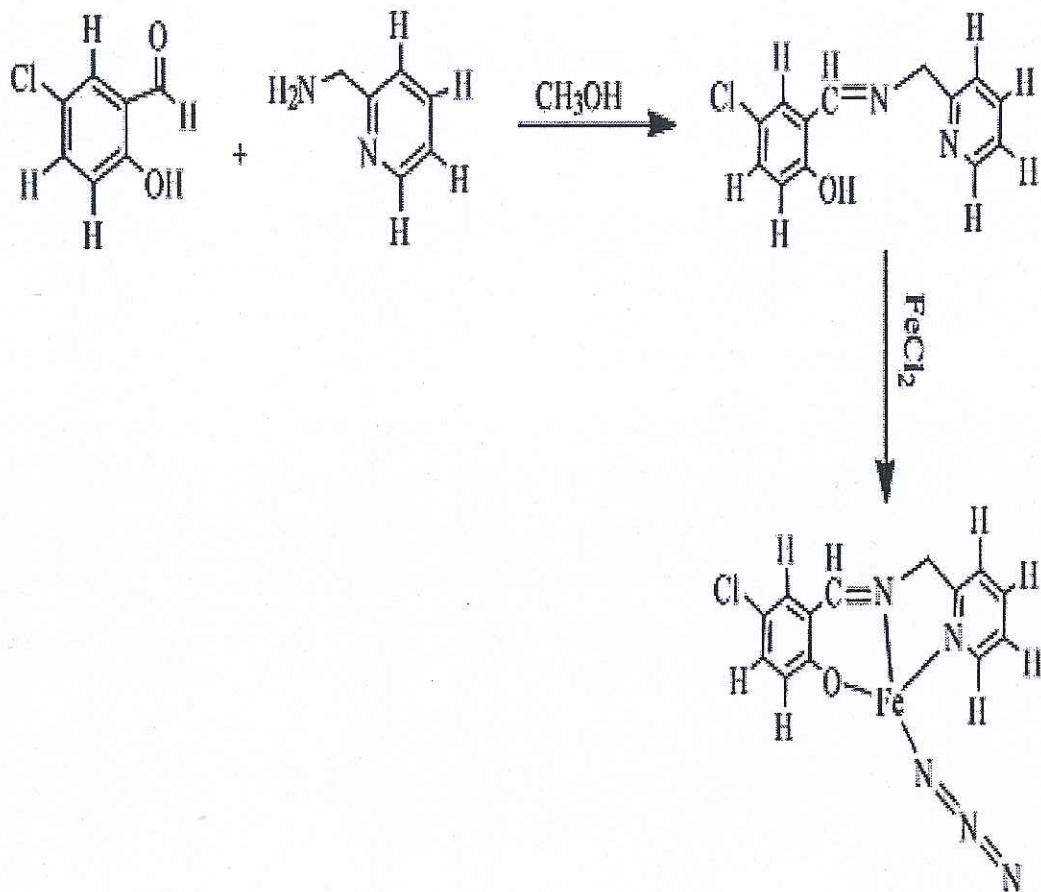
1 mmol L7 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Kobalt(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına gelince 4 mmol, 0.260g NaN₃ 10 mL sulu çözeltisi üzerine eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltili süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. CoL7N₃ kompleksinin sentezi Şekil 2.24'de verilmiştir.



Şekil 2.24: CoL7N₃ Kompleksinin sentezi

2.4.18 FeL7N₃ Kompleksinin Sentezi

1 mmol L7 ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözüldü. 1 mmol Demir(II) klorür 20 mL sıcak metil alkolde çözülür ve ilk çözeltiliye eklendi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra süzülerek oda sıcaklığında beklemeye bırakıldı. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına gelince 4 mmol, 0.260g NaN₃ 10 mL sulu çözeltisi üzerine eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözelti süzülerek oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakıldı. Birkaç gün sonra çöken kristal madde süzülerek havada kurutuldu. FeL7N₃ kompleksinin sentezi Şekil 2.25'de verilmiştir.



Şekil 2.25: FeL7N₃ Kompleksinin sentezi

3. BULGULAR

3.1 Elementel Analiz

Sentezlenen ligandların verimleri, erime noktaları ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.1’de verildi.

Tablo 3.1: Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları

Ligand	Erime Noktası (°C)	Verim (%)	Molekül Kütlesi (g/mol)	Element Analizi Hesaplanan (Bulunan) %			
				C	H	N	Cl
L1	95	80	370.19	59.95 (68.09)	7.0 (7.07)	7.48 (7.56)	---
L2	92-94	80	370.19	59.95 (68.09)	7.0 (7.07)	7.48 (7.56)	---
L3	130	78	378.09	60.0 (60.17)	5.13 (5.32)	7.21 (7.39)	17.94 (18.69)
L4	140-142	75	364.07	58.04 (59.19)	4.11 (4.97)	7.24 (7.67)	18.89 (19.41)
L5	129-133	79	446.01	48.98 (50.92)	3.95 (4.05)	6.10 (6.25)	31.24 (31.64)
L6	92-94	76	378.09	60.07 (60.17)	5.17 (5.32)	7.23 (7.39)	18.55 (18.69)
L7	69-70	72	246.06	63.18 (63.29)	4.12 (4.49)	11.1 (11.36)	13.89 (14.37)

Sentezlenen ligandların elementel analizlerine bakıldığında (Tablo 3.1) hesaplanan sonuçlar ile bulunan sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Sentezlenen komplekslerin, verimleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 3.2’de görülmektedir. Tek kristal X-Ray sonuçları bulunan komplekslerin elementel analizleri alınmamıştır

Tablo 3.2: Sentezlenen komplekslerin, elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Verim (%)	Molekül Kütlesi (g/mol)	Element Analizi Hesaplanan (Bulunan) %			
			C	H	N	Cl
NiL5	67	501,93	44.98 (45.20)	2.95 (3.19)	5.3 (5.55)	26.95 (28.09)
CoL5	75	502,93	44.90 (45.18)	3.02 (3.19)	5.32 (5.55)	27.12 (28.08)
FeL5	73	499,93	45.10 (45.46)	3.3 (3.21)	5.4 (5.58)	28.0 (28.25)
NiL6	78	434,01	52.1 (52.35)	4.09 (4.16)	6.31 (6.43)	16.03 (16.26)
CoL6	77	435,01	52.27 (52.32)	4.1 (4.16)	6.1 (6.42)	16.07 (16.26)
FeL6	78	432,01	52.3 (52.69)	4.02 (4.19)	6.40 (6.47)	16.30 (16.37)
NiL7N ₃	76	344,99	44.77 (45.08)	2.52 (2.91)	19.78 (20.22)	10.19 (10.23)
CoL7N ₃	79	345,99	44.84 (45.04)	3.12 (2.91)	19.98 (20.20)	10.25 (10.23)
FeL7N ₃	74	342,99	44.69 (45.45)	3.09 (2.93)	19.46 (20.39)	10.15 (10.32)

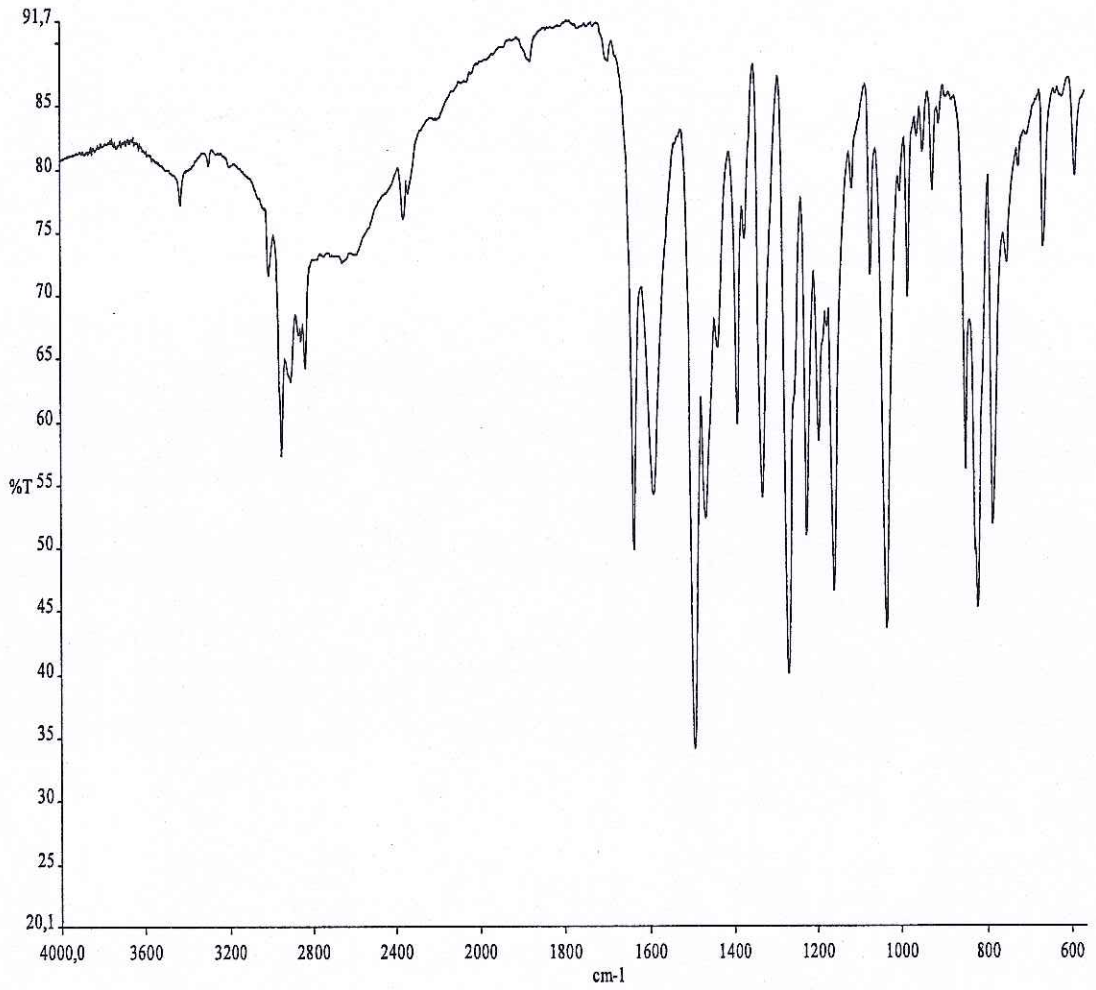
Sentezlenen komplekslerin elementel analizlerine bakıldığında (Tablo 3.2) hesaplanan değerler ile bulunan değerler uyumaktadır.

3.2 Infrared (IR) Spektrumları

3.2.1 Ligandların FT-IR Spektrumları

Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları 600-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve komplekslerin yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır

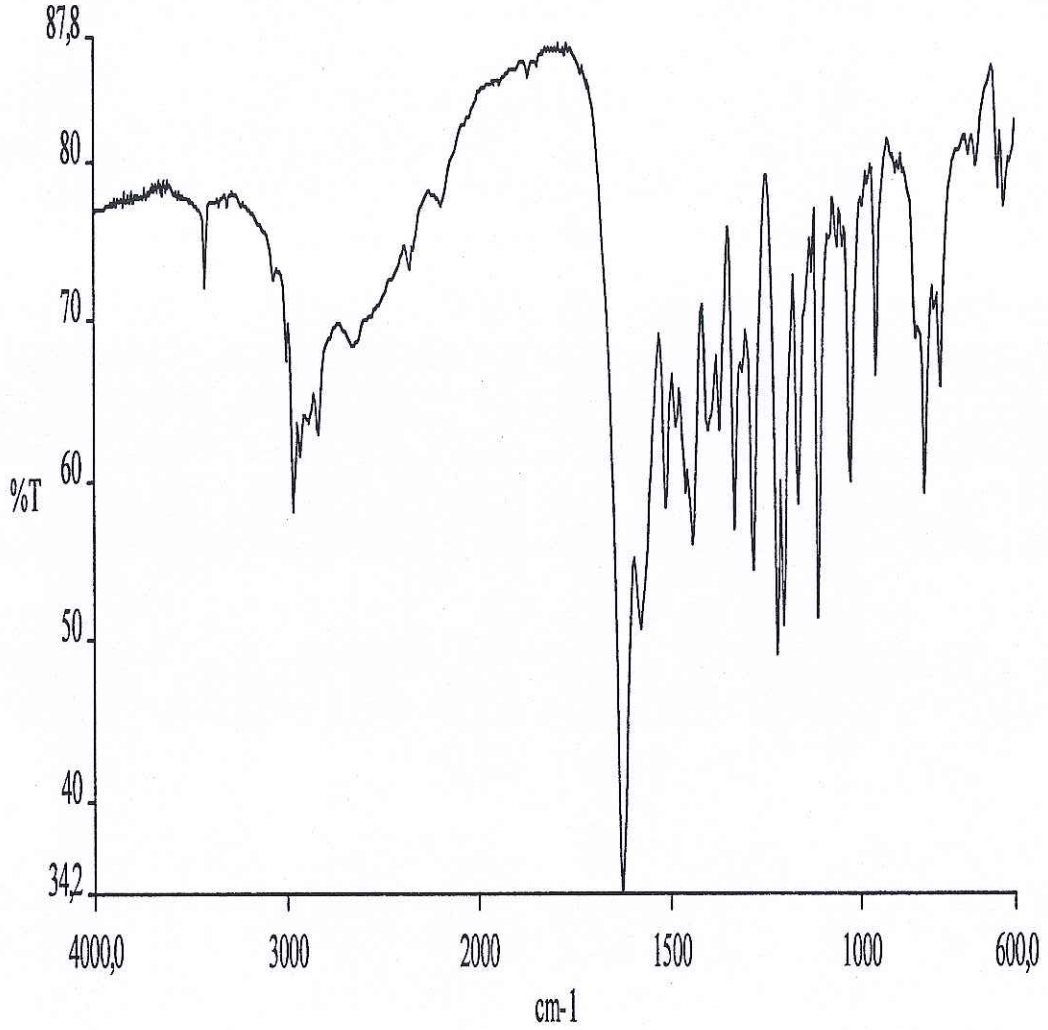
3.2.1.1 L1 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.1: L1 Ligandının FT-IR spektrumu

L1'e ait IR spektrumunda, 2949 ve 2834 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik alifatik -C-H gerilimlerine karşılık gelmektedir. Aromatik C-H gerilim titreşimi ise 3009 cm^{-1} 'de zayıf şiddette bir pik olarak görülmektedir. Ligandın spesifik -C=N gerilim titreşimi ve aromatik -C-O gerilim titreşimi sırasıyla 1637 ve 1226 cm^{-1} 'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir.

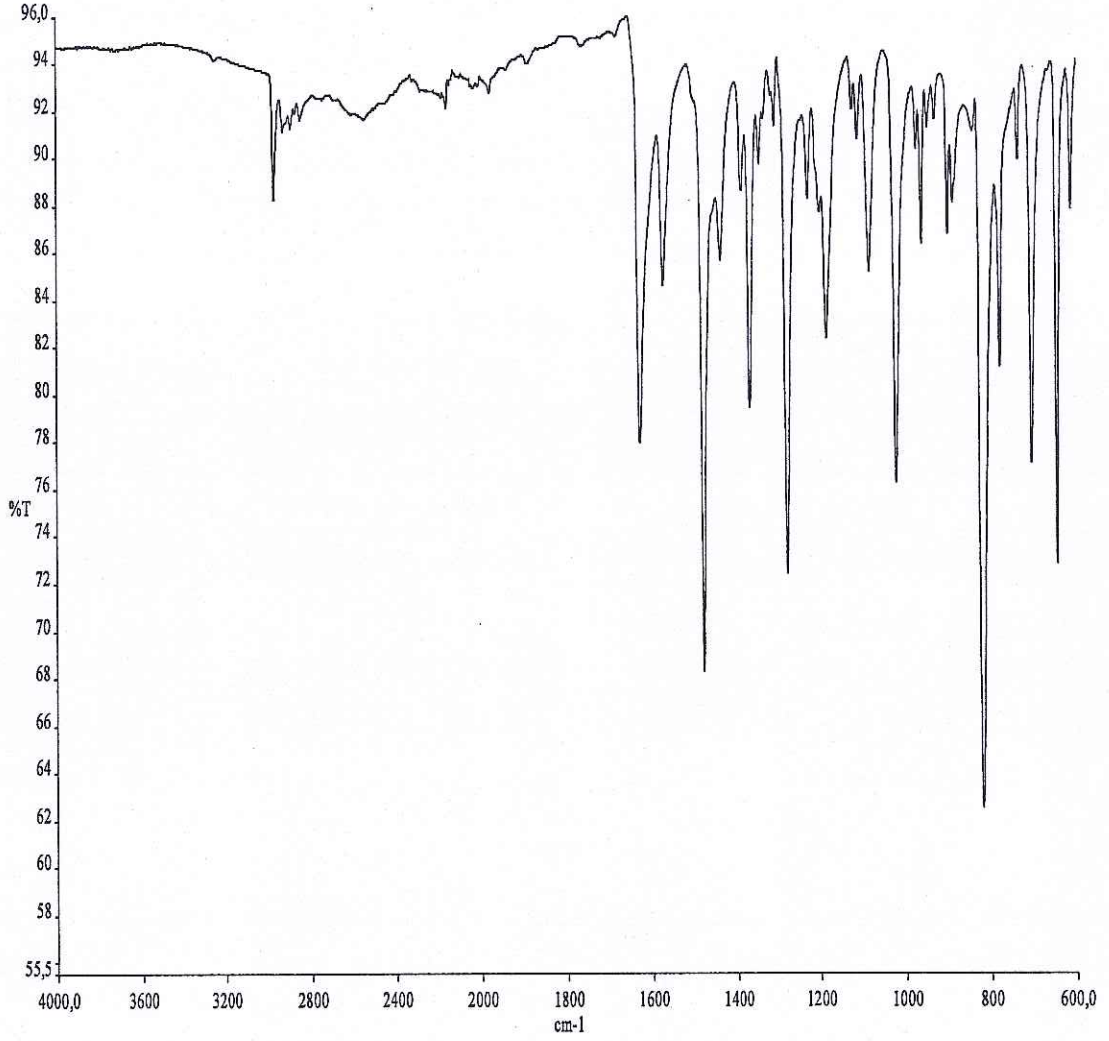
3.2.1.2 L2 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.2: L2 Ligandının FT-IR spektrumu

L2'ye ait IR spektrumunda, Schiff bazlarının karakteristik $-C=N$ gerilim titreşimi 1627 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir. 2968 ve 2837 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik alifatik $-C-H$ gerilimlerine karşılık gelmektedir. Ligandın aromatik $-C-O$ gerilim titreşimi 1223 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olarak görülmektedir.

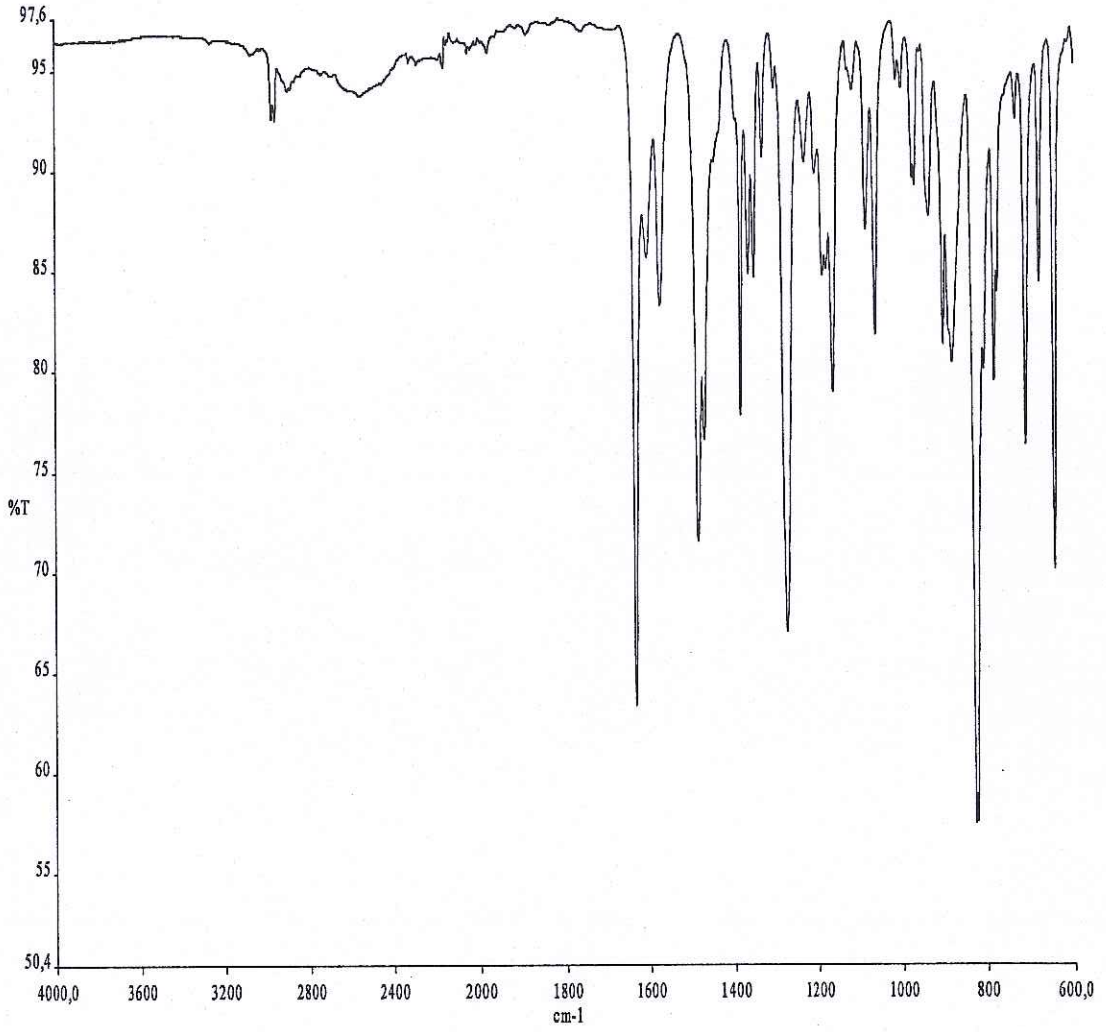
3.2.1.3 L3 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.3: L3 Ligandının FT-IR spektrumu

L3'e ait IR spektrumda, 2971 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pik alifatik -C-H gerilimine karşılık gelmektedir. Ligandın spesifik -C=N gerilim titreşimi ve aromatik -C-O gerilim titreşimi sırasıyla 1628 ve 1229 cm^{-1} 'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir.

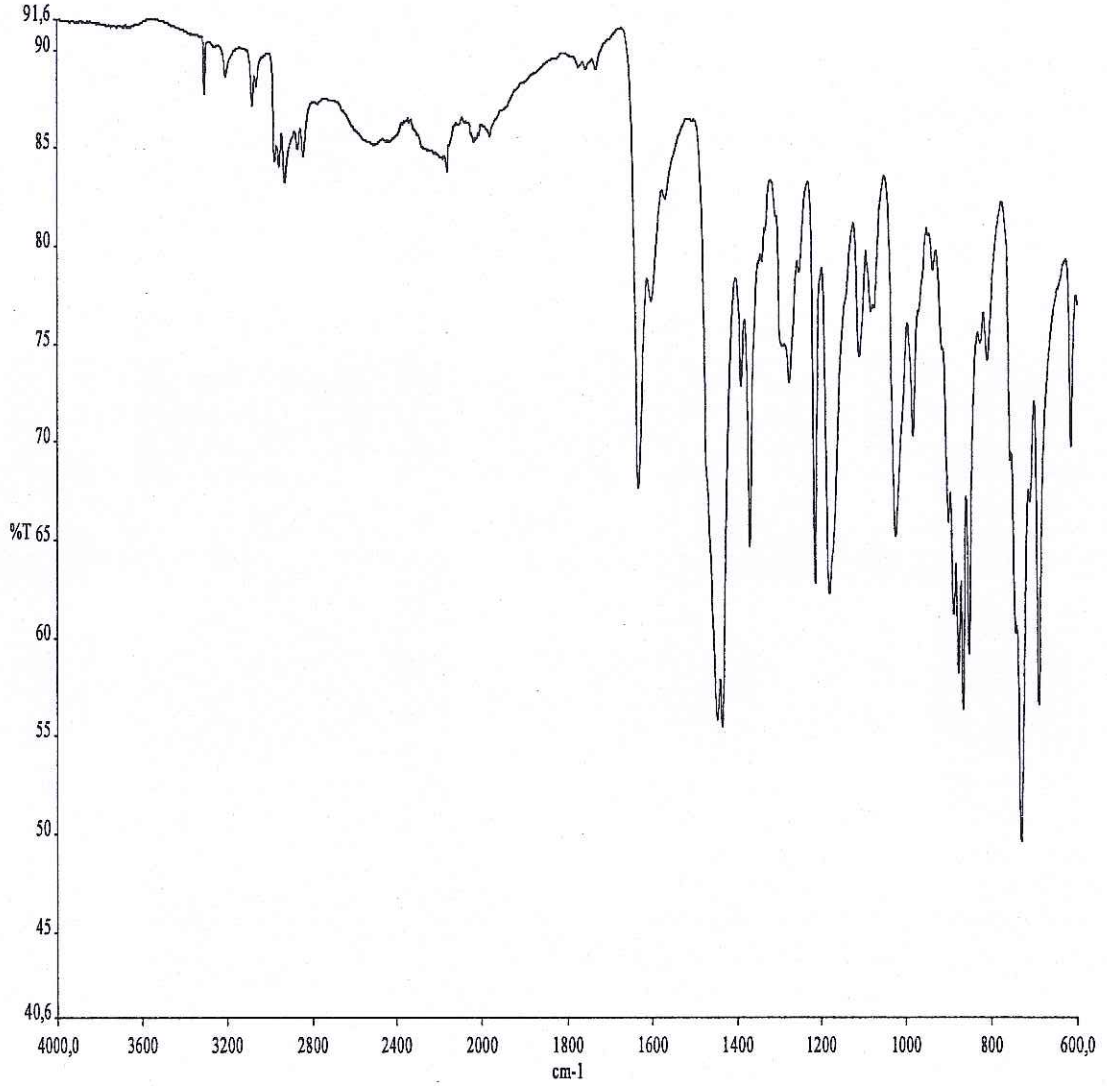
3.2.1.4 L4 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.4: L4 Ligandının FT-IR spektrumu

L4'e ait IR spektrumunda, 2961 cm⁻¹'de gözlenen orta şiddetteki pik alifatik -C-H gerilimine karşılık gelmektedir. Ligandın spesifik -C=N gerilim titreşimi ve aromatik -C-O gerilim titreşimi sırasıyla 1632 ve 1234 cm⁻¹'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir.

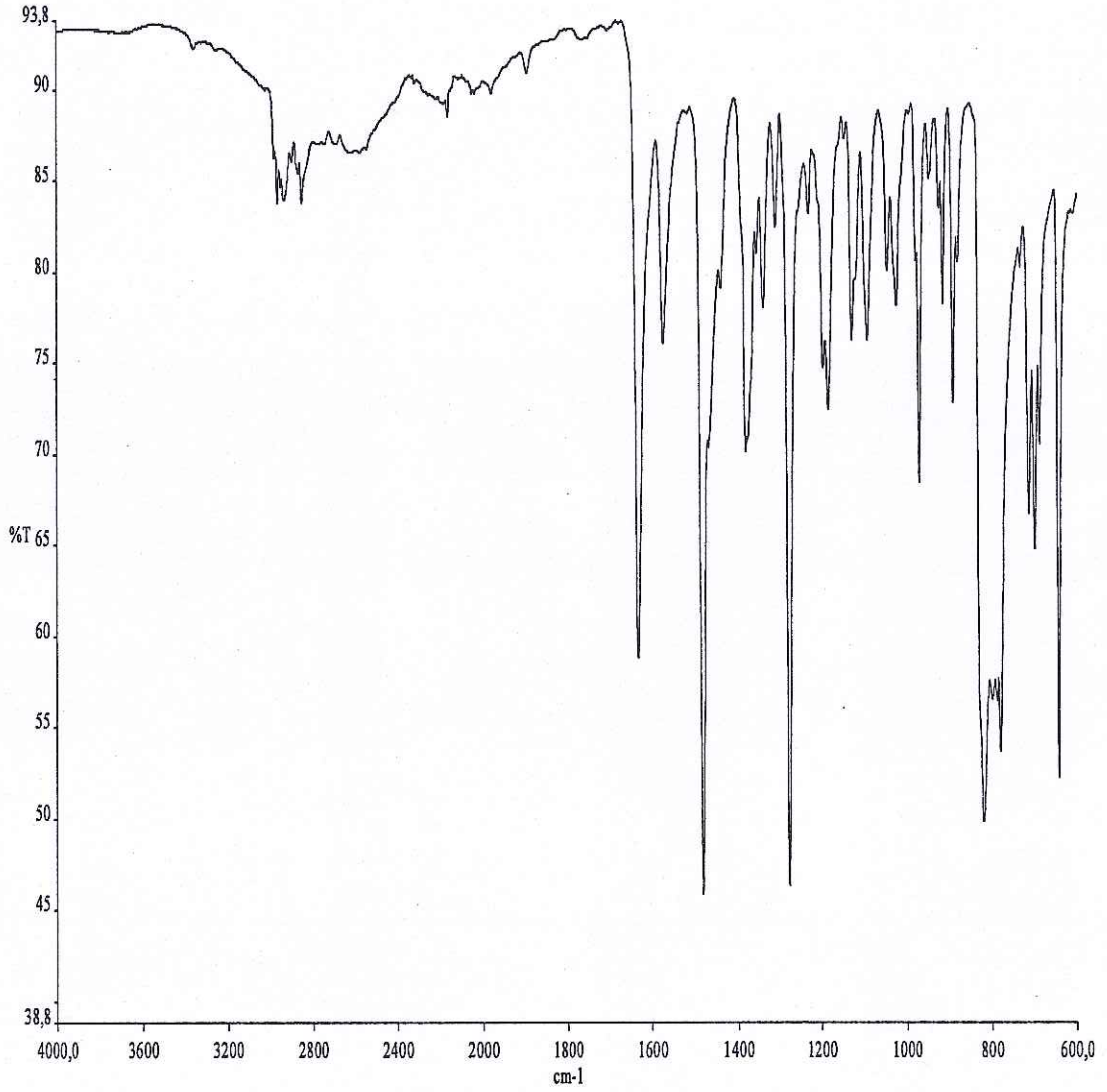
3.2.1.5 L5 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.5: L5 Ligandının FT-IR spektrumu

L5'e ait IR spektrumunda, ligandın spesifik $-C=N$ gerilim titreşimi ve aromatik $-C-O$ gerilim titreşimi sırasıyla 1632 ve 1214 cm^{-1} 'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir. 2926 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pik alifatik $-C-H$ gerilimine karşılık gelmektedir. Aromatik $C-H$ gerilim titreşimi ise 3082 cm^{-1} 'de zayıf şiddette bir pik olarak görülmektedir.

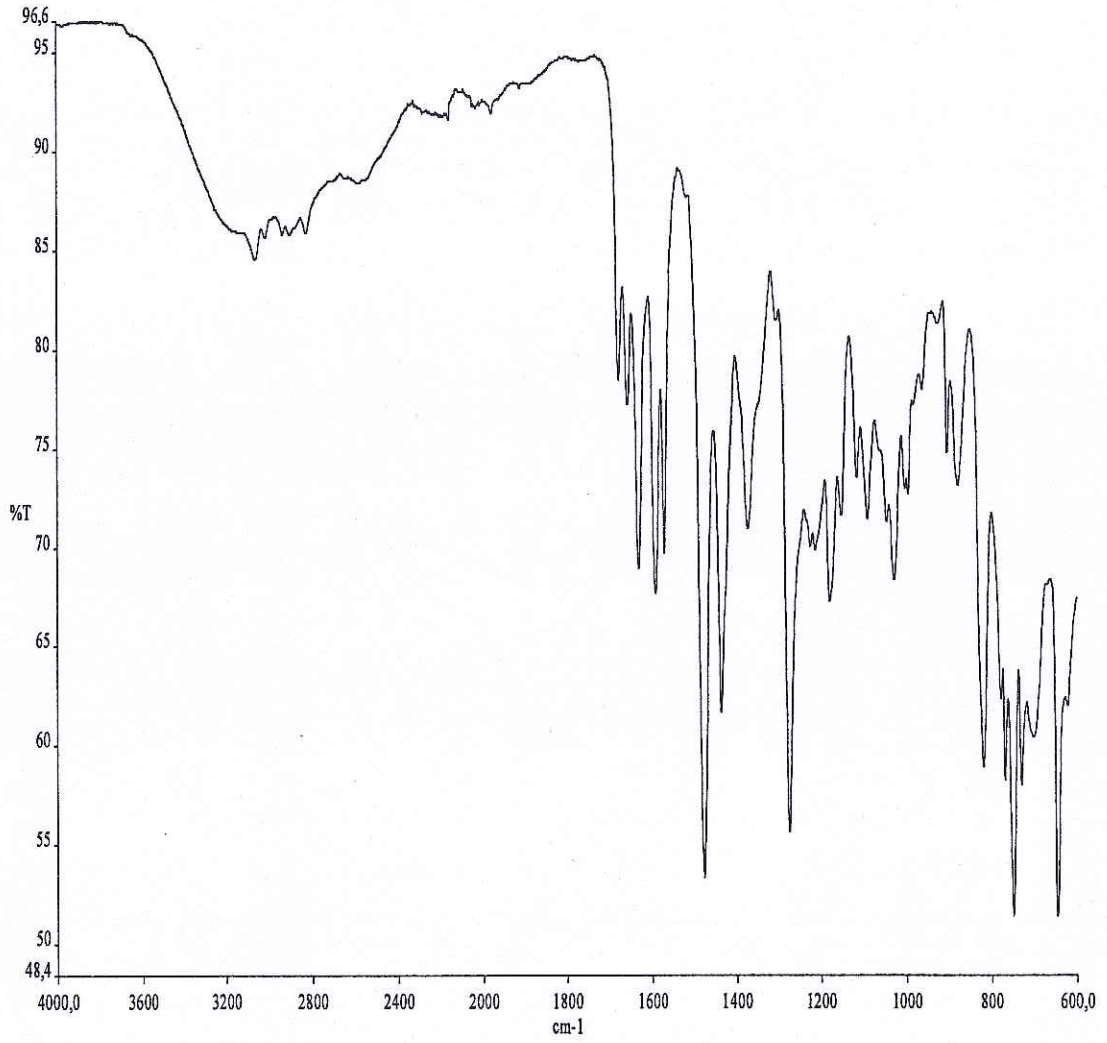
3.2.1.6 L6 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.6: L6 Ligandının FT-IR spektrumu

L6'ya ait IR spektrumda, 2964 ve 2851 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik alifatik -C-H gerilimlerine karşılık gelmektedir. Ligandın spesifik -C=N gerilim titreşimi ve aromatik -C-O gerilim titreşimi sırasıyla 1632 ve 1232 cm^{-1} 'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir

3.2.1.7 L7 Ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.7: L7 Ligandının FT-IR spektrumu

L7'ye ait IR spektrumunda, 3060 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pik aromatik -C-H gerilimlerine karşılık gelmektedir. Ligandın (imin) -C=N gerilim titreşimi ve piridin halkasında bulunan -C=N gerilim titreşimi sırasıyla 1630 ve 1591 cm^{-1} 'de şiddetli birer pik olarak görülmektedir.

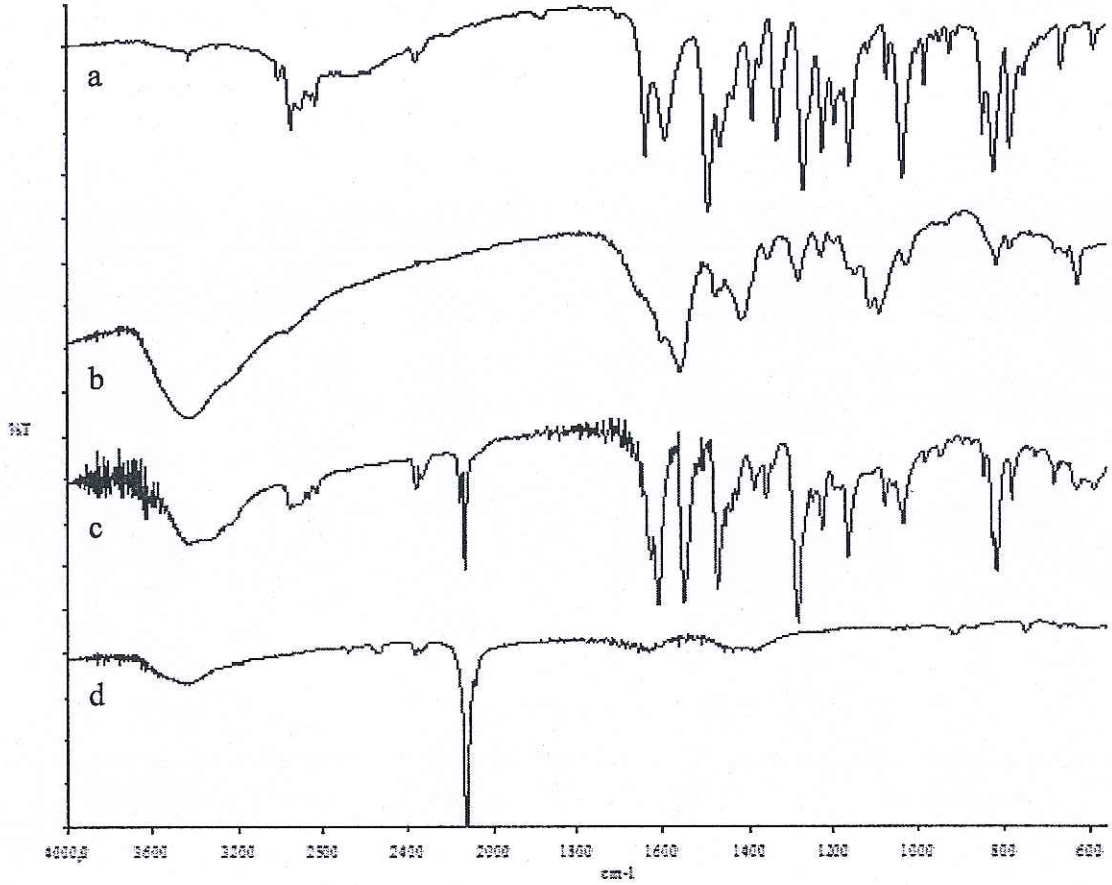
Tablo 3. 3: Sentezlenen ligandların IR spektrumunda gözlenen gerilme titreşimleri

Ligand	ν (C-H) gerilmesi (aromatik) cm^{-1}	ν (C-H) gerilmesi (alifatik) cm^{-1}	ν (C-O) gerilmesi (aromatik) cm^{-1}	ν (C=N) gerilmesi cm^{-1}
L1	3009	2949-2834	1226	1637
L2	3003	2968-2837	1223	1627
L3	---	2971	1229	1628
L4	---	2961	1234	1632
L5	3082	2926	1214	1632
L6	---	2964-2851	1232	1632
L7	3060		1213	1630

Schiff bazlarının IR spektrumunda -C=N ve fenil halkasına bağlı olan orto -O-H gruplarına ait olan karakteristik titreşimlerdir. Bu titreşimlerden azometin titreşiminin frekansı $1620-1640 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kuvvetli bir pik olarak verir, ayrıca fenil halkasına bağlı olan ortohidroksi grubu ile azometin grupları arasında oluşan hidrojen bağı -O-H gerilme frekansını daha düşük dalga boylarına kaydırabildiği gibi bazen de gözlenemeyebilir.

3.2.2 Komplekslerin FT-IR Spektrumları

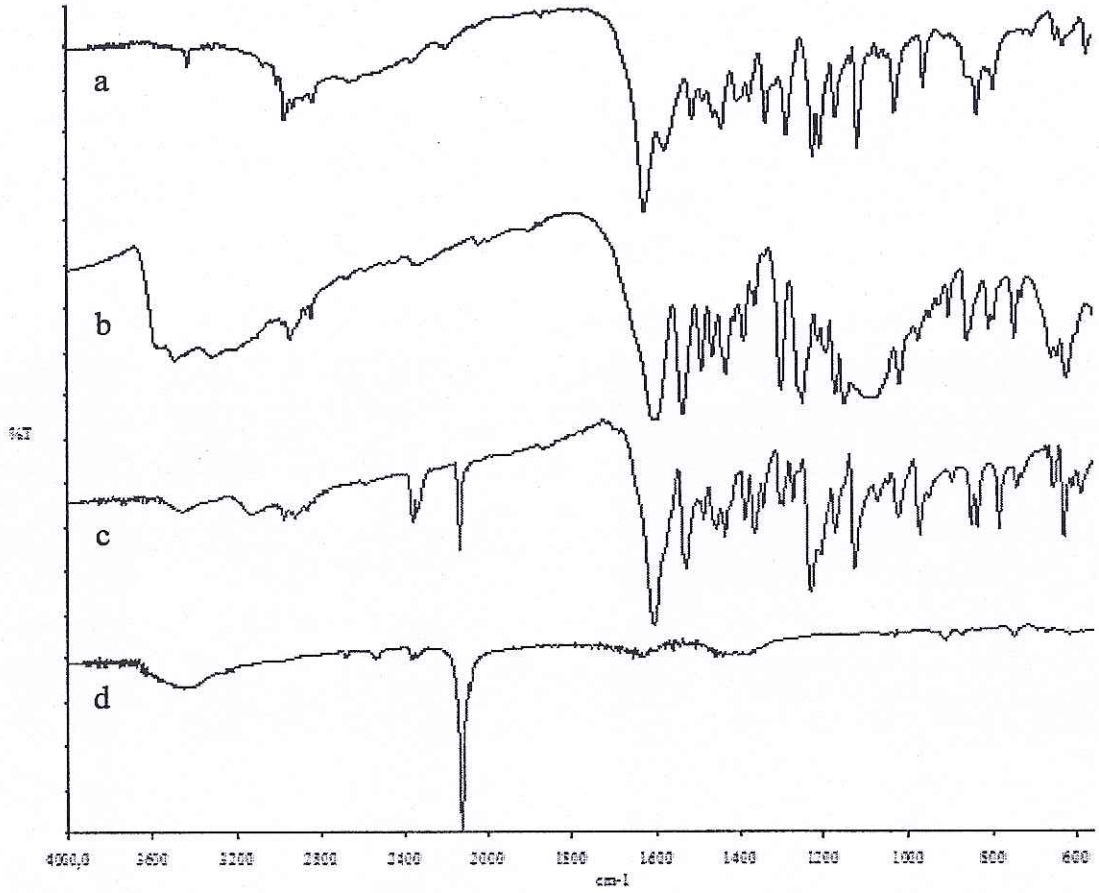
3.2.2.1 $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.8: a) L1, b) MnL1, c) $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, d) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ FT-IR spektrumu

CN köprülü $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin spektrumu sırasıyla L1 ligandı ve MnL1 kompleksinin spektrumları ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1637 cm^{-1} 'de görülen pikin, komplekslerde daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir. ML1 kompleksinde bu pikin 1605 cm^{-1} 'e, $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde 1607 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ spektrumunda CN (üçlü bağ) titreşiminden kaynaklanan 2121 cm^{-1} 'de görülen pikin, $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde 2128 cm^{-1} 'de ikili pik olarak görülmektedir

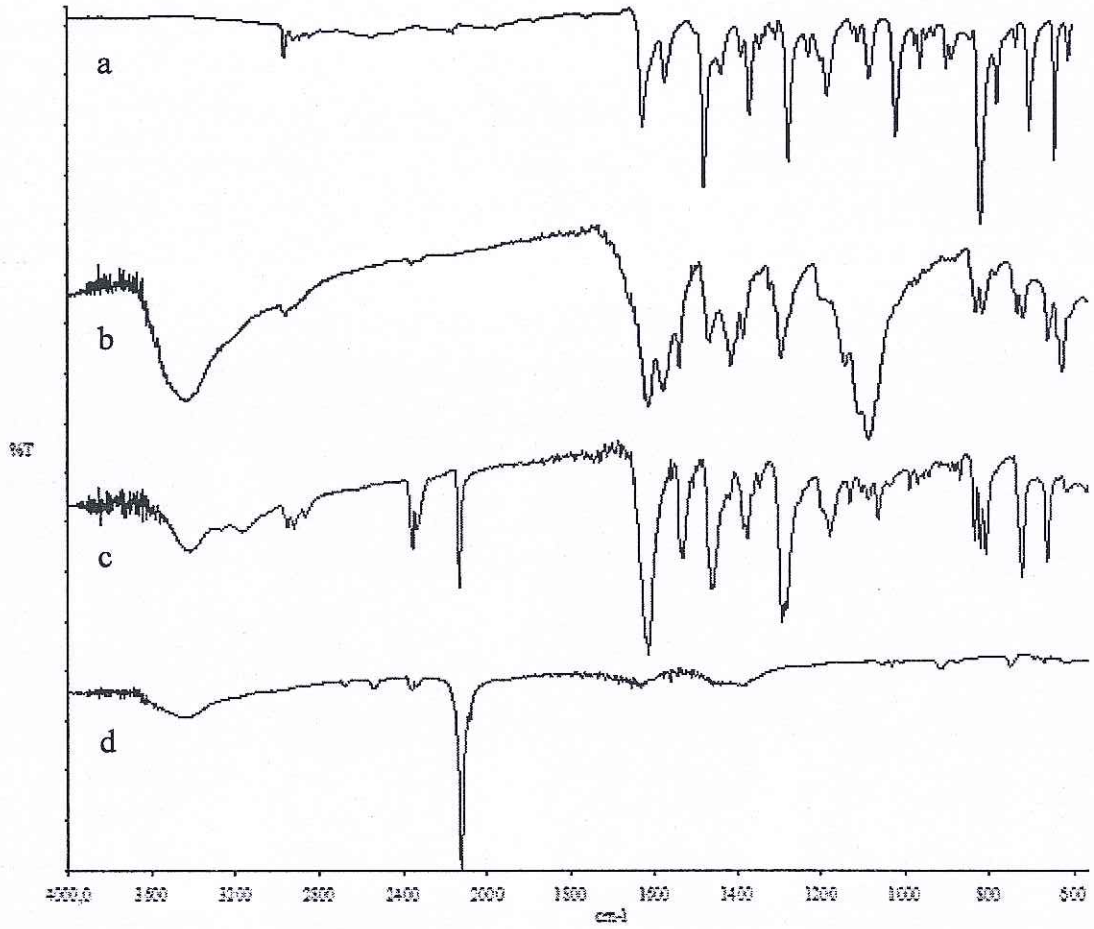
3.2.2.2 $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.9: a) L2, b) MnL2, c) $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, d) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ FT-IR spektrumu

CN⁻ Köprülü $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinin spektrumu sırasıyla L2 ligandı ve MnL2 kompleksinin spektrumları ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1627 cm^{-1} 'de görülen pikin, komplekslerde daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir. ML2 kompleksinde bu pikin 1600 cm^{-1} 'e, $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde 1604 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ spektrumunda CN (üçlü bağ) titreşiminden kaynaklanan 2121 cm^{-1} 'de görülen pikin, $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksinde 2136 cm^{-1} 'de görülmektedir.

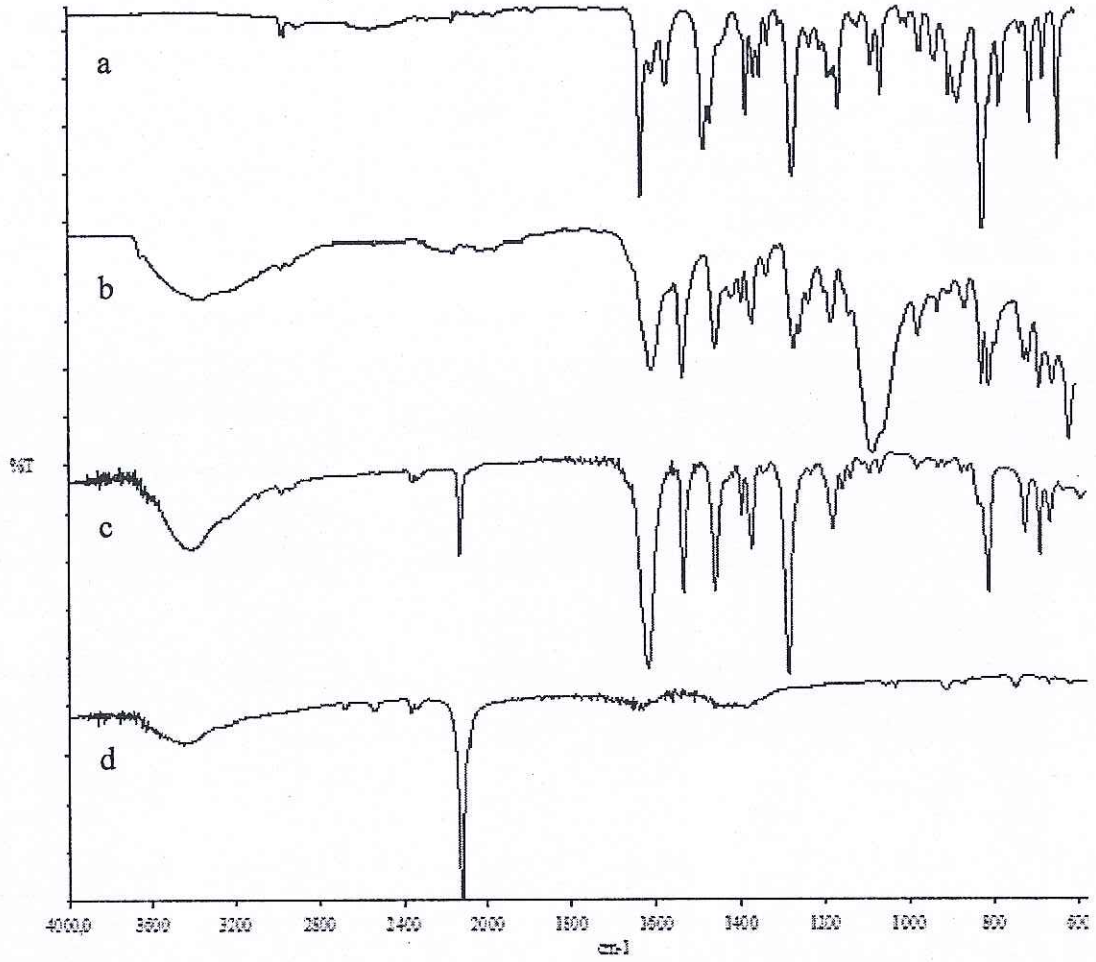
3.2.2.3 [Mn(L3)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.10: a) L3, b) MnL3, c) [Mn(L3)(H₂O)]₂Ni(CN)₄, d) K₂[Ni(CN)₄] FT-IR spektrumu

CN Köprülü [Mn(L3)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ kompleksinin spektrumu sırasıyla L3 ligandı ve MnL3 kompleksinin spektrumları ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1628 cm⁻¹'de görülen pikin, komplekslerde daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir. ML3 kompleksinde bu pikin 1613 cm⁻¹'e, [Mn(L3)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ kompleksinde 1614 cm⁻¹'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. K₂[Ni(CN)₄] spektrumunda CN (üçlü bağ) titreşiminden kaynaklanan 2121 cm⁻¹'de görülen pikin, [Mn(L3)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ kompleksinde 2134 cm⁻¹'de görülmektedir.

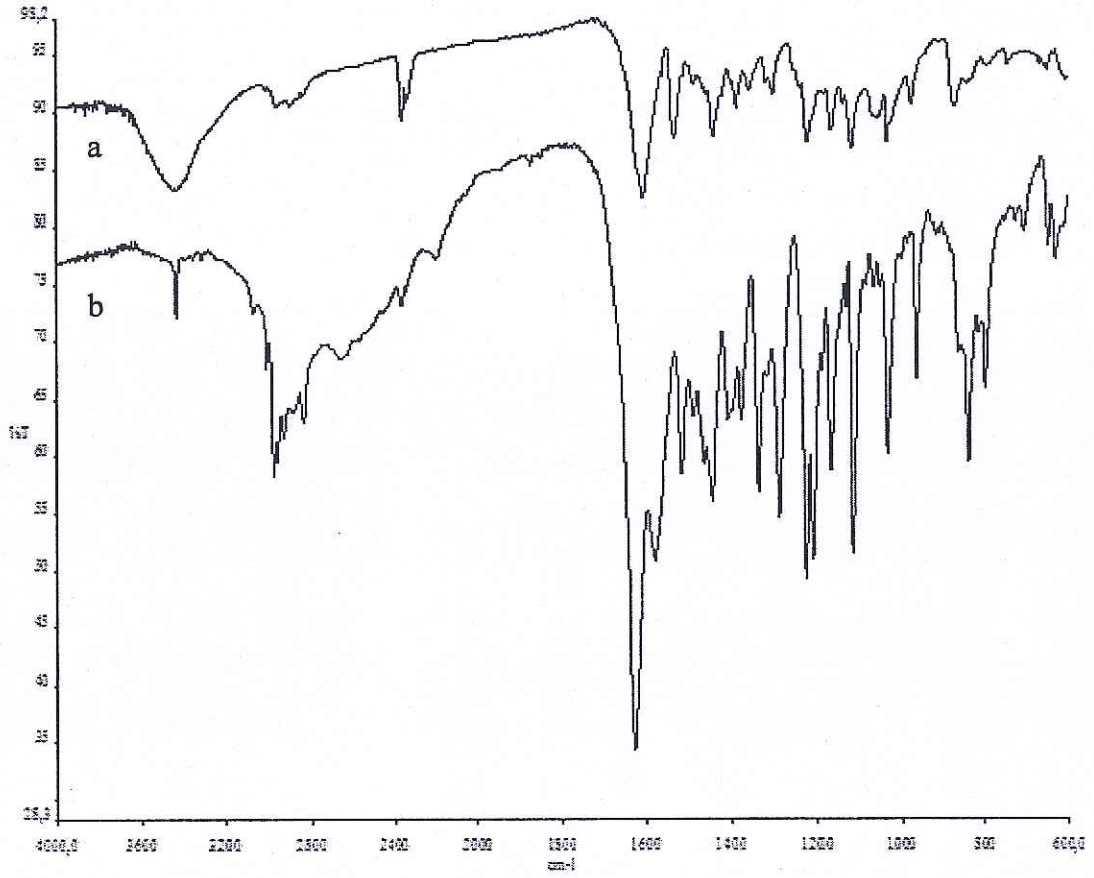
3.2.2.4 $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.11: a) L4, b) MnL4, c) $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$, d) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, FT-IR spektrumu

CN^- köprülü $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ kompleksinin spektrumu L4 ligandının spektrumu ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, komplekste daha düşük frekansa, 1604 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ spektrumunda CN (üçlü bağ) titreşiminden kaynaklanan 2121 cm^{-1} 'de görülen pikin, $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ kompleksinde 2129 cm^{-1} 'de görülmektedir.

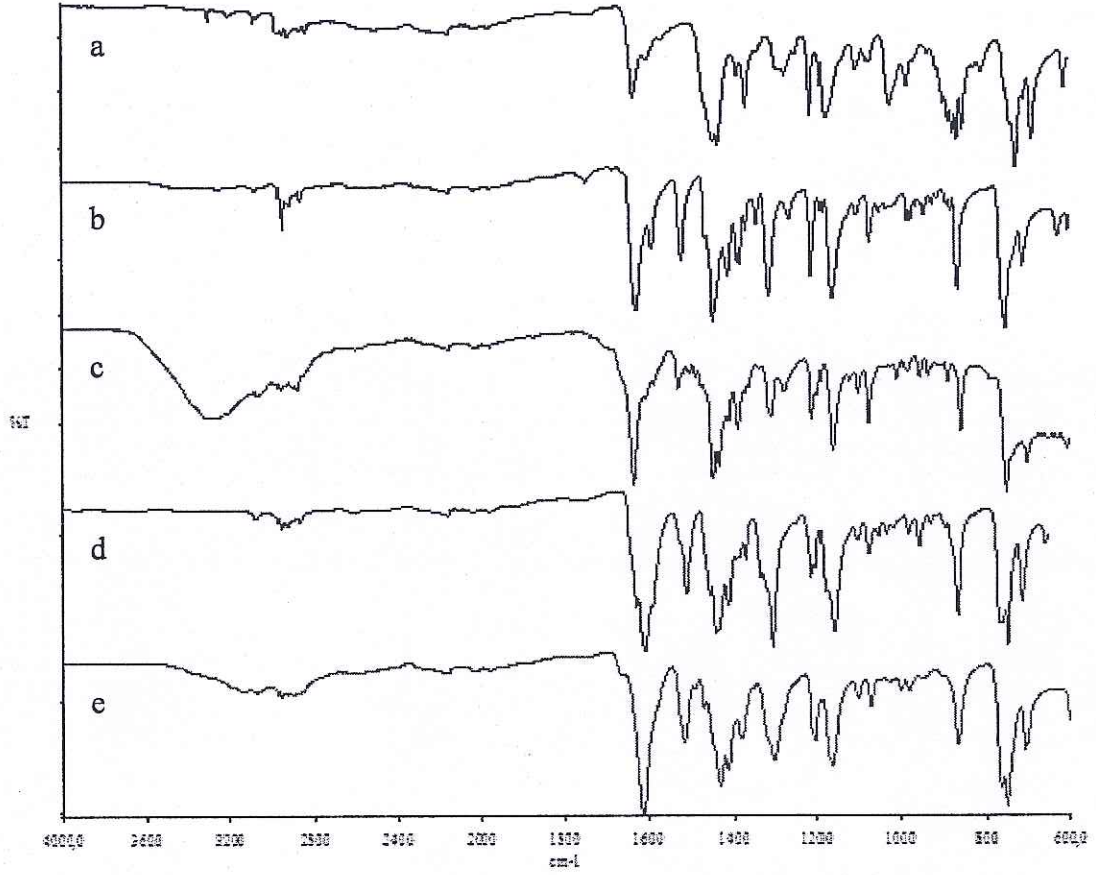
3.2.2.5 Fe₂(L2)₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.12: a) L3, b) Fe₂(L2)₂O FT-IR spektrumu

Okso köprülü Fe₂(L2)₂O kompleksinin spektrumu L2 ligandının spektrumu ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1637 cm⁻¹'de görülen pikin, komplekste daha düşük frekansa, 1607 cm⁻¹'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

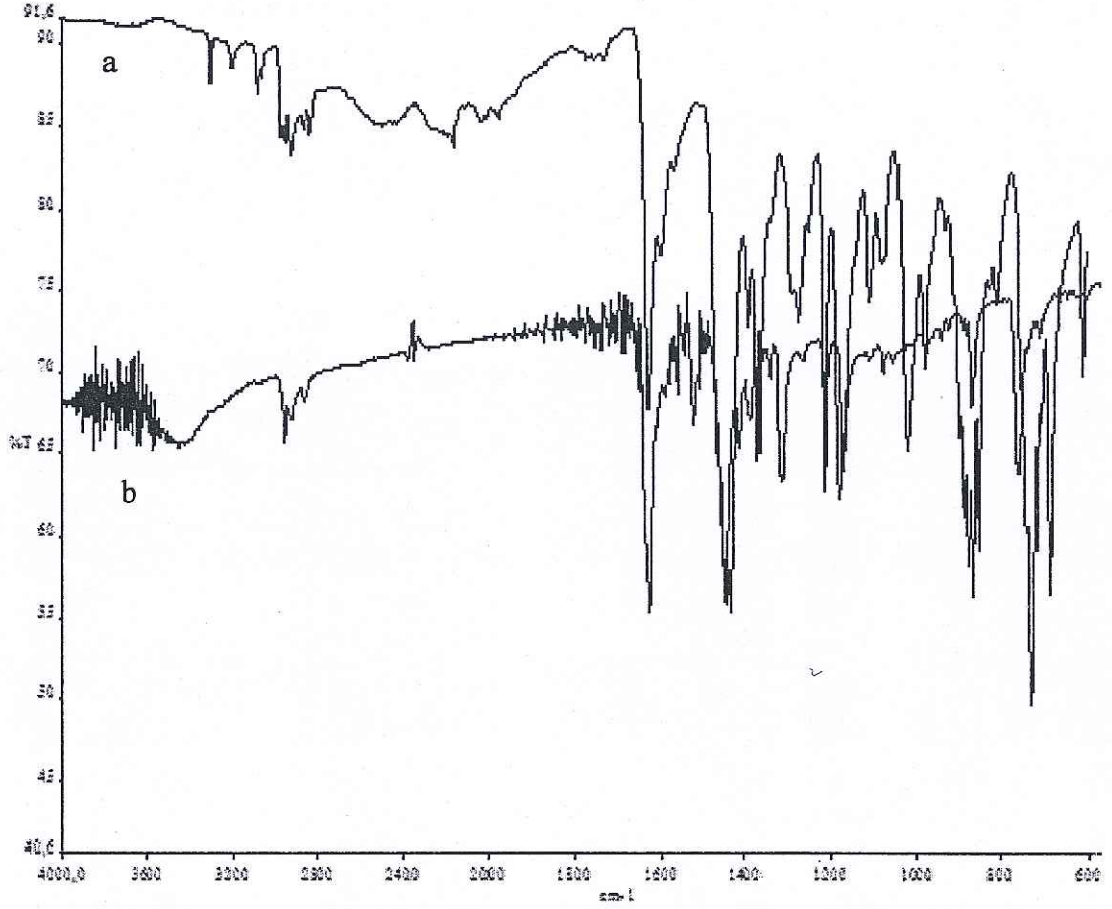
3.2.2.6 ML5 Tek Çekirdekli Komplekslerinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.13: a) L5, b) CuL5, c) NiL5, d) CoL5, e) FeL5 FT-IR spektrumu

L5 Ligandının spektrumu ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin spektrumlarına bakıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1625 , 1630 , 1606 ve 1610 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

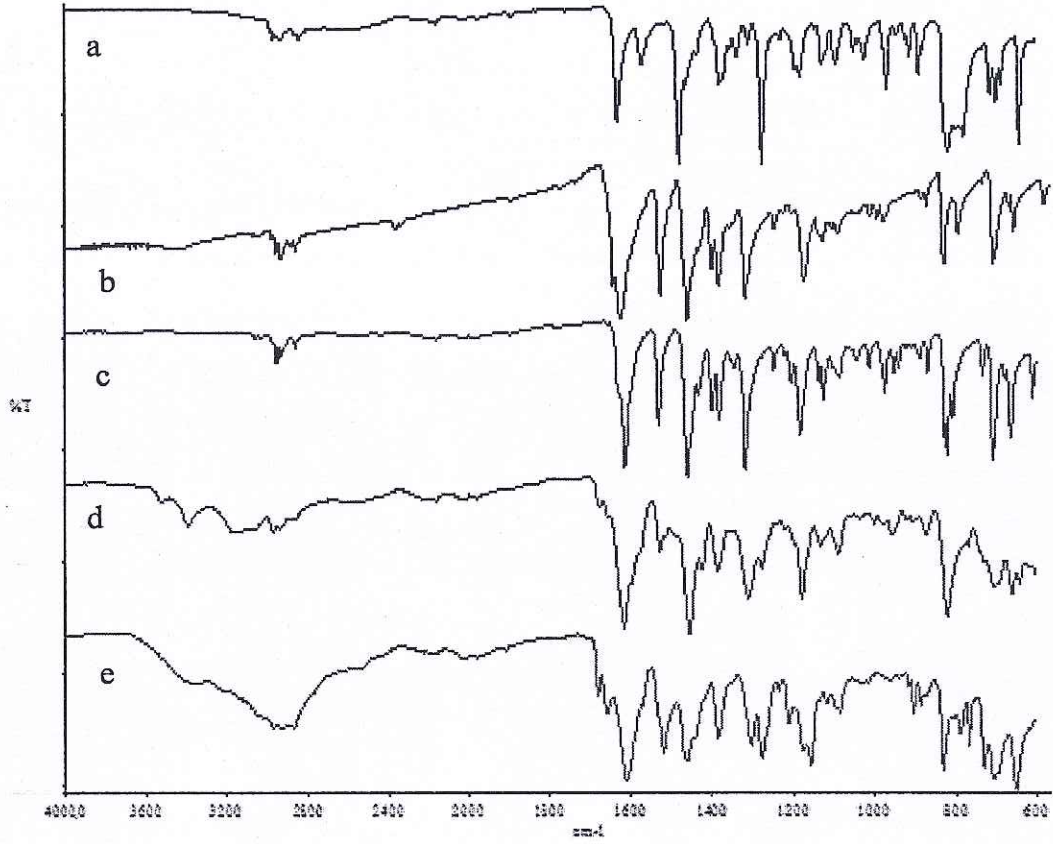
3.2.2.7 CuL5DMSO Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.14: a) L5, b) CuL5DMSO FT-IR spektrumu

CuL5DMSO Kompleksinin spektrumu L2 ligandının spektrumu ile karşılaştırıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm⁻¹'de görülen pikin, komplekste daha düşük frekansa, 1624 cm⁻¹'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

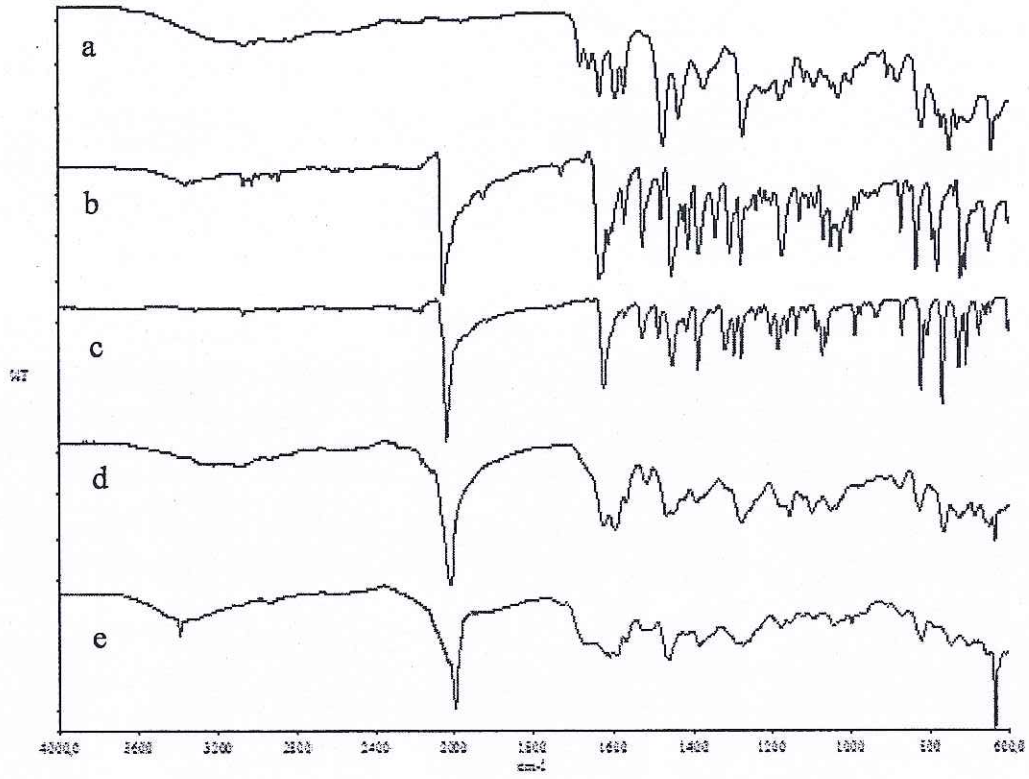
3.2.2.8 ML6 Tek Çekirdekli Komplekslerinin IR Spektrumu



Şekil 3.15: a) L6, b) CuL6, c) NiL6, d) CoL6, e) FeL6, FT-IR spektrumu

L6 Ligandından elde edilen Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin spektrumlarına bakıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1620, 1612, 1615 ve 1610 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

3.2.2.9 ML7N₃ Komplekslerinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.16: a) L7, b) CuL7N₃, c) NiL7N₃, d) CoL7N₃, e) FeL7N₃ FT-IR spektrumu

L7 Ligandı ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin spektrumlarına bakıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1630 cm⁻¹'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1634, 1622, 1622 ve 1608 cm⁻¹'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

3.3 UV-Vis Spektrumları

Ligandlar ve tek çekirdekli komplekslerin DMF içinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanmış ve bu stok çözeltiden 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 4×10^{-6} , 6×10^{-6} , 8×10^{-6} ve 10×10^{-6} M çalışma çözeltileri elde edilmiştir. Öncelikle 200-900 nm dalga boyu aralığında bileşiklerin UV-Vis spektrumları kaydedilmiş ve maksimum absorptans verdikleri dalga boyları her bir ligand ve kompleks için tespit edilmiştir. Hazırlanan çalışma çözeltileri ile belirlenen dalga boylarında absorptans değerleri kaydedilerek Absorptans-konsantrasyon eğrileri çizilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak her bir bileşik için tespit edilen dalga boylarında molar soğurum katsayıları bulunmuştur. UV-Vis sonuçları Tablo 3.4 - 3.5 - 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.4: Ligandların UV-Vis sonuçları

LİGAND	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})^*$
L1	260 (23500)
L2	260 (14800)
L3	221 (77400); 226 (70950); 260 (31400)
L4	266 (9750); 362 (6050)
L5	226 (48800); 260 (16700)
L6	222,69 (71150); 252,65 (19200); 259,91 (17200)
L7	266 (3750)

* ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

Tablo 3.5: L5-Metal tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları

KOMPLEKS	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})^*$
CuL5	266 (23550); 379 (11100)
NiL5	266 (11650); 397 (8200)
CoL5	266 (34300); 339 (3450); 395 (6500)
FeL5	266 (10750); 367(3700)

* ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

Tablo 3.6: L6-Metal tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları

KOMPLEKS	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})^*$
CuL6	266 (21000); 333 (3300); 376 (11650)
NiL6	266 (15400)
CoL6	266 (18250)
FeL6	266 (3900)

* ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

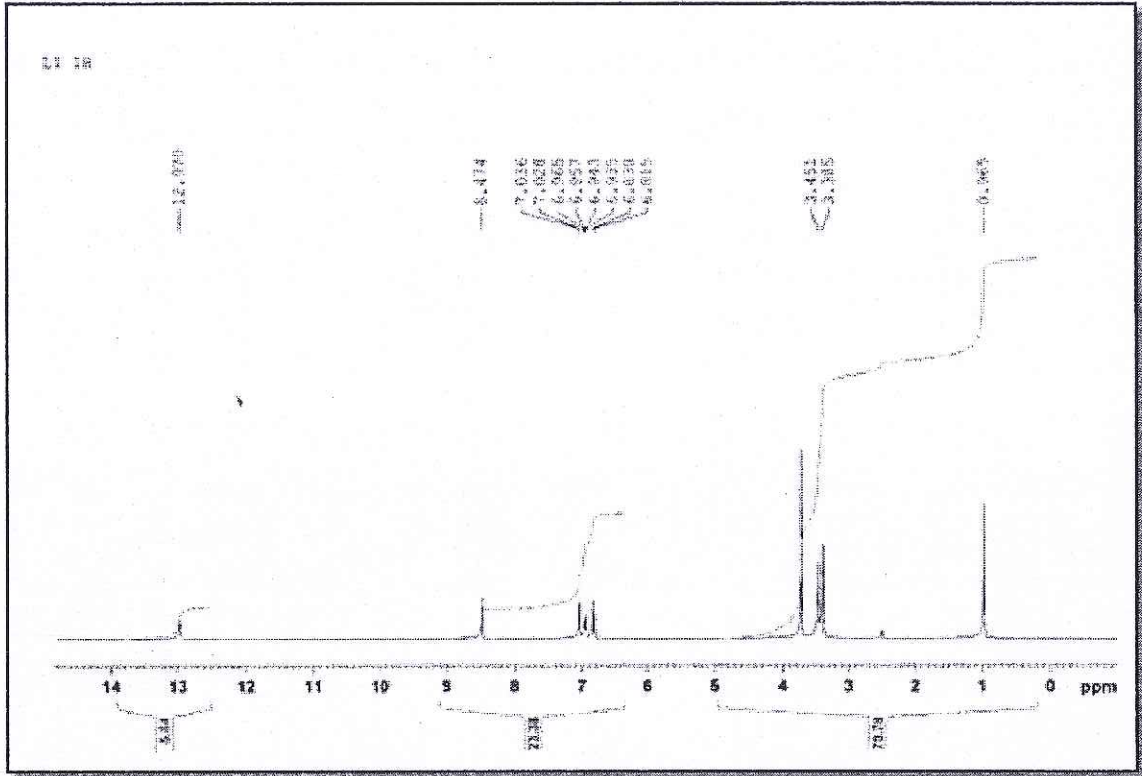
Tablo 3.7: L7-Metal-Azid tek çekirdekli komplekslerin UV-Vis sonuçları

KOMPLEKS	$\lambda_{\max}(\text{nm}) ; \epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})^*$
CuL7N ₃	266 (11150)
NiL7N ₃	266 (10800); 360(3200)
CoL7N ₃	266 (4400)
FeL7N ₃	266 (2350); 360 (750)

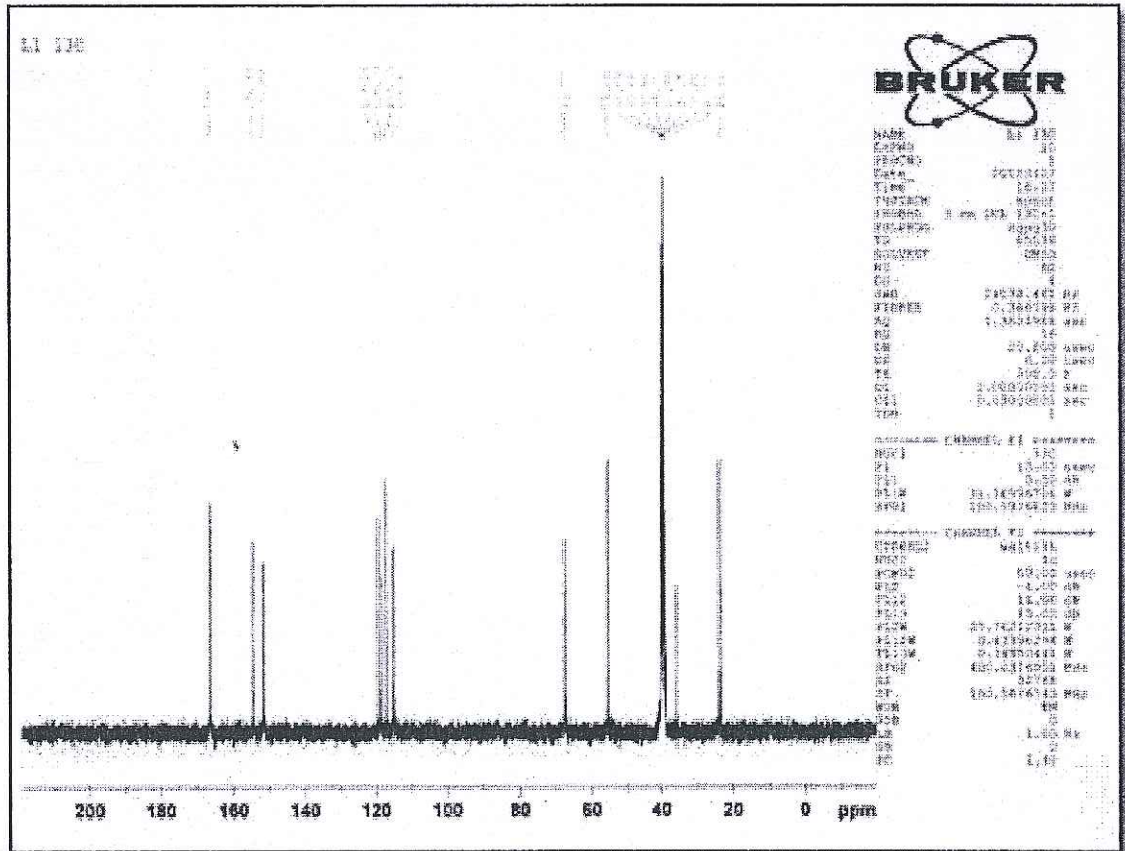
* ϵ değerleri parantez içinde verilmiştir.

3.4 ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

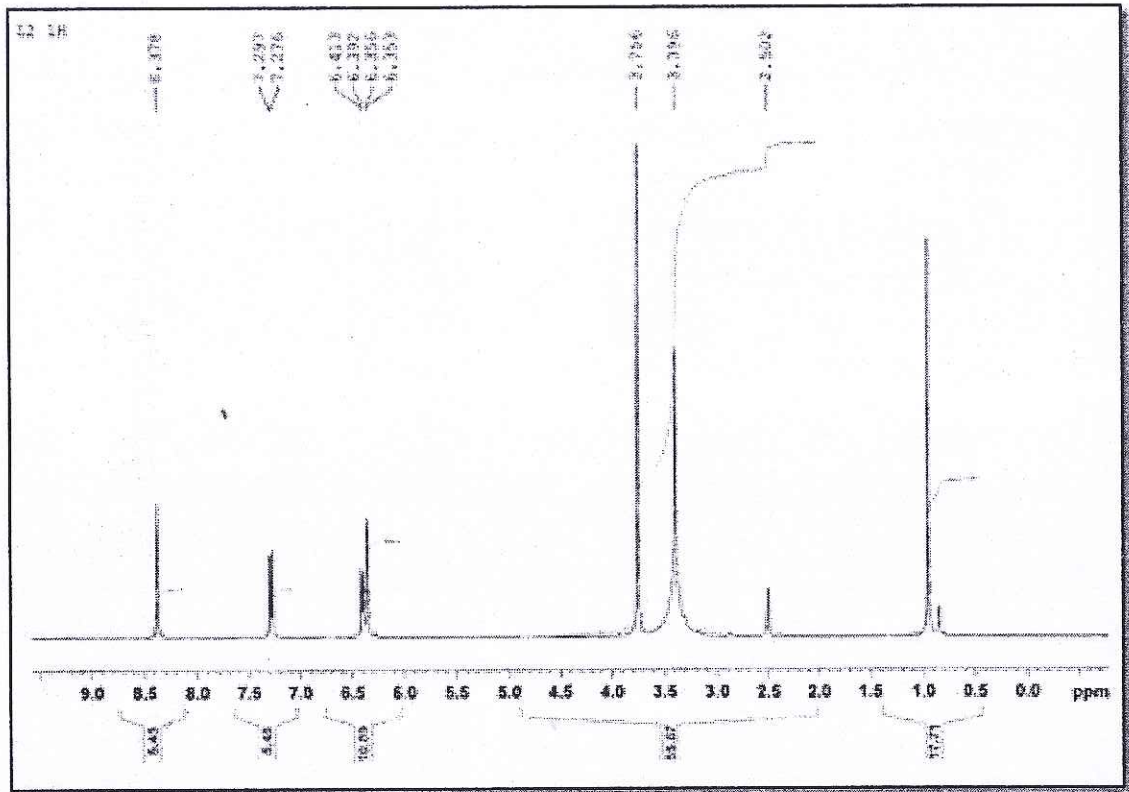
Ligandların NMR spektrumları DMSO içinde standart madde Tetrametilsilan kullanılarak alınmıştır. Komplekslerin çözünürlüğünün yeterli olmaması nedeniyle NMR spektrumları alınamamıştır. Ligandların, ¹H-NMR spektrumları 400 MHz ve 27°C' de, ¹³C-NMR spektrumları ise 100.60 MHz ve 27°C' de alınmıştır.



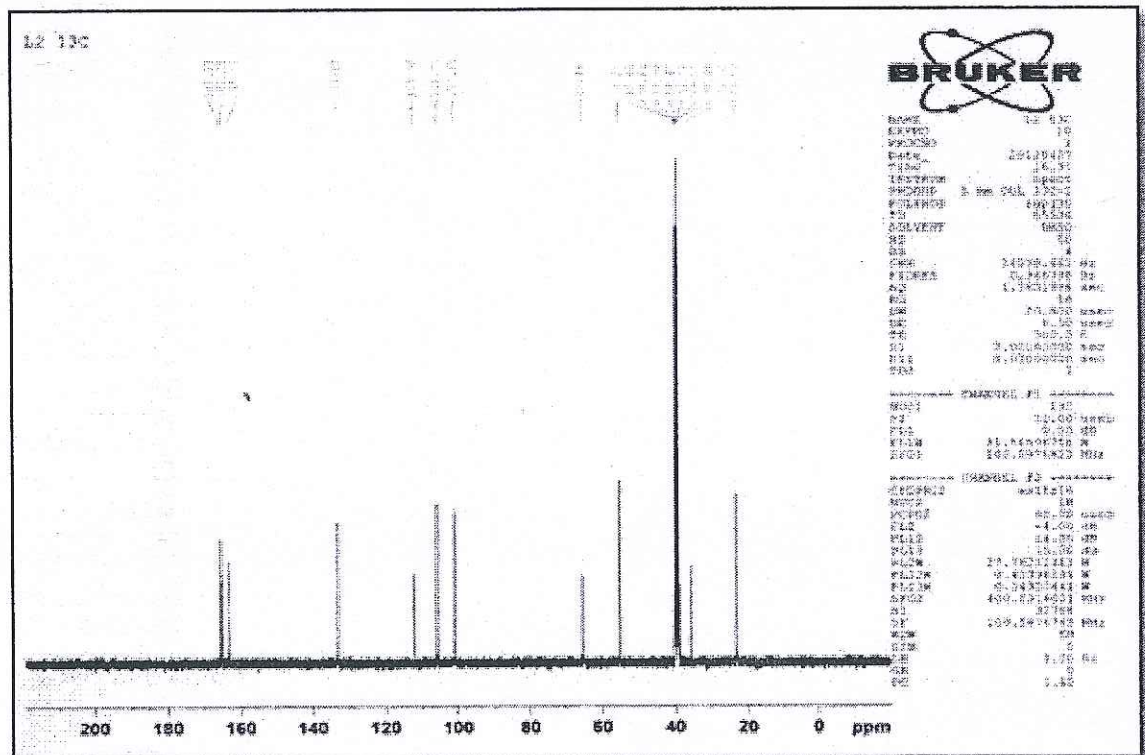
Şekil 3.17: L1 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ^1H -NMR spektrumu



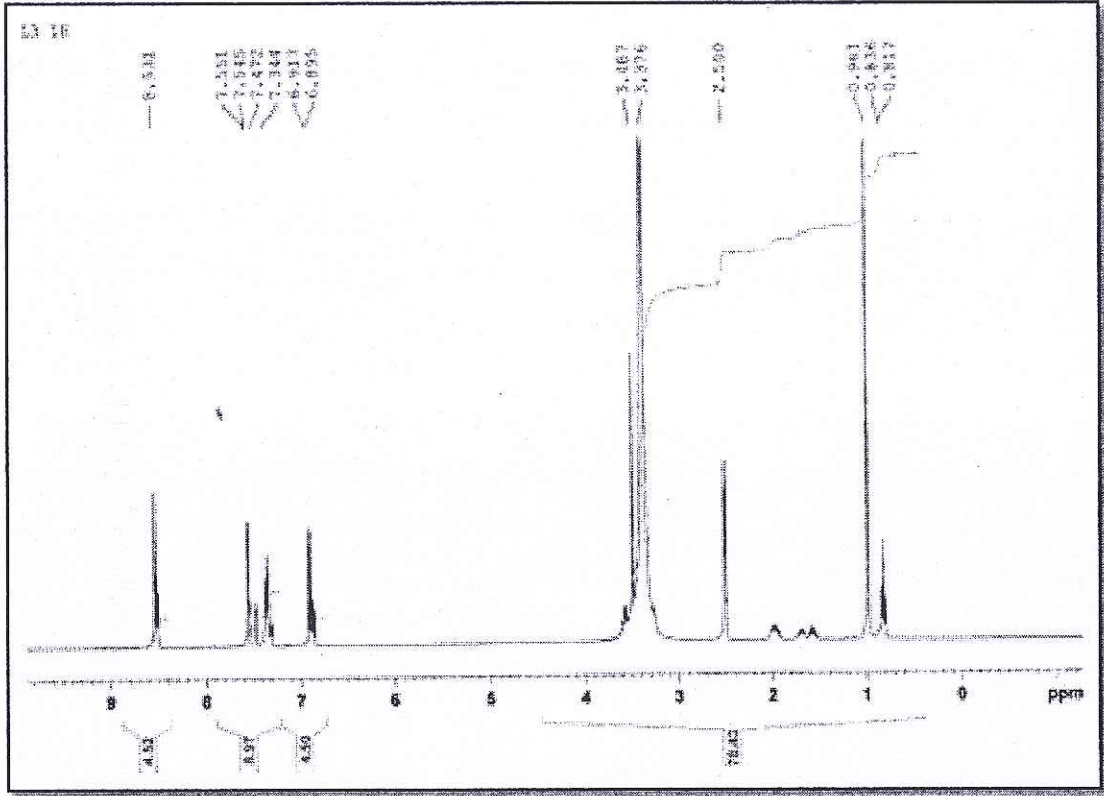
Şekil 3.18: L1 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ^{13}C -NMR spektrumu



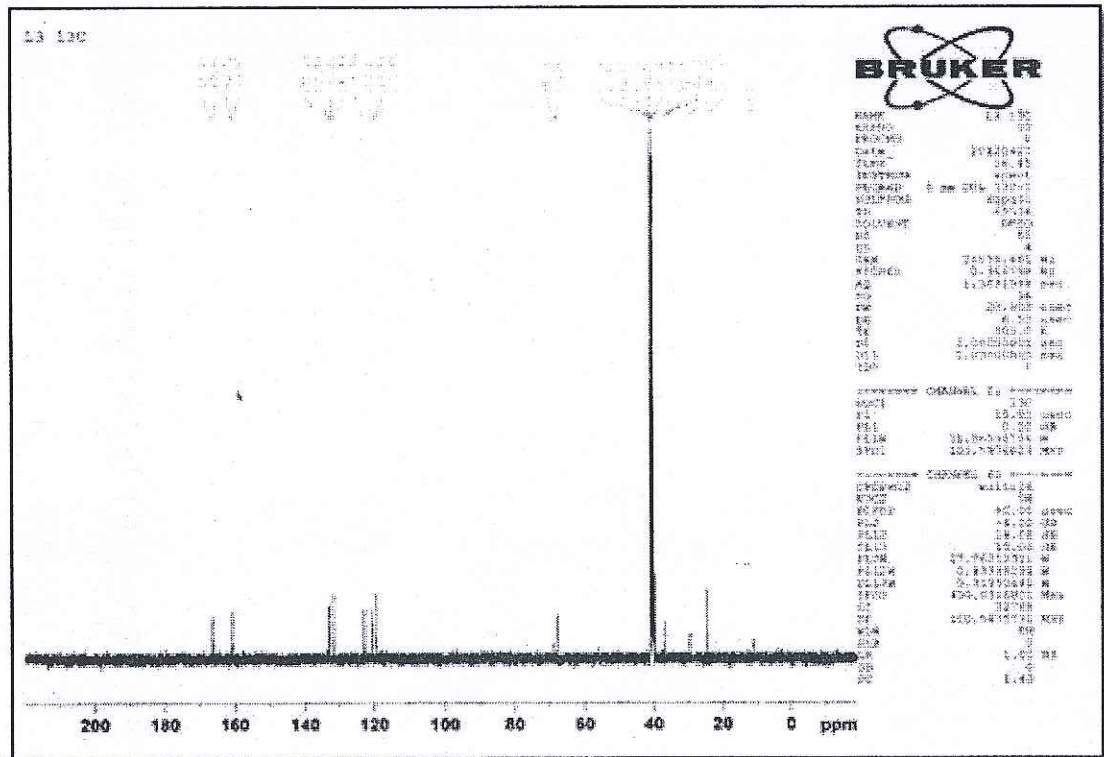
Şekil 3.19: L2 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ^1H -NMR spektrumu



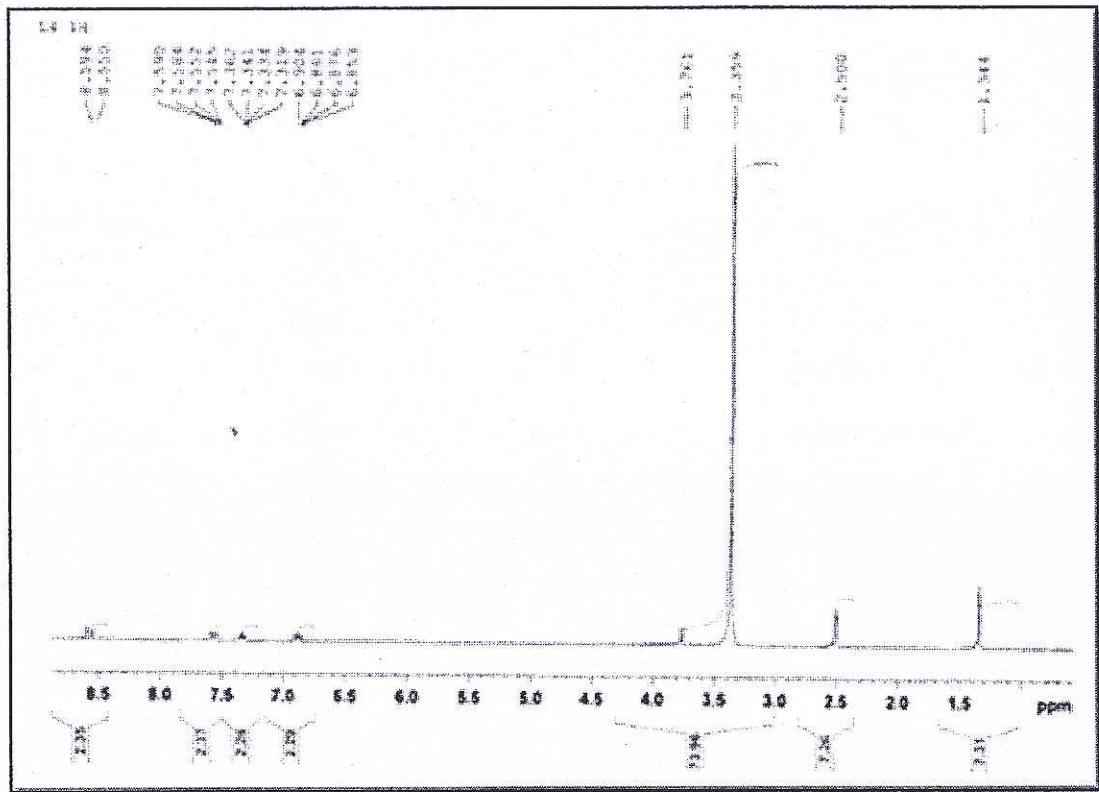
Şekil 3.20: L2 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ^{13}C -NMR spektrumu



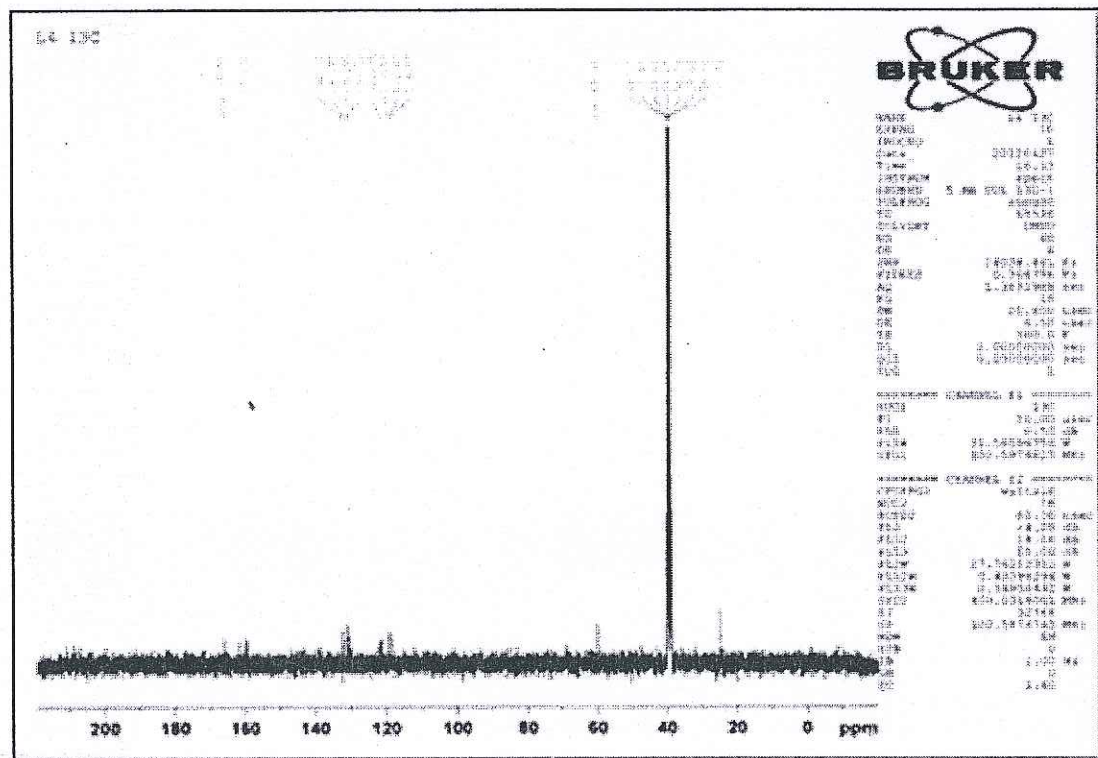
Şekil 3.21: L3 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹H-NMR spektrumu



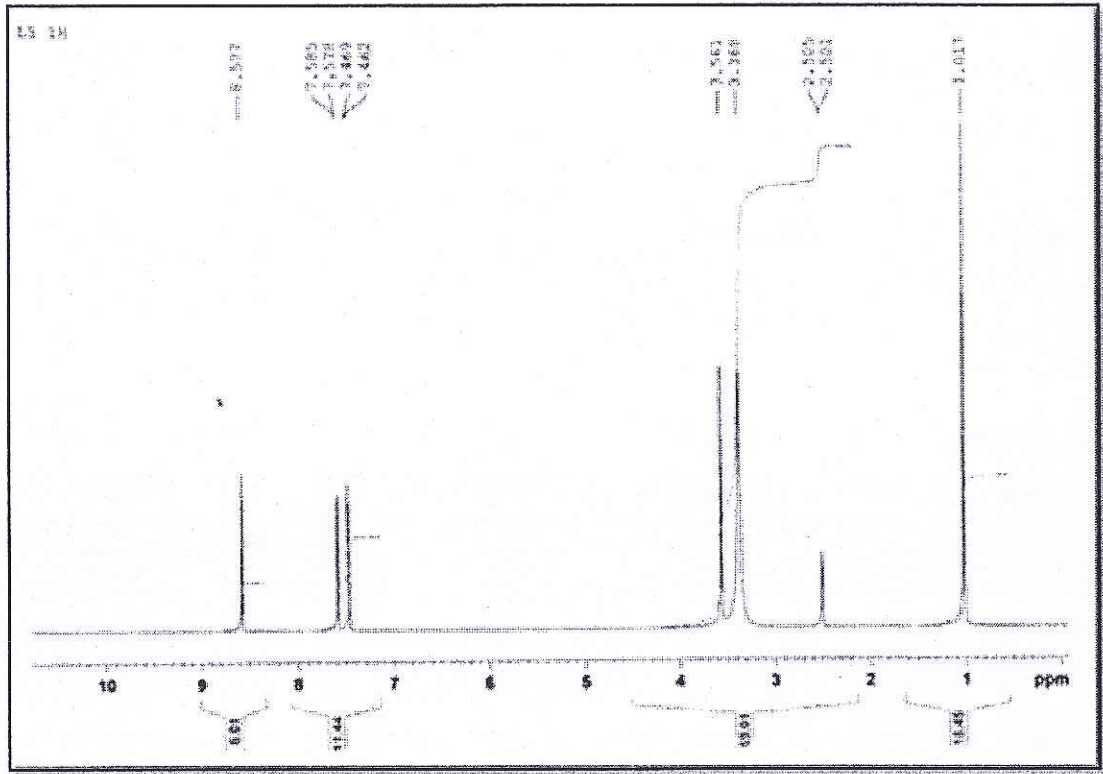
Şekil 3.22: L3 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³C-NMR spektrumu



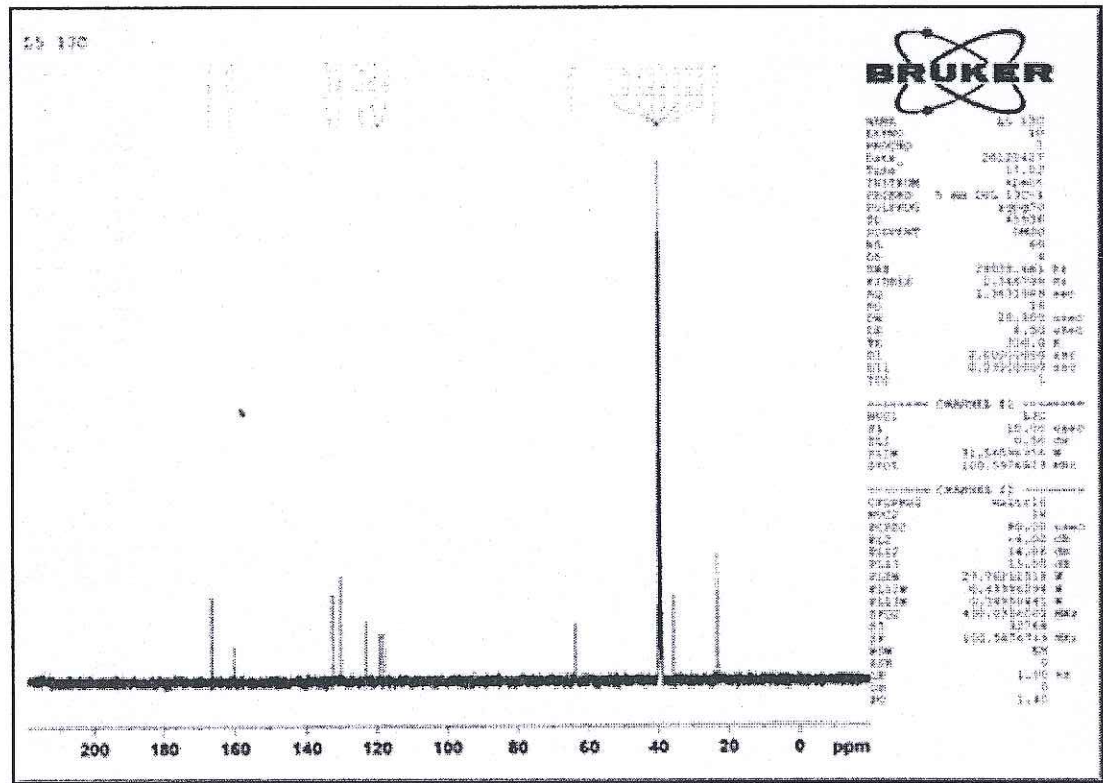
Şekil 3.23: L4 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ^1H -NMR spektrumu



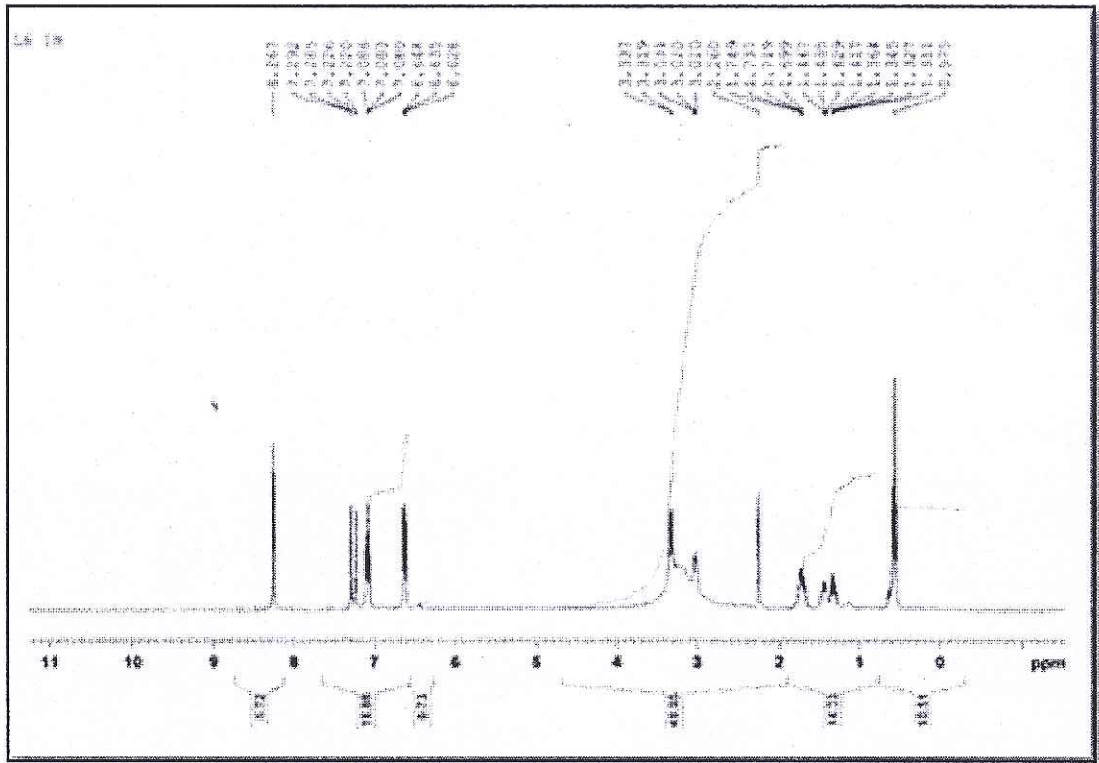
Şekil 3.24: L4 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ^{13}C -NMR spektrumu



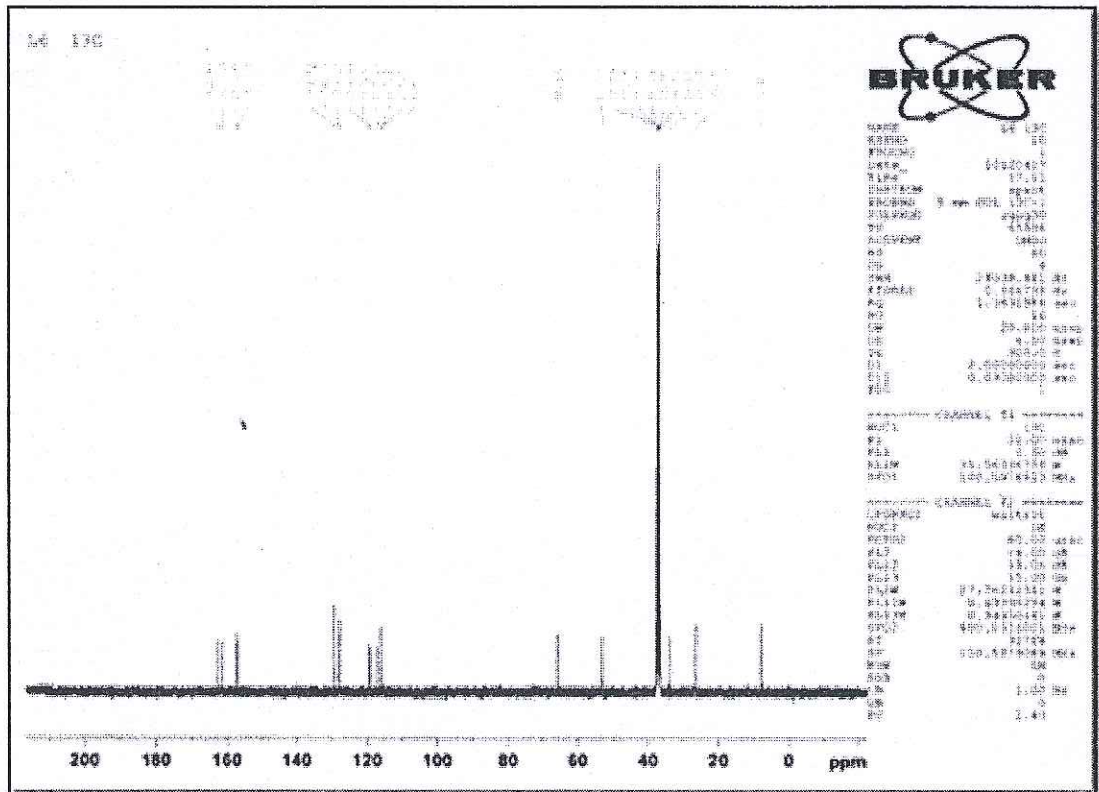
Şekil 3.25: L5 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ^1H -NMR spektrumu



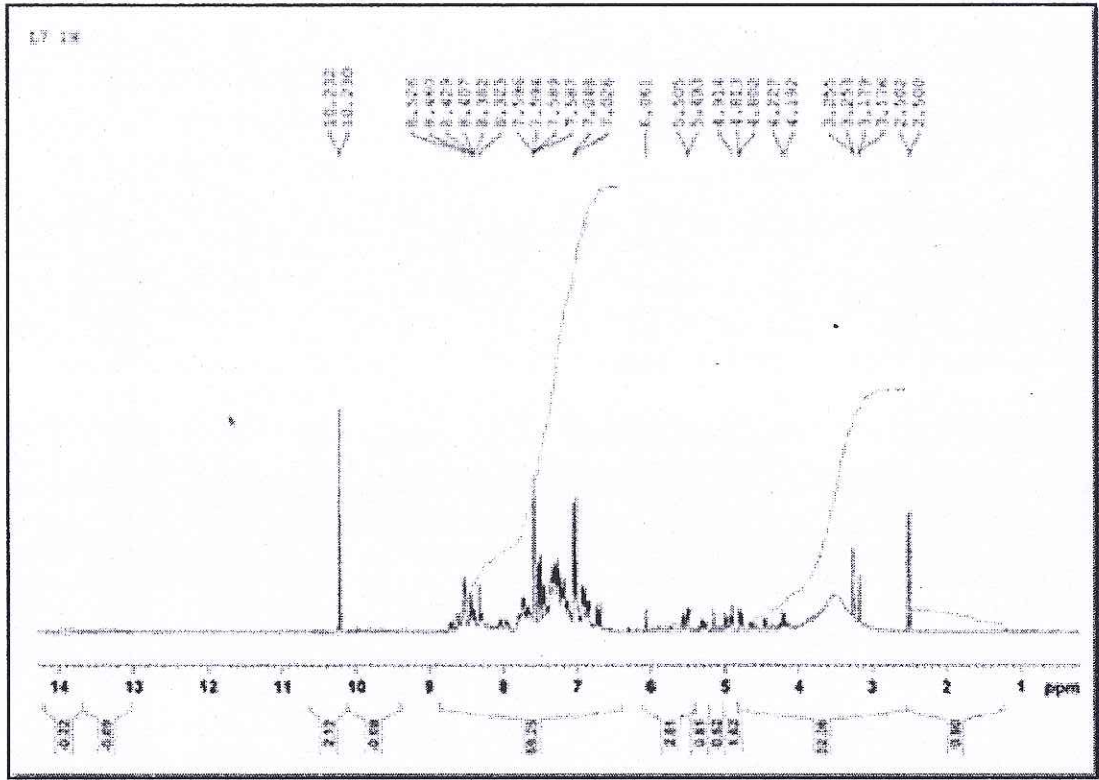
Şekil 3.26: L5 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ^{13}C -NMR spektrumu



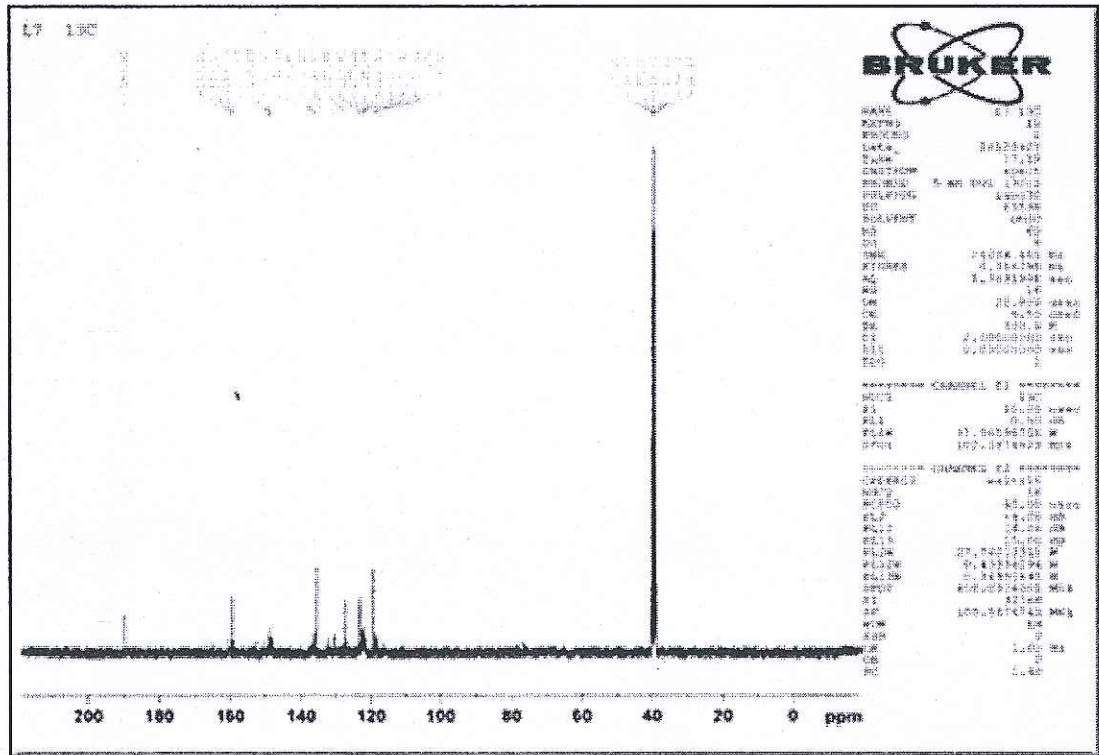
Şekil 3.27: L6 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.28: L6 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ^{13}C -NMR spektrumu



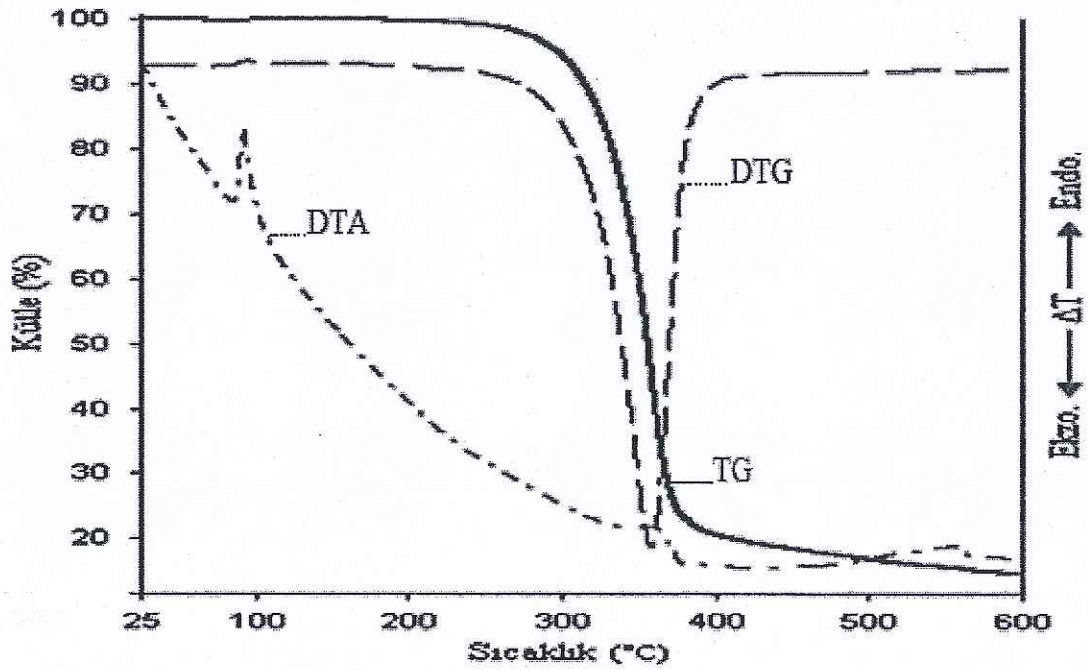
Şekil 3.29: L7 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 400 MHz'de ¹H-NMR spektrumu



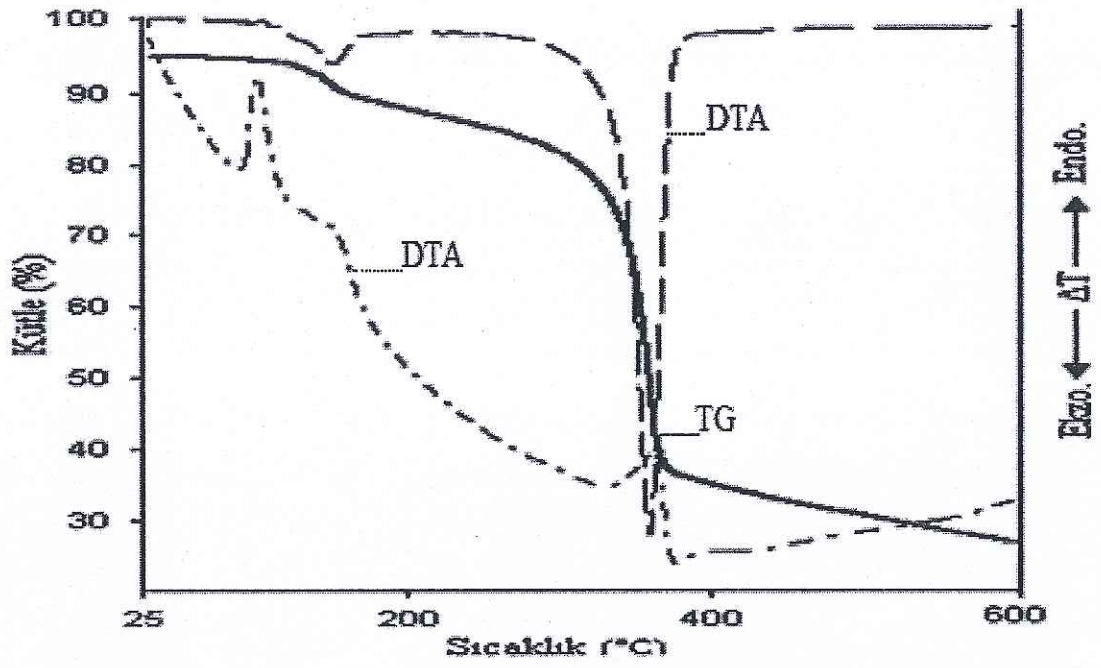
Şekil 3.30: L7 Ligandının DMSO içinde 27°C ve 100 MHz'de ¹³C-NMR spektrum

3.5 Termal Analiz Eğrileri

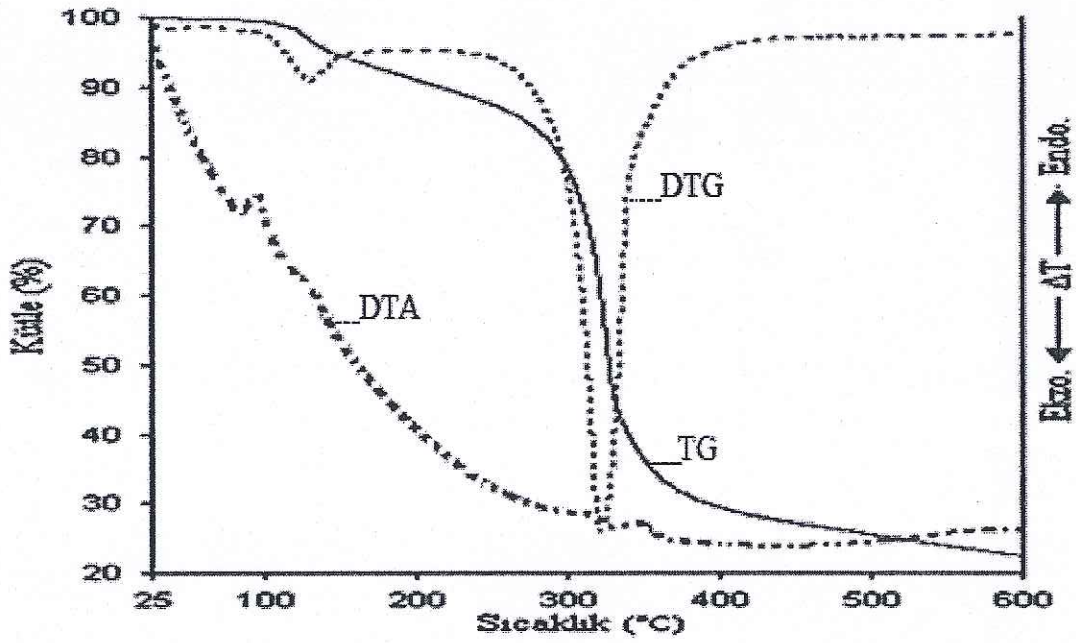
TG Eğrilerinden, sıcaklıkla maddenin kütlelerinde meydana gelen değişimler hakkında bilgilere ulaşılmış, DTA eğrilerinde gözlenen endotermik ve ekzotermik pikler ise erime ve bozunma gibi olaylar hakkında bilgi edinilmiştir. TG sonuçlarının zamana ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin alınmasıyla elde edilen DTG eğrilerinden ise bozunma basamakları ile ilgili bilginin edinilmesinde faydalanılmıştır. Bu bölümde kısaca elde edilen bulgular verilmiştir.



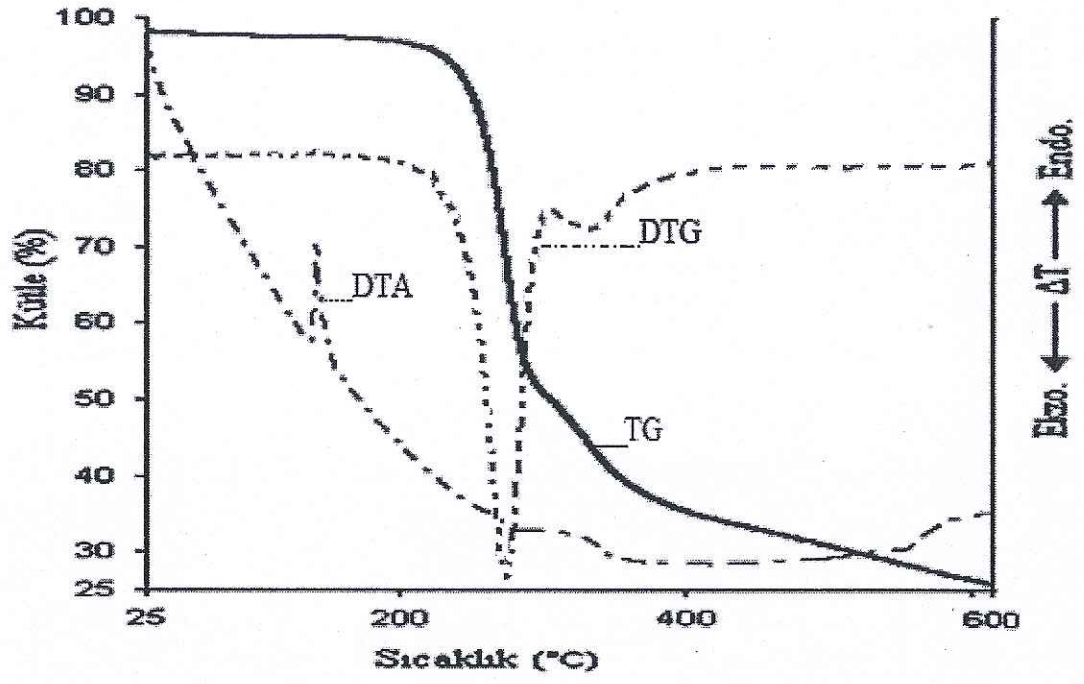
Şekil 3.31: L1 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



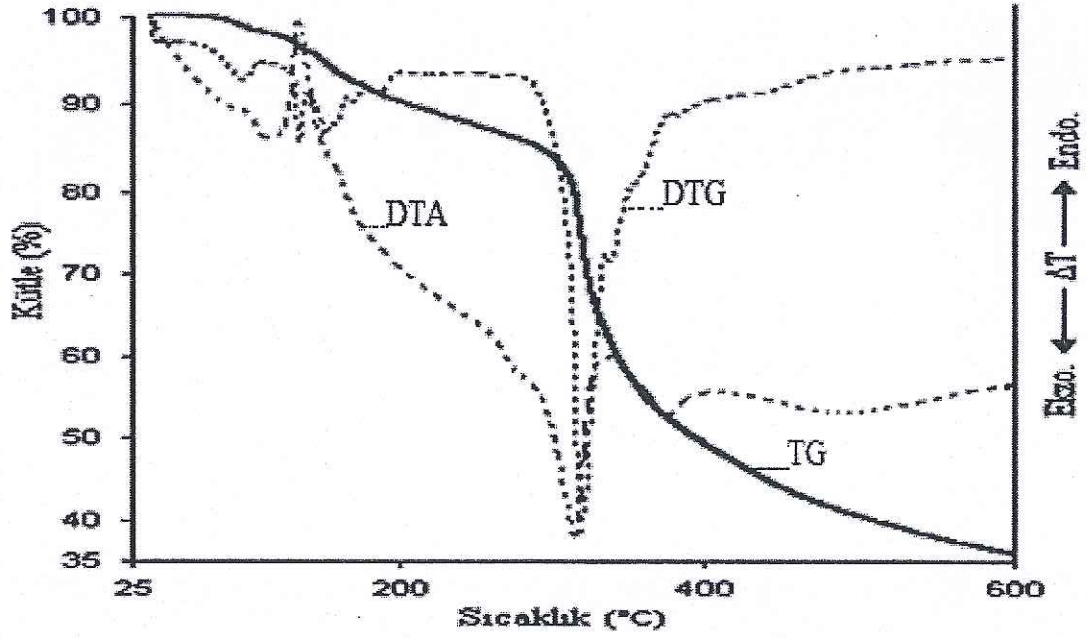
Şekil 3.32: L2 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



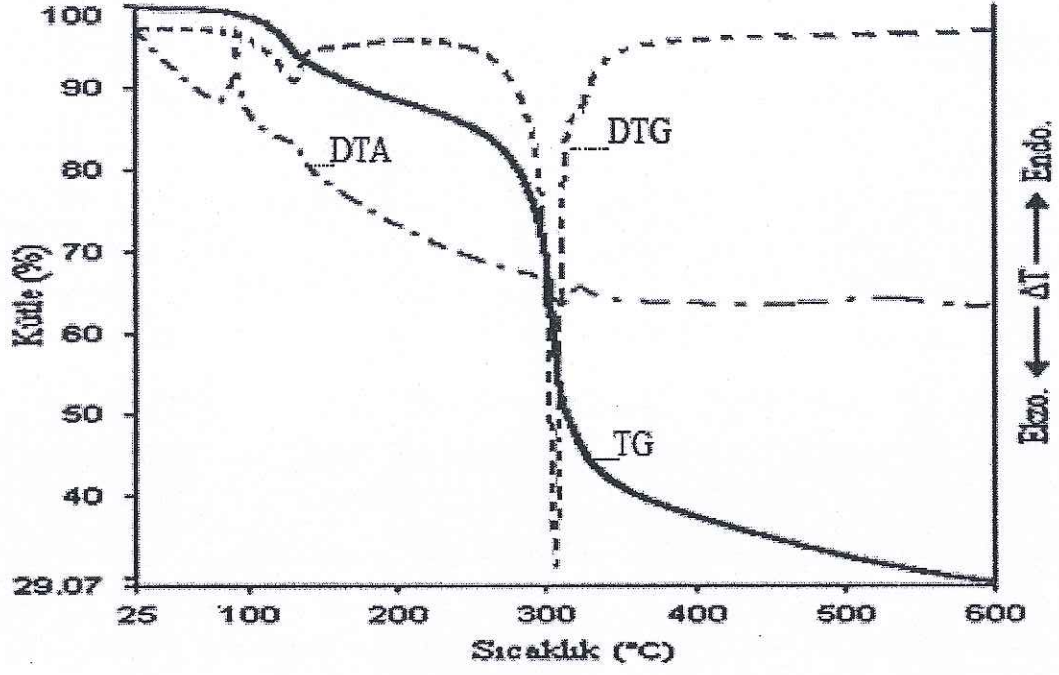
Şekil 3.33: L3 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



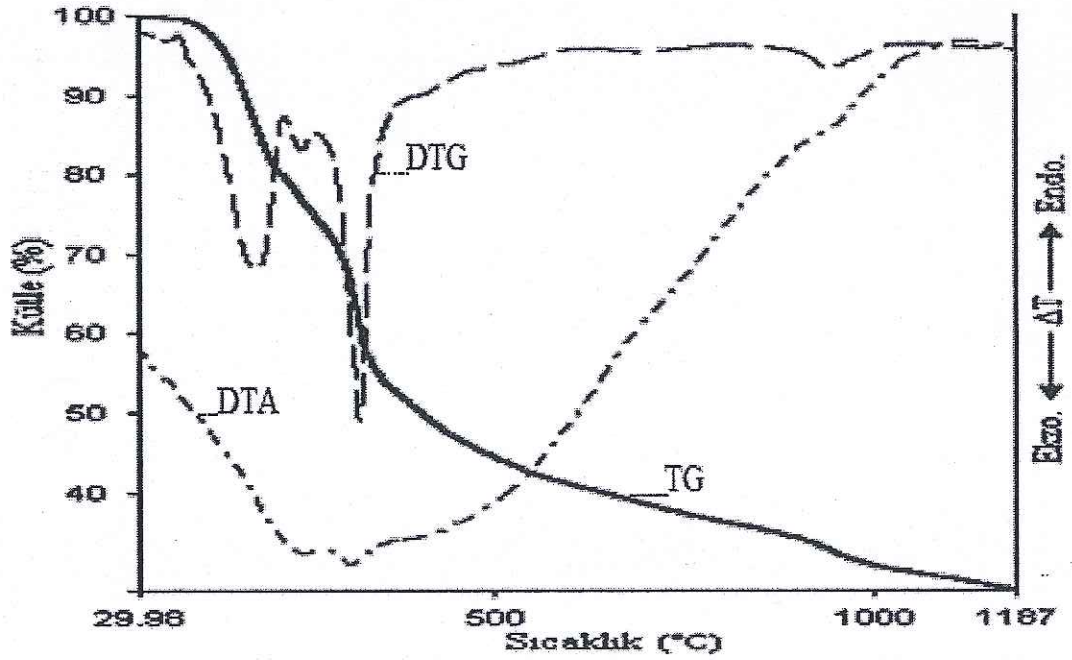
Şekil 3.34 : L4 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



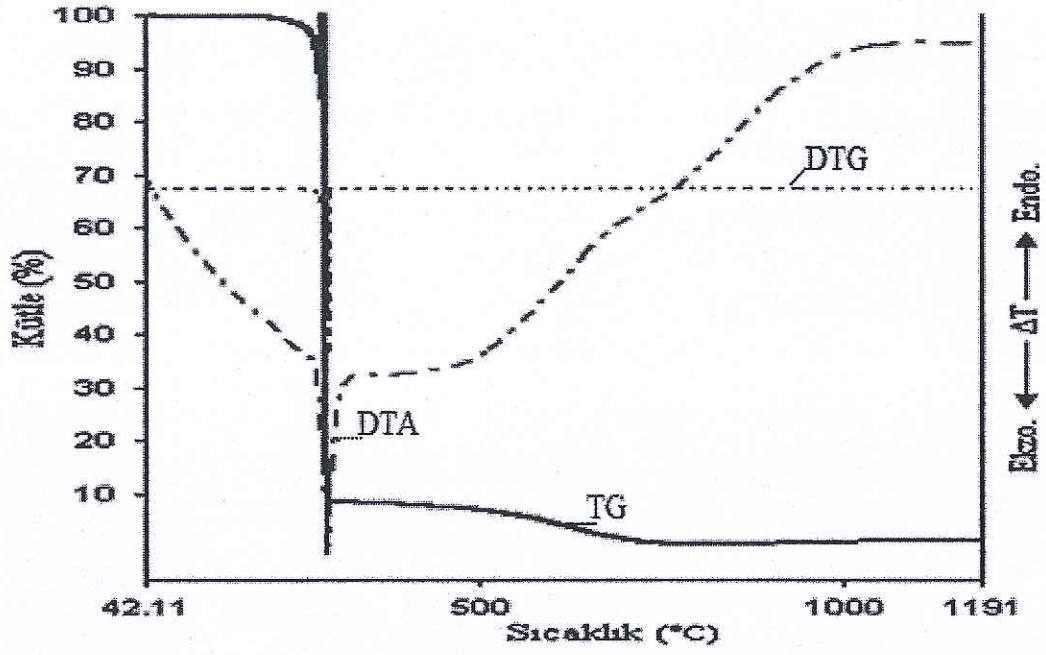
Şekil 3.35: L5 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



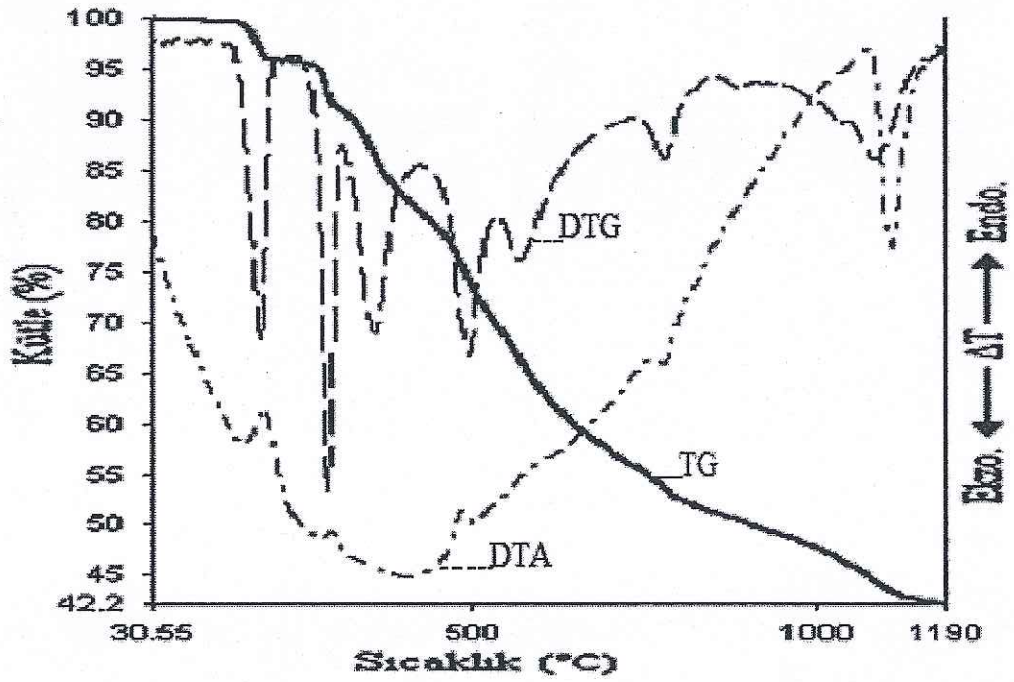
Şekil 3.36: L6 Ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



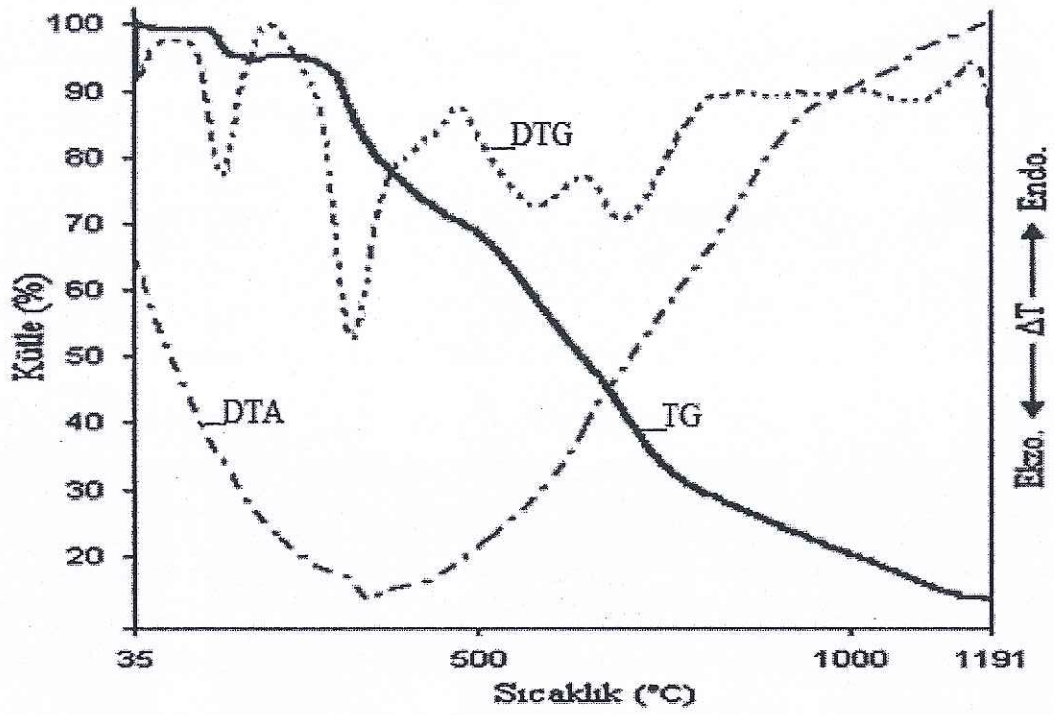
Şekil 3.37: L7 ligandının DTA/TG/DTG eğrisi



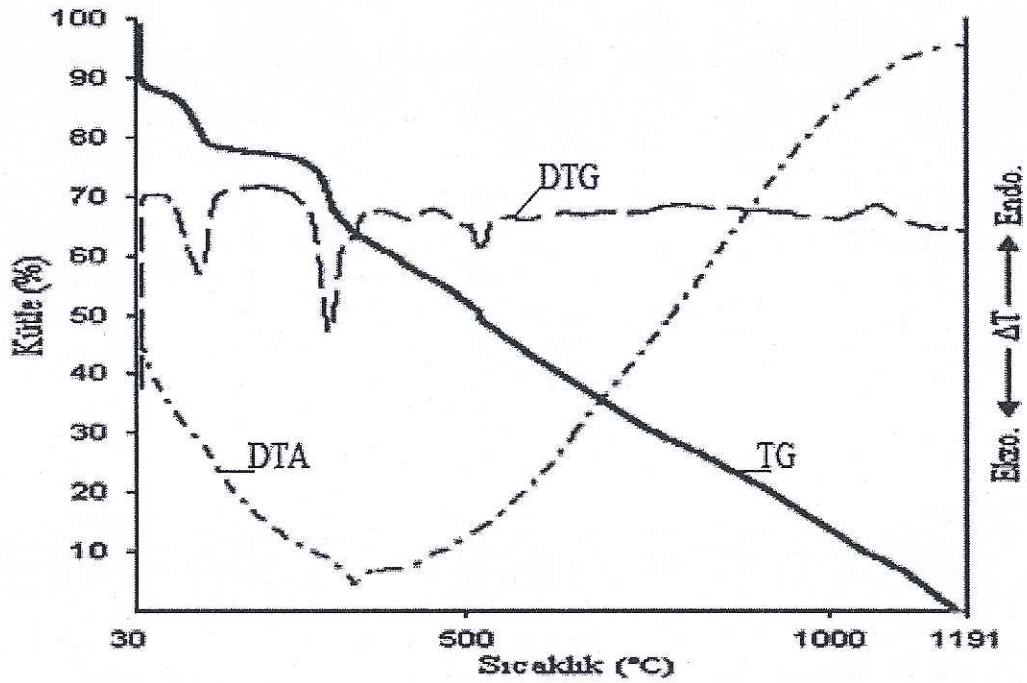
Şekil 3.38: $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



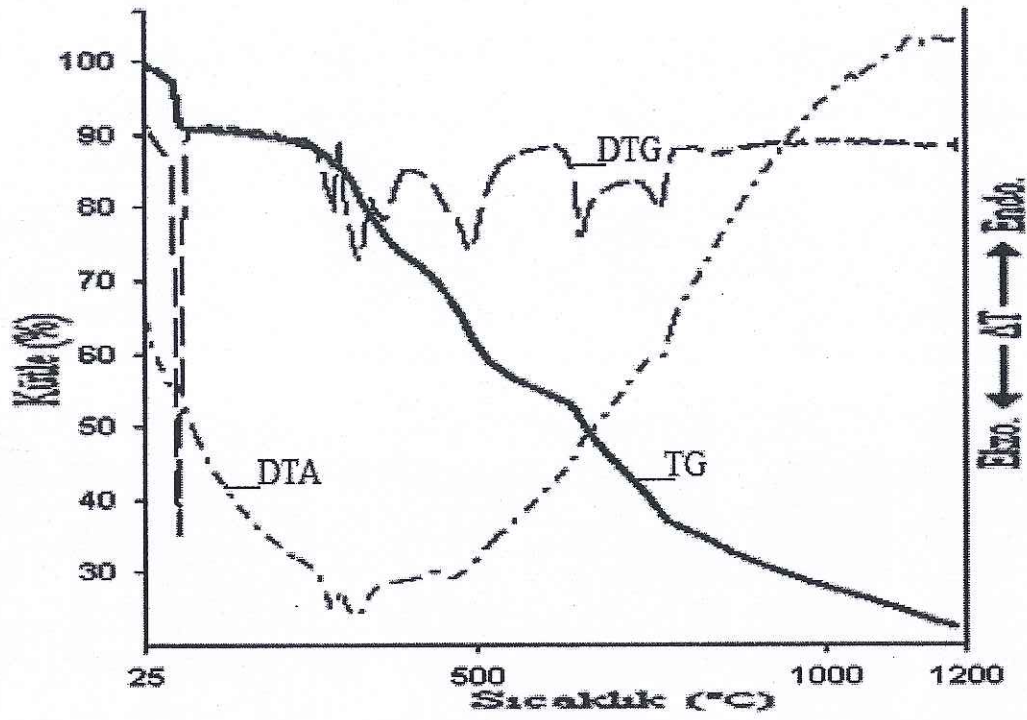
Şekil 3.39: $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



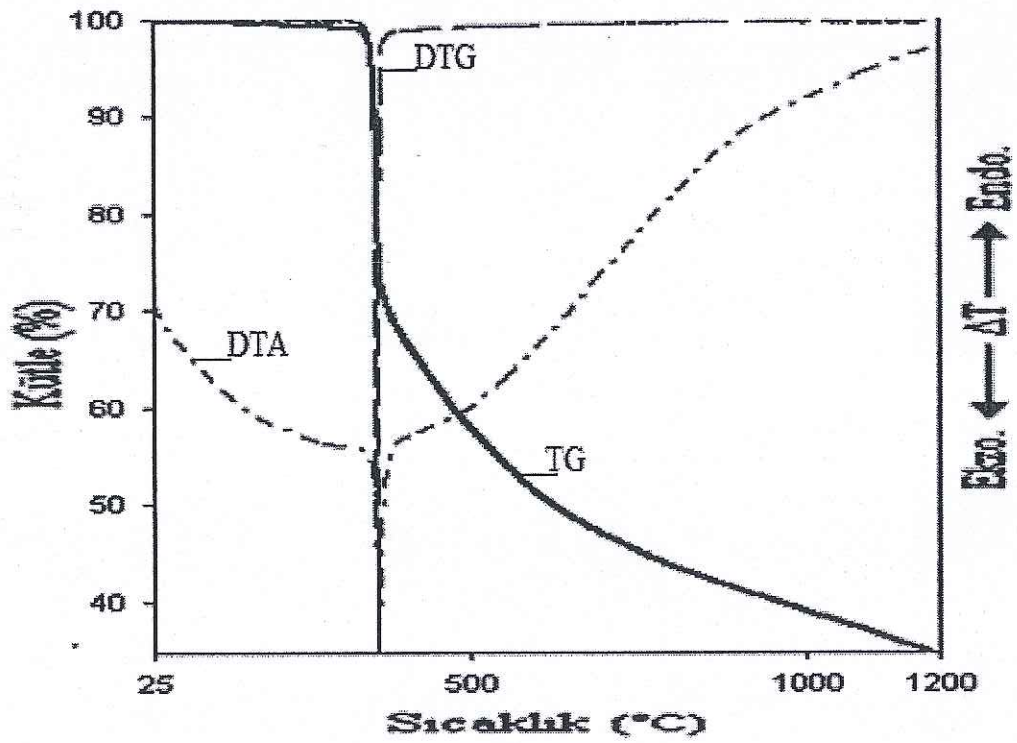
Şekil 3.40: $[\text{Mn}(\text{L}3)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



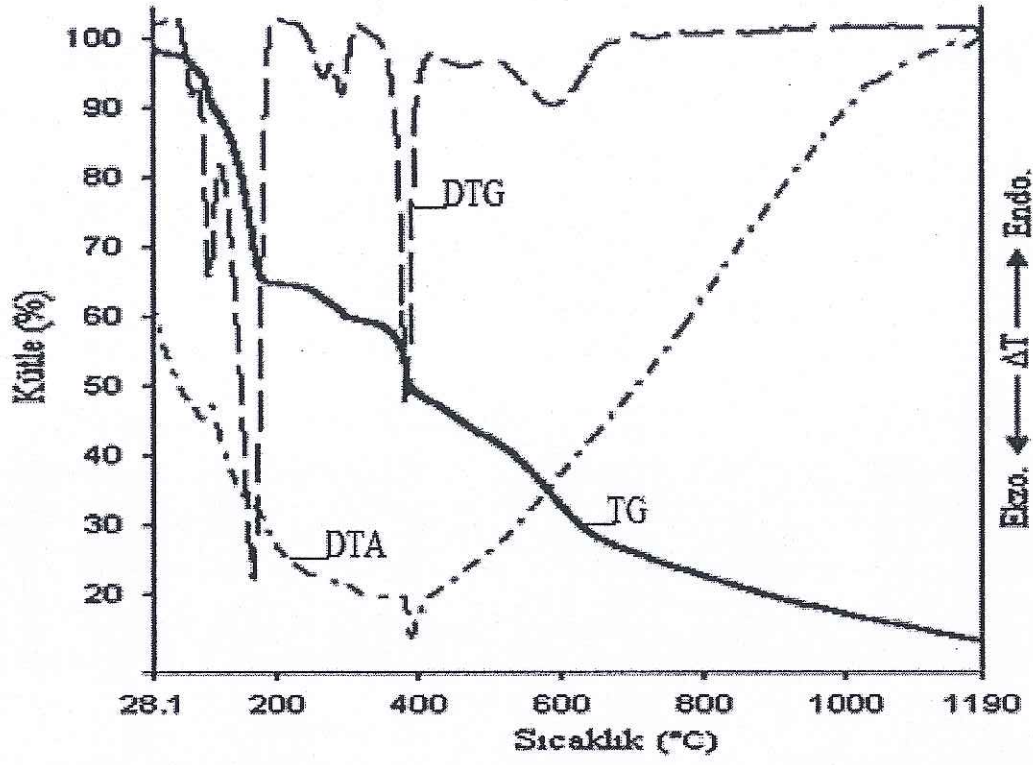
Şekil 3. 41: $[\text{Mn}(\text{L}4)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



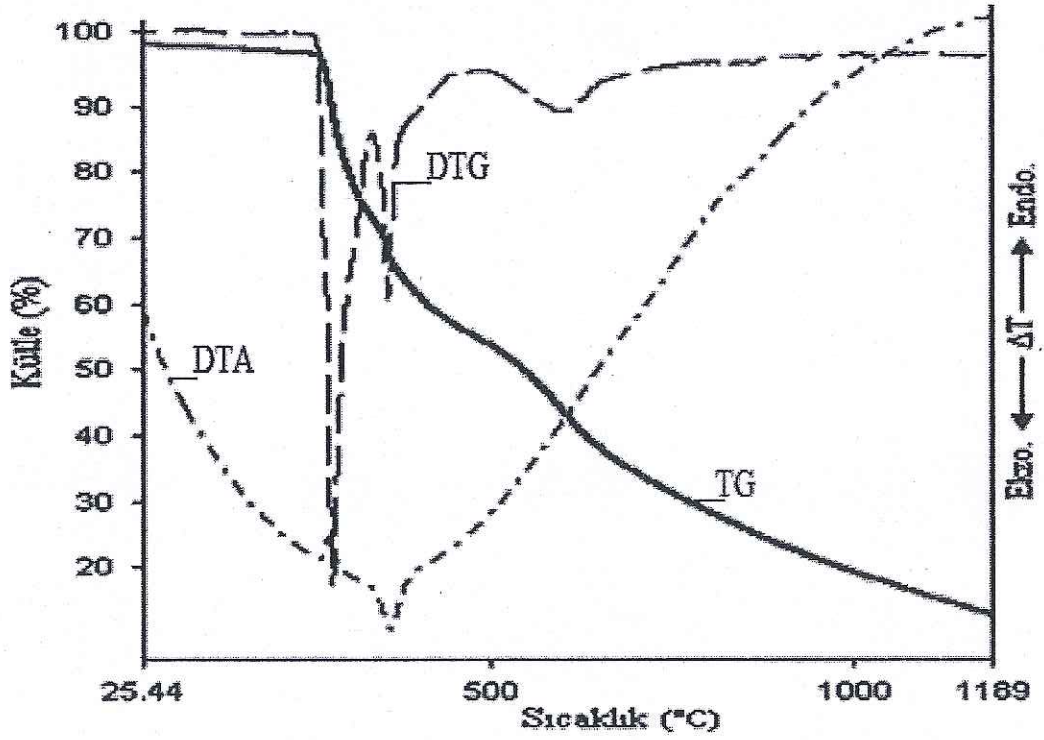
Şekil 3.42: $Fe_2(L_2)_2O$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



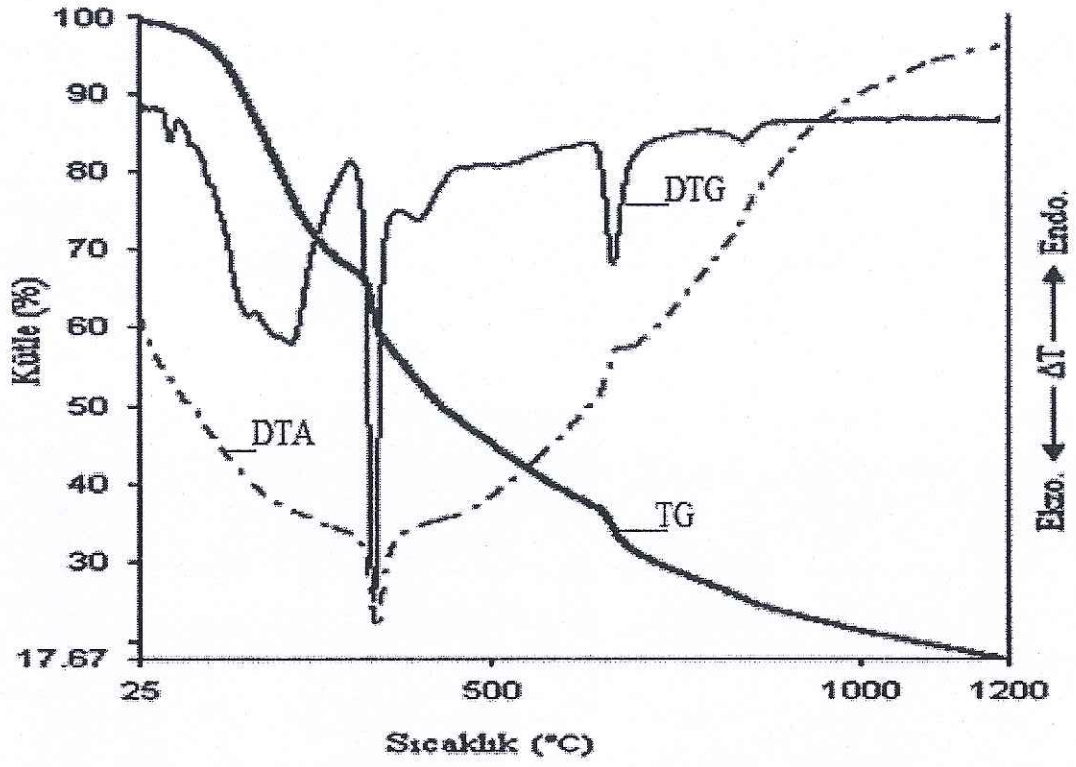
Şekil 3.43: CuL_5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



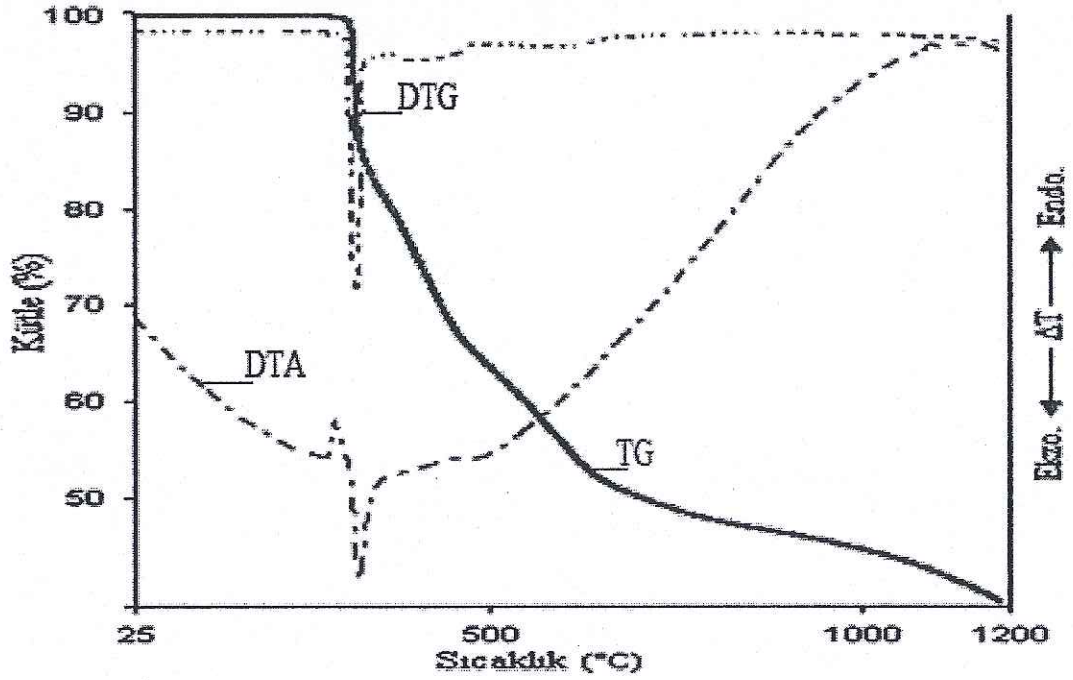
Şekil 3.44: NiL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



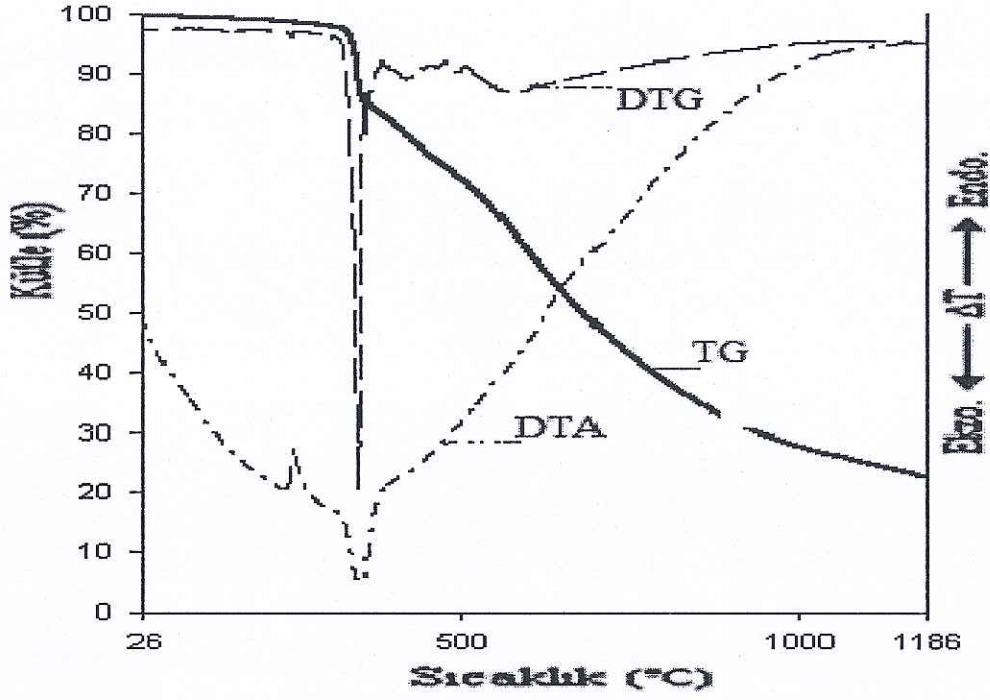
Şekil 3.45: CoL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



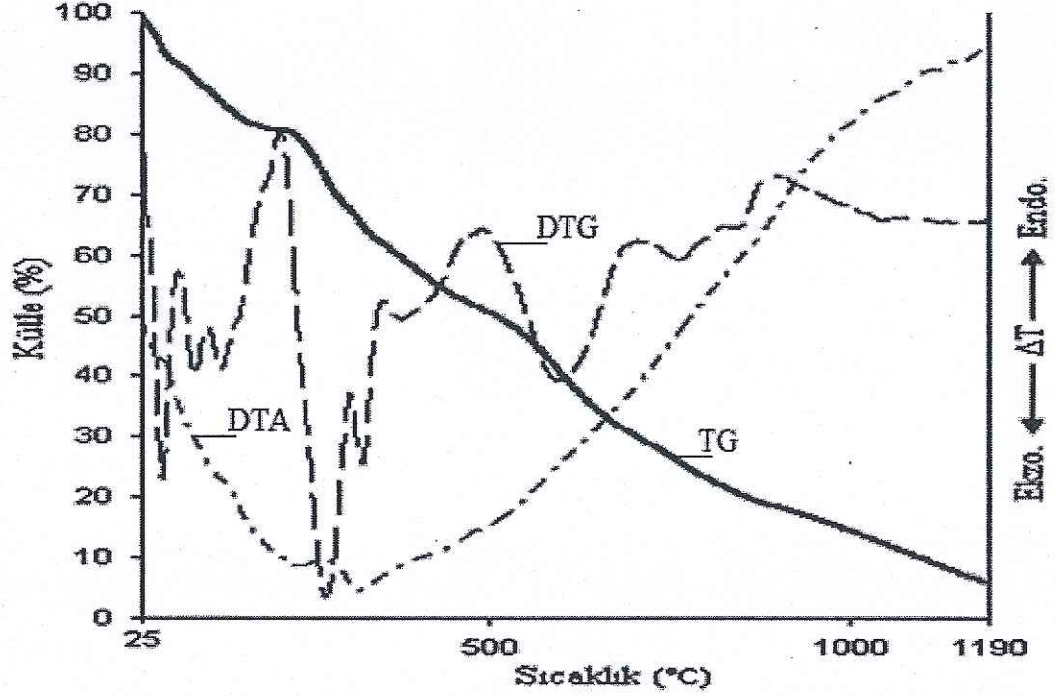
Şekil 3.46: FeL5 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



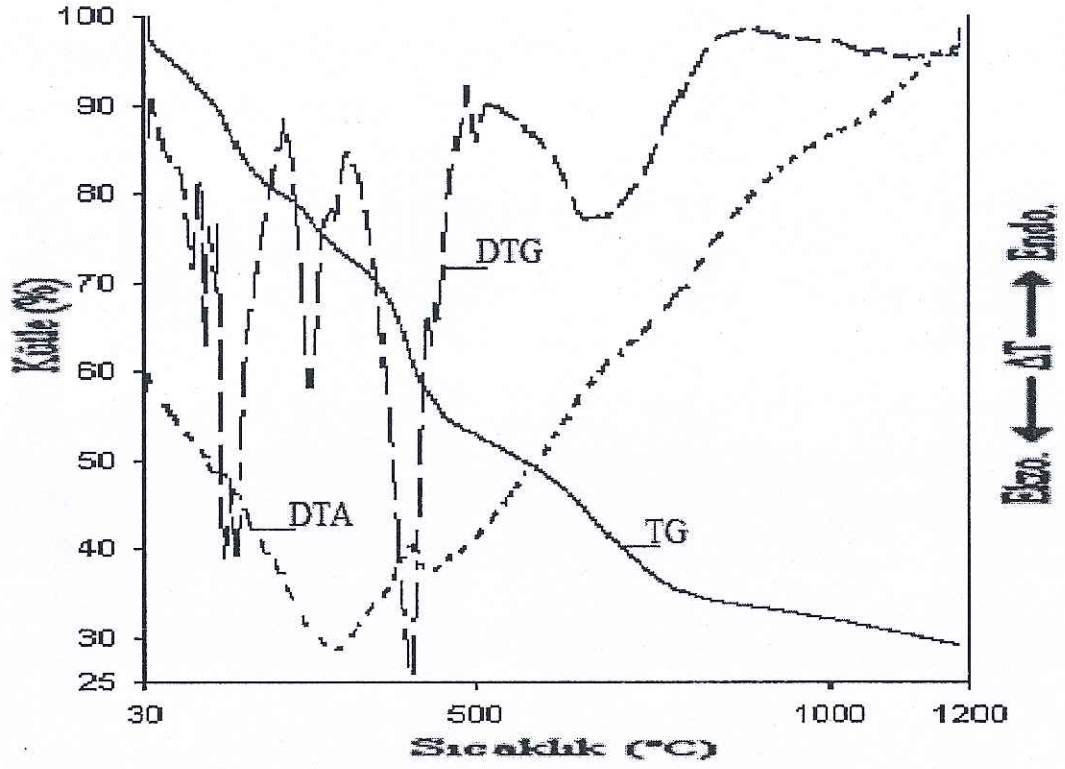
Şekil 3.47: CuL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



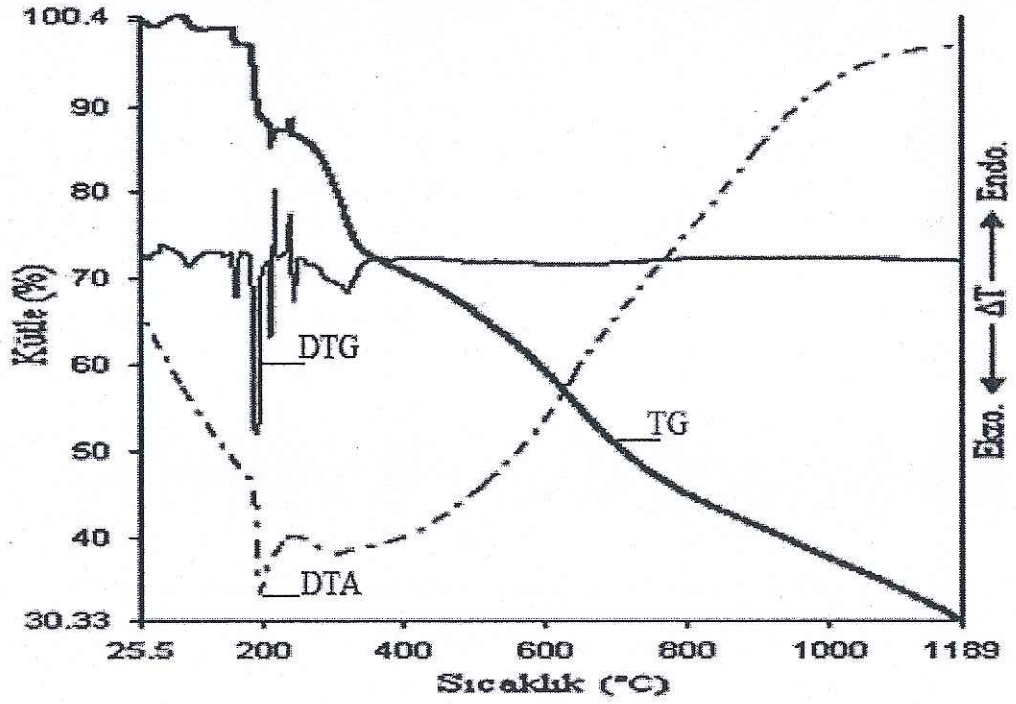
Şekil 3.48: NiL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



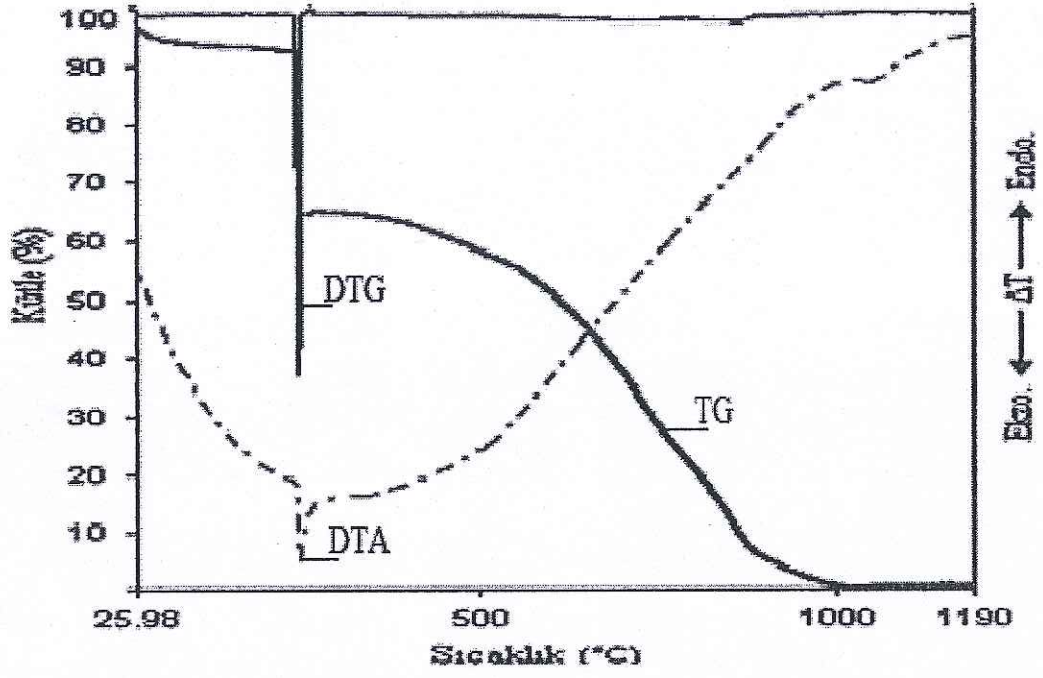
Şekil 3.49: CoL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



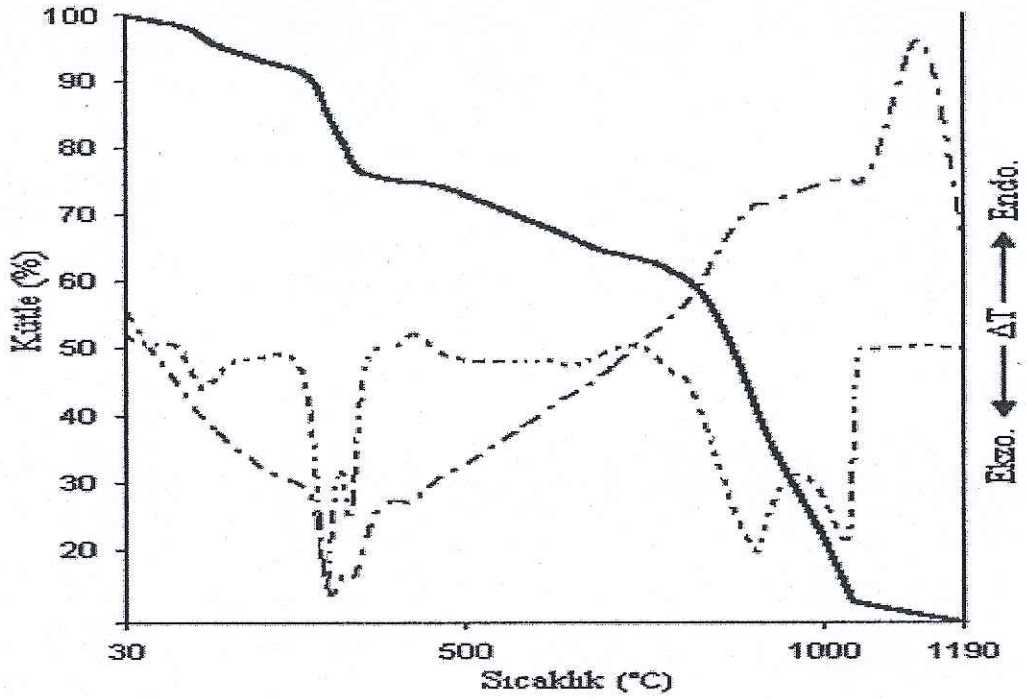
Şekil 3.50: FeL6 Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



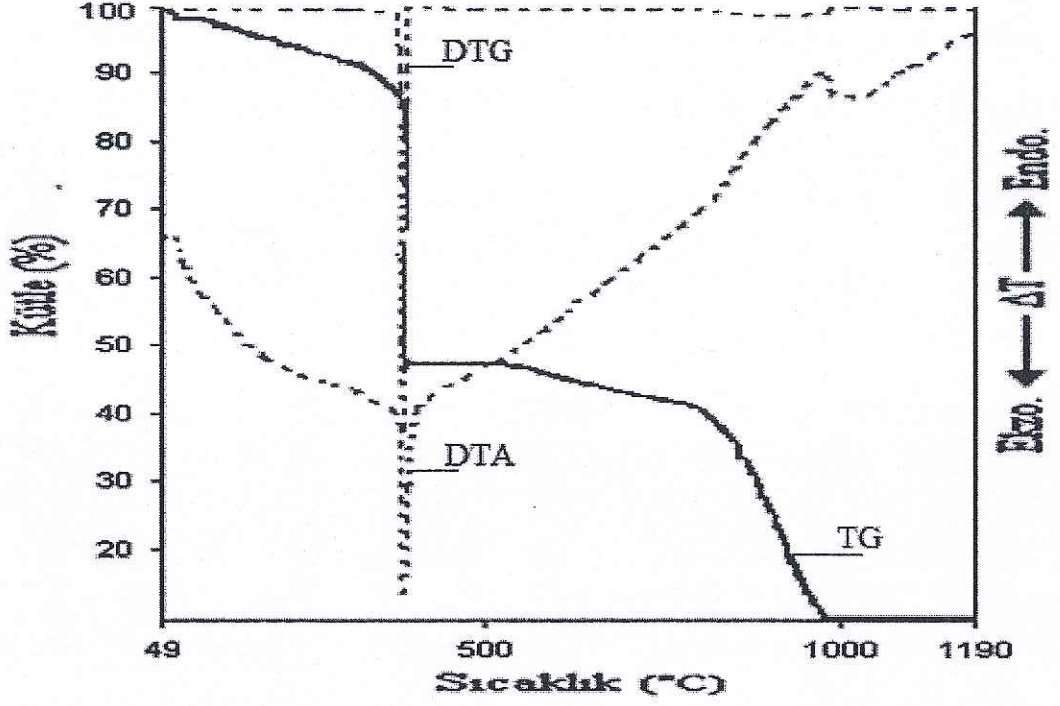
Şekil 3.51: CuL7N₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



Şekil 3.52: NiL7N₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi



Şekil 3.53: CoL7N₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

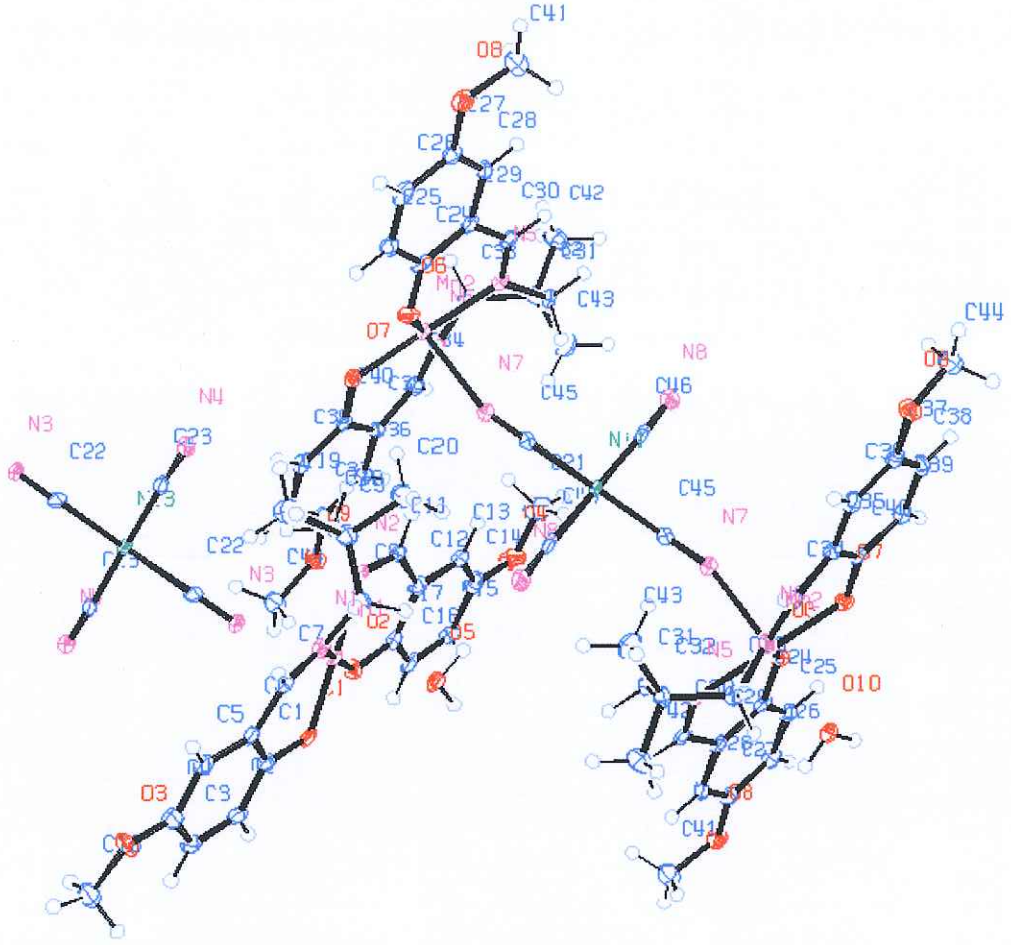


Şekil 3.54: FeL₇N₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi

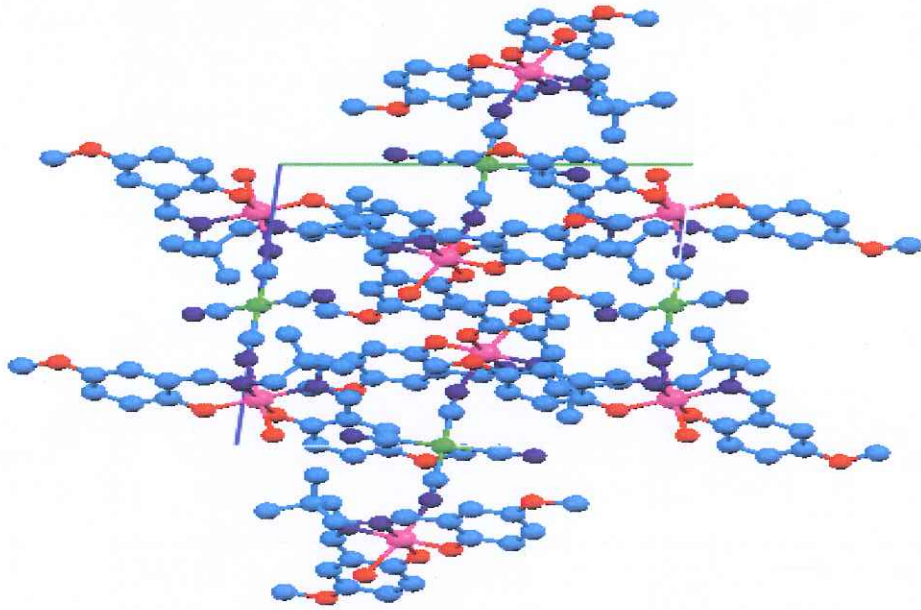
3.6 Tek Kristal X-ışınları Çalışmaları

3.6.1 [Mn(L1)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

[Mn(L1)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.8'de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.55: $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.56: $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.8: $[\text{Mn}(\text{L}1)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin kristal dataları

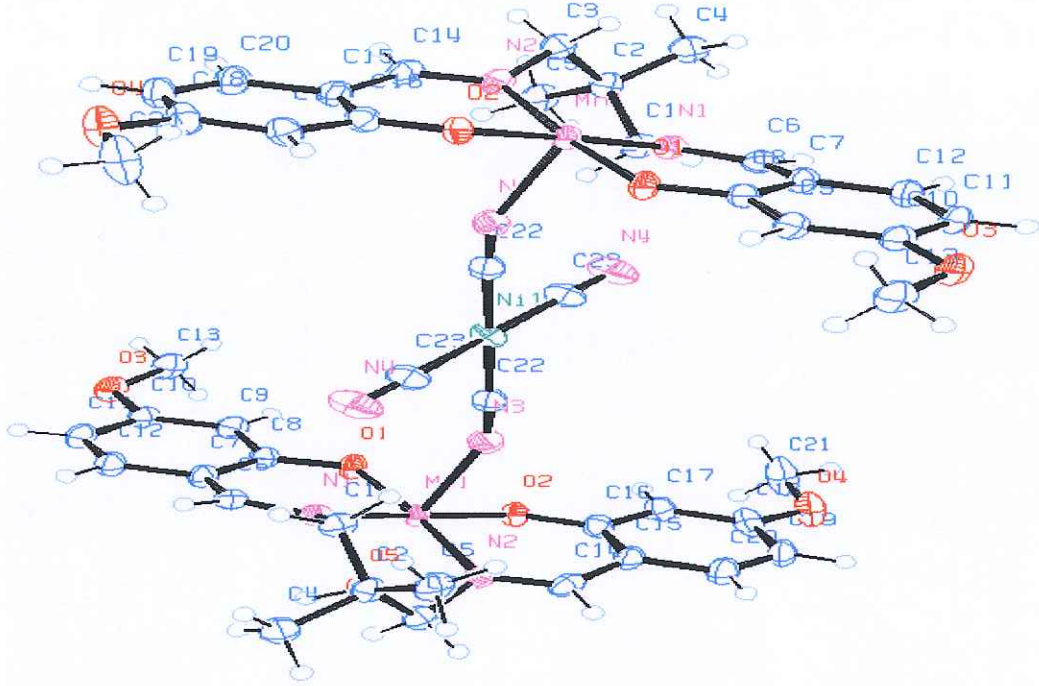
Molekül formülü	$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Mn}_2\text{NiN}_8\text{O}_{10}$
Molekül ağırlığı	1045.55
Kristal yapısı	Triclinic
Uzay grubu	P-1
a (Å)	12.0466(9)
b (Å)	14.0939(10)
c (Å)	15.0097(11)
α (°)	90.650(5)
β (°)	103.660(5)
γ (°)	109.084(5)
V (Å ³)	2329.3(3)
Z	2
D (mg m ⁻³)	1.441
λ	0.71073 Å
F(000)	1084
θ veri toplama aralığı	1.40 - 27.40°
İndeks aralığı	$-15 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -0 \leq l \leq 19$
Toplanan yansımalar	10626
Bağımsız yansımalar	6353
Arıtma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [$I > 2s(I)$]	R1 = 0.0615 wR2 = 0.1255

Tablo 3.9: $[\text{Mn}(\text{L}1)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

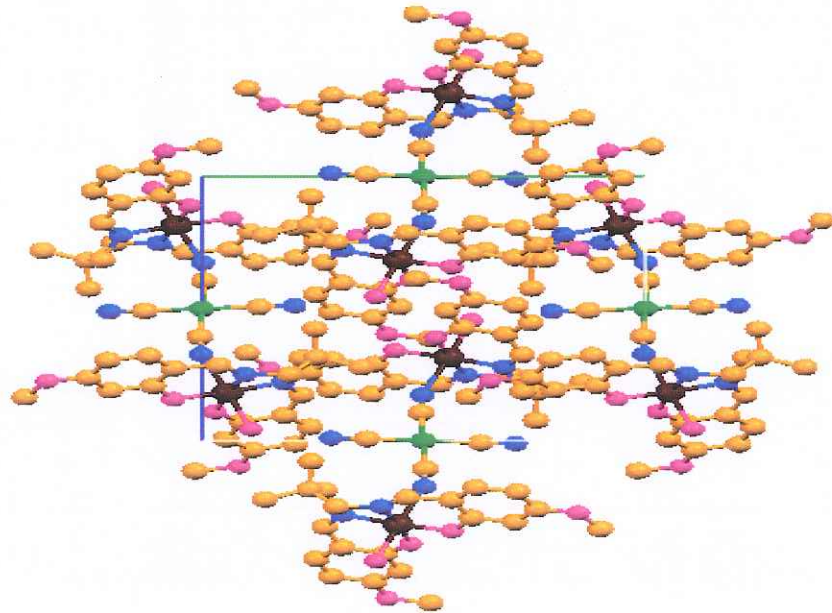
Bağ uzunlukları			
Mn1-O1	1.869 (4)	Ni2-C46	1.874 (7)
Mn1-O2	1.876 (4)	Mn1-O5	2.321 (4)
Mn1-O5	2.321 (4)	Mn2-O6	1.862 (4)
Mn1-N1	2.026 (5)	Mn2-O7	1.891 (4)
Mn1-N2	1.997 (5)	Mn2-N5	2.009 (5)
Mn1-N3	2.312 (5)	Mn2-N6	2.012 (5)
Ni1-C19	1.873 (6)	Mn2-N7	2.306 (5)
Ni1-C20	1.872 (7)	Mn2-O10	2.269 (4)
Ni2-C45	1.859 (6)		
Bağ açıları			
O1-Mn1-O2	88.49 (18)	O7—Mn2—N5	178.9 (2)
O1-Mn1-O5	93.26 (16)	O6—Mn2—N6	175.9 (2)
O1-Mn1-N1	90.7 (2)	O7—Mn2—N6	91.01 (19)
O1-Mn1-N2	179.4 (2)	N5—Mn2—N6	87.9 (2)
O1-Mn1-N3	92.64 (17)	O6—Mn2—O10	91.06 (17)
O2-Mn1-O5	90.39 (17)	O7—Mn2—O10	91.36 (17)
O2-Mn1-N1	174.50 (19)	N5—Mn2—O10	88.51 (17)
O2-Mn1-N2	92.0 (2)	N6—Mn2—O10	84.90 (19)
O2-Mn1-N3	93.53 (18)	O6—Mn2—N7	93.99 (19)
O5-Mn1-N1	84.22 (18)	O7—Mn2—N7	92.05 (18)
O5-Mn1-N2	87.03 (17)	N5—Mn2—N7	87.98 (19)
O5-Mn1-N3	173.00 (17)	N6—Mn2—N7	90.12 (19)
N1-Mn1-N2	88.8 (2)	C20a—Ni1—C19	91.0 (3)
N1-Mn1-N3	91.94 (19)	C20—Ni1—C19	89.0 (3)
O6—Mn2—O7	89.41 (18)	C45—Ni2—C46	90.2 (3)
O6—Mn2—N5	91.64 (19)	C45—Ni2—C46a	89.8 (3)

3.6.2 $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

$[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.10'da, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.57: $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.58: $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.10: [Mn(L2)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₄₆ H ₅₂ Mn ₂ NiN ₈ O ₁₀
Molekül ağırlığı	1045.55
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P21/c
a (Å)	12.411 (12)
b(Å)	14.2490 (12)
c (Å)	14.5918 (14)
α (°)	90
β (°)	110.970(6)
γ (°)	90
V (Å ³)	2409.7(4)
Z	2
D (mg m ⁻³)	1.441
λ	1.54178 Å
F(000)	1084
θ veri toplama aralığı	1.18 - 27.5°
İndeks aralığı	-9 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 15
Toplanan yansımalar	3916
Bağımsız yansımalar	3297
Arıtma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0598 wR2 = 0.1650

Tablo 3.11: $[\text{Mn}(\text{L}2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) bağ açıları($^\circ$)

Bağ uzunlukları

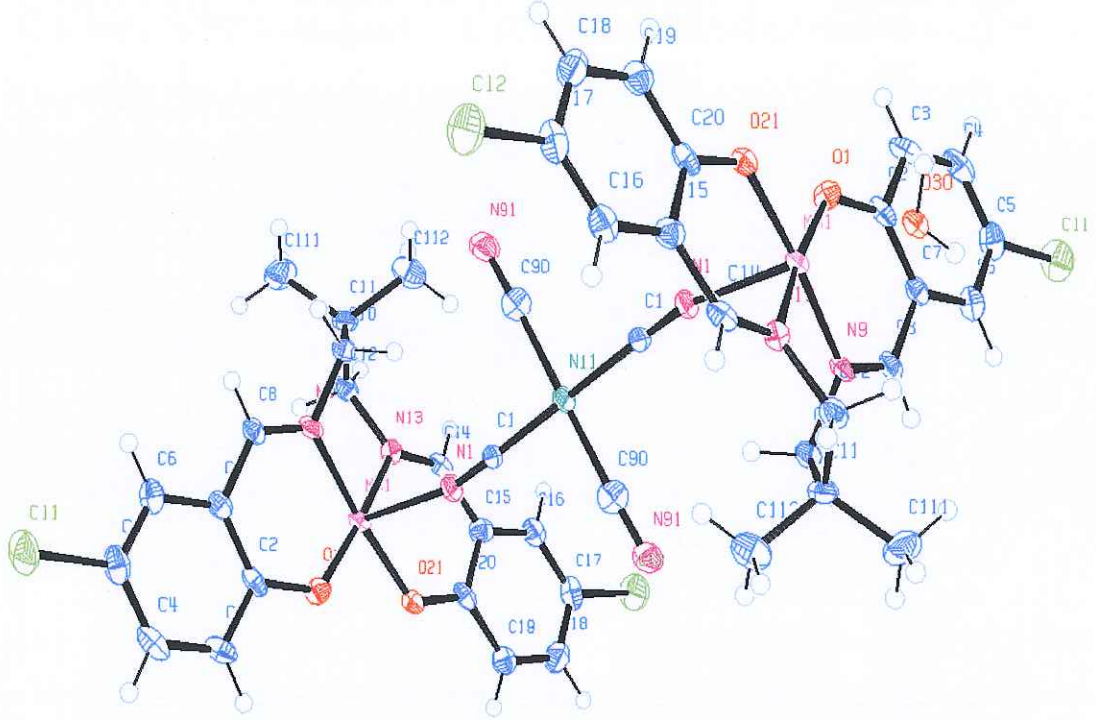
Mn1-O1	1.912 (2)	Mn1-N2	2.022 (3)
Mn1-O2	1.892 (2)	Mn1-N3	2.278 (4)
Mn1-O5	2.247 (3)	Ni1-C19	1.845 (5)
Mn1-N1	2.002 (3)	Ni1-C20	1.849 (4)

Bağ açıları

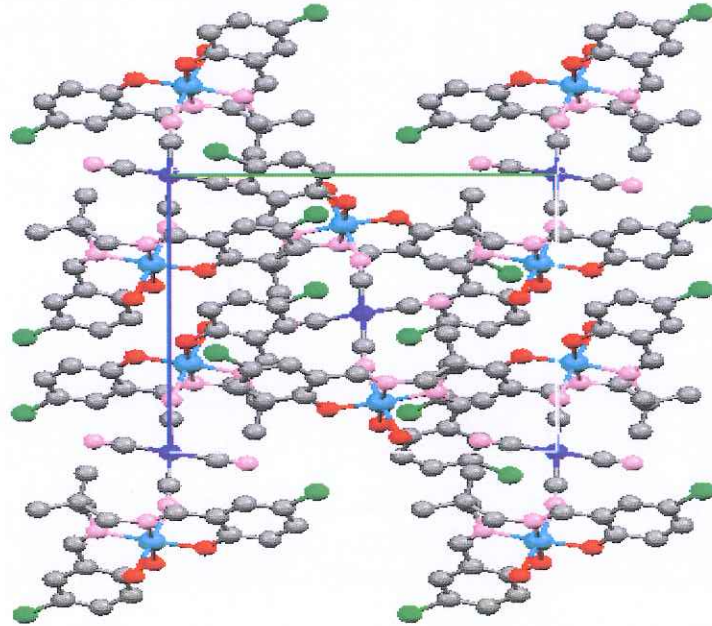
O1-Mn1-O2	90.80 (10)	O2-Mn1-N3	88.02 (11)
O1-Mn1-O5	88.33 (11)	O5-Mn1-N1	94.58 (11)
O1-Mn1-N1	91.25 (10)	O5-Mn1-N2	86.03 (12)
O1-Mn1-N2	173.94 (12)	O5-Mn1-N3	176.02 (10)
O1-Mn1-N3	93.96 (11)	N1-Mn1-N2	87.03 (11)
O2-Mn1-O5	88.69 (11)	N1-Mn1-N3	88.64(12)
O2-Mn1-N1	176.20 (12)	C20-Ni1-C19	89.0 (3)
O2-Mn1-N2	91.26 (11)	C20a-Ni1-C19	91.0 (3)

3.6.3 $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

$[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.12’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.59: $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin Ortep Çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.60: $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.12: $[\text{Mn}(\text{L}3)(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{NiN}_8\text{O}_6$
Molekül ağırlığı	1063.2
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P2(1)/c
a (Å)	12.3518 (16)
b (Å)	13.2073 (12)
c (Å)	15.0016 (14)
α (°)	90
β (°)	110.687(14)
γ (°)	90
V (Å ³)	2389.5(5)
Z	2
D (mg m ⁻³)	1.462
λ	0.71073 Å
F(000)	1022
θ veri toplama aralığı	2.8 - 28.5°
İndeks aralığı	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$
Toplanan yansımalar	14934
Bağımsız yansımalar	5160
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F2
R indeksi [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.085 wR2 = 0.215

Tablo 3.13: $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları

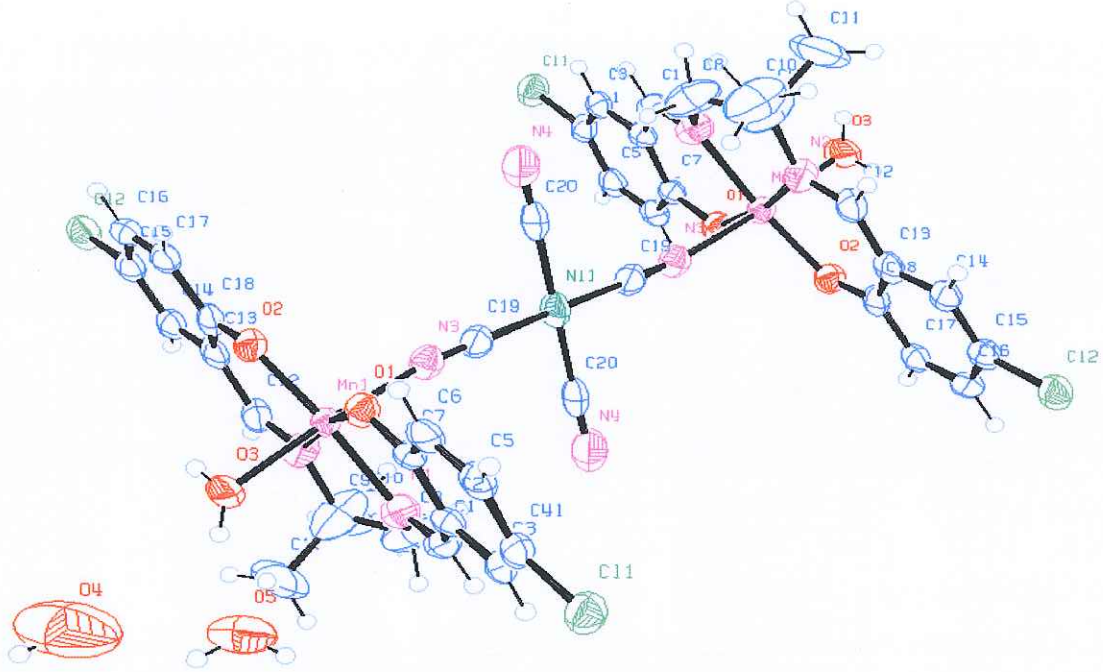
Mn1-O1	1.897(4)	Mn1-N9	1.991(5)
Mn1-O21	1.884(4)	Mn1-N13	2.013(5)
Mn1-O30	2.240(4)	Ni1-C1	1.859(6)
Mn1-N1	2.274(5)	Ni1-C90	1.845(7)

Bağ açıları

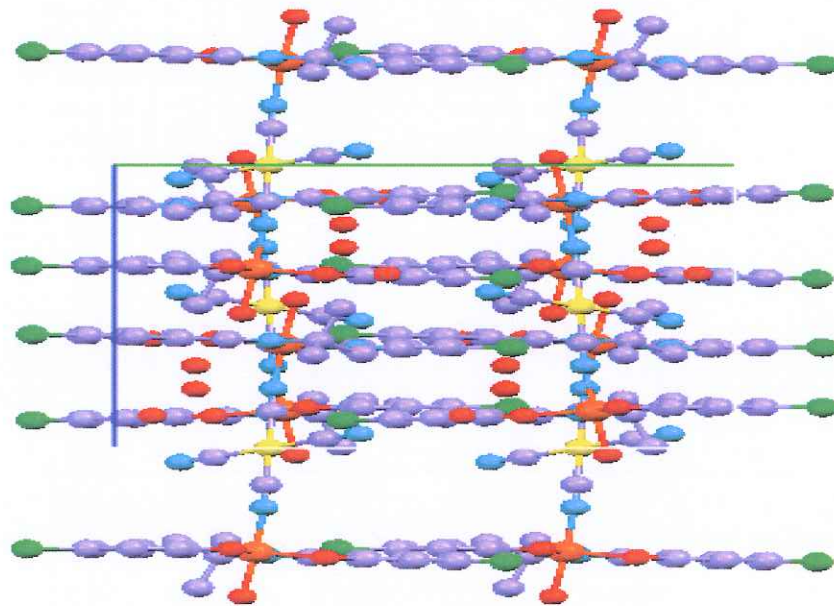
O1-Mn1-O21	90.81 (17)	O21-Mn1-N13	90.74 (18)
O1-Mn1-O30	889.05(17)	O30-Mn1-N1	177.14 (19)
O1-Mn1-N1	91.71 (18)	O30-Mn1-N9	92.62 (17)
O1-Mn1-N9	91.49 (19)	O30-Mn1-N13	84.12 (17)
O1-Mn1-N13	174.04 (18)	N1-Mn1-N9	84.61 (18)
O21-Mn1-O30	91.82 (16)	N1-Mn1-N13	95.04 (19)
O21-Mn1-N1	90.92 (17)	C90-Ni1-C1	91.8 (2)
O21-Mn1-N9	175.03 (19)	C90 ⁱ -Ni1-C1 ⁱ	91.8 (2)

3.6.4 $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin X-Işımları Çalışmaları

$[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.14'te, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.15'de verilmiştir.



Şekil 3.61: $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.62: $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3. 14: $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{NiN}_8\text{O}_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Molekül ağırlığı	1107.22
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a (Å)	21.6551 (8)
b (Å)	16.2850 (8)
c (Å)	14.7008 (8)
α (°)	90
β (°)	114.868(4)
γ (°)	90
V (Å ³)	4703.6 (4)
Z	4
D (mg m ⁻³)	1.564
λ	0.71073 Å
F(000)	2264
θ veri toplama aralığı	2.51 - 30.62°
İndeks aralığı	$-30 \leq h \leq 30, -23 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 17$
Toplanan yansımalar	7152
Bağımsız yansımalar	2617
Arıtma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [$I > 2s(I)$]	R1 = 0.0694 wR2 = 0.1884

Tablo 3.15: $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)

Bağ uzunlukları

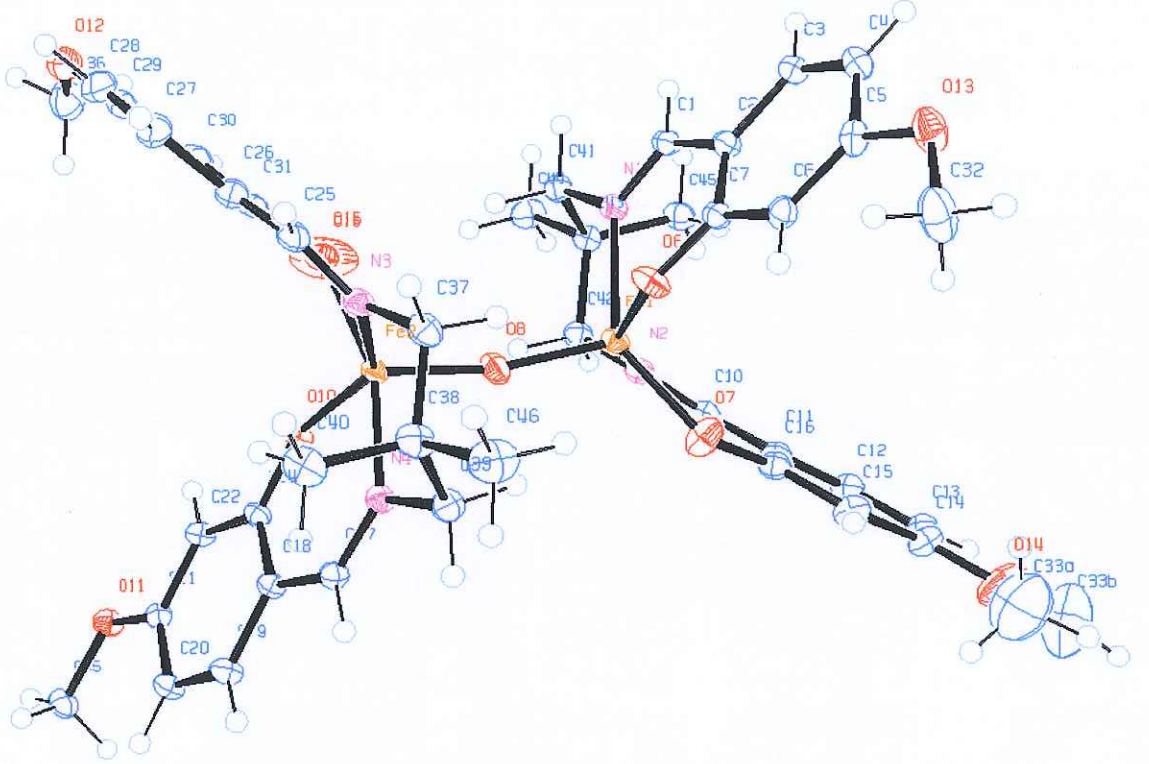
Mn1-O1	1.911 (4)	Mn1-N2	2.083 (6)
Mn1-O2	1.884 (4)	Mn1-N3	2.146 (5)
Mn1-O5	2.121 (5)	Ni1-C19	1.878 (7)
Mn1-N1	2.088 (6)	Ni1-C20	1.862 (8)

Bağ açıları

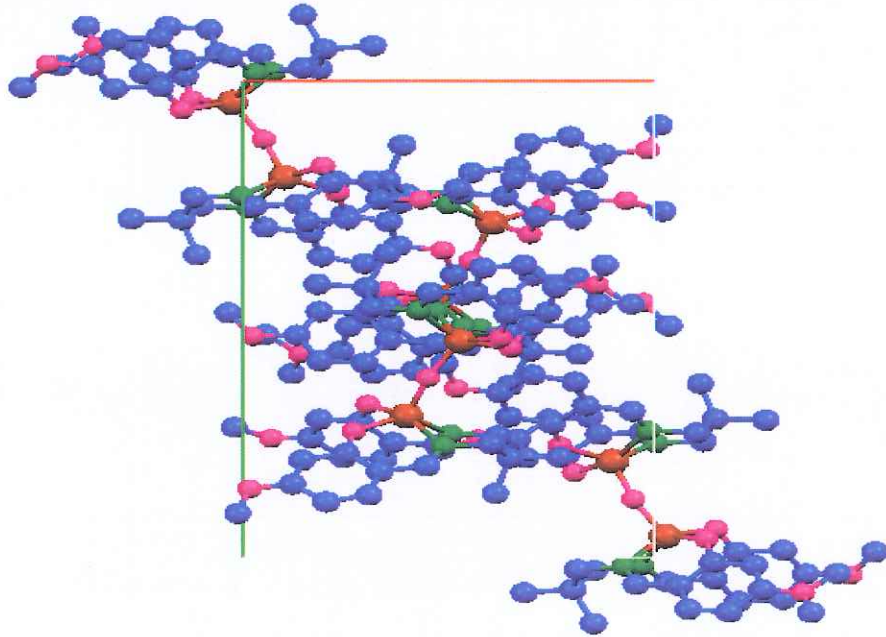
O1-Mn1-O2	99.28 (19)	O2-Mn1-N3	92.53 (18)
O1-Mn1-O5	90.0 (2)	O5-Mn1-N1	87.15 (19)
O1-Mn1-N1	90.6 (2)	O5-Mn1-N2	89.0 (2)
O1-Mn1-N2	169.6 (2)	O5-Mn1-N3	173.3 (2)
O1-Mn1-N3	94.85 (19)	N1-Mn1-N2	79.0 (2)
O2-Mn1-O5	91.27 (18)	N1-Mn1-N3	88.2 (2)
O2-Mn1-N1	170.0 (2)	C20-Ni1-C19	88.6 (3)
O2-Mn1-N2	91.1 (2)	C20a-Ni1-C19	91.4 (3)

3.6.5 Fe₂(L₂)₂O Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

Fe₂(L₂)₂O kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.16’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.63: Fe₂(L₂)₂O Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.64: Fe₂(L₂)₂O Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.16: Fe₂(L2)₂O Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₄₂ H ₄₈ Fe ₂ N ₄ O ₉
Molekül ağırlığı	864
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
a (Å)	12.7184(11)
b (Å)	19.3444(17)
c (Å)	17.7457(16)
α (°)	90
β (°)	99.152(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	4310.4
Z	8
D (mg m ⁻³)	1.344
λ	0.71073 Å
F(000)	1808
θ veri toplama aralığı	1.6-33.8
İndeks aralığı	-18 ≤ h ≤ 18, -28 ≤ k ≤ 27, -26 ≤ l ≤ 27
Toplanan yansımalar	48204
Bağımsız yansımalar	14495
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [I > 2σ(I)]	R1 = 0.066 wR2 = 0.207

Tablo 3.17: Fe₂(L2)₂O Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları

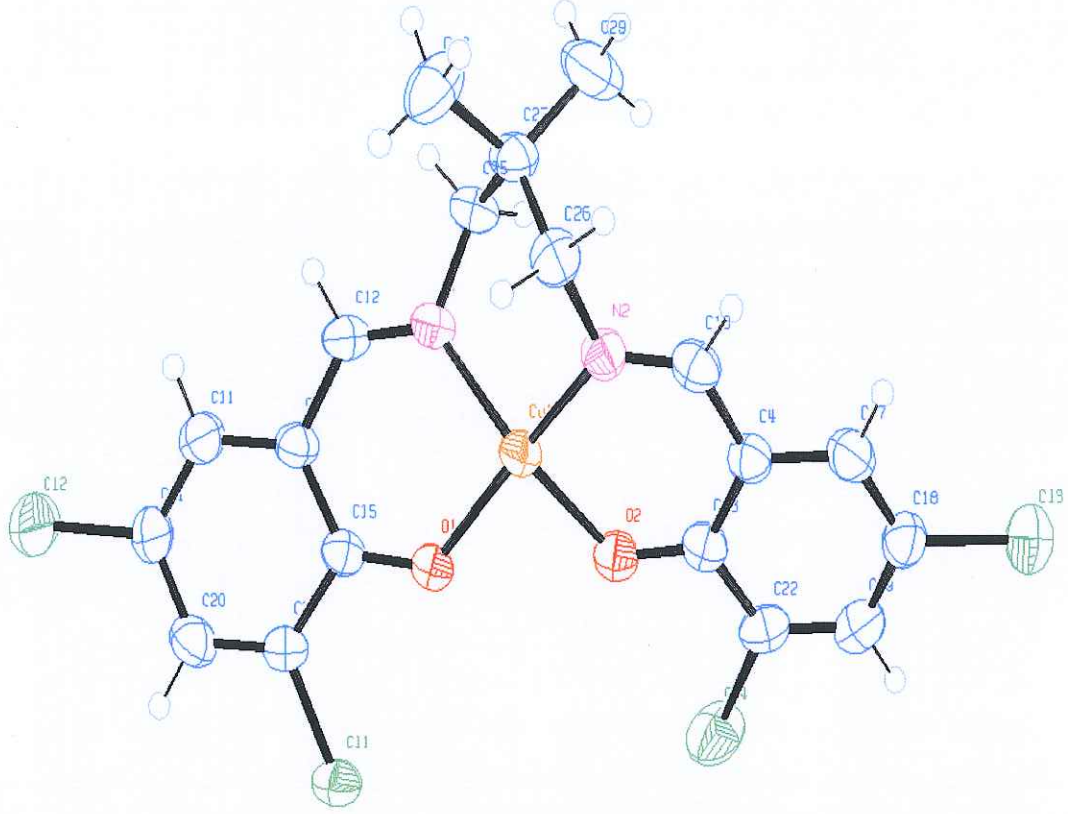
Fe1-O6	1.966 (2)	Fe2-O10	1.9435 (19)
Fe1-O7	1.939 (2)	Fe2-O15	1.973 (2)
Fe1-O8	1.782 (2)	Fe2-O8	1.775 (2)
Fe1-N1	2.119 (2)	Fe2-N3	2.129 (2)
Fe1-N2	2.113 (2)	Fe2-N4	2.117 (2)

Bağ açıları

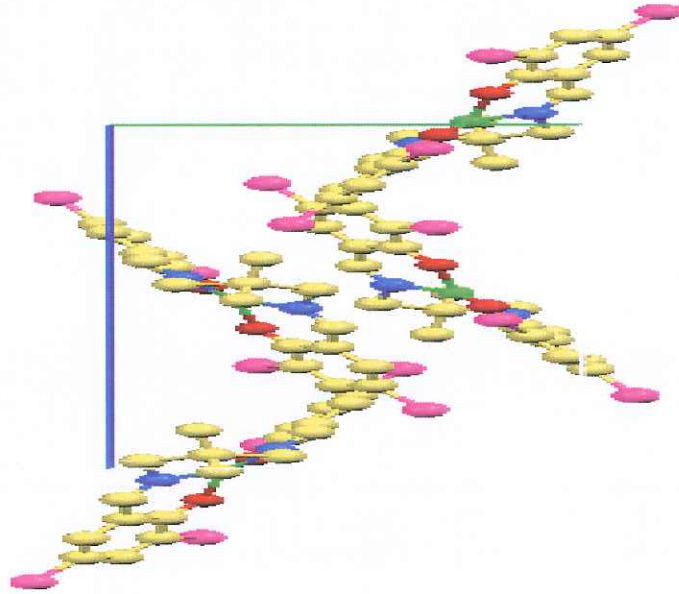
O6-Fe1-O7	87.42 (9)	O10-Fe2-O15	86.91 (8)
O6-Fe1-O8	106.26 (9)	O10-Fe2-O8	115.01 (9)
O6-Fe1-N1	84.69 (8)	O10-Fe2-N3	136.74 (9)
O6-Fe1-N2	152.15 (9)	O10-Fe2-N4	86.96 (8)
O7-Fe1-O8	117.01 (10)	O15-Fe2-O8	105.01 (9)
O7-Fe1-N1	139.29 (10)	O15-Fe2-N3	85.05 (9)
O7-Fe1-N2	85.91 (9)	O15-Fe2-N4	157.54 (9)
O8-Fe1-N1	103.59 (9)	O8-Fe2-N3	108.12 (9)
O8-Fe1-N2	101.85 (9)	O8-Fe2-N4	96.83 (9)
N1-Fe1-N2	82.90 (8)	N3-Fe2-N4	84.70 (8)

3.6.6 CuL5 Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

CuL5 kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.18’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.19’de verilmiştir.



Şekil 3.65: CuL5 Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.666: CuL5 Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.18: CuL5 Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	$C_{19}H_{16}Cl_4CuN_2O_2$
Molekül ağırlığı	506.93
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P-1
a (Å)	12.407(14)Å
b(Å)	8.4476(9)Å
c (Å)	20.0286(12)Å
α (°)	90°
β (°)	97.291 (7)°
γ (°)	90°
V (Å ³)	2081.2 (12) Å ³
Z	8
D (mg m ⁻³)	2.404 Mg/m ⁻³
λ	0.71073 Å
F(000)	1504
θ veri toplama aralığı	3.7 – 32.7°
İndeks aralığı	-18 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 28
Toplanan yansımalar	27465
Bağımsız yansımalar	6929
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F2
R indeksi [I>2σ(I)]	R1 = 0.040 wR2 = 0.091

Tablo 3.19: CuL5 Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları

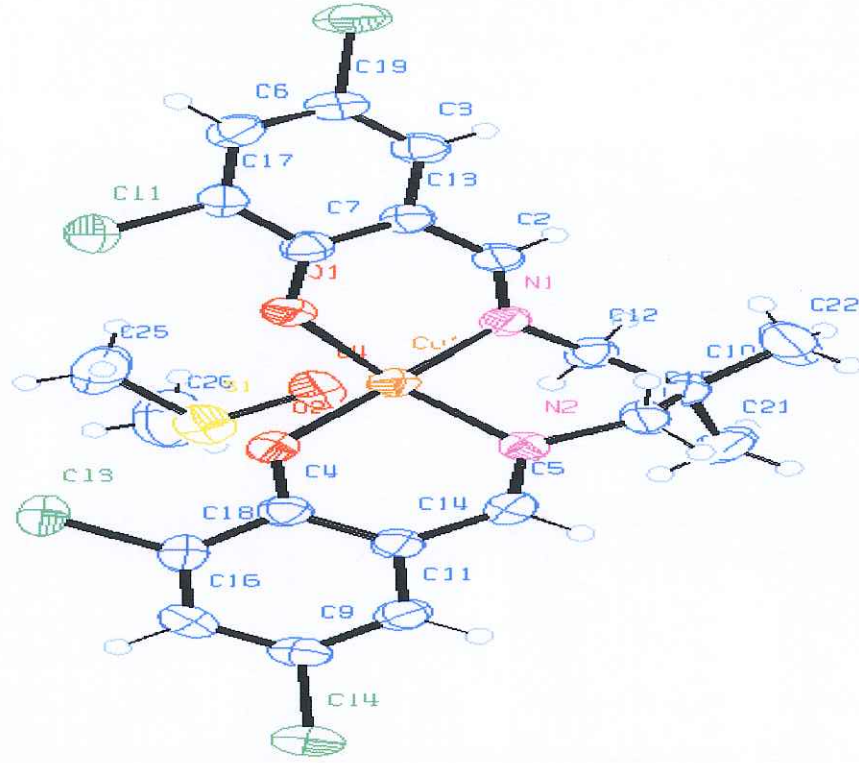
Cu1-O1	1.9058(16)
Cu1-O2	1.8969(17)
Cu1-N1	1.9487(19)
Cu1-N2	1.9402(19)

Bağ açıları

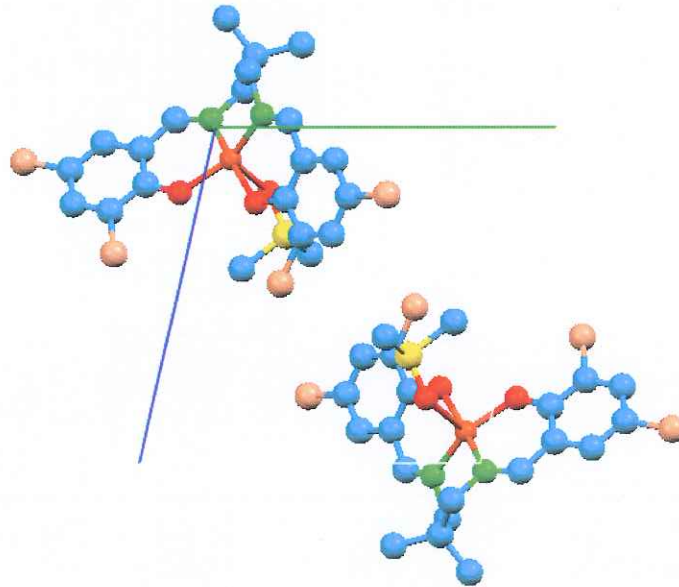
O1-Cu1-O2	89.90(7)
O1-Cu1-N1	93.60(7)
O1-Cu1-N2	159.31(7)
O2-Cu1-N1	158.64(7)
O2-Cu1-N2	93.24(7)
N1-Cu1-N2	90.89(8)

3.6.7 CuL5DMSO Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

CuL5DMSO kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.20’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.67: CuL5DMSO Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.68: CuL5DMSO Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.20: CuL5DMSO Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₄ CuN ₂ O ₃ S
Molekül ağırlığı	584,94
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P21/n
a (Å)	10.8219 (9)
b (Å)	10.98630 (10)
c (Å)	11.1508 (5)
α (°)	99.921(6)
β (°)	100.0212(9)
γ (°)	102.8813
V (Å ³)	1241.52 (12)
Z	9
D (mg m ⁻³)	1.551
λ	0.71073 Å
F(000)	2025
θ veri toplama aralığı	3.8-27.7
İndeks aralığı	-11 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 19
Toplanan yansımalar	6507
Bağımsız yansımalar	389
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0674 wR2 = 0.1808

Tablo 3.21: CuL5DMSO Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları(°)

Bağ uzunlukları

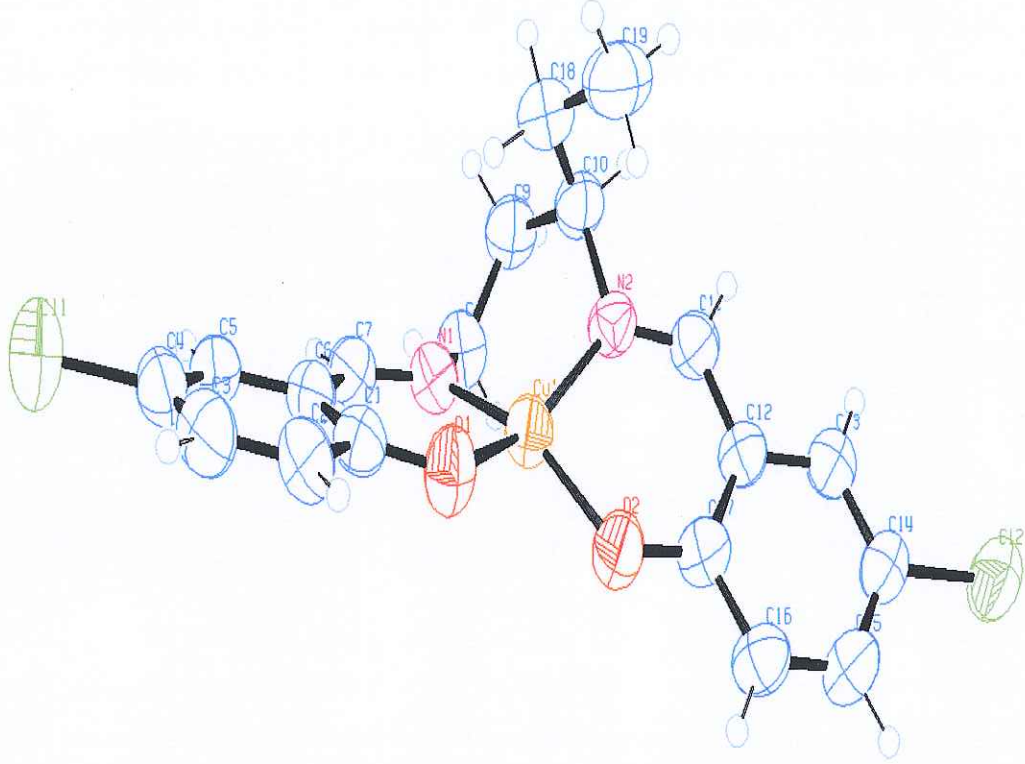
Cu1-O1	1.925(2)
Cu1-O2	1.907 (3)
Cu1-N1	1.944(3)
Cu1-N2	1.969(3)

Bağ açıları

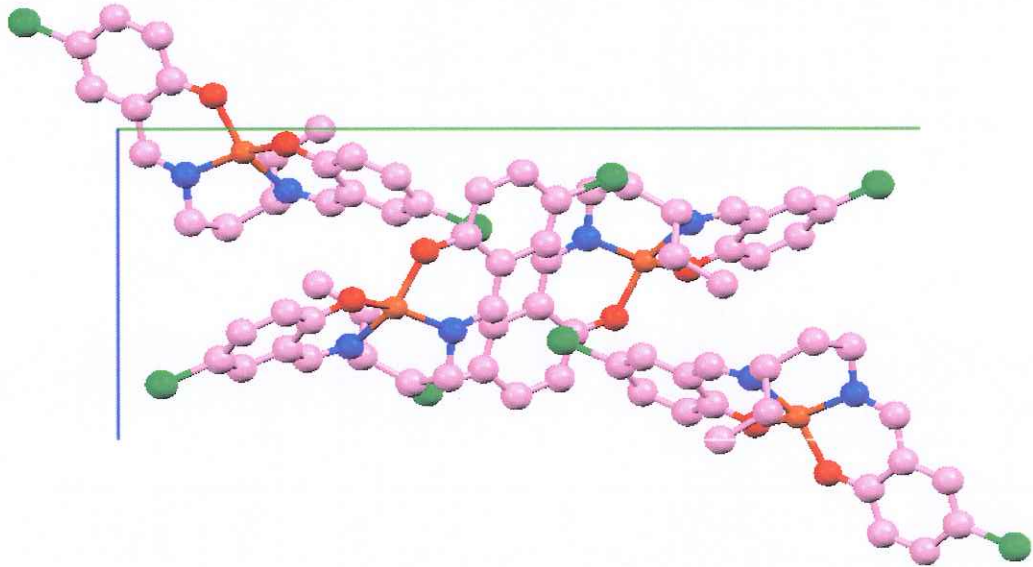
O1-Cu1-O2	89.59(10)
O1-Cu1-N1	92.84(11)
O1-Cu1-N2	150.2(12)
O2-Cu1-N1	168.48(12)
O2-Cu1-N2	92.99(11)
N1-Cu1-N2	90.49(12)

3.6.8 CuL6 Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

CuL6 kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.22’de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.23’de verilmiştir.



Şekil 3.69: CuL6 Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.70: CuL6 Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3. 22: CuL6 Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₁₉ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₄
Molekül ağırlığı	440.79
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n
a (Å)	9.5283(6)
b (Å)	21.6631(10)
c (Å)	10.1826(6)
α (°)	90
β (°)	114.083(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	1918.86(19)
Z	4
D (mg m ⁻³)	1.526
λ	0.71073 Å
F(000)	900
θ veri toplama aralığı	1.9-27.2
İndeks aralığı	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 27, -12 ≤ l ≤ 12
Toplanan yansımalar	40554
Bağımsız yansımalar	235
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [I > 2σ(I)]	R1 = 0.060 wR2 = 0.162

Tablo 3.23: CuL6 Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları

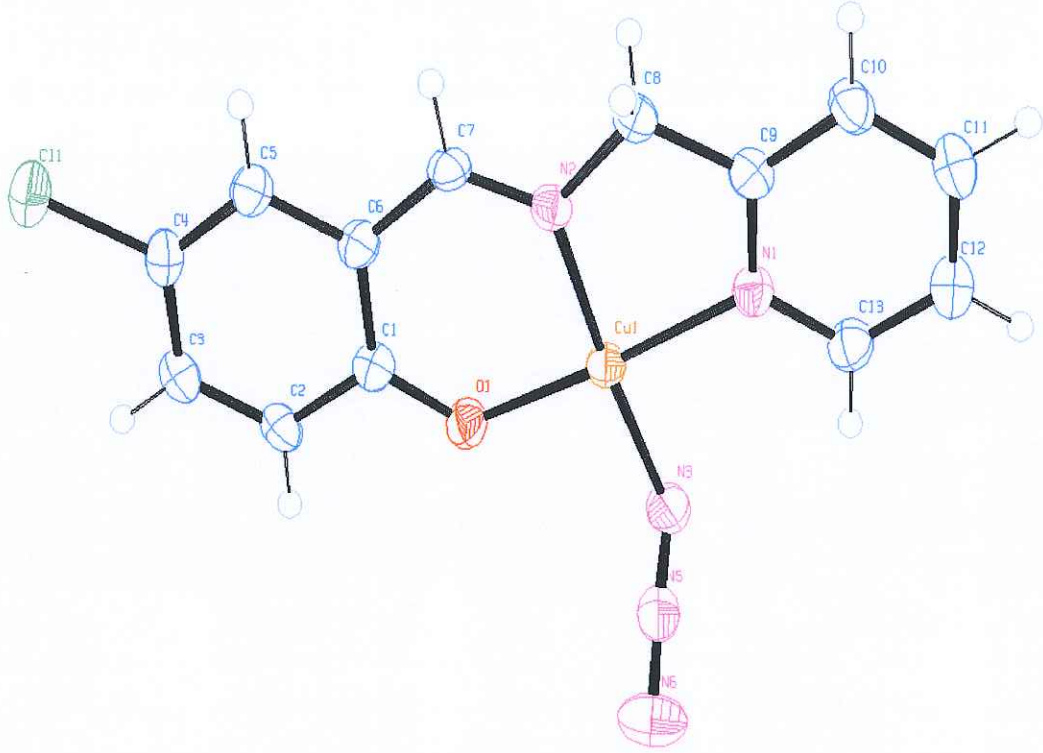
Cu1-O1	1.906 (3)	N1-C8	1.476(5)
Cu1-O2	1.879 (3)	N2-C10	0.9800
Cu1-N1	1.934 (3)		
Cu1-N2	1.952 (3)		

Bağ açıları

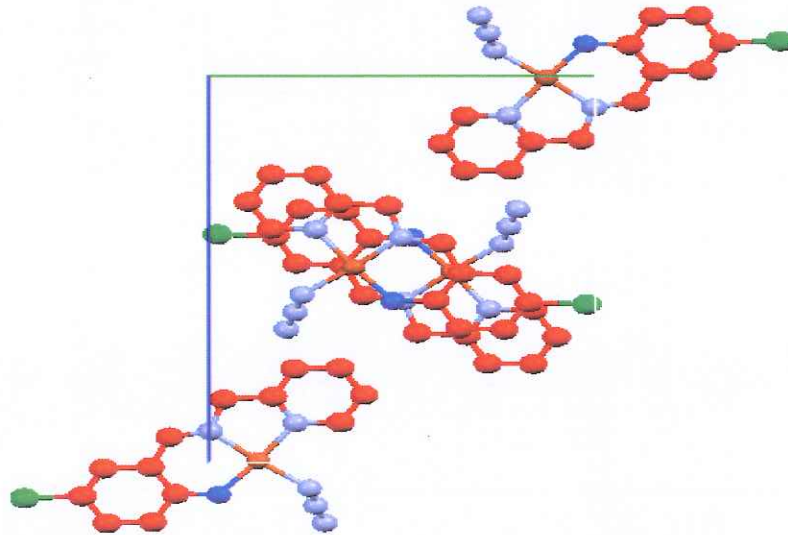
O1-Cu1-O2	90.05(12)	C1-O1-Cu1	126.8(3)
O1-Cu1-N1	94.07(13)	C17-O2-Cu1	127.3(3)
O1-Cu1-N2	152.55(14)	C7-N1-Cu1	125.7(3)
O2-Cu1-N1	156.32(14)	C8-N1-Cu1	114.7(3)
O2-Cu1-N2	94.64(13)	C10-N2-Cu1	117.3(3)
N1-Cu1-N2	92.37(14)	C11-N2-Cu1	124.0(3)

3.6.9 CuL7N₃ Kompleksinin X-Işınları Çalışmaları

CuL7N₃ Kompleksine ait tek kristal X-ışını sonuçları Tablo 3.24'de, komplekse ait seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Tablo 3.25'de verilmiştir.



Şekil 3.71: CuL7N₃ Kompleksinin Ortep çizimi %50 olasılıkla



Şekil 3.72: CuL7N₃ Kompleksinin paketlenmiş hali

Tablo 3.24: CuL7N₃ Kompleksinin kristal dataları

Molekül formülü	C ₁₃ H ₁₀ ClCuN ₅ O
Molekül ağırlığı	351.25
Kristal yapısı	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	6.7369(4)
b(Å)	11.6058(8)
c (Å)	17.1379(11)
α (°)	90
β (°)	98.712(4)
γ (°)	90
V (Å ³)	1324.50
Z	4
D (mg m ⁻³)	1.761
λ	0.71073 Å
F(000)	708
θ veri toplama aralığı	2.1-28.4
İndeks aralığı	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 21
Toplanan yansımalar	11780
Bağımsız yansımalar	3264
Arıtma metodu	Full-matrix least-squares on F ²
R indeksi [I > 2σ(I)]	R1 = 0.038 wR2 = 0.096

Tablo 3.25: CuL7N₃ Kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (o)

Bağ uzunlukları

Cu1-O1	1.903(2)	N3-N5	1.185(4)
Cu1-N1	1.999(3)	C4-Cl1	1.746 (3)
Cu1-N2	1.937(3)		
Cu1-N3	1.951(3)		

Bağ açıları

O1-Cu1-N1	175.60(10)	C1- O1-Cu1	127.3(2)
O1-Cu1-N3	90.60(11)	C7-N2-Cu1	126.8(2)
O1-Cu1-N2	93.08(10)	C8 -N2-Cu1	115.8(2)
N1-Cu1-N3	93.77(12)	C7-N2-C8	117.4(3)
N1-Cu1-N2	82.58(11)	C13-N1-Cu1	125.8(2)
N2-Cu1-N3	175.65(12)	C9 -N1-Cu1	115.2(2)

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

4.1 Infrared 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 ν_{OH} frekansındaki kaymalar, göz önüne alınması gereken özelliklerdir[3,60].

Schiff bazlarının meydana getirdiği komplekslerin IR spektrumlarından, karakteristik bazı piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Buna göre C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan $10-25 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı kadar daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum, azometin grubuna ait çifte bağı elektron yoğunluğunun azalması ile ilgilidir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda gözlenemeyen bazı piklerin kompleks oluşumundan sonra gözlenmesi azometin grubundaki azot ile metal arasındaki bağı ait olan titreşim piki olduğu sanılmaktadır [60].

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 $1600-1637 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Sentezlenen L1, L2, L3 ve L4 Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri sırasıyla, $1637, 1627, 1628$ ve 1632 cm^{-1} 'de keskin pik görülmüştür.

L1, L2, L3 ve L4 Ligandlarından çıkılarak sentezlenen mangan (III) komplekslerinde C=N piklerine ait titreşim frekanslarının 15 ile 30 cm^{-1} daha düşük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Elde edilen MnL1, MnL2, MnL3 ve MnL4 komplekslerinde C=N gerilme titreşimleri sırasıyla, $1605, 1604, 1613$ ve 1609 cm^{-1} 'de keskin pik olarak görülmüştür. Komplekslerin 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 (Tablo 4.1).

MnL1, MnL2, MnL3 ve MnL4 Komplekslerinden çıkılarak elde edilen $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Komplekslerinde ise C=N gerilme titreşimleri sırasıyla, 1607, 1604, 1614 ve 1615 cm^{-1} 'de keskin pik olarak görülmüştür.

$[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Komplekslerinin infrared spektrumlarında 2100-2150 cm^{-1} bölgesinde şiddetli keskin pikler görülmektedir. Bu da komplekslerin yapılarında siyanür (CN) bulunduğunu göstermektedir.

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Spektrumu ile karşılaştırıldığında CN (üçlü bağ) titreşimden kaynaklanan 2121 cm^{-1} 'de görülen pikin, $[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ve $[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$ Komplekslerinde sırasıyla 2128, 2136, 2134 ve 2129 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4. 1: CN⁻ köprültü M(III)-Ni(II)-Mn(III) komplekslerinin IR titreşimleri

	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (alifatik)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ (aromatik)
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$			2121		
L1		2949-2834		1637	1226
MnL1	3423			1603	1228
$[\text{Mn}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	3435	2955	2128	1607	1225
L2		2968-2837		1627	1223
MnL2	3495	2946		1600	1222
$[\text{Mn}(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	3446	2971	2136	1604	1228
L3		2971		1628	1229
MnL3	3443			1613	1294
$[\text{Mn}(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	3418	2923	2134	1614	1233
L4		2961		1632	1234
MnL4	3372			1609	1238
$[\text{Mn}(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{H}_2\text{O}]_2$	3418	2978	2129	1615	1226

L5 Ligandı ve metal kompleksleri Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinin spektrumlarına (Şekil 3.13) bakıldığında serbest ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1625 , 1630 , 1606 ve 1610 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir. Ayrıca her bir metal kompleksi için C=N titreşiminden kaynaklanan pikin farklı yerlerde çıkması da kompleksteki metal iyonunun ligandın elektron verici N atomları ile farklı güçte güçlü bağ yapmasıdır. L5 ligandının ve bu ligandan sentezlenen metal komplekslerinin spesifik titreşimleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4. 2: L5 Ligandı ve Metal Komplekslerinin IR titreşimleri

	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (alifatik)	$\nu_{\text{C-H}}$ (aromatik)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ (aromatik)
L5		2926	3082	1632	1214
CuL5		2952-2867	3079	1625	1211
NiL5	3308	2963-2884		1630	1210
CoL5		2959		1606	1213
FeL5		2959	3069	1610	1203

L6 ligandın C=N titreşiminden kaynaklanan 1632 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1620 , 1612 , 1615 ve 1610 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir (Şekil 3.15). Bu da kompleksleşmenin bir kanıtı olarak görülebilir.

Ligandın ve metal komplekslerinin spesifik titreşimleri Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4. 3: L6 Ligandı ve Metal Komplekslerinin IR titreşimleri

	ν_{O-H}	ν_{C-H} (alifatik)	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O} (aromatik)
L6		2964-2851	1632	1232
CuL6		2928-2866	1620	1280
NiL6	3308	2963-2884	1612	1248
CoL6	3393	2966	1615	1276
FeL6		2933	1610	1276

L7-metal-azid komplekslerinin IR spektrumları Şekil 3.16'da görülmektedir. Ligandın C=N (imin) titreşiminden kaynaklanan 1630 cm^{-1} 'de görülen pikin, Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla 1634 , 1622 , 1622 ve 168 cm^{-1} 'e, kaydığı görülmektedir. Ayrıca metale terminal olarak bağlı olan azidin N=N gerilmesi Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) komplekslerinde sırasıyla, 2053 , 2037 , 2018 ve 2051 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu pikin farklı yerlerde çıkması kompleksteki metal iyonunun azid ile bağ yapan N atomları ile farklı kuvvette bağ yapmasıdır.

L7 ligandı ve Ligand-Metal-Azid komplekslerinin spesifik titreşimleri Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. 4: L7 Ligandı ve L7-Metal-Azid Komplekslerinin IR titreşimleri

	$\nu_{N=N}$	ν_{C-H} (alifatik)	ν_{C-H} (aromatik)	$\nu_{C=N}$	ν_{C-O} (aromatik)
L7			3060	1630	1274
CuL7N ₃	2053	2889	3069	1634	1280
NiL7N ₃	2037			1622	1279
CoL7N ₃	2018		3078	1622	1277
FeL7N ₃	2051	2959	3069	1608	1275

4.2 UV-Vis Sonuçları

Ligandların tek çekirdekli metal komplekslerin maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyları ve karşılık gelen molar absorpsiyon katsayıları Tablo 3.4'de verilmiştir. L1 ve L2 Ligandlarının maksimum absorpsiyon dalga boyu 260 nm'dir. Yapıları oldukça benzer olan bu iki ligandın aynı dalga boyunda maksimum absorpsiyon vermesi beklenen bir sonuçtur. Bu değere karşılık gelen molar soğurum katsayısı L1 Ligandı için ϵ 23500M⁻¹.cm⁻¹ iken L2 Ligandı için ϵ 14800M⁻¹.cm⁻¹ dir. Bu dalga boyunda görülen soğurum bandı oldukça kuvvetlidir. π - π^* geçişlerinden kaynaklanır [104]. L3 Ligandında ise λ_{max} değerleri 221, 226 ve 260 nm'iken, molar soğurum katsayıları sırasıyla 77400, 70950 ve 31400 M⁻¹.cm⁻¹ dir. Bu değerlerden 221 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğerlerine göre oldukça şiddetlidir. Burada π - π^* geçişlerinin olduğu ifade edilebilir. L4 Ligandında λ_{max} değerleri 266 ve 362nm'iken, ϵ değerleri sırasıyla 9750 ve 6050 M⁻¹.cm⁻¹ dir. Bu değerlerden 266 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğerine göre oldukça şiddetlidir. L5 Ligandında 226 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının ϵ değeri 48800 M⁻¹.cm⁻¹ iken 260 nm'de gözlenen bandın ise 16700 M⁻¹.cm⁻¹ dir. L6 Ligandında üç farklı dalga boyunda maksimum absorpsiyon değerleri gözlenmiştir. Bu değerler 222,69, 252.65 ve 259.91nm'dir. Molar soğurum katsayıları ise sırayla 71150, 19200 ve 17200 M⁻¹.cm⁻¹ dir. 222 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğerlerine göre oldukça şiddetlidir. Burada π - π^* geçişlerinin olduğu ifade edilebilir. L7 Ligandının λ_{max} değeri 260 nm'dir. Bu değere karşılık gelen molar soğurum katsayısı (ϵ) 3700 M⁻¹.cm⁻¹ dir. π - π^* geçişlerinden kaynaklandığı düşünülebilir.

L5 Ligandına ait metal komplekslerinde gözlenen absorpsiyon bandları (Tablo 3.5) CuL5 Kompleksinde 266 nm' de (23550 M⁻¹cm⁻¹); 379 nm' de (11100 M⁻¹cm⁻¹), NiL5 Kompleksinde 266 nm' de (11650 M⁻¹cm⁻¹); 397 nm' de (8200 M⁻¹cm⁻¹), CoL5 Kompleksinde 266 nm' de (34300 M⁻¹cm⁻¹); 339 nm' de (3450 M⁻¹cm⁻¹); 395 nm' de (6500 M⁻¹cm⁻¹) FeL5 Kompleksinde ise 266 nm' de (10750 M⁻¹cm⁻¹); 367 nm' de (3700 M⁻¹cm⁻¹)'dir. Komplekslerin hepsinde de 266 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğer dalga boylarına göre daha şiddetlidir. Burada π - π^* geçişlerinin olduğu ifade edilebilir.

L6 Ligandına ait metal komplekslerinde gözlenen absorpsiyon bandları CuL Kompleksinde 266 nm' de ($21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 333 nm' de ($3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 376 nm' de ($11650 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) NiL6 Kompleksinde 266 nm' de ($15400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), CoL6 Kompleksinde 266 nm' de ($34300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), FeL6 Kompleksinde ise 266 nm'de ($3900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)'dir (Tablo 3.6). Komplekslerin hepsinde de 266 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğer dalga boylarına göre daha şiddetlidir. Burada $\pi-\pi^*$ geçişlerinin olduğu ifade edilebilir [108].

L7 Ligandına ait metal komplekslerinde gözlenen absorpsiyon bandları (Tablo 3.7) CuL7N₃ Kompleksinde 266 nm' de ($11150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), NiL7N₃ Kompleksinde 266 nm' de ($10800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 360 nm' de ($3200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), CoL7N₃ Kompleksinde 266 nm' de ($4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), FeL7N₃ Kompleksinde ise 266 nm' de ($3900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); 360 nm' de ($750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)'dir. Komplekslerin hepsinde de 266 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı diğer dalga boylarına göre daha şiddetlidir. Burada $\pi-\pi^*$ geçişlerinin olduğu ifade edilebilir. NiL7N₃ ve FeL7N₃ Komplekslerinde 360 nm'de gözlenen zayıf şiddetteki absorpsiyon bandlarının metaldeki d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır

4.3 NMR Spektrumları

Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde özellikle dikkat edilmesi gereken birkaç önemli pik vardır. Biri azometin protonuna ait pik bu tip ligandların karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı olan proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Diğer Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleridir. 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 ¹H-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 [74,75].

Bu çalışmada sadece ligandların $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelenmiştir. L7 Ligandı ve metal komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alındı fakat çok gürültülü olduğundan incelenmeye dahil edilmemiştir.

L1 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), 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 fenolik hidrojen pikleri, molekül içi hidrojen bağlarından dolayı 12,9 ppm değerinde çıkmıştır. Molekülün simetrik olması dolayısıyla bu pik de diğerleri gibi tek pik olarak gözlenmektedir. L1 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.18), 166,17 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 151,55 ppm değerinde metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik karbona aittir. Diğeri ise hidroksi grubunun bağlı olduğu karbona ait olan 154.49 ppm değerindeki piktir. Bu değerler literatürle uyumludur [37,105].

L2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), 8.3 ppm değerinde gözlenen azometin hidrojenlerine ait olan pik, tek pik olarak gözlenmektedir. Bu durum ligandın fenol-imin tautomerik formunda olduğunu desteklemektedir. 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. L2 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.20) imin karbonuna ait pik 165.51 ppm'de gözlenmektedir. Ayrıca ligandın aromatik halkalarında hidroksi ve metoksi gruplarının bağlı olduğu karbonlarında değerleri sırasıyla 163, 165 ppm değerlerinde çıkmıştır.

L3 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.21) imin karbonun sahip olduğu hidrojene ait pikin daha önce incelenen ligandlarla aynı yerde görülmektedir (8.5ppm). L3 Ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda imin karbonuna ait pik 166.48 ppm'de gözlenmektedir. Ayrıca ligandın aromatik halkalarında hidroksi ve klor gruplarının bağlı olduğu karbonlarında değerleri sırasıyla 160, 132 ppm değerlerinde çıkmıştır (Şekil 3.22).

L4 Ligandı diğer ligandlara göre asimetric bir Schiff bazıdır. Buna göre ^1H -NMR spektrumunda imin karbonlarının sahip olduğu hidrojenlere ait pik daha önce incelenen ligandlarla aynı yerde olmasına karşın iki pik gözlenmiştir. Bu piklerin değerleri 8.59 ppm ve 8.55 ppm'dir. 8.59 ppm'de gözlenen pikin değerinin yüksek oluşu imin grubunu oluşturan aminin karbonuna birden fazla metil grubunun bağlı olması ile açıklanabilir (Şekil 3.23). L4 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda imin karbonları 166 ppm'de görölmektedir. Ayrıca ligandın aromatik halkalarında hidroksi ve klor gruplarının bağlı olduğu karbonlarında değerleri sırasıyla 160, 132 ppm değerlerinde çıkmıştır (Şekil 3.24).

L5 Ligandının ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 8.58 ppm değerinde gözlenen azometin hidrojenlerine ait olan pik, tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 3.25). L5 ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda 166.23 ppm değerinde imin karbonuna ait pik gözlenmektedir. Ligand simetric olduğu için imin piki singlet olarak ortaya çıkmıştır. Spektrumda ayrıca düşük alanda iki singlet pike daha rastlanmaktadır. Bu piklerden biri 132.55 ppm değerinde hidroksi grubuna göre orto konumdaki klorun bağlı olduğu karbona diğeri ise hidroksi grubuna göre para konumdaki klorun bağlı olduğu karbona ait olan 130 ppm değerindeki piktir (Şekil 3.26).

L6 Ligandı da L4 Ligandı gibi asimetric bir Schiff bazıdır. Buna göre ^1H -NMR spektrumunda imin karbonlarının sahip olduğu hidrojenlere ait iki pik gözlenmesi gerekirken bir pik gözlenmiştir (Şekil 3.27). Bu pikin değeri 8.26 ppm'dir [108]. L6 Ligandının ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.28) imin karbonları ise 162.66 ve 161.49 ppm'de görölmektedir. Ligandın aromatik halkalarında bulunan hidroksi gruplarının bağlı olduğu karbonlarında değerleri 157.39 ve 157.25 ppm'dir. Klor gruplarının bağlı olduğu karbonlarında değerleri ise 129.52 ve 128.19 ppm'dir [108].

4.4 Termal Analiz Eğrileri

L1 Ligandına ait TG/DTG/DTA Eğrisi (Şekil 3.31) incelendiğinde 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 görölmemektedir. Aynı zamanda bu değeri erime notası tayin cihazıyla

tespit ettiğimiz erime noktasıyla da uyumludur. Ligand 190°C sıcaklığa kadar kararlıdır. 190°C'den itibaren başlayan birinci bozunma basamağı 374°C'ye kadar sürmektedir.

TG/DTG/DTA Eğrisi Şekil 3.32de görülen L2 Ligandının DTA eğrisinde 90°C ve 378°C de iki tane endotermik pik görülmektedir. 90°C deki endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta faz değiştirdiğini göstermektedir. Çünkü bu pikin karşılık geldiği sıcaklıkta TG eğrisine bakıldığında herhangi bir kütle kaybının olmadığı görülmektedir. Bu da bu sıcaklıkta L2 Ligandının eridiğini açıklar. Aynı zamanda bu değer erime notası tayin cihazıyla tespit ettiğimiz erime noktasıyla da uyumludur. 378°C görülen endotermik pik ise Ligandın bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir.

Şekil 3.33'de görülen DTA eğrisinden L3 Ligandının. 132°C'de ve 340°C'de iki endotermik pik verdiği görülmektedir. Birinci endotermik pik bileşiğin erimesi ile ilgilidir (Erime noktası tayin cihazı ile bulunan E.N=130°C). Erime ile bozunma olayı birlikte gerçekleşmektedir. İkinci endotermik pik ise bileşiğin parçalanması ile ilgilidir.

L4 Ligandının Şekil 3.34'de görülen DTA eğrisine bakıldığında 145°C'de gözlenen endotermik pik ligandın bu sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Çünkü TG eğrisinde bu sıcaklığa karşılık gelen bölgede herhangi bir kütle kaybı görülmemektedir. (Erime noktası tayin cihazı ile bulunan E.N=141°C).

Şekil 3.35'de görülen DTA eğrisinden L5 Ligandının 134°C'de ve 360°C'de iki endotermik pik verdiği görülmektedir. Birinci endotermik pik bileşiğin erimesi ile ilgilidir (Erime noktası tayin cihazı ile bulunan E.N=131°C). Erime ile bozunma olayı birlikte gerçekleşmektedir. Çünkü TG eğrisinde 137°C'ye karşılık gelen bölgede %3.5'lük madde kaybı olduğu görülmektedir. Bu kaybın liganda bulunan alkil gruplarının yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir.

L6 Ligandının DTA eğrisine bakıldığında (Şekil 3.36) 93°C'de endotermik pik verdiği görülmektedir. Bu sıcaklığa karşılık gelen TG eğrisinde herhangi bir kütle kaybının olmadığı ve bunun da bir faz değiştirme olduğu düşünülmektedir. Bu da bu sıcaklıkta L2 Ligandının eridiğini açıklar. Aynı zamanda bu değer erime

noktası tayin cihazıyla tespit ettiğimiz erime noktasıyla da uyumludur. (Erime nok. tayin cihazı ile bulunan E.N=92°C).

TG/DTG/DTA Eğrisi Şekil 3.37de görülen L7 ligandının TG eğrisinden 92°C'den sonra kütle kaybının olduğu görülmektedir. Ligand bu sıcaklığa kadar kararlıdır.

$[Mn(L1)(H_2O)]_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin TG eğrisinde ani bir kütle kaybı olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.38). DTA eğrisinde 289°C'de ekzotermik pik görülmektedir. Bu da kompleksin yapısında bulunan H_2O 'un ayrılması ile ilgilidir. Bileşiğin erime noktası gözlenmeyip, doğrudan bozunduğu anlaşılmaktadır. 728°C'de ortamda bulunan %13.3 kalıntının Mangan ve Nikel oksitlere ait olduğu düşünülmektedir

Şekil 3.39'da $[Mn(L2)(H_2O)]_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin DTA/TG/DTG eğrisi verilmiştir. Kompleksin belirli bir erime noktasına sahip olmadığı ve bozunmasının birden fazla basamak ile gerçekleştiği TG/DTG eğrisinden açıkça görülmektedir. Bozunmalara karşılık gelen sıcaklıklar 189, 267, 315°C bu sıcaklıklar aralığında kütle kayıpları sırasıyla %3.7, %7.8 ve %21.1'dir. Kalan kütle oranı 1190°C'de %42.2 dir. Bununda mangan oksit ve nikel oksit olduğu düşünülmektedir.

$[Mn(L3)(H_2O)]_2Ni(CN)_4$ Kompleksinin DTA/TG/DTG Eğrisi Şekil 3.40 verilmiştir. Kompleksin belirli bir erime noktasına sahip olmadığı ve bozunmasının birden fazla basamak ile gerçekleştiği TG/DTG eğrisinden açıkça görülmektedir. Bozunmalara karşılık gelen sıcaklıklar 153, 318, 700°C bu sıcaklıklar aralığında kütle kayıpları sırasıyla %7.5, %11.4 ve %37.3'dir. Kalan kütle oranı 1190°C'de %13.4 dir.

$[Mn(L4)(H_2O)]_2Ni(CN)_4[H_2O]_2$ Kompleksinin DTA/TG/DTG Eğrisine (Şekil 3.41) bakıldığında TG eğrisinden kompleksin birden fazla basamakta bozulduğu anlaşılmaktadır. Kompleksin %6.2'lik madde kaybının 176°C'de olduğu ve bununda komplekste bulunan H_2O 'nun ayrılmasıyla olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 313°C'de ise %33'lük madde kaybının gözlemlendiği bulunmuştur.

$Fe_2(L2)_2O$ Kompleksinin belirli bir erime noktasına sahip olmadığı gibi bozunmanın da doğrudan olduğu açıkça Şekil 3.42 verilen DTA/TG/DTG Eğrisinden anlaşılmaktadır. Bozunmalara karşılık gelen sıcaklıklar 71, 296, 380, 492 ve 648°C

bu sıcaklıklar aralığında kütle kayıpları ise sırasıyla %8.7, %2.3, %2.5, %10.1 ve %7.1'dir. Kalan kütle oranı 1190 °C'de %22.2'dir.

L5 Ligandıyla sentezlenen CuL5, NiL5, CoL5 ve FeL5 Komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrileri sırasıyla Şekil 3.43, Şekil 3.44, Şekil 3.45 ve Şekil 3.46'da gösterilmiştir. CuL5 Kompleksinin DTA eğrisine bakıldığında 365°C'de görülen ekzotermik pik kompleksin bu sıcaklıkta bozulduğunu ve bozunmaya maruz kalan kütle miktarının %43'lük olduğu görülmektedir. Buna karşın ligandın diğer metallerle (Ni, Co ve Fe) yapmış olduğu komplekslerde bozunma birden fazla basamakta gerçekleşmiştir. NiL5 Kompleksinin TG eğrisinde (Şekil 3.44) gözlenen bozulmalar 169°C, 294.3°C 393.4°C sıcaklığa karşılık gelmektedir. CoL5 Kompleksinin TG eğrisinden (Şekil 3.45) ise belirli bir erime noktasına sahip olmadığı, doğrudan bozunmaya başladığı gözlenmektedir. FeL5 Kompleksinin TG/DTG eğrisinden (Şekil 3.46) kompleks dört basamakta bozulmuş ve bu bozunmalara karşılık gelen sıcaklıklar sırasıyla 225.6°C, 324°C, 340°C ve 662°C'dir.

L6 Ligandıyla sentezlenen CuL6, CoL6 ve FeL6 Komplekslerinin DTA/TG/DTG eğrileri sırasıyla Şekil 3.47, Şekil 3.49 ve Şekil 3.50'da gösterilmiştir. CuL6 kompleksinin DTA eğrisine bakıldığında 288 °C'de görülen endotermik pik için kompleksin bu sıcaklıkta faz değiştirdiğini söyleyebiliriz. 290°C'de görülen ekzotermik pik ise bozulduğunu göstermektedir. Buna karşın ligandın diğer metallerle (Co ve Fe) yapmış olduğu komplekslerde bozunmanın birden fazla basamakta gerçekleştiği TG/DTG Eğrilerinden anlaşılmaktadır. CoL6 Kompleksinin belli bir erime noktasına sahip olmadığı, bileşiğin doğrudan bozunduğu DTG/TG Eğrisinden (Şekil 3.50) anlaşılmaktadır. DTA eğrisinde gözlenen ekzotermik pikler bileşiğin bozunması ile ilgilidir. FeL6 kompleksinin TG/DTG Eğrisinden (Şekil 3.50) kompleksi için bozunmalara karşılık gelen sıcaklıklar sırasıyla 158.6, 264, 410 ve 656°C'dir.

L7-Metal-Azid Komplekslerinin DTA/TG/DTG Eğrileri CuL7N₃ için Şekil 3.51'de, NiL7N₃ için Şekil 3.52'de CoL7N₃, için Şekil 3.52'de ve FeL7N₃ için ise Şekil 3.53'de görülmektedir. CuL7N₃ Kompleksinin TG Eğrisinde ani bir kütle kaybı olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.51). Bileşiğin erime noktası gözlenmeyip, doğrudan bozunduğu anlaşılmaktadır. DTA Eğrisinde 189°C ekzotermik pik görülmektedir. Bu sıcaklığa karşılık gelen madde kaybı %2.7'dir.

1188°C'de kalan madde miktarı %30.4'tür. Bununda bakır oksit olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.52'de görülen NiL7N₃ Kompleksinin TG Eğrisinden ani bir kütle kaybının (%6.1) olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde 195'de görülen ekzo termik pik ise bozunmanın olduğunu göstermektedir. Bozunma 647-886 °C arasında toplam %84.1 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. CoL7N₃ Kompleksinin TG Eğrisinde ani bir kütle kaybı olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.53). Bileşiğin erime noktası gözlenmeyip, doğrudan bozunduğu anlaşılmaktadır. 1191°C'de kalan madde miktarı %9.1'dir. FeL7N₃ Kompleksinin DTA/TG/DTG Eğrisine bakıldığında (Şekil 3.54), NiL7N₃ kompleksininkiyle benzer olduğu görülmektedir. FeL7N₃ Kompleksinin TG Eğrisinden 1189°C'de kalan madde miktarı %10.2 olduğu görülmektedir.

4.5 X-ışınları Sonuçları

[Mn(L1)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kristaline ait arıtım verileri Tablo 3.8 'de verilmiştir. Bileşik triklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P-1'dir, $a = 12.0466$ (9)Å, $b = 14.0939$ (10)Å $c = 15.0097$ (11)Å ve $\alpha = 90.650$ (5)° $\beta = 103.660$ (5)° $\gamma = 109.084$ (5)°'dir. [Mn(L1)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Kompleksinin ortep çizimine bakıldığında Şekil.55'de görüldüğü gibi, asimetric birimde 2 molekül bulunmaktadır. Kompleks CN⁻ köprülü Mn₂Ni birimine sahiptir. [Ni(CN)₄]²⁻ ekvator düzlemde iki CN⁻ köprüsü ile ve her biri *trans* pozisyonda olmak üzere iki Mn(III) iyonunu ile bağlıdır. Mn(III) iyonları oktahedral geometriye sahiptir. Ekvatoryal düzlemde Schiff bazı (N₂O₂) bulunurken, aksiyel konumda, bir tarafta Mn(III)'e terminal olarak bağlı olan H₂O molekülü diğer tarafta ise CN⁻ bulunur. Ni(II) iyonları ise kare düzlem yapıya sahiptir. Mn(III) iyonunun kordinasyonu N1, N2, N3, O1, O2 ve O5 atomları tarafından tamamlanmıştır.

[Mn(L2)(H₂O)]₂Ni(CN)₄ Monoklinik uzay grubunda P2(1)/c $a = 12.411$ (12) Å, $b = 14.2490$ (12) Å, $c = 14.5918$ (14) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.970$ (6)°, $\gamma = 90^\circ$ kristallenmiştir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.12'de verilmiştir. Kompleksin ortep çiziminde (Şekil 3.57) görüldüğü gibi, CN⁻ köprülü Mn₂Ni birimine sahiptir. [Ni(CN)₄]²⁻ ekvator düzlemde iki CN⁻ köprüsü ile ve her biri *trans* pozisyonda olmak üzere iki Mn(III) iyonunu ile bağlıdır. Mn(III) iyonları oktahedral geometriye

sahiptir. Ekvatoryal düzlemde Schiff bazı (N_2O_2) bulunurken, aksiyel konumda, bir tarafta Mn(III)'e terminal olarak bağlı olan H_2O molekülü diğer tarafta ise CN^- bulunur. Ni(II) iyonları ise kare düzlem yapıya sahiptir. Mn(III) iyonunun kordinasyonu N1, N2, N3, O1, O2 ve O5 atomları tarafından tamamlanmıştır.

$[Mn(L3)(H_2O)]_2Ni(CN)_4$ Monoklinik uzay grubunda $P2(1)/c$ $a = 12.3518$ (16) Å, $b = 13.2073$ (12) Å, $c = 15.0016$ (14) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.687(14)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ kristallenmiştir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.12'de verilmiştir. Kompleksin ortep çizimine bakıldığında (Şekil 3.59), CN^- köprülü Mn_2Ni birimine sahiptir. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ekvator düzlemde iki CN^- köprüsü ile ve her biri *trans* pozisyonda olmak üzere iki Mn^{3+} iyonunu ile bağlıdır. Mn(III) iyonları oktahedral geometriye sahiptir. Ekvatoryal düzlemde Schiff bazı (N_2O_2) bulunurken, aksiyel konumda, bir tarafta Mn(III)'e terminal olarak bağlı olan H_2O molekülü diğer tarafta ise CN^- bulunur. Ni(II) iyonları ise kare düzlem yapıya sahiptir. Mn(III) iyonunun kordinasyonu N1, N9, N13, O1, O21 ve O30 atomları tarafından tamamlanmıştır.

$[Mn(L4)(H_2O)]_2Ni(CN)_4[H_2O]_2$ Kompleksi monoklinik uzay grubunda $C2/c$, $a = 21.6551$ (8) Å, $b = 16.2850$ (8) Å, $c = 14.7008$ (8) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 114.868(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ dir. Kristalin arıtım verileri Tablo 3.14 verilmiştir. Kompleksin ortep çizimine bakıldığında Şekil 3.61 görüldüğü gibi, CN^- köprülü Mn_2Ni birimine sahiptir. Ayrıca komplekste iki tane kristal su molekülü bulunmaktadır. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ekvator düzlemde iki CN^- köprüsü ile ve her biri *trans* pozisyonda olmak üzere iki Mn iyonunu ile bağlıdır. Mn(III) iyonları oktahedral geometriye sahiptir. Ekvatoryal düzlemde Schiff bazı (N_2O_2) bulunurken, aksiyel konumda, bir tarafta Mn(III)'e terminal olarak bağlı olan H_2O molekülü diğer tarafta ise CN^- bulunur. Ni(II) iyonları ise kare düzlem yapıya sahiptir. Mn(III) iyonunun koordinasyonu N1, N2, N3, O1, O2 ve O3 atomları tarafından tamamlanmıştır.

İki çekirdekli $Fe_2(L2)_2O$ kompleksinde demir (III) iyonu bozulmuş kare piramit geometrisine sahiptir. Çünkü beşli koordinasyona sahip komplekslerin koordinasyon küresi τ (trigonalite indeksi) parametresine bağlı olarak kare piramit ($\alpha=\beta=180^\circ$) veya üçgen çift piramit ($\alpha=120^\circ$ ve $\beta=180^\circ$) olarak tanımlanır. $\tau = (\beta - \alpha)/60$ formülünden hesaplanır. Burada α ve β , metal iyonunun çevresindeki en geniş iki açı değeridir. Genellikle ideal kare piramit geometri için $\tau = 0$ ve ideal üçgen çift piramit yapı için $\tau = 1$ 'dir. $Fe_2(L2)_2O$ Kompleksi için $\tau = 0.304$ olarak

hesaplanmıştır. Buna göre $Fe_2(L2)_2O$ kompleksin geometrisi bozulmuş kare piramittir [106,107]. Kompleksin uzay grubu $P2_1/n$ 'dir. Birim hücrenin açıları $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ve $\beta = 99.152^\circ$ dir. Birim hücre uzunlukları; $a = 12.7184$, $b = 19.3444$, $c = 17.7457 \text{ \AA}$ değerindedir. ONNO tipi dört dişli ligandın oksijen ve azot atomları bozulmuş kare düzlem sistemin köşelerinde bulunmaktadır. Geometrinin tepe kısmında da köprü görevi gören oksijen bulunmaktadır. O6-Fe1-O7, O6-Fe1-N1, O7-Fe1-N2 ve N1-Fe1-N2 bağ açıları sırasıyla; 87.42(9), 84.69(8), 85.91(9) ve 82.90(8)⁰ dir. Bozulmuş kare piramit yapısındaki en geniş iki açı değeri 157,54 ve 139,29⁰ dir.

CuL5 Kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.66'da verilmiştir. Yapıda metal atomu bozulmuş kare düzlem yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kompleksin uzay grubu $P-1$ 'dir. Birim hücreye ait α ve β açıları 90'ar dereceyken γ açısı 97.291(7) derecedir. Birim hücre uzunlukları ise; $a = 12.407(14)$, $b = 8.4476(9)$, $c = 20.0286(12)$ Å değerindedir. Merkez atomun koordinasyonu O1, O2, N1 ve N2 atomları tarafından tamamlanmıştır. Kompleks için O1-Cu1-O2, O1-Cu1-N1, O1-Cu1-N2, O2-Cu1-N1, O2-Cu1-N2 ve N1-Cu1-N2 açıları sırasıyla; 89.90(7), 93.60(7), 159.31(7), 158.64(7), 93.24(7) ve 90.89(8)⁰ dir.

L6 Ligandı ile bakır(II) metal tuzunun oluşturduğu CuL6 Kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.70'te verilmiştir. Yapıda metal atomu bozulmuş kare düzlem yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kompleksin uzay grubu $P2_1/n$ 'dir. Birim hücreye ait α ve β açıları 90'ar dereceyken γ açısı 114.083(5) derecedir. Birim hücre uzunlukları ise; $a = 9,5283(6)$, $b = 21,6631(10)$, $c = 10,1826(6)$ Å değerindedir. Merkez atomun koordinasyonu O1, O2, N1 ve N2 atomları tarafından tamamlanmıştır. Kompleks için O1-Cu1, O2-Cu1, N1-Cu1 ve N2-Cu1 atomları arasında ki bağ uzunlukları sırasıyla 1.906 (3), 1.879 (3), 1.934 (3) ve 1.952 (3) Å'dur. O1-Cu1-O2, O1-Cu1-N1, O1-Cu1-N2, O2-Cu1-N1, O2-Cu1-N2 açıları sırasıyla, 90.05(12), 94.07(13), 152.55(14), 156.32(14) ve 94.64(13)⁰ dir.

CuL7N₃ Kompleksinde bakır(II) iyonu dörütlü koordinasyona sahiptir. Kompleksin kristal yapısı Şekil 3.72 verilmiştir. Kompleksin uzay grubu $P2_1/c$ 'dir. Birim hücreye ait α ve β açıları 90⁰, γ açısı 98,712(4)⁰ dir. Birim hücre uzunlukları ise; $a = 6.7369(4)$, $b = 11.6058(8)$, $c = 17.1379(11)$ Å değerindedir. Merkez atomun koordinasyonu O1, N1, N2 ve N3 atomları tarafından tamamlanmıştır. O1-Cu1-N1,

O1-Cu1-N3, O1-Cu1-N2 ve N1-Cu1-N3 açıları sırasıyla, 175.60(10), 90.60(11), 93.08(10) ve 93.77(12)⁰'dir

4.6 Sonuçlar

Bu çalışmada sentezlenen ligandların IR spektrumlarında azometin grubuna ait gözlenen değer metal komplekslerinde farklı yerlerde gözlenmiştir. Bu durum hem kompleksleşmenin gerçekleştiğini hem de azometin grubundaki azotun koordinasyona katıldığını kanıtlamaktadır. Yapısında yalancı halojenür bulunan komplekslerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler değerlendirilerek bu iyonların kompleks içindeki bağlanma şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. N₃⁻ içeren komplekslerin IR spektrumlarında 2000-2100 cm⁻¹ bölgesinde tek pik gözlenmesi azidli komplekslerde köprü olmadığını kanıttır. Ayrıca bunu CuL7N₃ kompleksinin tek kristal X-Ray datası da desteklemektedir.

Ligandların UV-Vis spektrumlarında 220-270 nm aralığında $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan güçlü 2 temel band bulunmaktadır. İlgili ligandların tek çekirdekli metal komplekslerinde ise 266-360 nm aralığında ligand merkezli $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan güçlü bir temel band bulunmaktadır.

Tüm ligand ve metal komplekslerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alındı. Metal komplekslerinin NMR spektrumları çok gürültülü olduğundan üzerlerinde herhangi bir yorum yapılamadı. Ligandların azometin grubu spektrumlarında farklı yerlerde çıkmıştır. Farklı değerlerin olması ligandlardaki azometin grubunun farklı çevrelere sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Ligandların termal analizlerinde genel olarak hal değişim noktası gözlenirken, kompleksler hal değiştirmeden bozunmaya uğramışlardır. DTA eğrilerinde ~200 °C'ye kadar olan kısımda endotermik pikler bulunmaktadır. Bu endotermik pikler çoğunlukla hal değiştirme ile ilgilidir. Metal komplekslerinin hemen hemen hepsi erimeden doğrudan bozunduğu tespit edilmiştir. Tüm komplekslerin bozunması iki ya da daha fazla basamak üzerinden gerçekleşmektedir. Yapısında su içeren komplekslerde ilk basamakta bu çözücü molekülü uzaklaşmaktadır. Aynı şekilde yapısında azid bulunan komplekslerin bozunmaları

DTA/TG Eğrilerinden benzer olduğu gözlenmiştir. Ayrıca üç çekirdekli olan CN köprülü komplekslerin de DTA/TG eğrilerinin benzer olduğu bulunmuştur.

Tek kristali elde edilen tüm komplekslerin XRD verileri ile atomların kompleksteki pozisyonlarının yanı sıra atomlar arası açı ve bağ uzunlukları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Bu çalışmadaki bakır kompleksleri dörtlü koordinasyonu tercih etmiştir. Üç çekirdekli metal komplekslerinde Mn(III) altılı koordinasyonun tercih ederken Ni(II) dörtlü koordinasyonu tercih etmiştir. M(III) komplekslerinin ekvatoryal düzleminde N_2O_2 tipinde olan Schiff bazı bulunurken aksiyel kısmın bir tarafına H_2O diğer tarafına ise CN^- bağlanmıştır. Çalışmada tek kristali bulunan Fe(III) kompleksi ise beşli koordinasyonu tercih etmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Beyer, H. Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, 1980.
- [2] Brown, W.H. Organic Chemistry. Saunders College Publishing.(1995), 674-675.
- [3] Atakol, O., "O,O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (1986).
- [4] Schiff, H., *Liebigs Annalen der Chemie*, (1869), 150, 197.
- [5] Pfeiffer, A., "Tricyclische orthokondensierte nebenvalevzringe", *Liebigs Annalen der Chemie.*, (1932), 492, 81-127.
- [6] Çolak, A. T.. "Schiff Bazı Sentezinde Template Etki. Yüksek Lisans Tezi". Kahramanmaraş (1999)
- [7] Du, X. D. and Yu, X.D.. "Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (1997).126; 109-113.
- [8] Krishnan, R. and Vancheesan, S.. "Synthesis, characterization and catalytic activity of polynuclear manganese complexes of 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde for epoxidation of olefins with H₂O₂." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2000), 157; 15-24
- [9] Huili, C. and Chand, T.C., "Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer." *Part I, J. Polym. Sci.*, (1990), 28, 3625-3638.
- [10] "Huili, C. and Chand, T.C.," Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer." *Part II, Eur. Polym. J.* (1991), 27(1), 35-39.
- [11] Reddy, K. H., and Lingappa, Y.,. "Synthesis and characterization of copper(II) complexes of physiologically active tridentate Schiff bases," *Ind. J Chem., A.* (1994), 33, 919-923.
- [12] Kuduk, J. and Trynda, L.. Impact of K₂PtCl₆ on the structure of human serum albumin and its binding ability of heme and bilirubin, *J. of Inorg. Biochem.*, (1994), 53, 4, 249-260.
- [13] Chen, M., Fang, H. and Wang, X. *Fenxi Huaxue*, (1990), 17(12), 103-105.
- [14] Salman, S. R., Farrant, R.D. and Lindon, J.C.,. Studies of tautomerism in 2-hydroxy naphthaldehyde Schiff bases by multinuclear magnetic resonance, *Spectroscopy Letters*, (1991), 24(9), 1071-1078.

- [15] Gaber, M., Issaf, R.M., Aly, A. and Ayad, M. I., "Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N_2O_2 ; schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with aromatic diamines," *Thermochimica Acta*, (1989) **155**, 309-316.
- [16] Karlin, K. D. and Tyeklor, Z.. (Editors), *Bioorganic Chemistry of Copper*, Chapman and Hall, New York. (1993).
- [17] Jun, L. Q. and True, A. E. *Prog. Inorg. Chem.*, (1990), **38**; 97.
- [18] Bindlish, J. M. Bahatia, S. C., Gautam, P. and Jain, P. C.. *J. Chem. Soc. A*, (1978), **16**, 279.
- [19] Duggan, D. M. and Hendrickson, N.. *Inorg. Chem.*, (1973), **12**; 2422.
- [20] Mazurek, W., Kennedy, B. J., Murray, K. S., O'connor, M. J., Rodgers, J. R., Snow, M. R., Wedd, A. G. and Zwack, P. R.. *Inorg. Chem.*, (1985), **24**; 3258.
- [21] Doman, T. N., Williams, D. E., Banks, J. F., Buchanan, R. M., Chang, H-R., Webb, R. J. and Hendrickson, D. N. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Pyrazolate-Bridged Binuclear Copper(II) Complex. *Inorg. Chem.*, (1990), **29**; 1058.
- [22] C. Liu, M. Wang, T. Zhang, H. Sun, *Coord. Chem. Rev.* (2004) **248**, 147.
- [23] B. Armitage, *Chem. Rev.* (1989), **98**,1171.
- [24] K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.* (1999), **99**, 2777.
- [25] A. Bottcher, T. Takeuchi, K.I. Hardcastle, T.J. Meade, H.B. Gray, D. Cwikel, M. Kapon, Z. Dori, *Inorg. Chem.* (1997), **36**, 2498.
- [26] M.T.H. Tarafdera, K.T. Jina, K.A. Crouse, A.M. Alib, B.M. Yaminc, H.-K. Fund, *Polyhedron*, (2002), **21**, 2547.
- [27] E. Tselepi-Kalouli, N. Katsaros, E. Sideris, *Inorg. Chim. Acta.*,(1986), **124**, 181.
- [28] P. Tamilselvi, M. Palaniandavar, *Inorg. Chim. Acta*, (2002), **337**, 420.
- [29] G. L. Eichhorn (Ed.), *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, New York, p. 1210. (1973).
- [30] B. K. Keppler (Ed.), *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, VCH, Weinheim, (1993).
- [31] Beyer, H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, (1980).

- [32] Dođanay, Z., "Azot ve oksijen donör atomları içeren ligantların ve bunların bazı metal komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının termal ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale (2007).
- [33] Kale C., "ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).
- [34] Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Cingolani A., Leonesi D., Lorenzotti A., *Polyhedron*, (1999), **23(18)**, 3041.
- [35] Kianfar A. H., Nejad M. M., *Journal of Coordination Chemistry* (2009), **62(19)**, 3232.
- [36] Keypour H., Rezaeivala M., Fall Y., Firouzabadi D., *ARKIVOC*, (2009), **X**, 292.
- [37] Çelebier M., Schiff Bazlarının Organokalay(IV) Komplekslerinin Sentezi Ve Spektroskopik Olarak İncelenmeleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, (2004).
- [38] Kurtaran, R., "Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, (2002).
- [39] Reddy, K.H., Reddy, P.S., *Transition Met. Chem.*, (2000), **25(5)**, 505.
- [40] Kılıç, E. and Gündüz, T., "Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" *Analyst*, **III**, 949, (1986).
- [41] Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseođlu, F., , "Titrations in non-aqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", *Analyst*, (1989), **114**, 475.
- [42] Gavranic, M. Kaitner, B. And Mestrovic, E., , Intramolecular N-H---O Hydrogen Bonding, Quinoid Effect And Partial π - Electron Delocalization in N-Arly Schiff Base Of 2-Hydroxy-1-Naphthaldhyde: The Crystal Structures of Planar N-(Alpha-Naphthyl) and N-(Beta-Naphthyl)-2-Oxy-1- Naphthaldime, *J. Chem. Crystallor.*, (1996), **26(1)**, 23-28.
- [43] Freedman, H. H., Intaramolecular H-Bonds I. A Spectroscopic Study of Hydrogen Bond Between Hydroxyl and Nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.* (1961), 2900-2905.
- [44] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O. And Köseođlu, F., "Potentiometric Investigations of Intramolecular 9-Membered and 10-Membered Ring Hydrogen Bonds Observed in Schiff Bases", *Anal. Chim. Acta.*, (1991),

249(2), 427-431.

[45] Sitkowski, J., Stefaniak, L., Wawer, I., Kaczmarek, L. ve Webb, G.A. *Solid State NMR*, (1996), **7**, 83.

[46] Krygowski, T., Wozniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kołodziejcki, W., Grech, E. ve Szady, A., *J. Phys. Chem. A*, (1997), **101**, 9399.

[47] Ogawa, K., Kasahara, Y., Ohtani, Y. ve Harada, J. (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), **120**, 7107.

[48] Filarowski, A., Koll, A. ve Głowiak, T., *Monatsh Chem.*, (1999), **130**, 1097.

[49] Kamien'ski, B., Schilf, W., Dziembowska, T., Rozwadowski, Z., ve Szady-Chelmienicka, A., *Solid State NMR*, (2000), **16**, 285.

[50] Schilf, W., Kamien'ski, B. ve Dziembowska, T., *J. Mol. Struct.*, (2002), **41**, 602-603.

[51] Dominiak, P. M., Grech, E., Barr, G., Teat, S. Mallinson, P. ve Woz'niak, K. W. *Chem. Eur. J.*, (2003), **9** (4), 963.

[52] Dziembowska, T., Ambroziak, K., Rozwadowski, Z., Schilf, W. ve Kamienski, B., *Magn. Reson. Chem.*, (2003), **41**, 135.

[53] Wojciechowski, G., Przybylski, P., Schilf, W., Kamienski, B. ve Brzezinski, B.J., *J. Mol. Struct.*, (2003), **649**, 197-205.

[54] Pratt, E. F., Kamlet, M. J., Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, (1961), **26**(10), 4029.

[55] Solomons, T. W. G. ve Fryhle, C. B., *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık Dağıtım, 1350, İstanbul, (2002).

[56] Cort A. D., Pasquini C., Schiaffino L., *Supramolecular Chemistry*, January-March (2007), **19**(1-2), 79.

[57] Billman, J. H., Tai, K. M., *J. Org. Chem.*, (1958), **23**(4), 535.

[58] Patai, S., *The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond*. Interscience Publisher, 360, London, (1970).

[59] Dede B., "Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, (2007).

[60] Durmuş, S., "Heterotrinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, (2001).

[61] 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).

[62] Gerngros, O., Olcay, A., *Chemische Berichte.*, (1963), **96(10)**, 2550.

[63] 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).

[64] Adel S. Orabi, Adel El Marghany , Medhat A. Shaker , Alaa E. Ali “Spectrophotometric Determination of Fe(III), Cu(II) And UO₂ Ions By A New Analytical Reagent Derived From Condensation of Monoethanolamine And Acetyl Acetone” *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, (2005), **24(1)**, 11–19.

[65] Daniel M. Epstein, Seema Choudhary, Melvyn Rowen Churchill, Kim M. Keil, Alexey V. Eliseev, and Janet R. Morrow “Chloroform-Soluble Schiff-Base Zn(II) or Cd(II) Complexes from a Dynamic Combinatorial Library” *Inorganic Chemistry*, (2001), **40**, 7.

[66] Corbin, J. L., Work, D. E., *Can. J. Chem.*, (1974), **52**, 1054.

[67] Robyn W. Handel, Holger Willms, Boujemaa Moubaraki, Geoffrey B. Jameson, Keith S. Murray, Kevin J. Berry, and Sally Brooker “Factors Influencing the Structural and Magnetic Properties of Octahedral Cobalt(II) and Iron(II) Complexes of Tridentate N₃ Schiff Base Ligands” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3317–3327.

[68] Shouvik Chattopadhyay , Partha Chakraborty , Michael G.B. Drew , Ashutosh Ghosh “Nickel(II) complexes of tridentate or symmetrical tetradentate Schiff bases: Evidence of the influence of the counter anions in the hydrolysis of the imine bond in Schiff base complexes” *Inorganica Chimica Acta* (2009), **362**, 502–508.

[69] Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S., *Turk. J. Chem.*, (2002), **26**, 323.

[70] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Sixth Edition* A John Wiley & Sons, Inc., Publication, (2009).

[71] Gremlich H. U., Yan B., *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, Marcel Dekker, New York, (2001).

[72] Rockley M. G. Davis D. M., Richardson H. H., *Science*, **210**, 21, (1980), 918.

[73] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, (2004), 33.

[74] Balcı M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, İkinci basım, ODTÜ Yayıncılık, (2004).

- [75] Djebar, S., Sid, O., Benali-Baitich, J. P., Deloume, J., *Mol. Struct.* (2001) **569**, 121.
- [76] Gündüz, T., *Instrumental Analiz*, 913s, Ankara. (2002).
- [77] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:A64, 273s, Ankara, (1997).
- [78] Canpolat, E., İmin ve Oksim içeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Fırat Üni., Doktora Tezi, Elazığ, (2003).
- [79] Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (1982), **12(7)**, 911.
- [80] Choudhury, C.R., Mondal, S.K., Mittra, S., Mahalli, S.D.G. ve Malik, K. M. A., *J. Chem. Crystallogr.*, (2002), **31**, 57.
- [81] Naeimi, H., Rabiei, K. Ve Salimi, F., "Rapid, efficient and facile synthesis and characterization of novel Schiff bases and their complexes with transition metal ions," *Dyes and Pigments*, (2007) **75**, 294-297.
- [82] Yamada, M., Araki, K. ve Shiraishi, S. (1990), *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (1990), **1**, 2687.
- [83] Grasselli, R.K., *Catal. Today*, (1999), **49**, 141.
- [84] Sheldon, R. A., Arends, I. W. C. E. ve Lempers, H. E. B. (1998), *Catal. Today*, **41**, 387.
- [85] Abbo, H. S., Titinchi, S. J. J., Prasad, R. ve Chand, S., "Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate p-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts," *J. Mol. Catalys A: Chem.*, (2005), **225**, 225-232.
- [86] Thangadurai, T.D., Gowri, M. ve Natarajan, K., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (2002), **33**, 329.
- [87] Ramesh, R. ve Sivagamasundari, M., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (2003), **33**, 899.
- [88] Huheey, J. E., Keither E. A., Keither, R. L., *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Edition, (1993).
- [89] Marilena Ferbinteanu Hitoshi Miyasaka, Wolfgang Wernsdorfer, Kazuya Nakata, Ken-ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, Claude Coulon, and Rodolphe Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), **127**, 3090-3099.

- [90] N. Mondal, S. Mitra, G. Rosair, Synthesis and structural characterisation of a cyano-bridged trinuclear complex $(\text{CuL})_2\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{ClO}_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron* (2001), **20**, 2473–2476.
- [91] D. M. Boghaei, M. Gharagozlou, Spectral characterization of novel ternary zinc(II) complexes containing 1,10-phenanthroline and Schiff bases derived from amino acids and salicylaldehyde-5-sulfonates *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2006).
- [92] Youngme S., Phatchimkun J., Suksangpanya U., Pakawatchai C., Albada G. A., Reedijk J., *Inor. Chem. Commun.*, (2005), **8**, 882.
- [93] W.-W. Ni, Z.-H. Ni, A.-L. Cui, X. Liang, and H.-Z. Kou, "Cyanide-Bridged Mn(III) Fe(III) Bimetallic Complexes Based on the Pentacyano(1-methylimidazole)ferrate(III) Building Block: Structure and Magnetic Characterizations" *Inorg. Chem.* (2007), **46**.
- [94] W.-K. Dong, Y.-X. Sun, Y. Zhang, L. Li, X.-N. He, X.-L. Tang, "Synthesis, crystal structure, and properties of supramolecular Cu^{II} , Zn^{II} , and Cd^{II} complexes with Salen-type bisoxime ligands" *Inorganica Chimica Acta* (2009), **362**, 117–124.
- [95] Zhou, Y. M., Ye, X. R., Xin, F. B. and Xin, X.Q., Solid State Self-Assembly Synthesis Of Cobalt (II), Nickel(II) Copper(II) and Zinc(II) Complexes with A Bis-Schiff Base. *Transition Met. Chem.*, (1999). **24**, 118-120.
- [96] Costes, J. P., Laussae, J. P. and Nicodème, F., Complexation of A Schiff Base Ligand Having Two Coordination Sites (N_2O_2 and O_2O_2) with Lanthanide Ions $\text{Ln}=\text{La}$, Pr): an NMR Study. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), 2731-2736.
- [97] G.L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, $[\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2(\text{dbm})]_{12}$: synthesis, solid-state characterization and reactivity of a new molecular ferric wheel, *Inorganica Chimica Acta* (2000), **297**, 291–300.
- [98] Akagi, F., Michihiro, Y., Nakao, Y., Matsumoto, K., Sato, T., Mori, W., "Preparation, Structures and Properties of Dinuclear and Trinuclear Copper(II) Complexes Bridged by One Oximate and One Hydroxo Ligands." *Inorg. Chim. Acta*, (2004), **357**, 684–688.
- [99] Yeap, G.Y. *Journal of Molecular Structure* **658**, 87-89.
- [100] Boghaei, D.M and Mohebi, S., "Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalyst for the oxidation of cyclohexene." *Tetrahedron*, (2002), **58**; 5357-5366.
- [101] Pucci D. *Inorganica Chimica Acta* (2004), **357**, 495-504.
- [102] Panther, T, Baumann, U, Behrens, U, "Complexes with macrocyclic ligands. V-Dinuclear copper(II) complexes with chiral macrocyclic ligands of

Schiff- base type: Syntheses and structures”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2001), **627**, **2**, 238-243.

[103] Emregül, K. C. and Atakol, O., Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1M HCL, *Mater. Chem. And Physics*, (2003), **82**(1), 188-193.

[104] Zhang Q., Zhu B., Lindoy L., Wei G., *Inorg. Chem. Comm.*, (2008), **11**, 678.

[105] 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.]

[106] Ali, M. A., Mirza, A. H., Nazimudin, M., Ahmed, R., Gahan, L. R., Bernhardt, P.V., *Polyhedron*, (2003), **22**, 1471.

[107] Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Emregül, K.C., Atakol, O., *Z. Kristallogr.* (2003), **218**, 497.

[108] Aurkie Ray , Dipali Sadhukhan , Georgina M. Rosair , Carlos J. Gómez-García, Samiran Mitra , *Polyhedron*, (2009), **28**, 3542–3550.